

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560815

研究課題名(和文) 圧延法を利用したペロブスカイト型圧電セラミックスの配向制御法の開発

研究課題名(英文) Development of new orientation control technique for Perovskite-type piezoelectric ceramics utilizing rolling-extended method

研究代表者

石井 啓介 (Ishii, Keisuke)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・その他部局等・准教授)

研究者番号：30257208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：代表的な非鉛ペロブスカイト型圧電材料である(K,Na)NbO₃(KNN)系セラミックスの効果的な配向制御法が確立された。この手法は、板状NaNbO₃(NN)テンプレートの作製法である一段階溶融塩法の改良と圧延配向法の組み合わせから成る。一段階溶融塩法では、出発材料の混合比を最適化することで、KNN系セラミックスを配向制御しやすいNNテンプレートを高効率に合成が可能となった。また、本焼成前に前加熱を行うことで、配向度95%を超える配向KNNセラミックスが得られた。更に、圧延配向法を改良することより、針状テンプレート粒子を厚さ方向に配向させた大型矩形焼結体を容易に作製可能な回転圧延法が開発された。

研究成果の概要(英文)：The effective orientation control technique for (K,Na)NbO₃(KNN) system ceramics which are typical lead-free Perovskite type piezoelectric materials were established. This technique mainly consists of the rolling-extend method and the improved single-step molten salt method for preparing plate-like NaNbO₃(NN) templates. NN templates, by which the highly textured ceramics are obtained, were synthesized in high-yield by optimizing mixture ratio of the starting materials. The textured KNN system ceramics with the orientation factor higher than 95% were fabricated by employing these NN templates and preheating technique. In addition, the spin-forming-extended method, which is the improved rolling-extended method, was developed for orientation control of tungsten-bronze-structured piezoelectric ceramics. By utilizing this technique, the large rectangular ceramics c-axis oriented in the thickness direction, are easily fabricated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：圧電セラミックス 圧延配向法 テンプレート粒成長法 非鉛材料 ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

圧電セラミックスに要求される高性能化への要請は年々厳格になっている。特に、環境問題への関心の高まりから注目されている非鉛系圧電セラミックスについては、高性能で知られる鉛系材料と比して性能が 50% 以下と劣位にあるため、圧電特性の向上が望まれている。

結晶粒子配向法は多結晶粒子の結晶軸を一方に揃えることで単結晶に迫る圧電性能の実現を狙った、圧電セラミックスの特性を向上させる有力な手法の一つである。配向制御により、圧電性能を 50~100% 以上向上させることが可能である。従来、結晶粒子の配向制御には、熱間法やテープキャスト法等が用いられてきた。しかし、これらには、特殊な装置が必要である上に生産性が乏しい、生産されるセラミックス形状に制約があるといった問題点が存在する。よってこれら欠点を伴わない新たな配向制御法の開発が必要である。

2. 研究の目的

最近、テンプレート粒成長法を応用した配向制御法である圧延配向法が新たに考案された。この手法では、粘土状セラミックス生地を押し延ばす簡便な手法を用い、テンプレートである単結晶微粒子を配向制御する。分厚い配向生地を圧着することで大寸法の配向性セラミックスを容易に作製できる。一方、単純な熔融塩法によりアスペクト比の高い板状テンプレート粒子が容易に得られるため、ピスマス層状構造強誘電体セラミックスのみの配向制御にこの手法の適用は限られていた。よって、この手法を発展・改良させ、ペロブスカイト型圧電材料の配向性セラミックスを効果的に作製する手法を開発することが、本研究の目的である。

本研究では、ペロブスカイト系の非鉛系圧電セラミックスとして最も有望視されるアルカリニオブ系セラミックスの効果的な配向制御法を探索した。そのため、新たな板状テンプレート粒子の作製法を開発した。

上記に加え、板状以外の形状のテンプレート粒子を用いた新たな配向制御技術の探索をおこなった。針状テンプレート粒子の得られるタングステンブロンズ構造強誘電体セラミックスの配向制御を効率良くおこなうことができる「回転圧延法」の新たな開発を目指した。

3. 研究の方法

4 章で詳述する手法により得られた板状、および、針状テンプレートに通常の固相法で合成された仮焼粉(マトリックス)、有機バインダーおよび有機溶媒を加えて混合スラリーを得た。このスラリーを生乾きの粘土状に練り上げ、テンプレート含有した粘土状セラミックス生地(グリーン材)を作製した。

板状テンプレートを用いる場合には、この粘土状グリーン材を、厚さ 10mm 以下のシート状に成形し、これをローラーで厚さ 1.5 mm になるように圧延した。この圧延されたグリーンシートを任意の厚さに折り畳み、円板状、矩形状に打ち抜いた。

針状のテンプレートを用いる際には、直径およそ 30 mm の円筒形状に成形された粘土状グリーン材の回転圧延成形をおこなった。直径 4mm 以下に細長く伸びた材料を短く切りそろえ、再び回転圧延成形するために太い円筒状に積み上げて成形した。この棒状に伸ばしてから円筒状に成形するまでの工程を 2~4 回繰り返した。回転圧延プロセスを終えた成形体を 70°C で乾燥させ、金型で直方体に成形圧縮後、長さ 30mm の板状に切り出した。これらの配向成形体を 400°C -6 時間加熱して脱脂の後、焼結した。

結晶相の評価には X 線回折装置(XRD)、試料断面の観察には走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。配向度は Lotgering 法により決定した。シリコンオイル中で高温分極処理の後、LF インピーダンスアナライザーを用いて測定された共振—反共振特性、および、 d_{33} メータにより圧電特性を評価した。

4. 研究成果

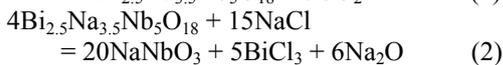
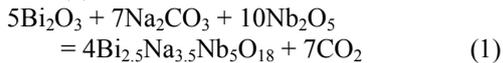
(1) (KNa)NbO₃(KNN)系セラミックス①板状 NaNbO₃(NN)テンプレート合成

板状 NN 粒の作製には、二段階熔融塩法が従来用いられてきた。この手法では、まず、板状形状を有する $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{x-1.5}\text{Nb}_x\text{O}_{3x} + 3(x=2-8)$ 粒の前駆体を 1100°C 以上で合成する。ついで、NaCl を混合した前駆体から topochemical microcrystal conversion 法により板状 NN 粒を約 1000°C で合成する。板状 NN 粒を得るには 2 回の加熱と副産物の Bi_2O_3 を取り除く酸洗浄が必要である。更に、得られた板状 NN 粒は多結晶であり、表面には凹凸が存在する。テンプレート配向の駆動力はスラリーの流動によってもたらされる剪断応力である。滑らかなスラリーの流動を妨げるため、表面の凹凸はテンプレートには望ましくない。

これらの問題を効果的に解決する手段として、一回の加熱で板状 NN 結晶粒子が得られる一段階熔融塩法が提案された。加熱過程を最適化することにより、この手法からは表面が滑らかな単結晶が得られる。副産物の BiCl_2 は加熱中に気化するため、酸洗浄の必要は無い。本研究では、KNN セラミックスの配向制御にとって最適な板状 NN 粒の作製条件をまず検討した。

テンプレート作製には試薬用 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 を出発原料として用いた。一段階熔融塩法では、 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN5) が生成する(1)式と BiNN5 から NN が得られ

る式(2)で表させる反応が提案されている。



しかし、式(1)(2)から導出される化学量論比で原料を混合した場合には Bi_2O_3 混合比が多すぎるため、Pt ルツボ中で加熱した際には板状 NN 粒は得られないことが判明した。正確な反応式は未だ不明であるが、 Bi_2O_3 混合比を式(1)(2)における化学量論比の 1/2 以下に減らすことで、収率良く板状 NN 粒を得る手法が確立された。本研究では Bi_2O_3 混合比を(1)(2)式から導出される化学量論比の 6/12, 5/12, 4/12, 3/12 に減量した。 Bi_2O_3 に他の出発原料と NaCl を加えて 30 分間らいかい機により混合した。Pt ルツボ中で 1225°C -12 時間加熱した後、加熱脱イオン水で数回洗浄した。 Bi_2O_3 混合比を化学量論比の 6/12, 5/12, 4/12, 3/12 に減量した場合に作製された板状 NN 結晶粒子のテンプレートそれぞれ 6Bi, 5Bi, 4Bi, 3Bi と表記する。

表 1 NN テンプレート粒子アスペクト比

6Bi	5Bi	4Bi	3Bi
10 - 15	4 - 7	2 - 5	< 3

6Bi, 5Bi, 4Bi は板状形状を有するが、3Bi には板状粒子がほとんど含まれない。表 1 に示すように、 Bi_2O_3 の混合比が増加するに伴い得られた板状粒子のアスペクト比(長さ/厚さ)は大きくなる。6Bi のアスペクト比は、二段階溶融塩法による板状 NN 結晶粒のそれ (~10) と同等以上である。図 1 に 6Bi の SEM 像を示す。



図 1 一段階溶融塩法で作製された NN 単結晶粒子

Fig. 2 にそれぞれの XRD スペクトルを示す。XRD パターンは NN の回折パターンとほぼ一致している。 $2\theta = 30.6^\circ$ 近傍に観測される第 2 相の回折ピークは、 Bi_2O_3 混合比の減少とともに強度が小さくなる。このピークの帰属は不明であるが、Bi を含む副生成物に起因すると推測される。板状形状の結晶粒の中で第 2 相が最も少ない 4Bi とアスペクト比が最大の 6Bi とを用い配向 KNN セラミックスの作製を試みた。

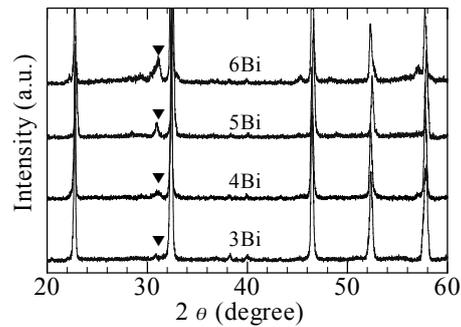


図 2 異なる Bi_2O_3 混合比で作製された NN テンプレートの X 線回折パターン

②KNN セラミックスの配向制御

表面が滑らかであるにも関わらず、一段階溶融塩法で作製された板状 NN 結晶粒子では、得られたセラミックスの配向度は比較的小さく、バラツキも大であることが報告されている。既存の作製法では、一段階溶融塩法による板状 NN 結晶粒子をテンプレートとして用いた KNN セラミックスの配向制御は困難であった。そこで、配向制御に効果的な焼結法の検討をおこなった。まず、焼成中の各温度における KNN マトリックス内の NN テンプレートの状態を調べた。

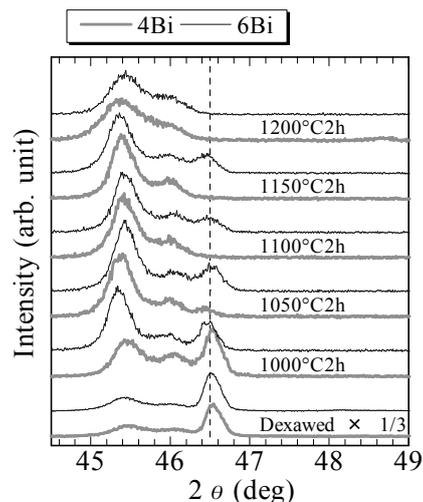


図 3 4Bi と 6Bi を用いた配向グリーン材を熱処理後の X 線回折パターン

図 3 は、脱脂した配向グリーン材とそれらを 1000°C から 1200°C まで 50°C ごとの温度でそれぞれ 2 時間加熱後の試料の XRD プロファイルを表す。破線は配向した板状 NN テンプレートの(200)回折角を示している。4Bi を含む配向グリーン材の場合、脱脂後と 1000°C 熱処理後には明瞭な NN の(200)回折ピークが観察された。しかし、熱処理温度を 1050°C 以上にすると、この回折ピークが消滅した。熱処理した配向グリーン材劈開面の SEM 観察したところ、1000°C 2 時間加熱後の試料断面には 4Bi が存在する一方、1050°C 以上で加熱した試料からはこれらが KNN マトリックス中に溶出し消滅した。図 4(a) が示す

ように、劈開面には 4Bi が消滅して形成された気孔が多数観察された。K 原子は単結晶である一段階溶融塩法の NN テンプレート中へ拡散しにくい。その結果、Na 原子や NN がテンプレートからマトリックスへ一方的に拡散し、テンプレートが溶出する。これが、比較的低い加熱温度でも 4Bi テンプレートが消滅する理由であると思われる。この 4Bi を用いた配向グリーン材を通常に 1200°C 12h で焼成した焼結体では、配向度は 5%以下であった。

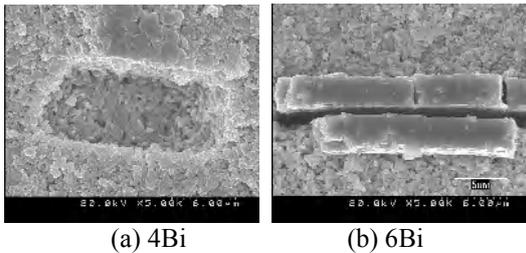


図 4 4Bi と 6Bi を用いた配向グリーン材を 1150°C 2h で熱処理後の劈開面の SEM 像

一方、図 3 で示すように、6Bi で作製された試料からは 1150°C の加熱後においても NN テンプレートの回折ピークが観察される。図 4(b) は試料劈開面に残る 6Bi の SEM 像である。これらの 6Bi は焼結温度である 1200°C で 2h 加熱によって溶出したものの、溶出後の変形した気孔周囲には 4Bi には観察されない緻密領域が形成された。この緻密領域が擬似的なテンプレートとして働くため、6Bi を用いた場合には部分的に配向した焼結体(配向度 ~40%)が得られた。

溶出温度が 6Bi と 4Bi との間で異なる原因を調べるため、KNN マトリックス中における未加熱、加熱後の両結晶粒子の EDX 分析をおこなった。未加熱の 4Bi と 6Bi を用いた試料、および図 5(a)に示す 1000°C 10 時間の熱処理をおこなった後の 4Bi 試料には、テンプレートとマトリックスの領域との間に明確な K 原子の濃度差が観測される。しかし、図 5(b)に示す様に、1000°C 10 時間の熱処理をおこなった後の 6Bi 試料には、テンプレートとマトリックスの境界に濃度差は存在しない。これは 4Bi と比して 6Bi テンプレート中では 1000°C における K 原子や KNbO₃ の拡散率が高いことを示している。この拡散によって Na 原子、NN の濃度勾配が緩和されるため、6Bi の溶出は抑制される。これが 6Bi の溶出温度が 4Bi のそれよりも高い原因と思われる。高配向の KNN セラミックスを得るには、焼成温度である 1200°C においても配向板状結晶粒子が溶出しないことが望ましい。そこで、1000°C の前加熱により 6Bi へ予め K 原子を拡散させることで、1200°C での焼成時に 6Bi の溶出を抑制させた。

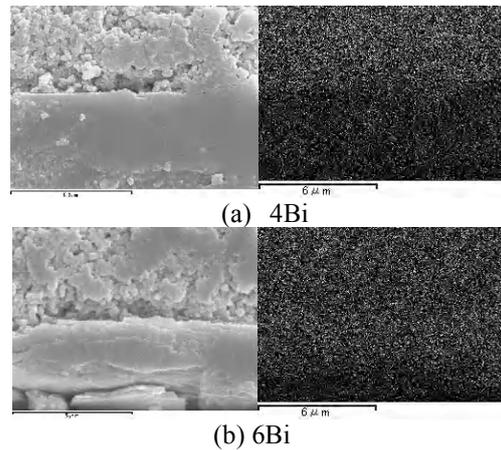


図 5 1000°C 10h で熱処理した配向グリーン材中の 4Bi と 6Bi の SEM 像と K 分布

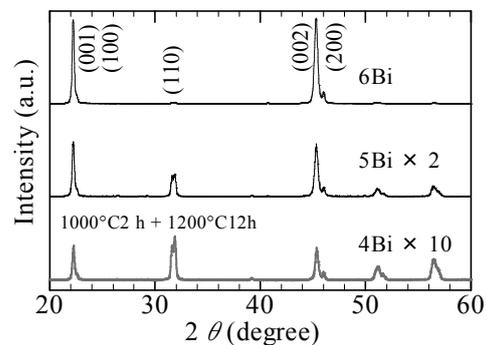


図 6 二段階焼成により作製した焼結体の X 線回折パターン

図 6 に 5wt% の 6Bi, 5Bi, 4Bi を用いた配向グリーン材を 1000°C 2h+1200°C 12h の二段階焼成により作製した焼結体の XRD プロファイルを示す。相対密度はいずれも、96% の試料が得られた。1000°C 前熱処理を焼成プロセスに加えることにより 6Bi 試料の配向度は、40% から 97% に向上した。5wt% の 6Bi を用いた配向グリーン材を 1000°C 2h+1200°C 12h の二段階焼成により作製した KNN-1 mol%CuO 配向焼結体と通常の無配向焼結体の圧電特性を表 2 に示す。一段階溶融塩法による NN テンプレートを用いた圧延配向により、 k_{31} 、 d_{31} 、 d_{33} は 1.7-2 倍に向上した。

表 2 配向および未配向試料の圧電特性

Samples	Textured	Random oriented
D_{33} (pC/N)	158	83
k_{31}	0.37	0.22
d_{31} (pC/N)	55	28

(2) タングステンブロンズ構造強誘電体セラミックスの配向制御

タングステンブロンズ構造の圧電・強誘電材料はキュリー点が比較的高く、良好な圧電性と温度特性を有することが知られている。一方、この材料は針状結晶粒が成長し、分極容易軸に異方性が大きいため、圧電セラミックスとして実用化するには粒子配向技術の

活用が極めて重要である。本研究では、新たに開発された回転圧延配向法を用いて針状結晶粒テンプレートの粒子配向制御を試みた。

本研究で用いたタングステンブロンズ構造圧電セラミックスの組成は $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_0.96\text{La}_{8/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBLN 100x) と $(\text{Sr,Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SCNN) である。図 7 に、熔融塩法によりテンプレートとして作製された、針状単結晶粒の SEM 像を示す。PBLN 30 と SCNN の針状比はいずれも 7:1 を超えている。

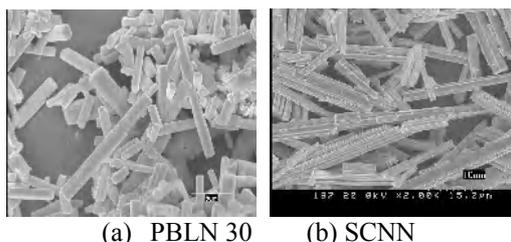
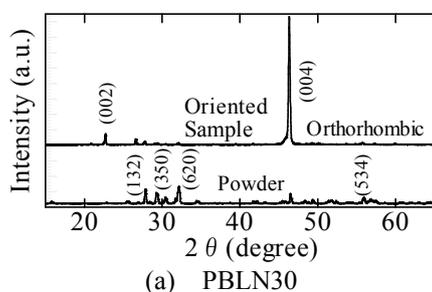


図 7 熔融塩法により作製された PBLN と SCNN 針状結晶粒子の SEM 像

これらを用い、回転圧延法により配向制御をおこなった板状焼結体と、無配向焼結体粉末の XRD スペクトルを図 8 に示す。測定は X 線を板状試料の上下面に照射しておこなった。PBLN 30 と SCNN では、焼結温度がそれぞれ 1290°C と 1310°C であり、テンプレートの含有量はそれぞれ 20% と 10% であった。配向焼結体からは無配向焼結体試料よりも非常に強い強度の (00l) ピークが観測された。回転圧延配向法により、タングステンブロンズ構造圧電セラミックスの 1 軸 (c 軸) 粒子配向制御が可能であることが確認された。このことは、本手法により、横方向に比較的大きな寸法 (30mm) を有し、厚さ方向に針状粒子がそろった配向焼結体を容易に作製可能であることを示している。ロットゲーリング法により算出された配向度はどちらも 85% 以上であった。



(a) PBLN30

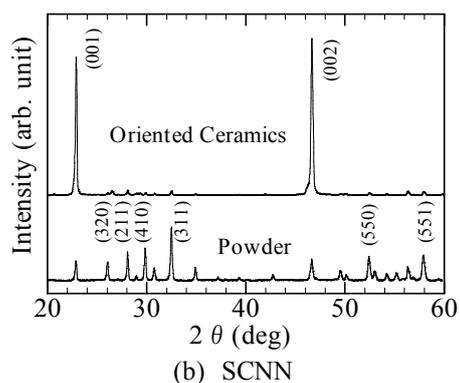


図 8 回転圧延法により配向制御された PBLN, SCNN 焼結体の XRD パターン

図 9 は 50Hz で測定されたこれら配向焼結体の $D-E$ ヒステリシスループを示している。残留分極は PBLN 30 と SCNN でそれぞれ $8.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と $7.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。これらの値は他の手法で作製された配向焼結体の報告値に近い。本研究で新たに考案された回転圧延配向法により得られた粒子配向タングステンブロンズ構造圧電セラミックスが、既存の配向法による配向セラミックスに匹敵する圧電性を有することが確認された。

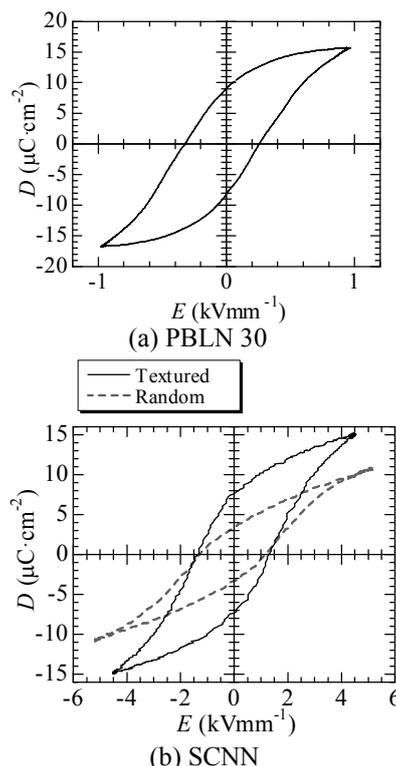


図 9 PBLN, SCNN 焼結体の $D-E$ ヒステリシスループ

4. 結論

一段階熔融塩法による板状 NN テンプレートと圧延配向法の組み合わせにより、代表的な非鉛ペロブスカイト型圧電材料である KNN 系セラミックスの効果的な配向制御法が確立された。一段階熔融塩法では、出発材

料の混合比を最適化することで, KNN 系セラミックスを配向制御しやすい NN テンプレートを高効率に合成することが可能となった. また, 本焼成前に前加熱を行うことで, 配向度 95% を越える高配向 KNN セラミックスが得られた. さらに, 圧延配向法を改良することより, 針状テンプレート粒子を厚さ方向に配向させた大型矩形焼結体を容易に作製可能な回転圧延法が開発された.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. K. Ishii and S. Tashiro, One-Directional Grain-Orientation Control of Piezoelectric Ceramics with Tungsten Bronze Structure by Spin-Forming-Extended Method, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, No. 9, 09ND04 (2011. 9), 査読有り
2. K. Ishii and S. Tashiro, Orientation Control of (Sr, Ca)₂NaNb₅O₁₅ Ceramics by Spin-Forming-Extended Method, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, No. 9, 09LC02 (2012. 9), 査読有り
3. K. Ishii, S. Tashiro, A. Kikuchihara, and T. Kimura, Role of Alumina in the Preparation of Platelike NaNbO₃ Powder by Molten Salt Synthesis and Proposal of New Preparation Method, Journal of American Ceramic Society, Vol. 96, No. 8, 2382-2386 (2013. 8), 査読有り
4. K. Ishii and S. Tashiro, Orientation Control of (K,Na)NbO₃ Ceramics Using NaNbO₃ Particles Prepared by Single-Step Molten Salt Synthesis, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, No. 9, 09KD04-1 – 09KD04-6 (2013. 9), 査読有り

[学会発表] (計 10 件)

1. 石井啓介, 田代新二郎, 圧延法を用いたタングステンブロンズ型圧電セラミックスの 1 軸粒子配向制御, 第 28 回強誘電体応用会議 (2011.5) 26-P-05 京都 p.47
2. K. Ishii and S. Tashiro, Orientation Control of Piezoelectric Ceramics by rolling-extended methods, 15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, Kagoshima (2011.11) pp. 298-301
3. 石井啓介, 田代新二郎, 板状 NaNbO₃ 結晶粒子を用いた圧延法によるニオブ系圧電セラミックスの配向制御, 日本セラミックス協会 2012 年年会(2012.3) 1P017 京都 p.62
4. 石井啓介, 田代新二郎, 回転圧延法を用いた (Sr, Ca)₂NaNb₅O₁₅ セラミックスの配向制御, 第 29 回強誘電体応用会議

(2012.5) 23-F-02 京都 p.3

5. 石井啓介, 田代新二郎, 圧延法による圧電セラミックスの粒子配向制御, (依頼講演)日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012.9) 3I22 名古屋
6. 石井啓介, 田代新二郎, 一段階溶融塩法による板状 NaNbO₃ 結晶粒子を用いた (K,Na)NbO₃ セラミックスの配向制御, 日本セラミックス協会, 2013 年年会 (2013.3) 3A25 東京
7. 橋爪絵美, 石井啓介, 田代新二郎, 2 段階溶融塩法による針状テンプレートを用いた (Sr, Ca)₂NaNb₅O₁₅ セラミックスの配向制御, 日本セラミックス協会, 2013 年年会(2013.3) 1P207 東京
8. 石井啓介, 田代新二郎, 一段階溶融塩法で合成された板状 NaNbO₃ 結晶粒子による粒子配向 (K,Na)NbO₃ セラミックスの作製, 第 30 回強誘電体応用会議 (2013.5) 22-P-05 京都 p.37
9. 橋爪絵美, 石井啓介, 田代新二郎, 厚さ方向に配向制御された (Sr, Ca)₂NaNb₅O₁₅ セラミックスによる矩形状振動子の作製, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム (2013.9) 1P018 長野
10. 石井啓介, 田代新二郎, 粒子配向制御による非線形圧電性の低減効果, 日本セラミックス協会 2014 年年会(2014.3) 1P003 横浜

6. 研究組織

(1)研究代表者

石井 啓介 (KEISUKE ISHII)
防衛大学校・電気情報学群・准教授
研究者番号: 30257208

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

田代 新二郎 (SHINJIRO TASHIRO)
防衛大学校・電気情報学群・准教授
研究者番号: 00546062