- 7) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 [2] 55-62 (1953).
 8) 岡本 明, 田村秀夫, 吉田哲郎, 粉体および粉末冶金 21

[3] 66-70 (1974).

(4/15/1975 受付)

酸化ビスマスの初期焼結過程*

早 川 一 精・柳 田 博 明

(東京大学 工学部 工業化学科)

Initial Sintering of Bi_2O_3 Powder Compacts

By

Issei HAYAKAWA and Hiroaki YANAGIDA

(Department of Industrial Chemistry, University of Tokyo)

The effect of particle size and impurity on initial sintering of Bi_2O_3 was investigated in the range 550° to 700°. The isothermal shrinkage rate was analyzed by four different kinetic equations.

The sintering of Bi_2O_3 with the grain size larger than 2μ was controlled by grain boundary diffusion mechanism and quick aggregation or adhesion of particles was observed for fine powder Bi_2O_3 (0.2μ). The activation energy for grain boundary diffusion was 140 to 150 kcal/mol and it was presumed that the sintering rate determinant or slow diffusion species was O^{2-} ion. Remarkable promotive effect on sintering was observed for CdO added Bi_2O_3 powder compact, while addition of CeO_2 suppressed much the rate of sintering.

[Received April 21, 1975]

1. 緒 言

近年、酸化ビスマスは、添加物として、また化合物として、各種機能素子への利用が考えられており、また酸化ビスマスに、添加物を加え、安定化させた酸素イオン固体電解質として、多くの研究がなされているが、焼結に関する研究は、十分行われていない。また従来、焼結の研究は、 Al_2O_3 、 MgO 等の比較的高融点物質に向けられており、酸化ビスマスのような低融点の物質に関しては、報告例は少ない。

このような点から、比較的研究の進んでいる焼結初期段階について、焼結に対する粒径効果、不純物効果を、収縮率を測定することによって調べ、焼結機構の変化、拡散律速種についての推定を行った。

収縮速度式は、単一機構^{1), 2), 3)}、複合機構^{4), 5), 6)} について、多くの人によって提出されているが、焼結のごく初期におきる急激な収縮のため、収縮開始時の部分は、速度式からはずれる事が多く、また誤った結果を与える事もあるので、このような点の補正も考慮して、異なった4つの解析式を用いて、走査電子顕微鏡による組織の観

察と比較しながら、焼結機構の推定を行った。

2. 実 験

実験試料としては、粒径の異なる3種類の純粋な酸化ビスマスと、異った不純物を添加した4種類の酸化ビスマスを以下のようにして用意した。

それぞれ、 0.2μ 、 2μ 前後の粒径を持つレアメタリック社製 4N 酸化ビスマス粉末を実験試料とした。また 2μ 前後の酸化ビスマスを、空气中で 700°C 3h 加熱処理し、 7μ 前後の粒径に粒成長させたものも実験試料とした。

不純物の添加は、まず前述の 2μ の酸化ビスマス粉末 20g を水+メタノール (50 ml) 中に分散し、所定量の不純物を溶解し、不純物が塩化物の場合は、さらにアンモニア水を加えて分解した。30分攪拌後、赤外線ランプで乾燥し、不純物の m.p. または分解温度まで、1時間で昇温し、さらにそれより 20°C 高い温度で1時間加熱し、550°C で1時間保持し添加を行った。但し、 ZrO_2 を添加したものについては、570°C に保持した。

以上のようにして調製した粉末を、 0.2μ の粉末については、500 mg、その他は、1000 mg 秤量し、約 10kg/

* 米国窯業協会第77年会にて一部報告 (May 5 1975, Washington D.C.)

cm² の圧力で、2～3 mm 前後の厚さに成形し、試料とした。

成形体の密度は、0.2 μ の試料で一番小さく、理論密度の 35% 程度で、不純物を添加した試料は、いずれも 46～47% であった。表-1, 2 に、試料名、粒径、不純物名、成形体密度を示す。また成形体破断面を、走査電子顕微鏡で観察を行った。A 試料では、粒子の充填は、かなり不均一で、所々に大きな空隙がみられた。B 試料では、粒子は球状に近く、粒度分布は小さく、充填の不均一性はみられず、C 試料では、充填に不均一性は、みられなかったが、粒子の形状は不規則であった。不純物を添加したものでは、粒子の形状、分布は B 試料とほとんど同じであった。

Table 1. Three types of raw material bismuth oxide powders.

Type	Method of preparation	Purity	Grain size	Relative green density
A	Rare Metallic Co.	99.99+	0.2 μ	35%
B	Rare Metallic Co.	99.99+	2 μ	43%
C	B heated at 700°C 3h in air	—	7 μ	47%

Table 2. Additional component and ways of addition to bismuth oxide powders.

Sample name	Materials added as	Concentration of additional component	Color	Relative green density
B-CdO	CdCl ₂	0.5mol%	light yellow	47%
B-PbO	Pb(NO ₃) ₂	0.5mol%	light brown	47%
B-ZrO ₂	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	0.5mol%	light yellow	47%
B-CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.5mol%	yellow	46%

2.1 測定方法

測定装置を図-1 に示す。測定は、まず炉を所定の温

Fig. 1. Apparatus for measuring shrinkage.

度に保ち、それから所定の位置まで炉を上昇させて、空气中で行った。石英棒の上部のパネにより、試料に荷重がかからないようにした。試料の収縮量は、差動偏位測定器を通じて、レコーダに記録した。また焼結における組織変化を観察するために、所定の収縮量、時間に達した試料をとりだし、その破断面組織を走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。

3. 実験結果と考察

どの試料の収縮曲線も、始めに膨脹を伴い、それから収縮に移行するのがみられたので、図-2 のように、便宜的に収縮開始時間と収縮開始点を決定した。

Fig. 2. Determination of the starting point of the shrinkage.

一般に、焼結初期においては、上記のような膨脹の他、表面エネルギー、温度勾配から生じる応力等の駆動力により、自己再配列がおき、それに伴って収縮が生じる。不規則な形状をもつ粒子や比較的小さな粒子の焼結による急速な収縮、粒子間の拡散機構とは異った機構による収縮等、急速な収縮が焼結開始時にみられる事もある。また定常温度になるまでの時間や、正常な収縮が開始されるまでの時間が無視できない場合もあるので、収縮データから速度式を使って解析する場合、このような収縮、時間の補正量 ($\delta L, \delta t$) を考慮に入れなければならない^{3), 7), 8), 9)}。また複数の機構で焼結が進行する場合も考えられるので、以下の4式を併用して、それぞれの特長をいかして、解析を行った。

$$\frac{\Delta L}{L_0} (=y) = \left(\frac{k_1 r \Omega D}{k T r^n} \right)^m t^m \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta L/L_0 (=y)$: 収縮率, k_1 : 粒子の接触状態や拡散径路によって決まる定数, r : 表面エネルギー, Ω : 空孔体積, D : 自己拡散係数, k : ボルツマン定数, r : 粒子半径, m, n は機構によって決まる定数,

$$y^{2.06} \dot{y} = \frac{2.63 r \Omega D v}{k T r^3} y^{1.03} + \frac{0.76 r \Omega b D_B}{k T r^4} \dots \dots \dots (2)$$

$\dot{\gamma}$: 収縮速度, D_v : 体積拡散係数, b : 粒界幅, D_B : 粒界拡散係数.

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{k_2 \gamma \Omega D}{k T \gamma^n} \right)^{1/n} \dot{\gamma}^{1-l} \quad (3)$$

k_2 : 拡散径路による定数, l, n : 焼結機構によって決まる定数.

$$\dot{\gamma}^s = \frac{k_2 \gamma \Omega D}{k T \gamma^n} t \quad (4)$$

s : 焼結機構によって決まる定数.

(1)⁵⁾ 式は, 収縮率と時間の対数をプロットする事に

(i): A powder compact

(ii): B powder compact

(iii): C powder compact

Fig. 3. $\Delta L/L_0$ vs. $\log t$ plot.

より, 直線の傾きから, 焼結機構を知ることが出来るが, δt , δL が傾きに影響を与える場合がある. 体積拡散機構では $m=0.49$, $n=3$, 粒界拡散機構では, $m=0.33$, $n=4$ である. (2) 式は, 体積拡散機構と粒界拡散機構が同時に寄与している場合, $\dot{\gamma}^{2.06}$ と $\dot{\gamma}^{1.03}$ のプロットにより, 傾きから, 体積拡散係数, 切片から粒界拡散係数を求めることが出来る. (3) 式は, Johnson の式⁷⁾ を変形したもので, 体積拡散機構では, $l=0.97$ 粒界拡散機構では $l=0.48$ である. この式は δt , δL に余り影響を受けない利点があり, また δL 量を求める事が出来る利点がある. (4) 式は, (1) 式を変形したもので (3) 式によって求めた δL を用いて, δt を推定するために用いた.

図-3 は, 試料 (A), (B), (C) について, (1) 式の両対数プロットを行ったものである. 右端の数字は, 傾

(i): 550°C 5min

(ii): 575°C $\Delta L/L_0 = 0.042$

Fig. 4. S.E.M. photograph of the fracture surface of the sintered body of A powder compact.

Fig. 5. Plot of the shrinkage data according to equation (2) for distinguishing grain boundary diffusion mechanism and volume diffusion mechanism.

きを表わしている。いずれの試料とも、低温から高温につれて、傾きが漸次小さくなっているが、収縮率が、1～数%の領域では、傾きが、0.33に近いことから、粒界拡散機構が支配的と思われる。次に各試料について、測定の途中、測定後にとり出した試料の破断面を走査型電子顕微鏡で観察を行った。B, C 試料では、正常な焼結が進行していたが、A 試料では、著しい組織の変化がみられた。図-4 (i) は、A 試料を、550°C で5分間加熱を行い、その破断面を、S.E.M. で見たもので、各微粒子は、癒着して、大きな粒子を形成している。図-4 (ii) は、575°C 収縮率 4.2% で取り出した試料の S.E.M. 写真であるが、1～2 μ 程度に粒成長した粒子間に癒着がみられる。このような組織の変化を考慮すると、A 試料について、解析式に、実験結果を適用するのは、妥当ではないと思われる。

図-5 は、A, B, C 試料について (2) 式に従ってプロットしたものである。ほとんどのデータが、 $\gamma^{1.03}$ 軸に平行になるのがみられ、粒界拡散が支配的な事を意味しているが、C 試料で 660°C において、原点を通る直線がみられ、体積拡散機構を示唆している。

図-6 は、B, C 試料について、(3) 式に従ってプロットしたもので、粒界拡散機構としてプロットした場合

Fig. 6. Plot of the shrinkage data according to equation (3) for B and C powder compacts.

に、よい直線性がみられ、また高温ほど、 y 軸切片から求めた δL は、大きくなっていった。これは、Johnson, Cutler の結果³⁾ とは一致しないが、高温ほど、非理想的収縮量が多い事を意味している。また C 試料において、660°C で、体積拡散機構と仮定してプロットした時、原点を通るよい直線性が得られ、体積拡散機構が支配的と思われる。Berrin-Johnson⁴⁾ は、ネック半径が、粒界の幅に比べて小さい低収縮率の段階では、粒界を通じて拡散がおこっても解析を行うと、見かけ上体積拡散機

(i) : B powder compact

(ii) : C powder compact

Fig. 7. Plot of the shrinkage data according to equation (4).

構として表われると言っており、660°C での結果は、これを支持していると思われる。

図-7 は、B, C 試料について、(4) 式に従ってプロットしたもので、ほとんどについて粒界拡散機構とした時、よい直線性が得られた。(3) 式の外挿により求めた δL を用いて L_0 の補正を行って、(4) 式をプロットし直すと、 δt はいずれも大きくなったが、温度に対する大きな相関性は、みられなかった。

図-8 は、各不純物を添加した試料を、各温度で 5 h 加熱処理を行い、加熱前後の密度比と温度をプロットしたものである。CdO, CeO₂ を添加した試料で不純物の効果が大きく表われた。

Fig. 8. The effect of additives on the rate of sintering of Bi₂O₃.

図-9 は、CdO, PbO, ZrO₂, CeO₂ を添加した試料について、(1) 式に従ってプロットしたものである。CdO, PbO を添加した試料では、直線の傾向は類似しており、収縮率 1~数% の領域では、粒界拡散が支配的である。ZrO₂, CeO₂ を添加した試料では、曲線の傾向は類似しているが前者においてはよい直線性が得られなかった。後者において、直線の傾きは、1.00~0.29 まで連続的に変化しており、拡散機構以外の機構の寄与が大きいものと思われる。焼結に関する不純物の効果としては、①粒表面の電気二重層の除去、②液相の生成、③不純物の偏析、第 2 相の析出、④欠陥濃度の増減、等が考えられる。CdO を添加した試料でみられた焼結促進効果は、CdO-Bi₂O₃ 系において、測定温度範囲、組成で固溶し、液相を生じないと考えられる事から、④の原因によるものと考えられる。また CeO₂, ZrO₂ を添加した試料でみられた焼結抑制効果は、同様に液相を生じない事から、③、④の原因によるものと思われる。もし、CeO₂, ZrO₂ の偏析がおこれば、表面張力の低下、拡散係数の低下により、Bi₂O₃ の焼結は阻害されるので、可能性として考

(i) : CdO additive

(ii) : PbO additive

(iii) : ZrO₂ additive

(iv) : CeO₂ additive

Fig. 9. Plot of the shrinkage rate of the powder B with the additives according to equation (1).

えられる。もし④によらずとすれば、4価イオンの固溶により、 Bi^{3+} イオン空孔の生成が考えられるので、拡散律速種は、 Bi^{3+} イオンではない事になる。

各解析式に、 $r=500\text{erg/cm}^2$ 、 $Q=8.69\times 10^{-23}\text{cm}^3$ を代入して算出した拡散係数を図-10に示す。BとC試料では、ほぼ同一直線上にあり、拡散の活性化エネルギーは、140~150 kcal/molである。A試料の拡散係数は、B、C試料のそれより2~3桁小さな値を示している。これは粒成長の影響で見かけ上小さく表われたものと思われる。またC試料において、660°Cでの見かけ上の体積拡散について、Berrin-Johnsonの理論⁴⁾に基づいて、粒界の幅を算出すると、約3000Å程度になった。CdOを添加した試料では、添加しない試料より1~2桁高い値を示した。 Bi_2O_3 の O^{2-} イオンの体積拡散係数は求められていないが、 Bi^{3+} イオンの自己拡散係数¹⁰⁾の活性化エネルギーが21 kcal/molと小さいことから、粒界における拡散律速種は、 O^{2-} イオンではないと思われる。またこの結果は、不純物効果の結果について、ある程度支持しているように思われる。

本研究のように、粒界が大きく関係していると思われ

Fig. 10. Bulk and grain boundary diffusion coefficients plotted against reciprocal temperature.

る現象に対しては、さらに十分なデータの集積と、検討が必要であろう。

4. 結 論

酸化ビスマスの初期段階の焼結に対し、4つの収縮速度式を用いて、粒径の異なる純粋な酸化ビスマス、不純物を添加した酸化ビスマスについて解析を行った。

純粋な酸化ビスマスでは、 2μ 以上の粒子は、ほとんど粒界拡散機構によって収縮し、 0.2μ 程度の小さな粒子は、焼結初期に、急速な粒子の凝集、癒着化がおこった。粒界拡散の活性化エネルギーは、 $140\sim 150\text{kcal/mol}$ で拡散律速種は O^{2-} イオンと推定された。CdO、PbOを添加した試料では粒界拡散機構が支配的であった。CdOを添加することにより焼結は著しく促進されるが、 CeO_2 の添加では抑制効果が見られた。

文 献

- 1) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26** [10] 1205-12 (1955).
- 2) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [2] 55-62 (1958).
- 3) D.L. Johnson and I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [11] 541-45 (1963).
- 4) L. Berrin and D.L. Johnson, "Sintering and Related Phenomena" Ed.G.C. Kuczynski, Gordon-Brech (1967) p. 369.
- 5) D.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **40** [1] 192-200 (1969).
- 6) Y. Moriyoshi and W. Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi* **81** [3] 102-07 (1973).
- 7) D.L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** [10] 562-83 (1969).
- 8) H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* **50** [5] 235-38 (1967).
- 9) K.W. Lay and R.E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** [4] 189-98 (1969).
- 10) G.D. Palkar, D.N. Sitharamarao and A.K. Dasgupta *Trans. Faraday. Soc.* **59** [491] 2634-38 (1963).

(4/21/1975 受付)