5. 結 言

CrO_2 は CrO_3 粉末の熱分解によって作る関係で、一般には粉末状のものしかえられない。しかし、物性の研究用試料や、新規用途の開発のために、焼結体としての製造がのぞまれていた。しかし、 CrO_2 は大気圧中では 400° から 450°C ぐらいの温度で非磁性の Cr_2O_3 に分解してしまうので、ふつうの焼結法では焼結体を作ることができない。そこで、高圧下での焼結の可能性について検討したが、その結果、 450°C で 30000 kg/cm^2 以上の圧力を加えると CrO_2 の焼結体のえられることが解った。えられたものの嵩比重は X 線比重の 99% 以上であり、その研磨面は金属光沢を有していた。硬度は、ピッカース硬度で 1200 であり、非常に硬い。 CrO_2 の飽和磁化が室温で非常に高いということとあいまって、今後の具体的な用途開発が期待される。また、えられた焼結体の電気抵抗の温度変化は金属的であったが、これは J.B. Goodenough¹²⁾ が理論的に予測したものと一致する。他方 CrO_2 粉の焼結性について、 CrO_2 粉の大きさについて検討したが、現在えられうる最小の大きさ、長さ 1μ 、幅 $0.1\sim 0.2\mu$ 程度までのものでは顕著な影響を示さなかった。

なお、本報文は第 8 回人工鉱物討論会 (1963 年 11 月) で講演した。また、本研究の遂行にあたっては松下電器・無線研究所城阪俊吉所長、岡崎千里部長、および三原敏弘、千葉博之の

各氏、東北大理柳瀬 章氏に終始鞭撻、討論、協力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) A. Michel and J. Bénard, *Compt. Rend.* **200** [4] 1316-18 (1935).
- 2) C. Guillaud, A. Michel, J. Bénard and M. Fallot, *Compt. Rend.* **219** [6] 58-60 (1944).
- 3) B. Kubota and E. Hirota, *J. Phys. Soc. Japan* **16** [2] 345-46 (1961).
- 4) B. Kubota, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** [5] 239-48 (1961).
- 5) T.J. Swoboda, P. Arther, Jr., N.L. Cox, J.N. Ingraham, A.L. Oppegard and M.S. Sadler, *J. Appl. Phys.* **32** (3, Suppl.), 374-75 S (1961).
- 6) F. J. Darnell, *J. Appl. Phys.* **32** [7] 1269-74 (1961).
- 7) K. Shiratori and S. Iida, *J. Phys. Soc. Japan* **15** [12] 2362-63 (1960).
- 8) D.S. Chapin, J.A. Kafalas and J.M. Honig, *J. Phys. Chem.* **69** [4] 1402 (1965).
- 9) 五嶋, 北村, 粉体および粉末冶金 **9** [3] 109-113 (1962).
- 10) 宗宮, 山岡, 斎藤, 第 9 回人工 鉱物討論会 講演要旨集 p 95-96 (1964).
- 11) B. Kubota, T. Nishikawa, A. Yanase, E. Hirota, T. Mihara and Y. Iida, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [11] 550-56 (1963).
- 12) J.B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond", F.A. Cotton, Ed., John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. (1963).
- 13) D.S. Rodbell, private communication.

(11/29/1965 受付)

ホットプレス成形アルミナの誘電特性

小瀬三郎・浜野義光

(大阪工業技術試験所)

31. Dielectric Properties of Hot-pressed Alumina

By

Saburo KOSE and Yoshiteru HAMANO

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

Hot-pressing technique is very advantageous to form easily a body with high purity and high density without large grain growth. Thus hot-pressed alumina has outstanding mechanical strength and excellent electrical properties.

Dielectric properties of alumina depend on purity, density, and surface conditions as well as many other factors. Humidity also influences dielectric properties to a large extent.

An effort was made to examine the influence of porosity on dielectric properties of hot-pressed alumina.

Four kinds of alumina powder were used, as shown in Table 1. Hot-pressing of alumina was carried out at $1500^\circ\sim 1900^\circ\text{C}$ and 200 kg/cm^2 for 10 minutes in graphite molds heated by high-frequency induction. Disk specimens prepared were 32 mm in diameter and about 3.5 mm thick, and of total porosity between 0% and 14%. Dielectric property measurements were carried out using Q-meter, at the frequency range from 5×10^4 cps to 5×10^7 cps, in atmospheres with the relative humidity of 0% to 60% at a room temperature.

The relations between the kind of alumina and the dielectric property were not found clearly in hot-pressed alumina specimens with low porosity. The dielectric loss of hot-pressed alumina was mainly determined by its porosity as well as by relative humidity of atmosphere and was dependent on frequency. At lower frequencies the dielectric loss increased with increasing porosity. At higher frequencies the dielectric loss increased independently of porosity. As the porosity increased, the minimum value of the energy loss occurred at higher frequencies. Water adsorbed on open pores may be mainly contributing to the dielectric loss. The effect of relative humidity on the dielectric loss depended on open pore fraction. The dielectric constant of hot-pressed alumina was in the range of values 10 to 13. The effect of relative humidity on the dielectric constant was only found in alumina specimens with high porosity. Although the dielectric loss was influenced considerably by humidity, the dielectric constant was hardly affected at all. [Received Jan. 31, 1966]

1. 緒 言

アルミナ焼結体は電気絶縁性と機械的強度にすぐれ、熱衝撃抵抗も比較的良く、安全温度が十分に高いために、高周波絶縁材料として有用なものである。高純度のものではその焼結温度が極めて高い難点があるので、金属酸化物を主とした添加剤や粘土を主とした結合剤を加えて、誘電特性や機械的強度を劣化させずに焼結温度を下げる方法について、従来より多くの研究がなされている^{1)~5)}。

アルミナ粉末をホットプレス法により焼結すると、焼結速度が非常に大きいために容易に、高密度、低粒度で寸法形状の正確なアルミナ焼結体を得ることが出来ることはよく知られている⁶⁾。従って、ホットプレス成形品の大きな特長の一つとして、機械的強度が大きいことがあげられるが、また成形品の密度が大きい、すなわち気孔率が小さいという特徴が誘電特性に及ぼす影響を及ぼすかを明らかにする必要がある。我々は、試料のホットプレス成形温度を変えることにより、その気孔率を変化させ、また測定雰囲気湿度を変えることにより、気孔の中に吸着される水の量を変え、それぞれの影響を確かめることを目的として以下の実験を行なった。

アルミナ焼結体の誘電特性に関する従来の研究報告は、添加物の影響を明らかにすることを中心にしたものが多いが^{3), 4)}、我々も純度の異なった4種類のアルミナを原料として用いることにより、不純物量の影響もあわせて検討した。

2. 実 験 法

1) 試料アルミナ

実験試料に用いたアルミナ原料は、下記の4種で、それらの化学分析値を表-1に示す。

(1) Linde 社の高純度アルミナ Type 1.0 C ア

Table 1. Chemical Compositions of Alumina (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	HCl
Linde	99.98	0.001	0.001	0.003	0.001	0.0025	—	—
Degussa	99.9	—	—	tr.	tr.	tr.	—	0.1
Low-soda	99.8	0.04	0.08	—	—	0.04	0.008	—
Bayer	99.4	0.02	0.60	—	—	0.02	0.006	—

ルミナの純度 99.98%, 平均粒径 1 μ で粒径分布の非常にせまい α -アルミナである。これを入手したそのままの状態のものをを用いた。

(2) Degussa 社の Type P-101 の γ -アルミナ 純度は 99.9% 以上である。これは嵩比重が極めて小さく、そのままの状態ではホットプレス成形が困難であるために、2段階の煅焼処理によって粉体の嵩比重の増大を計った。第1段階の煅焼は電気炉を用い、1300°C の酸化雰囲気中で1時間保持した。第2段階の煅焼は、これを高アルミナ質坩堝に充填し、高周波誘導加熱炉を用い、1600°C の還元雰囲気中で20分間保持した。この煅焼粉体を乳鉢で粉碎したものを出発原料とした。平均粒子径は 4 μ 程度である。

(3) 日本軽金属社の Low-soda アルミナ 純度 99.8% のもの。

(4) 同じくバイヤー法アルミナ 純度 99.4% のもの。

2) 試料の焼結

試料のホットプレス成形は、内径 32 mm の黒鉛型に原料アルミナを振動充填した後、約 10 kg/cm² で加圧充填したものをホットプレス炉に装填し、N₂+CO の混合雰囲気中で昇温速度 3000°C/h で高周波誘導加熱を行ない、所定の温度で、温度変化を $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内に保ちながら、200 kg/cm² にて 10 分間加圧成形を行ない、32 mm ϕ $\times$ 4 mm の円板で種々の気孔率をもった試料を作製した。温度の測定は黒鉛型に設けられたのぞき窓を用いて光高温計によって行なった。

3) 気孔率の測定

浸水法によって、JIS-R 2205 に準じた方法で気孔率の測定を行なった。求めた気孔率は、開孔気孔率 (open porosity), 閉孔気孔率 (closed porosity), そして全気孔率 (total porosity) である。

4) 測定試料の作製

200メッシュのダイヤモンドホイールで試料を 32 mm ϕ $\times$ 3.5 mm の円板に研磨し、脱脂後、試料の両面に直径 25 mm のアルミニウム電極を十分に層を厚くして真空蒸着を行なった。測定試料は 125°C, 24 時間の空気乾燥

を行ない、測定前の吸着水分の影響を避けた。

5) 湿度の調整

測定雰囲気湿度は、いずれも室温で、大気中、塩化カルシウム飽和溶液とその固体との共存液または、無水硫酸銅の平衡水蒸気圧中、そして真空中から得たもので、所定の水蒸気圧をもった空気を真空度が約 10^{-3} mmHg の測定容器内に送り込むことによって湿度の調整を行なった。測定雰囲気湿度は、約 60%, 43%, 8%, 0% である。いずれの場合も雰囲気湿度が一定に達してから 1 時間後に測定を開始した。

6) 誘電率と誘電体損失の測定

誘電率、誘電体損失の測定は、横河電機 QM-102 B 型の Q メータによって行なった。測定は室温で、かつ 0~60% の湿度中で行ない。測定周波数範囲は、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^7$ cps である。総合 Q 確度は、 $\pm 10\%$ である。試料の誘電体損失の値は、 $\tan \delta$ (power factor) で示した。誘電率と $\tan \delta$ とは、測定結果より下記のようにして計算を行なった。

誘電率 ϵ は、試料の容量 C_p 、実効面積 $S(\text{cm}^2)$ 、厚さ $\tau(\text{cm})$ より、

$$\epsilon = 11.3 \tau C_p / S \quad \dots\dots\dots (1)$$

$\tan \delta$ は、試料のないときの同調容量を C_1 、 Q を Q_1 、試料のあるときの同調容量を C_2 、 Q を Q_2 とすると、

$$\tan \delta = C_1(Q_1 - Q_2) / (C_1 - C_2)Q_1Q_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

7) 粒径の測定

試料を 200 メッシュのダイヤモンドホイールで研削し中心部を露出させ、次に 1μ のダイヤモンド粉で研磨した。この研磨面を沸騰磷酸でエッチングして粒界を明らかにして反射顕微鏡写真を撮った。

平均粒径の測定は、この写真上に引いた任意の直線を横切る粒子境界線の数を数える連続法によって行ない、平均粒径を算出した。

3. 実験結果

1) ホットプレス成形温度と気孔率

ホットプレス成形温度を $1500^\circ \sim 1900^\circ \text{C}$ の温度範囲で任意に選び、0~14% の全気孔率を有する試料を製作した。ホットプレス成形温度と試料の全気孔率との関係を図-1 に示す。常圧焼結の場合に比べて容易に低気孔率の試料を得ることが出来る。原料によって緻密化 (densification) の速度に大きな違いは認められないが Degussa とバイヤー法アルミナに緻密化速度が幾分か大きい傾向がある。

ホットプレス成形温度と開孔気孔率及び閉孔気孔率との関係を、図 2 に Linde の場合について示す。低温側では全気孔の大部分が開孔であるが、試料の緻密化によって開孔は急速に減少する。閉孔は開孔の消滅とは逆に一時的に増加して、全気孔率 4~6% にピークを生じ

Fig. 1. Porosity-temperature relation for alumina pressed at 200 kg/cm^2 for 10 minutes.

Fig. 2. Porosity-temperature relation and grain size-temperature relation for Linde alumina pressed at 200 kg/cm^2 for 10 minutes.

る。これは開孔の一部分が閉孔へ移行したことを示している。全気孔率 1~2% 以下では気孔の殆んどが閉孔で密度上昇の温度依存性が小さくなるために、これを完全に除去することが容易でないことが判る。他の原料とも同様の傾向を示した。

同じく図-2 に Linde の平均粒子径を示す。 1600°C ホットプレスのもので 5μ 、 1900°C のもので 15μ である。ホットプレス成形温度に対して直線的な変化を示している。

2) 誘電特性の周波数依存性

(A) 誘電体損失 誘電体に交流電場を加えると、周波数によって定まる時間的なずれが電場と電気分極とにより生じて、電圧と同相の電流成分が誘電体に流れ、最終的に熱エネルギーに変わることによって、 $\tan \delta$ に比例したエネルギー損失が誘電体中に生ずる。誘電体損失による消費電力を $W(W)$ 、印加電圧を $E(V)$ 、周波数 $f(\text{cps})$ 、 $2\pi f$ を ω 、幾何容量を $C_0(F)$ 、誘電体の比誘電率を ϵ とすると、次式が近似的に成立する。

$$W = E^2 \omega C_0 \epsilon \tan \delta \dots\dots\dots (3)$$

従って、 W は他の項が全て一定ならば周波数に正比例するから、高周波において特に重要となってくる。

気孔率の異なる各種アルミナの誘電体損失を、大気中で測定した結果を図-3 に示す。一般に絶縁体では、誘電体損失と周波数との間に向上きに開いた線関係があるが、図-3 においても気孔率の非常に小さい試料を除いては、この傾向が認められる。十分に高密度化した気孔率の小さい試料では、低周波側の損失が小さいため、この傾向は認められない。

純度の影響は十分に高密度化した試料からは認められにくい、高気孔率の試料には明らかな差が認められる。特に低周波側で著しい。全気孔率 0.5% の Linde が全周波数に亘って他の試料に比べて損失が少ないが、高周波側では他の試料と同様に損失が急速に増大することが認められる。

Fig. 3. Dielectric loss tangent-frequency relation for hot-pressed alumina, measured in air, with porosity taken as variable.

Fig. 4. Dielectric loss tangent-frequency relation for Linde alumina, measured, in air with porosity taken as variable.

図-4 は、Linde について全気孔率をパラメータとした場合の誘電体損失と周波数との関係を示す。気孔率が誘電体損失に及ぼす影響は低周波側で著しく、気孔率の増加に伴って損失は急速に増大する。高周波側では気孔率の影響が小さくなり、 10^7cps 以上では気孔率の大小にかかわらず周波数の増加に伴って損失は増大する。また 10^6cps 辺りに曲線の谷が存在し、気孔率の増加によってこれが高周波側にずれる傾向が認められる。

(B) 誘電率 3種の原料アルミナで高密度の焼結体について測定された誘電率と周波数との関係を図-5 に示す。ホットプレス成形アルミナの誘電率は室温で 11~13 の範囲にあり、測定周波数領域では周波数の増大とともに減少する割合は極めて小さい。原料の影響は誘電体損失の場合よりも顕著である。

Fig. 5. Dielectric constant-frequency relation for hot-pressed alumina with low porosity, measured in air.

Fig. 6. Dielectric constant-frequency relation for low-soda alumina, measured in air, with porosity taken as variable.

Low-soda アルミナの誘電率は他の原料アルミナに比べて最も高い。図-6 は、Low-soda アルミナについて全気孔率をパラメータとした場合の誘電率と周波数との関係を示す。気孔率により誘電率は変化し、気孔率が減少するほど誘電率は増加している。誘電率の周波数依存性は低気孔率のものでは小さいが、高気孔率のものでは著しく、気孔率 11.3% の試料では 10% 強の変化が認められる。

3) 誘電特性と湿度との関係

ホットプレス成形アルミナの誘電特性が気孔率によって著しく変化することが、周波数を変えた実験で明らかとなった。その原因の大部分はアルミナの開孔に吸着した水分子層による表面伝導と、水分子の双極子能率の高

Fig. 7. Dielectric loss tangent-porosity relation for Degussa alumina in various humidity, measured at 10^6 cps.

い分極とであると考えられるので、試料の測定雰囲気湿度をかえた実験を行ない、アルミナの誘電特性が気孔率によってどのような挙動を示すかを検討した。測定試料には図-3 で気孔率の影響が最も大きい Degussa を用いた。

(A) 誘電体損失 誘電体損失と Degussa アルミナの全気孔率との関係を湿度をパラメータとして図-7 に示す。湿度の影響は高気孔率のものほど大きく低気孔率のものでは殆んど影響は認められない。

図-8 は、湿度と誘電体損失との関係をいろいろな気孔率をもつ試料について示す。低気孔率のものでは湿度

Fig. 8. Dielectric loss tangent-humidity relation for Degussa alumina, measured at 10^6 cps, with porosity taken as variable.

Fig. 9. Dielectric constant-porosity relation for Degussa alumina measured in air and in vacuo and an expression for mixture rule.

の影響が少なく、高気孔率のものでは逆に湿度の影響が大きい。

(B) 誘電率 空気中および真空中で測定した誘電率と全気孔率との関係を図-9に示す。全般に気孔率の増加に伴ない誘電率は減少する。しかし、低気孔率の試料で誘電率と気孔率との関係が逆になる現象がみられる。空気中での誘電率は真空中での誘電率に比べて常に大きく、その差は気孔率の高い試料ほど大きくなる。

湿度と誘電率との関係を全気孔率をパラメータとして図-10に示す。誘電率に及ぼす湿度の影響は気孔率が十分に高くなければ認められない。

Fig. 10. Dielectric constant-humidity relation for Degussa alumina, measured at 10^6 cps, with porosity taken as variable.

4. 考 察

1) 成形温度と気孔率との関係

アルミナをホットプレス成形する時の緻密化は、その driving force として粒子の表面張力の他に外圧が加わることが特徴的であって、その機構として次の3つが考えられている。

1. 粒子間の滑りによる再配列。
2. 粒子の塑性変形による緻密化。
3. stress enhanced diffusion による緻密化。

これらの機構によって、空孔は急激に縮小し、閉ざされ消滅する。常圧焼結の場合に比べて緻密化の速度は非常に大きい。

この緻密化速度に影響する因子として、原料の粒子径およびその分布、アルミナの純度と履歴が考えられ、図-1の各原料間の緻密化速度の差は、これらによって説明することができる。

全気孔率は、開孔気孔率と閉孔気孔率とからなっている。前者は表面に接続している気孔に関するもので、通気率や化学反応など表面の性質に関係する特性に直接影響するものである。一方、後者は表面に接続していない孤立した気孔に関するもので、上記の特性には殆んど影響を及ぼさないものである。ホットプレス前は殆んど全部の気孔が開孔として存在しているが、加圧によって気

孔は急速に変化する。開孔の一部はそのまま消失するが、大半のものは閉孔へと変化してから消失する。K. Caillat and R. Pointud⁷⁾ は、ホットプレス温度 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ 、プレス圧 200 kg/cm^2 、加圧時間 30 min. の条件下に於けるアルミナの加圧温度と気孔率との関係から、開孔気孔率のピークは全気孔率が約 6% の所に存在することを報告している。S.G. Tresvjatskij⁸⁾ らは、シタールミナについて開孔と閉孔との割合を求め、閉孔気孔率のピークが全気孔率 7% 辺りに存在することを報告している。我々は、ホットプレス成形アルミナの気孔率を、ホットプレス温度 $1600 \sim 1900^\circ\text{C}$ 、プレス圧 200 kg/cm^2 、加圧時間 10 min の条件下で測定した結果、図-2 のように全気孔率 5.3% の所に閉孔気孔率のピークを認めた。残存する開孔は容易には消失しないが、ホットプレスでは緻密化の driving force として外圧が新たに加わるために、閉孔気孔率のピークが常圧焼結の場合に比べて低いものと考えられる。

2) 誘電体損失に対する気孔率の影響

$\tan \delta$ はセラミックスの電気的性質を表示する上において最も重要な因子の一つである。誘電体のエネルギー損失の過程は、周波数と温度とに依存する。本実験の測定周波数領域 $5 \times 10^4 \text{ cps} \sim 5 \times 10^7 \text{ cps}$ は、エネルギー損失が最も少なく、緩和損失 (relaxation loss) と変形損失 (deformation loss) とが主な原因となる周波数領域である。

大気中で測定した図-3、図-4の低周波側に現れた損失は、緩和損失に似ているが、一般に緩和損失はもっと低周波側に現われ、かつ周波数変化にかかわらずば一定値をとることから、図-3、図-4に見られるような損失の大きな変化は、緩和損失によるものではないと考えられる。周波数による変化が気孔率に大きく依存していること、そして高密度の試料には損失の変化が殆んど見られないことからして、低周波側にみられる損失の増加は、試料中の気孔に由来するものと考えられ、更に測定雰囲気温度を変えた実験結果から、これは気孔および表面に吸着した水分によるものと考えられる。一方、図-3、図-4の高周波側には急激な損失の増加がみられるが、この変化は気孔率に殆んど関係していないことからして、試料に内在する損失によるものと考えられる。

つまり図-3、図-4にみられる曲線の谷を境として、5 Mc 附近より低周波側では損失に及ぼす気孔率の影響が大きく、高周波側では気孔率の影響が小さい。また、図-4に見られるように曲線の谷は気孔率の増加によって高周波側にずれる傾向が認められる。すなわち、低周波側にみられる吸着水分の影響が、気孔率の高いものほど高周波側にまで及んでいることを示すものと考えられる。

3) 誘電体損失に対する湿度の影響

セラミックスの誘電特性は、温度、周波数に加えて湿度にも強く依存している。一般に同一物質について異なった結果を得ることがあるが、これが湿度の影響のためであることが多い。藤井ら⁹⁾は、吸湿性のためにセラミックスの $\tan \delta$ の測定は真空中で行なわねば詳しい事情の判明しないことを報告している。H.H. Hausner¹⁰⁾ は湿度の影響は物質の種類によって異なり、特にその表面状態および成形圧に依存していることを報告している。

我々は、試料の気孔率を変えることによって、その表面状態を大きく変化させたのであるが、さらにまた測定雰囲気湿度の影響を明らかにするために、各種の湿度を有する雰囲気中で測定を行なった。

図-7 から明らかな様に、気孔率の大きい試料では損失に対する湿度の影響が大きく、気孔率の小さい試料では湿度は殆んど影響しない。さらに図-2 に示した試料の開孔気孔率、閉孔気孔率の値と比較してみると、損失に対する湿度の影響は全く開孔気孔率によって左右され、閉孔気孔率によっては全く影響されないと結論することができる。これは当然、開孔中に吸着された水分が誘電体損失に大きく影響するものであるが、試料表面における吸着水の影響は、開孔中の吸着水の影響に比べて非常に小さいことも図-7 から明らかである。

開孔をもつ試料で測定雰囲気中の湿度が誘電体損失に対して決定的に影響することは、図-8 から明らかである。

これらの測定は試料を所定の湿度を有する雰囲気中に1時間放置した後測定を開始したのであるが、低気孔率の試料では高湿度の場合にでも測定値は時間の経過と共に殆んど変化しなかったが、高気孔率で高湿度の場合には測定値は時間の経過と共に順次増大し、1時間目にはまだ水分の吸着が飽和点に達せず、この場合の $\tan \delta$ の真値はもっと大きくなると思われる。

誘電体損失はアルミナ中の不純物の種類と濃度とによって影響を受ける。L.M. Atlas ら¹⁾ は、高純度のアルミナに Si, Ti, Ca, Mg, Fe, Cr を添加して不純物の影響を検討し、不純物濃度と $\tan \delta$ との間に直線関係の成立することを報告している。図-3 に示すように不純物の影響は、高密度化した試料については認められなかった。高気孔率の試料には明らかな差異が存在するが、吸着水分の影響が大きいために、不純物量の影響のみを求めることは不可能であった。

多結晶体では構成粒子の大きさによって、機械的強度は著しく変化する。同様に、粒子 (grain) と粒子境界 (grain boundary) との電気伝導度が異なることから、誘電体損失にも何らかの影響を及ぼすものと考えられるが、粒子径の影響に関する報告は殆んどなされていない。M.D. Rigterink¹¹⁾ は、密度が 98~100% で気孔がほぼ除かれたものでは、構成粒子の小さいものほど $\tan \delta$

が小さくなる可能性のあることを述べている。J.R. Floyd¹²⁾ は、構成粒子が大きいほどガラス相との膨脹係数の違いから生ずる microcrack が多く生じて、荷電粒子の移動に変化が起るために $\tan \delta$ が増加することを報告している。我々は、ホットプレス成形アルミナについて粒子径の影響を検討してみたが、粒子径の変化に対して気孔率が一定でなかったために、気孔率の影響が粒子径の影響をかくしてしまい、粒子径の影響を明らかにすることは出来なかった。

4) 誘電率に対する気孔率の影響

セラミックスの誘電率はその分極率 (polarizability) によって定まる。測定周波数領域 $5 \times 10^4 \text{cps} \sim 5 \times 10^7 \text{cps}$ では、電子分極 (electronic polarization)、イオン分極 (ionic polarization) および、配向分極 (orientation polarization) の3つの分極によって影響されているために、誘電率の周波数依存性は小さい。図-6 の高気孔率のカーブは著しい周波数依存性を示しているが、これは低周波側で吸着水分によるものと思われる誘電率の増加があるためと考えられる。すなわち、誘電率の周波数依存性は気孔率の増加に伴って増大する。図-9、図-10 より誘電体損失の場合と同様に、高気孔率の試料では吸着水分のために特に低周波側で誘電率が増加する傾向がみられる。

誘電率には加成性が成立する。図-9 の真空中での測定値は、誘電率の高いアルミナ粒子相中に誘電率の低い気孔相が分散している例を示すものと考えられる。アルミナ粒子および気孔の誘電率をそれぞれ k_g' , k_p' とし、各相の volume fraction を v_g , v_p とすると、誘電率 k' は、

$$k' = v_g k_g' + v_p k_p' \dots\dots\dots (4)$$

で示される。図中の A なる線は (4) 式をプロットしたもので、理論的にはこの線に沿って誘電率は変化し、気孔率 100% の所で誘電率はほぼ 1 に達する。ところが、実際には A 線を著しくずれた値を得るのが普通である。測定値のカーブに近い式として図中 B 線で示す式は、

$$\log k' = v_g \log k_g' + v_p \log k_p' \dots\dots\dots (5)$$

である。これは、logarithmic mixture rule¹³⁾ といわれるもので、図のように mixture rule の測定結果への適応性は著しく低いといえよう。

5. 結 言

以上、ホットプレス成形アルミナの誘電率と誘電体損失を真空中、大気中および湿度を変えた雰囲気中で測定した実験結果を述べた。その主な点を要約すると次のとおりである。

(1) 原料の違いによる誘電特性への影響は、高密度化した試料からは殆んど認められなかった。

(2) 気孔率の増加により誘電体損失は増大し、特に低周波側で著しい。原因は、主に吸着水分によるものと考えられる。

(3) 誘電体損失は高周波側で試料の気孔率に関係なく増加した。

(4) 誘電体損失に及ぼす湿度の影響は、開孔の量によって定まり閉孔の量では決定されない。

(5) 誘電率に及ぼす湿度の影響は、高気孔率の試料にのみ認められた。

文 献

- 1) Louis Navias, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** [8] 329-41 (1954).
- 2) N.L. Haldy, H.Z. Schofield, and John D. Sullivan, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **35** [9] 351-55 (1956).
- 3) 加藤修三, 奥田 博, 名工試報 **11** [8] 490-98 (1962).
- 4) Leon M. Atlas, Hikaru Nagao, and H. Henry Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [10] 464-71 (1962).

- 5) James R. Floyd, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [11] 539-43 (1964).
- 6) P. Murray, E.P. Rodgers, A.E. Williams, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **53**, 474-510 (1954).
- 7) K. Caillat and R. Pointud, "Proceedings of the International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy", vol. 8, 600-5 (United Nations, N.Y., 1956).
- 8) S.G. Tresvjatskij, *Ogneupory* **25** [2] 70-3 (1960).
- 9) 藤井, 寺井, 京大化研講演集, 第 17 集 91-3 (1949).
- 10) H.H. Hausner, *J. Am. Ceram. Soc.* **27** [6] 175-81 (1944).
- 11) M.D. Rigterink, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [11] 501-6 (1958).
- 12) J.R. Floyd, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [11] 539-43 (1964).
- 13) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", 719 (John Wiley, N.Y., 1960).

(1/31/1966 受付)

ノ ー ト

ガラスにおける中間性イオンの 4 配位化 と硼酸の 4 配位化

金 沢 孝 文

(東京都立大学工学部)

On the Formation of 4 Coordination Structures of Intermediate Ions and Boron in Glasses

By

Takafumi KANAZAWA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

酸化物ガラス中で、中間性イオンである Al 等が、 Na^+ 等の修飾イオンをともなって 4 配位化し、NWF 化してガラス網状構造中にはいることは、よく知られている。今岡¹⁾は、この中間性イオンの役割を明文化して、それを Zachariasen (以下 Z. と略記)の法則²⁾に追加し、あたらしい総合的な新法則を記述した。すなわち今岡によれば、酸素多面体中心原子の配位数よりその原子価のほうが小さいものでは、修飾イオンによる原子価の追加がなされるとき、その静電氣的原子価力は、Si-O、P-O 多面体等のときと同様に 1 になり、網状構造に参加できることが、指摘されている。

ところで、Al (考察の簡便化のために中間性各イオンを以下 Al で代表させる)の本来の酸素配位数は 6 であるのに、なぜ、わざわざ Na 等をともなって、本来の構

造でない 4 配位化をひきおこす必要があるのかは、従来十分に説明を付されていない。基本的に考えてみると、 SiO_2 や P_2O_5 は Z. の法則を満足させ、そして法則のとおりガラス化をおこすが、一方 Al_2O_3 は、そのままでは Z. の法則に合わない。それであるから Al_2O_3 は 6 配位構造の Al_2O_3 のまま固相としてガラス外に析出してもさしつかえないし、また NWM になってもよさそうに、いちおうは思える。それが、試料中で少なくとも Al_2O_3 の一部が Z. の法則を満足させる形をとるべく、4 配位化するように行動しなければならぬ事情はどこにあるのか、を検討してみると、下の考察がなりたつ。

ガラス中に Al_2O_3 がとけこむ機構としては、 Al_2O_3 構造がくずれて、Al の周辺の O が、NWF の多面体連結構造形成用にうばわれて、消失していくプロセスを