高速遠心法によるアルミナ超微粉成形体の低温焼成

田島 俊造^{☆1}, 橋本 重昭^{☆2}, 黒木 英憲^{☆1}^{☆1} 広島大学工学部第一類, 〒724 東広島市鏡山1-4-1.^{☆2} 広島大学大学院, 〒724 東広島市鏡山1-4-1.High Speed Centrifugal Compaction and Low Temperature Sintering
of Submicron Alumina PowderShunzo Tashima^{☆1}, Shigeaki Hashimoto^{☆2} and Hidenori Kuroki^{☆1}^{☆1} Cluster I, Fac. Eng. Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima 724.^{☆2} Graduate School, Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima 724.

Received October 14, 1993

A slip has been prepared from an alumina powder with the average particle size of 0.22 μm and the purity of 99.99%. Compacts have been formed from the slip in the high speed centrifugal compaction process by a 8~12kG centrifugal force, and sintered in air at 1200~1250°C for 2hr.

The SEM observations on polished and thermally etched sections of the sintered compacts showed fine grain structures with no void. The sintering at 1220°C has given a 3-point bending strength of 1160MPa (Weibull modulus : 20.5), an average particle size of 0.64 μm , a relative density of 99.3%, and a Vickers hardness of 2100.

An alumina having high levels of the purity and same characteristics as Hipped materials was obtained in the centrifugal process by only sintering a non-doped green compact in air. One of the reason for obtaining such an excellent property of sintered alumina may be due to complete removal of bubbles during compaction by the high centrifugal force.

1 緒言

セラミックス泥漿を金型に装填後, 重力倍数10~20kG程度の高い遠心力を作用させて成形する高速遠心成形法では, 超微粉でも粒子充填率の高い成形体が短時間で得られ, 低温焼成が可能でしかも泥漿の濃度や粘度の影響が小さいことは既に報告した^{1~3)}。この方法による高純度アルミナ超微粉の成形体では, 1250°Cの低温でも相対密度99%以上の焼成体得られ, SEMによる観察では結晶

粒が微細でボイドが認められず均質であるから, 優秀な機械的性質が期待できる。

本実験では, 同じ高純度アルミナ超微粉の高速遠心成形体をさらに1200°Cまで下げた温度域で焼成し, 焼成体の密度, 平均結晶粒径を調べた。その上でピッカース硬度及び曲げ強度と焼成温度との関係を求め, 低温焼成による機械的特性改善の効果を明らかにした。

2 実験方法

2-1 使用材料及び成形

本実験で使用了アルミナ粉末(大明化学工業製タイミクロンTM-DAR)は純度99.99%, 平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ で, 非常に微細かつ高純度である。

分散処理の条件及び泥漿の特性をTable 1 に示す。既報^{1~3)}とほとんど同様で, 分散材にはポリカルボン酸アンモニウム(東亜合成化学製アロンA-6114)を, 結合剤にはアクリルポリマー(東亜合成化学製AS-7503)を用いた。泥漿の粘度はずり速度 19.2s^{-1} において $100\sim 400\text{mPa}\cdot\text{s}$ (泥漿処理温度 15°C)であった。

試片は高速遠心成形¹⁾により $8\sim 12\text{kG}$ の遠心力で断面 $8\text{mm}\times 9\text{mm}$, 高さ 50mm の寸法に成形した。なお, 成形体の水分量は約 $14\text{mass}\%$, 粒子充填率は約 62% であった。

成形体の乾燥及び脱脂の条件も既報¹⁾の通りで, 焼成温度を $1200, 1220$ 及び 1250°C (2hr保持)とした。

2-2 焼成体の評価

密度, 平均結晶粒径, 硬度及び曲げ強度を調査した。

1) 密度: アルキメデスの原理による水中重量法で求めた。

2) 平均粒径: 焼成体の切断面を鏡面仕上げして, 焼成温度より 50°C 低い温度で1hr 熱腐食し, そのSEM写真からリアルアナリシスで求めた。その際, 粒形を截頭14面体とみなして平均切片長さを 1.78 倍⁴⁾した。

3) 硬度: ビッカース硬度計を用い, 荷重 $49\text{N}(5\text{kgf})$ で測定した。

4) 曲げ強度: 3点曲げ試験法(JIS R1601)により支持間隔 30mm , クロスヘッド速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ で測定した。この曲げ強度試験片は長手方向にダイヤモンド砥石(#800)で仕上げ研磨したもので, 表面の最大高さあらさは $0.2\mu\text{m}$ 以下であった。

Table 1 Compositions and properties of slips.

Slip concentration	75 mass%
Dispersion agent (Poly-carboxylic ammonium)	0.6 mass%
Binder (Acrylic polymer)	0.1 mass%
Dispersion time	16~48 hr.
Coefficient of viscosity	$100\sim 400\text{ mPa}\cdot\text{sec}$

1200°C

1220°C

1250°C

1 μm

Photo. 1 Scanning electron micrographs of polished and thermally etched sections of sintered compacts.

Fig.1 Relative density and grain size versus sintering temperature.

3 結果

3-1 焼成温度と密度及び平均粒径

焼成温度1200, 1220及び1250℃の焼成体の鏡面仕上げ熱腐食面のSEM写真をPhoto.1に示す。各焼成温度で緻密かつ均質であり、ポイドは認められない。

これらSEM写真から求めた結晶粒の大きさを相対密度と対比したのがFig.1である。

結晶粒は焼成温度の上昇とともに徐々に成長するが、密度は1200℃で98.3%, 1220℃で99.3%, 1250℃で99.7%と、1220℃を越えると変化量が小さくなる。

3-2 焼成温度と硬度及び曲げ強度

焼成温度とビッカース硬度の関係をFig.2に示す。硬

Fig.2 Relationship between Vickers hardness and sintering temperature.

Fig.3 Relationship between 3-point bending strength and sintering temperature.

度は1200℃から1220℃への焼成温度の上昇によって増大し、1220℃で2100に達するが、1250℃では少し低下している。

曲げ強度もFig.3に示すように硬度と類似の傾向を示し、1220℃で本実験の最高値1160MPaを得る。なお、この1220℃の場合にワイブル係数は20.5で信頼度の高い材料になっている。

4 考察

焼成温度1200及び1250℃の場合の曲げ強度はFig.3によると960及び940MPaである。本実験と同じ高純度アルミナ超微粉について加圧鑄込み成形した1250℃-2hr焼成体で850MPa⁵⁾、プレス成形体のHIP処理(1250℃-1hr)で780MPa⁶⁾が報告されているのに比べ10%程度高い。また、Fig.3の1220℃焼成で1160MPaの曲げ強度は、本実験のように焼結助剤を用いない大気中焼成の値としては例の見られない水準である。なお、粒成長抑制のためにMgOを添加した上、焼成後にHIP(1200℃-3hr)処理を行ったものでは、曲げ強度1300MPa(結晶粒径:0.8μm)を得た報告⁷⁾がある。他方、ビッカース硬度の高い値としては1980程度が報告⁵⁾されており、それに比べて1220℃での2100という値は約5%大きい。

高速遠心成形によるアルミナ焼成体が従来に比べて高硬度や高強度を有する理由は、高い遠心力のもとで成形時に超微粉泥漿中から気体が効果的に排出されるためと考えられる。その結果、焼成体に残留するポイドが他の成形法に比べてはるかに少なくなるであろうし、また低温で十分緻密に焼成できるために結晶粒の成長を抑制することも重要であろう。以下、泥漿中の気体(気泡)の移動速度について検討してみよう。

Fig.4に泥漿中の気泡径と浮上速度との関係を本実験で使用したアルミナ粒子(0.22μm)の沈降速度と合わせて示す。これらは、遠心力10kGの場合についてストークスの抵抗則⁸⁾により求めた値であり、本実験の水分量25 mass%では干渉沈降状態になるので気泡及び粒子の実際の移動速度は図の1/100程度⁹⁾になると考えられる。いずれにせよ、同図によると気泡が大きいほど浮上が速いが、小さな気泡も比較的遅いとはいえ着実に浮上する。従って、成形時にほとんどの気泡が除かれ成形体中に残留するポイドが少なくなることが明らかである。

しかも、粒子の沈降速度は直径の2乗に比例するので直径が小さいほど沈降は遅くなる。つまり本実験のように用いる粉末をより微細にするときは、気泡の浮上速度が粒子の沈降速度に比べて相対的に大きくなりポイド量

Fig. 4 Relationship between flotation velocity and diameter of bubbles.

の低減がより容易になっているであろう。

要するに、高速遠心成形法で成形した超微粉成形体を焼成すると、大気焼成のみで残留ボイドが非常に少ない焼成体が得られ、従来のHIP処理材と同等の特性を示す。さらに形状の制約が少ない³⁾。従って、この方法は構造用セラミックスの成形法として大きな利点を有すると考えられる。

5 結論

平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ 、純度99.99%のアルミナを使用して高速遠心成形し、大気中で 1220°C -2hr焼成したところ、

平均結晶粒径 $0.64\mu\text{m}$ 、相対密度99.3%、ピッカース硬度2100、曲げ強度1160MPa(ワイブル係数:20.5)を有する焼成体が得られた。

本研究の発表に当たり、アルミナ泥漿の調整に関して多くのご教示を頂いた名古屋工業技術試験所の芝崎靖雄氏に深く感謝いたします。

文献

- 1) 田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992) 39.
- 2) 田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992) 272.
- 3) 田島俊造, 松永英幸, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 40(1993) 12.
- 4) 山口喬, 柳田博明編: セラミックプロセッシング, 技報堂出版(1985) 195.
- 5) 水田博之, 芝崎靖雄, 前田雅喜, 酒井清介, 伊藤勝, 大嶋一之: 名古屋工業技術試験所報告, 39(1990) 25.
- 6) 水田博之, 芝崎靖雄, 前田雅喜, 酒井清介, 伊藤勝, 大嶋一之: 名古屋工業技術試験所報告, 39(1990) 284.
- 7) 高橋俊行, 勝村祐次, 鈴木寿: 粉体および粉末冶金, 40(1993) 805.
- 8) 富田幸雄: 水力学, 実教出版(1989) 158.
- 9) S.Tashima, H.Kuroki: Proc. Powd. Met. World Congress, Kyoto(1993) 883.