湿式粉碎におけるアルミナボールからの摩耗粉の特性と加熱過程での相変態

吉澤友一・齋藤文良

東北大学素材工学研究所, 980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

Characterization of Abrasion Powder Worn from Alumina Balls by Wet Milling and Its Phase Transformation during Heating

Yu-ichi YOSHIKAWA and Fumio SAITO

Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980-77

Abrasion test of high and low purity alumina balls is conducted in different types of mills under wet condition. The abrasion powder produced by abrasion of high purity alumina balls gave extremely large value of specific surface area over 30 m²/g. The powder includes α -Al(OH)₃ of gibbsite type, while α -Al(OH)₃ is not included in an abrasion powder worn from the low purity alumina one. A considerable amount of amorphous aluminum hydroxide is contained in both abrasion powders. The amount of aluminum hydroxide in the powder increased as the milling becomes moderate and as the balls' size is small. The aluminum hydroxide in the abrasion powder is transformed into a single phase of α -alumina without forming κ - and θ -alumina phases at a relatively low temperature of about 900°C. This is completely different from the phase transformation of an ordinary powder of α -Al(OH)₃. The formation of α -alumina from abrasion powder at such low temperature is attributed to a seed-effect of fine α -alumina powder mixed uniformly in the abrasion powder. An abrasion powder worn in alcohol also enables us to sinter at comparatively low temperature.

[Received February 13, 1996; Accepted May 15, 1996]

Key-words : Alumina, Wet ball milling, Abrasion, Aluminum hydroxide, Amorphous, Transformation, Sintering

1. 緒 言

セラミックスの製造プロセスにおいては、原料の粉碎や混合を目的としてボールを粉碎媒体とする各種ミル（これを総称して以下、単にボールミルと称する）が多く使用されている。また、液相法等により製造されるファインセラミックス原料粉末やその仮焼粉末の解砕や混合においてもボールミルが使用される場合が多い^{1),2)}。近年のセラミックスの高性能化のニーズに対応して、粉碎に対してもよりファインなサイズ領域への要望が高まっており、これに対応するためにほとんどが湿式で行なわれ、使用される媒体ボールも小径化の傾向にある³⁾。一方、ボールミルによる粉碎においては、ボールやミル本体からの摩耗粉の混入は避けることができない宿命にある^{1),2)}。従来、粉碎という観点から摩耗粉の生成に関して検討した例は、幾つかなされている^{2)~4)}。しかし、これらの研究例は、粉碎時の摩耗粉の生成量の把握と生成条件、摩耗粉混入粉体の特性評価、ないしは、摩耗粉混入に対する対策が主な課題であり、摩耗粉そのものの特性についての検討例は少ない。

本研究では、粉碎媒体として広く使用されているアルミナに注目し、湿式ボールミル法によるアルミナボールの空擦り摩耗粉を作製し、摩耗粉そのものの特性とその加熱過程での相変態挙動について検討した。

2. 実験方法

摩耗粉の作製には、振動ミル、遊星ミル、転動ミルを用い、蒸留水を媒液とする湿式法により行った。振動ミルにおける粉碎ポットには、エンジニアリングプラスチック製（ナイロン樹脂）の内径80 mm、容積500 cm³の容器を使用した。ポットに蒸留水とともにボール径3, 5, 10 mmのボール、それぞれ1000 gをミル内容積の80~90%になるように挿入した。使用したボールの材質は、アルミナ純度99.9%（高純度）と93%（低純度）である。粉碎実験は、振動数1650 rpm、総振幅9 mmとし、粉碎時間は、48hとした。一方、転動ミルによる粉碎

は、振動ミルと同一のポット及びボール装填率とし、回転速度は、臨界回転数の78%となるようにし、480hまで継続運転した。遊星ミルによる粉碎では、内径40 mm、容積50 cm³、純度99.9%のアルミナ製の容器に5 mmもしくは15 mmのボールを約70 g装填し、公転数710 rpmで8h継続運転した。表1には、これら3種類のミルによる粉碎条件をまとめて示す。表中には、以降の図中に記す略記号も示した。なお、略記号VA5は、対比試験としてアルコールを溶媒としたものである。

得られた摩耗粉は、X線回折（XRD）による構成相の同定、熱重量変化（TG）と示差熱分析（DTA）、BET多点法による比表面積測定により評価した。熱分析は、アルミナを標準試料とし、標準、測定試料とも20±0.5 mgを使用して室温から1400°Cまで20°C/minの昇温速度で測定した。加熱による構成相の変化を調べるため、試料を入れたアルミナ製のるつぼを電気炉に装填し、昇温速度5°C/minで昇温し、2h所定温度で保持の後、炉冷した。一部の試料については、摩耗粉を熱処理の後にプレス成形し、熱処理と同じ条件で焼結試験を行った。焼結体の密度は、水を使用したArchimedes法により測定した。

Table 1. Milling Conditions and Abrasion Loss of Balls Caused by Wear during Milling

Mill	Ball diameter / mm	Ball purity	Symbol	Milling speed / rpm	Milling time / h	Abrasive loss of balls / mass%
Tumbling	5	99.9	T5	120	480	1.3
Vibration	3	99.9	V3	1650	48	2.8
	5	99.9	V5		48	3.8
	10	99.9	V10		48	3.1
	5	93	VL5		48	6.8
	5	99.9	VA5		48	2.2
Planetary	15	99.9	P15	710	8	2.0
	5	99.9	P5		8	12.3

3. 実験結果

図1に振動ミルを使用し、低純度（アルミナ純度93%）と高純度（アルミナ純度99.9%）のアルミナボール5 mmφから作製した摩耗粉の乾燥粉末のXRD図形を示す。低純度アルミナの摩耗粉（VL5）のXRDパターンは、若干バックグラウンドが高いものの明瞭な α アルミナの回折ピークである⁵⁾。一方、高純度アルミナの摩耗粉（V5）のXRDパターンでは、 α アルミナのピークのはかにGで示すピーク、すなわち、ギブサイト型の水酸化アルミニウム（ α -Al(OH)₃）が確認される⁶⁾。

図2は、転動、振動、遊星ミルを用い5 mmφのボールから作製した摩耗粉のXRD図形である。同図には、粒径が約0.5 μ mの市販の α アルミナと0.6 μ mの水酸化アルミニウムを混合した標準試料（水酸化アルミニウムが20及び50 mass%）の回折図形も示す。同図より、まず、2種類の標準試料に比べて摩耗粉の回折図形の回折ピークは、ブロードであり、半値幅も広く、結晶子がかなり小さいことを示している。また、回折ピークの存在しない角度でのバックグラウンドもかなり高い。一方、転動、振動、遊星ミルによる摩耗粉を相互に比較すると α アルミナと水酸化アルミニウムからの反射の強度比が粉砕機毎に若干異なっている。

表2には、摩耗粉のTG測定において、室温から1000°Cまでの重量減少割合、ならびに、この重量減少すべてがアルミナの3水和物の脱水によるものと仮定した場合の水酸化物の割合と、図2に示す2種類の標準試料の回折図形中の水酸化アルミニウムの002反射と α アルミナの01.2反射の積分強度比を用いて検量線を作成し、各試料のXRD図形から求めた強度比より推定した水酸化アルミニウムの割合を示す。同表より、XRDのデータより見積もった水酸化物の生成割合は、転動ミルの場合が最も多く、次いで振動ミル、遊星ミルの順番に小さくなっている。また、同一ミルでボール径の影響を見ると、

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of low purity (upper) and high purity (lower) alumina ball abrasion powders using vibration mill with water.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of α -Al₂O₃ and α -Al(OH)₃ mixture standards and high purity alumina ball abrasion powders using tumbling, vibration and planetary mill with water.

Table 2. Ignition Loss of Abrasion Powders, and Content of α -Al(OH)₃ Estimated from Ignition Loss and XRD Data

Material	Ignition loss / mass%	α -Al(OH) ₃ content / mass% (Ignition loss) (XRD data)	
T5	20.9	60.4	27.6
V3	17.0	49.1	23.5
V5	11.7	33.8	23.4
V10	9.9	28.6	18.6
VL5	5.3	15.3	0
P15	7.0	20.2	15.7
P5	10.9	31.5	17.2

ボール径が小さい方が生成割合が大きくなっている。一方、強熱減量より求めた水酸化物の生成割合は、XRDのデータより求めたものと同様の傾向を示すものの、その絶対値は、2倍程度多くなっている。特に、転動ミルのように水酸化物の生成割合が多いものほど絶対値の差は大きくなっている。また、XRDでは、水酸化アルミニウムの回折ピークが全く観察されない低純度アルミナの摩耗粉においても、強熱減量から推定される水酸化アルミニウムの含有量は、15 mass%を超えている。

図3に振動ミルを用い、低純度アルミナ、高純度アルミナからの摩耗粉及び市販の微粒ギブサイト型水酸化アルミニウムのTG-DTA曲線を示す。同図より、低純度アルミナの摩耗粉では、加熱による重量減少は約5%となる。また、この重量減少は、ギブサイト型水酸化アルミニウムのように特定の温度で急激に起きるものではなく、室温から加熱とともに徐々に進行している。この重量減少の終了温度は、市販水酸化アルミニウムのそれとほぼ一致する。低純度アルミナのDTA曲線に注目すると、335°Cに市販の水酸化アルミニウムでは観察されない発

熱ピークが見られる。一方、高純度アルミナの摩耗粉の熱重量変化は、全体の重量減量が少ないことを除けば、ほぼ、水酸化アルミニウムの減量曲線と同じであるが、DTA 曲線には、低純度アルミナの摩耗粉で見られた335°Cに明瞭な発熱ピークが

Fig. 3. TG-DTA curves of low purity (upper) and high purity (middle) alumina ball abrasion powders using vibration mill with water, and commercial fine-grained α -Al(OH)₃.

観察される。

図3の高純度アルミナの摩耗粉と市販水酸化アルミニウムのDTA 曲線下部に示す曲線は、DTA 曲線の高温部分の拡大図(それぞれ10倍と5倍)である。市販の水酸化アルミニウムでは、約1340°Cに、また、高純度アルミナの摩耗粉では、1010°Cにそれぞれ発熱ピークが観察される。この高温での発熱ピークは、アルミナの α 化に対応するものと考えられる^{7)~9)}。これより、湿式粉碎により作製した高純度アルミナの摩耗粉に含まれる水酸化アルミニウムは、通常の水酸化アルミニウムと比較して300°C以上低温で α アルミナ化するものと予想される。

図4には、(a)市販の微粒ギブサイト型水酸化アルミニウムと(b)振動ミルにより作製した摩耗粉の加熱過程におけるXRD パターンを示す。同図より、市販の水酸化アルミニウムは、加熱によりまず χ アルミナが生成し、1000°Cの加熱により κ アルミナ単相となり、1200°Cでは、ほとんどが α アルミナとなるが、図中に矢印で示すように κ アルミナがわずかに残存する^{10),11)}。この κ アルミナの回折ピークは、1300°Cの加熱においても確認された。すなわち、市販の水酸化アルミニウムを加熱により α アルミナ単相とするためには、1300°C以上の加熱が必要であることを意味する。一方、同図(b)に示す摩耗粉では、650°Cで加熱した試料において γ アルミナと思われるブロードな回折ピークが観察されるものの、他は α アルミナからの回折線のみであり、800°Cに加熱すると、 γ アルミナの回折強度が減少し、 α アルミナの回折線が強くなる¹²⁾。900°Cの加熱では、 γ アルミナの回折線は消失し、 α アルミナのみ回折線となる。図中では、散乱角 2θ が41.7°, 46.2°に存在する α アルミナの00.6, 20.2反射は、JCPDS カードに報告されている相対強度が1と非常に弱い反射であるが、900°Cで焼成した試料の回折図形では明瞭に認められる⁵⁾。このことは、900°Cの焼成でほとんど α 化が終了していることを示してい

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) commercial fine-grained α -Al(OH)₃ and (b) high purity alumina ball abrasion powders heated at various temperatures.

Table 3. Specific Surface Area (SSA) and its Equivalent Diameter of Heated Abrasion Powders

Material	Heat temperature / °C	Specific surface area / m ² /g	Equivalent diameter of SSA / nm
VA5	650	49.6	30.4
V5	800	28.3	53.5
	900	17.7	85.2
	1000	14.7	103
P5	(As-ground)	45.0	
P15	(As-ground)	31.3	
α -Al(OH) ₃ *	1300	7.3	210
	1400	4.4	340
Alumina A	(As-received)	5.0	300
Alumina B	(As-received)	14.5	104

* Commercial fine-grained α -Al(OH)₃ (Gibbsite type)

Table 4. Relative Density of Sintered Abrasion Powders and Commercial High-Purity Alumina Powders

Material	Sintering temperature / °C				
	1250	1300	1350	1400	1500
VA5 650°C 2h	96.0	98.5	99.5		
V5 900°C 2h	98.6	99.2	100.0		
VL5 650°C 2h		92.8		94.5	93.8
Alumina A				96.6	99.8
Alumina B	98.3	99.1	100.1		

る。

表 3 は、摩耗粉と市販粉末の比表面積から形状係数を 6 とし、粉末がすべて α アルミナと仮定して計算される比表面積径を示す。なお、粉砕の際に樹脂製のポットを使用した場合 (VA5) は、少量の樹脂の摩耗粉が混入し比表面積が過大に測定されてしまったため、650°C で樹脂を加熱除去した後の値を示した。また、遷移アルミナを含むものは、ほぼ、 α 化が終了したと思われる試料の値を示す。同表より、650°C で加熱したアルコール中での摩耗粉の比表面積は、50 m²/g 程度であり、非常に細かい粉末であることが分かる。一方、水中での摩耗粉を加熱し、 α アルミナとした粉末の比表面積は、市販の微粒水酸化アルミニウムを高温加熱で α アルミナとしたものに比べて非常に大きな値である。また、市販の焼結用高純度アルミナと比較しても比表面積は大きく、比表面積径は、0.1 μ m 以下である。

表 4 には、摩耗粉を加熱し樹脂を除去、及び、 α アルミナ化した試料と市販の高純度アルミナ粉末 A, B (純度 99.99 ~ 99.999%) を各温度で焼結したときの焼結密度を α アルミナの理論密度に対する割合で示す。高純度アルミナボールから作製した粉末は、1250°C の焼結で相対密度 96% 以上、1300°C の焼結では、98% 以上の高密度となる。若干の測定誤差を考慮すると 1350°C の焼結ではほぼ理論密度に達している。この値は、高純度アルミナ (アルミナ A) を大きく上回るものであり、最も焼結性に優れた市販高純度アルミナ (アルミナ B) に匹敵する値である。一方、低純度アルミナボールの摩耗粉の焼結体の相対密度は、1300°C の焼結で 93%、1500°C でも、94% である。

4. 考 察

4.1 摩耗粉の特性

湿式ボールミル法による高純度アルミナボールからの摩耗粉

は、多量の水酸化アルミニウムを含有していることが分かった。本研究と粉砕条件は異なるが、アルミナ粉末の転動ボールミルによる湿式粉砕において、水酸化アルミニウムの生成が報告されている^{3),13)}。田中らは、 α アルミナ結晶がメカノケミカル反応によってギブサイト結晶に転移したと結論し、0.75 ~ 30 mm のボールのうち、ギブサイト結晶の含有量は、ボール径 2 mm で最大値を示すことを報告している³⁾。本研究の範囲内では、摩耗粉中のギブサイト型水酸化アルミニウムの含有率は、同一ミルでは、ボール径が小さいほど多く既報の結果と一致する。特に、遊星ミルによるデータで顕著に見られるように摩耗粉の量と摩耗粉中の水酸化アルミニウムの含有率は、ボール径が小さい方が多い。ボール充填率一定の下では、ボール径が大きい方が明らかに 1 個のボールの衝撃力は大きい、逆にボール同士の全接触回数は少ない。一方、本研究で用いた転動、振動、遊星ミルにおけるボールの加速度は、それぞれ、1G, 13.7G, 83.3G と計算され、したがって、粉砕機内のボールの衝撃エネルギーは、転動、振動、遊星ミルの順番に大きい^{14),15)}。一方、摩耗粉中の水酸化アルミニウムの含有率は、転動ミルが最も大きく、エネルギーの大きなミルほど小さい。もちろん、摩耗粉の生成や α アルミナの水酸化アルミニウムへの変化には、ある臨界のエネルギーが必要であると考えられるが、この臨界値以上の衝撃がある場合には、衝突頻度の多い条件の方が摩耗粉の生成や水酸化アルミニウムへの変化が多いと考えられる。

低純度アルミナボールからの摩耗粉は、XRD においては、 α アルミナからの回折ピークのみが観察されたが、TG 曲線においては加熱減量が認められた。この加熱重量減少挙動は、ギブサイト型水酸化アルミニウムを乾式粉砕により無定形化したものの加熱減量曲線と良く一致する¹⁶⁾。また、高純度アルミナボールの摩耗粉についても表 2 に示したように強熱減量と XRD から推定した水酸化物の量に大きな差があることや摩耗粉の XRD 図形のバックグラウンドが比較的高いことを考えると、アルミナの水中粉砕によって生成する水酸化アルミニウムは、かなりの量の非晶質を含むものと推定される。そして、DTA における 335°C での発熱ピークは、非晶質水酸化アルミニウムが脱水中もしくは脱水後に結晶質の遷移アルミナに変化したものと考えられる。この非晶質水酸化アルミニウムの含有率は、摩耗粉中にギブサイト型水酸化アルミニウムの含有率が多いものほど大で、転動ミルで作製した摩耗粉においては、ギブサイト型水酸化アルミニウム以上の割合となっている。すなわち、非晶質水酸化アルミニウムの生成には、ボール同士の強い衝撃力よりは、むしろ衝突頻度がより大きく関与しているものと考えられる。

低純度ボールの摩耗粉において、ギブサイト型が見られず非晶質のみが認められた原因としては、低純度ボール摩耗粉の平均粒子径が数 μ m と高純度ボールの摩耗粉に比較して 100 倍程度大きいことや、摩耗粉中の水酸化物の含有率が低いこと、もしくは、焼結助剤として添加された粒界ガラス相の影響等が考えられるが、現時点では明らかではない。

4.2 摩耗粉の加熱過程での構成相の変化

本研究で作製した高純度アルミナボールからの摩耗粉は、最大で 60% もの水酸化アルミニウムを含み、この水酸化アルミニウムの加熱過程での相変化は、通常の水酸化アルミニウムと大きく異なっている。すなわち、市販のギブサイト型水酸化アルミニウムの加熱相変態は、脱水の後 χ アルミナ $\rightarrow$ κ アルミナ $\rightarrow$ α アルミナとなり、 α アルミナ単相を得るためには、1300°C を超える加熱温度が必要である。これに対して、本法

によって得られる摩耗粉では、800°C以下の加熱によっても α アルミナ量の増加が認められ、900°Cの低温加熱で α 化が完了する。本研究で作製した摩耗粉は、少ないものであっても40%程度の α アルミナを含んでおり、このことは、水酸化アルミニウムに α アルミナの種を多量に添加したものと考えることができる。KumagaiとMessingは、ゾル-ゲル法によるアルミナの製造において α アルミナの種の効果を検討し、種の粒子径が小さい方が効果が大きく、また、添加量が多い方が α 化温度が低下することを報告している¹⁷⁾。このことを考慮すると本法により作製した摩耗粉の粒子径は、従来の報告で使用された種としての α アルミナに比較して極めて小さいため、種の効果がより顕著に現れたものと考えられる。また、 κ 相や θ 相が出現しない理由は、安定相である α アルミナが多量かつ均一微細に混合されたためであると思われる。

さて、本研究で作製した摩耗粉には、前述のとおり最大で30%程度の非晶質水酸化アルミニウムを含むため、これが α 化に影響を及ぼしていることも考えられる。Sugiyamaらは、ギブサイトを乾式粉碎により無定形化したものは、DTAによる高温での発熱ピークが約1000°Cに低下することを報告しており、無定形化したことによって容易に α アルミナ化すると結論している¹⁶⁾。しかし、Sugiyamaらが使用した転動ボールミルのポット、ボールは、いずれもアルミナ製であり、粉碎産物中に α アルミナ摩耗粉が混入したことも考えられる。一方、Tonejcらは、超硬合金のポットとボールを使用した乾式粉碎において室温の粉碎のみでギブサイト型水酸化アルミニウムから α アルミナが生成することを報告している¹⁸⁾。この事実は、Sugiyamaらの実験においても乾式粉碎中に少量の α アルミナが生成した可能性を示唆する。以上の考察より、本研究で作製した摩耗粉が極めて低温で α アルミナ単相となったのは、粉碎中に均一に混合された微細な α アルミナの種の効果と結論される。また、摩耗粉が低温で α アルミナ化できるため、生成する α アルミナ粒子が微細であり、市販の高純度アルミナ粉末に比較して、本研究で使用した高純度アルミナボールの純度が低いにもかかわらず、良好な焼結性を示す結果になったものと考えられる。

5. 結 論

湿式粉碎における高純度及び低純度アルミナボールからの摩耗粉の生成とその特性評価に関する実験的検討結果を要約する

と以下のとおりである。

- (1) 高純度アルミナボールを用いた場合の摩耗粉は、比表面積30 m²/g以上となり、きわめて微細な粉末が得られる。
- (2) 高純度アルミナボールからの摩耗粉は、かなりの量がギブサイト型 α -Al(OH)₃になるが低純度アルミナボールを用いた場合の摩耗粉は、 α -Al(OH)₃にならない。しかし、両者ともかなりの量の非晶質水酸化アルミニウムを含む。
- (3) 摩耗粉中の水酸化物の含有率は、粉碎条件により異なり、ボール径が小さいほど、また、ミルの粉碎エネルギーが小さいほど多い。
- (4) 摩耗粉に含まれる水酸化アルミニウムは、通常の α -Al(OH)₃と相変態経路が異なり、 κ 相や θ 相が出現せず、約900°Cの低温加熱で α アルミナ単相となる。これは、均一に混合された微細な α アルミナの種としての効果と考えられる。
- (5) 水中での摩耗粉ばかりでなくアルコール中でのそれも比較的低温で焼結可能である。

文 献

- 1) 柳沢雅明, 椿 淳一郎, 粉体工学会誌, 27, 634-38 (1990).
- 2) 桑原好孝, 淡野正信, セラミックス, 31, 35-38 (1996).
- 3) 田中謙次, 稲田 勇, 脇野喜久男, 上井 勲, 37, 1319-25 (1988).
- 4) T. Yokoyama, K. Tamura and G. Jimbo, "Proc. Trilateral Symposium on Particology", Ed. by G. Jimbo, J. K. Beddow and M. Kwauk, Science Press (1988) pp. 178-83.
- 5) JCPDS card, No.42-1468.
- 6) JCPDS card, No.33-18.
- 7) 坂本憲一, 窯協, 64, 40-51 (1959).
- 8) 若尾芳之, 日比野泰三, 名古屋工業技術試験所報告, 11, 588-95 (1962).
- 9) S. Rajendran, *J. Mater. Sci.*, 29, 5664-72 (1994).
- 10) JCPDS card, No.4-0880.
- 11) JCPDS card, No.4-0878.
- 12) JCPDS card, No.10-425.
- 13) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 819-23 (1993).
- 14) 神保元二, セラミックス, 31, 24-29 (1996).
- 15) 横山豊和, 第25回粉体に関する講演討論会論文集, 27-41 (1995).
- 16) K. Sugiyama, A. H. Shinohara, F. Saito and Y. Waseda, *Mineral. J.*, 17, 101-10 (1994).
- 17) M. Kumagai and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 500-05 (1985).
- 18) A. Tonejc, M. Stubičar, A. M. Tonejc, K. Kosanović, B. Subotić and I. Smit, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 519-20 (1994).