スラリーキャスト Al-アルミナ成形体の直接酸化焼結による 多孔質アルミナ-シリカ複合材の作製

今村 正人^{☆1,☆2}, 中島 紀一^{☆1}, 本吉 道喜^{☆2}

柳沢 章^{☆2}, 中川 威雄^{☆3}

^{☆1} 新東工業㈱東京研究所, 〒338 浦和市西堀4-6-10.

^{☆2} 日本工業大学機械工学科, 〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1.

^{☆3} 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1.

Direct (In Situ) Oxidation Sintering of Porous Alumina-Silica Composite from Slurry Cast Aluminum-Alumina Green Compact

Masato Imamura^{☆1,☆2}, Kiichi Nakajima^{☆1}, Michiyoshi Motoyoshi^{☆2}
Akira Yanagisawa^{☆2} and Takeo Nakagawa^{☆3}

^{☆1} Tokyo Res. Center, Sintokogio Ltd., Nishibori, Urawa 338.

^{☆2} Dept. Mech. Eng., Nippon Inst. Tech., Gakuendai Miyashiro Minamisaitama-gun, Saitama 345.

^{☆3} Inst. Ind. Sci. Tokyo Univ., Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received January 25, 1993

Near net-shaped porous alumina with considerable mechanical strength was fabricated in the following processes. The green compact of the mixed powders of aluminum and alumina formed by slurry casting was dried and sintered in air. The change of the specimen size was expectedly very small because the expansion due to the oxidation of metal and the sintering shrinkage were evenly balanced.

1 緒 言

一般にセラミックは、高温で焼結とされ、また焼結時の寸法変化も大きい。そこで著者らは原料粉に金属粉末を加え、この金属のガス反応によるセラミック化により上記の点を克服する事を試みている^{1, 2)}。著者らは鉄-ムライト¹⁾、アルミニウム（以下Alと省略する）-ムライト³⁾系多孔質成形体の大気雰囲気下での酸化焼結による自己反応焼結で、当該複合セラミック、つまりヘマトイト-ムライト¹⁾、アルミナ-シリコン複合材³⁾の寸法変化が膨張気味であることを利用して寸法変化を小さく制御できることを報告している。

そこで本研究ではセラミックとしてアルミナを用い、アルミ・アルミナ混合粉末多孔質体を大気酸化雰囲気中で焼結し、熔融Alの直接酸化により成形体を膨張させ、寸法収縮の少ない複雑形状

の多孔質アルミナ成形体を低温で焼結することを目的とした。

2 実験方法

金属としてはAl（福田金属箔粉製アトマイズ粉、平均粒径 $20\mu\text{m}$ ）を、セラミックとしてはAl粉に対して粒径の大きい $(44\mu\text{m})$ 、これ以降では粗粒と省略）と小さい $(4\mu\text{m})$ 、これ以降では細粒と省略）アルミナ粉（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、昭和電工製）を用いた。

これらの粉末を種々に配合し、ボールミルで混練後、自硬性バインダとしてエチルシリケートを添加してスラリーとし、Al型に流し込み $\phi 10 \times 20\text{mm}$ の試験片を作成した。自然乾燥後、大気雰囲気下で昇温・降温速度 0.08K/s 、保持温度 1173K 、 1573K で 21.6ks 焼結を行うとともに同一条件で示差熱重量分析した。これらの試験片について寸法・

重量, アルキメデス法による気孔率, 圧縮試験 (歪速度 0.03mm/s) 並びに X線回折を行った後, 焼結挙動を考察した。

3 実験結果

Fig.1 は28% Al 成形体の示差熱重量分析 (アルミナ細粒) の結果である。928KでAlの溶融による吸熱反応が認められ, さらに1153KでAlの酸化による発熱反応とともに急激な重量増加が生じ, その後の1573Kの保持で重量はさらに緩やかに増加し, 最終的に酸化反応による重量増加率は11.4%に達している。この値をFig.2のグラフ中にX印で示した。Fig.2中のその他のプロットは実際に大気雰囲気下で焼結した細粒アルミナ(4 μ m)を用いた複合成形体の重量増加についての結果を示している。プロットの塗りの有無はロットの違いである。1153Kで焼結した場合にはあまり重量増加が認められないが, 1573Kで焼結した場合, ほぼ計算値と等しい値が得られ, ほぼ完全にAlが酸化したことが認められた。一部に計算値よりも高い重量増加が見られたが, これは流し込み成形時のAl粉の沈降に対応して重量変化したのではないかと考えられる。示差熱重量分析での酸化増量は成形体の酸化焼結とほぼ等しい状況を示している。粗粒の場合も同様であった。

Fig.2 Weight gain of aluminum-fine alumina composite sintered in air.

これらの酸化重量増加過程での組成変化をX線回折により確認し, Fig.3 に示した。図中の黒い部分で示されるアルミナはAlの直接酸化によって生成したアルミナである。1173Kにおいて少量のアルミナが, そして焼結温度が1573Kに達するとAl量80%以下で完全にアルミナ化が達成されることを示している。粗粒でもAlのAlナ化は確認されているが, シリカも検出されている。これは

Fig.1 Differential thermo and thermo gravimetric analysis of 28% aluminum-fine alumina composite sintered in air.

Fig.3 Variation of constituent phases in aluminum-fine alumina composite sintered in air.

後述の Photo.1 に示されているように, この粗粒アルミナ自体が細かいフレークの集合体であるため, 粒子間隙を埋めて流動化させるためにバインダを多量に使用したために固形成分であるシリカが検出されたものと考えられる。100% Al においても焼結時間を長くすれば完全にアルミナ化が達成される可能性は残っている。しかし, 80% Al 以上では1mm程度の溶滴Alのしみ出し (発汗現象) が認められた。

Photo.1 に焼結体のEPMA分析結果を示した。Al粉の表面は数nmのアルミナ被膜で覆われている

ため³⁾, このAl・アルミナ界面におけるAlの流出と周囲のアルミナとの酸化連結によって, アルミナネットワークを作り焼結が進行していくことが容易に想像される。

試料直径と長さについて寸法変化を測定したが, ほぼ同様な傾向を示したのでFig.4に直径変化についてのみ示した。細粒の場合, Al量が増えるにつれて寸法収縮が小さくなることが認められた。これはAl含有量の増加にともない酸化反応による膨張が大きい分, 寸法収縮が小さくなるためと考えられる。また, 図中の半黒のプロットは低湿度の時期に低バインダで成形したロット違いの成形品である。

Fig.5に気孔率の変化を示した。1173K焼結試料(細粒)は未焼結(細粒)とほぼ同じ気孔率を示していて変化は小さく, 焼結温度が1573Kになると気孔率が小さく

Photo. 1 EPMA analysis of aluminum-alumina composite sintered in atmospheric atmosphere.

Fig.4 Variation of size change(diameter) with aluminum content in aluminum-fine alumina composite sintered in air.

なる。これは, Alの酸化によるアルミナ化膨張とその焼結によるものと思われる。1573K(粗粒)については, Al量の増加にともない焼結によりAlが溶融するため, 元々気孔率の高い粗粒の粒界中に溶融したAlが溶け込み粒間の気孔を埋めたために気孔率が低下したものと考えられる。

圧縮強度はFig.6に示されているようにAl量の増加にともない上昇した。これはAlが酸化して生じたアルミナがもともと成形体中に存在したアルミナをボンドしたものと考えられる。また, 焼結温度が高いほどアルミナ化率が高く強度も高く, 使用するアルミナ粒径が大きい方が強度は小さいことが認められた。これは, 前述したようにAlの酸化によって生じたアルミナの生成の形態がネットワーク状であり, 粗粒アルミナ使用の試料については部分的に気孔が多くなるぶんネット

Fig.5 Variation of porosity with aluminum content in aluminum-fine alumina composite sintered in air.

ワークが切断され強度は上昇しにくいものと考えられる。これをまとめて Fig.7 に示した。細粒 1173K の圧縮強度は 10MPa~50MPa、気孔率は 30%~50% の領域にあり、Al 粉のアルミナ化が不十分なため強度は低い、焼結温度が上昇してアルミナ化率が増加すると、1573K (細粒) の気孔率は 20%~50%、圧縮強度は 30MPa~300MPa となり、Al のア

Fig.7 Variation of compression strength with porosity in aluminum-fine alumina composite sintered in air.

ルミナ化による強度上昇が認められた。粗粒 1573K の圧縮強度は気孔率が 40~70% と高いために、5MPa~100MPa となった。したがって、焼結温度が高いほど圧縮強度が高く、気孔率は低い。また、焼結温度が高くてもアルミナの粒径が大きいと気孔率は高く圧縮強度は低くなることが認められた。

Fig.6 Variation of compression strength with aluminum content in aluminum-fine alumina composite sintered in air.

4 結 言

Al・アルミナ成形体の焼結過程で Al の直接酸化により寸法変化の小さい多孔質アルミナが低温で作製可能性であることが認められた。しかし、寸法変化をゼロにはできず、さらに小さくするためにはアルミナの粒径分布を変化させて、グリーン成形体作成時の成形収縮を小さくすることで、達成可能と考えており、さらに配合比を変化させて実験して確認したいと考えている。

文 献

- 1) 今村正人, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 37(1990)521.
- 2) 今村正人, 中島紀一, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体粉末冶金, 40(1993)432.
- 3) 今村正人, 中島紀一, 柳沢章, 中川威雄: 粉体粉末冶金 40(1993)5(欄外).