Pr 添加 ZnO 焼結体における成分揮発と微構造の関係

全 晟鎔・脇谷尚樹・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Relationship between the Evaporation of Components and Microstructure in Pr-Doped ZnO Ceramics

Seong-Yong CHUN, Naoki WAKIYA, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

The change of microstructure and content of components with distance from the surface into the bulk was analyzed for Pr-doped ZnO ceramics as a function of sintering temperature and atmosphere. Pr was segregated at the grain boundary, however, the content was drastically changed by the sintering temperature and atmosphere. Below the liquid phase formation temperature (1350°C), Pr content was constant from the surface into the bulk for the sample sintered in O₂, and Pr content was large at the surface region (0-50 μm) for the sample sintered in N₂. On the other hand, above the liquid phase formation temperature (1500°C), Pr content was lowered at the region between 0 and 300 μm from the surface for the sample sintered in O₂, and Pr content was large at the surface region (0-50 μm) for the sample sintered in N₂. This depth profile agreed well with the fraction of grain boundary area. The driving force to cause such Pr content change was ascribed to the increase of the vaporization content of Pr-oxide and ZnO in the sample.

[Received May 13, 1996; Accepted July 17, 1996]

Key-words : ZnO, Praseodymium, Depth profile, Evaporation, Grain boundary

1. 緒 言

ZnO バリスターは優れた非直線性の電流-電圧特性を有しているため避雷器, 保護回路などに広く実用化されている¹⁾. ZnO バリスターは粒界を利用した素子であるため, ZnO 焼結体の微構造の生成過程の解明は工業的にも非常に重要である. ZnO バリスターは Bi を添加した系と Pr を添加した系の 2 種類に大別されるが, Bi を添加した系における粒成長挙動や微構造を研究した報告は多数見られる^{2)~11)}. 一方, Pr を添加した系については数例の報告例^{12)~15)}が見られるが, これらは Co やそのほか種々の元素を添加したものであり, ZnO の粒成長挙動や微構造の生成に関する Pr の効果については明らかにされていない。

著者らは前報¹⁶⁾で Pr を添加した ZnO 焼結体の微構造が焼成雰囲気によって表面とバルクの内部で大きく変化することを報告している. また, 粒成長速度が1350°Cと1400°Cの間で大きく変化することを見だしている. 更に著者らは DTA 測定により, 1380°C付近で液相の生成を示唆するピークが出現することを報告している.

しかしながら, これまでの研究では微構造の生成過程に関する知見は得られていなかった. そこで本研究では液相生成温度の前後で焼成雰囲気を変化させた試料に対して微構造や元素の存在量の深さ方向に対する変化を定量的に調べることににより, 微構造生成過程に関する知見を得ることを目的としている.

2. 実験方法

2.1 試料の合成

原料に ZnO (高純度化学研究所製, 純度99.9%), Pr₆O₁₁ (高純度化学研究所製, 純度99.9%) を用いた. 試料の組成は, ZnO : PrO_{1.83} = 99.5 : 0.5 (mol%) となるように原料を秤量し, エタノールを用いたボールミルで湿式混合し, 乾燥後ナイロンメッシュを通して造粒した. なお ZnO 原料の平均粒径は約 7 μm であった.

2.2 試料の焼成

造粒した粉末を直径10 mm の金型を用い, 厚さが4.4 mm のペレットになるように100 MPa の圧力で成形した. 得られた成形体を N₂ 及び O₂ 雰囲気中で5.5°C/min の昇温速度で1350°C 又は1500°Cまで昇温し, 2h 保持後, 電気炉から試料を急速に引き出すことにより冷却した.

2.3 試料の評価

焼結体中の Pr の濃度分布や組成の分析には ICP 発光分析装置 (セイコー電子工業製, SPS1500VR) を用いた. その際, 焼結体中の Pr の濃度分布の測定はペレットの表面から内部方向に向かって50 μm 間隔で削り取った粉末を回収して組成分析を行った. なお, ペレットの側面からの成分酸化物の蒸発による影響を除くため, 表面から300 μm まで側面を削り落としたペレットについて測定した. 微構造観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-T200) を用い, 平均粒径及び粒径分布を測定するのにリニアインターセプト法¹⁷⁾を用いた. 粒界相の観察や粒界相の組成を分析するため, 電子線マイクロアナライザー (EPMA; 島津製作所製, EPMAc-1) を用いた.

3. 結果と考察

3.1 焼結体中における Pr 濃度の深さ方向に対する変化

図1及び図2は, それぞれ窒素中ならびに酸素中で1350°C 及び1500°Cで2h 焼成した焼結体における, Pr 濃度の試料表面からの深さ方向に対する変化を ICP 発光分析法で分析した結果を示す. 図1から1350°Cの焼成温度の場合, 窒素中で焼成した試料の Pr 濃度は表面から50 μm の領域で0.64%と高い値を示した以外は約0.56%と一定の値を示すことが分かった. また, 酸素中の場合には表面から内部にかけての領域で Pr 濃度は約0.56%と一定であることが明らかになった. 一方, 図2から1500°Cの焼成温度の場合, 窒素中で焼成した試料の表面から50 μm の領域では Pr 濃度は1350°Cの場合と同様に高いが, それよりも内部では200 μm 近傍に小さな極小, 400 μm

Fig. 1. Depth profiles of Pr concentration in Pr 0.5 mol% doped ZnO sintered at 1350°C in N_2 and O_2 .

Fig. 2. Depth profiles of Pr concentration in Pr 0.5 mol% doped ZnO sintered at 1500°C in N_2 and O_2 .

近傍に小さな極大を持つ曲線となり、およそ500 μm 以上の領域で一定値となることが分かった。また、1500°Cでは酸素中で焼成した場合、Pr 濃度は表面から300 μm の領域で小さく、300 μm より大きな領域で一定となることが分かった。

図1及び図2に示した結果は、ZnO と $PrO_{1.83}$ (Pr_6O_{11}) を均一に混合したペレットを焼成した場合、焼成時の雰囲気によって濃度勾配が生じることを示している。このような濃度勾配が生じた原因を以下のように検討した。本実験では元素の揮発に伴う重量減少が認められた。表1は1350°Cと1500°Cで2h焼成した後の重量減少量を窒素中の場合と酸素中の場合でまとめたものである。これから重量減少量は酸素中と比べて窒素中の方が大きいこと、特に窒素中1500°Cで焼成した場合には20.2%もの重量減少を示すことが分かる。次に、焼成後のペレット全量を粉碎して希硝酸に溶解し、ICP 発光分析により元素分析を行うことによって焼成後に残留した元素の量を求めた。この値を焼成前の原料中に含まれている元素の量と比較することによって、焼成時に揮発した成分を算出した結果を表2に示す。なお、表2は1gのペレットから揮散したものとして

Table 1. Weight Loss of 0.5 mol% $PrO_{1.83}$ Doped ZnO Pellet after Heating for 2h

	Weight loss / %	
	in N_2	in O_2
1350°C	2.9	0.4
1500°C	20.2	3.1

Table 2. Composition of Weight Loss from 1000 mg Pellet Shown in Table 1

	Oxide	Weight loss / mg	
		in N_2	in O_2
1350°C	ZnO	27 ± 2	2.5 ± 0.4
	$PrO_{1.83}$	2 ± 0.3	1.5 ± 0.2
1500°C	ZnO	199 ± 6	27 ± 3
	$PrO_{1.83}$	3 ± 0.4	4 ± 0.4

Table 3. Weight Loss from Pure 1000 mg Pellet of ZnO and $PrO_{1.83}$. The Values were Converted into 990 mg and 10 mg for ZnO and $PrO_{1.83}$ Respectively (0.5 mol% $PrO_{1.83}$ Doped ZnO Composition)

	Oxide	Weight loss / mg	
		in N_2	in O_2
1350°C	ZnO	14 ± 2	4 ± 0.7
	$PrO_{1.83}$	0.9 ± 0.2	0.6 ± 0.1
1500°C	ZnO	132 ± 6	29 ± 2
	$PrO_{1.83}$	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1

規格化したものである。この表から、揮散した主成分はZnOであることが分かるが、Pr も揮発していることが明らかになった。一方、表3は純粋なZnO及び $PrO_{1.83}$ (Pr_6O_{11})のおの1gのペレットを1350°Cと1500°Cで2h、窒素中及び酸素中で焼成した後の重量減少量を0.5 mol%Pr添加ZnOの組成に換算するため、ZnOが990 mg 当たり、 $PrO_{1.83}$ が10 mg 当たりに対して示したものである。表2と表3を比較すると、ZnOについては $PrO_{1.83}$ (Pr_6O_{11})と共存する試料の方が純粋なZnOの場合に比べて揮発量が大きくなっていること、また、 $PrO_{1.83}$ (Pr_6O_{11})についてもZnOが共存する試料の方が純粋な $PrO_{1.83}$ (Pr_6O_{11})の場合よりも揮発量が大きいことが分かる。

1500°Cにおける純粋なZnOならびにPr酸化物の解離に伴う気相の平衡蒸気圧はそれぞれ 5.97×10^2 Pa, 9.20×10^{-6} Paである¹⁸⁾。これらのことから、純粋な場合には熱力学的に揮散しにくいPr酸化物がZnOと共存する際には、揮発しやすいことが明らかになった。この原因として、前報で存在が唆された液相の生成をあげることができる。すなわち、液相生成温度以上ではZnOとPr酸化物が高温で液相を生じて共沸が起こるために、とりわけPrの揮発量が多くなると考えられる。このように考えた場合、1500°Cの酸素中で焼成した場合(図2)に表面から500 μm 付近までの領域でPr濃度が低い原因を説明することができる。また、1350°Cの酸素中で焼成した場合(図1)には液相が生成していないために、表面から内部にかけてPrの濃度が一定であることも説明できる。なお、窒素中で焼成した場合には表2に示したように多量のZnOが表面から揮散するため、Prの揮発速度をZnの揮発速度が圧倒的に上回るために表面付近でPrが濃縮されたものと考えられる。

3.2 微構造の深さ方向に対する変化

3.1節では焼結体中のPrの濃度が深さ方向によって変化することを述べたが、本節ではPrの存在量の深さ方向に対する変化と微構造との関係について述べる。図3及び図4はそれぞれ1350°C及び1500°Cで焼成した焼結体の粒径の深さ方向に対する変化を示す。これらの図から粒径は酸素中、窒素中ともに表面近傍において大きな値を示したが、それより内部の方向では一定の値を示すことが分かった。このことから、焼成時に生じるPrの濃度の深さ方向での変化は粒径には影響しないことが

Fig. 3. Depth profiles of grain size in Pr 0.5 mol% doped ZnO sintered at 1350°C in N_2 and O_2 .

Fig. 4. Depth profiles of grain size in Pr 0.5 mol% doped ZnO sintered at 1500°C in N_2 and O_2 .

Fig. 5. Cross section of Pr 0.5 mol% doped ZnO sintered at 1500°C in N_2 observed using EPMA.
(a) secondary electron image,
(b) Pr X-ray image.

Fig. 6. Depth profiles of fraction of grain boundary phase area in Pr 0.5 mol% doped ZnO sintered at 1500°C in N_2 and O_2 .

分かった。

図5は窒素中1500°Cで2h焼成した焼結体の断面を鏡面研磨した試料を、EPMAを用いて観察した(a)二次電子像及び(b)X線像である。これらの像から、添加したPrは粒界に偏析していることが分かる。次に、焼結体の表面から内部方向に向かって一定量ずつ研磨をしていき、各研磨段階における研磨面をSEMで観察することにより、粒界相の面積を画像処理によって算出して深さ方向の単位面積当たりの粒界相の存在面積の変化を求めたのが図6である。図6から窒素中で焼成した場合には粒界相の存在面積は表面において大きく、約300 μm より内部側では一定の値となることが分かる。また、酸素中で焼成した場合には粒界相の存在面積は表面近傍では小さく、内部方向に向かって次第に増加していき約600 μm 以上では一定の値となることが分かる。この結果はICP発光分析法によって求めたPrの存在量の深さ方向に対する変化(図2)とよく一致する。このことはPrは粒界相に存在するというEPMA観察の結果を支持する。

4. 総括

Prを添加したZnO焼結体の液相生成温度の前後で焼成雰囲気を変化させた試料に対して、微構造や元素の存在量の深さ方向に対する変化を定量的に調べるにより以下の点が明らかになった。

粒径は表面近傍で若干大きい以外は深さ方向に対して一定となっている。添加したPrは粒界に偏析しており、Prの濃度は表面から内部にかけて大きく変化する。このような微構造形成過程は以下のように整理することができる。

(1) 1350°C(液相生成温度以下)で焼成した場合
酸素中で焼成した場合には特に多量の元素の揮散が見られないため、Prの濃度は表面から内部方向にかけて一定となるのに対して窒素中で焼成した場合には表面近傍(0~50 μm)の範囲ではZnOの揮発量が大きいPrが濃縮されて存在する。

(2) 1500°C(液相生成温度以上)で焼成した場合
液相生成温度以上である1500°Cで焼成した場合には、ZnOとPr酸化物の相互作用により、とりわけPrの蒸気圧は純粋な酸化物の場合に比べて高くなる。このため、酸素中で焼成した場合には表面から500 μm の領域においてPrの濃度が内部よりも低くなる。窒素中で焼成した場合にも同様の現象が起きていると考えられるが、この場合には著しいZnOの揮発が起こるため表面から50 μm の領域においてPrの濃度が高くなるような微構造が形成される。

謝 辞 本研究を行うに当たり、EPMA 分析に協力を頂いた
湘南工科大学材料工学科の木枝暢夫助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 736-46 (1971).
- 2) J. Wong and W. G. Morris, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 816-20 (1974).
- 3) S. I. Nunes and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2469-75 (1995).
- 4) T. Senda and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 106-14 (1990).
- 5) J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1541-44 (1989).
- 6) C. Y. Shen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3979-83 (1994).
- 7) H. Cerva and W. Russwurm, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 522-30 (1988).
- 8) H. Suzuki and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1354-60 (1995).
- 9) J. R. Lee and Y. M. Chiang, *Solid State Ionics*, **75**, 79-88 (1995).
- 10) S. Hingorani, D. O. Shah and M. S. Multani, *J. Mater. Res.*, **10**, 461-67 (1995).
- 11) T. R. N. Kutty and S. Ezhilvalavan, *Mater. Chem. Phys.*, **38**, 267-76 (1994).
- 12) K. Mukae and I. Nagasawa, *Advances in Ceramics*, **7**, 331-42 (1981).
- 13) A. B. Alles and V. L. Burdick, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6883-90 (1991).
- 14) A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2098-102 (1993).
- 15) I. G. Solorzano, J. B. V. Sande, K. K. Baek and H. L. Tuller, Proc. 51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America (1993) pp. 1150-51.
- 16) M. Shida, S. Y. Chun, N. Wakiya, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **104**, 44-48 (1996).
- 17) R. L. Fullman, *J. Metal.*, **5**, 447-52 (1953).
- 18) I. S. Kulikov, "Thermodinamika Oksidov Spravochik," Nisso Tsuushinsha (1986) pp. 263-66, 241-42.