易焼結性および難焼結性 Al_2O_3 粉体の焼結挙動*池 上 隆 康**, 垣 尾 寿 彦***
千 田 幸 雄****, 守 吉 佑 介**Takayasu Ikegami, Hisahiko Kakio, Yukio Chida and Yusuke Moriyoshi: Sintering Behavior of Sinterable and Nonsinterable Al_2O_3 Powders.

An alum-derived Al_2O_3 powder and aluminum hydroxide one were calcined at 1280°C for 2 h in flowing O_2 . Both the resultant powders had similar primary particles in size ($\approx 0.2 \mu\text{m}$). The latter had smaller aggregates ($< 3 \mu\text{m}$) than the former ($< 5 \mu\text{m}$), but was nonsinterable. This nonsinterable behavior was explained from the hard aggregates and from the appreciable contribution of the surface diffusion of atoms toward the sintering of this powder. The porous aggregates of the alum-derived Al_2O_3 powder, having randomly arranged primary particles, that is, very dispersed pore sizes were easily disintegrated not only by ball-milling but also by pressing at 200 MPa, and the narrow dispersion of small pores ($0.05\text{--}0.073 \mu\text{m}$) in the green compact was considered to be one of origins for the sinterable behavior of this powder.

(Received July 15, 1983)

I 緒 言

高品質の焼結体を得るため、又、省エネルギーのためにできるだけ低い温度で粒成長を抑制しつつ、十分に緻密化できる易焼結性粉体の調製はきわめて重要である。粉体の焼結性が構造敏感¹⁾で、その母塩の種類や製造条件²⁾によって著しく変化することは、従来のものよりさらに焼結性の優れた粉体が調製できること事を示唆する。しかしながら、粉体の焼結性は多くの因子³⁾によって、しかも複雑に変化するので、個々の因子と焼結性との関係を解明することは難しく、易焼結性粉体は偶然に得られることが多かった。

このように複雑な現象を解明するには、まず影響力の大きい因子から評価していくことが効果的であろう。本研究は、典型的な易焼結性および難焼結性粉体の焼結挙動の比較から、重要と考えられる因子を見出し、それらと焼結性との関係を明らかにするためにを行った。

II 実験方法

易焼結性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体 (S) は明ばん由来の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (純度99.99%の信光社製) を空气中、 1280°C で2時間仮焼して得た。一方、難焼結性粉体 (H) は電弧放電法によって得た純度99.9%の水酸化アルミニウム (岩谷産業製) を同じ条件で仮焼したものである。これらの粉体の一部は蒸留水でスラリー化した後、樹脂製のボールミル (S や H をそれぞれ S_M , H_M と表わす) で粉碎した。

残りはアルミナ乳鉢でほぐす程度に軽くすり潰した。これらの粉体を超硬合金製の金型で直径 12 mm, 厚さ約3 mm の錠剤状に成形した後、200 MPa で静水圧成形した。その後、W 製ヒーターの電気炉を用いて、 10^{-6}torr の真空雰囲気、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で所定の温度まで昇温し、その温度に1~2時間保持した後炉電源を切り炉冷した。水銀圧入法で気孔径を測定するため、焼結体を碎き、150~270 mesh に篩分けた。又、軽く砕いた焼結体の破断面の SEM 写真から、一次粒子や2次粒子の大きさ、凝集粒子の形態を調べた。粒子の大きさは、SEM 写真上の粒子の面積を円の面積で近似して、その円の直径で表わした。

III 実験結果と考察

焼結には5つの物質移動機構⁴⁾、すなわち1)体積拡散2)粒界拡散、3)粘性又は塑性流動、4)表面拡散および5)蒸発-凝固の各機構が報告されている。酸化物系セラミックス⁵⁾では、一般に1)や2)が支配的であると考えられているが、焼結温度⁶⁾ばかりでなく粉体の製造条件⁷⁾に

* 第21回窯業基礎討論会にて発表、昭和58年7月15日受理。

** 無機材質研究所、〒305 茨城県新治郡桜村並木一丁目一番地

*** 多木化学(株)、〒675-01 兵庫県加古川市別府町緑町二番地

**** 三菱化成工業(株)炭素無機研究所、〒227 横浜市緑区鴨志田町4番地

Table 1 Results of the emission spectrochemical analysis of alum-derived (S-) and hydroxide-derived (H-) Al_2O_3 powders.

Sample	Impurities (%)								
	Ca	Cu	Fe	Ga	Mg	Mn	Ni	Pb	Si
S- Al_2O_3	0.00 N		0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N
H- Al_2O_3	0.00 N	0.00 N	0.0 N- 0.00 N	0.0 N- 0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N	0.00 N

Photo. 1 SEM images of hydroxide-derived Al_2O_3 powders. a and b-H- Al_2O_3 , c-H- Al_2O_3 pressed at 200 MPa and c-H- Al_2O_3 ball-milled ($\text{H}_M\text{-Al}_2\text{O}_3$).

よっても支配的な物質移動機構が変わることもある。焼結機構が異なる場合に焼結性を比較することは、性質が異なるものを比較することになるので学問的には意味がない。しかし、実用的要請から種々の条件で調製した粉体の焼結性を比較する必要があるときは、機構を無視して、単に圧粉体の収縮速度⁸⁾や到達密度⁹⁾で評価することが多い。ここで述べる焼結性もこれらの基準で判断した。

III-1 粉体の性質

未粉碎粉体の発光分析の結果を Table 1 に示した。この Table から分かるように、Fe や Ga 以外の不純物には特に差異を認められなかった。

SEM による H 系の観察結果を Photo. 1 に示した。比較的倍率の低い Photo. 1(a) から分かるように、H の粒径は $1\sim 3\mu\text{m}$ と良く揃っている。倍率を上げて観察 (b) すると、それらは約 $0.2\mu\text{m}$ の一次粒子が単純立方に近い配列で凝集したものであることが分かる。X 線の回折ピークには α 相のピークに相当するものしか認められず、又、各ピークの幅は結晶子の大きさが正確に計算できない程に狭 (粒径が約 $0.15\mu\text{m}$ 以上) かったので、上で述べた一次粒子は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶子に相当すると考えられる。Photo. 1(b) から測定した一次粒子間の

気孔径は $0.05\sim 0.09\mu\text{m}$ の間にあり、平均気孔径は約 $0.075\mu\text{m}$ であった。一次粒子間の接合は、ネックの直径が一次粒子の直径の約 60% になるまで進んでいた。凝集粒子は強固で、SEM 写真では明らかに成形 (c) や粒砕 (d) によって崩解したと分かるような凝集粒子を見出すことはできなかった。千田ら¹⁰⁾は市販の水酸化物を 1250°C で仮焼して得た $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体の生嵩密度と 6 GPa までの圧粉圧の関係を調べ、この凝集粒子が細かく崩壊する圧粉圧を 900 MPa と見積っている。H は電弧放電法という特殊な方法で調製した水酸化物を仮焼して得た $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるので、千田らの用いた粉体とは異なる圧力依存性を示すかもしれない。しかしながら、一次粒子の大きさや配列、一次粒子間の接合の程度などが千田らの用いた粉体とほぼ同じであることは、H の凝集粒子を細かく崩壊させる場合も 900 MPa 程度の相当高い圧粉圧が必要であることを示唆している。

これに対し、S は Photo. 2(e) に示したように、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ と H に比べ非常に広い粒度分布を持っていた。各粒子は約 $0.2\mu\text{m}$ の結晶子 (H と同様な理由で判断した) が凝集 (f) したもので、結晶子間の気孔径の分布は $0.07\sim 0.8\mu\text{m}$ と広がった。凝集粒子は脆弱で粉砕 (h) ばかりでなく、成形 (g) によっても比較的容易に壊すこ

Photo. 2 SEM images of alum-derived Al_2O_3 powders. a and b-S- Al_2O_3 , c-S- Al_2O_3 pressed at 200 MPa and c-S- Al_2O_3 ball-milled ($\text{S}_M\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Table 2 The diameter and density of S- and H-Al₂O₃ compacts formed at various pressures.

Pressure (kg/cm ²)	S-Al ₂ O ₃		H-Al ₂ O ₃	
	diameter (mm)	density (%)	diameter (mm)	density (%)
350	7.47	32	7.68	37
1000	6.90	39	7.45	40
2000	6.67	45	7.38	44

とができた。この脆い理由の1つとして、凝集粒子内にある大きい気孔の存在が考えられる。もし、単位面積当りの接合面の強さや一次粒子の大きさが同じで、0.075 μ m の気孔の近傍にある接合面が 900 MPa で破断すると仮定すると、200 MPa の圧粉圧は 0.2 μ m の気孔の近傍にある接合面を破断できることになる。上記の仮定は問題を非常に単純化しており、又、計算も大変粗いので、S の凝集粒子内の 0.2 μ m の径を持つ気孔の近傍にある接合面が 200 MPa の圧粉圧で切断すると結論づけることはできない。しかしながら、接合面に働く実効応力は、接合面の面積よりも気孔の断面積の方が大きくなると、気孔径が大きくなるに従い急激に大きくなるので、一次粒子の直径の4倍もある (0.07~0.8 μ m) 大きい気孔を持つSの凝集粒子は大変脆弱なはずで、200 MPa 以下の圧粉圧でもある程度壊すことができることは確かであろう。

III-2 圧粉圧と充てん密度の関係

内径が 8 ϕ の超合金製の金型を用い、非常に低い圧力 (10 ton プレスの針がわずかに振れる程度) で1次成形した後、所定の圧で静水圧プレスした圧粉体の直径Dとその密度 ρ_0 を測定した。この結果を示した Table 2 から分かるように、SのDは 7.47 mm から 6.57 mm, ρ_0 としては32%から45%まで変化する。一方、HのDは 7.68 mm から 7.28 mm, ρ_0 は 37% から44%まで変化したに過ぎない。これらの結果はすでに述べたように、凝集粒子の性質から説明できる。圧粉圧が非常に低いときにSの ρ_0 が小さいのは、凝集粒子の見掛け上の密度が小さいためであろう。しかし、この凝集粒子は脆いので、圧粉圧が高くなると壊れ、凝集粒子間の気孔ばかりでなく、その中の比較的大きい気孔も消失し、その結果、 ρ_0 が急激に大きくなると考えられる。一方、HはSに比べ緻密な凝集粒子を持っているので、圧粉圧が低くでもある程度大きい ρ_0 の値が得られるが、凝集粒子が強固なため圧粉圧が高くなっても ρ_0 はあまり増加しないと考えられる。

III-3 圧粉体の焼結

Fig. 1 は各温度まで加熱し、その温度で1時間保持した S_M および H, H_M の焼結体の到達密度を示している。S は焼結温度が 1400°C でも、相対密度は92%まで上がるが、H や H_M は同じ焼結温度では52~58%, 1600°C

Fig. 1 The density of a compact sintered at given temperatures for 2 h in vacuum.

でも75~85%以上には上がらなかった。Hの焼結性が劣るのは、圧粉体の成形性から分かるように、凝集粒子の強度にも原因があると考えられる。この粉体で興味がある事は、粉砕により焼結性が劣化することである。これは粉砕過程で、壊れる凝集粒子ばかりでなく、凝集粒子の形状が変わったり、凝集粒子どうしが圧着したりして、凝集粒子の充てんの均一性が悪くなったためと考えられる。Sの場合、Table 3 から分かるように緻密化を促進させるのに粉砕が大変効果的である。粉砕により焼結密度ばかりでなく ρ_0 も上がることは、この処理により凝集粒子が壊れ、粒子の充てんの均一性が良くなること、さらに凝集粒子をほぼ完全に壊すためには、200 MPa の圧粉圧では不充分であることを示唆している。

III-4 焼結による気孔径分布の変化

水銀圧入法によって得られる気孔径は気孔の形¹¹⁾によっても変わる。さらに、圧粉体や焼結体のように“ink-bottle”型の気孔¹²⁾を持つ試料では、入口の小さな気孔の大きさを測定し、それに続くより大きい気孔の大きさを評価することはできないので、得られたデータを解析するときには注意が必要である。ink-bottle 型の気孔の影響を小さくするには焼結体を小さく砕くことが望ましいが、小さすぎると粉砕粒子間にできる空隙径の分布と測定しようとする気孔径分布とが重なる恐れがある。予備的実験を行った所、270 mesh 以下の粒子を用いると重

Table 3 The effects of ball-milling on the green and sintered densities (%) of S-Al₂O₃ powders.

Sample	Ball-milling time (h)		
	0	24	72
green	42	45	46
sintered (1400°C 1 h)	79	89	92

Fig. 2 The change of the pore size distribution of S- Al_2O_3 was sintered to given various temperatures at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in vacuum. The sample with porosity $P=37\%$ was heated at 1300°C for 1 h, with $P=27\%$ at 1400°C for 1 h, with 23% at 1400°C for 2 h and with $P=5\%$ at 1600°C for 1 h, respectively. The ordinate in this figure shows a pore volume per a unit weight in the range between grain size r_p and $r_p+30\text{\AA}$.

Fig. 3 The change of the pore size distribution of $S_M\text{-Al}_2\text{O}_3$ was sintered to given various temperatures at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in vacuum. The sample with $P=28\%$ was heated at 1250°C , with $P=19\%$ at 1400°C and with $P=3\%$ at 1500°C for 1 h, respectively.

なることが分かったので、本研究では $150\sim 270$ mesh 間の粒子を測定した。

S と S_M の焼結過程における気孔径分布の変化を、それぞれ Fig. 2 と 3 に示した。これらの図に示された気孔径分布は 0.06μ の所にピークがある比較的狭い分布で特徴づけることができる。Fig. 3 から分かるように、 S_M の気孔径分布の山の 高さは緻密化が進むにつれ低くなり、その位置は気孔径が小さくなる方へ変った。この変化は緻密化が焼結体の場所によらず比較的均等に進んでいることを示唆している。これに対し、S の気孔径分布は緻密化が $p=0.63$ から 0.73 へ進む過程では、気孔径が大きくなる方へ変化した。焼結中に大きくなる気孔もあるということは、焼結体内の微細領域によっては焼結体のマクロ的な変化とは逆な現象が起こっていることを意味している。このような複雑な現象が起こる理由の 1 つとして、粒子の不均一な充てんが考えられる。Fig. 4 はこの事をモデル的に示したものである。粒子の充てんが不均一であると、緻密化の際に各粒子に作用する相互作用の大きさは、粒子の周囲の状況によって変わるはずである。密に充てんした領域の粒子に働く相互作用は、粒子間の接触点が多いだけに強いと考えられる。これに対し、充てんが疎であるところだけ相互作用も弱く、充てんが疎な所の緻密化は密充てんした所の焼結挙動によって左右され、密充てんした所で進む緻密化の状況によっては、気孔が成長する所 (矢印) もありうると考えられる。これに対し、 $p=0.73$ から 0.95 までの間で気孔の成長があまりみられないのは、粒子の再配列が $p=0.73$ までにはほぼ終るためであろう。気孔の成長は Ostwald-ripening¹³⁾ や表面拡散¹⁴⁾、蒸発-凝固¹⁵⁾ による物質移動でも説明できるが、 p が 0.73 以上で気孔の成長がほとんど止まる現象をこれらの物質移動で説明することはできない。

Fig. 5 と 6 に示したように、H 系粉の焼結体の気孔径分布は粉碎処理を施したものの、また施さなかったものも 2 つの山を持つ広い分布を示している。高い方のピークの位置は約 $0.15\sim 0.18\mu\text{m}$ で 2 次粒子の約 $1/5$ 、また低いピークの位置は $0.06\sim 0.08\mu\text{m}$ で一次粒子の約 $2/5$ であった。したがって高い方のピークは凝集粒子間の気孔径分布を表わし、また低い方は凝集粒子の内部の気孔径分布を表わしていると考えられる。凝集粒子間の気孔径に対する凝集粒子径の比が、一次粒子間の気孔径に対

Fig. 4 A schematic model of particles rearrangement during sintering. Arrows indicate pores that grow with densification of microregions with relatively high density.

Fig. 5 The change of the pore size distribution of H-Al₂O₃ was sintered to given various temperatures at a heating rate of 10°C/min. in vacuum. The sample with P=38% was heated at 1400°C for 1 h, with P=25% at 1500°C for 0.8 h, with P=20% at 1500°C for 2 h and with P=11% at 1600°C for 2 h, respectively.

Fig. 6 The change of the pore size distribution of H_M-Al₂O₃ was sintered to give various temperatures at a heating rate of 10°C/min. in vacuum. The sample with P=45% was heated at 1400°C for 1 h, with P=33% at 1500°C for 0.8 h and with P=15% at 1600°C for 2 h, respectively.

する一次粒子径の比に比較して小さいのは、凝集粒子径の分布が一次粒子径の分布に比べて広いことから示唆されるように、大きい凝集粒子の間に小さい粒子が入っているためであろう。実用的な要請により、成形体の密度を上げるために、種々の大きさの粒子を配合¹⁵⁾することは良く行われている。一方、山が低い方の気孔径分布の焼結過程における変化は、径の小さい気孔が優先的に消失することで特徴づけることができる。Photo. 1(b)~(d)から分かるように、これらの一次粒子は単純立方に近い比較的、規則的な配列をしているので、小さな気孔が優先的に消失する理由をすでに述べた不均一な収縮で説明することは難しい。すなわち、Ostwald-ripening¹³⁾や表面拡散¹⁴⁾、蒸発-凝固¹⁴⁾による気孔成長で説明するのが妥当であろう。Ostwald-ripeningによる気孔成長が支配的であると、気孔の消長はあるが、それらの位置は固定されているので、粒成長が同時に進行すると気孔は粒内に取込まれるはずである。開放気孔の気孔率と相対密度の和が1に等しいので、この物質移動は支配的でないと考えられる。又、圧粉体と焼結体の重量差(約1%)が真空焼結の温度によって変化しないことは、高温における試料の蒸発、すなわち、蒸発-凝固による粒成長が無視できることを示唆している。それ故、小さな気孔が優先的に消失した原因は、難焼結性である水酸化物由来BeOの焼結過程の直接観察¹⁴⁾から類推できるように表面拡散による気孔の成長であると考えられる。

Hのピークが低い気孔径分布と高い気孔径分布の焼結過程で起こる変化を比較すると、ピークが高い方の気孔径分布では相対的に大きい気孔が、低い方の気孔分布では逆に小さい気孔が優先的に消失した。そのため、全体的な分布の幅は緻密化が進むにつれて狭くなった。これに対し H_Mの場合、いずれの気孔径分布も焼結が進むにつれて気孔径が大きくなる方へ移動するため、全体的な分布の幅はあまり変化しなかった。凝集粒子を基本粒子とみなして焼結過程における気孔分布の変化を特徴づけると、Hの場合、凝集粒子が均一に充てんしたときに起こる変化に近った。一方、H_Mの場合は凝集粒子の充てんが悪いときに得られるものに似ている。粉碎処理を施したために H_Mの充てんの均一性が悪くなった理由はすでにⅢ-3で、粉碎過程で起こる凝集粒子どうしの圧着や凝集粒子の形状変化で説明した。特に H_Mの気孔に0.24~0.3 μmと大きい気孔もあることは、圧粉圧に耐える程度に強く圧着した面もあることを示している。

Fig. 7は相対密度 ρ と平均粒径 R の関係を $\alpha(1-\rho_0)/\rho(1-\rho)$ と R/R_0 の形で点綴したものである。この直線の傾きから充てん性の度合や、緻密化を起こさない物質移動の寄与もある程度評価¹⁸⁾できる。Sの緻密化は粒成長とともに順調に進むが、Hは R が1.2 μm以上にならないとあまり進まない。これはすでに述べたように、

Fig. 7 Relation between density ρ and average radius R . ρ_0 and R_0 are the initial values of ρ and R , respectively. S- Al_2O_3 powdered compacts were sintered at 1300°C for 1 h, at 1350°C for 1 h, at 1400°C for 1.5 h and 1500°C for 1 h, respectively. H- Al_2O_3 powdered compacts were sintered at 1400°C for 1.5 h, at 1500°C for 1.5 h and 1600°C for 2 h, respectively.

緻密化を起こす物質移動ばかりでなく、表面拡散による物質移動も同時に進行しているためと考えられる。直線の傾きが変化する R の値が凝集粒子の大きさにほぼ等しいことや、気孔の成長が Fig. 5 から分かるように、一次粒子間の気孔径分布を表わしていると考えられる気孔径分布領域で起こっていることなどから、表面拡散による物質移動は主に凝集粒子内で進行していたと考えられる。以上の考察から、明ばん由来および水酸化物由来 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の焼結性の差はそれらの凝集粒子の強さと、凝集粒子内で進行する表面拡散機構による物質移動の寄与の程度によって説明できる。

IV 結 論

易焼結性である明ばん由来および難焼結性である水酸化物由来の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体について、凝集粒子の構造、気孔径分布、平均粒径等を調べ、それらの焼結挙動を検討した。その結果以下のような結論が得られた。

- 1) Al_2O_3 の焼結性におよぼす因子として、従来特に問題にされていた凝集粒子の強さは、凝集粒子内の気孔の大きさやその分布、一次粒子間の接合面の広さ等である程度評価できた。
- 2) 明ばん由来 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の凝集粒子は、比較的大きく、しかもその気孔径分布は幅が広いので、200 MPa の圧粉圧を負荷しても、もとの凝集粒子が判別できないほど壊れた。この粉体を粉砕すると凝集粒子の破壊はさらに進み、一次粒子がより均一に充てんした成形体を得られ、焼結性が良くなる。
- 3) 水酸化物由来 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の凝集粒子は強固で、本実験条件で粉砕処理を施しても、凝集粒子を十分に壊すことが難しいばかりでなく、凝集粒子の充てん性も悪くなった。
- 4) 水酸化物由来 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の焼結性は緻密化を進行させる物質移動ばかりでなく、その凝集粒子内では表面拡散による物質移動も無視できないことが分かった。

文 献

- 1) 池上, 松田, 鈴木: 窯協, **81** (1973), 322.
- 2) 加藤, 大門, 山口, 山田: 窯協, **85** (1977), 134.
- 3) 橋本, 浜野共著: セラミックスの基礎, 共立出版 (1975), p. 294.
- 4) J. G. R. Rockland: Acta Met., **15** (1967), 277.
- 5) 浅賀, 浜野: 窯協, **83** (1975), 136.
- 6) D. T. Livey and A. W. Hey: J. Nucl. Mat., **14** (1964), 285.
- 7) M. F. Ashby: Acta Met., **22** (1974), 275.
- 8) G. P. Halbfinger and M. Kolodney: J. Amer. Ceram. Soc., **55** (1972), 519.
- 9) R. A. Brown: Amer. Ceram. Soc. Bull., **44** (1965), 693.
- 10) 千田, 池上, 守吉: 第21回窯業基礎討論会講演要旨集, (1983), 69.
- 11) R. P. Mayer and R. A. Stowe: J. Colloid Sci., **20** (1965), 893.
- 12) 鈴木: 粉体および粉末冶金, **17** (1970), 155.
- 13) G. W. Greenwood: Acta Met., **4** (1956), 243.
- 14) T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki: J. Amer. Ceram. Soc., **61** (1978), 532.
- 15) 久保, 神保, 水渡, 高橋, 早川共編: 粉体理論と応用, (1979), 340.
- 16) T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki: J. Appl. Phys., **49** (1978), 4238.