た東京大学鶴戸口英善教授，同中桐滋助教授，東京電機大学蓮見孝雄教授，マグネシアセラミックスの物性値（図3）を提出された日本化学陶業（株）の各位に，誌上を借りて深く感謝致します。

文 献

- 1) オーム社編“直接発電”（1960）p.28-35
- 2) K. Fushimi et al., 13 th. Sym. Eng. Asp. MHD. IV2 (1972)
- 3) T. Okuo et al., *Bull. Electrotech. Lab.*, **39**, 133-27 (1975).
- 4) 功刀雅長，他，“材料物性”誠文堂新光社（1972）p. 282-379.
- 5) 昭和48年度大型工業技術研究開発連絡会議材料 W.G. 報告書，p. 14-124.
- 6) 昭和51年度大型工業技術研究開発計画書（MHD 発電に関する研究）.
- 7) 竹内洋一郎，“熱応力”日新出版（1971）p. 33-75.
- 8) 川下研介，“熱伝導論”オーム社（1970）p. 288-301.
- 9) O.C. Zienkiewicz, Y.K. Cheung, 吉識雅夫監訳，“マトリクス有限要素法”培風館（1973）p. 12-81.
- 10) G. Strang, G.J. Fix, 三好哲彦，藤井宏共訳，“有限要素法の理論”培風館（1975）p. 145-76.
- 11) 日本機械学会編 第419回講習会テキスト 15-26（1975）.
- 12) 信原泰夫，他，“コンピュータによる構造工学講座 II-2-B, 有限要素法のプログラムデザイン”培風館（1972）p.158-79.
- 13) 藤野勉，“コンピュータによる構造工学講座 II-4-B, 熱伝導と熱応力”培風館（1972）p. 240-51.
- 14) 山内二郎，他，“電子計算機のための数値計算法 I”培風館（1965）p. 1-172.
- 15) 日本化学陶業（株）私信
- 16) 索木洋一，“セラミックスの実際知識”東洋経済新報社（1975）p. 172-73.
- 17) P.T.B. Shaffer, “High Temperature Materials, Material Index” Plenum Press (1964) p.342-47.
- 18) 荒井康夫，“セラミックスの材料化学”大日本図書（1976）p. 166-99.
- 19) 木原博，“線形破壊力学入門”培風館（1976）p.133-73.
- 20) 横堀武夫，“材料強度学”岩波書店（1974）p.117-60.
- 21) H.S. Carslaw and J.C. Jaeger “Conduction of Heat in Solid” Oxford (1971) p.117-218.
- 22) 片山功蔵，斎藤彬夫，日本機械学会論文集，**34**, 2165-71 (1968).
- 23) 例えば，A. Campo and H.S. Wolko, *J. Appl. Phys.*, **44**, 1426-27 (1973).
- 24) J.C. Richmond, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 253-54 (1966).
- 25) 日本機械学会編，“機械工学便覧”（1960）p. 4-27.
- 26) 藤井石根，日本船用機関学会誌，**10**, 45-54 (1975).
- 27) J. Nowinski, *Appl. Sci. Res.*, **A-12**, 349-77 (1962).
- 28) R. Muki and E. Sternberg, *J. Appl. Mech.*, 193-207, (1961).
- 29) 小泉堯，谷脇力，日本機械学会論文集，**31**, 9-15 (1965).
- 30) J. Minardi, *A.I.A.A. Journal*, **4**, 542-44 (1966).
- 31) 昭和47年度 大型工業技術研究開発委託研究成果報告書 “MHD 発電機用ダクト材料の研究” p. 68-82.
- 32) 塚田悠治，天田重庚，日本機械学会論文集，**40**, 962-33 (1965).
- 33) 岸上弘，日本機械学会論文集，**31**, 1-8 (1965).
- 34) 藤井石根，一色尚次，日本機械学会論文集，**39**, 2042-50 (1973).
- 35) A.K. Varshneya and R.J. Petti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 42-46 (1976).

論文・Paper

濾過成形による平板状粉末の配向効果

西川 友三・西田 俊彦・宇野 哲夫

（京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学教室）

α -アルミナ焼結体の結晶粒子配向に対する濾過成形の影響について調べた。平板状 β -アルミナ粉末は β -アルミナ質熔融鑄造煉瓦をボールミル粉砕することによって作った。平板状 β -アルミナ粉末のスラリーを濾過成形する前に，この粉末を熱濃硫酸中に漬け， H^+ - β -アルミナに変えた。この H^+ - β -アルミナのスラリーを濾過成形し，その後濾過成形と同じ方向から圧力をかけてホットプレスした。ホットプレス中， H^+ - β -アルミナは α -アルミナに変わり， H^+ - β -アルミナの c 面は α -アルミナの c 面になった。 α -アルミナの結晶粒子中の c 面の配向度は Lotgering の方法と inverse pole figure plot で調べた。これらの配向度は，（1）濾過成形もホットプレスもしない場合，（2）濾過成形をせずホットプレスのみを行った場合，（3）濾過成形を行いホットプレスを行わなかった場合， などについて得られた α -アルミナ焼結体の配向度と比較した。その結果，濾過成形はホットプレスの粒子配向に対する効果と同じ程度の効果をもっていることが分った。また，濾過成形，ホットプレスの両方の操作を同時に行うと良く配向した α -アルミナ焼結体を得られるということ

も分った。

(12/27/1976 受付)

Effect of Permeable Pressing on the Grain Orientation of Polycrystalline α -Alumina

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA and Tetsuo UNO

(Faculty of Polytechnic Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto-shi, 606)

The effect of the permeable pressing on the grain orientation of polycrystalline α -alumina was studied. The plate-like β -alumina powder was obtained by ball-milling of β -alumina fused cast brick. Before the permeable pressing of the slurry of the plate-like β -alumina powder, the powder was immersed into the hot concentrated sulfuric acid to convert it to H^+ - β -alumina. Then, the slurry of H^+ - β -alumina was pressed in a mold with many drilled holes in the pistons permitting permeable pressing. The green pressed body, in which the plate-like H^+ - β -alumina may have orientated fairly well to the perpendicular direction to the pressing axis, was hot-pressed with the same pressing direction as the permeable pressing. During the hot-pressing H^+ - β -alumina changed to α -alumina, and the c -plane of H^+ - β -alumina which is the flat plane of H^+ - β -alumina powder changed to the c -plane of α -alumina. The orientation degree of the c -plane in the polycrystalline grains of α -alumina was determined by Lotgering's method and the inverse pole figure plot. These orientation degrees were compared with those of polycrystalline α -alumina which were obtained by (1) no permeable pressing and no hot-pressing, (2) no permeable pressing but hot-pressing and (3) permeable pressing and no hot-pressing. From the comparison of these orientation degrees, it was found that the permeable pressing has the effect on the grain orientation of polycrystalline α -alumina as much as that of hot-pressing which has already been reported. And the procedure including both permeable pressing and hot-pressing gave the good result to get the highly orientated polycrystalline α -alumina.

[Received December 27, 1976]

1. 緒 言

焼結体中の結晶粒子の結晶方向が配向した焼結体を作成する方法について、ここ数年の間に数件の報告がフェライト、 β - Al_2O_3 、 ZnO などに関して行われてきた^{1)~6)}。これらの方法には二つの方向があり、一つは高温変形中におけるすべりを利用するものと、今一つは出発原料粉末の形状とそれにもとづく topotaxial な反応を利用するものである。後者の場合においては、針状または平板状の原料粉末を利用し、多くの場合圧過成形（原料粉末を水に分散させてスラリー状とし、金型中でこのスラリーからゆっくり水を追出しながら加圧成形する。その際、粉末は圧力に関して安定な方向に堆積していくので、たとえば平板状粒子では、その平板面が成形圧に垂直な方向に成形体中で配列する）によって、原料粉末の特徴ある結晶軸や結晶面を成形体中に配向させるように成形し、その後この配向した結晶軸や結晶面をおぼえさせながら成形体を焼成し、結晶粒子の配向した焼結体を作る。この結晶粒子の配向した焼結体を焼成するに際しての焼成の条件、たとえば、焼成温度、ホットプレス条件、あるいはその後の焼鈍条件などの配向度にたいする影響については、前述の報告の中にすでに報告がなされ

ている。しかし、実験のむづかしさもあって、圧過成形がどの程度に結晶粒子の配向度に影響を与えているのかについての報告はまだない。本報告では、例を平板状の β - Al_2O_3 粉末から配向した α - Al_2O_3 焼結体を作成する際についてとり、圧過成形の配向効果について調べた。

2. 実験方法

実験は平板状 β - Al_2O_3 粉末を水の中にスラリー状に分散し、これを圧過成形したものを焼成して、配向性 α - Al_2O_3 焼結体を作る場合について行った。 β - Al_2O_3 が熱分解して α - Al_2O_3 が生成する場合には β - Al_2O_3 の酸素最密面が α - Al_2O_3 の酸素最密面に記憶される。すなわち、 $(000l)_\beta // (000l)_\alpha$ ^{7)~9)} の topotaxial な反応が起こる。

原料の β - Al_2O_3 粉末には旭硝子（株）製の β - Al_2O_3 質熔融鑄造煉瓦をボールミルで粉碎して用いた。この粉碎過程で β - Al_2O_3 の c 面が劈開面となつて、 c 面を平板面とした板状の粉末がえられる。図 1 は 100 時間ボールミルにかけた後の β - Al_2O_3 粉末の電子顕微鏡写真である。粉末の写真撮影にあたっては 45° 方向からシャ

Fig. 1. The starting material (β - Al_2O_3).

ドウイングを行った。粉末はほぼ平板であるといえる。この原料粉末の平板面が並ぶように汜過成形し、その成形体を焼成して配向した α - Al_2O_3 焼結体を作る。ただし、 β - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への熱分解は通常の焼成条件下ではアルカリ成分の揮発が遅く、すみやかには進行し難いので、あらかじめ β - Al_2O_3 中の Na イオンを (H_3O) イオンで置換したいわゆる H^+ - β - Al_2O_3 を出発原料として用いた。この H^+ - β - Al_2O_3 は、ボールミルした β - Al_2O_3 粉末を 240°C の熱濃硫酸中で 20 分処理することによってえられた。このものは、 800°C 付近で完全に β -型の結晶から α -型の結晶へ転移した^{10), 11)}。

この平板状の H^+ - β - Al_2O_3 粉末を多量の水の中に分散し、ほぼ一昼夜放置した後上澄の部分捨て去った沈降部分のスラリーを、図 2 に示した汜過成形用の金型に入れ、ゆっくりと圧力をかけ水を追い出しながら成形した。この金型は排水用として上下のパンチ中に多数の排水孔を備えたものである。この汜過成形中に平板状粒子は、加圧方向に平板面が垂直に並ぶように配向することが期待される。

Fig. 2. Mold for permeable pressing.

この汜過成形過程の粒子配向に対する効果を調べるのは本研究の目的であるが、直接成形体の表面に X 線をあてて調べることは粒子がバラバラして技術的にむづかしいので、一度焼成したうえで、その焼結体内部の研磨表面に X 線をあてて、その反射から汜過成形の粒子配向に対する効果を調べることにした。焼成の方法としては、通常の圧力をかけない焼成法と、ホットプレス法（加圧

軸は汜過成形の加圧軸と同じ方向）の両方を用いた。

3. 結果と考察

表 1 は、汜過成形を行わず普通に半乾式成形した成形体を普通に焼成した焼結体（試料番号 1）、半乾式成形しホットプレスした焼結体（試料番号 2, 3）、汜過成形し普通焼成した焼結体（試料番号 4, 5）、汜過成形し、しかもホットプレスした焼結体（試料番号 6, 7）についての焼成条件と焼結体の配向度を示す。もちろん成形体のホットプレスの加圧方向は、成形体をえたときの半乾式成形、汜過成形の加圧方向と同じであった。比較を容易にするために、焼成温度、ホットプレス圧力などほぼ条件が同じものについて示した。焼結体中の結晶粒子の配向度は F.K. Lotgering の方法で求めたものを示した¹²⁾。Lotgering による配向度 f は、配向した焼結体表面の広い範囲からの X 線回折図形を通常の粉末法の装置を用いて求め、そのすべての X 線反射強度の合計に対する配向面（この場合は (000 l) 面）からの反射強度の合計の比 P と、粒子配向のない粉末試料についての同様の値である P_0 とから、 $f = (P - P_0) / (1 - P_0)$ として求めたもので、配向度が比較的大きい試料の配向度を表現する方法としては簡便で扱いやすい方法の一つである。ただし、 α - Al_2O_3 の場合には、 c 面からの X 線反射が測定回折角内では (0006) 面に限られ、しかもこの反射は極めて弱く通常の粉末法では全く現われないために¹³⁾、 $P_0 = (0006) / \sum(hkil) \approx 0$ となり、したがって $f = (P - P_0) / (1 - P_0) = P = (0006) / \sum(hkil)$ として表 1 には表現した。

Table 1. Orientation degree of polycrystalline α - Al_2O_3 obtained from H^+ - β - Al_2O_3 under various firing conditions.

Sample No.	Molding	Firing temp. ($^\circ\text{C}$)	Pressure of hot-press (kg/cm^2)	Soaking time (min)	Orientation degree f^*
1	not permeable	1850	—	60	0.008
2	not permeable	1850	200	20	0.045
3	not permeable	1850	200	20	0.052
4	permeable	1850	—	60	0.042
5	permeable	1850	—	60	0.048
6	permeable	1850	200	20	0.093
7	permeable	1850	200	20	0.152

* Orientation degree of Lotgering type ($f = \frac{\sum(0006)}{\sum(hkil)}$)

試料番号 1（普通に半乾式成形し、普通焼成したもの）と、試料番号 6, 7（汜過成形し、ホットプレスしたもの）との間には得られた α - Al_2O_3 焼結体の結晶粒子の配向度 f に差のあることは明らかである。 β - Al_2O_3 粉末はホットプレスだけでも c 面内のすべりによって結晶粒子が配向することがすでに報告されているように⁴⁾、汜過成形を行わなくとも、ホットプレスだけで焼結体が配向する可能性をもつ。試料番号 2, 3（普通に半乾式成形し、

のちホットプレスしたもの)は、ホットプレスのみによる配向効果を、試料番号 4,5 (汙過成形し、のち普通焼成したもの)は、汙過成形のみによる配向の効果を示している。これら試料番号 2,3 と試料番号 4,5 の比較は、汙過成形は結晶粒子配向に関して、ホットプレス換言するとフォーミングが結晶粒子配向に関してもっている効果と同じぐらい大きい効果をもっていることを示している。

表 1 に示した Lotgering の方法による粒子配向の表現は、 α - Al_2O_3 の (0006) 面からの X 線反射強度にのみ依存していて、しかもその (0006) 反射が極めて弱いので、全体の傾向を見るうえでは一応便利には使えるが、配向度が比較的小さい今のような場合には、必ずしも正確ではない。そこで浜野ら¹⁴⁾が用いた inverse pole figure 法によって結果を整理しなおした。この方法は、粒子配向のない焼結体あるいは粉末からの X 線反射強度 (I_0) に対する配向性焼結体表面からの反射強度 (I_s) の比 (I_s/I_0) を各回折線について求め、それを各結晶面が c 軸となす角 (α) に対して目盛ったもので、 $\alpha=0\sim90^\circ$ の範囲で単調に変化する曲線が得られる。その場合、 $\alpha=0$ すなわち (1120) 反射はどの測定においても反射強度が変化しないと仮定する。反射強度比 (I_s/I_0) の値は、焼結体中の結晶粒子の c 軸と測定表面とのなす角が α である結晶粒子の存在量の比を表わすことになる。

図 3 は、表 1 における試料番号 1,2,5,7 についての

Fig. 3. Inverse pole figure plot of orientated polycrystalline α - Al_2O_3 .

- (1) sample No. 1 in Table 1
- (2) sample No. 2 in Table 1
- (3) sample No. 5 in Table 1
- (4) sample No. 7 in Table 1

inverse pole figure plot である。前述のように試料番号 1 は普通成形、普通焼成、試料番号 2 は普通成形、ホットプレス、試料番号 5 は汙過成形、普通焼成、試料番号 7 は汙過成形、ホットプレスであり、それぞれの inverse pole figure plot は図 3 の曲線 (1), (2), (3), (4) によって表わされる。それぞれの焼結体作成方法の結晶粒子配向に対する効果の違い、すなわち曲線 (1), (2), (3), (4) の違いは、Lotgering の方法による配向度 f よりもはっきりと見ることができる。焼成に際して何も処理していない場合の曲線 (1) よりも、ホットプレスまたは汙過成形の何れかの処理を行った場合の曲線 (2), (3) の方が配向が進み、さらに汙過成形、ホットプレス両方の処理をしたものの配向度は一段と進行する。汙過成形の配向度に対する効果は、ホットプレスの効果に匹敵することも明らかである。このように間接的ではあるが、汙過成形法の配向性向上に対する効果を、それだけ取出して明らかにすることができる。

なお、平板状 $\text{H}^+-\beta$ - Al_2O_3 から出発し、汙過成形、ホットプレスを経て得られた α - Al_2O_3 焼結体の配向度はホットプレス温度の上昇と共に増加し、 1900°C での

Table 2. Change of orientation degree with hot-pressing temperature of polycrystalline α - Al_2O_3 obtained from $\text{H}^+-\beta$ - Al_2O_3 .

Sample No.	Molding	Hot-pressing			Orientation degree f
		Temp. ($^\circ\text{C}$)	Press. (kg/cm^2)	Time (min)	
1	permeable	1700	200	20	0.033
2	permeable	1800	200	20	0.039
3*	permeable	1850	200	20	0.152
4	permeable	1900	200	20	0.303
5	permeable	1900	200	20	0.343
6	permeable	1900	200	20	0.558

* The same sample as No. 7 of Table 1.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of polycrystalline α - Al_2O_3 of sample No. 6 in Table 2 with $f=0.558$.

- (a) from the perpendicular surface to hot-pressing direction
- (b) from the parallel surface to hot-pressing direction

Fig. 5. Microstructure of polycrystalline α - Al_2O_3 of sample No. 6 in Table 2 with $f=0.558$.

(a) the perpendicular surface to hot-pressing direction

(b) the parallel surface to hot-pressing direction

ホットプレスで表2に示したように Lotgering の配向度にして $f=0.558$ のものが得られた。その α - Al_2O_3 焼結体の加圧軸に垂直な面および加圧軸に平行な面からのX線回折図形は図4に示す程度のものであり、加圧軸に垂直な面からのX線反射においては、普通には観察されにくい(0006)反射がはっきりと観察された。また図5には、この焼結体の加圧軸に垂直な面および平行な面の顕微鏡組織を示した。焼結体中の各結晶粒子は加圧軸に垂直な方向に伸長し、しかも充分粒子成長したものであったことが分る。

4. 総 括

焼結体中の結晶粒子が配向した焼結体を作成する場合について、とくに出発原料粉末の形状とそれにもとづく topotaxial な反応を利用する場合において、原料粉末の成形には一般に圧過成形が望ましいことが報告されてきている。しかし、圧過成形が最終製品である焼結体の結晶粒子配向の向上に具体的にどれくらい寄与しているのかについての報告がなかった。本報告ではその点を少しでも明らかにするために、平板状 β - Al_2O_3 粉末を用い配向性 α - Al_2O_3 焼結体を作成する場合を例にとり、焼結体中の粒子配向に対する圧過成形の寄与の問題について報告した。圧過成形によって焼結体中の粒子配向がすべて決ってしまうものではないが、その効果の大きいことが示された。また、焼結体中の粒子配向に対して、1) 成形体中に原料粉末をきちんと並べておくこと、2) 焼

成中の圧力による配向効果、の二つの条件が大きい影響をもつが、それぞれ単独では焼結体中の粒子配向を向上させるには不十分であり、両者が相乗して充分な効果となり得ることも示された。

文 献

- 1) 池田靖訓, 坂東尚周, 高田利夫, 昭和47年粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集(1972) p. 149-51.
- 2) K. Kugimiya, E. Hirota, Y. Bando, *IEEE Transaction on Magnetics* MAG-10 [3] 907-09 (1974).
- 3) 西川友三, 西田俊彦, 杉村秀一郎, 窯協, **83**, 110-16 (1975).
- 4) 西川友三, 西田俊彦, 岡本泰則, 井上清, 窯協, **83**, 394-400 (1975).
- 5) 西川友三, 谷敏夫, 斎藤浩和, 昭和50年窯業協会年会講演要旨集 p.135 (1975).
- 6) 柳田博明, 高田雅介, 永井正幸, 松田裕男, 昭和51年窯業協会年会講演要旨集 p. 93 (1976).
- 7) H. Saalfeld, *Naturwiss.*, **43**, 420 (1956).
- 8) 宇田川重和, 浦部和順, 山本光雄, 今井修, 井川博行, 昭和50年窯業協会年会講演要旨集 p. 78 (1975).
- 9) 西川友三, 西田俊彦, 宇野哲夫, 窯協, **83**, 312-13 (1975).
- 10) H. Saalfeld, H. Matthies, S.K. Datta, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **45**, 212-17 (1968).
- 11) 西川友三, 西田俊彦, 勝山融, 川北幸男, 上井勲, 日化 [6] 1048-52 (1974).
- 12) F.K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-23 (1959).
- 13) ASTM, "Powder Diffraction File" Set 6-9 (1967) p. 609.
- 14) 浜野義光, 木下実, 大石行理, 窯協, **70**, 165-71 (1962).