kett "The System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ at 200°C ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (8) 491-93 (1981) が発表された。彼らは 1.71 MPa 下で $75\text{ CaO} : 25\text{ Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, $50\text{ CaO} : 50\text{ Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, $25\text{ CaO} : 75\text{ Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 及び $90\%\text{ H}_2\text{O}$ の平面について検討している。彼らの結果に見られる幾つかの化合物, Augelite : $\text{Al}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$ や Crandallite $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_3$

$(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は本研究では生成が認められず、逆に本研究で認められた Cristobalite 型及び Tridymite 型 AlPO_4 は彼らの結果に現れていない。これらの差違は、主に出発試料の差(我々の CA_n 化合物であるが彼らは混合物か化合物か記述されていない)によるものと考えられるが、詳細は今後更に検討する必要がある。

論文・Paper

焼結に及ぼす粒子形状の影響——ゲータイトから得られた Fe_2O_3 の焼結挙動

古 謝 秀 明*・山 口 喬

(慶応義塾大学 理工学部 応用化学科)
(* 現在, 富士フイルム (株) 勤務)

$\alpha\text{-FeOOH}$ を異なった温度で分解して得た針状及び球状の Fe_2O_3 粉体の焼結挙動を特に粒子形状の影響に注目して検討した。更に $\alpha\text{-FeOOH}$ を 600°C で分解して得た針状 Fe_2O_3 と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ から得た球状の Fe_2O_3 について、その密化と成形体の開空孔分布を比較した。おもな結果は次のとおりである。

- 1) 針状粉からは、低い成形密度からも高い密度の焼結体を得られる。
- 2) 針状粉の優れた密化挙動には、空孔径分布よりはむしろ空孔の形状が密接に関係している。
- 3) 同一形状の針状粉であっても、一次粒子中の凝集状態によって得られる密度が異なる。

(1981 年 4 月 13 日受付)

Effect of Particle Shape on the Sintering——Densification Characteristics of Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)-derived Fe_2O_3 Powders

Hideaki KOSHA* and Takashi YAMAGUCHI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University)
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi 223
(* Now with Fuji Photo Film Co., Ltd,

Sintering of $\alpha\text{-FeOOH}$ -derived Fe_2O_3 powders has been studied with special emphasis on the effect of particle shape. Acicular Fe_2O_3 powders with different states of aggregation were obtained by heating acicular $\alpha\text{-FeOOH}$ powder ($0.2\sim0.4\times0.05\text{ }\mu\text{m}$) at various temperatures below 750°C , and equiaxed Fe_2O_3 powder was obtained at 800°C . Comparison has been made of the densification characteristics and pore size distribution for these powders.

It is shown that the acicular powders gave densities higher than 99% theoretical even from the compacts of low green density of about 35% theoretical, and that the pore shape rather than pore size distribution in powder compact is highly responsible for the observed densification characteristics of acicular powders. Studies on the effect of calcination temperature of $\alpha\text{-FeOOH}$ have revealed that the aggregation state in primary particles is also an important factor in evaluating sintering characteristics of powders. [Received April 13, 1981]

Key-words : Sintering, Particle shape, Acicular powder, Pore distribution, Fe_2O_3

1. 緒 言

粉体の焼結挙動を解明するために、これまで多くの研

究がなされてきた。しかしながら、焼結に及ぼす因子が多く、個々の因子が占める役割はまだ十分解明されたと

Fig. 1. SEMs of starting Fe_2O_3 powders. $\alpha\text{-FeOOH}$ was heated in air for 1 h at; A) 300°, B) 600° and C) 800°C.

は言えない。特に粉体との関連において成形密度¹⁾や開孔孔径分布²⁾、あるいは表面積^{3),4)}などが焼結密度にどのように影響を与えているかという評価は定まっていない。

我々のこれまでの研究から、成形体の空孔の形や分布が焼結挙動に大きく影響することが分ってきた。本研究では空孔の形状が焼結においてどのような役割を果たしているかを調べることをおもな目的として、針状粒子からなる粉体を用いてその密化の挙動や開孔孔径分布などを調べ、球形の粒子と比較した。

2. 実験方法

おもに使用した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はゲータイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) (0.2~0.4 $\mu\text{m} \times 0.05 \mu\text{m}$) を 300~800°C の所定の温度で1時間空气中で加熱して得られたものである。このほかに比較のために、硫酸第二鉄を約 600°C で焼結して得られた市販のヘマタイトの粉体を用いた。

これらの粉体約 0.2 g に 5 wt% のポリビニルアルコール水溶液をバインダーとして少量加え、直径約 6 mm、高さ約 4 mm に加圧成形した後、400°C で1時間加熱してバインダーを除去して成形体を得た。成形密度は特に断わらない限り 1.9 g/cm³ とした。

これらの成形体を 20°C/min で 1300°C まで昇温加熱したのち、1300°C で 30 分間保持し、ち密化の挙動を熱膨張収縮計で追跡した。焼結に伴う微細構造の変化は水銀ポロメーター、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び光学顕微鏡を用いて調べた。

3. 結果及び考察

3.1 粒子の形状とち密化挙動に及ぼす $\alpha\text{-FeOOH}$ の分解温度の影響

3.1.1 ち密化の挙動

図1に $\alpha\text{-FeOOH}$ を加熱分解して得た試料の一部を

Fig. 2. Densification characteristics and pore size distribution of powder compacts. A_c and S_p denote acicular and spherical powders respectively.

示す。X線回折の結果から、これらの試料はすべて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが確認された。300°C 及び 600°C で加熱分解して得られた試料は出発物質である $\alpha\text{-FeOOH}$ の形状を保持しており、いずれも針状で、外形の違いはほとんどない。しかしながら粒子の凝集状態は異なっており、得られた粒子 (図1B) 中には比較的大きな空孔が認められる。これに対して、800°C で加熱分解して得られた粒子は変形が著しく、ほぼ球形化している。

図2に異なる温度で加熱分解して得られた Fe_2O_3 のち密化の挙動と開孔孔径分布を示す。300°C 及び 600°C で分解した針状の試料では急激にち密化が進行する。こ

れに対して 800°C で分解した球状の試料ではち密化の進行がゆるやかである。600°C で分解した試料では焼結密度が最も高く、理論密度 (5.25 g/cm³) の 99% が到達された。成形密度は理論密度の約 35% であるから、非常に大きな収縮が起こっていることが分る。このち密化の挙動の違いの原因を調べるために、成形体の開空孔径分布を調べた (図 2)。針状の試料では小さな開空孔が多く、空孔径の分布が狭い。これに対して球状の試料では開空孔径分布が広い。これから、粒子の形状と開空孔径分布及びち密化の挙動の間になんらかの関係があることが予想される。

一般に粉体の焼結において、物質は大きな空孔の周辺よりも、小さな空孔の周辺に向かってより多く移動する。その結果小さな空孔は消滅し、逆にある程度以上の大きさの空孔は成長して、最終的に焼結体中に残る⁵⁾。したがって、成形体において開空孔径の分布が広くかつ大きな空孔があると、これらがち密化の進行を妨げる。以上のことから、800°C で分解して得られた球状の試料において、ち密化の進行が緩やかで焼結密度が上がらないのは主として、開空孔径の分布が広いためであると考えられた。

3.1.2 一次粒径と収縮開始温度との関係

前項の議論から、800°C で分解した試料で高い焼結密度が得られない理由は理解できる。しかし、同じ針状粒子でありながら、300°C で分解して得られた試料からは高い焼結密度が得られなかった理由が不明である。そこで、分解温度と焼結密度がどう関係にあるかを調べた。結果を図 3 に示す。図から、分解温度が 600°C のときに最も高い焼結密度が得られることが分る。700°C 以上で分解した試料では、SEM 観察によれば粒子がやや丸くなりかけており、開空孔径の分布が 600°C 以下で分解した試料より広がっていた。したがって、700°C 以上で分解した試料で高い焼結密度が得られなかったの

は、開空孔分布が広いことと、粒子形態の変化が生じていたことから、空孔の形状が異なることがおもな原因であると予想された。600°C 以下で分解した試料では、粒子の形状や開空孔分布が変化していないことから、上記の二つの因子以外にその原因を求めなければならない。

図 4 に分解温度と BET 法によって求めた一次粒径の関係を示す。分解温度が高いほど一次粒径が大きいことが分る。これは形がい粒子中での一次粒子同士の焼結が原因と考えられる。一方、収縮のしやすさを比較するために、収縮率が 1% に達する温度を収縮開始温度 T_s 。

Fig. 3. Effect of decomposition temperature on the fired density in α -FeOOH-derived Fe_2O_3 , heated in air at 1300°C for 0.5 h.

Fig. 4. Relation between particle size and temperature at which 1% shrinkage is observed (T_s).

Fig. 5. Effect of decomposition temperature on the microstructure of α -FeOOH-derived Fe_2O_3 . Decomposition temperature; A) 300°, B) 600° and C) 800°C

(Shrinkage Temperature) と定義し、分解温度との関係を調べ図 4 に示した。分解温度が高いほど収縮開始温度 T_s も高い値を示す。図の 2 本の曲線が並行していることから、一次粒径が焼結の初期段階に直接影響していると言える。ところが、図 3 に示したように、600°C 以下で分解した試料では一次粒径が小さい程焼結密度が小さくなっている。このことから、一次粒径は後期焼結には直接関係がなく、焼結密度に影響を及ぼしていないようである。

3.1.3 焼結体の組織

図 5 に得られた焼結体の微細構造を示す。分解温度が 600°C のときに最も残留空孔が少なく、このことは焼結密度が高いこと（図 3 参照）と一致している。300°C で分解した試料の特徴は結晶粒が小さいことで、多くの残留空孔が主として粒界に認められる。この試料では一次粒子が非常に細かい* ために、まず形がい粒子内の焼結が起こり、その後に粒成長が進行すると考えられる。このために、形がい粒子中のマイクロポアが成長して粒界の移動が妨げられる。その結果、結晶粒が十分成長できず、多くの空孔が残ってしまったものと考えられる⁶⁾。一方、800°C で分解した試料では、成形体中の開空孔径の分布が広いことが原因となってきたと考えられる大きな空孔が粒界に見られ、粒内の残留空孔も多い。

以上のことから、針状粒子よりなる粉体では、成形密度が小さい場合でも成形体中の開空孔径の分布が狭いことが分った。更に、できるだけ単結晶に近い針状の粒子からなる粉体を用いれば、高密度の焼結体を得られることが予想された。

3.2 針状粉と他の試料との比較

これまでの議論では一つの原料について、分解温度の影響を比較してきた。ここで得られた結果を確かめるために、硫酸第二鉄から得られた球状の試料（以下 S_p と

Fig. 6. SEMs of A) α -FeOOH- and B) $Fe_2(SO_4)_3$ -derived Fe_2O_3 powders, both decomposed at 600°C.

* この空孔は、水銀ポロシメーターでは検出することができない。

記す) と、最も高い焼結密度が得られた 600°C 分解試料 (A_c) とを比較した。

3.2.1 ち密化の挙動

図 6 に両試料の粒子形状を示す。図 7 にこれら二つの試料のち密化の挙動と成形体中の開空孔径分布を示す。針状の試料に比べて、球状の試料の方がち密化の進行が緩慢である。焼結密度を比較すると、針状の試料では理論密度の 99% にまで達しているが、球状の試料では 90% 程度である。これら二つの試料の成形体中の開空孔径分布を比較すると、球状の試料では非常に広い分布を示すことが分った。このことから、やはりち密化の挙

Fig. 7. Densification characteristics and pore size distribution of Fe_2O_3 powders shown in Fig. 6.

Fig. 8. Effect of pressed density on the densification characteristics and pore size distribution in $Fe_2(SO_4)_3$ -derived Fe_2O_3 (cf. Fig. 6 B).

動と開空孔径分布の間には非常に強い関連があると予想された。つまり、成形圧を増加させれば、空孔径が小さくかつ分布が狭くなり、これまでの結果から予想されるように、ち密化の進行が急激になり焼結密度も高くなるのではないかと考えられた。図8に球状の試料についてち密化の挙動と開空孔径分布に及ぼす成形密度の影響を示す。成形密度を高くすることによって、開空孔は小さくかつ分布が狭くなるものの、ち密化の挙動には顕著な変化は認められず、焼結密度も期待されたほど高くなっている。

ここにあげたデータのほかに、球状の試料について均一な成形体を得る目的で異なる成形密度をもつ成形体をつくり、焼結を行った。その結果、開空孔径分布は大きく変化するものの、高い密度は達成されなかった。以上のことから、成形体の密度が低くても高密度の焼結体が得られるということは、針状粒子よりなる粉体の大きな特徴と言える。しかしながら、開空孔径分布からはこのことは説明できず、空孔の形状を考慮する必要がある。以下これについて調べてみる。

3.2.2 空孔の形状

図9に1100°Cで取り出した焼結体の微細構造のSEMによる観察結果を示す。球状の試料では粒界に孤立した空孔が多く存在しており、これらの空孔は焼結体中に残ってち密化を妨げる。これに対して、針状の試料では偏平な形の空孔が多い。空孔が偏平であれば、空孔同士の連結性がよくなり、孤立して残留空孔になりにくいと考えられる。更に、結晶粒同士のなす二面角が小さいために、ヘマタイト固有の平衡二面角からのずれが大きい。このことはち密化の駆動力が大きいことを意味する⁷⁾。

結晶粒径がかなり違うことも注目される。針状試料の方が球状試料よりも結晶粒径が小さいのは、偏平な空孔の方が丸い形の空孔よりも大きな粒界面積を与えるものと考えられ、そのために、粒界移動が起こりにくいためであろう。

なお、針状試料では高さ方向（加圧方向）と直径方向の収縮率の比が1.25であったのに対して、球状試料では1.03であった。この収縮の異方性の違いは、成形体中の開空孔の形状と関係があるものと考えられた⁸⁾。

3.2.3 焼結体の組織

図10に焼結体の組織を示す。結晶粒の大きさは1100°Cで取り出した試料（図9参照）とは逆に、針状試料の方がいく分大きめである。これは、針状試料では空孔の消失が容易であったので、高温においては粒界の移動を妨げるものがなくなって粒成長が起こったためであると考

Fig. 9. SEMs of fracture surfaces normal to the compacting direction in A) α -FeOOH- and B) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -derived Fe_2O_3 , both decomposed at 600°C and heated to 1100°C at 20°C/min.

Fig. 10. Typical microstructures of sintered Fe_2O_3 fired at 1300°C for 0.5 h.

えられる。これとは逆に、球状の試料では、孤立した空孔によって粒界の移動を妨げられたものと考えられる。

4. 結 論

(1) できるだけ単一粒子に近い針状の粒子よりなる粉体からは、成形密度が小さいときでも高密度の焼結体が得られる。

(2) 粒子形状は、開空孔の形状や開空孔径分布及びち密化の挙動に影響する。

(3) ち密化の挙動には開空孔径分布よりも、開空孔の形状の方が大きく影響し、針状粒子よりなる粉体で高密度の焼結体が得られるのは成形体中に、消失が容易な形状の空孔ができ、これが焼結中に球形化することなくかなり長い期間保持されるためであると考えられた。

文 献

- 1) J.L. Woolfrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 383 (1972).

- 2) T.J. Carbone and J.S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 748 (1978).
- 3) J. Pekovic and M.M. Ristic, *Ceramurgia*, **3**, 12 (1972).
- 4) J.E. Davis, V.G. Carithers and D.R. Watson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 906 (1971).
- 5) W.D. Kingery and B. Francois, "Sintering and Related Phenomena", Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 471 (1967).
- 6) J.E. Burke and J.H. Roslowski, "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 4, Reactivity of Solids" edited by N.A. Hannay, 221, Plenum Press (1967).
- 7) C.E. Hoge and J.A. Pask, *Ceram. Inter.*, **3**, 95 (1977).
- 8) M. Mitkov, H.E. Exner and G. Petzow, "Sintering New Developments" edited by M.M. Ristic, 90 (1979).

論文・Paper

Cr_2O_3 混合粉末成形体の焼結

山口 明 良

(名古屋工業大学 無機材料工学科)

Cr_2O_3 と SiO_2 , Al_2O_3 , MgO などの一つとから構成される 混合粉末成形体の焼結について研究した。 Cr_2O_3 と反応しない SiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 との混合成形体は、 Cr_2O_3 が約 20 mol% 以上混合する組成範囲の試料において、炭素粉末中 1500°C の焼成によって、真密度の 95% 以上に密に焼結した。これは主として、炭素粉末中の焼成で各 Cr_2O_3 粒子表面が不安定となり、それによってち密化を促進するという Cr_2O_3 の特性によってち密化がもたらされたものと考えられた。他方、 Al_2O_3 または MgO との混合成形体においては、 Al_2O_3 や MgO の混合割合の増加とともに急激にち密化の度合は悪くなった。これは、これらの成分が Cr_2O_3 と反応して Cr_2O_3 - Al_2O_3 固溶体やピクロクロマイトを生成して、 Cr_2O_3 の炭素粉末中で易焼結性になる特性が失われたことによると考えられた。 Cr_2O_3 混合成形体の空気中の焼成では、主として Cr_2O_3 の蒸発-凝縮機構によって焼結が進むため、ち密化は起こらなかった。

(1981 年 5 月 11 日受付)

Sintering of Powder Compacts Containing Cr_2O_3

Akira YAMAGUCHI

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology)
(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

In the present study, sintering of mixed compacts composed of Cr_2O_3 and each one of SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc. was examined and discussed.

The compacts with SiO_2 , ZrO_2 or ZrSiO_4 which did not react with Cr_2O_3 were sintered to densities >95% of true density over the ranges of composition above 20 mol% Cr_2O_3 by heating in carbon powder at 1500°C. Densification of these compacts were seemed to be mainly caused by Cr_2O_3 .

On the other hand, degree of densification of the compacts with Al_2O_3 or MgO which reacted with Cr_2O_3 to form Cr_2O_3 - Al_2O_3 solid solution or picrochromite decreased rapidly with increase of the amount of Al_2O_3 or MgO . It was considered that characteristics of surface of Cr_2O_3 particles, which became unstable and promoted densification by heating in carbon powder, was lost by forming of Cr_2O_3 - Al_2O_3 solid solution or picrochromite.

When the compacts containing Cr_2O_3 were heated in air, they were not densely sintered, since their sintering primarily occurred by evaporation-condensation mechanism of Cr_2O_3 .

[Received May 11, 1981]

Key-words : Sintering, Densification, Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO

1. 緒 言

ジルコン、ケイ石、アルミナ質などの各種耐火物に

Cr_2O_3 を添加すると、 Cr_2O_3 のスラグ融液などへの溶解しにくさやぬれにくさなどの特性によって、それぞれの