TiO₂ を添加した BaTiO₃ 多結晶体における液相生成と直流導電率三浦伸一・Ben Huybrechts[†]・高田雅介

長岡技術科学大学工学部電気系, 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Liquid Phase and Electrical Conductivity in TiO₂ Added BaTiO₃ CeramicsShinichi MIURA, Ben HUYBRECHTS[†] and Masasuke TAKATA

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

The amount of liquid phase was estimated as the degree of change in electrical conductivity around the eutectic point in TiO₂ added BaTiO₃ polycrystalline bodies. The electrical conductivity changed gradually in the undoped specimen. On the other hand, a striking change of electrical conductivity occurred around the eutectic point in TiO₂ added specimens, proportionally increasing with the amount of added TiO₂, namely, the generated liquid phase. Accordingly, it can be said that the measurement of electrical conductivity around the eutectic point is an effective way to determine the amount of liquid phase during heat treatment.

[Received December 18, 1998; Accepted February 19, 1999]

Key-words: Liquid phase, Electrical conductivity, BaTiO₃, TiO₂, Liquid phase sintering

1. 緒 言

セラミックス材料の作製法の一つに液相焼結^{1)~4)}がある。焼結時の液相量^{5)~7)}に着目すると、焼結初期では再配列による緻密化の程度を決定する。また、溶解・析出型成長⁸⁾が支配的となる焼結中期では、液相中の濃度勾配及び拡散距離が液相量に依存するため、粒成長に影響を与える。このため、微細構造を制御するうえで液相生成量を知ることが重要となる。液相量を求める方法としては、焼成後、研磨した試料断面について点分析を行うものが一般的であり^{6),7)}、焼成中の液相量を直接知ることは困難である。

BaTiO₃ は、BaO-TiO₂ 系で中間相に当たり、TiO₂ との間で急峻な液相線を有する共融点をもつ⁹⁾。液相の生成量は、TiO₂ の添加量に比例して増加する⁹⁾。本研究では、TiO₂ 添加量の異なる BaTiO₃ 多結晶体を作製し、共融点付近での直流導電率変化と TiO₂ 添加量、すなわち液相生成量との相関を調べることを目的とした。

2. 実験方法

原料として、市販の BaTiO₃ 粉末 (Rhone Polenec 社製, 99.9%) 及び TiO₂ 粉末 (添川化学製, 99.9%) を用いた。X 線透過法による粒度分布測定装置 (Micromeritics 社製, SediGraph 5100) を用いて測定した BaTiO₃ 及び TiO₂ 粉末の 50% 径は、それぞれ 0.94 μm 及び 2.50 μm であった。

試料の組成は、BaTiO₃+xTiO₂ (x=0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.20) とした。これは、BaO-TiO₂ 系でそれぞれ 50.00, 50.50, 51.46, 52.38, 54.55 mol% TiO₂ の組成に相当する。混合は、乳鉢を用いてエタノール中で 2 h 行った。これらの混合粉末を 40 MPa で一軸成形、200 MPa で CIP 処理を行った。導電率測定中の試料の急激な形状変化を防ぐために、予備焼結 (4.5°C/min の速度で 1340°C まで加熱し、1 h 保持した後、炉冷) を行った。アルキメデス法により測定した試料の相対密度は、すべて 96% 程度であった。この試料をダイヤモンドカッター (Buehler 社製, ISOMET) を用いて 1×1×8 mm³ の角

柱状に切り出した。直流導電率は、管状炉内で 4 端子法により測定した。電極として、電圧測定端子間距離が 1 mm となるように Pt ペーストを焼き付けた。このときの加熱及び冷却の速度は、毎分 4.5°C 及び 0.5°C とした。試料の導電率測定は、予備焼結温度より高温の 1360°C 付近まで行った。

3. 実験結果及び考察

図 1 に無添加及び TiO₂ を 0.10 の割合で添加した BaTiO₃ 焼結体の加熱及び冷却時における導電率の結果を示す。加熱、冷却速度は、毎分 4.5°C とした。無添加の試料では、導電率は緩やかに増加、減少するのみであった。これに対して、TiO₂ を添加した試料では加熱時に 1330°C 付近で導電率が急激に増加し、冷却時には、加熱時より約 30°C 低い温度で減少した。これは、液相生成によるものであり、BaTiO₃ の共融点を示して

Fig. 1. Temperature dependence of electrical conductivity in BaTiO₃ polycrystalline samples. The heating and cooling rate were 4.5°C/min.

[†] 現在: ベルギー・フランダーズ政府企業誘致局, 220-6012 横浜
横浜市西区みなとみらい 2-3-1
Now with Embassy of Belgium, 2-3-1, Minatomirai, Nishi-ku,
Yokohama-shi 220-6012

いると考えられる. Long と Blumenthal¹⁰⁾ は, BaTiO₃ 多結晶体の電気伝導度を 800~1200°C の温度領域で酸素分圧を変えて測定し, 大気中では Ba/Ti 比によらず 1100°C 付近を境として p 型から n 型に変化することを報告している. また, Error と Smyth¹¹⁾ も BaTiO₃ 単結晶について同様の結果を得ている. しかし, 本実験で得られた共融点付近での 1 けたにも及ぶ導電率の増加は電子伝導では説明できない. したがって, この現象にはイオン伝導が関与しているものと考えられるが, 詳細については今後の検討課題としたい.

図 2 は, 加熱, 冷却速度を毎分 4.5°C 及び 0.5°C と変化させて測定を行ったものである. まず加熱過程に着目すると, 導電率の変化は加熱速度によらずほぼ同じ温度で起こっている. 一

Fig. 2. Temperature dependence of electrical conductivity in BaTiO₃+0.10 TiO₂ polycrystalline samples around the eutectic point. The heating and cooling rate were 0.5 and 4.5°C/min.

Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity in BaTiO₃+xTiO₂ polycrystalline samples during heating. Heating rate was 4.5°C/min.

方, 冷却過程ではより小さい速度 0.5°C/min で冷却した方が, 導電率の変化はより高温で起こった. すなわち, 加熱過程と冷却過程で導電率変化の起こる温度の差は, 冷却速度の減少により小さくなっており, 加熱時に変化の起こる温度に近づいている. 以上のことから, 加熱過程での導電率の方が平衡状態の値に近いといえる.

図 3 に, TiO₂ 添加量の異なる BaTiO₃ 多結晶試料における加熱時の導電率の温度特性を示す. 導電率が大きく変化する温度はほとんど同じであるが, その変化量は TiO₂ の添加量の増加とともに大きくなった. 図 4 に示すように, 共融点における固相状態及び液相を含む状態での導電率を見積もり, その差を導電率変化量 $\Delta(\log \sigma)$ として定義した. 多結晶体の組成に対してこの値をプロットすると図 5 のようになる. 導電率の変化量が, TiO₂ の割合の増加に伴いほぼ直線的に大きくなっていることが分かる. BaTiO₃ に対する TiO₂ の固溶限界に関して, 1400°C 付近で 100 ppm 程度¹²⁾, 1420°C 付近で 250 ppm 以下¹³⁾

Fig. 4. Definition of an amount of change in electrical conductivity at the eutectic point.

Fig. 5. Change in electrical conductivity at the eutectic point vs. composition in the system BaO-TiO₂.

と報告されている。したがって、本研究で添加した TiO_2 添加量は固溶限界をはるかに超えており、 TiO_2 添加量とともに大きくなる導電率の変化量は、多結晶体中で生成する液相量を反映していると考えられる。

液相焼結は、初期の急速な緻密化と中、後期の粒成長及び気孔消滅からなる過程である。本研究では、導電率測定中の試料の急激な形状変化を防ぐために、 1340°C で予備焼結して一度緻密化を行った後、 1360°C まで測定を行っている。この場合、試料の粒成長は予備焼結の段階では終了せずに、導電率測定時にも微細構造変化を伴っていた。このことは焼結が進行する過程での液相生成量を導電率の変化量として評価することが可能であることを示している。これは、例えば反応が関与する液相焼結や遷移状態の液相焼結のように、焼結中の液相量が時間とともに変化する場合などにも有効な方法といえる。

4. 結 論

TiO_2 添加量の異なる BaTiO_3 多結晶体において、液相生成量と共融点付近での直流導電率の挙動を検討し、以下の結論を得た。

無添加の多結晶体における導電率温度依存性は、緩やかな変化であったのに対し、 TiO_2 を添加した多結晶体では、共融点付近で導電率が急激に変化した。これは、試料での液相生成の有無による違いといえる。

また、共融点付近での導電率の変化量は、 TiO_2 添加量の増

加に伴い大きくなった。これは、多結晶体中での液相生成量を反映した結果である。

謝 辞 本研究の一部は、平成8～10年度文部省科学研究費補助金、基盤研究 (B) (2) No. 08455406の助成を受けて行われたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301-06 (1959).
- 2) W. J. Huppmann and H. Riegger, *Acta Metall.*, **23**, 965 (1975).
- 3) S. J. L. Kang, K. H. Kim and D. N. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 425-27 (1991).
- 4) T. M. Shaw, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 27-34 (1986).
- 5) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C23 (1982).
- 6) D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 15-22 (1987).
- 7) I. Tanaka, H. J. Kleebe, M. K. Cinibulk, J. Bruley, D. R. Clarke and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 911-14 (1994).
- 8) G. W. Greenwood, *Acta Metall.*, **4**, 243-48 (1956).
- 9) K. W. Kirby and B. A. Wechsler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1841-47 (1991).
- 10) S. A. Long and R. N. Blumenthal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 515-19 (1971).
- 11) N. G. Eror and D. M. Smyth, *J. Solid State Chem.*, **24**, 235-44 (1978).
- 12) N.-H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 556-62 (1981).
- 13) R. K. Sharma, N.-H. Chan and D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 448-51 (1981).