残る。FeO の造る不溶性鉱物と従来いわれている $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ などは認められない。FeO は $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などの CaO の一部に置換固溶をしているものと考える。

(5) アルミナセメントと粘土質骨材を用いたキャストابل耐火物では、焼成により 1200°C で顕著に骨材中のクリストバライトとセメント成分との間の反応が起って C_2AS を多く生成し、 1300°C ではクリストバライトおよび C_2AS が減少して CAS_2 が多く生成する。ムライトはあまり変化を受けない。

(6) CAS_2 の多いセメントの方が上述の反応が多く起り、CaO が 33~40% の範囲のセメントでは CaO の多いセメントの場合の方が軟化膨張の傾向があらわれるため 1350°C までの焼成収縮は却って少い。

(7) ただし CaO の多いセメントの場合は 110 g/cm^2 程度の僅かな荷重があっても変形度が大い。これら (5), (6) の傾向はセメント配合量の多い場合に特に顕著である。

従ってキャストابل耐火物を無荷重の状態では焼成収

縮の試験を行って、その際の収縮の大小からセメントの適否を論ずることは妥当ではない。荷重試験を併用する必要がある。

本研究にあたりアルミナセメント、骨材などの提供をいただいた電気化学工業株式会社、九州耐火煉瓦株式会社に厚く謝意を述べる。

文 献

- 1) S. Solacolu. *Zement*, **22**, 33, 114, 191, 250, 311, 538 (1933)
- 2) A. Richter. *Zement*, **21**, 457, 471, 485 (1932)
- 3) 永井彰一郎. 窯協, **46**, 123-29 (1938); 同 **49**, 71-76 (1941)
- 4) 永井彰一郎・原田利良. 窯協, **61**, 435-40 (1953)
- 5) N. Sundius. *Symposium of the Chemistry of Cement* (1938)
- 6) 福島弥六. 建設材料の研究(第一集)丸善(1948)
- 7) 吉木文平. 窯協, **64**, 94-98 (1956)
- 8) 久保・加藤. X線による化学分析 (1955)
- 9) A.S.T.M. X-ray powder diffraction data file (1957)

(6/12/58 受付)

PbO を含む高誘電率磁器、特に高温度における PbO の蒸発について

岡 崎 清

(防衛大学電気工学教室)

On the High Permittivity Ceramics Containing PbO, the Evaporation of PbO at High Temperatures

By Kiyoshi OKAZAKI

(Department of Electrical Engineering, Defense Academy)

High permittivity ceramics containing PbO have many useful characteristics for electrical application, for example, $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ for electro-acoustic transducer, $\text{BaTiO}_3\text{-PbSnO}_3$ for non linear element of electric circuit and so on. But as the firing of these ceramics is generally accompanied by the evaporation of PbO, it was difficult to get a dense ceramic body, the fact which has prevented the practical application of these materials.

The author has investigated systematically the evaporation of PbO from the ceramics having various compositions as the functions of both temperature and time using the thermobalance with strain meter. It was confirmed that the rate of the evaporation of PbO from the specimen was affected by the factors such as the composition and moulding pressure, etc.

Resting on the results of the investigation the author has set up an industrial method which gives a dense body containing PbO without using such precious metal as platinum. The electrical characteristics of the products were measured with the results which proved that they have excellent, uniform and reproducible properties.

緒 言

著者は前に BaTiO_3 磁器の焼結について報告し、主

として焼成過程における膨脹収縮特性と、 CO_2 の遊離による重量変化特性から、製造上問題となる諸点につ

いて述べた¹⁾²⁾。PbO を含む高誘電率磁器中には、工学応用の見地から有用なものが多い。例えば BaTiO₃ に PbTiO₃ を 4~10 mol% 添加したものは抗電力 (Coercive force) を増し、キュリー 温度を上昇させ、かつ第 2 変態点を下げて使用 温度 範囲を広くするので、圧電素子としての特性改善が期待出来る³⁾。また、BaTiO₃ に PbSnO₃ を約 15 mol% 添加したものは、常温付近で直流偏倚電圧による誘電率の変化が大きく⁴⁾、強誘電体パラメトロン等、非直線回路素子として興味がある⁵⁾。また最近特に注目を集めているものとしては、PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器がある⁶⁾⁷⁾⁸⁾。これは morphotropic transformation と称される付近の領域で、大きな電気機械結合係数を有し、かつ-50°C から 200°C の範囲にわたり温度特性が極めて安定で、圧電素子として BaTiO₃ 磁器よりもすぐれている。

このように、PbO を含む高誘電率磁器中には実用上重要なものが多いが、これらに共通する問題として製造上の困難がある。すなわち、これら PbO を含む磁器の焼成に際しては PbO の蒸発を伴うので、普通の方法では緻密な再現性のある磁器は得られない。S. Robert は (Ba-Pb)ZrO₃ 系磁器の試料作成に当って、PbO の雰囲気中で焼成する必要があることを述べている⁹⁾。Jaffe 等は PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器の焼成に際して、白金のつぼと白金箔を用いている。この方法は確かにすぐれた方法ではあるが、価格の点で難点があり、工業的方法とはいえない。研究室で直径 1 cm 程度のごく小型の試料を少量つくるのなら白金を使用するのも 1 つの方法であるが、実用的には少くとも直径 3~8 cm 程度の試料を多量に焼成する必要がある、やはり白金を用いない方法が望まれる。また試料を白金箔を用いないで、たとえば Al₂O₃ などの上に試料をのせて焼成すると、試料はかなり数物と反応する。従って、数物としても適当なものを選ばないと試料中の成分が拡散してしまう。このように PbO を含む高誘電率磁器の焼成に当っては、PbO の蒸発と拡散の防止措置を考えねばならず、目下のところ工業的困難が多いので、これらの諸問題を解決することを目的として、主として工学的見地から 2, 3 の実験と考察を行って見たので、その結果を報告する。

I. 高温における PbO の蒸発

試料中の PbO の蒸発を防止するためには、まず PbO の蒸発と、温度と時間の関係を明らかにしなければならない。Malcon McQuarrie は (Ba-Pb-Ca)TiO₃ 系磁器について実験を行っているが¹⁰⁾、彼は PbO の蒸発と時間の関係についてはあまりふれていない。著者はまず BaTiO₃ 磁器の焼成過程における CO₂ の遊離の実験で用いた歪計式熱天秤 (英弘精機製) によ

て²⁾、大気圧中における PbO の蒸発の模様を調べることにした。

1) PbZrO₃ 中の PbO の蒸発 試料の配合を Table 1 に示してある。原料としては、塩基性炭酸鉛 (PbCO₃)₂Pb(OH)₂ を用いたときと、酸化鉛 (PbO) を用いたときの比較を行った。また、PbO+ZrO₂ を一たん 800°C で煅焼したものとの比較をも試みた。

Table 1 Composition of specimens

specimens	composition
SPZ	(PbCO ₃) ₂ Pb(OH) ₂ +3 ZrO ₂
POZ	PbO+ZrO ₂
POZA	calcined POZ at 800°C and crushed
POT	PbO+TiO ₂
PB-32	BaTiO ₃ 68, $\frac{1}{3}\{(PbCO_3)_2Pb(OH)_2\} \cdot TiO_2$ 32 mol%
P-36	POZA 57 mol%, POT 43 mol%, clay 0.6 wt%

大気中で PbZrO₃ を焼成すると、試料の内部と表面で異なった色、外観等を示している。このことから試料中の PbO の蒸発は表面から徐々に進行するものではないかと推察された。この推察が正しければ、試料内部の PbO が蒸発するためには、PbO が試料中を逐次拡散して遂に表面から遊離するわけであるから、試料の密度が高いほど、換言すれば成形圧力が高い程 PbO の遊離が阻止されるはずである。この意味から、成形圧力も重要な因子であると考え、この点についても比較を行って見た。PbO の原料としては、守髄試薬一級、ZrO₂ と (PbCO₃)₂Pb(OH)₂ は横沢化学一級品を用いた。

Fig. 1 Variation in weight of PbZrO₃ in the firing process (300°C/hr)

が認められる。E.A. Peretti は PbCO₃ の分解について詳細に報告し¹¹⁾、1 気圧の下では、PbCO₃ は 263°C、PbO·PbCO₃ は 389°C、2 PbO·PbCO₃ は 438°C で

分解すると述べているが、このことから 500°C までの重量変化は、塩基性炭酸鉛の分解によるものと思われる。又この間の重量変化の計算結果と、熱天秤の較正結果からも間違いないものと思われる。SPZ は CO_2 等を遊離した後、しばらく重量の変化は認められず、一定値を保っているが、800°C 位から逐次重量の減少を示している。これは、 PbO の遊離蒸発によるものであると思われる。この 800°C 以上の PbO の蒸発の程度は、成形圧力によっても異なっている。Fig. 1 (a) には 400 kg/cm^2 の場合と 1600 kg/cm^2 の場合であるが、やはり成形圧力の高いほど PbO の蒸発の少ない傾向が認められる。

Fig. 1 (b) には原料として PbO を用いた場合の結果を示してある。この場合には 700°C 以下では重量の変化が全く認められない。 PbO を原料にしたとき、一たん $\text{PbO} + \text{ZrO}_2$ を煅焼した試料の方が PbO の蒸発が少ない (Fig. 1(b))。このことは煅焼温度が 800°C 程度の低温度でも、ある程度 PbZrO_3 を生成し、 PbO の遊離を阻止するためではないかと推察される。

Fig. 1 (a) と (b) とを比較して、やはり PbO を原料に用いた場合の方が PbO の蒸発量が少ないようである。この理由であるが、試料 SPZ の方は CO_2 等の遊離した後に空孔を生じ、成形圧力が同一であったとしても、試料 POZ に比べて見掛け密度が低い結果になったためではないかと思われる。

2) 一定温度における PbZrO_3 中の PbO の蒸発
次に、炉の温度を 300°C/hr の割合で上昇した後、自動温度調節機構によって $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内で一定に保ち、 PbO の蒸発量と保持時間との関係を測定した。Table 2 にその結果を示してある。試料 SPZ につい

Table 2 Quantity of evaporation of PbO as a function of time at constant temperatures

time (min)	SPZ (%)				POZA
	900°C	950°C	1000°C	1050°C	950°C
0	14.0	25.0	46.0	63.0	16.5
10	18.0	31.5	60.0	84.0	23.5
20	22.5	39.5	71.0	92.0	30.5
30	26.5	46.0	80.0	97.0	36.0
40	30.5	52.0	86.0	99.0	43.5
50	35.0	58.0	91.0	100.0	48.5
60	38.5	63.0	97.5	100.0	53.0
70	42.5	68.0	97.5	100.0	59.0
80	46.0	72.0	99.0	100.0	62.5
90	48.5	76.0	100.0	—	66.5
100	51.5	79.0	100.0	—	70.0
110	53.5	81.0	100.0	—	73.5
120	55.5	85.5	100.0	—	76.0
130	58.5	88.5	—	—	79.5
140	60.5	91.5	—	—	82.5
150	—	94.0	—	—	84.5
160	—	95.5	—	—	87.5
170	—	97.0	—	—	89.5

での測定は 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C において行った。温度が高くなる程 PbO の蒸発速度が大きくなることは確かである。1050°C で 30 分も放置すると、重量の変化はほとんど一定になる。このことは、含有していた PbO が全部遊離してしまったことを示すものと思われる。実験後の試料を精密秤量した結果もそのことを示していた。

Fig. 2 の×印は、試料 POZA を 1600 kg/cm^2 で成形した場合であるが、Fig. 1 の場合と同様、時間に対しても PbO を原料に用いた方が PbO の蒸発が少ないことがわかった。

PbO の蒸発の機構については極めて興味のある問題であり、反応速度論的取

扱いも可能であると思われるが、このことについては別の機会に譲ることにしたい。

上述の結果から試料中の PbO の蒸発は表面から逐次進行し、そのために成形圧力により影響を受けるのではないかと思われる。 BaTiO_3 - PbTiO_3 系磁器の焼成に当り、焼成前後の PbO の減量を定量し、その分だけ余分に PbO を配合しておけばよいという考え方もあるようであるが、前述の結果を考慮に入ると、この方法では均質なものは得難いと考えられる。

3) 各種試料中の PbO の蒸発 以上の実験はいずれも PbZrO_3 中の PbO の蒸発について行ったものであるが、次に他の試料について実験を行った。今度は温度上昇の割合を一定に保った場合についてのみ行った。Fig. 3

にその結果を示してある。縦軸には PbO の全含有量を 100% として示してある。Fig. 3 に前述の SPZ の結果をも示したが、SPZ に比べて POT は PbO の蒸発がおくれる

Fig. 2 Variation in weight of PbZrO_3 at constant temperatures

Fig. 3 Variation in weight of various compositions containing PbO in the firing process (300°C/hr)

傾向がある。著者は前に焼成過程における膨脹収縮特性からある程度反応の活性化エネルギーを推定し得ることを指摘し¹⁾ PbZrO_3 の活性化エネルギーは PbTiO_3 のそれに比べて著しく少ないことを述べた。このことは言葉をかえれば PbO と TiO_2 の親和力は PbO と ZrO_2 の親和力よりも強いことを示すものと考えられる。Fig. 3 の結果、POT の方が SPZ よりも PbO の蒸発がおくれる傾向にあるのは、 PbO と TiO_2 の親和力が強いために PbO の遊離が PbZrO_3 の場合に比べて妨げられるのではないかと考えられる。

PB-32 は 68 BaTiO_3 - 32 PbTiO_3 に対応する配合で 1400°C で煅焼した BaTiO_3 と、 PbTiO_3 の PbO の原料としては塩基性炭酸鉛を配合に用いた。したがって 600°C 以上の重量の変化は全部 PbO の蒸発に基づくものと考えられる。POT にくらべて PbO の蒸発が多くなっているのは、 PbO の原料の差異によるものと思われる。

P-36 は 57 PbZrO_3 - 43 PbTiO_3 に対応する配合で、原料として POZA と POT を用いたので、 PbO の蒸発は Fig. 1 (b) の POZA と Fig. 3 の POT の中間にくることを期待していたが、その結果は意外に PbO の蒸発が多く、POZA よりもやや多い結果を得た。これは鉱化剤として粘土を 0.6 wt% 含んでいたためかも知れない。

以上 2, 3 の実例について実験結果を示したが、 PbO の蒸発速度は相手になる配合物の種類によりかなり差異があり、親和力の強いものが混在する場合には PbO の蒸発が妨げられる傾向があることがわかった。

4) **PbO と各種酸化物との親和力** PbO を含む磁器を焼成する場合、原料になる各種配合物と PbO との親和力についてある程度の理解をもつことは重要なことである。焼成過程における膨脹収縮特性からこれを推定することは、前述の実験からも意味のあることであり、また実用上の見地からも簡易に行うことが出来るので、この事についてもう少し述べる。例えば BaTiO_3 - PbTiO_3 系磁器を焼成するとき、敷物として何を選ぶべきかという場合には、配合物である BaO 、 PbO 、 TiO_2 のいずれとも反応しにくいものは何かということがまず問題になる。もちろん、これだけが十分な条件ではないが、少なくともある目安にはなると考えられる。

Fig. 4 には塩基性炭酸鉛と、 TiO_2 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 をモル比で配合した試料の焼成過程における膨脹収縮特性を示してある。この結果から見ると、 PbO との活性化エネルギーは Al_2O_3 が最も少なく、 ZrO_2 、 ThO_2 がこれにつぎ、 TiO_2 が最も大きいと考えられる。したがって、 BaTiO_3 - PbTiO_3 系磁器の場合でも、

Fig. 4 Expansion and shrinkage characteristics of various composition in the firing process (300°C/hr)

PbTiO_3 - PbZrO_3 系磁器の場合でも PbO の拡散を防ぐための敷物として、 Al_2O_3 がこの4者の中では一番よいということになりそうであるが、実際に実験を行って見るとかなり敷物と反応する。これは PbO と Al_2O_3 との親和力が弱くても、 PbTiO_3 と Al_2O_3 とが反応し易いためではないかと思われる。

Al_2O_3 について PbO との親和力のよいものは ZrO_2 である。 ZrO_2 を BaTiO_3 - PbTiO_3 系磁器の敷物として用いると反応も少なくかなり好結果を得る。これは、 ZrO_2 が試料中の BaO 、 PbO 、 TiO_2 のいずれとも親和力があまり強くないことによるものと思われる。

これらのことについては、これ以上立ち入らぬことにしておくが、上述の諸結果は、後述するように PbO を含む磁器の焼成に際し、有力な手懸りを与えるものである。

II. PbO を含む高誘電率磁器の製法と電気的性質

以上の実験によって、 PbO を含む磁器中の PbO が大気圧中で如何に蒸発遊離するかについて、かなり系統的に知ることが出来た。以下、上述の結果をこの系統の磁器に適用して得た成果について述べることにする。

1) **BaTiO_3 - PbTiO_3 系磁器** 著者の用いた焼成法を Fig. 5 に示す。Ni るつばの内面に ZrO_2 を塗布しておく。試料はなるべく高い圧力 (1.5~3 ton/cm²) で成形しておく。

BaTiO_3 の生成温度は PbTiO_3 のそれよりも約 200°C 高いので、配合に用いる BaCO_3 - TiO_2 は予め 1400°C で煅焼し、 BaTiO_3 としてのものを配合に用いる。 PbTiO_3 としては PbO と TiO_2 を

Fig. 5 Method for firing (Ba-Pb) TiO_3 and BaTiO_3 - PbSnO_3 ceramics

生のまま配合する。試料と試料との間には、 ZrO_2 の粉末を敷いておく。また、一番上には、前述の SPZ を低い圧力で成形して入れておく。このようにして焼成すると、るつぼの中ではまず SPZ 中の PbO が蒸発し、 PbO の雰囲気をつくる (Fig. 3 参照)。Ni るつぼ中の PbO の雰囲気は、前述のように ZrO_2 と親和力に乏しいから、るつぼ内面に塗布した ZrO_2 によってるつぼが侵されることが少ない。Ni るつぼの代わりに磁製のるつぼを用いると、 SiO_2 を含有するためと思われるが、 PbO の蒸気によって激しく反応してしまう。敷物として用いた ZrO_2 は前述のように試料中の PbO とも TiO_2 とも反応しにくい。BaZrO₃ の生成温度は BaTiO₃ よりも約 200°C 高いから、敷物の ZrO_2 が試料中の BaO と反応する懸念もまずあるまいと考えられる。このようにして試料を焼成すると、損失も少なく、緻密で再現性のある磁器を得ることが出来た。

Table 3 には試料の配合、密度、焼成温度等を、Fig. 6 には試料の誘電率、誘電体損失の温度特性を示してある。PbTiO₃ を 8 mol% 程度含有するものは、第 2 変態点は -50°C 以下、キュリー点は 150°C 付近であり、電気機械結合係数はやや低下するが、圧電素子としての特性は改善されている。

Fig. 6 Permittivity and $\tan \delta$ vs. temperature for (Ba-Pb) TiO_3 .

Table 3 BaTiO₃-PbTiO₃ bodies

specimens	composition (mol%)		firing		firing shrinkage	apparent density
	BaTiO ₃	PbTiO ₃	temp.	time		
PD-2	98	2	1360°C	2 hr	12.7%	5.57
PD-4	96	4	1360	2	13.2	5.64
PD-6	94	6	1360	2	13.6	5.65
PD-8	92	8	1360	2	13.8	5.63
PD-16	84	16	1250	2	15.7	5.62
PD-32	68	32	1250	2	17.2	5.90

2) BaTiO₃-PbSnO₃ 系磁器

この系統の磁器については、BaTiO₃-PbTiO₃ 系磁器の場合と同様、Fig. 5 の方法で焼成を行い好結果を得た。Table 4 には試料の配合、比重、焼成温度等を示す。Fig. 7 には

Table 4 BaTiO₃-PbSnO₃ bodies

specimens	composition (mol%)		firing temp. (°C)	density	$\tan \delta$ (1 kC)
	BaTiO ₃	PbSnO ₃			
PSn 2	98	2	1300	5.52	0.010
PSn 4	96	4	1300	5.60	0.012
PSn 8	92	8	1360	5.42	0.026
PSn 12	88	12	1360	5.43	0.035
PSn 16	84	16	1360	5.90	0.028

誘電率温度特性を示す。非直線回路素子として用いられる可能性のあるのは、PbSnO₃ を 15 mol% 程度含み、常温付近に誘電率の極大があり、誘電率の温度特性がなるべく

Fig. 7 Permittivity vs. temperature for BaTiO₃-PbSnO₃ binary system

平坦で、かつ誘電率の直流バイアスによる変化が大きいものである。Fig. 8 には常温における誘電率の直流バイアスによる誘電率の変化の模様を示してある。著者の方法でつくった試料の誘電率は、従来報告されている値に比べてやや低い、この原因についてはなお検討を要するものと思われる。

Fig. 8 Permittivity vs. biasing voltage for BaTiO₃-PbSnO₃ binary system

3) PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器

PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器については最初にわが国の Sawaguchi 等によって詳細に研究された¹²⁾。Fig. 9 にはその結果を引用してある。Fig. 9(a) は状態図を示すもので、PbZrO₃ 55 mol% 付近で tetragonal から rhombohedral への転移が見られる。Fig. 9(b) には格子常数の変化を示してある。PbZrO₃ 55 mol% 付近の転移は、温度による転移と区別するために morphotropic transformation と呼ばれている。Jaffe 等はこの付近の配合で電気機械結合係数が大きくなることに着目し、圧電素子としての性質を研究している。著者はこの系統の磁器の焼成に当って Fig. 10 の方法を採用した。Fig. 10(A) は Jaffe 等のものと同様であり、直径 25 mm の白金るつぼの中で白金箔を敷物として用いるものである。この方法は確かにすぐれた方法であり、緻密な

(a) Solid-state phase diagram

(b) Crystallographic parameters showing distortion from ideal cubic perovskite structure, giving deviation of rhomb angles, from 90° in rhombohedral range and tetragonal distortion in tetragonal range.

Fig. 9 PbTiO₃-PbZrO₃ binary system⁽¹²⁾⁽⁶⁾ SPZ : (PbCO₃)₂Pb(OH)₂·3 ZrO₂(atmosphere pellet)Fig. 10 Methods for firing PbTiO₃-PbZrO₃ ceramics

ものが得られるが、白金が高価であるばかりでなく、温度を高くすると、試料と白金とが密着してしまうことが多い。これに対して Fig. 10 (B) は前に述べた PbO の蒸発に関する実験を基礎として、著者が考案した方法であり、大形の試料でも焼成可能なものである。

Table 5 には試料の配合、比重、焼成温度等を示してある。試料は前に述べた理由によって、なるべく高い成形圧力 (1.5~3 ton/cm²) で成形しておく。Fig. 10(B) のようにして焼成を行うと、試料中の PbO よりも先に SPZ の PbO が蒸発して PbO の雰囲気をつくり、試料からの PbO の蒸発を抑制する。そして、SPZ 中の PbO が仮に全部蒸発してしまったとして

Table 5 PbTiO₃-PbZrO₃ bodies

specimens	composition (mol%)		firing		firing shrinkage (%)	apparent density		
	PbTiO ₃	PbZrO ₃	temp.	time				
P-33	48.1	51.9	1180°C	2 hr	16.5	7.37	clay	1 wt. %
P-35	44.7	55.3	1180°C	2 hr	15.3	7.27	"	1 wt. %
P-36	43.0	57.0	1180°C	2 hr	16.6	7.48	"	0.6 wt. %
P-37	41.3	58.7	1180°C	2 hr	14.5	7.32	"	1 wt. %
P-38	39.6	60.4	1180°C	2 hr	17.5	7.38	"	0.6 wt. %

も、後に ZrO₂ が残る。ZrO₂ は前述のように、試料中の PbO、ZrO₂、TiO₂ の各配合物のいずれとも親和力が乏しく反応し難いから、敷物として十分役目を果たすことになる。

このようにして焼成を行うと、事実白金よりも試料との密着の程度が少なく、緻密な再現性のある磁器を得た。Fig. 10 (B) の方法で焼成した磁器の比重はいずれも 7.3~7.5 であり、Jaffe の 7.2 に比べて高い値のものを得ている (Table 5 参照)。

Fig. 11 Permittivity and dielectric loss at 20°C for PbTiO₃-PbZrO₃ binary system

次に電氣的圧電的特性の面から製造法について検討してみた。Fig. 11は横軸に PbZrO₃ の含有 mol% をとり、縦軸に常温における誘電率と誘電体損失角の関係を示してある。

Fig. 12 は同様、縦軸に電気機械結合係数と、径方向振動 (radial mode vibration) に対する周波数定数の関係を示してある。Fig. 11, 12 の×印は鉍化剤を含まない

試料を Fig. 10(A) の方法で焼成した場合で、誘電率は高いが耐電圧があまり高くなかったので、十分な分極処理 (Poling) が出来ず、電気機械結合係数はあまり大きくない。△印は鉍化剤を 0.6 wt%

含む場合で、誘電率はやや低い。○印はその試料を Fig. 10(B) の方法で焼成した場合で、**morphotropic transformation** 付近の誘電率の様相が異なっているが、6~7 kV/mm の電界で分極処理すると、電気機械結合係数は最高約 35% で、圧電素子として十分満足すべきものが得られた。また Jaffe は直径 12 mm の試料で実験を行っているが、著者の実験は直径 33 mm のものであり、この方法によればさらに大形のものも可能であると思われる。Fig. 11, 12 の結果から、Fig. 10 (B) の方法によるものは誘電率と周波数常数の **morphotropic transformation** の様相が明確にあらわれておらず、さらに検討を要するものと思われるが、実用上の支障は少ない。なお、Fig. 10 (A) の方法によるものも、**morphotropic transformation** の位置が PbZrO_3 57 mol% の付近であり、従来の報告とやや異なっているが、この点についてもなお検討を要する。

Fig. 13 Temperature dependence of ϵ , $f_r \times r$, ϵ and $\tan \delta$ for 60 PbZrO_3 -40 PbTiO_3 .

この系統の磁器の各常数の温度特性の1例を Fig. 13 に示してあるが、 BaTiO_3 に比べてはるかに優秀である。

しかし実用上最大の難点は、分極処理に要する電界が極めて高いことで、 BaTiO_3 磁器の 2~2.5 kV/mm に比べて約 3 倍の電界を印加しないと、30% 以上の電気機械結合係数のものが得られない。この電界は強誘電性磁器としては、破壊電圧にはほぼ匹敵する値であ

るので、圧電素子としてはもう少し低い電界で分極可能な配合を見出す方向に進むべきであると思われる。

結 び

以上 PbO を含む高誘電率磁器中の焼成中における PbO の蒸発の様相、それを防止するための実用的方法、並びにその方法でつくった試料の電気的特性等についての実験と考察結果について述べた。 PbO の蒸発機構の究明、さらにすぐれた電気的特性を有する配合の探究等、なお今後に残された問題も多いが、著者の研究がこの種磁器の実用化の一助ともなれば幸いである。

終りにご指導いた京都大学阿部清名誉教授、田中哲郎教授に深く感謝する。なお、終始実験に協力された吉岡恒彦君、並びに実験の一部に協力した本学々生石原公夫、森田康介両君に謝意を表する。

文 献

- 1) 岡崎 清, 窯協. **65** [738] 137-43 (1957)
- 2) 岡崎 清, 窯協. **66** [747] 59-65 (1958)
- 3) W.P. Mason, *Piezoelectric crystal and their application to ultrasonics*, Van Nostrand, New York (1950)
- 4) W.W. Coffeen, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **37** [10] 480 (1954)
- 5) 田中哲郎, 日本物理学会講演, 20 M-6 Oct. (1957)
- 6) B. Jaffe, *Jour. of Research of Nat. Bur. of Standard.* **55** [5] 239 (1955)
- 7) 田中哲郎, 電気学会関西支部講演, Nov. (1957)
- 8) 丸竹正一, 日本音響学会講演, **13**, May (1958)
- 9) S. Roberts, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **33** [2] 63-66 (1950)
- 10) M. McQuarrie, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **40** [2] 35-41 (1957)
- 11) E.A. Peretti, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **40** [5] 171 (1957)
- 12) E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **8** [5] 619-29 (1953)

(6/16/58 受付)

亜硫酸石灰を添加したセメントの性質

村 上 恵 一・花 田 光 雄・紺 野 和 義

(東北大学工学部)

Studies on the Cements Mixed with Calcium Sulfite

By Keiichi MURAKAMI, Mitsuo HANADA and Kazuyoshi KONNO

(Faculty of Engineering, Tohoku University)

Calcium sulfite acts as a retarder for the setting of normal portland cement, high early strength cement, and blast furnace slag cement. If used with gypsum it is possible to prevent the false setting under the federal test. The mortar strength test for the