研 究

粉体の焼結特性に関する研究 Ⅲ*

— α -Fe₂O₃ 粉体のち密化挙動および昇温速度の影響—

野 村 武 史**, 山 口 喬**

Takeshi Nomura and Takashi Yamaguchi: Sintering Behavior and Powder Characteristics III. Densification and Effect of Heating Rate in α -Fe₂O₃

Densification behavior of three representative α -Fe₂O₃ powders, which were chosen referring to the results of previous works, has been studied. Incorporation of plastic powder into powder compacts revealed that there exists a critical pore size which determines the final density. Effect of ball-milling of aggregated powder on sintering has been interpreted in terms of the behavior of intra-aggregate pores. Rate of heating has little effect on the densification but influences the grain growth. (Received March 26, 1981)

I 結 言

本研究は既報^{1,2)}との関連において、等速昇温法における粉体のち密挙動とそれに及ぼす昇温速度の影響を詳しく調べたものである。等速昇温法による焼結挙動の解析例はいくつかあるが³⁻⁷⁾、ち密化挙動を支配する因子と昇温速度が焼結挙動に及ぼす影響は十分調べられていない。前報²⁾で指摘したように、ち密化挙動は粉体の性質に強く依存する。特に固い凝集粒子から成る粉体では、高温で緩やかにち密化が進行する。そこで本研究では、粉体の凝集状態に注目して、主に成形密度を一定とし焼結挙動を検討した。

II 実 験 方 法

3種類の α -Fe₂O₃粉体(A, BおよびG)¹⁾をバインダーを用いずに、密度が2.5 g/cm³になるように成形した。得られた成形体を、1.25~20°C/minで室温から1300°Cまで等速昇温し、熱膨張収縮計で収縮率の変化を追跡した。得られた焼結体について、重量と寸法から焼結密度を計算し、光学顕微鏡で研磨面の焼結組織を観察した。開空孔径分布の測定には、水銀ポロシメーターを用いた。また粉体の粉砕には鋼鉄製ボールミルを、混合にはポリカーボネート樹脂製ボールミルをそれぞれ用いて湿式(水)で行った。なお、粉体の混合時間は1時間とした。有機物を混合した場合には、成形後500°Cで2時間加熱して有機物を除去した。

III 実験結果および考察

III-1 ち密化挙動

3種類の α -Fe₂O₃粉体(A, BおよびG)のち密化挙

動と成形体の開空孔径分布曲線をFig. 1に示す。前報²⁾で述べた固い凝集粒子から成る粉体Aでは、緩やかにち密化が進行しており、開空孔径分布も広い。これに対して、固い凝集粒子を含まないBでは、1000°C以下で急激なち密化が起こっており、開空孔径分布も狭い。Gは固い凝集粒子を含まないにも拘らずBとは異なり、Bよりも緩やかに収縮し開空孔径分布もわずかではあるが広い。以上から、開空孔径分布の広さが収縮曲線の形を決める因子のひとつであることが予想される。そこで、開空孔径分布とち密化挙動の関係を明らかにするために、Gについて成形密度あるいは成形方法を変えてち密化挙

Fig. 1 Densification behavior and pore size distribution of typical Fe₂O₃ powders, heated at 20°C/min.

* 昭和53年11月本協会秋季大会にて一部発表，昭和56年3月26日受理

** 慶応義塾大学理工学部応用化学科，〒223 横浜市港北区日吉3-14-1

Fig. 2 Effect of pressed density on the densification behavior of powder G, heated at 20°C/min. $d=2.8$ (isostatic compaction), $d=2.5$ (uniaxial compaction).

動を調べた。結果を Fig. 2 に示す。成形圧力を高くして成形密度を高くすると、開空孔径分布は狭くなるものの、ち密化挙動はほとんど変わらない。図には示していないが、AおよびBについてもほぼ同じ結果が得られた。ラバープレスを行った場合、開空孔径分布は狭くなるが、やはりち密化挙動は変化しなかった。これらのことから、固い凝集粒子を含まない粉体では、開空孔径分布はち密化曲線の形には大きな影響を与えないものとも考えられる。

固い凝集粒子から成る粉体Aでは、ち密化の進行が特に緩やかであった。固い凝集の影響を明らかにするために、Aを鋼鉄製ボールミルで1~100時間粉碎した後、ち密化挙動および開空孔径分布を調べた。結果を Fig. 3 に示す。粉碎時間の増加に伴って開空孔径は小さくかつ分布も狭くなり、ち密化が進行する温度も低くなっている。しかしながら、ち密化曲線の形は粉碎時間が10時間まではほとんど変化しておらず、固い凝集粒子の充填によって生じた大きな空孔がち密化に及ぼす影響は比較的小さいものと推察された*。

このことを確認するために、固い凝集粒子を含まない粉体Bに、大きさの異なる2種類の有機物粉体（ポリスチレン球、約1 μm 、およびポリビニルアルコール、約30 μm ）を混入して空孔を導入した成形体を得、そのち密化挙動を調べた。結果を Fig. 4 に示す。ポリビニルアルコール粉体を混入した B_{+PVA} は、Bより焼結初期のち密化速度がわずかに小さくなるものの、それ以外はBとほぼ同じである。これに対してポリスチレン粉体を混

* 100時間粉碎すると固い凝集粒子はほぼ完全に消失する。

Fig. 3 Effects of ball-milling on the densification behavior and pore size distribution of powder A, compacted at 1 t/cm² and heated at 20°C/min.

Fig. 4 Effects of additives on the densification behavior and pore size distribution of powder B, heated at 20°C/min. Figures indicate pressed density in g/cm³. PS; polystyrene, PVA; polyvinyl alcohol.

入した B_{+PS} は1000°C以上でも大きな収縮が認められ、Bや B_{+PVA} とは異なるち密化挙動を示している。このことは、成形体において、 B_{+PVA} がポリビニルアルコール粒子による大きな空孔を持っているものの、大きな空孔のない部分では、粒子の充填状態がBの成形体と同じであると考えれば説明できる。一方、 B_{+PS} では細かいポリスチレン粒子が均一に分散しているために、開空孔径はBよりは大きいものの B_{+PVA} よりはかなり小さく、

Photo. 1 Effect of organic additives on the microstructure, heated at 1300°C for 0.5 h.
Refer to Fig. 4 for PS and PVA.

空孔体積が B_{+PVA} とほぼ同じであることから、細かい空孔が数多く均一に分散しているものと考えられる。Fig. 2 と併せて考えると、ある範囲の大きさの開空孔およびその分布の状況がち密化曲線の形を支配する重要な因子であることがわかる。Woolfrey⁹⁾ は、焼結密度に及ぼす成形密度の影響を開空孔径分布をもとにして調べた。その結果、焼結密度に影響を及ぼす成形密度には臨界の値が存在し、これは開空孔の大きさが成形密度によって変化することに起因していると報告している。この観点は本研究の結果と矛盾しない。

B, B_{+PVA} および B_{+PS} の焼結体について、研磨面の顕微鏡による観察結果を Photo. 1 に示す。 B_{+PVA} では、ポリビニルアルコール粒子による大きな空孔が残存しているが、それ以外はBとほぼ同じ微細構造をもつことがわかる。これに対して、 B_{+PS} には大きな空孔が認められないものの、結晶粒内にも均一に分散した空孔を持ち、Bの微細構造とは異なる。これは、 B_{+PS} の成形体がBのそれよりも大きな空孔を持つために、焼成時の粒成長によって、空孔が粒内に閉じ込められたためと考えられる。また B_{+PS} が B_{+PVA} よりも焼結密度が高いことから、成形体中の大きな空孔が焼結密度に著しく影響していることがわかる。

以上から、開空孔径分布がち密化挙動を支配する因子のひとつであることが明らかになった。しかしながら、BとGの差異を、この因子だけで説明することはできない。この原因として一次粒子の粒度分布が考えられたのでSEMおよびTEMによって粒度分布を調べた。結果をFig. 5に示す。一次粒子の粒度分布は、コールターカウンターによって求められた二次粒子の粒度分布とは関連性がなく、Bの一次粒子の分布がGのそれよりもかなり狭いことがわかる。これから、Bの成形密度が低いのは、Bの一次粒子が小さく、かつ粒度分布が狭いことと、細かい粒子からなる粉体ほど粒子間のすべりが悪くなるため成形時の充填性が悪くなることによるものとして理解される。

焼結の理論⁹⁾ からは、ち密化の進行する温度は粒径の

Fig. 5 Particle size distribution of powders B and G.

増加に伴って高くなると予想される。したがって、粒度分布が広いほどち密化曲線の形も緩やかになるものと推察される。そこで、BとGの等量混合物のち密化挙動を調べた結果によれば、BとGの中間の挙動を示すことが明らかにされた。AとBあるいはAとGの混合粉もそれぞれの中間の挙動を示した。以上のことから、二次粒子の粒度分布はち密化挙動を支配する因子の中で特に重要なものであることがわかる。

III-2 ち密化に及ぼす昇温速度の影響

Fig. 6 にち密化に及ぼす昇温速度の影響を示す。昇温速度が小さいほどち密化の進行する温度は低くなるが、焼結密度はほとんど変化しない。なお、AとGについても同様の結果が得られた。これから昇温速度はち密化曲線の形には本質的な影響を与えないといえる。

Fig. 6 Effect of heating rate on the densification behavior in powder B.

Photo. 2 Effect of heating rate on the microstructure, heated at: top row; 1.25, bottom row; 20°C/min, to 1300°C and held for 0.5 h.

Photo. 2 に代表的な組織を示す。昇温速度が小さいほど結晶粒径が大きいことを除けば、空孔の存在状況などには昇温速度の影響は認められず、Morgan¹⁰⁾ らの ThO_2 の焼結に関する報告と一致している。昇温速度が小さいほど結晶粒径は大きくなるが、その状況は粉体によって異なる。A では、結晶粒径は昇温速度にほとんど依存しない。これは、成形体中の大きな空孔が粒成長を抑制しているためであると考えられる。これに対して、固い凝集粒子を含まない B および G では結晶粒径も大きく、この傾向は G において顕著である。これは G の方が SiO_2 の含有量が多いため¹¹⁾ であると考えられる。Fig. 7 に収縮率と昇温速度の関係を示す。収縮率に及ぼす昇温速度の影響は A で最も小さい。これは Photo. 2 の結果と一致している。この結果をもとにして、Woelfrey ら⁴⁾ の

方法で密化の初期段階について焼結機構の解析を試みた。Fig. 7 から、いずれの粉体でも収縮率と昇温速度との間には直線関係が成り立つことが明らかである。等速昇温法における初期焼結の速度式は式(1)で表わされる。

$$(\Delta l/l_0)^{n+1} = [(n+1)/a] \int_0^T K_0 \exp(-Q/RT) d\theta \quad (1)$$

$\Delta l/l_0$: 収縮率, a : 昇温速度, Q : 焼結の活性化エネルギー, R : 気体定数, T と θ : 温度, n と K_0 : 定数。ここで、いくつかの近似によって Woelfrey は式(2)および(3)を得ている。

$$(\Delta l/l_0)^{n+1} = [K_0 RT^2(n+1)/aQ] \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

$$(\Delta l/l_0)/T^{1/(n+1)} \propto \exp[-Q/(n+1)RT] \quad (3)$$

したがって、 $\ln(\Delta l/l_0)$ を $1/T$ に対してプロットすれば、傾きが $-Q/R(n+1)$ の、また $\ln a$ に対してプロットすれば、傾きが $-1/(n+1)$ の直線がそれぞれ得られる。

Fig. 7 の直線の傾きから焼結機構を指示する値 n を求め、これを Fig. 8 に示す。ほぼ球形に近い粒子から成る粉体では、焼結機構が体積拡散支配の場合に $n \approx 1.0$ 、粒界拡散支配の場合に、 $n \approx 2.1$ であることが知られている¹⁰⁾。高温で n が大きな値になるのは、 n を求めるために必要な焼結初期の条件、つまり、粒子間のネックがまだ十分に成長していないという条件を満足しなくなるためである。このことから、固い凝集粒子から成る A の場合には、収縮の初期段階においてすでにこの条件を満たしていないことになる。つまり、A の場合、凝集粒子内

Fig. 7 Effect of heating rate on the densification behavior
1; 750°C, 2; 800°C, 3; 850°C, 4; 900°C.

Fig. 8 Variation of n with temperature.

で焼結が速いために、加熱の初期においてすでに粒界面積の大きな中期段階以降の焼結状態が達成されてしまう。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の焼結は体積拡散支配であることが知られている¹²⁾が、Bの $n \approx 1.3$ およびGの $n \approx 1.2$ の部分がこれに相当するものと考えられる。

BおよびGでは初期に $n=0.4 \sim 0.5$ の部分が認められ、拡散機構以外の機構によって焼結が進行している可能性が示唆された。この段階では、鈴木ら^{13,14)}のいう再配列あるいはMurray¹⁵⁾のいう全体には効かない微視的なち密化が起きているものとも考えられ、すでに報告したように¹⁶⁾、初期にち密化が認められる以前に開空孔の成長が起きていることから、粒子が粘性流動によって再配列するものと考えられた。式(3)のプロットより求めた活性化エネルギーは、Bで135、Gで105 kcal/molとなり、従来報告されている値⁶⁾、110~130 kcal/molとほぼ一致した。

IV 結 論

第II報²⁾で報告した8種類の市販の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉体の中で代表的な焼結挙動を示した3種類の粉体について、ち密化挙動およびこれに及ぼす昇温速度の影響を詳しく検討し、以下の結論を得た。

1) ち密化を支配する因子の中で、一次粒子の粒度分布および空孔径の分布が特に重要である。一次粒子の分布が広いほど、等速昇温時のち密化が進行する温度範囲

は広がる。

2) ち密化挙動に影響を及ぼす空孔径にはある範囲が存在する。固い凝集粒子の充填によって生ずる大きな空孔、あるいは一次粒子径よりも小さい空孔はち密化挙動に影響を与えない。

3) 等速昇温における昇温速度はち密化挙動には影響を与えないが、焼結体の微細構造に影響を及ぼす。一般に、昇温速度が小さいほど結晶粒径は大きくなる。しかしその程度は粉体の凝集状態に依存する。

4) 固い凝集粒子から成る粉体では、ち密化および結晶の挙動は昇温速度の影響を受けない。

5) 固い凝集粒子から成る粉体と、固い凝集粒子を含まない粉体とは見かけの焼結機構が異なる。

付記：本研究の遂行にあたり御援助を戴きました東京電気化学工業㈱に感謝します。

文 献

- 1) 野村, 山口: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 244.
- 2) 野村, 山口: *ibid.*, **26** (1979), 250.
- 3) T.J. Carbone and J.S. Reed: Amer. Ceram. Soc., Bull., **57** (1978), 748.
- 4) J.L. Woolfrey and M.J. Bannister: J. Amer. Ceram. Soc., **55** (1972), 390.
- 5) W.S. Young and I.B. Cutler: J. Amer. Ceram. Soc., **53** (1970), 659.
- 6) 守吉, 小松: 窯業協会誌, **79** (1971), 370.
- 7) J.J. Bacmann and G. Cizeron: J. Amer. Ceram. Soc., **51** (1968), 209.
- 8) J.L. Woolfrey: J. Amer. Ceram. Soc., **55** (1972), 383.
- 9) R.L. Coble; *ibid.*, **56** (1973), 461.
- 10) C.S. Morgan and C.S. Yust: J. Nucl. Mater., **10** (1963), 182.
- 11) M.J. Bannister: J. Amer. Ceram. Soc., **51** (1968), 548.
- 12) R.L. Coble, *ibid.*, **41** (1958), 55.
- 13) 鈴木, 服部: 窯業協会誌, **77** (1969), 193.
- 14) 服部, 鈴木: *ibid.*, **79** (1971), 387.
- 15) P. Murray: "Agglomeration", John Wiley & Sons, Inc., New York (1962) p. 93.
- 16) T. Nomura and T. Yamaguchi: Proc. of International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and non-oxide Ceramics, (1978) Japan, p. 110.