気相分解法アルミナの再配列過程*

加藤修三**・伊賀武雄**・皿井博美***

(** 名古屋工業技術試験所, *** 北海道立工業試験場)

Rearrangement Process in the Initial Stage Sintering of Vapor Phase Decomposed Alumina*

By

Shuzo KATO**, Takeo IGA** and Hirofumi SARAI***

(** Government Industrial Research Institute, Nagoya
*** Industrial Research Institute of Hokkaido Prefecture)

An apparent activation energy for the rearrangement process in the initial stage of sintering was determined in the temperature range from 1400° to 1600°C on vapor phase decomposed alumina.

The slopes of log-log plots for the shrinkage of this alumina were unity. From this result it was concluded that the rearrangement process occurred in the early stage of sintering. The apparent activation energy for the process was 45 kcal/mol. This value was far lower than that obtained for various diffusion processes.

[Received May 10, 1974]

1. ま え が き

アルミナ圧粉体の初期焼結は拡散焼結機構により進行し、その見掛けの活性化エネルギーは 150 kcal/mol 前後の比較的大きな値を持つことが一般的に認められている。

しかし、著者らは焼結のごく初期段階を詳細にしらべた結果、この段階中には拡散機構では説明できない、急速な緻密化（再配列）過程が存在することを前報¹⁾で指摘した。この再配列現象はどのような駆動力により、どのような機構を伴って緻密化するかについては定説はない。ただ、著者らは粉末および圧粉体の微構造の観察結果と再配列による緻密化の程度を比較、検討した結果、粒子単位での移動による物質輸送が圧粉体中で起り、このために生ずる緻密化過程であると推定した。

再配列過程は短時間で終了するが、その間に起る緻密化の程度はかなり大きく、その粉体の焼結性に大きく影響する、きわめて重要な過程と思われる。この現象を解明する一助として、その過程での見掛けの焼結活性化エネルギーを測定した。

気相分解法アルミナを供試原料としたが、このアルミナは揮発性のアルミニウム化合物、たとえば塩化アルミニウムを昇華させ、これを酸素、水蒸気などで気相酸分解して得られるもので、粒径が微小で、かつ、2次粒

子強度が弱い、きわめて易焼結性²⁾の興味ある粉体である。

2. 実 験

2.1 供試原料

入手したドイツ Degussa 社製気相分解法アルミナは δ 型で、焼結に際し、きわめて大きな収縮を伴うので、これを純アルミナ製容器に入れ、電気炉中で最高温度 1280°C で 1 時間保持し、 α 型にしたものを供試原料とした。この煅焼条件で最も易焼結性の粉末となることは確認²⁾した。

2.2 等温収縮測定用試料の調製

5 wt% のポリ・エチレングリコールを添加したアルミナ粉末を油圧式材料試験機で 500 kg/cm² で加圧し、50×6.5×約 1 mm の角形試料を成形した。この試料をさらにラバープレスにより 1 t/cm² で再加圧した。この圧粉体は加熱してバインダーを除いた後、17~25×2~3×0.3~0.4 mm 程度のきわめて薄い角形にサンド・ペーパーでけずり出され、収縮測定用試料とした。薄い試料にしたのは熱容量を小さくすることにより、試料挿入による炉内温度の低下をできるだけ防ぐとともに、試料の中心まで速かに所定温度にするためである。

2.3 等温収縮の測定

収縮は写真法で測定した。その概要は所定温度にした

* 本報を「アルミナ焼結体に関する研究、第8報」とする。

電気炉中に試料を挿入すると同時に、0.5 および 1 秒間隔で写真撮影し、現象したフィルム上で、試料長辺部について長さを測定、その結果より収縮率を算出した。

測定装置、測定法あるいは収縮曲線の補正法などの詳細については前報¹⁾に述べた。

測定温度は 1400°C から 50°C 間隔で 1600°C までの 5 段階で、各温度について 2 回の測定を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 収縮率と時間との両対数図

収縮率と時間との間には一般的に次の関係がある。

$$\frac{\Delta L}{L} = Kt^n \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 L は焼結開始前の試料の長さ、 ΔL は焼結による試料長さの減少、 K は焼結速度定数、 t は時間、 n は物質および焼結機構に依存する定数。

収縮が (1) 式に従うとすると、収縮率と時間との関係を両対数でプロットすれば、直線関係が得られ、その勾配が n となる。得られた n の値から焼結機構を検討することはしばしば行なわれ、本実験でも再配列過程の存在の可能性を実証するため、 n 値を求めた。

前述したように、両者の関係は各温度について 2 回測定したが、各回の測定結果は大差はなく、その代表的な例を図-1 に示す。図-1 で見られるように、各温度での (補正した) 測定点を結ぶと、焼結時間が 30 秒位の間では、勾配の異なる 3 つの直線より成る。3 直線を時間の経過に従って第 1、第 2 および第 3 直線と呼ぶことにする。各温度、各直線の n の値を表-1 にまとめた。

第 1 直線の n 値はいずれも、ほぼ 1.00 で、きわめてよい一致を示した。この大きい n 値は Kingery ら³⁾ の体積拡散モデル式から得られる勾配値 2/5、Coble⁴⁾ の粒境界拡散モデル式についての 1/3 よりはるかに大きく、この段階では、これらのモデルは適用できず、前報¹⁾ で述べた再配列による比較的速い緻密化が起ってい

Fig. 1. Log-log plot of shrinkage vs. time for the sintering of vapor phase decomposed alumina.

Table 1. Gradient of each line obtained from log-log plot of shrinkage vs. time.

Temperature	Gradient of each line		
	1st line	2nd line	3rd line
1400°C-1	1.00	0.72	0.52
1400°C-2	0.95	0.67	0.50
1450°C-1	1.00	0.73	0.42
1450°C-2	1.00	0.62	0.44
1500°C-1	1.02	0.70	0.52
1500°C-2	1.00	0.67	0.44
1550°C-1	1.02	0.67	0.50
1550°C-2	1.00	0.70	0.40
1600°C-1	1.00	0.78	0.44
1600°C-2	0.98	0.66	0.30

ることを示すものと思われる。ただし、その再配列はある種のクリープで見られるような粒境界にそっての粒子間のすべりによるものでなく、しっかりしたネックの成長を起す以前の、粒子の移動と考えている。その理由は焼結開始時には粒境界は存在せず、また、熱処理後も、ネックが短時間の間に急速に成長するとは考えにくいからである。

この大きい勾配を示す時間は非常に短い、これは試料がきわめて薄いことにも関連がある。そして、その時間は低温度ほど長くなる傾向がある。その理由は、著者らの“再配列は粒子の移動により起る”という考え方からすれば、高温では図-1 に見られるように早い緻密化が起るため、移動可能な粒子が速かに安定な位置に移ることと、高温ほど隣接した粒子との間にネックの成長を起し易く、移動し難くなるためと思われる。また、勾配が変わる点での収縮率は高温ほど大きい。

この n が 1.0 という勾配は鈴木ら⁵⁾ が易焼結性の BeO について、Vergnon ら⁶⁾ が気相分解法で得た δ - Al_2O_3 および TiO_2 について報告し、著者らも硫酸アルミニウムから得た α - Al_2O_3 について認めているので、本実験に使用したアルミナに特有なものではない。しかし、前報¹⁾ で述べたように焼結性の比較的悪いパイヤー法・アルミナの第 1 直線の勾配は 0.8 位であるのに対し、本実験の結果を含め、1.0 の勾配値を持つ粉体がいずれも焼結し易いことから、この高い値は易焼結性粉体に特有のものであるという可能性はある。

第 2 直線の n 値はややばらつきが見られるが、各温度の平均値は約 0.70 となり、温度による差は見られない。これに対し第 3 直線では、表-1 に見られるように、1450°C の値を除き、高温になるほど低い n 値を示す傾向が見られる。

この n が 1.0 の再配列過程から時間の経過と共に n 値が低下することは、Fe-Cu 系などの液相を伴う焼結現象でも観察⁷⁾ され、 $n=1$ の粘性流動による再配列過程から順次、 n が低下することが知られている。

本実験での n 値低下の理由は前述したように、最初、移動可能であった粒子の数が移動完了あるいはネックの

成長などにより減少するためと考えられる。この推論が正しいとすると、第2, 第3直線で示される範囲内でも n 値が 0.4 (体積拡散についての n 値) 以上の部分では、何らかの形で再配列による緻密化が関与していると思われる。

3.2 見掛けの焼結活性化エネルギー

再配列過程についての見掛けの活性化エネルギー (Q) の算出は、常法通り、Arrhenius 式を用いて行なった。

図-2 に $n=1.0$ の第1直線の部分について Arrhenius プロットした結果を示す。各温度で2回測定した結果より得られたの K の値は 1600°C の場合を除いて比較的よく一致した。

図-2 の直線の勾配より Q を求めた結果、45 kcal/mol が得られた。この値は現在までに測定されている 130~165 kcal/mol^{(4), (8)~(12)} のアルミナについての焼結および拡散の活性化エネルギーにくらべ、非常に低く、約 1/3 の値である。この事実は活性化エネルギーの物理的意味から当然のことながら、再配列過程での焼結速度定数 K は拡散過程ほど温度に大きく依存しないことを示し、注目値する。

この $n=1$ の過程について、 Q を測定したのは著者らの知る限りでは前述した Vergnon⁽⁹⁾ の実験のみである。その実験結果と本実験の結果を比較、検討すると、次のようである。

彼らは気相分解した δ -Al₂O₃ を用い、1050°~1400°C の範囲で、 $n=1$ の過程では 145 kcal/mol の Q を得た。本実験と基本的に異なる点は δ -Al₂O₃ を用いたことである。上記温度範囲では当然、 δ から α への転移が考えられる。事実、著者らの使用したアルミナは入手時は δ -Al₂O₃ であり、その圧粉体を 1400°C で 10 秒間熱処理すると一部が α 化し、20 秒では完全に α 化した。しかし、1300°C では 20 秒でも α 化しなかった。 α 型の

密度は約 4.0, δ 型は 2.39⁽¹³⁾ あるいは最高でも 3.2⁽¹⁴⁾ であるので、転移が起ると、かなりの収縮を伴い、 δ -Al₂O₃ の収縮を測定したことにはならなくなる懸念がある。

この転移は著者らの実験で見られるように、低温では起り難く、高温ほどその可能性が強い。このため、 K の値が、高温では、 δ 型だけが存在する時に考えられるより大きくなり、したがって、 Q が大きくなる可能性がある。

また、Vergnon ら⁽⁹⁾ は気相分解したアナターゼ (TiO₂) について、初期焼結の活性化エネルギーを測定している。それによると、1200 Å の比較的粗い粒子では、620°~730°C の低温部では n が 0.33 でその Q は 60 kcal/mol, 730°~840°C の高温部では n が 0.38, その Q は 72 kcal/mol を得ている。そして、115, 180 Å の微粒の場合には n は 1.0 で、 Q は 23 kcal/mol であった。

これらの値についても、この温度範囲ではアナターゼからルチルへの転移が考えられ、問題はあるが、 $n=1$ での Q が、 $n=0.33\sim0.38$ での Q の約 1/3 である点は、アルミナについて、現在までに得られている 150 kcal/mol 前後の値と本実験での値の比によく似ていて興味深い。

最後に、本実験で見掛けの活性化エネルギーを測定する際、最も問題となるとと思われる点は、 n 値が 1.0 を示している時間がきわめて短いために比較的少ない測定点から直線を得るため、 K の値の信頼性が低くなるのではないかという懸念がある。しかし、測定結果は測定点がよく直線に乗り、また各温度で2回測定した時の K の値は比較的よい一致を示したので、この K を用いて算出された活性化エネルギーの値もかなり信頼できるものと考えている。

4. む す び

気相分解法アルミナを用いて、初期焼結段階の再配列過程での見掛けの活性化エネルギーを測定した。

まず最初、再配列過程の存在を確認するため、1400°~1600°C の温度範囲について、等温収縮率を写真法で測定し、その収縮率と時間との関係を両対数図にプロットした。その結果、収縮の初期段階では、その勾配 n は各温度でいずれも 1.0 を示し、再配列による緻密化が起ることが認められた。

上記実験の速度定数 K を用いて Arrhenius プロットし、得られる直線の勾配より、見掛けの焼結活性化エネルギーとして 45 kcal/mol の値を得た。この値は過去に研究されたアルミナの拡散焼結過程での 150 kcal/mol 前後の値よりきわめて低かった。

Fig. 2. Arrhenius plot for the sintering of vapor phase decomposed alumina.

謝 辞 本報告に校閲を頂きました名古屋大学 齋藤 肇教授ならびに原料アルミナを提供して下さいました鐘淵化学工業(株) 中央研究所に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 加藤修三, 伊賀武雄, 窯協 82 [2] 89-96 (1974).
- 2) 加藤修三, 伊賀武雄, 井上弘人, 皿井博美, 昭和 48 年窯業協会年会講演要旨集, p. 32.
- 3) W.D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.* 26 [10] 1205-12 (1955).
- 4) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 [2] 55-62 (1958).
- 5) 鈴木弘茂, 服部豪夫, 窯協 77 [6] 193-200 (1969).
- 6) P.G. Vergnon, F.E. Juielet, M.P. Astier, S.T. Teichner, "Science of Ceramics", vol. 5, The Swedish Institute for Silicate Research (1970) p. 47-62.
- 7) 増田良造, 第 8 回窯業基礎討論会講演要旨集, p. 13-16.
- 8) G.C. Kuczynski, L. Abernethy, J. Allan, "Kinetics of High-Temperature Processes", The Technology Press MIT (1959) p. 163-71.
- 9) Y. Oishi, W.D. Kingery, *J. Chem. Phys.* 33 [2] 480-86 (1960).
- 10) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* 32 [5] 793-99 (1961).
- 11) C.A. Bruch, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 41 [12] 799-806 (1962).
- 12) J.R. Keski, I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 [12] 653-54 (1965).
- 13) 吉本文平, "鋳物工学", 技報堂 (1959) p. 173.
- 14) 坂本憲一, 軽金属 22 [4] 295-308 (1972).

(5/10/1974 受付)