アルミナ加圧成形体における焼結時の変形の原因

税 安澤・張 躍・内田 希・植松敬三

長岡技術科学大学化学系, 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Origin of Shape Deformation during Sintering of Alumina Compacts

Anze SHUI, Yao ZHANG, Nozomu UCHIDA and Keizo UEMATSU

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

Alumina compacts were prepared by uniaxial pressing followed by cold isostatic pressing (CIP), and their structures were examined by both conventional and novel methods to clarify the origin of deformation during sintering. A novel liquid immersion method revealed the presence of anisotropic packing structures in all the compacts even after CIP. Alumina particles of slightly elongated shape tended to be aligned with their largest face normal to the direction of applied pressure in the uniaxial pressing. Correspondingly, the shrinkage during sintering was always larger in the direction parallel to uniaxial pressing as compared to that normal to it. Other conventional characterization methods including scanning electron microscopy (SEM) and powder X-ray diffraction failed to reveal the presence of a unique anisotropic packing structure.

[Received November 28, 1997; Accepted June 19, 1998]

Key-words: Alumina, Compact, Sintering, Deformation, Orientation, Liquid immersion method, Anisotropic packing structure

1. 緒 言

セラミックスの製造では、成形体と焼結体の形状が相似形にならないこと、すなわち焼成時の変形が大きな技術的課題となっている。それは変形した焼結体を所望の製品形状とするのに、ダイヤモンド工具等による修正加工を要し、これがセラミックス製品の大幅なコスト上昇、したがってその普及を著しく阻害する要因となるからである。変形原因には成形体中の粉体充填密度の変動とともに、粉体粒子の配向が指摘されている^{1)~3)}。しかし、加圧成形法によるセラミックスでは多くの研究にもかかわらず^{4)~8)}、成形体中の粉体粒子の配向がわからず、またその適切な評価技術も不備なため、変形原因には不明な点が多い。

著者らは成形体中の粉体粒子充填状態を調べるための新規評価法を開発し、セラミックス製造プロセスにおける巨大欠陥の生成、内部応力の発生等種々の複雑な現象の研究に適用してきた^{1), 2), 9)~11)}。この方法は成形体や成形体中の粒子充填構造や焼結体の微構造を、光学顕微鏡の透過モードで調べるものであり、破壊源の形成や構造の異方性等の評価において、その能力は従来の手法をはるかに超える。したがって本手法は成形プロセス-成形体構造-焼結体構造-特性(変形)の関係について、系統的かつ直接的な検討を初めて可能にすると期待できる。実際、最近ではこの方法は顆粒やそのプレス成形体の構造評価用として普及し始めている¹²⁾。しかしながら、これを加圧成形体の構造異方性と焼結時の収縮異方性の関係の調査へ適用した例はない。

本研究では、セラミックスの製造の代表例として、アルミナ粉末の加圧成形プロセスを取り上げ、上述の新規評価法により成形プロセス-成形体構造-焼結時の変形-焼結体構造の関係を系統的に調べ、焼結時の変形原因を具体的に示す。ここで用いる原料粉体は一般の工業用のものであり、また成形法もセラミックス製造で最も一般的なものである。したがって、本研究の成果はセラミックスの焼成変形の抑制と、ニヤネットシェイプ化への実現へ大いに貢献すると期待される。

2. 実 験

試料粉体には市販の低ソーダアルミナ(160SG-1, 昭和電工製)、バインダーにはPVA(PVA105, クラレ製)を用いた。まず、アルミナに等量の蒸留水、及び2 mass%のPVAを加え、アトリションミルで1h混合してスラリーとし、これをスプレードライヤーにより顆粒とした。この顆粒を種々の圧力(10~100 MPa)で一軸成形し、更に冷間等方圧成形(CIP, 100 MPa)を行って直径10 mm×厚さ4~5 mmのペレット状の成形体とした。この成形体から、一軸加圧の方向に平行(以後H軸と記載)及び直交方向(以後、D軸と記載)に、長さ2~3 mm程度の試料を切り出し、それぞれについて1400°Cまでの焼結収縮曲線(昇温速度10°C/min)を熱膨張計(TMA-50, 島津製作所製)で測定した。また、焼結体作製のため、ペレットを温度1550°C及び1600°C, 2h大気中で焼成した。この際の収縮率を、焼成前後のペレットの寸法変化から求めた。成形体及び焼結体の構造評価は光学顕微鏡の透過モード観察及び走査型電子顕微鏡(SEM)観察で行った。成形体試料の光学顕微鏡による評価では、試料を厚み0.1 mm程度の薄片とし、これにヨウ化メチレン(屈折率: 1.74)を含浸後、通常光及び直交偏光の透過光モードでの観察を行った。SEM観察では、各試料の破断面に金をスパッターした。

3. 結 果

図1は一軸成形圧が成形体の相対密度に及ぼす影響である。一軸成形後の成形体の相対密度は成形圧の増加とともに著しく増している。しかし、CIP後のものは、一軸加圧時の圧力とともにわずかに増加する程度である。

図2はCIP(100 MPa)時の成形体の各軸方向での収縮率に及ぼす一軸成形圧の影響を示す。収縮率は、すべての条件でD軸方向がH軸より大きい。またそれらの間の収縮率の差は、一軸成形圧が低いときには大きい、その増加とともに著しく減少する。更に、両方向での収縮率の比は一軸成形圧の増加とともに増加する傾向が認められる。一軸成形圧がCIP圧と同じであると、H軸方向の収縮は起きず、D軸方向の収縮のみが認められる。以上のとおり一軸成形体では、粉体粒子の充填

Fig. 1. Effect of uniaxial pressure on relative density before CIP and after CIP.

Fig. 2. Effect of uniaxial pressure on CIPing shrinkage of compacts in radius and height direction.

Fig. 3. Effect of sintering temperature on sintering shrinkage in radius and height direction.

Fig. 4. Effect of uniaxial pressure on shrinkage of the bodies sintered at 1600°C/2h in radius and height direction.

構造は明らかに異方的であり、それを CIP 処理する際には、D 軸方向、すなわち一軸成形時の圧力印加方向に垂直方向に大きく収縮し、その方向での粒子間の距離が優先的に短縮される。なお、粉末 X 線回折法により CIP 成形体中の両軸方向での粒子配向を検討したが、いずれも同様の回折パターンを示し、差異は認められなかった。

図 3 は一軸加圧と CIP 加圧がともに 100 MPa の成形体についての、両軸方向での昇温時の収縮率の変化である。試料寸法は両方向とも温度 1000°C 程度までは、温度上昇とともに熱膨張によりわずかながら単調に増加するが、1000°C 付近から減少し始める。収縮は、測定最高温度の 1400°C まで H 軸方向が D 軸方向より常にやや大きい。同様の結果は、ペレットからの切り出し位置の異なる試料について数十回の実験で常に認められた。また、それらの結果の変動も極めてわずかであった。したがって、この収縮率の違いは明らかに粒子充填構造の異方性によるものである。参考のため、図中には 1550°C 及び 1600°C、2h 焼結後の収縮率も示したが、それらでも D 軸方向と H 軸方向の間に収縮率の違いが認められる。なお図中の点線は、収縮が等方的に起きると考えて、成形体と焼結体の密度から求めた収縮率 (17.7%) である。この理論値は実測値の中間に入っている。

図 4 は一軸成形圧が CIP 成形体の 1600°C 焼結後の両軸方向における収縮率に及ぼす影響である。これらの結果でも、収縮率は H 軸方向が D 軸方向より常に大きい。また、一軸成形圧の増加 (すなわち成形体密度の増加) とともに、収縮率自体の値は減少する傾向にあるが、両軸における収縮率の比は大きくなる。

図 5 は収縮率比の温度変化に及ぼす一軸成形圧の影響である。同一の焼結温度条件下では、収縮率比は一軸成形圧の上昇とともに増加する。また、すべての試料において、収縮率比は焼結温度の上昇とともに減少する。すなわち焼結の初期では H 軸方向の収縮が優先しておき、温度が更に増すと D 軸方向の収縮が進む。緻密化が完了した焼結体では、一軸成形圧 100 MPa における収縮率比は約 1.06 である。すなわち、寸法において 6% 程度の歪みが生じる。

図 6 は CIP 成形体 (1 次成形圧 100 MPa) の H 軸方向 (a) 及び D 軸方向 (b) からの通常光による顕微鏡写真である。H 軸方向からの観察では、顆粒はほぼ円形を保ってつぶれている。D 軸方向からの観察では、顆粒はその長軸を一軸プレス方向とは直角方向に楕円形につぶれている。

図 7 は脱バインダー (1050°C、2h) 後の CIP 成形体 (1 次成形圧 100 MPa) についての H 軸方向、及び D 軸方向からの直

Fig. 5. Effect of sintering temperature on shrinkage ratio (shrinkage ratio of height direction to radius direction) at uniaxial pressure 10 MPa, 20 MPa, 50 MPa, 100 MPa.

Fig. 6. Micrographs at normal optical mode for compacts. (a) a view from height direction, (b) a view from radius direction.

Fig. 7. Polarized light micrographs for compacts after binder removal. (a) a view from height direction, at 0°, (b) a view from height direction, at 45°, (c) a view from radius direction, at 0°, (d) a view from radius direction, at 45°.

交ニコルによる偏光顕微鏡写真である。H軸方向からの観察では、観察視野は常に暗く、また試料の回転 ($a: 0^\circ, b: 45^\circ$) とともに目立った変化は生じない。これは試料がH軸に垂直な面内では光学的に等方的なことを意味し、アルミナ粒子がこの面内に不規則に並ぶことを示す。D軸方向からの同様の観察では、試料は回転角45度ごとに明暗の変化を繰り返した

Fig. 8. SEM micrographs for compact. (a) a view from height direction, (b) a view from radius direction.

($c: 0^\circ, d: 45^\circ$)。これは、アルミナ粒子がD軸に垂直な面内では配向していることを示すものである。なお、両試料中には、微細な点状の明るい点が認められるが、それらは粗大なアルミナ粒子である。

図8は成形体（一軸成形圧100 MPa）のH軸方向(a)及びD軸方向(b)の断面についてのSEM写真である。この場合には、両試料において微細な粒子が充填している様子が局所的には細部まで観察できる。しかし、全体的な粒子充填構造については、両者間に顕著な差が認められず、したがってこの観察方法では、その両軸方向での構造の違いを認めるのは極めて困難である。

4. 考 察

本研究では、一軸加圧-CIP成形体中において、内部の粉体粒子はやや配向して異方的に充填されており、これはCIP処理によっても完全には解消されないことが明らかとなった。これは著者らの従来の報告^{10),11),13),14)}と同様である。この構造は今回の評価法でのみ明らかとなるものであり、今回の研究でも示したとおりSEM観察など従来の評価手法では解明できないものである。また、今回の試料は滑剤等を含まず、工業的な系より粒子相互の移動が困難であり、粒子配向の起き難いものである。したがって、今回の結果は当初の目的どおり、セラミックスの基礎研究における新たな局面を開くと期待される。

一般に焼結時の収縮異方性を生じる原因には、粒子配向とともに成形体中の密度分布が考えられる。しかし、本研究では試料のどの部分から切り出した試料でも同様の結果が得られたことから、成形体中の粒子充填密度は均一と判断される。したがって本研究で認められた焼結収縮の異方性が密度分布によるものではないことは確実であり、その原因は粒子の配向によるものである。

図4及び図5では、一軸成形圧の増加とともに焼結時の収縮率比が増す。一軸成形では、圧力の増加とともに成形体中の粒子充填の異方性が増すのは当然であり、したがってCIP処理後でも成形体構造の異方性が増すのは当然である。また更に、一軸成形圧の増加とともに、焼結時の変形異方性が増すこ

とも理解できる。なお、一軸成形圧と粒子配向性について、更に定量的な解析を行うことは非常に興味深い、それには評価法の一層の改善が必要である。したがって、これについては今後の検討課題とする。

図5において、焼結時の収縮率比が焼結の進行とともに変化するのは工業的にも非常に興味深い。一般に成形体では、その各部分の粒子配向が異なると考えられるが、この結果はその焼結時に各部分の収縮が同様に進行せず、部分間にある種の歪みを生じつつ進むことを示唆する。その間に、それらの部分間には応力が発生すると考えられ、これが焼結時の変形だけでなく、欠陥の形成等にも影響すると予想される。したがって、この現象はセラミックス製品の品質にもかかわる課題を含んでいる。今後その詳細な検討が必要である。

粉体粒子の配向構造が焼結性に及ぼす影響については、今日でもメカニズム的には明確ではないが、Uematsuら²⁾はアルミナ射出成形体における円柱状のスプルー部において同様の結果を報告している。すなわちスプルー部では粒子は明確な配向構造をもち、やや延伸したアルミナ粒子がその長手方向を成形時の流れ方向に平行に配列している。焼結時の収縮は流れ方向では、それに直角方向より少ない結果が得られている。

このような収縮の異方性を生じる可能性として、粒子間の接触点が高手方向では、それと直角方向より少ないことが指摘されている²⁾。なぜなら、焼結時に収縮するのは粒子間の粒界の物質が拡散でネック領域に輸送されるためであるが、長手方向では成形体単位長さ当たりの粒界数が少なく、収縮を生じる個所が少ないためである。加圧成形体の場合には、粉体粒子の配向は射出成形体ほどは顕著ではないが、同様の説明が可能である。しかし、この問題については理論面も含めて今後の検討課題である。

今回の研究では焼結体の微構造については検討していないが、射出成形体では焼結後に粒子配向構造が一層顕著となることが明らかにされている³⁾。したがってその場合には焼結は成形体の異方性を更に増大させる作用をもち、それを解消するものではない。同様のことは本系でも生じると考えられる。したがって、成形体構造の均一化は、均質なセラミックスをつくるうえで非常に重要であり、今回の研究はセラミックスの製造における成形の重要性を改めて示すものである。なお、微構造形成と粉体充填構造との関係についても従来十分には解明されて

おらず、この点も今後の検討課題である。

5. 結 論

一軸成形-CIP 成形体における粒子の配向構造は、焼結時の変形をおこす原因であることが明らかになった。一軸成形圧の増加とともに、その後の CIP 処理による配向構造の破壊が一層困難となる。このような配向構造を従来法で検出するのは極めて困難であり、これがプロセス研究における障害の原因であった。本研究では、多数の工業的に重要かつ材料科学的に興味深い現象を多数指摘したが、それらはセラミックスの研究領域拡大に貢献すると期待される。

謝 辞 本研究は、平成7年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 提案公募型・最先端分野研究開発制度で行われたものである。

文 献

- 1) K. Uematsu, H. Ito, S. Ohsaka, H. Takahashi, N. Shinohara and M. Okumiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3107-09 (1995).
- 2) K. Uematsu, S. Ohsaka, N. Shinohara and M. Okumiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1313-15 (1997).
- 3) F. V. Dimarcello, P. L. Key and J. C. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 509-14 (1972).
- 4) R. A. Youshaw and J. W. Halloran, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 227-30 (1982).
- 5) R. A. DiMilla and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 484-88 (1983).
- 6) J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 212-15, 220 (1981).
- 7) B. D. Mosser, J. S. Reed and J. R. Varner, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 105-09 (1992).
- 8) H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3077-80 (1994).
- 9) 植松敬三, 金 鎮映, 加藤善二, 内田 希, 齊藤勝一, セラミックス論文誌, **98**, 515-16 (1990).
- 10) K. Uematsu, *Powder Technol.*, **88**, 291-98 (1996).
- 11) K. Uematsu, H. Ito, Y. Zhang and N. Uchida, "Ceram. Trans.," Vol. 54, Am. Ceram. Soc. (1995) pp. 83-89.
- 12) Y. Okumoto, K. Atagi, Y. Kondo and K. Ishizaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 771-74 (1997).
- 13) K. Uematsu, H. Tanaka, Y. Zhang and N. Uchida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1400-03 (1993).
- 14) K. Uematsu, S. Ohsaka, H. Takahashi, N. Shinohara, M. Okumiya, Y. Yokota, K. Tamiya, H. Takahashi and T. Ohira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 177-81 (1997).