チタン酸バリウム超微粒子の超高压 CIP 成形

五味健二郎・田中謙次*・神谷秀博

東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所, 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16
*(株)村田製作所, 617-8555 京都府長岡京市天神 2-26-10

Ultra-High-Pressure Cold Isostatic Pressing of Barium Titanate Ultrafine Particles

Kenjiro GOMI, Kenji TANAKA* and Hidehiro KAMIYA

Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, BASE, Tokyo University of Agriculture & Technology,
2-24-16, Naka-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8588

*Murata Manufacturing Co., Ltd., 2-26-10, Tenjin, Nagaokakyo-shi, Kyoto 617-8555

In this paper, we discussed the effect of isostatic pressure on the green density and sintering properties of green compact of BaTiO₃ ultrafine particles with stoichiometric composition, prepared by sol-gel method. Fine powder compacts were formed by high pressure cold isostatic pressing ranging from 0.05 to 0.90 GPa for 2 min. The particle diameter of fine powder, derived from Ba(OH)₂ aqueous solution and titanium alkoxide, was controlled by calcination at 700°C for 2 h. Ultra-high isostatic pressure at 0.90 GPa led to closed packing green bodies of ultrafine BaTiO₃ particles. The maximum density of 68% was reached in green compacts of BaTiO₃ particles, which were calcined at 700°C and whose particle size increased to 59 nm in diameter. On the other hand, in the case of as-dried BaTiO₃ particles at 200°C, with no calcination and whose particle size was about 19 nm in diameter, the relative density was almost equal to that of calcined particle after exposure to a relatively low isostatic pressure, ranging from 0.05 to 0.19 GPa. However, the relative density of as-dried powder compact was higher than that of calcined powder compacts by using isostatic pressure > 0.19 GPa, and the maximum density of green compact was 81% of theoretical by using a ultra-high isostatic pressure of 0.90 GPa. Densification of green compacts of as-dried BaTiO₃ particles in the high-pressure range might mainly occur by viscous deformation at the contact points between ultrafine particles. Green compacts were sintered in the range 700 to 1100°C for 2 h. Closely packed green compacts of BaTiO₃ particles could be sintered to a density > 96% of theoretical at relatively low temperature.

[Received October 30, 2002; Accepted February 7, 2003]

Key-words : Barium titanate, Sol-gel, Cold isostatic pressing, Green compact, Viscous deformation

1. 緒 言

代表的な電子材料の一つであるチタン酸バリウムは高い誘電率を持っており、セラミックコンデンサ等の電子部品に多く用いられている^{1)~3)}。積層コンデンサの小型化及び大容量化のため、誘電体層の薄層化が要求され、原料粉体の微粒化、高純度化⁴⁾、組成均一化の観点から、アルコキシド法^{5)~7)}、シュウ酸法^{8),9)}、水熱合成法^{10)~12)}等の化学的合成法により得られるチタン酸バリウム超微粒子の研究が進んでいる。とくにゾル-ゲル法では数十 nm 以下のチタン酸バリウム超微粒子が得られることから近年研究例が多い。ゾル-ゲル法には複合アルコキシドを用いる方法や水酸化物とアルコキシドを用いる方法があるが、後者は簡便な装置と100°C以下という低温で数十 nm オーダのチタン酸バリウム超微粒子が容易に得られる点に特徴がある¹³⁾。

しかし、得られる超微粒子は、数十 μm 程度の大きさの疎な凝集体を作りやすく¹⁴⁾、いったん凝集してしまうとかくはん等の機械的操作で再分散させることは困難である。したがって超微粒子では、粉末合成と同時に粒子分散を行わないと分散安定化ができない。著者らはゾル-ゲル法を用いたチタン酸バリウム超微粒子の合成プロセスにおいて、生体由来の低分子量分散剤を合成と同時に添加することにより、分散安定性に優れたチタン酸バリウム超微粒子を合成できることを報告した¹⁴⁾。また、一般的な合成・分散同時プロセスの例として逆ミセル法^{15)~17)}やホットソープ法^{18),19)}があるが、これらの方法は TEM レベルで均一なナノ粒子の集合構造が観察されているだけで、ミセル濃度も高くできないためバルク体の作製には適さず、積層コンデンサ等への応用は難しい。

このように、超微粒子の凝集構造の制御法には上記の逆ミセル法や合成時の界面活性剤添加などの方法があるが、別のアプローチ法として超高压の利用により超微粒子の凝集構造を破壊する方法がある。Glitter らは、PVD 法で生成した粒子径数 nm の超微粒子を合成装置内で金型に充填し、最大 5 GPa の 1 軸加圧で成形することで、焼結せずに緻密なバルク体を得ることに成功した^{20),21)}。しかし、この方法は、粒子合成装置と成形装置を一体化した特殊な設備を必要とし、生産性やコストも高く、一般的なセラミックスの製造には適さない。また 1 軸加圧成形のため均一な構造が得られない。一方、Kamiya らはムライト、シリカ、アルミナ等の材料において、数~数十 nm の超微粒子の等方圧成形 (~1 GPa) により相対密度 60~80% の高密度成形体を得た^{22)~24)}。この高密度化は 1 GPa という超高压が超微粒子の凝集構造を破壊し、更に粒子同士の接触点の塑性変形を促進することによると報告している。しかし、このような方法を用いた超微粒子の高密度化の研究はアルミナ、ムライト、シリカ等の構造材料用原料での検討が中心で、誘電体材料等の機能性材料粉末の高密度化に関する研究報告はない。そこで本研究では、0.2 GPa 程度までの低圧力の加圧成形やシート成形等の方法では高密度成形体を得るのが困難なゾル-ゲル法で合成したチタン酸バリウム超微粒子においても同様の効果を期待し、高圧での等方圧成形が超微粒子を用いた成形体及び焼結体の特性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 チタン酸バリウム超微粒子の合成

実験に供したチタン酸バリウム粉末はゾル-ゲル法で作製した。実験のフローチャートを図 1 に示す。また合成に使用した実験装置の概略は既報²⁵⁾のとおりである。出発原料は水酸化バリウム 8 水和物、チタン酸テトライソプロピル (いずれもナカライテスク製) を用いた。チタン酸テトライソプロピルを 2-プロパノールで希釈して 0.4 M チタンアルコキシド溶液を調製した。また水酸化バリウム 8 水和物にイオン交換水を加え、更に触媒として粒状水酸化ナトリウム (ナカライテスク製) をイオン交換水に溶解して調製した 12 N 水酸化ナトリウム水溶液を加えて 0.2 M 水酸化バリウム水溶液を作製した。なお水酸化ナトリウムの添加量はチタンとのモル比で 4 倍とした。常温のチタンアルコキシド溶液と 80°C に加熱した水酸化バリウム水溶液をそれぞれ送液ポンプでスタティックミキサに送り 2 液を混合した。なお水酸化バリウム水溶液には、空気中の二酸化炭素との反応による炭酸バリウムの生成を抑制するために、窒素ガスによるパージ操作を施した。水酸化バリウム水溶液とチタンアルコキシド溶液の 2 液はスタティックミキサ内での混合及び合成反応の後、熟成槽に送られた。熟成槽のスラリーを熟成槽に備え付けたスタティックミキサで循環混合しながら 80°C 以上に保持した。1 h の混合後、スラリーを遠心分離器 (3500 rpm) で汙過し脱水ケーキを得た。ケーキに残留した Na イオンを除去するために大量の水で十分洗浄した後、200°C で乾燥してチタン酸バリウム粉末を得た。また、粒子径が等方圧成形後の成形体及び焼結体の特性に与える影響を検討するために、

乾燥後の粉末を 700°C で 2 h 熱処理して粒子径の異なる粉末を得た。得られた粉末の組成は蛍光 X 線測定 (Rigaku, SMX-10)、結晶構造は XRD 測定 (Rigaku, RAD-RX)、比表面積は簡易 BET 法、粉末の真密度はピクノメータ法、粒子径及び粒子形状は走査型電子顕微鏡観察 (SEM; 日本電子, JSM-6340F) によりそれぞれ確認した。

2.2 チタン酸バリウム超微粒子の等方圧成形

2.1 節で調製した 2 種類の粉末を 7.2 MPa で 1 軸加圧成形 (成形体寸法: 15 mmφ×2 mm) した後、0.05~0.9 GPa の範囲で等方圧加圧 (三菱重工業, MCT-100) を 2 min 行った。成形体密度は成形体の重量及びサイズから計算した。成形体の気孔径分布は水銀圧入式ポロシメータ (CE Instruments, Pascal 240) を用いて測定した。また、高圧成形後の成形体を解砕した粉末について、粒子径及び結晶子径の変化をそれぞれ比表面積及び XRD 測定における積分幅から算出した。

2.3 焼結体の特性

得られた成形体の焼成は電気炉を用いて 700~1100°C の範囲で行った。昇温速度及び保持時間はそれぞれ 180°C/h, 2 h とした。焼結体密度は純水を使ったアルキメデス法で測定した。焼結体破断面を研磨したサンプルの SEM 観察により焼結体組織を評価した。研磨後、エッチングは行わなかった。焼成に伴う成形体の収縮挙動を熱機械分析装置 (Rigaku, TMA8140) で測定した。昇温速度は 300°C/h とした。また焼結体の誘電率を LCR メーター (Hewlett-Packard, HP-4284A) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 使用した粉末の特性

ゾル-ゲル法で合成したチタン酸バリウム微粒子の SEM 写真を図 2 に示す。乾燥後のチタン酸バリウム粉末は非常に微細な粒子であり、10~30 nm 前後の 1 次粒子が凝集している様子が観察された (図 2(a))。一方、700°C 熱処理粉末は 200°C 乾燥粉末と比較して粒成長しており、40~80 nm 前後の大きさの粒子が観察された (図 2 (b))。

本研究で使用したチタン酸バリウム粉末の比表面積 (S_w)、比表面積球相当径 (d_B)、真密度 (ρ) 及び結晶構造を表 1 に示す。なお d_B は (1) 式を用いて算出した。 ρ はそれぞれの粉末

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

Fig. 2. SEM micrographs of BaTiO₃ particles (a) as-dried at 200°C and (b) calcined at 700°C for 2 h.

Table 1. Powder Properties of BaTiO₃ Particles

Sample	Ba/Ti molar ratio / —	$S_w / m^2 g^{-1}$	d_B / nm	$\rho / g cm^{-3}$	Crystal structure
as-dried	1.00	54.7	19	5.76	cubic
700°C for 2h	1.00	16.9	60	5.96	tetragonal

Fig. 3. TG curves of BaTiO₃ particles (a) as-dried at 200°C and (b) calcined at 700°C for 2 h.

Fig. 4. Effect of cold isostatic pressure on the relative density of BaTiO₃ particles.

の真比重を用いた.

$$d_B = 6000 / (S_W \rho) \quad (1)$$

チタン酸バリウム粉末の熱重量分析の結果を図3に示す. 200°C乾燥粉末, 700°C熱処理粉末ともに200°C以下での重量減少は物理吸着水と考えられ, 700°C熱処理粉末の方がその量は少なかった. また, 200°Cから800°C付近に確認された重量減少は表面吸着水酸基や合成時にチタン酸バリウム格子内に入った水酸基の熱脱離によるものと考えられる²⁵⁾. その量も700°C熱処理粉末の方が少ないが, 完全には除去できていない. 800°C以上の領域での重量減は粉末に微量に存在している炭酸バリウムの熱分解によるものである²⁵⁾.

3.2 成形体の特性

図4に等方圧成形時の成形圧力と成形体の相対密度の関係を示す. 7.2 MPaで予備成形(1軸加圧)しただけの成形体は相対密度が30%程度と低く, 焼結しても空孔が残留することを示唆している. 700°C熱処理粉末を用いた場合, 成形圧力の増加とともに直線的に成形体密度が向上し, 最大の成形圧力である0.90 GPaでは, 成形体密度は69%まで達した. 一方, 200°C乾燥粉末を用いた場合には, 0.19 GPaまでの圧力では700°C熱処理粉末と同様に成形圧力に対して直線的に密度が向上し, 成形体密度も700°C熱処理粉末と同等の値を示したが, 0.60 GPaで急激に密度が上昇し0.90 GPaでの成形体密度は81%に達した.

成形圧力を変えて作製した各成形体の気孔径分布測定結果を

Fig. 5. (a) Pore size distribution in green compacts of as-dried BaTiO₃ particles after cold isostatic pressing with different pressure. (b) Pore size distribution in green compacts of BaTiO₃ particles calcined at 700°C after cold isostatic pressing with different pressure.

図5(a),(b)に示す. 予備成形(7 MPa)では, 200°C乾燥粉末, 700°C熱処理粉末ともに100 nm以上の大きさの大きな気孔とそれ以下の大きさの小さな気孔が観察された. これらのピークのうち1次粒子径より大きな数十nm以上の空隙は凝集体間空隙, 10 nm程度の空隙は粒子間の空隙にそれぞれ相当すると考えられる²⁴⁾. したがって, 予備成形の段階では, 粒子合成時及び乾燥時に形成される凝集体構造が破壊されていないと考えられる. 等方圧成形により凝集体間の空隙に相当する数十nm以上の大きな空隙は消滅し, 細孔径のピークは1次粒子径程度に減少した. これは粒子間空隙に該当するが, 成形圧力の増加に伴い細孔径のピークは減少し, 0.05 GPaで1次粒子径とほぼ同程度, 更に圧力を上げると気孔径が1次粒子径より小さくなり, 0.9 GPaで成形すると, 平均気孔径はそれぞれ8 nm(200°C乾燥粉末), 18 nm(700°C熱処理粉末)まで減少した.

加圧成形に伴う成形体の緻密化の機構として, 第1に凝集体の破壊による粒子の再配列, 第2に粒子同士の接触点における粒子の塑性変形が考えられる. 一般的に, 成形圧力 P と成形体の相対密度($R.D.$)の間には(2)式のような直線関係がある.

$$R.D. = a \log P + b \quad (a, b: \text{定数}) \quad (2)$$

しかし, 緻密化機構が粒子の再配列から塑性変形に移行すると(2)式の傾き a が変化し, 1本の直線で近似できないことが報告されている²⁶⁾. 図4に示したように, 700°C熱処理粉末では成形圧力 $\log P$ と成形体密度が1本の直線で近似され, 緻密化機構は1次粒子の再配列が支配的だと考えられる. 一方, 200°C乾燥粉末の場合には, 成形圧力が0.19 GPaまでは1本の直

線で近似できるが、0.60 GPa 以上の圧力では傾きが変化し、傾きの増加が認められた。したがって、200°C 乾燥粉末が 0.60 GPa 以上の圧力で緻密化が促進されたのは、粒子の再配列と同時に粒子の接触点において塑性変形が起こったためと考えられる。

高压成形に伴う 1 次粒子の結晶性等の変化を検討するために、成形圧力を変えて作製した成形体を解砕し、XRD 測定を行った。それぞれの粉末を XRD 測定し積分幅を算出した結果を図 6 に示す。積分幅の算出には BaTiO₃ の (111) 面を用いた。両粉末とも成形圧力の増加とともに積分幅が増加し結晶性が悪くなる傾向が見られた。とくに 200°C 乾燥粉末ではその傾向が顕著であり、0.19 GPa より高い圧力で急激に積分幅が増加した。このことから、高压での等方圧成形による粉末の結晶性の低下は、200°C 乾燥粉末の方が顕著であることが示唆された。

更に、成形後解砕した粉末の比表面積測定、Scherrer の式による結晶子径の算出を行った。結果を図 7 に示す。200°C 乾燥粉末の場合、成形圧力が 0.19 GPa までは 56 m²/g 前後の比表面積で圧力の影響はほとんど認められなかったが、成形圧力を 0.6 GPa 以上に上げると比表面積が低下する傾向が見られ、0.90 GPa で成形した粉末の比表面積は 48 m²/g まで減少し

た。また、結晶子径についても、比表面積ほど顕著ではないが、成形圧力が 0.6 GPa を超えると若干減少する傾向が観察された。結晶子径の値は高压成形前の 200°C 乾燥粉末の比表面積 (表 1, 19 nm) 及び SEM 観察の結果 (図 2(a)) とほぼ一致しており、200°C 乾燥粉末の 1 次粒子はほぼ単結晶であることを示唆している。高压成形により結晶性が低下した (図 6) にもかかわらず結晶子径の変化がわずかであったことから、1 次粒子自体の破壊はほとんど起こらず粒子接触点近傍で結晶性が低下したと考えられる。これに対して比表面積の減少は、図 4 の成形体密度の変化から推測された 1 次粒子の接触点での塑性変形により粒子の自由表面が減少したためと考えられる。一方、700°C 熱処理粉末の場合は、成形圧力の増加に伴い比表面積が徐々に増加したが、結晶子径はほとんど変化しなかった。200°C 乾燥粉末と同様に 700°C 熱処理後粉末の比表面積と SEM 観察の結果 (図 2) がほぼ一致することから 1 次粒子はほぼ単結晶だと考えられる。また、図 2 に示したように、700°C 熱処理後粉末は熱処理により粒子同士が焼結している様子が観察された。成形圧力の増加に伴い結晶性や結晶子径がほとんど変化せずに比表面積が増加したのは、焼結によって生じた粒子同士の接合が破壊されたためと考えられる。これらの結果から、700°C 熱処理粉末の緻密化機構として、成形圧力の増加に伴って粒子同士の接合が破壊されることによる 1 次粒子の再配列が支配的なことが考えられた。

以上の結果から、0.05~0.9 GPa の範囲での等方圧成形による 200°C 乾燥粉末の緻密化機構は、低圧領域では 1 次粒子の再配列、高圧領域では粒子の再配列及び粒子接触点における塑性変形であることが示唆された。また、700°C 熱処理粉末では、1 次粒子の再配列が緻密化に支配的なことが示唆された。このように、高压成形による緻密化機構が、XRD 測定や比表面積測定、及びそれらの結果の解析から議論できることが確認された。

3.3 焼結体の特性

各圧力で等方圧成形した粉末を 700~1100°C の範囲で 2 h 焼成したときの、焼成温度と焼結体密度の関係を図 8 (a), (b) に示す。200°C 熱処理粉末、700°C 熱処理粉末のいずれの場合でも、成形圧力が大きい条件で成形した粉末ほど低い焼成温度で高い密度が得られた。例えば、200°C 乾燥粉末を用いた場合、0.05 GPa で成形した焼結体の緻密化 (相対密度 > 96%) に 1100°C 以上の温度が必要なのに対して、0.90 GPa で成形した粉末は 1000°C で緻密化した。一方、700°C 熱処理粉末を用いた場合、0.05 GPa で成形した粉末の緻密化に 200°C 乾燥粉末同様 1100°C 以上必要なのに対して、0.90 GPa で成形した粉末では 900°C で緻密化した。また、成形体密度の大きい 200°C 乾燥粉末の焼結体密度は、同じ焼結温度で比較すると、700°C 熱処理粉末に比べわずかに低くなる傾向が見られた。これは、200°C 乾燥粉末は水酸基を多く含むため (図 3)、焼結過程での水酸基の脱離が緻密化を阻害したことが予測される。また、図 8 (a), (b) のいずれにおいても、焼結体密度が最高密度に達した後、900°C あるいは 1000°C より高温で焼成したときに密度が低下する傾向が見られた。これは粒成長とともに粒界上の気孔が成長したためと考えられる²⁷⁾。

熱機械分析装置 (TMA) により、成形圧力、粉末の熱処理条件を変えて作製した成形体の昇温過程での膨張・収縮挙動の測定を行った。結果を図 9 に示す。200°C 乾燥粉末及び 700°C 熱処理粉末のいずれの粉末でも、成形圧力が高い方が成形体密度が高いため焼成時の収縮は抑えられた。600°C 以下での収縮は極めて微量で、成形圧、熱処理条件の影響は明確でない。200°C

Fig. 6. Effect of isostatic pressure on the integral width of as-dried and calcined BaTiO₃ particles.

Fig. 7. Effect of isostatic pressure on the specific surface area and crystallite size of (a) as-dried BaTiO₃ particles at 200°C (◆◇) and (b) calcined BaTiO₃ particles at 700°C (▲△).

Fig. 8. (a) Effect of isostatic pressure on the relative density of sintered bodies. Green compacts before sintering consisted of as-dried BaTiO_3 particles and cold isostatic pressing was carried out at various pressure (0.05–0.90 GPa). (b) Effect of isostatic pressure on the relative density of sintered bodies. Green compacts before sintering consisted of BaTiO_3 particles calcined at 700°C for 2 h and cold isostatic pressing was carried out at various pressure (0.05–0.90 GPa).

Fig. 9. Sintering behavior for powder compacts formed at different isostatic pressure, in air during constant heating rate sintering at 300°C/h.

乾燥粉末の場合、700°C熱処理粉末では観察されない600°C付近からの収縮率が大きくなり、800°C以上で急激な焼成収縮が観察された。1300°Cまで昇温したときの収縮率は、成形体密度が低い700°C熱処理粉末の方が小さかった。図3に示したように、水酸基の重量減少は200~800°Cの範囲でほぼ直線的に

Fig. 10. SEM micrographs of BaTiO_3 sintered bodies at 1000°C for 2 h. As-dried powder at 200°C was consolidated at (a) 0.05 GPa, (b) 0.19 GPa and (c) 0.90 GPa by cold isostatic pressing. Calcined powder at 700°C for 2 h were formed at (d) 0.05 GPa, (e) 0.19 GPa and (f) 0.90 GPa.

観察されるので、200°C乾燥粉末の成形体において、600°Cから収縮率が増加する現象は水酸基の脱離だけでは説明できないが、既にこの温度領域の熱処理を受けている700°C熱処理粉末の場合には観察されないことから、この収縮に水酸基の脱離が関与している可能性がある。湿式法で合成したチタン酸バリウムを用いて焼結体を作製した場合、そのグレイン内部に欠陥や格子内水酸基に起因する多くのポアが観察されることが報告されている¹¹⁾。本研究において、700°C熱処理粉末より成形体密度の大きい200°C乾燥粉末の方が焼結体密度は低い傾向が見られたが、成形時に1次粒子同士の接触点において塑性変形が起こるほど緻密化されることにより焼成後も格子内水酸基等に由来する欠陥が残存したままになり、結果として焼結体密度が低くなったことが考えられる。

図10に200°C乾燥粉末及び700°C熱処理粉末を0.05 GPa, 0.19 GPa, 0.90 GPaで成形した後に1000°Cで2 h焼成して得た焼結体破断面を研磨したサンプルのSEM写真を示す。200°C乾燥粉末の場合、0.05 GPaで成形した試料は、エッチング等の処理をしなくても粒子ひとつひとつが確認でき、緻密化はあまり進行していなかった(図10(a))。0.19 GPaで成形した試料(b)は(a)に比べて緻密化は進行したものの1次粒子はまだ判別できた。しかし、0.90 GPaで成形した試料(c)は、焼結が進行して1次粒子の判別が困難であった。グレイン径は成形圧力によらず0.2~0.3 μm程度であり、焼結時の粒成長に成形圧力の影響は僅かであった。一方、700°C熱処理粉末の場合は200°C乾燥粉末に比べてグレイン径は小さく0.1~0.2 μm程度で、200°C乾燥粉末と同様、成形圧力が結晶粒径に及ぼす影響は僅かだった。0.05 GPaで成形したサンプル(d)ではμmオーダーの欠陥が見られた。図5の気孔径分布ではこの大きさの欠陥は検出されなかったので焼成時に生成したと考えられる。

Table 2. Effect of Calcination Temperature and Isostatic Pressure on Dielectric Constant of BaTiO₃ Ceramics Sintered at 1000°C for 2 h

Sample	0.05GPa	0.19GPa	0.60GPa	0.90GPa
as-dried at 200°C	1320	1550	1810	1900
700°C for 2h	1030	1540	1890	2000

0.19 GPa で成形したサンプル(e)ではこのような大きな気孔は見られないものの、1 次粒子が確認でき緻密化が十分には進んでいない。更に成形圧力を上げ0.90 GPa では、わずかに気孔が残留しているものの1 次粒子の判別が困難なほど緻密化が進んだ(図10(f))。このように、0.19 GPa までの低圧領域では1000°C焼成後も粗大な空孔や緻密化が十分には進行していない1 次粒子が観察されたが、0.90 GPa という超高压で成形することにより気孔の少ない緻密な焼結体を得ることができた。また、図10(c)、(f)を比較すると、成形体密度の高い200°C乾燥粉末の方が気孔は多く見られたが、粉末に含まれる水酸基が200°C乾燥粉末の方が多く(図3)、焼成時の緻密化を阻害したと考えられる。

表2に200°C乾燥粉末及び700°C熱処理粉末を高圧成形後1000°Cで2 h 焼成して得た焼結体の誘電率を示す。成形圧力の増加に伴い誘電率が増加する傾向が見られた。焼結体の緻密化によるものと考えられる。

4. 結 言

ゾル-ゲル法で合成したチタン酸バリウム超微粒子を、熱処理により粒子径等を変化させ、等方成形圧力が成形体と焼結体の特性に与える影響について検討した。200°C乾燥粉末(比表面積相当径: 19 nm)と700°C熱処理粉末(同: 59 nm)とも、成形圧力0.19 GPa 以下の圧力範囲ではほぼ片対数則で圧力の上昇とともに成形体密度が向上した。700°C熱処理粉末では、0.6 GPa 以上の圧力範囲においても片対数則で成形体密度が増加し、0.90 GPa では相対密度68%であったのに対し、200°C乾燥粉末では0.6 GPa 以上の圧力範囲で急激に緻密化し相対密度が81%まで向上した。この200°C乾燥粉末の高圧領域での緻密化は、比表面積及び結晶子径の測定結果から粒子接触点での塑性変形に起因していることが示唆された。高成形圧力による成形体の高密度化は、焼成時の緻密化温度の低温化やナノ粒子成形時に発生する気孔の生成の抑制に寄与した。

References

- Hilton, A. D. and Frost, R., *Key Eng. Mater.*, Vol. 66 & 67, pp. 142-183 (1992).
- Cross, L. E., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 63, pp. 586-590 (1984).
- Pandy, D., Singh, A. P. and Tiwari, V. S., *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 15, pp. 391-402 (1992).
- Nelson K. E. and Cook R. L., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 38, pp. 499-500 (1959).
- Ikeda, M., Lee, S. K., Shinozaki, K. and Mizutani, N., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 100, pp. 680-684 (1992).
- Kirby, K. W., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 23, pp. 881-890 (1988).
- Bruno, S. A. and Swanson, D. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 1233-1241 (1993).
- Clabaugh, W. S., Swiggard, E. M. and Gilchrist, R., *J. Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 56, pp. 289-291 (1956).
- Stockenhuber, M., Mayer, H. and Lercher, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 1185-1190 (1993).
- Vivekanandan, R., Philip, S. and Kutty, T. R. N., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 22, pp. 99-108 (1986).
- Hennings, D. and Schreinemacher, S., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 9, pp. 41-46 (1992).
- Dutta, P. K., Asiaie, R., Akbar, S. A. and Zhu, W., *Chem. Mater.*, Vol. 6, pp. 1542-1548 (1994).
- Chaput, F. and Boilot, J. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, pp. 942-948 (1990).
- Kamiya, H., Iida, Y., Gomi, K., Tanaka, K., Yoshiyasu, T. and Kakiuchi, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, accepted.
- Gobe, M., Kon-no, K., Kandori, K. and Kitahara, A., *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 93, pp. 293-295 (1993).
- Kurihara, K., Kizling, J., Stenius, P. and Fendler, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 105, pp. 2574-2579 (1983).
- Colvin, V. L., Goldstein, A. N. and Alivisatos, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, pp. 5221-5230 (1992).
- Murray, C. B., Norris, D. J. and Bawendi, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, pp. 8706-8715 (1993).
- Alivisatos, A. P., Johnson, K. P., Peng, X., Wilson, T. E., Loweth, C. L., Bruchez, M. P., Jr. and Schulz, P. G., *Nature*, Vol. 382, pp. 609-611 (1996).
- Horvath, J., Birringer, R. and Gleiter, H., *Solid State Commun.*, Vol. 65, pp. 319-322 (1987).
- Karch, J., Birringer, R. and Gleiter, H., *Nature*, Vol. 330, pp. 556-558 (1987).
- Kamiya, H., Suzuki, H., Kato, D. and Jimbo, G., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol. 19, pp. 220-229 (1993) [in Japanese].
- Kamiya, H., Suzuki, H., Kato, D. and Jimbo, G., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 54-64 (1993).
- Kamiya, H., Suzuki, H., Ichikawa, T., Cho, Y. I. and Horio, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 173-179 (1998).
- Gomi, K., Tanaka, K. and Kamiya, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 111, pp. 67-72 (2003) [in Japanese].
- Reed, J. S., "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley & Sons, New York (1982) pp. 339-339.
- Rahaman, M. N., "Ceramic Processing and Sintering," Marcel Dekker, New York (1995) pp. 704-707.