

合成フォルステライトの試作

Studies on the Synthetic Forsterite Ceramics

富田 好文* 藤島 毅*
Yoshifumi Tomita Tsuyoshi Fujishima

要 旨

本報は小形受信管の一部に封着用磁器として使用されている、フォルステライトに関するもので、天然鉱物原料によらずに、酸化物原料より合成的に磁器を製造し、調合組成と磁器の諸性質との関連を追究したものである。磁器中のフォルステライト結晶相と粒界ガラス相との量比に着目して検討した結果、磁器の性質は、ガラス相の量およびその内容により大幅変化することがわかり、合成的に磁器を製造する場合の指針を得ることができた。

1. 緒 言

フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) の製造方法は、大別して次の二つに分けることができる。

(1) 天然鉱物原料を用いる方法

タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、マグネシア (MgO) を主原料とし、焼成を容易にし封着性を改善するため、長石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、炭酸バリウム (BaCO_3) などを加える。現在の多くの磁器メーカーはこの方法によっている。上記のほかに、蛇紋岩 ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を加熱分解する方法も知られている。

(2) 合 成 法

酸化物原料 (SiO_2 , MgO) から合成し、必要に応じ K_2CO_3 , BaCO_3 , Al_2O_3 などを添加する**

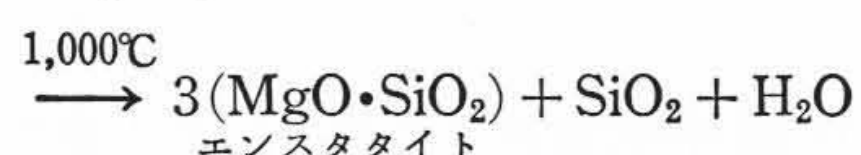
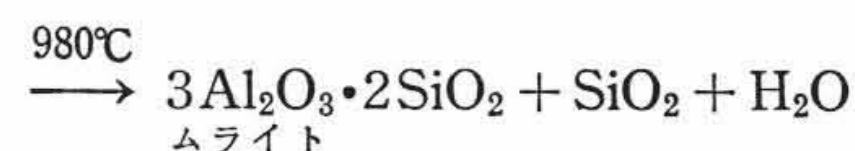
(1) は MgO と SiO_2 とがすでに結合した原料を用いるので、反応が容易に行なわれる利点があるが、天然産の鉱物原料の品質変動には十分の注意が必要である。(2) は MgO と SiO_2 とを化学量論的に加えて反応させるので、焼成には注意がいるが、原料変動に対してはあまり懸念を必要としない。

最近の電子部品用セラミックスの動向は、望みどおりの性質をもつ耐火性結晶を、人為的に制御し得る組成のガラス質で結合させる方向に進んでいる。¹⁾ このような動向から、本研究では(2)の合成法をとりあげ、酸化物原料の調合組成と、フォルステライト磁器の性質との関連を、とくに結晶粒界のガラス相に着目して追究した。

2. フォルステライト化反応

フォルステライトは1947年 Am. Lava 社により紹介され、その後電子管外囲磁器としては、G. E の Navias 氏²⁾ らにより研究されており、また国内でも石井氏らの研究³⁾ が著名である。

フォルステライト化反応などのように、多成分が存在する場合の反応の内容はいまだ確定的ではないが、天然タルク、カオリンなどを用いて、たとえば $1,400^\circ\text{C}$ 程度の加熱を行なった場合、まず次のような反応の起こることが知られている。

(1) タルク: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) マグネシア: $\text{MgO} \longrightarrow \text{MgO}$ (変化なし)(3) カオリン: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 長石: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \xrightarrow{1,150^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + (\text{liq.})$

ルサイト

(5) BaCO_3 : $\text{BaCO}_3 \xrightarrow{1,400^\circ\text{C}} \text{BaO} + \text{CO}_2$

結局、(1), (2) から

(6) $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \longrightarrow 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

フォルステライト

によりフォルステライトが生成するものとされている。実際には、これらの反応が生起進行するとき、図1に示すように、 $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 21.3 : 61.4 : 18.3$ の E_1 相当の共融液相 (m. p $1,345^\circ\text{C}$) が発生する。このほかにも比較的低温の分解溶解点があるが、 E_1 が最低になる。また、(4) の長石の分解生成物の一部がすでに液相であり、さらに長石またはルサイトに SiO_2 が加わると、 $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 9.5 : 10.9 : 79.6$ の点 E_2 相当の共融液相 (m. p 985°C) の存在をはじめとし、数多くの低温での液相生成が考えられる。このような液相がどのような相互関連の下に発生するか定量的データはないが、少なくともフォルステライト化の反応は純然たる固相反応ではなく、これら固液混合相中での進行を考える必要があるものと思われる。反応の終了後、温度を下げると、液相はフォルステライトの結晶粒

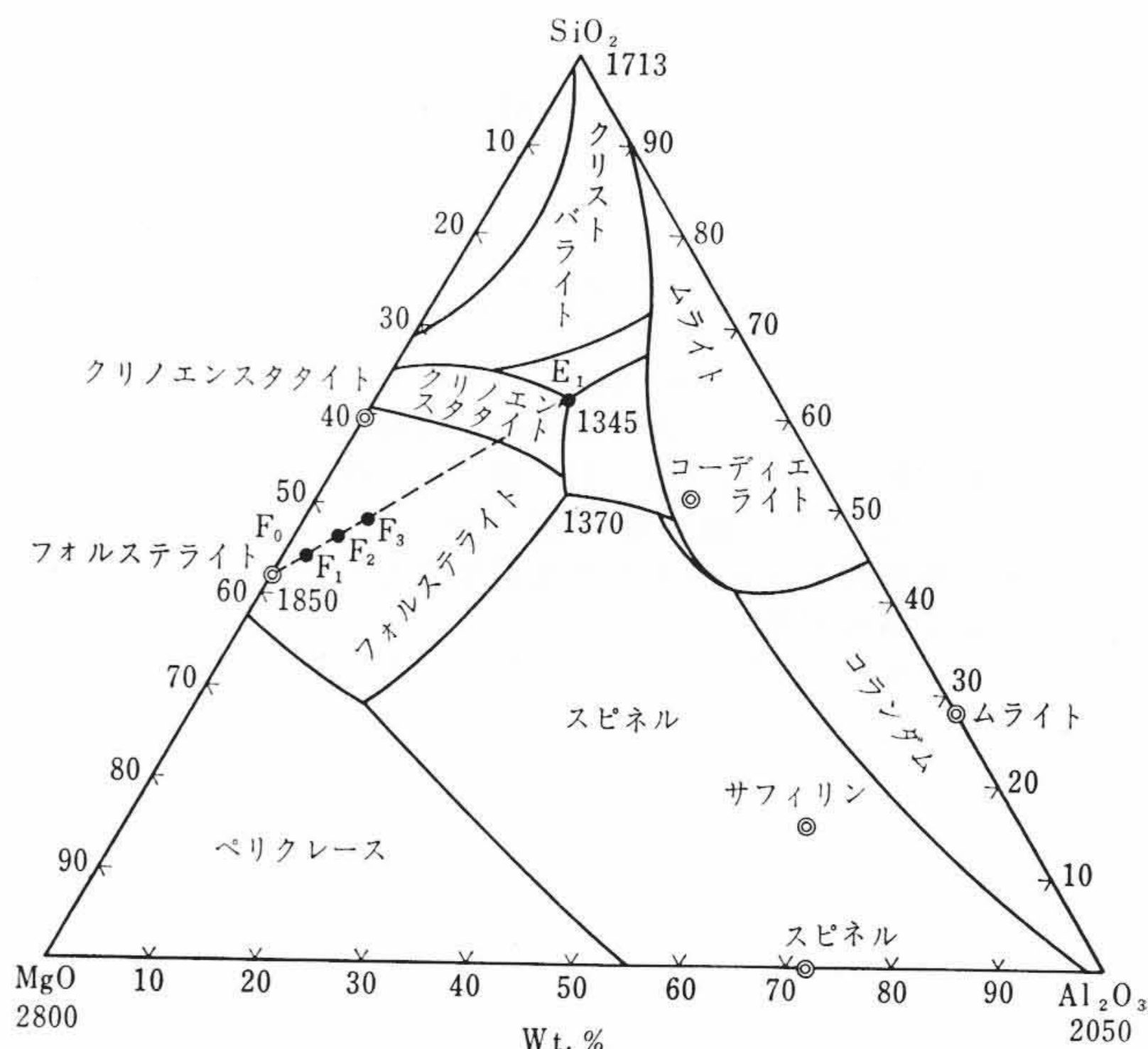


図1 三成分系 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 平衡状態図

* 日立製作所茂原工場

** タルクのような天然鉱物原料を用いず、 $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ による合成を試みた例はあるが、その場合でも、カオリンのような粘土鉱物、または長石類を結合剤、鉱化剤として加えている。本研究のように、全成分を酸化物として量論的に添加し、その効果を検討した例はない。

表 1 組 成 表

ガラス* 相量(%)	ガ ラ ス 相 内 容	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	** K ₂ O	** BaO	試料 #
0	—	42.69	57.31	—	—	—	①
10	E ₁ =10	44.50	53.68	1.82	—	—	②
		43.38	52.33	1.78	—	2.51	⑧
	E ₂ =0	42.32	51.04	1.73	—	4.91	⑭
		45.11	52.99	1.59	0.31	—	⑤
	E ₁ =6.6	43.67	51.29	1.54	0.30	3.20	⑪
		42.32	49.71	1.49	0.29	6.19	⑬
20	E ₁ =20	46.34	47.92	3.74	—	—	③
		43.93	47.31	3.55	—	5.21	⑨
	E ₂ =0	41.75	44.96	3.37	—	9.92	⑮
		47.58	48.57	3.22	0.63	—	⑥
	E ₁ =13.3	44.48	45.39	3.01	0.59	6.53	⑫
		41.75	42.61	2.82	0.55	12.27	⑯
30	E ₁ =30	48.07	46.45	5.48	—	—	④
		44.46	42.97	5.07	—	7.50	⑩
	E ₂ =10	41.35	39.97	4.71	—	13.97	⑰
		49.90	44.33	4.83	0.94	—	⑦
	E ₁ =20	45.13	40.10	4.37	0.85	9.55	⑬
		41.19	36.60	3.99	0.78	17.44	⑱

* E₁, E₂ などはいわゆる matrix 相となるもので、本報ではガラス相と呼称する。また、結果として調合 % により生成されるものでもない。

** 実際の調合では、炭酸塩の形で混合する。

表 2 (a) ケイ砂の化学分析値

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. Loss
95.6	0.96	0.17	1.55	0.30	0.91

表 2 (b) 海水マグネシア化学分析値

MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	酸不溶分	Ig. Loss
98.5	0.32	0.16	0.03	0.22	0.10	0.33

表 2 (c) その他の原料の分光分析結果

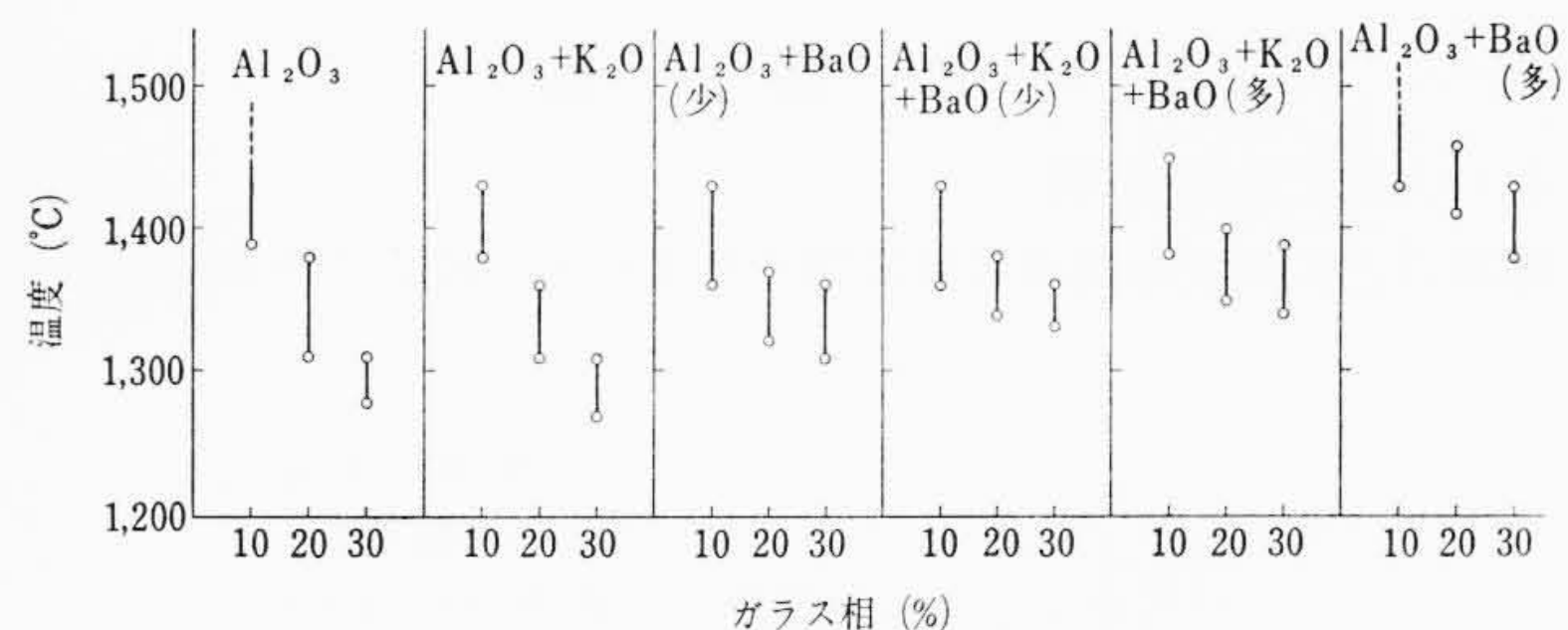
原料	Si	Mg	Al	Cu	Na	K	Ba	Sr	Ca
Al ₂ O ₃	tr »	tr »	+++++	+	/	/	/	/	/
K ₂ CO ₃	/	/	/	/	tr »	+++++	/	/	tr »
BaCO ₃	/	tr »	/	/	/	/	+++++	++	tr »

界に、微細異物結晶、または非晶質として析出し、こん然となつていわゆる matrix 相となる。このように考えると、タルク、マグネシヤ、BaCO₃ 以外の成分はいずれも液相提供による鉱化剤として働いていると思われる。したがって、E₁ を作るには Al₂O₃ の、E₂ には K₂O の添加が必要で、フォルステライト化の反応は MgO + SiO₂ → 2MgO·SiO₂ でもよいことになる。しかも、MgO + SiO₂ の場合、MgO·SiO₂ (metasilicate) よりむしろ 2MgO·SiO₂ (Orthosilicate) のほうが構造的にできやすいことが Jander 氏⁴⁾により X 線的に証明されている。よって、すでに述べた理由もあり、純合成的なフォルステライト磁器の製造を検討することとした。

3. 調合組成および試料

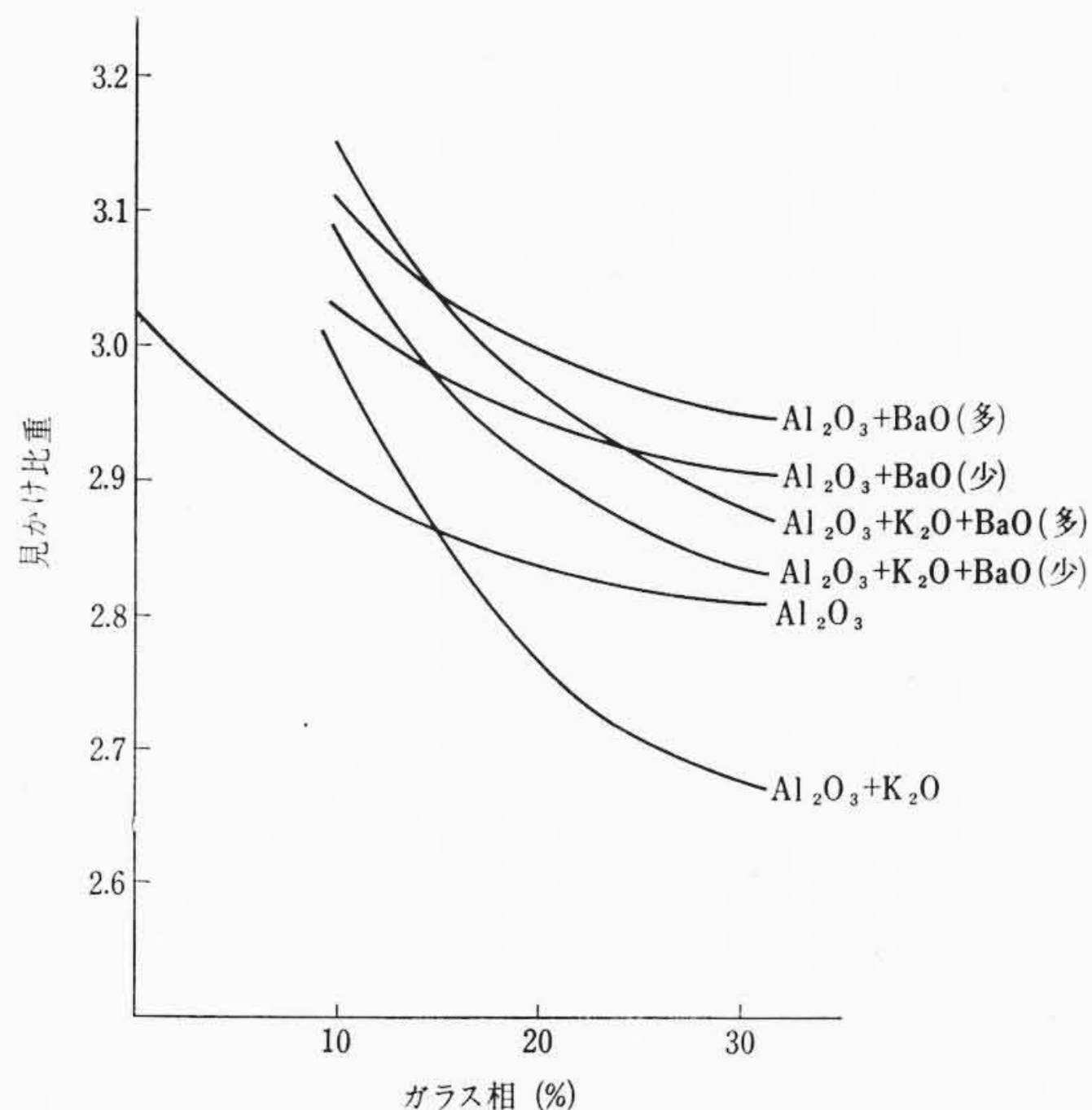
3.1 調 合 組 成

多成分の調合組成を効果的に検討するため、上述の E₁, E₂ などの共融相の量を純フォルステライトに対して変えることを試み、まず全量に対し E₁ が 10, 20, 30% になるようにした。図 1 の F₀ が純フォルステライト、F₀E₁ 上の点 F₁, F₂, F₃ が 10, 20, 30% 点になる。



(焼成時間: 1 時間)

図 2 焼成可能温度範囲



(測定は 10 個の平均、焼成: 1,400°C×3h, 融着を起こしたものは研摩後測定)

図 3 見 か け 比 重

さらに融点の低い E₂ については、K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系なので図 1 ではフォルステライトとの量比はきめられないが、今回は E₁ の 1/3 を E₂ で置換した場合*につき検討することにした。また、杉浦氏⁵⁾の研究によると、BaO は SiO₂ と結合して安定な BaO·2SiO₂ になりやすいことが確認されている。したがって BaO の添加量は、2MgO·SiO₂ 生成時の過剰の SiO₂ に対し BaO·2SiO₂ になるよう加えることにした**。このようにして BaO の量をきめると、従来の組成に比べ若干過剰になるので、その値の半分、および添加しない場合もあわせ検討することにした。

以上の SiO₂, MgO, Al₂O₃, K₂O, BaO の組成決定の方針から全組成を計算すると、表 1 の 19 組成が得られる。

3.2 使 用 原 料

SiO₂ は一号ケイ砂の 250 mesh 篩分品 (60 μ 以下)、MgO は海水マグネシヤ (約 3 μ)、Al₂O₃, K₂CO₃, BaCO₃ は少量の添加物であるので試薬級を用いた。表 2 は原料の分析結果を示したものである。

3.3 試 験 片

焼成試験片は調合原料に PVA (Polyvinyl Alcohol) と CMC (Carboxy-methyl Cellulose) の水溶液を加えて顆粒操作、直径 10 mm、厚さ約 1 mm の円板に成形プレスしたものとし、焼成には MgO の焼結板を敷石とし、シリコン電炉を用いた。

* 一般のフォルステライト磁器を、フォルステライト、E₁, E₂ などに分解して見直してみると、E₁ の約 1/3 を E₂ で置換した組成に近いので、本実験でもそのような割合にきめた。とくに理論的根拠はない。

** 実際には、 $\frac{\text{SiO}_2}{\text{MgO}} = \frac{1.00+x}{2.00}$ の x (過剰 SiO₂ モル数) に対し BaO を計算すればよい。

4. 実 験 結 果

4.1 焼成温度範囲

組成ごとに適正な焼成温度範囲を知るため、10°C ごとに温度を変

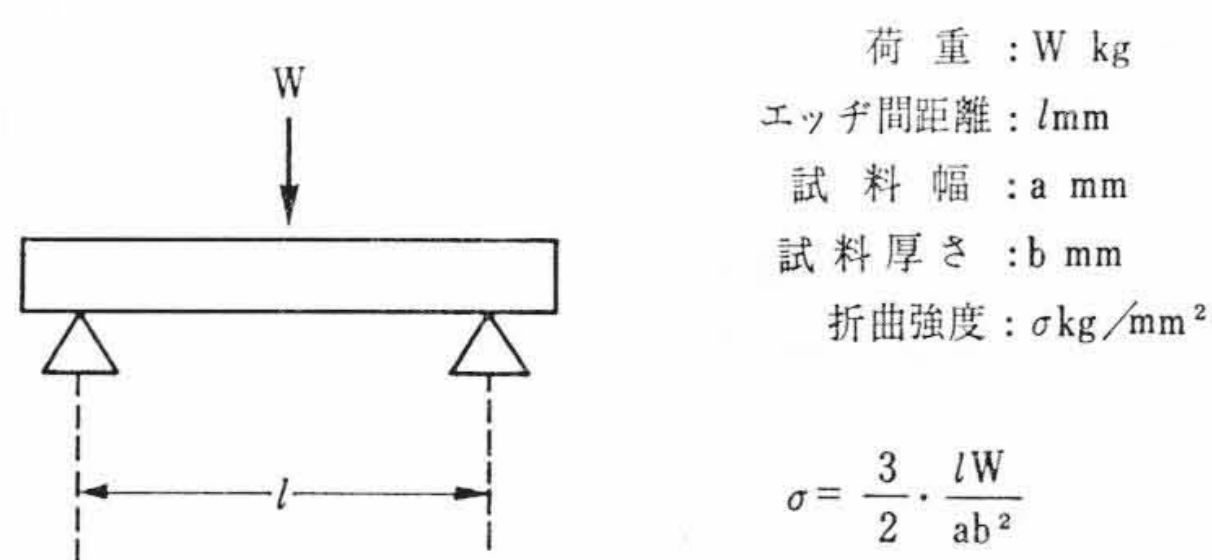
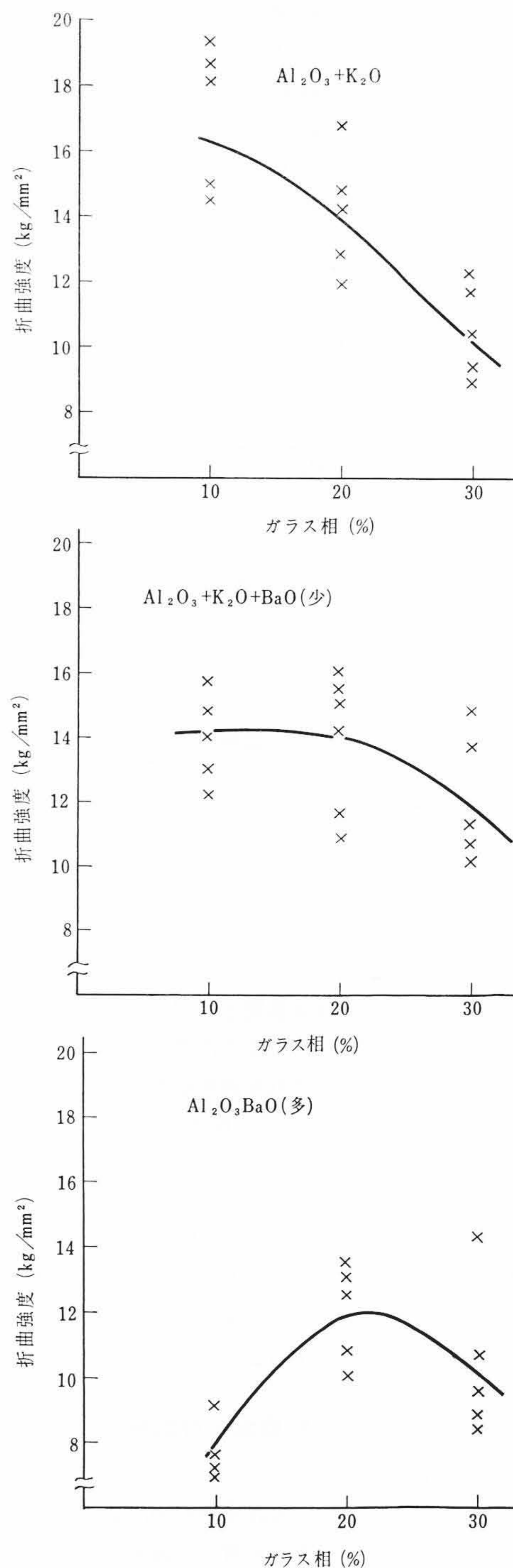
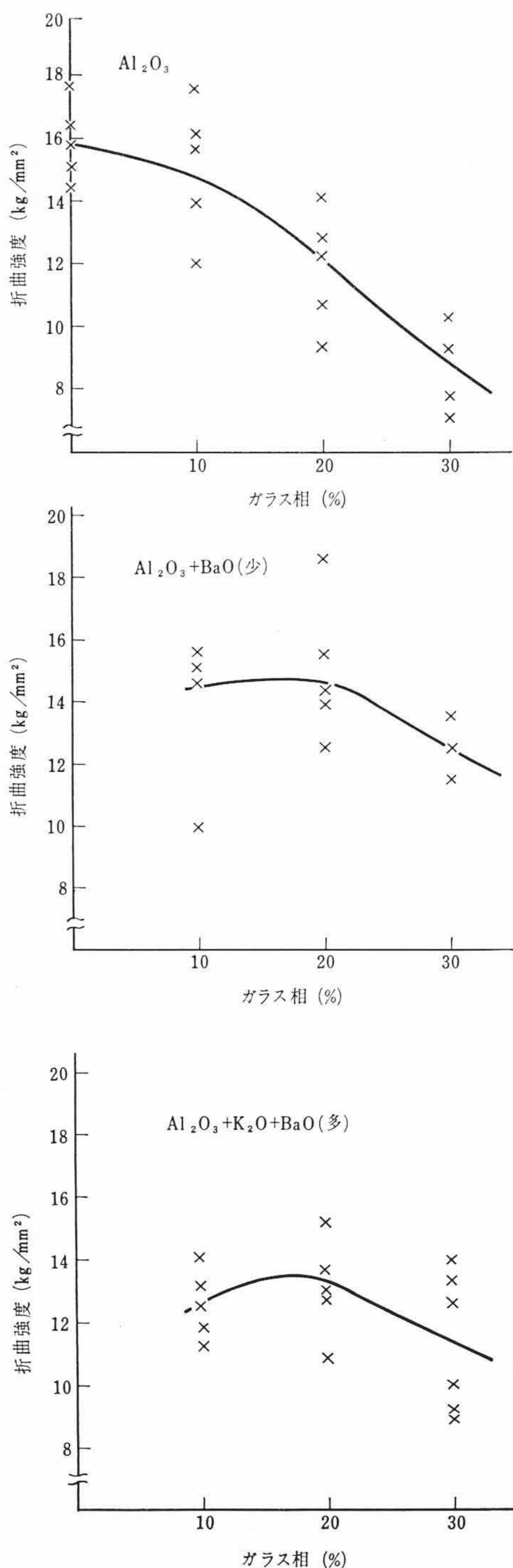


図 4 折 曲 強 度 の 測 定 法



(焼成 : 1,400°C×3h)

図 5 折 曲 強 度

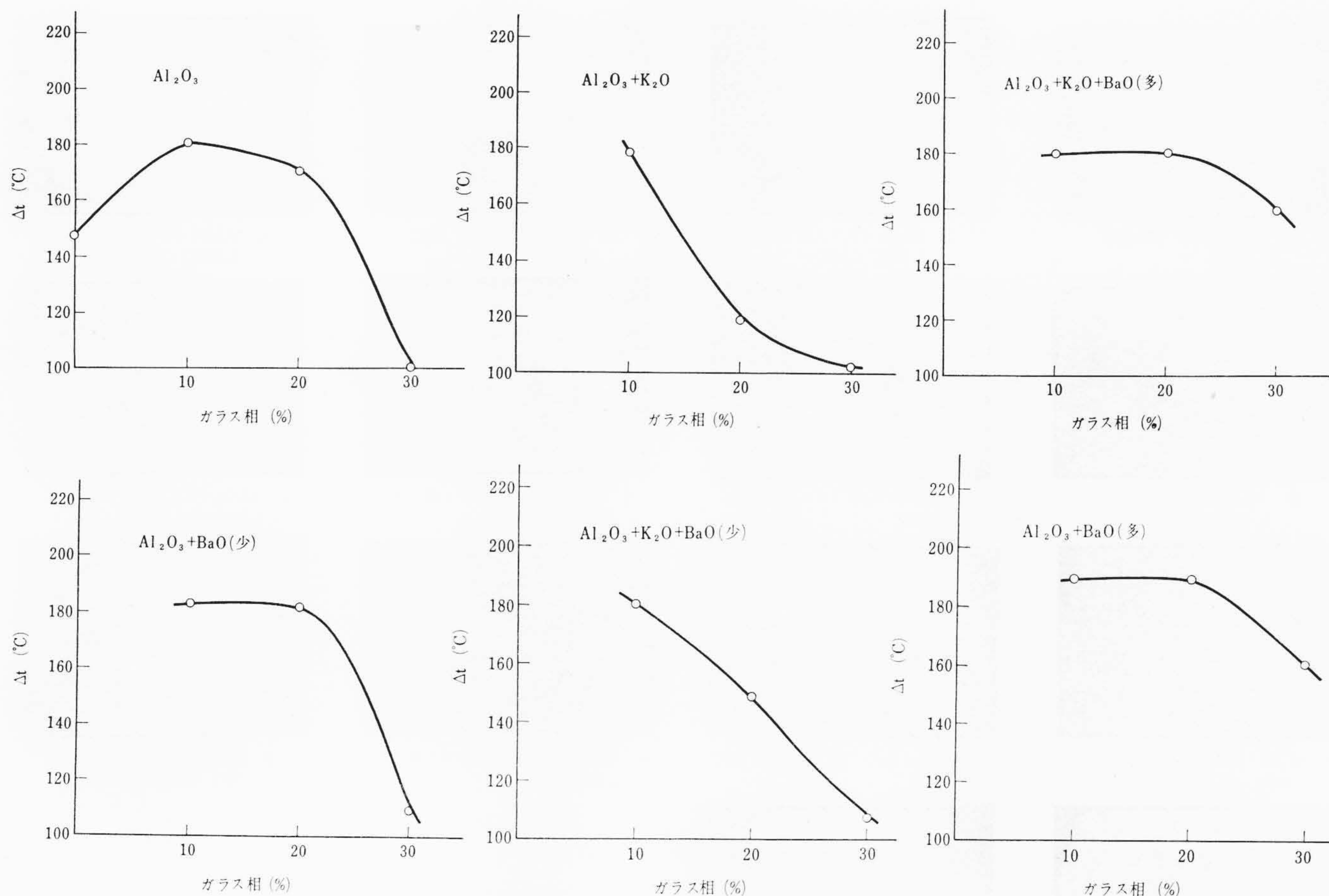
えて焼成し、敷石の MgO 焼結板に融着する直前の温度を上限温度、焼成品に浸透探傷液をつけ、液のしみ込みの生じなくなる温度を下限温度とした。結果は図 2 に示すとおり、一般にガラス相の増加により焼成温度は低下し、BaO が増すと高くなる傾向がある。

4.2 見 かけ 比 重

焼成品の見かけ比重はセラミック化の進行程度を目安になる。測定結果を図 3 に示す。ガラス相の増加により比重値は低下し、とくに K₂O の場合に著しい。同一ガラス相%で BaO が増すと、比重値は増大する。上記ガラス相の増加は溶融点を下げるので、過焼成による比重値の減少と見られる。

4.3 折 曲 強 度

角棒に成形して折曲強度を求めた。図 4 に測定法、図 5 に測定結果を示す。一般にガラス相の増加により強度は低下の傾向を示す



(試料は10個とし50%クラックする温度を求めた。)

図6 耐熱衝撃性

が、BaOを添加すると単調な減少がなくなり、(10%) ≤ (20%)の傾向があらわれる。

4.4 耐熱衝撃性

電子管用セラミックスは、管球の製造工程上比較的急激な加熱冷却を受けることが多いので、耐熱衝撃性を調べた。すなわち、一定温度に保った試料を0°Cの冷水中に落下し、発生したクラックを浸透探傷液にて検査し、クラックの発生する温度を求めた。図6に示すように、ガラス相のないものおよび過量のものは耐熱衝撃性が低い。とくに K_2O を添加したものはガラス相増加による低下が著しい。BaOは低下を軽減する傾向を示す。

4.5 顕微鏡による組織観察

顕微鏡によりセラミック素地の結晶組織およびporeの分布を調べた。組織は表面を鏡仕上げをした後、0.1%HF液にて粒界ガラス相をエッチング除去して観察した。組織はセラミックスの各種特性の基礎になるもので、観察結果について若干詳しく説明する。

- (1) いずれの組成でも焼成温度が高いほど、結晶の成長が見られる。焼成温度が1,400°C以上でないと十分成長した結晶とはなりにくい。(図7, ②~③, ④~⑤)
- (2) Al_2O_3 のみを増していくと、焼成温度範囲が低温に移るため、たとえ上限温度でも結晶成長は貧弱である。しかし、たとえば1,400°Cまで加熱した場合はいずれの試料でも結晶はかなり成長しており、しかも Al_2O_3 の多いほどガラス相の占める面積が大きくなり、いわゆるmatrix contactになる。(②~④, ①~③~⑤)
- (3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ の増加でも(2)と同様の傾向になるが、さらにガラス相の占める面積が増加している。(⑥~⑦~⑧)
- (4) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ の増加では、ガラス相の面積は(2), (3)の

ように増加せず結晶の成長もあまり見られない。(⑨~⑩~⑪)

- (5) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$ では、今までと経過が異なり結晶成長の抑制が見られる。添加量の少ないほうが結晶が大きい。組織全体としては、いわゆるcrystal contactで、 Al_2O_3 , K_2O のときとは大きな相違といえる。

以上の観察の中でとくに注意を要する点は、第一に、セラミックの焼成温度範囲と結晶の成長には直接的な関係が認められない点である。

たとえば、試料#7 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$, ガラス相30%)のごときはすでに1,330°Cで融着が起こっているが、結晶の成長はきわめて不十分であり、1,400°Cになって初めて十分な成長が認められてくる。少なくとも1,380~1,400°C程度の温度が焼成温度範囲にはいるような組成を選ばないと、十分発達したフォルステライト素地が得られず、製品としては不安定なものになりやすい。第二は、結晶の配列状態であり、これはすでに述べたように結晶が直接contactしているcrystal contact形と、結晶がmatrix相に囲まれたmatrix contact形とがある。matrix contactではガラス相の強度がセラミックスの機械的強度などをきめてしまうので、セラミックスとしてはcrystal contactを選ぶべきである。

なお、poreの分布では、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ の場合若干poreが多い以外相互に顕著な差は認められなかった。

4.6 還元ふん囲気中の加熱減量と表面状態

一般に電子管用セラミックスは、金属との封着、ブレージングなどの工程上、還元性ふん囲気(水素気流)中で高温に加熱されることが多いが、フォルステライトは乾燥水素中で加熱した場合、表面が黒化し重量減少を示す。図8は、乾燥水素を2l/min流しながら

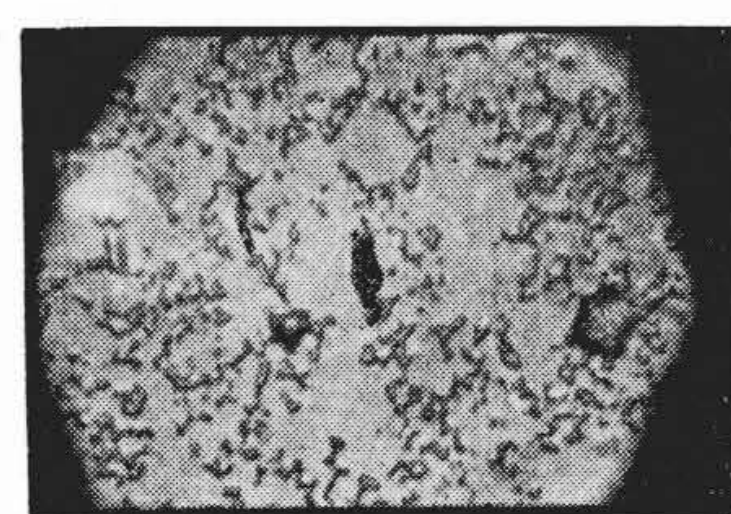
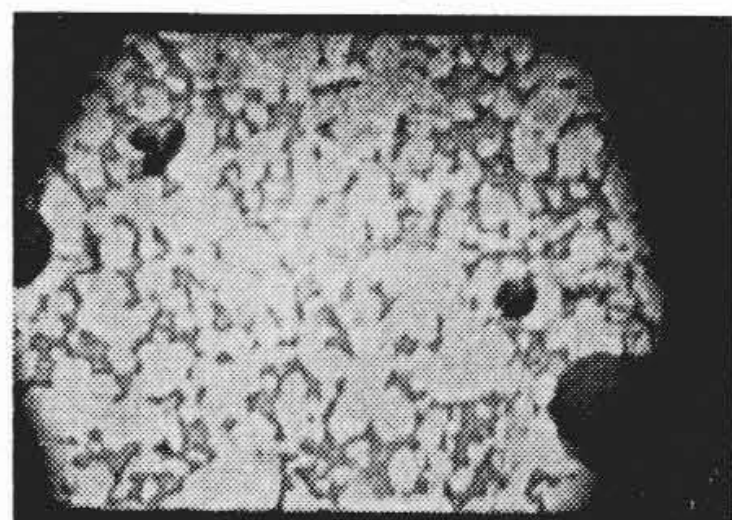
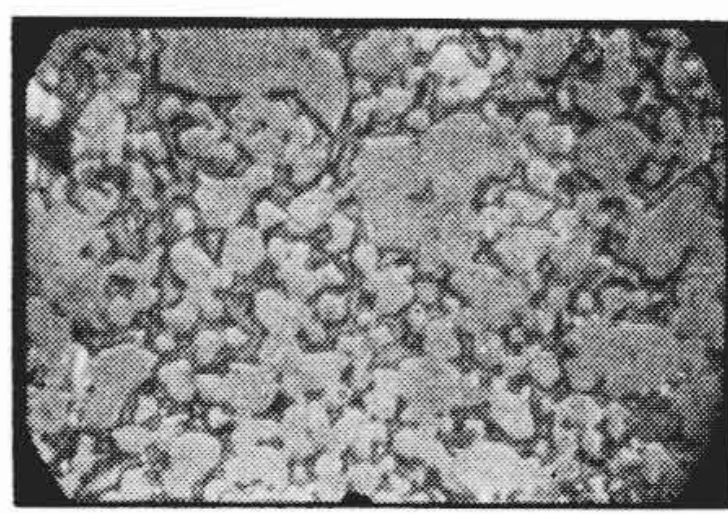
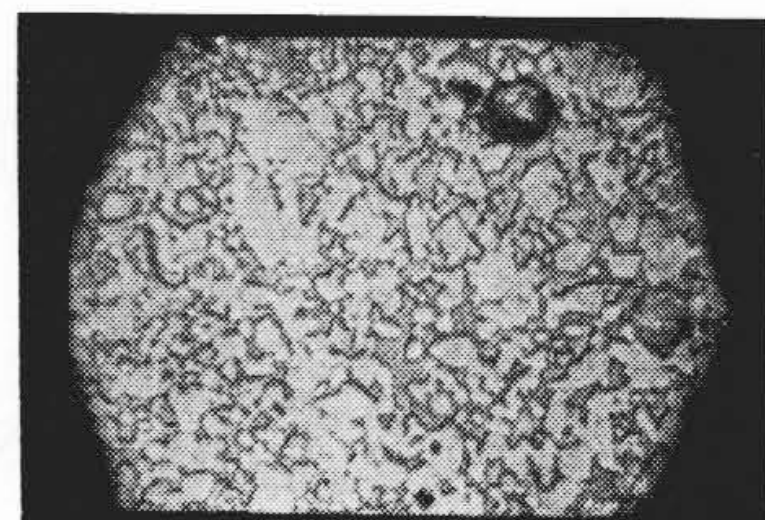
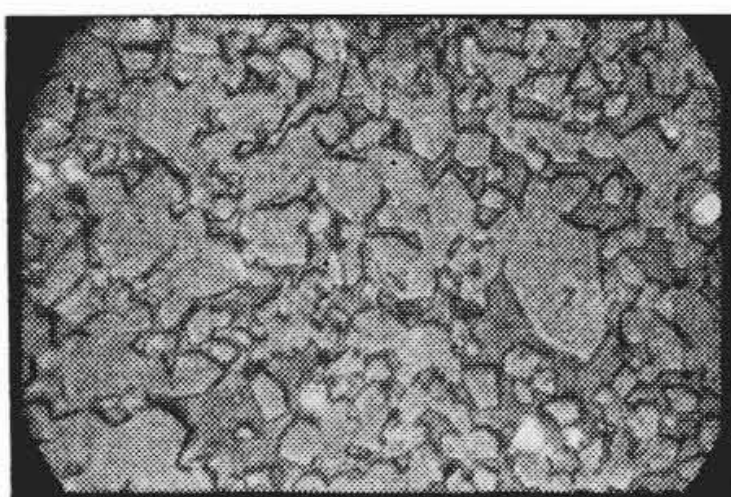
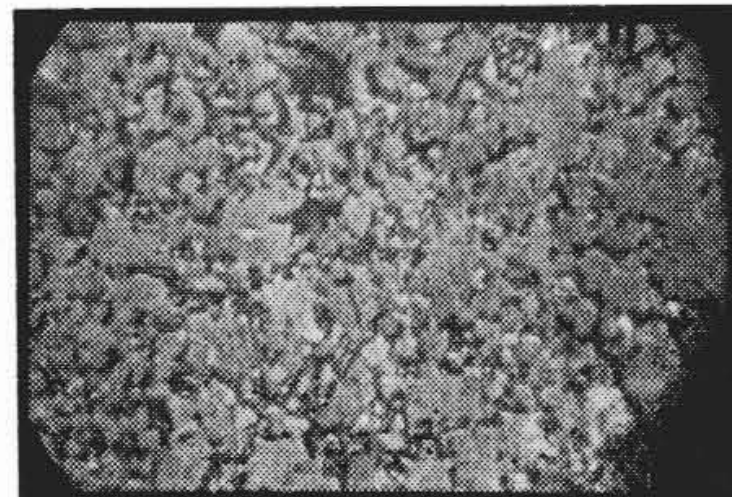
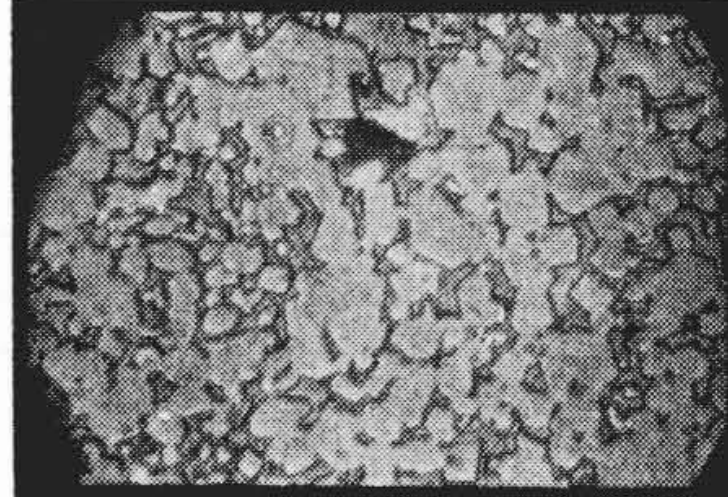
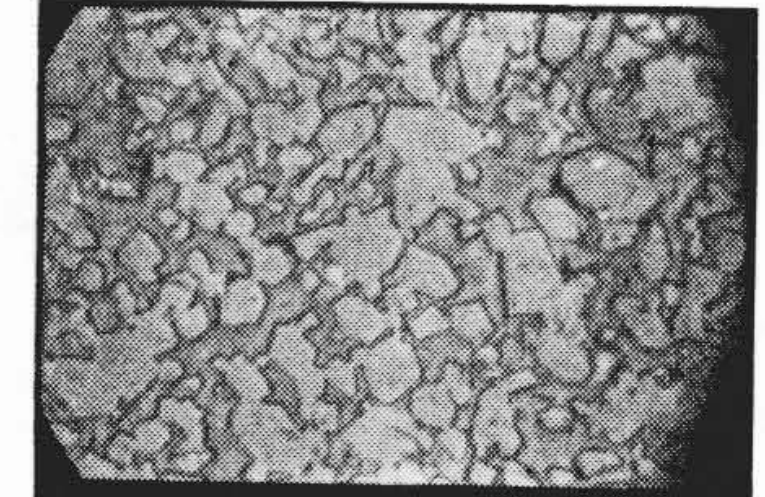
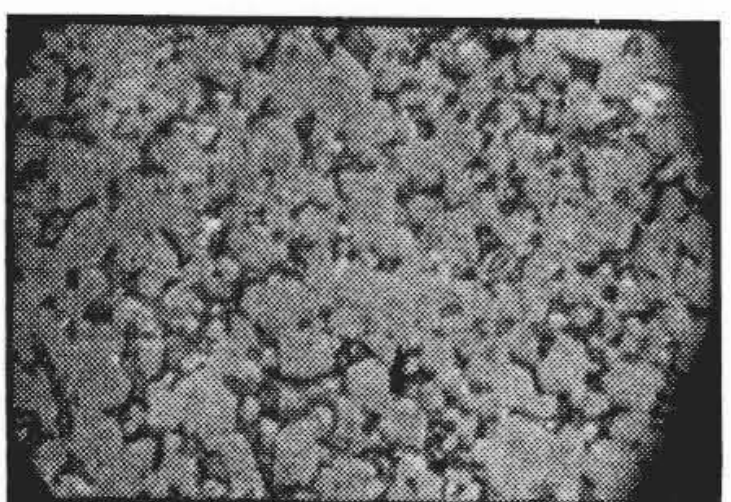
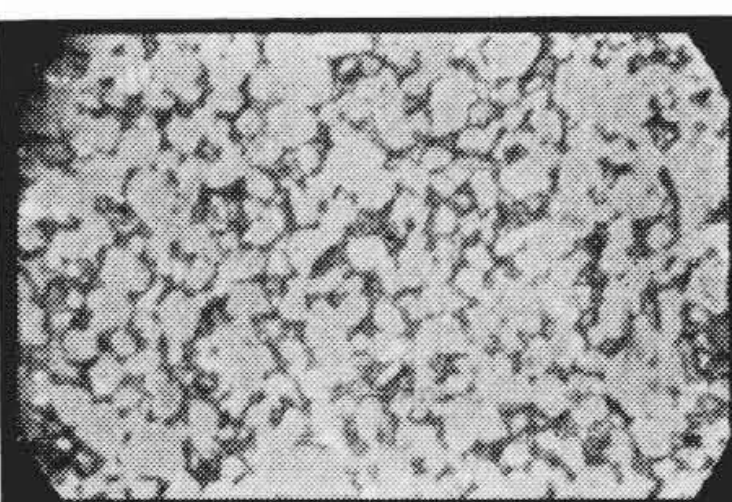
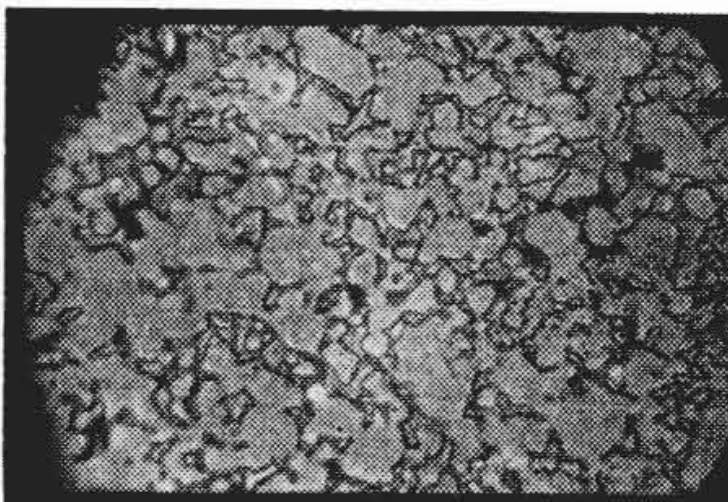
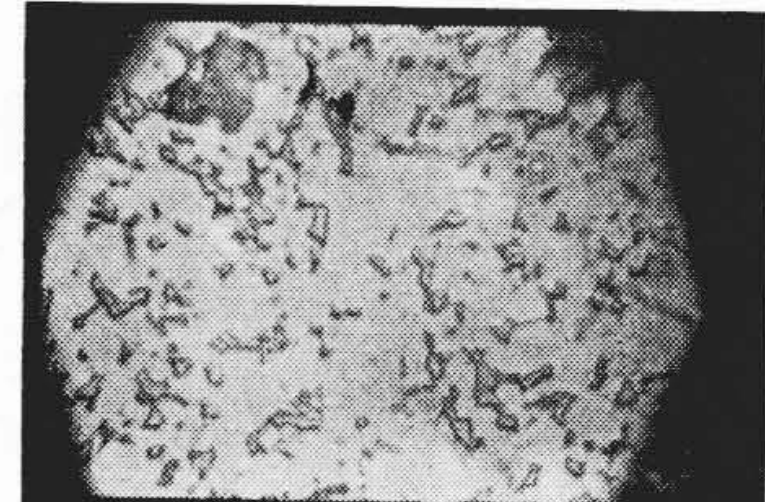
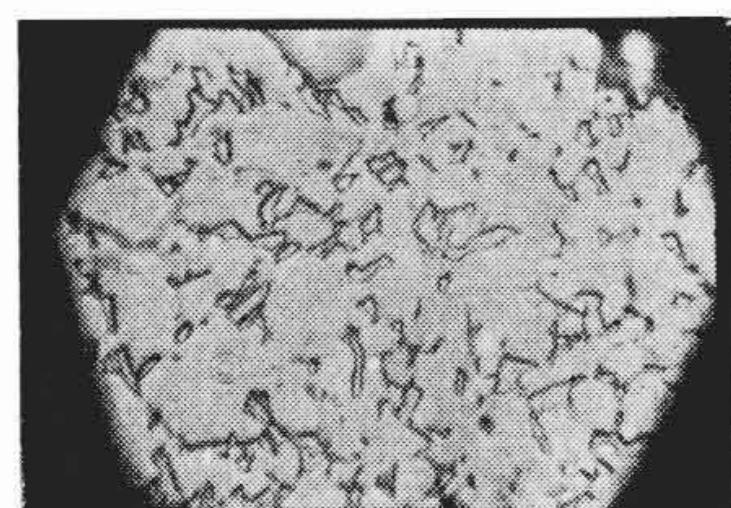
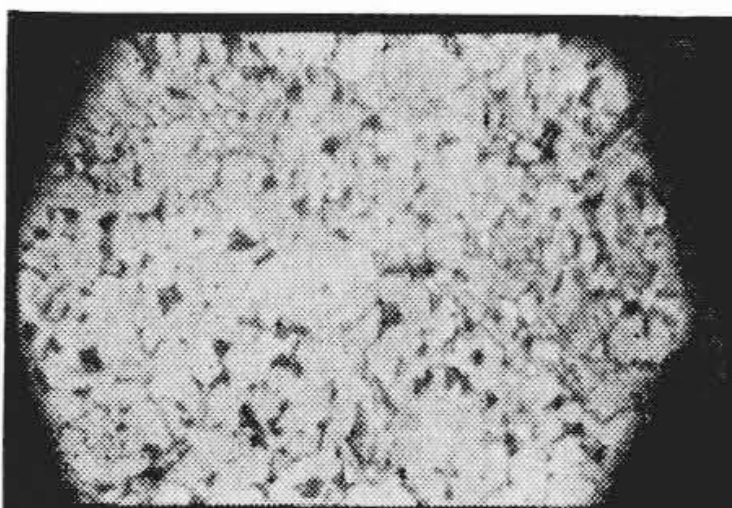
① Al_2O_3 (ガラス相 10%)
1,400°C② Al_2O_3 (ガラス相 20%)
1,380°C (上限)③ Al_2O_3 (ガラス相 20%)
1,400°C④ Al_2O_3 (ガラス相 30%)
1,320°C (上限)⑤ Al_2O_3 (ガラス相 30%)
1,400°C⑥ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ (ガラス相 10%)
1,400°C⑦ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ (ガラス相 20%)
1,400°C⑧ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ (ガラス相 30%)
1,400°C⑨ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ (多) (ガラス相 10%)
1,400°C⑩ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ (多) (ガラス相 20%)
1,400°C⑪ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ (多) (ガラス相 30%)
1,400°C⑫ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$ (多)
(ガラス相 10%) 1,400°C⑬ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$ (多)
(ガラス相 20%) 1,400°C⑭ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$ (多)
(ガラス相 30%) 1,400°C(倍率: $\times 750$)

図 7 結 晶 組 織

ら 1,300°C, 30 分熱処理した場合の重量減少を示したものである。 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ の場合, ガラス相の増加により減量も大きくなるが, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$ の場合は減量が一般に小さく, また, ガラス相の増加によりほとんど変化がない。減量は成分の蒸発, 変化によるものと考えられるので, BaO を含む場合減量が小さいのは, BaO がガラス相内に安定した構造を作ることにより寄与するためと推定される。次に, 還元熱処理したセラミックの表面を顕微鏡で観察すると, いずれの組成のものも結晶粒による凹凸が明瞭にあらわれ, サーマルエッチングを受けることがわかる。ここで, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ が増すと, 図 9 に示すように粒子が相互に接触しないで存在している様子がはっきりしてくる。これは matrix contact 化の事実とよく一致する。これに対し, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$ のように, BaO が添加されたものは, 粒子の接触の様子があまり変わらない。これも先の組織写真の結果と一致する。また, 還元性雰囲気中での加熱減量は, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ の場合, ガラス相の増加により著しく増大し, BaO が添加されるとほとんど減量が見られなかったが, サーマルエッチングが起こるのはガラス相の蒸発によるものと考えれば, 図 7, 8 と図 9 との対応がつけられる。

4.7 エッチングテスト

検鏡試料作成の場合, 0.1% HF 液にて室温で粒界エッチングする。そのとき図 7 の写真の程度に粒界が明瞭にあらわれるまでに要する時間が試料により異なる。長い場合は 6~7 分を越え, 短い場合は 40 秒ですむ。図 10 は組成とエッチング時間との関係を示したもので, 一般にガラス相の増加により, エッチング所要時間も長

くなる。とくに, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ の場合増加の傾向は著しい。 BaO が多いと増加の傾向は小さい。結局, ガラス相の多いほど結晶露出までに時間を要するということが, K_2O , Al_2O_3 などは比較的ガラス化されやすいのに反し, BaO は SiO_2 と結合して, 微細な $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ などの結晶となって存在するため, 見かけのガラス相が少なく, エッチングが短時間で済むものと考えられる。以上のエッチングテストをさらに検討するため, 1% HF 中での各組成ごとの溶解減量を測定した。図 11 は浸漬 2 時間後の減量を % で示したものである。一般に K_2O があると溶解量が多くなり, 逆に BaO は溶解性を小さくする。ここで図 10 と図 11 とを比較すると, エッチング時間の長いもの (たとえば $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$) は溶解量が大きく, エッチング時間の短いもの (たとえば $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$) は溶解量が小さい。これは, 組成によりガラス相の溶解性が変わるためと考えるより, ガラス相の生成量が異なるためと考えるべきで, 図 7 の写真からも裏づけられる。

4.8 フォルステライト化の X 線回折による検討

組成によるフォルステライト生成の難易を確認するため, X 線回折により生成濃度を定量した。すなわち, 試料を粉末にし, 一定重量比の内部標準試料を混合し, 両者の回折強度比を求める方法をとった。

標準試料は, 目的とするフォルステライト, MgO , SiO_2 , Al_2O_3 などとピークの重ならない NaCl とし, 使用したピークは NaCl では最大回折強度を与える 100 (31.7°), フォルステライトでは SiO_2 との重複を避けて, 131 (35.7°) とした。強度比と生成フォルステライト濃度との関係は, あらかじめ検量線として求めておく必要があるので,

まず MgO と SiO_2 とをフォルステライトの生成比に混合した試料を、 $1,450^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、粉碎後(300 mesh 以上), dil ($\text{HCl} + \text{HF}$) で洗浄しアルカリ分を除き、再び $1,450^\circ\text{C}$ で3時間の焼成を行ない粉碎したものを純フォルステライトとみなした。希釈剤としてやはりピークの重ならない BaCO_3 を加えて、全量に対し 10% 重量比の NaCl を加えて十分混合後、X線により強度比 (I_f/I_n) を求め、混合した純フォルステライト%との対応をとると検量線図(図12)が得られる。次に目的とする試料を $800, 1,000, 1,200, 1,400^\circ\text{C}$ で焼成し、先と同様にして強度比を求め生成フォルステライト濃度を定量すると図13のようになる。

(1) $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 のみを添加した場合は、低温 ($800 \sim 1,000^\circ\text{C}$) ではほとんどフォルステライト化が起こっていない。 $1,000^\circ\text{C}$ を越えてから急激にフォルステライト化の反応が起こっている。 Al_2O_3 量の多いほど生成割合が大きいのは、やはり共融相の生成が促進的に働

くためと思われる。

(2) $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$

K_2O を加えたための特長は、低温でもフォルステライト化が明瞭に起こっていることで、これは K_2O による共融相がさらに低温で生成しやすいためと考えられる。天然鉱物原料としての長石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) が融点低下剤として加えられる事実と一致する。

(3) $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$

BaO 添加の特長は、フォルステライト生成の様子が(1), (2)と異なり、ほぼ直線的で、特定の温度で反応が急激に起こるタイプとは、明らかに異なっている。

(4) $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$

低温領域でフォルステライト化の見られるのは K_2O の効果であり、また、直線的であるところは、 BaO の効果と思われる。

以上のほか、さらにX線回折の際の回折ピークを調べると、組成にかかわらず次のことがいえる。

- (i) Al_2O_3 は $1,000^\circ\text{C}$ まで検出された。
- (ii) MgO , SiO_2 は $1,200^\circ\text{C}$ まで検出された。
- (iii) $1,200^\circ\text{C}$ になると $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (スピネル) の生成が認められるが、 $1,400^\circ\text{C}$ になれば消失する。
- (iv) $1,200^\circ\text{C}$ になるとかなりの量の $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (エンスタタイト) の生成が見られるが、これも $1,400^\circ\text{C}$ で消失する。

反応の中間状態での各種物質の生成消滅は、さらに詳細な実験を必要とするが、 $1,400^\circ\text{C}$ 以上の高温ではほとんどフォルステライトになり、その他は無定形のガラス質となったり、あるいは微細結晶となり、X線の検出感度以下になっていると思われる。エンスタタイトは、フォルステライト生成の際しばしば認められるものであるが、 $1,200^\circ\text{C}$ という比較的高い温度で検出されたことから、最初に生成されたフォルステライトに SiO_2 が結合して二次的に生成されたものと思われる。これが高温で再び MgO を結合してフォルステライトになるものであろう。その際共融相が具体的にどのように影響するのか、さらに検討を必要とする問題である。

4.9 組成に関する検討

上述した測定観察結果を総合的に検討すると、

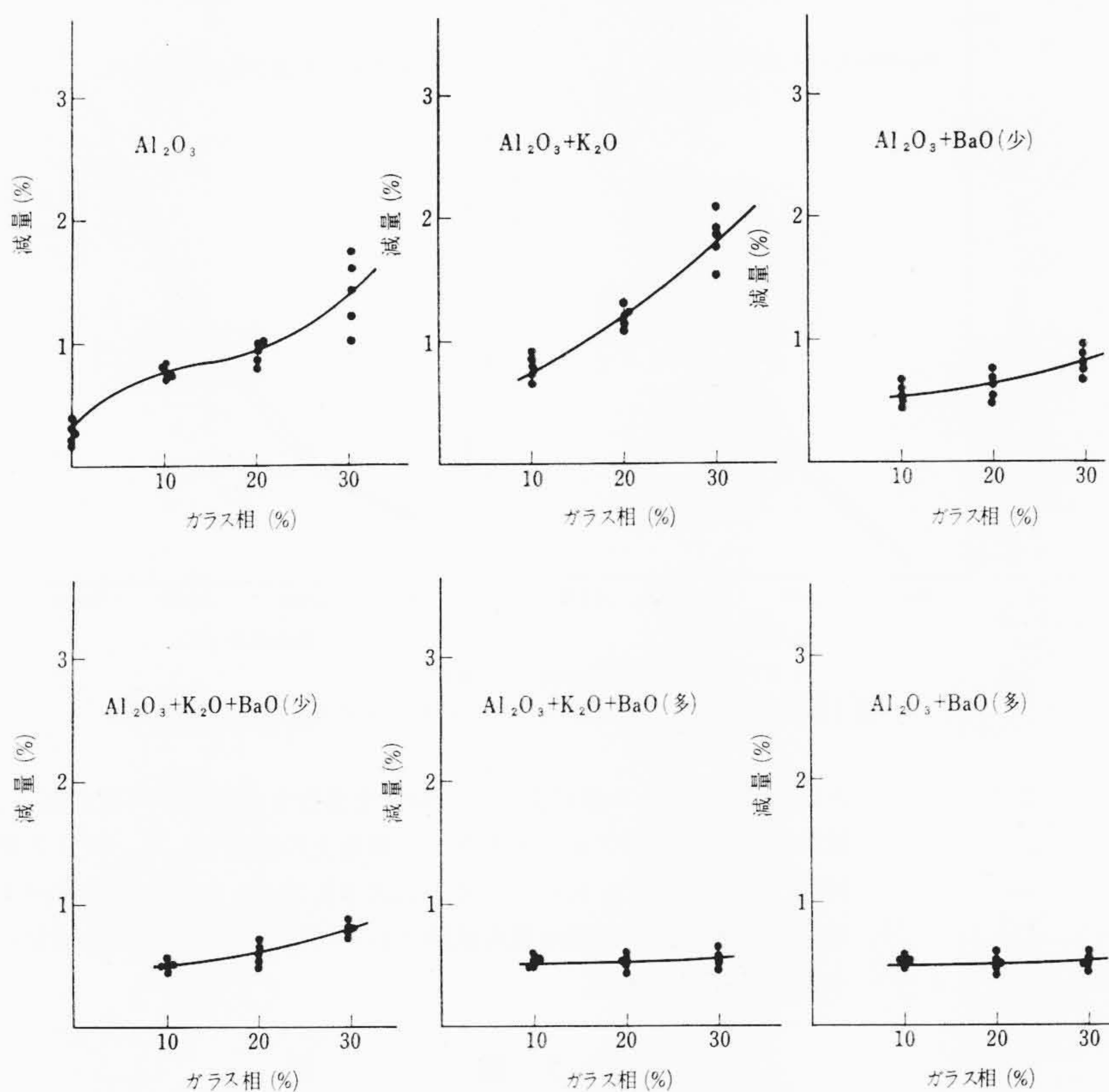
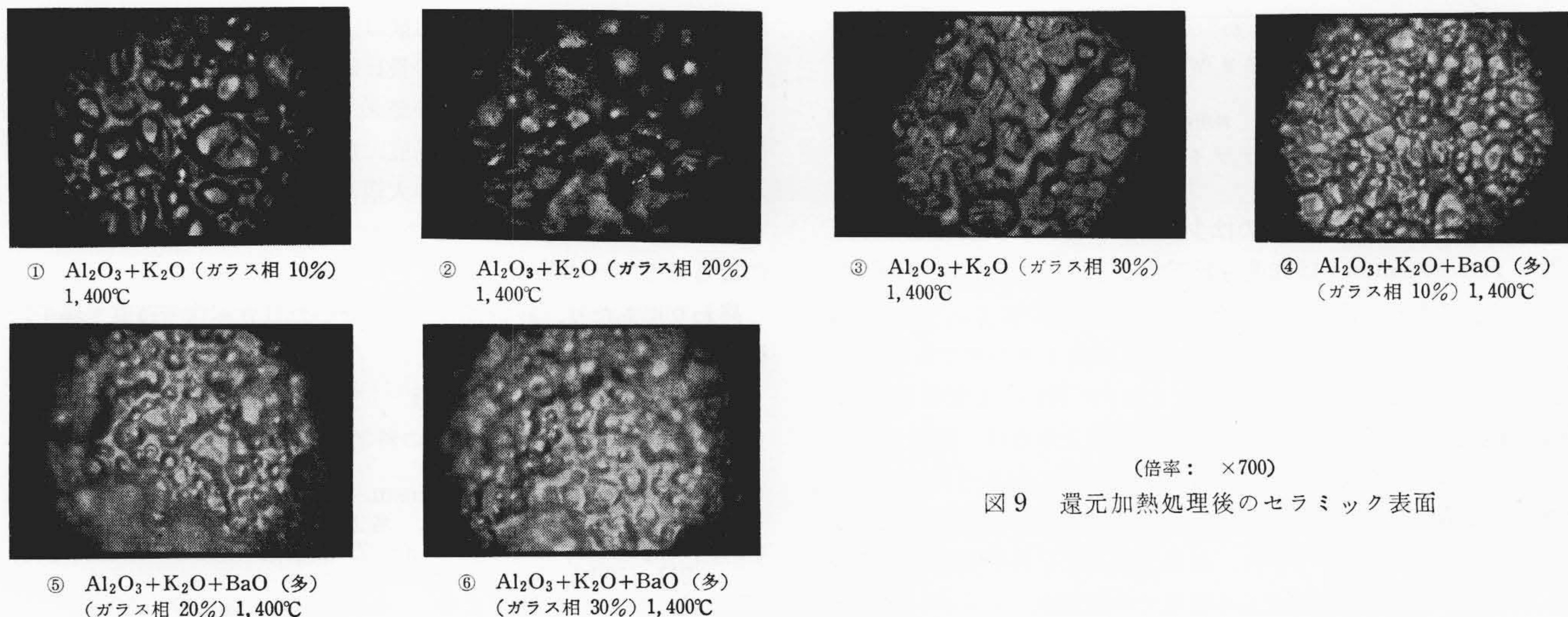


図8 還元性ふん囲気中での加熱減量



(倍率: $\times 700$)

図9 還元加熱処理後のセラミック表面

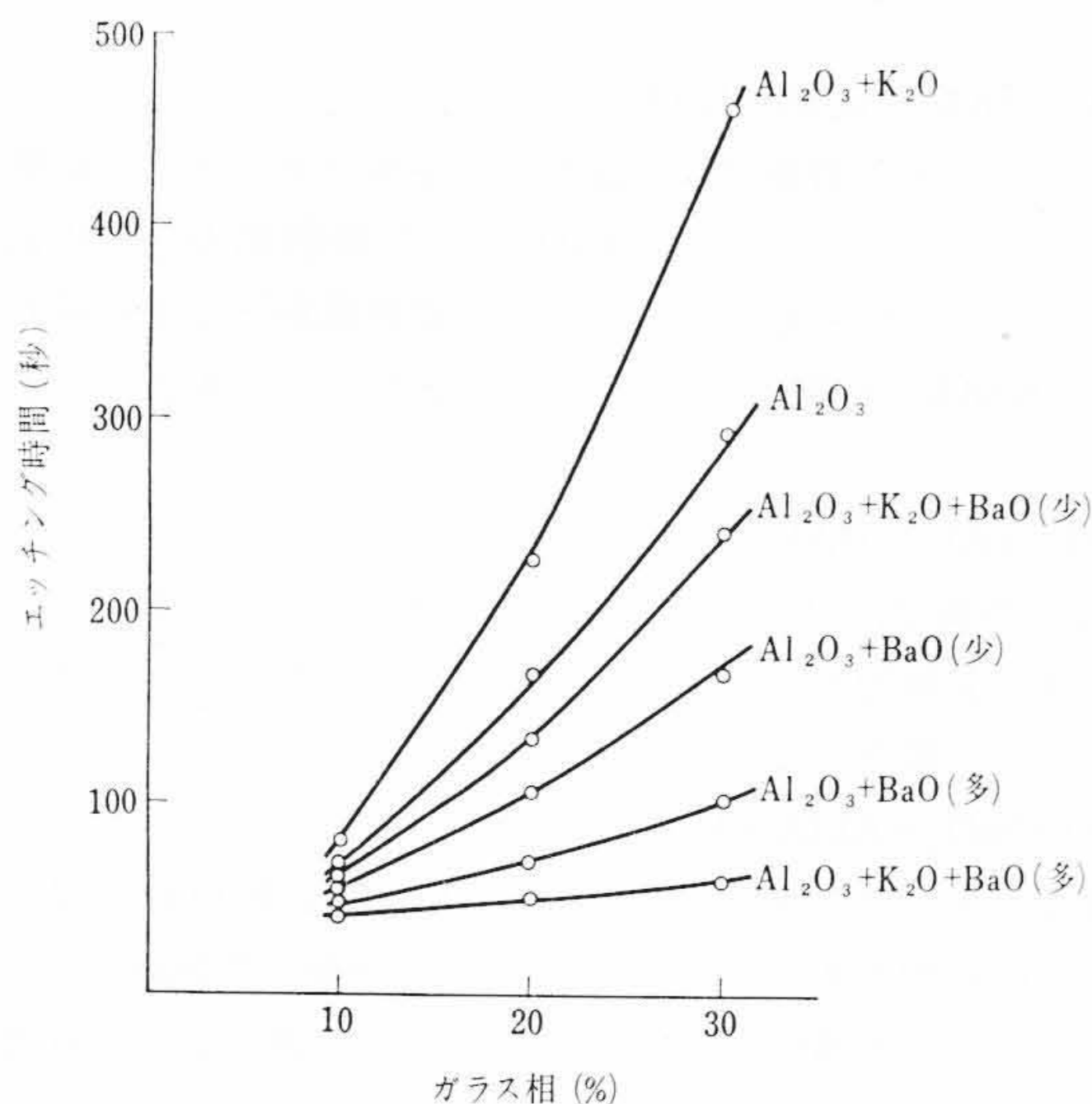


図 10 HF によるエッチング所要時間

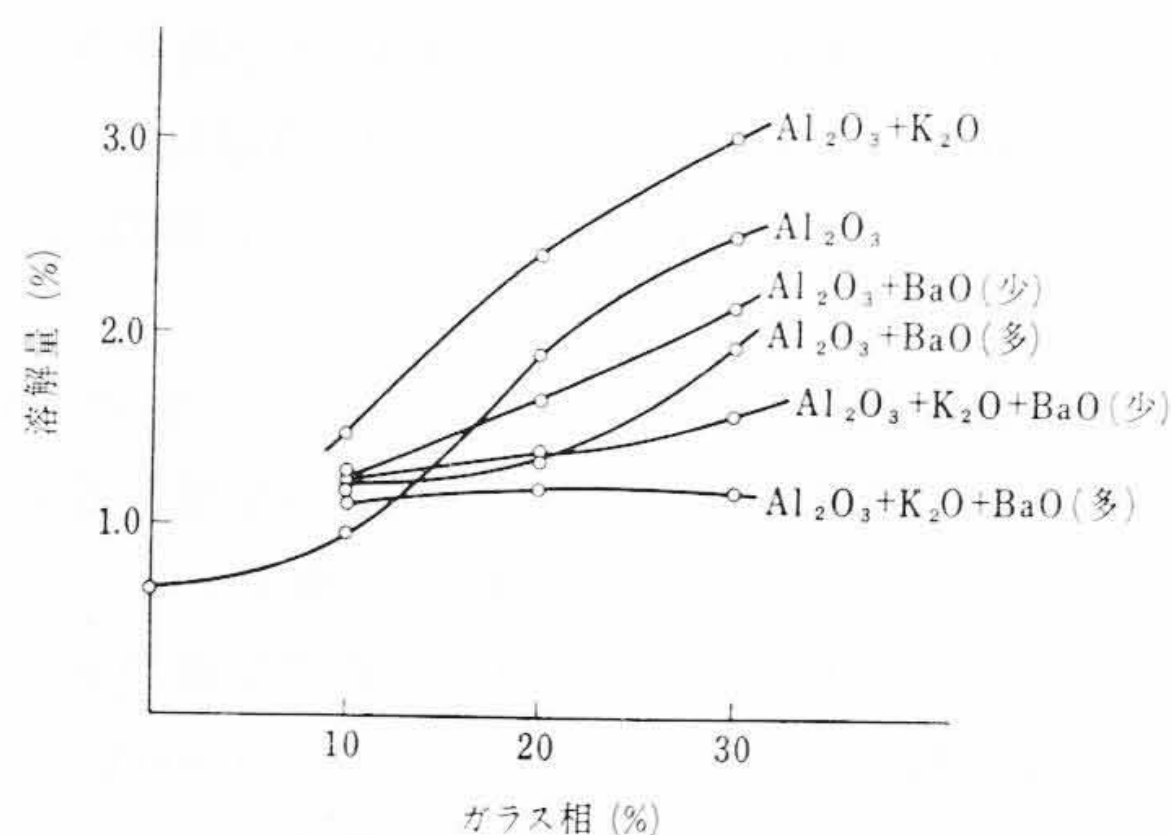
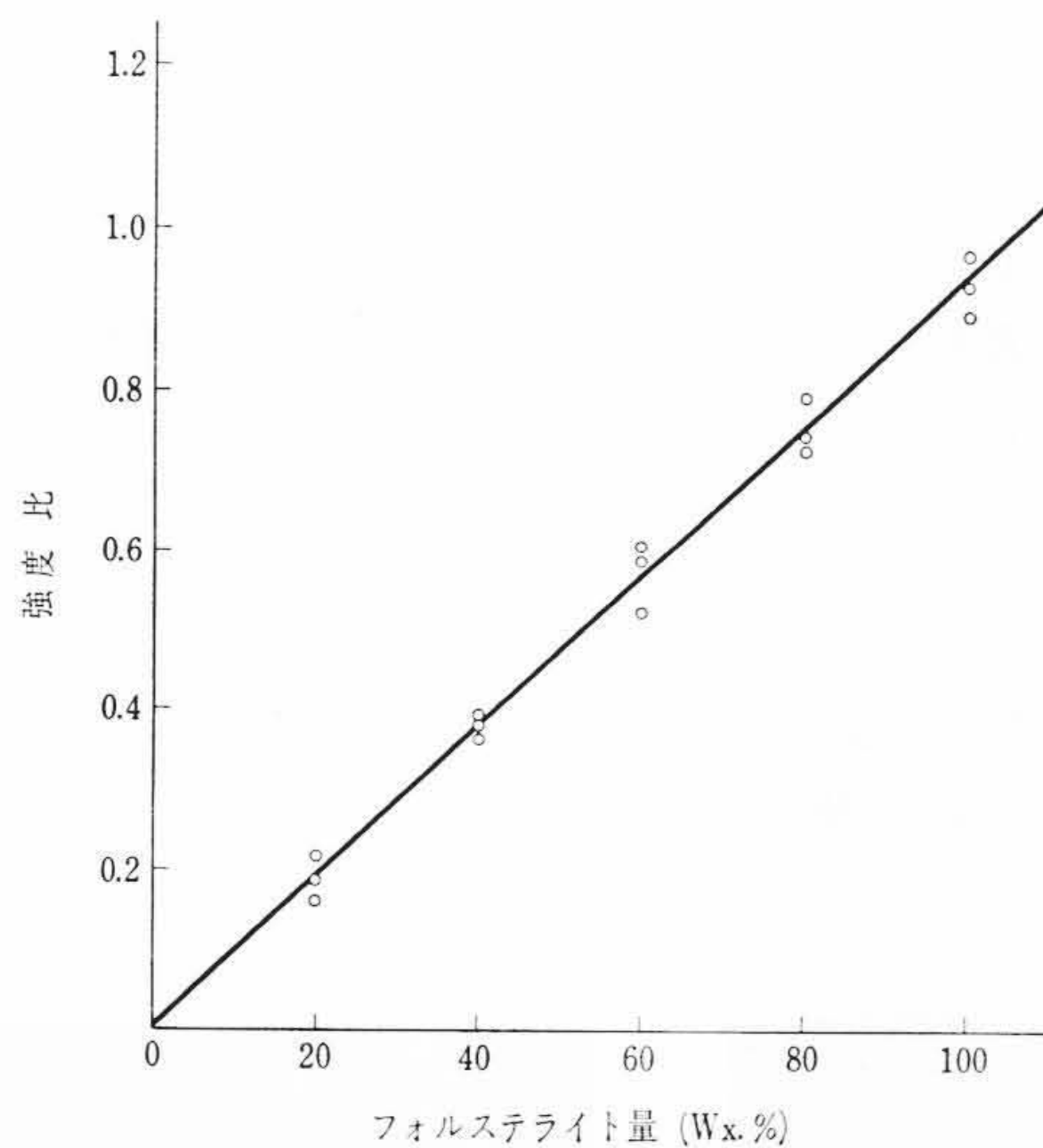


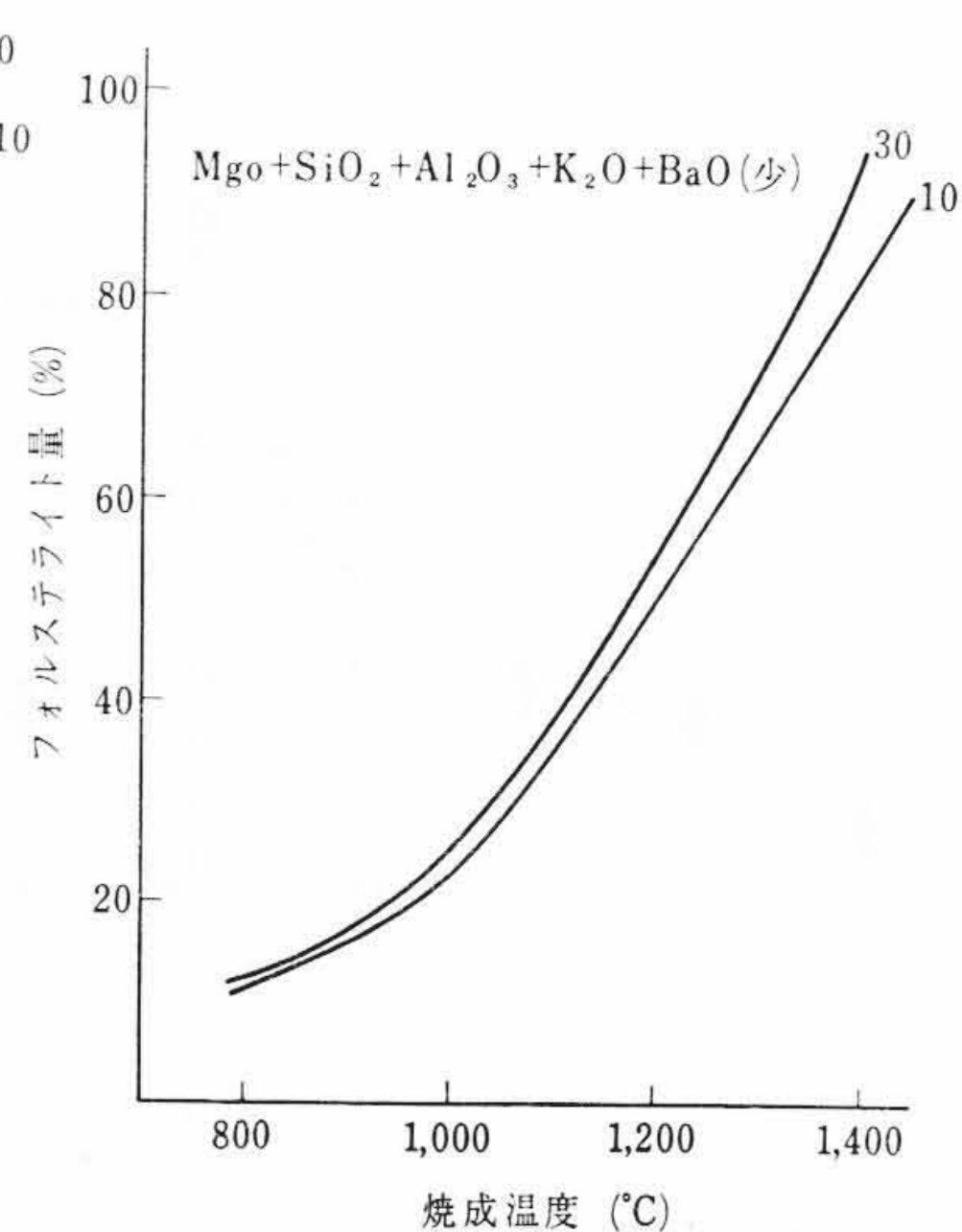
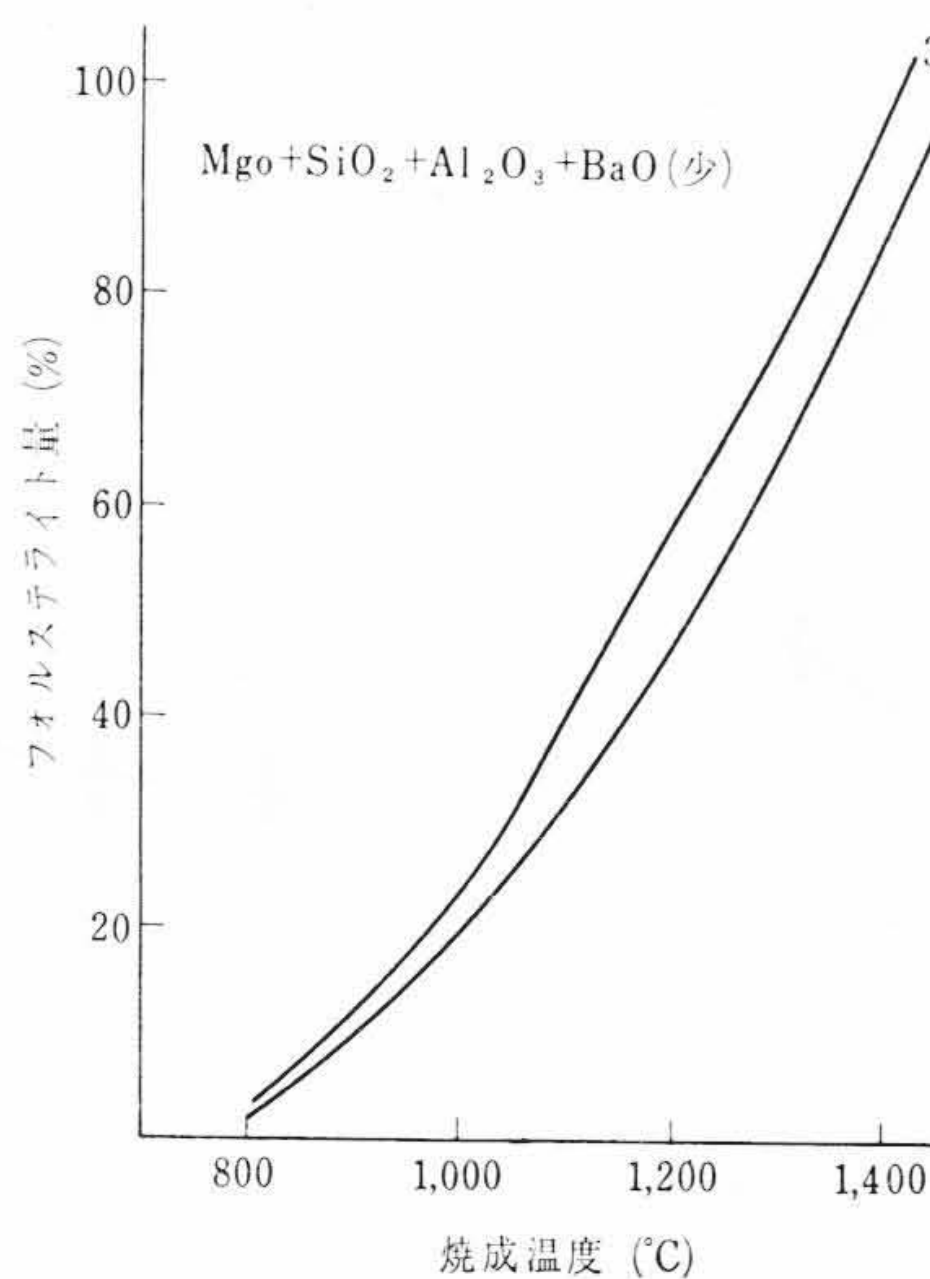
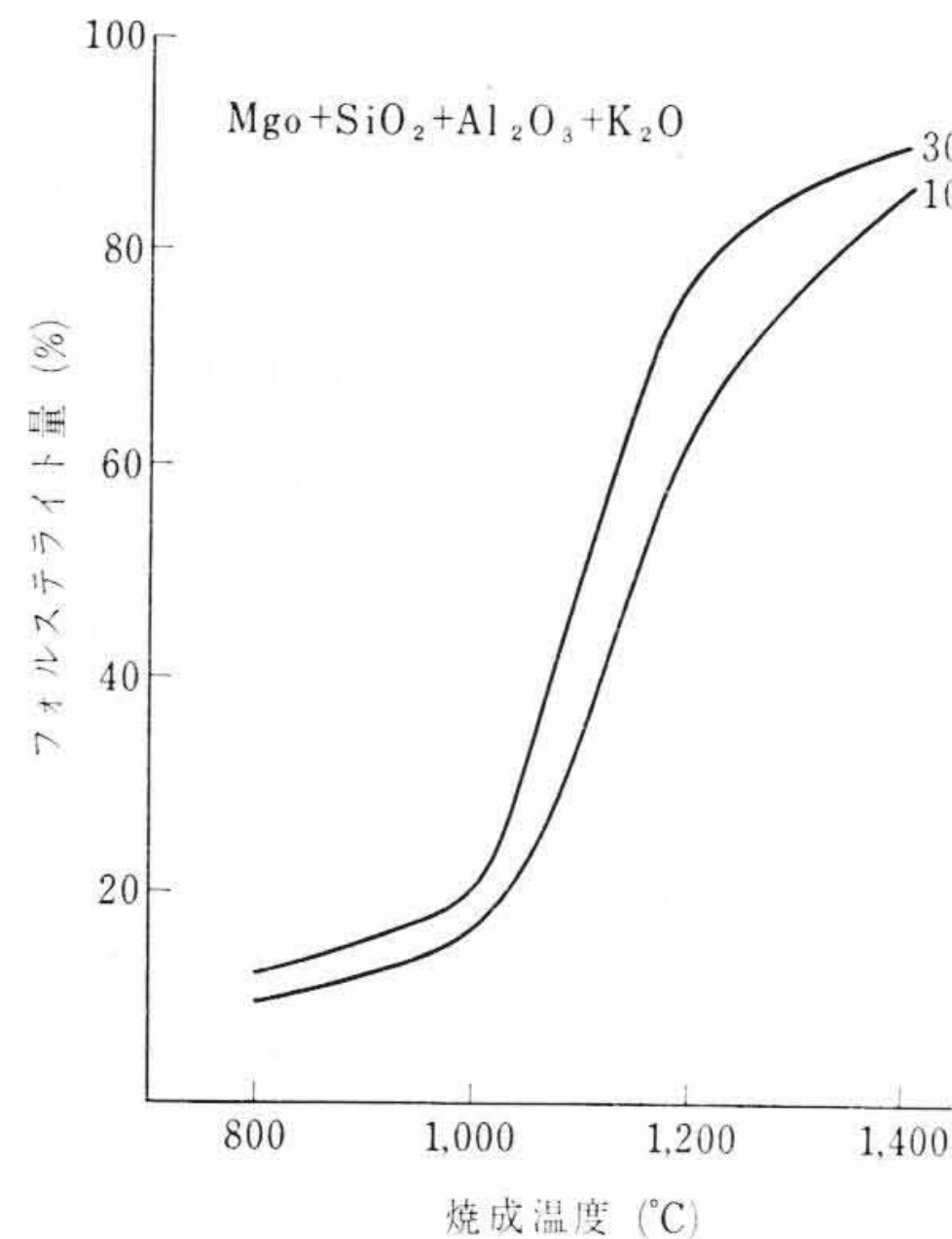
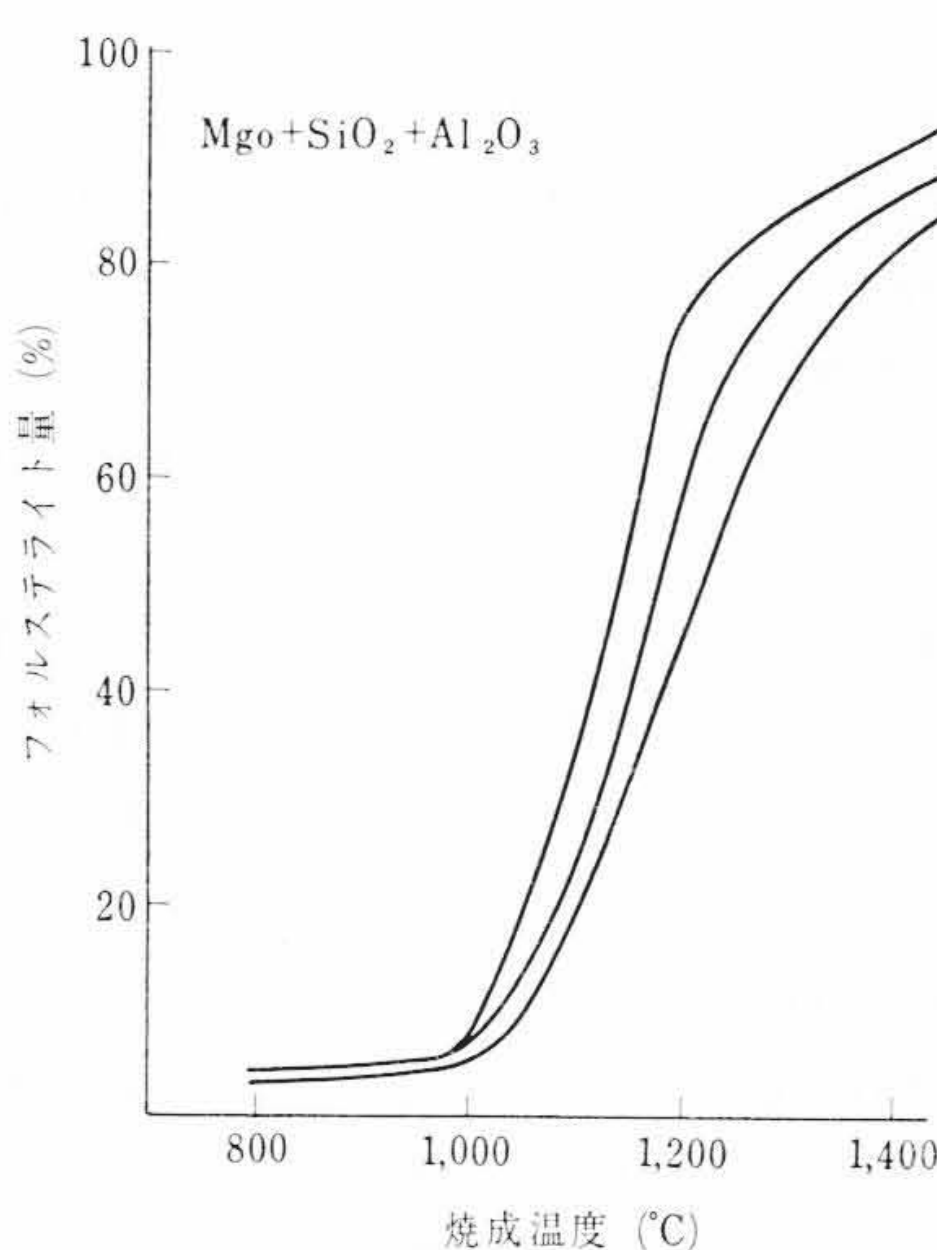
図 11 HF によるガラス相溶解量



(内部標準試料: NaCl, 希釈剤: BaCO₃)

図 12 フォーステライト検量線

19 組成の中、実用性の高いものは少数に限られる。折曲強度では、極端な matrix contact は強度を低下すると見られるから、BaO を含まぬ場合はガラス相は少ないほうが良い。BaO によって crystal contact に近くなったとしても、10~20% 止りとすべきである。耐熱衝撃性においても、ガラス質が熱ショックに弱いことを考えれば、20% を越えないほうが良い。また、結晶組織上からは、結晶が成長していて、しかも焼成温度範囲は 1,400℃ 以上にあるべきなので、ガラス相は 10% 止りとすべきである。10% 以下では焼成困難に、またそれ以上では融点が下がり、結晶未成長などの不安定な因子がはいりやすくなる。高温還元雰囲気での安定性、エッチング性な



(焼成時間: 1 時間)

図 13 配合組成によるフォーステライトの生成の相違

どから見て、ガラス相が少なく、BaO を含むものを選ぶべきである。結論として、合成フォーステライト製造上の指針として、ガラス相 10% で BaO を含むものとして、組成 #8, 11, 14 などを選択すべきことがわかり、その後の実用試験においても十分すぐれた性能を示すことが確認された。

5. 結 言

タルク、カオリン、長石などの天然鉱物原料を用いず、酸化物原料を化学量論的に配合する方法で、電子管用フォーステライト磁器の製造方法を検討した。配合組成は、新しい試みとして、フォーステライトと、粒界ガラス相との量比に着目して決定し、組成と磁器性質との関連を追究した。その結果、フォーステライト磁器の焼成温度範囲、見かけ比重、折曲強度、耐熱衝撃性、結晶組織などいずれもガラス相の量と内容により大幅に変化することが確認され、セラミックスの性質を検討する場合、ガラス相/フォーステライト比による考え方が効果的であることがわかった。

終わりにあたり、終始ご討論いただいた日立製作所茂原工場千秋研究部長に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 永井: 新しい工業材料の科学 (第 1 集), 175 (昭 38 金原出版)
- (2) L. Navias: J. Am. Ceram. Soc., 37, 329 (1954)
- (3) 石井, 杉浦, 佐野, 平井: 名工試報告, 16, 318 (1957)
- (4) W. Jander, E. Hoffmann: Z. anorg. allgem. Chem., 218, 211 (1934)
- (5) 杉浦, 平井, 石井, 佐野: 名工試報告, 18, 863 (1959)