る影響の程度に多少の差があることも、珪酸塩および磷酸塩ガラスのいずれについても認められる。このことは Weyl のスクリーニング理論をかりてつぎのように説明できる。

酸性度の高い高珪酸ガラスや磷酸塩ガラスでは、その網状構造を構成している酸素イオンの Polarizability が小さいので、 Fe^{3+} イオンは十分にスクリーンされることができない。その結果、 Fe^{3+} イオンはそれ自身がもっと Polarizable な Fe^{2+} イオンに変るべく、酸素イオンから電子を引き入れて Fe^{2+} になろうとする傾向が強くなる⁹⁾。この傾向が、事実上、アルカリその他の Modifier Ion の数の少ないガラスほど $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を大きくするという結果に導くと考えられる。

こうした酸性度の高い基礎ガラスに、アルカリその他の Modifier Ion を導入していくと、これに随伴して導入される Polarizability の大きな酸素イオンがふえてくる。この際、ガラス中に存在する Fe^{2+} イオンはもっと Polarizing Power の大きい Fe^{3+} イオンに変わって、より完全にスクリーンされようとする傾向が強まり、 Fe^{2+} イオンは電子を放出して Fe^{3+} に変りやすくなる。こうして生成された Fe^{3+} イオンは、それが Fe^{2+} イオンであったときより Field Strength が大きくなるので、基礎ガラスのアルカリ含有率が十分に高くなると、自身をとり囲む酸素原子を強くひきしめて、ついに Fe_2O_3 分子を形成して褐色を与えるにいたるであろう。

同じくアルカリではあっても、 Li_2O を導入したガラスでは、 K_2O 系または Na_2O 系ガラスのように Fe_2O_3 による着色を呈し難いが、これは Li^+ イオンの Polarizing Power が K^+ および Na^+ イオンのいずれよりも強く、隣接する酸素イオンがより強く Contrapolarization を受けるので、 Fe^{3+} イオンを十分にスクリーン

することができなくなり、結局は、酸性度の高いガラスと同様に、 Fe^{2+} イオンとしてとどめておく傾向が強いことによると考えられる。

磷酸塩ガラスは普通の珪酸塩ガラスよりも $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を大きくすることが容易であって、その結果として可視域吸収の少ない赤外線吸収ガラスが得られるという事実は、結局において、 Si^{4+} イオンより強い Polarizing Power を有する P^{5+} イオンを中心とする PO_4 四面体を主体とする網状構造を有するからであろう。その磷酸塩ガラスにおいても、 ZnO 含有ガラスと B_2O_3 含有ガラスとを比べると、後者の方が近赤外吸収においてやや強いということも、 B^{3+} イオンが Zn^{2+} イオンより酸素イオンに対する Polarizing Power が強いことが Fe^{2+} イオンの存在に対して有利に影響する結果であろうと推測される。

謝 辞

本研究における近赤外吸収の測定は、日本光学工業 KK 藤野研究室に依頼して行なったもので、ここに同社 同研究室の御助力に対して厚く謝意を表します。

文 献

- 1) E. Berger. U.S. Pat., 1,961,603 (1934)
- 2) A.G. Pincus. U.S. Pat., 2,359,789 (1946)
- 3) E.D. Tillyer. Quoted from "The Properties of Glass," 434 (1954) by G.W. Morey.
- 4) 成瀬省, 近藤吉明, 神島英徳. 名工大学報, 11, 206 (1959)
- 5) H. Moore and S.N. Prasad. J. Soc. Glass Tech. Trans., 33, 336 (1949); 34, 173, 193 (1950)
- 6) A.E. Abou-El-Azm. *ibid.*, 38, 101 T, 146 T, 197 T, 224 T, 271 T (1954)
- 7) N.E. Densem and W.E.S. Turner. *ibid.*, 22, [94] 372 (1938)
- 8) A. Bishay. J. Am. Ceram. Soc., 42, [9] 403(1959)
- 9) N.J. Kreidl. Proc. Int. Comm. Glass, 1, 77 (1954) (2/21/61 受付)

フェライトの焼成時における膨脹収縮

木 村 康 之

(防衛大学校機械工学教室)

The Expansion and Shrinkage Characteristics of Ferrites in Firing Process.

By Yasuyuki KIMURA

(Department of Mechanical Engineering, Defence Academy, Tokyo)

Abstract

The expansion and shrinkage behaviors of ferrites in the temperature ranging from room temperature to 1400°C were observed. The curves given by the dilatometer under conditions of increasing temperature are shown in Fig. 5 through Fig. 14.

It is evident upon examination of the figures that (1) a sudden expansion occurs at a temperature of about 900°C during firing of Zn-ferrite and Cd-ferrite having the normal spinel structure in the resulting specimen, and above this temperature the shrinkage of spe-

cimens is found up to 1400°C, (2) the change in the expansion behavior don't occur for samples of Ni-ferrite and Cu-ferrite having inverse spinal structure and also during reheating of the samples Zn-ferrite and Cd-ferrite cooled after firing, (3) the expansion of the mixture of NiO, ZnO and Fe₂O₃ during heating tends to increase with increasing ZnO content.

I. 緒 言

フェライトは生成する結晶の発達状況から単結晶フェライトと多結晶質フェライトとに大別される。フェライトは一般に成分となる金属の酸化物、または高温で分解し酸化物となる原料を希望する組成になるように混合、成形した後に高温で焼成することによりつくられる。ここでは多結晶質フェライトを合成するための焼成過程について観測を行うことを目的として研究を行った。焼成は何回も行う場合があるが、その目的は混合した粉体間の化学反応を促進させ、焼結をおこさせるためである。近年になり、フェライト系スピネルの合成に関する研究が大いに進んだが、フェライトの高温度における生成の機構または焼結現象については余り多くの研究はない。1938年にW. Jander¹⁾らによりスピネルの合成実験が行われ、固相反応の理論が発展した。これまでによく行われた方法はフェライトを焼成する場合に一定温度で一定時間保持して、その時生成した成分を主として化学分析により求めて、生成量を焼成温度と焼成時間の関数として求めようとするものが多かった。この方法は化学的には興味があり意義もあるが、高温における現象を連続的に追跡することは不可能に近い。また1試料の分析にも熟練と多くの時間を要し、その割合には実際の焼成との関係に乏しい。焼成の過程は一般に粉体が互いに接触し、融点以下の温度で粉体が凝着しフェライト化を促進させ、さらに高温になるとフェライトの結晶粒子の成長が行われるといわれている。H. Kedesdy²⁾によればニッケルフェライトは650°C位の低温で生成を始めるといわれているが、現在までに行われた研究は一成分系の焼結に関するものが多く、フェライトのように数種類の粉体についての研究は少ない。この研究では本校電気工学科岡崎清³⁾がチタン酸バリウムの焼成時における膨脹収縮の測定を行った方法を用い、種々のフェライトについての膨脹収縮の測定を行った。

II. 測定に用いた試料の調整

フェライトは焼成条件だけでなく種々の条件により、その性質は著しく異なる。そこで試料を作成する条件をできるだけ一定とし、比較しようとする条件だけを変えてフェライトの焼成時の膨脹収縮特性の比較を行った。

(2.1) 使用した原料 この研究に用いたフェライト原料はできる限り純度の高いものを入手するようにした。二三酸化鉄は戸田工業製で純度99.7%以上、酸化亜鉛、酸化ニッケルなどは横沢化学製特級品でいずれも

99.5%以上であった。その他の原料についても高純度のものを用い、使用量が極くわずかである添加物原料はメルク社製、横沢化学製の特級品を用いた。

(2.2) 原料の配合 フェライト原料を配合する場合は150g以上500gまでとした。配合に用いた水は水道水であるが、配合量により一定になるようにした。原料は重量150g以上のものに対しては最大500g、感度0.1gの上皿天秤で秤量し、添加物のように重量1g以下のものの秤量には化学天秤を用いた。

原料の混合には内径180mmのボールミルを用い、混合中に不純物が混入することをできるだけ少なくするため、ボールは「めのう」を用いた。ボールの量は原料の配合量により異なるが常に一定になるようにした。煅焼した試料は鉄製乳鉢で粉碎し、タイラー標準篩80メッシュを通した後ボールミルにかけた。ミル回転速度は72rpmとし無段変速機により一定とし、回転時間は生のままの原料に対しては15時間、煅焼した粉末の場合には25時間とした。混合ずみの試料は脱水し電気恒温乾燥器で24時間乾燥した後デシケータ中に保存した。

(2.3) 試料の成形 成形は松田製作所製手動油圧プレス(37トン、ラム径14cm)によって行った。脱水乾燥した原料を粉砕し40メッシュの標準篩を通し、試料の上下から圧力を加えて成形した。成形圧力は圧力計(ブルドン管型圧力計500kg/cm²、目盛の刻み間隔5kg/cm²)を用いて測定し、その圧力は特に断りのない限り試料面で360kg/cm²となるように調節した。成形のための金型は内径40mmの円形のものを用いた。

III. フェライトの焼成時における膨脹収縮⁴⁾

現在よく用いられている高温下の膨脹収縮特性の測定装置は、試料自体の伸縮を石英棒などに伝え、その変位を光学的に拡大観察するものが多いのであるが、この方法では生のフェライト原料の成形体などは測定が困難であり、測定できる温度にもおのずから制限があり、石英の軟化温度1200°Cを越えることは難かしい。

この研究のために用いた実験装置は図-1に示すもので、装置は内径70mmの環状炉と望遠鏡からなっている。試料は成形後図-2のような寸法に切り出し、図-3のように高温で焼成したAl₂O₃の焼粉を敷固めた台にのせて炉中におく。炉の側面には覗穴があり望遠鏡に図-4(a)のようにうつる。試料の右上は左下に、左下は右上にうつり、試料が膨脹または収縮すれば、図-4(b)または(c)に示すように見える。このとき望遠鏡の

Left: Telescope
Right: Electric furnace with window

Fig. 1. Apparatus for measurement of expansion and shrinkage characteristics in firing process (R.T.↔1400°C)

Fig. 2. Dimensions of specimen

Fig. 3. Sample in the furnace.

a) Before firing b) Expansion c) Shrinkage
Fig. 4. Sample under the field of a telescope

中にあるヘヤーラインを左右に動かして膨脹または収縮の距離だけ移動させると、ヘヤーラインと連動してペンが100倍に拡大記録する。この方法による精度は2%程度であるが、粉末を成形した試料の焼成過程をそのまま観測できる。また焼結完了の温度まで測定できるので都合がよい。

金属酸化物の粉末を成形した試料の高温下における膨脹収縮は温度ばかりでなく時間も重要な関数である。従って試料の膨脹および収縮を測定し、比較するためには温度上昇率を一定にしておく必要がある。ここではプログラム温度調節計を用いて 5°C/min. (300°C/hr.) の速度で加熱し、各種試料の焼成過程における膨脹収縮の比較を行った。

IV. 実験結果並びに考察

(4.1) Zn フェライトおよび Cd フェライトの焼成時における膨脹収縮 ZnO と Fe₂O₃, CdO と Fe₂O₃ をそれぞれ1モルずつ配合し焼結したものは正スピネル型フェライトとなる。これらのフェライト原料を常温より 1400°C まで焼成しながら試料の寸法変化を測定したが、その結果を図-5、図-6 に示す。図-5、図-6 よりわかるように常温よりほぼ 700°C までは試料の長さが直線的に膨脹する。これは単なる熱膨脹によるものと

Fig. 5. Thermal expansion-shrinkage curves of ZnO + Fe₂O₃, ZnO, Fe₂O₃, ZnFe₂O₄ in firing process. Raising rate of temperature: 300°C/hr

Fig. 6. Thermal expansion-shrinkage curves of CdO + Fe₂O₃, CdFe₂O₄ in firing process. Raising rate of temperature: 300°C/hr

考えられる。700°C より 1000°C の間で急激な膨脹をおこし Zn フェライトの場合には約 900°C で膨脹率は 8.6%に達する。1000°C より 1250°C の間で急速に収縮し 1300°C 以上の高温では飽和し、わずかではあるが再び膨脹する傾向が見られる。Cd フェライトもこれと全く同様の経過をたどる。これらの試料を炉中で常温まで徐々に冷却したときの収縮率は 1400°C で示したそれよりさらに大きい。これは通常の熱収縮によるものと考えられる。焼成時に異常膨脹を呈するこれらフェライトの原料単味の膨脹収縮を測定した一例を示すと図-5 の②と③のようになり、高温において収縮するのみである。

また ZnCl₂·3H₂O を 4.9 g, FeCl₃·6H₂O を 13.5 g とし各 100 cc の水で溶解攪拌する。10 g/100 cc の NaOH 溶液の中にこの混合液を攪拌しながら入れると褐色の沈澱が得られる。硝酸銀で Cl⁻ の存在が認められなくなるまで沈澱物を洗滌しその後濾過乾燥する。乾燥は真空乾燥器で約1日常温で乾燥、脱水した⁶⁾。これをさらに 40~50°C で乾燥した上で成形、加熱すると図-5⑤に示すように加熱と同時に収縮⁷⁾がおこる。高温に加熱しても酸化物を混合した試料にみられた異状膨脹は認められない。水溶液中で生成した沈澱物はX線などによって調べた結果、結晶の十分発達していない ZnFe₂O₄ (350°C 以上の温度で加熱したものは明らかに ZnFe₂O₄ と判別できる回折像が認められた)であると考えられる。

この試料の 1400°C における収縮率は非常に大きく 43% に達する。

(4.2) Ni フェライトなどの焼成時における膨脹収縮 ここでは焼成後逆スピネル型フェライトとなるものの焼成過程における膨脹収縮特性の測定を行った。その結果を図-7 に示す。この一群のフェライトは焼成時に大きな膨脹をおこさず 700°C ないし 1000°C の間で収縮をしながら焼結を完了する。この一群のフェライトの組成は図中各金属酸化物の 傍にモル数で示した。Cu フェライトは 1100°C 以上の高温側では試料が一部熔融した。Mn フェライトは正スピネル型に近い構造を持つといわれるが異常膨脹を示さない。また Mg フェライトのような統計分布型フェライトも異常膨脹を示さない。

Fig. 7. Thermal expansion-shrinkage curves of NiO + Fe₂O₃ powder mixture and others in firing process. Raising rate of temperature : 300°C/hr

また Cu²⁺ と Fe³⁺ をモル比で 1:2 の割合で含む水溶液から、(4.1) に述べた操作によって沈澱させた生成物を洗滌後乾燥し成形、加熱すると図-7 ⑦に示すように加熱とともに収縮⁸⁾する。水溶液中で生成した沈澱は 450°C 以上に加熱しないと結晶性を示さないが、酸化物を混合した試料とは異った挙動を示す。

(4.3) 複合フェライトの焼成時における膨脹収縮

現在実用されている種々のフェライトの内主なもの正スピネル型フェライトである ZnFe₂O₄ を固溶させた複合フェライトである。一方電子計算機用の角型履歴曲線を持つフェライトの中には ZnO を含まないものが現われているが、ここではこれら一群のフェライトの膨脹収縮過程の測定を行った。

まず Ni・Zn フェライトとなるべき原料粉末中の ZnO の配合量を変えて測定を行ったが、ZnO の配合量が増加すると異常膨脹を示す程度も大になる。図-8 にはこの様子を示してある。組成は表-1 のようである。また ZnO を含まない複合フェライトの一例として Mn・Mg フェライトについて測定した結果は図-9 のようであり焼成の過程において異常膨脹は見られない。

(4.4) 一度焼と二度焼の比較 (4.1)~(4.3) のべたように焼成後正スピネル型フェライトとなる ZnO

Fig. 8. Thermal expansion-shrinkage curve of raw Ni-Zn ferrite powder influenced by the difference of components in firing process. Raising rate of temperature : 300°C/hr

Table 1. Compositions of Ni-Zn ferrites

Sample	Component		
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
NZ-3	0.3 mol	0.7 mol	1.0 mol
NZ-5	0.5	0.5	1.0
NZ-7	0.7	0.3	1.0

Fig. 9. Thermal expansion-shrinkage curve of MnCO₃ + MgO + Fe₂O₃ powder mixture in firing process. Raising rate of temperature : 300°C/hr

または CdO を含むフェライト原料にかぎって焼成過程で異常膨脹を示す。この高温で起こる異常膨脹と正スピネル型フェライトの生成反応の関係を確かめるために、Zn フェライト、Cd フェライトおよび Ni・Zn フェライトについて試料をあらかじめ高温で焼成したものについて粉砕、成形したのち膨脹収縮特性の測定を行った。その結果 Zn フェライトについては図-5 の曲線④、図-6 の曲線②に示してあるように異常膨脹は全く認められない。煅焼の温度は 1100°C、2 時間であった。また Ni・Zn フェライトを 1100°C で 2 時間焼成した試料は図-10 に示すように異常膨脹は見られず、Zn フェライ

Fig. 10. Thermal expansion-shrinkage curves of raw and calcined Ni-Zn ferrite powder in firing process. Raising rate of temperature : 300°C/hr

ト、Cd フェライトなどと同様の傾向を示している。これらの事柄と 図-5 に示した ZnO、Fe₂O₃ のそれぞれ単味のは焼成時に異常膨脹のおこらないことから推察して、フェライトの生原料を焼成する場合に見られる

高温での異常膨脹は、 ZnO と Fe_2O_3 または CdO と Fe_2O_3 が反応して正スピネル ZnFe_2O_4 、または CdFe_2O_4 となるときのみにみおこる現象ではないと思われる。

(4.5) 異常膨脹と焼成条件⁷⁾ この実験に常用した温度上昇率は 300°C/hr であるが、これを 50°C/hr として膨脹収縮特性の比較をした。

図-11 は Zn フェライト (組成はモル比で $\text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$) について測定した結果である。曲線 ①は 300°C/hr 、②は 50°C/hr の温度上昇率で加熱した場合の特性であるが、膨脹の始まる温度はいずれの場合も変わらない。しかし膨脹曲線の形は大きく異なる。また曲線によって囲まれた面積は加熱速度のおそいものは大きく、最高膨脹率も約 2% 増加している。図-12 は $\text{Ni}\cdot\text{Zn}$ フェライトについて同様の測定を行った結果を示したもので、この場合も Zn フェライトと全く同一の傾向を示している。また $\text{Ni}\cdot\text{Zn}$ フェライトを焼成する場合に試料

Fig. 11. Thermal expansion-shrinkage curves of $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ powder mixture in firing process. Raising rate of temperature: 300°C/hr , 50°C/hr

Fig. 12. Thermal expansion-shrinkage curves of $\text{NiO} + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ powder mixture in firing process. Raising rate of temperature: 300°C/hr , 50°C/hr

Fig. 13. Thermal expansion-shrinkage curves of $\text{Ni}\cdot\text{Zn}$ ferrite powder mixture in firing process. Raising rate of: { Room temp. $\rightarrow 750^\circ\text{C}$, 300°C/hr temperature { Keep 750°C during 130 min.

の温度が 750°C になったときに加熱をやめて、 750°C の一定温度に 130 分間保持した。この結果判明したことは図-13 に示すように試料は 750°C の一定温度に保たれてから数十分後には、ほぼ 5% の膨脹を示すことである。この値は 300°C/hr の加熱速度で 900°C に加熱された場合の膨脹率にひとしい。このことは $\text{Ni}\cdot\text{Zn}$ フェライトは比較的低温においても長時間加熱されれば反応が十分促進されることを示している。

(4.6) 異常膨脹と成形圧力⁷⁾ 異常膨脹を示すフェライト原料の焼成時における膨脹収縮過程の成形圧力による影響を調べた。その結果は図-14 に示すとおりで

Fig. 14. Thermal expansion-shrinkage curves of raw $\text{Ni}\cdot\text{Zn}$ ferrite powder influenced by the compression pressure. Raising rate of temperature: 300°C/hr

フェライト原料の組成はモル比で $\text{NiO} : \text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.3 : 0.7 : 1.0$ のものを用いた。成形圧力が増加すると異常膨脹は大きくなる傾向が認められる。このことはフェライト原料の単位体積当りの充填率が大になり、 700°C 以上の高温における各粉体間の反応量が増加したことを示すのではないと思われる。また 1400°C における収縮率は成形圧力の大きいものほど小さいが、これも単位体積当りの充填率が大になったためと考えられる。焼成後逆スピネル型フェライトとなる Ni フェライトなども成形圧力が増加するにしたがって高温における収縮率は小さい。

V. む す び

以上種々のフェライト原料の焼成時における膨脹収縮特性の測定を行ったが、その主な結果を要約すると、

(i) Zn フェライト、 Cd フェライトのような正スピネル型フェライトおよびこれらを含む複合フェライトの焼成過程において最高 8.6% (900°C で) に達する異常膨脹が認められる。しかし試料を一度高温で焼成した後粉碎、成形して測定を行っても異常膨脹はあらわれない。

(ii) 異常膨脹を示す度合は配合された ZnO 、 CdO の量にはほぼ比例する。また成形圧力、炉の加熱速度により異なる。

(iii) Ni フェライト、 Cu フェライトのような逆スピネル型フェライトの焼成過程では異常膨脹は認められ

ず、高温において収縮しながら焼結される。

(iv) (i)~(iii) にのべた事柄から推察するとフェライトを焼成する場合に認められる異常膨脹は正スピネル型フェライトの生成と密接な関係があると思われる。

終りにのぞみこの研究を行うに当たり、有益な助言を与えられた慶応大学工学部 武井武教授、終始鞭撻していただいた本校 伊藤直教授、測定器具を貸与された 岡崎清助教授、実験に協力された 柏原茂助手、西山義彦氏、幸三雄氏、高篠昭一氏（この3氏は現在自衛隊幹部候補生学校在校中）に深謝いたします。

参 照 文 献

- 1) W. Jander. *Z. anorg. allg. Chem.*, **163**, 1 (1927)
- 2) H. Kedesdy, A. Tauber. *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 425 (1956); *J. Metal.*, **9**, 1140 (1957); H. Kedesdy, G. Katz. *Ceramic Age*, **62**, 29 (1953)
- 3) 岡崎清. 窯協, **65**, 137 (1957)
- 4) 木村康之. 窯協関西支部大会予稿, 1959年11月
- 5) 木村康之. 窯協東京大会予稿, 1960年6月
- 6) 田崎潤三他, 名古屋工業試験所報告, **7** [11] 833(1951)
- 7) 田崎潤三, 伊藤辰夫. 粉末冶金技術協会京都大会, 予稿, 1960年11月
- 8) 木村康之. 粉末冶金技術協会 磁性材料分科会小委員会資料, 1960年6月 (2/27/61 受付)

(Pb-Sr) (Ti-Zr)O₃ 系磁器の製造条件と電氣的性質

吉 岡 恒 彦・岡 崎 清

(防衛大学校電気工学教室)

On the Manufacturing Conditions and the Electrical Properties of (Pb-Sr)(Ti-Zr)O₃ Ceramics

By Tsunehiko YOSHIOKA and Kiyoshi OKAZAKI

(Department of Electrical Engineering, Defense Academy)

Abstract

The effects of mode of preparation, compacting pressure, additives, poling treatment on the electro-mechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with partial substitution of Sr for Pb were studied. The results obtained are as follows:

(1) The evaporation of PbO during heating can be prevented considerably by the treatment of the specimen with high compacting pressure such as 872 kg/cm² and the author's firing method mentioned as previous report (This Journal **66**, 260, 1958).

(2) The relation between the electro-mechanical coupling coefficient (κ) for radial mode vibration and applied time of field was made clear.

(3) Considerable improvements in the temperature dependence of κ , frequency constant, specific permittivity and aging characteristics of κ were observed in particularly for the specimen containing small amount of CeO₂ additive.

I. ま え が き

チタン酸鉛-ジルコン酸鉛（以下 PbZrO₃-PbTiO₃）系磁器のように、成分として PbO を含有する磁器では、その焼成の過程において PbO の蒸発を伴い、多孔質のものになりやすい。著者の1人は、PbO を含有する磁器の焼成時における PbO の蒸発について詳細な実験を行い、実用的な PbO の蒸発防止法を提案した¹⁾。PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器は、BaTiO₃ 系磁器にくらべて圧電的性質が優れているので、現在活潑に実用化研究が進められている²⁾³⁾⁴⁾。前報¹⁾においても述べた通り PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器は、分極処理 (poling) に要する電界が非常に高く、よほど緻密な磁器でないと電界印加時に絶縁破壊をおこすおそれがある。そのために、できるならばもう少し低い電界で分極処理の可能な配合を見出すことが望ましいわけである。圧電素子として利用する場合に重要な常数である電気機械結合係数 (κ) の値も、高

い方がよいわけではあるが、現用の BaTiO₃ 系磁器あるいは BaTiO₃-CaTiO₃ 系磁器では径方向振動に対し、せいぜい 30~35% であるから、PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器としてはこの値を上まわめることは勿論必要であるけれども、それ以上に安定性と再現性が問題になるわけである。ここでは、緻密で再現性があり、かつ広い温度範囲にわたり安定な圧電気材料を得ることを目的として、PbTiO₃-PbZrO₃ 系磁器の成分の一部の PbO を SrO で置換した配合を基礎とし、成形圧力、焼成方法、微量不純物の添加、分極処理条件などの製造条件と電氣的圧電的性質との関係について実験を行ってみた。以下、実験と考察の結果について順を追って述べる。

II. 焼 成 法

PbO の蒸発を防止しつつ焼成を行う方法は、図-1 に示す通りである。この方法の詳細は前報¹⁾ で詳しく述べ