

低誘電体損ワラストナイト磁器の研究

第1報 低温焼成ワラストナイト磁器の性質

島 田 欣 二

(受理 昭和40年5月21日)

STUDIES ON WOLLASTONITE BODIES AS LOW-LOSS DIELECTRICS REP. I. SOME PROPERTIES OF LOW-SINTERED WOLLASTONITE BODIES

Kinji SHIMADA

An investigation is shown that compositions primarily of wollastonite, kaolin, barium compound, aluminium phosphate, thorium oxide, and talc have low electrical loss factors of the order of Grade L-6 or better among these samples. These low loss bodies can be matured at 1150°C. But, they have much water absorption and porosity because of low sintering temperature.

I. 緒 言

低誘電体損材料として、マグネシア、アルミナ、バリウム・マグネシウム・シリケート、ステアタイトなどが開発され、高周波絶縁材料として用いられているが、ステアタイトは原料のタルクを 1300°C 以上の高温で焼成したものを使用しなくてはならず、マグネシアおよびアルミナ質のものはいずれも熟成温度がかなり高温で、押し出し、または加圧による成形がかなり困難である。ワラストナイトは熟成温度が低く、焼締りが良好なため、高級食器の原料として一部使用されていたが、Jackson¹⁾が超低誘電体損材料としての価値を認めて以来注目されるようになった。

本研究はエレクトロニクス分野で要望されている超低誘電体材料の開発を目的として、ワラストナイトを主要鉱物とする高周波絶縁材料磁器に関する基礎的、総合的研究を目的とするもので、本報告はその予備の実験である。

II. 実験および実験結果

(1) 原 料

主原料として用いたワラストナイト wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は大分県南海部郡宇目町木浦産のものである。ワラストナイトは珪灰石とも呼ばれ、石灰岩と火山岩との接触変成によつて生成した鉱物で白色の繊維状または粒状結晶からなる硬質(モース硬度で5程度)

の岩塊である。わが国では岐阜県赤坂、福島県戸倉、長野県笹子、滋賀県石山寺、愛媛県明神島、福岡県三の丘などにその産出が知られているが²⁾、未だ工業的用途はあまり知られておらず、採掘も行なわれていない未利用資源である。

大分県木浦産ワラストナイト 10kg をジョークラッシャーで粗砕後、磁製ポットミルで長時間粉碎し、60メッシュふるい完通物をさらに振動ミルによつて微粉碎して100メッシュ以下とした。粉碎過程で混入した鉄分は強力磁石によつて除去した。

大分県木浦産ワラストナイトは表・1の化学分析値、図・3の示差熱分析曲線および図・4のX線粉末回折図から判定されるように、ほとんど理論値に近い化学成分で不純物の混入は極めて少ない。

ワラストナイト磁器は成形を容易にするため少量のカオリンを添加するが、添加カオリンとして指宿カオリンを用いた。指宿カオリンは表・1の化学分析値、図・3の示差熱分析曲線および図・5のX線回折図で示されるようにカオリナイトを主要鉱物とする粘土でアルナイト、クリストバライトの少量を混入している。

(2) 調合および成形

ワラストナイト 100~65%、カオリン 0~35%、電氣的、熱的性質の改良を期待してリン酸アルミニウム AlPO_4 、炭酸バリウム BaCO_3 、酸化トリウム ThO_2 、酸化チタニウム TiO_2 およびタルクをそれぞれ5%程

表・1 ワラストナイトおよびカオリンの化学成分 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	Ig. loss	Total
木浦ワラストナイト	51.12	0.83	46.44	0.69	0.71	—	—	1.28	101.31
指宿カオリン	51.62	32.16	0.12	0.04	0.38	0.98	2.45	11.68	99.43
ワラストナイト理論値	51.7	—	48.3	—	—	—	—	—	100.00
煨焼タルク	62.10	0.57	0.84	36.02	0.17	—	—	0.19	99.79

度添加し、東洋濾紙KK製上下転倒式混合機 (30r. p. m.) で1時間乾式により混合を行なった。各試料の調合割合を表2に示す。

各配合粉末試料に10%の水を添加し、金型成形器を用い 200 kg/cm² で加圧成形を行ない、直径 50mm、厚さ 5 mm の円板状試料を作成した。

表・2 各試料の調合割合 (%)

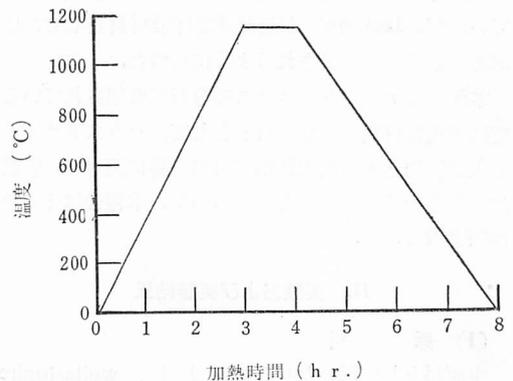
試料 No.	ワラストナイト	カオリン	AlPO ₄	BaCO ₃	ThO ₂	TiO ₂	タルク
A 1	100						
A 2	85	15					
A 3	80	20					
A 4	75	25					
A 5	70	30					
A 6	65	35					
B 7	80	10	5		5		
B 8	80	10		5	5		
B 9	80	10	5	5			
C 10	70	20	5		5		
C 11	70	20		5	5		
C 12	70	20	5	5			
D 13	75	15	5	5			
D 14	75	15	5		5		
D 15	75	15		5	5		
E 16	85	10		5			
E 17	85	10	5				
E 18	85	10			5		
E 19	80	10					10
G 20	75	10	5		5	5	
G 21	75	10	5		5		5
H 22	80	10	5			5	
H 23	80	10		5		5	
H 24	80	10			5	5	

(3) 乾燥および焼成

成形品は大気中で1昼夜放置することによつてかなり乾燥して強度もある。焼成にはシリコニット発熱体を用いたエレマ炉を用い、図・1に示すような焼成曲線によつて加熱および冷却を行なった。すなわち、温度上昇速度は約 400°C/hr で最高温度の 1150°C に1時間一定温度に保持後約 250°C/hr で冷却した。1150°C に加熱したのはワラストナイトは 1180°C に $\alpha \rightarrow \beta$ の高温—低温型転移が知られており²⁾、低温型ワラストナイトを主成分とするものの製造を目的としたためである。

(4) 物理的性質

1150°C 焼成試料の見掛比重、カサ比重、吸水率およ



図・1 試料の焼成温度—時間曲線

び気孔率を測定し、その結果を表・3に示す。

表・3に示すように 1150°C 焼成では焼結は不完全

表・3 物 理 的 性 質

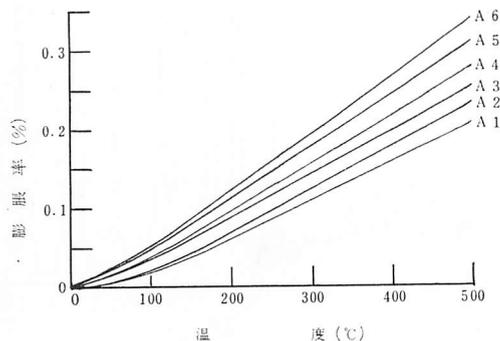
試料 No.	見掛比重	かさ比重	吸水率 (%)	気孔率 (%)	試料 No.	見掛比重	かさ比重	吸水率 (%)	気孔率 (%)
A 1	2.6	1.8	16.8	16.8	D 13	3.0	1.6	27.9	45.8
A 2	2.6	1.7	19.2	33.8	D 14	2.8	1.6	25.0	41.8
A 3	2.6	1.7	20.0	34.8	D 15	2.9	1.7	23.7	40.8
A 4	2.6	1.8	15.1	28.4	E 16	2.9	1.6	28.3	45.0
A 5	2.6	1.7	21.6	36.3	E 17	2.7	1.7	19.0	33.8
A 6	2.5	1.7	17.3	29.9	E 18	2.7	1.6	26.9	42.2
B 7	2.6	1.7	20.0	34.4	E 19	2.7	1.7	21.3	36.2
B 8	2.6	1.7	19.6	34.1	G 20	2.8	1.6	26.4	42.5
B 9	2.7	1.5	28.6	44.3	G 21	2.8	1.7	21.2	37.3
C 10	2.7	1.5	27.5	43.2	H 22	2.6	1.6	23.8	38.6
C 11	2.9	1.7	24.3	41.8	H 23	2.8	1.6	24.9	41.3
C 12	3.0	1.5	32.4	49.2	H 24	2.7	1.8	18.1	33.3

であつて、吸水率 15~32%，気孔率 16~49% で極めて大きい。エレクトロニクス材料としては吸水率、気孔率ともに 0.0% を要求されておるので、焼結を完全に行なうためには、さらに焼成温度を高くするとともに、粒度を細かくして混合を完全にする必要がある。また、成形圧も、もつと大きくする必要がある。物理的性質におよぼす化学成分の影響は顕著でないが、粘土分が増加すると吸水率、気孔率が大きくなつてゐる。これはカオリン中に含まれるアルナイトの影響であろう。

(5) 熱 膨 脹

1150°C 焼成物の各試料の熱膨脹を直読式熱膨脹計にて測定した。図・2 に示すように、指宿カオリンの添加量が増加するにしたがつて、熱膨脹率が增大する。それで低膨脹率を目的とするワラストナイト磁器にはできるだけカオリン添加量を少なくする必要がある。

市販の高周波絶縁材料の 25~500°C の熱膨脹係数はステアタイトで $6.0\sim 9.0 \times 10^{-6}$ 、ホルステライトで 10.0×10^{-6} である。それらに比較して、各試料のワラスト

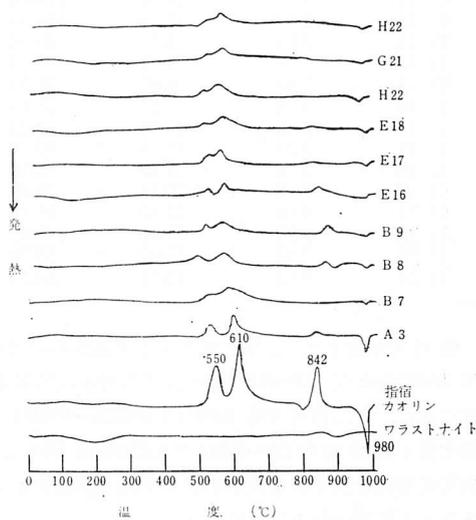


図・2 熱 膨 脹

ナイト磁器は $5\sim 7 \times 10^{-6}$ できわめて小さな熱膨脹係数を示した。

(6) 電 氣 的 性 質

誘電体を電極ではさみ、交流電圧を加えた場合、なんらの電力の損失を生じない場合には充電電流の位相は電圧より完全に 90° 進んでいる。しかるに、直流で電気伝導または吸収現象を示すような誘電体では交流電界の下にあつて電流の進みは 90° より小さくなる。この 90° より小さい角度を損失角 loss angle という。この場合誘電体損 dielectric loss を生ずる。いま E を加えた電圧のベクトルとすれば、i は誘電体に流れこむ全電流を表わすベクトルであり、φ は位相角で δ(90°-φ) が損失角を表わすことになる。普通 δ は極めて小さいから誘電体率は tan δ で表わす。



図・3 DTA 曲 線

(7) 電気的特性

横川電気製 QM102A 型 Q メーターを用いて、各試料の比誘電率 ϵ および $\tan\delta$ を測定し、その結果を表・5 に示した。 ϵ と $\tan\delta$ との積 $\epsilon \cdot \tan\delta$ を誘電体損 loss factor といい、これによつて高周波絶縁材料の基準が定まつており、アメリカでは表・4 に示すような基準をつくつて³⁾いる。

表・4 誘電体損基準 (JAN-I-10)

等級	L1	L2	L3	L4	L5	L6
誘電体損率 (%)	0.150	0.070	0.035	0.016	0.008	0.004
	15	7	3.5	1.6	0.8	0.4

実験に供した試料は直径 5 cm, 厚さ 0.3cm の円板試料で、両面に直径 3.8cm のアルミニウム箔を同心円状にワセリンで密着させたものである。

表・5 比誘電体損 (1 MC/sec)

試料 No.	ϵ	$\tan\delta \times 10^{-4}$	$\epsilon \cdot \tan\delta \times 10^{-4}$
A 1	4.51	9.03	40.73
A 2	3.77	16.50	62.21
A 3	3.63	11.48	41.67
A 4	2.94	7.29	21.43
A 5	3.67	11.43	41.95
A 6	4.10	18.54	76.01
B 7	4.98	7.45	37.10
B 8	3.97	7.79	30.93
B 9	3.86	6.00	23.16
C 10	3.32	29.78	98.87
C 11	3.71	29.69	110.15
C 12	3.67	31.25	114.69
D 13	3.55	12.21	43.35
D 14	3.68	9.71	35.73
D 15	3.61	6.02	21.73
E 16	3.30	9.58	31.60
E 17	3.98	10.86	43.22
E 18	3.28	13.35	43.79
E 19	3.76	8.39	31.55
G 20	3.75	20.81	78.04
G 21	4.06	22.63	91.88
H 22	3.80	27.06	102.83
H 23	3.90	13.02	50.78
H 24	4.02	13.51	54.31

表・5 に示すように、ワラストナイト磁器の誘電率 ϵ は 1MC/sec で 2.9~4.9 を示し、大部分の試料が 3 程度である。また誘電率率 $\tan\delta$ は 0.0006~0.0031, 誘電体損 $\epsilon \cdot \tan\delta$ は 0.002~0.011 で比較的低い値を示し、現在実用化されているステアタイトあるいはフォルステライトに近い値を示している。

試料の誘電特性に及ぼす添加物の影響については判

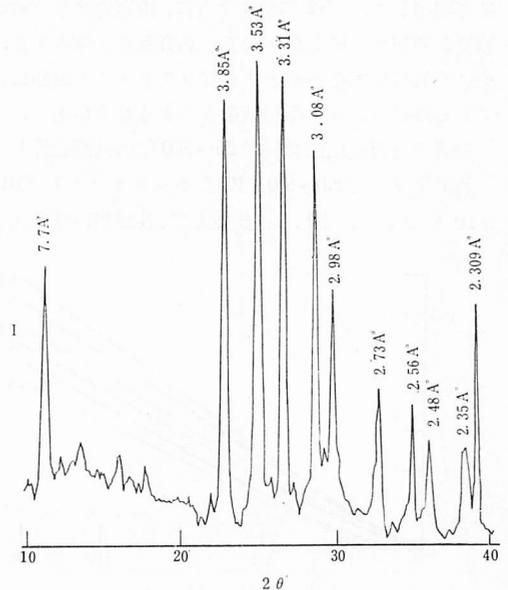
然とはしないが、酸化チタニウム、カオリンは誘電率を高くする傾向があるのに対し、炭酸バリウムは誘電率を低くして高周波絶縁材料としての性質を向上させる。

I. S. Filaty⁴⁾ はステアタイト磁器に酸化バリウムを 1~4% 添加すると誘電体損が低くなるのは、弱結合性 Ba イオンによる relaxation loss をともなうためと述べている。この酸化バリウムを添加したステアタイト磁器に多量の r 線を照射すると弱結合性の Ba イオンが定着して電子の localisation center が形成されるため relaxation loss は減少して電導損失が増大するという。

(8) 示差熱分析

ワラストナイト原鉱, 原料粘土および各種金属化合物を添加した調合物の未焼成粉末試料について島津製自記式 DT-2A 型示差熱分析装置を用いて示差熱分析を行ない、その結果を図・3 に示した。粉末試料約 1 g, 中性物質に α アルミナを用い、記録紙送り速度 250 mm/hr, 感度 $\pm 100\mu V$, 炉の加熱上昇速度 $10^\circ C/min$ の設定条件で試料容器は白金セルを用いた。

図・3 に示すように、ワラストナイトはなだらかな DTA 曲線を示し、特別に吸熱および発熱のピークは、認められない。指宿カオリンは $550^\circ C, 610^\circ C$ および



図・4 ワラストナイト原鉱の X 線回折図

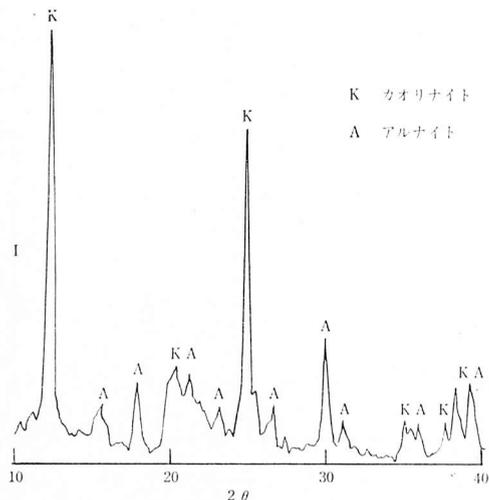
842°C に吸熱ピーク，980°C に顕著な発熱ピークが認められる。550°C の吸熱はカオリナイトの構造水の脱出，610°C の吸熱はアルナイト中の構造水の逸脱，842°C の吸熱はアルナイト中の硫酸塩の分解によるものであつて，980°C の発熱はメタカオリンの生成あるいは γ アルミナの生成に起因するものである。

ワラストナイトに粘土，金属化合物を配合したものの DTA 曲線は指宿カオリン中のカオリナイトおよびアルナイトに起因するピーク以外は認められない。

(9) X 線 回 折

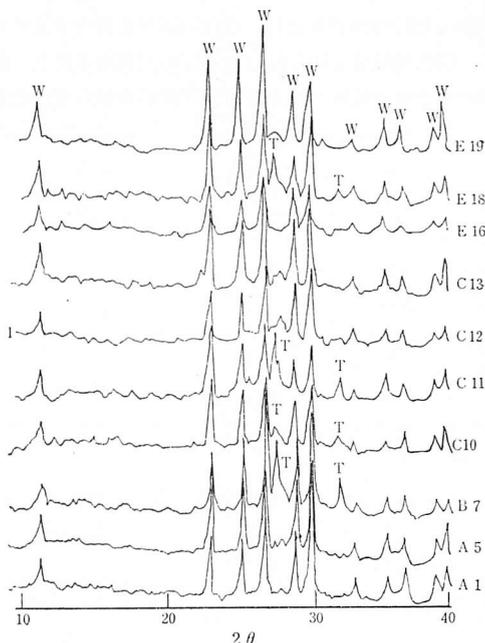
自記記録式東芝製 X 線回折装置を用いて，ワラストナイト，指宿カオリンの原鉱および各種配合物の 1150°C 焼成試料について X 線回折を行ない，その結果を図・4～図・6 に示した。

ワラストナイトは 7.7Å(0.47)，3.8Å(0.96)，3.53Å(1.00)，3.31Å(0.96)，3.08Å(0.73)，2.98Å(0.41)，2.73Å(0.30)，2.56Å(0.28)，2.48Å(0.20)，2.35Å(0.16)，2.309Å(0.50)，2.191Å(0.16) などの回折線が認められる。また指宿カオリンは 5.63Å(0.31)，4.91Å(0.75)，3.84Å(0.25)，3.51Å(0.47)，3.32Å(0.47)，2.993Å(1.00)，2.846Å(0.31)，2.494Å(0.40)，2.265Å(0.68) などのアルナイトの回折線と 7.1Å(1.00)，4.35Å(0.17)，4.17Å(0.15)，3.57Å(0.76)，2.556Å(0.10)，2.338Å(0.17)，2.281Å(0.18) および 1.490Å(0.10) のカオリナイトの回折線が認められ，指宿カオリンはカオリナイトとアルナイトを含むことが明らかである。



図・5 指宿カオリンの X 線回折図

また各種配合物の 1150°C 焼成試料の X 線回折図はいずれも類似しており，ワラストナイト以外の回折線は極めて少ない。図・8 に示すように酸化トリウムを含む C10，B7，C11 および E18 の試料では 3.22Å(1.00) と 2.80Å(0.38)，1.97Å(0.75) に酸化ナトリウムの回折線が認められる。



図・6 各試料 1150°C 焼成物の X 線回折図
(W: ワラストナイト, T: 酸化トリウム)

III. 考 察

天然産ワラストナイトにカオリン，タルク，リン酸アルミニウム，炭酸バリウム，酸化トリウムおよび酸化チタニウムをそれぞれ少量配合して加圧成形を行ない 1150°C に焼成したものの低誘電体損材料としての性質について検討した。焼成物は吸水率，気孔率が大きく，焼締り不十分であつて低誘電体損材料としては使用に耐えない。焼締りを十分にするためには焼成温度，粒度を高くするとともに成形圧も大きくする必要がある。焼成品の誘電率，誘電体損はこの程度のものでそれぞれ 1MC/sec で 2.9~4.9，0.02~0.01 の比較的低い値で現在実用されているものと大差なく，今後さらに改善しうる見透しがついた。添加物質が電気的特性におよぼす影響については，もつと詳細な検討を必要とするが，カオリン，酸化チタニウムは誘電率

を増大させるので好ましくない。特に原料に用いるカオリンについては厳選を必要とし、指宿カオリンのようにアルナイトを含有するものは、アルナイトが高温(800~900°C)でSO₂を発生してブクの原因となるので注意を要する。

本研究は低誘電体損材料としてのワラストナイト磁器に関する予備的研究で、今後添加物の挙動、焼成温度その他について基礎的、総合的研究を行う予定である。貴重な助言をいただいた本学部川畑清忠先生、京都セラミックKK杉浦正敏研究部長に深甚の謝意を表

します。各種実験、測定を担当した厚地昇氏の労苦に感謝する。

文 献

- 1) W. M. Jackson : Am. Ceram. Soc. Bull., **32**, 306~8 (1953).
- 2) 吉木 : 鋳物工学. p. 487, 技報堂 (1959).
- 3) N. H. Snyder, J. H. Koenig : Am. Ceram. Soc. Bull., **31**, 246~7 (1952).
- 4) I. S. Filatv, Seklo. Keram., **20**(9), 26~28 (1963).