論文・Paper

含水硫酸塩から得られるアルミナの製造履歴 と焼結性

加藤悦朗・大門啓志・山口明良・山田哲正
(名古屋工業大学 無機材料工学科)

含水硫酸アルミニウムから種々の方法で調製したアルミナ粉末の成形物の焼結性に及ぼす製造履歴の影響を検討した。煅焼により、粉末の焼結性は α 化の進行とともに増大し、形骸粒子の強化とともに低下する。減圧下での脱水は薄層板状無水物を、また濃硫酸とともに加熱する脱水は立方体形状の無水物を生成し、何れもその形骸が α 化後まで残り、前者は易焼結性、後者は難焼結性の粉末を与える。通常の脱水、煅焼粉末はこれらの中間的なものである。比較的低温、長時間の脱水や分解は、煅焼後の形骸粒子が強化され、焼結性が低下する。無水硫酸塩の状態での乾式摩砕は煅焼後孤立した1次粒子を増加し、焼結性を顕著に増加させる。脱水処理前の含水塩の状態での乾式摩砕や、自由水への溶解処理も、最終的な煅焼粉末に影響し、焼結性を増加させるが、これは含水塩の2次元結合配置が通常の加熱による結晶水への溶解現象後も無水物中に保存されるためと考えられる。

(8/9/1976 受付)

Sinterability of Alumina Powders Prepared in Different Processes from Hydrated Sulfate

Etsuro KATO, Keiji DAIMON, Akira YAMAGUCHI and Tessho YAMADA
(Nagoya Institute of Technology, Nagoya-shi, 466)

The effects of history of preparation on the sinterability of compact of alumina powders prepared in different processes from a hydrated aluminium sulfate were studied. By calcination, the sinterability increases with transition to α -alumina and is lowered with strengthening aggregates in the powder. Laminated plate-like particles of anhydrous aluminium sulfate are prepared by heating under reduced pressure, from which a highly sinterable powder consisted of two-dimensional chained aggregates is produced by calcination. In contrast, cubic shaped ones are prepared by heating with conc. H_2SO_4 , from which an almost no sinterable powder consisted of three-dimensional chained, cubic shaped aggregates is produced. The calcined powders from the ordinary dehydrates are of middle characteristics in the above two. Dehydrations or decompositions at relatively low temperature and long duration result in decrease of the sinterability with increase of three-dimensional bonding in the aggregates after calcination. By contraries, dry milling at the stage of anhydrous sulfate results in remarkable increase of the sinterability of the calcined powders with increase of discrete particles. Dehydrations after dry milling of the starting hydrate or after dissolving it in added free water also increase the sinterability of the calcined powder. It seems likely that two-dimensional bonding configuration of Al atoms in a layer structure of the hydrate is not broken up with dissolving in its water of crystallization but persist in the structure of anhydrate to affect directly the structure of aggregates after calcination.

[Received August 9, 1976]

1. 緒 言

粉末粒子は純度のみならず、同一の化学組成であっても粒子形状、大きさ、結晶性などによって反応性や焼結性が著しく変化し、一般に製造履歴の影響として知られている。純酸化物焼結体の発達とともに、各種の酸化物に対し易焼結性粉末の生成に及ぼす出発母塩の種類や煅焼温度の影響に関し極めて多数の研究が行われた¹⁾。アルミナの焼結性についても同様の見地から多くの研究がなされており、含水硫酸アルミニウムを出発母塩とするものについても、濃度の異なる溶液より析出した硫酸アルミニウムからのアルミナの焼結性²⁾や凍結乾燥により得られるアルミナの焼結^{3)~5)}などの研究がある。また硫酸アルミニウムの熱分解過程に関する研究も多い^{6)~8)}。しかし含水硫酸アルミニウムはアルミナ粉末に到達する熱処理過程で、脱水、硫酸塩の分解、準安定相からの α - Al_2O_3 への転移などの諸段階を経過し、これらの各段階の履歴が焼結性に及ぼす影響についてはその本質は必ずしも明確にされていない。例えば含水硫酸アルミニウムは通常の熱処理脱水の過程で自己の結晶水に溶解して粘稠な液体を経過するが、脱水以前の履歴がこの液化の過程後も残留することを認めた報告はある^{9),10)}が、相互関係、理由あるいは機構などは殆んど述べられていない。また従来の研究の殆んどは、種々の変化過程を単一の熱処理過程のもとに比較し、各変化過程を分離、区別してその影響を調べたものは見当たらない。

本研究は同一の含水硫酸アルミニウムから種々な過程を経てアルミナを調製し、その焼結性に及ぼす製造過程の影響を検討し、脱水、分解、 α 化等の各段階の影響についていくらか統一的な知見を得るに到ったので一括して報告する。

2. 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 出発原料 主に特級試薬 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{-}18 \text{ H}_2\text{O}$ (林純薬工業) を、また比較のため一部市販の γ アルミナ (日本軽金属 XA-10) を用いた。後者はアンモニウム明礬の熱分解によるものといわれる。以下、前者を AS、後者を XA と略称する。これらの公称不純物含有量は 表 1 に示す。

Table 1. Chemical purity of starting materials.

AS		XA	
Impurity	wt%	Impurity	wt%
H_2SO_4	<0.2	Na_2O	0.01
Cl	0.001	SiO_2	0.004
NH_4	0.02	Fe_2O_3	0.005
Pb	0.002	SO_4	0.99
Fe	0.002	H_2O	1.97
Alkaline and Alkali-earth metal	0.3	Ig. loss	3.21
As	0.0005		

2.1.2 脱水 実験した種々の脱水方法を 表 2 に示す。それぞれの加熱処理温度は DTA の第 1 段および第 2 段の脱水ピーク温度 (図 3) に関連して選んだ。脱水方法は、単純に加熱し続けて無水物とする (ASL)、最初から所定温度の乾燥器中に入れて長時間保つ (AS-系)、減圧乾燥器中で同様に処理 (ASV-系)、および AS を特級濃硫酸 (36 N) とともに砂浴上で蒸発乾固 (ASS) などである。

Table 2. Dehydration processes for AS.

Sample	Heating
ASL	successively up to anhydride
AS-80	for 10 days at 80°C
AS-140	for 3 days at 140°C
AS-300	for 1 day at 300°C
ASV-140	at 140°C under evacuation
ASV-150	at 150°C under evacuation
ASS	with conc. H_2SO_4 to dryness

脱水試料としては、この他、含水硫酸アルミニウムを脱水処理する前に一度はぼその溶解度に相当するだけの水に溶解してから加熱脱水処理を行ったものを調製した。これは試料番号の頭に H の記号を付した (HAS-140 および HAS-300)。

2.1.3 摩砕処理 分解、煅焼を行う以前の 前処理の一つとして、含水硫酸アルミニウム、一部脱水された硫酸アルミニウムおよび無水硫酸アルミニウムについて、その一部をアルミナ製機械鉢で約 30 分摩砕処理を加えた。これらの試料は、摩砕処理が脱水処理の前または後であるかに従って試料番号の脱水処理温度の前または後に M の記号を付した (ASM-300, AS-140 M および AS-300 M)。

2.1.4 分解 各脱水試料はなおかなり水分を含有するものもあるが、すべてその後の熱処理によってはもはや外見上液体状態を経過することはない。これらは最終的な煅焼を行うまえに、800°C 48 h または 1000°C 10 h の熱処理によって分解し準安定相アルミナとした。この生成物は η - Al_2O_3 とする報告もあるが⁹⁾、本研究試料では X 線的に明確に区別できるものではなかったもので、以下単に η - Al_2O_3 として述べる。

2.1.5 煅焼 得られた η - Al_2O_3 は、煅焼温度の影響を見る目的には 300°C/h で加熱し所定温度に 1 時間保持後炉冷した。また脱水、分解、その他の前処理の効果を比較する目的には、予め 1225°C または 1250°C に保持した炉中に試料を挿入し、81 min 保持後炉外に取出し放冷した。

2.1.6 成形と焼成 煅焼粉末約 1 g を直径約 16 mm、厚さ約 3 mm の円板に圧力 1 ton/cm² で加圧成形した。焼成条件はすべて昇温速度 300°C/h、最高温度 1500°C、保持時間 1 h、以後炉冷である。

煅焼、焼成とも炭化珪素発熱体電気炉を使用した。

2.2 測定

粉末の焼結性の尺度としては、加圧成形物およびその焼結体の嵩密度を比較した。何れもマイクロメーターにより厚さ方向および径方向をそれぞれ5箇所測定して平均を求め、アルミナの真比重を 4.00 g/cm^3 とした場合の相対密度 (%) を計算した。

出発原料の加熱変化は、空気中での DTA (加熱速度 10°C/min) および熱天秤で測定した。煅焼後の各試料の粉末特性の比較は、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha$ 線, Ni フィルター) により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折線ピーク強度およびその半価幅から見掛けの結晶子径を求めた。また代表的試料に対して粉末形状を走査型電子顕微鏡 (日立 HHS-2 X 型) により観察した。

3. 結果と考察

3.1 煅焼条件と焼結性

種々の温度で煅焼した ASL および XA の、成形嵩密度および焼成嵩密度を図 1 に示す。何れも $1200 \sim 1225^\circ\text{C}$ の比較的狭い温度範囲で密度は顕著に増加する。これらの煅焼粉末の X線回折図によれば、この領域は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への転移の開始および終了におおよそ対応する。煅焼温度を更に上げると、成形嵩密度は僅かに増加を続けるが焼成嵩密度は次第に減少し始める。一般に最適煅焼温度で焼成嵩密度が極大値を通ることは、 $\text{MgO}^{9)}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{10)}$ その他多数の酸化物に対して報告されている。 Al_2O_3 の場合には、この一般的傾向に α 化の転移の影響が重なって現われると考えられ、本実験結果では転移直後の粉末が最も易焼結性である。

図 2 は同様の実験を煅焼時間に対して行ったもので、X線回折強度の変化から、 α 化の進行とともに焼結性が増大し、転移終了付近で最大となる様子が明瞭である。

XA と ASL は X線回折から判断される転移の挙動や

Fig. 1. Effect of calcination temperature on the pressed (1 ton/cm^2) and the fired (1500°C , 1 h) densities of samples.

Fig. 2. Effect of calcination time on the sinterability and other characteristics of products.

結晶子径の変化が互によく類似し、煅焼温度および煅焼時間による焼結性の変化もほとんど同じであるが、ASL は煅焼条件を変えたのみでは XA の焼結性に全く達しない。煅焼条件以外に焼結性を左右する重要な因子があることは明らかである。

3.2 脱水および分解方法と煅焼物の焼結性

3.2.1 含水硫酸塩の脱水処理の影響 図 3 に出発原料として用いた含水硫酸アルミニウムの加熱過程における DTA および TGA 曲線を示す。曲線に現われる主要な相変化は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 間の第 1 段脱水、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 間の第 2 段脱水および $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 間の無水硫酸塩の分解の 3 つであり、何れも H_2O または SO_3 の離脱による重量減とそれに対応する吸熱ピークによって特徴づけられる。なお自己の結晶水への溶解は DTA の第 1 段吸熱ピークで行われる。最終煅焼温度以前の製造熱履歴が煅焼物の粉末特性および焼結性に影響するとすれば、

Fig. 3. DTA and TGA curves of AS.

Fig. 4. Effects of pretreatments on the pressed (1 ton/cm²) and the fired (1500°C, 1 h) densities of Al₂O₃.

それはこれらの3つの変化過程に関係すると考えられる。

表2に示した各脱水処理試料をそれぞれ分解、煅焼して得られる α -アルミナ粉末の焼結性の比較は、その他の試料の結果と併せて図4に示す。

脱水処理温度を変えたAS-80, AS-140, AS-300およびASLを比較すると、その後の熱処理が同一(1000°C, 10 hで分解, 1225°C, 81minで煅焼)でまた成形嵩密度もあまり相違がないにもかかわらず、AS-80, AS-300, ASLなどの焼結性に比しAS-140の焼結性は明らかにかなり劣ったものである。これらの試料の乾燥過程および乾燥生成物を比較すると、AS-80は比較的低温で極めて徐々に脱水され外見上液体状態を経過せず白色粉末となるが、その他の試料はすべて脱水過程で液体状態を経過する。そのうちAS-300, ASLは比較的粘性の液体から多数の気泡が発生し、これが急速に乾燥するため多数の肉薄の卵殻状を形成して固化し、微細な白色集合塊となるが、AS-140は極めて粘稠な液体状態で脱水が起こり、孔の多い透明なガラス塊状となっている。加熱乾燥過程でのこれらの差異は主として第1段の脱水過程の差異に基づくものであり、これが最終煅焼粉末の焼結性に影響したものと考えられる。

ASV-140, ASV-150は減圧下で加熱されるため試料が所定温度に到達する前に比較的急速に脱水が行われ、AS-80と同様に外見上液体状態を経過しない。図4に示したように、これらはいくらか高い煅焼温度(1250°C, 81min)でも比較的良好な焼結性を示す。最後に、化学的脱水ともいえるASSは、煅焼後比較的高密度の大きい粉末となり、この加圧成形物は非常に脆弱であり、焼結性は全試料中最悪で殆んど焼成収縮を起こさない。これらはすべて、脱水過程が無水硫酸アルミニウムの形状や構造を変化させ、その差異が最終煅焼物の粉末性状に影響する結果と考えられる。

3.2.2 無水硫酸塩の分解処理の影響 図4には、

ASV-140, ASV-150に対し、1000°C, 10 hと800°C, 48 hの分解処理の差が、その後1250°C, 81min煅焼した粉末の焼結性に与える影響を比較した結果を併せて示した。この場合にも低温長時間の分解処理は生成する γ -Al₂O₃の形状や構造、さらには煅焼 α 化過程に影響すると考えられ、煅焼物の焼結性を非常に劣化させる。

3.2.3 無水硫酸塩の摩砕処理の効果 分解、煅焼条件を全く同一にしても、得られる煅焼粉末の焼結性が種々であることは、無水硫酸塩の状態での形状、構造が種々であることの結果と考えられる。従って他の方法で無水硫酸アルミニウムの粒子形状等を変化させた場合、それから得られる α -Al₂O₃の焼結性が影響されることは当然予想できる。図4にAS-140 MおよびAS-300 Mについての結果を他との比較で示す。何れも分解、煅焼前の状態での摩砕処理により最終煅焼粉末が影響を受け、極めて顕著に焼結性が增大することを示す。特にAS-140は、TGAによればまだAl₂(SO₄)₃に対し約3H₂Oに相当する含水状態にあり、その煅焼粉末は最も焼結性に劣るものであるのに、AS-140 Mの煅焼粉末は摩砕処理のない何れのものよりも易焼結性となることは注目される。

3.2.4 走査電子顕微鏡観察 以上の各種試料について、無水硫酸塩、1000°C, 10 h処理した γ -Al₂O₃、および1225°C, 81min処理の α -Al₂O₃の各状態での粒子形状を走査電顕で比較すると、各段階の粒子形状は互に関連し、煅焼粉末の焼結性はそれに非常に依存したものであることが判る。一般的には、無水硫酸アルミニウム粉末は粒子形状に大きな変化なしに γ -Al₂O₃に変化し、次いで γ -Al₂O₃の各粒子は高温で微細な α -Al₂O₃ 1次粒子がまゆ形鎖状に連った2次形骸粒子となる⁹⁾。これらの変化はすべての試料に共通であるが、詳細に観察するとそれぞれいくらかの特徴が認められる。

ASV-140は図5(a)に示すように、 γ -Al₂O₃の状態では厚さ5 μ m程度の板状体であり、いたるところに層がいくつか剝離または劈開している状態が見られる。この α 化物は比較的微細な板状または薄片状の2次粒子で高倍率では図5(d)と類似の薄膜状形骸粒子である。一方ASSは無水硫酸塩、 γ -Al₂O₃とも、一辺2~10 μ m程度の立方体粒子であり、この α 化物は図5(c)に示すように微細な1次粒子から成る立方体形状骸粒子となる。この1次粒子の大きさはASV-140のそれに比べて2倍程度大きく、粒子同志の結合ネックも太く強固に見える。AS-300は γ 状態で板状であるが、図5(b)に示すようにASV-140の様な劈開様の層状亀裂がなく、また α 化物では1次粒子がASVとASSの中間程度である(図5(d))。これらの観察結果は、脱水処理方法の差が主として無水硫酸アルミニウムの粒子形状に影響し、それが γ -Al₂O₃の形状、さらに煅焼後の α -Al₂O₃の2

Fig. 5. Scanning electron micrographs of alumina.

次粒子の形状と1次粒子の大きさや結合強度に影響して、結果としてその焼結性を著しく変化させるということを結論させる。

最後に図5(e)はAS-300Mの α 化処理物であるが、無水硫酸アルミニウムの段階での摩砕処理が最終煅焼粉末の2次粒子および1次粒子に影響する様子が明白であり、1次粒子はむしろ大きくなるがそれらは比較的孤立しており、硫酸塩煅焼物に特徴的なまゆ形鎖状の連結は殆んど認められない。この試料が最も易焼結性であることは、連結性のないことが最も重要であることを意味する。

3.3 含水硫酸塩の前処理と煅焼物の焼結性

3.3.1 脱水前における加水溶解処理の効果 AS-140, AS-300とHAS-140, HAS-300を比較すると、図4から明らかなように、ASを予め水に溶解させた後加熱脱水した試料は、その後の脱水、分解、 α 化の処理条件がすべて同一でも得られる煅焼粉末の焼結性が直接

加熱脱水した試料より著しく優れている。加熱脱水過程ではAS, HASともに液体状態を経過して無水硫酸アルミニウムになるが、HASはASに比し何れも比較的的低粘性の液体状態を経て固化し、その後の過程を同一にしても両者から得られる煅焼粉末の焼結性が変化することは、脱水以前の履歴が液化の過程によっても消滅せず、同一含水量での液体状態においてもその構造あるいは結合性が互に相異なることを意味するものと考えられる。

3.3.2 脱水処理前の摩砕効果 ASM-300の結果を図4に比較して示した。焼結性はAS-300に比較してかなり優れ、明らかに脱水処理前での摩砕の効果は、その後の結晶水への溶解、脱水、分解、および α 化の全過程を通して残留することを示す。すなわち含水硫酸アルミニウムの結晶性は、加熱過程での液化過程で一部破壊されずに残留し、液体状態を構成する分子単位が含水塩の摩砕によって小さくなり、結果として脱水後の硫酸アルミニウムの粒径や結晶性が影響を受け、従って煅焼後の粉末の焼結性が上がったものと考えられる。

3.4 形骸粒子の形成と焼結への効果

塩類の熱分解などで得られる総ての酸化物粉末において、その2次形骸粒子が強固であれば成形体が不均一になることは極めて当然のことである。Nieszら¹¹⁾は、アルミナ粉末を煅焼した場合粉末中に多孔質のアグリゲートが混在し、加圧成形の際も破壊されずに成形体中に低充填密度部分を作って焼結後の微構造を不均一にすることを、相対密度95%の焼結体の破断面の写真とともに示している。また加藤ら²⁾は、硫酸アルミニウムから得られる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の薄片片形骸粒子が成形体中に残留し、焼結体の微構造に影響する様子を走査電顕で示している。本研究では焼結体組織を直接比較しなかったが、ほぼ類似の状況が予想でき、また焼結温度および焼結密度から考えても異常粒成長はまだ起こらず、比較的大きな焼成収縮にもかかわらず全体的には焼結体組織は成形体の組織の影響をかなり残したものと考えてよい。

成形体組織中に充填密度の不均一部分があれば、高充填密度部分での焼結と粒成長は低充填密度部分より速くなり、高密度部分での焼結に伴う気孔率減少に相当する気孔体積の一部は焼結体外に放出されずに低充填密度領域での気孔径増大に寄与することになるであろう(主に気孔内表面の曲率半径差に依る)。この現象は焼結体の嵩密度増加を大きく阻害する。本実験では形骸粒子が成形体中高密度部分と低密度部分の何れを主に形成することになるかは確かめなかったが、粉末試料中に形骸粒子の占める割合が非常に高いことから、Nieszら¹¹⁾とはむしろ反対に、形骸粒子が高密度部分を形成し、加圧成形の過程で形骸粒子は一部分は破壊流動して充填密度を均一化させるが、強固なものは残留して応力集中を支えその周囲に低密度領域を形成する、と考えられる。また

この様に考えると、本実験における焼結性の変化のほとんど総ては、この形骸粒子への製造履歴の効果としてとらえることができる。

煅焼温度が高い程、また煅焼時間が長い程、形骸粒子は次第に強固になるであろう。これは形骸粒子の内部で一種の焼結現象（一次粒子の成長、そのネック部の成長、気孔率の減少など）が進むためである。従ってその様な煅焼粉末の成形嵩密度は増加するが、成形体の不均一性もまた増大して焼成嵩密度は低下することになる。 α 化完了付近の煅焼粉末が最も易焼結性であることも、 r 状態のものに比べても α 化直後の形骸粒子が最も脆弱であることに結びつくであろう。

本実験結果によれば、含水硫酸アルミニウムの脱水処理により得られる無水硫酸アルミニウムの粒子性状は、その脱水処理方法に依存し、またそれから得られる煅焼粉末の形骸粒子は無水硫酸アルミニウムの粒子性状と密接に関係する。図5(a)の層状亀裂から見て、含水硫酸アルミニウムは層状構造であり、Al原子の結合配置は2次元的性質の強いものと考えられる。脱水、特に第1段の脱水過程での自己の結晶水への溶解現象によってこの2次元的配置はいくらか影響を受けるであろう。AS-80, ASV-140などは溶解過程を経過しないため、得られる無水硫酸アルミニウムは2次元性を保ち、最終煅焼物中形骸粒子もまた2次元的連結性を残すが、AS-140は比較的長時間かかって濃厚溶液中で濃縮されるので、Al原子の結合配置は次第に3次元性を生じ、ASSの性質に近づいたものと考えられる。すなわち、脱水過程はAlの2次元的配置に影響することによって焼結性に影響する。すべての形骸粒子が同じ部分強度を持つものとしても、当然肉厚のもの程破壊され難い筈であるが、Al原子の3次元的結合配置の増加とともに形骸粒子密度は高くなり、 α 化後形骸粒子内部で進行する焼結現象（1次粒子間ネック部の成長と気孔率減少）は速かとなって一層形骸粒子を強固にするであろう。また低温長時間の分解処理（800°C, 48 h）が焼結性を劣化させたもの、この処理中Alの3次元結合配置が発達し次の α 化過程に影響したとしてほぼ同様に説明できよう。

従来含水硫酸塩の性質が、自己の結晶水への溶解現象にもかかわらず煅焼後にまで残ることが指摘されている^{2),3)}が、これは結合の3次元性の発達を別にすれば含水硫酸塩の2次元的結合配置が結晶水への溶解によって大きくは変化しないためと考えられる。すなわちその2次元的結合の大きさは含水塩の結晶の大きさに依存し、これが形骸粒子の大きさを決定し、形骸粒子が小さい程均一性を増して易焼結性となることに依ると思われる。ASV-140とAS-300の焼結性があまり変化しないこと、また含水塩を摩砕したASM-300の焼結性が向上することなどはこれを立証するものである。さらに、含水硫

酸塩を常温での溶解度に相当するだけの水に溶解させた後これを加熱脱水した場合には、Alのこの2次元的配置が破壊もしくは微細化されると考えると、AS-140, AS-300に比し、HAS-140, HAS-300などの煅焼物の焼結性が顕著に向上することもよく説明できる。

4. 総 括

含水硫酸アルミニウムからアルミナ粉末を製造する際の製造履歴が、生成するアルミナの粉末特性、特に焼結性に及ぼす影響について研究し、次の結果を得た。

- 1) α - Al_2O_3 への転移が完了する付近での煅焼温度、煅焼時間において最も焼結性に富む粉末が得られる。
- 2) 煅焼粉末の焼結性は主に α - Al_2O_3 形骸粒子の形状と強さに依存し、煅焼および煅焼以前の製造履歴の焼結性への影響はほとんどこの形骸粒子への影響である。
- 3) 含水硫酸アルミニウムを減圧加熱により脱水すれば、液体状態を経過することなく板状または層状の硫酸アルミニウムとなり、これは板状または薄片状の r - Al_2O_3 を経て α 化し、微細な1次粒子の鎖状連結よりなる薄片状の形骸粒子を与える。この一次粒子間の連結性は弱く粉末成形物は比較的焼結し易い。
- 4) 含水硫酸アルミニウムを濃硫酸とともに加熱脱水すると立方体状の無水硫酸アルミニウムの粉末が得られる。これは立方体状の r - Al_2O_3 を経て α 化し、立方体状の形骸粒子を与える。この1次粒子間の連結性は非常に強固で、この粉末成形物は殆んど焼結しない。
- 5) 含水硫酸アルミニウムの通常の加熱脱水分解は、上記3), 4)の中間的な煅焼粉末を与える。長時間の脱水或は長時間の分解は、次第にAl原子の3次元的結合配置を増し、形骸粒子を強固にすることによって焼結性を低下させる。
- 6) 無水硫酸アルミニウムの状態で摩砕処理を加えると、煅焼後 α - Al_2O_3 の1次粒子が孤立化し、この粉末成形物の焼結性は極めて顕著に高められる。
- 7) 含水硫酸アルミニウムを一度十分な水に溶解して後加熱脱水すると、比較的低粘性の液体状態で脱水が進み最終煅焼粉末の焼結性はかなり向上する。含水硫酸アルミニウムを摩砕後加熱脱水しても同様の効果が得られる。
- 8) 含水硫酸アルミニウムは層状構造であり、通常の加熱脱水では自己の結晶水に溶解して液体状態を経過するが、Al原子の2次元的結合配置は一部破壊されることなく残るものと考えられる。上記7)における焼結性の向上はこの2次元的結合配置の破壊によるとして説明される。

文 献

- 1) 浜野健也, セラミックス, 7, 231-41(1972)。

- 2) 加藤修三, 伊賀武雄, 窯協, **81**, 560-66 (1973).
- 3) 服部豪夫, 毛利純一, 沢村健太郎, 第13回窯業基礎討論会要旨集 (1975) p. 32.
- 4) Y.S. Kim, F.R. Monforte, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 532-35 (1971).
- 5) F.J. Schnettler, F.R. Monforte, W.W. Rhodes, "Science of Ceramics" Vol. 4, (1968) p. 79-90.
- 6) 加藤修三, 伊賀武雄, 佐野資郎, 石井英一, 窯協, **77**, 60-65 (1969).
- 7) D.W. Johnson, Jr., P.K. Gallagher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 461-65 (1971).
- 8) 土田 猛, 近藤雅昭, 古市 隆三郎, 石井 忠雄, 日化, **1974**, 1143-50.
- 9) R.A. Brown, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **44**, 483-87 (1965).
- 10) R.J. Bratton, *ibid.*, **48**, 1069-75 (1969).
- 11) D.E. Niesz, R.B. Bennett, M.J. Snyder, *ibid.*, **51**, 677-80 (1972).

論文・Paper

レーザー・フラッシュ法による硼珪酸塩ガラス の熱伝導率の測定

寺 井 良 平・堀 誠 克
(大阪工業技術試験所)

高レベル放射性廃棄物の貯蔵に適した低融性硼珪酸塩ガラスの熱拡散率, 熱容量, 熱伝導率がレーザーフラッシュ法によって, 室温において測定された。まずレーザー光吸収膜について検討し, 試料表面に重ねて真空蒸着した銀・金二重膜がコロイダル・カーボン膜よりすぐれていることがわかった。

この系のガラスの熱拡散率と熱伝導率はシリカ含有量の増加につれて増大するが, その熱容量はシリカ含有量の増加につれてやや減少した。フォノンの「平均自由行路」はその熱伝導率とヤング率から得られた音波速度を用いて計算され, その値がガラスへのアルカリ酸化物の導入によって急激に減少することがわかった。これは熱伝導率のアルカリ含有量の増加にともなう減少が主にフォノンの「平均自由行路」の減少に依存していることを示している。

(8/11/1976 受付)

Measurement of Thermal Conductivity of Borosilicate Glasses by Laser Flash Method

Ryohei TERAJ and Masakatsu HORI

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda-shi, 563)

The thermal diffusivity, the heat capacity, and the thermal conductivity of borosilicate glasses suitable for the storage of high level radioactive wastes have been measured by means of laser flash technique at room temperature. In the course of a search of the absorbing film for laser-beam, it was found that the silver-gold double film which was successively vacuum deposited on the surface of sample was more useful than colloidal carbon film.

The thermal diffusivity and the thermal conductivity of this glass system increased with increasing silica contents, while the heat capacity decreased slightly with increasing silica contents. The phonon mean-free path was calculated from the thermal conductivity and the wave velocity obtained from Young's modulus. The resultant phonon mean-free path decreased pronouncedly with the addition of alkali oxides. It is obvious, therefore, that the decrease of the thermal diffusivity and conductivity with increasing alkali contents mainly depend upon the decrease of phonon mean-free path.

[Received August 11, 1976]