

Title	Pb0-Ti02-Zr02系の物理化学的研究
Author(s)	伏見, 正一
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29503">https://hdl.handle.net/11094/29503</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	伏見正一 ふし み しょう いち
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1306 号
学位授与の日付	昭和 42 年 12 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文名	<b>PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の物理化学的研究</b>
論文審査委員	(主査) 授 教 桐山 良一 (副査) 教 授 関 集三 教 授 小泉 光恵

### 論 文 内 容 の 要 旨

ジルコンチタン酸鉛固溶体  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  は代表的な固溶体の強誘電体であり、且つ  $\text{PbZrO}_3$  が 55% 付近の組成の磁器は優れた圧電材料である。これまで多くの研究が行なわれたが、全て磁器について行なわれたものである。固溶体であること、成分化合物の  $\text{PbO}$  の蒸発性、反応性が著しく、更に液相を含めた相図が未知であることが、この固溶体の単結晶の育成を困難にしている。

本研究では、 $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  系のうち、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  系とこれより  $\text{PbO}$  を多く含む領域での液相を含む相図の決定を行ない、 $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  系全系の結晶化表面の様相を推定した。また決定した相図を基にして  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  単結晶の育成を試みた。

1) 相平衡関係の検討は主としてクエンチ法により行なった。 $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  系のうち、 $\text{PbO}$  を 50 mole % 以上含む領域に於いて、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  の等温図を求めた。第 1 図はその結果である。検討した温度の範囲に於いて、液相と  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  相は二相平衡関係にあり、三相共存領域は存在しない。

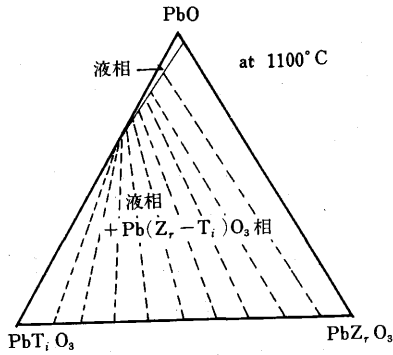
更に  $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  系を構成する二成分系のうち、相図の未知であった  $\text{PbO-ZrO}_2$  系の相図を示差熱分析法により検討した。結果は第 2 図に示した通りである。

2)  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  系についてもクエンチ法により相関係の検討を行なった。 $\text{PbZrO}_3$  の分解熔融点を  $1570^\circ\text{C}$  と決定できた。 $\text{PbZrO}_3$  はこれより高温で  $\text{ZrO}_2$  と液相に分解する。 $\text{PbZrO}_3$  を約 12 mole % 以上含む  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  固溶体は液相単相領域に到達する前に、(液相 +  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  +  $\text{ZrO}_2$ ) 三相領域、(液相 +  $\text{ZrO}_2$ ) 二相領域を経る。得られた  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  系の相図(第 3 図)は一つは融点を、一つは分解溶解点をもち、両者が固相で完全固溶する場合の相図として珍しい実例である。 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  系は真の二成分系ではなく、 $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  三成分系の  $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{PbZrO}_3$  を通る断面として取扱わねばならぬことが判明した。

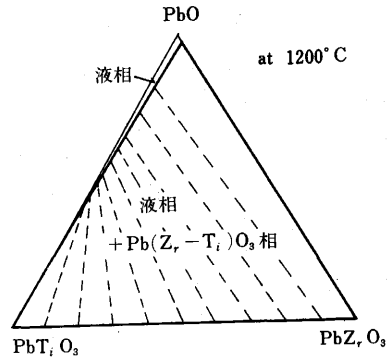
3) 以上の本研究において決定した相平衡関係と既報の構成二成分系の相図を基にして、 $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  三成分系全系の相関係を推定した。第4図は  $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  三成分系の結晶化表面の投影図である。

4) 本研究で求めた相図から、 $\text{PbO}$  を融剤とするフラックス法により、 $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  単結晶を全組成範囲にわたって育成し得ることがわかる。 $\text{PbO}$  を融剤とする  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  単結晶の育成を試

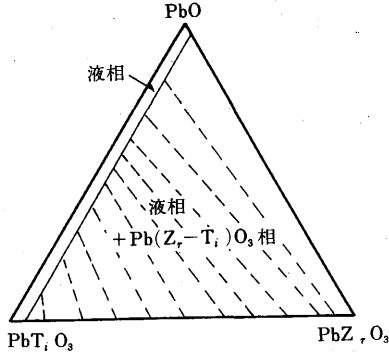
第1図(a)



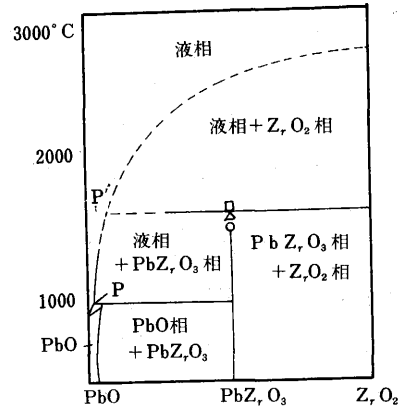
第1図(b)



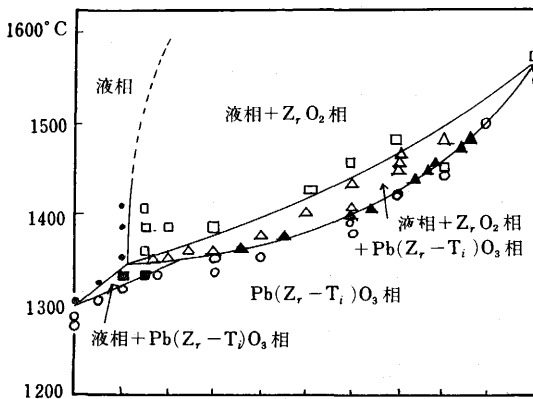
第1図(c)



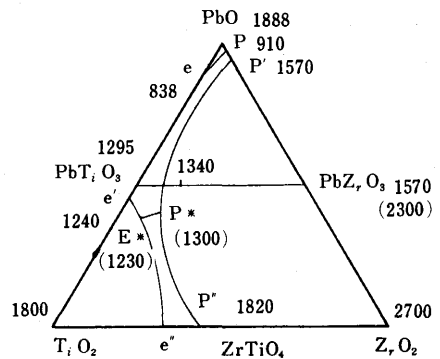
第2図



第3図



第4図



み、全組成範囲にわたって単結晶を得られることを明かにした。更に単結晶育成方法の改良として、 $\text{PbO-PbF}_2$ 、 $\text{KF-PbF}_2$  の混合融剤による育成を試み、これら融剤の長所、欠点を明らかにした。

### 論文の審査結果の要旨

ジルコンチタン酸鉛固溶体は PZT と略称される代表的な固溶体の強誘電体であり、かつ  $\text{PbZrO}_3$  が55モル%付近の磁器は優れた圧電素子として実用化されているため、これまでも多くの研究が発表されているが、単結晶の信用できる物理定数がほとんど知られていなかった。これは結晶育成に欠くことのできない表記の三成分系の液相を含む相図が求められていないために、結晶育成条件を確立することができなかったためである。本論文では、固溶体単結晶析出に密接な関係のある  $\text{PbO}$  50モル%以上の領域での液相を含む相図の精密決定を行ない、既報の領域の結果と合わせ、全系の相図を決定した結果をまとめたものである。

高温における相図の決定、特に蒸気圧が高い成分である  $\text{PbO}$  が主成分になっている系の相図の決定には多くの困難を伴う。 $\text{PbO}$  の蒸発を防ぐ方法を考察して、成分変動の影響を防ぐこと、急冷法による高温の相の決定法として、急冷固相を化学的処理して、不溶結晶の格子定数の精密測定を行ない、 $\text{Ti:Zr}$  の組成式を決定するなど、金属酸化物固溶系の相図決定の実験法に、新しい試みを行なって成功している。また、従来未知の二成分  $\text{PbO-ZrO}_2$  系のある部分を詳しく実験した結果、液相- $\text{ZrO}_2$ - $\text{PbZrO}_3$  および液相- $\text{PbO-PbZrO}_3$  のそれぞれの三相共存は、ともに包晶型であり、また  $\text{PbZrO}_3$  の分解溶融温度は  $1570^\circ\text{C}$  であることを確めた。

以上の結果を利用して、 $1100^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ での温度範囲で  $\text{PbO}$  融剤で  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  固溶体結晶を育成し得ることが予測され、適当な条件でほぼ均質固溶体単結晶作成に成功した。この結晶の光学的、電気的特性に関する研究は、参考論文として提出されている。

伏見君の論文は、固溶体単結晶育成条件を決定するには欠くことのできぬ正確な状態図作成のため、種々の新しい工夫をこらした実験手段の開発に特徴がある。金属酸化物に関する材料科学の基礎となる研究成果としては、これまで多くの研究者により試みられながらも達し得なかった成果を得たことに、優れた業績を認めることができる。よって本論文は、理学博士の学位論文として十分の価値があると認められる。