

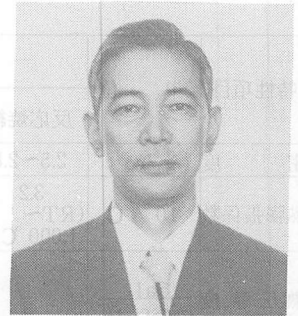
■ 解説 ■

セラミックスとエネルギー

Ceramics and Energy

勝 田 実*

Makoto Katsuta



1. はじめに

今日、省エネルギー・省資源は、全地球的課題となっており、各国各機関で積極的な政策や技術開発が行われている。世界有数のエネルギー消費国である日本においても、省エネルギー・省資源が要望され、種々の技術開発が推進されている。

その一環として従来の金属材料に代って、高温強度の高いセラミックスを、ガスタービンやターボエンジンなどの部品に適用しようとする研究開発が行われている。これは地球上に豊富に存在する安価な原料で作られるセラミックスを高温高強度材料として活用し、資源的に限りがある金属材料に置き換え、さらに金属材料では耐え得ない過酷な使用環境にも適用しようとする試みである。

エネルギー技術を支えるセラミックスといえば、化石燃料を利用する熱機関に適用されるエンジン部品材料、熱交換器材料、断熱材料、蓄エネルギー機器に適用される水素貯蔵材料、電池用電解質材料、太陽エネルギー利用のための熱電子発電材料、太陽光吸収材料、赤外線反射材料、さらにはエネルギーを直接発生する核燃料など多岐に亘る。これらのセラミックスが、工業材料として所定の性能を発揮し、信頼性が確立すれば、得られる技術的・経済的効果は大きいと期待される。

本稿では、エネルギー機器に関連のあるセラミックスの話題をいくつか紹介し、高温高強度セラミックスの代表の一つである窒化ケイ素セラミックスの製品化技術を概述する。

2. 高温高強度セラミックス

従来からセラミックスは、鉄鋼用耐火物などの高温

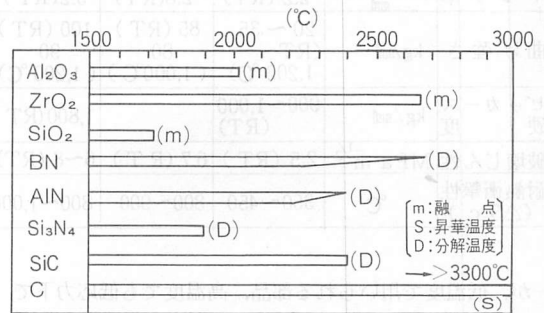


図-1 代表的な耐熱材料の融点あるいは昇華・分解温度

材料として広く使用されてきた。一般にセラミックスは、金属やプラスチックに比べて硬く、耐熱性、耐食性にすぐれている。しかし、すべてのセラミックスがこの性質を持つわけではない。

セラミックスを構成する元素の化学結合様式としては、アルミナ(Al₂O₃)、マグネシア(MgO)のようにイオン結合を主体とするもの、炭化ケイ素(SiC)、窒化ケイ素(Si₃N₄)、ダイヤモンドのように共有結合性の強いもの、さらに雲母、黒鉛のようにファンデルワールス結合を含むものなど様々であるが、高い強度は共有結合性物質やイオン結合性物質に多く存在する。これらは耐熱性・耐食性にもすぐれた性質を有しており、高温高強度セラミックスとして注目されている。図-1に代表的な耐熱物質の融点/昇華/分解温度を示す。材料の耐熱性はこの値によって決まるものではないが、可能性を考える目安の一つにすることができる。

高温高強度セラミックスは、通常酸化物と非酸化物に分類されている。アルミナは、酸化物セラミックス中最も安定な部類に属し、耐熱性、耐食性にすぐれている。高温での強度低下と耐熱衝撃性に難点はある

* 東京芝浦電気(株)総合研究所技術管理部部長

(註) 58/4/26 第4回総会特別講演会にて講演

〒210 川崎市幸区小向東芝町1

表1 高温高強度セラミックスの代表的な特性例

特性項目	単位	Si ₃ N ₄			SiC			Al ₂ O ₃	ZrO ₂ (PSZ)
		反応焼結	常圧焼結	ホット・プレス	Si 注入	常圧焼結	CVD	常圧焼結	常圧焼結
密度	g/cc	2.5~2.8	3.21	3.25	3.15	3.15	2.9~3.19	3.98	6.05
熱膨張係数	×10 ⁻⁶ /°C	3.2 (RT~ 1,000°C)	3.4 (RT~ 1,000°C)	2.6 (RT~ 1,000°C)	4.4 (RT~ 1,000°C)	4.8 (RT~ 1,500°C)	4.8 (RT~ 1,000°C)	8.6 (RT~ 1,000°C)	9.2 (RT~ 1,000°C)
熱伝導度	$\frac{\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{°C}}$		0.05 (RT)	0.07 (RT)	0.52 (RT)	0.22 (RT)	0.2 (RT)		0.0045 (RT) 0.0052 (800°C)
ヤング率	$\times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$	2.2 (RT)	2.8(RT)	3.2(RT)	4.1 (RT)	4.1 (RT)	4.9 (RT)	0.4 (RT)	2.1 (RT)
曲げ強さ	kg/mm ²	20~35 (RT~ 1,200°C)	85 (RT) 80 (1,000°C)	100 (RT) 90 (1,200°C)	46 (RT) 44 (1,000°C)	35 (RT) 50 (1,300°C)	~50 (RT~ 1,200°C)	35 (RT)	120 (RT)
ビッカース硬度	kg/mm ²	900~1,000 (RT)		1,800(RT)	2,800 (RT)		3,000~ 4,000(RT)	1,900(RT)	—
破壊じん性	MPa m ^{-1/2}	2.5 (RT)	6.7 (RT)	6~8 (RT)		5 (RT)			9 (RT)
耐熱衝撃性 (ΔT _c)	°C	350~450	800~900	800~1,000		300			360

が、低温度で用いられる部品、高温でも低応力下で用いられる部品に大量に適用されている。その他の酸化物セラミックスとして安定化ジルコニア (PSZ) が注目されている。非酸化物セラミックスとしては、窒化ケイ素と炭化ケイ素の開発が急速に進展している。表1に窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、ジルコニア (PSZ) の代表的な特性例を示す。

窒化ケイ素は高強度と耐熱衝撃性の良好なことで特徴づけられるのに対し、炭化ケイ素は高温まで強度の低下が少ないこと、耐食性の良好なことおよび高熱伝導性で特徴づけられる。アルミナはコスト面で有利なこと、ジルコニアは高靱性と断熱性の良好なことなどの特徴を有する。これらの高温高強度セラミックスは、夫々の特性を活かして適材適所に適用されている。

3. 自動車用エンジン部品への適用

高温高強度セラミックスが注目されている適用分野に自動車用エンジン部品がある。高温高強度セラミックスが自動車エンジン部品などに適用されると予測されている年代を概括的に図-2に示す。

ジーゼルエンジンの主要部品に、良好な耐熱性や断熱性を有するセラミックスを適用して燃焼温度を上昇することにより、エンジンの効率向上はもとより、高温排ガスでタービンを廻し軸出力とする燃焼ガス再利用方式の効率も向上し、燃費の大巾な節約が可能となる。また石油系以外の合成燃料の使用も可能となる。さらに熱損失の主体である水冷却方式の廃止により、

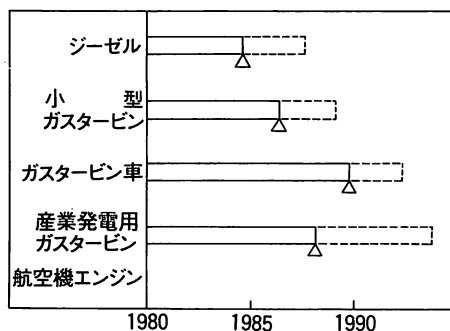


図-2 高温高強度セラミックスの適用予測

自動車デザインの斬進的な改革も可能となる。現在ジーゼルエンジン用の副燃焼室、ピストンキャップ、シリンダーライナ、ターボチャージャーロータなどの試作が行われている。

米国では、1970年来、自動車ガスタービンエンジンにセラミックスを適用する研究が進められ、CATE (Ceramic Application for Turbine Engine) や、AGT (Advanced Gas Turbine) プログラムとして進められている。西独でも1973年から、ガスタービンにセラミックスを適用する研究が発足している。実機への適用が間近いセラミック部品として、燃焼室、タービンロータ、ガイドベーン、ダクトライナ、熱交換器などが挙げられている。

4. セラミック遮熱コーティング

セラミックコーティングは、セラミックスのすぐれ

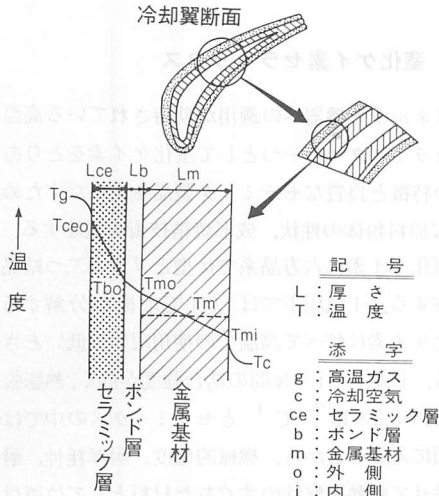


図-3 セラミック遮熱コーティングの効果

た性能を効果的に活用する手段として利用されている。高温にさらされる金属の表面に、熱伝導度の小さいセラミックスをコーティングし、遮熱効果により金属の昇温をおさえることができる。これをセラミック遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating) という。図-3にセラミック遮熱コーティングの効果を模式図的に示す。約300 μ m厚さの遮熱コーティング層の存在で、使用温度1,300 $^{\circ}$ Cの時に約200 $^{\circ}$ Cの温度低下が期待できる。

コーティング層のセラミックスには、できるだけ耐熱性、耐食性にすぐれた低熱伝導材料が必要であり、また熱膨張係数も金属基体に近いことが重要である。またセラミック層と金属の熱膨張差によるはく離を緩和する目的で、両者の間に結合層を設けることが一般に行われている。これらの施行は通常プラズマ溶射によって行われる。

この技術は、発電用大型ガスタービン部品など現在の段階では全セラミックス化することが困難な大型耐熱部品に好適であり、広い分野への適用が進められている。

5. 新しい電池とセラミックス

天然ガスや石炭のような化石燃料、あるいはメタノールのような合成燃料を用いる燃料電池は、これらの燃料を改質して水素および一酸化炭素とし、電池内の電極反応により直接電気を発生する装置である。

1960年代には宇宙開発に寄与したが、その後一般発電装置としての開発が進められ、わが国に於ても電力供給の一翼をになう日が遠からず訪れるものと期待

表2 一般発電用燃料電池

	第一世代	第二世代	第三世代	—
電解質	リン酸水溶液	熔融炭酸塩	固体電解質	アルカリ水溶液
電解質内の電荷担体	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	OH ⁻
作動温度 $^{\circ}$ C	170~220	~650	~1,000	常温~100
使用可能反応物	H ₂ (少量のCOを含む)	H ₂ 、CO	H ₂ 、CO (炭化水素)	純水素
使用可能化石燃料	天然ガス ナフサまでの軽油 メタノール	石炭 天然ガス 炭メタノール	石油 天然ガス 炭メタノール	—
実用化予測時期	1980年代	1990年前後	1995年頃	水素エネルギー時代
化石燃料を用いたときの発電熱効率(%)	40	60(天然ガス) 45(石炭ガス)	50(石炭)	—
備考	石炭ガス導入も可能になるという	廃熱によるタービン発電可能	同	左

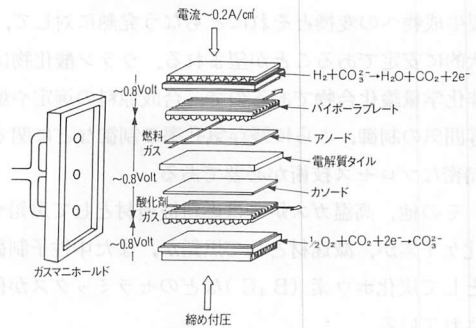


図-4 熔融炭酸塩燃料電池スタック構成

されている。

一般発電用燃料電池としては、表2に示すように第一世代のリン酸水溶液型電池、第二世代の熔融炭酸塩型電池、第三世代の高温固体電解質型電池の開発が夫々に難易度に応じて進んでいる。世代が進むにつれて使用可能な燃料の範囲が拡大すると共に、発電効率の向上も期待される。

燃料電池の構成をみるとまさに“材料の固まり”であり、セラミックス、金属、プラスチックと広範囲の材料が使用されており、巨視的にも微視的にもセラミックスを基体とする複合材料として構成されている。第二世代、第三世代と高温化が要求されるにつれてセラミックスへの期待も大きい。図-4に熔融炭酸塩燃料電池スタックの構成を示す。

高温固体電解質型電池 (ナトリウム-イオウ電池) は、正極にイオウ、負極にナトリウムを熔融状態で使用する。この電池の電解質に用いられるのが β ・アルミナと呼ばれるナトリウムイオン導電性セラミックスである。ナトリウム- β ・アルミナはNa₂O・Al₂O₃の組成を有する六方晶系酸化物である。スピネルブロックの間にNa⁺とO⁻の面がありこれがイオン導電性を示す。

高温固体電解質型電池はエネルギー密度や出力密度が高いため、電気自動車用電池の候補として登場して

きたが未だ実用に到っていない。この電池は電力貯蔵用二次電池としても適しており、この分野での開発も行われている。

6. 核エネルギー利用とセラミックス

現在、発電プラントとして稼動している軽水炉燃料の主流はウラン酸化物 (UO_2) である。原子炉内で U^{235} が核分裂を起こし、その発熱によって蒸気タービンを回して発電する。ウラン酸化物焼結体は、核分裂生成物への変換とそれともなう発熱に対して、形状的に安定であることが望まれる。ウラン酸化物は、非化学量論化合物であるので、合成原料の選定や焼結雰囲気制御、さらに残存気孔率の制御などに関する精密なプロセス技術が必要である。

その他、高温ガス炉では燃料被覆材として黒鉛や炭化ケイ素が、減速材として黒鉛が、また中性子制御材として炭化ホウ素 (B_4C) などのセラミックスが使用されている。

核融合炉では、2億度という高温で生じるヘリウムおよび中性子による損傷と熱衝撃に耐え、かつ炉内を高真空に保ちることが材料への課題である。金属材料ではニッケルクロム系ステンレス鋼やモリブデン合金が候補とされているが、これを補助する形で炉壁材料や周辺機器材料としてセラミックスの適用が検討されている。

7. 窒化ケイ素セラミックス

エネルギー機器への適用が期待されている高温高強度セラミックスの一つとして窒化ケイ素をとりあげ、その特徴と良質なセラミック製品を生み出すために必要な原料粉体の性状、成形焼結技術を概述する。

窒化ケイ素は六方晶系で α 型と β 型の二つ結晶形が存在する。1気圧下では $1,900^{\circ}C$ 前後で分解するため、炭化ケイ素に較べて高温での使用限界は低いとされている。しかし Si-N 間の結合強度が高く、熱膨張係数は $2.5 \sim 3.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ とセラミックスの中では低い部類に入ることから、機械的強度、耐摩耗性、耐食性と併せて耐熱衝撃性のすぐれた材料として位置付けられている。構造のユニットは $[Si_3N_4]$ からなり、Si と N の原子の一部が例えば Al と O に置換えされたものがサイアロン (Sialon) である。このほか窒化ケイ素と酸化物、あるいは窒化ケイ素と他の窒化物、さらにこれら三者の反応により種々の酸窒化物が存在する。

一般にセラミックスが高温で高い強度を有するための条件としては、(a) SiC または Si_3N_4 のように強い結合強度をもつ物質である。(b) 粒子が小さく、粒子の大きさがそろっている。(c) 粒子の形状に異方性がある。(長柱状など) (d) 粒子間に存在する粒界相が強固である。ことが必要である。

表3 Si_3N_4 の製造方法

	合成法		反 応 式	
	原料粉体	Si 直接窒化	$Si + N_2 \rightarrow Si_3N_4$	
シリカ還元法		$SiO_2 + C \rightarrow Si_3N_4 + CO$		
気相合成法		$SiCl_4 + NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + NH_4Cl$		
イミド熱分解法		$SiCl_4 + NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + NH_4Cl$ $Si(NH)_2 \rightarrow Si_3N_4 + NH_3$		
焼結体	焼結法	原料	助剤	特 徴
	反応焼結	Si	—	一般形状品、気孔率10~20%、寸法精度良好、低強度
	ポスト反応焼結	Si	Y_2O_3 MgO	一般形状品、緻密質、収縮率小
	常圧焼結	Si_3N_4	Y_2O_3 $-Al_2O_3$	一般形状品、緻密質、低温高強度、高温強度は低い
	雰囲気加圧焼結	Si_3N_4 (Si)	MgO Y_2O_3 $-Al_2O_3$	同上 添加物量低減 (ポスト反応焼結にも適用可)
	ホット・プレス	Si_3N_4	MgO Y_2O_3 $-Al_2O_3$	単純形状品、緻密質、異方性
	HIP	Si_3N_4	Y_2O_3 $-Al_2O_3$	緻密質、微量添加物
	超高压焼結	Si_3N_4	—	緻密質、微小片、無添加物
	CVD	$SiCl_4$ $-NH_3$	—	高純度薄層、異方性、厚肉不可

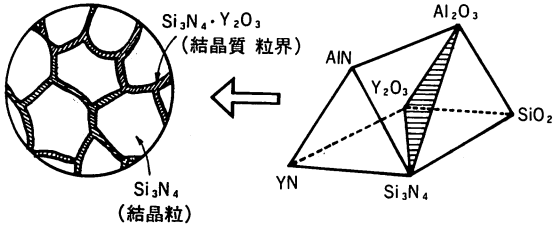


図-5 窒化ケイ素セラミックスの性状

窒化ケイ素が高温まで高い強度を保持する安定な物質であることは、焼結にくい物質でもあるわけである。窒化ケイ素の緻密で良質な製品を得るための焼結法の開発は、1960年代から各機関で系統的に進められ、種々の焼結助剤が発見され、また種々の焼結法が開発された。表3に窒化ケイ素セラミックスの原料粉末の製造法および焼結法との特徴を示す。

窒化ケイ素セラミックスの特性はその製造方法に依存する。当初はホットプレス法が中心で開発が進められたが、最近では特性上の改善とあわせて経済性、量産性および形状の複雑化への要求が増大し、開発の中心は常圧焼結法へと移行してきた。その他にも雰囲気加圧焼結法、HIP(高温静圧プレス法)などが夫々の用途に応じて適用されている。

図-5に $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ 系の相関関係図と窒化ケイ素セラミックスの組織の概要を示す。イットリア (Y_2O_3) の添加により窒化物-酸化物間で多くの反応が生じ、生成する種々の化合物が窒化ケイ素の緻密化焼結の促進剤として作用することが現象的に確かめられている。イットリアを添加することは次の2点で高温高強度窒化ケイ素セラミックスの製造に効果があると理解されている。

- (a) α 型の窒化ケイ素粉末を原料として $Si_3N_4 - Y_2O_3$ 系の焼結を行うと、 Si_3N_4 粒の長柱状化、針状化が起こり、異方性の大きい結晶粒となり、その結果高強度化および高靱性化が達成される。
- (b) Si-Y-O-N系化合物に高融点化合物が存在し、耐熱性の高い粒界相の生成により高温での強度が向上する。

常圧焼結法によりホットプレス焼結品と同等の緻密化を達成するためには、ホットプレス法に較べて多量の添加物を必要とするのが通例であり、そのため高温での強度低下は前者に較べて一般に大きい。この場合でも構成相の適切な制御が高温強度の向上・維持に重要であることに変わりはない。また微細構造において、結晶粒を小さくし欠陥を極力排除することにより、

き裂のサイズを小さくすることが高強度化、高靱性化を達成するために必要であるが、製品製造工程においては、粗大粒子と大きな気孔を排除することが、信頼性の高い良質な製品を製造するために不可欠である。

8. おわりに

セラミックスとエネルギーについて、前半でエネルギー機器に関して期待される適用分野を述べ、後半では高温高強度セラミックスの一つである窒化ケイ素を取り上げ、良質なセラミックス製品を生み出すための原料粉末生成技術と成形焼結技術を紹介した。

セラミックスは、エネルギーとエレクトロニクスの革新技術を支える柱の一つであり、これを実用材料に仕上げるための材料技術の進歩が常に求められている。本稿では触れなかったが、セラミックスと金属材料との接合技術、非破壊検査技術、さらに機器設計の基本となる機械的強度を中心とする評価技術と材料データの蓄積・規格化なども材料開発と同等に重要である。

1980年代は材料の時代ともいわれている。セラミックスが、新エネルギー開発、省エネルギー技術などのエネルギー関連技術の進歩に大きく貢献することを望む次第である。

