ホットプレスによる強誘電体磁器の焼結 ならびに電気的性質

岡 崎 清・高 橋 幸 治

(防衛大学 電気工学教室)

Sintering of the Ferroelectric Ceramics by Hot-Pressing and Their Electrical Properties

By

Kiyoshi OKAZAKI and Kōji TAKAHASHI

(Department of Electrical Engineering, Defense Academy, Yokosuka, Japan)

In order to clarify the sintering process of the ferroelectric or antiferroelectric ceramics when the hot-pressing was applied, and the relation between the sintering conditions and the electrical properties, systematic experiments were made on the following solid reactions containing PbO,

At first, the variations of apparent density, when the raw powders of reactions (1)~(3) were heated, were examined as functions of the maximum firing temperature (T_m), the hot-pressing pressure (P_h) and of the duration of hot-pressing at T_m (t_p). In this report, the following procedures were mainly taken for hot-pressing:

SP method; P_h was applied for t_p (min) after the temperature reached to T_m in the firing process.

OP method; P_h was applied from a certain temperature (T_s) ($T_s < T_m$) in the firing process, and after the temperature reached to T_m , P_h was successively applied for t_p (min).

DP method; P_h was applied during all firing process.

The results obtained are summarized as follows.

(1) When the mixture of raw powder of equation (1) was heated by normal sintering, remarkably anomalous expansion was observed at 600°~900°C with the maximum linear expansion of 22% and the reduction of density was occurred in this temperature range. However, when P_h of 100~700 kg/cm² was applied to the specimen by SP method, the densification was considerably promoted from about 500°C. Almost sintered ceramic was obtained by hot-pressing of (SP) $P_h=500$ kg/cm², $T_m=800^\circ\text{C}$ and $t_p=30$ min.

This hot-pressing temperature is 400°C lower than the temperature of normal sintering. The specimens prepared by hot-pressing at relatively lower temperature and higher pressure (e.g. $T_m=800^\circ\text{C}$, $P_h=700$ kg/cm²) showed the broad temperature dependency of permittivity at about ferroelectric Curie temperature.

(2) PbZrO₃ has been known as antiferroelectrics. When the normal sintering was used for the reaction (2), it was very difficult to obtain the dense ceramic body because of the strong evaporation of PbO. However, when the SP method was applied to PbZrO₃, the remarkable effect on the increase of the densification was observed, and very dense body with 99.2% of theoretical density was obtained by the hot-pressing of $T_m=1200^\circ\text{C}$, $P_h=200$ kg/cm² and $t_p=30$ min.

The measurements of the permittivity (ϵ_s) vs. temperature characteristics during heating and cooling and of D-E hysteresis characteristics were made, and also X-ray diffraction analysis and electron micrographic observation of the etched surfaces were made on the specimens prepared by various hot-pressing conditions.

In PbZrO₃ prepared by hot-pressing, the second transition (T_t) occurred at the lower side of the Curie point (T_c) and the ferroelectric behaviors were observed in the tempera-

ture range between $T_c \rightarrow T_t$. These properties were considerably differed from the result of normally sintered PbZrO_3 reported by Sawaguchi. When the hot-pressing was applied to PbZrO_3 containing a few mole percent of PbTiO_3 , the tendency was found that the transition (T_t) disperse to fairly wide range of temperature as compared with the case of normal sintering.

(3) Even if the hot-pressing parameters of T_m , P_h and t_p took the same values for PZT ceramics, $\rho-T_m$ characteristics with fairly different results were obtained by OP, SP and DP methods. For the purpose of promoting the densification, SP and OP methods were recommended. When the DP method was applied, metallic lead was separated from PbO in the specimens, and consequently, the reduction of apparent density was observed at about $500^\circ \sim 600^\circ\text{C}$. It seems that this phenomenon is caused by the reducing action resulting from the decomposition of organic substance added as binder.

Finally, the measurements of electrical properties and the observation of the etched surface of PZT ceramics were made and the effects of hot pressing were discussed.

[Received Dec. 27, 1965]

1. ま え が き

著者らは前に、高温の酸化性雰囲気中で高い圧力を加えるホットプレス法によって、ジルコン酸ビスマス ($\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$) やチタン酸鉛-ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$) 系磁器 (以下 PZT という) など磁器誘電体材料の焼結過程を明らかにするための実験結果について報告した^{1), 4)}. 今回の報告は、鉄タンタル酸鉛 ($\text{Pb}(\text{TaFe})\text{O}_3$)、ジルコン酸鉛 (PbZrO_3) および PZT 磁器の焼結に関するもので、これら強誘電体 (または反強誘電体) の焼結過程と微細構造および電気的特性との関係についての実験と考察結果である。

2. 装置の概要と高温における加圧方法

装置は、炉本体と高圧成形機から構成されている。900°C 以下の加圧実験にはステンレスの金型を、それ以上の温度における実験にはアルミナ磁器のプレス型を用いた。

ホットプレスの条件を示す記号を次のように定める。

T_m : 最高温度 (°C)

P_h : 最高温度で加えた最高圧力 (kg/cm^2)

t_p : 最高温度で最大圧力を加えた時間 (min)

高温において圧力を加えるには、次のような各種の方法が考えられる (図-1)。

1) **GP 法** 図-1 (a) に示す圧力のかけ方である。低温で一定の圧力を加えたまま成形機を固定し、炉の昇温に伴う金型などの熱膨脹を利用して圧力を徐々に上昇させ、 T_m に達したときにちょうど $P_h(\text{kg}/\text{cm}^2)$ の圧力が加わるようにするものである。

2) **DP 法** 図-1 (b) に示すように、常温から T_m に達するまで一定の圧力 $P_h(\text{kg}/\text{cm}^2)$ を加える方法である。

3) **SP 法** 図-1 (c) に示すように、 T_m (°C) に達した後、 $P_h(\text{kg}/\text{cm}^2)$ を $t_p(\text{min})$ 加える。

4) **OP₁ 法** 図-1 (d) に示すように、常温で予備

Fig. 1. Standard procedures of hot-pressing.

加圧後、 $P_0(\text{kg}/\text{cm}^2)$ なるごく低圧をある温度 T_s (°C) まで加え、 T_s より T_m まで $P_h(\text{kg}/\text{cm}^2)$ を加える加圧方法である。 $T_s=0$ は DP 法、 $T_s=T_m$ は SP 法に相当する。

5) **NP 法** 図-1 (e) に示すように、GP 法と SP 法の両方の加圧方法の一部を取り入れたものである。温度 T_n (°C) から圧力を徐々にかけ始め、 T_m (°C) に達した時に $P_h(\text{kg}/\text{cm}^2)$ の圧力になるように加圧する方法である。 $T_n=0$ は GP 法、 $T_n=T_m$ は SP 法に相当する。

前回の報告では、主として GP 法と DP 法による結果

について述べたが、焼結促進の効果からみると、SP 法や OP 法の方がすぐれているようである。今回の報告は、主として SP 法と OP 法によるものである。

3. Pb (Ta_{0.5}-Fe_{0.5}) O₃ 磁器のホットプレス

最近 A (B_{0.5}-B'_{0.5}) O₃ 型で、ペロブスカイト型構造をもつ複合酸化物の研究がさかに行なわれている。この中で Pb (Ta_{0.5}-Fe_{0.5}) O₃ (以下 PTF) は強誘電体であることが確認されている複合体である²⁾。PTF は PbO, Ta₂O₅, Fe₂O₃ の混合物から焼成してつくる時、焼結過程で最高 24% にも達する異常膨脹を示す顕著な現象がある³⁾。この材料をホットプレスの対象に選んだのは異常膨脹の極端に大きい材料の代表例として興味があったからである。

Fig. 2. Maximum firing temperature (T_m) vs. apparent density (ρ) characteristics of PTF.

図-2 は、PTF を SP 法によってホットプレスしたときの最高温度 (T_m) と密度 (ρ) との関係で、最高温度で加える圧力 (P_h) をパラメータとし、 P_h を 0 から 700 kg/cm² まで変化させたときの結果である。参考のために、PTF となるべき原料粉末を室温で 1.5 t/cm² の圧力で予備加圧し、PbO の雰囲気中で、300°C/hr の温度勾配で普通焼成した時の結果も示した。普通焼成では、800°C で異常膨脹を生ずるため、著しい密度の低下が見られる。その後温度の上昇とともに密度の増加が始まり 1300°C で焼結する。これに対しホットプレスでは P_h の増大とともに密度の立ち上がりが低温側に移って来る。 $T_m=800^\circ\text{C}$ で $P_h=500\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力を 30 分間加えることにより、ほぼ完全に磁器化した試料が得られた。これは普通焼成によるものと同程度の密度が、ホットプレスで 500 kg/cm² 以上の P_h を加えることにより普通焼成より 400°C も低温でつくることができる

ことを示している。また、 $P_h=0$ というのは、ホットプレス装置で圧力を加えないで焼成したものである。この状態は、普通焼成と同一条件と見られるが、成形された試料が、プレス型の中に挿入された状態であることが違うところである。つまり、こうした状態では、プレス型の壁によって異常膨脹が阻止された形となり、 ρ - T_m 特性において密度の低下が生じないのであろう。このことから PTF の異常膨脹時に、外力に抗して膨脹しようとする圧力は、それほど大きいものではないといえそうである。

Fig. 3. Permittivity (ϵ_s) vs. temperature (T_m) characteristics of PTF.

図-3 は、PTF の普通焼成とホットプレスによって作った試料の誘電率温度特性である。測定はいずれも万能ブリッジ (1 kc/s) で行なった。普通焼成によって得られた PTF は -30°C にキュリー点があり、キュリー点における誘電率の極大は 5000 に達した。一方 $T_m=810^\circ\text{C}$, $P_h=700\text{ kg/cm}^2$, $t_p=30\text{ min}$ の条件で、比較的低温度でホットプレスした試料の誘電率温度特性は、PZT の場合と同様、キュリー点における誘電率の極大は著しく抑制され、平坦な温度特性を示した。

SP 法によって低温高压のホットプレスで得られた試料は、キュリー点における誘電率の極大が著しく低下し、誘電率温度特性が平坦になるが、このことを利用すれば、コンデンサ材料としての特性を改善することも可能であろう。

4. PbZrO₃ 磁器のホットプレス

ジルコン酸鉛 (PbZrO₃) は高木らによって、反強誘電体物質であることが発見されたものである²⁾。その報告によれば PbZrO₃ のキュリー点は 223°C にあり、キュリー点における誘電率の極大は約 2500 に達する。また、キュリー点のわずかに低温で高電界を印加すると、強誘電性が誘起され、反強誘電体特有の D-E ダブルヒステリシスループが観察される。また、直流バイアスを印加した場合、キュリー点は低温側に移動する性質を示すことが報告されている。

PbZrO₃ は、PbO と ZrO₂ を等モル比で混合し焼成することにより得られるのであるが、PbO の雰囲気中で焼成しても、試料中からの PbO の蒸発が著しく、電

Fig. 4. Maximum firing temperature (T_m) vs. apparent density (ρ) characteristics of PbZrO_3 .

气的特性を測定できるような密度の高い磁器を得ることが困難である³⁾。そこでこの材料をホットプレスし、その磁器的性質と電気的特性について調べ、ホットプレス条件の諸特性におよぼす効果を検討した。

4.1 焼結特性

図-4 に、SP 法によってホットプレスした PbZrO_3 の最高温度 (T_m) と密度 (ρ) の関係を示す。実験は、100, 200, 300 および 700 kg/cm^2 の 4 種類の P_h について行なった。図中に比較のために、 PbO 雰囲気中で普通焼成した PbZrO_3 の密度曲線を示してある。 PbZrO_3 の普通焼成では 1000°C 付近で 6% 程度の異常膨脹を示すため、密度がわずかに低下する。その後、わずかに ρ の増大があるが試料中からの PbO の蒸発のために焼結が進行せず温度が高くなっても密度の増加は生じない。一方ホットプレスの ρ - T_m 特性は P_h が大きくなるにつれて、密度の立ち上がりが低温側に移ってくる。 $T_m=800^\circ\text{C}$, $P_h=700\text{ kg/cm}^2$, $t_p=30\text{ min}$ の条件でホットプレスした試料では、密度 (ρ) が 7.60 g/cm^3 という高い値を示した。図-4 に○で示したのは、OP 法によって $T_m=1200^\circ\text{C}$, $T_s=800^\circ\text{C}$, $P_h=200\text{ kg/cm}^2$, $t_p=30\text{ min}$ の条件でホットプレスした試料の密度である。8.06 g/cm^3 という理論密度の 99.2% に達する高密度を示した。SP 法よりも OP 法でホットプレスした試料の方が密度が高くなるのは、 T_s まで印加する圧力 P_0 と、 T_s から最高温度 (T_m) まで P_h を加えるという加压方法の差が効果的に作用するためと考えられる。特に、 PbZrO_3 のように 700°C 付近から PbO の蒸発が始まり、1000°C 付近でその蒸発量が 60% にも達する試料では⁵⁾、こうした OP 法の加压効果が顕著に現われるのであろう。

Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of PbZrO_3 prepared by various firing conditions.

Target Cu $K\alpha$, Filter Ni, Voltage 30 kVP, Current 15 mA Count full scal 1600 c/s, Time constant 2, Scanning speed 1°/min.

ホットプレスの加压効果によって、固相反応がどのように促進されるかを調べるため、 $T_m=800^\circ\text{C}$, $t_p=30\text{ min}$ 一定とし、 P_h を 300, 700 kg/cm^2 と変化させた試料について、X線回折を行なってみた。また参考のために、800°C で普通焼成した試料についても比較してみた。この結果を図-5 に示す。普通焼成の回折線の中には PbZrO_3 の反射線のほかに、まだ PbO や ZrO_2 の原料の線が出ており、十分に固相反応が完了していない。一方、同一温度で、徐々に P_h を高めてホットプレスすると原料回折線が次第に消失し、相対的に PbZrO_3 の回折反射線強度が増す傾向を示しており、ホットプレスによって固相反応が促進される様子を知ることができる。

4.2 電気的性質

(a) 誘電率温度特性 SP 法で $T_m=1200^\circ\text{C}$, $P_h=100\text{ kg/cm}^2$, $t_p=30\text{ min}$ で、ホットプレスした試料の誘電率温度特性を図-6 に示す。測定は直読インピーダンスブリッジによって、周波数 100 kc/s で行なった。

誘電率の温度依存性は、加熱時と冷却時で差がある。加熱時にはキュリー点 (T_c) で鋭い極大を示し、 T_c 以上では、キュリーワイスの法則に従って減少している。一方、冷却時には、 T_c の低温側 (200°C) の第 2 変態点 (T_t) で誘電率の肩が観察された。

図-7 に、各種の条件でホットプレスした試料の誘電率温度特性を示す。これはいずれも冷却時の特性である。試料①と③は $T_m=1200^\circ\text{C}$ で P_h を 100 と 200 kg/cm^2 を 30 分間印加した試料である。この 2 つの試料の

Fig. 6. Permittivity (ϵ_s) vs. temperature (T_m) characteristics of the hot-pressed PbZrO_3 measured in the rising and falling cycles of temperature.

Fig. 7. Permittivity (ϵ_s) vs. temperature (T_m) characteristics of PbZrO_3 prepared by various hot-pressing condition. Measurements were made in the falling temperature.

特性は、他の②と④の試料の特性と比べ、 T_c 以下での誘電率の変化が急峻である。この違いは、 T_m と P_h の差違に基づくものと考えられ、低温度で高圧力を加えてホットプレスした試料ほど、 T_c における誘電率の減少の仕方が緩慢になる傾向を示した。

(b) 誘電率バイアス特性 SP 法によって $T_m = 820^\circ\text{C}$ 、 $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$ 、 $t_p = 1 \text{ hr}$ の条件でホットプレスした PbZrO_3 について、直流バイアスを印加した場合の誘電率温度特性を測定した。その結果を図-8に示す。

直流バイアスを加えると、 T_c から 195°C までの温度範囲は、電界が強くなるにつれて誘電率は低下する。また、直流電界によって T_c がわずかに高温側に移動するとともに、誘電率の極大もわずかに低下する傾向を示す。 T_c 以上では逆に直流電界が強くなるほど誘電率が高くなる傾向が認められた。これらはいずれも強誘電体と類似した特性である。

(c) D-E ヒステリシス特性 SP 法により、 $T_m = 820^\circ\text{C}$ 、 $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$ 、 $t_p = 30 \text{ min}$ でホットプレスした試料について D-E ヒステリシスループを観察した。

Fig. 8. Effect of the d.c. biasing field influencing upon the permittivity (ϵ_s) of hot-pressed PbZrO_3 .

Fig. 10. Typical D-E hysteresis loop of ferroelectrics.

Fig. 11. Temperature dependences of the permittivity (ϵ_s), the coercive field (E_c), maximum polarization ($P_{\max}$) and the reciprocal of permittivity ($1/\epsilon_s$) of the hot-pressed PbZrO_3 (SP method, $T_m = 820^\circ\text{C}$, $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$, $t_p = 30 \text{ min}$).

図-9 は 228°C から 128°C までの冷却過程の各温度で、 20 kV/cm 一定の電界を加えたときの結果である。強誘電体の場合の飽和したヒステリシスループは図-10

Fig. 9. D-E hysteresis loops of PbZrO_3 observed at constnat temperatures in the cooling from 223°C to 160°C , $E_{\text{max}} 2 \text{ kV/mm}$ (SP method, $T_m=820^\circ\text{C}$, $P_h=700 \text{ kg/cm}^2$, $t_p=30 \text{ min}$)

に示すようになる。図-9 から明らかなように T_c から 195°C までの温度範囲で、強誘電体特有の飽和したヒステリシスループを示した。しかし、 $T_m=1200^\circ\text{C}$, $P_h=200 \text{ kg/cm}^2$, $t_p=30 \text{ min}$ の条件のように、普通焼成に近い高温で比較的低圧を加えてホットプレスした試料では、飽和したヒステリシスループは T_c から 200°C までの温度範囲で観察され、低温高圧でホットプレスしたものに比べてこの範囲がせまくなっていた。図-9 から抗電力 E_c と、飽和したループの先端が Y 軸を切る点から求めた P_{max} などを図-11 にまとめた。 P_{max} の

極大は、 T_c の約 10°C 低温側に極大を示した。

このように、ホットプレスした PbZrO_3 では、試料の冷却時に、キュリー点 (T_c) の低温側に第2変態点 (T_i) を生じ、この T_c (223°C) と T_i (200°C 付近) の間で強誘電性を示している。ホットプレスの条件が低温高圧になるほど、 T_i が分散した特性を示しており、これに伴って強誘電性を示す温度領域も広がっているようである。

ホットプレスした強誘電体では、 T_c 付近における誘電率の極大が低下する傾向が多かれ少なかれ観察されるが、 PbZrO_3 ではこの傾向は見られなかった。

沢口らによれば、 PbZrO_3 の Zr イオンの位置を数モル%の Ti で置換すると、 T_c の低温側に第2変態点 (T_i) を生じ、図-12 のような誘電率温度特性の肩が観察されることが報告されている⁶⁾。そこで筆者らも PbZrO_3 に PbTiO_3 を 0.5 から 5 モル%配合した組成の試料を作り、これをホットプレスして誘電率温度特性を測定してみた。この結果を図-13 に示す。

これと比べれば明かなように、ホットプレスした試料では、第2変態点の境界が明確でなく、かなり広い温度範囲にわたり分散する傾向を示していた。

4.3 電子顕微鏡観察

図-14 は、ホットプレスした PbZrO_3 の電子顕微鏡写真である。熱塩酸でエッチングした試料の表面を、レプリカ法によって観察したも

のである。各々異なった条件でホットプレスしたものであるが、いずれの試料の結晶粒径も 1 ないし 2μ の値であった。これをみれば明かなように、 PbZrO_3 の場合には普通焼成よりも 400°C も低い $T_m=800^\circ\text{C}$ において低温高圧の条件でホットプレスした試料でも、高温低圧で作成したものと同程度の粒成長が認められた。これは後述の PZT の場合とは著しい相違である。

5. PZT 磁器のホットプレス

DP 法による PZT 磁器の焼結については前報で報告したが、図-15 は、加圧方法による ρ - T_m 特性の差異

Fig. 12. Permittivity as functions of rising and falling temperature, at 1 Mc/sec
 (a) PbZrO_3 , (b) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.97}\text{-Ti}_{0.03})\text{O}_3$, (c) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{-Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (by E. Sawaguchi)

Fig. 13. Permittivity (ϵ_s) vs. temperature (T_m) characteristics of the hot-pressed PbZrO_3 containing a few mole percent of PbTiO_3
 No. 1 : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.99}\text{-Ti}_{0.01})\text{O}_3$, No. 2 : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.97}\text{-Ti}_{0.03})\text{O}_3$ (OP method, $T_m = 1100^\circ\text{C}$, $T_s = 800^\circ\text{C}$, $P_h = 200 \text{ kg/cm}^2$, $P_c = 50 \text{ kg/cm}^2$, $t_p = 30 \text{ min}$)

を示すものである。同じ $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$, $t_p = 30 \text{ min}$ の条件であっても、SP 法の方が DP 法にくらべて密度の立ち上がり急になっている。

このことからホットプレスによる PZT 磁器の焼結過程は、その加圧方法をどのように選ぶかにより、かなり

A) SP method
 $T_m = 1300^\circ\text{C}$ $P_h = 100 \text{ kg/cm}^2$ $t_p = 30 \text{ min}$

B) OP method
 $T_m = 1200^\circ\text{C}$ $T_s = 800^\circ\text{C}$ $P_h = 200 \text{ kg/cm}^2$
 $P_c = 50 \text{ kg/cm}^2$ $t_p = 30 \text{ min}$

C) SP method
 $T_m = 820^\circ\text{C}$ $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$ $t_p = 1 \text{ hr}$

Fig. 14. Electron micrograph of the etched surface of PbZrO_3 ceramics prepared by various hot-pressing conditions

異なった結果を生ずることがわかる。

ホットプレス装置に試料を挿入する場合、室温で予備成形し、あらかじめ一定の形に整える必要がある。その際、成形を容易にするため澱粉などの有機可塑材を添加する。この成形のためのバインダが、焼結過程で試料から散逸する速度は、試料の大きさによって一様ではないが、普通焼成では 400°C 程度まで残っていることがある。

Fig. 15. Maximum firing temperature (T_m) vs. apparent density (ρ) characteristics of PZT when various hot-pressing procedures were applied.

バインダの混入した試料をホットプレスした場合、普通焼成のときとはかなり異なった散逸の仕方をするため、磁器の焼結にも影響を及ぼす。特に、DP法でホットプレスした場合には、バインダが封じ込められて試料の組成の酸化物を還元する働きをするらしい。この還元作用のために、ホットプレス条件によっては酸化鉛 (PbO) が金属鉛 (Pb) となって析出することもある。 ρ - T_m 特性の中で、DP法の ρ の立ち上がり、SP法の ρ の立ち上がりより遅いのは、この作用のためであろう。DP法の ρ - T_m 曲線で $P_h=100$ kg/cm²の時、一度 ρ が増加してから、わずかに減少する領域を経て、その後再び ρ が立ち上がっている。この ρ が一度低下する現象は、試料に混入しているバインダの還元作用によって PbO が分解することによるものであろう。同じような現象が、 P_h が300, 500 kg/cm²の場合にもわずかながら観察されるが、これも同様にして説明することができる。

図-16は各種の条件でホットプレスしたPZTの誘電率温度特性である。低温高压でホットプレスした試料では、いずれも T_c 付近における誘電率の極大が低下しているのに対し、最

Fig. 16. Permittivity (ϵ_s) vs. temperature (T_m) characteristics of PZT ceramics prepared by various conditions.

No. 1: Ordinary firing, $T_m=1300^\circ\text{C}$, $t_p=1$ hr

No. 2: OP method, $T_m=1250^\circ\text{C}$, $T_s=800^\circ\text{C}$, $P_h=100$ kg/cm², $P_0=50$ kg/cm², $t_p=30$ min

No. 3: SP method, $T_m=1200^\circ\text{C}$, $P_h=200$ kg/cm², $t_p=30$ min

No. 4: SP method, $T_m=800^\circ\text{C}$, $P_h=700$ kg/cm², $t_p=30$ min

高温度 (T_m) が、普通焼成に近い温度で、比較的低圧力でホットプレスした試料では、 T_c における誘電率の極

A) Ordinary firing
 $T_m=1300^\circ\text{C}$ $t_p=1$ hr

C) OP method
 $T_m=1250^\circ\text{C}$ $T_s=1250^\circ\text{C}$ $P_h=100$ kg/cm²
 $P_0=50$ kg/cm² $t_p=30$ min

B) SP method
 $T_m=1300^\circ\text{C}$ $P_h=100$ kg/cm² $t_p=30$ min

D) SP method
 $T_m=820^\circ\text{C}$ $P_h=700$ kg/cm² $t_p=1$ hr

Fig. 17. Electron micrograph of the etched surface of PZT ceramics prepared by various firing conditions.

大が、普通焼成に近い値を示していた。

図-17 は、これらの試料の電子顕微鏡写真である。普通焼成にくらべ、ホットプレスした試料では、いずれも粒径が小さく、粒成長が著しく抑制されていることを示している。同一程度の密度であっても、 T_m が低温で高圧力でホットプレスした試料ほど、その傾向が著しい。

6. む す び

以上、複合酸化物強誘電体として知られている PTF、強誘電体として実用化されている PZT、および反強誘電体の代表例として PbZrO_3 の 3 つの材料を選び、磁器の焼結、微細構造、および電気的特性におよぼすホットプレスの効果などについて系統的な実験と考察結果を述べた。ここで述べたような PbO を含む磁器に対しては、ホットプレスによる焼結促進の効果は特に顕著で、物性的にもまた工学的応用の見地からも興味ある多くの問題を含んでいる。

参 考 文 献

- 1) 岡崎 清, 武本博臣, 高橋幸治, 窯協. **73** [8] 181—86 (1965).
- 2) G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi *Phys. Rev.* **84** [3] 476—81 (1951).
- 3) 岡崎 清, 吉岡恒彦, 高橋幸治, 窯協. **73** [1] 17—24 (1965).
- 4) K. Okazaki, H. Takemoto and K. Takahashi *Memoirs of the Defense Academy* **5** [2] 151—60 (1965).
- 5) 岡崎 清, 窯協. **66** [11] 260—66 (1958).
- 6) E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **8** [5] 615—29 (1953).
- 7) G.A. Smolenskii, *Soviet Phys. Solid State* **1**, 150 (1959).
- 8) Gene H. Heartling, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **42** [11] 679—84 (1963).
- 9) Peter D. Levett, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **42** [6] 345—352 (1963).
- 10) Gene H. Heartling, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **43** [12] 875—79 (1964).
- 11) A. Brown and R. Fischer, U.S. Army Signal Research and Development Laboratory Technical Report 2196 (1961). (12/27/1965 受付)

$\text{PbO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 系アルミニウム琺瑯用フリット釉の研究

大 谷 朝 男・下 平 高 次 郎

(群馬大学工学部)

2. Studies on the Aluminum Porcelain Enamel of the System $\text{PbO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

By

Asao ŌYA and Takajiro SHIMOHIRA

(Faculty of Technology, Gunma University, Kiriu)

This work was undertaken as a part of the research program of development of good opaque porcelain enamels for aluminum alloys. In the present study the efforts were made on the identification of crystalline phases in these enamels. Furthermore, the relation between variety of crystals deposited and chemical durability of the enamel was studied.

The results obtained are summarized as follows :

1) Two kinds of crystalline phases were detected by X-ray diffraction method. One of them was apatite type hexagonal lead-silico-vanadate, $5\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{V}_2\text{O}_5$, and another was KBrO_3 type hexagonal phase. Although the exact formula of the latter phase could not be determined, it might be reasonably concluded from many synthetic experiments that the chemical composition corresponds with that of $\text{Pb}_2\text{SiO}_4\text{-}x\text{ Pb (Na}_y\cdot\text{K}_{1-y})\text{ VO}_4$ solid solution.

2) X-ray peak intensities of (00 l) reflections of apatite type crystals and of (h 00) reflections of KBrO_3 type crystals on the surface of enamels were abnormally strong. Preferred orientation of these crystals might be inferable from the facts mentioned above.

3) Acidity of the frit glazes used might be one of factors determining which phase between the two would be crystallized in enamels. In general, apatite type phases were preferred to crystallize in more acidic enamels, while the KBrO_3 type phases were developed in more basic enamels.

4) Chemical durability of crystalline phases and glass matrix in enamels were compared with each other. It was found from the results of immersion experiments that chemical durability decreases in the following order : glass matrix > apatite type crystalline