

氏 名	大 内 宏 おお うち ひろむ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1011 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	マグネシウムニオブ酸チタン酸ジルコン酸鉛圧電セラミックスの製法とその性質に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 田中哲郎 教授 功刀雅長 教授 川端 昭

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は通常 P Z T と略称されているジルコン酸鉛とチタン酸鉛の固溶体に、第三成分としてそれ自体が強誘電体であるマグネシウムニオブ酸鉛を添加したいわゆる三成分系圧電磁器に関するもので、その製法と圧電的誘電的性質あるいは固溶体生成過程などについて種々の角度より調査を行い、優れた性能を示す固溶体組成を見出し、かつその応用を開発した結果について述べたもので、7章より成る。

第1章は序論で、従来のこの種の研究を概観するとともに、これらと比較して本研究の目的と意義を述べてある。

第2章は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ の三成分系固溶体磁器の製法、磁器としての特性、結晶構造、誘電的圧電的性質ならびにその温度特性などについて述べたもので、従来知られている二成分系圧電磁器と比較して優れた特性をもつものが得られること、特に PbTiO_3 の含量の多い正方晶系と、含量の少ない擬立方晶系あるいは菱面体晶系との相境界にあるモルフォトロピック相転移付近の組成で、非常に大きい電気機械結合係数と誘電率が得られることを明らかにしている。

第3章は、第2章で得られた優れた圧電性能を示す組成を基準とし、これに遷移金属酸化物である Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO および NiO のいずれかを添加して変性した磁器について、焼結性、誘電的圧電的性質などを調べ、添加物の効果を明らかにしたもので、少量の添加は圧電的性能向上に役立つが、特に0.5%程度の NiO の添加は径方向電気機械結合係数 k_p の増加に役立ち、 MnO_2 の添加は機械的質係数 Q_M の増大に役立つこと、さらに NiO と MnO_2 の組合せ添加により大きい k_p と大きい Q_M を同時に備えた高性能の圧電磁器が得られることを示している。また少量の MnO_2 の添加は共振周波数の温度変化や誘電圧電特性の経時変化を小さくし安定化に寄与することを述べている。

第4章では第3章で述べた遷移金属酸化物の添加の代りに、固溶体成分の一つである Pb の一部を Ba あるいは Sr のようなアルカリ土金属で置換した効果について調べている。その結果5%程度の置換は磁器の緻密化と抵抗率の1~2桁の上昇に役立ち、結合係数 k_p と誘電率 ϵ の増大に役立つことを示

している。

第5章では、上記三成分系固溶体の生成過程における結晶構造の変化および焼結の終わった圧電磁器の分極過程における分極構造の変化について述べてある。まず固溶体生成過程については、三成分系の端成分を等モル含む二成分組成混合物、ならびにこれらの二成分組成を等モル含む三成分組成混合物のそれぞれについて、固溶体の生成過程をX線解析や示差熱分析などを用いて調べた。その結果三成分系固溶体の生成過程では PbTiO_3 相、パイロクロア形立方体相、パイロクロア形菱面体相、 PbZrO_3 相、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 相など種々の固溶体相が現われるが、加熱温度の上昇とともにこれらの結晶相は原料成分間の反応および生成結晶相と未反応成分との反応によって生成または消滅し、最終的には $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ZrTiO}_3$ のペロフスカイト形単一相になることが示されている。なおこの三成分固溶体に適量の過剰 MgO を添加すると、パイロクロア形相からペロフスカイト形単一相の生成が促進されることが述べられている。

つぎに優れた圧電性能を示す代表的な組成の磁器について、分極過程における分極構造の変化を電子顕微鏡などを利用して調べ、その結果 MnO_2 を添加した磁器では分極の再配向が起り難く、そのために経時変化の少ない磁器が得られること、 NiO を添加した磁器の分極再配向は容易で、そのために結合係数 k_p の大きい磁器が得られることなど、第3章で得られた結論を裏付ける観察結果を述べている。

第6章は前章までの研究で得られた優れた圧電性能を有する磁器の応用について述べたものである。すなわち、 k_p と誘電率 ϵ が共に大きい材料、 k_p と Q_M が共に大きい材料、あるいは Q_M が大きくても特性の温度変化や経時変化の小さい材料など種々の特長をもつものが得られるので、それらの特長を生かした各種圧電的応用を検討し、圧電点火素子、セラミックフィルタ、共振子などを実用化した圧電トランスも試作してその構造、特性、特長などについて検討を加えている。

第7章は結論で、本研究の結果得られた成果の主なものをまとめてある。

論文審査の結果の要旨

本論文は代表的な圧電磁器として知られているジルコン酸チタン酸鉛磁器の改良に関するもので、 PbZrO_3 、 PbTiO_3 二成分のほかに第三成分として $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を加えた三成分系の磁器について、組成の広範囲にわたりその特性を調査し、適当な組成を選ぶと従来の二成分系のものより圧電的に優秀な磁器が得られることを明らかにし、かつその特性を利用した圧電素子の応用について検討した結果をまとめたもので、得られたおもな成果はつぎのとおりである。

1) 三成分系固溶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — PbZrO_3 — PbTiO_3 を組成の全域にわたって調べた結果、室温で正方晶系、擬立方晶系、菱面体晶系および斜方晶系の各相から成り、 PbTiO_3 含量の多い正方晶系とこれの少い擬立方晶系および菱面体晶系との境界にあるモルフォトローピック相転移付近の組成において、誘電率と電気機械結合係数が極大値を示し、それらの値が二成分系固溶体磁器のそれよりも大きくなり得ることを示し、圧電磁器の改良の可能性を実証した。

2) 上記三成分系圧電磁器の代表的組成のものをさらに改良するために、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO のような遷移金属酸化物の添加が、密度、粒成長、誘電率、誘電正切、抵抗率、圧電性能、機械

的質係数 Q_M などに及ぼす影響を調べ、0.5 %程度の NiO の添加が電気機械結合係数 k_p を高め、 MnO_2 の添加が Q_M を増加させること、 NiO と MnO_2 の組合わせ添加により k_p と Q_M が共に大きい値を有する高性能圧電磁器が得られることなど、特性改善に有効にはたらくことを示した。

3) 上記三成分系固溶体の主成分の一つである Pb の一部を Ba または Sr で置換した場合の効果を調べ、少量の置換は磁器の緻密化を促進して密度を大幅に上昇させること、多量の置換は粒成長を促進しキュリー点を下げて室温の誘電率と抵抗率を増大させること、また少量の置換は誘電的圧電的性能を向上させることなどを示した。

4) 上記三成分系固溶体の焼結時における固溶体生成過程をX線解析や示差熱分析などを用いて調査し、その反応過程を明らかにするとともに、適量の過剰 MgO の添加がペロフスカイト形単一相化合物生成を促進して、誘電的圧電的性質を改善する効果のあることを示した。また焼結の終わった磁器の分極過程における分域構造の変化を電子顕微鏡観察によって追及し、 MnO_2 を添加した磁器では分域再配向が起り難くそのために経時変化が少ないこと、 NiO を添加した磁器では分域再配向が容易でそのために電気機械結合係数が大きいことなどを示し、上記実験結果の裏付けを行った。

5) 上記研究によって得られた新しい圧電磁器材料を、圧電点火素子、セラミックフィルタおよび共振子、圧電トランスなどに応用して圧電磁器の実用化促進に多大の貢献をした。

以上要するに本論文の著者は、ジルコン酸チタン酸鉛磁器に他の複合酸化物強誘電体を第三成分として加えたいわゆる三成分系圧電磁器をはじめて開拓し、その優れた特性を実証すると同時にその応用を開発して圧電磁器の実用化を促進したもので、学術上工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。