

ゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成 (第3報)— $Si(OC_2H_5)_4$ と $Zr(O^iC_3H_7)_4$ からの $ZrSiO_4$ 組成前駆体ゲルの調製条件—

小林秀彦・寺崎敏広・森 利之*・山村 博*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338浦和市下大久保255

*東ソー(新)材料研究所, 252綾瀬市早川2743-1

Preparation of $ZrSiO_4$ Powders by Sol-Gel Process (Part 3)—Preparation Conditions of $ZrSiO_4$ Composition Precursor Gels from $Si(OC_2H_5)_4$ and $Zr(O^iC_3H_7)_4$ Alkoxides—

Hidehiko KOBAYASHI, Toshihiro TERASAKI, Toshiyuki MORI*, Hiroshi YAMAMURA* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338

*Advanced Materials Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252

[Received June 13, 1990; Accepted September 26, 1990]

$ZrSiO_4$ powders were prepared using a sol-gel processing from partially hydrolyzed $Si(OC_2H_5)_4$ and $Zr(O^iC_3H_7)_4$ solutions. The optimum conditions for obtaining precursor gels with $ZrSiO_4$ composition were as follows: concentration of mixed solutions; 0.25 mol/l, stirring time of alkoxide solutions: 6 h, pH of the hydrolysis water: 5.5, H_2O /alkoxide molar ratio: 10 and stirring time of solutions after hydrolysis: 3 h. The precursor powders prepared by using these conditions were converted into $ZrSiO_4$ powders in about 20% yield at $1200^\circ C$ for 2 h by the addition of 1.5 wt% $ZrSiO_4$ seeds. Furthermore, the formation rate of $ZrSiO_4$ became remarkably higher through "Hedvall effect" bringing about the transition from amorphous silica to crystalline silica at $1250^\circ\text{--}1350^\circ C$, and the powders prepared by firing at $1500^\circ C$ for 2 h have become an almost single phase of $ZrSiO_4$ and the particle size of $0.3\text{--}0.6\ \mu m$ is revealed.

Key-words : $ZrSiO_4$, Sol-gel process, Alkoxide, Precursor gel, $Si(OC_2H_5)_4$, $Zr(O^iC_3H_7)_4$

1. 緒 言

ジルコン ($ZrSiO_4$) は熱膨張係数が小さく、優れた熱衝撃抵抗性を有している複合酸化物セラミックスであるが、これらの優れた特性を十分に引き出すためには、不純物を含む天然産とは異なった高純度の $ZrSiO_4$ 粉末を合成する必要がある。この粉末合成には、ケイ酸エチル ($Si(OC_2H_5)_4$) とオキシ塩化ジルコニウム八水和物 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) を使用したゾル-ゲル法^{1)~5)}及び水熱合成法⁶⁾が利用されている。しかしながら、金属アルコキシドを出発原料にしたゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成に関する研究は、著者ら⁷⁾のほかは、ほとんど見当たらない。この方法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成では、原料に加水分解特性の異なる Si・アルコキシドと Zr・アルコキシドを使用するために、均質な複合金属アルコキシドを調製するか、あるいは異なるアルコキシド間で共重合させた前駆

体を形成させ、その後の加水分解操作で $ZrSiO_4$ 組成の均質な前駆体ゲルを調製することが重要な点である。

Si と Zr のアルコキシドからの Zr-O-Si 系ガラスセラミックスの作製においては、 $Si(OC_2H_5)_4$ (部分加水分解されたものも含む) とジルコニウムテトラプロポキシド $Zr((OC_3H_7)_4)$ の均質な金属アルコキシド溶液を調製し、その後加水分解あるいは空气中に放置してゲル化する方法が利用されている^{8)~12)}。この際の均質な Zr-O-Si 系複合金属アルコキシドの調製に関して、最近、加水分解-重縮合反応の検討も行われるようになってきた^{13),14)}。

本研究では、部分加水分解された $Si(OC_2H_5)_4$ と $Zr(O^iC_3H_7)_4$ の混合溶液から、ゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成を試みた。その際に、 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件の因子として考えられるアルコキシド濃度及びかくはん時間、加水分解水の量、pH、加水分解後の溶液のかくはん時間について検討した。これらの調製条件の評価は、調製した $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末を $1200^\circ\text{--}1500^\circ C$ 、2 時間で仮焼し、 $ZrSiO_4$ 粉末を合成させ、その生成率を調べることから行った。

2. 実験方法

出発原料の金属アルコキシドには、ジルコニウムテトライソプロポキシド $Zr(O^iC_3H_7)_4$ (高純度化学研究所、以下 ZPrⁱ と略記する) と $Si(OC_2H_5)_4$ (高純度化学研究所、以下 TEOS と略記する) を用いた。

TEOS は ZPrⁱ に比べて加水分解速度が遅いので、あらかじめ触媒の HCl を加えた H_2O を用いて部分加水分解させた。TEOS の部分加水分解は TEOS 1 モルに対して $H_2O : EtOH : HCl = 2 : 2 : 0.01$ 倍モル比の混合溶液を用いて $70^\circ C$ の加温下にて 2 時間かくはん・還流することによって行った。また、ZPrⁱ は窒素気流中で $70^\circ C$ に加温した *i*-BuOH に加えた後、 $95^\circ C$ で 3 時間かくはん・還流処理した。ZPrⁱ の *i*-BuOH 溶液に TEOS の部分加水分解溶液を ZrO_2/SiO_2 のモル比が 1 になるように加え、窒素気流中、

70°Cで1~24時間かくはんしながら還流処理を行った。混合アルコキシド溶液濃度は、 $ZrSiO_4$ 生成率に及ぼすアルコキシド濃度の影響を調べる場合の外は、0.2 mol/lとした。50°Cに加温したこの混合アルコキシド溶液に、HClでpHを5.5に調整した H_2O -EtOH溶液（金属アルコキシドの合計のモル数に対して $H_2O : EtOH = 2 \sim 20 : 2$ ）を滴下しながら加えた後0.5~10時間かくはんし、混合アルコキシドの加水分解-重縮合を行った。その後、エバポレーターにより溶媒を除去し、200°Cで乾燥した。この乾燥した前駆体ゲルをめのう乳鉢で粉碎して、アルコール溶液中に分散させてかくはんした後、アルコールと水分をエバポレーターで除去した。この操作を2回繰り返した。このようにして調製した試料粉末をタンマン炉で昇温速度を4°C/minとし、600°Cで5時間仮焼した。仮焼後試料粉末からの結晶析出の有無を粉末X線回折法で調べたところ、調製したすべての試料粉末は非晶質であった。

仮焼後の粉末に市販の $ZrSiO_4$ 粉末（高純度化学研究所、98%、不純物としてHfを0.3%、Fe, Ti, Alをそれぞれ0.06%及びYを0.03%含む）を1.5 wt%添加してめのう乳鉢で混合・粉碎し、ボックス型高温大気炉を使用して昇温速度を20°C/minとし、1200~1500°Cで2時間仮焼した後、昇温速度と同一の速度で900°Cまで降温し、その後炉内放冷した。

$ZrSiO_4$ の生成率は、粉末X線回折試験（理学電機、RAD-Cシステム）から次のようにして求めた。X線回折パターン中の回折角 2θ で26~33°に現れた $ZrSiO_4(200)$ 、 $m-ZrO_2(11\bar{1}, 111)$ 及び $t-ZrO_2(101)$ の4本のピークをそれぞれの結晶相の指標とみなし、これらの回折ピーク面積から相対強度を求めて、 $ZrSiO_4$ の生成率（ α_{ZrSiO_4} ）を $\alpha_{ZrSiO_4} = I_{ZR(200)} / (I_{ZR(200)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{M(111)} + I_{T(101)})$ として算出した。ここで、ZRは $ZrSiO_4$ 、Mは $m-ZrO_2$ 、Tは $t-ZrO_2$ 、括弧内は面指数である。

3. 結果と考察

3.1 混合アルコキシド溶液のかくはん時間の影響

ZPr_i に比べて加水分解速度の遅いTEOSを0.01倍モルのHCl触媒下であらかじめ部分加水分解させた。また ZPr_i は*i*-BuOHに溶解・還流して側鎖基を部分的にイソプロピル基に置換して立体障害を大きくさせた。このようにして調製したTEOS及び ZPr_i の混合溶液をかくはん・還流して、 $ZrSiO_4$ 組成の均質な溶液（理想的には $ZrSiO_4$ の前駆体形成溶液）とすることを試み、 $ZrSiO_4$ 生成率に及ぼす混合アルコキシド溶液のかくはん時間の影響を調べた。

図1に、混合アルコキシド溶液を窒素気流中において70°Cで1~24時間かくはん・還流した後、全アルコキシド量の10倍モルの H_2O -EtOH溶液で加水分解し、その後室温で1時間かくはんを行い、調製した試料を1300°C、2時間で仮焼したときの $ZrSiO_4$ の生成率と混合アルコキシド溶液のかくはん時間の関係を示す。この際に、TEOSの部分加水分解時の H_2O の量を2倍モルとし、 ZPr_i の*i*-

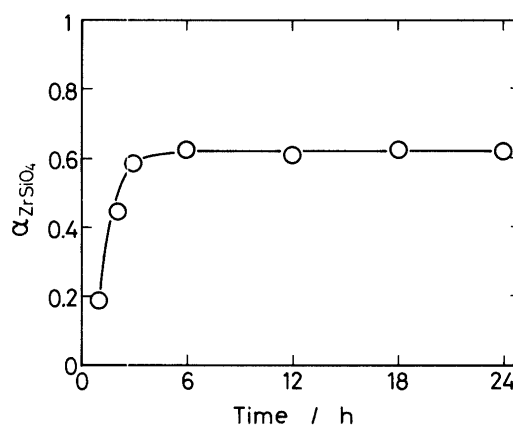


Fig. 1. Effect of stirring time of mixed alkoxide solution on the formation rate of $ZrSiO_4$ obtained by firing the precursor gels at 1300°C for 2 h.

BuOH溶液を加えたところ、混合溶液はわずかに白濁した。これは、TEOSの部分加水分解で消費できずに残存する微量の H_2O によって ZPr_i の選択的な加水分解が部分的に生じた¹³⁾ためである。 $ZrSiO_4$ の生成率は、かくはん時間の増加とともに3時間程度まで増加傾向を示したが、それ以上かくはん時間を長くしてもほとんど変化しなかった。この混合アルコキシド溶液のかくはん時間は、調製した混合アルコキシド溶液中に存在するEtOH、*i*-PrOH及び*i*-BuOHとSi及びZr・アルコキシドとの側鎖交換^{15),16)}ならびにZr・アルコキシドとTEOSのオリゴマーの反応によるZr-O-Si結合を有した $ZrSiO_4$ 前駆体の形成¹³⁾に必要となるものと考えられる。特に、 $ZrSiO_4$ の生成率に増加傾向の見られる混合アルコキシド溶液のかくはん時間が、EtOH中での $Zr(OBu^n)_4$ の側鎖交換に要する時間¹⁵⁾にほぼ対応していることを考慮すると、混合溶液中のアルコキシドの多くはTEOSのオリゴマー（一部のエチル基はイソプロピル基と交換している）と $Zr(OEt)_4$ となっているものと推測される。以上のことから、これらのアルコキシドにより均質な $ZrSiO_4$ 組成の溶液を調製するには、混合アルコキシド溶液のかくはんは少なくとも3時間以上を必要としていると考えられる。

3.2 加水分解水のpH及び混合アルコキシド溶液濃度の影響

混合アルコキシド溶液の加水分解時に添加する水のpHを4.0~6.0の範囲で0.5間隔で変化させて調製した $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末を走査型電子顕微鏡（SEM）観察した後、1300°Cで2時間仮焼を行った。この際、混合アルコキシド溶液は10時間かくはん・還流した後、全アルコキシド量の10倍モルの所定pHに調整した H_2O -EtOH溶液で加水分解し、その後室温で1時間かくはんした。粉末のSEM観察によれば、粉末の粒子径は混合アルコキシド溶液の加水分解時の水のpH:5.0と5.5の場合に小さくなった。また $ZrSiO_4$ の生成率も他のpHの場合よりも高くなった。

そこで、混合アルコキシド溶液の濃度を0.1~1.0 mol/l

の範囲で変化させ、10時間かくはん・還流した後、pH 5.5 の H_2O -EtOH 溶液 (全アルコキシド量の10倍モル) で加水分解し、更に室温で1時間かくはんして $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末を調製した。この粉末を $1300^\circ C$ で2時間仮焼した際の $ZrSiO_4$ の生成率と混合アルコキシド溶液濃度の関係を **図 2** に示す。 $ZrSiO_4$ の生成率は $0.1 \sim 0.5$ mol/l ではほとんど変化しなかったが、 0.5 mol/l を越えると濃度の増加とともに減少することが分かった。高濃度の混合アルコキシド溶液 (0.75 及び 1.0 mol/l) から調製した前駆体ゲルは、加水分解時に不均一組成の原因となる部分ゲル化を引き起こしやすく、これに伴って $ZrSiO_4$ の生成率も減少したものと考えられる。このことから、均質な $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製には、混合アルコキシド濃度は $0.1 \sim 0.5$ mol/l が適当であることが分かった。

3.3 H_2O /アルコキシド比の影響

ゾル-ゲル法においては、 H_2O /アルコキシド比は金属アルコキシドの加水分解-重縮合反応により得られる生成物の形態 (ゲルの構造) に大きな影響を与える因子の一つである。

図 3 に、 H_2O /アルコキシド比を $2 \sim 20$ の範囲で変化させて調製した試料粉末を $1300^\circ C$ で2時間仮焼した際の $ZrSiO_4$ の生成率と H_2O /アルコキシド比の関係を示す。 $ZrSiO_4$ の生成率は H_2O /アルコキシド比の影響をほとんど受けなかった。これは、加水分解時の実際の H_2O /アルコキシド比が4倍モル以上 (TEOS の部分加水分解時の2倍モル量と混合アルコキシドの加水分解時の $2 \sim 20$ 倍モル量の和となる) となったために、混合アルコキシドの加水分解-重縮合反応に必要な水の量が最初から与えられたことになり、 $ZrSiO_4$ の生成率は H_2O /アルコキシド比の影響を受けなかったと推察できた。

このことは、HCl 触媒下での TEOS の加水分解が2倍モルの H_2O /TEOS 比^{13),17)~19)}で、また $Zr(OBu)_4$ の加水分解が $1 \sim 2$ 倍モル程度の H_2O / $Zr(OBu)_4$ 比²⁰⁾でそれぞれ十分に進行すること及び $Zr-O-Si$ 系アルコキシドの加水分解が H_2O /アルコキシド比の増加とともに進行して、4

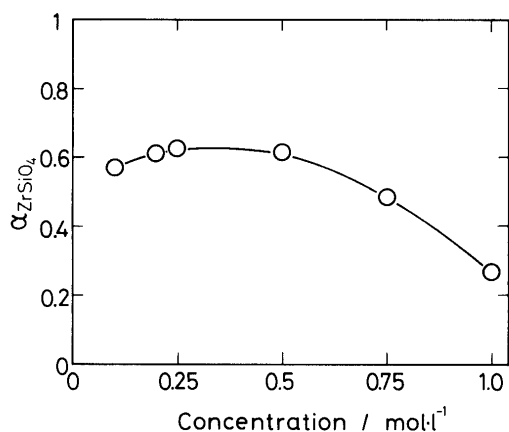


Fig. 2. Relation between concentration of mixed alkoxide solution and the formation rate of $ZrSiO_4$ obtained by firing the precursor gels at $1300^\circ C$ for 2 h.

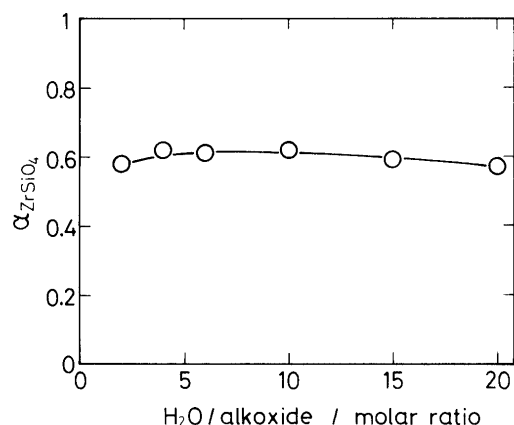


Fig. 3. Relation between H_2O /alkoxide molar ratio and the formation rate of $ZrSiO_4$ obtained by firing the precursor gels at $1300^\circ C$ for 2 h.

倍モル以上で球形に近い凝集体を形成する¹³⁾とされていることと矛盾していない。

3.4 加水分解後の溶液のかくはん時間の影響

一般に、アルコキシドの加水分解-重縮合反応は時間の増加とともに進行して粒成長及び凝集がみられ、この際に過剰に添加された水は溶媒中の未反応種の加水分解及び重縮合 (ゲル化) 反応を促進させること²¹⁾が知られている。 $ZrSiO_4$ の合成に TEOS と ZPr^i の組み合わせを用いると、それぞれの出発原料の加水分解-重縮合反応の経時変化が $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲル形成に影響を与えることが予想される。 TEOS の場合には、加水分解速度は酸濃度に比例し²²⁾、重縮合速度は pH の増加とともに増加^{22),23)} (例えば¹⁹⁾ pH 2 で遅く、pH 5 で速い) する。一方、 $Zr(OBu)_4$ 及び $Zr(OPr)_4$ の場合には、 H_2O /アルコキシド比で加水分解-重縮合反応を制御することは困難であり、しかも H_2O の量はゲル構造に影響を与えることが報告^{15),20),24)}されている。

そこで、混合アルコキシド溶液を10倍モル量の H_2O /アルコキシド比で加水分解した後、更に室温で $0.5 \sim 10$ 時間のかくはんを行い前駆体ゲルを調製した。得られた粉末を $1300^\circ C$ で2時間仮焼して $ZrSiO_4$ の生成率に及ぼす加水分解後の溶液のかくはん時間の影響を調べた。その結果を **図 4** に示す。 $ZrSiO_4$ の生成率は加水分解後の溶液のかくはん時間の増加とともに増加するが、5時間以上のかくはんでは逆に減少することが分かった。このような $ZrSiO_4$ の生成率と加水分解後の溶液のかくはん時間の関係は、TEOS と Zr ・アルコキシドの混合溶液の加水分解-重縮合による $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲル形成過程でのゲル状態の経時変化に影響されていると推測される。すなわち、加水分解後の $2 \sim 3$ 時間のかくはんは加水分解-重縮合による $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの形成を促進するが、5時間以上のかくはんでは形成した空隙の多いゲル構造¹³⁾及び添加した過剰の水による溶媒及び凝集体の希釈に伴う混合溶液の粘性低下²³⁾により、溶液のかくはんが前駆体ゲルの不均質化をもたらす原因となることから、 $ZrSiO_4$ の生

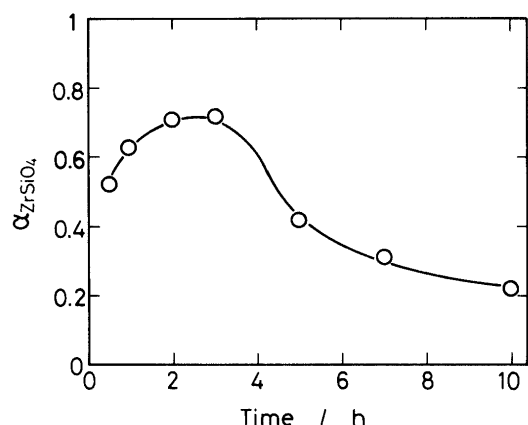


Fig. 4. Relation between stirring time after hydrolysis and the formation rate of $ZrSiO_4$ in case of HCl/TEOS molar ratio of 0.01.

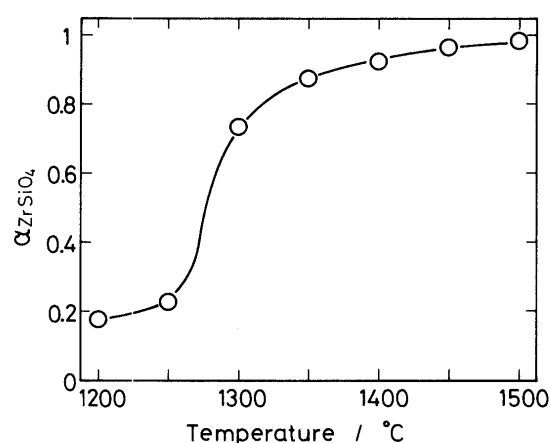


Fig. 5. Change of the formation rate of $ZrSiO_4$ with firing temperature.

成率は逆に減少したと思われる。

3.5 仮焼温度による影響

このように $ZrSiO_4$ 前駆体ゲルの調製条件に影響を与えると考えられるいくつかの因子について検討した結果、混合アルコキシド濃度；0.25 mol/l、混合アルコキシド溶液のかくはん時間；6時間、加水分解水の pH；5.5、 H_2O /アルコキシド比；10、加水分解後の溶液のかくはん時間；3時間が適切な条件であったので、この条件で $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルを調製し、前駆体粉末を得た。この粉末に種子結晶として市販の $ZrSiO_4$ 粉末を 1.5 wt% 添加し、 1200°C ～ 1500°C で 2 時間仮焼した際の仮焼温度による $ZrSiO_4$ 生成率の変化を図 5 に示す。 1200°C で $ZrSiO_4$ は既に 20% 程度の生成率を示しており、 1250°C から 1350°C において $ZrSiO_4$ の生成率の増加が顕著になった。更に、 1400°C 以上でも $ZrSiO_4$ の生成率は緩やかな増加傾向を示し、 1500°C ではほぼ単相の $ZrSiO_4$ 粉末（生成率 96～98%）が得られた。全体的には $ZrSiO_4$ の生成率は仮焼温度に対して S 字形の増加曲線を示した。

$ZrSiO_4$ の生成は、 1250°C 以下においては Zr-O-Si 結合を有する前駆体により進行し、 1250°C から 1350°C ではシリカの非晶質から結晶質への転移過程での“Hedvall 効果”により促進され^{2), 25), 26)}、 1350°C 以上では結晶質に近い SiO_2 と t- ZrO_2 の固相反応²⁾により進行するものと思われる。このように考えると、今回得られた $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件は更に詳細な検討を必要とするが、 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末からの $ZrSiO_4$ 粉末の合成は 1250°C 以下でも可能であることを示唆している。

図 6 に、 1500°C 、2 時間の仮焼で合成した $ZrSiO_4$ 粉末の SEM 写真を示す。粉末の粒径は $0.3\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 程度であった。

4. 結 言

部分加水分解された $Si(OC_2H_5)_4$ と $Zr(O^iC_3H_7)_4$ の混合溶液から、ゾル-ゲル法により $ZrSiO_4$ 粉末の合成を行った。この際の $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件に影響を与える因子について検討した結果、混合アルコキシド濃

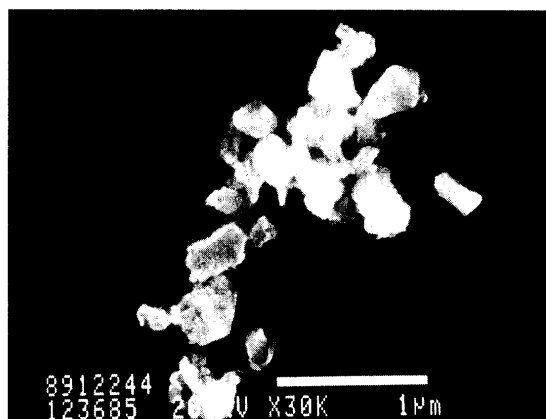


Fig. 6. SEM micrograph of $ZrSiO_4$ powders prepared by firing the precursor gels at 1500°C for 2 h.

度；0.25 mol/l、混合アルコキシド溶液のかくはん時間；6時間、加水分解水の pH；5.5、 H_2O /アルコキシドモル比；10、加水分解後の溶液のかくはん時間；3時間が適切な条件であった。この条件で調製した前駆体粉末は、1.5 wt% の $ZrSiO_4$ 種子結晶添加により、 1200°C 、2 時間の仮焼で 20% 程度の $ZrSiO_4$ の生成率を示した。また、 1250°C から 1350°C ではシリカの非晶質から結晶質への“Hedvall 効果”により $ZrSiO_4$ の生成率は顕著に促進され、 1500°C 、2 時間の仮焼ではほぼ単相の $ZrSiO_4$ 粉末（粒子径 $0.3\sim 0.6\ \mu\text{m}$ ）となった。 1250°C 以下での $ZrSiO_4$ の生成率を向上させるためには、今回得られた $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件を更に検討する必要がある。

文 献

- 1) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, **93**, 338-40 (1985).
- 2) 管野善則, 鈴木 正, 材料, **37**, 378-84 (1988).
- 3) 管野善則, 鈴木 正, 表面科学, **9**, 207-12 (1988).
- 4) 宗宮重行編, 管野善則, “新素材シリーズ, ジルコン”, 内田老鶴圃 (1989) pp. 35-41.
- 5) G. Vilmin, S. Komarnei and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3556-60 (1987).
- 6) 宗宮重行編, S. Komarnei and R. Roy, “新素材シリーズ,

- ジルコン”, 内田老鶴圃 (1989) pp. 289-98.
- 7) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **98**, 567-72 (1990).
 - 8) M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 415-23 (1985).
 - 9) 野上正行, 窯協, **93**, 195-200 (1985).
 - 10) 野上正行, 窯協, **95**, 145-49 (1987).
 - 11) 宗宮重行, 吉村昌弘編, 神谷寛一, 横尾俊信, 岩中雅文, 坂井章人, 作花済夫, “新素材シリーズ, ジルコニアセラミックス5”, 内田老鶴圃 (1985) pp. 39-52.
 - 12) K. Kamiya, S. Sakka and Y. Takemichi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765-71 (1980).
 - 13) 野上正行, 長坂克巳, セラミックス論文誌, **96**, 925-29 (1988).
 - 14) M. Nogami and K. Nagasaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **109**, 79-84 (1989).
 - 15) 徳留功一, 山口 喬, セラミックス論文誌, **97**, 578-83 (1989).
 - 16) C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45-59 (1984).
 - 17) B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 375-90 (1986).
 - 18) M. F. Bechtold, W. Mahler and R. A. Schunn, *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **18**, 2823-55 (1980).
 - 19) M. F. Bechtold, R. D. Vest and L. Plambeck, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4590-98 (1968).
 - 20) B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 387-93 (1982).
 - 21) G. W. Scherer, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 21-44 (1987).
 - 22) J. C. Ro and I. J. Chung, *J. Non-Cryst. Solids*, **110**, 26-32 (1989).
 - 23) H. D. Gesser and P. C. Goswami, *Chem. Rev.*, **89**, 765-88 (1989).
 - 24) K. Kamiya, T. Yoko, K. Tanaka and H. Itoh, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 1157-63 (1987).
 - 25) 功刀雅長, 小西昭夫, 真鍋征一郎, 材料, **15**, 615-20 (1966).
 - 26) K. V. G. K. Gokhale, S. V. Ramani and E. C. Subbarao, *J. Mater. Sci.*, **4**, 468-69 (1969).

追加訂正

日本セラミックス協会学術論文誌**98**[8] 860-63 (1990) 掲載の, 井川博行・成田 博・福長 脩 “ZrTiO₄-HfTiO₄ 系固溶体の高周波誘電性” の本文中, 表 1 にその後の測定値を加えて, 下記のように追加訂正します。

Table .1 Dielectric data and standard deviations in parentheses at 25°C for the high (quenched) and low (slowly cooled) temperature forms of Hf_xZr_{1-x}TiO₄.

Composition	Hf _{0.008} Zr _{0.992} TiO ₄		Hf _{0.248} Zr _{0.752} TiO ₄		Hf _{0.487} Zr _{0.513} TiO ₄		Hf _{0.727} Zr _{0.273} TiO ₄		Hf _{0.968} Zr _{0.034} TiO ₄	
	High	Low	High	Low	High	Low	High	Low	High	Low
Relative permittivity ϵ_r	45.3(18) 45.13(3)* 45.88 ^{±.*}	39.05(26) 39.07 ^{±.*}	43.22(32) 43.36 ^{±.*}	42.12(30) 42.09 ^{±.*}	37.97(11) 38.10(15)* 38.38 ^{±.*}	41.05(45) 41.11 ^{±.*}	35.40(10)	37.83(23)	32.41(18)	34.06(16)
1/tan δ	3561(31) 3335(35)* 3490 ^{±.*}	1822(52) 2019 ^{±.*}	4689(48) 4161 ^{±.*}	4249(59) 4034 ^{±.*}	3327(30) 1947(35)* 2939 ^{±.*}	5018(67) 4651 ^{±.*}	2878(49)	4530(180)	2356(79)	3390(200)
Unloaded Q, Q _u	1982(2) 1694(1)*	1370(29)	2408(1)	2360(14)	1827(1) 1250(14)*	2223(0)	1852(19)	2390(49)	1290(23)	1908(62)
Resonant frequency f ₀ /GHz	8.912(1) 9.489(2)* 8.463 ^{±.*}	8.916(11) 8.595 ^{±.*}	8.629(2) 8.383 ^{±.*}	8.477(3) 8.216 ^{±.*}	9.585(0) 10.278(0)* 7.232 ^{±.*}	9.195(7) 8.519 ^{±.*}	9.261(2)	9.016(15)	12.902(21)	9.909(1)
TCf /10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	53.6 ^{±.*}	47.4 ^{±.*}	24.3 ^{±.*}	41.4 ^{±.*}	-42.6 ^{±.*}	13.0 ^{±.*}				
TCc /10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	-109 ^{±.*}	-96.2 ^{±.*}	-50.2 ^{±.*}	-84.4 ^{±.*}	87.3 ^{±.*}	-26.5 ^{±.*}				

TCf and TCc : temperature coefficients of resonance frequency and capacity

: measured by means of a cavity resonator, the others were measured by a two parallelplates resonator

* : measured for a single rod, the others were measured for superimposed two discs