成形体, 焼結体特性に及ぼす顆粒水分の影響

田中 宏・坂本 明・長尾慶彦・深井清輝*・張 躍*・内田 希*・植松敬三*

住友金属工業(株)新材料事業部, 660 兵庫県尼崎市東向島西之町1番地
*長岡技術科学大学工学部材料開発工学科, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Effect of Moisture Content of Granules on the Properties of Green and Sintered Bodies of Alumina Ceramics

Hiroshi TANAKA, Akira SAKAMOTO, Yosihiko NAGAO, Seiki FUKAI*, Yao ZHANG*,
Nozomu UCHIDA* and Keizo UEMATSU*

Advanced Material Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1, Higashimukouzmanishino-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660

*Department of Material Science and Technology, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

[Received November 24, 1993; Accepted January 27, 1994]

The effect of moisture content of granules on green and sintered bodies of alumina ceramics was studied. Alumina green bodies were formed from spray-dried granules containing 0.1-2.0% moisture at 50-350 MPa and sintered at 1600°C for 2h. Their microstructures were examined with an SEM and an optical microscope of transmission mode. The moisture content of granules significantly affected properties of green and sintered bodies. With increasing moisture content of granules, the density of green bodies increased. Fracture mode of green bodies changed from inter-granule to trans-granule. The Weibull modulus of sintered bodies increased with increasing moisture content of granules.

Key-words: Bending strength, Alumina, Green body, Spray-dried powder, Fracture surface, Bending strength, Weibull modulus

1. 緒 言

顆粒-加圧圧縮成形プロセスは量産性に優れることから最も汎用化されたセラミックスの製造プロセスであるが, 作製された成形体はしばしば顆粒境界部に大きな亀裂状のプロセス気孔を多く含む。それらは焼結中に消滅せず, 形状をほぼ保つため, 最終焼結体中に孤立した気孔が不均一に円周状に分布した構造をつくり^{1)~4)}, 焼結体の破壊を引き起こす非常に有害な欠陥となる。高性能/高信頼性材料の製造プロセスにおける重要なポイントは成形体中のプロセス気孔を低減することにある。これらのプロセス気孔の一つの発生原因は顆粒表面のバインダー偏析層であり, それが顆粒を硬くし, 潰れにくくするためであることが経験的に知られている。スラリー乾燥時にバインダーが表面に偏析することは最近実験的にも確認されている⁵⁾。宮下らは成形プロセス条件が成形体の内部構造に及ぼす影響を調べ, 成形圧力の増加がプロセス気孔の低減にある程度の効果をもつことを報告している^{6)~8)}。

一般に製造環境, 特に湿度(すなわち水分)は加圧成形プロセスに重要な影響を持つといわれている^{9)~12)}。前回の報告¹³⁾では, 成形体中及び顆粒中の水分の変化が顆粒

相互の接着力や圧縮機構に影響を及ぼし, 成形体の密度や破壊強度及びその破壊モードに著しい変化を及ぼすことを明らかにしたが, 顆粒/成形体中の水分が最終焼結体特性に及ぼす影響については調べていない。

本研究では, 前回¹³⁾と同様のアルミナ/PVA系のスプレードライ顆粒について, 顆粒中の水分が成形体や焼結体の内部構造及び焼結体特性に及ぼす影響を明らかにする。成形体や焼結体内部の構造の検討は, 試料を薄片化して透過型光学顕微鏡で観察することにより行った^{1), 2)}。これは破壊源となる気孔だけでなく, 原理的には材料中に存在するすべての気孔を調べられる非常に有効な評価方法である。本研究は焼結体の強度特性や信頼性の向上には顆粒界面で生じる欠陥の低減が重要であり, それには顆粒中の水分を増加し, PVAバインダーのガラス転移温度を低下させて, 顆粒強度を下げることを有効であることを示す。

2. 実 験

出発原料には前回¹³⁾と同様, 市販のアルミナ原料(昭和電工製, AL160SG-4)とPVAバインダー(クラレ製, PVA205, 重合度500, 鹸化度88.0 mol%)を用いた。アルミナ粉末とPVAバインダー(2 wt%)を水とともにボールミルで16時間混合して, スラリーとした。このスラリーをスプレードライヤー装置で噴霧乾燥することにより, 平均粒径約80 μm の顆粒を作製した。顆粒の水分量は22°Cの恒温室内でデシケーター中に水もしくは乾燥剤とともに保持することにより変化させた。成形体はその顆粒を一軸加圧(20 MPa)で角状(14 mm $\times$ 10 mm $\times$ 70 mm)に予備成形後, 静水圧(50~350 MPa)を加えて作製した。その後, 成形体中の水分量を一定とするため, 温度22°C, 湿度65%の恒温恒湿槽に約100時間保持した。焼結は最高温度1600°C, 2h保持の条件で行った。成形体の密度は試験片の寸法とバインダー添加量及び残存する水分量を除いた重量から計算で求めた。細孔分布の測定は成形体を60°C/hで800°Cまで昇温し, この温度で1時間保持後冷却した仮焼体を用いて, 水銀圧入法(マイクロメテックス製, オートポア II 9220)で行った。焼結体の密

度はアルキメデス法によった。成形体及び焼結体の強度は3点曲げ法で評価した (JIS R1601, 荷重速度 0.5 mm/min, インストロン製, MODEL8501)。成形体及び焼結体の破面構造の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-T100) を用いた。成形体の内部構造評価は試料をサンドペーパーで 0.3 mm 程度の厚みまで削り、アルミナと同程度の屈折率を持つ液体 (ヨウ化メチレン, プロモナフタレン) に含浸させて透過型光学顕微鏡 (日本光学工業製, OPTIPHOT) で観察することによって行った。また、焼結体の内部構造評価は試料を平面研削盤で 0.1 mm 程度の薄片を削り出し、その両面を 3 μm のダイヤモンド砥粒で鏡面研磨後、透過型光学顕微鏡 (日本光学工業製, OPTIPHOT) で観察することによって行った。

3. 結 果

図 1 は各種成形圧力における、顆粒中の水分と成形体の相対密度との関係を示す。成形密度は成形圧力 200 MPa 以下では顆粒水分の増加とともに増加した。特に低圧力では成形密度は顆粒中の水分の増加とともに著しく増加したが高成形圧力 (350 MPa) では顆粒水分の変化に関係なく、ほぼ一定の値である。なお、白ぬきの印は既に報告した結果¹³⁾、黒印は今回の測定結果を示す。

図 2 は成形時の顆粒水分を 0.35% と 1.32% とし、成形圧力を制御することにより密度をほぼ同一に調製した成形体の破面の SEM 写真を示す。低水分顆粒 (0.35%) から作製した成形体では顆粒の形状が残存し、破壊は主として顆粒間で起きる。また、顆粒間には空隙が多数観察されている。一方、高水分顆粒 (1.32%) から作製した成形体では顆粒の形状が残らず、破壊は顆粒内で生じ、顆粒間に空隙は観察されない。顆粒水分の違う同一密度成形体は違った破面構造をとる。

図 3 は各種成形条件 (顆粒水分, 成形圧力) で作製した成形体の薄片試料について、ヨウ化メチレンを浸液に用いた浸液透光法による透過型光学顕微鏡観察の結果を示す。なお、アルミナの屈折率は 1.77, ヨウ化メチレンの屈折率は 1.74 である。浸液透光法では浸液と屈折率の大きく異なる成分は光を強く散乱し、黒色に観察されるから、この顕

Fig. 1. Effect of moisture content of granules on relative density of green bodies formed at various compaction pressure.

微鏡写真で黒色に観察されるのはバインダーである。いずれの薄片試料も顆粒表層部は特に濃い黒色になっており、これはバインダーが表面層に偏析していることを示す。また、いずれの条件で作製した成形体でも顆粒の変形度合は顆粒水分量や成形圧力によって、若干の差はあるが基本的には顆粒の形状は残したままである。

図 4 は各種成形条件で作製した成形体を 800°C で仮焼した仮焼体の薄片試料についてプロモナフタレン (屈折率 1.69) を浸液に用いた浸液透光法による透過型光学顕微鏡観察の結果を示す。この方法 (仮焼体 + プロモナフタレン) によれば顆粒界面の状態が観察でき、円弧状の薄い線が顆

Fig. 2. Scanning electron micrographs of fracture surface of green bodies formed from granules of various moisture contents. (A) moisture contents 0.35%, (B) moisture contents 1.32%.

Fig. 3. Optical microscopic examination on the effects of compaction pressure and moisture contents of granules on structure of green bodies formed from (A) 0.35% moisture content granules at 120 MPa, (B) 0.35% moisture content granules at 350 MPa, (C) 1.32% moisture content granules at 120 MPa, (D) 1.32% moisture content granules at 350 MPa.

粒の界面である。低水分顆粒低成形圧力で作製した仮焼体のものほど、顆粒界面がはっきり観察される。顆粒界面がはっきり観察されるものほど顆粒同士は密着せず、その界面に空隙があることを示している。

図5は水分の違う顆粒を成形圧力350 MPaで作製した成形体について800°Cで仮焼した仮焼体の細孔分布を示す。平均気孔径は約0.11 μm であるが、低水分顆粒(0.35%)の仮焼体中には0.15 μm 以上の大きな気孔が存在し、高水分顆粒(1.32%)の仮焼体に比べ、若干気孔が多い。この気孔の差は図2の成形体破面のSEM写真や図4の仮焼体の透光写真に見られた顆粒間の空隙数の差である。

表1は焼結後の試料の性状を示す。すべての条件ではほぼ同密度の高密度焼結体を得られた。曲げ強度測定において、平均強度はすべての条件ではほぼ一定値が得られたが、最低強度は顆粒水分や成形圧力の増加とともに高くなった。

Fig. 4. Optical microscopic examination on the effect of compaction pressure and moisture contents of granules on structure of pre-sintered bodies formed from (A) 0.35% moisture content granules at 120 MPa, (B) 0.35% moisture content granules at 350 MPa, (C) 1.32% moisture content granules at 120 MPa, (D) 1.32% moisture content granules at 350 MPa.

Fig. 5. Cumulative pore size distribution in green bodies formed with various moisture content of granules at 350 MPa.

図6は水分が違う顆粒からの成形体を焼結して、作製した焼結体の曲げ強度のワイブルプロットを示す。表1に示したとおり、密度や平均強度はいずれの条件で作製した焼結体でもほぼ同じであるが、プロットの傾き(ワイブル係数 m)は顆粒水分量の増加とともに増す。例えば、 m の値は成形圧力350 MPaの条件では成形時の顆粒水分量0.35%の焼結体では22.5であるが、顆粒水分量1.32%の焼

Table 1. Characteristics of Sintered Alumina

Moisture content of granules (%)	Compaction pressure (MPa)	Density (%)	Bending strength (kgf/mm ²)			Weibull modulus
			mean	max	min	
0.35	120	98.7	38.1	41.7	28.5	11.4
0.35	350	98.9	37.8	41.9	34.7	22.5
1.32	120	98.9	37.1	40.9	30.8	16.6
1.32	350	98.8	38.6	40.4	36.6	35.9

Fig. 6. Weibull plot of sintered alumina ceramics formed from granules of various moisture contents.

Fig. 7. Optical microscopic examination on the effects of compaction pressure and moisture contents of granules on pore structure in sintered alumina ceramics formed from (A) 0.35% moisture content granules at 120 MPa, (B) 0.35% moisture content granules at 350 MPa, (C) 1.32% moisture content granules at 120 MPa, (D) 1.32% moisture content granules at 350 MPa.

結体では35.9である。すなわち、顆粒中の水分の増加は材料強度の変動を減少させる。

図7は曲げ強度試験に供した焼結体から切り出した薄片試料についての透過型光学顕微鏡観察の結果を示す。すべての写真において、黒色部分は気孔の多い領域、白色部分は気孔の少ない高密度の領域である。顆粒水分0.35%、成形圧力120 MPaの試料では直径数十 μm の円弧を囲むように孤立した比較的大型の亀裂状気孔が多数認められる。これらの亀裂状気孔は、顆粒水分や成形圧力の増加とともに減少している。顆粒水分1.32%、成形圧力350 MPaの試料ではこれら大型の亀裂状気孔はほとんど認められない。

4. 考 察

本研究は顆粒/成形体中の水分は、ただ単に成形体の破壊モードや強度の違いだけでなく、内部構造にも違いを生じることを明らかにしている。図1に示すとおり、成形密度は350 MPaの高成形圧力では水分量に関係なくほぼ同一であるが、気孔径(図4仮焼体の細孔分布)やプロセス気孔の数(図6薄片焼結体の透光観察)は水分量によって著しく変化する。

一般に顆粒表面は張らが既に報告⁵⁾し、また、図3に示すとおり、スプレードライ乾燥時のバインダー移動によりバインダーで覆われている。図4に示したとおり、水分の少ない顆粒は高成形圧力で圧縮後もその成形体中の顆粒同士は密着していない。しかし、顆粒水分を増やした顆粒を用いた成形体の顆粒同士は良く密着している。これは水分吸収によるPVAバインダーのガラス転移温度の低下と関係している。水分を含まないPVAバインダーのガラス転移温度は70°Cであり、常温より高い。このとき顆粒は弾性体として振る舞い、加圧しても元の形状へ戻ろうとする(スプリングバック)。しかし、PVAバインダーが水分を吸収するとガラス転移温度は低下する¹⁴⁾。例えば、顆粒中の水分1.32%がすべてPVAバインダーに吸収されると、バインダー中の実質水分量は66%となり、ガラス転移温度は70°Cから0°Cへと低下して、常温での塑性変形が可能となる。そのため、高水分量では顆粒強度は下がり、変形・密着が容易となり、顆粒間の三重点の空隙が埋められる。

成形体中の大型の気孔が焼結体に残存する理由を緻密化の熱力学で説明される。

$$-\frac{dA_s}{dA_b} = \frac{\gamma_b}{\gamma_s}$$

ここで A_s と A_b はそれぞれ粒子の表面積と界面面積、 γ_s と γ_b はそれぞれ単位面積当たりの表面及び界面エネルギーである。気孔の除去は気孔を囲む結晶粒子の配位数によって支配される。粒子の配位数がある臨界値以下の場合、気孔は焼結時の物質移動によって消滅する。臨界値以

上の場合気孔は拡大し、除去できない¹⁵⁾。臨界配位数は γ_b/γ_s の比と関係し、その比の増加とともに増加する¹⁶⁾。大型気孔では配位数が多く、臨界配位数以上となるため熱力学的に安定になり、除去しにくくなる。

次にワイブル係数が成形条件により影響される理由を述べる。ワイブル係数を支配する因子は焼結体試料中の欠陥のサイズや形状及び濃度である。低水分の顆粒により、低成形圧力で作製した焼結体は巨大な欠陥を多く含むが、これらの寸法や形状はそろっていない(図7(A))。そのため、破壊に要する応力の範囲が広がり、ワイブル係数が低くなった。一方、高水分の顆粒から高成形圧力で作製した焼結体では成形時の顆粒間の密着性が向上したことにより、巨大な欠陥は含まれず、気孔の形状や寸法は揃っている(図7(D))。そのため、破壊の応力はほぼ一定範囲にはいり、ワイブル係数が高くなる。

5. 結 論

成形時の顆粒中の水分量は成形体・焼結体特性に著しく影響を与え、顆粒中の水分の増加とともに成形体特性では低い成形圧力で高密度となり、顆粒間に存在する気孔は減少する。また、焼結体特性では亀裂状のプロセス気孔は減少し、その結果曲げ強度のワイブル係数は増加した。

文 献

- 1) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2170-74 (1991).
- 2) J.-Y. Kim, M. Miyashita, M. Inoue, K. Saito and K. Uematsu, *J. Mater. Sci.*, **27**, 587-91 (1992).
- 3) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1016-18 (1992).
- 4) J.-Y. Kim, N. Uchida, Z. Kato, A. Miyamoto and K. Uematsu, "Hot Isostatic Pressing-Theory Application", Ed. by M. Koizumi, Elsevier Applied Science, London (1992) pp. 129-34.
- 5) Y. Zhang, M. Kawasaki, K. Ando, Z. Kato, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1070-73 (1992).
- 6) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2170-74 (1991).
- 7) J.-Y. Kim, M. Miyashita, M. Inoue, N. Uchida, K. Saito and K. Uematsu, *J. Mater. Soc.*, **27**, 578-91 (1992).
- 8) M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1357-60 (1992).
- 9) R. A. Youshaw and J. W. Halloran, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 227-30 (1982).
- 10) R. A. DiMilia and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 484-88 (1983).
- 11) J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 212-15, 220 (1981).
- 12) B. D. Mosser, J. S. Reed and J. R. Varner, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 105-09 (1992).
- 13) H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 印刷中.
- 14) R. A. DiMilia and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 798-805 (1978).
- 15) T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C74-77 (1988).
- 16) B. J. Kellet and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 725-34 (1989).