

ZnOとZnO-Bi₂O₃ セラミックスの結晶粒成長

千田哲也*, R.C.ブラット**

Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics

By

Tetsuya SENDA and Richard C. BRADT

Abstract

Grain growth in a high purity ZnO and for the same ZnO with Bi₂O₃ additions from 0.5 wt% to 4 wt% was studied for sintering from 900°C to 1400°C in air. The results are discussed and compared with previous studies in terms of the phenomenological kinetic grain growth expression;

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp(-Q/RT)$$

For the pure ZnO, the grain growth exponent or n -value was observed to be three while the apparent activation energy was 224 ± 16 kJ/mol. These parameters substantiate the Gupta and Coble conclusion of a Zn²⁺ lattice diffusion mechanism. Additions of Bi₂O₃ to promote liquid phase sintering increased ZnO grain size and the grain growth exponent to about five, but reduced the apparent activation energy to about 150 kJ/mol, independent of Bi₂O₃ content. The preexponential term K_0 was also independent of Bi₂O₃ content. It is concluded that the grain growth of ZnO in liquid-phase-sintered ZnO-Bi₂O₃ ceramics is controlled by the phase boundary reaction of the solid ZnO grains and the Bi₂O₃ rich liquid phase.

1. 緒言

セラミックス材料は、従来の金属材料にくらべ、高温での強度、耐食性、耐摩耗性等の性質に優れたものがあり、熱機関の熱効率改善や耐久性、信頼性の向上

の可能性を持つ材料として注目されている。しかし、実際に熱機関に使用するためには、機械的性質をはじめとする諸性質についての理解がまだ十分とはいえない。多結晶セラミックスの機械的性質が、結晶粒径とその分布、気孔率等で代表される微構造に依存することはよく知られている¹⁻⁴⁾。一方、焼結セラミックスの微構造は原料粉末の性状とともに焼結条件によって変化する。そのため、焼結時の微構造の変化とその速度を知ることは、機械的性質をはじめとする諸性質に関する基礎的な理解を得るうえで重要である。また、所要の強度や機能を得るために、焼結体の結晶粒径を制御する必要がある(付録参照)。このような観点から、ZnOセラミックスを例として、その焼結時の結晶粒成

* 材料加工部

** ワシントン大学 (University of Washington, Seattle, Washington 98195, U.S.A.)

[現在、ネバダ大学リノ校 (University of Nevada-Reno, Reno, Nevada 89557-0047, U.S.A.)]

原稿受付：平成元年6月30日

長と、 Bi_2O_3 添加の粒成長への影響とについて調べることを目的としてこの研究を行った。

ZnOに他の金属酸化物を添加したセラミックスは、非線形の電流-電圧特性を持つ電子材料(バリスタ)として広く使われている⁵⁻¹⁰。多結晶セラミックスの電気的特性は、機械的性質と同じように、一般にその微構造に直接依存する。ZnOでは、たとえば、バリスタ特性を表す一つのパラメーターであるブレイクダウン電圧が結晶粒径に依存することが知られている(付録参照)。このため、ZnOの焼結と結晶粒成長の研究は、これまでに数多くなされてきた。

一定の温度で焼成したときの結晶粒成長は現象論的に、積分したアレニウス式の形、

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

で表される。ここで、 G は温度 T (K)で t 時間焼成したときの焼結体の平均粒径、 G_0 は初期粒径、 n は粒成長指数(n 値)、 K_0 は定数、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数である。このとき、粒成長過程は、 n 値、 K_0 、 Q によって特性づけられる。初期粒径 G_0 が焼成後の粒径 G にくらべ十分小さいとき、 G_0 の項を無視することができ、式(1)は、

$$G^n = K_0 t \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

と書くことができる。Nicholson¹⁵、GuptaとCoble^{16,17}、DuttaとSpriggs¹⁸は、純粋のZnO(添加物がないという意味で、以下では純ZnOという)の結晶粒成長を調べたが、その結果はすべて式(2)でうまく表現されている。そこでは、 n 値はすべて3で一致しているが、粒成長の活性化エネルギー Q は213から409 kJ/molの広がりがあった。

低融点の第二相物質を添加して焼結中に液相を形成させることは、セラミックスのち密化を促進し、かつ粒成長を制御する方法として、 $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系(MgO に V_2O_5 を液相物質として添加、以下同じ)、 CaF_2-NaF 系、 $\text{UO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系などで応用されている³¹⁻⁵⁰。ZnO- Bi_2O_3 系では、Wong²⁷が、ZnOに Bi_2O_3 を1 mol%まで添加した系についての粒成長現象を報告している。それによると、 Bi_2O_3 -richな液相は焼結初期のち密化を促進するとともに、焼結後のZnO結晶粒径は同じ条件で焼成した純ZnOより大きく、粒成長は加速されていた。Asokanら^{28,29}の最近の研究でも、同じく Bi_2O_3 によ

る粒成長の加速が報告されている。しかし、Wong、Asokanらのいずれによっても、粒成長指数 n や活性化エネルギー Q の観点から粒成長過程を解析する試みはなされておらず、 Bi_2O_3 -richな液相がZnOの粒成長にどのように影響するかについての定量的な検討はなされていない。一方、小松ら²²は、いくつかの酸化物(低融点ではない)の、ZnOの焼結におけるち密化過程への影響を、焼結初期のZnO試料の収縮を測定することにより調べている。そして、酸化物の種類により焼結を促進するものと抑制するものがあることを報告している。

ここでは、過去のこれらの研究成果を踏まえて、純ZnOの結晶粒成長と、それへの Bi_2O_3 添加の役割について、主として粒成長指数(n 値)と活性化エネルギーの観点から定量的に把握するために、高純度のZnOとそれに Bi_2O_3 を系統的に添加したいくつかの組成についての結晶粒成長を調べた。得られた結果から、式(2)の関係を使って粒成長指数(n 値)と活性化エネルギーを求めた。この報告では、はじめに純ZnOの粒成長についての結果を述べ、過去の文献に報告されている結果と比較しながら検討する。つぎに、ZnO- Bi_2O_3 系の結果を述べ Bi_2O_3 添加の効果について検討し、最後に粒成長機構を考察する。

2. 実験方法

この研究で用いたZnO粉末は、気相の純Znを酸化してつくられた(フレンチプロセス)材料である*)。 Bi_2O_3 を含む組成のものは、 Bi_2O_3 粉末**)をZnOに加え乳剤で混合した。組成は、純ZnOのほか、ZnOに0.5, 1, 2, 4 wt%の Bi_2O_3 をそれぞれ含むものの計5種類とした。これらは、mol%でいうと、それぞれ0.09, 0.18, 0.36, 0.72%となる。混合された粉末にさらに3%のポリエチレングリコール(Carbowax 4000)をバインダーとして混合し、直径12.8 mm、厚さ4 mmの円盤状に100 MPaでプレス成形した。成形体の密度は理論

*) St. Joe Zinc Co. (Monaca, PA 15061, U.S.A.) 製, Grade 911. 主な不純物; Fe_2O_3 , 0.0015%; PbO , 0.0007%; CdO , 0.0006%; CuO , 0.0001%; MnO , 0.0005%; SiO_2 , 0.0051%; 平均粒径 0.1 μm .

**) Ventron Corp. (Danvers, MA 01923, U.S.A.) 製。

密度のおよそ65%であった。成形された試料は、バンダーを焼却除去するため、まず大気中でゆるやかに500℃まで升温しそこで30分間保持した。つづいて所定の焼成温度まで10℃/minで升温し所定の時間焼成した。焼成温度は、900℃、1030℃、1192℃、1400℃の4つとした。これらは $1/T$ (K^{-1})で等間隔になるよう定めた。純ZnOについてはこのほかに1106℃と1289℃での焼成も行った。焼成時間は、それぞれの温度で0.5から16時間の間で4つの異なる時間を定めた。焼成後の試料の寸法と重量を測定し、焼結体の密度を計算した。結晶粒径を測定するために、焼成した試料をアクリル樹脂に埋め込み、最初はSiC研磨紙で、ついでアルミナ粉末バフで研磨し、最終的に0.3 μ mのアルミナで仕上げた。つぎに、希釈した酢酸で研磨面を腐食し、顕微鏡写真を撮影した。結晶粒径は、顕微鏡写真上で、任意に引いた直線が粒界と交わってできる切片の長さの平均値 L から求めた。Mendelson⁵¹⁾は、ケルビンの14面体(tetrikaidecahedron)の任意の断面上にひいた任意の直線の切片の長さについて統計的解析を行い、14面体の平均面間距離で代表される平均粒径 G が、

$$G=1.56 L \quad (3)$$

の関係で推定できることを示しており、これに従って G を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ZnOの結晶粒成長

純ZnOの焼結体の相対密度を図-1に示す。得られた密度はほとんどすべて理論密度(5.61 g/cm³)の約98%であったが、比較的高い温度で長時間焼成した試料では、密度の低下がみられた。過去の文献にもみられるように、900℃であっても、ち密化のプロセスは最初の1時間で本質的に完了していることがわかる。また、密度低下は、ZnOに吸着していたガスが温度の上昇により気孔の中にとまってくるためと考えられている¹⁷⁾。

1289℃で1, 2, 4, 8時間焼成したZnOの微構造顕微鏡写真を等温焼成による微構造発達例として図-2に示す。焼成時間の増大とともに平均の結晶粒径が大きくなっているのが明らかにわかる。粒成長を表す式(2)の両辺の対数をとると、

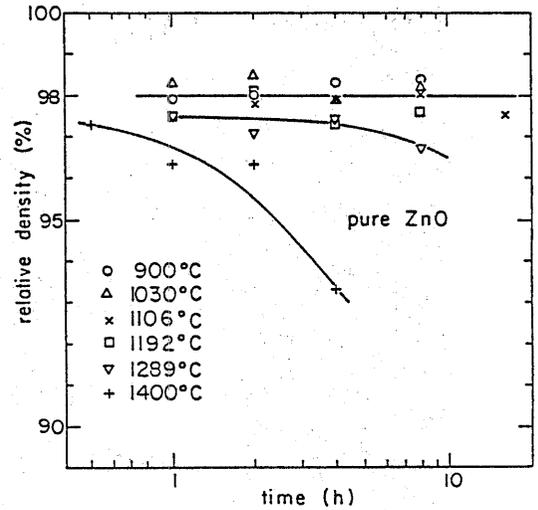


図-1 ZnO焼結体の密度

$$\text{Log } G = (1/n) \log t + (1/n) [\log K_0 - 0.434 (Q/RT)] \quad (4)$$

となる。ただし、 $\log e = 0.434$ とした。

ここで、 $\log G$ (粒径)と $\log t$ (時間)の関係プロットすると、その傾き(1/n)から粒成長指数(n値)を定めることができる。図-3は、900℃から1400℃までの間の高純度ZnOの等温結晶粒成長を式(4)の形に即して表したものである。図中の直線は、900℃を除いて傾き1/3を表している。式(4)からも容易に想像されるように、焼成温度が高いほど、また焼成時間が長いほど平均粒径は大きくなっている。比較的高い温度で焼成した場合、傾きは1/3の直線にほぼ沿っている。傾きの逆数であるn値は1030℃で2.4、1192℃で3.3、1289℃で3.2、1400℃で3.9であった。これは、n値がほぼ3であるということであり、純ZnOの結晶粒成長が、

$$G^3 = K_0 t \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

で表せることを示している。緒言でも述べたように、ZnOの粒成長指数が3であるという結果は、これまで何人かの研究者によって報告されている。そして、Atkinson⁵²⁾の総説に述べられているように、単相の純粋物質の粒成長では $n=3$ が期待されるべき値であると思われる。しかし、比較的低い温度、すなわち900℃

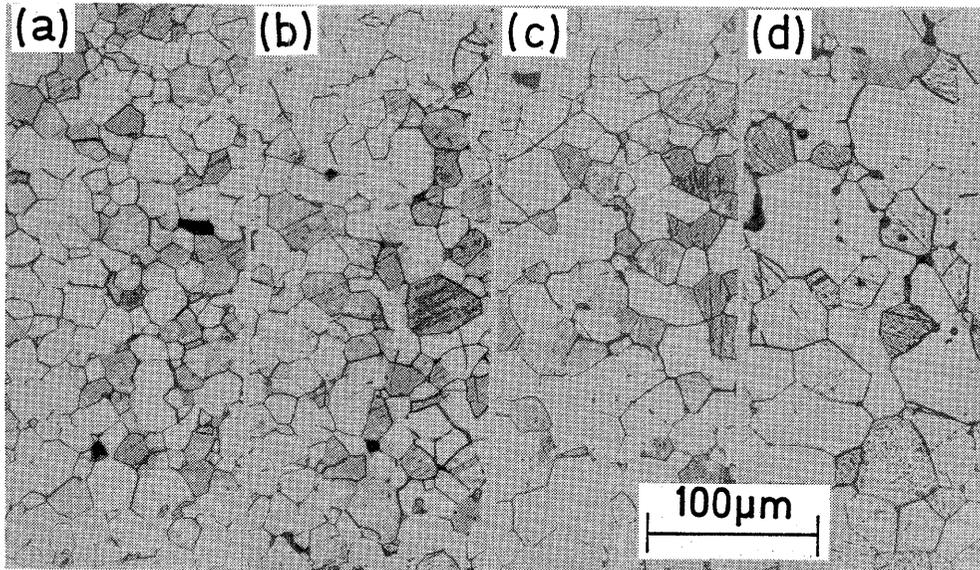


図-2 ZnO焼結体の微構造 (1289°Cで焼成)
(a) 1h焼成、(b) 2h、(c) 4h、(d) 8h

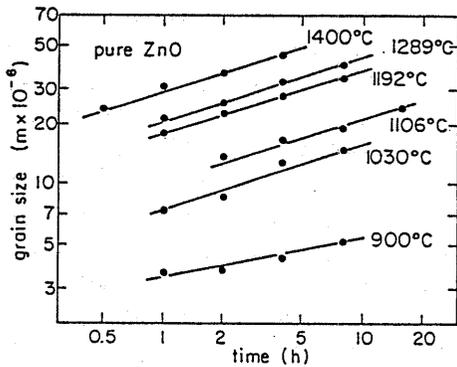


図-3 純ZnOの等温結晶粒成長 (900°Cを除いて、各直線は傾き1/3を表す。)

と1106°Cにおいては、粒成長指数は3より少し大きいようにみえる。このことについては、後で考察する。

文献にみられるZnOの粒成長のデータの中で1200°Cで焼成されたものについて、この研究での1192°Cのデータとあわせて比較したものを図-4に示す。GuptaとCoble¹⁶⁾およびDuttaとSpriggs¹⁸⁾の報告している平均粒径は、この研究の結果に非常に近い。しかし、Nicholson¹⁵⁾、Wong²⁷⁾およびAsokanら²⁸⁾の研究では、この研究にくらべかなり小さい粒径が得られて

(374)

いる。(Nicholsonは、900°Cから1100°Cまでの焼結の結果しか示していないため、それらのデータから1200°Cの場合を推定したものを図-4に示している。) この違いは、出発原料であるZnOの粉末の形状、粒径とその分布、比表面積、粒界移動を妨げる不純物の含有量などの違いによるものと考えられる。それぞれの報告には、粉末の製法や化学分析結果等の記述はないが、この研究で用いたフレンチプロセスの粉末と他の製法によるものとは、不純物の含有や粉末の形状にはかなりの違いがあることはよく知られている。

Nicholson¹⁵⁾、GuptaとCoble¹⁶⁾、DuttaとSpriggs¹⁸⁾、およびReadey¹⁹⁾らは、すべて純ZnOの結晶粒成長指数を3と報告している。Wong²⁷⁾の結果は $(\log G)/(\log t)$ が1/3よりかなり小さい、すなわち粒成長が(対数的な意味で)遅いことと同時に、 $(\log G)/(\log t)$ の関係は明らかに直線的でないことが特徴的である。この非直線性のためと思われるが、Wongは論文のなかでn値を示していない。そこで、 $(\log G)$ 対 $(\log t)$ のプロットのなかの比較的直線性のよい部分についてn値を計算したところ、1200°Cから1400°Cのあいだではおよそ6、また1100°Cでは10以上と推定された。そして、純ZnOに関しては、明らかに焼成温度が高いほどn値は小さいという傾向を示していた。

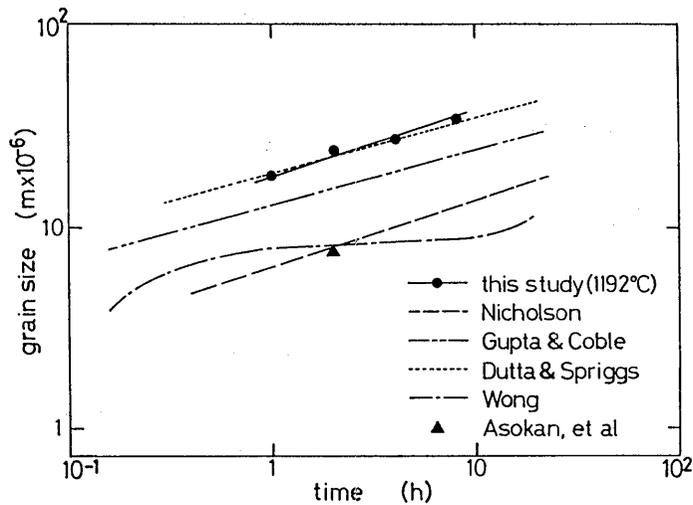


図-4 ZnOの結晶粒成長の比較 (1200°C付近)

Asokanら²⁸⁾は、いろいろな温度についてすべて2時間焼成したZnOの粒径だけを報告しているため、彼らの結果から粒成長指数を推定することはできなかった。

粒成長指数がたとえば5というような大きな値をとるといことについては、Wongの結果を含め実験的には数多く報告されているが、満足できる理論的説明はない。式(4)を $\log t$ で微分して対数的な意味における結晶粒成長速度を、

$$d(\log G)/d(\log t) = 1/n \quad (6)$$

と定義することができる。このような対数的な意味における粒成長速度という概念で考えると、粒成長指数 n が大きいということは、粒成長が遅いということの意味する。MoriyoshiとKomatsu²⁹⁾は、酸素雰囲気でのZnOの焼結の初期段階で調べた粒成長において、約10という大きい粒成長指数を観測している。さらに、NorrisとParravano¹⁴⁾は、1050°Cから1200°CにおけるZnOの焼結初期段階に関する研究の中で、焼結速度を代表するパラメーターとしてZnO球形粒子のネック成長(付録参照)を測定し、温度が低いほど成長速度が低い(すなわちネック成長の n 値が大きい)ことを報告している。この場合には、温度が低いほうが焼結はより初期の段階にあると考えられる。これらの結果は、焼結初期段階では n 値が大きい(粒成長速度が低い)ことを示唆していると思われる。焼結の初期段階では、

粒成長過程だけでなく、他の現象、たとえばネック成長などが同時に起っていると考えられるが、結晶粒やネックの巨視的な測定だけから、それぞれの現象がどの程度寄与するかを独立に求めることは難しい。しかしながら、これまで検討してきたことから考えて、比較的低い温度での焼結や焼結の初期段階において結晶粒成長の n 値が大きな値をとることがあることには、粒界移動に卓越して起る他の何等かの物理過程(たとえばネック成長)が寄与していると考えられる。したがって、この研究で観察された900°Cと1106°Cの場合についても、比較的低い温度であって、そこでは粒成長以外の他の現象が並行して起っていて、その結果大きな n 値が観測されたものと考えられる。

図-5は、図-1に示したデータから構成したアレニウスプロットで、 $\log(G^3/t)$ と $1/T$ の関係を表している。式(3)は、

$$\log(G^3/t) = \log K_0 - 0.434(Q/RT) \quad (7)$$

と書くことができる。このプロットの傾斜 $-0.434(Q/RT)$ から粒成長の活性化エネルギー Q を求めることができる。ただし、ここで得られる Q は、あくまでもみかけの活性化エネルギーであり、さきに考察した粒成長以外の過程の影響が含まれる可能性があることに注意しておく必要がある。それぞれの温度において、縦軸方向のばらつきがいくらか存在することは、図-

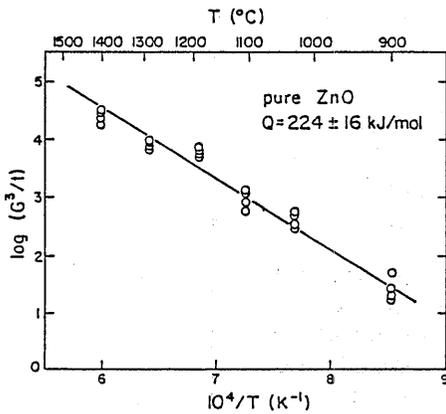


図-5 ZnOの結晶粒成長のアレニウスプロット

3で粒成長が傾き1/3の直線から少しずれていることに対応する。それらのばらつきを考慮に入れても900°Cから1400°Cまでの全範囲にわたって、 $\log(G^3/t)$ と $(1/T)$ とはかなりよい直線関係であるといえる。このことから、低い温度での高いn値を示す(すなわち遅い)粒成長や、高い温度での密度低下など、粒成長以外の現象の関与が観察されたとはいうものの、実験の温度範囲においては、粒成長(すなわち粒界移動)は本質的に同じ機構に支配されていることが示唆される。直線の傾きから計算した、粒成長の活性化エネルギーは 224 ± 16 kJ/molであった。(本報告の中で、±は、回帰分析における信頼水準95%の区間幅を表す。)

表-1にZnOに関する過去の文献にみられる粒成長指数(ネック成長なども含む)と活性化エネルギーをまとめた。この研究で得られた活性化エネルギーは、GuptaとCoble¹⁹⁾の報告している253 kJ/mol、およびDuttaとSpriggs¹⁸⁾の213 kJ/molに近く、両者の中間になる。GuptaとCobleは、この活性化エネルギーがZnO結晶格子中のZn²⁺イオンの拡散の活性化エネルギーにほぼ一致することなどから、ZnOの粒成長すなわち粒界移動はZn²⁺の格子拡散により律速されていると結論した。この研究の結果は、彼らの結論を支持しているものといえる。

表-1に示すように、200 kJ/molのレベルより高い活性化エネルギーもいくつか報告されている。NorrisとParravano¹⁴⁾は、表面拡散や蒸発・再析出過程が主であると考えられる焼結の初期段階を調べ、ZnOの球粒子のネック成長から活性化エネルギーを求めている。

(376)

Nicholson¹⁵⁾も、酸素雰囲気で行なわれた実験結果として、図-4でみた小さい平均粒径とともに、かなり高い活性化エネルギーを報告している。これは図-4の考察でも述べたように、おそらく不純物の影響と思われる。Wong²⁷⁾は粒成長の活性化エネルギーに関して述べていないが、文献に示されたデータの比較的直線性のよい部分を用いて活性化エネルギーを計算してみると243 kJ/molであった。Wongの結果は、粒成長指数が大きいことや $\log G$ 対 $\log t$ のプロットでは直線を示さないことなど、この研究の結果とかなり異なる点があるにもかかわらず、活性化エネルギーではこの研究の結果にきわめて近い値が得られた。小松ら^{22,23)}、およびWhittemoreとVarela²⁴⁾は、この研究の実験範囲にくらべ低い温度での焼結初期段階の試料の収縮を測定し、この研究で得た粒成長の活性化エネルギーに非常に近い活性化エネルギーを得ている。WhittemoreとVarelaは同時に3よりも大きいn値を報告しているが、それは前に考察した焼結初期段階ではn値が大きくなるという説明と一致することである。

以上のことから、大気中で焼成された純ZnOの結晶粒成長について、次のようにまとめることができる。純ZnOの結晶粒成長は、他の多くの粒成長と同じように式(2)の形で表すことができ、十分に発達した微構造を持つ段階のものについては、n値は3、活性化エネルギーは 224 ± 16 kJ/molであった。比較的低い温度で焼成した場合にはn値はそれより大きくなるが、それは粒界移動以外の過程(例えばネック成長)が存在するためと思われる。ZnOの粒成長の速度は、ZnO結晶格子中のZn²⁺イオンの拡散に支配されると考えられる。

3.2 ZnO-Bi₂O₃セラミックスにおけるZnO結晶粒成長

3.2.1 粒成長パラメーターに関する結果と考察

純粋のBi₂O₃の融点は、825°C⁵³⁾であるから、900°C以上におけるZnO-Bi₂O₃組成の焼結は、Bi₂O₃-richな液相が存在する状態で進行すると考えられる。液相存在下での焼結(液相焼結)に関する研究は、Lenel³¹⁾をはじめ、Kingery³³⁾、HeadyとCahn^{41,42)}、HuppmanとPetzow⁴³⁾、Marionら⁴⁷⁾など数多くなされてきた。また、German⁴⁸⁾は、液相焼結に関する著書の中で、液相焼結の過程に関するレビューを行っている。しかしながら、液相焼結の後期段階における結晶粒成長の現象について述べられたものは多くない。知られているも

表-1. ZnOの成長指数と活性化エネルギーの比較

文 献 (発表年) [文献番号]	測定されたパラメーター	温度範囲 (°C)	成長指数 (n 値)	活性化エネルギー (kJ/mol)
Norris & Parravano (1963) [14]	球粒子のネック成長	1050-1250	3	440-461
Nicholson (1965) [15]	結晶粒成長	900-1100	3	409
Gupta & Coble (1968) [16,17]	結晶粒成長	900-1300	3	253±42
Dutta & Spriggs (1968) [18]	結晶粒成長	950-1250	3	213
Moriyoshi & Komatsu (1968) [20]	焼結初期の収縮	800-1000	-	193
小松ら (1969) [23]	焼結初期の収縮	800- 900	-	223
Gupta (1971) [21]	結晶粒成長	1100-1300	5	-
Whittemore & Varela (1981) [24]	表面積の減少	450- 550	3.6-3.8	184
Whittemore, et al. (1983) [26]	焼結初期の収縮	600- 725	-	267
Wong (1980) [27]	結晶粒成長	1100-1400	6 ^{*)}	243 ^{*)}
Readey et al. (1988) [19]	結晶粒成長	950-1200	3	326
本研究	結晶粒成長	900-1400	3	224±16

*: 論文中的数据をもとに、本研究の中で計算して求めた。

のとしては、Greenwood³²⁾, Wagner³⁶⁾, Buistr³⁸⁾, Nicholson³⁹⁾およびLay⁴⁰⁾などである。ここではこれらの文献を念頭において、Bi₂O₃が存在する場合のZnOの結晶粒成長を、酸化物セラミックスの液相焼結時の粒成長の一つの典型的なモデルと考えて考察を進める。

1192°Cで4時間焼成したZnO-Bi₂O₃セラミックスの顕微鏡写真を図-6に示す。Bi₂O₃を添加したZnOの平均粒径は、どれも同じ条件で焼成した純ZnOの平均粒径より明らかに大きい。また、多くの気孔がZnO-Bi₂O₃セラミックスの粒界及び粒内にみられるのが特徴的である。気孔は純ZnOより多く、高温で焼成したものに特に顕著であった。さらに、Bi₂O₃添加量が増える

にしたがって気孔率が高くなっているように思われた。ZnO-Bi₂O₃セラミックスの密度について、1192°Cで焼成した場合を例として図-7に示す。この例からわかるように、密度は、焼成時間が長くなるとともに低下してくる傾向がある。さらに注意すべきことに、ZnO-Bi₂O₃系では、Bi₂O₃の密度 (8.90 g/cm³) はZnOの密度 (5.61 g/cm³) より高いにもかかわらずBi₂O₃添加量を増すと密度はかえって低下している。(気孔の増大は、3.2.3で考察する。)

ZnO-Bi₂O₃の4つの組成のものについて、その等温粒成長を、図-3と同じように(log G)対(log t)の形で表したのが図-8である。直線の傾きは、図-3に示した純ZnOの粒成長にくらべかなりばらつきが多

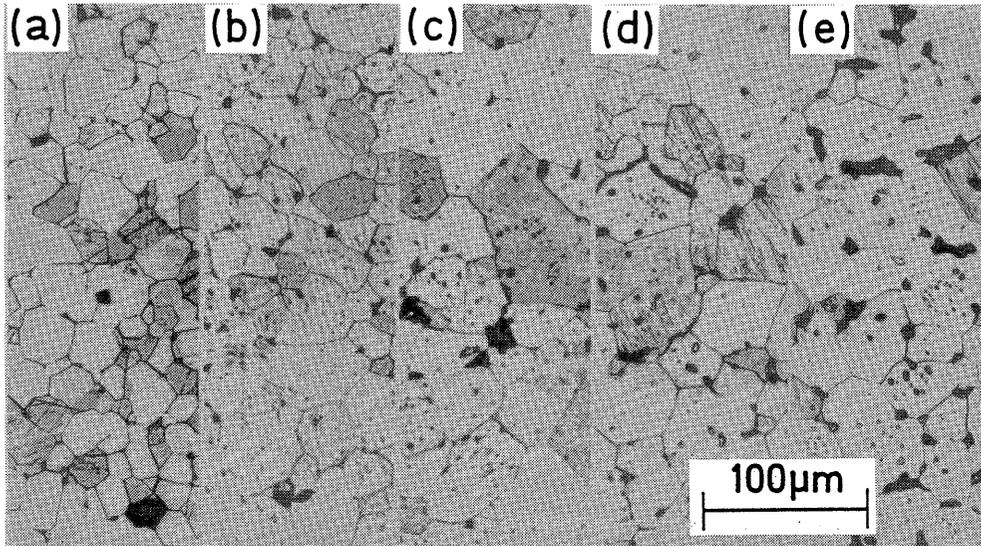


図-6 ZnO-Bi₂O₃系セラミックスの微構造 (1192°Cで4h焼成した。) (a) 純ZnO、(b) 0.5%Bi₂O₃、(c) 1%Bi₂O₃、(d) 2%Bi₂O₃、(e) 4%Bi₂O₃。

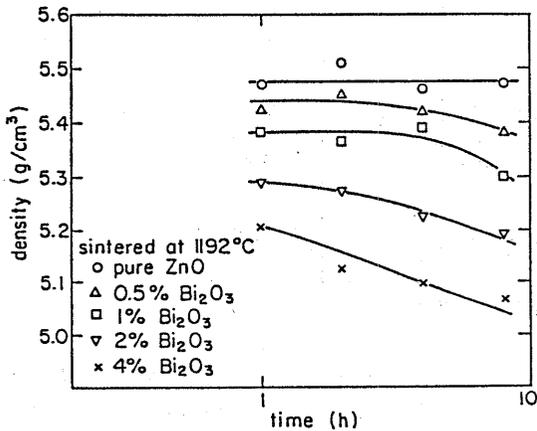


図-7 ZnO-Bi₂O₃セラミックス焼結体の密度

い。最小自乗法で求めたそれぞれの直線の傾きの逆数すなわちn値は、900°Cでは1.7から2.9、1030°Cでは2.9から5.7、1192°Cでは3.9から5.5、そして1400°Cでは3.0から8.1の間にばらついた。これらから、一般に、ZnO-Bi₂O₃セラミックスでは、粒成長指数n値は、焼成温度が高くなるとともに大きくなる傾向があるように思われる。

図-9は、4つのZnO-Bi₂O₃組成のものと同純ZnOの

粒成長を、二通りの方法で比較したものである。図-9 (a) は、1192°Cで焼結した5種類の組成について、粒径と焼成時間の関係を示したものである。純ZnOにくらべ、ZnO-Bi₂O₃組成のものは平均粒径が大きく、傾きが小さくなっているが、4つの組成の間の差はそれほどない。図-9 (b) では、4つの焼成温度について焼成時間を2時間とした場合の平均粒径をBi₂O₃添加量との関係で表している。この図からは、0.5%というわずかなBi₂O₃添加によって非常に急激に粒径が変化する一方、それ以上添加量を増してもそれほど粒径に差がないことがわかる。Bi₂O₃の添加は、0.5%から4%の間では粒径に大きな影響を与えない。添加量を増すと粒径が増す(あるいは減る)というような特定の傾向もみられない。ただし、900°Cで焼成した場合には、4%Bi₂O₃組成のものは、2%以下のものにくらべかなり粒径が大きくなっている。これはほとんど唯一の例外で、全般的にみてBi₂O₃を含む4つの組成の間には、ほとんど粒径に差がないことから、1030°Cから1400°Cの間では、これら4つの組成の粒成長はおそらく同じ機構に支配されているのであろうと推定される。

Wong²⁷⁾もまた、Bi₂O₃の添加によりZnOの結晶粒成長が加速されることを見だしている。彼は、ZnOの粒

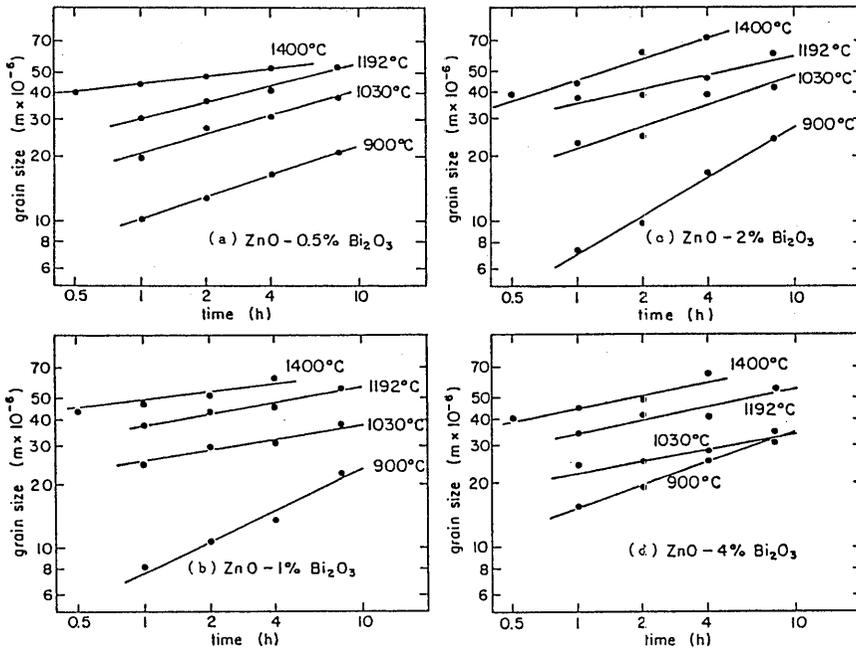
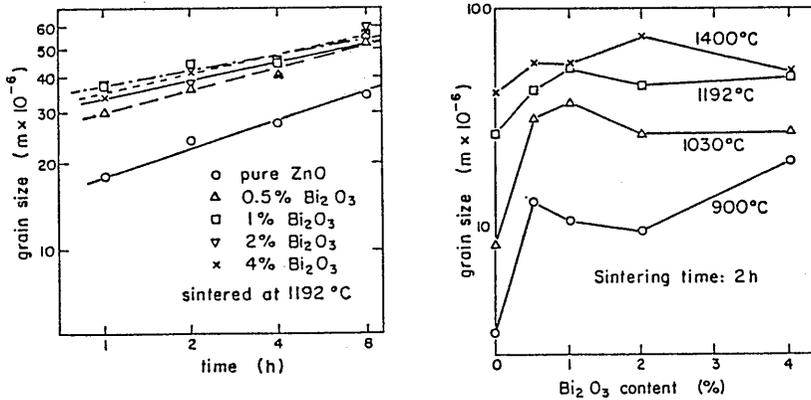


図-8 ZnO-Bi₂O₃セラミックスの等温結晶粒成長
 (a) 0.5%Bi₂O₃、(b) 1%Bi₂O₃、
 (c) 2%Bi₂O₃、(d) 4%Bi₂O₃。



(a) 1192°Cでの焼結。

(b) 2 h 焼成

図-9 ZnOの結晶粒径へのBi₂O₃添加量の影響

径は 0.2 mol% (1.1 wt%) までは Bi_2O_3 添加量に依存するが、それからは 1.0 mol% まで添加量を増しても添加量に対する依存性はそれほどないことを報告している。Asokanら²⁸⁾は、1 wt% 程度のまでの Bi_2O_3 添加に対して ZnO 粒径は添加量依存性がみられたと報告している。これらの結果をすべて考えあわせると、純 ZnO に Bi_2O_3 を少しずつ添加していくと、ZnO 粒成長機構は純 ZnO のそれから変化するが、添加がある量(「臨界値」とでもいうべき量)に達すると、それ以上添加量を増しても粒成長機構は本質的には変わらないのではないかと思われる。その臨界値となる Bi_2O_3 の添加量は、この研究では 0.5 wt% かそれ以下のところにあるが、Asokan らの実験ではもう少し大きいところ(1 wt% 程度)にあると考えるべきであろう。そして、その値は、純 ZnO の粒成長の考察で考えたのと同じように、ZnO 粒子の大きさやその分布、形、あるいは不純物の種類と含有量等により多少変化するであろうことは十分に考えられる。

図-8 の ZnO- Bi_2O_3 セラミックスの粒成長の結果は純 ZnO のそれとくらべ直線の傾きにばらつきが大きく、n 値は一定ではないようにも思われる。しかし、1030℃ と 1400℃ の間では 4 つの ZnO- Bi_2O_3 組成の間に本質的な差はないという考察にしたがって、これら 4 つの組成の粒成長のデータをまとめてそれぞれの温度における n 値を求めた。(たとえば、図-9(a) で 4 つ

の組成について一本の近似直線を引き、その傾きを求めた。) その結果、1030℃ では 4.3、1192℃ では 4.7、そして 1400℃ では 5.4 であった。図-8 の考察のところでも述べたように、高温ほど n 値が大きくなる傾向がみられる。しかし、その差はそれほど大きくないため、ここでもう一度、これらの温度範囲では同じ粒成長機構に支配されていると考えて、全体の平均の粒成長指数として $n=5$ を選ぶことにする。(温度による差は、3.2.3 でもう一度考察する。) このようにして、 $\log(G^n/t)$ 対 $(1/T)$ のアレニウスプロットをとったものを図-10 に示す。n 値の選択が不適切であれば、各温度において縦軸方向のばらつきとして現れることになるが、図-10 の各プロットでは、1030℃ と 1400℃ の間で、ばらつきはこの種のデータとしては満足できる範囲にあり、また直線関係はたいへんよい。このことは、 $n=5$ としたことが適切であったことを示している。一方、4% Bi_2O_3 については、900℃ を含めてよい直線関係があるが、そのほかの組成では 900℃ は直線からはずれている。また、縦軸方向のばらつきも大きく、図-8 からわかるように、900℃ では n 値を 5 とするのは最適でないと考えられる。これらのことは、900℃ 程度のレベルでは、粒成長機構が 1030℃ 以上とは少し異っていることを示唆している。また、そこでは Bi_2O_3 添加量への依存性がいくらか存在しているものと考えられ、 Bi_2O_3 の添加量の臨界値は、温度にも依存するもの

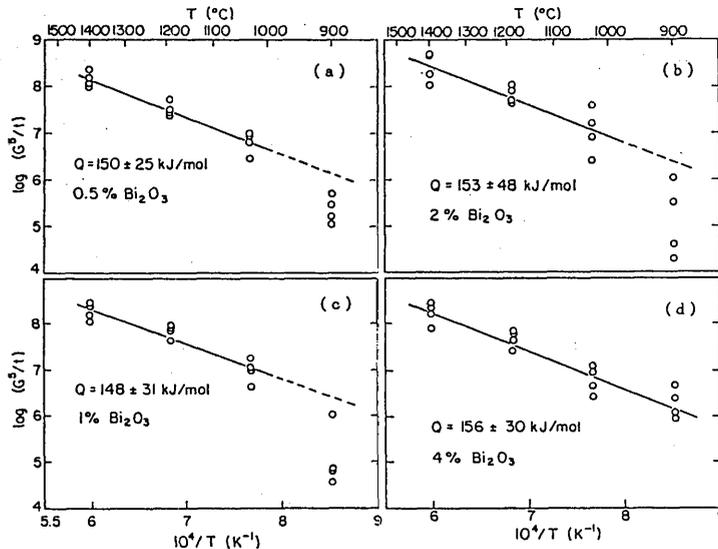


図-10 ZnO- Bi_2O_3 セラミックスの粒成長のアレニウスプロット
(a) 0.5% Bi_2O_3 、(b) 1% Bi_2O_3 、(c) 2% Bi_2O_3 (d) 4% Bi_2O_3 。

と想像される。

ここでは直線ののるデータの範囲(すなわち主として1030°C以上)でさらに考察を進める。直線の傾きから求められる活性化エネルギーは、0.5%Bi₂O₃では150±25 kJ/mol, 1%では148±31 kJ/mol, 2%では153±48 kJ/mol, そして4%では156±30 kJ/molであった。これらの4つの値は非常に近く、実質的には同じものとみなすことができ、純ZnOについて得られた224±16 kJ/molにくらべ低くなっている。4つのZnO-Bi₂O₃組成の活性化エネルギーがすべて同じという事実は、これらの組成の間では粒成長機構が本質的に同じであるという先ほどの仮説を支持するものである。

図-10で得られた直線から、式(2)のK₀項を求めることもできる。計算結果を表-2に示す。Bi₂O₃を含む4つの組成については、K₀あるいはlog K₀の差はごくわずかであり、信頼水準95%の区間幅から考えて本質的な差はないとみなせる。残念ながら、K₀項の単位はn値により異なるため、ZnO-Bi₂O₃組成と純ZnOのK₀とを直接比較することはできないが、K₀項についても粒径、n値、活性化エネルギーと同じように、4つの組成の間で等しいということは、4つの組成は同じ粒成長機構に支配されているというこれまでの結論を裏付けているといえる。

Wong²⁷⁾の論文では、Bi₂O₃を含む組成の粒成長に関係するn値または活性化エネルギーの意味での解析を行っていない。おそらく、それは(log G)対(log t)のプロットが特に焼成時間の長いところで直線で近似できないことによると思われる。しかしながら、純ZnOについて試してみたように、Wongの示している0.1

mol% (0.57 wt%)と0.5 mol% (2.88 wt%)の組成のものに関するデータの中で、直線関係のよい部分だけを使ってn値を推定することはできる。1000°C-1400°Cに対して、得られたn値は、0.1 mol%Bi₂O₃の組成では、0.5時間から16時間焼成の範囲で3.0から9.2であり、0.5 mol%組成では0.5時間から4時間焼成の範囲で1.9から6.1であった。アレニウスプロットを構成するためにはそれぞれの組成に対してn値を1つに決める必要がある。そこで、代表値として0.1 mol%についてはn=5, 0.5 mol%についてはn=3を用いてlog (Gⁿ/t) 対 (1/T) をプロットしたところ、活性化エネルギーはそれぞれ194 kJ/molと163 kJ/molであり、この研究で得られた値に近いものが得られた。

3.2.2 粒成長機構

液相の存在による粒成長の促進は、これまでにフッ化物や酸化物セラミックスについて報告されている。Kingeryら³⁵⁾はCaF₂の粒成長がNaFの添加により加速されたことを報告している。Nicholson³⁹⁾は、V₂O₅液相によりMgOの粒成長が促進されたことを報告している。同じように、Jacksonら³⁷⁾およびBuistら³⁸⁾はMgOとCaOについて研究している。Baldo⁴⁹⁾は、ドロマイトの二つの主相であるCaOとMgOの両方の粒成長がFe₂O₃-richの液相の存在により加速されることを見いだした。これらの研究の中で、NicholsonとBaldoは、活性化エネルギーに関する解析を行っており、両者とも液相の存在により、粒成長の促進とともに活性化エネルギーの低下が認められたことを報告している。

焼成中に固体粒子表面が液相にヌレていて、しかも

表-2. 結晶粒成長のパラメーター

組 成	log K ₀	K ₀	n 値	活性化エネルギー
ZnO	11.49±0.35	2.95×10 ¹¹ μm ³ /h	3	224±16 kJ/mol
ZnO-0.5%Bi ₂ O ₃	12.83±0.31	6.76×10 ¹² μm ³ /h	5	150±25 kJ/mol
ZnO-1% Bi ₂ O ₃	12.96±0.39	8.89×10 ¹²	5	148±31
ZnO-2% Bi ₂ O ₃	13.19±0.61	1.49×10 ¹³	5	153±48
ZnO-4% Bi ₂ O ₃	13.13±0.60	1.35×10 ¹³	5	156±30

その固体が液相に可溶である場合には、界面活性の大きい比較的小さい粒子が液相に溶け出し、液相内を拡散し、比較的大きい粒子の表面に再析出し、結果として大きな粒子はより大きくなり小さな粒子は消滅するというかたちで結晶粒成長が進むという機構が考えられている^{32,48,50}。一方、ZnO-Bi₂O₃系についてのこれまでの研究からは、全てのZnO粒子は、焼結中、Bi₂O₃-richな液相に連続的に囲まれていると考えられる。Morris⁵⁴は、ZnO-0.5 mol%Bi₂O₃組成のものについて焼成後ZnO粒子のみを溶解除去した試料をSEM観察することにより、ZnO粒子の粒界に膜状のBi₂O₃-richの連続相が存在することを確かめた。Clarke⁵⁵、Kingeryら⁵⁶、Asokanら⁵、そしてCervaとRusswurm⁶も、同じような微構造を観察している。したがって、ZnO-Bi₂O₃系におけるZnO結晶粒成長機構は、小さな粒子から大きな粒子への溶解-拡散-再析出過程を通してのZnOの物質移動によるものと考えられる。

前節の最後にWongのデータから求めた活性化エネルギーをこの研究の実験から得たそれとあわせて考えてみる。図-11はBi₂O₃添加による活性化エネルギーの変化を表すもので、Wongのデータのほか純ZnOについても、文献から得た値を合わせて示している。ZnO粒成長の活性化エネルギーはBi₂O₃のわずかな添加により純ZnOのそれから急激に小さくなるが、その後は少なくとも4 wt%Bi₂O₃のレベルまではBi₂O₃添加量にかかわらず約150 kJ/molで一定となる。これは、

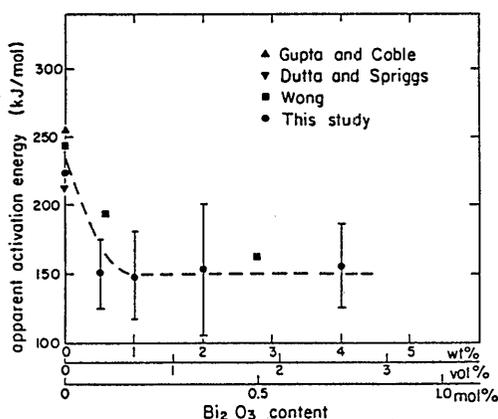


図-11 ZnOの結晶粒成長の活性化エネルギーへのBi₂O₃添加量の影響

(382)

Nicholson³⁹がV₂O₅液相が存在する場合のMgO粒成長について報告しているものと同じ傾向である。活性化エネルギーの最初の急激な変化は、ZnOの粒成長機構が、純ZnOにおいてはZn²⁺イオンのZnO格子中の拡散に支配されるものであったのから、Bi₂O₃の添加によりZnOの液相への溶解と大きな粒子上への再析出という機構に変化したことによるということも明らかであろう。

つぎに、さらに添加量を増したときに活性化エネルギーが150 kJ/molのレベルから変化しないことを説明する必要がある。ここで考えている液相を通しての物質移動の現象は、ZnO粒子と液相の境界におけるZnOの溶解、Bi₂O₃-richな液相内のZnOの拡散の過程、および大きな粒子表面への再析出の過程の3つの過程からなっている。このうち、溶解と再析出は可逆反応の画面であり、本質的には同一の現象とみることができるから、ここでは、溶解-再析出か、液相内の拡散かのどちらが律速過程であるかを考察すればよいことになる。

Nicholson³⁹がV₂O₅中のMgOに関して考察したように、まず、ZnO-Bi₂O₃セラミックスの粒成長の律速過程はBi₂O₃-richの液相内のZnOの拡散であると仮定してみる。この仮定は、液相内の拡散ではしばしば固体内のそれにくらべ、活性化エネルギーが低いことを考えると自然な仮定であって、事実多くの液相焼結はこれで説明されている。ZnO-Bi₂O₃系の相平衡図は残念ながら得られていないが、温度の上昇とともにBi₂O₃-rich液相の平衡組成が変化するであろうことは容易に想像される。また、Bi₂O₃の添加量を増すと、Bi₂O₃-richな液相の総量(体積比)が増加することも明白である。このように、温度や組成の変化によりBi₂O₃-rich液相の組成や体積比が変化すると、その液相内のZnOの拡散に関する活性化エネルギー等も変化するであろうことは、きわめて合理的な推測である。しかしながら、図-11の結果は、少なくとも1030℃から1400℃の範囲では、温度や添加量に関係なく活性化エネルギーは一定であることを示している。したがって、Bi₂O₃-richの液相内のZnOの拡散は、ZnO物質移動(すわちここでは粒成長)の主たる律速過程ではないということが示唆される。しかしながら、温度や液相組成の違いはZnO拡散過程にそれほど大きな影響を与えず、この研究の実験精度では、活性化エネルギー等がみかけ上一定になるだけであるという議論ももちろん可能である。

Yanら⁵⁰⁾およびLay⁴⁰⁾がともにその考察のなかで引用しているように、Wagner³¹⁾は拡散律速の液相焼結に関する研究の中で、小さな粒子から大きな粒子へ物質移動する過程において、粒界に存在する液相の厚さはきわめて重要な要因の一つであるとしている。すなわち、もし、 Bi_2O_3 -richの液相内のZnO拡散過程がZnO粒成長を律速するのであるならば、ZnOの粒成長速度は、拡散していく液相粒界層の厚さに反比例あるいはそれに近い何らかの関係があるはずである。この研究では Bi_2O_3 添加量は、0.5%から4%までの8倍の範囲で変化している。平均粒径や粒径分布にそれほど差がない場合にはZnO粒子の表面積の合計はほぼ同じであろうから、添加量の変化の範囲と同等の変化が粒界層の膜厚にもあるはずである。しかしながら、実験結果では、平均粒径、活性化エネルギー、 K_0 項のいずれにも明らかな差はなかった。したがって、 Bi_2O_3 -rich液相内のZnO拡散過程は、おそらくZnO粒成長の律速過程ではないという先ほどの結論は正しく、残る液相と粒子の境界での溶解-再析出反応の方がZnO粒成長を律速しているという可能性がきわめて高いと思われる。

この研究の Bi_2O_3 -rich液相存在下でのZnO粒成長は、いくつかの観点からみてNicholson³⁹⁾の V_2O_5 液相存在下でのMgO粒成長の研究結果に似ている。両方とも、液相を添加しない場合に比べると、液相の存在により粒成長が促進されており、また活性化エネルギーが低下している。さらに、どちらも粒成長の活性化エネルギーは液相の含有量に依存しない。しかし、Nicholsonの実験では、MgOの平均粒径が V_2O_5 の添加量にはっきりと依存している。一方、この研究では、粒径もまた Bi_2O_3 添加量によってほとんど変化していない。Nicholsonは、粒径への影響が顕著であるため、MgO- V_2O_5 系では液相内のMgO拡散が律速過程であると結論している。一方この研究では、添加量への依存性のみられるものがないことから、ZnO粒成長は粒界での溶解-再析出反応に律速されると考えるのが妥当である。この結論は、液相内の拡散が否定されたことにより、間接的に粒界反応律速が示唆されているに過ぎない。また、 Bi_2O_3 中の Zn^{2+} イオンや O^{2-} イオンの拡散の活性化エネルギーやZnO固体と Bi_2O_3 -rich液相の境界での反応の活性化エネルギーに関する報告はまったくないため、これを直接検証することは残念ながらできない。しかし、この結論は、この研究で得られた実験結果をすべて矛盾なく説明することができる

ものである。

3.2.3 気孔率の増加

Bi_2O_3 -richの液相の存在するZnO- Bi_2O_3 セラミックスの焼結では、純ZnOとくらべ平均粒径が大きい、同時に1030℃と1400℃の間では粒成長指数もまた大きい。すなわち、平均粒径が大きいにもかかわらず(対数的意味における)粒成長速度は逆に低い。つまり、これらの温度領域では、初期に粒成長が加速されて大きい平均粒径を示すがその後一種の飽和現象が起こり粒成長速度が遅くなっていると考えられる。Wong²⁷⁾の研究からもこの傾向を知ることができる。彼の結果では、1000℃から1400℃の間ではじめ高い粒成長速度を示していたものが長時間になると速度が低くなっている。このために、彼の結果は、 $(\log G)$ 対 $(\log t)$ のプロットは直線になっていない。また、図-8からは、高温で焼成した場合ほど粒成長指数が大きくなる傾向がみられた。すなわち、高温ほど粒成長の飽和が早く始まることを示しているといえる。

ここで注目すべきことは、 Bi_2O_3 を添加したZnOで、気孔の成長がみられたことである。図-7に示した密度測定の結果は、 Bi_2O_3 添加量が増加するほど、または焼成時間が長くなるほど気孔率が増加するという図-6の微構造写真の観察結果を裏付けるものである。気孔は、粒界、粒界三重点、および粒内のいずれにも存在する。これらの気孔の原因は、純ZnOの考察でも述べたように、ZnO粒子に吸着していたガスの濃縮、ZnOそのものの蒸発などが考えられるが、低融点ということから想像される Bi_2O_3 の揮発性の高さに関係しているとも思われる。同じような気孔率の増大は、他の液相焼結セラミックスでも観察されている。気孔の存在が粒界の移動を抑制し、従って粒成長速度を遅くすることは、理論的にも実験的にも示されている⁵⁷⁻⁶¹⁾。Wongの結果では長時間側で粒成長速度が低くなっており、この研究では高温ほど粒成長速度が低くなっている。これらは、気孔率の増大と一致しており、気孔の成長が粒成長を抑制しはじめるものと考えられる。すなわち、 Bi_2O_3 の添加はZnOの粒成長に二通りの影響を与える。一つは、まず最初に液相を形成して粒成長を促進することであり、もう一つは、ある程度の粒成長の後、気孔の成長を促し逆に粒成長を抑制することである。

4. 結言

高純度ZnO焼結体と、ZnO-Bi₂O₃セラミックスの結晶粒成長過程を、Bi₂O₃添加量は0.5 wt%から4%まで、焼結温度は900℃から1400℃までの範囲で系統的に調べた。純ZnOについては、平均粒径は焼成時間の1/3乗に比例して増大した。すなわち、粒成長指数(n値)は3であった。また、粒成長の活性化エネルギーは、224±16 kJ/molであった。これらの結果は純ZnOの粒成長がZnO格子内のZn²⁺イオンの拡散に律速されるという過去の文献の結果とよく一致した。

Bi₂O₃を添加すると、焼結体の平均粒径は著しく増大したが、0.5%から4%の範囲では添加量の多少は粒径にほとんど影響しなかった。1030℃から1400℃の範囲で、粒成長指数はおおよそ5程度であり、純ZnOのn値より大きかった。平均粒径が大きいかかわらず大きいn値を示すのは、Bi₂O₃の添加により時間とともに気孔の成長が促されたためと考えられた。同じ温度範囲での粒成長の活性化エネルギー、純ZnOのそれよりかなり低い約150 kJ/molであった。この値も、さらにK₀項もBi₂O₃添加量による変化はほとんどなかった。これらのことから、ZnO-Bi₂O₃セラミックスの粒成長は、小さいZnO粒子がBi₂O₃-rich液相中に溶解し液相中を拡散し大きい粒子の表面に再析出するという機構により進行し、そのなかで律速過程は液相中のZnOの拡散ではなく、ZnO粒子と液相の境界での溶解-再析出反応であると考えられた。

この研究は千田が科学技術庁長期在外研究員としてワシントン大学に滞在したときに行われた。

焼結体試料の作成に多大の協力をいただいたC. Y. Tan君、画像処理装置の提供をいただいたワシントン大学のR. C. Dannel, J. K. Stein両教授、および論文の原稿に対して貴重な批評・助言をいただいたT. K. Gupta氏 (Alcoa), L. M. Levinson氏 (GE), ワシントン大学のW. D. Scott, O. J. Whittemore両教授、および慶応大学の山口 喬教授にお礼を申し上げます。また、最終原稿に目を通していただいた材料加工部の藤井部長、および宗像、天田両室長に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. L. Blum: Microstructure and Properties of Ferrites, J. American Ceramic Society (以後J. Am. Cer. Soc. と略する), Vol. 41, No. 11 (1958) pp. 489-93.
- 2) R. E. Fryxell and B. A. Chandler: Creep, Strength, Expansion, and Elastic Moduli of Sintered BeO As a Function of Grain Size, Porosity, and Grain Orientation, J. Am. Cer. Soc., Vol. 47, No. 6 (1964) pp. 283-91.
- 3) E. M. Passmore, R. M. Spriggs, and T. Vasilos: Strength-Grain Size-Porosity Relations in Alumina, J. Am. Cer. Soc., Vol. 48, No. 1 (1965) pp. 1-7.
- 4) J. A. Kuszyk and R. C. Bradt: Influence of Grain Size on Effects of Thermal Expansion Anisotropy in MgTi₂O₆, J. Am. Cer. Soc., Vol. 56, No. 8 (1973) pp. 420-23.
- 5) M. Matsuoka: Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics, Japanese J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6 (1971) pp. 736-46.
- 6) J. Wong and W. G. Morris: Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramics, Am. Cer. Soc. Bull., Vol. 53, No. 11 (1974) pp. 816-20.
- 7) L. M. Levinson and H. R. Philipp: Zinc Oxide Varistors-A Review, Am. Cer. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4 (1986) pp. 639-46.
- 8) T. K. Gupta: Influence of Microstructure and Chemistry on the Electrical Characteristic of ZnO Varistors, in Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, edited by R. E. Tressler, et al., Plenum Press (1986) pp. 493-507.
- 9) T. Asokan, G. N. K. Iyengar, and G. R. Nagabhushana: Influence of Process Variables on Microstructure and V-I Characteristics of Multicomponent ZnO-Based Nonlinear Resistors, J. Am. Cer. Soc., Vol. 70, No. 9 (1987) pp. 643-50.
- 10) H. Cerva and W. Russwurm: Microstructure and Crystal Structure of Bismuth Oxide Phases in Zinc Oxide Varistor Ceramics, J. Am. Cer. Soc., Vol. 71, No. 7 (1988) pp. 522-30.
- 11) M. Sumiyoshi: Ceramic Varistor, in JFCA 1988

- Annual Report to Overseas Readers, (1988) pp. 42–50.
- 12) P.Palanisamy and T.Asokan: Intelligent Processing of ZnO–Based Ceramics, *Am.Cer.Soc. Bull.*, Vol.67, No.10 (1988) pp.1695–98.
 - 13) V.J.Lee and G.Parravano: Sintering Reactions of Zinc Oxide, *J.Appl.Phys.*, Vol.30, No. 11 (1959) pp.1735–40.
 - 14) L.F.Norris and G.Parravano: Sintering of Zinc Oxide, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.46, No.9 (1963) pp.449–52.
 - 15) G.C.Nicholson: Grain Growth in Zinc Oxide, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.48, No.4 (1965) pp.214–15.
 - 16) T.K.Gupta and R.L.Coble: Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth, *J.Am. Cer. Soc.*, Vol.51, No.9 (1968) pp.521–25.
 - 17) T.K.Gupta and R.L.Coble: Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.51, No.9 (1968) pp.525–28.
 - 18) S.K.Dutta and R.M.Spriggs: Grain Growth in Fully Dense ZnO, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.53, No. 1 (1970) pp.61–62.
 - 19) D.W.Readey, T.Quadir, and J.H.Lee: Effects of Vapor Transport on Microstructure Development, *Ceramic Microstructures'86*, edited by J. A.Pask and A.G.Evans, Plenum Pub.Co. (1968) pp.485–96.
 - 20) Y.Moriyoshi and W.Komatsu: Kinetics of Initial Sintering with Grain Growth, *J.Am.Cer. Soc.*, Vol.53, No.12 (1970) pp.671–75.
 - 21) T.K.Gupta: Inhibition of Grain Growth in ZnO, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.54, no.8 (1971) pp.413–14.
 - 22) 小松和蔵, 宮本美貴夫, 藤田尚志, 守吉佑介: 酸化亜鉛および酸化ニッケルの焼結における添加物の影響, *窒業協会誌*, 76 巻, 12 号 (1968) pp.407–12.
 - 23) 小松和蔵, 守吉佑介, 瀬戸直人: 酸化亜鉛の焼結における混合効果, *窒業協会誌*, 77 巻, 10 号 (1969) pp.347–53.
 - 24) O.J. Whitemore and J.A.Varela: Initial Sintering of ZnO, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.64, No. 11 (1981) pp.C–154–C–155.
 - 25) K.Kobayashi, P.Dordor, J.P.Bonnet, R. Salmon, and P.Hagenmuller: Densification Process in Undoped Zinc Oxide, *J.Materials Research*, Vol.2, No.4 (1987) pp.478–84.
 - 26) O.J.Whitemore, J.A.Varela, and E.S. Tosaya: Pore Growth During the Sintering of ZnO, *Ceramic Powders*, edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Pub.Co. (1983) pp.849–59.
 - 27) J.Wong: Sintering and Varistor Characteristics of ZnO–Bi₂O₃ Ceramics, *J.Appl.Phys.*, Vol.51, No.8 (1980) pp.4453–59.
 - 28) T. Asokan, G. N. K. Iyengar, and G. R. Nagabhushana: Studies on Microstructure and Density of Sintered ZnO–based Non–linear Resistors, *J.Materials Science*, Vol.22, No. 6 (1987) pp.2229–36.
 - 29) T. Asokan, G. N. K. Iyengar, and G. R. Nagabhushana: Inhomogeneity in Sintered ZnO Based Non – linear Resistors, *Ceramics International*, Vol.14, No.1 (1988) pp.35–41.
 - 30) G. Y. Sung and C. H. Kim: Anisotropic Grain Growth of ZnO Grain in the Varistor System ZnO–Bi₂O₃–MnO–TiO₂, *Advanced Ceramic Materials*, Vol.3, No.6 (1988) pp.604–06.
 - 31) F.V.Lenel: Sintering in the Presence of a Liquid Phase, *Trans.A.I.M.E.*, Vol.175 (1948) pp. 878–905.
 - 32) G.W.Greenwood: The Growth of Dispersed Precipitates in Solutions, *Acta Metall.*, Vol.4, No.3 (1956) pp.243–48.
 - 33) W.D.Kingery, Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase.I.Theory, *J. Appl.Phys.*, Vol.30, No.3 (1959) pp.301–06.
 - 34) W.D.Kingery and M.D.Narasimhan: Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase.II. Experimental, *J.Appl.Phys.*, Vol.30, No.3 (1959) pp.307–10.
 - 35) W.D.Kingery, E.Niki, and M.D.Narasimhan: Sintering of Oxide and Carbide–Metal Compositions in Presence of a Liquid Phase, *J. Am.Cer.Soc.*, Vol.44, No.1 (1961) pp.29–35.
 - 36) C.Wagner: Theory of Precipitate Change by Redissolution, *Z.Elektrochemie*, Vol.65, No. 7/8 (1961) 581–91.
 - 37) B.Jackson, W.F.Ford, and J.White: The Influ-

- ence of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 on the Wetting of Periclase Grains by Liquid Silicate, *Trans. British Ceramic Soc.*, Vol.62 (1963) pp.577–601.
- 38) D.S. Buist, B. Jackson, I.M. Stephenson, W. F. Ford, and J. White: The Kinetics of Grain Growth in Two-Phase (Solid-Liquid) Systems, *Trans. British Ceramic Soc.*, Vol.64 (1965) pp. 173–209.
- 39) G.C. Nicholson: Grain Growth in Magnesium Oxide Containing a Liquid Phase, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.48, No.10 (1965) pp.525–28.
- 40) K.W. Lay: Grain Growth in $\text{UO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ in the Presence of a Liquid Phase, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.51, No.7 (1968) pp.373–76.
- 41) R.B. Heady and J.W. Cahn: An Analysis of the Capillary Forces in Liquid-Phase Sintering of Spherical Particles, *Metall. Trans.*, Vol.1, No.1 (1970) pp.185–89.
- 42) J.W. Cahn and R.B. Heady: Analysis of Capillary Forces in Liquid-Phase Sintering of Jagged Particles, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.53, No. 7 (1970) pp.406–409.
- 43) W.J. Huppman and G. Petzow: The Elementary Mechanisms of Liquid Phase Sintering, *Sintering Processes*, edited by G.C. Kuczynski, Plenum Press (1980) pp.189–201.
- 44) D.F.K. Hennings, R. Janssen, and P.J.L. Reynen: Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.70, No 1 (1987) pp.23–27.
- 45) W.A. Kaysser, M. Sprissler, C.A. Handwerker, and J.E. Blendell: Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.70, No.5 (1987) pp.339–43.
- 46) A. Potin, J. Ravez, and J.P. Bonnet: Liquid-phase Sintering of Barium Titanate with Lithium Fluoride, *J. Materials Research*, Vol.2, No. 4 (1987) pp.485–88.
- 47) J.E. Marion, C.H. Hsueh, and A.G. Evans: Liquid-Phase Sintering of Ceramics, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.70, No.10 (1987) pp.708–13.
- 48) R.M. German: *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press (1985).
- 49) J. B. Baldo: Grain Growth in Refractory Dolomites, Ph.D. Thesis, University of Washington, Seattle, WA, U.S.A. (1986).
- 50) M.F. Yan, R.M. Cannon, and H.K. Bowen: Grain Boundary Migration in Ceramics, *Ceramic Microstructures '76*, edited by R.M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press (1977) pp.276–307.
- 51) M.I. Mendelson: Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.52, No.8 (1969) pp.443–46.
- 52) H.V. Atkinson: Theories of Normal Grain Growth in Pure Single Phase Systems, *Acta Metall.*, Vol.36, No.3 (1988) pp.469–91.
- 53) E.M. Levin, C.R. Robbins, and H.F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, *Am. Cer. Soc.* (1964) p.569.
- 54) W.G. Morris: Electrical Properties of $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ Ceramics, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.56, No. 7 (1973) pp.360–64.
- 55) D.R. Clarke: The Microstructural Location of the Intergranular Metal Oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor, *J. Appl. Phys.*, Vol.49, No. 4 (1978) pp.2407–11.
- 56) W.D. Kingery, J.B. Vander Snade and T. Mitamura: A Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain Boundary Segregation in a $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ Varistor, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.62, No.3–4 (1979) pp.221–22.
- 57) W.D. Kingery and B. Francois: Grain Growth in Porous Compacts, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.48, No. 10 (1965) pp.546–47.
- 58) F.A. Nichols: Theory of Grain Growth in Porous Compacts, *J. Appl. Phys.*, Vol.37, No. 13 (1966) pp.4599–4602.
- 59) R.J. Brook: Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth, *J. Am. Cer. Soc.*, Vol.52, No.1 (1969) pp.56–57.
- 60) F.M.A. Carpay: The Effect of Pore Drag on Ceramic Microstructures, *Ceramic Microstructures '76*, edited by R.M. Fulrath and J.A. Pask, Westview Press (1977) pp.261–75.
- 61) A.M. Glaeser: *Microstructure Development in*

Ceramics: The Role of Grain Growth, 窯業協会誌, 92巻, 10号 (1984) pp.537-46.

付録

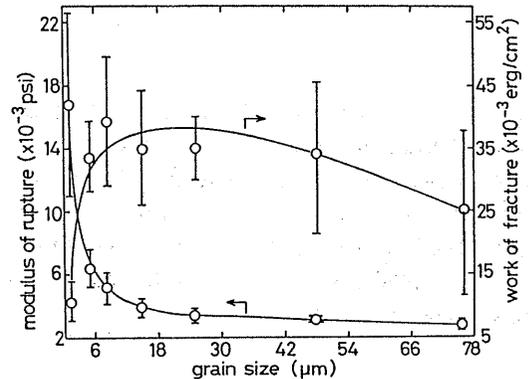
多結晶セラミックスと結晶粒成長

セラミックスの粉末をプレス成形したものを焼成すると、粉末粒子間の気孔が減少しち密化していき、最終的に気孔の少ない（気孔のない）焼結体となる。この過程は焼結とよばれる。焼結の中期から後期において、ち密化が十分に進み最終密度に近くなると、結晶粒が、その粒径分布の形は変えずに平均粒径が大きくなるという現象が支配的となる。これを結晶粒成長という。なお、焼結初期にはち密化過程が支配的であり、この過程を調べるための一つの方法として、球形粒子の接触面にできるネック部分の成長を測定する研究がなされている。

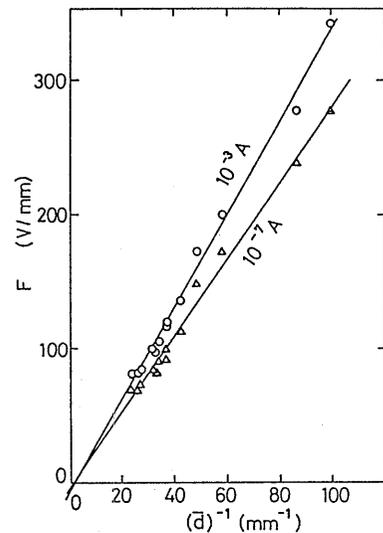
焼結体の性質の多くは、微構造に依存する。微構造は、結晶の粒径と粒径分布・形状、気孔の大きさ・位置・形状、粒界の組成・厚さ等によって表現される。諸性質の微構造依存の例を結晶粒径についてみると、付図-1*)はホットプレスで焼結した $MgTi_2O_5$ について、曲げ強度 (Modulus of Rupture) と単位面積当りの破壊エネルギー (Work of Fracture, 荷重-変位曲線の積分と破断面の面積から計算されている) がそれぞれ結晶粒径により変化することを表している。したがって、セラミックスを船用機関の構造材料等に应用する場合、好ましい機械的性質を得るためには、結晶粒径を制御する必要があることがわかる。

この研究の対象とした ZnO は、電圧と電流が比例しない (オームの法則を満たさない) バリスター (Varistor, Variable Resistorからの造語) と呼ばれる電子材料として応用されている。電圧-電流曲線がフラットになっている領域でバリスターとして使われるが、電圧を下げていくとあるところでオームの法則に従うようになる。その限界電圧値をブレイクダウン電圧と呼ぶ。付図-2**)は、一定の電流値 ($10^{-3}A$ と $10^{-7}A$) に対する単位長さ当りのブレイクダウン電圧が結晶粒径の逆数に比例することを示している。

本文の式 (1) で表される結晶粒成長は、 n 値, K_0 , 活性化エネルギー Q で特性づけられる。一方、焼結体の微構造は、出発原料粉末の粒径・粒径分布・形状、焼成の温度・時間・圧力・雰囲気、添加物または不純物の種類と量等に依存する。これらの条件が結晶粒成長



付図-1 $MgTi_2O_5$ の曲げ強度と破壊エネルギーへの結晶粒径の影響*)



付図-2 ZnO を主成分とするバリスターのブレイクダウン電圧と結晶粒径の関係**)

*) J. A. Kuszyk and R. C. Bradt: Influence of Grain Size on Effects of Thermal Expansion Anisotropy in $MgTi_2O_5$, J. Am. Cer. Soc., Vol. 56, No. 8 (1973) pp. 420-23.

***) J. Wong: Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors, J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 11 (1976) pp. 4971-74.

にどのように影響するかを調べることにより、結晶粒径制御の方法が明らかになると考えられる。しかし、個々の要因がどのように結晶粒成長に寄与するかはあまり解明されていない。そのため、本研究では、過去にある程度の研究の発表されている純ZnO-Bi₂O₃系について、粒成長パラメーターの定量的評価と粒成長機構の考察を行った。

所 外 発 表 論 文 等 概 要

〈推進性能部〉

通常型及びハイリー・スキュード・プロペラの 翼面圧力計測について —キャビテーションが発生しない場合—

Measurement of Pressure Distribution on a Conventional and a Highly Skewed Propeller Model
—Under Non-Cavitating Condition—

右近良孝 黒部雄三 工藤達郎
平成元年5月

日本造船学会論文集 巻165号

プロペラ翼面圧力計測は理論の検証や物理現象の把握の観点からも重要であり、特にハイリー・スキュードプロペラHSPの特性解明に不可欠である。

本論文では実船プロペラ翼面圧力計測に対応した模型での計測ということから、不均一流中及びキャビテーション発生状態での計測が可能な計測法の開発を目的としている。このため、チャンバー型圧力計が用いられ、応答特性も水中スピーカーを用いた基礎的試験により確認を行った。圧力計の取り付け方法に関して在来法ではプロペラがスラストを発生する時に生じる翼の変形が圧力計の出力に甚大な影響を与えること

を見いだした。接着剤や取り付け方法を改良して、翼の変形が圧力計に影響を与えない取り付け方法を開発するとともに、これの確認も行った。

上記の圧力計測法に基づき、通常型プロペラCPとHSPについて圧力計を行い、既存の揚力面理論計算値との比較も行った。

均一流中でのCPの圧力に関しては高回転数での実験では正面側を除き、良い対応が得られた。正面側については相当二次元翼の概念に基づく計算法の問題点が指摘できた。一方、HSPの圧力に関しても同様の結果が得られたが、新しい知見としては翼端での圧力が荷重度によって計算値より大幅にずれ、これによってHSP独特の前縁剥離渦の存在が推察できた。

不均一流中でのCPの圧力分布及び一回転中の圧力変動と理論値との相関は均一流中でのそれと同じであった。一方、HSPに関しては翼端での圧力が全く理論計算値とは合わず、翼の変形や粘性の影響の他に、前縁剥離渦の影響も考えられ、理論の改良の余地を指摘することができた。

本論文で得られた計測データはCFDによる新しいプロペラ理論計算や揚力体理論の検証のための貴重なデータ・ベースとなると考えられる。