

氏 名	牧 俊 夫 まき とし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 144 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ガラスを添加剤とするセラミックスの研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 田 代 仁 教 授 功 刀 雅 長 教 授 吉 沢 四 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は原料結晶粉末に適当な組成のガラス粉末を少量添加することによって、粉末成形物の焼成温度範囲を拡げ、また焼成物の機械的強度、耐熱衝撃性、電気的諸性質などを向上させる方法について研究した結果をまとめたもので、2編、8章からなっている。

第1編は、リチアセラミックスの焼成温度範囲、機械的強度、耐熱衝撃性および組織におよぼす原料結晶粉末の種類と粒度、添加するガラスの組成と量、成形方法などの影響を調べた結果をまとめたものである。

第1章では、焼成温度範囲が広く、機械的強度の大きい低膨張性リチアセラミックスの製造に適する原料結晶の種類、および添加ガラスの組成と量を調べた結果を述べている。すなわち、まず原料結晶としてはベタライトを、添加ガラスとしては Li_2O 含量4ないし20% (重量、以下同様)、 SiO_2 含量50ないし90%のガラスを使用、両者を9:1の量比で混合、常温でプレス成形することによって、成形物の焼成温度範囲が40°C、焼成物の曲げ強度が650 kg/cm²、線膨張係数(室温~500°C)が $5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の耐熱衝撃性に優れたリチアセラミックスが得られることを示し、次にセラミックスの微細組織の顕微鏡観察、X線分析の結果から、リチア含有ガラスの添加により焼成温度範囲が広がる理由、焼成物の機械的強度および耐熱衝撃性が向上する理由などを明らかにしている。

第2章は、ベタライト結晶粉末にリチア含有ガラス粉末を添加、常温でプレス成形したものを焼成する際に、ベタライトの粒度が、焼成温度範囲、曲げ強度および熱膨張係数におよぼす影響を述べたもので、ベタライト粒子を細かくすれば焼成温度範囲は広くなり、焼成後の見掛比重、曲げ強度は増大し、膨張係数は零に近づくなどの利点が認められるが、一方ベタライトの粒子を細かくしすぎると焼成収縮が大きくなり、たとえば粒径を40 μ 以下にすると容積収縮率は約35%に達し寸法精度のよい製品を得ることが難しくなるので、ベタライトの粒径は40ないし70 μ 程度が適当であることを述べている。

第3章はリチアセラミックスの曲げ強度をさらに増大する目的で、ベタライト粉末にリチア含有ガラス

粉末を添加したものについてホットプレス成形を行ない、その焼結の経過および焼成物の曲げ強度と耐熱衝撃性におよぼすホットプレスの効果を調べた結果を述べたものである。ホットプレスを行なう場合には、常温でプレス成形した後加熱する場合にくらべて、緻密な組織を得るために必要な加熱温度は、圧力 150 kg/cm^2 の場合、約 150°C 低くなること、焼成物の曲げ強度は加熱温度が高いほど大きくなり、約 1000 kg/cm^2 に達するが、一方温度が高すぎると黒鉛鑄型の炭素による焼成物の汚染が激しくなるので、 1100°C 以下で行なうことが望ましいこと、また 1100°C 、 150 kg/cm^2 でホットプレスする場合、セラミックスの曲げ強度は約 800 kg/cm^2 に達することなどを示している。

第4章はペタライトとガラスとの混合物を泥漿として鑄込成形をする場合について、安定な泥漿が得られる条件を調べた結果を述べたもので、泥漿の安定化にベントナイトおよびカルボキシメチルセルロースの適量添加が効果のあること、および安定な泥漿の鑄込成形により、約 900 kg/cm^2 の曲げ強度をもつセラミックスが得られることを示している。

第5章は、線膨張係数が $0 \sim 20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ (室温 $\sim 500^\circ\text{C}$) のリチアセラミックスの表面に施し、焼成することのできる釉ガラス組成および焼成方法に関するものである。すなわち施釉ガラスとしては Li_2O 、 Al_2O_3 、および SiO_2 を主成分とし、 1310°C 以下で軟化流動する組成のガラスが適当であること、このガラスをリチアセラミックスの素地表面に焼き付けるには、素地表面で 1300°C 附近で熔融し、つぎに温度を 600°C 附近まで下げた後にふたたび 750°C から 1000°C の間の温度で約1時間加熱することが必要なこと、これによって釉層中に負の膨張係数をもつベータ・ユークリプタイト固溶体が析出し、引張応力の存在しない釉層ができることを述べている。

第6章では、ガラスを添加して焼成したリチアセラミックスの曲げ強度が、添加ガラスの組成、焼成後の試料の冷却速度などによって影響を受ける理由を、焼成物の電子顕微鏡観察およびX線回折分析などの結果から考察している。すなわち、まず加熱後、炉中で徐冷した試料の中で、特に曲げ強度の低い試料には、そのガラスマトリックス部分に膨張係数の大きい $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の析出が認められることから、これが焼成中に微細亀裂発生の原因となることを推察し、曲げ強度の増大にはこの種の膨張係数の大きい結晶の析出が起らぬ組成のガラスを使用する必要があることを指摘している。また加熱後、急冷した試料の曲げ強度が徐冷試料のそれより大きい理由は、急冷試料の場合にはマトリックス部分が殆んどガラス相のまま残り、骨材となる膨張係数の小さいベータ・スジョーメン固溶体結晶が膨張係数の大きいこのガラス相によって、冷却後、周囲から圧縮力を受けるためと推察している。

第2編はチタン酸バリウムセラミックスの焼成温度範囲および焼成物の誘電的性質におよぼすガラス添加の影響を調べた結果をまとめたものである。

第1章では、チタン酸バリウム結晶粉末に BaO および TiO_2 を多量に含む珪酸塩ガラス粉末を5ないし15%添加混合することによって、その混合物の常温プレス成形物の焼成温度範囲を80ないし 190°C に広げることができること、誘電率および $\tan \delta$ は、比較的低い焼成温度で一定値に達し、焼成温度をさらに上げてほとんど変化しないこと、および MgO を含むガラスの添加はとくに焼成物の誘電率を高めるのに効果があることを示している。また焼成物の電子顕微鏡観察によって、ガラスを添加する場合には比較的低い焼成温度で焼結が完了し、それ以上温度を上げて焼成物の構造、たとえば BaTiO_3 結晶粒子

径、マトリックス量などが変化しないこと、MgO を含有するガラスを添加する場合には特に BaTiO₃ 結晶粒子の成長が抑制されることを見出し、これらの観察結果からガラスの添加が焼成物の誘電的性質におよぼす上記の影響を説明している。

第2章は、ガラスを添加して焼成したチタン酸バリウムセラミックスの誘電的性質の温度変化を調べた結果を述べたもので、BaO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスおよびその BaO の一部を MgO で置換したガラスを添加することによって、焼成物の誘電率および $\tan \delta$ の、温度変化は焼成温度によって影響を受け難くなること、および MgO 含有ガラスの添加は誘電率および $\tan \delta$ の温度変化を小さくするのに効果があること、およびガラス粉末とともに MgF₂ 結晶粉末を添加する場合には、誘電率の温度変化が小さく、室温に於ける誘電率の高いセラミックスが得られることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

骨材となる結晶粉末に結合剤として少量のガラス粉末を添加してセラミックスを製造する方法は従来から知られているが、その研究は少なく、その効果も系統的に明らかにされていない。この論文は焼成温度範囲が狭いために緻密な焼成物を得ることの困難な低膨脹性リチアセラミックス、および強誘電性チタン酸バリウムセラミックスの製造にこの方法を適用することによって、これらのセラミックスの焼成温度範囲を拡げ、また機械的強度、あるいは誘電的性質を向上させることができることを示し、あわせてガラス粉末を添加したセラミックスの焼成機構および焼成物の微細組織を調べ、上記諸性質の向上の理由を明らかにしたものである。

著者は、まず、リチアセラミックスの原料結晶としてペタライトを、添加ガラスとしてリチアを含む珪酸塩ガラスを使用し、両者を混合後常温プレス成形することによって、焼成温度範囲が 40°C、曲げ強度が 650 kg/cm²、線膨脹係数（室温～500°C）が $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下のリチアセラミックスが製造できることを見出した。またセラミックスの曲げ強度をさらに増大させるために、上記混合物の成形および焼成法について研究を行ない、ホットプレス、または泥漿鑄込成形後の焼成によって、リチアセラミックスの曲げ強度を約 900 kg/cm² に増大させることに成功し、ホットプレスを行なう場合の圧力、温度、および泥漿中の結晶とガラスの粒度、量比、泥漿安定剤の種類、濃度などについて、詳細な最適条件を示している。

一方、著者は、上記のリチアセラミックスの微細組織を、電子顕微鏡観察およびX線回折分析などによって調べ、リチアセラミックスの原料結晶としてペタライトが適当である主な理由は、焼成中ペタライトが多数のベーター・スボジュメン微結晶と粘性の大きいガラスとなり、後者が焼成温度範囲を拡げ、前者が焼成物の機械的強度増大に寄与することを明らかにした。また添加するガラスについては、原料結晶中の酸化物と同種類の酸化物を多量含有し、そのため焼成後の冷却過程で、膨脹係数の小さいスボジュメン、ユークリプタイトなどの結晶がマトリックスガラス中に析出するようなガラスであることが望ましいが、膨脹係数が大きく、微小亀裂発生の原因となり易い Li₂O・SiO₂ 結晶の析出が起らぬよう、適正な Li₂O の配合、または Li₂O・SiO₂ 結晶の析出を妨げる酸化物、たとえば MgO の配合が必要なことを明らかにした。

次に、著者は、チタン酸バリウム結晶に、多量の BaO および TiO₂ を含む珪酸塩ガラスを添加するこ

とによって、焼成温度範囲を80ないし190°Cに広げることができること、焼成物の誘電率およびその温度特性が焼成温度の変動により大きな影響を受け難くなることなどを明らかにした。また焼成物の微細組織を調べ、ガラスを添加する場合には比較的低い焼成温度で焼結が殆んど完了すること、BaO, TiO₂と共にMgOを含有するガラスを使用する場合には焼成温度に関係なく、チタン酸バリウム結晶の成長が妨げられることなどを明らかにした。

以上のように、この論文は結晶粉末にガラス粉末を少量添加する方法によって、リチアセラミックスおよびチタン酸バリウムセラミックスの組織の緻密化に成果をあげるとともに、緻密化の機構および焼成物の機械的強度または誘電的性質におよぼすその影響を究明したもので、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値を有するものと認める。