

複合ジルコニウム酸化物
に関する研究

1993

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第73号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員及び執筆分担	2
1.4 研究会	3
2. 粉末合成に関する研究	4
2.1 マグネシアにおける微量不純物の除去	4
2.2 マグネシアへのカルシウムおよびシリカの均一添加	6
3. 焼結関連現象に関する研究	8
3.1 PLZTセラミックス中の拡散係数	8
3.2 円柱の2次元圧密モデル	13
3.3 易焼結性マグネシア粉末の焼結機構	18
3.4 HIPにおける実効の酸素分圧	20
4. 複合ジルコニウム酸化物の物性に関する研究	24
4.1 多段湿式法によるSrZrO ₃ の合成とマイクロ波誘電特性	24
4.2 PLZTセラミックスの圧電特性に対するMnイオンの効果	29
4.3 SEMによる“その場”観察用高温破壊試験装置の試作	31
5. インテリジェント構造材料に関する研究	38
6. 関連化合物の物性に関する研究	41
6.1 セラミックスの不均一性と電気特性の関係	41
6.2 減圧下での加熱処理によるPTCチタン酸バリウムセラミックスの劣化機構	45
7. 残された問題と将来の展望	50
8. 研究成果	51
8.1 誌上発表	51
8.2 特許出願	54

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は、第1研究グループが複合ジルコニウム酸化物 (ZrO_2-MO_x) を研究題目としてとり上げ、昭和62年4月から平成5年3月まで行なった研究の概要である。研究成果の多くは既発表となっているが、未発表のものも多数残されており、これらは漸次適当な論文や特許として発表される予定である。

本研究で取り扱った複合酸化物の主成分である ZrO_2 は固体電解質や酸素センサー等の機能性材料としてばかりでなくガラス溶融炉の耐火物や高靱性・高強度材料等の構造材料として広い用途を持っている。また、複酸化物としては、PZTやPLZT等ペロブスカイト構造系の材料、例えば、誘電体や圧電体、各種アクチュエーター、オプトセラミックス等の材料としても注目されている。特に、近年提唱されたインテリジェント材料としても有望視されていることは、この材料の物性がいかに多様性のあるものであるかが理解できるであろう。それだけに、広範な視野からの ZrO_2 研究が望ましいが、国研のプロジェクト研究として基盤的なものに絞らざるを得なかった。

これまで、第1研究グループは、酸化物セラミックス（焼結多結晶体という狭い意味での）創製の基盤研究という立場から研究を行ってきた。セラミックス産業がハイテク産業といわれていることから分かるように、優れたセラミックス材料を製造することはそれほど容易なことではない。これは、セラミックスの特性が非常に多くの要因に複雑に支配されるためである。従来、このような材料の研究開発は絨毯爆撃的な手法に頼っていた。当研究グループでは、この手法とは異なり、合成法⇔構造・組織（キャラクタリゼーション）⇔物性（機能、特性）の3者関係に根ざしたより因果性を重視した研究開発を行ってきた。この手法は、前者の研究のように速効性に対しては、それほど強力な武器とは言えないが、信頼のもてる知見の蓄積という、将来性のある手法といえよう。

1.2 研究概要

湿式法による原料粉末の調製に関する研究では、 SiO_2 や CaO 等の不純物が粉体生成過程で混入したものであるか、意識的に添加したものであるかによって MgO の焼結性への影響が異なることを見だし、その

原因を解明するため、高純度粉末を調製するための技術開発を行なった。合成条件として、水溶液の初期濃度、沈澱物の熟成温度、滴下速度、洗浄回数等を検討した。開発した製造法は、従来のオーソドックスな湿式法であるにも関わらず、各種溶液の濃度や添加条件を厳密に制御することで、純度が99.99%の MgO を得ることができた。また、この方法は特別な手段を必要としないので工業的な規模まで拡大できる可能性が大きいといえる。

SiO_2 や CaO 等の不純物を均一に固溶する湿式法に関する研究では、焼結にとって第2成分が原子的オーダーで均一に固溶したものが望ましいという観点にたつて、上記の湿式法による原料粉末の調製法を応用した添加物濃度の異なる塩基性炭酸マグネシウム沈澱物を調製する製造法を検討した。Caの固溶量は溶液中と固体中の分配濃度を評価する Berthelot-Nernst 式で整理した。一方、Siは水溶液中の濃度と沈澱物の表面に吸着する濃度の関係から解析した。いずれにしても、実験データをよく説明する解析結果が得られた。

PLZTセラミックス中の拡散係数に関する研究では、製造履歴の問題と添加物効果について、これまで重視されてきた陽イオン欠陥ばかりでなく、陰イオン（酸素副格子）欠陥を含めた総合的な欠陥構造の視点から解析を試みた。主成分が $Pb_{0.9}La_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ の PLZT では、Mn, Fe, Al, Mg等の添加による酸素欠陥の消長について、主成分が $Pb_{0.91}La_{0.09}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ では、製造履歴と酸素イオンの拡散係数の関係を調べた。得られたデータを基に、拡散機構、点欠陥消失、Mnの添加効果、加熱による PbO の揮発による酸素イオン点欠陥への影響などについて検討し、酸素イオン欠陥量を評価した。

2次元の圧密過程に関する研究では、直径が10mmで長さが16mmのガラスまたはアクリル製の円柱、500個ばかりを用いた粉体圧密過程のシュミレート研究を行った。この実験では、粉体の圧密現象を支配する粉体間の付着力を模擬するため、円柱の側面に両面粘着テープを張り付けた。圧密場を、圧密に際し再配列の動きが直接的に影響しあう円柱群に分割して解析する手法を提案し、圧密圧と再配列源の数の関係を理論的に導いた。

易焼結性マグネシア粉末の焼結機構に関する研究で

は、課題担当者が調製した易焼結性粉末の焼結機構を解析した。一般に、焼結温度は粉末の焼結性に依存し、焼結性の良し悪しで、 400°C ～ 500°C も異なる。当然、焼結性により焼結機構まで異なることが考えられる。それ故、易焼結性粉末の焼結機構に関する知見は、原料粉末開発の指針になると期待できる。

HIPにおける実効酸素分圧に関する研究では、ポストHIPでしばしば問題になる試料の還元を抑制する酸素分圧の問題を検討した。勿論、高压ガス中の酸素分圧を直接測定することは困難である。そこで、酸素分圧に依存して還元状態が変化する事が知られている SrTiO_3 を用いてHIP処理と並行して1気圧下で還元処理を行い、両試料の光透過率や電気伝導度の比較からHIP処理による実効分圧を評価した。

多段湿式法による SrZrO_3 の合成とマイクロ波誘電特性に関する研究では、実用的に広く用いられている固相反応法と、当研究グループが開発した多段湿式法により調製した2種類の粉末のマイクロ波誘電体特性、比誘電率やQ値との関係を検討した。多段湿式法由来の試料が高い比誘電率やQ値を持つのは、焼結性がよく非常に緻密な焼結体を得られると同時に、組成変動も小さいことで説明できた。

PLZTセラミックスの圧電特性に対するMnイオンの効果に関する研究では、Mnが機械的損失の逆数である Q_m 値を顕著に増加させる原因が、Mnの添加で増加する酸素欠陥にあることを明らかにした。Gerthsenによれば、機械的損失の起源はドメイン境界の構造によるもので、外部電場に応じて自発分極が変化する際の摩擦に相当している。酸素欠陥はこのドメイン境界の移動を抑制すると説明できる。

ZrO_2 の破壊現場のその場観察研究では、まず 1000°C で破壊過程を観察できる最大倍率が1万倍の高温SEMを開発した。高温では、電氣的絶縁性の構造用セラミックスでも、コーティングなしにSEM観察が可能になることを見いだした。多くの場合、最初に導入されたクラックの伝播は途中で止まり、試験片の破断は新たに発生したクラックで起こった。また、クラックは強度的に弱いところを選んだかのようにジグザグと進展した。

500°C の疲労試験では、メインのクラックの周囲に小さいクラックが発生した。この場合も、最終的な破壊は遅れて発生したクラックであった。

インテリジェント構造材料の研究は、 ZrO_2 の相転移を利用した自己診断・自己修復機能を有する構造材料創製に関する基盤的研究である。研究が始まったばかりであるが、材料開発の出発点である粉末調製では、

化学的性質がかなり異なるZrとYがほぼ均一に固溶した湿式の沈澱法を開発した。これは、溶液中に存在する Zr^{4+} または Y^{3+} に配位する原子団を制御して、それらをほぼ同じPHで沈澱させることで可能になった。

インテリジェント機能発現現場のその場観察に関する研究では、装置開発はほぼ完了し、本格的な観察研究の段階に入っている。現段階でも、すでに一方向荷重と疲労とで破壊現象が異なることを明らかにした。

インテリジェント機能の駆動力の評価に関する研究では、単斜晶—正方晶の混合エントロピーや自由エネルギー評価法を検討した。熱量測定に関する基本的条件、例えば、適切な溶媒や溶解温度等の探索はほぼ終了した。

熱伝導による微細領域での材料劣化の評価に関する研究では、 $1\phi\text{mm}$ に絞ったレーザー光照射による測定試料の温度上昇から熱物性の分布を得ようとするものである。条件が良くても、熱に関する正確な知見を得ることはかなり難しい事はよく知られているが、これまで蓄積した知見を基に装置開発を行い、当初の目的が達成できる知見が得られた。

自己修復機能材料創製に関する研究では、その前段階である外力による接合、または劣化した箇所の回復現象の解明を進めている。

セラミックスの不均一性に関する研究では、これまで無視してきた粒界ごとに異なる電氣的特性に配慮したPTC理論を構築した。結晶質の粒界は方向に依存性するはずで、この研究により実際のセラミックスの性質を議論できる理論が得られたことになる。また、解析結果によると、粒界電子構造は温度とともに変化し、電氣的性質に対して均質な粒界を仮定してもよい温度領域と、不均一な粒界を考えざるを得ない温度範囲があることが分かった。

加熱処理によるPTCチタン酸バリウムセラミックスの劣化機構に関する研究では、真空中で 580°C の温度で加熱処理した試料の抵抗—温度特性、インピーダンス測定を行った。測定データをセラミックスの不均一性を考慮した理論で解析すると、粒界の電氣特性の温度依存性が鮮明化出来ることが分かった。

1.3 研究グループ構成員及び執筆分担

1.3.1 複合 ZrO_2 グループの構成員

構成員及び客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第1研究グループ 昭和62年4月発足

総合研究官

白崎信一 (昭和62年4月～平成5年3月)

主任研究官
 大島弘歳 (昭和62年4月～平成5年3月)
 松田伸一 (昭和62年4月～平成5年3月)
 池上隆康 (昭和62年4月～平成5年3月)
 羽田 肇 (昭和62年4月～平成5年3月)
 渡辺明男 (昭和62年7月～平成5年3月)

研 究 員
 渡辺明男 (昭和62年4月～昭和62年7月)

主任研究官
 菱田俊一 (平成2年1月～平成5年3月)

研 究 員
 菱田俊一 (昭和62年4月～平成1年12月)

客員研究官
 山村 博 (昭和62年4月～平成5年3月)
 藤本正之 (昭和62年7月～平成5年3月)

1.3.2 執筆分担

本報告の執筆分担は次の通りである。

第1章 池上隆康
 第2章 松田伸一

第3章 羽田 肇, 池上隆康, 松田伸一, 渡辺明男(執筆項目順)

第4章 渡辺明男, 羽田 肇, 池上隆康(執筆項目順)

第5章 池上隆康

第6章 菱田俊一, 渡辺明男 (執筆項目順)

第7章 池上隆康

第8章 池上隆康

1.4 研究会

研究会の開催状況は以下の通りである。

回	年月日	議 題	出席者
1	S 62.11.12	ムライト領域でのアルミナー シリカ相平衡	R. Klug
2	S 63.9.8	バリスターにおける粒界問題	Eva Olsson
3	H 3.10.21	セラミックスの粒界現象	J. Nowotny
4	H 4.2.17	ジルコニア系相図の作成の基 礎的理論	吉村昌弘
5	H 4.3.19	セラミックスの研究動向	山村 博, 佐藤恵二

2. 粉末合成に関する研究

2.1 マグネシアにおける微量不純物の除去

2.1.1 はじめに

酸化物粉末の焼結性は、一次粒子や二次粒子などの粒子形態に依存すると言われる。しかしながら、比較的良好な粒子形態を有するマグネシア粉末といっても、必ずしも易焼結性であるとは限らない。このような原料粉末では、不純物としてカルシアとシリカが共に多く含まれていることが多い。しかしながら、カルシアやシリカが単独で添加される場合には、むしろ焼結に好ましい効果を及ぼすと言われる。それらの原因を解明するためには、先ず高純度マグネシア粉末を作成する必要がある。我々は先にマグネシア粉末の焼結性や純度等が、出発母塩である塩基性炭酸マグネシウムの沈澱条件によって様々に変化することを知った。そこで、出発母塩の沈澱条件と微量残留不純物の関係を明らかにし、工業的に充分利用できる精製法を確立することができた。

2.1.2 実験

ソーダ灰法による塩基性炭酸マグネシウムからは易焼結性粉末が容易に得られる。そこで合成の標準条件としては、マグネシウム塩($MgCl_2$)および塩基沈澱剤(Na_2CO_3)の初濃度を共に 0.4mol/l 、滴下速度を 400ml/min 、沈澱温度および熟成温度を共に 35°C 、熟成時間を 16hrs または 24hrs を選んだ。これらの中で一つの条件だけを変化させ、各種沈澱条件と残留微量不純物の関係を明らかにした。なお、ナトリウムおよび塩素の分析値の計算は塩基性炭酸マグネシウムを基準とし、表示は MgO を基準とした。

塩基性炭酸マグネシウム中に含まれる主要な不純物は、ナトリウム、塩素、カルシウムおよび珪素である。ナトリウムは原子吸光法、塩素は吸光光度法、カルシウムは発光法(ICP)、珪素は吸光光度法によってそれぞれ分析した。

2.1.3 結果と考察

3-1 初濃度の影響

残留ナトリウムおよび塩素は、共に溶液の初濃度に比例して増加する(図-1)。しかし、それらの残留割合は $Na/Cl=2.7$ であった。従って、それらは必ずしも塩化ナトリウム($NaCl$)として存在しているのではな

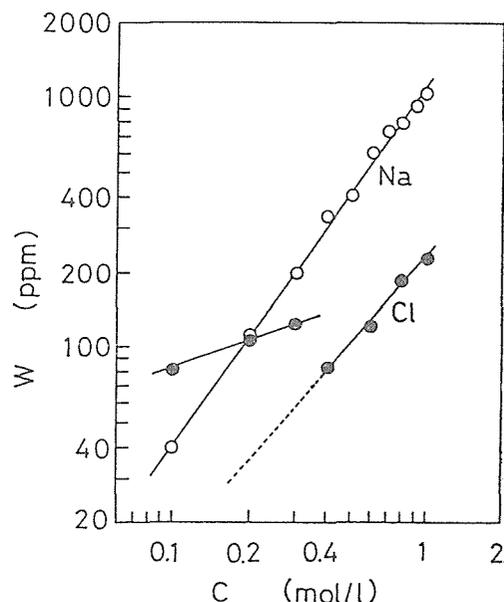


図-1 溶液の初濃度と残留ナトリウムおよび塩素

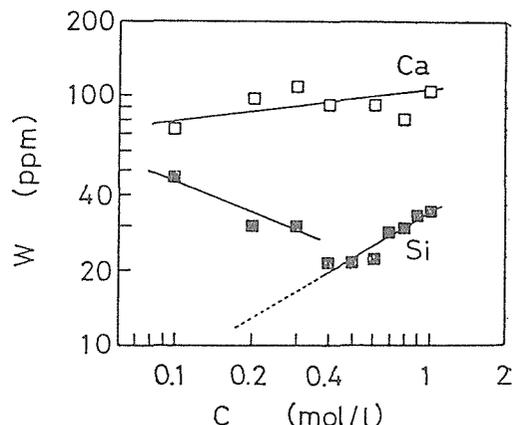


図-2 溶液の初濃度と残留カルシウムおよび珪素

く、恐らく沈澱中別々に吸着または吸蔵されていると考えられる。しかしながら、初濃度が約 0.4mol/l 以下の希薄溶液になると、残留塩素は外挿値より2倍以上多くなる。この初濃度領域で得られる沈澱は4水塩ではなく、非晶質の塩基性炭酸塩である。それ故、この非晶質沈澱に塩素が吸着されたためと考えられる。残留カルシウムには初濃度依存性が殆ど認められない(図-2)。残留珪素は初濃度と共に増加している(図-2)。しかし、初濃度が約 0.4mol/l 以下になると、逆に初濃度と共に残留珪素は減少する。

3-2 熟成温度の影響

残留ナトリウムおよび塩素は、共に熟成温度の逆数に比例して増加する(図-3)。しかしながら、熟成温

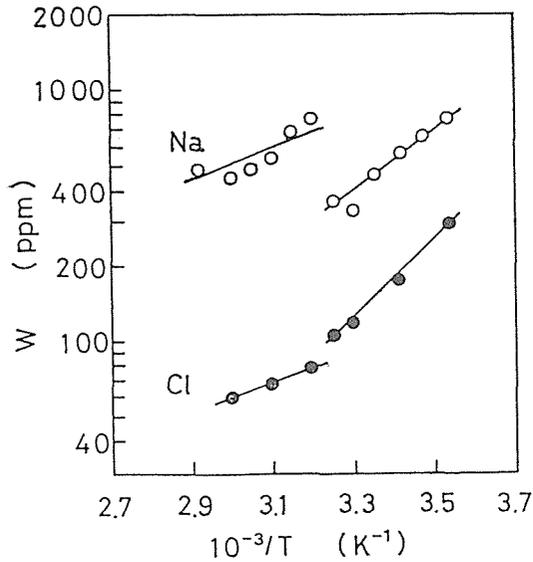


図-3 熟成温度と残留ナトリウムおよび塩素

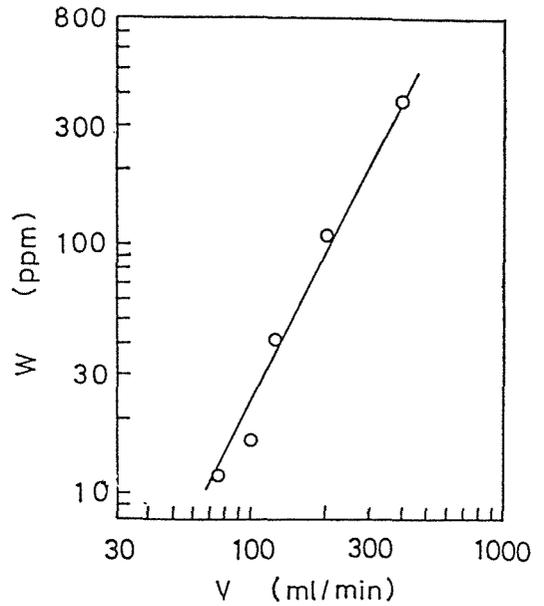


図-5 滴下速度と残留ナトリウム

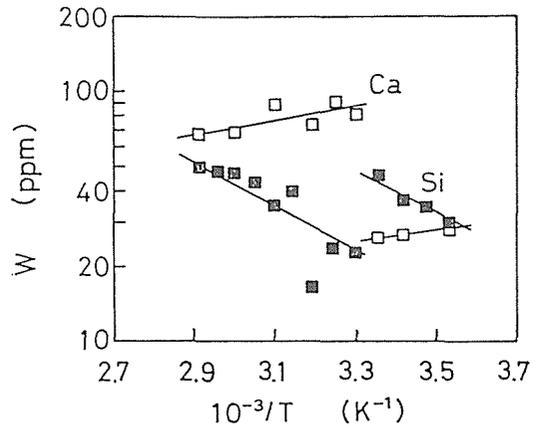


図-4 熟成温度と残留カルシウムおよび珪素

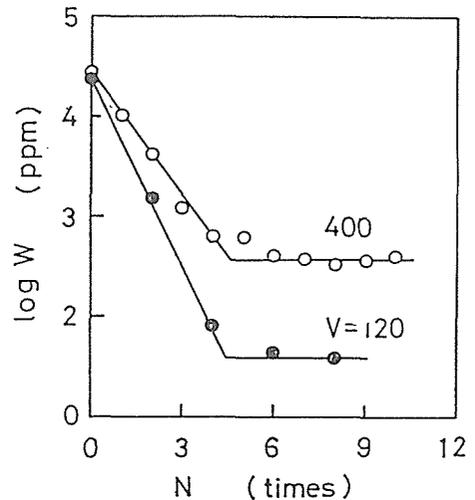


図-6 洗浄回数と残留ナトリウム

度が約35°C以上の高温になると、残留ナトリウムはその外挿値より約2.5倍もレベルが上昇する。この温度領域で得られる沈澱は5水塩を経由して生成した4水塩なので、恐らく5水塩はナトリウムをより多く吸着するためかも知れない。残留カルシウムはナトリウムと同様、熟成温度の逆数に比例して増加する(図-4)。そして、約35°C以上の高温になると、外挿値の3倍以上も残留カルシウムが多くなる。一方、残留珪素はカルシウムとは全く逆の傾向(図-4)を示す。この事は、カルシウムは陽イオン(Ca^{2+})、一方珪素は恐らく陰イオン(SiO_3^{2-} , HSiO_3^-)として母液中に存在しているためと考えられる。

3-3 滴下速度の影響

炭酸ナトリウム中へ塩化マグネシウムを滴下させる場合、残留ナトリウムは滴下速度に比例して増加する(図-5)。例えば、滴下速度を2倍にすると、残留ナトリウムは4倍になる。

3-4 洗浄回数の影響

残留ナトリウムは洗浄回数と共に急速に減少するが、約4~5回で一定値になる(図-6)。洗浄後の残留ナトリウムのレベルは、溶液の初濃度、熟成温度、滴下速度など他の沈澱条件に依存する。従って、残留ナトリウムを洗浄のみで除去するには限界がある。

2.1.4 おわりに

塩基沈澱剤に炭酸ナトリウムを使用しているにも拘らず、沈澱条件の制御によって殆ど残留ナトリウムを含まない沈澱が得られる。カルシウムと珪素はそれぞれ陽イオンおよび陰イオンとして母液中に存在するであろう。それ故、カルシウムと珪素を同時に除去することはできない。高純度化と易焼結性が共に活かせる様な沈澱条件は、カルシウムを除去するプロセスを経た(例えば、母液の交換等)後珪素を除去するプロセ

スへ移行する方が好ましいと考えられる。

ソーダ灰法による塩基性炭酸マグネシウムは、沈澱生成の初期に正炭酸マグネシウムとして沈澱し、熟成時間と共に徐々に塩基性炭酸マグネシウムに変化していく。良質の沈澱を得るためには、特に熟成速度を遅くしなければならない。しかしながら、熟成が未終了の場合には、両種沈澱の混合物になる。正炭酸マグネシウムは溶解度が大きいので十分水洗すれば除去されるが、水洗が不十分になると正炭酸マグネシウムが残存することになり、純度のみならず焼結性にも悪い影響を与える。更に、例えば洗浄が十分されていても、8水塩や5水塩など結晶水の異なる塩基性炭酸マグネシウムは乾燥過程において最終的に全て4水塩に変化してしまう。仮焼物の純度、粉末特性、焼結性などは母塩である4水塩の製造履歴によって著しく異なる。従って、最終生成物の化学組成と結晶構造を解析しただけでは、出発母塩や仮焼物の正確な評価はできない。

参考文献

- 1) 松田, 小浜, 池末, 小林, 白: 石膏と石灰, No209, 199(1987)
- 2) 松田, 池上, 小浜: 石膏と石灰, No202, 8 (1986)

2.2 マグネシアへのカルシウムおよびシリカの

均一添加

2.2.1 はじめに

高純度の原料粉末(99.99%+)に微量の第二成分を均質に添加することは、高度に制御された高品質焼結体を作成するために必須のことである。焼結体の諸特性または諸機能を最大限に発現させるには、通常第二成分が原子オーダーで組み込まれる必要がある。そのためには、原料粉末の作成段階において既に第二成分の均質分布であることが望ましい。一般に固溶限界の大きいアルカリ金属(Liなど)やアルカリ土類(Caなど)は昇温過程において酸化物中比較的容易に拡散する。しかし、通常シリカ等は昇温過程において酸化物中にあまり拡散しない。それ故、出発母塩の沈澱過程において、溶液状態でシリカを添加することが望ましい。マグネシア粉末における主要な不純物はカルシアとシリカであり、これらの除去法は既に確立した。一方、これらの不純物を単独で添加すると、むしろ焼結を促進する効果がある。そこで、これらの不純物の塩基性炭酸マグネシウム中における存在状態を解明し、併せてマグネシア中に均質にドーブする方法を検討した。

2.2.2 実験

出発母塩である塩基性炭酸マグネシウムの沈澱方法および沈澱条件は前項と全く同様である。カルシウムの添加には、0.1wt%—CaCl₂溶液を用いた。この所定量をあらかじめ塩化マグネシウム溶液に添加し、カルシウム濃度の異なる各種母塩を合成した。珪素の添加には、0.1wt%—Na₂SiO₃溶液を用いた。この所定量をあらかじめ炭酸ナトリウム溶液に添加し、珪素濃度の異なる各種母塩を合成した。

2.2.3 結果と考察

3-1 カルシウムの添加

母塩と不純物が混晶を形成する場合、母塩中に取り込まれる不純物濃度と母液中に残存する不純物濃度の間には、Berthelot-Nernstの均一分配式が成り立つ。

$$\frac{[\text{Ca}]_p}{[\text{Mg}]_p} = K_m \cdot \frac{([\text{Ca}] - [\text{Ca}]_p)}{([\text{Mg}] - [\text{Mg}]_p)} \quad (1)$$

ここに、[Ca]_pおよび[Mg]_pはそれぞれ沈澱物中のカルシウム濃度およびマグネシウム濃度、[Ca]および[Mg]はそれぞれ母液中の全カルシウム濃度および全マグネシウム濃度、K_mは分配係数である。いま、母液中の残留カルシウム濃度([Ca] - [Ca]_{p])/([Mg] - [Mg]_p)に対して沈澱物中のカルシウム濃度([Ca]_p/[Mg]_p)をプロットすると、比例関係(図-7)が得られる。直線勾配から得られる分配定数は、K_m=0.6であった。この事から、Ca²⁺イオンは塩基性炭酸マグネシウム中に固溶し、混晶を形成していることが分かる。それ故、カルシウムは母液中に極めて均一に分布していると考えられる。}

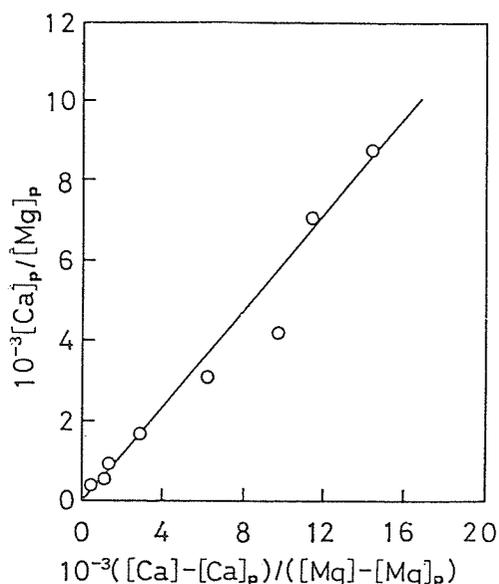


図-7 カルシウムの添加量と残存量

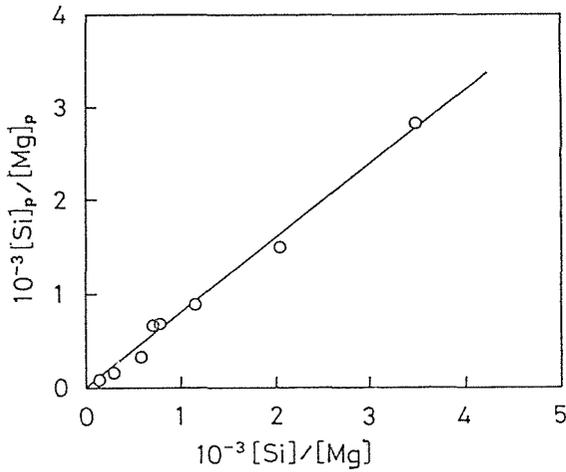


図-8 珪素の添加量と残存量

3-2 珪素の添加

不純物がイオン交換によって母塩表面に吸着する場合、沈澱表面の吸着不純物濃度と母液中の不純物濃度間に、次式が得られる。

$$[\text{Si}]_p / [\text{Mg}]_p = K_a \cdot [\text{Si}] / [\text{Mg}] \quad (2)$$

ここに、 $[\text{Si}]_p$ は沈澱物中の珪素濃度、 $[\text{Si}]$ は母液中の全珪素濃度、 K_a は分配定数である。いま、母液中の全珪素濃度に対して沈澱物中の珪素濃度をプロットす

ると、比例関係(図-8)が得られる。直線勾配から得られる分配定数は、 $K_a=0.8$ であった。これらの結果から、珪素は恐らくメタ珪酸イオン($(\text{SiO}_3^{2-}, \text{HSi}_3^-)$)として母液中に存在し、それが母塩の表面に吸着したものと考えられる。しかしながら、珪素濃度の温度依存性が正になるので、むしろゾルとして母塩の表面近傍に吸蔵されている可能性が高い。

2.2.4 おわりに

母塩として塩基性炭酸マグネシウムを用いた場合、カルシウムは母塩中に均質に取込まれ、容易に混晶を形成する。その結果、その仮焼物もまたカルシウムの分布が均質になる。固容量の違いがあるにしても、水溶液における陽イオン不純物は比較的均質に分布する可能性がある。一方、珪素は陰イオンまたはゾルとして吸着される。それ故、吸着量があまり大量でない限り、比較的均質に分布すると考えられる。

参考文献

- 1) 松田, 小浜, 池末, 小林, 白: 石膏と石灰, No.209, 199(1987)

3. 焼結関連現象に関する研究

3.1 PLZTセラミックス中の拡散係数

3.1.1 緒言

PZT系材料は圧電体としての応用が広くなされているが、この特性制御の為に各種の添加剤を加えることがされている¹⁾。また、Hertling²⁾らはPZTにLaを加えた(Pb, La)(Zr, Ti)O₃(PLZT)をホットプレスしてほとんど空孔のない透光性セラミックスをつくり、光散乱や複屈折の電界依存性を測定し、電気光学セラミックス材料応用の端緒を開いた。これらの特性は組成、不純物あるいは製造履歴によって大きく影響を受ける³⁾。この事を理解する上で、格子の点欠陥構造に関する情報が必須である。そのため、この系では多くの報告がこの分野でなされている^{4,5)}。しかしながら、これらの議論の多くは陽イオンを中心とした議論に限られており、酸素副格子を含めた総合的な理解にまでは至っていない。

我々は、透光性PLZTに関しては製造法と焼結性等について、La修飾PZTでは添加物と圧電性との関連について検討してきた^{6,7)}。セラミックスの焼結性は拡散現象と深い関わりがあることは周知の事である。La修飾PZTではMnを添加することでQ値が増大するが、この現象はMnイオンの価数と密接な関係があることは別の節で述べる。ここでは、これらの事の理解のために基礎となる酸素副格子の点欠陥構造に着目し、検討を加えた。

酸素自己拡散係数は酸素欠陥にほぼ比例した量であり⁸⁾、したがって陽イオンに比して比較的濃度の低い酸素欠陥の評価には酸素の自己拡散測定がきわめて有効である⁹⁾。ここでは、酸素欠陥量を酸素拡散係数として相対的に評価し、不純物、組成あるいは製造履歴との関係で議論した。

3.1.2 実験

2-1 試料

ここで用いられた試料のうち、主組成がPb_{0.9}La_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O₃(以下PLZT(10/50/50)と記述)となる試料の組成を表1に示した。ここでは、Mn, Fe, Al, Mg等を添加しているが、これは全てB-siteと置換するものとして配合した。この試料については、所定量の酸化物をボールミル混合した通常のセラミックス合成法に基づいて作成した。

さらに、通常透明焼結体として用いられる組成Pb_{0.91}La_{0.09}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O₃(以下、PLZT(9/65/35)と記述する)の試料についても検討した。この試料については、製造履歴について検討を行う目的で、2種の製法によった。1つの酸化物粉末を出発原料としてはいるが、透明化のためにホットプレスした試料(以下HP)、他の一つは、普通焼結ではあるが、透明化を図るため湿式合成粉末を原料とし無加圧焼結した試料(多木化学製、以下NS)を用いた。

2-2 酸素拡散焼鈍と同位体分析

上記した各種試料を切断し、表面を鏡面に研磨した。この試料を白金坩堝中にいれ、酸素同位体18を20から95%の濃度に濃縮した酸素中で、所定温度にて気相一固相交換反応を行った。この際、全酸素圧は5 kPaとした。拡散炉についてはOishi & Kingeryにより報告されているものと同様である。

拡散焼鈍後、二次イオン質量分析計(CAMECA社製IMS 4 f, 以下SIMS)にて同位体の深さ方向の分析を行った。この際、一次イオンには10-50nAのCs⁺イオンを用いた。また、二次イオンはO⁻を二次電子増倍管にて検出した。また、イオン像取得にはデジタル面検出器(Charles Evans Co.: RAE)を用いた。分析の際、表面電位を一定に保つ目的で、Au膜をスパッター法にて施した。さらに電荷中和の目的で垂直入射型電子銃を用いた。

3.1.3 結果

3-1 試料のキャラクタリゼーション

粉末X線回折によれば、全ての試料でペロブスカイト一相であった。ただし、格子常数の変化からMnイオンの固溶範囲は1~2%の間と判断された。

焼結密度は、全ての試料で95%以上であったが、Fe, Al添加試料、および無添加試料ではほぼ無気孔の材料が得られた。これらの試料の一部を図1に示したが、Mnイオン添加試料を除いて、各イオンから予想される色調を持つ(Feの場合、3価イオンの色)透明感のある試料となった。この事から、Mnイオン添加試料のみ特異な状態で固溶していることが推察される。また、各試料の粒径を表1に示した。

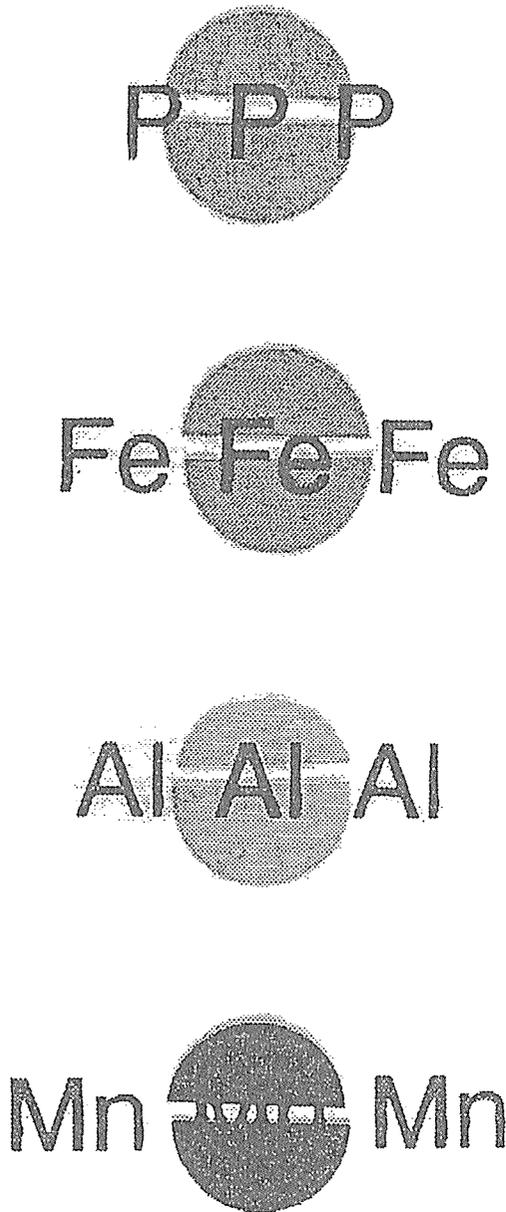


図1 PLZT (10/50/50) 試料の写真

P : 無添加
 Fe : Fe 2%添加
 Al : Al 2%添加
 Mn : Mn 2%添加

表1 [PbO. 9LaO. 1][(ZrO. 5TiO. 5)1-xMO. 5]O3とした場合の金属添加物, Mの量と粒径との関係

M	x	Grain Size [μm]
Pure	0	4.7
Al	0.02	3.8
Al	0.06	3.7
Fe	0.02	3.5
Fe	0.06	2.4
Mn	0.001	3.2
Mn	0.02	3.4
Mn	0.06	0.8

3-2 酸素拡散による同位体の深さ方向分布と拡散係数の算出

酸素拡散後の同位体の深さ方向分布の典型例を図2いくつか示した。図2-(a)は無添加試料の例であるが、拡散係数は表面同位体濃度一定の条件下で解かれた次式で整理できる。この計算結果は図中に実線で示した。

$$\frac{c-c_1}{c_0-c_1} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

ここで、 c は深さ、 x 、時間、 t 、での酸素同位体濃度、 c_1 は拡散焼鈍前の同位体濃度で天然存在比に相当している($\sim 0.3\%$)。また、 c_0 は気相中の同位体濃度で、 D は体積拡散係数である。

0.1%以上Mnを添加した試料では比較的低温に於いては、表面濃度が他の試料より小さい傾向であった(図2-(b))。この理由にはいくつか考えられるが、ここでは、試料表面での交換反応の影響を考慮した次式を用いた。

$$\frac{c-c_1}{c_0-c_1} = \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - e^{hx+h^2Dt} \times \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) \quad (2)$$

さらに、高温に於いては表面濃度がほぼ一定となる領域を持つプロファイルとなった(図2-(c))。この理由にもいくつか考えられるが、ここでは一応、気相-固相界面が拡散焼鈍中移動すると仮定し、次式を用いた。

$$\frac{c-c_1}{c_0-c_1} = \frac{1}{2} \left[\text{erfc} \left(\frac{x+vt}{\sqrt{Dt}} \right) + e^{-vx/D} \times \text{erfc} \left(\frac{x-vt}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

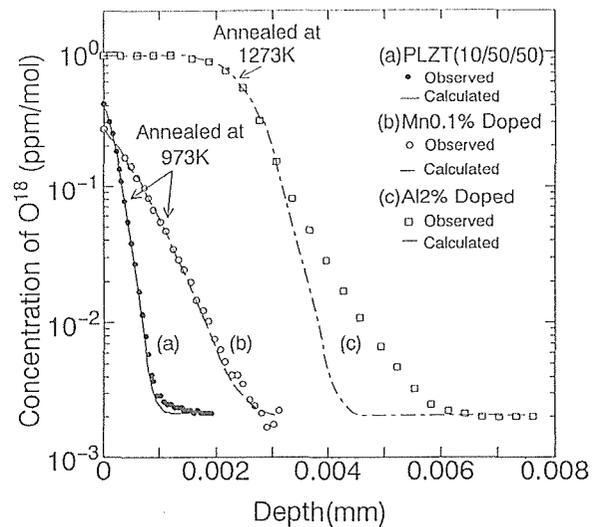


図2 PLZT (10/50/50) 試料中の酸素同位体濃度の深さ方向変化。(a) 973K 拡散焼鈍無添加試料 (b) 973K 拡散焼鈍 Mn添加試料 (c) 1273K 拡散焼鈍 Al添加試料

(2)および(3)式を用いた計算例も図2の各図に示した。

3-3 各試料の拡散係数

PLZT(10/50/50)系資料では0.1%以上Mnを添加した試料以外は図3に見るようにほぼ同じレベル拡散係数となった。この拡散係数は、図中の直線で示したように、一つのアレニウスの関係で整理することができ、添加物依存性は示さなかった。これは次のような式で表すことができる。

$$D = 3.44 \times 10^{-5} \times \exp[-167(\text{kJ/mol})/RT] \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (4)$$

一方、0.1%Mnを添加した試料では、(4)式で表せられる一群の試料より約一桁大きな値を示している(図4)。さらにMnイオン添加量を増やすとさらに拡散係数は増大する。この関係を図5に示した。しかしなが

ら、2%と5%ではほぼ同様の値となった。これらの拡散係数は次式で表せられる。

$$D = 1.34 \times 10^{-3} \times \exp[-143(\text{kJ/mol})/RT] \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (5)$$

また、いわゆる透明体組成の試料PLZT(9/65/35)は(4)式で示される試料に比して約1.5桁程度大きな値をしめしている(図6)。しかしながら製造履歴の異なった試料間での差はそれほど大きくない。これは次式で示される温度依存性を持っている。

$$D = 4.29 \times 10^{-5} \times \exp[-141(\text{kJ/mol})/RT] \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (6)$$

3.1.4 考 察

4-1 拡散機構

一般的には、多結晶試料の場合、粒界拡散の影響を

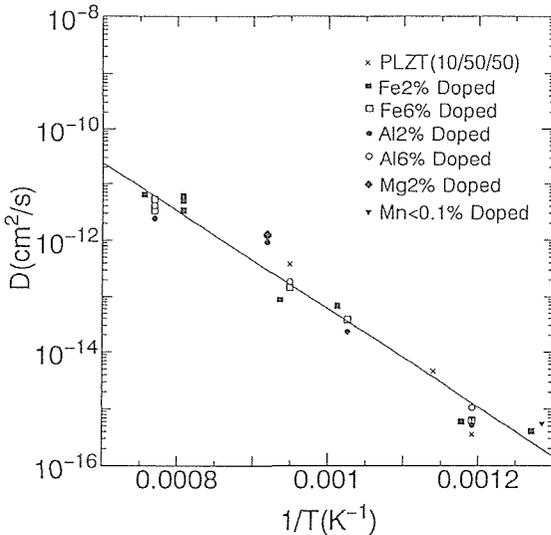


図3 PLZT(10/50/50) 試料中の酸素拡散係数の温度依存性

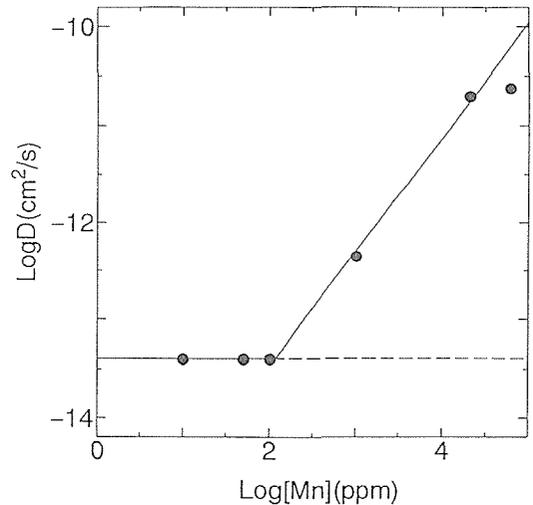


図5 973Kにおける酸素拡散係数のMn添加量依存性

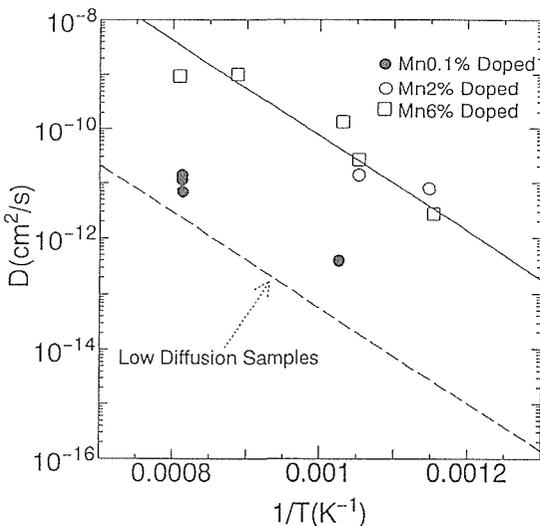


図4 様々なMn添加量試料の酸素拡散係数

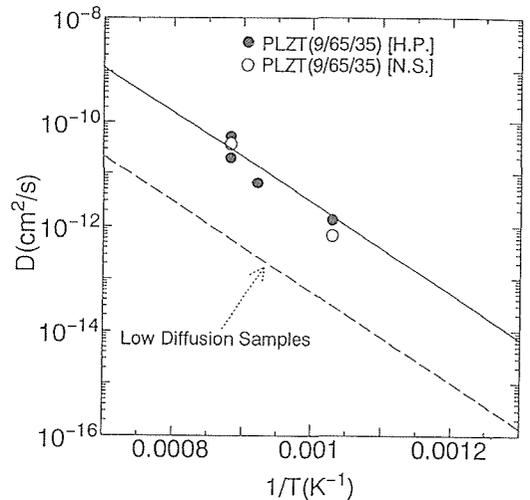


図6 PLZT(9/65/35) 試料中の酸素拡散係数の温度依存性

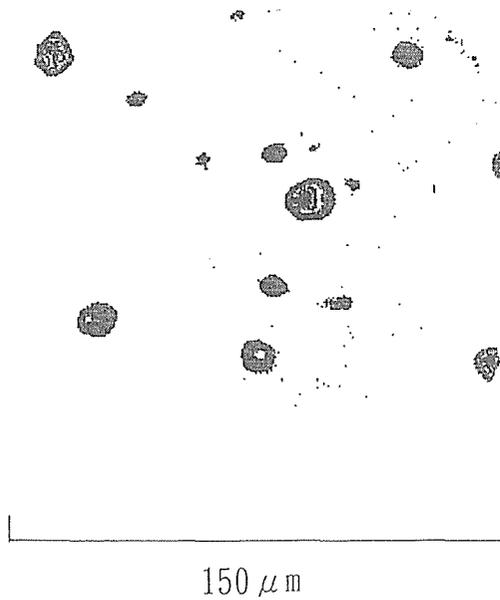


図7 酸素安定同位体の二次元方向分布

検討する必要がある。SIMS分析ではこの粒界の影響は深部のTail部に反映される。しかしながら、ここで試料は高密度試料の場合、このようなTail部は観測されない。一部の低密度試料では粒界拡散を反映したようなTailが観測された。この場合、イオン像からその原因を探ることが可能である。図7にこのような試料のイオン像を示したが、気孔に相当するイオン像以外、粒界を反映したものは見られない。試料の粒径を考慮すると、像の分解能は1μm程度であり、粒界の優先的な拡散があれば検出しうる。したがって、求めた拡散係数は体積拡散係数に相当し、tail部は気孔の影響と考えられる。

ペロブスカイト中の酸素拡散機構は一般的には酸素空孔を介してのものとされている。また、白崎らにより報告されているチタン酸バリウム中の拡散係数では、高原子価添加物の添加により、拡散係数が著しく小さくなり、酸素空孔の消滅を反映している¹⁰⁾。以上のことから、ここでの拡散も酸素空孔を介して進行すると考えられる。

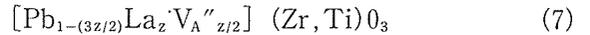
(4)~(6)式のアレニウスの関係では、活性化エネルギーはほぼ等しく、そのレベルのみが異なっている。したがって、PLZT格子においてはここでの実験温度範囲ではExtrinsicな振舞いを示している。この場合、活性化エネルギーは酸素空孔の移動エネルギーに相当し、係数のレベルは空孔濃度を反映したものとなる。

4-2 点欠陥構造

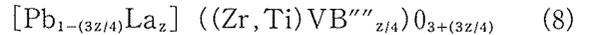
PLZT系セラミックスにおいては、多成分系であるのに加え、鉛成分の揮発性の為に焼成時での組成の変化が著しく、点欠陥のキャラクター化を困

難にしている。Holman¹¹⁾あるいはOkazaki¹²⁾はこの鉛の揮発性を逆に利用して鉛系ペロブスカイトの点欠陥に関する評価を報告している。彼らによれば、PLZT系セラミックスの欠陥構造は次のような7つのモデルで規定されるとしている。

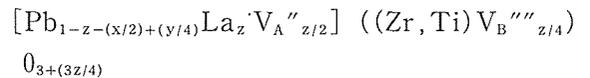
(i) La A site置換, A site空孔による電荷補償



(ii) La A site置換, B site空孔による電荷補償

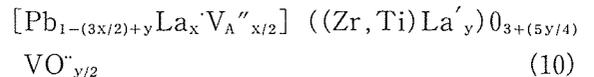


(iii) La A site置換, A siteとB site空孔による電荷補償

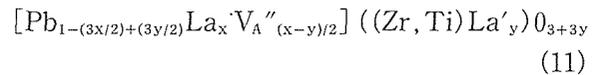


ここで $z=x+y$ (9)

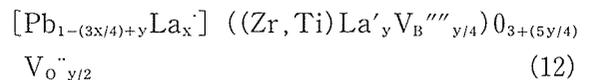
(iv) La A siteとB site置換, A siteと酸素site空孔による電荷補償



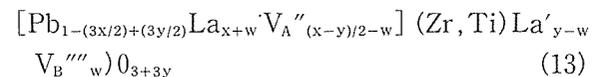
(v) La A siteとB site置換, A site空孔による電荷補償



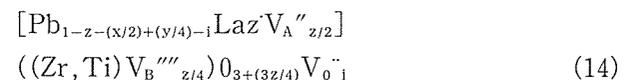
(vi) La A siteとB site置換, B siteと酸素site空孔による電荷補償



(vii) La A siteとB site置換, A siteとB site空孔による電荷補償



この様に組成上可能な欠陥は数種あるが、Holmanはヌッセンセルによる蒸発現象の測定から、実際には、酸化鉛側での組成は(9)式で表せるとしている。また、PLZT系セラミックスでは鉛成分がある程度、揮発してもペロブスカイト構造を保つが、この場合、彼らは次式のようなA siteと酸素Siteの空孔によって電荷が補償されるとしている。



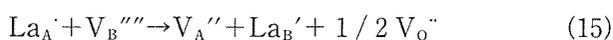
一方、Okazakiは、鉛気相雰囲気の違いによる重量変化と試料密度の測定から、での酸化鉛側での組成は同じ(9)式で表せるとしているが、鉛成分の揮発に伴って、B Siteの欠陥が減少するとしており、この場合には、La成分が少ない場合には、(7)式において揮発分の酸素空孔を生成したものに、La成分が増大すると、 $z=0.0816$ を境に、鉛側では(13)式で表せられるものが、

揮発するにしたがって(11)式に変化するが、この際、Laイオンの両Siteの分布の割合は変化しないとするものである。この場合でも、揮発による酸素空孔の発生は考慮していない。

上記したいずれの考え方でも、鉛側では酸素空孔は伴っておらず、したがってここでの実験結果はマイナーな酸素点欠陥を反映したものとなる。この場合、酸素拡散の活性化エネルギーは欠陥生成に伴うエンタルピー変化を付加したものとなる。さらに酸素濃度はペロブスカイト構造から予想されるsite数と一致したものとなる。しかしながら、この機構では、酸素欠陥はショットキー平衡による生成を伴うが、上記した活性化エネルギーは150kJ前後であり、形成のエネルギーを含んだものとするには小さすぎる。以上の事から、酸素拡散に関与する欠陥構造は、単純に上記した欠陥構造の一つだけで考える事は困難である。

一方、低いレベルの拡散係数は様々な添加物を加えても鈍感なことから、酸化鉛側の組成に近いものが実現されていると考えられる。この試料では拡散に関与する欠陥レベルは、後記するように、1 ppm前後と考えられる。上記した点欠陥構造モデルで酸素欠陥を与えられるものは(12)式である。(12)式単独のモデルの場合、 $y = 6 \times 10^{-6}$ となり、陽イオン欠陥としては近似的には(7)式と同様になる。(7)式はOkazaki, Holmanあるいはx線構造解析の結果でも困難と考えられている。しかしながら、(12)式と(11)式とで表せられる化学式の中間的な複合的な欠陥構造とすれば、酸素欠陥についての結果も矛盾しない。また、B Siteに置換するLa量も数ppmのオーダーとなり、x線構造解析の結果とも矛盾しない。

以上の考察による複合的な欠陥モデルは、全てのsiteに空孔が存在するショットキー様の欠陥を与えることとなる。この様な欠陥は、非平衡的には鉛ペロブスカイト系酸化物には存在することがShiraskiらによって指摘されている。もし、ここでの酸素欠陥が平衡的な量であると考えれば、酸素欠陥は次のような反応の平衡的な値とすることができる。



この時、 La_A 、 V_B''' と V_A'' は(9)式でほぼ限定されるとすると、平衡常数、 K_{15} は次式となる。

$$K_{15} = [\text{La}_B'] \cdot [\text{V}_O'']^{1/2} \quad (16)$$

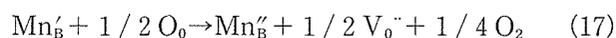
ここでの下限の酸素拡散は組成による添加による変化が小さいことから、酸化鉛側の限界値を示しているとしたが、同様の理由から(16)式で規定される平衡的な値を示していると考えられる。この場合、 K_{15} の温度変化が小さいか、あるいは他の要因によって欠陥数が固

定化すると考えられる。

4-3 Mnの添加効果

不純物添加ではMnイオン添加試料のみ酸素拡散係数が変化する。100ppm程度まで添加量では、ほぼ(4)式で規定される拡散係数と一致している。以上の事を、添加量で整理すると図8の様になる。別節ではMnの固溶限界は3%の間にあるとしているが、この事を反映して2と5%試料では一致したものとなっている。さらに酸素拡散係数のMn濃度依存性の傾きがほぼ1であることから、両者は比例関係にあるとすることができる。酸素拡散係数と酸素空孔は比例関係にあり、変化する領域では酸素空孔とMnイオンも比例関係にある。

EPRあるいは磁化率の測定からMnイオンの一部は+2となっている事、さらに2価量は焼成中に変化する温度の上昇に伴って増大していることが判明している。単純な2価イオンの存在のみでは、典型的な2価イオンであるMg添加試料の結果に示されるように酸素空孔は増大しない。この場合には、基本的には陽イオン空孔の減少によって、電荷は補償され上記した平衡的な値に落ち着く。以上の事から、Mnイオンによる変化は、焼成中に価数が変化的に増大することが、酸素空孔を増大させる原因と考えられる。この生成は次式で考えられる。



ここでは、焼結前はMnが3価でありB site存在するものと仮定した。この場合、他の添加物で生ずるような陽イオンsiteの減少によって電荷補償することも可能である。既にペロブスカイト生成反応が終了した試料の焼成においては、この補償形式では陽イオン空孔の移動を伴う。一般に、ペロブスカイト構造では、陽イオン空孔は酸素空孔に比して移動しにくい。この事から、速度論的には酸素空孔生成が有利に働く。以上のような機構でMn添加の場合には、酸素空孔が増大するものと考えられる。この意味では、Mn添加試料の場合、非平衡的であると考えられる。

この非平衡性は表面同位体濃度が気相濃度と一致しないことにも現れている。拡散焼鈍中に表面極近傍(10 nm程度)が平衡的な濃度に近づき、小さな拡散係数を持つ領域が現れた場合も、表面交換反応の影響下での拡散プロファイルと全く同様となる。この非平衡性は高温で解消し易いと考えられ、その結果、Mn1000ppm添加試料では拡散係数のここでの下限値に近づいている(図5)。

EPRの測定によれば、Mn添加量の7%が2価になると考えられる。ここで2%が固溶限界とすれば、Mn

2 価量は1400ppmとなる。全て酸素空孔が(17)式で生成すると考えると、Mn 2%添加試料の酸素空孔濃度は700ppmとなる。このことから、他の添加試料ではおよそ1 ppmと考えることができる。但し、この量は上限値であることに注意しなければならない。

4-4 酸化鉛の揮発による効果と透明体の拡散係数

Laイオンの添加量が $z=0.08$ の場合、3%程度の酸化鉛の揮発によってもペロブスカイト構造を保ちうる事がHalmanによって示されている。さらにかれば、酸化鉛の揮発に伴う電荷補償は、A siteとB siteの空孔によるとしていることは前述した。この関係は(14)式で規定される。この場合、酸素拡散は増大するが、この効果が図2-1(b)に現れている。ここでは、拡散焼鈍中において揮発表面からの酸化鉛の揮発が著しく、表面近傍の拡散係数が増大し、その結果、表面近傍の同位体濃度が、見かけ上、気相のそれと一致したものとなったと考えることができる。

透明体の酸素拡散係数は、約一桁程大きな値となっている。また、製造履歴が異なるにも関わらず二つの値はほぼ同一である。この理由としては二つ考えられる。一つは、上記した酸化鉛の揮発効果が、試料全般にいきわたり拡散係数が増大したとするものである。この場合、鉛の不足量は、拡散係数と比例関係にあると考えられ、この量は酸素空孔量の下限を持つ試料に比して10ppmほど多くなる。

いま一つは、(16)式で規定される平衡常数、 K_{15} 、が変化したとするものである。この場合、変化する理由としては二つ考えられる。一つは、これらの試料では、若干、鉛成分が多い事にある。しかしながら、この理由は他の添加試料では数%のオーダーの組成のずれでもほぼ同一の拡散係数を与えていることから、考えにくい。さらに、他の一つとしてはZr/Ti比にあるとするものである。この場合、組成は大きく変化させており、その結果として K_{15} が変化したとすることは困難ではない。いずれにしても、この機構の場合、LaをB siteに20ppm程置換しなければならない。

以上のいずれかであるかの判定は、5桁程の精度を持った鉛量の分析をするか、あるいは20ppm程置換したLaを検出しなければならず困難である。したがってここでは、10ppm程度の酸素欠陥を有していると結論するにとどめる。

3.1.5 結 論

PLZT系セラミックス中の酸素空孔量を酸素拡散係数により評価した。酸素空孔量は酸化鉛側の近傍組成では、1 ppm程度である。また、Mnイオンを添加するこ

とで酸素空孔量は増大するが、この原因としては、Mnイオンが焼成前に+3価から+2価に変化することであると結論された。さらに、1000°C以上の高温では、酸化鉛の揮発によって酸素拡散プロファイルに異常が観測された。また、通常の透明体組成の試料中には10 ppm程度の酸素空孔が存在していることが確認された。

参 考 文 献

- 1) W. Heywang and H. Thomann, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 27 (1984).
- 2) G.H. Haertling and C.E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1 (1971).
- 3) 白崎信一, 日本結晶学会誌, **28**, 180 (1986).
- 4) K.H. Haedtl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 284 (1981).
- 5) L.W. C-C. Lee, T.S. Wu and C.C. Wei, *Ferroelectrics*, **41**, 157 (1982).
- 6) H. Yamamura, M. Tanada, H. Haneda, S. Shirasaki and Y. Moriyoshi, *Ceram. Int.*, **11**, 23 (1985).
- 7) 伊崎 暢 他, 投稿準備中
- 8) D. Mapother, H. Crooks and R. Mauer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1231 (1950).
- 9) Y. Oishi and W.D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **33**, 480 (1960).
- 10) S. Shirasaki, H. Haneda, K. Arai and M. Fujimoto, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4439 (1987).
- 11) R.L. Holman, *Ferroelectrics*, **10**, 185 (1976).
- 12) 岡崎清, 粉体および粉末冶金, **25**, 147 (1978).

3.2 円柱の2次元圧密モデル

3.2.1 はじめに

一般に、圧粉体の粒子の充填構造はミクロ的にもマクロ的にも不均一である。マクロ的な不均一性があると、焼結により材料の形状が変形するので、焼成後の切削加工量が多くなり、コストが高くなる欠点がある。一方、ミクロ的な不均一性があると、焼結中での気孔成長を促進し、緻密な焼結体を得ることは困難となる。このように、充填の不均一性は実用的に、マクロ的ばかりでなく、ミクロ的にも好ましくない。

圧粉体はマクロ的には連続体として取り扱うことができるので、密度分布等のマクロ的な問題の解析は比較的容易で、多くの研究が^{1,2)}行なわれている。一方、ミクロ的充填はカタストロフィクに進行するので、理論的解析が困難で、事実上行なわれていない。しかしながら、緻密な焼結体を得るためにはミクロ的な不均一性の制御が必要である。さらに、焼結速度もミクロ的充填構造に支配されるので、焼結現象の学問的発展のためにもその解析が必要である。

圧粉体内の充填は3次元元的であるので、粒子の配列状態を直感的にも、数学的にも把握することは難しい。

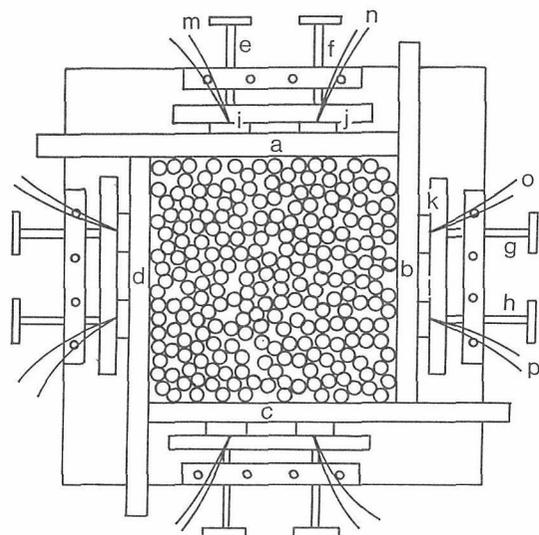


図1 試作した圧密試験装置：ハンドル(e~h)を回して、可動枠(a~d)を押し込み、円柱を圧密する。圧密圧は歪ゲージ(i~l)で計る。この過程を圧密試験装置の上に設置したカメラで撮影し、写真により圧密構造を解析した。m~pは歪信号リード線

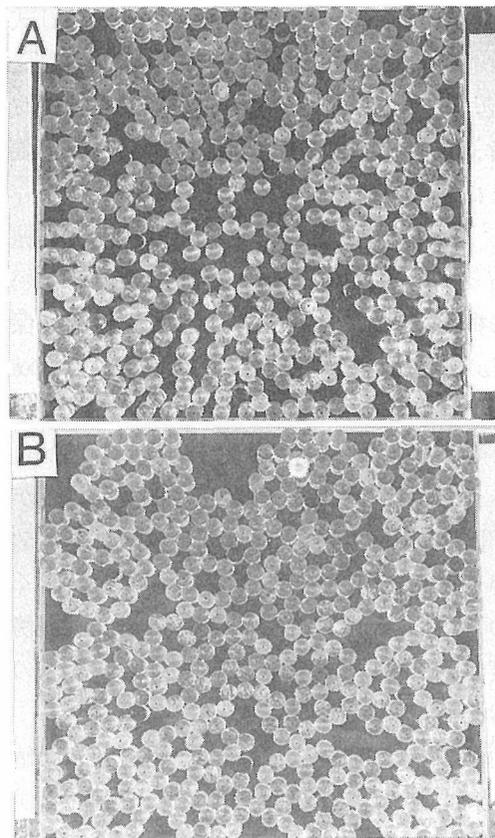


図2 比較的空間の多い2次元の典型的な充填構造：A；ランダムに配列した系，B；25個ばかりの円柱で凝集粒子とした後、適当に配列した系

そこで比較的大きい円柱を利用した2次元の圧密過程の解析を行なった。

焼結に使用される実際の粒子はきわめて微細で、粒子間には無視できないほどの付着力³⁾が作用するので、空間の多い充填となる。一方、モデル実験に使用される試験片は大きく、その側面は滑り易く付着力は無視できるので、そのままでは微粒子の圧密現象をシミュレートできない。そこで粒子間に働く付着力を模擬するため円柱の側面に両面粘着テープを張り付けた。図1に本研究のために試料した圧密装置を示す。

3.2.2 圧密の理論的解析

2-1 副領域の定義

図2のAは円柱をランダムに配列した系の、Bはあらかじめ凝集粒子状にした円柱群を配列した系のあまり圧密が進んでいない圧密構造の例を示す。同図から、円柱の配列はたいへん複雑であることが分かる。しかしながら、充填構造を解析するにはまず、配列を数学的に記述する必要がある。そこで、図3のように、円柱の中心を結んでできる多角形の分布で配列を特徴づけた。この場合、 C_p 個の辺を持つ多角形は C_p 個の円柱で囲まれていることになる。この図から、 C_p が3から5までは、必ず外に凸型の多角形となる。しかしながら、 C_p が6以上では、凸型ばかりでなく凹型をした角を持つ多角形も出現する。ここで、少なくとも1個以上の凹型の角を持つ多角形を凹多角形と定義する。全 C_p 多角形の数の中での凹型 C_p 多角形の数を R_c で

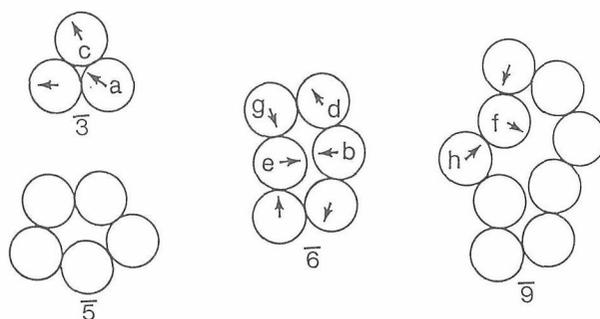


図3 圧密の充填構造を円柱の中心を結んでできる多角形の集合体として特徴づける。図はそのような多角形の4つの代表的な例。円柱a, b, e, fの矢印は外からの作用で円柱が動く方向。その他の矢印は、隣接した円柱が同時に動く方向の例。円柱が凸型の配列では、中心の円柱が多角形の内側に動くと、隣接した円柱は外側に動く。凹型では同時に内側に動くことができる。 C_p を \bar{n} ($n=3, 4, \dots$)で表わす。

表す。 $C_p > 8$ では大部分の多角形は凹型($R_c \approx 1$)であった。

図3から、もし、凸型の角の円柱が多角形の内側に動くと、必ずその周囲の円柱は多角形の外側に動くことが分かる。圧力は一般に多角形の外側から内側に働くので、その様な外向きの動きは抑えられ、再配列は

困難となる。多角形の変形が抑制されるという意味で、それらの多角形は硬いといえる。一方、凹型の角の円柱は、周囲の円柱とともに多角形の内側に動くことができるので、周囲からの圧力で容易に変形しうる。この意味で、凹型多角形はソフトである。

ある円柱を動かした円柱、さらにその円柱を動かした円柱と、再配列の起源へと円柱をたどっていくと、円柱に破壊や大きい変形が生じない場合の再配列は、必ず凹型の角にある円柱にたどりつく。そこで、その円柱を再配列源と命名した。また、再配列源は、その近傍の円柱の再配列挙動（円柱の移動方向や移動量）を支配するが、遠いところの円柱の再配列に対しては、単に圧密するように動くという共通点以外は無関係である。そこで、再配列源を中心として、再配列挙動が互いに密接に関係する円柱群で構成する領域を副領域と定義する。

一般に、圧密場内にある円柱の数は非常に多いので、すべての円柱の動きを一度に解析しようとする事実上不可能に近い。しかしながら、副領域間の再配列が互いに独立であるという上で指摘した知見は重要で、充填場の広さが副領域のそれより広い系においては、充填場の広さに関係なく副領域内の再配列現象のみを解析すれば良いという、圧密現象の解析がたいへん単純化できることを意味する。そこで、図4のように圧密場を副領域ごとに分割する。

2-2 副領域内の円柱の再配列

2つの円柱の接触点で生じる滑りを考える。その接触点に作用する力、 F_a 、が Δf_a だけ増加したとき滑り始

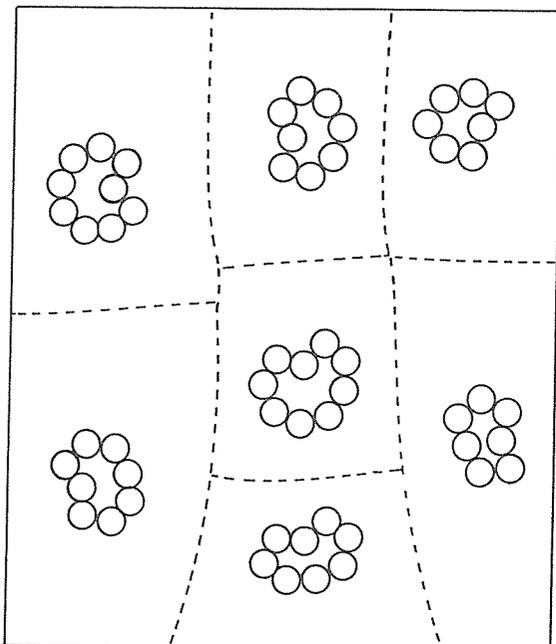


図4 圧密場を再配列源(凹型の配列)を中心として副領域に分割したモデル

めたとすると、

$$\Delta f_a = k_s F_a \quad (1)$$

の関係が成立する。ここで、 k_s は摩擦係数である。副領域内で円柱の間の Z_r 個の接触点が同時に滑るとすると、副領域内で再配列を起こすためには、 F_a は $Z_r \Delta f_a$ だけ増加させる必要がある。単位長さ（3次元の再配列では単位面積）当りの円柱の数を n_a とすると、外部からの圧力、 P_a と F_a との間には

$$P_a = n_a F_a \quad (2)$$

の関係が成立する。 d_c を円柱の半径、 ρ_r を円柱の占有面積比、すなわち圧密場の面積に対する円柱の総面積の比とすると、統計的に n_a は $1/(\rho_r x d_c)$ に等しい。圧密過程で P_a は数桁にわたって変化する。これに対し、 ρ_r は60%から80%の間にあり、 P_a に比べその変化量は非常に小さい。それ故、上の式を用いると n_a も一定と考えて良いことが分かる。同様に、(2)式から、 F_a は P_a に比例することになる。当然、 $Z_r \Delta f_a$ は圧密のための P_a の増加量 ΔP_r に等しい。(1)式と(2)式から

$$\Delta P_r = k_s Z_r P_a / n_a \quad (3)$$

を得る。

2-3 圧密による副領域数の減少

次の仮定のもとに副領域の数の減少を評価する。

- (1) 圧力 P_a に対して、円柱の配列は統計的にある平衡構造をとる。すなわち、多角形の数の分布は P_a により一義的にきまる。この時、力、 F_a 、は P_a に比例する。
- (2) 円柱の再配列の方向やその量は、それが属する副領域内の円柱の再配列にのみ影響され、他の副領域に属する円柱の再配列との間には単に同じ割合で圧密するという以外は無関係である。
- (3) 副領域内で滑りが生じる接触点の数は、その領域内の全接触点の数、 Z_m 、に比例する。

圧密により個々の円柱ばかりでなく円柱の集団でも移動や回転が起こる。後者に属する円柱の接触点には、圧密で滑りが生じない接触点もあるので、 Z_r は Z_m より小さい数になる。このため、 Z_r を見積ることは難しい。しかしながら、円柱の配列が完全にランダムである場合、滑りが生じる接触点と生じない接触点の数の比は一定と考えられるので、仮定(3)が妥当であることを示唆している。

副領域に対する定義から、副領域は1個または複数の再配列源を持つ。複数の再配列源を有する副領域があることは、副領域の数、 Z_s 、が再配列源の数、 Z_p 、より少ないことを意味している。しかし、(3)式から分かるように、 ΔP_r の値が Z_r の値に比例する事は、 Z_r の小さい、すなわち、円柱の数が少ない副領域ほど低圧力で再配列する事を示している。これは、ある領域に複

数の再配列源があると、より低い圧力で複数個の副領域に分かれて再配列することを意味しているので、 Z_s は Z_p より小さいけれども、それほど差はない、 $Z_s \approx Z_p$ 、ことを示唆している。

仮定(1)により、圧力が P_a から $P_a + \Delta P_r$ へ増加したとき、円柱の構造が Z_s の状態から $Z_s - 1$ の状態へ変化すると考えられる。圧力が $P_a + \Delta P_r$ から $P_a + 2 \Delta P_r + \Delta_1$ へ増加したとき、平衡状態は $Z_s - 1$ から $Z_s - 2$ に変化する。さらに一般的に、圧力が $P_a + (n - 1) \Delta P_r + \Delta_{n-1}$ から $P_a + n \Delta P_r + \Delta_n$ に増加したとき、平衡構造は $Z_s - n + 1$ から $Z_s - n$ に変化すると考えられる。もし、 Z_s に比べ $n \Delta P_r$ が無視できるほど小さいならば、 $\Delta_q \ll n \Delta P_r$ ($q = 1, 2, \dots$)。 Z_s が dZ_s だけ減少した時の加圧の増加を dP_a と定義すると、 dP_a は $\Delta P_r dZ_s$ に等しい ($dP_a = \Delta P_r dZ_s$)。 ΔP_r の値を計算することはたいへん難しいので、 ΔP_a を評価することもできない。しかしながら、 Z_s から $Z_s - 1$ へ減少しても、円柱の配列の変化は僅かであるので、 ΔP_r は ΔP_r に比例すると考えられる。 Z_s と dZ_s はともに圧密場の広さに比例するが、 dZ_s / Z_s はそれに殆ど依存しない。そこで、圧密場の影響を取り除くため dP_a は dZ_s / Z_s に関係づける。その結果、 ΔP_a は ΔP_r と dZ_s / Z_s の積に比例する。 N_t を圧力場の円柱の接触点の総数とする。 Z_s は N_t / Z_m に等しい。上で述べた関係、 $dP_a \propto dP_r \cdot dZ_s$ 、 $Z_r \propto Z_m$ 、 $Z_s = N_t / Z_m$ 、と(3)式から、

$$dP_a = -k_1 k_s \frac{N_t}{Z_s} P_a \frac{dZ_s}{Z_s} \quad (4)$$

ここで、 k_1 は常数である。 ρ_r と円柱間の平均配位数、 C_n 、の平均値を図示した図5から分かるように、圧密が進んでもあまり平均配位数は増加しない。それ故、

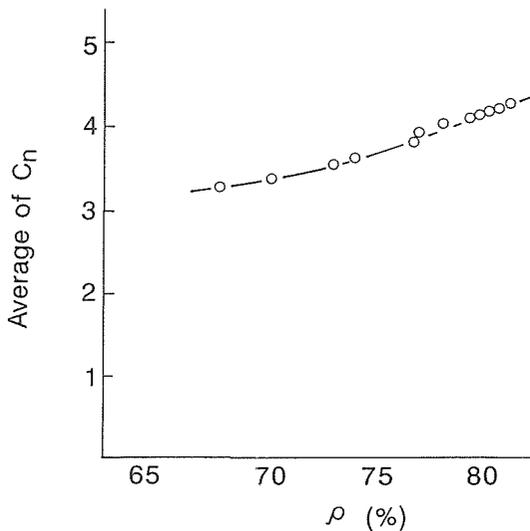


図5 ρ_r と円柱間の配位数の平均値 C_n の関係：充填が進んでも配位数の増加は僅かであることが分かる。

P_a に比べ N_t の変化は無視できる。そこで後者を定数と仮定して(4)式は積分すると

$$1 n \frac{P_2}{P_1} = k_1 k_s N_t \left(\frac{1}{Z_{s2}} - \frac{1}{Z_{s1}} \right) \quad (5)$$

ここで、それぞれ、 P_1 と Z_{s1} は P_a や Z_s の初期値、 P_2 と Z_{s2} は圧密過程の値である。

3.2.3 実験

図1に模式的に示した2次元圧密過程観察用の装置を用いて圧密実験を行なった。円柱の圧密は、ハンドル g, h, \dots を回転して可動枠、 a, b, c, d を内側に押しつけて行なう。圧密圧は i, j 等の歪ゲージで測定した。試験片は、直径が10mm、高さが16mmの亚克力製またはガラス製の円柱で、それを約500個ばかり用意した。微粉体間に働く付着力を模擬するため、円柱の側面に両面粘着テープを張り付けた。圧密実験は1個1個の円柱をランダムに置いた系と、予め25個ばかりの円柱で凝集体を作成した系について行なった。圧密過程の解析は撮影した写真により行なった。

3.2.4 結果と考察

表1に ρ_r, P_a , 円柱で囲まれてできる多角形の分布を示す。また、この表を基に、 p_a と ρ_r の関係を図6に示す。この図から、 P_a の増加は、 $\rho_r = 68\%$ までは僅かであるが、 $\rho_r = 78\%$ から急に増加し、 $\rho_r = 81\%$ 以上に圧密することは困難であることが分かる。

全圧密場が上で定義した副領域と同じ性質を有する、

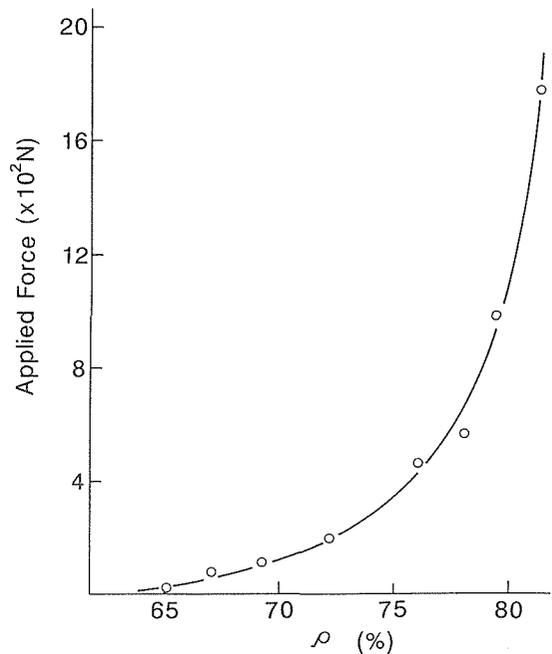


図6 圧密圧、 P_a 、 ρ_r との関係： P_a の増加は ρ_r が68%までは僅かであるが、78%以上では急増する。

表1 荷重, P_a , 占有率, ρ_r , 及び C_p 多角形の数

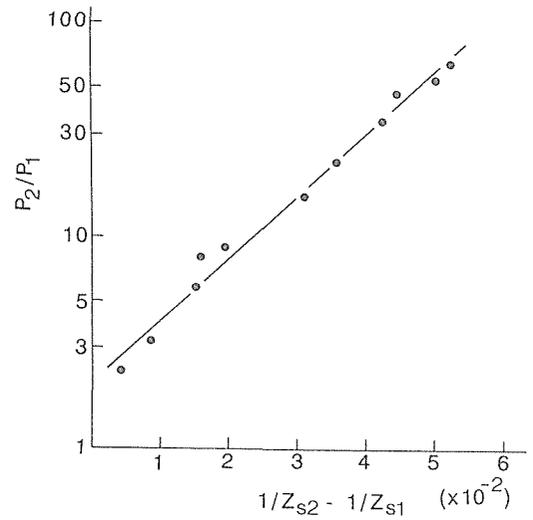
P_a	ρ_r	C_p										
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
.9	0.674	81	38	14	24	11	12	6	7	3	0	1
2.5	0.698	89	39	17	27	14	15	5	4	2		
5.8	0.730	104	45	24	32	17	8	3	3	1		
7.7	0.739	112	62	26	32	18	5	2	2			
14.2	0.760	131	70	34	32	12	3	3	1			
20.4	0.770	153	71	36	24	15	2	3				
22.6	0.780	177	66	38	21	14	2	2				
24.0	0.793	189	74	35	21	14	1	2				
37.2	0.796	189	78	40	23	11	1	1				
55.0	0.807	196	64	49	23	10	1	1				
87.0	0.807	206	71	47	20	9	1	1				
122.0	0.808	215	82	42	19	7	1	1				
135.0	0.809	204	84	46	17	7	1	1				
156.0	0.810	209	84	46	17	6	1	1				

すなわち, 全ての接触点での滑りがお互いに影響しあうと仮定すると, ρ_r が68%までであるが, 無視できる程度に小さい圧密力で圧密できることを説明することは難しい。これに対し, 副領域の概念を応用すると, ρ_r が小さいとき, 多くの再配列源があり, それに反比例して副領域中の接触点の数は小さいので圧密圧が低くてよいことになり, 実験データをうまく説明できる。また, この概念と用いると, ρ_r が78%以上になると P_a が急激に増加する現象を, 再配列源の急激な減少で説明できる。

表1から分かるように, 圧密により C_p が3から5まではかなり増加するが, C_p が8以上では急に減少する。この異なった傾向は, 多角形の形状により説明できる。すなわち, C_p が3から5までは必ず外力に強い凸型であるが, 8以上になると大部分が外力で容易に変形する凹型である。前者に属する多角形では再配列が殆ど進行せず, 逆に C_p が大きい多角形が変形して生じたものが加わってくる。これに対し, 後者に属する円柱は容易に再配列し, C_p が減少する。

(5)式の妥当性を検討するため, Z_s の値の概算を試みたが, Z_p の評価と同様たいへん困難であった。そこで, Z_s が凹型の角の数にほぼ等しいとして, 後者の数を写真から数えた値を図7の黒丸で示す。同図の実線は, k_1 が一定として(5)式から計算して得た値である。理論値と実験値がたいへん良く一致していることは, 上記の仮定の妥当性を支持する。

(5)式から, $1/Z_{s2} - 1/Z_{s1}$ の値は P_2 が増加するに従い $1/Z_{s2}$ に近づくことが分かる。これは, 十分に高い圧力で圧密した充填構造は, Z_{s1} の値, すなわち初期の円柱の配列の構造に依存しないことを示している。早い段階の圧密構造は強く初期の充填構造に依存するが,



P_a と Z_s の関係

図7 相対圧力, P_2/P_1 , と副領域数の逆数の差, $1/Z_{s2} - 1/Z_{s1}$, の関係。黒点は実験的に得た凹部の数, 実線は(5)式から得た理論値。

圧密が進むにつれ初期の充填構造の影響が消えていくという以前に発表した結果⁴⁾と一致する。しかしながら, 十分に高い圧力で圧密したものにも, 初期の構造の影響を示唆するデータが得られた。これについてはさらに理論の精密化が必要であろう。

3.2.5 総括

2次元圧密過程で再配列源の数または副領域の数と圧密圧との関係を誘導した。この式は上記の関係に対する実験データを定量的に表していた。しかしながら, 理論式は, 十分に高い圧で圧粉体を作成すると, 初期の圧密構造の影響, すなわち, 比較的凝集力の弱い2次粒子の影響が無視できることを示唆したが, 実際の充填構造は, かなり高い圧力で成形しても, 初期の構造の特徴を消しきすることはできなかった。以上の結果から, 誘導した式は, 統計的妥当性はあるが, ミクロな充填構造を表現するには, 改良すべき点のあることが分かった。

参考文献

- 1) R.B. Thompson, Bull. Am. Ceram. Soc., 60 [2] 237-43 (1981)
- 2) G.C. Kuczynski and I. Zaplatynski, Trans. AIME 206, 215 (1956).
- 3) 中垣正幸, 砂田久一, 薬学雑誌, 83, 73-78 (1963).
- 4) T. Ikegami, J. Ceram. Soc. Japan, 98 [5] 517-20 (1990).

3.3 易焼結性マグネシア粉末の焼結機構

3.3.1 はじめに

酸化物粉末には“易焼結性粉末”または“活性粉末”と呼ばれる焼結の容易な原料粉末と、“難焼結性粉末”または“不活性粉末”と呼ばれる焼結し難い原料粉末がある。マグネシアの場合、易焼結性粉末から得られる焼結体は、焼結温度が約450°Cも低く、微構造は均質であり、しかも密度は理論値の約97.5~99.9%に達する。そして、この粉末に極く微量のドーパントを用いるだけで、焼結体は容易に透明または透光性になる。このような焼結特性は、大部分の酸化物粉末に共通した現象である。従って、活性マグネシア粉末の焼結特性を解明することは、多くの酸化物粉末における焼結性の本質を解明することにもつながるものと思われる。我々は既に様々な活性度を有したマグネシア粉末を、湿式法から自在に作成する方法を見いだした。そこでこの活性マグネシア粉末を用い、動力学的観点から焼結機構の解明を行なった。

3.3.2 初期焼結の速度式

焼結機構は通常動力学から解明されるが、焼結の初期・中期・末期によって取り扱われる焼結速度式が異なる。粉末特性との関連で焼結機構を評価するには、焼結初期の速度式から解析することが望ましい。焼結速度式は数多くあるが、ここでは以下のBannisterの式を用いた。初期焼結の速度式は、定速昇温過程において次式で表される。

$$d(\Delta L/L_0)/dt = K/(\Delta L/L_0)^n \quad (1)$$

ここで、 $\Delta L/L_0$ は線収縮率、 L_0 は焼成前の圧粉体寸法、 t は時間、速度定数 K および指数 n はそれぞれ粉末粒子の幾何学的形状や物質移動機構に依存する係数である。初期焼結がそれぞれ体積拡散機構または粒界拡散機構による場合、それぞれ以下の式で表される。

$$K = 1.95\gamma\Omega D_v / kr^3 T \quad (2)$$

$$K = 0.48\gamma\Omega D_b \delta / kr^4 T \quad (3)$$

ここに、 γ は表面エネルギー、 Ω は空孔の体積、 δ は粒界幅、 k はボルツマン定数、 r は粒子半径、 T は絶対温度、 D_v は体積拡散係数、 D_b は粒界拡散係数である。また、 K は絶対温度に対し次式で表される。

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

ここに、 Q は拡散に対する見掛の活性化エネルギー、 R はガス定数である。式(4)および定速昇温条件 $dT/dt = a$ を(1)式に代入すると、

$$\frac{d(\Delta L/L_0)^{n+1}}{dT} = [(n+1)/a] \int_{10}^t K_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

$Q > RT$ の場合、式(5)は次式になる。

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = [K_0 RT^2(n+1)/aQ] \cdot \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

焼結機構が変化しない温度範囲では、 $1/n(\Delta L/L_0) - (1/T)$ プロットによって得られる直線勾配は、ほぼ $-Q/(n+1)R$ に相当する。また、 $\log(a) - \log(\Delta L/L_0)$ プロットから得られる直線勾配から $-(n+1)$ が得られる。

3.3.3 実験

出発母塩にはソーダ灰法による塩基性炭酸マグネシウム $[4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O]$ を用いた。これを酸素雰囲気中500°Cで熱分解させた後、引続き900°Cで12hrs間仮焼してMgO微粉末を得た。その純度は99.99%であり、主な不純物はCa:26, Si:24, Al:3, Fe:2, Na:6, B:6ppmであった。圧粉体は、超硬金型で一次成形された後、200MPaの静水圧で $6\phi \times 5$ mmのサイズに二次成形された。圧粉体のグリーン密度は $47 \pm 1\%$ であった。圧粉体の線収縮率の測定は、差動型の超高温熱膨張計(株式会社リガク製)を用い、酸素雰囲気中で行なった。昇温速度は1, 2.5, 5, 10°C/minとし、室温から1600°Cまで定速昇温させた。別に、焼結途上において各種焼結体を採取し、その微構造(特に粒径)を観測した。

3.3.4 結果と考察

4-1 仮焼温度900°CのMgO粉末

仮焼温度900°Cは焼結最適温度であり、得られた粉末は易焼結性粉末である。仮焼温度がそれより低温および高温になると、いずれも焼結密度は低下する。そこで、900°Cで仮焼された微粉末を用いて焼結の動力学的実験を行なった。昇温速度の遅速に拘らず、圧粉体の緻密化はI, II, IIIの3領域(図-1)に分けられる。収縮率-昇温速度の直線勾配(図-2)から係数 n を求め、それを温度に対してプロットすると、図-3(O)が得られる。 n 値は一定ではなく、焼結温度と共に増大している。例えば、1200°Cで $n=3.1$ 、1300°Cで $n=6.3$ 、1400°Cで $n=16.6$ である。 n が急速に大きくなる約1200°C付近から、MgO粒子もまた急速に粒成長(図-4)している。初期焼結の速度式が適用できる範囲($\Delta L/L_0 < 3\%$, $n=1$ or 2)は、図-1における直線部分(領域Iから領域IIの中程まで)の極く一部分にしか過ぎない。1000°C付近の狭い温度範囲(領域I)では $n=1$ なので、見掛上初期焼結は体積拡散機構で進行しており、見掛の活性化エネルギーは約70kcal/mol(293kJ/mol)になる。一方、1075~1150°Cの温度範囲(領域II)では $n=2.2$ なので、見掛上粒界拡散機

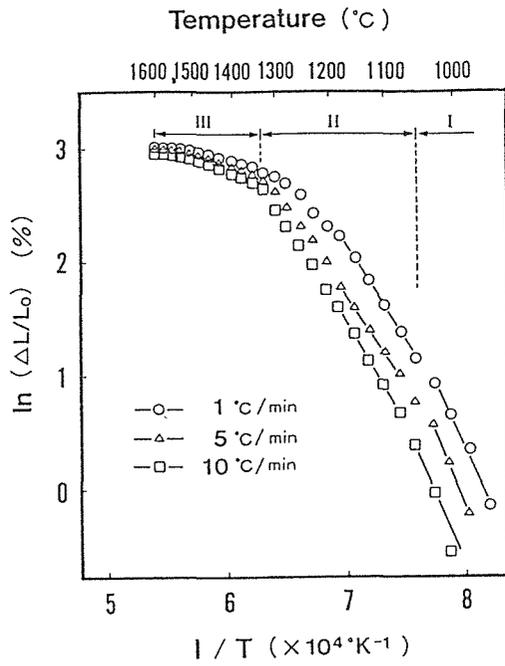


図-1 昇温度の異なるMgO圧粉体の収縮曲線

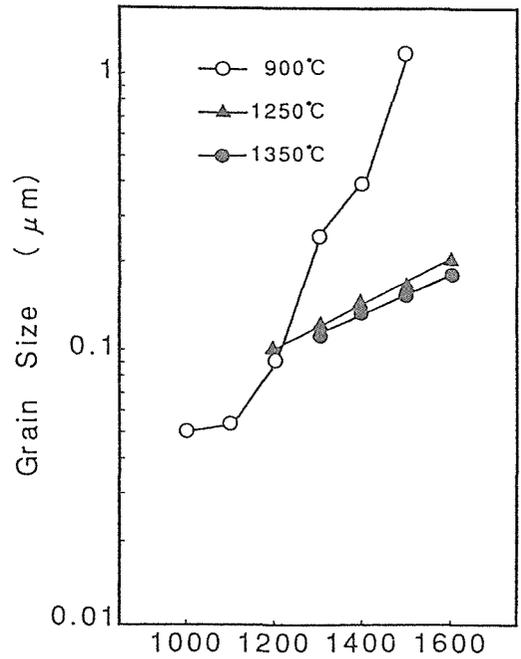


図-4 仮焼温度の異なるMgOの粒成長曲線

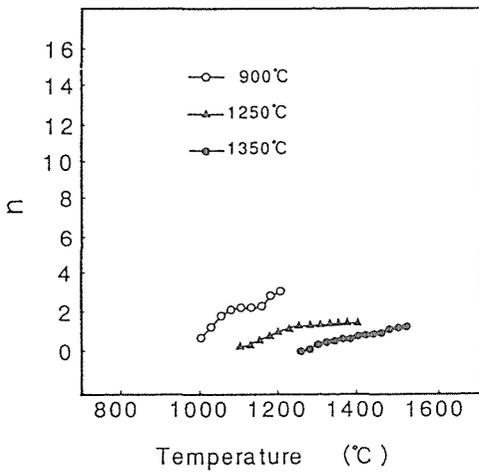
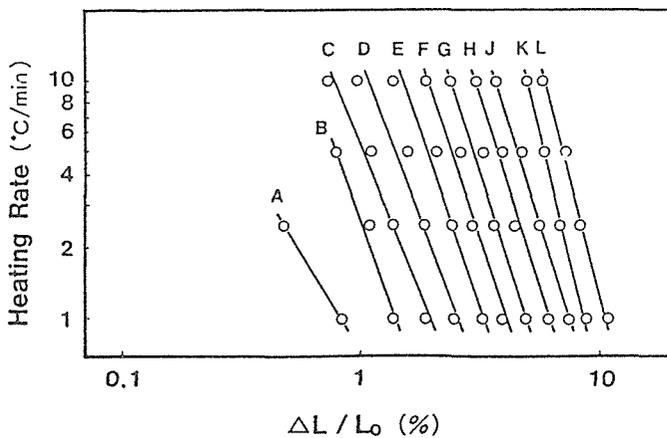


図-2 仮焼温度の異なるMgO圧粉体の温度と n



A: 950°C B: 975°C C: 1000°C D: 1025°C E: 1050°C F: 1075°C
G: 1100°C H: 1125°C J: 1150°C K: 1175°C L: 1200°C

図-3 圧粉体の収縮率と昇温度速度

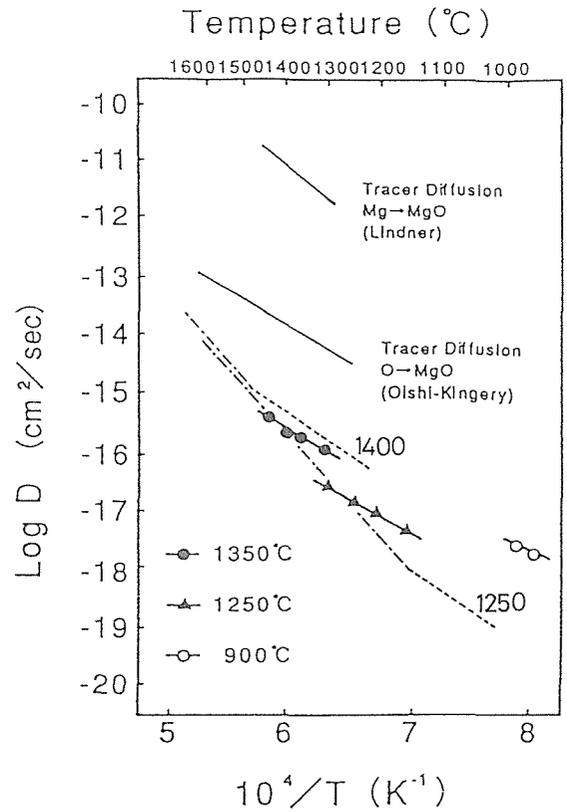


図-5 焼結から求めた拡散係数と同位元素から測定した拡散係数の比較

構によると見なされる。しかしながら、初期焼結が体積拡散機構を經由して粒界拡散機構へ移行することは、焼結理論からは極めて考え難い。そこで、測定結果を詳細に吟味した。領域Ⅰでは、測定温度範囲が極めて狭いために、 n 値の精度があまり高くない。領域Ⅱでは、粒径が一定ではなく約1.6倍増加しているので、平均値でなく実測値で計算すると速度定数 K が約 $1/4$ 小さくなり、結果として n 値もまた小さくなることになる。実際、16倍の粒径補正をすれば、ほぼ $n=1$ になる。それ故、領域Ⅰおよび領域Ⅱが共に体積拡散機構によるものと考えられる。

4-2 仮焼温度1250°C, 1350°CのMgO粉末

粒成長が無視できるような方法として、1つは仮焼温度を高くすること（厳密には、硬焼または死焼）である。そこで、1250°Cおよび1350°Cで仮焼した粉末を用い、同様の実験を行なった。高温仮焼物の粒成長はかなり小さく（図一の▲および●）、また n 値（図一2の▲および●）はそれぞれ $n=1.4$ （1250°C）および $n=1.1$ （1350°C）であった。それ故、高温仮焼物の焼結は体積拡散機構で進行しており、見掛の活性化エネルギーは共に約70kcal/molであった。

4-3 拡散係数との比較

焼結の動力学から間接的に求められた体積拡散係数（○, ▲, ●）を、図一5に示した。実線はそれぞれMgO単結晶における Mg^{2+} および O^{2-} の拡散係数である。我々が作成した原料母塩の1250°Cおよび1400°C仮焼物については、既に酸素の自己拡散係数（図一5の点線）が測定されている。1250°Cおよび1400°C仮焼物における体積拡散係数は、酸素の実測拡散係数に比べて幾分高い値（1桁以内）を示すものの、全体としてかなり良い一致を示している。それに反して、900°C仮焼物における体積拡散係数は、酸素の実測拡散係数に比べて2桁程度高い値を示す。900°C仮焼物について酸素の拡散係数が測定されていないので、焼結による結果と直接比較できない。しかしながら、900°C仮焼物がより活性であるのは、酸素の拡散係数が約1～2桁高いためであることを示唆しているのかも知れない。なお、我々の作成した原料母塩にシリカを添加した場合、1450°C仮焼物における酸素の拡散係数（破線）は、Oishi & Kingeryによって測定されたMgO単結晶の酸素の拡散係数にほぼ一致している。

3.3.5 おわりに

焼結の動力学から間接的に求められた拡散係数と直接測定された酸素の拡散係数の比較から、活性粉末（易焼結性粉末）の焼結機構は恐らく酸素の体積拡散によ

ると考えられる。しかし、初期焼結の途上において活性粉末は著しく粒成長が速いこと、活性粉末自体について酸素の自己拡散係数が測定されていないこと等のために、今1つ確実な結果が得られなかった。従って、これは次回のもっとも重要なテーマである。

参考文献

- 1) 池末, 松田, 白: 耐火物, 43, 451
- 2) S. Shirasaki, S. Matsuda, H. Yamamura, and H. Haneda: Advances in Ceramics, Vol. 10, "Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics", pp. 474 (1985)

3.4 HIPにおける実効の酸素分圧

3.4.1 緒言

HIPはセラミックスの緻密化に有効な方法として良く知られている¹⁾。特に相対密度93—94%以上の開気孔のない焼結体を加圧処理するポストHIP法はカプセルの封入、除去等の工程が不要であり、かつ微細構造を制御した緻密な焼結体を得られることから近年積極的に利用が進められている²⁾。しかしながら試料表面が直接圧力媒体ガスと接触するため、Arガスを使用してHIP処理するとZrO₂等の酸化物の多くは試料が還元されて黒色となることが知られている³⁾。このような還元によるダメージを避けるためには炉内の酸素分圧を測定し所望の酸素分圧にコントロールすることが必要である。しかしながら、HIP炉中の酸素分圧を直接測定することは高压ガス中での測定となるので難しく、間接的に測定することが必要である。本研究においては間接的な方法として、比較的還元され易くしかも酸素分圧に依存して還元状態が変化することが知られているSrTiO₃⁴⁾を使用してHIP処理と並行して大気圧下で還元処理を行い、その両者の還元状態を比較することによりHIP処理による実効の酸素分圧を調べた。

3.4.2 実験方法

試料のHIP処理はAr雰囲気中で1300°C, 2時間行った。加熱速度は400°C/h, 冷却速度は600°C/hとした。

また、試料の還元処理は大気圧下でAr-O₂の混合ガスにより酸素分圧を変化させて1300°C, 2時間行った。還元条件を等しくするように加熱速度は400°C/h, 冷却速度は600°C/hとした。

還元の程度の評価には光透過率と電気伝導度の測定の2種類の方法で行った。

光透過率による方法では試料にはHIP(1300°C, 2時間, 120MPa)により得られたSrTiO₃の透明焼結体⁴⁾

(直径10mm, 厚さ1mm)を再酸化して繰り返し使用した。この試料を5-200MPaの各圧力でHIP処理した後, 光透過率を測定した。また, 大気圧下でAr-O₂の混合ガスにより酸素分圧を変化させて還元し, 光透過率を測定した。

電気伝導度による方法では試料にはHIP(1300°C, 2時間, 120MPa)処理したSrTiO₃の焼結体と, 還元され易くするためにNb₂O₅を添加し, 酸素気流中で焼結(1300°C, 2時間)した0.5mol%Nb₂O₅-SrTiO₃焼結体を2.5mm×2.5mm×10mmの短冊状に加工して使用した。この試料を5-200MPaの各圧力でHIP処理した後, 直流四端子法により室温で電気伝導度を測定した。また, 大気圧下でAr-O₂の混合ガスにより酸素分圧を変化させて還元し, 電気伝導度を測定した。

本実験ではHIP装置として(株)神戸製鋼所製の熱間静水圧加圧装置を使用した。また, この装置の熱源にはPt-Rh線を, 耐火物にはアルミナ系の酸化物を使用している。Arガスは(株)鈴木商館製のスーパーアルゴンを使用した。その純度は表1に示す通りであった。試料の光透過率の測定は(株)日立製作所製のダブルビーム分光光度計228型を使用した。電気伝導度の測定は室温で直流四端子法により行った。

表1 アルゴンガスの純度

Ar	99.999%
O ₂	< 2 ppm
N ₂	< 6 ppm
H ₂	< 1 ppm
CH ₄	< 3 ppm
CO ₂	< 3 ppm
dew point	-65°C

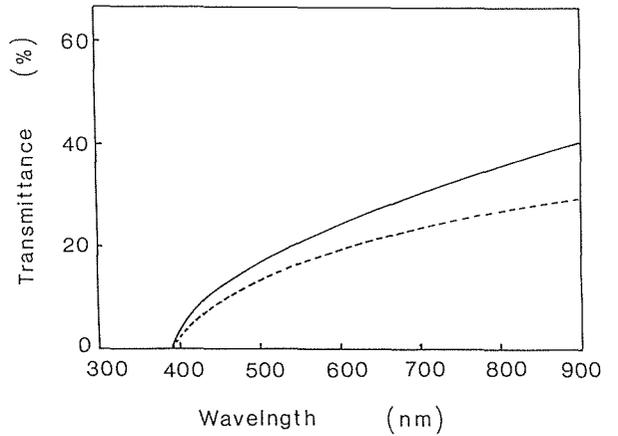


図-1 HIP前後(50MPa)における光透過率の変化

3.4.3 結果と考察

3-1 光透過率

図1に代表的な光透過率の結果を示す。実線はHIP前, 点線はHIP後(500MPa)を示している。HIP後の試料では還元によりすべての波長で透過率が低下している。また, 還元により低下した透過率はアニールにより容易に再酸化されて初期の値に回復する。HIP処理を繰り返すことによって残留気孔の消滅が進行すると試料の透過率が向上することが予測されるが, 本実験の範囲では再酸化後の透過率には変化がなく, HIP処理・再酸化の繰り返しによる影響は無視できるものと考えられる。

図2にHIP圧による800nmでの透過率の変化を示す。点線はアニール後の試料の透過率35%を表している。透過率はHIP圧が高くなるほど上昇することがわかる。

図3に酸素分圧を変化させ還元処理した時の800nmでの透過率を示す。PO₂=10²Paという還元雰囲気としては比較的高い酸素分圧でもこの試料は容易に還元して透過率が低下する。透過率は還元雰囲気中の酸素分圧に依存して変化し, 酸素分圧が高くなると試料の透過率も高くなる。このことはHIPにおいては処理圧力が高いほど系の酸素分圧が高くなることを示している。

図2と図3の結果を重ね合わせ図4に示す。本図か

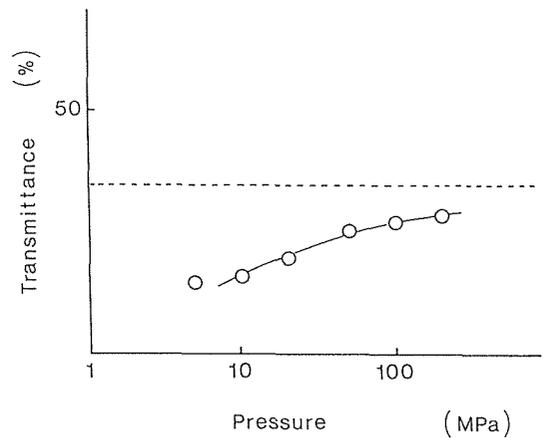


図-2 HIP圧による800nmでの光透過率の変化

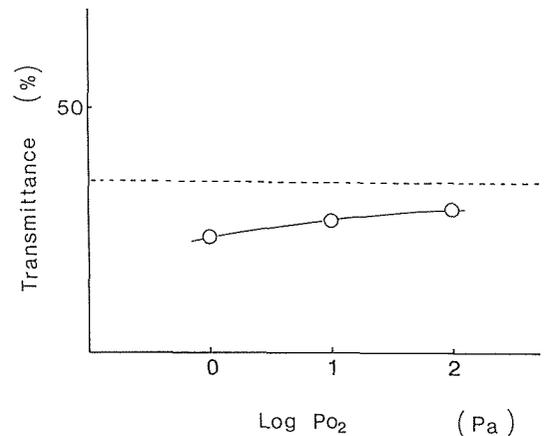


図-3 還元による800nmにおける光透過率の変化

らHIP処理による還元作用は大気圧での還元処理にして $PO_2 = 10^1 Pa$ に相当することがわかる。

3-2 電気伝導度

$SrTiO_3$ の電気伝導度は処理圧力が20MPa以下の場合には測定できたが50MPa以上の場合には伝導度が低く測定できなかった。図5にHIPによる伝導度の変化を示す。低圧ほど伝導度が高く、還元が進行していることがわかる。また、Ar- O_2 混合ガスにより還元した試料では伝導度が低く測定できなかった。

図6に0.5mol% Nb_2O_5 - $SrTiO_3$ の処理圧による伝導度の変化を示す。 Nb_2O_5 を添加したことにより容易に還元され、 $SrTiO_3$ と比較すると二桁以上伝導度が高くなっている。また、処理圧力が低いほど伝導度は高く、圧力が高いほど伝導度は低くなっている。

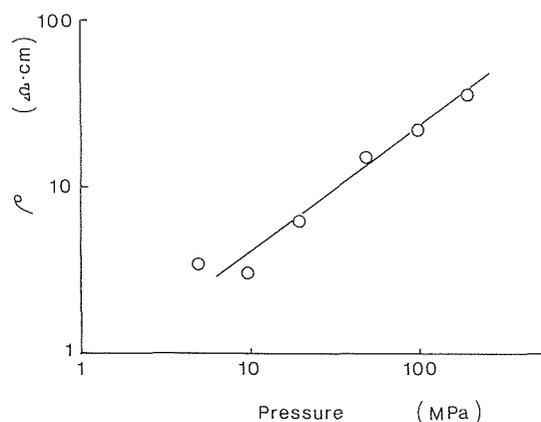
図7に酸素分圧による試料の電気伝導度の変化を示す。透過率の場合と同様に $PO_2 = 10^2 Pa$ でこの試料は容易に還元して伝導度が上昇する。また、伝導度は還元雰囲気中の酸素分圧に依存して変化し、酸素分圧が高くなると試料の伝導度は低くなる。従ってHIPにおい

ては試料の伝導度が低くなる高圧側ほど系の酸素分圧が高いことを示している。

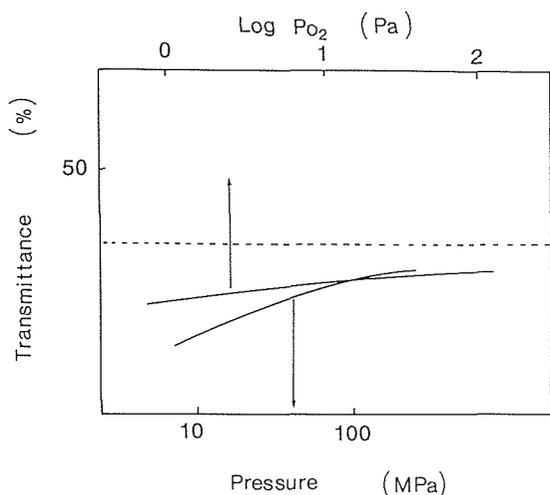
図6と図7の結果を重ね合わせ図8に示す。本図からHIP処理による還元作用は大気圧での還元処理にして $PO_2 = 10^1 Pa$ に相当することがわかる。この結果は光透過率による結果に一致している。

3-3 実効の酸素分圧

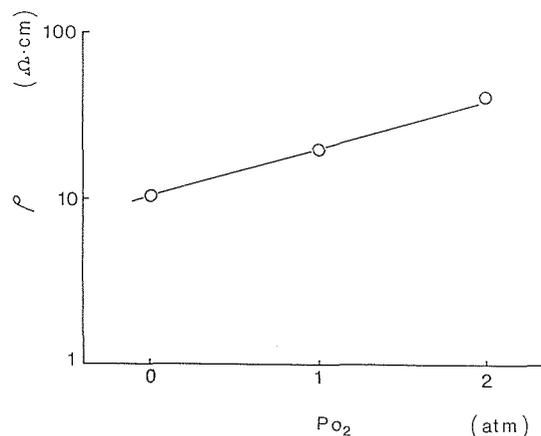
光透過率および電気伝導度の結果は両者ともHIPに



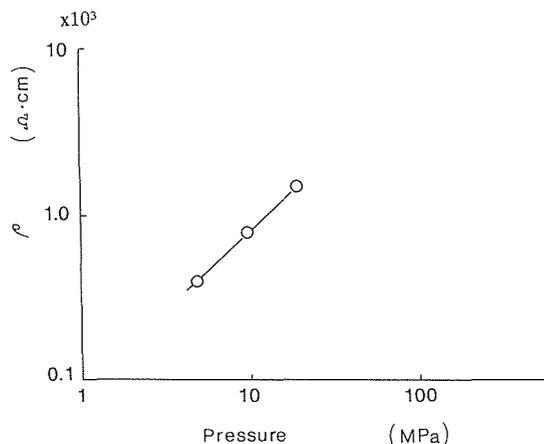
図一6 HIPによる Nb_2O_5 0.5mol添加 $SrTiO_3$ の電気伝導度の変化



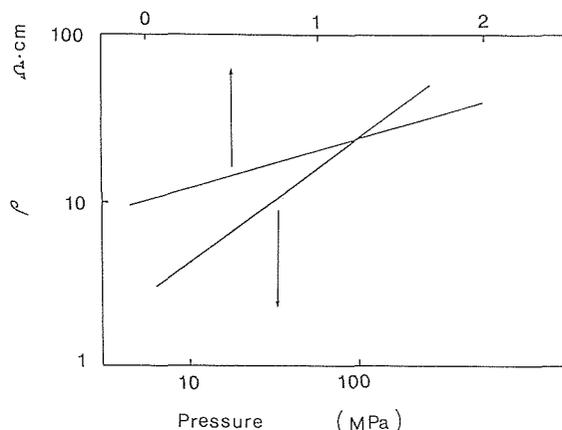
図一4 HIPと還元による光透過率の変化の比較



図一7 還元による電気伝導度の変化



図一5 HIPによる $SrTiO_3$ の電気伝導度の変化



図一8 HIPと還元による電気伝導度の変化の比較

おいては処理圧が高いほど還元され難い、つまり処理圧力が高いほどHIP炉内の実効の酸素分圧が高くなっていることを示している。この原因としては圧力媒体として使用しているArガス中の不純物酸素の影響が考えられる。微量な不純物でも全圧が1000倍になればそれに対応して分圧も1000倍になる。本実験に使用したArガス中には2 ppm程度の O_2 が不純物として含まれている。これは大気圧では 10^{-1} Paということになるが、全圧が100MPaの時では 10^2 Paの分圧に相当する。また、このArガスには不純物として H_2 、 CH_4 等の還元性のガスもほぼ同レベルで含まれることから実際には 10^2 Paよりは還元側にズレているものと推定される。このことは本実験により得られた100MPaでのHIP処理の還元作用は大気圧下での還元処理にして $PO_2 = 10^1$ Pa相当という結果と良く一致している。

本研究に使用したHIP装置のように加熱源、耐火物に試料の酸化還元には寄与しない材質を使用した場合はHIP処理における実効の酸素分圧は圧力媒体に含まれる不純物酸素の濃度に依存することを示している。

一方、高圧側ではArガスの不純物酸素量からの推定と良く一致するものの低圧側では還元性が急速に増加する。このことは不純物酸素以外の寄与があることを示唆している。

この原因としてHIP装置の配管等に存在する有機成分の影響が考えられる。低圧では含まれる酸素量が少なく、油分等の有機成分により酸素が消費されると系の酸素分圧が低下して還元性が急速に増加する。また、

高圧では含まれる酸素量が多くなるのでこの寄与は小さくなり、系の酸素分圧は主として不純物酸素の濃度は依存するものと推定される。

3.4.4 ま と め

SrTiO₃系焼結体について1300°CでHIP処理と大気圧下での強制還元処理を並行して行って同じ還元の程度となる条件を調べた。還元の程度の評価は光透過率と電気伝導度により行った。HIP処理による還元の程度は処理圧力に依存して変化し、高圧側では還元し難かった。100MPaにおけるHIP処理の還元作用は大気圧下での還元処理における酸素分圧にして $PO_2 = 10^1$ Pa相当であった。これはHIP処理に使用したArガス中の不純物酸素の濃度から計算される酸素分圧にほぼ等しかった。HIP処理における実効の酸素分圧は主として圧力媒体ガスに含まれる不純物酸素の濃度に依存した。

参 考 文 献

- 1) H. Hardtl, Amer. Ceram. Soc. Bul., 54 (1975) 201-207
- 2) 例えば 小泉光恵, 西原正夫 編著「等方加圧技術」日刊工業新聞社 (1988)
- 3) 島田昌彦, セラミックス22 (1987) 483-488
- 4) N. -H. Chan, R.K. Sharma, D.M. Smyth, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1762-1768
- 5) A. Watanabe, H. Haneda, Y. Moriyoshi, S. Shrasaki, M. Tanada and H. Yamamura, Proc. of 1st International SAMPE Symposium, (1989) 330-4

4. 複合ジルコニウム酸化物の物性に関する研究

4.1 多段湿式法によるSrZrO₃の合成とマイクロ波誘電特性

4.1.1 緒言

衛星放送、自動車電話などに代表されるマイクロ波帯域での広域通信は、扱う情報量の多さ・高速性等の社会的なニーズとともに、民生用としても急速に実用化・拡大化しつつある。これに伴い、マイクロ波通信機器の高性能化、小型化が望まれており、これを実現するためには、高信頼性、構造の容易さ等の利点を持つことから用いられている誘導体共振器の小型化、あるいは供用誘電体の高誘電率、低損失化が大きな鍵となっている。マイクロ波誘電体に必要とされる特性としては、使用周波数帯域において、高い比誘電率、高Q値(誘電損失： $\tan\delta$ の逆数)、共振周波数の良好な温度安定性を示すことを挙げることができる。このうち、誘電率に関しては組成・構造・密度によって、温度係数については、誘電率の温度係数と線熱膨張係数によってほぼ決定されることが知られている。Q値に関しては、その機構については不明瞭な点が多かったが、最近の研究では空孔や粒界よりも規則格子が大きな要因であることが示唆されている¹⁾²⁾³⁾。

最近研究されているマイクロ波誘電体用材料は主としてA(B,B')O₃ (A=Ba, Sr, Ca B=Mg, Zn, Mn, Ni, Ti B'=Ta, Nb, Zr)から構成される複合ペロブスカイトを基本としてその固溶体、各種添加系について研究開発が進められている⁴⁾。われわれはこうしたペロブスカイト型化合物については湿式法による合成が焼結性の向上、組成変動の解消、さらには各種誘導特性の向上に有効であることを報告してきた⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

本研究では幾つかのマイクロ波誘電体の端成分を構成するSrZrO₃を取り上げ、特に多成分系の複合ペロブスカイトの合成に有効な多段湿式合成法(以下、多段法と略す)を適用し、得られた粉末の特性とマイクロ波誘電体特性について検討した。

4.1.2 SrZrO₃ 誘電体特性の文献値

SrZrO₃のマイクロ波帯での誘電特性について報告されている値は、測定周波数は一定ではなく、また、数値的にもばらついてはいるが、4~7 GHzにおいて、比誘電率は30前後、Q値は200~1200程度である⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。図1には比誘電率40前後の主なマイクロ波誘

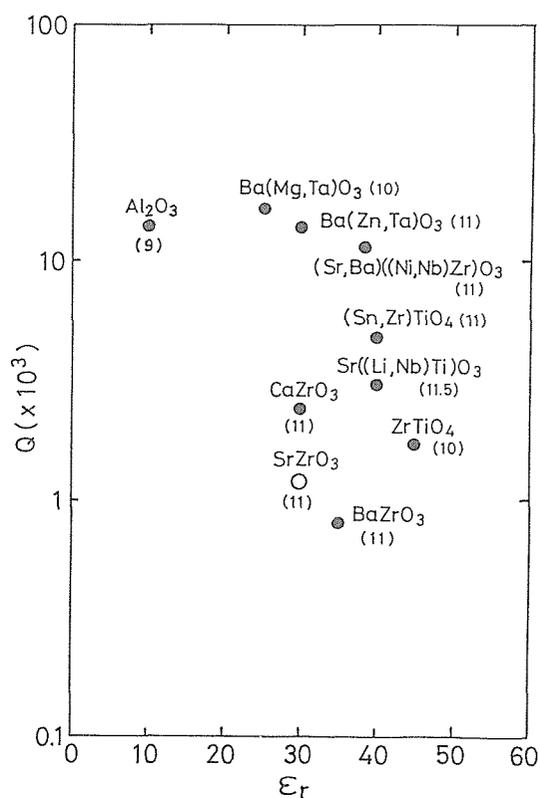


図1 主なマイクロ波誘電体の比誘電率—Q値
(カッコ内は測定周波数：GHz)

電体の誘電率—Q値の関係を示した。図中、カッコ内は測定周波数を示している。一般に、高誘電率、高Q値であることが優れたマイクロ波誘電体の条件であるが、この中においても、SrZrO₃の誘電特性は低い方に位置し、また、この材料の難焼結性が一層その特性現を困難にしている。

4.1.3 実験方法

図2に本研究で採用した多段法によるSrZrO₃の合成のフローダイアグラムを示す。Sr, Zr成分の原料としてはそれぞれ市販特級試薬のSrCl₂・6H₂O, ZrOCl₂・8H₂Oを使用した。合成手順は初めにSr, Zr成分を所定比率でイオン交換水に溶解混合した溶液(1000ml)の半分を強攪拌しているジエチルアミン水溶液に5~10ml/minで滴下してZr成分の沈殿を得る。次に、2倍モル量のシュウ酸の水溶液500mlを同様に滴下してSr成分を沈殿させる。このことにより細粒かつ分散性のよいSr, Zrの混合初期沈殿を作成する。続いてSr, Zr混合溶液の残量を同様に滴下して最終沈殿を得る。

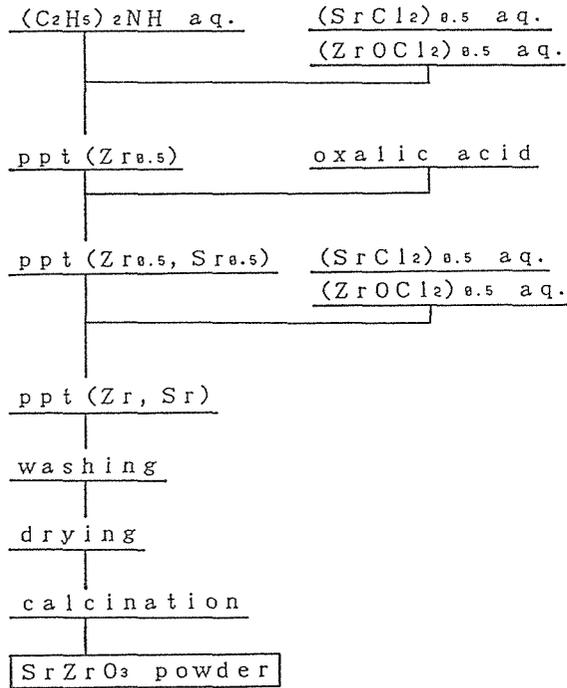


図2 SrZrO₃合成フローチャート

最終的な沈殿濃度は0.02—0.05mol/lとした。得られた沈殿はイオン交換水，エタノールで数回洗浄した後，乾燥・仮焼して原料粉末とした。

比較のため，固相反応による試料も作成した。(市販のSrCO₃とZrO₂をエタノールを媒液としてボールミルで16時間混合した)

この多段法と固相法で得た粉末を700—1400°Cで1時間づつ2回仮焼した。次いで180MPaでCIPした後，空气中で1400—1660°Cで3時間焼成して焼結体を得た。

粉末特性の評価は走査型電子顕微鏡，光透過式粒度分布測定装置，ガス吸着型比表面積計等により行なった。

誘電体特性測定は，焼結体を直径8mm，高さ7.15mmの円柱状に加工し，この円柱状誘電体試料と導体円板とから共振器を形成して，共振点の測定を行なう小林方式¹¹⁾により測定を行なった。周波数スイープにより，TE_{01δ}モードでの共振周波数と-3dB点の周波数が実測され，これより負荷Q値が計算される。更に，これらの値と表面抵抗値から，誘電率と誘電体損失(tanδ)を計算した。誘電体特性の測定は，すべて10GHzで行なった。

4.1.4 結果と考察

4-1 焼結性と粉体特性

図3には仮焼温度を700—1400°Cまで変化させた粉末を1560°C，3時間焼結した時の焼結密度の変化を示した。多段法による試料ではX線回折的には単一相と

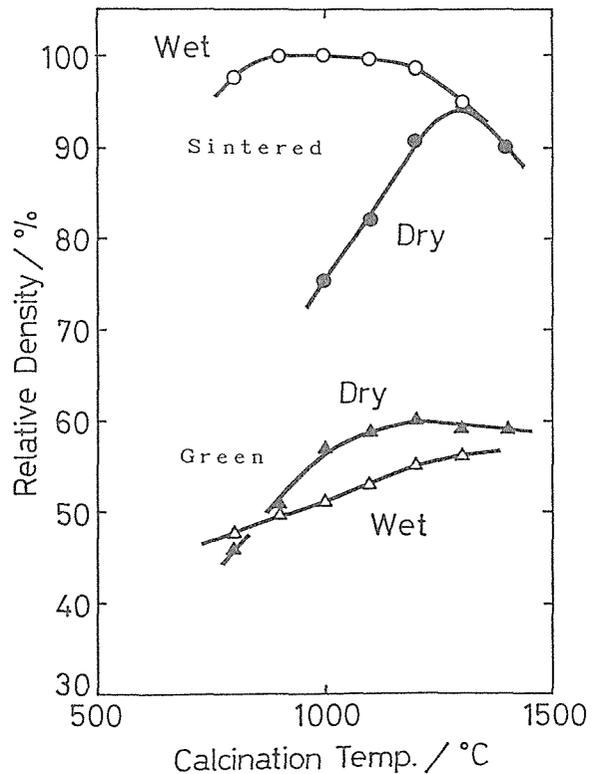


図3 仮焼温度による相対密度の変化 (焼結条件: 1560°C, 3h)

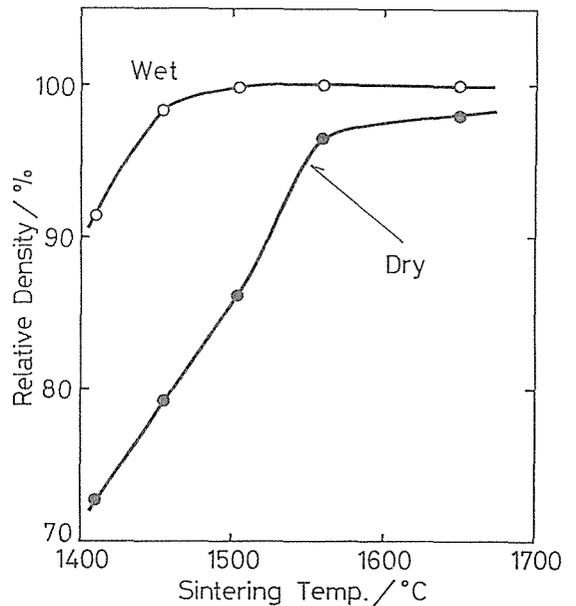


図4 焼結温度による相対密度の変化

なる700°Cより1200°Cまでの広い温度域でほぼ理論密度に達している。一方，固相法の試料では焼結密度は仮焼温度に対して大きく影響され，97%以上の高い密度に達するのは1300°Cの場合のみであった。これは，固相反応の試料では1200°C以下は未反応物が残っており，単一相となっていないことが焼結密度の増大を阻害しているものと推定される。また，その密度も多段法の試料に比べて低い値である。

図4は多段法と固相法がそれぞれ最高の焼結密度を

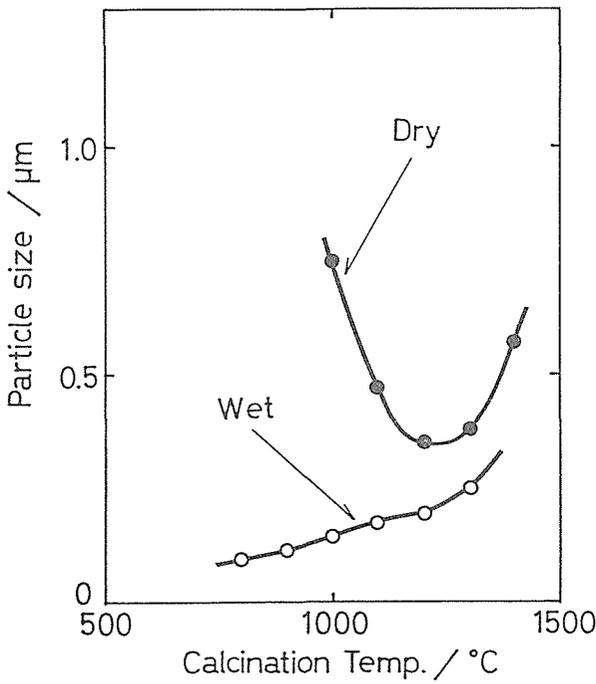


図5 仮焼温度による粒径の変化

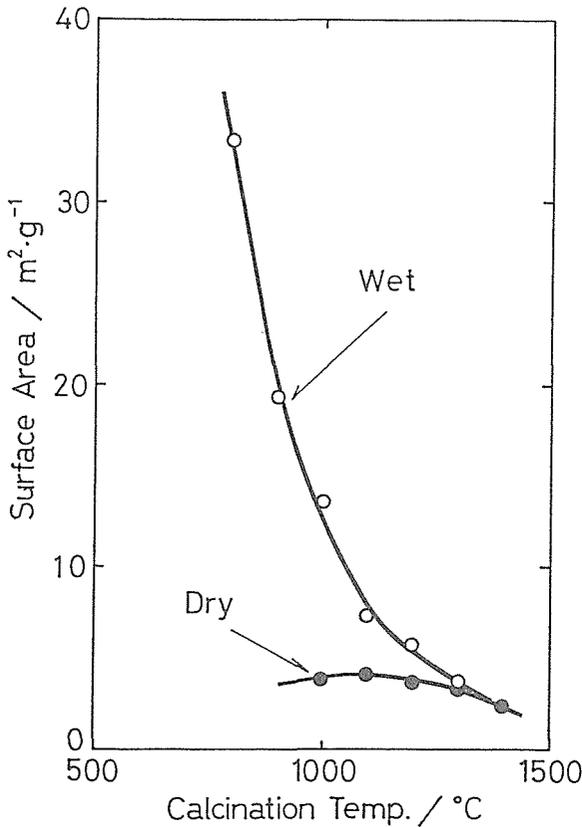


図6 仮焼温度による比表面積の変化

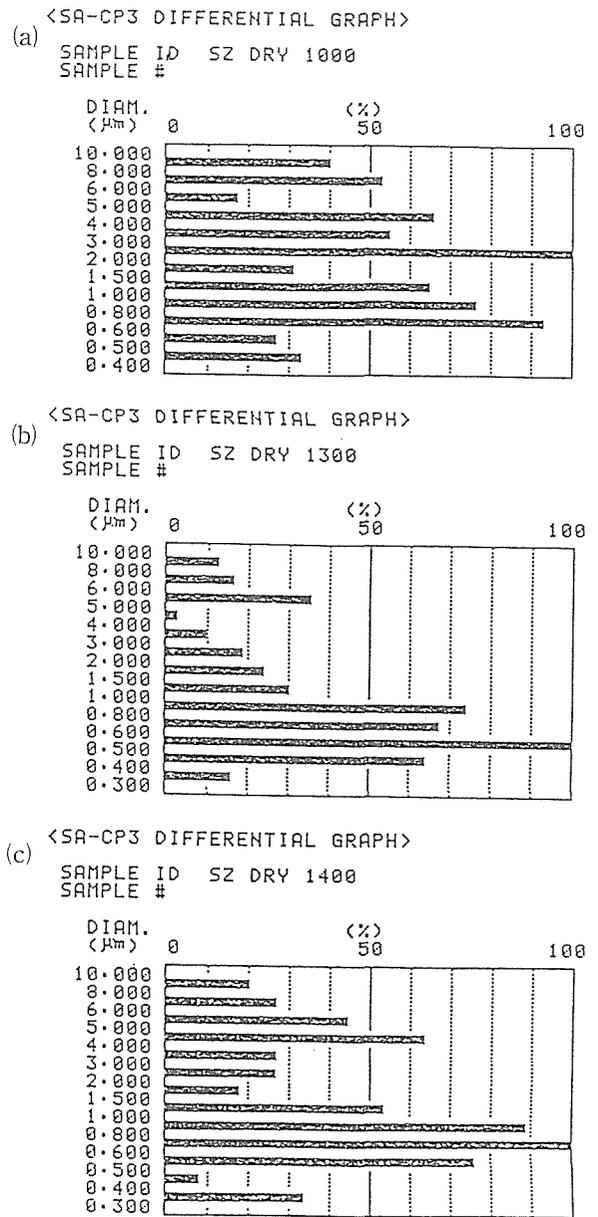


図7 固相法仮焼粉末の粒度分布

- (a) 1000°C仮焼試料
- (b) 1300°C仮焼試料
- (c) 1400°C仮焼試料

対して、固相法の試料では相対密度が97%以上となるのに1560°C以上の高温を必要とすることがわかる。

図5には多段法と固相法の試料の仮焼温度による粒径の変化を示した。粒径の測定はSEM観察によりインターセプト法により行なった。多段法による粉末の粒径は0.1~0.3μmまで仮焼温度の増加とともに増大しているが、1300°C以下の温度領域では微細な粉末が得られている。一方、固相法の試料では仮焼温度の上昇とともに粒径が小さくなり、1200°Cで最小0.4μmとなる。更に高温では再び粒径が増大する。これは、先にも延べた1200°C以下での未反応物の影響によるものと推定される。

示す仮焼温度(1000°Cと1300°C)の粉末について1400-1660°Cの温度範囲で焼結した時の相対密度の変化を示した。

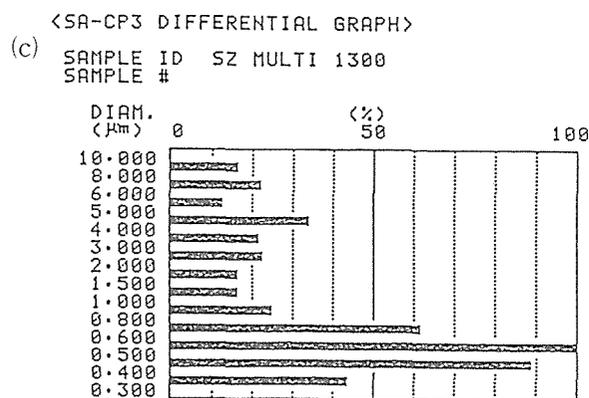
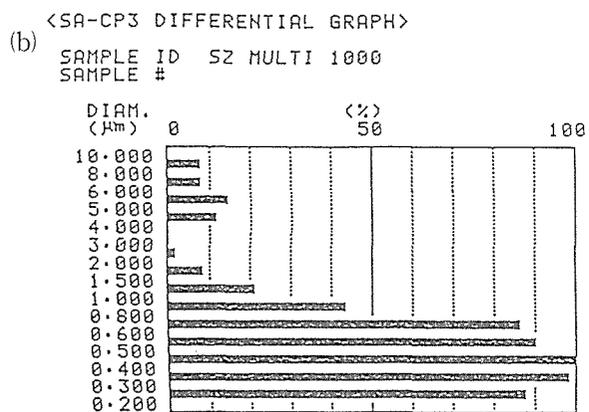
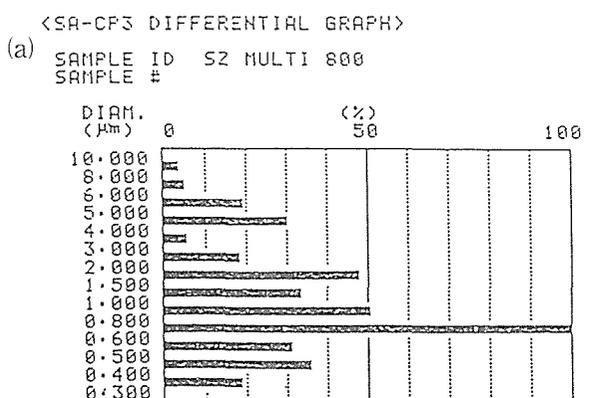
この場合においても多段法の試料は良好な焼結性を示しており、1450°Cで相対密度が98%以上となるのに

図6は両試料について仮焼温度に対する比表面積の変化を示したものである。固相法の試料では変化は少ないが、多段法の試料では仮焼温度の上昇とともに急速に低下することが分かる。

図7に固相法の試料の粒度分布を示す。図中(b)は最も高い密度を示した1300°Cの試料、(a)は1400°C、(c)は1000°Cの試料である。

図8には同様に多段法の試料の粒度分布を示す。図中(b)は最も高い密度を示した1000°Cの試料、(a)は1300°C、(c)は800°Cの試料である。

いずれの場合も最高密度を示した仮焼粉末は1 μ m以上の大きな凝集粉が少なく、狭い分布を示している。



(a) 800°C仮焼試料
 (b) 1000°C仮焼試料
 (c) 1300°C仮焼試料

図8 多段法仮焼粉末の粒度分布

さらに、多段法の試料では固相法の試料より凝集粉が少なくなっている。

4-2 マイクロ波誘電特性

表1に多段法および固相法の焼結体試料のマイクロ波誘電体特性を示した。焼結条件は1560°C、3時間である。比誘電率は両試料とも30程度であり差はほとんどないが、Q値においては固相法の3100に対して、多段法では6100と2倍近い極めて高い値を示しており、大きく特性が向上している。

図9には比誘電率と密度の関係を示した。誘電率は組成によってほぼ決定されるが、密度の上昇による空隙の減少によって増加する。多段法の場合、焼結密度が大きいため誘電率が向上するものと推定される。

図10は同様に密度とQ値の関係を示したものである。一般的にはQ値と密度の関係はあまり明瞭でないとされている。本研究でもデータにバラツキは認められるものの、密度の上昇にともないQ値が上昇する傾向が認められる。少なくとも高いQ値を得るためには可能な限り高い焼結密度が必要であると推定される。

図11には焼結温度は1560°Cのままで、焼結時間を3

表1 乾式法、多段法試料の誘電特性 (10GHz)

Method	ϵ_r	Q
Wet	30.6	6100
Dry	30.2	3100

at 10GHz

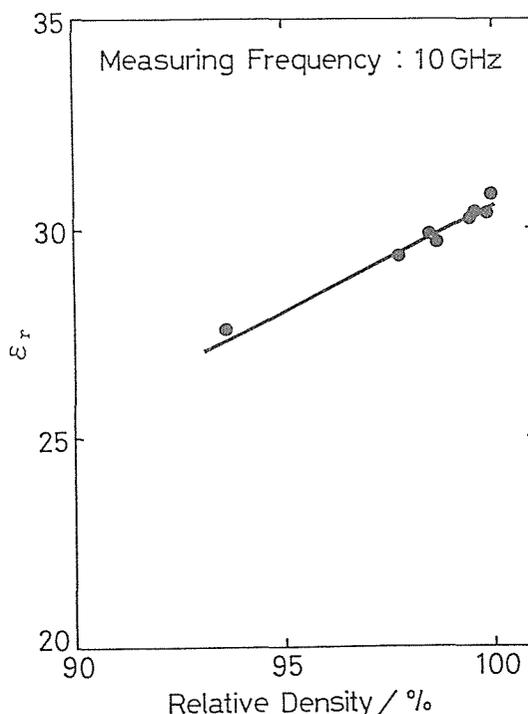


図9 比誘電率と相対密度の関係

—100時間変化させたときの粒径と比誘電率・Q値および相対密度の関係を示した。粒径は0.1~22 μm まで大きく変化するが、Q値の変化は少ない。このことからQ値に対する粒径の影響は少ないものと推定される。なお、100時間焼成した試料のQ値の低下は粒径の粗大

化による密度の低下に起因するものと考えられる。

図12に化学量論組成付近でのQ値の変化を示したものである。化学量論比付近で鋭いピークを示している曲線が多段法の試料。一方、化学量論比組成付近でピークを示しているもののブロードな曲線となっているのが固相法の試料である。化学量論比組成のごく近傍では多段法の試料のQ値の方が固相法よりも高いが、化

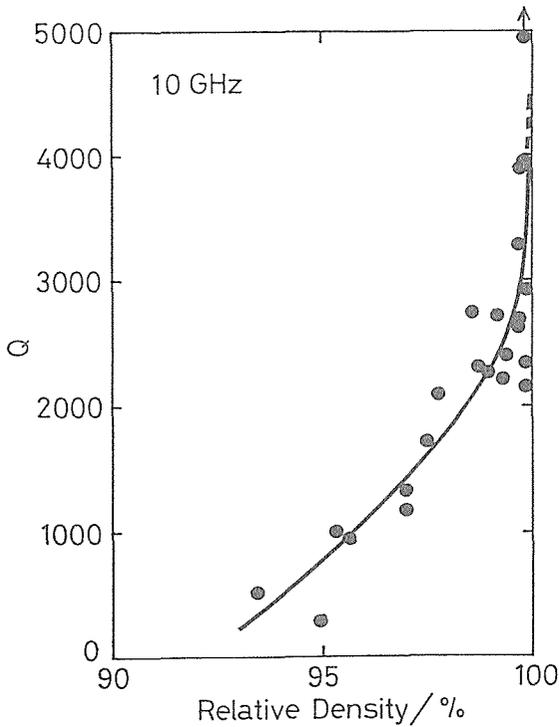


図10 Q値と相対密度の関係

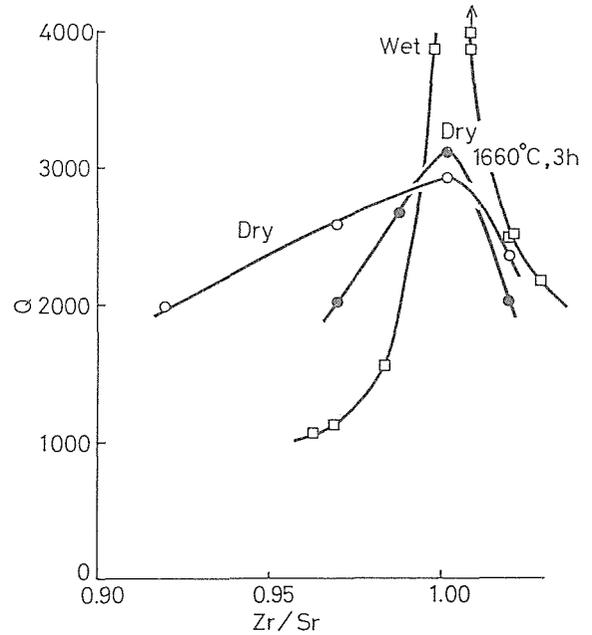


図12 AサイトとBサイトの比に対するQ値の変化

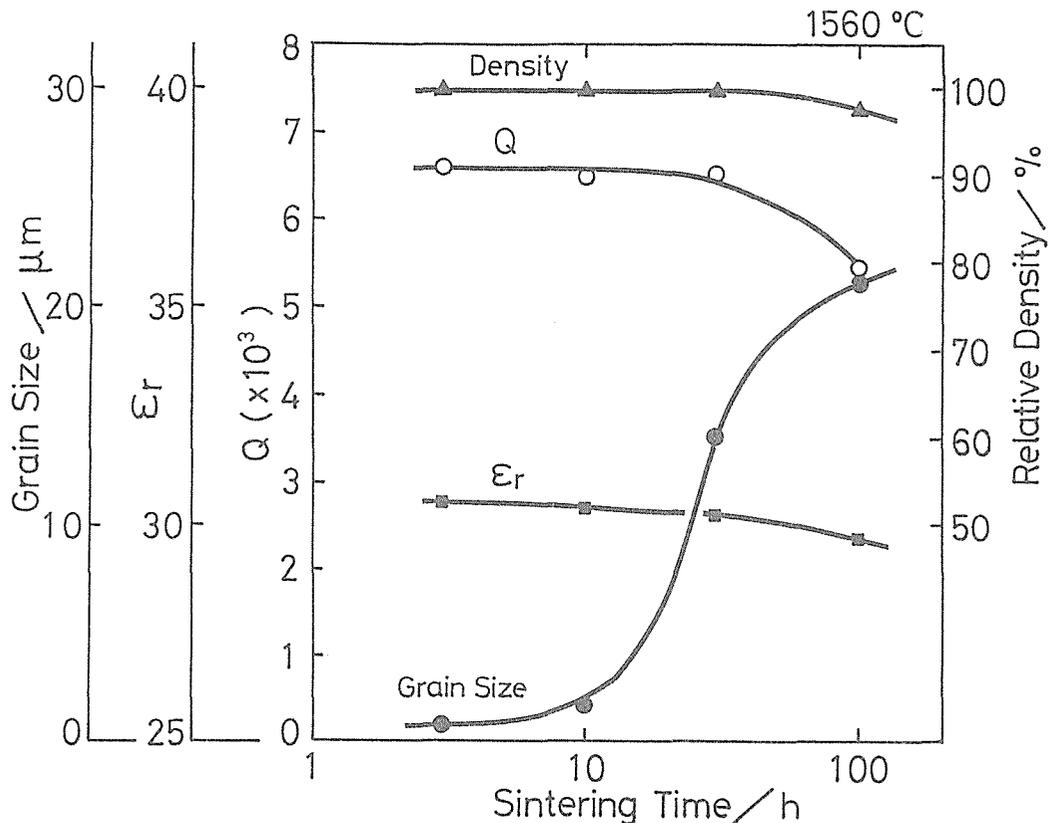


図11 長時間焼成による粒径, Q値, 比誘電率, 相対密度の変化

学量論比からのズレが大きくなると固相法の試料のQ値の方が高くなる。これは、湿式法と乾式法で合成したPZTの圧電特性の係数に類似している¹²⁾。このことから試料の均質性がQ値に影響を及ぼしているものと推定される。そこで、固相法の試料について、焼結温度を上昇させて1660°Cで処理した結果も図に加えた。固相法の試料では図4に示したように1560°Cと1660°Cの焼結では焼結密度はほとんど変化しない。しかしながら、Q値についてはピークトップは高くなる一方、袖が低くなり、多段法の試料の曲線形状に類似してくる。このことから、SrZrO₃に関してはQ値の向上には組成の均質性が関係しているものと推定できる。

4.1.5 ま と め

多段湿式法によりSrZrO₃の合成を行なった。本来この多段湿式法は多成分の複合ペロブスカイトの合成を目的としたもので、湿式法としては混合性を犠牲にして良好な粉末特性を得ようとするものである。これを単純な組成のペロブスカイトSrZrO₃に適用したものであるが、当初の目的通り良好な粉末特性の原料粉末が得られた。さらに、従来の約2倍の高いQ値の焼結体が作成できた。

また、SrZrO₃のマイクロ波誘電特性についてQ値と焼結性との関係を明らかにするとともに、Q値の向上に組成の均質性が関与している可能性があることを見いだした。

謝 辞

本研究の実施に当たっては三菱電機(株)材料研究所山田 朗氏に協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) S. Kawashima et al., J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) 412
- 2) 水野文夫 他, 信学会 CPM86—30
- 3) 日向健裕 他, 信学会 CPM86—31
- 4) 例えば, エレクトロニク・セラミックス (1988) 3月号 特集 マイクロ波誘電体
- 5) 山村 博 他, 窯協誌 94 (1986) 470-75
- 6) A. Watanabe et al., J. Mat. Sci., 27 (1992) 1245
- 7) 白崎信一 エレクトロニク・セラミックス 7 (1985) 9
- 8) 田村 博 他, 信学会 CPM78—50
- 9) T. Yamaguchi et al., Ferroelectrics 27 (1980) 273
- 10) H. Stetson et al., J. Am. Ceram. Soc., 44 (1961) 420
- 11) 例えば, 横河ヒューレトパックカード(株)セミナーテキスト“マイクロ波帯における複素誘電率の測定とミリ波帯への展開”
- 12) K. Kakegawa et al., Solid State communications 24 (1977) 769-772

4.2 PLZTセラミックスの圧電特性に対するMnイオンの効果

4.2.1 緒 言

PZTセラミックスに様々なイオンを添加することで圧電特性を制御することがよく行われている。例えば、Laの様な希土類イオンは機械的損失の逆数であるQ_mを低下させ、Mnイオンは顕著に上昇させる。われわれは欠陥構造、イオンの価数とQ_mの関係について検討してきた。

この項では特にPLZT中のMn²⁺イオン濃度とQ_mの関係について取り上げる。この価数はESRを用いて評価した。

4.2.2 実 験

PLZT組成としては酸素拡散測定と同様のものを用いた。ここでは0～5%のB-siteイオンをMnイオンで置換したのを用いた。PbO, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, MnCO₃の各原料を所定量混合し、仮焼後、ペレットに成形した後、焼結した。焼結温度は、Mn濃度が1%及び3%のものは、1323K, 1373K, 1423K, と1523Kの各温度で2時間空気中で焼結した。他の試料については焼結温度は1523Kとした。

圧電特性はベクトルインピーダンスアナライザー(YHP—4192A)を用いて計測した。さらに、粒径評価にはSEMを用いた。ESR測定は、9.44GHzのXバンドマイクロ波を用い、300Kの温度で試料を粉体化したのについて行った。

4.2.3 結 果

図1にMn1%と3%試料について、粒径と焼結密度の焼結温度依存性を示した。

焼結は1373Kでほぼ終了しているのに対し、粒径は温度上昇と共にほぼ連続的に増大していることが特徴である。図2には粒径と焼結密度の添加量依存性を示したが、この場合、添加量の増大と共に粒径は小さくなる傾向にあるが、焼結密度には顕著な変化はみられなかった。

図3にQ_mの変化と焼結温度の関係を示した。Q_mは常に3%添加試料の方が大きく、また焼結温度の上昇と共に大きくなっている。添加量に対してプロットした図4をみると、Mnの添加量増大と共に大きくなっているが、その効果は、0—1%の間で特に大きいものとなっている。

図5にMn1%試料について、各温度で焼結した試料のESRスペクトルを示した。ESRスペクトルは焼結温度と共に上昇するが、その吸収位置は移動しない。

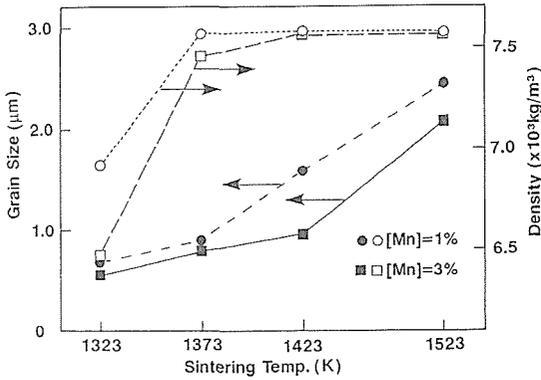


図1 粒径と焼結密度に対する焼結温度の効果

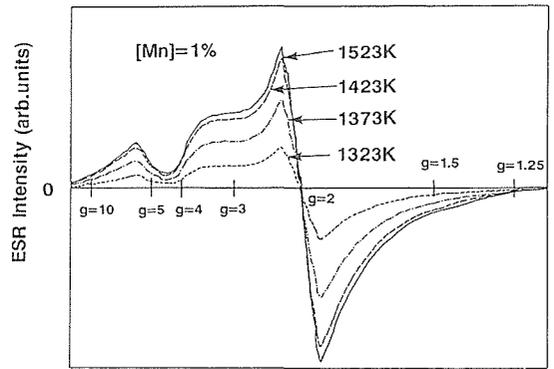


図5 様々な温度で焼結したMn 1%添加試料のESRスペクトル

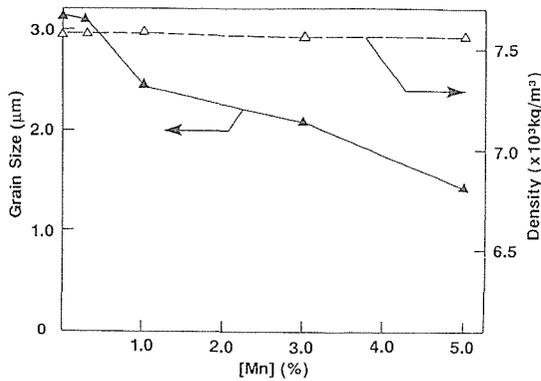


図2 粒径と焼結密度に対するマンガン添加量の効果

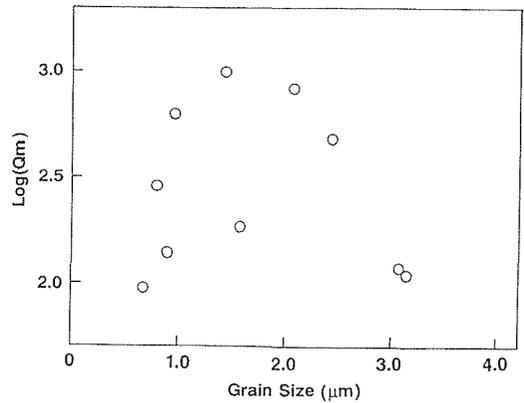


図6 Qmと粒径の関係

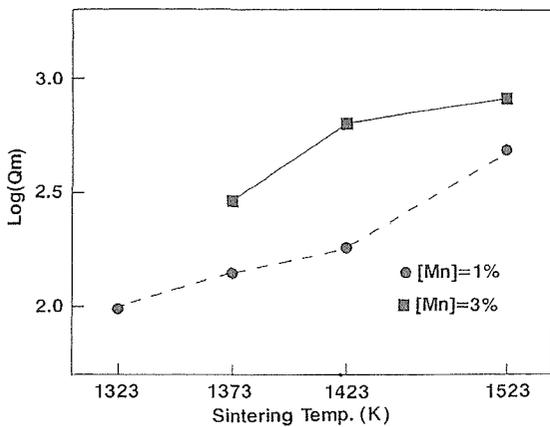


図3 Qmに対する焼結温度の効果

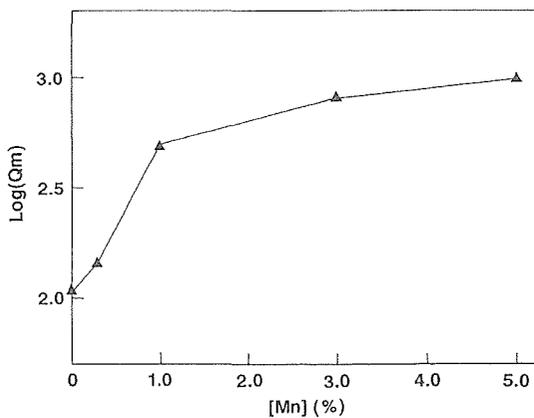


図4 Qmに対するマンガン添加量の効果

3%試料については、Mn量の増大に起因して吸収は増大するが、焼結温度との関係は変化していない。このスペクトルは、還元雰囲気中で処理することで減少することからMnの2+価イオンのそれであると推定された。

4.2.4 考察

図6にQmと粒径の関係を示したが、顕著な相関はないと判断できる。0.5μm以下の粒径の場合、Qmは粒径の増大とともに小さくなると報告されている¹⁾。ここでの実験では、粒径は0.5μm以上であり、この効果は小さい。したがって、Qmの変化は粒径効果以外のMnイオン濃度に依存しているとして差し支えない。

図4並びに格子定数の結果からMnイオンの固溶限界は3%以下であると考えられる。またこれ以下の濃度の試料では、SIMS分析の結果、粒界に優先的に分布しているとは考えられず、したがってQに対する効果はペロブスカイト格子中に固溶したMnイオンに起因している。

一方、1523K焼成試料の磁化率の測定との関係のみをみるとMnイオンは、2+, 3+, 4+の混合原子価状態にある。図4からは単純に、Mnイオン濃度がQに

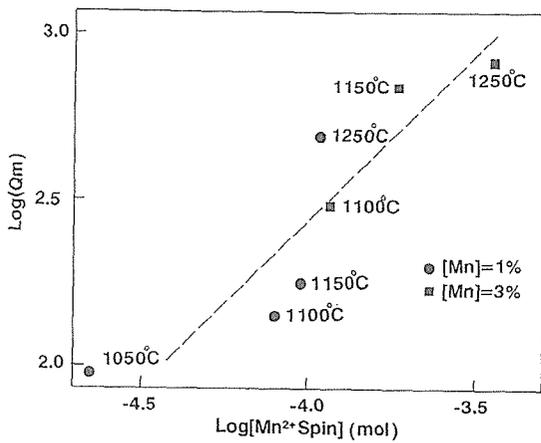


図7 Q_mのMn²⁺量依存性

影響しているとみることできる。しかしながら、もしMnイオンの総量だけに依存するとした場合、焼成温度とQとの関係を説明する事ができない。図5の結果は焼成温度上昇とともに2 + Mnイオンが増加していることを示している。そこで、2 + MnイオンとQ値との関係を検討した(図7)。その結果、Mnイオン総量の異なった試料にもかかわらず、Q値は2 + Mnイオン量とほぼ比例関係にあることが判明した。しかしながら、同じ2価イオンであるMgはQ値を上昇させる効果はなく、2 + イオンの直接的効果であるとは考えにくい。

酸素拡散係数の測定の結果、Mnイオン量に比例して酸素拡散は上昇している。このことは、酸素空孔量が2 + Mnイオン量の増大と共に増えていることを示している。ところが、同量のMgイオンを添加しても酸素空孔量の増大は観測されない。不純物添加による欠陥消長機構を酸素イオン、陽イオン副格子の各々で考えてみる。Mgイオン添加試料の拡散係数が変化しないことから、Mg添加によって陽イオン空孔を消費するのみで酸素空孔の増大には結び付いていない。これに対し、Mnイオンは低温では3 + として固溶しており、これが温度上昇と共に2 + イオンに変化している。ここに、MgとMnイオンの相違がある。すなわち、Mnイオンが3 + から2 + に変化する過程で、酸素イオン空孔を優先的に増大させていく。酸素空孔の消長が陽イオン空孔に対し優先して起こる理由は、欠陥の拡散速度の違いによっている。一般に、ペロブスカイト構造の酸素空孔の拡散係数は、陽イオンのそれに比して大きいと信じられており、ここでの結果と矛盾しない。

以上の事から、Q値の上昇にはMnの価数の変化とともに、酸素空孔を形成することが重要な要因となっている。Gerthsen²⁾らによれば、機械的損失の起源はドメイン境界の構造によるとしており、外部電場に

応じて自発分極が変化する際の摩擦に相当しているとしている。また、Lambeck³⁾らはドメイン境界付近のMeⁿ⁺-V^o複合欠陥がピンとなり機械的損失を軽減するとしているが、ここでの結果は彼らの考え方と矛盾しないものとなっている。さらに詳細な機構についてはドメイン境界付近あるいは構造や組成、あるいは粒界とドメイン構造との関係について検討していく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) K. Goda and M. Kuwabara, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 894 (1990).
- 2) P. Gethsen, K.H. Hardtl and N.A. Schmidt, J. Appl. Phys., 81, 1131 (1980).
- 3) P.V. Lambeck and G.H. Jonker, Ferroelectrics, 22, 729 (1978).

4.3 SEMによる“その場”観察用高温破壊試験装置の試作

4.3.1 はじめに

従来、セラミックスは硬いと同時に強度が大きいという点では優れているが、脆いという大きな欠点のため、エンジニアリング構造用材料としての可能性が低いと考えられてきた。しかし、Garvie¹⁾は、ZrO₂の安定化剤の量を制限すると、環境からの破壊衝撃エネルギーを正方晶から単斜晶の相転移で吸収し、破壊靱性が非常に大きくなる現象を発見した。その発見に刺激され、ZrO₂ばかりでなく他のセラミックス²⁾に対しても高靱化が認められた。

一方、学問的にも高靱化理論の構築^{3,4)}が試みられている。しかしながら、セラミックスの破壊現象は複雑なため、現象を矛盾なく説明できる理論が構築されるまでにはなっていない。特に、ZrO₂の場合は、破壊と同時に相転移も起こるため、破壊理論の構築は困難である。この現状をブレイクスルーするには、破壊の“その場”観察により、正確な破壊現象の理解が重要と言えよう。

一般に、破壊は微細構造の影響を強く受ける。これは粒子サイズの因子が破壊を支配することを示唆しており、粒子サイズでの破壊現象をその場観察できる研究手段の開発が望まれている。セラミックスの粒子は数ミクロン程度であるので、この破壊現象を光学顕微鏡で観察することは可能であるが、詳細な情報を得ることは困難で、SEMの利用が必要となる。勿論、SEM⁵⁾を利用した破壊のその場観察はすでに試みられている。

しかしながら、構造用セラミックスの大きな特徴は耐熱性が大きいということにあるが、SEMは光に弱いため、高温の現象を観察するには不適切であると考えられてきた。本研究では、セラミックスの破壊現象をよりの確に理解するため、この常識に挑戦し、高温の破壊現象も観察できる装置の開発を試みた。

4.3.2 装置の概要

2-1 S E M

SEMは日本電子(株)製のJSM-6400を基本とし、光に強い特注の二次電子検出管を備えたものである。

2-2 破壊試験機

破壊試験機は、日本電子(株)製の試料引張ステージ、ST-TS40, 図1, を3点曲げ試験用に改造した(図2)ものである。本試験機は、図1のモーター⑤を駆動力にして、圧力伝達用のシャフトを動かし、図2の3点

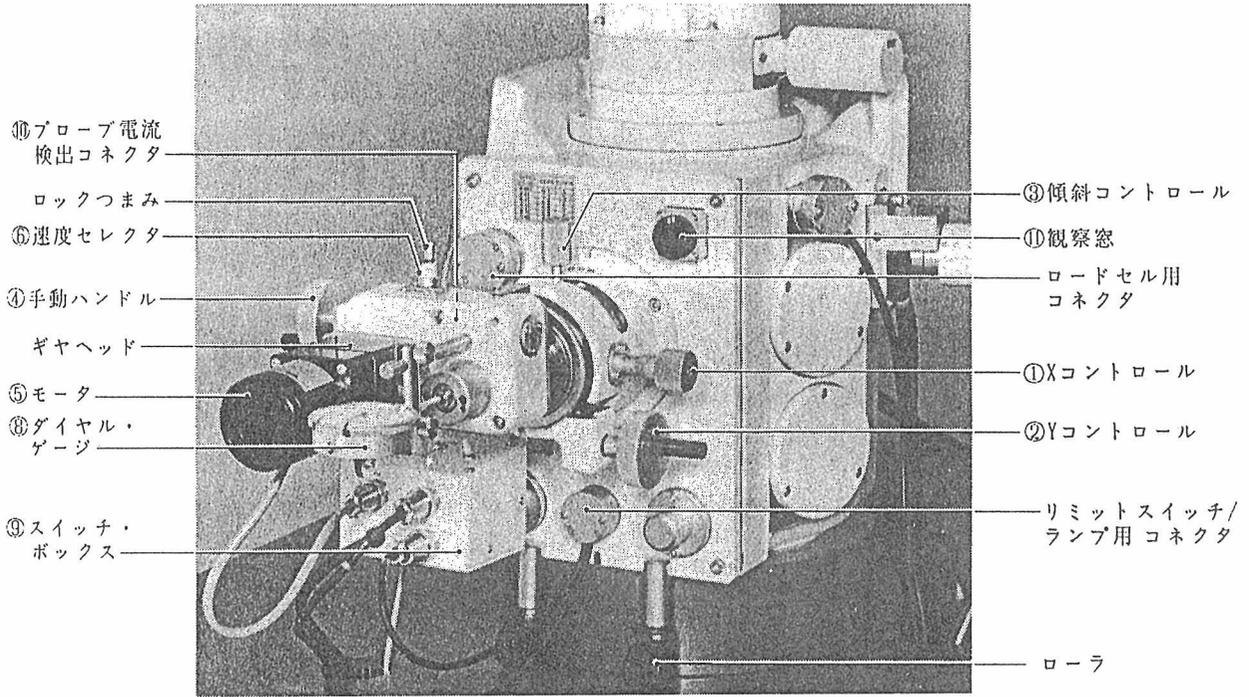
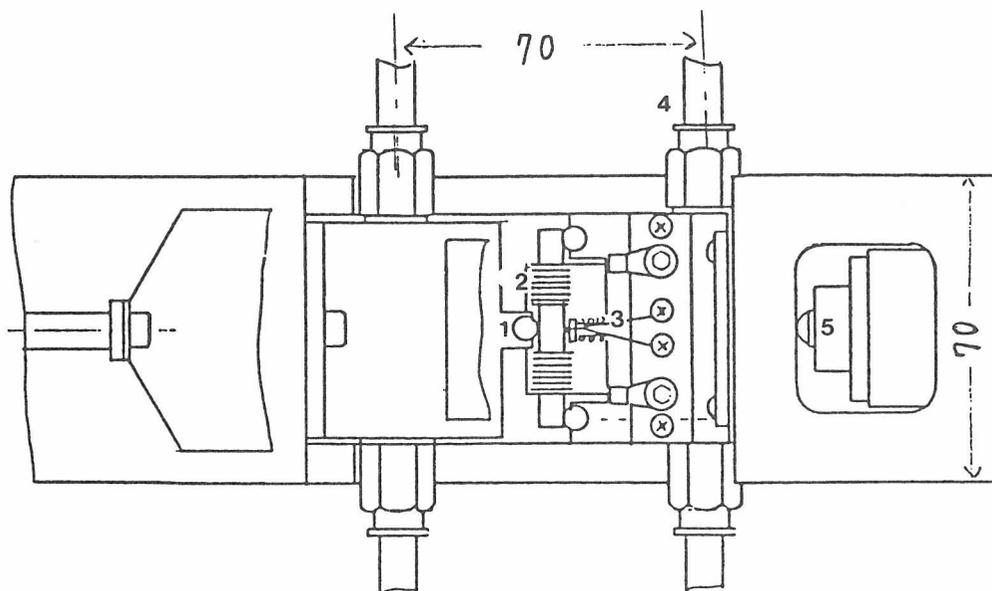


図1 日本電子(株)製試料引っ張りステージST-TS40をSEMに取り付けた写真：モーター⑤を駆動力として試料片に力を加える。



加熱・加圧部

図2 3点曲げ試験機の試料片近傍の拡大図：図1のモーターからの力で圧力伝達棒, 1, を押す。2は加熱用のWフィラメント, 3は熱電対, 4は冷却水が通る管, 5は圧力センサー

曲げ試験部の直径6mmの棒，1，を押しつけて3点曲げ試験片に圧力を加える構造になっている。図2のフィラメント，2，はW製のヒーターであり，この線に最高10Vの電圧をかけて発熱せし，試料を加熱する仕掛けになっている。同図の3は熱電対で，試料に接して測温する。4は冷却水が通る管である。5は200kgまで測定できる圧力センサーである。試験片の試験機へのセットは，圧力伝達シャフトを手動のハンドルで動かし，試料が3点曲げ用の棒で軽く保持する事で行なう。荷重は一直線的なものも可能であるが，5～100 μ /min範囲の繰り返し荷重による疲労試験も可能である。実際に高温での破壊現象の観察を試みたところ，ヒーターからの光でSEMのSN比が低下し，500°C以上の観察は困難であった。そこで，SEMの試料室内に漏れる光を減少させるため，試験機に組み込む電気炉（図3）を試作した。電気炉は，図3に示すように，W製ヒーター，3本のセラミックス管とセラミックス管を包むタンタル板で構成されている。最も内側の炉心管は，中心部に断面が5×5mmの正方形の穴を開けた，外側にネジ溝を切った外形9mmの高純度のアルミナ管である。この炉心管の溝にW線を巻き付けたのち，同じ純度の内径10mm，外形13mmのアルミナ管に挿入した。さらに，快削性セラミックスに挿入した。内側の2つの高純度アルミナ管は，高温でも脱ガスが無いなどの耐熱性を考慮して選んだ。外側の快削性セラミックスは熱の逃げをできるだけ少なくするため熱

伝導度を考慮して選んだ。最も外側にタンタル板を巻いたのは，SEMの観察中に発生する2次電子や反射電子により電気炉が帯電するのを防止するためである。

2-3 試料

試験用試料として，東ソー(株)製の Y_2O_3 添加 ZrO_2 (Y_2O_3 量は3，4，6，8モル%)と第3Gで合成した Y_2O_3 添加 Si_3N_4 の2種類の焼結体を用意した。これらの焼結体をJIS規格，R1601-1981に準じて（全長32～34mm（JIS規格では36mm以上），幅 $4.0+0.1$ mm，厚さ $3.0+0.1$ mm）に切り出した。

4.3.3 結果と考察

まず，実際に高温での破壊過程がその場観察出来るかを確認するため，裸のWフィラメント発熱体を使用して，SEM観察を行なった。試験片はフィラメント線表面から放射される光エネルギーで加熱されるが，フィラメントの面積が非常に小さいため，試験片を加熱するためには単位面積当りのエネルギー放出量を上げる必要があった。このため，必然的にフィラメントの温度を高くなり，SEMのSN比が低下し，500°C以上の観察が困難になった。そこで，試験機に入る小型の電気炉を試作した。この場合，フィラメント発熱体は，まず炉心管を加熱し，試験片は炉心管の内壁からの放射熱で間接的に温められることになる。この間接加熱は3つの点で，前者より有利である。

- ① 熱の逃げが少ないため，フィラメント発熱体の熱放出量，すなわち，その温度を下げる事ができ，光や熱電子の発生を抑えることが出来る。
- ② 試験片を加熱する熱の放射源は，炉心管の内壁となり，放射面積が大幅に広がるので，それに比例して試験片へ到達するエネルギーも多くなる。このため，観察に悪影響を及ぼす光の放射源となる炉の内壁の温度を比較的低くしても，試験片を十分に高くする事ができる。
- ③ 電気炉の内壁と試験片の隙間を小さくすることで，光の漏れを大幅に減らすことができる。

電気炉を利用した結果，比較的容易に800°Cでも観察出来るようになった。昇温に対する最も大きな障害は，試験片と支持具用の棒間の接触点からの熱伝導と電気炉の内壁との隙間からの熱放散である。前者に対する対策は難しいが，後者に対しては隙間をできるだけ少なくすることが可能で，その結果，1000°Cまで加熱できることが分かった。構造用セラミックスの場合，できれば1400～1500°Cまで加熱できることが望ましいが，光や熱電子の発生による妨害で1100°C以上の観察は実質上不可能であった。多くのセラミックスは誘電体で

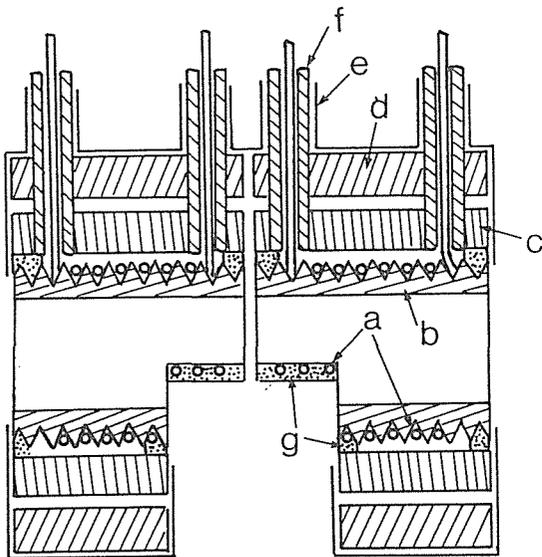


図3 試験機に組み込む小型の電気炉：aはWフィラメント，bは外側に溝を切った高純度 Al_2O_3 の炉心管，cは高純度 Al_2O_3 の炉心管，dは快削性セラミック，eは帯電防止用のタンタル板，fはWフィラメントとタンタル板とのショートを避けるための保護管

あるので、そのSEM観察では電子のチャージアップという問題が生じる。このため、通常のSEM観察では試験片の表面に金、パラジウムやカーボン等の電気良導体を蒸着する。しかし、破壊過程の観察など観察中に絶縁性の新しい面が出現する場合、そこのチャージアップにより最も観察したい部分が実質上観察できない可能性がある。勿論、この問題を避けるための技術開発⁶⁾は進められ、多くの知見が得られている。例えば、

- ① 加速電圧を1kV～数kVまで下げる。
- ② 電子ビームの走査速度を早くし、部分的に溜める電子数を少なくする。
- ③ 入射ビームに対して試料の面を傾ける。

これまでのSEMに技術①を応用すると、分解能が低下して、セラミックスのように微細組織を有する材料の観察には物足りなくなる。勿論、インレンズ型のSEMが開発され分解能の点では問題はなくなったが、インレンズ型では試料の入る空間が狭く（試料の大き

さは直径約10mmまで）、種々の機器をその空間に入れることは困難である。一方、技術②の応用は、観察試料から発生する2次電子量が少なく、SN比が低下し鮮明な像を得ることが困難であるという問題があった。もっとも、近年の画像処理技術の向上で、シグナルを繰り返したため込むことでSN比を上げることが可能になり、チャージアップの問題もかなり緩和されてきた。しかしながら、これまでの研究で1万倍まで拡大するとやはり問題となることが分かった。③の方法は強度試験のその場観察には応用できない。

本研究でもチャージアップが問題となったので、まずこの問題を検討した。図4は3.1kVの加速電圧で撮影した750倍の Si_3N_4 像である。図5は加速電圧を4.0kVに上げたときの像である。この図から、わずか0.9kVの増加にも関わらずチャージアップが厳しくなることが分かる。 Y_2O_3 添加 ZrO_2 の場合も Si_3N_4 程ではないが、加速電圧4.0kVで部分的にチャージアップする所（図6）が認められた。



図4 Si_3N_4 , 電圧: 3.1kV, 温度: 室温, 倍率: 750, チャージアップで白点や白い筋が生じる

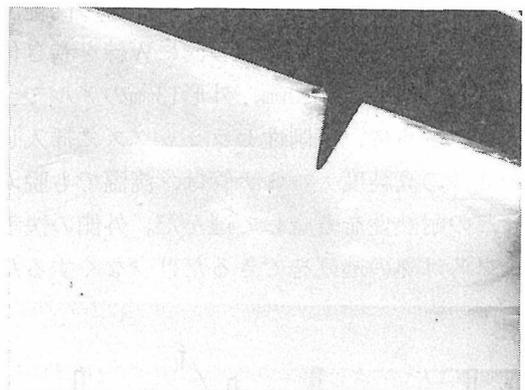


図6 Y_2O_3 添加 ZrO_2 , 電圧: 4kV, 温度: 室温, 倍率: 100倍。白くなっている所がチャージアップ。 Si_3N_4 に比べチャージアップは少ない。

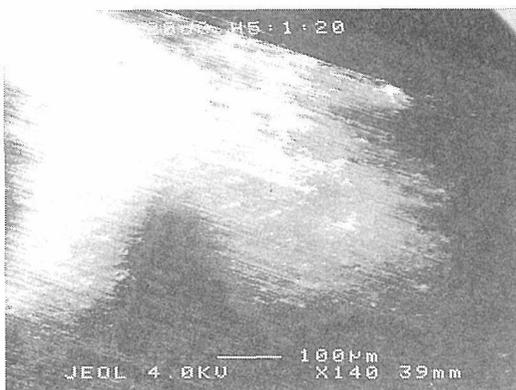


図5 Si_3N_4 , 電圧: 4kV, 温度: 室温, 倍率: 140, 僅かに0.9kVしか上げていないのに、140倍でもチャージアップが広がって、チャージアップに電圧の影響が大きいことが分かる。

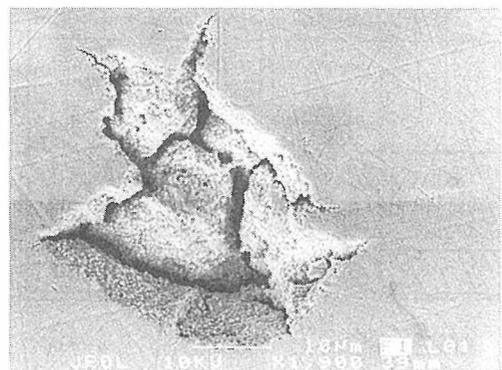


図7 Y_2O_3 添加 ZrO_2 , 電圧: 10kV, 温度: 700°C, 倍率: 1900倍, 大きいボイド内の構造, チャージアップは消えている。粒子サイズは約 $0.3\mu\text{m}$

まったく予期せぬ事であったが、試験片の温度を上げて行くと、チャージアップはしだいに消えていくことが分かった。この問題が無視できる実質上の温度は試験片の種類と微細構造に依存した。Y₂O₃添加ZrO₂では、150°C~200°Cになるといかなる加速電圧やビーム電流でもチャージアップは生じなかった。これに対し、Y₂O₃添加Si₃N₄では400°C~500°Cまで昇温する必要があった。

図7や図8は高い温度におけるY₂O₃添加ZrO₂のSEM像である。10kVという高い加速電圧で、しかも1万倍まで拡大しても、チャージアップは認められなかった。同様に、Si₃N₄でも図9に白い斑点が識別できるように、同様な条件で観察できた。図10は、テレビ信号を積算した像をビデオプリンターで写しだしたものである。一般に、SEMの走査速度に比べ、テレビの走査速度は非常に早いので、そのまま記録するとノイズレベルに比べ信号量が少ないので、ぼけた像になる。そこで、画像処理技術を応用して、像の積算が行なわれるようになった。しかしながら、積算回数を増やしてSN比を上げると、積算時間が長くなり、像の応答性が鈍くなり、観察場所を移したりすると、鮮明な像になるまでに時間がかかりすぎる欠点がある。本SEMの標準的な積算回数として64回が選ばれている。図8はこの標準的に積算した像のビデオプリンター像であるが多少ぼけていることが分かる。これに対し、図10は1000回積算した像で、非常に鮮明な像が得られている。この図で、所々に白い島状に見えるものは、添加物のY₂O₃が偏析した場所であろう。

図11にきわめて電気伝導度が低い六方晶BNを電圧：20kV、温度：540°C、倍率：10,000の条件で撮影した像を示す。この図から、どんな試料でも500°C~600°Cまで加熱するとチャージアップを避けながら観察できることが分かる。

図12にY₂O₃添加ZrO₂試験片の一方向荷重による破

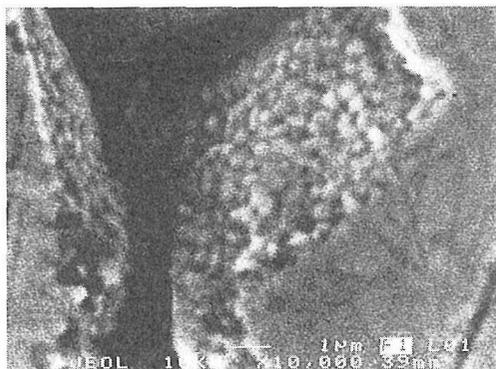


図8 Y₂O₃添加ZrO₂、電圧：10kV、温度：921°C、倍率：10,000、図7の拡大図

壊過程を示す。当初、試験片に小さなクラック（同図A）が入る。さらに荷重を続けると粒界に沿ってクラックが進展していく。クラックの進展は必ずしも直線的でなく（同図B）、強度的に弱い所を選んでいるかのように曲がりくねって進んでいる。



図9 Si₃N₄、電圧：10kV、温度：471°C、倍率：10,000、一万倍でも観察可、白い斑点は析出物か

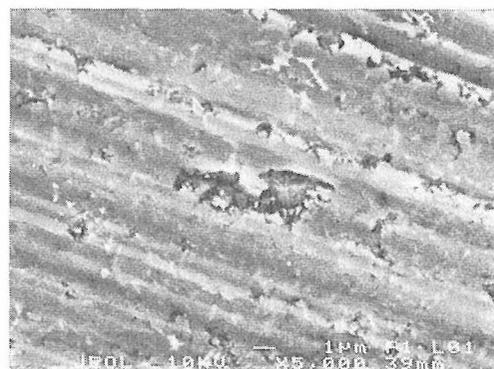


図10 Si₃N₄、電圧：10kV、温度：690°C、倍率：10,000、図7や図8に比べビデオプリンター写真のきめが細かいのは、像を取り込む回数が64回から1000回に増やしたことによる。

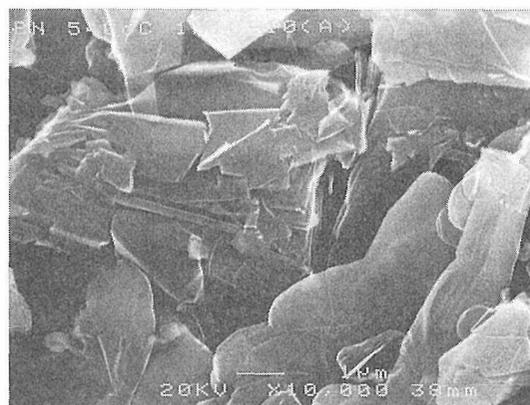


図11 電気伝導度が非常に小さいBNでも、500°C~600°Cで観察すると、一万倍と高倍率でもきわめてシャープな像を得ることが出来る。電圧：20kV、倍率：10,000。

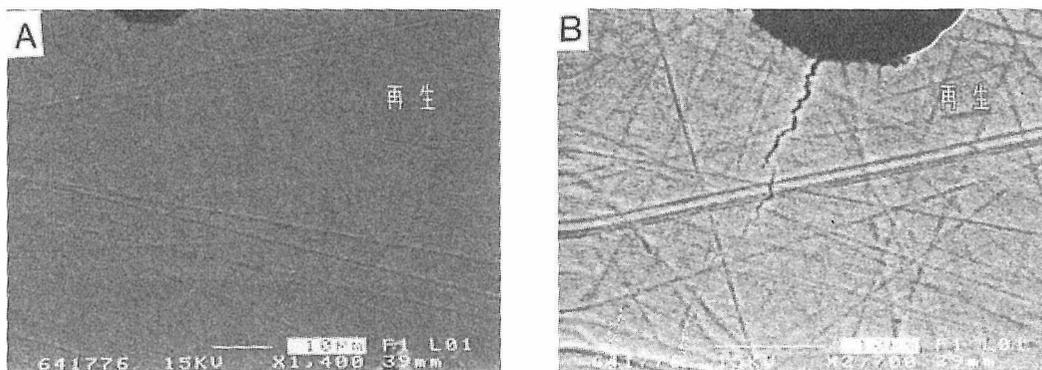


図12 Y_2O_3 添加 ZrO_2 , 電圧: 15kV, 温度: 600°C, 一方向加圧による破壊過程, A: クラック導入の初期, 倍率: 1400倍, B: 実質これ以上クラックの進展は認められなかった, 倍率: 2,700倍

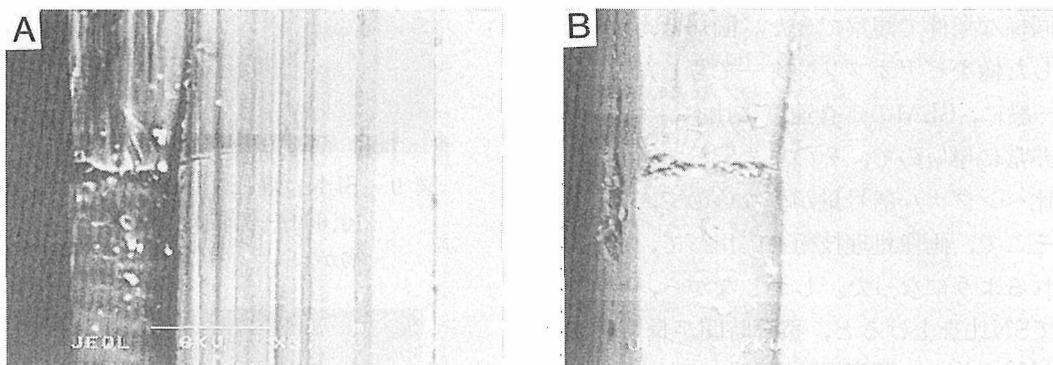


図13 繰り返し荷重によるクラックの導入, A: クラックは荷重方向と垂直ばかりでなく水平方向にも入る。電圧: 8 kV, 倍率: 3,000, B: クラックは上下方向では途中で止まっている。電圧: 7 kV, 倍率: 3,000

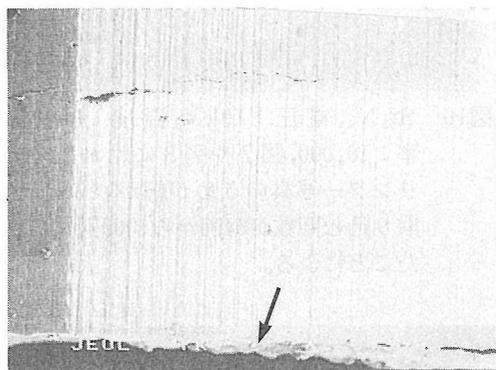


図14 繰り返し荷重は複雑なクラックを生じる。矢印は、試料片が破断に至ったクラック

次に、500°Cでの繰り返し荷重による疲労試験の結果を示す。図13は、引っ張り荷重が作用する面に垂直に入ったクラックと、それに垂直（上記の面に平行）に入ったクラックを示す。図13Bから、前者のクラックは途中で止まっていることが分かる。図14は繰り返し荷重で複雑に入ったクラックを示す。かなり大きなクラック群へと進んでいるが、実際の試験片の破断は同図の字を記録した所（矢印）で起こっている。

一方向荷重の場合と同様、破断に至るクラックは最初に出現したクラックとは限らなかった。また、破断に至るクラックの進展速度はビデオで追跡できないぐらい非常に早かった。

4.3.4 おわりに

破壊過程をその場観察する高温SEMを開発した。通常、SEMにとって高い温度は苦手とされていたが、実際に試してみると不都合ばかりでなく、チャージアップが消えるという利点もあることが分かった。

破壊過程の観察では、まず数本のマイクロクラックが発生することが分かった。クラックは粒界に沿って進行した。しかしながら、それもある程度伝播すると、それ以上は進まなくなり、最終的な破断は、新たに発生したクラックにより起こった。圧力はそれほど大きくないが、破断は一瞬に進行した。

参考文献

- 1) R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R.T. Pascoe,

- Nature (London), 258 [557] 703-4 (1975)
- 2) N. Claussen and M.M. Ruhle, pp. 137-63 in Advances in Ceramics Vol. 3, "Science and Technology of Zirconia", Edited by A.H. Heuer, and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society (1981)
- 3) F.F. Lange, J. Mater. Sci., 17 [1] 235-39 (1982)
- 4) A.V. Virkar and R.L.K. Matsumoto, J. Am. Cera. Soc., 69 [10] C224-26 (1986)
- 5) 北川正樹, 大島裕二, 材料, 39 [440] 569-74 (1990)
- 6) D.E. Newbury and H. Yokowitz, pp. 211-62 in Practical Scanning Electron Microscopy, Edited by J.I. Goldstein and H. Yokowitz, Plenum press (1975).

5. インテリジェント構造材料に関する研究

5.1 はじめに

本グループが発足後3年ばかりして、科学技術庁の航空・電子等技術審議会から「環境条件に知的に応答し、機能を発現する能力を有する新物質・材料の創製に関する総合的な研究開発の推進について」という答申が出された。当所でも、研究課題の募集が行なわれた。既に指摘したように、 ZrO_2 は構造材料ばかりでなく機能性材料として使用されるなど多様な性質を有していることから、インテリジェント化の可能性が大きいと考え、 ZrO_2 の相転移を利用した“インテリジェント構造材料創製”のプロジェクトを提案し、平成3年度から実施している。将来、このプロジェクト研究の結果は詳細に報告することになる。しかしながら、本プロジェクトが複合 ZrO_2 のグループ研究強化という側面もあったと同時に、インテリジェント材料というまったく新しい概念による材料開発研究をなるべく早く知ってもらうことが望ましいと考えたので、この研究の概要を紹介する。

5.2 ZrO_2 インテリジェント構造材料の概念

ZrO_2 は温度が高くなるにつれ、図1に示すように、単斜晶、正方晶、立方晶と転移する。これらの転移で非常に大きい体積変化、図2、が起こり、材料の合成中にクラックが発生するため材料化が困難であった。そこで、Ca, Mg, Y等のZrのイオン半径に近いイオンとなる酸化物でこの相転移を抑制した安定化 ZrO_2 が開発された。材料として安定なものほど利用が容易で材料として優れているという考えかたをしていたので、添加量はかなり多く、高温相を十分に安定化した。

Garvieら¹⁾は、安定化剤の量を制限すると、凍結した高温相が環境からの機械的ショックで低温相に変化し、その際に進行する相転位による体積膨張でクラックの進展を抑制して高靱化できることを見いだした。これは、環境の変化に応答して高機能化する事を意味しているので、インテリジェント化の可能性を示唆している。そこで、第1Gを中心にした、 ZrO_2 の相転移を利用したインテリジェント構造材料創製のプロジェクトを提案した。

このプロジェクトは、具体的には、 Y_2O_3 添加 ZrO_2 の相転移による体積膨張を機能発現の駆動力とした自己診断または自己修復材料の材料合成や、体積膨張で発

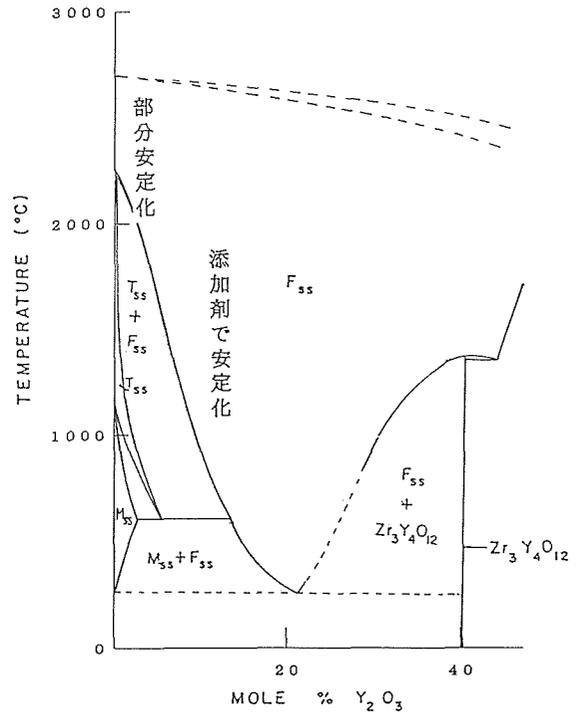


図1 ZrO_2 - Y_2O_3 の相図： ZrO_2 単体では、低温側から単斜晶、正方晶、立方晶の3つの相があることが分かる。通常、 ZrO_2 を材料として利用する場合、 Y_2O_3 等の安定化剤を多量添加する。添加量を制限すると高靱化する

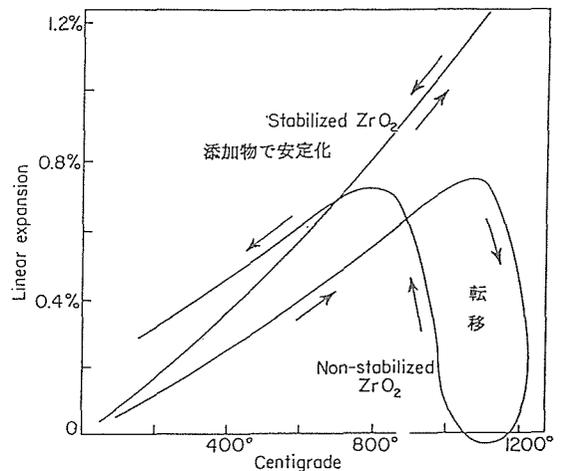


図2 単斜晶—正方晶相転移による寸法変化を示す。

生したマイクロクラックの結果生じる各種物性値の変化（熱伝導率等）を機能発現に利用する技術開発を行なうものである。

現在、このプロジェクトは、第3Gからの提案のあった非酸化物系構造材料のインテリジェント化研究とを

統合した形で進めている。しかしながら、ここでは ZrO₂系の研究を中心に紹介する。

5.3 組成変動を制御した粉末調整

ZrとYの化学的性質はかなり異なり、図3から分かるように、Zr⁴⁺はPHが2から3で沈澱となって析出し、Y³⁺では7から8と高いPHで落ちる。このため、湿式法で沈殿物の調製を試みても、通常の方法では、まずZrの水酸化物が優先的に沈澱し、PHが高くなってからYの水酸化物が出現する。このため、得られた粉末中の組成変動はかなり大きい。この組成変動は、最終的に得られる焼結体でも残っており、セラミックスの特性に影響している可能性が高い。よく、化学組成や見掛の微細構造は同じであるにもかかわらず、機械的性質等が顕著に異なる理由が分からないということを目にする。その原因として組成変動の影響の可能性が非常に大きい。しかしながら、現在の所、組成変動の立場から構造材料の特性を整理するまで研究が進んでいない。

インテリジェント材料のように、物質の有する可能性を最大限利用して機能を発現させる材料では、組成変動を制御する技術開発は必要不可欠である。実用面ばかりでなく学問的にも、意味あるデータを得るためには、均一の組成を有する試料合成が必要である。

このプロジェクトでは、組成変動を任意に制御するため、ZrまたはYの析出PHを制御する技術開発を進めている。図3は現在の段階で得られた水酸化物のDTA, TGA曲線を示す。一般に、組成変動が広いほど熱分解や結晶化等は広い範囲で進行するはずである。この図から分かるように、本プロジェクト研究で開発した方法により、粉体の組成変動がきわめて小さいことを示唆する種々の現象がシャープに変化するデータ

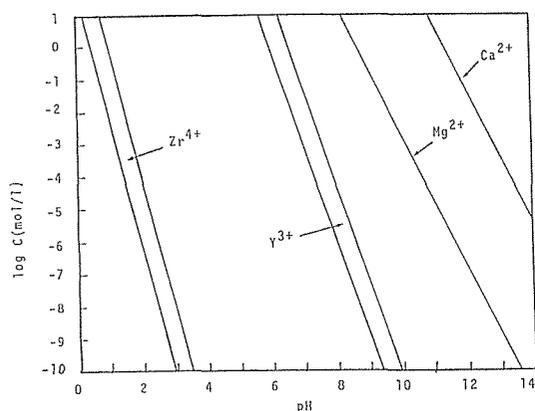


図3 Z⁴⁺イオンやY³⁺イオンが水溶液から水酸化物として沈殿するPH

を得ている。

5.4 インテリジェント機能発現現場のその場観察

インテリジェント機能のように高機能を発揮させるためには、機能を発現させる現象の正確な理解が必要である。この意味で、機能発現現場のその場観察により得られる知見は重要である。すでに、第3章でSEMによるその場観察に関する研究結果を報告した。この研究は今後も続けるが、さらに破壊時における原子オーダーの現象をその場観察するため、STMまたはAFMの購入を計画している。また、第3Gでは、透過型電子顕微鏡を用いた原子オーダーでの破壊現場のその場観察を計画している。この点でも、今後とも同グループと協力しながら研究を進めるつもりである。

5.5 インテリジェント機能発現の駆動力の評価

破壊は機械力学的観点から議論される。一方、相転移は一般的に熱力学的な概念で記述される。ここで研究を進めているZrO₂のインテリジェント構造材料化研究は、機械力学と熱力学を結びつけて進める必要がある。

本プロジェクトでは、相転移現象を解析するため、溶解熱を測定している。図4は得られた結果の一部を

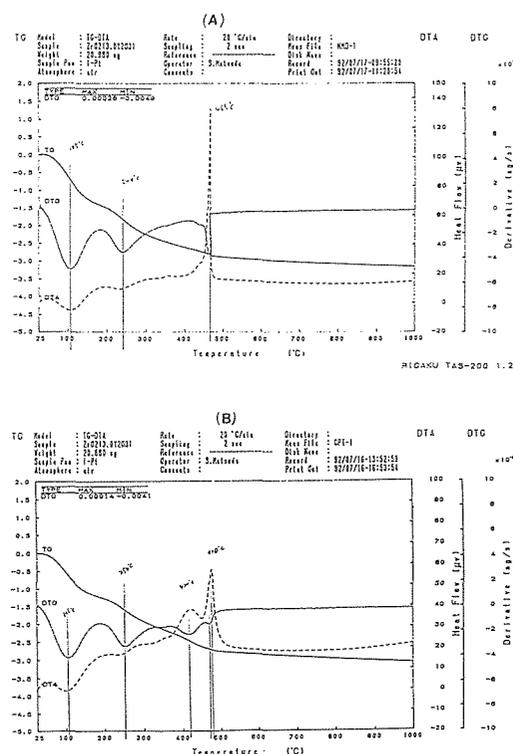


図4 本プロジェクトで開発した方法により得た試料(A)と従来の方法(B)で得た試料のTG, DTG, DTA。(A)の方が変化が急峻である。

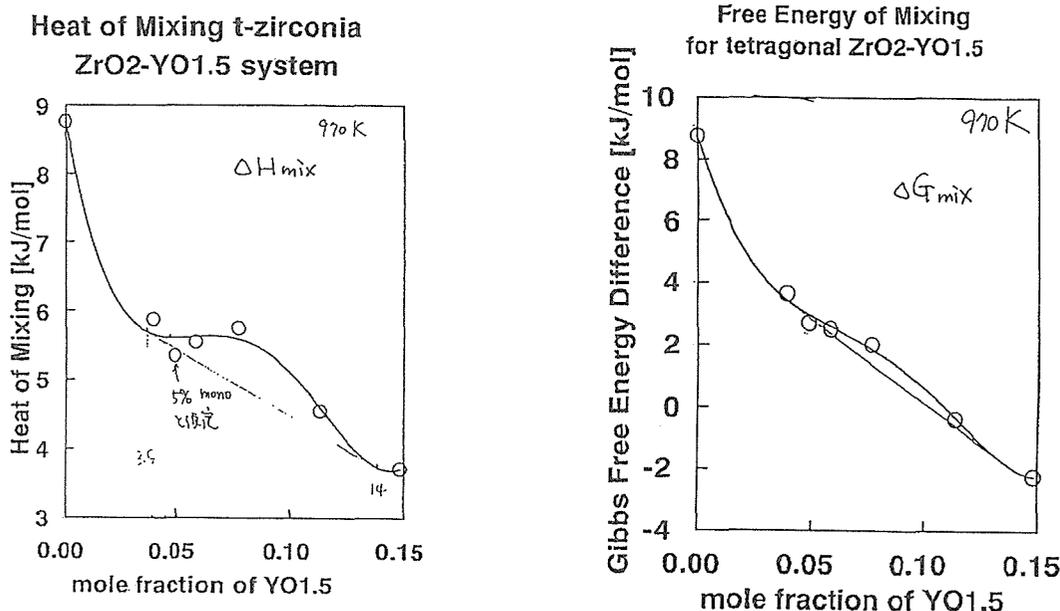


図5 溶解熱から得たZrO₂とY₂O₃の混合熱と混合自由エネルギー

示す。セラミックスの性質を溶解熱の視点から論じた報告は極めて限られているため、適切な溶媒の選択や溶解温度の決定等、未知なことが多い。また、正確な熱量決定には、測定に長時間が必要であるなど、プロジェクト研究には馴染まない課題である。しかしながら、基礎データとして応用範囲が広いので、より信頼性のあるデータを得るための研究を進めている。

5.6 自己診断機能発現化に関する研究

診断機能の発現は、診断した結果をそれを使用して装置等のシステムに知らせる事で成立するので、材料とシステムとの組合せに依存するものである。このため、システムの設計研究も重要となる。ここでは、要素研究として、材料がその使用環境で劣化する程度を熱伝導の変化で評価する研究を進める。

ZrO₂では、劣化が進むと、マイクロクラックの発生や局所的な正方晶から単斜晶への相転移が進行する。それらが起こると熱伝導度は急激に低下することを実証し、自己診断化の可能性を探る。セラミックス材料では、局所的な劣化がある程度蓄積した後に全体な破壊が急激に進行するので、診断機能に関する研究も局所的な領域での物性測定技術開発が必要である。図6は、本プロジェクトで開発を計画している微少領域の熱伝導特性測定装置の概念図を示す。最小測定領域として、直径1mmの領域を目標にしている。

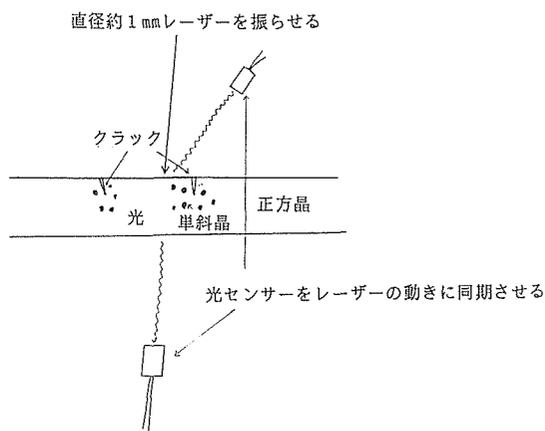


図6 疲労した試料に絞ったレーザー光を照射し、試料の上下に設置した光センサーで使用両面の温度上昇を測定すると疲労状況が面ばかりでなく厚さ方向でも捕捉できる

を発現すると考えられるので、システムの構築が必要である。しかしながら、インテリジェント機能を発現する可能性がある材料を創製することだけでも困難であるので、システムの構築は将来の問題となろう。

ここでは、接合の容易さという視点から研究を進めている。最終的には、環境からのエネルギーのみで劣化部の再接合を目指す、当面は接合のための外力を減少するための材料開発を目指す。

参考文献

1) R.C. Garvie, R.H.J. Hannink and R.T. Pascoe, Nature (London), 258 [557] 703-4 (1975)

5.7 自己修復機能発現化に関する研究

この場合も、材料が使用される環境に依存して機能

6. 関連化合物の物性に関する研究

6.1 セラミックスの不均一性と電気特性の関係

6.1.1 緒言

一般にセラミックスは粒子-粒界の複合組織からなる。そのためセラミックスの各種特性、例えば機械特性、化学特性、光学特性、電気特性等、は粒子を構成する化合物の性質だけでなく、粒界の特性及び粒子-粒界の界面特性により大きな影響を受けることが知られている。

またセラミックスはそれを構成する粒子の大きさの分布、隣合う粒子の結晶方位の組合せ、それに伴う粒界組織・構造の変化、気孔・不純物相等の析出の分布や広がりなどを持つことから、これらの不均一性に由来する効果により各種特性が影響を受けることは容易に予測されるが、これらを考慮した特性の解析法は現在までのところ全く確立されていない。

一方、誘電分子溶液における配向性分極による誘電緩和現象は、溶液の複素誘電率に緩和時間の分布関数を導入することにより解析されている。

本研究では誘電緩和現象の解析に用いられた分布関数の手法と浸透理論の概念を応用することにより、PTCセラミックスにおける不均一性が特性に及ぼす効果とその不均一性の定量的評価を行うことを試みた。

浸透理論とは、幾何学的かつ確率論的事象における臨界現象を取り扱うものと考えてよい¹⁾。

PTCセラミックスとは、図1に示すような特異な抵

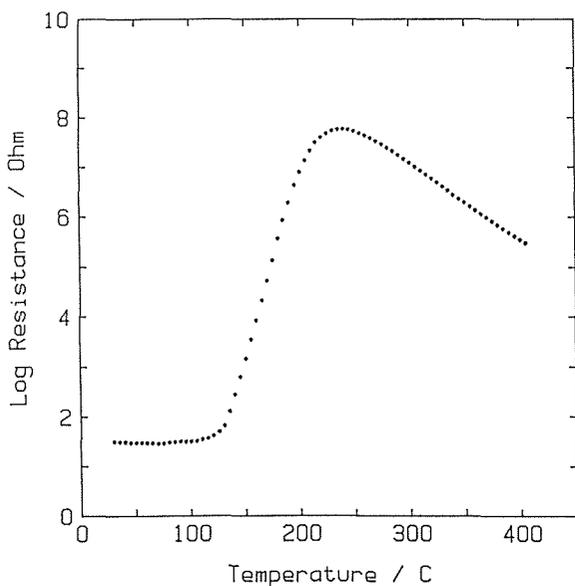


図1 典型的なPTC特性

抗-温度特性 (PTC特性, Positive Temperature Coefficient) を示す n 型に半導体化されたチタン酸バリウムセラミックスのことである。このPTC特性が粒界に起因する効果²⁾であり、PTC効果のメカニズムは本質的にはHeywangのモデル³⁾で説明できることは広く認められている。

6.1.2 実験

PTC試料は、BaCO₃、TiO₂、Y₂O₃、MnCO₃、SiO₂を出発原料として、最終組成がBaTiO₃+1.0mol% TiO₂+0.3mol% Y₂O₃+0.08mol% MnO+2.0mol% SiO₂となるよう秤量し、ボールミルによる20時間の混合、1,150°C 2時間の仮焼、ボールミル粉碎、静水圧100MPaでの成形後、1,350°C 2時間の本焼成により作成した。

電気測定用電極として蒸着法によりNiCr膜を試料の両面に形成した。

抵抗-温度特性は、オーミック領域である印加電圧5V以下の直流2端子法により、空气中、1°C/min以下の昇・降温速度で、室温から450°Cの温度範囲で測定した。昇温時、降温時の特性は実験誤差内で一致した。

インピーダンス測定は、空气中、電圧200mV、周波数10mHz~1MHzの範囲で測定した。インピーダンス測定値の外挿により求まる直流抵抗(周波数=0)の値は直流測定値と実験誤差内で一致した。

チタン酸バリウム結晶粒の抵抗(バルク抵抗)は、室温でのCole-Coleプロット(周波数1GHz以下)より求めた。

6.1.3 結果と考察

Heywangのモデルに従い、PTC試料の粒界には図2に示すような電子構造が存在するとすると、PTC試料中の粒子による電気抵抗は10ohm以下である⁴⁾ので、PTC試料の電気伝導度 σ は粒界の伝導度 σ_{gb} だけで近似できる。粒界の伝導度 σ_{gb} は、

$$\sigma_{gb} = \sigma = \sigma^* \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

と表わすことができる³⁾。ここに ϕ は粒界に存在する障壁の高さ、 q は素電荷、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 σ^* は定数である。また粒界障壁高さ ϕ はポアッソン方程式から、

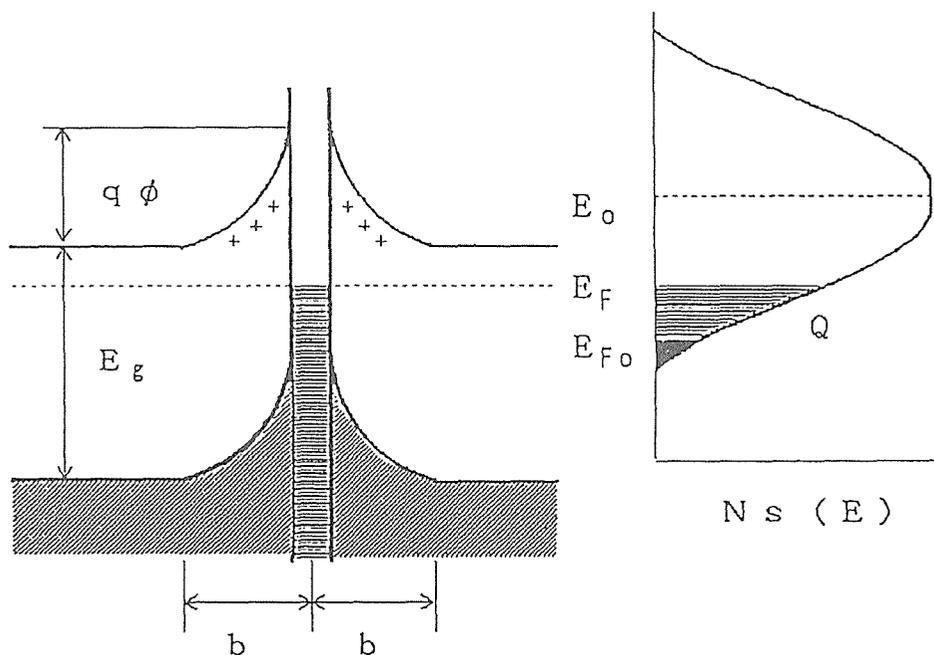


図2 粒界及び粒界近傍の電子構造

$$\phi = \frac{Q^2}{8q\epsilon\epsilon_0 N_d} \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (3)$$

となる。ここにQは粒界に流れ込んだ電荷、 N_d はドナー密度、 ϵ_0 は真空の誘導率、 ϵ はチタン酸バリウムの誘電率で、キュリー温度 T_0 以上で経験的に式(3)のキュリー・ワイス則に従うことが知られている。Cは定数である。粒界に流れ込んだ電荷Qは、その定義から

$$Q = \int_0^{E_g} \frac{N_s(E) dE}{1 + \exp[(E + q\phi - E_F)/kT]} - \int_0^{E_g} \frac{N_s(E) dE}{1 + \exp[(E - E_{F0})/kT]} \quad (4)$$

となる。図2に示すように E_g は価電子帯から伝導帯の底までのエネルギー、 E_F は粒内でのフェルミエネルギー、 E_{F0} は粒界の初期のフェルミエネルギー、 $N_s(E)$ はエネルギーEでの界面準位密度である。界面準位密度をデルタ関数を用いて、

$$N_s(E) = N_0 \cdot \delta(E - E_0) \quad (5)$$

と仮定すると、十分高い温度では障壁高さの温度依存性 $\phi(T)$ は、

$$\phi(T) = E_g - E_0 - kT \ln(N_c/N_d) \quad (6)$$

となり、この直線の傾きから N_d を求めることができる。ただし一般に界面準位密度はデルタ関数ではなくいくらかの分布を持っていると考えられるので、ここで求められるのは N_d の上限値となる。ここで N_c は粒

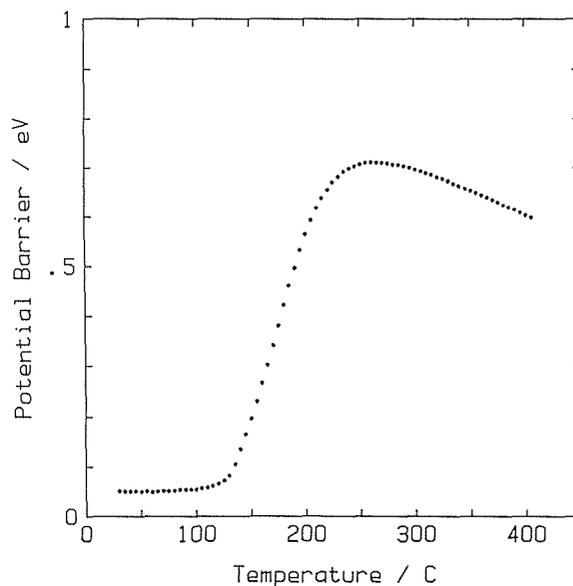


図3 障壁高さの温度依存性

内(バルク)の状態密度である。

図3は図1のデータを式(1)を用いて計算して得られた障壁高さの温度依存性を示している。この図では140°Cから210°Cの温度範囲で非常によく直線性を示している。これは粒界電子構造を決定しているパラメータの分布が非常に小さい、すなわち抵抗-温度特性を決定している粒界がこの温度範囲ではただ一種類であることを示している。ここでのドナー密度は室温でのバルク抵抗⁴⁾を用いて $N_d = 3 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$ と計算された、一方、300°C以上の高温部においても良い直線性を示して

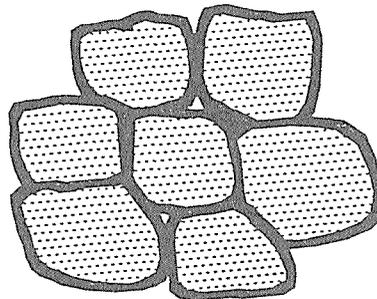
いることがわかる。これは式(6)の近似が正しいことを示している。この温度範囲からは $N_d=2 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ が計算された。

これらの結果から、ただ一種類の粒界だけが存在するという仮定では全温度領域における抵抗-温度特性を説明することができないことが明らかとなった。すなわち粒界特性にはばらつきがあり、それらの影響のもとにセラミックス試料としての見かけのPTC特性が測定されていることになる。

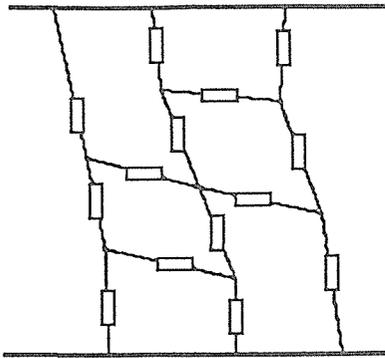
粒界電子構造を左右するパラメータとしては、式(2),

(3), (4)から, Q, ϵ, N_d が考えられ, これらの変動により, 式(1)を介して個々の粒界の抵抗が指数関数的に変動することがわかる。すなわちPTC特性における電気伝導を浸透現象として近似することが可能となる^{5,6)}。

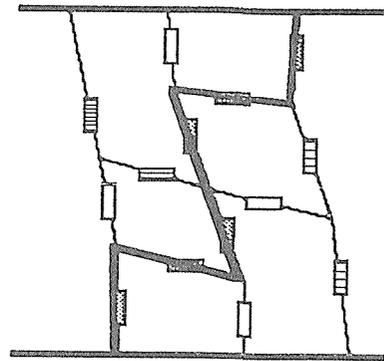
従来導電性セラミックスの内部構造(図4(a))はいくつかの等しいインピーダンス要素からなる電気的な等価回路(図4(b))に変換した後, 図4(c)の1個のインピーダンス要素に近似されていた。すなわちセラミックス内部はすべて均一としていた。しかし前述のようにPTCセラミックスの粒界構造パラメータに不



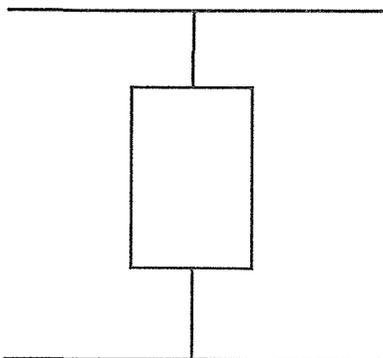
(a) 顕微鏡的內部構造



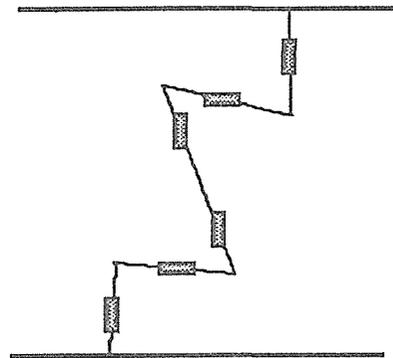
(b) (a) の電気的等価回路



(d) PTCセラミックスにおける不均一性を考慮した(b)における浸透論的電流の流れ



(c) (b) に対する従来の近似(均一近似)



(e) (d) に対する第一近似

図4 セラミックスの内部構造の模式図

均一性が存在することから、PTCセラミックスの内部構造 (図4(a)) の等価回路において個々のインピーダンス要素は指数関数的な分布を持つことになる。浸透理論的観点に立てば、この回路網に電圧を印加した場合、最もインピーダンスの小さい箇所集中する。すなわちある特定の電流パスを流れる電流が見かけの電流量の大部分を占めることになる (図4(d))。よってPTCセラミックスの内部構造の電氣的等価回路として、図4(e)に示すようなインピーダンスの直列シリーズを第一次近似として考えることが可能となる。

すなわちPTC温度領域におけるPTCセラミックスの見かけのインピーダンス $Z_{total}(\omega)$ は、

$$Z_{total}(\omega) = \sum^n (Z_b(\omega) + Z_{gb}(\omega)) \quad (7)$$

$$Z_b(\omega) \ll Z_{gb}(\omega) \text{ より,}$$

$$Z_{total}(\omega) = \sum^n Z_{gb}(\omega) \quad (8)$$

となる。ここに $Z(\omega)$ は個々のインピーダンス要素であり、添え字 b , gb はそれぞれ粒子、粒界を示す。 ω は角周波数である。

また R および C を粒界の抵抗と容量成分とすると、

$$Z_{igb}(\omega) = R_i / (1 + j\omega R_i C_i) \quad (9)$$

となり、さらに抵抗 R の分布について $G(\text{Ln}R)$ なる分布関数を導入すれば、

$$\text{式(8)} = \sum^n \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \quad (10)$$

$$= \int \frac{RG(\text{Ln}R)d(\text{Ln}R)}{1 + j\omega RC} \quad (11)$$

$$\text{ただし, } \int G(\text{Ln}R)d(\text{Ln}R) = n \quad (12)$$

また C_i を定数の C とした。各粒界の容量成分の変動に関する報告は現在までのところほとんどないが、粒界容量は基本的には粒界の電荷空乏層により発生するものであることから、その変化の度合は障壁高さ ϕ と同じオーダーであり、粒界抵抗 R のように指数関数的には変動しない。そのためここでは C の変化を無視できるとした。

一方、誘電緩和現象の解析から、

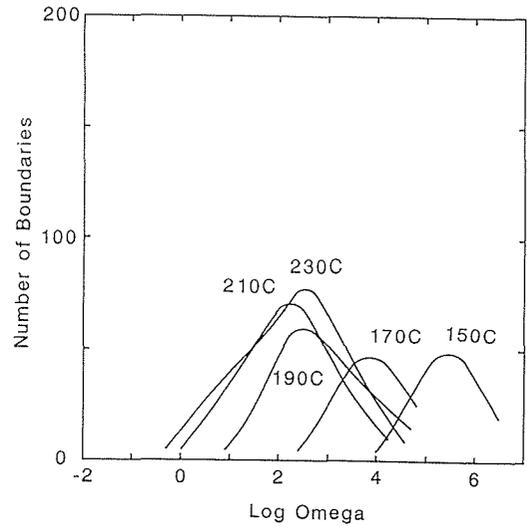
$$\epsilon = \epsilon_0 + (\epsilon_\infty - \epsilon_0) \int_0^\infty \frac{G(\text{Ln}\tau)d\text{Ln}\tau}{1 + j\omega\tau} \quad (13)$$

$$\int_0^\infty G(\text{Ln}\tau)d\text{Ln}\tau = 1 \quad (14)$$

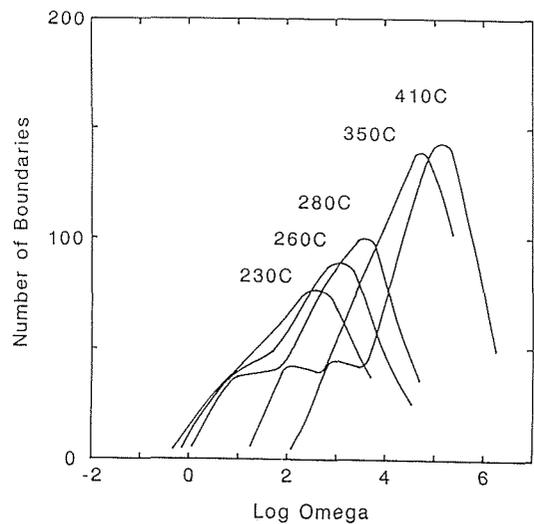
であるとき、

$$\begin{aligned} G(\text{Ln}\tau) &\doteq G_{\text{apx}}(\text{Ln}1/\omega) \\ &= -\frac{1}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \frac{d\text{Re}(\epsilon(\omega))}{d\text{Ln}\omega} \end{aligned} \quad (15)$$

すなわち複素誘電率 $\epsilon(\omega)$ の実数部 $\text{Re}(\epsilon(\omega))$ の測定



(a) 230°C以下



(b) 230°C以上

図5 分布関数の温度変化

値から実験的に分布関数 $G(\text{Ln}\tau)$ を近似的に求めることが可能であることがわかっている⁷⁾。

よって、式(11)及び(12)より

$$\begin{aligned} G(\text{Ln}R) &= G(\text{Ln}1/\omega) \\ &= -\omega C \frac{d\text{Re}(Z(\omega))}{d\text{Ln}\omega} \end{aligned} \quad (16)$$

により実験的に $G(\text{Ln}R)$ を求めることが可能となる。ここに $\text{Re}(Z(\omega))$ は測定されたインピーダンス $Z(\omega)$ の実数部である。

図5に温度の上昇にともなう分布関数の変化について示した。抵抗-温度特性において最大抵抗を示す温度(約230°C)以下では分布関数の分布幅は温度が上昇してもほとんど拡大していない。これはこの温度範囲では電流経路を構成する粒子・粒界が、室温で測定されたドナー密度とほぼ等しい比較的高いドナー密度を持った均質な集合であり、その分布は基本的にはキュリー-温度の違いによるものと考えられるが、一方、

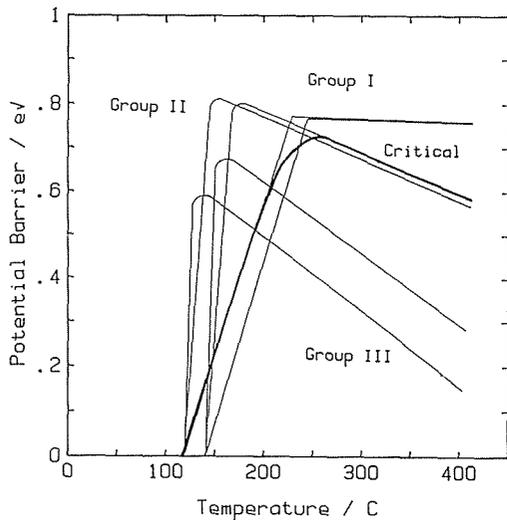


図6 各粒子・粒界グループの抵抗-温度特性と電流経路

230°C以上では全く違った粒子・粒界が電流経路を構成する。それらは低いドナー密度の集合からなり、比較的低い温度で障壁高さが飽和し、そののち温度の上昇にともない比較的速く障壁高さが減少する。図5からこれら粒子・粒界の集合は2つのグループに分離可能であることがわかる。

それぞれのグループの抵抗-温度特性とそれとともに電流経路の変化について図6にまとめた。

6.1.4 結論

セラミックスの不均一性の例としてPTCセラミックスを取り上げ、その評価法として浸透理論を応用した手法を開発した。本評価法によりPTC特性を決定している粒子・粒界の特性分布を定量的に明らかにすることができた。またその過程で、PTCセラミックスの電気的微細構造は単純な分布のみの系ではない、すなわち温度により電気特性を支配する粒子・粒界集合が変化することが明らかとなった。

参考文献

- 1) D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", Taylor & Francis, London (1985).
- 2) 例えば, H. Nemoto and I. Oda, J. Am. Ceram. Soc., **63** 398-401 (1980).
- 3) W. Heywang, Solid State Electron., **3** 51-58 (1961).
- 4) P. Blanchart, J. F. Baumard and P. Abelard, Proc. 1st Europ. Ceram. Soc. Conf. Inc. Sci. Ceram., **15**, Maastricht, Netherlands, 1989.
- 5) M. Pollak, J. Non-Cryst. Solid, **11** 1 (1972).
- 6) J. Bernasconi, Phys. Rev., **B7** 2252 (1973).
- 7) C. J. F. Bottcher and P. Bordewijk, "Theory of elec-

tric polarization", Vol. 2, pp. 57, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1978.

6.2 減圧下での加熱処理によるPTCチタン酸バリウムセラミックスの劣化機構

6.2.1 緒言

n型に半導体化されたチタン酸バリウムセラミックスが特異な抵抗-温度特性(PTC特性, Positive Temperature Coefficient)を示すことは良く知られている。

このPTC特性が粒界に起因する効果であり¹⁾, PTC効果のメカニズムは本質的にはHeywangのモデル²⁾で説明できることは広く認められている。

一方、著者らは既に、PTC特性を定量的に説明するためにはHeywangモデルだけでは不十分であることを示し、粒界特性の分布を考慮した解析法³⁾を提出し、また前節にも紹介した。

PTC材料は温度センサー、発熱体、回路保護素子等として広く実用に供せられており、それに関わって、PTC特性に対する製造プロセスの影響⁴⁻⁶⁾、信頼性及び使用環境の問題⁷⁻⁹⁾等について既に報告されている。

ここでは、新しい解析法に基づき、減圧下での熱処理によるPTC特性の劣化機構について報告する

6.2.2 実験

PTC試料は、BaCO₃, TiO₂, Y₂O₃, MnCO₃SiO₂を出発原料として、最終組成がBaTiO₃+1.0mol% TiO₂+0.3mol% Y₂O₃+0.08mol% MnO+2.0mol% SiO₂となるよう秤量し、ボールミルによる20時間の混合、1,100°C 5時間の仮焼、ボールミル粉碎、静水圧180MPaでの成形後、1,350°C 1時間の本焼成により作成した。

電気測定用電極は、オーミック銀ペースト(デメロン社製)をスクリーン印刷後、空气中600°C 10分間の焼付けにより形成した。

劣化処理は、10⁻²Pa以下の真空下、580°C、1~3時間加熱することにより行なった。試料は劣化処理後、常に真空下で保持された。以後劣化処理時間1h, 2h, 3hの試料を各々BT-1, BT-2, BT-3と呼び、未処理試料をBT-0と呼ぶことにする。この劣化処理により電極特性は変化しなかった。

抵抗-温度特性は、印加電圧200mVの直流2端子法により、所定雰囲気下で、1°C/min以下の昇・降温速度で、室温から450°Cの温度範囲で測定した。昇温時、降温時の特性は実験誤差内で一致した。

インピーダンス測定は、所定雰囲気下で、電圧200 mV、周波数10mHz~1MHzの範囲で測定した。

チタン酸バリウム結晶粒の抵抗（バルク抵抗）は、室温でのCole-Coleプロットより求めた。

6.2.3 結果と考察

解析法の詳細は他論文³⁾に譲ることとし、ここでは概略を示す。

PTC試料の伝導度は粒界の伝導度で近似できる。粒界の伝導度 σ が、

$$\sigma = \sigma^* \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

で表わされるとすると、 σ^* の温度依存性を無視すれば、

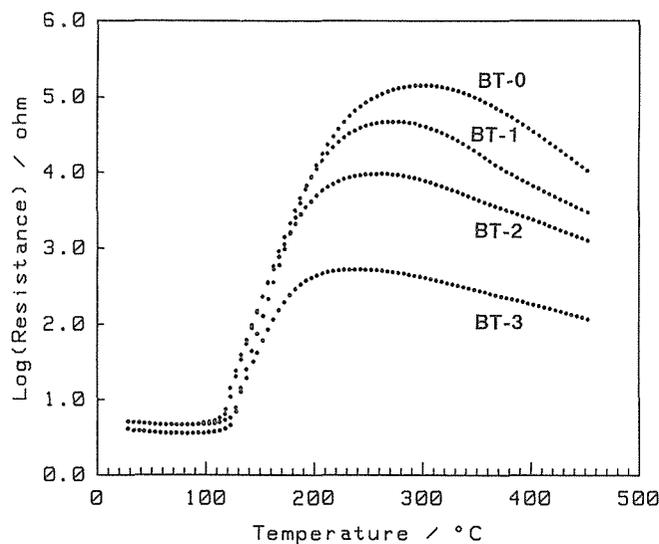


図1 還元試料における直流電流の温度依存性

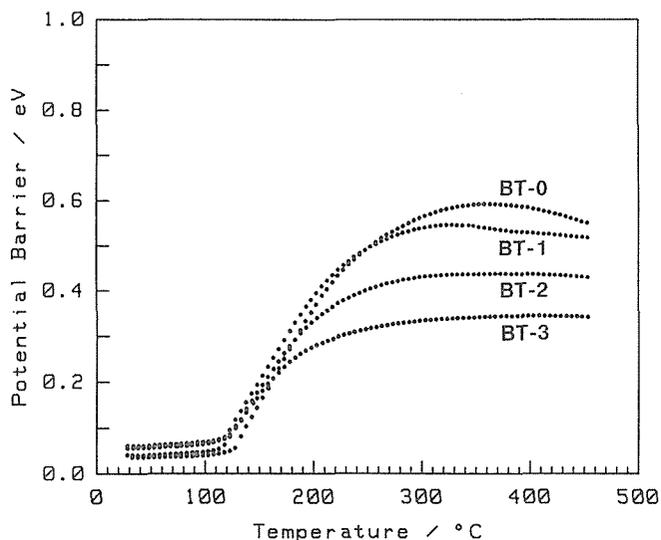


図2 図1のデータから計算された障壁高さの温度依存性

$$\frac{d(\text{Ln}R)}{d\beta} = q\phi + \beta \frac{d(q\phi)}{d\beta} \quad (2)$$

となる。ここに ϕ は粒界に存在する障壁の高さ、 q は素電荷、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 R は抵抗、 $\beta=1/kT$ である。式(2)より初期条件が与えられれば ϕ を求めることができる。ここでは初期条件として室温近傍で $d\phi/dT = 0$ とした。

一方、PTC温度領域における見掛けのインピーダンス $Z_{\text{total}}(\omega)$ は、

$$Z_{\text{total}}(\omega) = \sum^n (Z_b(\omega) + Z_{gb}(\omega)) \quad (3)$$

$$Z_b(\omega) \ll Z_{gb}(\omega) \text{ より、}$$

$$\approx \sum^n Z_{gb}(\omega) \quad (4)$$

また、 $Z_{gb}(\omega) = R/(1+j\omega RC)$ とし、第一近似として C が各粒界で一定とすれば、

$$n = \int G(\text{Ln}R) d(\text{Ln}R) \quad (5)$$

となる。ここに $Z(\omega)$ は個々のインピーダンス要素であり、添え字 b 、 gb はそれぞれ粒子、粒界を示す。 ω は角周波数、 R および C は粒界の抵抗と容量成分である。関数 $G(\text{Ln}R)$ は、一方の電極から他方に流れる電流の経路における、抵抗 R を持つ粒界の個数を表わし、 n はこの電流経路上にある粒界の総個数を表す。ここでは、試料の微構造観察及び試料サイズから $n=300$ とした。

図1に劣化処理によるPTC特性の変化を示す。図2は式(2)を用いて図1より計算された結果である。劣化処理に伴い抵抗は低下している。障壁高さの温度依存性は、室温から180°C付近までは劣化処理の影響を受けていない。Curie温度以上で ϕ はCurie-Weiss則に従って直線的に変化²⁾している。さらに高温になると、 ϕ の温度変化は直線からズレ始めるが、劣化処理の大きさに従い、その開始温度はより低い温度へと移行していることがわかる。しかし既に報告したように³⁾、直流特性から求めた ϕ は見掛けのものであり、個々の粒界特性を直接的には表わさない。

図3にインピーダンス測定から求められた粒界抵抗の分布の温度変化の1例を示す。温度により分布のピーク位置が変化している。それぞれのピークが、粒界グループを特徴付けているとすると³⁾、図2に準じて、粒界グループの障壁高さの温度依存性を計算することができる。図4にその結果を示す。太線はピークトップの位置、細線は最大ピークの半値幅を示す。図中のSPは第二ピークであり、BT-0(図4(a))にのみ観測され、他の試料では観測されなかった。これは他の試料ではBT-0よりピークが鋭い(半値幅が小さい)ことから、劣化処理により、障壁高さが比較的小さい粒

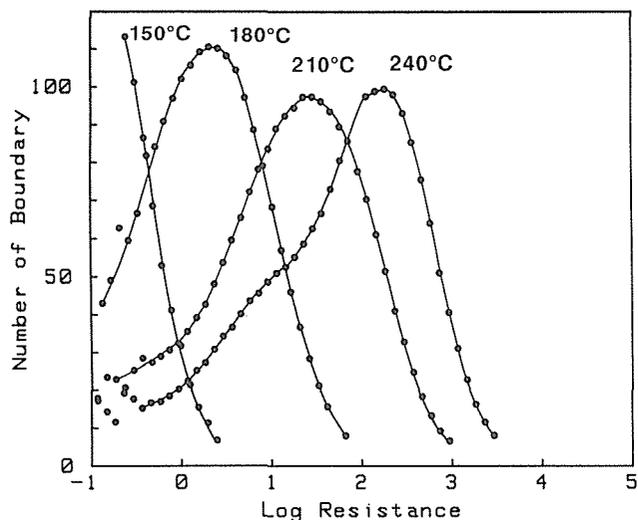


図 3(a) BT-0 試料における粒界抵抗の分布

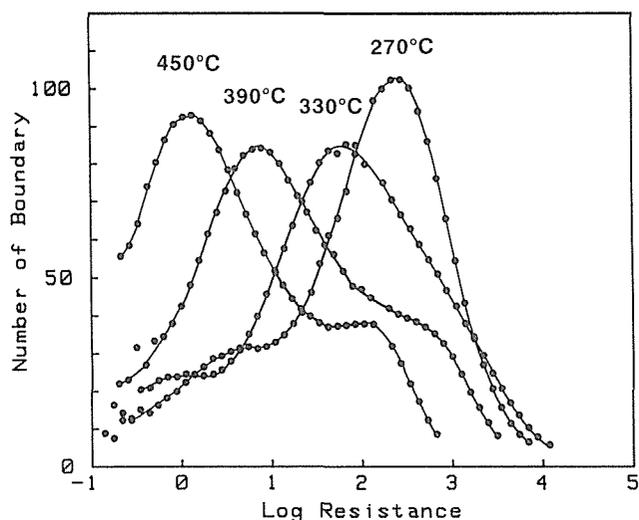


図 3(b) BT-0 試料における粒界抵抗の分布

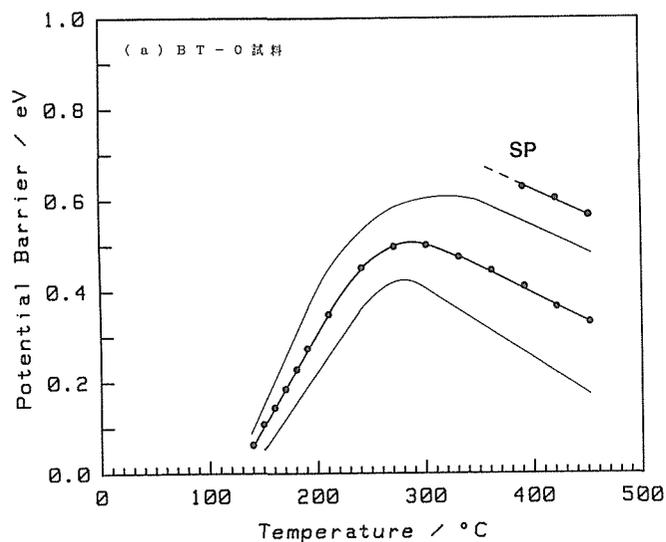


図 4(a) 粒界抵抗分布のピーク値から計算した障壁高さの温度依存性
太線はピーク位置，細線はピークの半値幅を示す。

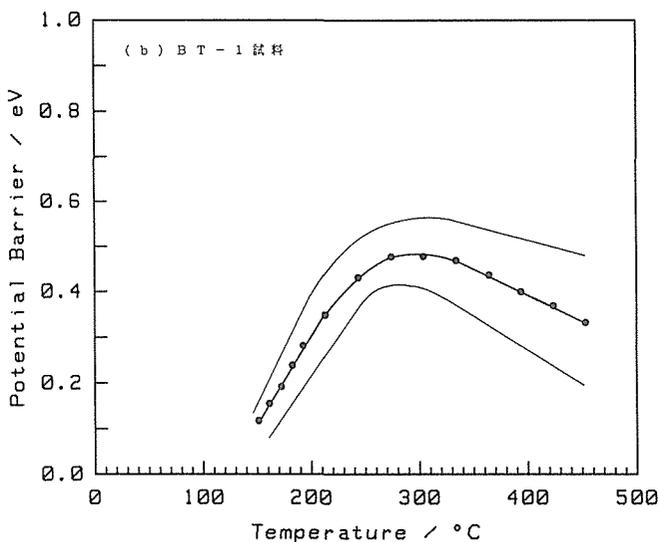


図 4(b) 粒界抵抗分布のピーク値から計算した障壁高さの温度依存性
太線はピーク位置，細線はピークの半値幅を示す。

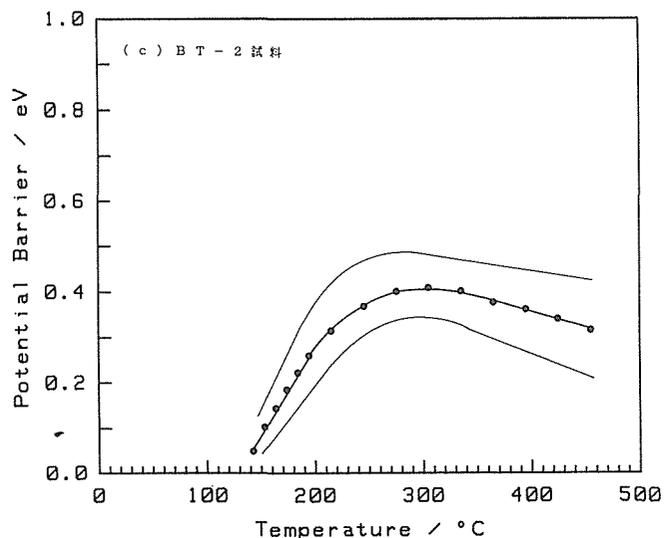


図 4(c) 粒界抵抗分布のピーク値から計算した障壁高さの温度依存性
太線はピーク位置，細線はピークの半値幅を示す。

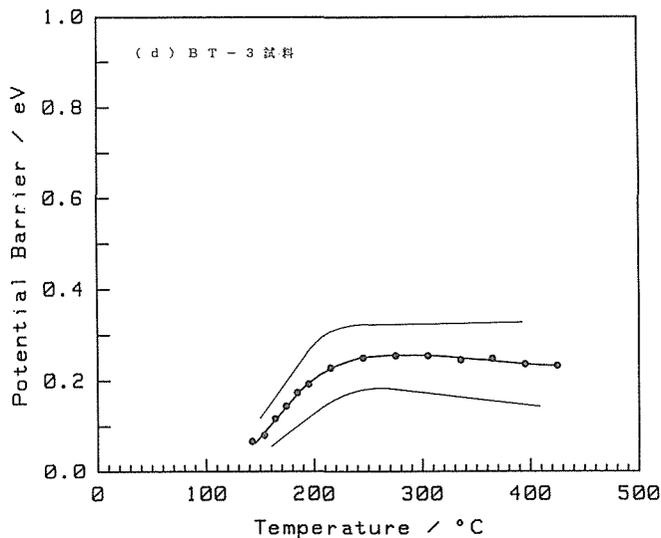


図 4(d) 粒界抵抗分布のピーク値から計算した障壁高さの温度依存性
太線はピーク位置，細線はピークの半値幅を示す。

界の量が増加したために、SPを構成していた粒界が浸透確率の外に出て、電流に寄与しなくなったためと説明できる³⁾。

室温でのインピーダンスから求めたバルク抵抗は、真空中での加熱処理によらず一定で、 $2.3\Omega\text{cm}$ であった。室温でのバルクの伝導度 σ_b はドナー密度 N_d に比例し、

$$\sigma_b = q\mu N_d \quad (6)$$

で与えられる。ここで電子の移動度 $\mu = 0.5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}^{10,11)}$ とすると、 $N_d = 5.4 \times 10^{24}\text{m}^{-3}$ となる。

一方、Curie温度以上では、粒界に存在する界面準位 $N_s(E)$ を、

$$N_s(E) = N_0 \cdot \delta(E_0 - E) \quad (7)$$

と仮定すると、界面準位のFermiレベルを無視すれば、界面電荷 Q はその定義から、

$$Q = \frac{qN_0}{1 + \exp[(E_0 + q\phi - E_f)/kT]} \quad (8)$$

となる³⁾。ここに N_0 はエネルギー E_0 における界面準位密度、 $\delta(E)$ はDiracの δ 関数、 E_f はバルクのFermiレベルである。また、 ϕ はPoisson方程式から、

$$\phi = \frac{Q^2}{2q\epsilon_0\epsilon N_d} \quad (9)$$

により、 Q と関係付けられている。ここに ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は比誘電率でCurie-Weiss則に従って変化する。

さらに、十分な高温、すなわち ϕ の増加により E_0 が E_f と出会う温度以上での障壁高さ ϕ は、式(7)が仮定できれば、

$$q\phi = E_g - E_0 - kT \ln(N_c/N_d) \quad (10)$$

え与えられる³⁾。 E_g はバンドギャップ、 N_c は伝導帯の状態密度で、本実験の温度範囲では $N_c = 3 \times 10^{27}\text{m}^{-3}$ である¹²⁾。式(10)より、界面準位の伝導帯からの深さ $(E_g - E_0)$ 及び N_d を求めることができる。現実には $N_s(E)$ が δ 関数で表わされることはありえないことから、求まる N_d は N_d の上限値となる。

式(10)を用いて図4(a)から求められたBT-0のドナー密度は $N_d = 2 \times 10^{21}\text{m}^{-3}$ であった。この値はバルク抵抗から求めた N_d とかなり異なるが、この違いは浸透理論¹⁵⁾の観点から合理的に説明できる³⁾。

未処理の試料BT-0において、十分高温の領域(350°C 以上)での ϕ の温度依存性が直線でよく近似できること、及びこの直線の外挿により求まる界面準位の伝導帯からの深さが約 1.2eV でありIhringの結果^{13,14)}とよく一致することから、この試料においては界面準位を式(7)で近似することは適当であると考えられる。

表1 120°Cから180°Cの温度範囲における ϕ の温度依存性

ここで $\phi = A + BT$. T: 温度 [°C]

$$B = \frac{Q^2}{2q\epsilon_0CN_d} \text{ [eV/K]}$$

C: キュリー・ワイス定数

試料名	A	B
BT-0	-0.49	4.0×10^{-4}
BT-1	-0.49	4.0×10^{-4}
BT-2	-0.51	4.0×10^{-4}
BT-3	-0.49	3.9×10^{-4}

PTC特性に関して、式(9)より、劣化処理に伴い変化する要因としては、

1. 誘電率
2. ドナー密度
3. 界面準位の量
4. 界面準位の深さ
5. 界面準位の分布の形

が考えられる。

図2及び図4から、Curie温度(120°C)近傍から 180°C の温度領域において、 ϕ が温度に比例して増加し、しかもその傾きが劣化処理によらずほぼ一定であることがわかる。表1に、図4のピーク位置から求めた ϕ の温度依存性を示す。式(9)において、温度の一次式で表わされるのは $1/\epsilon$ (Curie-Weiss則)のみであり、他の係数 Q 、 N_d は単純な一次式で近似できない。また、 Q と N_d 間には簡単な相関関係はない。これより、 ϕ が温度に比例するためには、この温度領域で式(9)における Q 、及び N_d が定数でなければならない。また誘電率 ϵ は物質定数であり高次構造の影響をあまり受けないこと、及び劣化処理によるバルク抵抗の変化がないことよりバルクの構造の変化は無視できると考えられることから、劣化処理による誘電率の変化はないと考えられる。以上のことより、この温度範囲で Q 、 N_d は劣化処理の影響を受けず、一定値であると結論される。

Curie温度近傍では、界面準位は完全に飽和していることから、ここにおける Q は界面準位の総量を表わしている。

以上の議論から、先に示した1~5の要因のうち1, 2, 3は劣化により変化しないと考えられ除外できる。他の二つの要因、界面準位の深さ、分布の形の変化による ϕ の温度依存性について式(7)~(10)および Q の定義式に基づき検討した。

図5に、界面準位の分布は δ 関数のままで E_0 のみが劣化に伴い大きくなる場合(図5(a))、 E_0 は変化せず

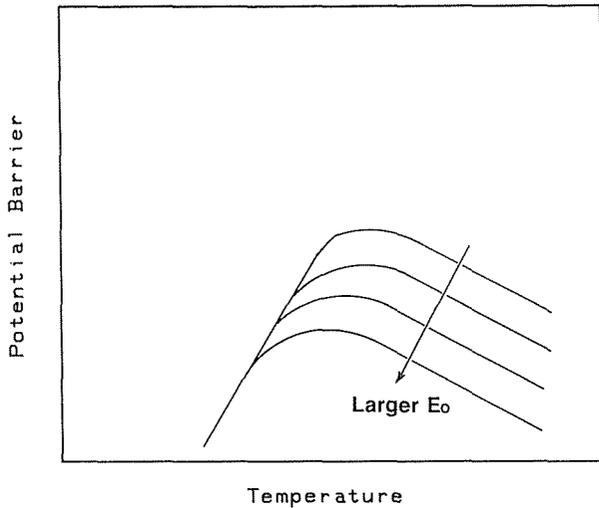


図 5 (a) 障壁高さの温度依存性に対する E_0 の効果

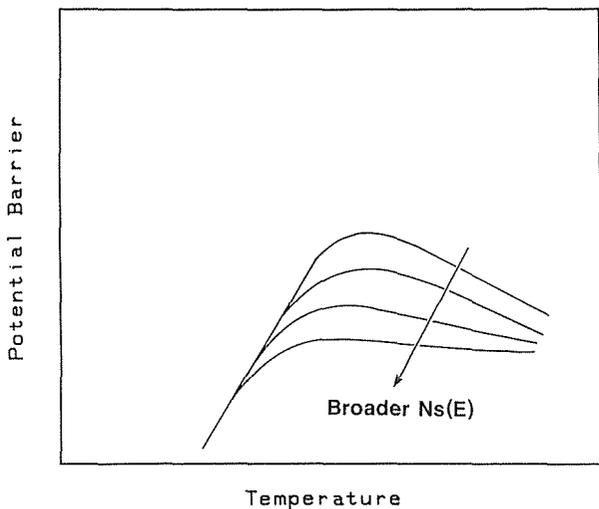


図 5 (b) 障壁高さの温度依存性に対する $N_s(E)$ 分布の広がり効果

分布のみが広がる場合(図 5 (b))の、 ϕ の温度依存性について概算した結果を示す。

図 5 と図 4 を比べることにより、試料 BT-2, 3 では明らかに劣化により界面準位の分布が広がったといえる。一方試料 BT-1 の高温領域における直線部の傾きは BT-0 の傾きとほぼ等しく、高さのみが減少していた。このことから劣化の初期には E_0 の増加が起きた可能性も存在する。劣化機構のより詳細の解析のためには、今後界面準位の分布の形について評価する必要が

あると思われる。

6.2.4 結 論

PTCチタン酸バリウムセラミックスにおける、真空加熱処理による PTC 特性の劣化機構について、直流及び交流電気特性の変化から検討した。その結果以下のことが明らかになった。

1. チタン酸バリウムのバルク抵抗は劣化処理により変化しない。
2. 粒界の障壁高さは Curie 温度 (120°C) から 180°C の範囲では、劣化処理の影響をほとんど受けないが、それより高い温度領域では劣化処理の大きさに応じて高さが減少する。
3. 劣化処理は、主に粒界に存在する界面準位の分布の形に影響し、その分布の幅を広げると考えられた。

参 考 文 献

- 1) 例えば, H. Nemoto and I. Oda, J. Am. Ceram. Soc., **63** 398-401 (1980).
- 2) W. Heywang, Solid State Electron., **3** 51-58 (1961).
- 3) S. Hishita, J.F. Baumard and P. Abelard, Coll. Phys., **51** C1-979-84 (1990).
- 4) S.A. Long and R. N. Blumenthal, J. Am. Ceram. Soc., **54** 577-83 (1971).
- 5) M. Kahn, Am. Ceram. Soc. Bull., **50** 676-80 (1971).
- 6) H. Ueoka and M. Yodogawa, IEEE Trans. MET-377 (1974).
- 7) W.A. Schulze, L.E. Cross and W.R. Buessem, J. Am. Ceram. Soc., **63** 83-87 (1980).
- 8) H. Igarashi, S. Hayakawa and K. Okazaki, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., **20** 135-38 (1981).
- 9) A.B. Alles, V.R.W. Amarakoon and V.L. Burdick, J. Am. Ceram. Soc., **72** 148-51 (1989).
- 10) P. Gerthsen, R. Groth and K.H. Hardtl, Phys. Status Solidi, **11** 303-11 (1965).
- 11) H. Ihring, J. Phys. C, **9** 3469-74 (1976).
- 12) A. Steuter, Philips Res. Rep. Suppl., 1974, No.3.
- 13) H. Ihring and W. Puschert, J. Appl. Phys., **48** 3081-88 (1977).
- 14) H. Ihring, J. Am. Ceram. Soc., **64** 617-20 (1981).
- 15) D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", Taylor & Francis, London (1985).

7. 残された課題と将来の展望

これまで、MgOを中心に湿式法による易焼結性粉末の合成法の技術開発を進め、粉体の性状を制御する技術はほぼ完成の域に達した。この知見は、現在インテリジェント構造材料開発のためのZrO₂の組成変動を制御した易焼結性粉末の調製に応用している。今後は、溶液中の各種イオンの存在状態、例えば、イオンに配位している化学種の種類や配位構造、集団の大きさ等を制御する技術開発へと進むべきであろう。これにより、さらに焼結性に優れた粉体調製が可能になると期待できる。

固体の多くの物性は原子的欠陥に依存する。このため今後とも欠陥に関する研究は続けられるであろう。しかしながら、複合酸化物の欠陥生成は非常に複雑であり、一般に、単一の反応式で記述すること無理である。この意味で、測定データの意味付けが可能な正確なデータを得るためSIMS等の新しい測定技術の開発と、複雑な生成機構を記述できる理論の構築が望まれる。

焼結の理論的解析は、2つの等大球モデルを基にしたものから圧密構造が問題となる多粒子系のモデル構築へと進んでいる。本研究では、3次元圧密構造の解析は非常に困難であることから円柱を利用した2次元の圧密構造の解析を試みた。円柱の場合、圧密現象の基本的な解析手法は確立しつつある。今後は、より実用粉体の圧密現象にちかづけるため、多角形や多面体の圧密、さらに凝集粒子の圧密現象の解析へと進めなくてはならない。これらの研究により、解析した圧密構造を基にした焼結による微構造変化の解析が可能になり、さらにセラミックス製造の自動化へと進むであろう。

セラミックスの材料開発は、緻密焼結体の製造が不可欠であり、今後も易焼結性粉末の合成と緻密なセラミックスを得るための焼結法の開発研究は続くであろう。特に後者では、作業性、汎用性、応用性、コスト

等の点からHIPの将来性が最も大きい。しかしながら、HIPは、これまで圧力媒体としてアルゴン等の不活性ガスを利用してきたので、酸化物ではHIPにより還元されるという致命的な欠点があった。酸化物セラミックスの合成に対して、HIPの潜在的な能力を十分に引き出すには、酸化物の還元や酸化を制御できるHIP雰囲気酸素分圧を制御する技術開発が重要になろう。

種々の現象のその場観察は、粒子オーダーから原子オーダーでの変化へと進むであろう。この意味で、STMやAFMを基にしたその場観察装置の試作が試みられるようになる。この研究は、さらにアトムマニピュレーションによる新材料創製へと進むことが予測され、当研究所でも、この分野の開拓の補充が求められるようになる。

衛星放送、自動車電話など、誘電体の使用周波域は高周波側に広がっている。今後もこの傾向は続くと考えられる。このため、高Q値と高誘電率を達成するための均一組成の緻密な材料開発が重要となる。

電子セラミックスに関する研究は急速に進歩しており、今後さらに高機能発現や信頼性の向上を目指すためには、粒子オーダーのマイクロ組織が不均一であるという事実を考慮した理論の構築や、陰イオン欠陥を含めた原子的欠陥と電子特性の相関性に関する研究が重要になろう。それらの研究では、不均一性の数学的記述や欠陥量評価等、種々の要因の定量化が強く求められるようになる。

インテリジェント材料は、まったく新しい概念を有する材料であるので、しばらくの間は材料創製に苦労することになる。しかしながら、研究の一般的な流れと、その創製研究とは同じ方向にあるので、必ずや期待している材料は出現するであろう。公的研究機関としての当所の研究は、材料創製ばかりでなく、機能発現の基になる新現象の発見や正確な物性値の蓄積にも力を入れるべきであろう。

8. 研究成果

8.1 誌上発表

- 渡辺 明男, “極限環境を利用したセラミックス製造プロセス” セラミックス **40**, 23 (1988)
- 白嵯 信一, “無機材質研究所・第1研究グループ” エレクトロニクセラミックス 5月号 54 (1987)
- 松田 伸一, 小浜, 池末 明生, 小林美智子, 白嵯 信一, “塩基性炭マグの微量不純物に及ぼす合成条件の影響” 石膏と石灰, No.209 199 (1987)
- 白嵯 信一, “新しい焼結体の制御技術” 工業材料 **35**, 5 (1987)
- 白嵯 信一, “点欠陥制御” セラミックス材料プロセス (オーム社) 289 (1987)
- 松田 伸一, “透光性MgOの合成” 電気・情報関連学会連合大会論文集, 2-126 (1987)
- 羽田 肇, 松田 伸一, 白嵯 信一, “拡散炉と質量分析計との直接結合による固体中の酸素の自己拡散係数の測定, 日本セラミックス協会学術論文誌 **96**, 330 (1988)
- 羽田 肇, “透光性ガーネットの合成” 電気・情報関連学会連合大会論文集2-122 (1987)
- 池上 隆康, “金属酸化物微粒子の焼結” 表面 **25**, 253 (1987)
- 池上 隆康, 小谷 和夫, 江口 巧一, “Some roles of MgO and TiO₂ in densification of a sinterable alumina”, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 885 (1987)
- 牧島 亮男, 三友 護, 門間 英毅, 池上 隆康, 水谷 推恭, 安井 至, 二上 俊郎, “セラミックスの材料設計” 人口知能学会論文集 (1987)
- 羽田 肇, 山村 博, 渡辺 明男, 白嵯 信一, “Relationships between oxygen self-diffusion and Debye-temperature in polycrystalline Mg-Al-Ferrite series, J. Solid State Chem, **68**, 2-73 (1987)
- 白嵯 信一, “Electrical property and defect structure of lanthanum-doped polycrystalline barium titanate” J. Mat. Sci. **22**, 4439 (1987)
- 白嵯 信一, “オプトエレクトロニクセラミックス” 新素材レビュー 72 (1987)
- 白嵯 信一, “非平衡構造制御” セラミックス材料プロセス (オーム社) 300 (1987)
- 白嵯 信一, “粒界制御” セラミックス材料プロセス (オーム社) 309 (1987)
- 藤本 正之, 山岡 信立, 白嵯 信一, “The electrical properties of a SrTiO₃ bicrystal joined by thin film of a molten Bi₂O₃” J. J. Appl. Phys. **26**, 1594 (1987)
- 藤本 正之, 西 湯二, 伊藤 厚雄, 飯田 英雄, 白嵯 信一, “Microstructures of SnO₂ conductive film prepared by pyrohydrolytic decomposition onto a glass substrate” J. J. Appl. Phys. **27**, 534 (1988)
- 羽田 肇, 磯部 光正, 菱田 俊一, 石沢 芳夫, 白嵯 信一, “Single crystal preparation and some characterizations of the superconducting Y-Ba-Cu oxide” Appl. Phys. Lett. **51** 1848 (1987)
- 渡辺 明男, 羽田 肇, 松田 伸一, 山村 博, 守吉 佑介, 白嵯 信一, “Preparation of translucent SBN ceramics by coprecipitation method” Sintering '87, 926 (1988)
- 渡辺 明男, 羽田 肇, 山村 博, 守吉 佑介, 白嵯 信一, “Hip of Zn₂TiO₄ prepared by coprecipitation method” Sintering '87, 785 (1988)
- 池上 隆康, “セラミック粉末の表面挙動と測定方法” 潤滑学会誌, **33**, 874 (1988)
- 池上 隆康, “金属酸化物微粒子の焼結—圧粉体の焼結現象” 超微粒子開発応用ハンドブック, 345 (1989)
- 池上 隆康, “レアメタル研究会の設立” 化学技術法 **MOL26**, 11 (1988)
- 池上 隆康, 松田 伸一, 白嵯 信一, “Packing of planar particles” Sintering '87, 285 (1988)
- 白嵯 信一, “易焼結性微粒子の製法—多段湿式法” 積層セラミックコンデンサ (学献社) 39 (1988)
- 白嵯 信一, “材料研究と人間” 筑波研情報誌, **22**, 10 (1988)
- 白嵯 信一, 松田 伸一, 羽田 肇, 池末 明生, “Variables controlling sinterability of oxide ceramics” Sintering '87, 273 (1988)
- 白嵯 信一, “マイクロハイブリッド材料” 先端材料を知る事典 (アグネ), 292 (1988)
- 白嵯 信一, “Structure-property relationship in perovskite electronic ceramics” Fine Ceramics (Elsevier) 500 (1988)

- 白寄 信一, “ハイブリッド化によるセラミックスの高機能化” ニューセラミックス, **12**, 33 (1988)
- 白寄 信一, “電子セラミックスの新しい技術の開発課題” 資源テクノロジー (資源協会) No.233, 37 (1989)
- 菱田 俊一, 姚 堯, 白寄 信一, “Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing“ J. Am. Ceram. Soc. **72**, 338 (1989)
- A. WATANABE, H. HANEDA, Y. MORIYOSHI, S. SHIRASAKI and H. YAMAMURA, “Preparation of Zn_2TiO_4 by co-precipitation method and hot-isostatic pressing,“ J. Mat. Sci., **24** (1989) 2281
- A. WATANABE, H. HANEDA, Y. MORIYOSHI, S. SHIRASAKI, H. YAMAMURA and M. TANADA, “HIP of perovskite titanates prepared by oxalate method in ethanol,“ Proc. 1st Japan International SAMPE symposium, (1989) 330
- A. YAMADA, A. WATANABE, H. HANEDA, and S. SHIRASAKI “Preparation and dielectric properties at micro-wave frequencies of $SrZrO_3$ by multi-stage-precipitation method, “Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials, (1989) vol 3 pp. 181
- 池上 隆康, “セラミックスの焼結と熱膨張,” 日本熱測定学会編「新熱分析基礎と応用—超電導からバイオまで, その多彩な展開—」, (1989)
- Takayasu Ikegami, “A model for initial sintering of sinterable Al_2O_3 , “日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 7, 767—79 (1989)
- 池上 隆康, “金属酸化物微粒子の焼結—圧粉体の焼結現象” 「超微粒子開発応用ハンドブック」, (1989)
- 池上 隆康, “焼結における粒成長とマイクロ組織の形成,” 「セラミックス工学ハンドブック」日本セラミックス協会編, 技報堂出版, 130—32, 1989
- T. Saburi, H. Hori, M. Asano, H. Haneda, J. Tanaka and S. Shirasaki, “Oxygen Diffusion in $BaTiO_3$ -PTC“, J. Ceram. Soc. Jpn. **98**, 94 (1990).
- S. Hishita, J.F. Baumard and P. Abelard, “DC, and AC Electrical Properties of PTC Barium Titanate Ceramics“, Coll. Phys. **51**, C1-979 (1990).
- 菱田 俊一, 伊藤 憲治, ジャンーフランソワ・ボマール, ピエール・アベラル, “減圧下での加熱処理によるPTCチタン酸バリウムセラミックスの劣化機構”, 日本セラミックス協会学術論文誌 **98**, 885 (1990).
- 伊藤 憲治, 柴垣茂樹, 田中 順三, 羽田 肇, 菱田 俊一, 横山 政人, 坂東 義雄, 白寄 信一, “ $SrTiO_3$ セラミックス粒界の組成分布”, 日本セラミック協会学術論文誌 **98**, 831 (1990).
- M. Sekita, A. Haneda, Y. Yanagitani and S. Shirasaki, “Induced Emission Crosssection of Nd: $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics“, J. Appl Phys. **67**, 531 (1990).
- J. Tanaka, H. Haneda, S. Hishita, F. Okamura, and S. Shirasaki, “Scannic Auger Microscope Investigation of Grain Boundary Segregation in Some Electroceramics“, Colloque de Phys **51**, 1055 (1990).
- S. Shirasaki, J. Tanaka, H. Haneda and S. Hishita, “Formation Mechanism of Potential Barrier of ZnO Varistor“, Proc. OF US-Jpn, Seminar on D.P.C. **56** (1990).
- 白寄 信一 “機能性セラミックスの現状と今後の問題”, 21世紀の電磁波応用技術 (I) **57** (1990).
- 白寄 信一, “粒界研究に思う”, エレクトロニクスセラミックス **22**, 2 (1991).
- H. Haneda, T. Yanagitani, M. Sekita, F. Okamura and S. Shirasaki, “Preparation of garnet powders by the urea method and some properties of polycrystalline garnets“, Mat. Science Monographs, **66D**, 2401 (1991)
- H. Monma, A. Makishima, H. Mitomo, and T. Ikegami, “Expert system of materials design for bioactive water-setting cement“, Phosphorous Res. Bull., **1**, 173 (1991)
- 池上 隆康, “TMAによる初期焼結機構の解析”, 熱測定, **18**, 224 (1991)
- A. Watanabe, S. Kuramoto, H. Haneda, S. Shirasaki and H. Yamamura, “Preparation of the $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ by coprecipitation method“, J. Mat. Science, **27**, 1245 (1992)
- A. Watanabe, H. Haneda, J. Tanaka, T. Ikegami, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and T. Yamamoto, “HIP of ZnO “, Hot Isostatic Pressing (Elsevier Science) p. 105 (1992)
- A. Watanabe, H. Haneda, J. Tanaka, T. Ikegami and S. Shirasaki, “Solid State Bonding of $SrTiO_3$ single crystal using HIP“, 第2回 SAMPE国際会議論文集, p. 224 (1991)

- 田中 順三, 渡辺 明男, “セラミックス系インテリジェント構造材料の創製”工業材料, **39**, 118(1991)
- 羽田 肇, 田中 順三, “SIMSとSAMによる粒界研究”表面, **12**, 353 (1991)
- 白寄 信一, “粒界研究に思う”エレクトロニクスセラミックス2 (1991)
- 白寄 信一, “21世紀の材料”工業材料, **18**, 39(1991) (座談会)
- 藤本 正之, 白寄 信一, “圧電セラミックス—PZTの基礎と応用”化学と教育, **39**, 6281 (1991)
- 白寄 信一, “セラミックスの現状と今後の課題”, 21世紀の電磁気応用技術 (日機運) 57, (1991)
- 白寄 信一, “セラミックス超微粒子”超微粒子 (新技術開発事業団) 21 (1991)
- 白寄 信一, “21世紀への研究開発”セラミックス**26**, 1038 (1991)
- 白寄 信一, “セラミックス研究開発今後の課題”耐火物, **42**, 1 (1990)
- H. Haneda and C. Monty “Oxygen self-diffusion in magnesium/titanium-doped alumina single crystals,” J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1153 (1989)
- 羽田 肇, 抑谷 高公, 渡辺 明男, 白寄 信一, “均一沈殿法によるインテリビウム鉄ガーネット粉体の合成をその焼結”日本セラミックス協会学術論文誌 **98**, 285 (1990)
- M. J. Kim, S. J. Park, H. Haneda, A. Watanabe, J. Tanaka and S. Shirasaki “Hot pressing of perovskite LaNbO_3 ,” 日本セラミックス協会学術論文誌 **97**, 1129 (1989)
- M. J. Kim, S. J. Park, H. Haneda, J. Tanaka, T. Mitsuhashi and S. Shirasaki, “Self-diffusion of oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{3-\delta}$ ” J. Mat. Sci. Lett. **9**, 102 (1990)
- M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani and S. Shirasaki “Induced emission crosssection of $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramis, J. Appl. Phys. **67**, H531 (1990)
- 白寄 信一 “セラミックスの粒界拡散現象”セラミックス **24**, 1145 (1989).
- S. Shirasaki “Overview of characterizatin of fine ceramis” Fine Ceramics edited by S. Saito, Elsevier New York, p. 81.
- S. Shirasaki, K. Kakegawa “Structure/property relationships in perovskite electronic ceramics” Fine Ceramics edited by S. Saito, Elsevier New York, p. 150.
- 白寄 信一 “ファインからスーパーファイン”スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック (白寄, 牧島篤著) サイエンスフォーラム, p. 13, (1990)
- 白寄 信一 “新しい機能材料および新技術の開発課題”資源テクノロジー NO233, 71 (1989).
- 菱田 俊一, 羽田 肇, 田中 順三 “機能性セラミックスの粒界とマイクロ機能”応物**59**, 301 (1990)
- 松田 伸一, “ MgO 透明結晶体”, スーパーファインセラミックス 421 (1990).
- T. Ikegami, “A Model for Two-dimensional Compaction of Cylinder”日本セラミック協会学術論文誌 **98**, 517 (1990).
- 池上 隆康, “オストワルド成長”等, 絵でみる工業材料 38 (1990).
- 池上 隆康, “酸化物微粉末の焼結性制御”, 表面 **28**, 12 (1990).
- 池上隆康, “Kuczynski氏のセラミックス焼結研究に与えた影響”, ニューセラミックス, 1 (1991).
- 三友 讓, 牧島 亮男, 門間 秀毅, 池上 隆康 “Expert System for the Development of Silicon-Nitride Ceramics” Proc. Int'l. Conf. and Exh. on Computer Application to Materials Science and Eng. (CAMSE'90).
- 松田 伸一, “透光性焼結体”工業材料 **38**, 171 (1990).
- 羽田 肇, “酸化物固体中の酸素拡散”セラミックス **25**, 1033 (1990).
- 渡辺 明男, 羽田 肇, 菱田 俊一, 守吉佑介, 白崎 信一, 山村 博, “HIPにおける実効酸素分圧”日本セラミックス協会学術論文集 **98**, 529 (1990).
- A. Watanabe, H. Haneda, S. Hishita, Y. Moriyoshi, S. Shirasaki and H. Yamamura, “Effective Oxygen Partial Pressure during HIP” J. Ceram. Soc. Jpn. **98**, 541 (1990)
- M. J. Kim, S. J. Park, H. Haneda, J. Tanaka, T. Mitsuhashi and S. Shirasaki “Self-diffusion of Oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{3-y}$,” J. Mat. Sci. Lett. **9**, 102 (1990).
- 羽田 肇, 柳谷 高公, 渡辺 明男, 白崎 信一, “均一沈殿法によるインテリビウム鉄ガーネット粉体の合成とその焼結”, 日本セラミックス協会学術論文誌 **98**, 285 (1990).
- 佐分利淑樹, 羽田 肇, 白崎 信一, “PTCRチタン酸バリウム中の酸素拡散”, 日本セラミック協会学術論文誌 **98**, 510 (1990).

8.2 特許出願

8.2.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
62. 4. 3	62-081290	多成分セラミックスの製造法 (新技術開発事業団及び電気化学工業と共同出願)	白嵯 信一・高城 東一 飴谷 公兵・清水 晃一 渡辺清一郎
62. 4. 3	62-081291	多成分セラミックス原料粉末の製造法 (新技術開発事業団及び電気化学工業と共同出願)	白嵯 信一・高城 東一 飴谷 公兵・清水 晃一 渡辺清一郎
62. 4. 3	62-081292	多成分セラミックス原料粉末の製造法 (新技術開発事業団及び電気化学工業と共同出願)	白嵯 信一・高城 東一 飴谷 公兵・清水 晃一 渡辺清一郎
62. 5. 19	62-120060	ペロブスカイトセラミックスの製造方法 (宇部興産と共同出願)	白嵯 信一・大段 恭二 松崎 徳雄・伊藤 幸助
62. 5. 19	62-120061	ニオブを含むペロブスカイトセラミックスの製造方法 (宇部興産と共同出願)	白嵯 信一・大段 恭二 鬼頭 良造・松崎 徳雄 坂東 康夫・藤永 昌孝
62. 5. 19	62-120062	タンタルを含むペロブスカイトセラミックスの製造方法 (宇部興産と共同出願)	白嵯 信一・大段 恭二 鬼頭 良造・伊藤 幸助 藤永 昌孝
62. 5. 19	62-120063	サマリウムを含む誘電体セラミックスの製造方法 (宇部興産と共同出願)	白嵯 信一・大段 恭二 鬼頭 良造・伊藤 幸助 藤永 昌孝
62. 5. 19	62-120064	ネオジウムを含む誘電体セラミックスの製造方法 (宇部興産と共同出願)	白嵯 信一・大段 恭二 鬼頭 良造・伊藤 幸助 藤永 昌孝
62. 5. 19	62-120065	ペロブスカイトセラミックスの製造方法 (宇部興産と共同出願)	白嵯 信一・大段 恭二 松崎 徳雄・伊藤 幸助
62. 5. 21	62-122570	ジルコニアセラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・牧野 太輔
62. 5. 21	62-122571	(Pb, Bi) (Zr, Ti)O ₃ の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・鈴木 一徳
62. 5. 21	62-122572	(Pb, La) (Hf, Ti)O ₃ の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・鈴木 一徳
62. 5. 21	62-122573	(Pb, Sr) (Zr, Ti)O ₃ の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・久永 道夫
62. 5. 21	62-122574	Sr (Ce, Zr)O ₃ 系セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・牧野 太輔
62. 5. 21	62-122575	(Pb, Ba) (Zr, Ti)O ₃ の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・牧野 太輔
62. 5. 22	62-125372	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 22	62-125373	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 22	62-125374	プロトン導電性セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・牧野 太輔
62. 5. 22	62-125375	ジルコニアセラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・牧野 太輔 内藤 正孝
62. 5. 26	62-127202	非酸化物セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・星崎 博紀 鈴木 博文・川原 伸章
62. 5. 26	62-127203	非酸化物セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・星崎 博紀 鈴木 博文・川原 伸章
62. 5. 26	62-127204	窒化アルミニウム焼結体の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・布垣 尚哉 外山 哲男
62. 5. 26	62-127205	光学セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・佐伯 清
62. 5. 26	62-127206	光学セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・佐伯 清
62. 5. 26	62-127207	光学セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・鈴木 一徳
62. 5. 26	62-127208	光学セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・久永 道夫
62. 5. 26	62-127209	光学セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・鈴木 一徳
62. 5. 26	62-127210	光学セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・久永 道夫
62. 5. 26	62-127211	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白嵯 信一・大矢 信之 佐分 淑樹

複合ジルコニウム酸化物に関する研究

62. 5. 26	62-127212	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 26	62-127213	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 26	62-127214	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 26	62-127215	粒界層絶縁型半導体セラミックコンデンサの製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 28	62-132201	半導体コンデンサ材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 28	62-132202	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 28	62-132203	誘電体共振器材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・大矢 信之 佐分 淑樹
62. 5. 28	62-132204	アルミナ系セラミックスの製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・葛岡 馨 山田 学・吉田 一郎
62. 5. 28	62-132205	酸化物磁石材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・葛岡 馨 山田 学・吉田 一郎
62. 5. 28	62-132206	軟磁性酸化物材料の製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・葛岡 馨 山田 学・吉田 一郎
62. 7. 2	62-166181	変成ジルコニア粉末の製造方法 (新技術開発事業団及び日本曹達と共同出願)	白岩 信一・木村 信夫 菅野総一郎・岡村 博道
62. 7. 2	62-166182	変成ジルコニア粉末の製造方法 (新技術開発事業団及び日本曹達と共同出願)	白岩 信一・菅野総一郎 岡村 博道・阿部 真治
62. 10. 1	62-248957	ガーネット構造を持つ化合物の原料粉末の製造方法	羽田 肇・白岩 信一 渡辺 明男・柳谷 高公
62. 10. 26	62-269556	凝3成分系鉛ペロブスカイト固溶体粉末および凝3成分系鉛ペロ ブスカイトセラミックスの製造方法(白水化学工業と共同出願)	白岩 信一・高橋 満直 三宅 文則・山本 泰生
63. 5. 26	63-128620	PLZT製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・佐伯 清 牧野 太輔・内藤 正孝
63. 5. 26	63-128621	PZTの製造方法 (日本電装と共同出願)	白岩 信一・頼永 宗男 富田 正弘・藤井 章 牧野 太輔・内藤 正孝
63. 9. 27	63-242890	イットリウム・アルミニウムガーネットの製造方法 (神島化学工業と共同出願)	羽田 肇・渡辺 明男 白岩 信一・松本 靖弘 松田 伸一・柳谷 高公
63. 9. 29	63-245099	チタン酸ストロンチウムの透光性焼結体の製造法	渡辺 明男・羽田 肇
1. 11. 13	1-294183	鉛系ペロブスカイト型セラミックスの原料粉末の製造方法 (新技術事業団及び堺化学工業と共同出願)	白岩 信一・寺田 康彦 安倍 一允・宇野 肇
1. 11. 13	1-294184	ペルオキシニオブ酸ゾルおよびその製造方法 (新技術事業団及び堺化学工業と共同出願)	白岩 信一・寺田 康彦 安倍 一允・宇野 肇
1. 11. 13	1-294185	金属水酸化物ゾルおよびその製造方法 (新技術事業団及び堺化学工業と共同出願)	白岩 信一・寺田 康彦 安倍 一允・宇野 肇
1. 4. 25	1-106664	透明多結晶イットリウムアルミニウムガーネット及びその製造方 法 (神島化学工業と共同出願)	関田 正實・渡辺 明男 羽田 肇・松田 伸一 白岩 信一・黒木 俊宏 柳谷 高公
2. 4. 9	2-93523	酸化亜鉛の透光性焼結体の製造法	渡辺 明男・池上 隆康 羽田 肇
2. 7. 4	2-176687	画像表示装置	関田 正實・羽田 肇 白崎 信一
2. 11. 29	2-332726	ペロブスカイト型微粉体の合成法	羽田 肇・三橋 武文 寺田 裕美・田中 順三 白崎 信一
3. 9. 20	3-270172	ランタン遷移金属ペロブスカイト型酸化物電極の製造方法	羽田 肇・三橋 武文 白崎 信一・高嶋 雅則
3. 7. 10	3-195720	酸化亜鉛バリスタの製造方法	菱田 俊一・羽田 肇 田中 順三

8.2.2 外 国

国	出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発明者
米 国	1987. 12. 15	133427	PROCESS FOR PRODUCING A HIGH DENSITY CERAMIC OF PEROVSKITE (高密度ペロブスカイトセラミックスの製造法)	白 嵯 信一
米 国	1987. 12. 16	135971	METHOD FOR PRODUCING A PLZT COMPOUND (PLZTの製造方法) (日本電装株式会社と共同出願)	白 嵯 信一 久 永 道夫 鈴 木 一徳 内 藤 正孝
米 国	1987. 12. 17	134056	METHOD FOR PRODUCING TWO-COMPONENT OR THREE-COMPONENT LEAD ZIRCONATE-TITANATE (2成分若しくは3成分系のジルコン酸チタン酸鉛の製造方法) (日本電装株式会社と共同出願)	白 嵯 信一 頼 永 宗男 富 田 正弘 丹 羽 準 藤 井 章 三 輪 直人 牧 野 太輔 内 藤 正孝
米 国	1987. 12. 17	134083	METHOD FOR PRODUCING MULTI-COMPONENT CERAMICS (多成分系セラミックスの製造方法) (日本電装株式会社と共同出願)	白 嵯 信一

発行日 平成5年11月25日

無機材質研究所研究報告書第73号

複合ジルコニウム酸化物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
