研 究

PZT 系圧電体の焼結挙動に及ぼす MnO および Sb_2O_3 の添加効果

山川 孝宏, 片岡 昌子, 江崎 徹, 高橋 繁, 井上 嘉和

日本セメント(株)中央研究所, 〒135 江東区清澄1-2-23.

The Influence of MnO and Sb_2O_3 Addition on the Sintering Behavior of PZT CeramicsTakahiro Yamakawa, Masako Kataoka, Tohru Ezaki
Shigeru Takahashi and Yoshikazu Inoue

Central Research Laboratory, Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23 Kiyosumi Koto-ku, Tokyo 135.

Received February 19, 1996

SYNOPSIS

It has been reported by our previous paper¹⁾ on the sintering behavior of lead zirconate titanates (PZT) that additive MnO promotes the grain growth and suppresses the densification of PZT. This paper reports the sintering behavior of PZT with various amount of additive MnO and Sb_2O_3 . Additive MnO promotes the grain growth of PZT, while additive Sb_2O_3 suppresses the grain growth even with additive MnO together. It was found, however, that Sb_2O_3 acts as a sintering aid in the case of sintering PZT with 0.5 mass% Sb_2O_3 at 1100 °C; this condition attains the maximum density of all the specimen. It also revealed that the grain boundary diffusion is dominant in PZT with no additive or with only MnO , and that volume diffusion is dominant in PZT with only Sb_2O_3 or the both of Sb_2O_3 and MnO .

KEY WORDS

PZT ceramics, Sb_2O_3 , MnO , shrinkage, grain growth, diffusion mechanisms.

1 緒 言

MnO をPZT系圧電体に微量添加すると抗電界が上昇し Q_m が大きくなるなど、圧電特性が大きく変化することが知られている²⁾。また Mn はペロブスカイト構造 ABO_3 のBサイトを置換固溶し³⁾、その固溶限界量は0.5wt%程度である⁴⁾ことが報告されている。2mol%の MnO 添加は焼結性を向上させ、焼結の活性化エネルギーを低下させる、との結果も報告されているが⁵⁾、我々は前報¹⁾で MnO は粒成長を促進し、緻密化を阻害することを報告した。一方 Sb_2O_3 については、PZT系圧電体に

$\text{PbSb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3$ の形で添加した場合について若干の報告例があるが、その焼結に及ぼしている影響は調べられていない。

そこで我々は、PZT系圧電体に対して MnO 及び Sb_2O_3 をそれぞれ単独酸化物の形で添加し、その焼結挙動及び微構造を観察した。

2 実験方法

2.1 粉末の作製

出発原料として純度99%以上の Pb_3O_4 、 SrCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 を用い、

$(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3$ の組成になるようにボールミルとウレタンボール、及び水を用いて16時間湿式混合した。乾燥後 #150 メッシュを通して整粒後、アルミナ製の匣を用いて900℃で2時間仮焼した。この仮焼粉末にMnO粉末及び Sb_2O_3 粉末を所定量再度同じミルで16時間混合粉碎し、乾燥してPZT原料とした。なおMnO粉末の添加量は0mass%, 0.15mass%, 0.3mass%, また Sb_2O_3 粉末の添加量は0mass%, 0.25mass%, 0.50mass%, 0.75mass%, 1.00mass%とし、それぞれ組合わせて全部で15種類の原料粉末を作製した。

2.2 焼結密度

それぞれのPZT粉末をPVAを用いて造粒し、1軸成形により $\phi 20\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ のペレットをつくった。成形圧力は100MPaとした。これらのペレットをMgO匣中1100℃-2h及び1200℃-2hにて焼成し、アルキメデス法により到達密度を求めた。

2.3 焼結収縮

各組成の造粒粉末を $10 \times 10 \times 55\text{mm}$ の寸法に1軸成形したものを試料として用いた。光透過式のディラトメータ(東京工業(株)製)にて長手方向の収縮を非接触で測定した。なお、昇温速度は一定(150℃/h)とした。データは移動平均法(スパン10℃)にてスムージングした。また1050℃にて昇温を止めて長時間保持し、収縮率-時間の関係を測定し、両対数プロットから求めた傾きnによりドミナントな拡散種を決定した。

2.4 組織

焼結密度の測定に用いた試料の表面を3 μm の遊離ダイヤモンド砥粒と錫板を用いて鏡面研磨し、1000℃で30分サーマルエッチングした試料にAuをコーティングし、SEMにて観察した。

3 実験結果および考察

3.1 焼結体密度

1100℃で焼成した試料の密度をFig. 1に、1200℃で焼成した試料の密度をFig. 2に示す。両グラフのY軸上のプロットより、 Sb_2O_3 無添加の場合、MnOの添加量が増すにつれて到達密度は低下してゆくことがわかる。これは後に述べる組織の変化と同様、前報¹⁾で報告した通りの結果である。しかしここに Sb_2O_3 を添加すると、興味深い変化を起こした。即ち1100℃焼成においては、0.25mass%, 0.5mass%の添加で急激に焼結体密度が向上し、

MnO添加量による密度の差が小さくなった。

1100℃の焼成温度においては、0.5mass%程度が最適な添加量であり、0.75mass%以上の添加ではMnO添加量にかかわらず密度は低下した。このことは、1100℃の焼成温度では過度の Sb_2O_3 添加は焼結を阻害することを意味している。

一方1200℃の焼成では、 Sb_2O_3 添加量の増加に従って密度はほぼ単調に増加した。そしてここでも、 Sb_2O_3 添加量の増加によりMnO添加量の影響は小さくなる方向にあった。また Sb_2O_3 添加量が0.5mass%までの範囲では、1200℃より1100℃で焼成した試料の方が密度が高い。これはPhoto 1, Photo 2に示した組織のSEM像からわかる通り、粒成長が緻密化を妨げたことによるものと考えられる。ただし1200℃の焼成においては、1100℃の焼成試料に観察された密度の低下は起こっておらず、1.0mass%までの範囲では過度な添加ではないといえる。

Fig. 1 Density of PZT with various amount of MnO and Sb_2O_3 sintered at 1100℃ - 2h.

Fig. 2 Density of PZT with various amount of MnO and Sb_2O_3 sintered at 1200℃ - 2h.

3.2 焼結収縮

Fig. 3に1100℃で2時間保持した場合の代表的な収縮曲線を示す。 Sb_2O_3 を1mass%添加した系では Sb_2O_3 の融点とされる600℃付近での変化はなく、液相生成による結晶の再配列や液相焼結はないものと考えられる。無添加のPZT（以後SOM0と略記）は1100℃に達した時点では最も収縮しており、2時間経過後でも最大の収縮を示した。 MnO を0.3mass%添加した試料は Sb_2O_3 の有無にかかわらず1100℃に達した時点においては同程度の収縮であったが、保持中の収縮は Sb_2O_3 無添加（SOM3）と1.0mass%添加（S1M3）とで大きく異なった。 Sb_2O_3 のみを添加した試料（S1M0）は1100℃に達した時点では最も収縮が進んでいなかったが、保持中の収縮が大きく、最終的には MnO のみを添加した系より収縮した。

同じ組成の試料を用い、1050℃にて保持した場合の収縮曲線をFig. 4に示す。保持開始温度に到達した時点での収縮量は小さいが、傾向は上述した1100℃の傾向と一致している。Fig. 4の縦軸は母材の長さ変化でプロットしてあるが、これを保持時間と収縮量 $\Delta L/L_0$ で両対数プロットし直すとFig. 5を得る。この曲線の中で直線近似できそうな300~3000sのデータを用いて最小自乗法で直線回帰すると、

$$\text{SOM0} : \log(\Delta L/L_0) = 0.29 \cdot \log(t) - 1.86$$

Fig3. Shrinkage curves of non-addition (SOM0), 0% Sb_2O_3 -0.3% MnO (SOM3), 1% Sb_2O_3 -0% MnO (S1M0), and 1% Sb_2O_3 -0.3% MnO (S1M3) added PZT specimens, obtained with non-contact type dilatometer. The soaking temperature was 1100℃, and the heating rate was 150℃/h respectively.

$$\text{SOM3} : \log(\Delta L/L_0) = 0.31 \cdot \log(t) - 2.02$$

$$\text{S1M0} : \log(\Delta L/L_0) = 0.48 \cdot \log(t) - 2.64$$

$$\text{S1M3} : \log(\Delta L/L_0) = 0.41 \cdot \log(t) - 2.41$$

となった。

即ち、 Sb_2O_3 を加えていないSOM0, SOM3では近似的に $\Delta L/L_0 \sim t^{1/3}$ と表わすことができ、 Sb_2O_3 を1mass%加えたS1M0及びS1M3では $\Delta L/L_0 \sim t^{2/5}$ と表わすことができる。従って Sb_2O_3 を加えない時は、 MnO 添加の有無にかかわらず粒界拡散が初期焼結過程でドミナントであり、 Sb_2O_3 を加えると体積拡散がドミナントになると考えることができる⁶⁾。なお、 $\log(t)$ の係数は収縮速度に相当する。

Fig.4 Shrinkage curves for the specimen of SOM0, SOM3, S1M0 and S1M3 obtained with non-contact type dilatometer. The soaking temperature was 1050℃, and the heating rate was 150℃/h respectively.

Fig.5 $\log(\Delta L/L_0) - \log(t)$ plots for the specimen of SOM0, S1M0, SOM3 and S1M3. The liner square method was applied to obtain the value of each slope.

3.3 組織

それぞれの試料を1100℃及び1200℃にて2h焼成した試料のSEM写真をPhoto 1およびPhoto 2に示す。前報¹⁾で報告した通り、MnOの添加により粒成長を示した。しかしSb₂O₃を添加すると粒成長は著しく抑制され、かつ大きな気孔も見当たらなくなった。

Sb₂O₃無添加で、MnO無添加と0.3%添加を比べると、収縮速度はほぼ等しいが結晶粒子の成長速度はかなり異なっている。これは収縮に寄与しない拡散機構、即ち表面拡散が関係しているものと推測

できる。つまりMnOを添加しても、緻密化を左右する粒界拡散の大きさは変化しないが、粒成長を促進する表面拡散は大きくなると考えられる。

一方、Sb₂O₃を添加した場合、緻密化の速度は早くなるのに粒成長は抑制されている。これは表面拡散が高温まで抑えられた結果であろう。即ち、体積拡散の速度が充分大きくなる温度まで表面拡散が抑制され、無駄な粒成長をせずに緻密化が進行したものと考えられる。また、収縮開始から保持温度までの収缩量もSb₂O₃無添加の場合と比べて少ないことから、粒界拡散も抑えられていることがわかる。

Photo 1 SEM micrographs of MnO and Sb₂O₃ doped PZT fired at 1100℃. The rate of grain growth differs with amount of MnO and Sb₂O₃.

Photo 2 SEM micrographs of MnO and Sb₂O₃ doped PZT fired at 1200℃. The rate of grain growth also differs with amount of MnO and Sb₂O₃.

4 まとめ

PZT系圧電体粉末に対してMnOおよびSb₂O₃を添加し、その焼結挙動について調べた。その結果、

- (1) MnOのみの単独添加では到達密度は単調に減少するが、更にSb₂O₃を添加することによりこの傾向は変化し、Sb₂O₃を0.5mass%添加し、1100℃で2時間焼成した場合がもっとも密度が高くなった。
 - (2) Sb₂O₃を添加しない場合のPZTは粒界拡散が主な焼結機構と考えられるが、Sb₂O₃を添加すると体積拡散がドミナントになる。
 - (3) Sb₂O₃を添加しない場合、PZTにMnOを添加すると表面拡散が大きくなり、著しい粒成長が起こるが、Sb₂O₃を添加すると表面拡散を抑制し、結晶粒子は成長しない。
- ことがわかった。

なぜMnOが表面拡散を促進するのか、またなぜ

Sb₂O₃が表面拡散や粒界拡散を抑制し、体積拡散を促進するのか、についてが今後の課題である。

文 献

- 1) 山川孝宏, 江崎徹, 石井守, 高橋繁: 粉体および粉末冶金 42 (1995) 582.
- 2) 田中哲郎, 岡崎清, 一ノ瀬昇: 圧電セラミック材料 (1973)学献社.
- 3) 大内宏: National Technical Report 22 (1976) 720.
- 4) Kim, J. -S, Yooh, K. -H: Yoop Hakhoechi, 27 (1990) 187.
- 5) Sitca D: Neorg. Stekla, Pokrytiya Mater, (1979) [4] 52.
- 6) 柳田博明 編: セラミックスの化学 (1982) 131-132, 丸善.