論文・Paper

気相法 TiO_2 微粉体の焼結

陶山容子・加藤昭夫

(九州大学 工学部 応用化学科)

TiCl_4 の気相酸化分解法で合成した各種粒径の TiO_2 (アナタース型) 微粉体を用い、粒径と焼結性の相関、及び焼結機構を調べた。

原料 TiO_2 の粒径の減少とともに焼結体の密度は上昇する。平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ の TiO_2 では、空气中、 1200°C 、2時間の焼結で相対密度は 100% に達した。数千 Å 以下の微粉体の焼結過程では、約 750°C 以上で粒子の再配列による急速な密化が起こり、 900°C ~ 1000°C 以上では粒成長、ネックの成長、空孔の消滅を伴う拡散機構による緩やかな密化が起こる。粒径がおよそ $1 \mu\text{m}$ 以上の粉体では、粒子の再配列による密化はみられず、およそ 1000°C 以上で拡散機構による緩やかな密化が進む。微粒なほど焼結性が高いのは、第1に微粒なほど低温で粒子の再配列により密化しやすいためであり、第2に拡散機構による焼結過程での粒径の効果の寄与があるためと考えられる。

(1980年8月7日受付)

Sintering of Fine TiO_2 Powders Prepared by Vapor-phase Reaction

Yoko SUYAMA and Akio KATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812

The relationship among the sinterability, the particle size and the sintering mechanism were studied by using the TiO_2 powder prepared by the oxidation of TiCl_4 in vapor phase.

The relative density of sintered pellets increased with decreasing the particle size of TiO_2 powder. The relative density of sintered pellet from the powder with average particle size of $0.06 \mu\text{m}$ went up to 100% by sintering at 1200°C for 2 h in air. The sintering of fine powder whose particle size are less than a few thousands Å proceeded via two densification processes, that is, the rapid densification by rearrangement of primary particles at above 750°C and the slow densification by diffusion mechanisms accompanying grain growth, neck growth and elimination of pores at above 900°C ~ 1000°C . For the powder which predominantly consisted of particles of above $1 \mu\text{m}$, the densification by the rearrangement was not observed and the densification proceeded slowly by diffusion mechanisms at above 1000°C . The high sinterability of fine TiO_2 powder is considered to be due to (1) the densification by the rapid rearrangement and (2) the contribution of the effects of particle size on the sintering in the diffusion mechanisms.

[Received August 7, 1980]

Key-words : Sintering, Titanium dioxide, Fine powder, Sinterability, Particle rearrangement, Grain growth

1. 緒言

TiO_2 の初期焼結機構については多くの研究があり、塑性流動¹⁾、表面拡散²⁾、粒界拡散^{3), 5)}、体積拡散^{4), 6)}の各機構、あるいは粒子の再配列による密化⁷⁾が報告されているが、粒径と焼結機構の關係に注目した研究は少ない。Vergnon らは、粒径 115 Å , 180 Å , 1200 Å の各種アナタース型 TiO_2 の焼結機構を 590°C ~ 885°C で調

べ、これらの焼結過程では初期に急速な収縮がみられること、焼結機構は粒径によって異なり、 115 Å と 180 Å の TiO_2 では塑性流動、 1200 Å の TiO_2 では初期は粒界拡散、後期では体積拡散が考えられることを報告している^{8)~12)}。

粉体の焼結性は、一般に、粒径が小さい方が高いといわれる。しかし、実際には焼結に影響を及ぼす因子は多

様であり、原料粉体の製造履歴が異なると焼結性の相違の一つの因子で議論するのは困難な場合が多いため、焼結性と粒径の相関は必ずしも明らかではない。

本研究では、気相反応法によって合成した各種粒径をもつ TiO_2 粉体を用いて、収縮率や焼結体の到達密度で表されるいわゆる焼結性と粒径の相関を調べ、等温収縮率の測定と焼結体組織の観察から焼結機構を検討した。

2. 実 験

TiO_2 粉体は、 TiCl_4 と O_2 あるいは H_2O との $650^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ での気相反応で合成したもので、X線回折によれば100%アナタース型である。不純物は、発光分光分析によれば痕跡程度の Fe, Al, Si が検出されたのみである。表1に各試料の合成条件、及び電子顕微鏡写真から求めた粒径を示す。各試料の平均粒径は、 $0.06\sim 1.47\ \mu\text{m}$ である。粉体の色は、S-9 以外は白色であった。反応ガスに水素が存在する S-9 では、微量の酸素欠損のために淡青色を呈している^{13)*1}。気相反応法による TiO_2 粒子は粒径によらず単結晶体で、粒子の凝集はなく分散性が良い。粒子の表面は平滑で、粒子の形は、大粒子では正方板状、あるいは平板な両錐体形であるが、微細なものは丸みを帯びる。

以上のような TiO_2 を、微量の水を加え $1.1\ \text{t}/\text{cm}^2$ で一軸加圧し、直径 10 mm、厚さ約 1 mm の錠剤に成形した。寸法と重量（水分量補正）から求めた成形体の相対密度は 53~62% で、粒径と粒径分布によって若干の相違がある。例えば、微粒な S-8 と S-9 では 53~55%、粒径の最も大きい S-11 では 56~58%、幅広い粒径分布をもつ S-4 は最も高く 57~62% であった。

成形体を白金ボートに入れ、空气中、 $750^\circ\sim 1250^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ\text{C}$) で加熱し、等温収縮率と焼結体密度を測定した。加熱は次のように行った。電気炉を所定の温度に保ち、まず試料を炉の入口近くの 500°C のところに 1 時間保

持し、水分を蒸発させた後、炉の中心部にそう入した。 500°C 、1 時間の加熱では成形体の収縮はないことを確かめている。温度は、試料に接触させた熱電対で測定した。試料は炉の中心部にそう入後、所定の温度に達するまでに 5~10 分要した。保持時間は、所定の温度に達してから時間とした。焼結体の径方向の寸法をカセットメーター（精度 $0.01\ \text{mm}$ ）で測定し収縮率を求め、体積と重量から密度を求めた。また、加熱過程で起こるアナタース型からルチル型への相転移を X 線回折により調べ、両結晶型の重量分率を回折強度比から求めた¹⁴⁾。そして、アナタースとルチルの 2 相から成る焼結体の相対密度は、両相の分率を考慮して次式から求めた。

$$d_r = \frac{w}{V} \left(\frac{W_A}{3.90} + \frac{W_R}{4.26} \right)$$

ここで、 d_r ：相対密度、 w ：焼結体重量、 V ：焼結体体積、 W_A 、 W_R ：アナタース型（A）とルチル型（R）の重量分率である。

焼結体組織は走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の密度及び収縮率と粒径の相関

図1に各試料を 1000°C 及び 1200°C で 2 時間焼結したときの収縮率と相対密度を原料粉体の平均粒径に対してプロットした。粒径が小さいほど収縮率及び相対密度は高くなり、粒径と焼結性の間に良い相関が認められる。このことは、本研究の TiO_2 粉体においては、合成温度や酸化ガスの種類は異なるが、粒径が焼結に大きな影響を及ぼす因子の一つであることを示している。ただし、図1で S-9 試料 (●, ▲) の 1000°C 、2 時間の相対密度と収縮率は他のものに比べて著しく高い。これは、S-9 試料が酸素欠陥を有しており、酸素欠陥によって TiO_2 の焼結は促進されるという報告¹⁵⁾があることから、酸素欠陥の影響によるものと考えられる。

3.2 等温収縮率

Table 1. Particle size of TiO_2 (anatase) powders.

Sample No.	Reaction temp. ($^\circ\text{C}$)	Oxidizing gas	D_{50} ($D_{10} - D_{90}$) * (μm)
s-1	1000	O_2	0.09 (0.04-0.17)
s-2	650	H_2O	0.17 (0.08-0.28)
s-3	900	O_2	0.38 (0.16-1.30)
s-4	900	O_2	0.67 (0.14-2.28)
s-8	700	H_2O	0.06 (0.04-0.13)
s-9	650	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$	0.12 (0.06-0.19)
s-11	900	O_2	1.47 (0.90-2.50)

*) D_{50} , D_{10} , and D_{90} are the particle sizes at which the population of particles reaches 50, 10, and 90 % on the cumulative number distribution curve, respectively.

*1 酸素欠損量はごく微量で、格子定数の変化は検出できなかった ($\text{O}/\text{Ti} > 1.99$)。

Fig. 1. Relative density and linear shrinkage vs. average particle size of raw TiO_2 powders. ●, ▲: 1200°C , 2 h, ○, △, ●, ▲: 1000°C , 2 h.

4種の TiO_2 (S-8, 9, 4, 11) について、初期焼結機構を等温収縮率から検討した。これら4種の TiO_2 の粒径分布を図2に示す。S-8, S-9 はおよそ $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、平均粒径はそれぞれ $0.06, 0.12\ \mu\text{m}$ である。S-4, S-11 の粒径分布は、およそ $4\ \mu\text{m}$ まで広がっている。しかし、S-4 は $0.6\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が約50%を占めているのに対し、S-11 では $1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が85%を占めており、粒径の分布状態は異なっている。

S-8 と S-4 の 1000°C での等温収縮曲線を図3に示す。微粒な S-8 では、初めの10分以下で著しい収縮がみられ、その収縮率は11~12%にも達する。これに対し、粒径の大きい S-4 では、初期の収縮速度は比較的緩やかで、1時間での収縮率も6%程度と小さい。これより、粒径によって初期の焼結挙動は異なることが分る。

初期の収縮機構を調べるために、微粒な S-8 と S-9 については $753^\circ\text{C} \sim 813^\circ\text{C}$ で、粒径の大きい S-4 と S-11 については $992^\circ\text{C} \sim 1091^\circ\text{C}$ で等温収縮率を測定した。その測定例を S-8 について図4に示す。S-8, S-9, S-4, S-11 についての時間と収縮率の両対数プロットを図5~図7に示す。S-8 (図5) では、こう配の異なる二つ

Fig. 2. Particle size distributions of TiO_2 powders.

Fig. 3. Isothermal shrinkage curves for the sintering of TiO_2 (S-8 and S-4) at 1000°C .

の直線となった(これらを前期直線と後期直線と呼ぶ)。前期のこう配は約0.32である。後期のこう配は0.1~0.2と推定される。S-9 (図6) でも S-8 とほぼ同じ直線関係が得られ、前期のこう配は約0.38、後期のこう配は0.1~0.2となる。S-8, S-9 とも屈折点での相対密度は約60%であった*2。S-8 と S-9 の $753^\circ\text{C} \sim 793^\circ\text{C}$ の比較的低温でのち密化過程では収縮率に差はなく、こ

Fig. 4. Isothermal shrinkage curves for the sintering of TiO_2 (S-8).

Fig. 5. Log-log plot of time vs. $\Delta L/L_0$ for the sintering of TiO_2 (S-8).

Fig. 6. Log-log plot of time vs. $\Delta L/L_0$ for the sintering of TiO_2 (S-9).

う配も類似であることからここでのち密化機構は同じと考えられる。しかし、図1に示したように1000°C、2時間の焼結における密度と収縮率は、S-8とS-9では大きな差がある。これは、S-8とS-9では高温での焼結過程に違いがあるためと考えられる。実際、813°CでのS-9の収縮率はS-8に比べて相当高くなっており、S-9の酸素欠陥の影響は高温でのち密化過程で大きいことが分る。図7に平均粒径が0.67 μm のS-4と1.47 μm のS-11の結果を示している。S-4の992~1041°Cでは、S-8、S-9と同じ傾向の屈折点をもつ直線となる。しかし、前期のこう配はS-8、S-9の場合より大きく、0.46である。1091°Cでは、初めからこう配が約0.08の直線となる。992~1041°Cでの後期のこう配は、これとほぼ等しい。S-11では992°Cでも初めからこう配が約0.07の一つの直線となる。

以上のように、初期のち密化挙動は粒径分布により異なる。0.3 μm 以下の微粒子から成るS-8やS-9では、750°C程度の低温から収縮が始まり、急速なち密化を示す。次いで、緩やかなち密化過程へと機構は変化する。これに対し、0.6 μm 以上の粒子を50%含むS-4では、990°C付近から収縮が認められ、初めはS-8やS-9と同様に比較的速く、次いで緩やかにち密化する。構成粒子の85%が1 μm 以上のS-11では、990°Cで初めから緩やかにち密化が進む。この過程とS-8、S-9、S-4の後期の過程とは同じち密化機構であることがこう配から推定される。

3.3 収縮とアナタース→ルチル転移

S-8の焼結過程におけるアナタース型からルチル型への相転移量を図8に示す。時間とともにルチルへの転化率は増加する。高温ほど転移速度が大きくなる傾向がある。S-9でも753~793°Cでは類似の転化率を示した

Fig. 7. Log-log plot of time vs. $\Delta L/L_0$ for the sintering of TiO_2 (S-4) and TiO_2 (S-11).

*2 加熱中にアナタース→ルチル転移が一部起こる。相対密度はそれを考慮して求めている。各温度の測定で収縮率が異なるにもかかわらず、屈折点での相対密度がほぼ一致するのは、ルチルへの転移量が異なるためである。

が、収縮率がS-8より1~1.5%高い。813°Cでは、ルチルへの転化率はS-8の場合に比べ10~15%高かった。S-4のルチルへの転化率を図9に示す。温度が高いほど転移速度は大きい。1091°Cでは10分以内に100%転移している。一方、S-11では、992°Cで10分以内に100%ルチルへ転移していた。

以上の結果と図5~7の $\log t$ vs. $\log \Delta L/L_0$ プロットの比較から、アナタース→ルチル転移は成形体の収縮過程と次のような関係があることが分る。前期に大きなこう配をもつS-8、S-9の753~813°Cでの加熱過程、及びS-4の992~1041°Cでの加熱過程で、転移は徐々に進行する。これに対し、初めからこう配の小さい一つの直線を与えるS-4の1091°CとS-11の992°C以上では、初めの10分以内に既に転移は完了している。これらのことから、ルチルへの転化率が高くなるとこう配の小さい直線を与える収縮過程が始まると考えられる。

アナタース型からルチル型への転移は、約8.3%の体積収縮を伴う。これは線収縮率にして約2.9%に相

Fig. 8. Anatase-rutile transition of TiO_2 (S-8) at various temperatures.

Fig. 9. Anatase-rutile transition of TiO_2 (S-4) at various temperatures.

○ : 992°C, ● : 1002°C, ⊖ : 1012°C, ⊙ : 1041°C, ⊕ : 1091°C

当する。すなわち、空げき率が不変でも成形体の構成粒子が 100% ルチルへ転移すると成形体は約 2.9% 収縮する。図 5~7 に示した S-8, S-9, S-4 の収縮率は最大 8% まで測定している。各測定点でのルチルへの転化率から、測定収縮率中の相転移による収縮の割合を求めると、いずれも、S-8, S-9 では 26% ($\pm 4\%$), S-4 では 38% ($\pm 4\%$) であり、図 5~7 の直線性とその傾きには、相転移はほとんど影響を及ぼさない。したがって、収縮率曲線から焼結機構を議論できよう。一方、S-11 の場合、992°C, 10 分以内で 100% ルチルになっており、このとき約 4% の収縮があるが、これは、ほとんど転移によるものと考えられる。図 7 の S-11 及び S-4 の 1091°C の 10 分以降の直線は、ルチルの焼結過程を示している。

3.4 焼結体組織の観察

S-8 の成形体と焼結体の破断面の SEM 写真を図 10 に示す。a は成形体、b はこれを 793°C, 20 分、c は 793°C, 200 分加熱したものである。793°C における 20 分と 200 分の加熱による収縮率は、各々 4.2% と 6.4% でかなり大きい。しかし、a, b, c の間では、粒子の大きさや形に変化はなく、793°C では粒成長は起こらな

い。ネックの生成についてはよく分らないが、あったとしても初期であろう。同様のことが S-8 及び S-9 の 753°C~813°C での初期の収縮過程で認められた。したがって、この過程での密化は、粒子が成形体内部の空げきを埋めるように移動して、より密な充てん構造となるいわゆる粒子の再配列によるものと考えられる。一方、1061°C, 10 分の焼結体では、d のように 0.2~0.4 μm に成長した 2 次粒子間での焼結が進行している。ここでの相対密度は 79% に達しており、焼結過程は中期に入っている。e の 1061°C, 80 分では、相対密度は 86% に達しており、ネックの成長と粒成長が更に進み、孤立気孔が形成される。f は 1200°C, 120 分の焼結体で、相対密度は 100% である。以上のように、微粒な TiO_2 の焼結過程では、まず ① 750°~810°C で粒子の再配列が起こる。次いで、② 900°~1000°C 以上で粒成長とネックの成長、空孔の消滅を伴う通常の焼結が進行すると考えられる。図 5, 6 に示した収縮の過程で、前期直線部はもっぱら①の粒子再配列過程に対応し、後期直線部は②の通常の焼結過程に対応している。

図 11 は、原料に酸素欠陥のある S-9 の 1000°C, 2 時間の焼結体(相対密度 96%)である。図 10, e にみ

Fig. 10. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of TiO_2 (S-8) as pressed and sintered. (a): As pressed, (b): 793°C, 20 min, (c): 793°C, 200 min, (d): 1061°C, 10 min, (e): 1061°C, 80 min, (f): 1200°C, 2 h.

Fig. 11. Scanning electron micrograph of fracture surface of TiO_2 (S-9) sintered at 1000°C for 2 h.

られる S-8 の焼結体の相対密度は 86% であるが、これに比べ粒成長は小さく、粒径が $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ の焼結体となっている。

図 12 には S-4 及び S-11 の焼結体を示している。a は S-4 の 1041°C 、20 分の焼結体で、収縮率は 5.6%、相対密度は 62% であり、図 7 の前期直線部に属する。ここでは、微粒子の凝集、合体が見られるが、大粒子には変化はない。b は S-4 の 1041°C 、2 時間の焼結体で、図 7 の後期直線部に属する。ここでは、大粒子の角がとれて丸みを帯び、比較的小さな粒子からネックの成長と粒成長が進行している。c は S-11 の 1230°C 、80 分の焼結体で、収縮率は 13.7%、相対密度は 80% である。大粒子のネックの成長や粒成長は、高温で著しくなることが分る。以上より、S-4 の前期の過程では、構成

粒子中の微粒子が微粒なものから順次再配列、凝集するに密化とその焼結が並行して起こっていると考えられる。そして、後期の過程では、大粒子及び微粒子から成長した 2 次粒子の焼結が進む。構成粒子の 85% が $1\ \mu\text{m}$ 以上の大粒子である S-11 の焼結過程では、約 1000°C 以上で S-4 の大粒子の場合と同様の粒子の形状変化が見られ、S-4 の後期に対応する密化過程のみをとると考えられる。

3.5 焼結速度式と焼結機構

収縮を伴う初期焼結機構には、粒界拡散、体積拡散、粘性、塑性流動の各機構があり、それらのモデルに基づく速度式が提出されている。それらは一般に次式で表すことができる。

$$\Delta L/L_0 = K t^n \quad (1)$$

ここで、 $\Delta L/L_0$ は収縮率、 K は定数、 t は時間、 n は焼結機構に依存する定数である。(1) 式より $\log \Delta L/L_0$ vs. $\log t$ プロットを得、直線部のこう配から n を求め、 n の値から焼結機構が推定されている^{9), 10)}。 n の値は、粒界拡散機構では $0.31^{16)}$ 、あるいは $0.33^{17)}$ 、体積拡散機構では $0.46^{18)}$ 、 $0.40^{18)}$ 、 $0.50^{17)}$ 、粘性、塑性流動機構では $1^{19)}$ 、といった値が報告されている。本実験で得られた n は、S-8、S-9、S-4 の前期では各々 0.32、0.39、0.46 で、粒界拡散、あるいは体積拡散機構の値に近い。しかし、3.4 節で述べたように、この過程での密化は主として粒子の再配列による。Vergnon らは、 $115\ \text{\AA}$ と $180\ \text{\AA}$ の TiO_2 について $n=1$ 、見掛けの活性化エネルギー $23\ \text{kcal/mol}$ 、 $1200\ \text{\AA}$ の TiO_2 については $n=0.33\sim 0.38$ 、見掛けの活性化エネルギー $60\ \text{kcal/mol}$ と $72\ \text{kcal/mol}$ を得て、前者では塑性流動機構、後者では粒界拡散機構と体積拡散機構を考えている¹⁰⁾。しかし、それは収縮の速度論的解析のみからの結論であり、実際は、微粒であることから彼らの場合も粒子の再配列が考えられる。再配列による収縮も見掛け上 (1) 式に従

Fig. 12. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of TiO_2 (S-4 and S-11) sintered. (a) : S-4, 1041°C , 20 min, (b) : S-4, 1041°C , 2 h, (c) : S-11, 1230°C , 80 min.

うが、 K の内容や n 値は今のところ不明である。

粒子の再配列によるち密化機構は確立されていないが、再配列は粒子間の付着力、凝集力によって支えられていた架橋構造が壊れて、より密な充てん構造に変化する現象で、粒子の移動が起こるためには、粉体の流動性の増加と、粒子が移動できる空間が必要である。比較的低温での加熱によって粒子間の付着力、凝集力は低下し、相対的に粒子の流動性は増加するであろう。この場合、微粒子ほど充てん構造中に粒子の移動経路ができやすく、動きやすいと考えられるので、粒子の再配列は微粒であるほど低温で起こり、焼結開始前に到達する充てん密度も高くなると考えられる。図1の 1000°C での収縮率の粒径依存性には、主として粒子の再配列度が反映されていると考えられる。Vergnon らの実験¹²⁾でも、 $1200\text{ \AA}$ の TiO_2 では 725°C から、 $115\text{ \AA}$ の TiO_2 ではそれより低温の 590°C から収縮がみられ、 $115\text{ \AA}$ の方が収縮率も大きい。等大球の最密充てん密度は74%であり、再配列による充てん密度も最大この程度まで到達する可能性がある。

一方、S-8, S-9, S-4 の後期、及び S-11 では n は0.1前後で、前記のどの機構の値に比べてもかなり小さい。この過程では、粒成長やネックの成長を伴う拡散機構による焼結が進行しているが、収縮率が小さいのは、体積拡散や粒界拡散に比べ表面拡散の寄与が大きいと考えられる。

3.6 気相法 TiO_2 の焼結機構

以上の等温収縮率及び焼結体組織の観察結果から、本研究における気相法 TiO_2 微粉体の焼結機構は、粒径分布と関連して次のようにまとめられる。

(1) 数千 $\text{\AA}$ 以下の微粒子のみから成る場合 (S-8, S-9) は、第1に約 750°C 以上で粒子の再配列による急速なち密化が起こり、成形体の充てん密度は60%程度まで上がる。この過程では、アナタース→ルチル転移が進み、この転移がまた再配列を促進する要因の一つとなっていると考えられる。第2に 900°C ~ 1000°C 以上では、ルチルへの転移が完了した後に、粒成長やネックの成長を伴う拡散機構による通常の焼結が進む。酸素欠陥が存在する場合は、欠陥のない場合より低温から拡散機構による焼結が促進される。

(2) $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大粒子から成る場合 (S-11) は、粒子の再配列によるち密化はほとんどなく、およそ 1000°C 以上で通常の焼結が進む。

(3) 数千から数 μm までの幅広い粒径分布をもつ場合 (S-4) は、 800°C 程度の低温では再配列する微粒子が少ないことと、その再配列は大粒子間の空げきで起こることから成形体の収縮はほとんどない。しかし、 1000°C 程度の高温になると、数千 $\text{\AA}$ ~ $1\text{ }\mu\text{m}$ の比較的大きな粒子の再配列も起こり、同時に既に再配列した微粒

子の焼結が進行する。更に高温では(2)と同様、大粒子の焼結が進む。

3.7 粒径が焼結性に及ぼす効果

図1に見られるように、本研究の TiO_2 では粒径の減少とともに焼結性が高くなる。この焼結性に対する粒径の効果には、3.6節で述べた焼結機構から二つの理由が考えられる。一つは、粒子の再配列によるち密化過程での粒径の効果であり、もう一つは、拡散機構による焼結過程での粒径の効果である。後者については、体積拡散や粒界拡散機構によれば、収縮速度式から微粒であるほど収縮速度は大きい。しかし、実際の焼結では、微粒であるほど体積拡散や粒界拡散によるち密化に先行して、表面拡散による粒成長が低温から起こることが知られている。本研究の真の焼結過程でも、表面拡散によると考えられる粒成長が初めに観察された。したがって、原料の粒径と焼結によるち密化速度とがどの程度直接的に関連づけられるかは不明である。ただ、S-8とS-11を比較する場合、S-8の微粒子から成長した2次粒子の大きさはおよそ $0.2\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ で、S-11の原料粒子に比べてなお微粒であるので、焼結の中期あるいは終期でのネックの成長や空孔の排除はS-8の方が速いことが考えられる。S-8とS-11のように原料粒子の大きさに大きな差がある場合は、一般にこのような関係が成立するであろう。しかし、数千 $\text{\AA}$ 以下の微粒子では、微粒になるほど原料粒子の大小と成長した2次粒子の大小関係は、むしろ保たれにくいであろう。S-8とS-9の関係のように、粒径以外の他の要素が加わると原料の粒径と焼結体の粒径の大小関係は、大きく逆転する場合もある。一方、粒子の再配列に関しては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子では微粒になるほど再配列しやすく、低温でのち密化も大きい。焼結に先立って圧粉体がち密化すれば、それに続く焼結過程でのち密化も容易になる。これまでにも、焼結性の高い微粒子では初期焼結過程で粒子の再配列によるち密化が起こり、それがその後の焼結過程に大きな影響を及ぼすことが、 $\text{BeO}^{20)}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3^{21)}$ 、 $\text{TiO}_2^{22)}$ についても報告されている。逆に、1次粒子が微粒であっても、強固に凝集した粒子を形成している場合、焼結性は1次粒子の粒径にほとんど依存しないことが、野村らの研究例²²⁾にも見られる。これは、粒子の再配列によるち密化が起こらないためと考えられる。

以上のことから、粒径と焼結性の相関には、粒子の再配列によるち密化が重要な役割を果たしていると考えられる。微粒なほど焼結性が高いのは、第1に微粒なほど低温で粒子の再配列によりち密化しやすいためであり、第2にそれに加えて拡散機構による焼結過程での粒径の効果の寄与があるためと考えられる。

気相反応で合成した1次粒子の分散性の良い、各種粒径の TiO_2 (アナタース型) 微粉体を用い、粒径と焼結性の相関、及び焼結機構を調べ、次の結果を得た。

(1) 原料 TiO_2 の粒径と焼結性の間に相関が認められ、粒径の減少とともに焼結体の密度は上昇した。焼結性の増大は粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下で著しい。平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ の TiO_2 では、空气中、 1200°C 、2時間の焼結で相対密度は100%に達した。

(2) 粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の微粉体では、約 750°C 以上で初めに急速かつ大きな収縮がある。焼結体組織の観察から、この過程では、個々の粒子の形状に変化はなく、粒子の再配列によるち密化が起こっていることが分かった。そして、 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 以上では、粒成長とネックの成長、空孔の消滅を伴う拡散機構による緩やかなち密化が進む。

(3) 粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上の粉体では、 900°C 以下では収縮せず、およそ 1000°C 以上で拡散機構による緩やかなち密化が進む。

(4) 数千 $\text{\AA}$ から数 μm までの広い粒径分布をもつ粉体では、 1000°C 前後で比較的速い収縮過程が観察され、ここでは微粒子の再配列と焼結が並行して進むと考えられた。更に高温では(3)と同様、大粒子の焼結が進む。

(5) 数千 $\text{\AA}$ 以下の微粒子は、粒子間の焼結開始前に再配列し、圧粉体はち密化する。粒子の再配列は、微粒なほど低温で起こり、それによるち密化も大きい。粒径と焼結性の相関には粒子の再配列が重要な役割を果たしている。微粒なほど焼結性が高いのは、第1に微粒なほど低温で粒子の再配列によりち密化しやすいためであり、第2に通常の焼結過程での粒径の効果の寄与があるためと考えられる。

謝 辞 実験に協力された 田中正治氏 (現、旭硝子(株)) に感謝します。

文 献

- 1) H.M. O'Bryan and G. Parravano, "Powder Metallurgy Proceedings of an International Conference, New York, 1960", Ed. by W. Leszynski, p. 191-99, Interscience Publishers Inc., New York (1961).
- 2) H.M. O'Bryan and G. Parravano, *Mater. Sci. Eng.*, **1**, 177-82 (1966).
- 3) H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 235-38 (1967).
- 4) D.H. Whitmore and T. Kawai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 375-79 (1962).
- 5) W.S. Young and I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 659-63 (1970).
- 6) R.M. German and Z.A. Munir, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 379-83 (1976).
- 7) S. Saito, T. Konno and A. Sawaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 628-30 (1972).
- 8) P.G. Vergnon, M. Astier, F.E. Juillet and S.J. Teichner, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, **80**, 61-73 (1968).
- 9) P.G. Vergnon, M.P. Astier, F.E. Juillet and S.J. Teichner, "Reactivity of Solids", Ed. J.W. Mitchell, R.C. DeVries, R.W. Roberts and P. Cannon, John Wiley & Sons, Inc. (1969) p. 137-147.
- 10) P.G. Vergnon, F.E. Juillet, M.P. Astier and S.J. Teichner, *Science of Ceramics*, **5**, 47-62 (1970).
- 11) P.G. Vergnon, M. Astier, D. Beruto, G. Brula and S.J. Teichner, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **9**, 271 (1972).
- 12) P.G. Vergnon, M. Astier, J.P. Reymond and F. Lecomte, *Silic. Ind.*, **42** 405-12 (1977).
- 13) 陶山容子, 大村勝郎, 加藤昭夫, 日誌, **1979**, 584-90.
- 14) R.A. Spurr and H. Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-62 (1957).
- 15) 土方俊三, エレクトロニク・セラミクス, **5**, [6, 7] 24-28 (1974).
- 16) D.L. Johnson and I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 541-50 (1963).
- 17) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 55-62 (1958).
- 18) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205-12 (1955).
- 19) J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)*, **9**, 385-91 (1945).
- 20) 服部豪夫, 鈴木弘茂, 窯協, **79**, 387-91 (1971).
- 21) 加藤修三, 伊賀武雄, 皿井博美, 窯協, **83**, 9-12 (1975).
- 22) T. Nomura and T. Yamaguchi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 453-55 (1980).