

総合論文*

誘導結合プラズマ発光分析法によるファインセラミック
焼結体中不純物の定量

上 蓑 義 則**

Determination of impurities in sintered fine ceramics by ICP-AES

Yoshinori UWAMINO**

** National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya 462-8510

(Received 28 May 1998, Accepted 8 July 1998)

A few decomposition methods were examined in order to determine impurities in sintered alumina, zirconia and alumina/zirconia composite samples. Pulverized samples were severely contaminated by a grinding vessel. A lump (about 0.3 g) of sintered alumina or zirconia sample was decomposed with 10 ml of sulfuric acid (1 + 2) in a Teflon pressure vessel at 230°C for 16 ~ 60 h; however, all sintered alumina/zirconia composite samples were not decomposed with sulfuric acid (1 + 2). A lump (about 0.3 g) of the sintered composite sample was decomposed with a mixture of 0.3 ml of hydrofluoric acid and 9.7 ml of sulfuric acid (1 + 2) at 230°C for 24 h. It was necessary to match the matrix components (acids, aluminum and zirconium) in standard solutions to those in sample solutions. The proposed methods were applied to several commercial samples, and the impurities and additives were determined by ICP-AES. The detection limits of most elements were below several µg/g. The decomposition methods for sintered silicon carbide, silicon nitride, aluminum nitride, boron nitride, zinc oxide, barium titanate, lead zirconate titanate and sialon were also described.

Keywords : determination of impurities; sintered alumina, zirconia and alumina/zirconia composite; acid pressure decomposition in Teflon vessel; ICP-AES; sintered silicon carbide, silicon nitride, aluminum nitride, boron nitride, zinc oxide, barium titanate, PZT and sialon.

1 緒 言

ファインセラミックスは新材料として近年活発な研究開発が行われ、その利用が著しく拡大されてきた。ファインセラミックスの機能は機械的、熱的、電気的、電子的、磁氣的、光学的、化学的、生化学的等、多彩にわた

るが、主に熱的、機械的性質を利用する構造用セラミックスと、その他の性質を利用する機能性セラミックスに大別される。これらはいずれも高度に精選された原料を用い、精密に調整された化学組成を持ち、構造並びに寸法精度等が厳密に制御されて製造される。ファインセラミックスの性能や機能は含有する不純物の種類や量に著しく左右されるために、原料粉末段階での高純度化が図られ、それに伴い原料粉末中の微量不純物の定量の必要性が語られてきた。ファインセラミック原料粉末中に存

* 中部支部創立 40 周年記念

** 工業技術院名古屋工業技術研究所: 462-8510 愛知県名古屋市中区平手町 1-1

在する不純物元素の種類は多岐にわたり、その定量には多元素を高感度で分析できる誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) が適している。ICP-AES によるファインセラミック原料粉末中の不純物の定量法は近年長足の進歩を遂げてきており、一部の材料については公定分析法 (JIS) が制定されるに至っている¹⁾²⁾。

高度に精選された原料粉末を用いてファインセラミック焼結体を製造する際には、種々の添加剤を加えて焼結が行われるが、焼結過程で一部の成分の散逸が考えられ、原料と添加剤の組成比が当初のものと異なる可能性がある。又、原料調整や成形・焼結段階での不純物の混入により、一般的に焼結体の化学組成は原料粉末のそれとは異なる。それ故、焼結体中含有不純物や添加剤の定量法の確立は、高品質の製品管理を行う上で不可欠である。しかし、ファインセラミック焼結体中微量不純物の定量法については、あまり報告がなされていない。

著者らの研究室では、ファインセラミックスの分析評価技術の確立を目的に、これまで種々の材料の原料粉末から焼結体、更にはそれらを組み合わせた複合材料について、不純物分析法の研究を行ってきた。今回、ファインセラミックス中の不純物定量法について紹介する機会を与えていただいたので、アルミナ、ジルコニア各単体並びにその複合材料の焼結体中不純物の ICP-AES による定量法を中心に、著者らの行ってきた研究の一端を紹介する。

2 アルミナ、ジルコニア焼結体中不純物の定量法³⁾

アルミナ、ジルコニアは酸化物系ファインセラミックスを代表する材料であり、それぞれの特長を生かして前者は集積回路用基板や透光材料等に、後者は切削工具や粉碎容器、酸素センサー等に利用されている。著者らは先にアルミナ並びにジルコニア原料粉末中微量不純物の ICP-AES による定量法について検討した^{4)~6)}。ICP-AES による分析に際しては、あらかじめ試料を分解して溶液化しておく必要がある。著者らはアルミナ原料粉末は硫酸 (1+1)~(1+3) により、ジルコニア原料粉末は硫酸 (1+1) もしくはフッ化水素酸 (1+1)-塩酸により、いずれもテフロン容器中での加圧酸分解法が試料に及ぼす汚染の影響も少なく、かつ試料の取り扱いにおいて優れていることを報告した。これらの材料の分析方法についての JIS はいまだ制定されていないが、上記の結果は準公定分析法である日本セラミックス協会規格 (JCRS)⁷⁾ にも活用されている。

しかし、アルミナやジルコニアの焼結体についての分

析手法の報告はあまりなされていない。Foner はアルミナ結晶片を塩酸で分解する手法を報告しているが⁸⁾、クロム-モリブデン鋼製の特殊な耐圧分解容器を必要とし、はん用的な手法とは言いにくい。より一般的な分解法として、焼結体についてもテフロン容器を用いる加圧酸分解法の適用を検討する必要がある。そこでアルミナ及びジルコニア焼結体を対象として、試料汚染の最も少ない試料分解法について検討を行い、次いでそれを幾つかの実試料に適用し、ICP-AES により不純物の定量を行った。

2.1 実験

2.1.1 装置 実験に用いた ICP-AES 装置は日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-1000S 型である。測定波長や装置条件等は既報⁴⁾⁶⁾ に準じた。試料の定性分析は Cameca 製 IMF-3 型二次イオン質量分析 (SIMS) 装置を用いて行った。試料の切断にはマルトー製 MC-100 型ダイヤモンドカッターを用いた。粉碎工程での試料汚染の程度を把握するため、試料の粉碎は Spex 製 8000 型高速振動ミルと同社製の炭化タングステン製及び鉄製粉碎容器、並びにフリッチェ製のジルコニア製粉碎容器により行った。東研製の炭化ホウ素製乳鉢も粉碎に用いた。粉碎した試料中の炭素含有量の測定は LECO 製 WR-12 型炭素分析装置によった。

2.1.2 試料、試薬及び器具 分析に供した試料は、アルミナは A (IC パッケージ用材料)、B (当所で焼結した試験片)、C (透光管材料) の 3 種類、ジルコニアはエンジニアリングセラミックス D、E 及び超塑性実験用試験片 F の 3 種類である。これらの試料は 1 片が約 0.3 g (アルミナで約 2×5×8 mm、ジルコニアで約 3×4×5 mm) の大きさに切断して用いた。測定元素の標準溶液は、和光純薬製 AAS 用金属標準溶液 (1 mg/ml) より調製した。アルミニウム及びジルコニウムマトリックス溶液は、Johnson-Matthey 製超高純度酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウムを、後述する試料分解操作に従って溶解して用いた。試料の分解には和光純薬製有害金属測定用硫酸を用いた。試料分解は三愛科学製 HU-25 型テフロン加圧酸分解容器を用い、ヤマト科学製 DX-38 型定温乾燥器中で加熱することにより行った。ビーカー、ピペット、メスフラスコ、沈殿管等はすべてプラスチック製品を用いた。

2.2 結果と考察

2.2.1 粉碎による試料汚染 難分解性固体試料の分解に際しては、一般的に微粉化され、試料の比表面積

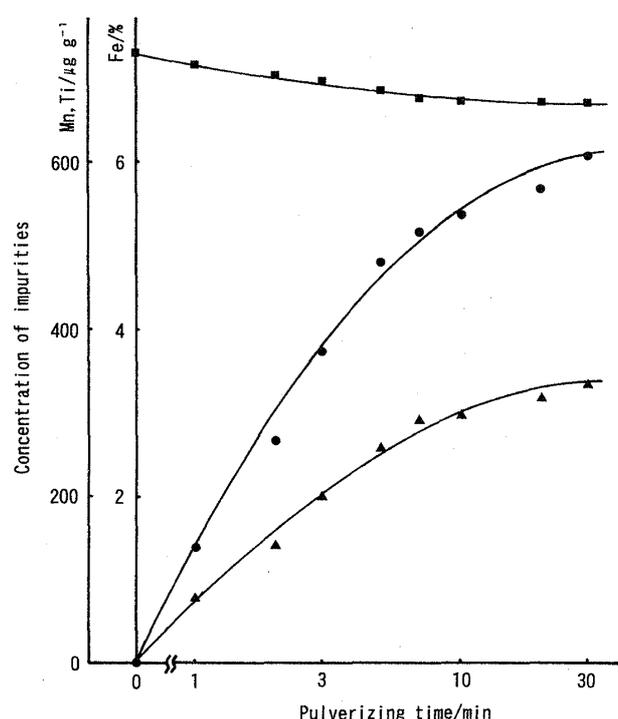


Fig. 1 Relationship between the concentration of impurities in zirconia samples and pulverizing time with an iron pot

●: Fe; ▲: Mn; ■: Ti

が大きいほど好都合である。しかし高硬度の材料を粉砕する場合、粉砕容器からの試料汚染が危ぐされる。ファインセラミック焼結体中の微量不純物を定量する際には、とりわけ粉砕工程における不純物の混入が問題となる。そこで粉砕による試料汚染状況を把握するため、約1gのアルミナ、ジルコニア焼結体試料片を炭化タングステン製、ジルコニア製（アルミナ試料のみ）及び鉄製の粉砕容器中で、粉砕時間を1分から30分まで変化させて高速振動ミルによる粉砕を行った。高じん（靱）性材料であるジルコニア試料は、約1gの大きな試料片のままでは60分間粉砕してもほとんど砕けなかったため、あらかじめ炭化タングステン製ハンマーもしくは鉄製乳鉢を用いて1mm径程度の粗粒にしてから粉砕した。得られた粉体試料を後述する分解手法に従って分解し、試料中の不純物を定量した。試料中の炭素も定量した。そして2・2・3に述べる塊状のまま分解した試料の分析結果との比較を行った。一例としてFig. 1に鉄製容器中でジルコニア試料Dを粉砕した際の、粉砕時間と試料中不純物量の関係を示す。粉砕時間が増すに伴い、試料中に混入する粉砕容器からの汚染量が著しく増加するのが認められる。1分間の粉砕では試料は十分に

微粉化されず、かなりの大きさの粗粒を多量に含んでいるが、試料中铁の混入量はおよそ1.5%に上る。30分間粉砕した試料では、鉄の混入量は約6%を超えた。その他の不純物ではマンガンと炭素の混入量が大きかった。チタンのように粉砕容器からの混入がない元素では、粉砕容器からの汚染が大きくなるに伴ってジルコニア採取量が減少するため、試料中濃度は見掛け上減少した。炭化タングステン製容器中で粉砕した試料では、タングステンと炭素の混入量はそれぞれ最大2.3%と0.2%に達した。その他チタン、ニオブ、コバルトの混入が目立った。鉄の汚染の影響も明りょうに認められた。アルミナ試料についても、ジルコニア同様に粉砕容器からの混入不純物の影響は著しく、30分粉砕を行った試料中の不純物混入量は最大10%にも達した。高速振動ミルによらず、炭化ホウ素やめんの製乳鉢中での粉砕も試みたが、ジルコニア、アルミナ試料共に0.1%程度のホウ素やケイ素等による汚染が認められ、高純度試料の分析には適しないことが分かった。

2・2・2 鉄製容器による粉砕試料の塩酸洗浄 以上のように粉砕は試料を著しく汚染することが分かった。しかし鉄製容器を用いて粉砕した際に容器から混入した鉄は、酸で洗浄することにより容易に除去しうる可能性がある。そこで鉄製容器中で粉砕した粉末試料を塩酸で洗浄し、その効果について検討した。結果をジルコニア試料について述べる。鉄製容器中で粉砕した試料粉末を均一化し、その1gを沈殿管に入れ10mlの塩酸(1+1)又は(1+10)を加え、60℃の水浴中で15~120分間加温し鉄の抽出を行った。試料は純水で洗浄した後乾燥し、後述する手法に従って分解して不純物量を測定した。その結果約4%混入していた鉄の99%以上は、塩酸(1+1)で30分間以上洗浄すれば除去されることが分かったが、120分間の洗浄を行っても、鉄濃度は粉砕しない試料に比べて高かった。加えてカルシウムとナトリウムは粉砕しない試料中濃度のそれぞれ88~80%、63~42%という結果が得られ、ジルコニア試料中の不純物成分の一部が溶出されてしまうことが確かめられた。塩酸(1+10)では塩酸(1+1)による洗浄に比べて鉄の除去は不十分であり、しかもカルシウムやナトリウムの溶出量は更に多かった。同様に鉄製容器中で粉砕したアルミナ試料を塩酸により洗浄した試料でも、鉄のほかにカルシウムとマグネシウムの定量値に影響があった。このように鉄製容器中で粉砕した試料を塩酸を用いて洗浄しても、満足すべき結果は得られないことが分かった。

2・2・3 塊状試料の分解 前項に記したように、試

料の粉碎は多大な試料汚染をもたらし、高純度焼結体中微量不純物の定量には適していないことが分かった。そこで試料を粉碎せずに塊状のまま直接分解する手法について検討を行った。

(a) アルミナ焼結体試料の分解 アルミナ原料粉末のテフロン容器中での加圧酸分解は、試料 0.5g を硫酸 (1+1)~(1+3) 10 ml で 230℃, 16 時間の加熱で可能である⁴⁾。JCRS⁷⁾ では 0.5 g の微粉末試料を 15 ml の硫酸 (1+3) を用いて、230℃ で 16 時間加熱分解するように規定されている。焼結体試料は比表面積が小さく分解しにくいことが予想されるので試料量を減らし、1 片約 0.3 g の大きさに切り出した。その際ダイヤモンドカッターに起因する微量の銅等が試料を汚染する場合があったが、これらは硝酸 (1+10) 中で 60 分の加熱洗浄により、試料の不純物組成になんら影響を及ぼすことなく除去できることを確認した。この 1 片をテフロン容器に入れ、酸濃度、分解温度、分解時間を変えて分解を行い、分解の可否を調べた。その結果、酸濃度は硫酸 (1+2) が最も適しており、その 10 ml により分解温度 230℃, 16~60 時間の加熱で 3 試料とも分解できることが分かった。これを純水により 100 ml に希釈し ICP-AES 測定試料とする。分解フローチャートを Fig. 2(a) に示す。

(b) ジルコニア焼結体試料の分解 ジルコニア原料粉末は硫酸もしくはフッ化水素酸-塩酸により分解できるが、硫酸分解法が分解溶液の取り扱いやすさやケイ素の定量の際の検出限界等で優れている⁶⁾。通常、ジルコニアはイットリアなどを添加して安定化/部分安定化ジルコニアとして焼結されるが、横田ら⁹⁾は安定化/部分安定化ジルコニア原料粉末中不純物の定量は、硫酸による加圧酸分解法で行えることを報告している。そこで著者らも硫酸による試料分解について検討した。硝酸 (1+10) で洗浄した約 0.3 g の焼結体試料片を、10 ml の酸とともにテフロン分解容器に入れ、230℃ で分解する。その際の酸濃度と分解時間について検討した。試料 D と F は硫酸 (1+1) 又は (1+2) と 24 時間加熱で分解できた。試料 E は硫酸 (1+2) でのみ分解可能で 48 時間を要した。そこでジルコニア焼結体試料の分解法は、テフロン容器中で試料 0.3 g を 10 ml の硫酸 (1+2) により、230℃ で 48 時間加熱することとした。得られた溶液を純水で 100 ml に希釈し ICP-AES 測定溶液とする。ジルコニア焼結体試料の分解フローチャートを Fig. 2(b) に示す。

2.2.4 検出限界 測定対象とした不純物元素は、Table 1 に示すようにアルミナで 11 元素、ジルコニア

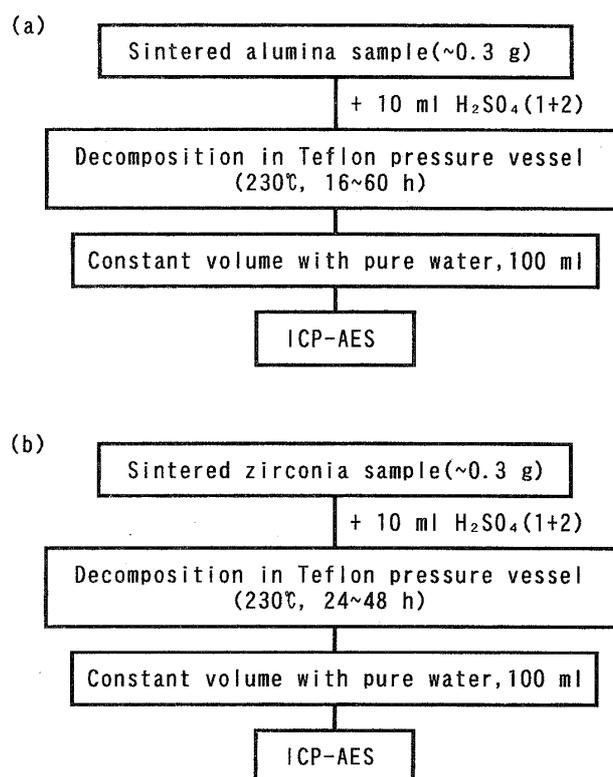


Fig. 2 Outline of acid decomposition procedures for (a) alumina and (b) zirconia samples

Table 1 Detection limits of impurities in sintered alumina, zirconia and alumina/zirconia composite samples ($\mu\text{g/g}$)

Element	Alumina	Zirconia	Composite
Al	—	5	—
B	0.3	—	0.8
Ca	0.04	0.07	0.05
Cr	1	—	—
Cu	1	—	—
Fe	0.8	1	0.4
Ga	13	—	3
Hf	—	5	1
Mg	0.03	0.1	0.02
Mn	0.2	0.4	0.2
Na	3	2	1
Nd	—	—	2
Si	2	2	8
Ti	0.7	1	1
Y	—	0.02	0.1

で 10 元素である。これらは SIMS 測定により求めた。2.2.3 に従って試料の分解処理を行うと、両試料とも試料中不純物元素の濃度は約 1/330 に希釈される。そこ

Table 2 Analytical results of sintered alumina samples ($\mu\text{g/g}$)[†]

Element	A	B	C
B	0.8 ± 0.3	3.7 ± 0.4	<0.3
Ca	151 ± 9	$1.17 \pm 0.04\%$	3.4 ± 0.3
Cr	<1	2 ± 1	<1
Cu	<1	<1	<1
Fe	77.6 ± 0.9	83.3 ± 1.0	<0.8
Ga	28 ± 2	70 ± 4	<13
Mg	977 ± 9	$0.33 \pm 0.01\%$	200 ± 4
Mn	3.6 ± 0.1	1.4 ± 0.2	<0.2
Na	389 ± 233	270 ± 31	<3
Si	278 ± 4	344 ± 21	11 ± 1
Ti	8.7 ± 0.1	17.6 ± 0.2	<0.7

[†] Average of five sample determinations \pm standard deviation

でそれぞれの分解手法に従って得た試料溶液中の各不純物元素の検出限界を求め、それを330倍することにより焼結体試料中における検出限界値を算出した。検出限界は1回10秒間の積分で得たバックグラウンド強度の標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義した。Table 1にアルミナ、ジルコニア焼結体中各不純物元素の検出限界を示す。各元素の検出限界は、原料粉末⁵⁾⁶⁾と焼結体で大きな差は認められなかった。アルミナとジルコニアでは一部の元素で検出限界が多少異なっているが、これはマトリックスの違いによるものと思われる。ほとんどの元素で検出限界は $\mu\text{g/g}$ からそれ以下のレベルであり、 $\mu\text{g/g}$ レベルの微量不純物が十分定量可能であることが分かった。

2.2.5 実際試料の分析結果 上記したアルミナ3種類、ジルコニア3種類の焼結体試料を2.2.3に述べた手法に従って分解し、検量線による方法でICP-AESにより試料中不純物の定量を行った。得られた測定溶液を用いてICP-AES測定を行う際には、試料溶液中に存在する酸やアルミニウム、ジルコニウムが発光強度やバックグラウンドに影響を及ぼす。この影響を補正するため、検量線作成のための標準溶液は、測定試料溶液にマトリックスを一致させて調製した⁵⁾⁶⁾。結果をTable 2, 3にそれぞれ示す。各分析結果はそれぞれの試料を5個ずつ測定した値の平均値とその標準偏差である。透光性アルミナである試料C中不純物量は、ほかのアルミナ試料に比べてかなり少ない。アルミナ試料中のマグネシウムは、試料Cも含めて添加されたものであろう。試料Bにはカルシウムも添加されている。試料A, B中ではナトリウムとケイ素濃度も高いが、これらは原料粉末

Table 3 Analytical results of sintered zirconia samples ($\mu\text{g/g}$)[†]

Element	D	E	F
Al	$0.133 \pm 0.001\%$	154 ± 5	20.3 ± 8.8
Ca	231 ± 2	82.0 ± 26.4	7.7 ± 0.5
Fe	46.5 ± 0.6	51.8 ± 0.8	29.4 ± 2.3
Hf	$1.34 \pm 0.02\%$	$1.42 \pm 0.01\%$	$1.61 \pm 0.03\%$
Mg	18.1 ± 0.2	4.5 ± 0.7	<0.1
Mn	21.4 ± 0.3	22.4 ± 0.2	21.8 ± 0.9
Na	177 ± 15	90.7 ± 19.0	21.5 ± 5.3
Si	606 ± 5	555 ± 65	79.3 ± 5.2
Ti	732 ± 3	665 ± 137	10.3 ± 4.0
Y	$4.20 \pm 0.04\%$	$4.14 \pm 0.03\%$	$4.11 \pm 0.08\%$

[†] Average of five sample determinations \pm standard deviation

に由来する不純物であろう。試料AとB中のナトリウム濃度のばらつきが大きい、これは試料中におけるナトリウムの偏在によるものであると考えられる。ジルコニア焼結体では、すべての試料に安定化/部分安定化のためにイットリアが添加されている。ジルコニウムに付随するハフニウム濃度も高い。試料D中には0.25%程度のアルミナが添加されている。試料DとEではケイ素とチタン濃度も高いが、これらは原料に由来する不純物であろうと思われる。

3 アルミナ/ジルコニア複合材料焼結体中不純物の定量法

前述したようにアルミナ、ジルコニアはそれぞれ優れた特性を有する材料であるが、耐磨耗性、耐熱衝撃性、破壊靱性、高温強度等の一層の向上を目的に、両者を複合させた材料が開発されている。こうした複合材料についても、高度な品質管理のためには分析法の確立が不可欠である。そこでICP-AESによるアルミナ/ジルコニア複合材料焼結体中不純物定量法の検討を行った。

3.1 実験

実験に用いた装置は2.1.1に示したものと同様である。実験に供した試料はいずれも市販のエンジニアリングセラミック材料5種類(G~K)で、G, Hはアルミナ20%、ジルコニア80%の常圧焼結体、Iは同じくアルミナ20%とジルコニア80%から成るが、ホットアイソスタティックプレス(HIP)にて焼結したち密体材料、J, Kはそれぞれアルミナ40%+ジルコニア60%、アルミナ60%+ジルコニア40%の組成の常圧焼結体である。試料分解には硫酸のほかにMerck製超高純度フ

Table 4 Results of acid decomposition for lumps of sintered alumina/zirconia composite samples

Sample		Acid/ml									
		HF H ₂ SO ₄ (1+2)	0 10	0.1 9.9	0.2 9.8	0.3 9.7	0.4 9.6	0.5 9.5	1.0 9.0	2.0 8.0	4.0 6.0
G	Decom.	16	××	○○	○△	○○	○○	××	××	××	××
	time/	24	○×	○○	○○	○○	○○	●●	××	××	××
	h	48	○○	○○	○○	○○	○○	●●	●●	××	××
H	Decom.	16	××	×○	○○	○○	○○	●○	××	××	××
	time/	24	××	○○	○○	○○	○○	●○	●●	××	××
	h	48	○○	○○	○○	○○	○○	●○	●●	××	××
I	Decom.	16	××	××	××	○×	○○	●●	××	××	××
	time/	24	××	××	○×	○○	○○	●●	××	××	××
	h	48	××	××	○○	○○	○○	●●	××	××	××
J	Decom.	16	××	××	××	○×	●●	●×	××	××	××
	time/	24	××	××	○×	○○	●●	●●	××	××	××
	h	48	××	○×	○○	○○	●●	●●	××	××	××
K	Decom.	16	××	××	××	○×	××	××	××	××	××
	time/	24	××	××	○×	○○	●●	××	××	××	××
	h	48	××	○×	○○	○○	●●	××	××	××	××

Decomposition rate: ○, 100%; ●, 100% but AlF₃ and YF₃ precipitated; △, >99%; ×, <99%. Sample: about 0.3 g. Decomposition temperature: 230°C

ッ化水素酸も用いた。

3・2 結果と考察

3・2・1 硫酸による分解 アルミナ、ジルコニアとも約 0.3 g の焼結体塊が、テフロン容器中で 10 ml の硫酸 (1+2) と 230°C、16~60 時間の加熱により試料を汚染することなく分解できることを既に述べた。そこで実験に供したすべての試料について、それぞれ約 0.3 g の塊に 10 ml の硫酸 (1+2) を加え、テフロン容器中で 230°C で加熱し分解の可否を調べた。アルミナ量が 20% の常圧焼結体試料 G と H はどちらも 48 時間の加熱により完全に分解できた。アルミナ含有量が 40% の常圧焼結体試料 J の完全分解には 120 時間を要した。60% のアルミナを含む常圧焼結体試料 K と、アルミナ量は 20% だが HIP 焼結体試料である I では、504 時間 (3 週間) 加熱しても分解はほとんど進まなかった。次いでアルミナ含有量の異なる常圧焼結体試料 G, J, K をそれぞれ鉄製乳鉢中で粉碎し、磁石で混入した鉄粉を除き、更に塩酸 (1+1) 中で洗浄した粉末試料をふるいで粒径 38 μm 以下から 1 mm 以上まで 7 段階に分級し、テフロン容器中で 10 ml の硫酸 (1+2) により 230°C で加熱分解した。併せてこれら 3 試料の焼結前の原料粉末についても同様に分解し比較した。各試料とも原料粉末は 24 時間で、74 μm 以下に微粉化した焼結体

試料は 48 時間で完全に分解できた。最も分解しにくかった試料 K でも、1 mm 径以下に砕いた試料では 240 時間加熱すれば完全に分解できた。しかし 2・2・1 に記したように、焼結体試料を粉碎するとおびただしい量の粉碎容器成分が試料中に混入することは免れず、正しい分析結果を得ることはできない。硫酸分解が適用できるのは原料粉末試料に限られる。

3・2・2 硫酸+フッ化水素酸による分解 ジルコニア原料粉末は硫酸 (1+1) だけでなくフッ化水素酸 (1+1) でも分解でき、後者のほうが分解に要する時間は短い⁶⁾。そこでアルミナ/ジルコニア複合材料焼結体の分解にもフッ化水素酸を用いることを検討した。しかしフッ化水素酸はアルミナと反応した場合、難分解性のフッ化アルミニウムが生成・沈殿する恐れがある。テフロン容器中で硫酸 (1+2)+フッ化水素酸の総量を 10 ml 一定とし、フッ化水素酸量を 0~4 ml の範囲で変化させて、すべての試料について約 0.3 g の塊を 230°C で 16, 24, 48 時間の加熱を行い分解の可否を調べた。結果を Table 4 に示す。Table 4 から分かるように、すべての試料が硫酸+フッ化水素酸により分解できる。フッ化水素酸添加量がアルミナ含量が 20% の試料では 0.5 ml 以上、それよりアルミナ量が多い試料では 0.4 ml 以上になると、試料はほとんど分解できないか、できてもフッ化アルミニウムを主成分とする沈殿の生成が認めら

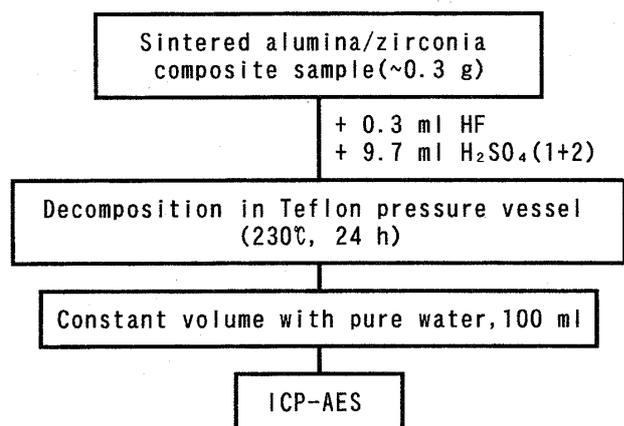


Fig. 3 Outline of acid decomposition procedure for alumina/zirconia composite samples

れた。フッ化水素酸量が多いと分解できないのは、塊状試料表面にフッ化アルミニウムが生成して試料を覆ってしまい、それ以上の分解の進行を阻止するのであろう。0.3 ml フッ化水素酸 + 9.7 ml 硫酸 (1 + 2) を用いた場合のみ、すべての試料が24時間の加熱で完全に分解でき、この混酸を用いて分解するのが最も適していることが分かった。得られた溶液を純水で100 mlに希釈し、ICP-AES測定溶液とする。この測定溶液を2か月間静置したが、沈殿の生成は認められなかった。Fig. 3にアルミナ/ジルコニア複合材料焼結体試料の分解フローチャートを示す。この手法で得られたICP-AES測定溶液中には0.14%のフッ化水素酸を含んでおり、そのままICP-AESで測定すると石英製トーチを侵す。分解溶液を加熱・乾固してフッ化水素酸除去操作を行うと、試料中のホウ素とケイ素の揮散を招くため行うことはできない。サファイア製トーチを用いるICP-AESのフッ化水素酸直接噴霧装置は高価である。著者らは1本の石英製トーチをフッ化水素酸直接噴霧専用トーチとして、得られたICP-AES測定溶液をそのまま用いて測定を行った。ケイ素についてはこの測定溶液30 mlを分取し、フッ化水素酸のマスキングのため0.06 gのホウ酸を加え、純水により50 ml定容にして測定した。

3・2・3 共存物質の影響 得られた測定溶液を用いてICP-AES測定を行う際には、検量線作成のための標準溶液は、測定試料溶液にマトリックスを一致させたものを用いる必要があることを既に述べた。3・2・2の手法により得られたICP-AES測定溶液中には、5.8%の硫酸と0.14%のフッ化水素酸に加えて、0.10~0.30%のアルミナ、0.38~0.19%のジルコニア、0.02~0.01%のイットリアが存在する。酸濃度は一定であるが、アルミ

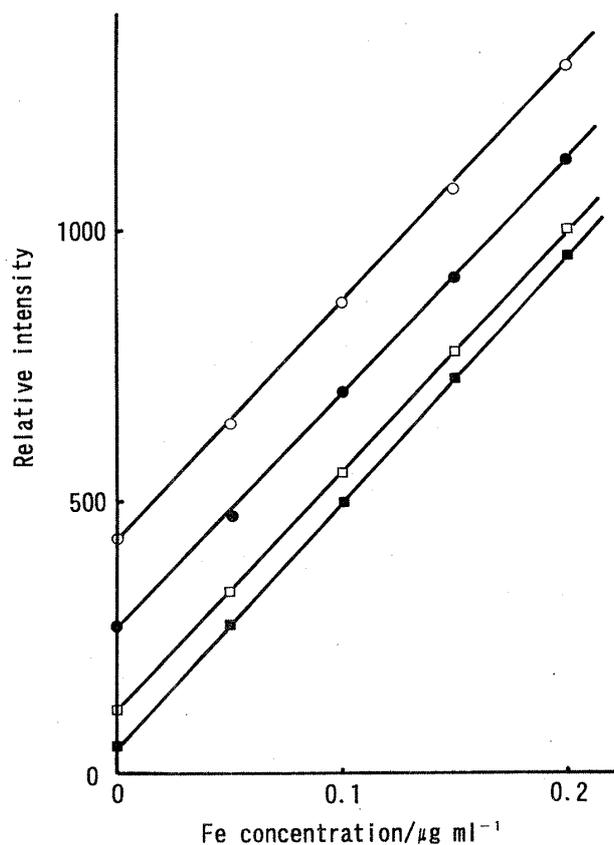


Fig. 4 Matrix effects on iron calibration curves acid: 5.8% H₂SO₄ + 0.14% HF; ○: 0.5% zirconia; ●: 0.3% zirconia + 0.2% alumina; □: 0.1% zirconia + 0.4% alumina; ■: 0.5% alumina

ナ、ジルコニア、イットリアの濃度は試料によって異なるので、発光強度に及ぼすこれらの成分の影響を調べておく必要がある。そこで5.8%の硫酸、0.14%のフッ化水素酸、0~0.5%のアルミナ、0.5~0%のジルコニアをマトリックスとする溶液中にマグネシウム、カルシウム、鉄、チタン、マンガンがそれぞれ0~0.2 µg/ml存在する溶液を作製し、各元素の発光強度を測定して検量線を求めた。上記の酸とアルミナ0.1%、ジルコニア0.38%、イットリア0.02%をマトリックスとする溶液も作製し、同様にマグネシウム、カルシウム、鉄、チタン、マンガンの発光強度を測定した。結果の一例として、Fig. 4に鉄の検量線の一部を示す。ジルコニアの存在量に比例して、バックグラウンドの上昇が認められた。ジルコニア量が0.1~0.5% (アルミナ0.4~0%)で変動しても検量線の傾きは一定であるが、ジルコニアを含まないアルミナ0.5%マトリックス溶液では、鉄の検量線の傾きは約2%大きかった。発光強度に及ぼすイットリアの影響は認められなかった。その他の元素でもジル

Table 5 Analytical results of sintered alumina/zirconia composite samples ($\mu\text{g/g}$)[†]

Element	G		H		I	J	K
Al	10.3±0.1%	(10.3±0.1%)	10.3±0.1%	(10.3±0.1%)	10.5±0.1	20.4±0.1%	30.6±0.6%
B	46.1±0.2	(45.5±0.6)	50.9±0.1	(52.1±0.5)	46.1±0.2	34.6±0.3	29.4±0.5
Ca	1.79±0.27	(1.79±0.06)	29.6±0.3	(29.7±0.4)	15.2±0.1	1.27±0.49	36.7±0.5
Fe	21.3±0.9	(21.1±0.5)	34.6±1.0	(34.8±0.7)	44.5±0.4	7.5±1.4	18.7±0.5
Ga	<3	(<3)	48±3	(43±3)	<3	7±7	8±4
Hf	1.30±0.01%	(1.32±0.01%)	1.16±0.01%	(1.16±0.01%)	1.36±0.01%	0.93±0.01%	0.71±0.01%
Mg	0.99±0.08	(1.03±0.03)	1.45±0.02	(1.43±0.03)	6.58±0.04	1.57±0.08	4.11±0.07
Mn	14.8±0.1	(14.7±0.1)	16.9±0.3	(17.1±0.6)	15.3±0.1	11.2±0.1	7.7±0.3
Na	40.7±9.7	(46.8±6.5)	41.5±4.2	(43.4±3.8)	60.0±9.7	53.9±10.7	35.3±4.6
Nd	—	—	1.09±0.01%	(1.09±0.01%)	—	—	—
Si	168±22	(100±58)	592±211	(519±82)	0.231±0.244%	167±53	136±126
Ti	76.0±1.6	(77.1±0.3)	621±5	(618±6)	0.208±0.001%	73.6±1.1	124±3
Y	2.95±0.01%	(2.97±0.02%)	1.42±0.02%	(1.41±0.01%)	3.08±0.03%	2.23±0.02%	1.42±0.02%
Zr	53.1±0.2%	(53.6±0.6%)	53.4±0.9%	(53.7±0.7%)	51.6±0.4%	40.5±0.2%	26.3±0.4%

[†] Average of five sample determinations±standard deviation; values in parentheses are obtained by sulfuric acid decomposition

コニア含有量が多くなるに伴ってバックグラウンド強度が大きくなる傾向は確認できたが、検量線の傾きに及ぼす影響はほとんど認められなかった。イットリアの添加の影響も認められなかった。以上の結果から、アルミナ/ジルコニア複合材料中の不純物定量に用いる検量線作成のための標準試料溶液は、測定試料溶液に酸、アルミナ及びジルコニア濃度を一致させたものを用いれば良いことが分かった。従って実際試料の測定に際しては、試料中アルミナ及びジルコニア含有量をあらかじめなんらかの方法で求め、それに合わせて標準試料溶液を調製する必要がある。

3・2・4 検出限界 SIMS 測定によりアルミナ/ジルコニア複合材料焼結体中に認められた不純物は、Table 1 に示す 11 元素である。アルミナ 40%、ジルコニア 60% の材料について、2・2・4 に示したと同様の手法により求めた検出限界を Table 1 に示す。アルミナやジルコニアのみの焼結体に対する結果とは一部の元素で多少違っているが、これはマトリックスの違いによるものであろう。ほとんどの元素で $\mu\text{g/g}$ レベルの微量不純物が十分測定可能であることが分かる。アルミナ/ジルコニア複合材料焼結体中ケイ素の検出限界はアルミナ焼結体やジルコニア焼結体中のそれに比べて悪いが、これは複合材料焼結体の分解にフッ化水素酸を用いていることによる。ケイ素の定量に際してはホウ酸を加えてフッ化水素酸のマスキングを図っているものの、フッ化物イオンを含む溶液ではバックグラウンドレベルがかなり高く、かつ不安定であるためである。

3・2・5 実際試料の分析 先に記した市販のアルミナ/ジルコニア複合材料焼結体 5 種類を 3・2・2 の手法に従って分解し、検量線法で ICP-AES により試料中不純物の定量を行った。結果を Table 5 に示す。主成分であるアルミニウムとジルコニウムの測定結果（測定溶液を 50 倍に希釈して ICP-AES にて測定）も参考値として Table 5 中に併せて示した。硫酸 (1+2) のみの 48 時間加熱で分解できた試料 G, H については、比較のため硫酸 (1+2) のみにて分解し測定した結果も併せて示した。両者の値はケイ素を除いてかなり良く一致しているといつて良い。各試料ともジルコニウムに随伴する多量のハフニウムが含まれている。又、ジルコニアの安定化のためにイットリアが加えられているが、その添加量は試料によってかなり異なっている。試料 H にはネオジムも添加されている。試料 I には % オーダーのケイ素とチタンが認められるが、これは添加されたものであろう。ケイ素とチタンは試料 G 中にもかなり存在しているが、これも添加されたものと考えるのが妥当であろう。その他の試料でもケイ素とチタンが多いが、これらは不純物であろうと思われる。すべての試料でケイ素の定量結果にばらつきが大きいのが、これは硫酸のみで分解した試料の定量結果も考慮すると、元々試料中でのケイ素の偏在によるばらつきが大きいのに加えて、検出限界の項で示したように、ホウ酸を加えてもフッ化物イオンの影響が完全に払しょくされていないことによる。

4 各種ファインセラミック焼結体試料の加圧酸分解手法

以上、加圧酸分解/ICP-AESによるアルミナ、ジルコニア焼結体並びに両者の複合材料焼結体中不純物の定量法について述べた。著者らはその他のファインセラミック焼結体材料についても、不純物定量法の研究を行っている。現在までに得られた各種試料の分解手法を簡単に紹介する。

4.1 炭化ケイ素¹⁰⁾

窒化ケイ素と並んで非酸化物系ファインセラミックスを代表する材料であり、原料粉末の分析法についてJIS²⁾が制定されている。JISではフッ化水素酸5 ml + 硝酸5 ml + 硫酸2 mlを用いて、テフロン容器中で230℃、16時間加熱により分解することが示されている。焼結体では塊状試料0.15 gをテフロン容器中に入れ、濃硫酸5 ml + 硝酸2.5 ml + フッ化水素酸2.5 mlにより、230℃で24～48時間加熱し分解する。これを純水で100 mlに希釈しICP-AES測定試料とする。

4.2 窒化ケイ素¹⁰⁾

JIS¹⁾に規定された原料粉末の分解は、硝酸1 mlとフッ化水素酸10 mlにより行う。焼結体は0.3 gの塊状試料をテフロン容器中で硝酸6 ml + フッ化水素酸4 mlにより、170℃で24～48時間加熱して分解する。多くの焼結体中には焼結助剤としてイットリアが添加されているので、フッ化イットリウムが沈殿する。この沈殿は母液から分離後、再度テフロン容器中で10 mlの硫酸(1+2)と230℃、24時間加熱して分解する。不純物の一部もフッ化イットリウム沈殿中に含まれるし、イットリウムも一部母液中に溶解しているため、ICP-AESによる不純物の測定は双方の溶液について行う必要がある。

4.3 窒化アルミニウム¹¹⁾

熱伝導性の良さを生かして集積回路の基板に用いられ、粉砕用ボール等に用いられるセラミックスである。原料粉末中不純物の分析法について、JISは未制定だがJCRSが制定されており¹²⁾、テフロン容器中で0.5 gの試料を15 mlの硫酸(1+2)により200℃、16時間加熱で分解するよう指示されている。塩酸では200℃で3時間加熱すれば容易に分解できるとの報告がなされている¹³⁾が、著者らが行った約0.3 gの焼結体塊試料の塩酸分解では、同じ温度で24時間もの加熱を要した。これは焼結体試料表面が酸化されており、酸化物の分解が

塩酸ではなかなか進行しないためであろう。硫酸(1+2)では10 mlの酸により230℃、16時間の加熱で分解できた。

4.4 窒化ホウ素¹¹⁾

耐熱性や潤滑性を生かして、炉材や圧力媒体として用いられるセラミック材料である。0.3 gの塊状焼結体試料は、フッ化水素酸7.5 mlと塩酸2.5 mlによりテフロン容器中で200℃、16時間加熱により分解する。試料によっては添加されているイットリアがフッ化イットリウムとして沈殿するので、窒化ケイ素の項で述べたと同様に、沈殿を硫酸(1+2)10 mlにより分解する。

4.5 酸化亜鉛¹⁴⁾

バリスタとして用いられている電子セラミック材料である。約0.3 gの焼結体試料塊を、塩酸10 mlにより90℃、2時間の加熱で分解し、100 mlに希釈してICP-AES測定試料液とする。加熱温度が90℃と低いため、加圧酸分解容器でなくテフロン密閉容器中で分解できる。

4.6 チタン酸バリウム¹⁴⁾

誘電材料として各種のコンデンサーに使われたり、PTC(正特性)サーミスターとして電気蚊取り器やホットプレート等の発熱体に用いられ、身近なところにも用いられている電子セラミック材料である。塊状試料0.3 gを塩酸15 mlと共にテフロン分解容器に入れ、200℃で24～48時間加熱し分解する。これをそのまま純水で希釈するとチタンが加水分解して沈殿が生成するので、3%塩酸で100 mlに希釈してICP-AES測定試料とする必要がある¹⁵⁾。

4.7 PZT(ジルコン・チタン酸鉛)¹⁴⁾

圧電素子として通信機器や音響機器等に広く使われている電子セラミック材料である。塊状のままの試料0.3 gにフッ化水素酸1 mlと硝酸9 mlを加え、純水40 mlと共にテフロン密閉容器に入れ、90℃で8～24時間加熱分解する。加熱温度が90℃であるため、加圧酸分解容器を用いる必要はないが、含有成分であるケイ素の揮散を防ぐために、密閉容器中で分解を行う必要がある。

4.8 サイアロン¹⁶⁾

窒化ケイ素にアルミナを固溶して得られる複合セラミック材料である。高温における耐熱性、耐酸化性に優れ、エンジン部材や対摩耗治具等に利用される。焼結体試料

塊 0.3 g をフッ化水素酸 6 ml + 硝酸 4 ml により 190°C で 16 時間加熱して分解する。生成したフッ化アルミニウムを主成分とする沈殿は母液から汙別し、テフロン容器中で硫酸 (1 + 4) 10 ml により加圧分解 (230°C, 24 時間) する。これを純水で希釈して ICP-AES 測定試料とする。アルミニウム成分が多く生成するフッ化アルミニウムが多い試料では、この手法ではフッ化アルミニウムの完全分解が行えないので試料量を半分の 0.15 g にし、硫酸分解後の希釈も純水ではなく、硫酸 (1 + 9) を用いて行う。

5 おわりに

以上、主に著者らの研究室で得られた加圧酸分解法と ICP-AES によるファインセラミック焼結体中の不純物定量法について紹介した。できるだけ多くの焼結体試料に適用できる一般的な手法の開発を目的にしたが、より高性能化・高機能化に向けて複合化が今後更に進んだ際には、試料処理に頭を悩ますことがますます増えていくと思われる。従来の組成にある成分が添加されたり、添加されている助剤の種類や量が変更されたり、同じ材料でも組成比が大幅に変更されたりすると、試料分解方法は大幅な変更を余儀なくされる場合がある。又、ほとんど同じ組成でも、先に記した常圧焼結法と HIP 焼結法のように、焼結プロセスが違くと異なる分解手法を考慮しなければならない場合もある。本報告で紹介した手法は、溶液化してから測定する ICP 質量分析法のようなより高感度な分析法を用いる場合にも基本的には適用できるが、その場合にもマトリックスの影響の補正法等、様々な問題が起きる¹⁷⁾ことも考えられる。

ファインセラミックスでは試料分解に多大な時間と煩雑な操作を必要とする。蛍光 X 線分析法や電子プローブマイクロアナリシス (EPMA)、各種質量分析法等により固体試料を直接分析できればこれらの問題は解決する。しかしこうした手法を適用する際には適合する標準試料が不可欠であるが、ファインセラミック材料の標準試料は、ごく一部の材料の原料粉末を除いて、全くといっていいほど整備されていないのが現状である。著者らは標準試料の整備をも含めて、今後もファインセラミック材料の分析評価技術の確立に向けて努力していきたい

と考えている。

最後に本研究を遂行するに当たり、いろいろご指導を賜りました新潟大学理学部石塚紀夫教授 (前名古屋工業技術研究所化学部長) に心から感謝申し上げます。又、実験にご協力いただきました名古屋工業技術研究所化学部森川久博士、柘植 明博士、中根 清氏にもお礼申し上げます。

文 献

- 1) JIS R 1603, ファインセラミックス用窒化けい素微粉末の化学分析方法 (1994).
- 2) JIS R 1616, ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法 (1994).
- 3) 上糞義則, 森川 久, 柘植 明, 飯田康夫, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T183 (1991).
- 4) T. Ishizuka, Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Kamiyanagi: *Anal. Chim. Acta*, **161**, 285 (1984).
- 5) 森川 久, 飯田康夫, 石塚紀夫, 横田文昭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 636 (1986).
- 6) 石塚紀夫, 上糞義則, 柘植 明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 487 (1985).
- 7) 日本セラミックス協会規格 JCRS104, ファインセラミックス用アルミナ微粉末の化学分析方法 (1993).
- 8) H. Foner: *Anal. Chem.*, **56**, 856 (1984).
- 9) 横田文昭, 小林継彦, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, T139 (1990).
- 10) 上糞義則, 森川 久, 柘植 明, 中根 清, 飯田康夫, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, T151 (1992).
- 11) 中根 清, 上糞義則, 森川 久, 柘植 明, 飯田康夫, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 319 (1995).
- 12) 日本セラミックス協会規格 JCRS105, ファインセラミックス用窒化アルミニウム微粉末の化学分析方法 (1995).
- 13) 林 勝, 遠藤 博: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, T202 (1988).
- 14) Y. Uwamino, H. Morikawa, A. Tsuge, K. Nakane, Y. Iida, T. Ishizuka: *Microchem. J.*, **49**, 173 (1994).
- 15) H. Morikawa, T. Ishizuka: *Analyt. (London)*, **112**, 999 (1987).
- 16) 上糞義則, 中根 清, 森川 久, 柘植 明, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 307 (1997).
- 17) K. Nakane, Y. Uwamino, H. Morikawa, A. Tsuge, T. Ishizuka: *Anal. Chim. Acta*, **369**, 79 (1998).

要 旨

テフロン容器中での加圧酸分解/ICP-AESによるファインセラミック焼結体中不純物の定量法について、アルミナ、ジルコニア、並びにアルミナ/ジルコニア複合材料を中心に検討した。試料を粉碎すると多量の粉碎容器成分が混入し、微量不純物の正確な定量を行うことはできなかった。アルミナ、ジルコニア焼結体はどちらも約0.3gの塊状試料が、硫酸(1+2)により230℃、16~60時間の加熱で完全に分解できた。しかし両者を複合させた材料の焼結体では必ずしも硫酸(1+2)のみでは分解できず、0.3mlフッ化水素酸+9.7ml硫酸(1+2)を用いることにより、約0.3gの試料塊が230℃、24時間の加熱で分解できた。ICP-AES測定に際しては、測定試料溶液と酸、アルミニウム、ジルコニウム各濃度を一致させた検量線作成用標準溶液を用いる必要があった。試料中不純物の検出限界はほとんどの元素で $\mu\text{g/g}$ のレベルであり、微量不純物が精度良く定量できた。その他、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、PZT、サイアロン各焼結体の酸分解法についても紹介した。