セラミック材料について

西 尾 信 二*

(昭和45年12月24日受理)

Some Explanations about Ceramic Materials.

Shinji NISHIO

NGK SPARK PLUG Co., LTD

(Komaki Factory Iwasaki Komaki-Shi Japan)

(Received Dec. 24, 1975)

1. まえがき

セラミックスという言葉は日本語に直せば陶磁器のことで古代より食器等に製作されていたものであるけれども、我々がセラミックスあるいは特にニューセラミックスという言葉を使う時はこうした従来の陶磁器ではない。それは近代の技術革新の進展に伴って従来の金属や有機材料では到底望めないような特性をもち近代社会に欠くことのできない材料となったものである。もともと陶磁器には金属にみられないような絶縁性、硬度、耐熱性、耐摩耗性、化学的耐食性、透光性等があるがこれを極度に高めたものがアルミナ磁器であるとも云える。また、化学成分的にみれば一般の陶磁器は SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等多くの酸化物の集合体であり組織的には結晶、ガラス、気泡等よりなった複雑な構造のものであるが、例えばアルミナ磁器はこの中のアルミナの含有量が極度に高められその他の成分も充分コントロールされ組織的にも結晶が主体となり、ガラス、気泡等は少くなっている。その他のニューセラミックスも特殊な組成と卓越した特性をもち近年急速に開発されたものが多い。それらは BeO を主体とした高熱伝導磁器、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を主体とした強磁性体、 MgO を主体とした高絶縁磁器や $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ の高誘電磁器、 $\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 系の圧電磁器等限りがない。また、不純物の添加方法も均一分散という形でなくコントロールされた場所にコントロールされた量だけ分散させるという方法が開発されてきたのが半導体であるとも云える。半導体やIC部品をニューセラミックスというのは問題であるが、こうした形で次々と新材質、新用途が開拓され今後とも社会

の近代化に伴って巨大な夢をもった新しい分野が開かれるであろう。新しい技術の進歩には新しい材料特性の認識が何よりも必要である。本稿ではセラミック材料の性質を御覧頂き、設計の際の参考にしたい。

2. セラミックスの種類

実に種々の系統があり分類法をちよっと考えても構成元素による分類、特性による分類、用途による分類等考えられる。

2.1 構成元素による分類

ダイヤモンドやカーボン電極のように炭素のみの一元素からできているものや酸化物、炭化物、窒化物、硼化物、珪化物等の単一化合物からそれらの化合物が2つ以上入り混ったり反応した物質迄ある。以下に重要な化合物の一覧表を示すと表1のようになる。何れもこの表に示されるように高融点のものが多い¹⁾。

2.2 性質用途及び材質による分類

一般的な分類法でその性質、用途および材質によって概略次のような材料に分類できる。

1) 耐熱磁器

i) 高温変形に対する抵抗性を利用したもの

熱電対保護管、燃焼管、絶縁体、ヒーターエレメント、燃焼ポート、炉芯管、るつぼその他耐火物、レンガ一般。

ii) セラミックスの特性の他に急熱急冷に耐える性質も持っているもの

バーナーチップ、ヒーターエレメント

iii) 高熱伝導磁器

パワートランジスタの絶縁体、熱電対保護管。

* 日本特殊陶業株式会社

表1 高融点金属および化合物³⁾

材 質	融 点 (℃)	密 度 (g/cm ³)	材 質	融 点 (℃)	密 度 (g/cm ³)	材 質	融 点 (℃)	密 度 (g/cm ³)
W	3,380	19.3	Mo	2,600	10.2	Hf	2,130	13.4
Rn	3,170	20.5	Nb	2,500	8.6	Zr	2,130	6.5
Ta	3,000	16.6	Ir	2,450	12.2	Rh	1,970	12.4
Os	2,700	22.5	Ru	2,430	22.4	Th	1,830	11.7
C	4,730	2.25	B	2,050	2.3	Si	1,410	2.4
HfC	3,890	12.5	VC	2,830	5.8	WC	6,630	15.8
TaC	3,880	14.5	Al ₄ C ₃	2,800	2.99	ThC	2,625	10.7
NbC	3,500	7.8	W ₂ C	2,700	17.3	UC	2,475	13.6
Ta ₂ C	3,400	15.2	MoC	2,695	8.4	UC ₂	2,375	11.7
TiC	3,250	4.9	Mo ₂ C	2,690	9.2	B ₄ C	2,350	2.5
ZrC	3,175	6.4	ThC ₂	2,655	9.6	CaC ₂	2,300	2.04
HfN	3,310	14.0	TiN	2,930	5.4	NbN	2,050	7.3
TaN	3,090	14.1	ScN	2,650	4.21	VN	2,050	6.1
BN	3,000	2.25	UN	2,650	13.52	AlN	2,400	3.05
ZrN	2,980	7.3	ThN	2,630	11.5	Si ₃ N ₄	1,900	3.4
HfB ₂	3,250	11.2	NbB ₂	2,900	7.2	BaB ₆	>2,190	4.36(15℃)
ZrB ₂	3,040	6.1	WB	2,860	16.0	MoB ₂	2,100	7.8
TaB ₂	3,000	12.6	W ₂ B	2,770	16.7	VB ₂	2,100	5.1
TiB ₂	2,980	4.5	MoB	2,180	8.8	Mo ₂ B	2,000	9.3
TaSi ₂	2,400	8.8	Ti ₃ Si ₃	2,120	4.32	MoSi ₂	1,870	6.1
WSi ₂	2,150	9.3	Mo ₃ Si ₂	2,100	7.40	NbSi ₂	1,950	5.3
ThO ₂	3,050	9.7	CaO	2,600	3.32	Al ₂ O ₃	2,050	3.9
MgO	2,800	3.5	BeO	2,530	3.0	CeO ₂	>2,600	7.13
HfO ₂	2,777	9.68	SrO	2,415	4.7	Y ₂ O ₃	2,410	4.84
ZrO ₂	2,690	5.8	La ₂ O ₃	2,305	6.51	Cr ₂ O ₃	2,665	5.12
CeS	2,450	5.93	TiS	2,100	4.05	BeS	2,000	2.36
Nd ₂ S ₃	2,200	5.34	Be ₂ S ₄	2,050	5.3	MgS	>2,000	2.85
ThS	>2,200	9.57	US	2,010	10.87	SrS	>2,000	3.64
La ₂ S ₃	2,150	5.01	BaS	>2,000	4.25	Th ₄ S ₇	2,000	3.78

2) 電気絶縁磁器

- 焼結質高温用電気絶縁磁器
- 多孔質高温用電気絶縁磁器
- 高周波用電気絶縁磁器
- 特殊型電気絶縁磁器

3) 耐摩耗磁器

紡織用糸道, 玉石, 工具等

4) 圧電磁器

ピックアップエレメント, ピエゾライタ, セラミ
ックラダーフィルター

5) 研削材, 研磨材製品

研削トイン, 研磨布紙, パフ研磨材

6) 工業用炭素製品

炭素質電極, 電気用ブラシその他冶金用, 機械用,
化学用, 原子力用炭素製品

7) 非金属発熱体

電気炉等の発熱体

3. セラミック材料の特性

セラミック材料は一般には共有結合またはイオン結合
による関係から金属結合にみられるような大きな塑性変
形はみられず, 従って常温における変形能力は実質的に
は零とみななければならないことから次のような脆性を有
することになる。

- 寸法的な融通は全くきかない。

図1 外径 17mm, 内径 13mm のチューブを炉内に
水平に挿入し各温度に30分間保って2~5 mm 曲っ
た時の挿入寸法と温度との関係

- 膨張収縮による変形に耐えられないため熱歪に
弱い。
- 静的な応力にはかなり耐えても衝撃には至って
弱い。

iv) 圧縮強度は可成り大きいが引張り応力には弱い。
また融点をみると表1にみられるように一般に高いも
のが多く, 高温変形には強いものが多い。共有結合の特
長として硬度は最高で耐食性も一般に他の有機材料や金
属材料より高い。

4. セラミック材料の性質と用途

さてセラミック材料を理解して頂くにはその物理化学

表2 各種窯業材料の thermal stress resistance factor R''^{**} (after Priest and Rurh Talcort)

材 料	$\frac{K}{(CGS)}$	$\alpha' \times 10^{-6}$	T (psi)	$\frac{E}{(psi) \times 10^{-6}}$	R''	* 推定値
ベリリア磁器	0.53	9.0	10,000	40.0	14.7	** thermal stress resistance factor
石 英 硝 子	0.004	0.5	15,500	10.9	11.4	
パイロセラム 9605	0.01	1.4	20,000 *	20.0	7.0 *	$R'' = \frac{KT}{\alpha E}$
サファイヤー(リンデ製)	0.065	6.7	35,000	50.0	6.8	
95%アルミナ磁器	0.05	6.7	26,000	40.2	4.8	は次の式を簡略化したものである $R' = \frac{KT(1-\mu)}{\alpha E}$
ジルコン磁器	0.009	3.36	11,500	19.4	1.6	
パイロセラム 9606	0.007	5.7	20,000 *	18.0	1.36 *	K: 熱伝導率 T: 抗張力 E: 弾性率 μ : ボアソン比
アルミ硅酸塩ガラス (コーニング 1723)	0.003 *	4.6	10,000	6-13	1.1 *	
ステアタイト磁器	0.006	6.4	10,000	10 *	0.94 *	α : 熱膨張係数
フォルステライト磁器	0.008	9.1	10,000	10 *	0.88 *	
ソーダ石灰硝子	0.004	9.0	10,000	9.5	0.47	
耐火煉瓦	0.0027	5.5	750	2.3	0.16	

的性質と共に現在先づどこに用いられるかを知って頂くことが最も近道と考えられるので具体的に応用分野を説明していくことにする。

〔 4.1 耐熱磁器の材質について

耐熱性には耐軟化性と耐急熱急冷性の2つが考えられる。

4.1.1 耐軟化性

α - Al_2O_3 の融点は2050°Cで軟化は1800°C付近から始る。だから99.8%以上のアルミナ磁器であれば1700°C付近から軟化が始ると考えてよい。しかしこれより含有量の少ないアルミナ磁器ではこれより融点の低い物質が一般に粒界に存在していることから、これらの添加物の種類と量に応じて粒界から軟化変形を始める。一般に粘土等を加えたアルミナ磁器はこの中の SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO 等よりなるガラスを含有するので、このガラスの軟化により変形を起す。いま、外径17mm、内径13mmのチュームを炉内に水平に所定の長さの挿入し各温度に30分間保持して2~5mm曲った時の挿入寸法と温度との関係を図1に示す。

4.1.2 耐熱衝撃性

均質なセラミック材料の耐熱衝撃性は thermal stress resistance factor R'' によって示される。表2²⁾に各種材質との比較値を示すがアルミナ磁器は機械的強度と熱伝導においてすぐれベリリア磁器、石英ガラス、パイロセラム、サファイア等の著しく高価なセラミックに次いで良好である。今外径17mm、内径13mm、長さ1mの保護管の約半分を予め1200°Cに加熱した炉内に挿入し10分間加熱後これを空気中に取り出し急冷し、異常のない場合には100°Cおきに温度を上げ、各温度で同様の

表3 アルミナ磁器の耐熱衝撃性

種 別	破 損 温 度 (°C)				
	1200	1300	1400	1500	1600
AS	○	○	×	—	—
AL	○	○	×	—	—
Corundit-C	○	○	○	○	○
Corundit-S	○	○	○	×	—

試験を行ななって亀裂または破損の有無を調べると表3のようになった。これより耐熱衝撃性は Al_2O_3 の含有量が上る程良いというものではないことがわかる。これは膨張係数の関係であると思われる。むしろ形状による影響が大きく大型のものの厚肉のものは弱くなる。

4.1.3 セラミック材料の蒸気圧

真空中で使用する耐火物や絶縁物は融点の高いこと、電気抵抗が劣化しないこと、十分な強度を有することなどの一般的な性質のほか真空中において大量のガスを放出しないこと、一方ガス放出が容易に行なえること、処理物たとえば熔融金属と反応しないこと等の性質が要求される。表4に各種高融点耐火物と高融点金属との反応性を表5にルツボ材料を示す³⁾。この中でも現在普通に使われているのはグラファイト、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、トリア、マグネシア、アルミナ共融物である。

4.1.4 真空装置用ガラスの性質

ガラスは真空技術の発達に欠くべからざる役割を果たした。初期の真空装置はほとんどがガラスでつくられて水銀拡散ポンプにしても真空計にしてもガラスであった。最近においても実験室で精密な真空技術を研究するため

表 4 真空中における W, Mo, C との反応温度 (°C)

	W	Mo	C
Al ₂ O ₃	>2000	2000	1800
BeO	2100	1900	2300
MgO	2000	1800	1800
SiO ₂	1600	1500	1400
ThO ₂	2300	2200	1950
ZrO ₂	2100	2150	1800

表 5 金属熔融に過する酸化物ルツボ材料

金 属	酸 化 物	金 属	酸 化 物
Ag	MgO, Al ₂ O ₃	Pd	MgO, Al ₂ O ₃
Alkali	MgO, CaO	Mg	Al ₂ O ₃
Al	ZrO ₂ , BeO	Mn	Al ₂ O ₃ , ThO ₂
Au	MgO, Al ₂ O ₃	Ni	MgO, BeO
Be	BeO	Pt	ThO ₂ , ZrO ₂ , MgO
Bi	Al ₂ O ₃	Rh	ZrO ₂
Ca	CaO, BeO	Si	SiO ₂ , BeO
Ce	BeO	Ti	ThO ₂
Cr	Al ₂ O ₃	U	UO ₂ , BeO
Cu	Al ₂ O ₃ , MgO	V	BeO, Al ₂ O ₃
Hf	ThO ₂	Zr	ZrO ₂ , ThO
Fe	MgO, BeO, Al ₂ O ₃		

に、または真空技術を用いて物理、化学の実験を行なうのに総ガラス製の装置を使っている。工業装置はもちろん大部分金属で組立てられるが、のぞき窓、液面計などガラスでなければならない部分品が残っている。一方、真空計の大部分、電子管、ブラウン管、等々今日でも真空技術に関係のあるガラスの使用分野は増加する傾向にある。ガラスの種類はきわめて多くその真空技術的な性質(脱ガス、吸着、透過など)も種々雑多でとても簡単に論ずるわけには行かない。種類と組成の一例を表6に示す⁴⁾。また、1400°Cにおける放出ガスの量とその組成を表7に示す⁵⁾。一般について手軽に入手できる上に細工も比較的容易でしかも普通の用途では耐熱性も十分にガス放出も少なくガス透過も問題なく、しかも内部が見えるという性質は真空技術に欠くべからざる材料といえよう。最近では軟質ガラス(ソーダガラス)より硬く急熱急冷に比較的強いモリブデンガラスが多用されている。このガラスの封入はモリブデン線が適合するのでこのように呼ばれている。鉛ガラスは主として真空管の電極封入部に使われているもので、電気的絶縁性が高い。

4.1.5 熱伝導率

セラミック材料の熱伝導率はベリリヤ磁器が金属同等の値を示す。他は金属より一般に低いものが多く特にガラスは結晶質より熱伝導率は小さい(表2参照)。

4.1.6 表8,9,10に主な耐熱磁器の特性を示す⁶⁾。

4.2 電気絶縁磁器の材質について

電気絶縁磁器は用途および形状によって(1)高周波用電

表 6 ガラスの分類

		組 成 (%)								
		B ₂ O ₃	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ その他
鉛ガラス	Alkaliarmes		40~50	10						残
	Lead silicate		20~35	10						残
ソーダガラス	Alkalicalc silicate			13~20		5~12				残
	Alumocalc silicate			8~23		6~12		3.5~10		残
けいほう酸ガラス	Alumoborocalc zinc silicate	3~8		8~23		6~12		3.5~10		残
	Alumoborocalc zinc silicate	3~8		8~14		3~12	3~7	3.5~10		残
	Alkaliborosilicate	>10		5~8				<6		残
	Borosilicate	>10						<3		残
	Alumoborosilicate	5~21		<6				3~20		残
	Leadborosilicate	15~17	6							残
超硬	Fluorcal					あり	あり			残 Fe ₂ ≈7
ほう酸ガラス	Borat		大部分							
	Alumoborat		大あり					あり		
りん酸ガラス	Phosphate							あり		P ₂ O ₅ 大部分
	Alumophosphate							あり		P ₂ O ₅ あり
石英	Quarz									大部分

表 7 1,400°Cにおける放出ガス

	放出ガス量 [cc STP gas/g]	放出ガス組成 [%]				
		H ₂ O	SO ₂	CO ₂	O ₂	不凝縮 ガス
光学用バリウムガラス	0.71	23		38.5	38.5	0.1
ソーダガラス(牛乳びん)	0.93	51	33.5	3	11.5	0.1
耐熱けいほう酸ガラス	0.40	91.5		5	3.5	
ソーダガラス(管球)	0.90	44	35.5	5.75	14.5	
管球けいほう酸ガラス	0.74	94	2.5	3	3.25	
鉛ガラス	0.70	36	8	0.7	56.5	
実験用ソーダガラス	1.41	28	10	8	63	

表 8 耐熱磁器素地特性

素 地 名		A S	A	Corundit-C	Corundit-H	Corundit-S	G Z-4	G Z-5
材 質		Mullite. 3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂	Mullite 2SiO ₂	Alumina	Alumina Al ₂ O ₃	Alumina	Zircon +Cordierite ZrO ₂ ・SiO ₂ + 2MgO・2Al ₂ O ₃ ・5SiO ₂	Zircon +Cordierite
特 性		気密質にて 耐熱性優秀	気密質にて 耐熱性A S より優秀	気密質にて スラッグ等 に対する抵 抗性大	気密質にて 耐熱性は Corundit- C より優秀	Al ₂ O ₃ 99% 以上、気密 質にて耐熱 性、耐蝕性 最も優秀	熱膨脹係数 小さく熱衝 撃に非常に 強い	多孔質熱衝撃 に強い
用 途		保護管 燃焼管	保護管 燃焼管	保護管 (耐蝕性)	絶縁管、ヒ ーターエレ メント	保護管 耐熱管 (気密質)	バーナーチ ップ、ヒー ターエレメ ント	ヒーターエレ メント
外 観		白 色	白 色	白 色	白 色	白 色	白 色	薄赤茶色
吸 水 率		%	0	0	0	0	0~0.5	13
見 掛 比 重			2.6	2.6	3.5	3.7	3.8	2.4
抗 圧 力		kg/cm ²	3800	4500	10000	15000	18000	
抗 曲 力		kg/cm ²	1300	1400	2300	3100	3200	880
熱膨脹係数		25°C~700°C	4.6×10 ⁻⁶	4.4×10 ⁻⁶	7.3×10 ⁻⁶	7.8×10 ⁻⁶	8.0×10 ⁻⁶	3.0×10 ⁻⁶
熱 伝 導 率		cal/cmsec°C	0.006	0.006	0.017	0.03	0.04	0.006
体積固有抵抗	25°C		>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	
	300°C	Ω cm	>10 ⁷	>10 ⁷	>10 ⁹	>10 ¹⁰	>10 ⁸	
	400°C		>10 ⁶	>10 ⁶	>10 ⁸	>10 ⁹	>10 ⁷	
	500°C					>10 ¹¹		
破壊電圧	25°C	kv/mm	13	13	18			
	200°C		9	7	14			
	300°C		3	2.5	12			

気絶縁磁器，(2)特殊型電気絶縁物，(3)高温用電気絶縁磁器に分類される。

高周波用電気絶縁磁器の材質の特徴としては絶縁性能が優秀なることは勿論であるが，特に高周波損失の少いことが必要である。高周波特性と共に耐熱性，熱衝撃，機械的強度の卓越した高アルミナ磁器および優れた高周

波特性と共に金属に匹敵する熱伝導性をもった高ベリリヤ磁器があり，セラミック真空管，半導体等として電気通信業界に寄与している。また多孔質素地はその優秀な高周波特性と高度の耐熱性（1600°C 以上）耐熱衝撃性を有し送信管等の管内材料として従来の多孔質ステアタイト等の製品に置き換わるものとして好評を得ている。

表 9 耐熱磁器素地特性

素地	名	GZ-6	B-3	F-2	HF-16	G-1	G-4	H-2	AD-27	TA-32	CA-11
材	質	Zircon $ZrO_2 \cdot SiO_2$	Aluminium Silicate	Alumina Al_2O_3	Aluminium Silicate	Mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Alumina Al_2O_3	Aluminium Silicate	Alumina	Aluminium Titanate	Silicon Carbide SiC
特	性	多孔質にて 熱衝撃に強い	銑鉄、鋳鉄、 炭素鋼等の 熔融物に依 る侵蝕に強い	B-3より 耐蝕性、 耐熱性、 優秀	炭素鋼特殊 鋼に依る侵 蝕に強い 熱衝撃に強い	多孔質にて 耐熱性優秀	多孔質にて G-1より 耐熱性優 秀	一般の耐火 物製品に適 す	アラシダム 多孔質にて 高耐熱火物 に好適	低膨脹素地 急熱に最も 強い (高温用)	カーボランダム 多孔質 機械的熱的に 強い、又アッ シュクリンカ ンによる侵蝕 に強い
用	途	バーナーチ ップ、ヒー ターエレメ ント	燃焼ボート	特殊鋼用 燃焼ボート	高周波炉用 燃焼ボート のつぼ	二重保護管 外管、絶縁 管、エレメ ント	タンマン 管、ヒー ターエレ メント	炉芯管等 一般耐火物	炉芯管特に 水素炉用耐 火物	バーナーチ ップ、ヒー ターエレメ ント	輻射高温計 用タンマン 管
外	観	薄茶色	白色	白色	薄緑色	白色	白色	茶褐色	薄茶褐色	灰白色	黒色
吸水率	%	7	0	0	5	16	15	14	16	3	14
見掛け比重		3.4	2.4	3.4	2.7	1.9	2.9	3.0	3.3	3.4	2.9
抗圧力	kg/cm ²					2800	1000	800	800		
抗曲力	kg/cm ²		920	1800		760	430	250	200	150	250
熱膨脹係数	25°C~700°C		4.3×10^{-6}	6.9×10^{-6}		6.0×10^{-6}	6.8×10^{-6}	6.0×10^{-6}	7.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	4.2×10^{-6}
熱伝導率	cal/cmsec°C		0.004	0.015		0.003	0.003	0.006	0.005		0.026
体積	25°C					$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$		
積固	300°C					$>10^{14}$	$>10^7$	$>10^7$			
固有抵抗	400°C					$>10^7$	$>10^7$	$>10^6$			
抵抗	500°C					$>10^6$	$>10^6$				
破壊電圧	25°C					7.5	4	4.5			
	200°C					6	3.5	3			
	300°C					5	3	1.5			

表10 窒化珪素磁器特性表

材 質	反応焼結法による多孔質 Si_3N_4	ホットプレスによる緻密質 Si_3N_4
特 性	熱衝撃強度大 寸法精度良好 熔融金属に濡れない	低膨張熱衝撃抵抗大 機械強度大
用 途	非鉄金属溶解用耐火材料 熔融金属測定用保護管	ガスタービンブレード、工具、ブレーキライニング等に有望
外 観	灰 色	灰 色
吸 水 率	21~34	0
見掛比重	2.7~3.0	3.12~3.18
抗 圧 力	kg/cm ² 1600	
熱膨張係数	25°C~700°C 500~1000	5600~7000
熱伝導率	cal/cm·sec·°C 3.3×10^{-6}	2.75×10^{-6}
体積固有抵抗	$\Omega \cdot \text{Cm}$ 0.0061	0.03

焼結質高温用電気絶縁磁器の材質は特に高温において絶縁抵抗の低下が少く絶縁性能が優秀なるほか、耐熱性熱衝撃強度が優れ、かつ機械的強度の普通磁器に比べて遙かに優秀である。電磁型空気遮断器用消弧板、水銀整流器用部品、多管式および単管式のヒューズホルダー、接触整流器用突觸碍子等材質の特性に応じて特殊の用途に好評を得ている。

特殊型電気絶縁物は電気業界における要望に応じて開拓された新製品である。その代表的なものとして密封接続端子板があり、磁器と金属部品との気密結合を特徴とする製品である。

表11に電気絶縁磁器の特性を示す。

1) 高周波電気絶縁磁器

アルミナ、ベリリア、フォスファイトの高周波絶縁物としての優れた特性は既に広く認識されている。これらセラミック材料と金属との密封に関する新しい方法として磁器のメタライズ法が開発された結果、その応用分野も更に拡大されてきた。またメタライズ性にも研究が重ねられ電子管以外の製品でメタライズ封着を要するものにも広く使用されている。表9はこれらのセラミック材料の性能一覧表で、従来電子管の真空容器として一般に使われていたガラスや一般のセラミックスに比べ次のような優れた特性をもっている。

- i) 機械的強度が大きい。
- ii) 熱伝導がない。
- iii) 従って熱衝撃によく耐える。
- iv) 軟化温度が高いから高温操作が可能、特に高温

度で脱ガス出来る。

- v) 高周波特性が優れており、また高温での絶縁抵抗が大きい
- vi) ガラスのように電解現象がない。
- vii) 寸法精度が著しく高められる。

2) アルミナ磁器

各種電気部品の小型化に伴って電氣的、熱的、機械的に強いアルミナ磁器が広く使用されるようになり、アルミナ含有量92~95%の素地が一般に使用されている。尚寸法精度によって研磨仕上げを行なうほか希望によってはメタライズおよび金具を銀鍍付したものも用いられる。

3) ベリリア磁器

BeO 含有量95~99%素地は優れた絶縁性と高周波特性、金属に匹敵する熱伝導性をもった材質である。メタライズ加工も可能で金属との気密封着も出来る。薄膜、厚膜回路用基板には普通 97% Al_2O_3 磁器が用いられ、機械的強度、電氣的、熱的特性等優れた性能を備えているが、特に熱放散を要求される場合には99% BeO 素地が用いられる。表面粗度が要求される薄膜回路用基板にはセラミックの上に無アルカリのガラスを加工したグレーズト基板が用いられる。

4) 高温用電気絶縁磁器

80~90% Al_2O_3 磁器が使用される。これらは高温における絶縁抵抗が非常に優秀でありまた、耐電圧、機械的強度、耐熱、化学的性質に優れあらゆる条件において安定した材質である。水銀整流器用部品、ヒューズホルダー、可熔筒、絶縁ワッシャー、突觸碍子等に使われる。高温の電弧に曝される電磁型空気遮断器用消弧板には熱衝撃に強いジルコン・コーディライト系素地が適する。

5) 特殊型電気絶縁磁器

特殊型電気絶縁物の代表的なものには密封接続端子板（普通オイルタイト型およびエアータイト型）があり、機械的、電氣的に強い特殊磁器とスタッド、外匣金具、金属部品との完全なる気密結合を特徴とする単極並びに多極の総合製品で主として計器用変成器（変流器、計器用変圧器、計器用変圧変流器）蓄電器、電動器、計器類、真空計器装置等の電気接続端子板として使用される。その他に化学工場等において液槽の温度、反応速度、液面位の測定に使用される電極絶縁物およびその接合組立品、更に工業用オイルバーナーの電極絶縁物およびその接合組立品も市販されている。

4.3 耐摩耗磁器の材質について

特殊な焼結質磁器は非常に優れた硬度和耐摩耗性を有しており、最近幾多の珍しい用途に使用されるように

表11 電気絶縁磁器素地特性

材料名	主要成分	特性及用途	見掛け比重	曲げ強さ kg/cm ²	平均線膨張係数 25~700℃	熱伝導度 cal/cmsec 25℃ 300℃	体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$ 25℃ 300℃ 700℃	誘電率 1-10MC 10000MC	誘電体率 1-10MC 10000MC	破壊電圧 KV/mm AC60~ 試料厚み 1mm	最高安全使用温度 ℃
HA-92	アルミナ 92% Al ₂ O ₃	高強度、メタライズ性良好、一般電子管用	3.60	3200	74×10 ⁻⁷	0.040 0.226	10 ¹⁴	8.5	0.0005	15	1500
HA-95	アルミナ 95% Al ₂ O ₃	低損失、高強度 メタライズ性良好	3.65	3500	76×10 ⁻⁷	0.043 0.027	10 ¹⁴	9.2 9.0	0.0003	15	1500
HA-98	アルミナ 98% Al ₂ O ₃	低損失、高強度 高温用	3.85	3800	78×10 ⁻⁷		10 ¹⁴	9.5	0.0002	15	1550
HAP-99	アルミナ 99% Al ₂ O ₃	多孔質、脱ガスしやすい 高温用、管内絶縁材料	3.8	1300	78×10 ⁻⁷	0.006		7	0.0005		1600
P-6	アルミナ 90% Al ₂ O ₃	電気絶縁磁器	3.6	2800	73×10 ⁻⁷	0.030	10 ¹⁴ 10 ¹² 10 ⁷			14	1450
HB-95	ベリリア 95% BeO	熱伝導性良好 メタライズ性良好	2.8	1750	81×10 ⁻⁷	0.50 0.24	10 ¹⁴ 10 ¹² 10 ⁹	7	0.0002		1800
HB-99	ベリリア 99% BeO	熱伝導性極めて良好 メタライズ性良好	2.9	2000	81×10 ⁻⁷	0.60 0.29	10 ¹⁴ 10 ¹² 10 ¹⁰	6.5	0.0002		1900
MS-11	ステアタイト MgOSiO ₂	低損失ステアタイト L-5級	2.8	1200	85×10 ⁻⁷	0.006	10 ¹⁴ 10 ¹⁰	6.1	0.0006	16	1100
MS-21	フォルステライト 2MgOSiO ₂	低損失フォルステライト L-6級	3.1	1300	104×10 ⁻⁷	0.008	10 ¹⁴ 10 ⁹	6.3 6.2	0.0002 0.0006	19	1200
GZ-4	ジルコン コーディライト	熱膨張係数が小さい 熱衝撃に強い	2.4	880	30×10 ⁻⁷	0.006	10 ¹⁴ 10 ⁸			13	
T-7	ムライト 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	機械的熱的電気的性 能良好	2.7	1200	53×10 ⁻⁷	0.005	10 ¹⁴ 10 ⁸ 10 ⁶				
N-4	マグネシア MgO	高温絶縁抵抗優秀	2.0 2.3	35 70	12~13 ×10 ⁻⁶	0.005	10 ¹⁴ 10 ¹² 10 ⁹	5 6		15 2	
(参考比較) 鉛ガラス 硼珪酸 ガラス				900 900		0.002	10 ¹⁴ 10 ¹⁴	6.5 5	0.002 0.003 0.006		400 500
普通磁器			2.3~ 2.5	800~ 1100	(40~60) ×10 ⁻⁷	0.002 0.005	10 ⁹ ~10 ⁷	6	0.010	10~16	1000

なってきた。これらの材質は主として高アルミナの焼結質磁器でその高級なものの強度は鋼玉と同じくモース硬度9に相当し、耐摩耗性は超硬質合金に匹敵する。80% Al₂O₃ 磁器は機械的強度、耐摩耗性が優れていることは云う迄もないが、耐熱性および高温における化学的安定性が優れ各種の特殊用途に好適である。これらの材質の従来の主用途にはサンドブラストノズル、ボールミルおよび球石等がある。最近印刷業界において金属平版の砂

目立作業用球石にも用いられる。また、合成繊維の発展に伴って合繊の品質を決定する一要素である糸道にも最も好適な材質として活用されている。糸道用としては95% Al₂O₃ 磁器が用いられまた糸と糸道との摩擦によって起る静電気を消散させて糸の毛羽立ちを防ぐため電導性にしたアルミナ磁器もある。表12にその特性を示す。

4.4 圧電磁器の材質について

従来の磁器が耐熱、耐電圧、耐磨耗など受動的

表 12 耐 磨 耗 磁 器 素 地 特 性 表

表 地 名		Corundit-G (アルミナ磁器)	Corundit-W (アルミナ磁器)	Corundit-H (アルミナ磁器)	KP-33 (アルミナ磁器)	KP-95
材 質		Al ₂ O ₃ 主体	Al ₂ O ₃ 主体	Al ₂ O ₃ 主体	Al ₂ O ₃ 主体	Al ₂ O ₃ 主体
特 性		機械的, 熱的並びに耐磨耗性優秀	機械的, 熱的及び電気絶縁性能並びに耐耗性優秀	機械相, 熱的, 電氣的性能並びに耐磨耗性優秀	機械的, 熱的, 電氣的性能並びに耐磨耗性優秀ラッピングにより極めて美しい光沢面がえられる	機械的, 熱的電氣的性能と共に耐蝕性, 耐磨耗性優秀
用 途		糸 熔 接 用 火 口	サンドブラストノズル, 球石, ミル内張煉瓦, 乾電池プレバ型エヤーミル, プレード, ライナー, 特殊糸道	糸 道	糸 道	特に高度の耐磨耗及び耐蝕性メカニカルシール
外 観		ピ ン ク 色	白 色	白 色	ピ ン ク 色	白 色
吸 水 性		な し	な し	な し	な し	な し
比 重 g/cc		3.5	3.5	3.7	3.6	3.7
硬 度	モース硬度	9	9	9	9	9
	スーパ硬度 (500g)	950	1000	1300	1200	1500
	ロツクウェル硬度 (15N)	91~93	92~94	94~96	93~95	94~96
抗圧力 kg/cm ²		8000	9000	—	10000	12000
抗曲力 kg/cm ²		2000	2800	3100	3000	3500
体積固有抵抗 25°C 1/cm		>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
耐薬品性 25°C		耐 酸 耐 アル カ リ	同 左	同 左	同 左	同 左

(passive) な性質が多かったのに対して圧電磁器は高周波を加えると超音波が出たり, またある特定の周波数帯だけを通過させるとか圧力(または力)を加えると電圧が出て来てかなり能動的(active)な性質を付け加えて来ているのが特徴である。ここに述べる圧電磁器はチタン酸ジルコン酸鉛系(PzT)の磁器で従来のチタン酸バリウム系磁器に対して

- i) キュリー点が高い
- ii) 圧電性能がよい
- iii) 温度特性がよい
- iv) 経時変化特性がよい

などの利点をもっているのでチタン酸バリウムより広い応用面をもっている。

1) ピックアップエレメント

これは 1200~1400°C で焼結した磁器であるから従来のロッシェル塩単結晶に比べ温度的にも, 強く半永久的に使えるのが特徴でセラミックバイモルフは大きな出力電圧, 大きな静電容量, 大きなコンプライアンスをもっ

ているので電蓄用ピックアップ, セラミッタマイクロホン, 超音波によるリモートコントロール用超音波マイクなどに適している。

2) ピエゾライター

PZT 系圧電磁器が圧電性能, 抗電力および機械的強度が大ききことからガス, ライター等の点火源に使用される。

3) セラミックラダーフィルター

圧電磁器の共振特性を利用したセラミックフィルターはトランシーバーや通信機用に用いられる。

4.5 メタライズ製品

セラミックと金属を封着する方法としてセラミックの表面に銀焼付けして金属をハンダ付けする方法が古くから行われているが, この方法では接着強度も弱く気密の点でも完全でない。近年セラミックに金属膜(主にモリブデン)を焼付けて金属を鍍付けする封着方法, 所謂メタライジングによるセラミックシールの方法が開発されこの方法によると金属とセラミックの間に中間層が出来

表 13 ガラスとセラミックの性能比較

	鉛ガラス	硼珪酸ガラス	ステアタイト	フォールステライト	95%アルミナ
圧縮強さ (kg/cm ²)			8,000	9,000	25,000
引張り強さ (kg/cm ²)	490	490	600	700	1,500
最高安全使用温度 (°C)	400	500	1,100	1,200	1,550
熱伝導率 (cal/cm ² ・°C)		0.002	0.005	0.005	0.05
体積電気 20°C	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
固有抵抗 (Ω・cm) 300°C	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁶	10 ¹²	10 ¹²
誘電率 ε (1Mc)	6.5	5	6	6.5	9
誘電体力率 tan δ(1Mc)	0.002	0.003	0.001	0.0003	0.0003

るため結合は極めて強固で、高度の真空に対しても充分の気密を保持するので真空容器として電子管外囲器、半導体気密容器に使われるほか、変圧器や各種電気機器の気密端子、真空および加圧容器の端子等極めて多方面で使用されている。セラミックをメタライズする方法はまずモリブデン粉末をセラミックの表面に塗布して1500°C前後の水素炉中で焼付ける、焼結されたモリブデン層とセラミックとの間には中間的反応層が形成され、相互の結合を強める。金属部品との封着は水素炉中焼付けが行なわれる。

i) 組合わされる金属材料としては、セラミックに熱膨張係数が近いコパール合金、鉄ニッケル合金が使われるが銅、鉄、ステンレス鋼、ニッケルも使用可能である。

ii) 鉄材には銀-銅共晶鐵(融点779°C)がよく使われる。更に高温鐵として鈍銀鐵(960°C)金-ニッケル金-銅合金鐵(980~1120°C)、銅鐵(1082°C)も使用される。これらの高温鐵が使用されるため、400~500°C以上の高温に於ける使用にも耐える。また封着部の強度は600~800 kg/cm²の引張り強度がある、また気密性はヘリウムリークディテクターにより10⁻¹⁰ cc/sec以下が保証される。

以下にメタライズによる真空セラミックシールについてやや詳しく説明する。

4.5.1 封着用セラミックス

従来真空容器として一般に使用されてきたガラスに比べてセラミックスはつぎのような点で優れている。

i) こわれ易いガラスとは比較にならない程高い機械強度をもっている。

ii) 熱伝導がよい

iii) 従って熱的衝撃に強い

iv) 軟化温度が高いから高温操作を可能にし特に高い温度で脱ガス出来る。

v) 良好な高周波特性はマイクロ波領域での使用を可能にする。また高温での絶縁抵抗も大きい。

vi) ガラスのような電解現象がない。

vii) 寸法精度を著しく高め得る。

なお表13に真空容器として使用されるガラスとセラミックの性能を比較した。

電子管用セラミックスとしては最初フォールステライトが開発されたが熱膨張係数が大きく、しかも熱伝導、機械強度が低いため大型送信管はほとんどアルミナ系セラミックスに置き変わってきている。しかしながら、フォールステライトの使用上の欠点は小型化することにより製作上カバーされるのでたとえばスーパービスターやチタン金属を使用した stacked tube の如くよくフォールステライトの特性を利用したマイクロセラミック受信管が開発され、今後の発展が期待されている。

4.5.2 セラミックの封着技術

優れた性能を示すセラミック材料を真空容器として使用する試みは既に約25年前ドイツにおける研究を端緒とする。当時セラミック材料には現在のようにフォールステライトやアルミナなど良質のものがなかったためステアタイトが専らその対象になった。しかし、ガラス封着のように容易な方法がセラミックスの封着においては困難であったため、セラミックの真空容器への実用化は戦後ドイツの技術を引継いでアメリカにおける強力な研究組織の下にセラミックシールの技術が開発されるまでは日の目を見なかった。このように長い期間に蓄積された努力と経験が実を結んで現在では我国においても各種の電子機器にセラミック封着の技術が応用されている。

セラミックとセラミックあるいはセラミックと金属を封着する方法には色々あるが現在実用化されているものとして耐熱金属粉末焼結法と活性金属法がある。前者は一般に二つの金属粉末の混合物を使用する。その一つはモリブデンやタングステンのごとき耐熱金属粉末でこれが主体を占め副成分としてのマンガンや鉄のような容易に酸化物を形成するものからなる。所謂テレフンゲン法として有名なものはMo、Mn金属法化のことで、最近ではMnの一部をTiで置換したりMo単独で金属化する改良法も研究されている。この耐熱金属粉末焼結法によるセラミック面の金属化の機構は複雑で明確にされていないが金属化した面にニッケルメッキを施すと鐵の流

がよくなり、しかも低温鐵、高温鐵の選択が自由に出来るので大型送信管をはじめ一般に広く使われている。

活性金属化法は鐵合金の成分としてチタニウムが用いられるところの活性合金法とチタニウムの水素化物を使用するハイドライド法の二つに分けられるが共にチタニウムやジルコニウムの酸素に対する強い親和性を利用したもので直接セラミックの構成酸化物中に拡散固溶して真空中 900°C 前後で金属との封着が可能による。このように予めセラミックを金属化する必要がなくなるとえばチタニウムと銀銅の合金を鐵材として使用するとこの鐵材がそのままセラミックと濡れて封着ができる。

G. E. の J. E. Beggs によって 1956 年に完成されマイクロセラミック受信管 (Stacked tube) に応用された方法は Ti 70%, Ni 30% の合金 (融点 955°C) を鐵材とするものでいきなり鐵材を使わないで接着電極をチタニウムでつくりセラミック (フォルステライト) との間にニッケル箔を置いて真空または不活性ガス中で加熱し上記重量比のところで合金反応を超せしめ封着ししかも排気、封止を一回で完成せしめるといった非常に功妙な方法である。この活性金属化法は今後量産に適した安定な技術として確立され広範囲に利用されるようになることと思われる。

4.5.3 セラミックシール実施上の問題点

1) セラミックシールの設計

セラミックスの機械的強度は既述のように引張りに弱く圧縮に強い。たとえばマグネトロン球に使われているアルミナセラミックでは引張り強度が 1500 kg/cm² 位であるのに対し圧縮強度は 20,000 kg/cm² 程度である。したがってセラミックシールの設計に当ってはセラミックに応力がかからないようにするのが理想であるが、セラミックスと金属の間に熱膨張差があるので応力がセラミックにかかっても引張りではなくて圧縮応力を保つように設計することが肝要である。図 2 には普通に用いられるセラミックシールの設計方法を示す⁷⁾。(a) は圧縮封止とよばれる最も一般的な方法である。金属の膨張係数がセラミックより大きい一般の場合には、鐵付後の冷却時に封着セラミック部には圧縮応力が残留する。しかしこの場合封着部から少し離れた位置には張力の集中帯ができるからそこからクラックの発生を避けるように金属の膨張係数や厚さ等を選ばねばならない。(b) の端面封止 (butt seal) や (c) のピン封止の場合にはセラミックと金属の膨張係数がよく合っていないとセラミックにクラックを発生し易い。殊に (c) のような内面シールの場合には鐵付後の冷却時にセラミックの内面に対して切線方向 (金属の膨張が大きい場合) あるいは半径方向 (金属の膨張が小さい場合) に応力がか

図 2 セラミック封止の構造

かる。

したがって次の関係を満足するように膨張係数の小さい Mo や W と膨張の大きい鐵材を適当に組合わせてセラミックの膨張に合わせる必要がある。

$$\frac{\text{セラミックの内径}}{\text{金属の外径}} = \frac{\alpha_B - \alpha_M}{\alpha_B - \alpha_G}$$

α_B : 鐵材の膨張係数, α_G : セラミックの膨張係数

α_M : 金属の膨張係数

2) ギャップの調整

金属とセラミックには熱膨張差があるから鐵付温度になると自然その間にギャップができる。融けた鐵は重力と毛細管引力の両者に作用されて封着部を流れはじめがギャップが大きいと重力が打ち勝って鐵は金属の壁を通して流れ落ちてしまう。したがってギャップはできる限り小さくすることが必要であるがある程度のギャップは避けられないから普通はモリブデンのリングなりセラミックの治具を金属の周りに置いて鐵付温度におけるギャップを調整する。ギャップが小さくなれば毛細管張力のために鐵は封着部に留って完全に気密封着が得られる。

3) 封着用金属およびセラミックの選択

表 14 および表 15⁸⁾ は実用されている封着用金属材料およびその熱膨張値のセラミックスとの比較を表にしたものである。フォルステライトの場合は機械的強度がアルミナに比べて劣るから熱膨張係数のよく一致した金属たとえばチタニウムや 177 クロム鉄などが使用されるがアルミナセラミックに対してはコパールが一般によく使われる。ニッケル鉄やクロム鉄も用いられるが何れも圧縮応力がセラミックにかかるようになっている。特別な考慮を払えば鉄や銅とも直接封着することができる。

表 14 実 用 封 着 材 料 表

金 属	最大動作温度 (°C)		平均熱膨張 係数×10 ⁷ (20~350°)	実 用 形 態	比 抵 抗 (Ω-cm) (20°C)×10 ⁶	降 伏 点 (kg/cm ²)	熱伝導率 (cal/cm ³ /C/sec)	ガラス の種類
	真空中	空气中						
タングステン	3000	300	44	W, R, B	5.6	13345	0.38	H
モリブデン	2000	200	55	W, R, T, B, S, F	4.8	6437	0.36	H
コパール	1000	600	47	W, R, T, B, S, F	44	3925	0.04	H
43%ニッケル・鉄	1000	600	52	W	65	3768	0.025	H, S
白 金	1600	1400	92	W, T, B, S, F	10.6	314	0.166	S
銅	400	150	178	W, R, T, B, S, F	1.724	1413	0.92	H, S
鉄	500	200	132	W, R, T, B, S, F	9.6	1256	0.17	S
26%クロム・鉄	1000	100	105	W, R, T, B, S, F	68	4396	0.03	S
シルパニヤ #4	700	600	89	W, R, T, B, S, F	94	—	—	S
デュメット	400	150	71 90	W(1mm以下)	5.7	~3000	—	S

ここに W:線, B:リボン, T:管, R:棒, S:板, F:他の加工, H:硬質ガラス, S:軟質ガラス
(Kohl W. H.: Material Technology for Electron Tubes.)

表15 セラミックと金属との熱膨張係数の比較³⁾

品 名	熱膨張係数 (30~700°C)
チ タ ン	97.8×10 ⁻⁷
フォステライト	92×10 ⁻⁷
17 ク ロ ム 鉄	112×10 ⁻⁷
4 % ニ ッ ケ ル 鉄	76.1×10 ⁻⁷ (30~380°C) 133.7×10 ⁻⁷ (450~700°C) 102.5×10 ⁻⁷ (30~700°C)
ア ル ミ ナ	82.1×10 ⁻⁷ (30~700°C)
ジ ル コ ン	49×10 ⁻⁷ (30~400°C)
モ リ ブ デ ン	55×10 ⁻⁷ (30~400°C)
コ パ ー ル	47.6×10 ⁻⁷ (30~450°C)
ス テ ア タ イ ト	82×10 ⁻⁷

[池沢 他:昭31 電気通信学会全国大会(1956-11)]

4) メタライズ層の厚さの調整

Mo-Mn 粉末の懸濁液をセラミックに塗布する方法としては筆塗り, 吹付, 浸漬, スクリーン印刷などであるが何れの場合も塗布層の厚さを一定にすることが肝要である。20~30μが適当な厚さで薄すぎるとメッキがつきにくくなったりまた鉄付の際鐵がセラミック面に迄拡散して封着強度を弱めることになる。

5) 鐵 付

普通よく用いられるものは銀銅共晶鐵 (BT鐵, Ag 72-Cu 28)である。鐵付の際には水素雰囲気や dry とし熔融した鐵が適度にメタライズ層に拡散して合金化する温

度と時間の調整が肝要であってオーバーブレイジングは避けなくてはならない。

5. むすび

以上簡単にセラミック材料の特性を述べたが、既に明らかなように他の金属材料或いは有機材料等とは明らかに異っている。その原因は化学結合方式よりきた基本的なものでありそれが熱的、機械的、電気的その他の特性に決定的影響を与え、常識では相像できないような長所と短所をもっている。又セラミック-メタルシールに於ても双方の特性をうまく応用した方法を用いることが成功の鍵となる。本稿がいくらかでも参考になればさいわいである。

[文 献]

- (1) 河島千尋:『高速飛翔体をめぐるセラミックの研究開発』、化学経済 2, (1961).
- (2) 名和二郎, 福浦雄飛:“真空セラミックシール”、真空第5巻第6号 p. 215.
- (2) 佐多敏之:『耐熱材料ハンドブック』 p. 689.
- (4)(5) 中川 洋:『真空技術入門』 p. 241.
- (6) G. C. Deely, J. M. Herbert and N. C. More: “Dense Silicon Nitride” Powder Metallurgy No. 8 145~151 (1961).
- (7) W. F. Gibbons: Cer, Ind., 129 May (1959).
- (8) 真空用金属研究委員会:電子管用金属材料88, 32 0.