

Bi 添加 KNN セラミックにおける A サイト不足による焼結性の改善

Improvement of sinterability in Bi-doped KNN ceramics by A-site deficiency

防衛大¹, [○]森本 貴明, ^{B4}松山 繁裕, 石井 啓介The National Defense Academy, [○]Takaaki Morimoto, ^{B4}Shigehiro Matsuyama, and Keisuke Ishii

E-mail: morimo27@nda.ac.jp

難焼結性である (K,Na)NbO₃(KNN)系セラミックスの焼結性を改善する方策として, A/B 化学量論比の調整が知られている. 従来, B サイト不足組成で焼結性が改善することが報告されてきたが^(1,2), 今回, Bi, Cu を添加した KNN ではそれと逆の傾向がみられた.

A サイト元素不足率を $x = 0\%$ および 2% とした (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x/100}NbO_{3-x/200} 仮焼粉を通常の固相法により作製し, それらを種々の比率で混ぜて $x = 0\% \sim 1\%$ 相当とした. その際, CuO を 1.5 atomic% 加え, さらに, 0.5 wt% の Bi₂O₃ を後混合した. 造粒, 成形後, 800°C~950°C 1 h ~ 2 h + 1100°C~1160°C 2 h~5 h にて焼結した.

各 x において焼結温度を調整して得られた最大密度とその際の焼結温度を図 1 に示す. 異常粒成長により焼結温度を最適化できなかつた $x=1.0\%$ の場合を除き, 密度はほぼ一定である. 一方, x の増加とともに焼結温度は低下, すなわち焼結性は向上する. これは, Bi を添加していない KNN における報告^(1,2) と逆の傾向である.

図 2 に XRD パターンを示す. 22.4° 付近の斜方晶 KNN のピークに加え, 焼結性向上の原因とされる K₄CuNb₈O₂₃ 相がみられる⁽³⁾. しかし, その強度と x の間に明確な相関は見られないため, 他の原因が存在すると考えられる.

図 3 に, Bi4f XPS スペクトル(a)と, そのピーク幅の x 依存性(b)を示す. x の増加に従いピーク幅が広がる. これは, 本来+3 価をとりやすい Bi の一部が A サイトに入り等価的に還元された結果, 2 つの異なる価数の Bi からのスペクトルが重なったため⁽⁴⁾ と考えられる. 今後は, 上記と焼結性の向上の関係の解明を行う.

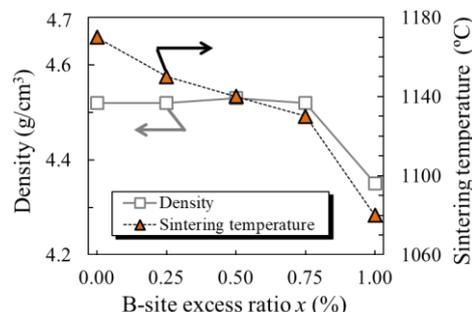


Fig. 1. Effects of A-site deficiency on maximum density and sintering temperature at which KNN ceramics with the maximum density are obtained.

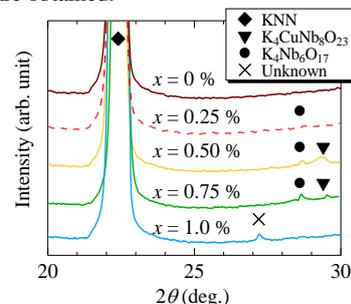


Fig. 2. XRD profiles in the range of 20° to 30° in KNN ceramics obtained from calcined powder with various degree of A-site deficiency

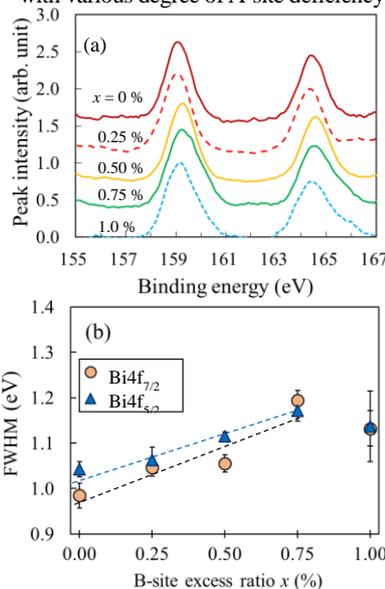


Fig. 3. (a) XPS spectra of samples with various degree of A-site deficiency. (b) Dependencies of degree of A-site deficiency on FWHM of Bi4f_{7/2} and Bi4f_{5/2} peaks.

[1] J. Acker *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** 1270 (2010).

[2] M. I. Morozov *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **112** 114107 (2012).

[3] M.J. Hoffmann *et al.*, in *Lead-Free Piezoelectrics* (Springer, 2011) pp. 209 - 251.

[4] T. Ogawa *et al.*, *Hyomen-kagaku* **27**, 511 (2006).