オンとなんら変らない取扱いで計算される。したがって本来修飾イオンの項に入れてよかったのである。この点ガラス化範囲で中間イオンの性質が明かであったことと矛盾する。しかし一つの性格とか変化が、ある性質には明瞭にあらわれ、他の性質にはあらわれない場合も少くないので、これだけでは何ともいえない。また修飾イオンとしての順序も、従来のガラス化範囲ではランタンの方が上であったが、これもここでは逆である。しかし同じガラス化範囲でも珪酸塩系では逆で、マグネシウムの方が大分広く、光学的性質からみた順序が矛盾しているともいえない。マグネシウム系の組成と n_D, ν との関係は 図-13 に示し、その成分因子は 表-2 に示した。

VIII. む す び

以上硼酸塩系ガラスの屈折率と Abbe 数の測定値をもとに、組成と屈折率、Abbe 数の間に関係式を立て、大部分のガラスの光学的性質はその式によって表現されることが明らかになった。その際ガラス成分がガラス中で占める役割、網状構造イオンであるか修飾イオンであるかにより、光学的性質にも差異が現れ、前者の場合は成分因子 $b=0$ 、また a/k の値も後者に比して小さいことが解った。なお Al, Be, La などの中間イオンはその役割が2つの間を変動するため、この式には当嵌らず、いきおい複雑な式で表現される結果となったが、複雑な

式自体の良否は別として、光学的性質とガラス構造の関係を反映したこれらの現象は、注目されてよいと思う。

終りに本実験ならびに測定に協力された杉本一次、中島正江の両君に謝意を表する。

引用文献

- 1) 今岡 稔, 生研報告, 6 [4] 127 (1957); 窯協, 69, 282 (1961)
- 2) M.L. Huggins, K.H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, 26, 4 (1943)
- 3) H. Menzel, J. Adam, *Glastechn. Ber.*, 22, 237 (1949); 25, 107 (1952)
- 4) W.G. Morey, Brit. Pat. 426,304 (1937); U.S. Pat. 2,150,694 (1939)
- 5) L.W. Eberlin, U.S. Pat. 2,206,081 (1940); 2,214,249 (1941)
- 6) K.H. Sun, U.S. Pat. 2,430,540, 2,434, 147~50 (1947); *Glass Ind.*, 28, 637 (1947); 29, 83 (1948)
- 7) K.H. Sun, T.E. Callear, U.S. Pat. 2,466,510 (1948)
- 8) 泉谷徹郎, 大工試報告, No. 311 (1958)
- 9) E. Kordes, *Z. anorg. Chem.*, 241, 1 (1939); *Z. physik. Chem.*, 43B, 173 (1939)
- 10) L.Ya. Mazelev, *Borate Glasses* (1958)
- 11) E. Kordes, *Glastechn. Ber.*, 17, 65 (1939)
- 12) K. Fajans, N.J. Kreidl, *J. Am. Ceram. Soc.*, 31, 105 (1948)
- 13) M.L. Huggins, *J. Optical Soc. Amer.*, 30, 421, 495, 514 (1940)
- 14) J.M. Stevels, H.J.H. Trap, *Phys. and Chem. Glasses*, 1, 107 (1960) (8/29/61 受付)

フォルステライト磁器の微構造と熱膨脹との関係

高周波用絶縁材料としてのフォルステライト磁器 (第4報)

杉浦正敏・佐野資郎・石井英一・平井道雄

(名古屋工業技術試験所)

The Relation Between the Microstructure and the Thermal Expansion of Forsterite Porcelain

Forsterite Porcelain as High Frequency Insulator, IV

By

Masatoshi SUGIURA, Shiro SANO, Eiichi ISHII and Michio HIRAI

(The Government Industrial Research Institute, Nagoya)

Abstract

The thermal expansion of forsterite porcelain, which is one of the most important properties for use in electron tube, and the effect of different firing temperature, and of repeated heating were investigated. Based on the experimental results the relation between the microstructure and the thermal properties were discussed.

The coefficients of linear expansion along each axis of synthesized forsterite were measured by X-ray with a result; a-axis 10.47, b-axis 12.50, c-axis 11.05×10^{-6} , in the temperatures $20^\circ \sim 800^\circ \text{C}$. These values correspond to that of the forsterite porcelain containing much forsterite.

Referring to the data of Navias (*J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [8] 329 (1954)) it was pointed out that the elevation of the firing temperature of 25°C would accompany with the increase of the coefficient by 1.0×10^{-6} , and this is the figure being intorelably large for the vacuum sealing with metal.

To study this phenomenon many batches of forsterite porcelain were prepared, and fired at different temperatures. The specimen made from talc, sea-water magnesia and BaCO_3 showed the marked decrease of the coefficient (about 1×10^{-6}) with the elevation of firing temperature from 1400° to 1500°C . Under microscope was observed the increase of glassy phase with increasing firing temperature, which probably leads to the reduction of the expansion coefficient.

The coefficient of the specimens containing MgO and SiO_2 in various ratios have also been measured. Forsterite porcelain having excess of SiO_2 (SiO_2 47%) showed the increase of the coefficient of about 1.2×10^{-6} by the elevation of firing temperature from 1400° to 1600°C , which, however, decreased with increasing MgO . The specimens containing excess MgO showed only a very small variation.

By microscopic observation of the specimens containing excess SiO_2 , the forsterite crystal showed a marked aggregation by the elevation of firing temperature, causing the decrease of the coefficient, while in the forsterite containing excess of MgO the aggregation was scarcely recognized, and consequently gave the constant coefficient.

Moreover, for many kinds of forsterite porcelain, the variations of the coefficients of linear thermal expansion by the repeated heating were measured. They could be classified into two groups, i.e., one coefficients increased, and the other coefficient did not nearly or entirely increased with repeated heating. The former has more glassy substance than the latter, and it was concluded that such a glassy substance decreased the coefficient by the repeated heating.

The authors have confirmed that the composition of forsterite porcelain for use in electron tube should be in excess of MgO and the glassy substance should be reduced as far as possible.

I. ま え が き

フォスセライトの熱膨脹率が大きいということは、フォスセライト磁器の重要な性質の一つである。この性質を利用して大体熱膨脹率の等しい金属と直接封着し、電子管外囲器用に供することができる。

すなわちフォスセライト磁器の熱膨脹係数が $12 \sim 13 \times 10^{-6}$ である Fe-Ni 合金と近似しているために、磁器の表面にたとえば Mo-Mn 皮膜を焼き付け、この金属を蝕付けし高真空中に耐える封着を行なうことができるのである。また一方において熱膨脹係数をさらに小さい方向に制御する必要も生じて来ることがある。たとえば、いわゆる microminiature ceramic tube や stacked tube などに使用されるとき、Ti-Fe, Ti-Ni, Zr-Ni, Zr-Fe, Cu-Ti, Cu-Zr 等の合金が共融点において活性を示し、この活性合金が液相でセラミックに接触して結合反応を生ずる現象を利用して封着を行なうのであるが、この場合やや低い熱膨脹係数をもつ金属たとえば Ti は 800°C で 9.7×10^{-6} であるので、フォスセライトの熱膨脹係数を低下させる必要が生ずる。

この目的のためにわれわれはすでにフォスセライトに Al_2O_3 ¹⁾ または $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ²⁾ を添加し、これらがフォスセライト磁器の熱膨脹率に及ぼす影響を検討し、さらにこれらの磁器の電子管外囲器用としての各種の性能を調べ熱膨脹係数が $8 \sim 9 \times 10^{-6}$ までについて両者とも充分使用できる組成を決定した。

本報では、まずフォスセライトの結晶が、本質的にどのような熱膨脹を示すかという予備概念を得るために、高温 X 線装置を用いて各軸方向における熱膨脹係数を測定した。

次にこのフォスセライト磁器を電子管外囲器に供するとき、きわめて重要な点、すなわち熱膨脹率の厳密な均一性および反覆加熱に対して熱膨脹率が常に安定し、増減してはならないという実用上の必要事項について、これらの欠陥現象を再現し、フォスセライト磁器の微構造と、それらの熱膨脹との関連性を検討し、問題の解明を行なった。

II. X 線によるフォスセライトの熱膨脹の測定

測定装置は自記 X 線分析装置（理学電機製）に高温装置を設置したものをを用い、装置の酸化防止の目的で 10^{-3} mmHg の減圧のもとで 800°C まで温度を上昇させ、各温度における 2θ より格子常数を計算してその変化により熱膨脹係数を算出した。

試料としては特級試薬の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と高純度の珪石を 1460°C に加熱して合成したフォスセライトを再び加圧成形、焼結した板状のものをを用いた。

回折線としては多くの予備実験の結果、 θ の大きい部分は強度が弱く測定上誤差を生じやすいので最も強い回折線、すなわち次の 4 本を選んだ。

$d(\text{\AA})$	hkl	l
2.250	140	33
2.268	122	59
2.458	112	100
2.513	131	73

各温度において約5分間一定になったのを確かめてX線を投射し、約40分間かけて上記の4本の回折線について温度変化に基づく 2θ の変化を測定した。したがってこの温度に40~50分間保持せられ、そのときの格子常数を測定したことになるわけである。X線回折の条件は次のとおりである。

対陰極 Cu, K_{α} , 電圧 33 kV, 電流 13 mA, フィルタ Ni, 発散および制限スリット $2\frac{1}{2}^\circ$, 受光スリット 0.4 mm, 時定数 8 sec, 走査速度 $1/8^\circ/\text{min}$, 記録紙移動速度 1 cm/min, マルティプライヤ 1, スケールファクタ 8.

各回折線による格子常数と温度との関係はほとんど直線性を示したので $20^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ における各回折線についての結晶軸別の熱膨脹係数を算出したところ、表—1 のような結果を得た。

Table 1. Coefficients of linear thermal expansion of forsterite crystal measured by X-ray. ($20^\circ\sim 800^\circ\text{C}$, $\times 10^{-6}$)

h	k	l	a-axis	b-axis	c-axis
1	4	0	10.74	12.86	—
1	2	2	10.23	12.26	11.05
1	1	2	10.47	12.39	10.85
1	3	1	10.45	12.50	11.25
mean			10.47	12.50	11.05

III. 磁器の焼成温度の差異による熱膨脹係数の変動

フォーステライト磁器を外囲器にする場合、往々熱膨脹係数が均一でない場合があり、これは実用上大きな支障をきたす。この事実は Navias³⁾ の報告中にも見いだすことができる。これを表—2 に示す。

Table 2. The variation of the coefficients of linear thermal expansion of forsterite porcelains fired at the different temperatures reported by L. Navias³⁾.

Composition (%)	Firing temperature ($^\circ\text{C}$)	Coefficients of linear thermal expansion ($\times 10^{-6}$)		
		$25^\circ\sim 300^\circ\text{C}$	$25^\circ\sim 400^\circ\text{C}$	$25^\circ\sim 500^\circ\text{C}$
No. 189-2 D	1325 (α_1)	10.0	10.4	10.9
talc 45	1350 (α_2)	10.8	11.4	11.2
Mg(OH) ₂ 45	($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.8	+1.0	+0.3
BaCO ₃ 6.4	1450 (α_3)	10.1	10.6	10.9
Ball clay 3.6	($\alpha_3-\alpha_2$)	-0.7	-0.8	-0.3
No. 194	1370 (α_1)	10.3	10.8	11.0
Composition is same with No. 189-2 D,	1450 (α_2)	10.6	11.0	11.1
talc 35 & Mg(OH) ₂ 35	($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.3	+0.2	+0.1
were calcined at Cone 10.	(H_2) (α_3)	10.7	10.8	11.0
	($\alpha_3-\alpha_2$)	+0.1	-0.2	-0.1
No. 189-2 E	1325 (α_1)	9.82	10.44	10.79
talc 50	1350 (α_2)	10.24	10.61	10.87
Mg(OH) ₂ 40	($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.42	+0.17	+0.08
BaCO ₃ 6.4	1400 (α_3)	10.00	10.21	10.58
Ball clay 3.6	($\alpha_3-\alpha_2$)	-0.24	-0.40	-0.29

この値を見ると No. 189-2 D および No. 189-2 E

において焼成温度を 1325°C より 1350°C に上昇させた場合、いずれも熱膨脹係数は増加し、しかもその増加量は 1.0×10^{-6} という大きな値を示している。さらに温度を $1400^\circ\sim 1450^\circ\text{C}$ に上昇させると、かえって減少している。これらの変化の量は実用上からいっても無視できない。実際に電子管を製造する場合、このバラツキは $\pm 0.2\times 10^{-6}$ 以内を必要とするといわれているが、Navias の値の中にはこの点ですでに使用できないものも見られる。

このような現象の再現を試みるために次の実験を行った。試料としてまずタルクおよび海水マグネシアをフォーステライトのモル比になるように調合したものを骨材とし、これに対し BaCO₃ 15% 及びカオリン 5% を添加し、ガラス質物が充分生成するであろうと思われるもの及び純度の高い α -石英と化学用特級試薬 Mg(OH)₂ を用いてフォーステライトの組成を中心にして SiO₂ 成分過剰組成のものから MgO 成分過剰組成のものにわたる7種の試料を作製した。

各調合物は 500 kg/cm^2 の圧力で成形したタルクを主原料とした試料は所定の温度で1回焼成し、高純度原料を使用したものはあらかじめ 1400°C で30分間煅焼したものを再び粉砕し、 500 kg/cm^2 で成形、それぞれの温度で焼成したものである。熱膨脹係数は河嶋式示差熱膨脹計(英弘精機製)を用い 5°C/min の上昇速度で 1000°C まで測定した。表—3 は各試料の焼成温度の差異による熱膨脹係数の変動を示すものである。

Table 3. Effect of the firing temperatures on the coefficients of linear thermal expansion of forsterite porcelains having various compositions.

No.	Composition (%)	Firing temperature ($^\circ\text{C}$)	Coefficients of linear thermal expansion	
			$25^\circ\sim 800^\circ\text{C}$	$25^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$
TM-1	talc 60.0 Mg(OH) ₂ 46.2 BaCO ₃ 15.0 kaolin 5.0 MgO SiO ₂	1400 (α_1)	11.32	11.38
		1500 (α_2)	10.34	10.37
		($\alpha_2-\alpha_1$)	-0.98	-1.01
PF-1	53 47	1400 (α_1)	10.10	10.12
		1600 (α_2)	11.34	11.36
		($\alpha_2-\alpha_1$)	+1.24	+1.24
PF-2	56 44	1400 (α_1)	10.28	10.34
		1600 (α_2)	11.32	11.40
		($\alpha_2-\alpha_1$)	+1.04	+1.06
PF-3	57 43	1400 (α_1)	11.00	11.22
		1600 (α_2)	11.20	11.43
		($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.20	+0.21
PF-4	58 42	1400 (α_1)	11.29	11.35
		1600 (α_2)	11.42	11.50
		($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.13	+0.15
PF-5	59 41	1400 (α_1)	11.38	11.49
		1600 (α_2)	11.48	11.60
		($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.10	+0.11
PF-6	62 38	1400 (α_1)	11.45	11.60
		1600 (α_2)	11.49	11.64
		($\alpha_2-\alpha_1$)	+0.04	+0.04

この結果、タルクと海水マグネシアを骨材とした試料

a) fired at 1400°C ×1200
left: open nicol, right: crossed nicol

b) fired at 1400°C
open nicol, ×3600

c) fired at 1500°C, ×1200 crossed nicol

d) fired at 1500°C, ×3600 open nicol

e) fired at 1400°C, ×1200 heated three
times at 1000°C crossed nicol

f) fired at 1400°C, ×3600 heated three
times at 1000°C, open nicol

Fig. 1. Micrographs of forsterite porcelain using talc as a starting material fired at the different temperature.

Table 4. Effect of the repeated heating on the coefficients of linear thermal expansion of forsterite porcelains having various compositions.

Composition	Firing Condition		1 st.	2 nd.		3 rd.	
	°C	min	α_1	α_2	$\alpha_2 - \alpha_1$	α_3	$\alpha_3 - \alpha_1$
talc, sea-water magnesia, BaCO ₃ 15%	1400,	15	11.38	11.43	0.05	11.45	0.07
"	1500,	"	10.37	10.79	0.42	11.01	0.64
synthesized forsterite, CaO·2B ₂ O ₃ 5%	1340,	"	11.13	11.41	0.28	11.51	0.38
"	"	100	11.02	11.37	0.35	11.71	0.69
"	1260,	15	10.97	11.25	0.28	11.39	0.42
"	"	100	10.90	11.32	0.42	11.60	0.70
BaCO ₃ 5%	1380,	15	11.12	11.32	0.20	11.37	0.25
"	"	100	11.05	10.35	0.30	11.40	0.35
"	1360,	15	10.80	11.20	0.40	11.40	0.60
"	"	100	10.78	11.23	0.45	11.07	0.63
no additives	1380,	15	11.20	11.24	0.04	11.24	0.04

は焼成温度を1400°Cより1500°Cに上昇させることにより熱膨脹係数は約 1×10^{-6} 減少し、純度の高い原料による試料については SiO₂ 成分の過剰のものは焼成温度を1400°Cより1600°Cに上昇させることにより熱膨脹係数は著しく増加したが、MgO 成分の増加に伴い、この変動は減少した。

IV. 磁器の反覆加熱による熱膨脹係数の変動

反覆加熱によりフォーステライト磁器の熱膨脹係数が変動し、これが原因で電子管外周器の封着に欠陥が生じ、いわゆる slow leak の現象が発生すると考えられるので、その現象を追究した。

すなわちタルクと海水マグネシアにより作製した試料のほか海水マグネシアと福島珪石により合成したやや SiO₂ 成分過剰のフォーステライトに CaO·2B₂O₃ ガラス、BaCO₃, ZnO 等を添加し、焼成条件も15分間、100分間保持の2種に分けて作成した試料および前項の純度の高い PF-1~6 の試料について1000°Cまでの熱膨脹を3回反覆して測定し、その変動を調べた。その結果を表—

4 に示す。

これらの実験の結果より、反覆加熱により熱膨脹係数の変動が比較的大きいものと、きわめて少ないか、ほとんど変動しないものとの2つのグループに分けることができた。

V. 鏡検結果

1. タルク原料磁器の鏡検結果 1400°C 焼成のものはやや細かい 5~10 μ のフォーステライト結晶が密に充てんされ、その間に大きい長方形 (20×5 μ ぐらい) のフォーステライト結晶が介在し全体を通じ

Composition			Firing Condition	1 st.					2 nd.		3 rd.	
				α_1	α_2	$\alpha_2-\alpha_1$	α_3	$\alpha_3-\alpha_1$				
synthesized forsterite			(°C)	(min)								
ZnO	5%		1360,	15	11.25	11.25	0.00	11.25	0.00			
	"		"	100	11.24	11.24	0.00	11.24	0.00			
	10%		"	15	11.08	11.08	0.00	11.08	0.00			
	"		"	100	11.10	11.10	0.00	11.10	0.00			
MgO(%) SiO ₂ (%)												
PF-1	53	47	1400,	15	10.12	10.20	0.08	10.22	0.10			
"	"	"	1600,	"	11.36	11.48	0.12	11.60	0.24			
PF-2	56	44	1400,	"	10.34	10.35	0.01	10.37	0.03			
"	"	"	1600,	"	11.40	11.49	0.09	11.56	0.16			
PF-3	57	43	1400,	"	11.22	11.22	0.00	11.23	0.01			
"	"	"	1600,	"	11.43	11.43	0.00	11.43	0.00			
PF-4	58	42	1400,	"	11.35	11.34	-0.01	11.35	0.00			
"	"	"	1600,	"	11.50	11.49	-0.01	11.49	-0.01			
PF-5	59	41	1400,	"	11.49	11.50	0.01	11.50	0.01			
"	"	"	1600,	"	11.60	11.60	0.00	11.59	-0.01			
PF-6	62	38	1400,	"	11.60	11.59	-0.01	11.60	0.03			
"	"	"	1600,	"	11.64	11.63	-0.01	11.63	-0.01			

てモザイク構造とインターグラニューラー構造の中間のような状態を示し、その間ガラス相と思われる等方質パッチが相当量分散して認められた (図-1 (a), (b)). こ

の試料と 1500°C に焼成した試料と比較したところ、フォーステライト結晶はやや一様に 10~20 μ ぐらいの大きさに発達し完全なモザイク構造を示すほかに等方質パッチの量が明らかに増加していることが認められた (図-1 (c), (d)). そこで inclusion micrometer を用いて point method により等方質パッチの面積を測定したところ、1400°C 焼成のものは 8%, 1500°C 焼成のものは 12% という値を得、焼成温度の上昇とともにガラス質が増加したことを示した。

この試料の反覆加熱による変化を観察したところ、ガラス相がやや減少し、フォーステライト結晶の集合がやや進み、ガラス質とフォーステライト結晶の分相がやや明瞭になったのが認められた (図-1 (e), (f)).

2. 純度の高い原料による MgO-SiO₂ 成分系磁器の鏡検結果 純度の高い原料による MgO-SiO₂ 成分系磁器 (記号 PF 1~6) の 1600°C (記号 H) および 1400°C 焼成 (記号 L) の試料につき顕微鏡観察を行なった (図-2, (a)~(f)).

一般に高温焼成 (H) のほうが低温焼成のものより、結晶粒度が大であった。この H と L の結晶集合度の差は SiO₂ 成分が多いほど著しい。また SiO₂ 成分過剰から MgO 成分過剰になるに従って結晶粒度は細くなるが、粒度の変化は、組成変化より温度変化の影響のほうが顕著に見られる。次に個々の試料についての観察結果を記す。

Fig. 2. Micrographs of forsterite porcelain having various ratios of MgO and SiO₂ fired at the different temperatures. (left: fired at 1600°C, right: fired at 1400°C, $\times 300$, crossed nicol).

PF-1-H: (図-3 (a), (b)) フォルステライトの結晶はよく発達し、独自の短柱状の形態で密に配列し、直消光、伸長方向正を示している。この結晶の大きさは $30\sim 50\mu$ のものが多い。

このフォルステライト結晶のほかに斜消光(消光角 $30\sim 70^\circ$)、ラメラ双晶、複屈折きわめて小、屈折率がフォルステライトよりやや小という性質を示す結晶がフォルステライト結晶の間隙に散見される(図-3 (a) 中央)。

この結晶は単斜晶系の可能性が大きく、この場合、クリノエンスタタイトと見てよいと思われる。

次に結晶間隙または結晶内部に複屈折がほとんどない、また屈折率のきわめて低いパッチが見られる。このパッチは結晶の中にはいり込んだものと、結晶間隙に存在するものとあり、前者は透明性をもち形は丸味をもっているが後者はやや着色しているように見え、形も不定である。パッチの大きさは前者は直径 $5\sim 10\mu$ のものが

多いが後者はその長さが $50\sim 60\mu$ と、大きいものが見られる。この試料の場合、結晶に内包されているパッチは少なく、結晶間隙に存在するものが多い。このパッチは微粒の集まったものであるが、中には微粒が存在しないもの、あるいはその一部分にのみ微粒が存在し、他は空孔となっているものもある。しかしパッチ全体の分布状態から見て微粒のもの、ないものも同じ条件のものと思われ、空孔のものは薄片研磨中に微粒が脱落したものらしく、薄片の縁端部は特に空孔が多い。

このパッチを形成している微粒について高倍率($\times 2400$)で観察したところ、まず結晶間隙のパッチについてはこの微粒に2種類あり、一つは周囲の領域より屈折率の低いもので、ともに等方性である。このうち屈折率の低いもののほうがやや多いようである。

結晶内のパッチについては微粒は少なく、全体として屈折率は前者より高いようである。この部分の微粒は少なく、その他の部分は比較的均一な等方質パッチになっている。以上の観察に基づいてこのパッチはガラス質と考えられ、このガラス質生成の経緯により結晶間隙に存在するものと、結晶中に封じ込まれたものとに分れたもので、結晶中のものは熔融がやや進み、透明、均一部が多く、結晶間のものは部分により MgO と SiO_2 の組成が変化し、これが屈折率の差となり現われ、その一部は再び結晶してフォルステライトになったものと見られる。

a) PF-1-H (MgO 53%, 1600°C, $\times 1200$)

b) PF-1-H ($\times 3600$)

c) PF-1-L (1400°C, $\times 3600$)

d) PF-2-H (MgO 56%, 1600°C, $\times 1200$)

Fig. 3-1. Micrographs of forsterite porcelains having various ratios of MgO and SiO_2 fired at the different temperatures. (left: open nicol, right: crossed nicol)

PF-1-L : (図-3 (c)) 微細な結晶が均一に分散しており、一般の磁器質組織に見られる状態を示している。これらの微晶が温度上昇に伴い大きく成長し PF-1-H のようになったのであるが、その集合の境界を暗示するような、かすかな線が見られる。そのほか、未反応の SiO_2 と思われる低屈折率で複屈折のない数 μ の結晶がまれに見られる。

PF-2-H : (図-3 (d), (e)) フォルステライト結

晶は PF-1-H よりむしろ発達し大きさは $60\sim 70\mu$ のものが多く見られる。クリノエンスタタイトらしい結晶は PF-1-H より少ないが所々に見られる。PF-1-H とくらべて著しい相違はパッチの状態であって、結晶間のは減少しているが結晶中に内包されたものは明らかに増加しており、各フォルステライト結晶のほとんどがこのパッチを含んでいる。

結晶間隙のパッチは結晶間に細長く延びておるものが

あり、この屈折率は比較的大で先端が結晶化している。これは MgO 含有量の多いガラスと見られ、その一部がフォルステライト化したものであろう。結晶中のパッチは微粒により充たされ透明な等方質部分は少ない。これらのパッチの面積は結晶間隙のものは PF-1-H より少なく、結晶内のものはやや大であり、合計した量は PF-2-H のほうが少ない。

PF-2-L : (図-3 (f)) 微細な結晶が一面に分散しているが、それらはやや明瞭な境界線により囲まれている。この境界線の部分は複屈折やや大きく、屈折率も他の部分より大きい。このことはこの境界線において結晶の集合が行われていることを意味するものと思われる。この結晶の集合が徐々に境界で囲まれている内部に向かって進行し、PF-2-H で見られる状態にまで成長し、さらに高温になるとともに、生成したパッチは結晶中にとり囲まれるものであろう。また、まれに帯褐色で複屈折が低い微粒子の集合が見られる。

(以下これを微粒集群と名付ける。)

PF-3-H : (図-3 (g)) 数 μ 程度の細かい結晶がやや不均一に分布している。微粒集群の存在はほとんど認められない。部分的に複屈折の大きいものがある。これはフォルステライト結晶が周囲のものより発達しているもので、その場合多くはその結晶の周囲に気孔が認められる。気孔中のガスが結晶の成長を促進させたものと思われる。ガラス質を含むパッチは

Fig. 3-2.

ほとんど見られない。

PF-3-L: (図-3 (h), (i)) 概して PF-2-L に類似しているが、それより結晶の粒度はやや大で 10μ 近くある。微粒集団が比較的大きく、かつ明瞭に見られる (図-3 (h) 中央微粒集団, 長さ 400μ , 幅 100μ , (i) 右側微粒集団, 左側その境界)。

PF-4-H: (図-3 (j), (k)) フォルステライト結晶

の大きさは数 μ でそのほかに微粒集団が見られる (図-3 (j) 中央は微粒集団で、その周囲が気孔となっている場合がある。(k) は集団境界)。フォルステライト結晶が示す複屈折は明瞭に認められる。

PF-4-L: (図-3 (l), (m)) 細かいフォルステライト結晶の粒子は PF-3-L より小さくなり、その量もわずかに減少しているようであるが、微粒集団が極度に大きく、組織のいたる所に散在している。その大きさは $200\sim 300\mu$ ぐらいのものが多く、その形状は区々でその集団の周辺は薄片が薄くなり、離れているものが多い (l)。

その集団中には微細なフォルステライトが析出しているのが見られるが全体としてその粒度はきわめて小さい。さらに高倍率 ($\times 2400$) で観察すると、この微粒集団中には複屈折なく、屈折率の大きい結晶が他の部分よりはるかに多く分布している (m)。この結晶はこの集団外 (n) にもフォルステライト結晶に付着して点々と見られる。この結晶はペリクレスと推定できる。このペリクレスは集団をなして密に存在する部分と、点々と粗に存在する部分とに分れていることがわかった。このペリクレスの大きさは大体 0.5μ ぐらいである。

PF-5-H: (図-3 (o)) 全体の屈折率が高くなっているためにペリクレスとフォルステライトの差が不明確になっている。しかしペリクレスの分布はいっそう広く、均一化している。PF-4 に見られた微粒集団はほとんど見られない。

一つのフォルステライト結晶の外側に MgO の多い部分、すなわち高屈折率の部分が多く見られる。これは SiO_2 の周囲を MgO がとり囲み、そこからフォルステライト化がおきることを示すものであろう。この中心核は 5μ ぐらいで、その大きさが出発物質の石英の大きさに相当する。

PF-5-L: (図-3 (p)) 分布

Fig. 3-3.

しているフォスフェライト結晶の大きさは PF-5-H とほとんど変わらない。加熱温度の相違によるフォスフェライト結晶の大きさは、この組成のものでは変動しない。

PF-6-H, L: (図-3(q), (r)) 温度によるフォスフェライト結晶の大きさはほとんど変わらず、5 μ 前後であり、出発物質の SiO₂ の大きさに相当する。MgO の分布状態も PF-5 と同様である。

VI. MgO-SiO₂ 成分系磁器の X 線分析結果

自記 X 線分析装置により定性分析を行なった、結果は表-5 のとおりである。

Table 5. X-ray analysis of forsterite pocelains having various ratios of MgO and SiO₂.

No.	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Firing temperature (°C)	Forsterite	Periclase	High Enstatite
PF-1	53	47	1400	+	-	+
"	"	"	1600	+	-	+
PF-2	56	44	1400	+	-	+
"	"	"	1600	+	-	+
PF-3	57	43	1400	+	+	+
"	"	"	1600	+	+	-
PF-4	58	42	1400	+	+	-
"	"	"	1600	+	+	-
PF-5	59	41	1400	+	+	-
"	"	"	1600	+	+	-
PF-6	62	38	1400	+	+	-
"	"	"	1600	+	+	-

VII. 考 察

1. 熱膨脹係数の値について フォスフェライト磁器の熱膨脹係数は 800°~1000°C において大体 11×10^{-6} を示すのが通例である。X 線により各軸方向の値を測定したところ、*b* 軸が最も大、*c* 軸がこれに次ぎ *a* 軸が最も小で、3 軸の平均値は 11.34×10^{-6} となった。この値は市販のもの、あるいは Navias の報告値とも大体同等である。これらの磁器はフォスフェライト結晶のほかに添加物が必ず存在しているが、その量が比較的小量であるため大体純粋のフォスフェライト結晶と等しくなったものと思われる。

MgO-SiO₂ 成分系において MgO 成分が増加するに従って、この熱膨脹係数がやや増加の傾向をもち、ついには X 線測定による純粋フォスフェライトより大きな値を示している。これは熱膨脹係数の大きい MgO の成分が過剰に存在するためと思われる。

SiO₂ 成分が過剰の場合、メタ珪酸マグネシウムが生成し、熱膨脹係数は小さくなる傾向を示すが、この影響は僅少のようである。

2. 磁器の焼成温度の差異による熱膨脹係数の変動について タルク原料の試料については焼成温度を 1400°C より 1500°C に上昇させることにより熱膨脹係数は著しく減少した。鏡検によると両試料ともガラス質が多いが、特に 1500°C 焼成のものは 1400°C 焼成のものより 50% 多くなっている。焼成温度の上昇とともに

フォスフェライト結晶の集合も進行しているが、この影響よりもガラス質の増加のための影響が大で、それが熱膨脹係数の低下となって現われたものであろう。

同じ組成の物質でガラス状態を呈している場合と、結晶状態との場合を比較すると、各原子の熱運動はガラスの場合、方向性が無いが結晶の場合方向性をもち、特に単純な結晶であるほど強く現われるものと考えられ、これが熱膨脹係数の差となるものであろう。

Navias の報告中の No. 189-2 D については焼成温度を 1350°C より 1400°C に上昇させることにより 400°C で熱膨脹係数が 0.8×10^{-6} 減少したことも同じ理由に基づくものと思われる、この種の磁器は過焼状態まで焼成することは好ましくないことがわかった。しかし、さらに根本的にこのような焼成温度の差異により熱膨脹係数が大きく変動するような磁器は、この電子管外囲器用には好ましくないものであり、したがってガラス質が多量に生成するような原料、添加剤または調合比は避けるべきであるということがいえる。

純度の高い原料による MgO-SiO₂ 成分系磁器の場合、焼成温度を 1400°C より 1600°C に上昇させることにより、全試料とも熱膨脹係数は増加した。しかしこの増加の程度に差があり、フォスフェライトに対して SiO₂ 成分が過剰なものはその増加の程度が大で MgO 成分が過剰のものについては、その変動はきわめて少なくなっている。

熱膨脹係数の増加の最も著しい PF-1~2 について顕微鏡による観察を行なった結果は、1600°C 焼成のものはガラス質がパッチを形成し、あるいは結晶間に細長く存在しているが、さらにフォスフェライト結晶の集合の程度にはいっそう大きな差異が認められた。この結晶の大きさの差が熱膨脹係数の増加となって現われたもので Navias の報告中の No. 189-2 D について焼成温度を 1325°C から 1350°C に上昇させた場合、400°C における熱膨脹係数が 1.0×10^{-6} 増加したのも同一の現象と考えてよいであろう。この場合、微細で集合度の低いフォスフェライト結晶と集合度の高い結晶とで熱膨脹係数が大きく変動したということは、同一組成でガラスと結晶とで熱膨脹係数の差が生ずると同様な考えかたを適用してもよいと思われる。すなわち集合度の進んだ結晶の原子の熱運動は方向性を充分もっているが、これが微細な結晶となると方向性がやや減少し、この程度がさらに微細化されるとコロイド、無定形となりガラス状と同様の方向性のない熱運動になるわけで、微細な結晶はその中間の段階と考えられ、熱膨脹係数が小さく現われると思われる。またこのような微細なフォスフェライト結晶の場合、格子配列が不完全でそのための熱膨脹が低下するということも、その理由の一つとして考えてよいであろう。

焼成温度の上昇により熱膨脹係数が増加する程度は、 SiO_2 成分が多いほど著しいという事実は、フォステライト結晶の集合の程度に大体一致しているようである。PF-3 以降になるとその結晶の集合の程度は焼成温度を 1400°C より 1600°C に上昇させても大きな差異が認められない。特に PF-4~6 については微構造組織について、ほとんど差異を見いだすことはできなかった。

焼成温度が 200°C 異なっている、そのに変化を認めないということは、このような組成のものは熱的にきわめて安定であり、電子管外囲器として実用上好ましいものであるということが出来る。

このような組織の安定性はガラス相の生成が比較的に少ないためであり、 MgO 成分が過剰になることによりガラス相の生成を抑制したためと考えられる。

この MgO 成分の多い磁器のフォステライト結晶の大きさは、ほとんど出発原料の珪石の大きさに留まっており、この点より見ても原料の微細化ということが重要な要素であることがわかる。

PF-3~4 では微粒集群が多く見られたが、これはフォステライト結晶の集合の過程において MgO が局部的に押し込められ、 MgO の特に多い領域を形成したものであるが、このような現象は固体反応において往々見られるもので、 MgO がさらに多くなると、 MgO の分布が密になるため、このような現象は見られなくなるものと考えられる。

このような MgO 成分の多い磁器のガラス相は、当然 MgO が多く含有され、これは焼成終了後冷却とともにフォステライト化し、ガラス相として残留する部分はますます少なくなり、そのためいわゆる完全な焼結は困難となる。したがって工業的に余りに MgO を多くし、ガラス生成物質の添加を少なくすることは、焼成温度を高めなければならず、その点不都合となるゆえ、この限度は多くの点を総合して決定すべきものであろう。

3. 磁器の反覆加熱による熱膨脹係数の変動について

フォステライト磁器を電子管外囲器にする場合、メタライズおよび蝋付け工程において、また実際に電子管を使用する場合においても反覆加熱される場合が多い。この際熱膨脹係数が変動すると、金属との封着部において何等かの欠陥が生じ、これがいわゆる slow leak の原因の一つになると考えられる。反覆加熱による熱膨脹係数の変動現象を見いだすため、数多くの試料について 1000°C までの熱膨脹係数の測定を行ない、その変動を調べたのであるが、全試料を通じ変動の著しいものと、ほとんどあるいは全く変動しないものと明瞭に区別することができた。

変動は例外なしに、熱膨脹係数の増加であるが、この著しいものは次のような試料に見られた。

(1) 原料がタルクで BaCO_3 のようなガラスを生成し

やすい物質を添加したもの。

(2) 合成フォステライトの場合でもガラスまたはガラスを生成しやすい物質を添加したもの。

(3) 焼成温度が高いもの。

(4) 焼成時間が長いもの。

(5) 純粋原料の場合でも SiO_2 成分が過剰のもの。

以上はいずれも磁器中に多量のガラス相が生成していると考えられるものばかりである。

逆に熱膨脹係数の変動がほとんどあるいは全く見られなかったものは次のとおりである。

(1) 添加剤のないもの。

(2) ZnO を添加したもの。

(3) MgO 成分が過剰のもの。

以上はガラス相の生成が少ないと考えられるものである。したがってこの熱膨脹の変動はガラス相の影響と考えてよいであろう。

この現象についての鏡検による確認は、タルク原料の試料について行なったのみであるが、反覆加熱によりガラス相が減少し、フォステライト結晶の集合が進み、ガラス相との分相が明瞭化したことを認めた。

したがって、この現象を防ぐためには前項の場合と同様、ガラス相の生成をできるだけ少量にすることであり、前項の場合と同じ結論を得ることができた。

IX. ま と め

フォステライト磁器を電子管用等に供する場合、重要な性質である熱膨脹性についてその微構造との関連性を追究した。

(1) フォステライト結晶の熱膨脹係数を高温 X 線装置を用いて測定したところ、 $20^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ 間で a 軸方向 10.47×10^{-6} 、 b 軸方向 12.50×10^{-6} 、 c 軸方向 11.05×10^{-6} 、3 軸平均 11.34×10^{-6} という値を得、この値はフォステライト含有量の多い市販品や Navias の報告の値と大体一致した。

(2) フォステライト磁器の焼成温度の差異による熱膨脹係数の変動について、タルクと海水マグネシアを主原料とし、 BaCO_3 を添加した磁器につき調べたところ、焼成温度を 1400°C から 1500°C に上昇させることにより $25^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ 間の熱膨脹係数は約 1×10^{-6} 減少した。

この現象は高温焼成によりガラス相の生成が増加したためであることが鏡検により観察された。

(3) 高純度の MgO と SiO_2 のみにより両者の比をフォステライトより SiO_2 成分過剰から MgO 成分過剰にわたる 6 種の組成のものについて焼成温度を 1400°C および 1600°C に変化させて熱膨脹係数を測定したところ、 SiO_2 成分が過剰のものは高温焼成でその値が 1.2×10^{-6} 増加し、 MgO 成分が増加するに従ってこの値の増加の程度が減少し MgO がやや過剰の試料 (MgO

58%) については約 0.1×10^{-6} 程度の変化に留まった。

この値の変化の著しい試料については、鏡検の結果、フォスフェイト結晶の集合の程度に著しい進行が認められたが MgO 成分過剰のものは結晶が微細であった。

(4) 多くの試料について反覆加熱による熱膨脹係数の変動を調べたところ、その値が増加したものは、組成としては BaCO_3 やガラスを添加したもの、または SiO_2 成分の過剰のもの等ガラス相の生成量が多いもの、焼成温度高く、焼成時間が長いもの等の試料において認められ、ガラス生成物質を添加せず、MgO 成分の過剰のものは安定であることを確認した。

本研究は東京工業大学山内俊吉学長の熱心なご激励と 同学山田久夫教授、森谷太郎教授、河嶋千尋教授並びに名古屋工業技術試験所野口長次第 5 部長の懇切なご指導によるものであり、また特に鏡検について名古屋工業大学大河原晋教授の絶大なご協力とご指導によるものであり、以上のかたがたに 対し厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) 石井英一、杉浦正敏、佐野資郎、平井道雄. 名工試報告, 7 [4] 285-90 (1958)
- 2) 佐野資郎、杉浦正敏、石井英一、平井道雄. 名工試報告, 9 [9] 458-64 (1960)
- 3) L. Navias. *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 [8] 329-50(1954) (9/21/61 受付)

チタン—錫およびアルミニウム—クロム系スピネル顔料

大 塚 淳

(横浜国立大学工学部)

Studies on the Pigments of Titanium-Tin and Aluminium-Chrom Spinel

By

Atsushi OHTSUKA

(Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

Abstract

In the previous paper (*J. Ceram. Assoc. Japan*, 67 [4] 139 (1959)) the authors have reported that the titanium spinel pigments of the system, CoO-MgO-TiO_2 , NiO-ZnO-TiO_2 gave clean and brilliant hues. In titanium spinels TiO_2 may partly or entirely be replaced by SnO_2 , and in aluminium spinels Al_2O_3 may be replaced by Cr_2O_3 . For the purpose of throwing the light on the properties of the pigments of quaternary, and multi component systems the combinations of $\text{CoO-MgO-TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{NiO-ZnO-TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{CoO-NiO-ZnO-TiO}_2\text{-SnO}_2$, and $\text{CoO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ were investigated.

The components were mixed by wet process, calcined at 1350°C . The reflectance between 400-750 m μ were measured by a self recording photo-electric spectrometer to represent the result by C.I.E. colour specification, and X-ray analysis was carried out to calculate the lattice constant.

The results are summarized as follows:

- (1) Each sample gave not mixed but single spinel structure.
- (2) In $\text{CoO-MgO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ system there were a wide variety of pigments of clean and brilliant hues ranging from greenish blue or medium green to blue.
- (3) $\text{NiO-ZnO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ system gave light green hues.
- (4) In $\text{CoO-NiO-ZnO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ system colour changed from yellowish to bluish green with increasing content of SnO_2 .
- (5) In $\text{CoO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system colour turned to green with increasing content of Cr_2O_3 , and blue with increasing content of CoO .

(1) チタン—錫系スピネル顔料

I. 緒 言

さきに著者らはチタンスピネル系顔料を検討した際報告したように、チタンスピネル $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の MgO を逐次 CoO で置換した CoO-MgO-TiO_2 系スピネル

顔料は CoO の置換量を増すに従い淡青から青緑、濃青緑、さらに黒緑にかけて鮮明な呈色をする¹⁾。また一方、 CoO-MgO-SnO_2 系スピネル顔料はセルリアン青として有名で、非常に鮮明な青の呈色をする。 $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ のスピネル配合では、 $x=0.2 \sim 0.5$ 位で代表的なセルリアン青の呈色をする。これら三成分系スピ