14104

高負荷耐性に優れるニオブ系セラミック粒子の研究開発

Development of Niobate Ceramic Particles for
Harsh-environment Piezoelectrics

研究代表者 Research leader: 柿本 健一 Ken-ichi KAKIMOTO

名古屋工業大学大学院工学研究科 教授

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Professor

E-mail: kakimoto.kenichi@nitech.ac.jp

抄録

(Li, Na, K)NbO₃ (LNKN) を主成分とするアルカリニオブ酸系セラミックスは高いキュリー温度をもち、優れた圧電特性を示すため、無鉛圧電セラミックスの研究開発において有力な候補材料となっている。将来的な応用を目指して、高負荷耐性に適した合成プロセスの開発や微細構造の制御が望まれているが、これらに関する報告例が乏しい。本研究では、Nb₂O₅ 原料のファイン化を検討したところ、LNKN セラミックスを低温焼結できる可能性を見出し、さらに高密度セラミックスも得られたことから、電界負荷時のドメイン構造の変化を精密に捉えることに成功した。これらの成果は、高負荷耐性に優れる LNKN セラミックスの合成に関する重要な知見となった。

ABSTRACT

Alkali niobate ceramic system based on (Li, Na, K)NbO₃ (LNKN) has been regarded as a leading candidate for lead-free piezoelectric ceramics in which a high Curie temperature and excellent piezoelectric properties can be expected. Our current interests are focused to well-designed processing and microstructure control; however, literatures on the above-mentioned topics have remained essentially insufficient to date, although this is a crucial subject for the development of lead-free piezoceramics for harsh-environments. This study, therefore, was devoted to a new powder processing which started from fine control of Nb₂O₅ raw materials. As a result, the engineering of the controlled particle size and its size distribution was succeeded to realize low-temperature sintering for LNKN ceramics with high density. This result also introduced a precise evaluation of their ferroelectric domain structures under applied electrical field. The obtained facts were emphasized to prepare high-performance LNKN ceramics toward future industrial application.

研究背景と目的

電圧を加えると機械的に動く圧電セラミック

スは、工業的に優れた機能変換素子としてプリンターのインクジェット部品、超音波振動子など各種電子部品に応用されてきたが、小型高性

能なメカニカル部品の将来的な需要拡大に向けて、過酷な温度、電界強度、負荷荷重、動作速度、等の要求性能が一層厳しくなることが予想されている。

上記の高負荷環境に対応可能が見込まれ、かつ環境調和性に優れた無鉛材料として、アルカリニオブ酸系ペロブスカイト（ニオブ系）が有力視されている。ニオブ系は低比重・低比熱・高キュリー温度（脱分極温度）を基本物性にもち、圧電特性では厚み縦振動モードの結合係数 k_t やせん断方向圧電係数 d_{15} が優れるという、独特な特徴をもつ。

特に、研究代表者らが新規合成から一貫して研究対象にしてきた LNKN セラミックス^[1]は、ニオブ系の代表組成物である (Na, K)NbO₃ ペロブスカイトに Li イオンを適量固溶させて結晶構造を局所的に歪ませた新素材で、Li を含まない場合の 410°C から最高 465°C までキュリー点を高温化したことで、250°C を超過しても圧電特性が劣化しないという優れた基本性能をもつ。その結果、LNKN セラミックスは高負荷耐性に優れた材料組成物として期待されている。

しかし、その原料となるアルカリ金属酸化物の蒸気圧と温度の関係^[2]を図1に示す。比較として酸化バリウムの蒸気圧曲線も示すが、LNKN セラミックスの主成分となるアルカリ金属酸化物はいずれも蒸気圧が高く、酸化カリウムに至っては 1000°C でも 10⁻⁶ bar と高レベル

であり、ニオブ原料と反応させつつ焼結するセラミックス合成時に、反応に寄与することなく系外に揮散し、アルカリロスとなるため性能低下に直結しやすい。LNKN セラミックスは通常約 1100°C で焼結合成されるため、この問題を解決するには、反応表面となる酸化ニオブ原料粒子の小サイズ化（大表面積化）などによって、焼結温度を低温化する対策等が有効と考えられる。

そこで本研究では、粒径や粒度分布を調整した酸化ニオブ原料粒子を用いて LNKN セラミックスを合成し、原料サイズ変更によって低温焼結が可能となるか調べることを第一の目的とした。

研 究 方 法

高純度（3N）な Li₂O、Na₂CO₃、K₂CO₃ および Nb₂O₅ 原料を用いて、Li_{0.06}(Na_{0.50}K_{0.50})_{0.94}NbO₃ の化学組成となるように秤量調合し、ボールミル湿式混合を施し、均一な混合粉末を得た。このうち Nb₂O₅ 原料粉末については平均サイズ径が異なる粉末を 5 種類（A～E）用意した。

以上の LNKN 混合粉末をセラミック製坩堝中に配置し 910°C で仮焼成し、解砕後に造粒し、さらに円筒形状にプレス成型した後、常圧下の空气中で 1000～1100°C 間の設定温度に制御し、固相焼結させた。得られた LNKN セラミックスの組織観察、電気的評価等を実施した。

研 究 成 果

1. 各種 Nb₂O₅ から合成された LNKN セラミックス

5 種類の Nb₂O₅ 原料粉末（A～E）についてレーザー回折計から得られた粒度分布を図2に示す。それぞれ異なる粒度分布を持ち、そのメジアン径（ d_{10} , d_{50} , d_{90} ）μm は A（0.22, 0.47, 0.80）、B（0.69, 1.39, 2.45）、C（1.43, 3.55, 11.14）、D（0.45, 1.03, 1.95）、E（0.89, 1.88, 8.56）とそれぞれ算出され、粒子サイズと粒度分布が異なる各種

Fig. 1 Partial vapor pressure of alkali oxide and barium oxide as a function of temperature.

Nb_2O_5 原料粉末が得られていることが確認できた。

これらを用いて焼結合成したLNKNセラミックスの誘電率および圧電 d_{33} 定数の分布を図3に示す。いずれも横軸をセラミックスの相対密度として表しており、開気孔の存在が無視できる相対密度 95% 以上のセラミックスでは、相対密度の上昇につれて誘電率および圧電定数ともにほぼ直線的に比例して増加している。このうち、 Nb_2O_5 原料粉末の平均粒子径が小、中、大のように特徴差が際立つ A、B、C 原料をそれぞれ用いた LNKN セラミックスの相対密度と焼結温度との関係を図4に示す。

図2と照らしつつ結果をまとめると、最小の平均粒子径かつ狭い粒度分布の Nb_2O_5 原料粉

末 A を用いた場合、 1000°C 付近の低温焼結が可能であり、また焼結温度に関するプロセスウィンドウも広く、工業応用に最も適することがわかった。一方、大きな平均粒子径かつ狭い粒度分布の Nb_2O_5 原料粉末 B は低温焼結には適さず、相対密度 96% を超過する焼結温度域も比較的狭いことが判明した。さらに最大の平均粒子径と広範な粒度分布を示した Nb_2O_5 原料粉末 C に至ってはプロセスウィンドウが最も狭くなった。すなわち、 Nb_2O_5 原料粉末の粒子径が小さいほど LNKN セラミックスの低温焼結が可能となるとの仮説が証明され、さらに粒度分布は焼結温度のプロセスウィンドウと強く相関があることも明らかとなった。

Fig. 2 Particle size distribution of different Nb_2O_5 powders (A–E).

Fig. 4 Relationship between relative density and sintering temperature for LNKN ceramics prepared from different Nb_2O_5 powders (A–C).

Fig. 3 Dielectric constant and piezoelectric d_{33} constant for LNKN ceramics as a function of relative density.

2. LNKN セラミックスにおける電界負荷時のドメイン構造

脱分極温度が高い LNKN セラミックスは温度耐性に優れていることを前述した。本研究では、さらに電界負荷による高負荷耐性を予測することを目的に、LNKN セラミックスを試験片として用いた。

室温での電界負荷試験 (DC, 0-7 kV/mm, 30 分間) 後に化学エッチングした LNKN セラミックスの SEM 画像を図 5 に示す。電界印可方向は観察面に対して垂直方向で、電界の増加とともに特徴的な変化が認められた。強誘電体セラミックスではその粒子内に自発分極の方位が揃った構造階層 (ドメイン構造) があり^[3]、一般に 180° ドメインとされている水玉模様のドメイン構造 (Watermark, W ドメイン)、ストライプ状のドメイン構造 (Stripe, S ドメイン)、およびストライプドメイン構造が配向し

たドメイン構造 (Herring Bone, H ドメイン) によって特徴づけされる。これら複数種のドメイン構造に関して、異なる粒子かつ多数の視野 (カウント数 > 100 点) から得た結果に基づいて決定した存在割合を表 1 にまとめた。ドメインがほぼ同一の種類しか見られないもしくは特定のドメインが見られない場合は、90% 以上または 5% 以下と表記し、解析結果は図 6 にもプロットした。

その結果、LNKN セラミックスはゼロバイアス時にはほぼ W ドメインで構成されていたのに対し、電界負荷によって次第に W ドメインが減少し、代わりに S ドメインや H ドメインが増すことが判明した。このうち、H ドメインの存在割合は 3 kV/mm で飽和しており、高電界になると若干減少した。一方、S ドメインは電界の上昇に伴い、単調増加する傾向が見られた。

LNKN セラミックスの抗電界値は約 1 kV/mm であり、その 3 倍相当の 3 kV/mm で H ドメイ

Fig. 5 SEM photos of LNKN ceramics applied under different electrical fields.

Fig. 6 Fraction of domain patterns for LNKN ceramics applied under different electrical fields.

Table 1 Domain patterns and their fractions in LNKN ceramics

Electrical filed (kV/mm)	Watermark (180° domain)	Stripe (90° domain)	Herring bone (> 2 sets of stripe domain)
0	> 90%	< 5%	< 5%
3	44.8%	27.6%	27.6%
5	22.2%	55.6%	22.2%
7	< 5%	74.6%	20.4%

ンの割合が飽和することはこれまで知られておらず、3 kV/mm で分極処理（圧電体化）した際に圧電定数が最も高くなる実験的事実との相関が興味深い。換言すれば、3 kV/mm を超える高電界下における分極処理は粒子内のドメイン構造を局所的かつ大規模に変化させ、電界負荷時に圧電体の電気機械的な疲労を誘引している可能性が考えられる。これらは LNKN セラミックスの高負荷耐性に関する重要知見と成り得た。

謝辞

本研究を実施するにあたり実験協力いただいた名古屋工業大学大学院生の角谷裕太君および

学部生の松村栄幸君に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - LiNbO_3 ceramics *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1813636>.
- [2] R. H. Lamoreaux and D. L. Hildenbrand, High Temperature Vaporization Behavior of Oxides. I. Alkali Metal Binary Oxides, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 151 (1984); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.555706>.
- [3] 柿本 健一, “ニオブ系無鉛圧電結晶の構造と特性”, 日本結晶学会誌, **55**, 148 (2013); doi: <http://doi.org/10.5940/jcrsj.55.148>.

外部成果発表

口頭発表

1. 角谷 裕太, 瀧上 輝顕, 柿本 健一, “ニオブ系無鉛圧電セラミックスの多孔質化および粒界強化”, 平成 27 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (Nagoya, Dec. 12, 2015) p. 30.
2. 松村 栄幸, 瀧上 輝顕, 柿本 健一, “種々の Nb_2O_5 混合粉を用いたニオブ系無鉛圧電セラミックス LNKN の作製とその圧電特性”,

日本セラミックス協会 2016 年年会 (Tokyo, March 14-16, 2016) 2A26.

3. 柿本 健一, “ニオブ系無鉛圧電材の構造制御およびエネルギー応用”, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム (Hiroshima, Sept. 7-9, 2016) 3U13.
4. K. Kakimoto, “Material Design of Alkali Niobate Piezoceramics for Sensor and Energy Application”, 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (Tsukuba, Sept. 29-Oct. 2, 2016, PL-05).