

2-8 高温における無機化合物の合成

1. はじめに

高温における無機化合物の合成は、原料である酸化物または炭酸塩などの金属塩粉末の混合物あるいは溶液から得られた前駆体を熱処理することによって行う。これら固相間の反応は固体内の原子またはイオンの拡散によって達成されるため、一般に数百から千数百°Cの高温を要する。研究室レベルでは、固相反応を促進するための熱処理（セラミックスの分野では、“焼成”と呼んでいる）を、主に電気炉を用いて行っている。研究室で通常使用する電気炉として、箱型炉と管状炉があるが、気体を流して雰囲気調整する場合には、後者を用いることが多い。この節では、電気炉を用いた高温合成の実際について概説する。はじめに、ガス気流下での合成を想定して管状炉の全体の構成を説明した後、電気炉の心臓部である発熱体、関連するセラミックス部品について紹介する。そして、研究室で行っている電気炉の温度計測、温度制御および合成を行う際の雰囲気制御の実例について述べる。

2. 電気炉—管状炉を用いた合成を例として

研究室で使用している一般的な管状炉の模式図を図1に示す。管状炉は通常、円筒状になっており、その中に発熱体、それを囲むようにレンガやセラミックスウールなど軽量耐火物等の断熱材、そして金属製の外筒がある。発熱体として電熱線をセラミックス製の炉心管に巻いたもの、または炭化ケイ素 SiC 製の管状の発熱体を用いられる。最近では、発熱体、断熱材が一体になった軽量な電気炉も市販されている。試料を直接、炉心に入れると電気炉が汚れるとともにガスを流すことが難しいので、炉心に気密性のよいセラミックチューブを差し込む。シリコンやテフロン製の耐熱性の高いゴム栓にガス導入管と熱電対の保護管および排気口管を取り付け、チューブに栓をして、温度測定とガス導入ができるようにする。非常に高い気密性を要する場合は、テフロンパッキンを用いた金属製の接続栓を特別に製作し、チューブと接続する。このとき、接続部がパッキンの耐熱温度より高くなる場合は、水冷できるようにしておく。

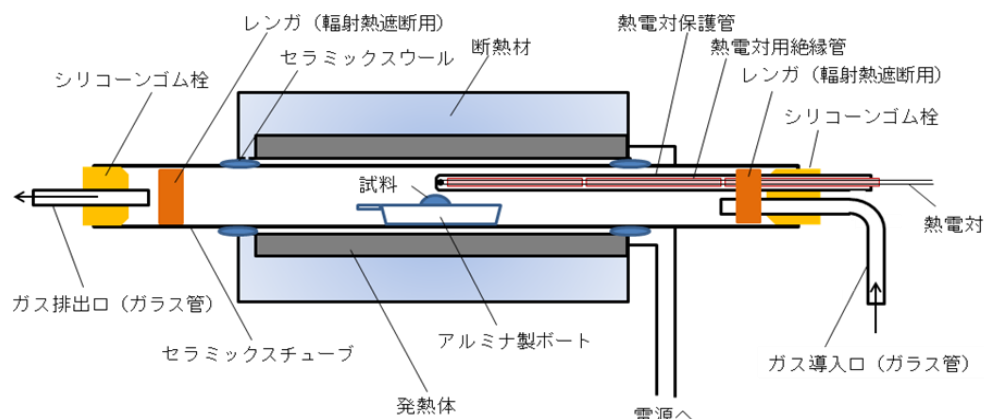


図1 管状炉の模式図

試料は、粉末の状態で、またはペレット状に成型し、セラミックス製ボートなどに乗せて、炉内にセットし、加熱する。電気炉内の温度は位置によって異なるため、あらかじめ各設定温度で炉内の温度測定を行い、温度分布を知っておく必要がある。試料をセラミックス製のボートやルツボに入れて焼成する場合、試料によっては、ボートやルツボの成分である Al_2O_3 や SiO_2 と反応し、融解することがある。このとき、金箔 Au (融点: 1064°C)、白金箔 Pt (1770°C) (研究室では、厚さ 0.03mm の箔を使用している) をボートやルツボに敷いて、その上に試料を置いて焼成する。ただし、金や白金も試料と反応する場合がある。また、白金は、還元雰囲気には弱いので注意。金箔、白金箔は、貴金属メーカーから購入できる。

3. 発熱体およびセラミックス製品

以下では、電気炉で使用する発熱体および高温合成の際に使用する主なセラミックス製品について説明する。

3.1 発熱体

電熱線として、ニクロム線(Ni-Cr 合金)、カンタル線またはパイロマックス線(どちらも Fe-Cr-Al 合金)、および白金線が用いられる。ニクロム線を用いた電気炉は、 1000°C 以下、カンタル線やパイロマックス線は、 $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ 以下であれば連続使用ができる。白金線を用いることにより、 1600°C まで連続使用可能であるが、高価であることが問題点である。炭化ケイ素の焼結発熱体(例えば、商品名: シリコニット、(株) シリコニット) は空气中 1400°C まで連続使用可能である。最高使用温度は $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ であるが、高温使用によって寿命が短くなる。これは、酸化によって高抵抗になるためである。棒状および円筒状の発熱体が市販されており、後者では、単螺旋型および複螺旋型がある。研究室では、複螺旋型の円筒状シリコニット発熱体を使用している。このタイプでは、両電極部が一方の端にあるため、配線が容易となる。さらに高温を要する場合には、ケイ化モリブデン MoSi_2 (商品名: スーパーカンタル、サンドビック株式会社)、ランタンクロマイト LaCrO_3 発熱体(商品名: ケラマックス、(株) ニッカトー) を使用する。スーパーカンタルは、空气中で 1700°C 、ケラマックスは、空气中 1850°C まで使用可能である。また、不活性雰囲気または水素中などの還元雰囲気であれば、カーボン C、モリブデン Mo、タングステン W およびレニウム Re 等の高融点物質からなるヒーターを使えば、さらに高温での焼成が可能である。また誘導加熱、赤外線集中加熱、レーザー加熱等の方法もある。

3.2 セラミックスおよびガラス材料

図 1 からわかるように電気炉およびそれを用いた高温合成の際には、さまざまなセラミックス製品を使用する。主なセラミックス製品と製造元を以下の表にまとめる。

セラミックス製品の多くは、直接購入はできないので、出入りの業者に注文購入する。(株) ニッカトーは、在庫はもたない主義なので、納期がかかる恐れがあるので注意する。また、ドイツのハルデンワーマ社製のセラミックス製品がフルヤ金属から購入できる。

大口径のセラミックス管等の切断は、ダイヤモンドカッター(金属にダイヤモンドの粉末

が接着されている) により行う。熱電対保護管などの小口径のセラミックス管であれば、ダイヤモンドカッターで傷をつけたあと、傷が上になるようにして両手で割れば、わりときれいに切断できる。耐熱レンガは、金属切断用のこぎりの替刃を使えば、容易に切断加工できる。ただし、だんだん刃先が削れて使えなくなる。また、使えなくなった SiC 発熱体の破片や古い金属やすりを使って削れば、様々な形に成型できる。

表 1 主なセラミックス製品と製造元

セラミックス製品	材質	製造元	備考
セラミックス炉心管	シヤモット (多孔質) アルミナ Al_2O_3 + ムライト	(株)ニッカトー	電気炉を自作する場合、電熱線を巻き、セメントで固める。最高使用温度 1500°C
セラミックスチューブ HB	ムライト (緻密質) (Al_2O_3 56% - SiO_2 40%)	(株)ニッカトー	最高使用温度 1500°C 汎用品
セラミックスチューブ SSA-S	アルミナ Al_2O_3 99.6 %	(株)ニッカトー	最高使用温度 1800°C HB より高価
セラミックスポート SSA-S	アルミナ Al_2O_3 99.6 %	(株)ニッカトー	最高使用温度 1800°C
セラミックスるつぼ SSA-S	アルミナ Al_2O_3 99.6%	(株)ニッカトー	最高使用温度 1800°C
熱電対保護管 HB	ムライト	(株)ニッカトー	最高使用温度 1500°C
熱電対用絶縁管 HB	ムライト	(株)ニッカトー	二つ穴また一つ穴 最高使用温度 1500°C
セラミックスウール	主成分 Al_2O_3 , SiO_2 、 他成分 ZrO_2 , TiO_2	イソライト工業 (株) ニチアス (株)	成分により耐熱温度異なる。 使用温度に合わせて選択。
セラミックスセメント		(株)ニッカトー 等	電気炉を自作する場合、電熱線の炉心管への固定
耐火耐熱レンガ	主成分 Al_2O_3 , SiO_2	イソライト工業 (株)	成分により耐熱温度異なる。 使用温度に合わせて選択。
石英ガラス管	SiO_2 ガラス	東ソー・クォーツ (株)、 General Electric 社 等	高温 (1100°C ぐらいまで) で、試料を封入して合成をおこなうときに使用する。さまざまな口径、肉厚が用意されているが、精度はよくない。精度を要するときは注意。科学機器総合カタログに掲載されている。
パイレックスガラス管	パイレックス (ホウケイ酸塩ガラス)		ガス導入管などをガラス細工で作製。出入りの業者に口径を指定して注文。

4. 温度測定、温度制御および雰囲気制御

固相反応では原子またはイオンの拡散が主な律速過程であり、そのため温度は最も重要な因子である。したがって、電気炉での焼成を行う場合、温度測定と温度制御が重要なポイントとなる。また、遷移金属酸化物の合成の際には、遷移金属イオンの価数制御のために、温度を制御するとともにガスを流して酸素分圧を制御する必要がある。そこで、本項では、電

気炉における温度測定について簡単に述べた後、温度制御のために使用するサイリスタ式電力調節器および温度調節器の選択のポイントについて紹介する。そして、合成における雰囲気制御について簡単に述べる。なお、温度測定については、2-1 温度測定と熱測定（石井研担当）[1]に詳しく述べられているので併せて参照されたい。

4.1 温度測定

高温の温度測定には、熱電対や放射温度計が用いられるが、熱電対を用いるのが簡便で一般的である。R タイプ(Pt-PtRh13%)、B タイプ (PtRh6%-PtRh30%)、K タイプ (アルメルクロメル) の熱電対がよく用いられる。Pt-PtRh の熱電対では、Pt がマイナス、Rh を含んでいる方がプラスとなる。少し捻ってみてより柔らかいほうが Pt である。柔らかい方が Pt でマイナスと覚えておくとよい。R タイプなどの貴金属を用いた熱電対は高価であるため、温度調整器またはゼロ接点まで届くような長い熱電対を使用することは不経済である。そこで、通常は電気炉の外のすぐのところ、補償導線につなぐとよい（ただし、室温付近しか使えない）。補償導線には、室温付近で、使用する熱電対と同じ熱起電力をもつ金属が使用されており、各熱電対に対応している。補償導線を購入の際には使用する熱電対のタイプを指定する。

4.2 温度制御

温度制御は、通常、サイリスタ式電力調節器と PID 制御に基づく温度調節器を用いて行っている。プログラム式温度調節器を用いることにより、合成条件に応じて所望の温度プロファイルを設定できる。これらを購入し、電気炉、熱電対および電源と配線すればよい。電力調節器、温度調節器が一体となったユニットも販売されている。電力調節器および温度調節器と電気炉との配線を図 2-12-2 に示す。漏電による感電を防ぐため、電気炉の金属製の外筒を接地（電源のアースへ配線）する。また、電流計、電圧計を配線し、電流と電圧をモニターする。熱電対の起電力を温度調節器で測定し、温度に変換する。測定温度と設定温度の差とその時間変化に基づいた制御信号が温度調節器から電力調節器に送られ、電気炉に供給する電力を制御し、温度制御を行っている。温度調節器には、内部基準接点（抵抗温度計により測温している）が附属されているので、高温の合成の場合には零接点を用いなくてもよい。もちろん、零接点の使用にも対応している。また、たいていの温度調節器には PID のオートチューニング機能が付与されており、あらかじめオートチューニングを行い、PID 定数を格納しておく。測温用熱電対とは別に制御用の熱電対を用意し、電気炉の炉体に差し込んで用いる場合もあるが、測温用熱電対と温度制御用の熱電対を兼ねて使用することも多い。PID 制御については、成書[2]を参照いただくとして、以下では、市販のサイリスタおよび温度調節器を購入する時の選択のポイントについて述べる。

(a) サイリスタ式電力調節器の選択

- 1) 制御入力 温度調節器からの制御信号に合わせる必要がある。我々の研究室では、温度調節器からの制御信号が、電流信号 4-20mA DC 仕様であることが多いため、電流入力 4-20mA DC を選択している。

- 2) 電源電圧 電源を考慮して、100 V か 200 V かを選択する。消費電力が大きい場合は、100V にすると大電流が必要になるので、200 V を選択したほうがよい。200 V の場合は感電にくれぐれも注意する。100 V なら大丈夫ということはないが。
- 3) 電流容量 消費電力と電源電圧を考慮して選択する。
- 4) 制御方式 ニクロム線のように、抵抗の温度変化が小さい発熱体については、定電圧または定電流制御で大丈夫だが、SiC やカーボンのように温度変化が大きい発熱体については、定電力制御方式を選択する。
- 5) 出力調整機能 オプションでサイリスタ式電力調節器に可変抵抗を繋ぐことにより、最大出力を調節することができる。
- 6) その他 速断ヒューズ、ヒーター断線警報等のオプションを必要に応じて選択する。

(b) 温度調節器の選択

- 1) 入力 高温の実験では、通常は熱電対を選択する。上位機種の場合は、ほとんどの熱電対に対応しているが、安価なタイプでは、一種類の熱電対だけを選択することになっている場合が多く、使用する熱電対をあらかじめ決めて購入する必要がある。
- 2) 調節出力 サイリスタ式電力調節器の制御入力と合わせる必要がある。通常は、電流出力 4 - 20 mA DC を選択している。
- 3) その他 オプションで、RS-232C を用いた通信機能を付与できる。外部からの制御が必要な場合は、これを追加する。

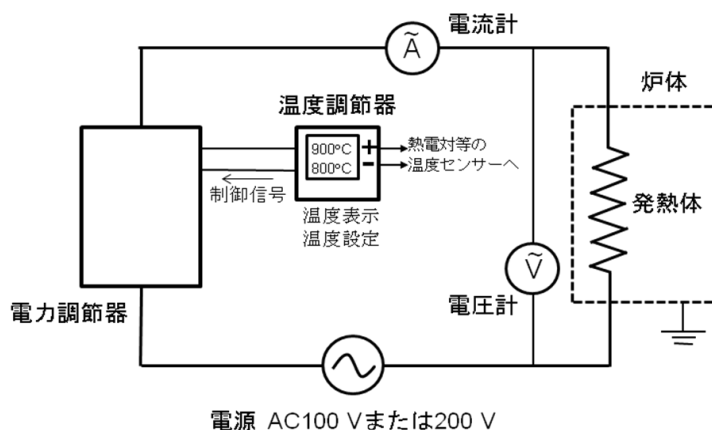


図2 電気炉(発熱体)と温度制御系との配線

4.3 雰囲気制御

試料の酸化状態を変化させるため、空气中だけでなく、酸化および還元雰囲気での焼成を行うことがある。この場合、必要なガスをガスボンベからガス流量計を経て、電気炉に送り、ガス気流下での反応を行う。ガス流量は、通常、50 - 200 mm/min 程度である。 10^{-5} atm ~ 1 atm の酸素分圧が必要な場合には、 O_2-N_2 また O_2-Ar 混合ガスを用いる。さらに低酸素分圧が必要な場合、 H_2-CO_2 、 $CO-CO_2$ 、または H_2-H_2O 混合ガスを用い、化学平衡を利用してこれらの混合比を変化させることにより酸素分圧を制御する[3]。ガスの混合は、マスフローコントロー

ラー/メータやガラス製のガス混合器を使用しておこなう。

参考文献

- [1] 仲山英之、石井菊次郎、「ものづくりガイドブック」2-1, 温度測定
- [2] 美浦隆 (分担)、日本化学会編 実験化学講座第5版 (丸善)「5 化学実験のための基礎技術」1.2節 温度制御 p.96-124.
- [3] 小菅皓二著、「不定比化合物の化学」、培風館

部品等の製造会社の連絡先およびホームページ

セラミックス製品

株式会社ニッカトー 東京支社

〒112-0012 東京都文京区大塚 5-7-12 NK ビル新大塚

TEL. (03)5978-3500

FAX. (03)5978-3504

<http://www.nikkato.co.jp/>

断熱材関係

イソライト工業株式会社 東京支店

〒101-0041

東京都千代田区神田須田町二丁目 8 番地 プライム神田ビル

TEL. 03-3255-7321

FAX. 03-3255-7322

<http://www.isolite.co.jp/>

ニチアス株式会社

工業製品 / 東日本第二営業部

(無機断熱材関連)

TEL. 03-3438-9723

<http://www.nichias.co.jp>

プログラム温度調節計、サイリスタ式電力調整器

株式会社シマデン 東京営業所

〒179-0081 東京都練馬区北町 2-30-10

TEL. 03-3931-3481

FAX. 03-3931-3480

<http://www.shimaden.co.jp/top.html>

株式会社チノー 東京支店 東京営業所

〒173-8632 東京都板橋区熊野町 32-8

TEL. (03)3956-2281

FAX. (03)3956-2477

<http://www.chino.co.jp/index.html>

株式会社 東京理工舎

〒338-0823 埼玉県さいたま市桜区栄和 1-4-30

TEL. 048-856-3851

FAX. 048-856-3861

<http://www.tokyorikosha.co.jp/index.html>

理化工業株式会社

〒146-8515 東京都大田区久が原 5-16-6

TEL. 03-3751-8111

FAX. 03-3754-3316

<http://www.rkcinst.co.jp/indexj.htm>

流量計、マスフローコントローラー/メーター

コフロック株式会社 東京オフィス

〒103-0011 東京都中央区日本橋大伝馬町 12-7 上村工業ビル 3F

TEL. 03-3664-0200(代)

Fax. 03-3664-0210

<http://www.kofloc.co.jp/>