粒度の異なるアルミナ粉体の焼結特性

樽田 誠一・岡田 清・大津賀 望

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Sintering Characteristics of Binary Alumina Powder Mixtures

Seiichi TARUTA, Kiyoshi OKADA and Nozomu ŌTSUKA

(Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology,
12-1, O-okayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Sinterability of bimodal Al_2O_3 powders with average sizes of $3.9 \mu m$ (c particle) and $0.6 \mu m$ (f particle) and bending strength of their sintered bodies were investigated. Sintering between f and c particles progressed gradually at $1500^\circ C$ with time. Densification behavior of mixed powders between 1400° and $1600^\circ C$ could be classified into three mixing ratio groups. The observed differences in densification were considered to be caused by the different arrangement of f and c particles in the compacts from the SEM observation. Bending strengths of the samples sintered at $1600^\circ C$ for 2 h showed almost constant values around 30 kgf/mm^2 for mixing ratios $c : f$ between 1 : 9 and 5 : 5, but dropped rapidly at the ratios more than 5 : 5.

[Received July 9, 1987; Accepted October 22, 1987]

Key-words : Al_2O_3 powder, Bimodal mixed powder, Densification, Microstructure, Bending strength

1. 緒 言

粉体の固相焼結機構には蒸発凝縮, 表面拡散, 粒界拡散, 体積拡散, 粘性流動があり, それぞれについて焼結速度式が提出されている¹⁾. それらの式によると焼結を支配する主な因子は温度, 時間, 粒径であり, 温度, 時間はより大きいほど, 粒径はより小さいほど焼結速度は速い. したがって, セラミックス原料となる粉体はその粒子が小さいほど, より低温で焼成が可能である. しかし, 粒子の小さな粉体を大量にかつ安価に作製することは容易ではない. そこで, より安価な原料粉体を用い, それをより低い温度で焼成することが重要な検討課題となっている. その一つの方法として粒度の大きな粉体に粒度の小さな粉体を混合し, その焼結性を向上させることが考えられる.

粒度の異なる混合粉体の充填に関しては Furnas の式²⁾がよく知られている. Messing ら³⁾は Furnas の関係を拡張し焼結後の比容積及び収縮率と混合比の関係を理論的に導き, この関係をアルミナ粉体に適用した⁴⁾. しかし, その理論値と測定値の一致の度合はあまり良くなく, 彼らはその原因を混合の不均一性によると考えた. そのほかにも多くの研究^{5)~7)}が報告されているが, 混合粉体の焼結に関する詳細な研究は少なく, その材料特性を調べたものは更に少ない.

本研究では, 粒度の異なる 2 種類のアルミナ粉体を混合し, その混合粉体の密化挙動と微構造の関係を中心とした焼結特性及びそれらの曲げ強度について検討した.

2. 実験方法

2.1 原料及び試料の調製

原料粉体として日軽化工製の平均粒径が $3.9 \mu m$ の粗い粒子 (c 粒子) と $0.6 \mu m$ の細かい粒子 (f 粒子) を用いた. 両者を重量比で $c : f = 10 : 0, 9 : 1, \dots, 1 : 9, 0 : 10$ に調合し, プラスチック製ボールミルを用いてエタノール中で 24 時間湿式混合した. その際にはマグネシアに換算して $0.02 \text{ wt}\%$ となる硝酸マグネシウムを添加した. 混合後, ホットスターア及び湯煎上で乾燥し, $500^\circ C$ で 1 時間仮焼, バインダー (ポリビニルアルコール水溶液) を添加後乾燥, ふるい分け (60 mesh) をして混合粉体の試料とした.

2.2 焼結特性試験

各混合粉体について, 流動パラフィンを薄く塗布した $1 \text{ cm } \phi$ の金型を用いて 8500 kg/cm^2 で 1 軸加圧成形し, 焼成は温度 $1500^\circ C$ で保持時間を $0.1 \sim 4$ 時間に変化させた場合, 保持時間を 2 時間とし温度を $1400^\circ \sim 1600^\circ C$ で変化させた場合について行った. なお, 昇温, 降温速度は $10^\circ C/\text{min}$ とした.

成形体のかさ密度はその体積及び重量を測定して求めた. 焼結体のかさ密度はアルキメデス法により求めた. 試料の乾燥重量 W_1 を測定し, 試料を水中で 2 時間煮沸, 冷却後, 試料を水中に吊りしたままその重量 W_2 を測定し, 更に, 煮沸した試料表面の水滴をぬぐい取りその重量 W_3 を測定した. それらより次の計算でかさ密度を求めた.

$$\text{かさ密度} = W_1 / (W_3 - W_2)$$

成形体及び焼結体の微構造は明石製作所製 MSM-9 型走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。なお、焼結体についてはダイヤモンドペーストで研磨後、焼成温度より 100°C 低い温度で 30 分間熱エッチングしたものを用いて観察した。

2.3 曲げ強度試験

混合粉体を $40\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の金型を用いて 2000 kg/cm^2 で 1 軸加圧成形し、 1600°C で 2 時間焼成した後、研磨、面取り加工したものを、試験片として使用した。4 点曲げ試験は島津製作所製 DSC-R-10 TS 型試験器を用い、成形加圧方向に垂直な面を試験面として測定した。測定条件は上部スパン 30 mm 、下部スパン 10 mm 、クロスヘッド速度は 0.2 mm/min とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 充填

図 1 には成形体密度の実測値と Furnas の式²⁾からの計算値を示した。相対密度が最大となる混合比は両者とも $c:f=7:3$ 付近ではば一致したが、相対密度について両者に差がみられた。そこで、いくつかの混合比試料の成形体表面を SEM で観察した (図 2)。 $c:f=9:1$ の場合、 f 粒子は c 粒子間に比較的均一に分散しているが、大きな気孔もみられる。また、 f 粒子は c 粒子が構成する骨組み中だけに存在するのではなく、 c 粒子に挟みこまれた状態で存在するものもみられる。 $c:f$

$=7:3$ の場合、 c 粒子が互いに接触し合い、 f 粒子はその c 粒子により形成された骨組み中に比較的多く存在している。しかし、 c 粒子のなかにはわずかながらあるが、その大部分を f 粒子により取り囲まれた状態になっているものもみられる。 $c:f=4:6$ の場合、 f 粒子の数が増加したために c 粒子には、 f 粒子中に完全に孤立しているものと、そのいくつかは互いに接触し合うものとの混在している。 $c:f=1:9$ の場合、 c 粒子は f 粒子中に完全に孤立して存在している。

Furnas の充填様式²⁾は、 c 粒子が多い混合比範囲 ($c:f=10:0 \sim 7:3$ 付近) では、 c 粒子が形成する骨組

Fig. 1. The calculated and experimental packing densities for binary Al_2O_3 mixtures with 3.9 and $0.6\mu\text{m}$ particles.

Fig. 2. SEM micrographs of surface of binary Al_2O_3 powder compacts. (a) $c:f=9:1$, (b) $7:3$, (c) $4:6$, (d) $1:9$

みに f 粒子が充填し, f 粒子が多い混合比範囲 ($c:f=7:3 \sim 0:10$) では, f 粒子がマトリックスを形成し, c 粒子はそのマトリックス中に孤立して存在すると仮定している. これに対して本試料の充填状態は, $c:f=1:9$ を除くと Furnas が仮定した充填状態²⁾とは異なっている. つまり, 成形体密度の実測値と計算値にみられた差は, この充填状態の違いによるためと考えられる. また, 充填状態が異なった原因として次のことが考えられる.

(1) 本研究で用いた c 粒子と f 粒子の直径比 ($3.9/0.6=6.5$) は, Furnas の式²⁾を満足するのに必要な直径比約 $14^{(9)}$ よりもかなり小さい.

(2) Furnas の仮定した粒子形状は球²⁾であるが, 本試料で用いた c 粒子は, SEM 写真で明らかなように, 円盤状の粒子が多く必ずしも球形ではない.

(3) 混合時に凝集粒子が十分解砕されておらず, 均一な混合ができていなかった^{9), 10)}.

3.2 一定焼成温度で保持時間を変化させた場合

図3に 1500°C で焼成したときの保持時間による焼結体の相対密度の変化を示した. $c:f=2:8 \sim 0:10$ の混合比範囲では, 初めの2時間の間に急激な密度の増加を示すが, それ以降はほぼ一定となる. 一方, $c:f=10:0$ の場合, 初めの2時間まではわずかに増加傾向を示すがそれ以降は一定となる. そのほかの $c:f=9:1 \sim 3:7$ の場合, 初めの1~2時間までは比較的急激に増加し, それ以降もわずかに増加する. これらの結果は次のように解釈できる. $c:f=2:8 \sim 0:10$ の場合, f 粒子が, 初めの2時間までにすみやかに密化するが, それ以降は粒成長が支配的になり密化は抑制される. $c:f=10:0$ の場合, この温度では保持時間を長くしても, 駆動力が小さいためほとんど密化しない. $c:f=9:1 \sim 3:7$ の場合, 初め f 粒子間ですみやかに密化するため比較的急激に密度が増加し, それ以降も密度が徐々に増加するのは, 焼成時間を長くすることにより c 粒子と f 粒子との間の焼結による密化が徐々に

進行するためと考えられる.

この c 粒子と f 粒子との間での焼結現象について調べるために, SEM 写真を用い $c:f=9:1$ 試料についてその成形体及び焼結体中の粒径分布をインターセプト法により200個の粒子について測定した. ただし, 測定値には Fullman 補正¹¹⁾などは行っていない. その結果を粒径を $0.5\mu\text{m}$ 間隔に分けて各領域の粒子数の存在割合を表し, 図4に示した. 成形体では f 粒子に対応する粒度の $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ に最大のピークが現れ, また, c 粒子に対応すると考えられる粒度の $1.5 \sim 2.5\mu\text{m}$ にもピークが現れている. 一方, 焼結体では, 両ピークは保持時間を延ばすことにより, いずれも粒径の大きな方向へ移動した. つまり, f 粒子, c 粒子とも粒成長していることが分かる. $c:f=10:0$ 試料の微構造を観察した結果, c 粒子同士の間では焼結による粒成長は起きていないことを確かめているので, $1.5 \sim 2.5\mu\text{m}$ のピークのシフトは c 粒子と f 粒子の間の焼結による粒成長と判断した.

Fig. 4. Grain size distributions of $c:f=9:1$ Al_2O_3 mixture before and after sintering at 1500°C for various times.

Fig. 3. Relative densities for binary Al_2O_3 mixtures sintered at 1500°C as a function of sintering time.

Fig. 5. Relation between relative density of binary Al_2O_3 mixtures and sintering temperature. Sintering time is 2 h.

3.3 焼成温度を変化させた場合

図5に焼成温度による焼結体の相対密度の変化を示した。この図の曲線の型から、 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の焼成温度範囲では、相対密度の変化の傾向は三つに分類できる。つまり、高温側で密度の増加割合が大きくなるノ型の曲線、中間温度域で増加割合が大きく低温側及び高温側では増加割合が小さいノ型、及び低温側で高密度となり高温側では次第に増加割合が小さくなるノである。これらのタイプは以下の混合比グループに対応する。

- ① $c:f=10:0\sim 8:2$ (ノ型)
- ② $c:f=7:3\sim 3:7$ (ノ型)
- ③ $c:f=2:8\sim 0:10$ (ノ型)

また、ノ型の曲線は、低温側ではノ型、高温側ではノ型を示す曲線の組み合わせで、この場合のち密化挙動は両者の中間的なものと考えられる。実際、急激なち密化が起こる温度は f 粒子が多い混合比のものほど、低温側で起こる。

上記した各グループの代表として $c:f=9:1, 4:6, 1:9$ の試料を 1450°C 及び 1600°C で焼成した焼結体の SEM 写真を図6、図7に示した。 $c:f=9:1$ の場合、 1450°C では c 粒子と f 粒子間で焼結が始まっていることが分かるが、 c 粒子同士間ではほとんど焼結していない。 1600°C では f 粒子同士、 f 粒子と c 粒子との焼結は進行しているが、その焼結度は低く、 c 粒子を焼結させるためには更に大きな駆動力が必要である。 $c:f=4:6$ の場合、 1450°C では f 粒子同士の間及び f 粒子と c 粒子との間での焼結が認められる。 1600°C まで焼成すると写真上ではそれが元々 c 粒子であったのか

f 粒子が粒成長したものか区別しがたい状態まで焼結が進む。またそれらは互いに焼結し合い、 f 粒子が成長した粒と元々 c 粒子であった粒 (f 粒子と焼結したものも含め) との間でも焼結していると考えられる。 $c:f=1:9$ の場合、観察している部分は元々 c 粒子であったと思われる粒子の周辺部である。この場合、 c 粒子からはなれたところにある f 粒子は、 1450°C でもかなり焼結している。また、 c 粒子周辺の f 粒子は c 粒子と焼結しているのがみられる。

以上の成形体及び焼結体の微構造観察より、 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の焼結温度範囲で三つの混合比グループに分類されたち密化挙動の違いは次のように考えられる。①の場合、成形体中では c 粒子同士の接触が多く、焼結は f 粒子同士、 f 粒子と c 粒子との間で生ずる。しかし、それらによるち密化は量的にわずかにすぎないので、全体としてあまりち密化しない。③の場合、成形体中の c 粒子は f 粒子中にほぼ完全に孤立して存在している。このため、 f 粒子間の焼結により、より低温でち密化する。②の場合、成形体中の c 粒子は f 粒子中に孤立したものと互いに接触し合うものが混在している。このため、低温では c 粒子同士の間ではち密化が進まない①型、高温では f 粒子と c 粒子の間でち密化が進む③型が支配的となり①と③の中間的となる。また、 f 粒子が多い混合比のものほど成形体中で c 粒子が孤立化した状態が多くなるため①型から③型への変化はより低温で生ずる。したがって、 c 粒子を f 粒子中に単離して孤立した状態を実現できれば、これを f 粒子が焼結可能な温度に近い温度で焼結できると考えられる。

Fig. 6. SEM micrographs of binary Al_2O_3 mixtures sintered at 1450°C .
(a) $c:f=9:1$, (b) $4:6$, (c) $1:9$

Fig. 7. SEM micrographs of binary Al_2O_3 mixtures sintered at 1600°C .
(a) $c:f=9:1$, (b) $4:6$, (c) $1:9$

3.4 曲げ強度

図8には1600°Cで焼成した試験片の曲げ強度とその相対密度の混合比による変化を示した。曲げ強度は $c:f=1:9\sim 5:5$ の混合比試料の範囲では約30 kgf/mm²の値ではば一定であった。しかし、 $c:f=6:4\sim 10:0$ へと更に f 粒子が少なくなると曲げ強度の値は急激に低下した。なお、 $c:f=0:10$ で曲げ強度が低いのは、曲げ試験の際に試験片が加重方向に垂直な面で破壊したことより成形時に生じた圧力分布の影響によるものと考えられる。一方、密度は f 粒子が減少するにしたがい $c:f=0:10\sim 6:4$ の範囲ではなだらかに減少し、 $c:f=6:4\sim 10:0$ では急激に減少する。曲げ強度が急激に低下する混合比と密度が急激に低下する混合比はいずれも $c:f=5:5$ 付近ではば一致する。つまり、曲げ強度は相対密度が約93%以上になれば、混合比に依存せずほぼ一定となるが、密度がそれ以下の場合には急激に低下した。

次に、いくつかの試験片の破壊面のSEM写真を図9に示した。 $c:f=9:1$ の場合、大部分が粒界（ネック）で破壊しており、焼結が不十分なため曲げ強度が著しく低くなったことが分かる。そのほかの $c:f=7:3\sim 1:9$ では粒界及び粒内での破壊が混在している。粒内での破壊は、比較的に密化している部分あるいは大きな粒子でみられ、その粒内に内部気孔が存在しているのが特徴的である。一方、粒界での破壊は比較的小さな粒子で

みられ、 f 粒子が多い混合比で密化がより進んだものほど粒界での破壊が多くなる傾向である。したがって、破壊の原因となるき裂は焼結が不十分な粒界から生じ、そのき裂はその不十分な焼結部分あるいは粒内に気孔のある粒子内部へ伝ばしたと考えられる。これより、 $c:f=5:5\sim 1:9$ で相対密度が大きくなっても曲げ強度に大きな差がみられなかったのは、部分的に不十分な焼結状態がこれらの試験片すべてに存在していたことが影響していると考えられる。

Fig. 8. The effect of mixing ratio on bending strength and relative density of Al_2O_3 mixtures sintered at 1600°C for 2 h.

Fig. 9. SEM micrographs of fracture surfaces of binary Al_2O_3 mixtures sintered at 1600°C for 2 h. (a) $c:f=9:1$, (c) $6:4$, (c) $5:5$, (c) $1:9$

4. 総 括

粗い粒子の焼結性を向上させることを目的として、平均粒径 $3.9\mu\text{m}$ の c 粒子と $0.6\mu\text{m}$ の f 粒子のアルミナ粉体を混合し、混合粉体の充填、ち密化挙動、曲げ強度について検討した。その結果、次のことが分かった。

(1) 混合粉体では、 c 粒子と f 粒子との間でも焼結が生じ、それは焼成時間を延ばすことにより、徐々に進行することが分かった。このため、焼成温度が高くなると、 c 粒子と f 粒子が粒成長した粒子との間でも焼結することが観察された。

(2) 焼成温度 $1400^{\circ}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ では混合粉体のち密化挙動は三つの混合比グループに分類できた (① $c:f=10:0\sim 8:2$, ② $c:f=7:3\sim 3:7$, ③ $c:f=2:8\sim 0:10$)。それらの違いは成形体中の c 粒子と f 粒子の幾何学的配列に最も大きく依存すると考えられた。

(3) 混合粉体を 1600°C , 2 時間焼成した焼結体の曲げ強度は、その相対密度が約 93% 以上に達した $c:f=5:5\sim 1:9$ の混合比範囲では、大きな差のないことが分かった。これより、 c 粒子に f 粒子を 50% 以上混合すると実用的に十分な強度を有する焼結体が得られる

と考えられた。

謝 辞 本研究の曲げ強度試験の遂行に際し、試験片の研磨・面取り加工ではマルトー (株) に、また曲げ試験では本学無機材料工学科・木村・松尾研究室に多大なる御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小松和蔵, 守吉佑介, 伊藤泰郎, 窯協, 92, 299-307 (1984)
- 2) C. C. Furnas, U.S. Bur. Mines Rep., Inves., No. 2894 (1928).
- 3) G. L. Messing and G. Y. Onoda, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 468-72 (1981).
- 4) J. P. Smith and G. L. Messing, *ibid.*, 67, 238-42 (1984).
- 5) M. J. O'Hara and I. B. Cutler, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* (1969) No. 12, pp. 145-54.
- 6) J. E. Davis, Val G. Carithers and D. R. Watson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 50, 906-12 (1971).
- 7) 大友省三, 加藤正利, 是川公毅, 窯協, 94, 261-66 (1986).
- 8) A. E. R. Westman and H. R. Hugill, *J. Am. Ceram. Soc.*, 13, 767-79 (1930).
- 9) G. L. Messing and G. Y. Onoda, Jr., *ibid.*, 61, 1-5 (1978).
- 10) G. L. Messing and G. Y. Onoda, Jr., *ibid.*, 61, 363-66 (1978).
- 11) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, 「セラミックスの機械的性質」, 窯業協会 (1979) pp. 29-30.