研 究

高速遠心成形法による高純度アルミナの焼結中における組織変化の定量的解析

鈴木 裕之^{☆1}, 篠崎 賢二^{☆1}, 村井 正人^{☆2}, 黒木 英憲^{☆1}^{☆1}広島大学工学部, 〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1, ^{☆2}広島大学大学院 [(現) ミツ星ベルト(株)]

Quantitative Analysis of Microstructure Development during Sintering of High Purity Alumina Made by High-Speed Centrifugal Compaction process

Hiroyuki Y. Suzuki^{☆1}, Kenji Shinozaki^{☆1}, Masato Murai^{☆2} and Hidenori Kuroki^{☆1}^{☆1}Faculty of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima739-8527.^{☆2}Graduate School, Hiroshima University, [Present Address: Mitsuboshi Belting Ltd.]

Received June 25, 1998

SYNOPSIS

An overall development of microstructure during sintering of high purity sub-micron alumina is investigated. The alumina is compacted by the High-Speed Centrifugal Compaction Process (HCP alumina). An alumina powder with a purity of 99.99 mass% and mean particle size of $0.22\mu\text{m}$ is dispersed in 25 mass% of ion-exchanged water, compacted applying a centrifugal force of 10,000–20,000 g for 3 ks, and sintered at 1473–1623 K for 0–172.8 ks in air.

The microstructure of sintered HCP alumina has particular combination of its density and grain size in each sintering condition, and they make single grain-size/relative-density trajectory. The location of the trajectory shifts toward smaller in grain size and higher in density compared to previously reported ones.

The grain-size/relative-density trajectory is divided into three stages as the microstructure morphology changes. In the stage I, the microstructure is composed of open pore network, and its trajectory shows a straight line with low gradient. In the stage II, the microstructure has closed pores and the trajectory curves upward. After the density almost reaches uppermost limit, the morphological development enters to stage III, and steep straight trajectory is observed.

The sintered compact at the boundary of stage II and III shows the highest strength. The microstructure of that body has a density of about 99 % and homogeneous fine grains with equiaxed isolated pores located at the four-grain corners.

KEY WORDS

ceramics, alumina, centrifugal force, sinter, densification, grain growth, grain-size/density-trajectory

1 緒 言

前報¹⁾において、高速遠心成形法 (High-Speed Centrifugal Compaction Process, HCP) アルミナの焼結に伴う組織変化を詳細に検討した。その結果によると、まず、HCP アルミナは従来のアルミナの焼結条件に比べてより低温 (約 1500K) で相対密度 99% 以上にまで緻密化する。それに加え、その焼結温度 (約 1500K) より 250K 以上高温で焼結しても組織の均質性は保たれ、粒内に気孔を取り込んだ異常成長粒等は観察されない。また焼結体の破面観察結果から見る限り、亀裂源として作用する可能性の高い粗大粒や粗大気孔あるいは不純物混入等の欠陥も認められず、低欠陥であることが確認されている。ただし、本焼結体の緻密化は相対密度 99.5% 程度まで比較的容

易に進行するにも関わらず、それ以上は容易には進まず、必ず結晶粒界に微細な気孔が残留しており、その気孔と粒界の関係は焼結温度の上昇に伴って少しずつ変化していく。

以上のような HCP アルミナの機械的特性も、これまでに数多く報告されている他のセラミックスの場合^{2,3)}と同様に気孔率と結晶粒径に依存し、基本的には気孔率が少なくまた結晶粒径が微細な組織ほど優れた機械的特性を示す筈である。しかし、実際の焼結においては緻密化の進行 (すなわち気孔率の減少) と同時に粒成長も進行し、気孔率を下げようと焼結を進めれば一方で結晶粒径が大きくなってしまいうので、最良の機械的特性を得るためには、気孔率と結晶粒径の最良の組み合わせを知り、その組織を実現する必要がある。

そこで本研究では、第一歩としてまず高速遠心成形法(HCP)による高純度ナブミクロンアルミナの焼結による組織変化を、定量的に把握することを試みる。そのために各焼結温度で時間を大幅に変えて焼結を行い、一般的には異なる機構によって支配されている⁴⁾緻密化と粒成長現象のそれぞれの時間依存性を調査する。また、結晶粒径/焼結密度曲線を作成し、緻密化と粒成長を対応させて焼結性の全般的な評価を行うと共に、前報¹⁾で最良の機械的特性が得られた組織が粒径/密度曲線上でどこに位置づけられるかを検討する。

2 実験方法

2.1 原料および成形・焼結法

使用原料および成形法は、前報¹⁾と同様である。原料アルミナ粉末としては大明化学工業(株)製タイミクロン TM-DAR (純度 99.99%, 平均粒径 $0.22\mu\text{m}$) を使用し、これをイオン交換水 (電気伝導度 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 中に 75mass% の濃度で分散させて泥漿を得る。泥漿中には分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム 0.6mass%, および結合剤としてアクリルポリマー 0.1mass% を添加するが、焼結助剤は一切加えていない。さらに、泥漿に 10,000–20,000g の遠心力を作用させる高速遠心成形法(HCP)によってアルミナ粒子を沈降させて成形する。成形体は粒子充填率約 63% の円柱形で、直径 8mm, 長さ 60mm である。

焼結は Fig.1 のプログラムにより、温度 1473–1623K, 時間 0–172.8ks の範囲で大気中にて行う。

2.2 焼結体の評価

緻密化の進行状況は、アルキメデス法で測定した焼結体の見かけ体積から、見かけ密度あるいは気孔率を算出して評価する。その際、各焼結条件において 5 個以上の焼結体を測定

し、平均値を求める。なお、焼結体の真密度としては、X 線回折に基づく値 $3.987(\text{Mg}/\text{m}^3)$ ⁷⁾ を使用する。また、含浸処理時の吸水量から開放気孔率を求め、全気孔率から開放気孔率を差し引いた値を閉鎖気孔率とする。

焼結体の平均粒径は、焼結体断面の SEM 像から線分法によって求める。観察試料としては、焼結体中央部を成形方向(長手方向)と直角に切断し、鏡面研磨後、焼結温度より 30K 低い温度で 1.8ks 熱腐食を行ったものを使用する。各焼結条件において、ランダムに位置を決めた 5 視野以上の SEM 像を用い、直線が横切る粒子の総数が 900 以上になるように測定する。

また、焼結体破面の観察結果に基づいて結晶粒の形をサイ頭 14 面体と見なせば、ステレオロジーの原理により平面上での見かけの平均粒径の 1.78 倍⁸⁾ が焼結体中での 3 次元結晶の平均粒径となる。本報告の平均粒径は全てこの方法で求めたものである。

3 結 果

3.1 等温焼結時における緻密化の進行

焼結温度 1473–1623K で時間を 0–172.8ks と変化させたときの相対密度の変化を Fig.2 に示す。焼結時間 0 の点の密度は昇温時の緻密化を含んでいる。また、焼結温度 1473K で時間を変化させたときの焼結体破面の様子を Fig.3 に示す。

焼結時間が短い間は、焼結温度が高いほど Fig.2 の曲線は上側にあり、緻密化が速く進行している。しかし、最終的に到達する密度は焼結温度の高低によらず、全て約 99.5% にとどまる。これは前報¹⁾で報告した温度を変えて焼結した場合の最高到達密度に一致する。また長時間の焼結においては、ほとんど密度の変化がない。

焼結時間の延長に伴う破面の形態変化(Fig.3)は、基本的には前報¹⁾の温度上昇に伴う変化と同じである。すなわち、緻密

Fig.1 Time-temperature diagram for debinding and sintering.

Fig.2 Relative density as a function of sintering time.

化が十分でない短時間側(0-3.6ks)では気孔を伝わる破壊や粒界破壊が多く, 気孔の形状は複雑である。焼結時間が長くなるにつれて緻密化が進行し, 密度が約95%に達した段階(5.4ks)においては破面の約50%が粒内破壊しており, 気孔の形は写真では十分明瞭ではないが, 多くが分断され孤立してそれぞれ4粒子境界(four-grain corner)に位置するようになる。その後は, 焼結時間を長くすると結晶粒の成長が進行していることが観察されるが, 前報¹⁾において高温焼結時に観察されたような気孔位置の変化は, Fig.3の1473K焼結試料には見られない。

ただ, 各焼結体の相対密度と開放気孔率および閉鎖気孔率の関係は, 焼結金属でもよく知られているとおり⁹⁾ Fig.4のような変化を示す。高温長時間側の焼結体はほとんど密度変化がなく吸水もしないので, ここでは緻密化の進行が顕著な1523K以下で短時間(0-3.6ks)焼結時の結果のみを記している。それによると, まず相対密度が89%以下の時はほぼ全ての気孔が開放気孔であり, 次に密度90%辺りを境に徐々に気孔の閉鎖が始まる。そして密度95%においてはほぼ全ての気孔が閉鎖気孔となり, その後は閉鎖気孔自体が減少していく。

3.2 等温焼結時の結晶粒の成長

焼結温度と時間を変化させたFig.2の各試料について, 断面の熱腐食組織上で求めた結晶粒径をFig.5に示す。Fig.6は

1473Kで時間を変化させたFig.3の各試料の熱腐食組織である。

Fig.5では, 全ての焼結温度において短時間側から結晶粒の成長が進行していることが観察される。結晶粒成長は全体と

Fig.4 Relationship between relative density and open/closed porosity.

Fig.3 Fracture surfaces of the alumina sintered at 1473 K.

して短時間側において速く、時間が長くなるにつれて徐々に減速するが、緻密化の場合と異なり限界値を持たず、焼結温度が高く時間が長ければ長いほど粒径がより大きくなっている。

Fig.5 Grain size as a function of sintering time.

なお、断面熱腐食組織 (Fig.6) では、破面に気孔の観察される短時間 (0–3.6ks) の焼結体にも気孔がほとんど見られず、気孔が全く無いように見える。これは熱腐食時に表面の気孔が塞がってしまった可能性が高い⁹⁾が、それが平均粒径の測定に及ぼす影響は無視してよいであろう。

4 考 察

4.1 緻密化現象の定量的評価

Zhao ら⁴⁾によれば、焼結中の緻密化の進行は、一般的に次の式で与えられる。

$$dp/dt = CN_g \gamma_s D \Omega / kTG^m \tag{1}$$

ここで、 dp/dt は緻密化速度、 N_g は粒子 1 個を取り囲む気孔の数、 γ_s は粒子の表面エネルギー、 D は拡散係数、 Ω は原子体積、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 G は結晶粒径、そして C は定数である。さらに、式中の結晶粒径 G の指数 m の値は、緻密化が起こる主要な拡散経路によって変わると考えられ、 $m=3$ であれば体積拡散が、 $m=4$ であれば粒界拡散が主要な拡散経路であるとされている⁹⁾。焼結温度 T が一定で、粒子 1 個当たりの気孔の数 N_g も不変と仮定すると、式 (1) は C を定数として次のように書き換えることができ、緻密化速度–結晶粒径の両対数図の傾きから m の値を求めることができる。

Fig.6 Polished and thermally etched sections of the alumina sintered at 1473 K.

$$d\rho/dt = C'/G^n \quad (2)$$

Fig.2に示すように高温長時間の焼結によって緻密化の頭打ちが観察されているので、今回、焼結温度1523K以下、時間5.4ks以下の結果を使って緻密化の進行について検討を加える。まず、各焼結時間における緻密化速度を決定するために、Fig.2の実験結果を最小2乗近似すると、Fig.7に示す形が得られる。なおここで、極めて短時間(0-0.06ks)の実験結果は昇温時の影響が大きいと思われるので検討に加えていない。

Fig.7で各焼結温度の点が直線に乗ることは、緻密化が次式、

$$\rho = A \ln t + B \quad (3)$$

に従うことを意味する。すなわち、各焼結温度において緻密化速度と焼結時間の関係は、

$$d\rho/dt = A/t \quad (4)$$

で表される。また、Fig.7より係数Aは温度依存性を持ち、焼結温度が上昇するとより小さな値を持つことが分かる。式(4)から求めた各焼結時間における緻密化速度と、Fig.5のような各焼結時間における結晶粒径の測定結果を、それぞれ縦軸および横軸に取って焼結温度毎に整理すると、Fig.8に示すように各焼結温度におけるプロットは一応直線関係になる。

なお、Fig.8のプロットはかなりばらつき、それぞれの回帰線の傾きmも2.4-3.7の範囲でばらついており、他の多くの報告^{6,10,11)}においてm=4となっているのに比べて異なる。このようなばらつきが生じる原因の一つとして、昇温時や熱腐食時の加熱の影響によって、相対密度や結晶粒径が単に焼結保持時間で決まるよりも大きな変化を生じている可能性が考えられる。もう一つの原因として、式(1)中の粒子1個を取り囲む

気孔の数 N_g を、ここでは定数として扱っていることも挙げられる。 N_g の値は、気孔が開放気孔から閉鎖気孔に変わる段階で変化するはずであり^{1,12,13)}、また、全ての気孔が分断されて閉鎖気孔になった後においても、その後の粒成長に伴って N_g が変化していることが実際に観察されている⁹⁾。HCP アルミナに関しても、Fig.3に関連して指摘しているとおり、焼結の進行に伴って気孔の形状や数が増えるので、正確を期すためには、今後 N_g を定量的に評価した形で検討を行う必要があると考えられる。

4.2 粒成長の定量的評価

一定温度で焼結したときの結晶粒の成長の時間依存性は、一般的に次式で表される^{14,15)}。

$$G^n - G_0^n = Kt \quad (5)$$

ここで、Gは焼結後の結晶粒径、 G_0 は初期粒径、tは焼結時間、そしてK,nは定数であり、nは3程度とされている^{16,17)}。従って、G/ G_0 の比がある程度以上であれば式(5)は次のようになるはずである。

$$G^n = Kt \quad (6)$$

Fig.5のデータについて焼結時間と焼結後の結晶粒径の間に式(6)の関係が成立するか否かを見ると、短時間側で緻密化が十分でなく粒径も初期粒径からあまり成長していないところを除外して、焼結時間3.6ks以上のものについてFig.9の両対数図上で焼結温度毎に直線が得られ、式(6)が成立していることが分かる。ここで、同式中の結晶粒径Gの指数nはFig.9の直線の傾きの逆数で与えられ、平均4.3となる。この値を改めて式(5)に代入すると、次に示す式(7)が得られる。

$$G^{4.3} - G_0^{4.3} = Kt \quad (7)$$

再びFig.5の試料について、焼結時間tと結晶粒径Gおよび

Fig.7 Relative density as a logarithmic function of sintering time.

Fig.8 Relationship between grain size and densification rate.

初期粒径 G_0 の各 4.3 乗の差 ($G^{4.3} - G_0^{4.3}$) の関係をプロットすると、 G_0 を粉末粒径に等しい $0.22\mu\text{m}$ として Fig.10 が得られる。同図は、粒径の指数が 4.3 であり、Fig.5 において 3.6ks で粒径 G が最小の 1473K の場合に約 $0.4\mu\text{m}$ を示して $G/G_0 \approx 2$ になるから、各点のプロットは事実上 Fig.9 のものと一致する。つまり、各点が焼結温度毎に直線になることから、式(7)も成立することが分かる。以上より、HCP アルミナの粒成長現象は一般的な型の結晶粒成長式に従うことが明らかである。

さて、結晶粒径の指数 n の値は Fig.10 では 4.3 となっているのに対し、従来のアルミナに関する報告では 3 として整理されている例が多い。これは、この指数がアルミナでは経験的に 3 乗になる¹²⁾ことから、従来の報告の多く^{16,17)}において指数をあらかじめ 3 として粒成長現象を検討しているためである。なお Brook¹⁵⁾は、結晶粒径の指数の値の違いが、粒成長を律する主要な拡散経路を予測するのに役立つとして、 $n=4$ で表面拡散、 $n=3$ で粒界拡散が主要な経路であると考えている。その考えでは、4.3 という指数から、相対密度 99% 以上の HCP アルミナにおいて粒成長を律するのは表面拡散ということになる。彼によると、表面拡散が粒成長を律するのは、粒界が粒界気孔と共に移動するためである。

また、式(5)-(7)中の定数 K は温度依存性を持つが、この温度依存性について、粒成長を支配する拡散速度がアレニウス型をとることにより起因し、他の因子は関係しないと仮定すると、 K' を定数として式(5)は次のように書き換えられる。

$$G^n - G_0^n = K' \exp(-Q/RT) \quad (8)$$

ここで、 R は気体定数、 Q は活性化エネルギーであり、この Q の値も拡散経路を示唆するはずである。横軸を絶対温度の逆数 $[1/T]$ 、縦軸を粒成長の対数 $[\ln(G^{4.3} - G_0^{4.3})]$ とし、Fig.10 の内で 4 つの温度で測定している 5.4ks 以上のデータを整理した結

果を Fig.11 に示す。同図より、HCP アルミナにおける粒成長の見かけの活性化エネルギー Q は、平均 373kJ/mol となり、それを従来のアルミナで報告されている Q の値^{17,18)} と合わせて示しているのが Table 1 である。それぞれの報告で用いられている粒成長式の仮定に違いがあるために、厳密な比較は困難であるが、HCP アルミナの Q は従来の報告の中間に当たることから、HCP アルミナは従来材と同じ様な拡散機構で粒成長していると考えても無理ではあるまい。

以上要するに、HCP アルミナの焼結は緻密化現象に関しては幾分の不明瞭さが残るが、粒成長を含めた全体としては従来のアルミナとほぼ同様の機構によって律速されていると考えられる。従って、HCP アルミナの焼結性が優れている主な

Fig.10 Relationship between sintering time and grain size.

Fig.9 Logarithmic relationship between sintering time and grain size.

Fig.11 Determination of activation energy for grain growth.

Table 1 Comparison of activation energy.

Investigator	Activation energy Q (kJ/mol)
K. S. Venkataraman, et al. ¹⁷⁾	230
Y. S. Kwon, et al. ¹⁸⁾	443
Present study	373

原因は、消去法的に考えれば、成形性が優れていること、すなわち粉末が清浄な状態で高密度に充填されていることであろう。

4.3 粒径/密度曲線

焼結の際には緻密化と粒成長の両現象が同時に進行するから、焼結性について検討する場合は両者を統合した形で扱うことが望ましい。しかし、緻密化と粒成長はそれぞれ異なった機構によって律速されるため、両者を統合した形の焼結理論を打ち立てることは困難であり、従来の研究も、緻密化と粒成長を別々に検討しているものが多い。ここでは、Yan¹⁹⁾が提唱して Harmer ら^{4-6,20)}が発展させた粒径/密度曲線の考えを採用し、本実験の結果を統一的に整理することにする。

Fig.12 に、多くの異なる焼結条件で得られた焼結体の密度を横軸に、結晶粒径を縦軸にとった図を示す。1623Kの焼結体は特に粒径が大きく、同図の枠内に納まらないが、その場合も高密度側で垂直に近く立ち上がった線の延長上に乗ってくる。つまり、焼結密度と結晶粒径は、焼結温度によらず、明確に一つの曲線関係を持っている。これは、同じ成形体を異なった焼結条件で、ある同じ密度まで焼結したときに、それぞれの焼結体の結晶粒径は、やはり同じ値にまで成長することを意味する。言い換えれば、焼結体の密度と結晶粒径の組み合わせは、焼結条件によらず決まることになる。さらに、前報³⁾に示した温度を細かく変えて焼結した試料の結果をFig.12に重ねるとFig.13になり、やはり同じ曲線上に位置している。このように、粒径/密度曲線が一つの線で表されることは、緻密化と粒成長を律しているそれぞれの機構が、温度によって変わらないことも示唆していると思われる。

またHCPアルミナの粒径/密度曲線は、他のアルミナの報告例^{5,10,11)}に比べて全体的に高密度・小粒径側(Fig.12およびFig.13では右下側)に位置している。Zhaoらの一連の研究⁴⁻⁶⁾によれば、成形体中に均一で微細な気孔が分散するようになれば粒径/密度曲線はより右下に移動し、より緻密で微細な焼結組織が得られるという。そのことに照らしてみると、HCPアルミナは非常に均一で低欠陥の成形体組織を持つために、粒成長の程度が小さいうちに十分に緻密化が進行するものと思われる。このように、粒径/密度曲線の位置に注目することによって、従来のように粒径か密度かの方の一にのみ基づいて行う評価とは異なった視点から、焼結挙動を評価することができる。

さらに、このHCPアルミナの粒径/密度曲線は大きく3段

Fig.12 Grain-size/relative-density trajectory.

Fig.13 Grain-size/relative-density trajectory; with data from previous report¹⁾.

階に分けられ、各段階が焼結の進展に伴う組織の変化と対応している。次節で組織等の変化について述べる前に、ここでは曲線の3段階の区別について述べておく。第I段階は、相対密度95%までの部分で、軌跡はほぼ直線を示し、緻密化と粒成長の比率が一定である。類似の直線関係はGupta²¹⁾も見出しており、彼は密度90%以下の中期焼結過程において、密度と粒径の変化は直線関係を示すと報告している。HCPアルミナでは、Fig.4に示した通り、密度約90%から次第に閉鎖気孔が現れ始め、95%になると全ての気孔が閉鎖気孔になり完全に後期焼結過程に入ると考えられる。ここで粒径/密度曲線を詳細に検討すると、確かに密度90%辺りから極めてわずかに

直線関係から上向き曲線へ移行し始めているようにも見える。しかし、そのずれが極めて軽微であることと、中期と後期の焼結過程の境界は、ほぼ全ての気孔が閉鎖したところにおく方が実験的に把握しやすいことより、本報では相対密度95%までの部分を第Ⅰ段階と見なすことにする。

第Ⅱ段階は、密度95-99%の間の部分で、軌跡の直線性が失われ大きく湾曲している部分であり、Fig.4のように密度95%以上で気孔が閉鎖気孔になっていることから、ここでは後期焼結過程に入っていると考えられる。この曲線の形は、Zhao⁴⁾が行った後期焼結時の緻密化-粒成長曲線のシミュレーションの結果とよく似ている。

その後、密度99%以上で軌跡はほぼ真上に向かってのびている。この部分を第Ⅲ段階と考える。この部分では、もはやほとんど緻密化の進行はなく、粒成長のみが観察される。

4.4 粒径/密度曲線と焼結組織の関係

粒径/密度曲線の3つの段階で、焼結の進行に伴う気孔形態や破面形態の変化がどのように現れるか、前報¹⁾に記した気孔の存在位置および粒内破面率と焼結温度との関係を、相対密度との関係に整理し直した結果をFig.14, Fig.15に示す。なおFig.14の気孔の存在位置の分類に関して、前報では4粒子境界(four-grain corner)としていたものを、今回は、気孔網(pore network)と4粒子境界の2種類に分けている。

まず、Fig.14の気孔の形態と相対密度の関係を、Fig.12の粒径/密度曲線と比較すると、密度95%以下の段階Ⅰにおいては密度が上昇するに伴って3粒子境界に存在する筒状の気孔の割合が増加していき、段階ⅠからⅡに変わる密度95%において極大値を示している。その後、段階Ⅱにおいては緻密化の進行に伴って3粒子境界気孔は減少していき、段階ⅡからⅢに変わる密度99%においてそれらはほとんど消滅し、4粒子境界の気孔のみが残留する。この4粒子境界の気孔は微

細で等方的であり、焼結組織中に均一に分散している。さらに、段階Ⅲに入り、長時間の保持により粒成長が進行するにつれて改めて3および2粒子境界に塊状の気孔が現れるようになるが、その部分は煩雑になる一方で量自体は少ないのでFig.14には記入していない。他方、Fig.15の粒内破面率を見ると、段階Ⅰではほぼ0%であり、段階Ⅱに入ると同時に上昇し始め、段階Ⅱ、Ⅲの境界で極大値を示すが、段階Ⅲでは高温焼結で粒成長が進むにつれて低下している。

以上のように、各段階にある焼結体の組織は、気孔と粒界の関係がそれぞれ異なっている。その中で、前報¹⁾にも述べたとおり、本焼結体が最も優れた強度を示すのは密度が約99%の時であるから、結局、粒径/密度曲線の第Ⅱ、Ⅲ段階の境界にあたる組織、すなわち微細で等方的な気孔が分散して著しい粒成長は始まっていない組織が最も優れた強度を与えることになる。

なお、今回定義した粒径/密度曲線における第Ⅱ、Ⅲ段階は、一般的な焼結過程の分類¹⁰⁾に従えば両者とも後期焼結過程にあり、両者を区別する議論は従来見受けられない。しかし、ちょうど境界で最高の強さが得られるという事実を考えると、2つの段階を区別することが一般的に有用である可能性があり、その点は他の材料についても調べる価値があると思われる。

5 結 言

高速遠心成形法(HCP)アルミナの焼結性を緻密化と粒成長の両方の観点から詳細に検討し、機械的特性とも照合することによって以下の結果を得た。

HCPアルミナ焼結体の密度と粒径の組み合わせは焼結条件によって決まり、粒径/密度曲線は一つの曲線で表される。ま

Fig.14 Relationship between relative density and pore location; with data from previous report¹⁾.

Fig.15 Relationship between relative density and transgranularly fractured surface; with data from previous report¹⁾.

た, その曲線は従来のアルミナに比べて高密度・小粒径側に位置しており, 緻密で微細な焼結組織が得られる。

粒径/密度曲線は焼結組織形態の変化に伴って3つの段階に分けられる。密度95%程度までの第I段階では組織は開放気孔の網目を有し, 粒径/密度曲線は傾きの小さい直線関係を示す。密度がほぼ95-99%の第II段階では気孔はほとんど閉鎖し, 粒径/密度曲線は上向きに大きく湾曲する。さらに, 密度約99%で緻密化が頭打ちになった後が第III段階であり, 粒径/密度曲線は傾きの大きい直線関係である。

段階がIIからIIIに変わる部分にあたる焼結体の組織が最も優れた強度を与える。その組織は約99%の密度で均一かつ微粒であり, 残留気孔は微細なものが結晶粒の4粒子境界に塊状に孤立して存在している。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金の助成を受けて行われたことを付記し, 謝意を表します。

文 献

- 1) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 45 (1998)473-479.
- 2) E.M.Passmore, R.M.Spriggs and T.Vasilos: J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)1-7.
- 3) S.C.Carniglia: J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)243-249.
- 4) J.Zhao and M.P.Harmer: J. Am. Ceram. Soc., 71(1988)113-120.
- 5) J.Zhao and M.P.Harmer: J. Am. Ceram. Soc., 71(1988)530-539.
- 6) J.Zhao and M.P.Harmer: J. Am. Ceram. Soc., 75(1992)830-843.
- 7) 島田昌彦: 私信.
- 8) M.I.Mendelson: J. Am. Ceram. Soc., 52(1969)443-446.
- 9) G.Arthur: J. Inst. Metals, 83(1954-55)329-336.
- 10) K.A.Berry and M.P.Harmer: J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)143-149.
- 11) J.Zhao and M.P.Harmer: J. Am. Ceram. Soc., 70(1987)860-866.
- 12) R.L.Coble: J. Appl. Phys., 32(1961)787-792.
- 13) R.L.Coble: J. Appl. Phys., 32(1961)793-799.
- 14) 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)179.
- 15) R.J.Brook: Treatise Mater. Sci. Technol., 9(1976)331-364.
- 16) S.J.Bennison and M.P.Harmer: J. Am. Ceram. Soc., 68(1985)C-22-C-24.
- 17) K.S.Venkataraman and R.A.DiMilia: J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989)33-39.
- 18) Y.S.Kwon, G.Son, J.Suh and K.T.Kim: J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994)3137-3141.
- 19) M.F.Yan: Mater. Sci. Eng., 48(1981)53-72.
- 20) M.P.Harmer: Advances in Ceramics, Am. Ceram. Soc., 10 (1983)679-696.
- 21) T.K.Gupta: J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)276-277.