アルミナ板状粒子の粒成長に及ぼす粉碎粉末の影響

横田耕三・近藤祥人

香川県工業技術センター, 761-8031 高松市郷東町 587-1

Effects of Ground Alumina Powder on Platelike Grain Growth

Kozo YOKOTA and Yoshihito KONDO

Kagawa Prefectural Industrial Technology Center, 587-1, Goto-cho, Takamatsu-shi, Kagawa 761-8031

Trace amounts of impurities in alumina powder are known to cause platelike alumina grains to generate in sintered bodies. In many studies of platelike alumina grain growth in sintered bodies, fine and high pure alumina powders built-up by the sol-gel method have been examined by addition of SiO_2 , CaO and so on. The authors reported in a previous paper that the platelike grains were formed in sintered compacts of a fine alumina powder ground by wet rotation ball milling. In this study, sintering properties were investigated for two kinds of alumina powders: ground powder, built-up powder with similarities in average particle size, particle mass-size distribution and amounts of impurities. The platelike grains were generated in both of powder compacts. However, platelike grains of ground powder compacts were formed at low sintering temperatures and short sintering time compared to other compacts, which can be explained by the fact that the ground powder contained ultra-fine particle of less than or equal to $0.1 \mu\text{m}$. The grinding processes proceeded with micro-decay of particle surface on the powder. When platelike grain growth isotherms in logarithmic plot were compared, the slopes were nearly equivalent. Therefore, it was suggested that the platelike grain growth mechanism of two kinds of powders compacts was similar.

[Received June 30, 1997; Accepted November 14, 1997]

Key-words: Alumina, Ground powder, Built-up powder, Microstructure, Platelike grain growth, Ball milling

1. 緒 言

アルミナは汎用的なセラミックス材料であるが、構造用セラミックスの中では破壊靱性値が比較的低い。アルミナを強靱化する方法としては、組織の不均一化を目的とした複合化、すなわちミクロンオーダーの分散相を添加して、マトリックス粒界に分散させる方法が主流であり、分散相としては、粒子^{1),2)}、ウイスカー³⁾、繊維⁴⁾などが報告されている。一方、微量の第2成分を添加し、焼成により組織中に粗大粒子あるいは異方性粒子を生成させる方法は、自己複合材料として研究されており、前者よりも、成形工程での欠陥を少なくすることが可能である。アルミナの自己複合材料としては、第2相を析出させる方法^{5)~7)}とアルミナの結晶粒自身を成長させる方法^{8)~12)}とがある。後者において、アルミナに微量の不純物を添加することにより、板状粒子等の粗大異方性粒子が生成することが知られている^{9)~12)}。これは主に、アルミナ焼結体中の粒界に偏析した不純物が液相を形成するためであると考えられている。現在、アルミナセラミックスの破壊靱性の向上を目的とした、アルミナ板状粒子の粒成長に関する研究が多くなされている^{9),10)}。これらの研究は、主として、アンモニウムドーソナイト法やゾル-ゲル法に代表されるビルドアップ法により調製された微粒の高純度アルミナ粉末を使用して、それらに微量の SiO_2 や CaO 等を添加して行われている^{9),10)}。

一般に市販されている低ソーダアルミナ粉末は、安価であり、粉末中には SiO_2 , CaO , Na_2O 等の不純物が数百 ppm 含まれていることが多い。したがって、これらの粉末は液相が形成される焼成温度において、焼結体中に板状粒子が生成する可能性がある。著者らは既報において、安価なバイヤー法アルミナ粉末を、湿式回転ボールミルを用いた微粉碎により、平均粒子径の異なるサブミクロン粉末を調製し¹³⁾、それら粉末の焼結体中に板状粒子が生成することを報告した¹⁴⁾。また、それら板状粒子の粒子径は、出発原料粉末の粒子径に影響されることを示した。粉碎による粉末調製は汎用的な技術であり、粉碎法

により調製された粉末においても、板状粒子が分散した靱性の高いアルミナセラミックスが調製できれば、工業的により有益なものになると考えられる。

本研究では、粉碎法及びビルドアップ法により調製されたほぼ同一の平均粒子径を有する2種類のアルミナ粉末について、不純物量をほぼ等しくするように調製して、緻密化挙動及び、焼結体中に生成する板状粒子の粒成長挙動を比較検討した。

2. 実験方法

原料は、住友化学工業製アルミナ粉末 AES-22S (平均粒子径 $0.7 \mu\text{m}$, 純度 99.95%) と、大明化学工業製タイミクロン TMDA (平均粒子径 $0.18 \mu\text{m}$, 純度 99.99%) を用いた。粉碎粉末は、前者の粉末を湿式回転ボールミル (ポット及びボールともに純度 99.9% のアルミナ) により粉碎し、平均粒子径が後者の粉末とほぼ等しくなるように調製した。ビルドアップ粉末は、後者の粉末に、粉碎粉末に含まれるほぼ同じ量の不純物を添加して調製した。粒子径の測定は、遠心沈降光透過式の粒度測定機 (島津製作所製, SA-CP3L) により行った。また、不純物の定量は、蛍光 X 線分析装置 (理学電機製, RIX2000) による低希釈率ガラスビード法¹⁵⁾にて行った。

これらの粉末を 900°C にて仮焼後、ワックス系バインダー (中京油脂製, セルナ SE-604) をアルミナ粉末に対して 1 mass% 加え、 $250 \mu\text{m}$ のふるいを通して顆粒を調製した。成形体は 10 MPa で一軸プレス後、成形密度が約 2.2 g/cm^3 になるように CIP 成形して調製した。焼成は、大気中において、焼成温度 $1250 \sim 1600^\circ\text{C}$, 焼成時間 2h, 昇温速度 $\text{R.T.} \sim 400^\circ\text{C}$ は 2°C/min , 400°C 以上は 5°C/min にて行った。

得られた焼結体の密度を、水を媒液としたアルキメデス法により測定するとともに、組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また、板状粒子の粒成長の速度を調べるため、焼成温度 1450 , 1475 , 1500°C において、等温粒成長の測定を行った。板状粒子は、長軸径 (c 軸に垂直方向) が大きいもの

を100個選び、それらの平均値を長軸粒子径とした。同時に短軸径（ c 軸方向）についても測定し、平均値を求めた。なお、等温粒成長測定の試料は、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて焼成した。また、板状粒子が生成する前の焼成温度である、 1400°C において焼成した焼結体のマトリックス粒子径を、インターセプト法により200個測定して求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 粉末特性

粉碎粉末は as-ground の状態では、格子歪を約1%有した活性な粉末であった。アルミナのサブミクロン粉碎粉末の場合、格子歪は緻密化に影響を与えないが¹⁴⁾、粉碎粉末とビルドアップ粉末の格子歪を等しくするため、粉碎粉末を 900°C において仮焼した。また、ビルドアップ粉末は as-recieved の状態において、格子歪は観察されなかったが、実験における両粉末の調製条件をそろえるため、粉碎粉末と同様に 900°C の仮焼処理を行った。 900°C 仮焼後の両粉末の格子歪は同程度であった。

図1に、 900°C で仮焼した粉碎アルミナ粉末（以後G粉末とする）とビルドアップアルミナ粉末（以後B粉末とする）の重量粒子径分布を示す。両粉末にはいずれも $0.8\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子は認められず、平均粒子径ならびに重量粒子径分布はほぼ等しいことが分かる。仮焼前の両粉末の平均粒子径はともに約 $0.18\mu\text{m}$ であったが、仮焼により若干粒成長して約 $0.20\mu\text{m}$ となった。しかし、G粉末にはB粉末と比較して $0.08\mu\text{m}$ 以下の微粒子の存在が認められる。微粒子は、粒子一個の重量が、大きい粒子に比べて小さいため、重量粒子径分布において、粒子数に対する含有量が少なくなる。そこで、両粉末の微粒子の含有量を明確にするため、図1に示した両粉末の重量粒子径分布を個数粒子径分布で表したのが図2である。両粉末の分布は異なっており、G粉末はB粉末に比べて、粒子径分布の幅が広く、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子含有量において大きな差が認められる。一般に、粉末の粒子径分布は重量粒子径分布で表されることが多い。しかし、微粒子が多く含まれている粉末においては、個数粒子径分布の方が微粒子含有量を明確に示すことが可能であるといえる。

本実験で用いた遠心沈降光透過式の粒度分析装置は、X線透過法などの他の分析方法に比べて、粗大粒子や超微粒子の測

Fig. 1. Particle mass-size distribution of alumina powder annealed at 900°C .
○ Ground powder, ● Built-up powder.

定において誤差を生じやすい¹⁶⁾。そこで、確認のため、 900°C で仮焼した両粉末の透過型電子顕微鏡（TEM）観察結果を図3に示す。いずれの粉末も粗大粒子は観察されず、また、G粉末の方が微粒子が多く存在していることが分かる。したがって、本実験においては、TEMによる直接粒子を観察した結果と、粒度分析装置による粒子径分布とは、ある程度対応しているといえる。

G粉末にこのような微粒子が多く混入した原因については次のように考えられる。小径ボールを用いたボールミル粉碎は、ボール同士のせん断力が支配的に被粉碎物に働いて進行する¹³⁾。このため、粉碎による被粉碎物の粒子径の減少は、粒

Fig. 2. Particle number-size distribution of alumina powder annealed at 900°C .
○ Ground powder, ● Built-up powder.

Fig. 3. TEM micrographs of alumina powders annealed at 900°C .
(a) Ground powder and (b) Built-up powder.

子表面近傍における微小破壊により進むものと推察される。したがって、粉碎過程では、この微小破壊により多くの微粒子が生じるものと考えられる。このような現象は、粉碎粉末の一つの特徴であるといえる。なお、粉碎工程において粉碎メディアからの摩耗粉の混入は避けられない¹⁷⁾。本実験においても、摩耗粉は粉碎前のアルミナ粉末に対して約5%混入した。ポットとボールの空擦りにより採取した摩耗粉の平均粒子径は約0.2 μm であり、0.1 μm 以下の微粒子も含まれていた。しかし、摩耗粉の量は被粉碎物の約5%と少ないため、G粉末中に含まれる0.1 μm 以下の微粒子は、摩耗粉からの混入も考えられるが、被粉碎物の粒子表面で起こる微小破壊から多く生じるものと推察される。

なお、900°Cで仮焼した両粉末の比表面積はG粉末、B粉末それぞれ12.3 m²/g, 10.9 m²/gであった。

表1にアルミナ粉末中の不純物量を示す。両粉末の不純物種及びその量はほぼ等しいことが分かる。主な不純物種は、SiO₂, Na₂O, CaOであり、それぞれ、約0.02, 0.015, 0.009 mass%である。また、総不純物量は両粉末とも約0.06 mass%である。

3.2 緻密化挙動及び微構造

図4にG粉末及びB粉末の焼成温度に対する相対密度の変

化を示す。いずれの粉末も焼成温度1350°Cまではほぼ同様な密度変化を示す。しかし、それ以上の焼成温度では、両者の相対密度の変化は大きく異なっている。B粉末は焼成温度1450°Cにおいて理論密度に近い値を示しているが、G粉末は焼成温度を高くしても密度の上昇はあまり認められず、相対密度95~96%ではば一定の値を示している。

次に、両粉末の焼成温度1450°C及び1500°Cにおける焼結体微構造 (SEM 観察, 焼結体破面) を図5に示す。両粉末とも、1450°Cで焼成された焼結体中に板状粒子が生成している。しかしながら、板状粒子の生成量はG粉末の方が多く、また、それらの粒子径も大きい。焼成温度1500°CにおけるG粉末の焼結体では、長軸径が約50 μm の板状粒子が組織全体にからみあっている。ここで、G粉末の板状粒子中には多くの気孔

Fig. 4. Relative density of alumina compacts as a function of sintering temperature for 2h.

○ Ground powder, ● Built-up powder.

Table 1. Impurity Content of Ground Alumina Powder and Built-up Alumina Powder

	Elements mass%						
	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	K ₂ O
Ground powder	0.015	0.020	0.005	0.006	0.008	0.003	0.001
Built-up powder	0.014	0.019	0.004	0.007	0.009	0.003	0.002

Fig. 5. SEM micrographs of alumina sintered bodies. Starting powders and sintering temperature are: (a) Ground powder, 1450°C, (b) Ground powder, 1500°C, (c) Built-up powder, 1450°C, (d) Built-up powder, 1500°C, Sintering temperature is 2h.

Fig. 6. SEM micrographs of alumina compacts sintered at 1400°C for 2h. Starting powders are: (a) Ground powder and (b) Built-up powder.

が取り込まれており、このような粒内気孔は、焼成温度を高くしても除去することはできない。図4において、1350°C以上で焼成したG粉末の焼結体密度が大きくならなかったのは、板状粒子中の粒内気孔が影響しているものと考えられる。G粉末の焼結体の方がB粉末の焼結体に比べて板状粒子の成長が速く、より多くの気孔が板状粒子内に取り込まれたものと考えられる。

図6に、板状粒子が生成する前の焼成温度である1400°C焼成における、両粉末の焼結体研磨面のSEM写真を示す。B粉末焼結体は緻密化しており、結晶粒子（マトリックス粒子）は整粒で、その粒子径は比較的そろっている。一方、G粉末焼結体には、大きな気孔が存在しており、結晶粒子径はそろっていない。特に、粒子径0.1 μm程度の非常に小さい粒子が多く存在しており、また、3 μm程度に伸長した大きい粒子も認められる。なお、両焼結体の平均結晶粒子径はB粉末、G粉末それぞれ約1.02 μmと約0.79 μmであった。図7に、これら焼結体の結晶粒子径分布を示す。B粉末焼結体の結晶粒子は、最大粒子径2.2 μm、最小粒子径0.3 μmであり、正規分布に近い分布を示している。しかし、G粉末焼結体の結晶粒子は、最大粒子径3.0 μm、最小粒子径0.1 μmであり、幅の広い結晶粒子径分布を示している。したがって、G粉末焼結体には、粒成長の核となり得る粒子が多く存在していると考えられ、これらが板状粒子の生成に大きく影響しているものと推察される。このようなマトリックス結晶粒子径分布が大きく異なる原因としては、先に示した両原料粉末の粒子径分布が考えられる。G粉末は0.1 μm以下の微粒子が多く混入しており、個数粒子径分布において、B粉末に比べて、広い粒子径分布を有していたためであると考えられる。

3.3 板状粒子の粒成長挙動

図8に、焼成温度1450、1475、1500°Cにおける両粉末の焼結体中に生じた、板状粒子の長軸径（c軸に垂直方向）についての等温粒成長曲線を示す。板状粒子は粒成長の初期段階では、

Fig. 7. Particle size distribution in alumina sintered body at 1400°C for 2h. (a) Ground powder compact and (b) Built-up powder compact.

Fig. 8. Relationship between sintering time and length of platelike alumina grain.

それらの生成量が少なく、サイズも小さいため、他の板状粒子の制約を受けずに粒成長する。しかし、粒成長が進行すると、図3(b)のように隣接の粒子に粒成長を抑制される。したがって、ここでの粒成長曲線は、隣接の板状粒子に影響されない領域における粒子の長軸径について、粒成長曲線を求めた。同じ焼成温度で比較した場合、B粉末よりG粉末の方が、板状粒子が速く成長している。一例を挙げると、1500°C焼成におい

て、板状粒子が約20 μm に成長するまでの時間は、G粉末で約10 min, B粉末で約50 min 必要である。また、焼成温度が高いほど板状粒子が速く成長している。G粉末の場合、約20 μm の板状粒子が成長するには、焼成温度1500, 1475, 1450 $^{\circ}\text{C}$ において、焼成時間はそれぞれ約10, 30, 60 min であった。しかし、粉末の種類や焼成温度によらず、それら曲線の傾きはほぼ等しいことが分かる。したがって、アルミナの板状粒子は、粉末の粒子径分布や焼成温度により成長速度は異なるものの、それらの成長機構は同じであるといえる。

次に、図9に板状粒子の短軸径(c軸方向)の等温粒成長曲線を示す。長軸径の結果と同様に、同じ焼成温度においては、B粉末よりG粉末の方が速く板状粒子が成長している。また、焼成温度が高いほど板状粒子の成長は速い。曲線の傾きはいずれもほぼ等しいが、それら傾きは長軸径のそれに比べて小さくなっている。このため、板状粒子の生成段階では、短軸径はいずれも長軸径の約1/5の大きさであったが、焼成時間とともにその比は約1/6~1/7となり、板状粒子のアスペクト比が若干大きくなった。

一般的に、等温焼成における粒成長は次の経験式により示される¹⁸⁾。

$$G^n - G_0^n = kt \quad (1)$$

ここで、 G は t 時間後の粒子径、 G_0 は $t=0$ における粒子径、 k は温度依存性の速度定数、 t は焼成時間、 n は粒成長機構を表す指数である。

(1)式は両対数で表すと、

$$\log G - \log G_0 = 1/n \log t + 1/n \log k$$

G_0 が小さいときは

$$\log G = 1/n \log t + 1/n \log k \quad (2)$$

となり、図8、図9の曲線の傾きにより n 値を求めることができる。本実験におけるアルミナ板状粒子の長軸径及び短軸径の n 値は、それぞれ約1.3, 約2.5であった。通常の粒成長では、 n 値は2~3の値を示すことが多い。したがって、本実験では、アルミナ板状粒子の短軸径は、一般的な粒成長則にはほぼ従って粒成長している。しかし、長軸径は、従来には報告されていない小さな n 値であり、粒成長の二乗則及び三乗則とは異なる著しい異常粒成長であるといえる。

なお、図8~9の y 切片は、(2)式より $1/n \log k$ であるから、粒成長の速度定数 (k) を表す。 k 値は温度依存性の物理

量であるため、焼成温度に影響される。また、本実験結果から、 k 値はB粉末よりG粉末の方が大きく、原料粉末の粒子径分布が広いほど k 値は大きな値を示すといえる。

4. 結 言

粉碎法及びビルドアップ法により調製された、平均粒子径、重量粒子径分布、不純物量のはほぼ等しい2種類のアルミナ微粉末について、焼結特性ならびに焼結体中の板状粒子の粒成長挙動を比較検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 焼成温度1350 $^{\circ}\text{C}$ までは、両粉末とも焼成温度に対する相対密度の変化はほぼ同様な挙動を示したが、それ以上の焼成温度においては、両者は大きく異なった。

(2) 両粉末とも焼結体中に板状粒子の生成が認められたが、粉碎粉末の方が、短い焼成時間でより多くの板状粒子が生成した。

(3) 粉碎粉末中には、粉碎工程において生じた0.1 μm 以下の微粒子が多く混入しており、これが焼結特性や、板状粒子の生成及び成長に影響を与えるものと考えられる。

(4) 板状粒子の等温粒成長曲線の傾きは、両粉末ともほぼ等しく、板状粒子の粒成長メカニズムは同じであると考えられた。

(日本セラミックス協会1997年年会において一部発表)

謝 辞 本研究を行うに当たり有益なご助言を頂いた東京工業大学名誉教授・濱野健也先生、長岡技術科学大学教授・植松敬三先生、株式会社マキノ取締役・浅井信義先生に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中平 敦, 新原皓一, 平井敏雄, 窯協, 94, 767-72 (1986).
- 2) 内山哲夫, 新原皓一, 平井敏雄, 窯協, 94, 756-60 (1986).
- 3) 山本 勉, 浅野 誠, 上野和夫, 玉利信幸, 粉体および粉末冶金, 36, 859-64 (1989).
- 4) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎, セラミックス論文誌, 99, 370-75 (1991).
- 5) T. Nagaoka, Y. Yamaoka and S. Kanzaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 219-21 (1990).
- 6) P.-L. Chen and I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2610-12 (1992).
- 7) M. Yasuoka, K. Hirano, M. E. Brito and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1853-56 (1995).
- 8) L. A. Xue and I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2011-13 (1991).
- 9) H. Song and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2077-85 (1990).
- 10) T. Koyama, A. Nishiyama and K. Niihara, *J. Mater. Sci.*, 28, 5953-56 (1993).
- 11) S. C. Hansen and D. S. Phillips, *Philosophical Magazine*, 47, 209-34 (1983).
- 12) W. A. Kaysser, M. Sprissler, C. A. Handwerker and J. E. Blendell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 339-43 (1987).
- 13) 横田耕三, 橋塚 豊, 中原理栄, 近藤祥人, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 1167-71 (1995).
- 14) 横田耕三, 近藤祥人, *J. Ceram. Soc. Japan*, 投稿中.
- 15) 山田康治朗, 河野久征, 村田 守, X線分析の進歩, 26, 33-44 (1995).
- 16) 早川 修, 中平兼司, 椿 淳一郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 392-97 (1996).
- 17) 吉澤友一, 齋藤文良, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 668-72 (1996).
- 18) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd ed., John Wiley & Sons (1976) pp. 449-68.

Fig. 9. Relationship between sintering time and width of platelike alumina grain.