

平成 18 年度「凝固 WG」活動報告書

代表者所属 氏名

横浜国立大学大学院環境情報研究院 奥谷 猛

1. 構成メンバ

氏 名	所属
奥谷 猛	横浜国立大学大学院環境情報研究院
永井秀明	産業技術総合研究所
間宮幹人	産業技術総合研究所
後藤 孝	東北大金属材料研究所
塗溶	東北大金属材料研究所
李国軍	東北大金属材料研究所

2. 本年度 WG 会合開催実績

- (1) 第 1 回：平成 18 年 11 月 15-16 日
 (2) 第 2 回：平成 19 年 1 月 22-23 日

3. 活動目的

微小重力環境利用が有望な共晶系混合物の事例を抽出し、微小重力実験を行うことによりその有用性を明らかにする。平成 18 年度は優れた誘電特性が期待される BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ を取り上げた。

4. 活動内容

 BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 共晶セラミックス

BaO - TiO_2 系化合物は格子が歪んだ構造で、種々の誘電体材料として利用されている。特に、 BaTiO_3 は優れた強誘電特性を持つためにコンデンサーやアクチュエーターに利用されている。 BaO - TiO_2 系の BaTiO_3 以外の化合物である BaTi_4O_9 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ にも低い誘電損失、マイクロ波領域での高い誘電率を持つことが知られている。ごく最近、 BaTi_2O_5 単結晶が FZ 法で作製され、結晶構造、誘電特性が調べられた。後藤らは、(010)面に垂直な方向の誘電率は高温で Curie-Weiss の法則に従

い、748K で 20,500 の最大値を示すことを報告した。(100)と(001)面に対して垂直方向の誘電率は各々 140 と 70 でほとんど温度の影響はなかった。これらの結果から、 BaTi_2O_5 単結晶は大きな異方性及び優れた誘電率を示すことが明らかになってきた。しかし、FZ 法では、単結晶の成長速度は遅く、20mm/hr で、短時間で大量の単結晶を作製することは困難であった。また、ゾルゲル法で高純度且つ低温で合成することも試みられたが、1100℃で焼成した BaTi_2O_5 は 450℃で 122、1225℃で焼成した BaTi_2O_5 は 475℃で 130 の誘電率であり、単結晶の b 軸方向の誘電率と同等、c 軸方向の誘電率より 2 桁も小さい誘電率であった。これは、ゾルゲル法で得られた BaTi_2O_5 セラミックスは焼結により調製するので密ではなく、多孔度が誘電率に大きな影響を持っていた。

FZ 法で調製した BaTi_2O_5 単結晶は大きな異方性と優れた特性を持つ強誘電体であるが、単結晶の成長速度が遅い難点がある。後藤らは、FZ 法を用いて一方向凝固共晶セラミックスの作製を行うと、共晶を構成する物質の相互作用によってかなり速い成長速度においても二軸配向することを B_4C - TiB_2 共晶セラミックスおよび B_4C - SiC 共晶セラミックスに関する研究で報告している。

Fig. 1 に(a) 共晶試料の成長方向に垂直な面の SEM 写真、(b) 共晶試料の成長方向に平行な面の SEM 写真を示した。XRD の結果より、 BaTi_2O_5 と $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ はともに単斜晶で、SEM 写真の灰色部分は BaTi_2O_5 、黒色部分は $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ であった。SEM の結果より、FZ 法により BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 一方向凝固共晶セラミックスを作製することが可能であることが明らかになった。

微小重力下急速一方向凝固による BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 共晶セラミックス

BaTi_2O_5 は強誘電体、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ は誘電体

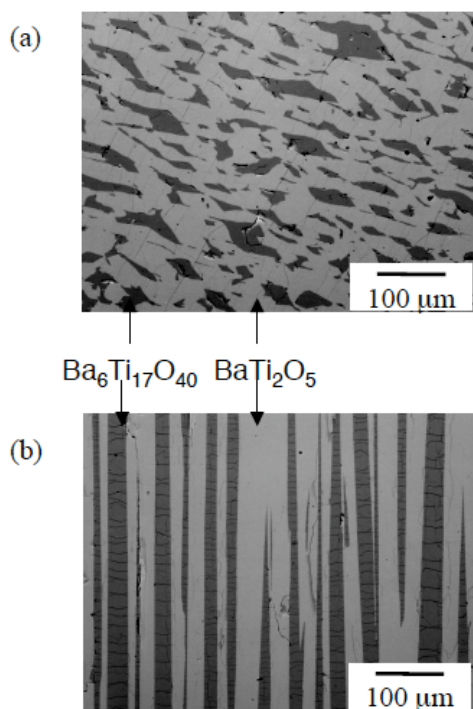


Fig.1. SEM photographs of the surface perpendicular to the growth direction of eutectic (a) and the surface parallel to the growth direction of eutectic (b).

である。FZ 法による共晶の作製では、冷却方向に BaTi_2O_5 は b 軸方向に、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ はわずかに傾いている c 軸方向に成長することがわかった。微小重力下では均質な融液を冷却凝固した場合、 BaTi_2O_5 と $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ はより均質に分布した組織になることが考えられる。微細な分布になると BaTi_2O_5 強誘電体の強誘電分域（ドメイン）ができ、電場を逆にした場合、逆方向の誘電分極を持つ分域の核が発生し分域壁の移動が起こる。この場合、自発分極が大きいので電気ひずみで結晶が変形して光学的異方性を生じるようになる。予備実験として、 BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 共晶組成の試料を 10^{-3}g 1.43 秒の微小重力環境が得られる 10m 落下塔を用いて一方向凝固を行った。

出発原料としては炭酸バリウム粉末（純度 99.9%）、酸化チタン粉末（純度 99.9%、粒度 $1-2\text{ }\mu\text{m}$ ）とした。使用前には、これらを 300°C に保持したオープン中に保管することにより試料に吸着した水分を取り除いた。これらの粉末を $\text{BaO}-68.7\%\text{TiO}_2$ となるように秤量し、乳鉢を用いてエタノールとともに湿式混合を行い、内径 10mm ラテックス製チューブに詰め 9.8 MPa の圧

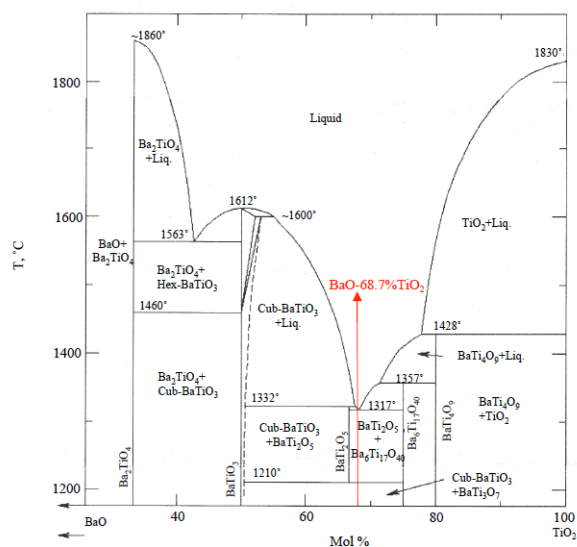


Fig.2. Phase diagram of $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ system.

力で静水圧プレスし棒状に成形した。成形体を電気炉中で 1443 K 、12 溶解、凝固を行った。凝固試料を約 2mm 径の粒 1g を径 10mm 長さ 200mm の石英反応管に充填し、空气中で 1520°C に加熱溶解し、同時に落下、石英管底部を銅板に接触させ、 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で一方向凝固を行った。10m 落下塔で得られる 10^{-3}g 1.43 秒の微小重力環境終了時の一方向凝固による到達温度は 1445°C であった。この温度では、Fig. 2 の平衡状態図から BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ が析出する温度 1317°C で、微小重力環境下では凝固するに至っていなかった。Fig. 3 には BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 共晶組成の試料の微小重力下及び常重力下での凝固方向に対し垂直な面と平行な面の組織を示した。微小重力下で凝固した試料の方がより均一に分散していることがわかる。しかしなが

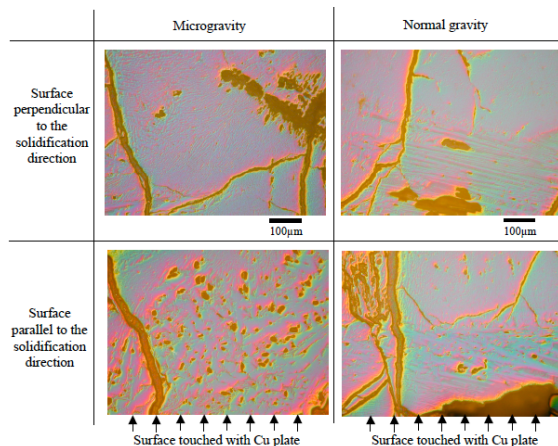


Fig.3. OM photographs of the surface perpendicular and parallel to the solidification direction of eutectic solidified in μg and 1g.

ら、凝固方向に対し平行な面の組織では凝固方向への配向はみられなかった。冷却速度 100°C/s は FZ の場合より非常に速かった (FZ での共晶の成長速度は $50 \sim 100\text{mm/h}$)。本微小重力実験では、結晶が成長するのに十分な時間がなく、 BaTi_2O_5 と $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ が単結晶として成長はできないと考えられる。しかし、銅板と接触した箇所では微小重力環境下で均質な融液から核が生成すると考えられる。微小重力環境終了後、常重力下でこの核を基点として急速に凝固が融液中の対流が生じた状態で始まるため、結果として明確に冷却方向に配向した組織が得られなかったものと考えられた。微小重力環境下では、凝固試料中に空孔が多くみられるが、常重力下で得られた凝固試料と比べ、均質である。微小重力環境では壁による不均一核生成は起こりにくく、均質な融液中では BaTi_2O_5 - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 組成差による均質核生成が起こり、その結果得られた組織は均質であったと考えられる。今後は、20s の落下塔よりは長い微小重力環境が得られる飛行機実験で検討することが必要である。

5. 成果

原著論文、学会発表、を準備中。

〆切：H 1 9 年 4 月 2 3 日（月）
送付先：宇宙科学研究本部
研究マネジメント課
小野 由希子
ono.yukiko@jaxa.jp