ギブサイトからの α アルミナ生成に及ぼす乾式粉碎及び種添加の影響

横田耕三・佐伯 周*・加納純也*・齋藤文良*

香川県工業技術センター, 761-8031 高松市郷東町 587-1

*東北大学素材工学研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Effect of Dry-Grinding and Addition of Seed on α -Alumina Formation from Gibbsite

Kozo YOKOTA, Shu SAEKI*, Junya KANO* and Fumio SAITO*

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

*Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980-8577

Effect on α -alumina formation from gibbsite powder by heating was investigated for dry-grinding of gibbsite powder and the gibbsite powder added α -alumina fine powder as a seed. Two powder samples were prepared so as to adjust α -alumina formation temperature to nearly the same temperature at 1100°C. The transformation of intermediate alumina to α -alumina in the ground sample proceeded more homogeneous than that in the seeded sample. The particle size distribution of α -alumina powder calcined from the ground sample become narrower than that from the seeded sample, leading to the formation of sintered body with homogeneous grain size. This may be due to both the formation of much more fine α -alumina particles as nuclei of transformation and to a good dispersion in the intermediate alumina powder by the grinding in comparison with seeding.

[Received February 24, 1999; Accepted May 17, 1999]

Key-words: Dry-grinding, Seeding, Phase transformation, Gibbsite, α -alumina, Powder property, Sintering behavior

1. 緒 言

ギブサイトから α アルミナ粉末を製造する場合、1200°C以上の高温で仮焼する必要がある¹⁾。この仮焼において、ギブサイトは脱水後、 γ , θ , κ などの遷移アルミナを経て相転移により α アルミナとなるが、それと同時に α アルミナ粒子は粒成長する。このような粒成長は粉末の粒子径を大きくし、焼結性を低下させるため、可能なかぎり α 化温度を低下させることが望まれている。

一般に、ギブサイトなどの α 化温度の低下には、 α アルミナ粉末を数%種として添加する方法が有効である。KumagaiとMessing²⁾は種の粒子径と添加量の影響について報告しており、吉澤ら³⁾は、アルミナボールを用いて粉碎したときに生じる摩耗粉を種として利用することを提案している。一方、粉碎操作を利用して、前駆体粉末に格子不整等のメカノケミカル効果を付与することにより α 化温度が低下することも知られている^{4),5)}。種添加及び粉碎処理は、どちらも α 化温度を低下させる効果があるが、両者は処理方法が異なるため、それぞれの方法を経由して調製された α アルミナ粉末の特性は異なることが予測される。

本研究では、ギブサイト粉末に種添加した場合と、同粉末を粉碎処理した場合で、ともに α 化温度が等しくなるように調製した α アルミナ粉末を準備し、粉末の粒子径分布、緻密化挙動及び焼結体微細構造に及ぼす両前処理工程の影響を検討した。

2. 実験方法

出発原料には、平均粒子径0.55 μm 、純度99.6%のギブサイト型水酸化アルミニウム粉末(c-3005, 住友化学工業製)を用いた。また、種結晶粉末として、平均粒子径0.23 μm 、純度99.99%の α アルミナ粉末(AKP50, 住友化学工業製)を用いた。両粉末の化学組成を表1に示す。粉碎処理は遊星ボールミル(Pulverisette-7, Fritsch, アルミナ製ポット及びボール)を使用した。粉碎実験は、ミルポット(内径40 mm, 高さ40 mm)にギブサイト粉末を4.0 g挿入し、直径10 mmのボールを19個充填して、ポット回転速度600 rpmで40 min乾式粉碎

した。以下これを粉碎試料と称する。ここで粉碎時間を40 minとしたのは、後に述べる種添加試料の α 化温度と同一温度とするためである。なお、粉碎に使用したアルミナポット及びボールはいずれも純度99.9% (ニッカトー製)であり、粉碎前後のポットとボールの重量減少は認められなかった。一方、種(α アルミナ粉末)添加の場合の粉末の調製法は、ギブサイト粉末に α アルミナ粉末を10 mass%加え、ナイロン樹脂ポットを用いてエタノール200 ml中で20 min混合した。以下これを種添加試料と称する。ここで、ギブサイト粉末には Na_2O 等の不純物が含まれており、 α アルミナ粉末を10 mass%添加すると、種添加試料と前述した粉碎試料とで不純物量に差が生じる。そこで、両粉末の不純物量の差を少なくするため、最も不純物量差の大きい Na_2O について、硝酸ナトリウム(純度99.9%, 和光純薬工業製)をエタノール中に Na_2O 換算で0.04 mass%溶解させ、種混合時に同時に添加した。

粉碎試料及び種添加試料の α 化温度の測定は、示差熱分析装置(DTA; 理学電機製, TAS-200型)を使用した。このときの試料充填量は 30.0 ± 0.5 mg、昇温速度は20°C/minで、室温~1400°Cの範囲で測定した。予備試験の結果、粉碎試料及び種添加試料の α 化温度は共に約1100°Cであった。

両粉末の仮焼は、粉末約20 gをアルミナ製のつばに入れ、昇温速度5°C/minとし、1100°Cで2 h保持した。仮焼後の粉末は、共に強固な凝集粒子となっていたため、高純度アルミナボールを用いた転動ボールミルによりエタノール中で解砕し、その後乾燥した。以下これを仮焼粉末と称するが、この粉末の粒子径分布はレーザー回折式粒度分析器(セイシン企業製, LMS-30)により測定した。

Table 1. Characteristics of Starting Powders

	Chemical composition (mass%)					Average particle size (μm)
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	
Gibbsite	99.57	0.01	0.01	0.41	trace	0.55
α -alumina	99.99	0.001	trace	trace	trace	0.23

仮焼粉末の成形は、これを超硬製の金型に充填し、圧力50 MPaで一軸プレス成形した後、CIPにより150 MPaで加圧した。成形体の焼成は、昇温速度5°C/minで加熱し、焼成温度1350~1500°Cの範囲で2 h保持し、その後、炉冷することにより行った。得られた焼結体の密度は水を用いたArchimedes法により測定し、また、その表面の研磨面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。更に、焼結体の結晶粒子径を、インターセプト法により200個測定し、Fullman補正により求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 α 化温度と転移機構

図1(A)に、出発原料(ギブサイト粉末)、粉碎試料、種添加試料のDTA曲線を示す。いずれの曲線も約300°C付近におけるギブサイトの脱水反応に伴う吸熱ピークと、1000°C以上の遷移アルミナからの α 化転移に伴う発熱ピークが観察される。出発原料のギブサイト粉末を加熱した際の α 化温度は約1350°Cであるが、粉碎試料及び種添加試料のそれらはともに約1100°Cに低下しており、粉碎処理ならびに種添加により α 化温度は低下することが確認できた。ここで、粉碎試料と種添加試料の α 化転移を示すDTA曲線のピーク形状は異なっており、種添加試料の方が粉碎試料に比べてブロードなピークとなっていることが分かる。両ピークのDTA曲線を拡大したものを図1(B)に示すが、粉碎試料では、DTA曲線の基線から離れる温度が約1010°C、基線に戻る温度が約1180°Cであり、ピーク幅は約170°Cで、ピーク高さも高くなっている。一方、種添加試料では、基線から離れる温度が約990°C、基線に戻る温度が約1200°Cであり、ピーク幅は約210°Cである。DTA曲線においていったん上昇した発熱曲線が基線に戻る温度は、測定装置の原理的問題からピークが裾をひくため、その物理的意味を定量的に議論することはできないが⁶⁾、本実験では測定条件や試料充填方法を等しくしているため、両粉末の相対的ピーク形状に有意な差があると判断できる。すなわち、粉碎試料の方が種添加試料と比較して、 α 化開始から終了までの温度範囲が狭く、均一な転移挙動を示しているものと思われる。なお、出発原料のギブサイト粉末の α 化温度範囲(発熱ピーク幅)は約180°Cで、比較的狭い温度範囲を示しているが、これは α 化温度が約1350°Cと高く、1100°Cの α 化と比較して物質移動が速くなっているためと考えられる。一般に、遷移アルミナからの α 化転移は α アルミナ粒子を核として進行するため、その挙動は核の数ならびに分散状態に大きく支配される。KumagaiとMessing²⁾はベーマイトの α 化とその緻密化に及ぼす α アルミナ粒子の添加個数について詳細に検討しており、最も効率的な添加個数は約 5×10^{13} 個/cm³であると報告している。本実験における種添加試料の α アルミナ粒子の個数を計算すると、約 2.2×10^{13} 個/cm³であり、出発原料がギブサイトとベーマイトとの差はあるがKumagaiらの報告の約半分の値であった。一方、粉碎処理について、DynysとHalloran⁴⁾は遷移アルミナの摩砕処理が α 相の核形成を促進することを示しており、大門と加藤⁵⁾も含水硫酸アルミニウム塩の摩砕処理において同様な結果を報告している。本実験の粉碎試料において、 α -アルミナ粒子の核数を測定することはできないが、本実験の種結晶に用いた α -アルミナ粉末は、市販されている粉末の中では微細な粉末であり、粉碎処理はその後の仮焼において、その微細な粉末よりも小さな α -アルミナ粒子の核を多数発生させ、種添加試料よりも核数が多く、かつ、均一に分散しているものと推察される。このことが、粉碎試料の α 化を均一に進行させたものと考えられる。一方、種添加試料は、種近傍とそれ以外のところでの α 化の時間的差が生じ、発熱ピーク幅が広がったものと思われる。

Fig. 1. DTA curves of as-received (original), ground and seeded gibbsite samples.

のを図1(B)に示すが、粉碎試料では、DTA曲線の基線から離れる温度が約1010°C、基線に戻る温度が約1180°Cであり、ピーク幅は約170°Cで、ピーク高さも高くなっている。一方、種添加試料では、基線から離れる温度が約990°C、基線に戻る温度が約1200°Cであり、ピーク幅は約210°Cである。DTA曲線においていったん上昇した発熱曲線が基線に戻る温度は、測定装置の原理的問題からピークが裾をひくため、その物理的意味を定量的に議論することはできないが⁶⁾、本実験では測定条件や試料充填方法を等しくしているため、両粉末の相対的ピーク形状に有意な差があると判断できる。すなわち、粉碎試料の方が種添加試料と比較して、 α 化開始から終了までの温度範囲が狭く、均一な転移挙動を示しているものと思われる。なお、出発原料のギブサイト粉末の α 化温度範囲(発熱ピーク幅)は約180°Cで、比較的狭い温度範囲を示しているが、これは α 化温度が約1350°Cと高く、1100°Cの α 化と比較して物質移動が速くなっているためと考えられる。一般に、遷移アルミナからの α 化転移は α アルミナ粒子を核として進行するため、その挙動は核の数ならびに分散状態に大きく支配される。KumagaiとMessing²⁾はベーマイトの α 化とその緻密化に及ぼす α アルミナ粒子の添加個数について詳細に検討しており、最も効率的な添加個数は約 5×10^{13} 個/cm³であると報告している。本実験における種添加試料の α アルミナ粒子の個数を計算すると、約 2.2×10^{13} 個/cm³であり、出発原料がギブサイトとベーマイトとの差はあるがKumagaiらの報告の約半分の値であった。一方、粉碎処理について、DynysとHalloran⁴⁾は遷移アルミナの摩砕処理が α 相の核形成を促進することを示しており、大門と加藤⁵⁾も含水硫酸アルミニウム塩の摩砕処理において同様な結果を報告している。本実験の粉碎試料において、 α -アルミナ粒子の核数を測定することはできないが、本実験の種結晶に用いた α -アルミナ粉末は、市販されている粉末の中では微細な粉末であり、粉碎処理はその後の仮焼において、その微細な粉末よりも小さな α -アルミナ粒子の核を多数発生させ、種添加試料よりも核数が多く、かつ、均一に分散しているものと推察される。このことが、粉碎試料の α 化を均一に進行させたものと考えられる。一方、種添加試料は、種近傍とそれ以外のところでの α 化の時間的差が生じ、発熱ピーク幅が広がったものと思われる。

3.2 α アルミナ粉末の粒子径分布

図2は仮焼粉末の粒子径分布を示す。粉碎、種添加両試料ともに平均粒子径は約0.24 μ mとなっているが、種添加試料の方が0.6 μ m以上の大きい粒子の含有量が若干多い。また、粉碎試料の最大粒子径が0.65 μ mであるのに対し、種添加試料のそれは0.77 μ mとなっている。これは、前述した遷移アルミナが

Fig. 2. Particle size distributions of alumina powders calcined at 1100°C.

らの α 化転移挙動の相違に起因するものと考えられる。すなわち、粉碎試料の場合 α 化に伴う発熱ピーク幅が狭く、均一な相転移を示すことにより、粒子径のそろった α アルミナ粒子が形成される。一方、種添加試料は、 α 化温度範囲が広いため、生成する α アルミナ粉末の粒子径分布も広くなったものと考えられる。

3.3 焼結特性

表2には、粉碎、種添加両試料から得られた焼結体の相対密度と焼成温度の関係を示す。両試料とも焼成温度の上昇とともに焼結体の相対密度が高くなり、1400°C焼成において約95%、1500°C焼成において約97%の相対密度を示している。同一焼成温度における両焼結体の相対密度を比較すると、焼成温度1450°Cまでは粉碎試料の方が若干高い密度値を示しているが、両焼結体の密度差はあまり認められず、種添加と粉碎処理による焼結体の緻密化への影響は同程度であるといえる。これは、仮焼後の両粉末の不純物量と平均粒子径はほぼ等しく、これらの緻密化への影響の方が、両粉末の粒子径分布の差よりも大きかったためと考えられる。

図3には、両試料から作製した焼結体研磨面のSEM写真を示す。1450°C焼成において、粉碎試料から作製した焼結体（粉碎処理焼結体）は、粒子径1 μm 程度の結晶粒子を有し、異常粒成長した粒子は認められない。一方、種添加試料から作製した焼結体（種添加焼結体）は、粒子径約1 μm の結晶粒子の中に、4 μm 程度の伸長した粒子が観察される。1500°C焼成においては、両焼結体とも板状に伸長した粒子が多く観察されるが、その粒子径は、種添加焼結体の方が大きく、約10 μm に成長した板状粒子も認められる。図4には、両焼結体の1450°C焼成における結晶粒子径分布を示す。粉碎処理焼結体は、最大粒子径3.6 μm 、最小粒子径0.3 μm であり、分布幅は3.3 μm である。一方、種添加焼結体は、最大粒子径5.2 μm 、最小粒子径0.3 μm 、分布幅は4.9 μm であり、粉碎処理焼結体

Fig. 4. Grain size distributions of alumina bodies sintered at 1450°C.

の場合に比較して幅の広い分布となっている。このような両焼結体の結晶粒子径分布の違いは、粉末の粒子径分布に起因する。すなわち、種添加試料の仮焼粉末中には0.6 μm 以上の粒子が多く含まれているため、粉碎試料に比較して異常粒成長が起こりやすく、結晶粒子径の分布幅が広くなったものと考えられる。なお、本実験における結晶粒子は1450°C焼成においても、若干伸長しており、等方性の粒子とは異なる。また、逆に1500°C焼成における板状粒子は通常の低ソーダアルミナ粉末においてみられる異常粒成長とは異なり⁷⁾、粒成長の度合いは少ない。これは、出発原料粉末中に Na_2O が0.41 mass%含有することから、微量の β アルミナを形成するためと推察される⁸⁾。

以上のことから、本実験範囲においては、ギブサイトの乾式粉碎処理は、 α アルミナ粉末を種として添加する方法と比較して、遷移アルミナからの α 化転移を促進し、生成する α アルミナ粉末の粒子径分布や焼結体の結晶粒子径分布の幅を狭くする効果があるといえる。本結果は、 α アルミナ前駆体の粉碎処理が、高品位アルミナ焼結体の作製における有力な手段の一つに成り得ることを示唆するものである。

4. 結 論

ギブサイトの α アルミナ化に及ぼす乾式粉碎及び種添加効果の比較を行った結果以下の知見を得た。

(1) 粉碎及び種添加処理ともに α 化温度を低下させたが、粉碎処理の方が狭い温度範囲で α 化が進行した。

(2) 粉碎処理は、平均粒子径0.23 μm の α アルミナ粉末を種とした場合よりも微細で均一に分散した多数の核を生成させたものと考えられた。

(3) 粉碎処理の方が生成する α アルミナ粉末の粒子径分布や焼結体の結晶粒子径分布の幅が狭くなった。

文 献

- 1) K. Yamada, *Ceramics Japan*, 17, 810-16 (1982) [in Japanese].
- 2) M. Kumagai and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 500-05 (1985).
- 3) Y. Yoshizawa and F. Saito, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 867-71 (1996) [in Japanese].
- 4) F. W. Dynys and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 442-48 (1982).
- 5) K. Daimon and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan*, 94, 273-80 (1986) [in Japanese].
- 6) Y. Saito, "Netsubunseki no Kiso," Kyoritsu-Shuppan (1990) pp. 16-29 [in Japanese].
- 7) 斎藤安俊, "熱分析の基礎", 共立出版 (1990) pp. 16-29.
- 8) K. Yokota and Y. Kondo, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 519-24 (1998) [in Japanese].
- 9) Y. Yoshizawa, M. Toriyama and S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 1172-77 (1998) [in Japanese].

Fig. 3. SEM photographs of polished surfaces of alumina sintered bodies. Starting powders and sintering temperature are: (a) ground powder, 1450°C; (b) ground powder, 1500°C; (c) seeded powder, 1450°C; (d) seeded powder, 1500°C.