低温比熱測定法によるアルミナ原料粉末の表面評価

Purwadi Raharjo・棚村興規[†]・松田雅義^{††}・石崎幸三

長岡技術科学大学, 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Surface Evaluation of Alumina Powders by Cryogenic Specific Heat Measurements

RAHARJO Purwadi, Koki TANAMURA[†], Masayoshi MATSUDA^{††} and Kozo ISHIZAKI

Nagaoka Gijutsu-Kagaku Daigaku (Nagaoka University of Technology), 1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

Cryogenic specific heats are measured for the evaluation of the surface state of alumina powders. Specific heats of commercial powders are measured in a temperature range between 15K and 50K. For specific heat measurements, powder particles are covered by Apiezon N grease to increase the thermal conduction of powder compacted bodies. Excess specific heats are observed below 30K for each sample. For the commercial powders, the total entropy becomes higher as the specific surface area increases. The specific surface entropies of commercial powders are higher than those of porous samples. A possible reason of the decrease of entropy upon sintering process is the phase transformation of hydroxide alumina on the surface of commercial powders to other phases like the α -phase by sintering process. The weight change by the heat treatment at 1200°C is in agreement with the calculated weight change for the phase transformation, assuming that the surface thickness is about 1 nm. The high entropy of commercial powders may be due to the presence of hydroxide alumina which exists on the surface of the alumina crystals and is not detectable by X-ray diffraction.

[Received October 16, 1997; Accepted March 30, 1998]

Key-words : Alumina, Powder, Surface states, Entropy, Cryogenic specific heat, Excess heat capacity, Specific surface area

1. 緒 言

一般にセラミックス製品は原料粉末から、成形、焼結の過程を経て製造される。それゆえ原料粉末がセラミックス製品に与える影響は大きい。特に焼結過程においては表面エネルギーなどの粉末表面状態が影響を与えることが知られている¹⁾。粉体表面の状態を把握することはセラミックスの製造に関して重要な問題であるといえる。

粉体は粒子内部では規則性の高い結晶構造を持っているが粒子表面では内部とは違う結合状態を持っている可能性がある。そしてその表面状態が熱処理によって変化することも考えられる。これらのことを明らかにするための一つの方法として低温比熱測定法を用いて実験を行った。

2. 実験方法

粉体低温比熱測定にはアルミナ原料粉末として住友化学工業の比表面積が1.1 m²/g, 1.9 m²/g, 2.3 m²/g, 2.8 m²/gの4種類のNEW-ALUMINA(α -Al₂O₃, 純度99.9%以上)を用いた。緻密体と多孔体との表面エントロピーを比較するためにアルミナ緻密体と比表面積の異なる2種類の多孔体も作製し、低温比熱を測定した。緻密体と多孔体は表1に示した原料粉末や処理条件で、単軸成形及びCIP(cold isostatic press)を行い、常圧焼結によって得られた。

粉末の実験では粉末の圧粉体内部の熱伝導をよくするために、粉末粒子にグリースを混合し、粉体粒子間に熱が伝わる面積を大きくした。グリースを混合することによって各粉末粒子はグリースで覆われ、圧粉体内部は図1のように変化し、粒子

Table 1. Starting Powder and Fabrication Conditions of Densified and Porous Samples

	Porous A (SSA : 4.1 m ² /g)	Porous B (SSA : 1.9 m ² /g)	Densified (SSA : <0.1 m ² /g)
Starting powder	Sumitomo AKP-50 SSA: 10.5 m ² /g (α -Al ₂ O ₃ > 99.9%)	Sumitomo NEW-ALUMINA SSA: 2.8 m ² /g (α -Al ₂ O ₃ > 99.9%)	Sumitomo NEW-ALUMINA SSA: 2.8 m ² /g (α -Al ₂ O ₃ > 99.9%)
Uniaxial pressing	6 MPa	6 MPa	20 MPa
CIPing	20 MPa, 1 min	20 MPa, 1 min	400 MPa, 1 min
Sintering Temperature	1200°C	1300°C	1600°C

SSA : Specific Surface Area

Fig. 1. Schematic illustration of the CIPed powder compacts. (a) shows before, (b) after covered by grease. Contacted area becomes larger after grease coating to increase thermal conduction.

[†] 現在 : 日本板硝子(株), 105-0022 東京都港区海岸 2-1-7
Present address : Nihon Itagarasu Inc., 2-1-7, Kaigan, Minato-ku, Tokyo 105-0022

^{††} 現在 : タクトシステムズ(株), 111-0051 東京都台東区蔵前 3-1-10蔵前セントラルビル
Present address : TAKT Systems Inc., Kuramae-Central Building 2F, 3-1-10 Kuramae, Taito-ku, Tokyo 111-0051

Table 2. Sample Conditions for Powder Specific Heat Measurements

Specific Surface Area / m^2g^{-1}	Sample mass / g	Grease content / mass%
1.1	4.63	2.00
1.9	4.43	2.05
	5.10	2.18
2.3	4.99	2.20
2.8	5.07	2.16

Fig. 2. Process to obtain specific heat of the powders.

同士の接点には熱の伝わる面積がグリースで大きくなる。グリースには一般に低温において熱接触をよくするために使用される真空グリース Apiezon N を使用した。こうして測定されたサンプルの熱容量からグリースの熱容量²⁾を差し引くことによりアルミナ粉末の比熱を計算している。比熱測定のために成形したサンプルの特性を表 2 に示す。

図 2 に粉末比熱測定実験のフローチャートを示す。粉体の評価には低温比熱測定法のほかに XRD (X-ray diffraction) 測定, BET 一点法, 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。粉末に混合したグリース量はサンプルを 550°C に加熱し, グリースを気化させた前後の重量変化を測定し計算している。この温度での加熱によってアルミナ原料粉末自体の重量が減少することが確認されており, その減少量は約 0.05% であった。そのためにアルミナ原料粉末の比熱の計算にはサンプルのグリース含有量を計算する際にこの減少分を補正してある。

3. 実験結果

図 3 に 4 種類の比表面積の違うアルミナ原料粉末の 15–50 K における低温比熱測定結果を示す。緻密体及び多孔体の測定値と原料粉末の測定値を比較すると, より低温域において原料粉末の比熱の値が高いものになっていることが分かる。そして粉末の比表面積が大きいものほど高い比熱を示すことが分かる。比熱の値が緻密体のものと比較して高い値として観測され始める温度はそれぞれの粉末によって違っているが, 30 K 以下の温度域では 4 種類すべての粉末において過剰比熱が観測されている。

4. 考 察

アルミナ単結晶体の比熱³⁾と緻密体の比熱を比較すると,

Fig. 3. Specific heats are shown as a function of temperature for commercial Al_2O_3 powders, densified, porous and single crystal sample. Compared to porous sintered samples, powders have higher excess specific heat in the temperature below 30 K. The specific heats of the powders and the porous samples also seem to increase with increasing their specific surface area.

15–50 K の測定温度域においては, ほぼ同じ値を示しているために緻密体の持つ焼結後の結晶粒界に起因する過剰比熱は 15 K 以上では観測されないことが分かる。物体表面では内部と違って 1 方向には原子が存在しないために, 表面も格子状態を保っていると仮定すると, 理論的には表面の比熱は温度の 2 乗に比例する⁴⁾。また同じ理由から表面の原子は軟化している⁴⁾。一方表面には化学的に表面エネルギーの低い別な相が存在する場合も考えられる。これらが比表面積の大きいサンプルで過剰比熱が観測される原因と考えられる。

アルミナ原料粉末でも 30 K 以下の温度域でアルミナ多孔体のサンプルと同様に過剰比熱が観測されている。原料粉末の過剰比熱は多孔体のものと比較すると大きくなっていることが分かる。

比熱測定結果をエントロピーを用いて評価するために次式に示す S_T と C_P の関係式

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad (1)$$

から C_P を用いた積分よりエントロピー変化を求めた。エントロピー変化の計算は各サンプルにおいて過剰比熱が観測される 30 K 以下のデータを用いて行った。まずこの温度域での比熱の温度依存性を数式で表すために 3 次の多項式で 30 K 以下のデータの近似を行い, 温度域内の 18 K から 29 K までの定積分を行うことで各サンプルのエントロピー変化を計算した。

図 4 に比表面積の増加によるエントロピーの変化をアルミナ多孔体, アルミナ原料粉末の 2 種類のサンプルについて示す。原料粉末と多孔体の 2 種類のサンプルとも比表面積が増加するにつれ 18 K から 29 K までのエントロピー変化の値が大きくなっていることが分かる。また同じ比表面積について比較すると, 原料粉末のエントロピー変化が多孔体のものよりも大きい

Fig. 4. Relationship between specific surface area (SSA) and entropy of powder and sintered porous samples. The commercial powders have always higher entropy than that of the sintered porous alumina.

ことが分かる。

アルミナ多孔体、アルミナ原料粉末それぞれのサンプルについて単位比表面積当たりの表面エントロピー変化の計算を(2)式に基づいて行った。

$$S_{29}-S_{18} = (S_{29}-S_{18})_{\text{bulk}} + (S_{29}-S_{18})_{\text{surf.}} \times \text{SSA} \quad (2)$$

アルミナ緻密体の持つエントロピー変化をアルミナ固体の持つエントロピー変化 $(S_{29}-S_{18})_{\text{bulk}}$ としてそれぞれの多孔体の全エントロピー変化から差し引き、過剰エントロピーを比表面積で割ることによって二つの多孔体サンプルの単位比表面積当たりの表面エントロピー変化 $(S_{29}-S_{18})_{\text{surf.}}$ を計算した。多孔体の単位比表面積当たりの表面エントロピー変化の平均値は $3.95 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となった。同様にアルミナ原料粉末についても結晶構造を持つ固体の部分、つまり粉体粒子内部のエントロピー変化は緻密体の $(S_{29}-S_{18})_{\text{bulk}}$ と同じであるとして単位比表面積当たりの表面エントロピー変化 $(S_{29}-S_{18})_{\text{surf.}}$ を求めた。四つのサンプルそれぞれについて計算を行い、平均値を取ると、 $9.72 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、多孔体のものと比較して約2.5倍の高い値となった。

アルミナ多孔体のエントロピー変化は原料粉末と比較して小さくなっている。この理由としてはアルミナ原料粉末表面にアルミナ水和物の相が存在し、焼結過程で相変化するために多孔体のエントロピー変化が小さくなると考えられる。X線回折結果(図5)において、アルミナ原料粉末とアルミナ原料粉末を焼結温度の1200°Cで熱処理したものに変化は見られなかったため、過剰比熱の違いはX線回折では検出できないくらい薄い表面層の違いであり、粉末全体が違うわけではないということがいえる。

焼結過程を経て起こりうる相変化としてはGibbsite, Boehmite, Bayerite等のアルミナ水和物から α -aluminaへの変化が考えられる⁵⁾。TEM観察(図6)の結果から原料粉末表面の厚さを1nmとしてこれらの相変化がおきた場合の重量変化を図7に示す。この計算結果と測定された重量減少量はオーダー的に一致するといえる。そのためたとえ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の原料といえど、アルミナ原料粉末表面がアルミナ水和物になっているという可能性がある。

5. 結 言

(1) アルミナ多孔体、アルミナ原料粉末の18~29 Kにおける比熱測定結果から単位比表面積当たりの表面エントロピー

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for as-received powder and heat treated alumina powder at 1200°C. The upper spectrum is for heat treated powder and the lower one is for as-received powder. From the XRD results, no difference of pattern is found between both samples.

Fig. 6. Transmission electron microscope photograph of alumina powders. Scale bar in the photograph indicates length of 20 nm. The powder has about 1 nm layer on the surface.

Fig. 7. Dotted marks indicate weight loss of powder by heat treatment at 1200°C. Solid line, dashed line and dotted-and-dashed line indicate the calculated weight loss by transformation of Boehmite, Gibbsite and Bayerite with 1 nm thickness to α phase, respectively. These calculated values show agreement to experimental values in the same order of magnitude.

変化を計算した結果、それぞれ $3.95 \times 10^{-5} \text{ JK}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $9.72 \times 10^{-5} \text{ JK}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、粉末表面の単位比表面積当たりの表面エントロピー変化は多孔体のものと比較して約2.5倍である。

(2) アルミナ原料粉末とアルミナ多孔体のエントロピー変化の違いは低温比熱測定で初めて観測されたものであり、X線回折ではこの二つのサンプルの違いが観測されなかった。

(3) アルミナ原料粉末とアルミナ多孔体においてエントロピー変化の違いが観測されるのは、原料粉末表面がアルミナ水和物に覆われており、焼結過程を経て α 相へ変化するためと考えられ、熱処理による重量変化とその計算値はオーダー的に一致する。

文 献

- 1) 守吉佑介, 笹本 忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫, “セラミックスの焼結”, 内田老鶴圃, 東京 (1995) pp. 25-33, 99-128.
- 2) A. J. Bevolo, *Cryogenic*, **14**, 661-62 (1974).
- 3) S. S. Chang, *Proceeding Symposium on Thermophysical Properties*, Vol. 7 (1977) pp. 83-90.
- 4) 長岡洋介, “超微粒子の格子振動”, 固体物理, 金属物理セミナー, 別冊特集号 “超微粒子”, アグネ技術センター, 東京 (1984) pp. 27-32.
- 5) C. M. Marsteller, “*Kirn-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*”, 3rd ed., Vol. 2, Ed. by Kirn-Othmer, Wiley, New York (1987) p. 218.