HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニオブ酸カリの焼結に関する研究
Author(s)	小平, 紘平; 塩谷, 準; 島田, 志郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 112, 77-82
Issue Date	1983-01-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41770
Type	departmental bulletin paper
File Information	112_77-82.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第112号（昭和58年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 112 (1983)

ニオブ酸カリの焼結に関する研究

小平　紘平　　塩谷　　準*　島田　志郎　　松下　　徹

（昭和57年9月30日受理）

Studies on the Sintering of $KNbO_3$

Kohei KODAIRA, Jun SHIOYA, Shiro SHIMADA and
Toru MATSUSHITA

(Received September 30, 1982)

Abstract

Sintering of $KNbO_3$ was conducted at 740—900°C for 30—240 minutes under dry air flow by P_2O_5. Rapid densification was observed at temperatures above 890°C. Compact with a highest relative density of 96% was obtained at 990°C for 30 minutes. Each grain in the compacts showed a highly uniform distribution without abnormal grain growth. The activation energy for grain growth was calculated as about 71 kcal/mol. Dielectric constants of the compacts could be expressed by the logarithmic mixture rule. The value of dielectric constants corresponding to 100% relative density was determined as about 1100. The compacts with 90—95%relative density indicated 5×10^{-2} as the value for dielectric losses.

1. 諸　　言

ニオブ酸アルカリはペロブスカイト型構造を有する強誘電体材料である[1]。$KNbO_3$ は430℃以上では立方晶に，その温度以下では正方晶となり，温度下降に伴って225℃で斜方晶に，−10℃で菱面体へ移転する。Nbイオンは6個の酸素によって八面体的に囲まれており，435℃以下の温度ではNbイオンが体心の位置から変位することによって分極し，強誘電性を示す。$KNbO_3$ の単結晶育成に関しては数多くの研究がなされてきており[2]，電気工学材料として応用されているが，その焼結に関する研究は非常に少ない[3]。

本研究においては，除湿雰囲気下において焼結を行い，緻密な焼結体が得られたので，その焼結機構および誘電特性について検討した。

2. 実　　験

出発試薬として，特級の $KHCO_3$ および純度99.9%の Nb_2O_5 を使用し，モル比で $KHCO_3$：Nb_2O_5 ＝2：1の割合で秤量し混合した。これを500kg/cm^2 の圧力で16mmϕ×2−3mmの大きさのペレットに成型し，650℃に保った電気炉中で24時間焼成反応を行った。これをメノー乳鉢で5時間粉砕して焼結用 $KNbO_3$ 原料とした。このようにして得た $KNbO_3$ 粉末を再び500kg/cm^2 の圧力

応用化学科　応用化学第五講座
*住友電気工業㈱

で16mmϕ×2－3mmのペレットに成形した後磁性ルツボに入れ，焼結用と同じ$KNbO_3$粉末で被覆して740～990℃の温度で30～240分間焼結を行った。大気中で焼結を行うと，その中に含まれる水分がK_2Oの蒸発を助長し，焼結体に空孔を生じさせ，相対密度の低下をもたらす。したがって，本実験においては，出発試薬の混合から焼成―粉砕―焼結に至る過程は全て五酸化リンによる乾操空気中で行った。

得られた焼結体については，重量減少率，相対密度および収縮率を測定した。相対密度は体積法による嵩比重と焼結体の格子定数を用いて得られた真比重の比から求めた。誘電率および誘電損失は次の方法で測定した。焼結体の両面に直径10mmまたは6.3mmのスズ箔を貼り，その中央部に銀ペーストでリード線を取りつけて電極とした。これを五酸化リンを入れたデシケーター中で一昼夜乾操後，Qメーターにより周波数400kHzで室温における誘電率（ε）および誘電損失（$\tan\delta$）を求めた。

3. 結果および考察

3.1 $KNbO_3$ の焼結

きわめて焼結が困難な$KNbO_3$の焼結に関して，その原料の調整条件および焼結条件の検討を行ってきた。740～990℃，30～240分，大気圧下において焼結を行った結果，相対密度は各焼成温度において，ある一定の値に収束し，その値は940℃以上の焼成温度で90%以上の緻密化は進まなかった。この緻密化を阻害する原因を種々検討した結果，大気圧中での焼結ではその中に含まれる水分がK_2Oを蒸発させるために高密度の焼結体にならないことを見い出した[4]。そこで，$KNbO_3$粉末の調整から焼結に至る全過程を五酸化リンによる乾操空気中で行った。その結果，図1に示すように，かなり高い相対密度の値をもつ焼結体が得られた。とくに，940℃以上の焼結ではいずれの温度でも約96%の相対密度を示した。また，相対密度は30分で最高値になり，長

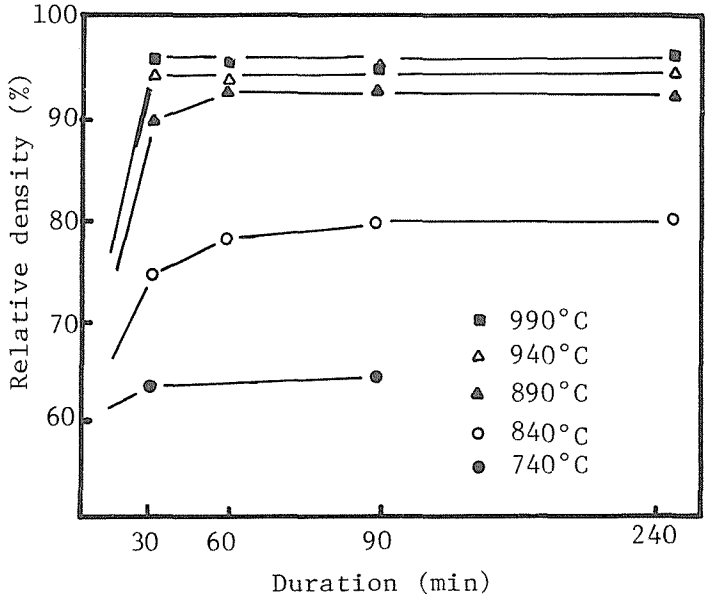

図1 焼結時間に対する相対密度の変化

時間焼結しても変化なかった。これは，K_2Oの一部が蒸発することによるものと思われる。焼結に伴う収縮は Coble らによると[5]，一般に次式で表される。

$$(\Delta L/L_0)^P = kDt/T \qquad (1)$$

ここで，$\Delta L/L_0$＝収縮率，k＝定数，D＝拡散定数，T＝絶体温度，t＝焼結時間である。

(1) 式の対数，すなわち $\log(\Delta L/L_0)$ と $\log t$ との間には直線関係が成立し，その傾き，1/P の値が½，⅔では体積拡散が，⅓では粒界拡散がそれぞれ支配的となり焼結が進行する。本実験から得られた $\log(\Delta L/L_0)$ と $\log t$ との関係を図2に示す。図中におけるいずれの直線も0.2以下の傾きであった。これは，(1) 式による体積拡散あるいは粒界拡散のいずれにも該当せず，焼結の

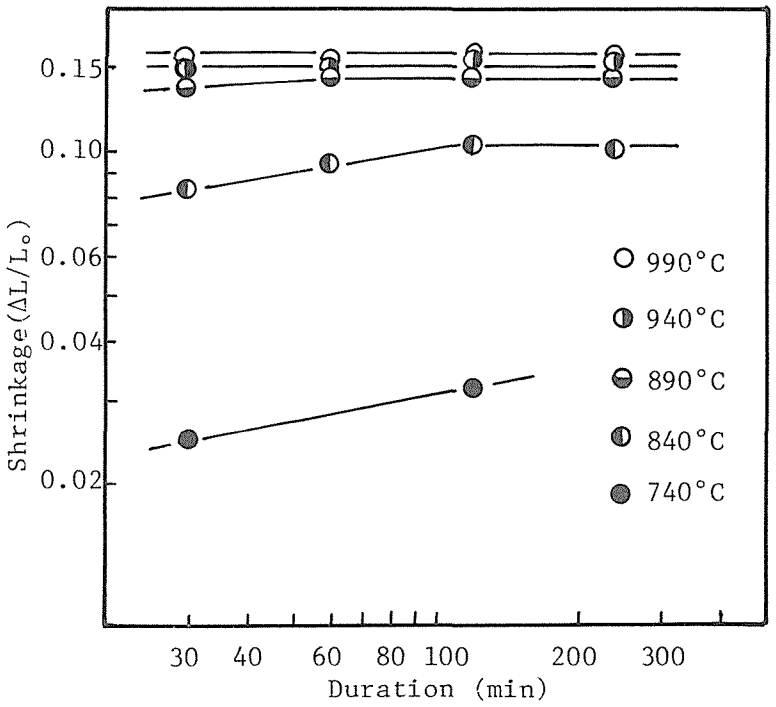

図2　焼結体の等温収縮曲線

進行はかなり遅いことを示している。$KNbO_3$ は乾燥空気中では840℃まで安定であり，それ以上の温度では K_2O の一部が蒸発することが知られている[6]。事実，本実験における重量減少は，990℃ 1時間の焼結で1.47wt%，6時間で1.68wt%となった。したがって，本研究において 1/P の値が小さくなったのは，K_2O の蒸発により焼結速度が遅くなったためと思われる。

3.2　焼結体の粒成長

図3には，940℃，2時間の焼結で得られた焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。写真で見られるように，それぞれの粒子は均一に分布しており，異常粒成長は全く認められなかった。さらに焼結温度が高く，また，焼結時間が長くなるにつれて粒成長はさらに進み，その形状は球状から立方体状に変化したが，この場合も異常粒成長は全く認められなかった。このように立方体状に粒成長したのは焼結温度が $KNbO_3$ の融点（1,050℃）にかなり近いこと，および高温で K_2O の蒸発が起こることなどのためと考えられる。SEM 写真について測定した30個の粒子の平

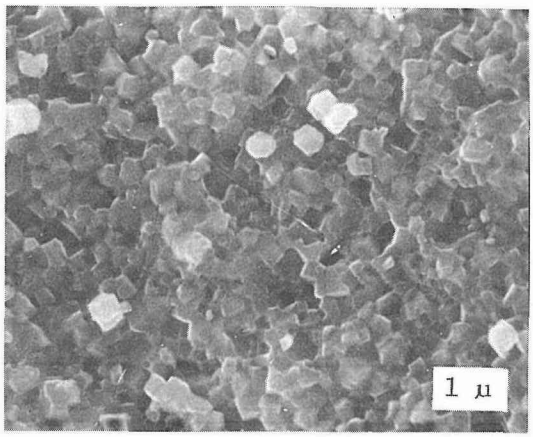

図3　焼結体の破断面の SEM 写真（940℃, 2 時間）

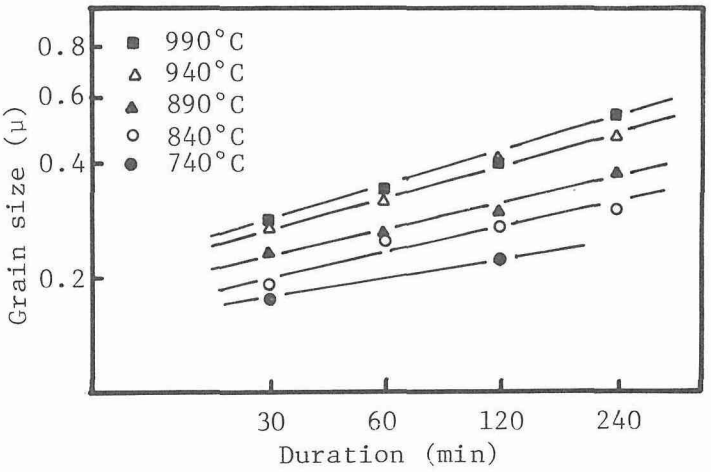

図4　焼結体の粒成長

均粒径の対数を焼結時間の対数に対してプロットした結果を図4に示す。焼結体の焼結時間と粒径との間には一般に次式が成立する。

$$D = kt^n \tag{2}$$

ここで，D=粒径，t=焼結時間，k=速度定数，n=べき定数となる。理論的にはこの n の値は ½ になるが，実際には多くの場合 ⅓ になることが報告されている[7]。本実験においても，図4の直線の傾きから求めた n の値は約 ⅓ となった。さらに速度定数 k の対数を 1/T に対してアルレニウスプロットし，その直線の傾きから粒成長の活性化エネルギーの値として約71Kcal/mol が求められた。粒成長は原子の動きが律速となって起るので，その活性化エネルギーは拡散のそれに等しいことが予想される。通常，酸化物中の酸素の拡散の活性化エネルギーは 130Kcal/mol 程度の値になっている。しかし，本研究における粒成長の活性化エネルギーの値はその約半分になっていた。

3.3　誘電特性

焼結体の相対密度と誘電率の対数 $\log\varepsilon$ および誘電損失 $\tan\delta$ の関係を図5，6に示す。対数混合法則によると，誘電率と相対密度との間には(3)式の関係がある。

$$\log\varepsilon = (1-R)\log\varepsilon_1 + R\log\varepsilon_2 \tag{3}$$

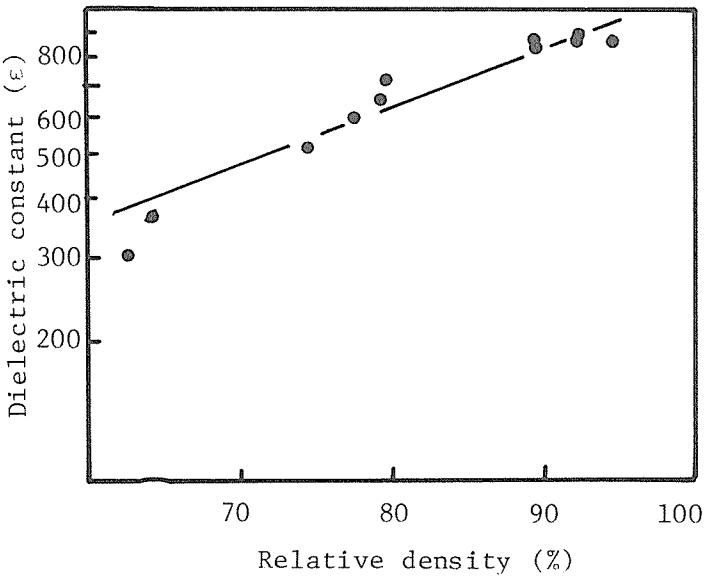

図5 相対密度に対する誘電率の変化

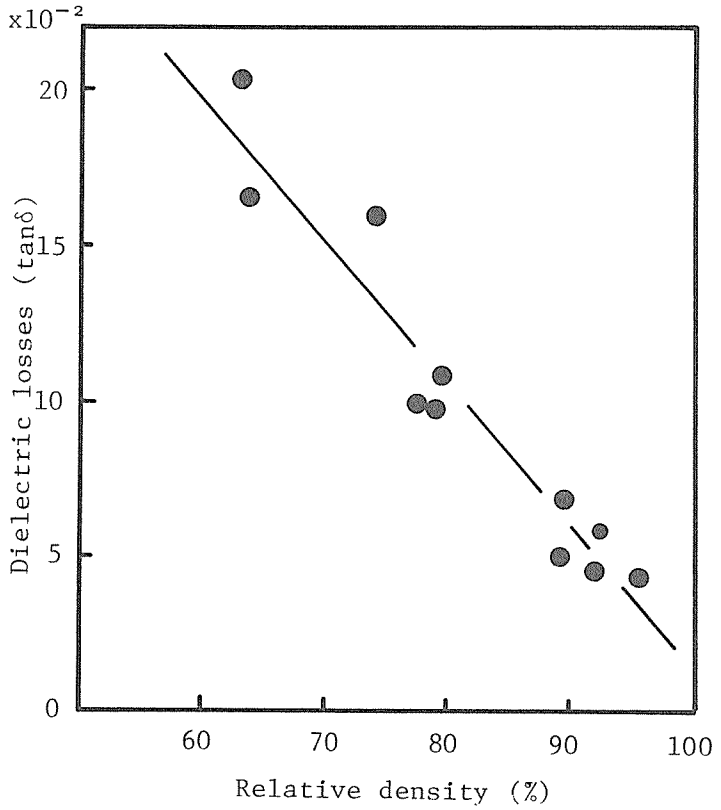

図6 相対密度に対する誘電損失の変化

ここで，ε＝焼結体の誘電率，ε_1＝空気の誘電率，ε_2＝$KNbO_3$の誘電率，R＝相対密度である。一方，(3)式の対数式が成立するときには焼結体の誘電損失 $\tan\delta$ に対して(4)式が成立する。

$$\tan\delta = (1-R)\tan\delta_1 + R\tan\delta_2 \qquad (4)$$

ここで，$\tan\delta$＝焼結体の誘電損失，$\tan\delta_1$＝空気の誘電損失，$\tan\delta_2$＝$KNbO_3$の誘電損失となる。図5から明らかなように，(3)式に対応したほぼ直線に近いものが得られた。この直線を相対密度の100％まで外挿すると，$KNbO_3$の誘電率 ε_2 の値として約1,100が得られた。この値は単結晶の値600[9]に比較するといくぶん大きな値であった。一方，誘電損失である $\tan\delta$ では(4)式の関係が成立し，その値は相対密度の増加と共に直線的に減少し，90～95％の相対密度のもので，その値はおおよそ5×10^{-2}となり，この系においては妥当な値と思われる。

4. 結　　論

$KNbO_3$の緻密な焼結体を得るのを目的として，その出発試料の調整条件，および焼結条件の検討を行った結果，いずれの場合も除湿雰囲気下で行うとK_2Oの蒸発が抑制され，緻密な焼結体が得られることが明らかになり，次の結果を得た。

(1) 焼結体の相対密度は，焼結温度が高くなるにつれて増加し，とくに890～990℃の焼結ではその傾向が顕著であり，最高96％の相対密度の値をもつ焼結体が得られた。

(2) 890～990℃，30分の焼結で相対密度は最高値に達し，それ以降，焼結の進行は非常に遅くなることから，この焼結は各種の焼結機構が複雑に関係して進行するものと思われる。

(3) 焼結体の粒子は均一に分布しており，異常粒成長は全く認められなかった。また，粒成長速度はいわゆる3乗則に従い，その活性化エネルギーの値は約71Kcal/molとなった。

(4) 焼結体の相対密度と誘電率との間には対数混合法則が成立し，相対密度の100％まで外挿すると誘電率の値は1,100となった。一方，誘電損失 $\tan\delta$ の値は相対密度の増加と共に直線的に減少し，その値は90～95％の相対密度でおおよそ5×10^{-2}となった。

5 文　　献

1) M. Badurski, J. Cryst. Growth, **46** (1979) 274.
2) U. Flückiger and H. Arend, ibid, **43** (1978) 406.
3) G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc, **50** (1967) 329.
4) 塩谷準，北海道大学工学部応用化学科学士論文（1978）.
5) R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., **41** (1958) 55.
6) U. Flückiger and H. Arend, ibid, **50** (1967) 575.
7) E. C. Duderstadt and F. White, Amer. Ceram. Bull., **44** (1965) 907.
8) W. D. Kingery, Introduction to Ceramics (Second Ed.) Jhon Wiley & Sons, New York (1976) 449.
9) 結晶工学ハンドブック，共立出版（1971）1204.