

論文内容の要旨

氏名 高橋拓実

現在、環境問題に配慮した材料開発が求められ、圧電体や強誘電体では PZT や PLZT などの鉛系材料に代わる非鉛系材料の開発が望まれている。しかし、多結晶セラミックスの特性は、結晶方位の無秩序さのために、単結晶にはおよばない。そこで、結晶配向による高特性化が期待されている。結晶の弱磁性を利用する磁場配向法は、等軸形状の微細な球状粒子を配向できるので、焼結時の高緻密化も可能である。完全に緻密化し、気孔や粒界での光散乱をなくせば、透明結晶配向セラミックスも作製できる。これは、単結晶や鉛系光学材料の代替として期待できる。透明配向セラミックスを得るためには、高配向化と高緻密化という 2 つの課題を同時に達成するプロセスが必要である。また、磁場配向プロセスを実用化するために、配向に用いる磁束密度を低くする必要がある。3T で高配向セラミックスを作製できれば、利用可能な磁場の大空間化ができ、結晶配向セラミックスの大量生産が可能となる。そこで、本研究の目的は、高磁場による結晶配向技術と焼結技術を利用する、新規結晶配向セラミックス製造プロセスを開発することとした。そして、結晶配向セラミックス製造プロセスの低磁場化についても検討を行った。

本研究では、c 軸配向 ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}$) Nb_2O_6 (SBN) セラミックスを作製した。透明結晶配向セラミックスを作製するための結晶配向プロセスと高緻密化プロセスは互いに関連するため、これらを総合的に考える必要がある。まず、回転磁場配向法と大気中焼結によって c 軸配向 SBN セラミックスを作製し、成形と焼結による配向を調べた。成形体の配向度は 0.75 で、焼結体の配向度は 0.95 となった。また、焼結中の高配向化について、微構造変化の焼結挙動を検討した結果、c 軸配向成形体の粒子が c 軸方向へネック形成と粒成長を引き起こすことが原因であることがわかった。この焼結の異方性は同時に、焼結収縮異方性を引き起こすことも分かった。

次に、高配向 c 軸配向 SBN セラミックスの透明化を試みた。光の散乱源は気孔と粒界であるので、高緻密化で残留気孔生成を抑止し、高配向化により粒界散乱を抑止する。残留気孔生成の一因である凝集体を原料段階で除去し、均質な構造をもつ配向成形体を作製した。さらに焼結では熱間等方圧プレス焼結 (HIP) を行った。HIP 前には真空焼結によって閉気孔内のガスを除去した。その結果、透明な c 軸配向 SBN セラミックスの作製に成功した。

低磁場化プロセスの検討では、非鉛圧電体の候補材料である、SBN、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SNN)、および ($\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}$) $_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SCNN) を用いた。これらの良分散性のスラリーを調製して、3 から 7T で配向実験を行った。なかでも SCNN では、エネルギーが従来の 1/10 となる 3T でも、配向度 0.44 の成形体を得られた。これを粒成長させ、配向構造を発達させた。その結果、配向度 0.96 の高配向 SCNN セラミックスが得られた。

次に、各章で検討したことを述べる。

第 1 章「緒論」では、研究の背景となる既存の結晶配向セラミックス製造法、特に配向成形技術、焼結技術について述べ、本研究の目的と意義を述べた。

第2章「回転磁場配向によるc軸配向($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}$) Nb_2O_6 (SBN60)セラミックスの作製」では、回転磁場成形と通常焼結によってc軸配向SBN60セラミックスを作製した。原料となるSBN60粉を合成し、分散スラリー調製後、磁束密度10Tで配向度0.7の成形体を作製した。これを大気中焼結させることで、配向度が0.9に増加することを示すとともに、配向度向上が、配向し易い大きな粒子が無配向粒子を取り込むことによる粒成長の影響であることを明らかにした。また焼結時には、c軸方向の収縮量が大きいことを示し、微構造観察によってc軸方向の優先的なネック形成が原因であることを解明した。

第3章「透明c軸配向SBN60セラミックスの作製と特性」では、スラリー中の凝集体除去による高配向成形体の作製と、その真空焼結と高温等方圧焼結(HIP)による透明化を提案し、透明c軸配向SBN60セラミックスの作製に成功した。焼結体の配向度は1.0に、相対密度が99.98%に達した。直線透過率は、波長630nmで約40%、波長1600nmで約60%を示し、電気光学特性評価では、多結晶としては初めて位相変調発現に成功した。電気光学係数は波長630nmで342pm/Vとなり、これは単結晶の96%に相当する。また、得られた直線透過率に関して、粒子の配向分布の影響を考慮して考察した。

第4章「低磁場で高配向を示す圧電配向セラミックス製造法の開発」では、焼結時の粒成長による配向構造発達を利用した製造法を提案した。非鉛系で圧電性を示すSBN60および($\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}$) $_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SCNN)を用いて、従来よりも1/10のエネルギーである3Tの磁束密度で成形し、これを焼結させることで、配向度0.96を達成した。また、10Tで成形した成形体を焼結させると、焼結収縮異方性が強くなりすぎて、緻密化しないことも示した。これらの結果により、低磁場でも高配向化させるためには、粒子の配向性とその焼結性の両方を考慮した製造条件を求めることが有効であることがわかった。

第5章「結論」では、本研究を総括した。