研究報告

アルミナ原料の表面活性化に及ぼす 各種微粉碎方式の影響

高橋 弘毅*, 朝岡 均*,
増村 均*

Effect of typical fine Crushing method on Surface Activation
of Alumina Particle
— Especially Mechanochemical, Powder, and Sintering Characteristics —

by

Hiroki TAKAHASHI† Hitoshi ASAOKA†
and Hitoshi MASUMURA†

This study is undertaken to investigate the alumina particle which was activated by typical fine crushing and effect of crushing method. The crushing experiments are carried out by vibration ball milling, centrifugal fluidized milling and flow milling. The products taken from the typical fine crushing are used for the measurements of mechanochemical, powder, and sintering characteristics. From measured data of these characteristics, good knowledge about the interaction was obtained.

Key Words : Fine crushing method, Surface Activation, Mechanochemical, Powder, Sintering

1. 緒 言

近年、セラミック材料に於いてはこれまでの材料開発に加え、プロセス開発の重要性がクローズアップされている。特に高機能・高精度を要本されるセラミック材料としては、材料の表面・界面の改質・制御技術確立することやキャラクタリゼーションの評価技術確立することが重要なテーマとなっている。

従って、プロセス開発に於いては、これらセラミック材料の表面・界面に於けるキャラクタリゼーションと改質・制御技術の関係を明確にし、これらから得られる新たな知見を工業化に結び付けることが必要となっている。

このようなプロセス開発の一端に粉体の微細化の問題が有る。一般にセラミック材料の場合、微細化又は磨砕化等の処理を行うことで、粉体表面が物理的、化学的に改質され、①結晶構造の変化(格子欠陥、格子不整)、②表面エネルギーの変化、③幾何学的形状の変化、④粒子間の相互作用の変化等が生じることが指摘されている¹⁾。

また更には、これらの構造変化が焼結時の物質移動

平成元年8月3日受付

・TDK(株)セラミック事業部, 〒018-04 秋田県由利郡仁賀保町
平沢字立沢200

Ceramic Division, TDK Co., Ltd., Nikaho 〒018-04 Japan

を促進させ、焼結時の緻密化と関係があると考えられている²⁾³⁾。以上のことからセラミック粉体の微粉碎によるキャラクタリゼーションについての解明は重要な要素技術となり得る。

本研究では、粉体の各種微粉碎機による微細化を取り上げ、今日、集積部品の実装基板等に広く使用されている、アルミナ粉体の微粉碎処理を試みた。このことにより、各種粉碎方式の違いと粉体の粉体特性との関係について考察した。更に以上のような微細化を試みた粉体が焼結性と、どのような関係があるかについて検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および粉碎方法について

使用したアルミナ粉体は、一般に市販されている低ソーダアルミナである。各種異なった微粉碎方法を用いて粉体の表面改質を行う為、振動ボールミル粉碎、気流粉碎、及び遠心流動粉碎の粉碎処理を行った（総て乾式粉碎である）。また気流粉碎については、処理回数を1回、2回、3回の変えたものを試作した。尚、一部比較参考のため、湿式ボールミル粉碎による粉体も作成した。

2.2 粒度分布、圧縮密度、比表面積の測定

前節で述べた手法で得られた粉体について、次のような粉体特性の評価を行った。

- 1) 粒度分布 □ レーザー回折法。
- 2) 圧縮密度 □ 成型圧力1 (ton/cm²-G) における圧縮密度。
- 3) 比表面積 □ 窒素ガス吸着による BET 法。

2.3 アニール条件と焼成条件

アニール温度は500°C、1000°C、1200°Cとし、各々安定時間は1時間とした。また焼結温度は1500°C、1550°C、1600°CとしFig.1のような焼成パターンで焼成した。

2.4 X線回折パターン

島津製 XD-610型を用い、加速電圧30 (KV)、電流20 (mA)、ゴニオ走査0.125 (deg/min) の条件で行った。

2.5 浸漬熱の測定

双字型恒温壁熱量計を用いて、アルミナの水への浸漬熱を測定した。試料は、ガラスアンプル中で120°C、10⁻³Torr、2時間脱気処理したのち、アンプルを密封

(A) Anneal condition

(B) Sintering condition

Fig. 1 Sintering and Anneal condition.

し、それを水中で破壊し、浸漬熱を求めた。

2.6 ζ電位の測定方法

島津製流動電位測定装置を用い、流動液は純水を塩化カリウム溶液でpH5.6に調整したものを使用した。

2.7 焼結密度と収縮率の測定

成型条件として、成型圧力2 (ton/cm²-G) で成型したφ16.5×2¹ (mm)のディスク形状のサンプルを上記の条件で焼成し、焼成後の径寸法、厚さ寸法、及び単重量の測定により、焼結密度と収縮率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 粉碎形態の違いと粉体特性

各種微粉碎によって得られた粉体の物理的特性の違いとして、粉碎方法による粒子形状をPhoto.1～6に示す。気流粉碎処理した粉体は、粉体粉子の角が丸くなっており、二次粒子の解砕と摩砕が同時に発生して

Typical crushed particle shape of Alumina powder

Photo. 1

× 5000

Initial

Photo. 2

× 5000

Centrifugal fluidized milling

Photo. 3

× 5000

Vibration ball milling

Typical crushed particle shape of Alumina powder

Photo. 4

× 5000

flow milling repetition numbrz 3

Photo. 5

× 5000

flow milling repetition number 2

Photo. 6

× 5000

flow milling repetition number 1

Fig. 2 Comparison of particle size distribution between typical types of crushing.

Fig. 3 Relation between holding time in crushing and Compact density, Specific surface area.

いることが考えられる。また、振動ボールミルにより粉砕処理した粉体は、一次粒子表面の荒れが著しく、ランダムな形状であることから圧粉粉砕の様相を示す。一方、遠心流動粉砕処理した粉体は、一次粒子の粉砕が行われており、粉体の表面エネルギーを越えるようは粉砕エネルギーが付加されたことを示す。

以上のように得られた粉体は、それぞれ異なった形状を示すため、粒子間の接触状態や実質的距離を異にし、粉体粒子の充填構造を変えることが予想される⁴⁾。Fig. 2 に粒度分布、Fig. 3 に圧縮密度、比表面積と粉砕機内の粉体滞留時間の関係を示す。粉砕方法の違いにより、粒度分布、圧縮密度の粉体特性に大きな違いが見られ、振動ボールミルで粉砕した粉体は平均粒子径が大きく、圧縮密度が高い。気流粉砕や遠心流動粉砕した粉体は平均粒子径が小さく、圧縮密度が小さい。またこれらの粉体特性が、粉砕滞留時間に依存した傾向を示すことが判明した。

3. 2 格子不整の確認

微粉砕処理によって生じた格子不整を、X線回折の半価幅の広がりから判断した。測定には高角度側でも

Fig. 4 (A) X-Ray Diffraction Patterns (Initial)

Fig. 4 (B) X-Ray Diffraction Patterns (Effect of repetition number of Flow milling)

Fig. 5 Relation between Average diameter and Full width of half maximum intensity.

Fig. 4 (c) X-Ray Diffraction Patterns (Vibration ball milling and Centrifugal fluidized milling)

強度が高く K_{a1} , K_{a2} の分離の良い α -アルミナの (0 3 0) 面のピークを用いた。Fig. 4 (A)~(C) には各種粉砕方式の違いによる、X線回折パターンの変化の様子を示す。また、Fig. 5 に半価幅と粉体の粒子径の関係を示す。Fig. 5 から、粒子径の減少に伴い半価幅が増加する。すなわち粉砕方法としては、粉体の平均粒子径を微細化する粉砕方法が、半価幅を増加させることを示す。

参考のために湿式ボールミルを用いて、混合時間を10~200 HR まで変えた場合について比較したところ、同様の半価幅の増大が確認されにが、半価幅の増加に時間を要する上、乾式粉砕したものと同一の粒子径に於ける半価幅の程度は、はるかに小さい。これは湿式粉砕が乾式粉砕に比べて、粉体の分散性が良く、固液界面に於ける粉体の表面エネルギーが低下し、粉体自体の強度を低下させるためである。従って粉体表面の改質も起こり難いと考えられる。一方、気流粉砕や遠心流動粉砕の場合は、粉体の表面エネルギーを越えるような粉砕エネルギーを粉体に付加する事で粉砕が進められる為、粉体が微細化される過程においては、粉体粒子の表面または内部にメカノ・ケミカル反応を誘発し、格子不整の程度に差異を生じさせることが考えられる。

3. 3 格子不整の様式について

一般に粉砕エネルギーによる、メカノ・ケミカル処理に於いては、一次粒子の内部又は粒子相互間で網面間隔が変化するため、格子定数が変化することが指摘

Fig. 6 Relation between Average diameter and Lattice constant.

されている⁵⁾。そこで本研究においても、格子不整の程度を比較するため各粉体の格子定数を算出した。測定には、 $2\theta = 95^\circ$ の $(2\ 2\ 6)$ 面、 $2\theta = 101^\circ$ の $(1\ 2\ 10)$ 面及び $2\theta = 116^\circ$ の $(3\ 2\ 4)$ 面のピークを用いた。このようにして得られた、格子定数と粉体粒子径の関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から、今回検討した各種粉体の格子定数は、ほぼ一定値 ($a = 4.758\text{ \AA}$, $c = 12.988\text{ \AA}$) となった。これらのことから格子不整の様式として、いずれも格子歪みによるものではなく、格子かく乱 (Gitterstörung) に因ることが推察される⁶⁾。

3. 4 アニール処理による格子不整の変化

各種微粉砕によって生じた格子不整が焼結過程に於いて回復する様子を調べるため、アニール条件を 500°C 、 1000°C 、および 1200°C に変えた場合について、再度 X 線回折の半価幅を調べた。Fig. 7 (A)~(C) 及び Fig. 8 にはアニール条件を変えた場合の半価幅の変化を示す。

Fig. 8 に示すように、いずれの微粉砕処理にもかかわらず、アニール処理温度の上昇に伴い、半価幅が小さくなることが判明した。特に格子不整の大きい遠心

Fig. 7 (A) Effect of annealing temperature on X-Ray Powder Diffraction Patterns. (Vibration ball milling)

Fig. 7 (B) Effect of annealing temperature on X-Ray Powder Diffraction Patterns. (Repetition number of Flow milling is 3)

Fig. 8 Relation between annealing temperature and Full width of half maximum intensity.

Fig. 7 (C) Effect of annealing temperature on X-Ray Powder Diffraction Patterns. (Centrifugal fluidized milling)

流動粉砕した粉体や気流粉砕した粉体も、1200°Cまでのアニールでほぼアニール前の半価幅に戻る。このことは、各種粉砕処理により生じた格子不整が、1200°C以上の焼結過程で、ほとんど取り除かれることを示す。

3.5 浸漬熱による粉体表面の活性

微粉砕により活性化された粉体を液体に浸すと、熱を発生する（湿潤熱または浸漬熱）。浸漬熱 h_{SL} は、固体の表面全エネルギー γ_s 、固液界面の全エネルギー γ_{SL} で次式の関係で示される (Gibbs-Helmholtz の式)。

$$h_{SL} = (\gamma_s - T \partial \gamma_s / \partial T) - (\gamma_{SL} - \partial \gamma_{SL} / \partial T) \quad (\text{J/m}^2)$$

ここで、 T は絶対温度。即ち、乾燥状態における表面全エネルギーと、浸漬状態に於ける界面全エネルギーの差が浸漬熱として現れる。従って同一物質については、浸漬熱の大小は、その固体の表面エネルギーの目安となる⁷⁾。

本研究では浸漬液として水を用いて、Fig. 9 に示す

Fig. 9 Comparison of decay characteristics of dipping calory of typical crushing.

ように各種微粉砕処理した粉体の水中における浸漬熱の違いを求め、これより比表面積と浸漬熱の関係を Fig. 10 に示す。また浸漬熱の半減時間と粉体特性の圧縮密度との関係を Fig. 11 に示す。

Fig. 10 から、いずれの粉体も、浸漬熱が微粉砕前の粉体とほぼ同レベルであることが判明した。すなわち

Fig. 10 Relation between Specific surface area and dipping calory.

Fig. 11 Relation between Half maximum time of dipping calory and Compact density.

今回検討した範囲での粉砕エネルギーについては、粉体の表面エネルギーを変えるまでには至っていない事を示す。しかし Fig. 11より、圧縮密度と浸漬熱ピークの半減時間に相関が見られ、特に気流粉砕した粉体の半減時間が長くなっていることが判明した。これらより、気流粉砕した粉体の水分吸着性が他と異なっていることが推察され、また水分の吸着性が、粉体特性を変える要因となることを示すものと考えられる。

3.6 ζ電位の変化

粉体を水中に懸濁させると、電気的中性を保つための対イオンが粉体粒子を覆い、粉体と水の界面に電位を発生させる。これがζ電位である。また、粉体の帯電の仕方は、特に粉砕による新生表面の場合、OH⁻の解離による水の脱吸着が起こり易く、OH⁻が吸着した場合は負に、OH⁻が解離した場合は正に帯電する⁸⁾。

ここでは粉体特性に大きな違いが見られる、2種類の粉砕方法についてζ電位の測定を行い、結果を表1に示す。表1より、気流粉砕した粉体は正、振動ボータ。すなわち気流粉砕では、粒子同志の衝突あるいは壁面との衝突や、粉砕時に発生する静電気の影響により、OH⁻の解離が起こっており、一方振動ボールミルの場合OH⁻の吸着が起こっているものと考えられる。

以上のことから、振動ボールミル粉砕した粉体は水を吸着し、凝集性が強くなり、粉体特性の圧縮密度を高めることになっていることが考えられる。一方、気流粉砕した粉体は、水との濡れ性が悪いので、凝集性が弱く、圧縮密度は小さい。特に気流粉砕した粉体は水中での凝集性が弱く、粉体の分散性は良好となる。このような水中での粉体の分散性については、我々が日常経験している現象とも一致している。

Table 1 ζ電位の測定結果
(at.pH = 5.6)

粉 砕 方 法	ζ 電 位 (mV)
気流粉砕 (2 回処理)	+ 33.3
振動ボールミル粉砕	- 31.3

3.7 各粉体の焼結性

粉体の焼結は、表面自由エネルギーが最小となる安定な状態を得るための工程である。粉体の一次粒子は、ある温度以上になると隣接した粒子間で固溶し始め、

最終的には表面自由エネルギーが最小になるような、一つの粒を構成する。その焼結速度は物質拡散と密接な関係がある為、粉体の表面活性は焼結性を左右することになる。本研究では、このような各種微粉砕した粉体が、焼結性を実際どのように変えるのかを調べるため、焼結温度が1500°C、1550°C及び1600°Cの焼結密度及び収縮率と平均粒子径の関係を求め、その結果をFig. 12, Fig. 13に示す。すなわち遠心流動粉砕した粉体は、低い焼結温度で高い焼結密度を得られるが、収縮率も大きい。一方、振動ボールミル粉砕した粉体は、高い焼結密度を得るため、高い焼結温度を必要とし、収縮率は小さいことが判明した。

以上から微粉砕処理された粉体の焼結密度の違いについては、粉砕方法の影響が顕著であり、焼結に寄与する表面活性と関係があることを裏付ける。ただし、Fig. 8に示したようにメカノ・ケミカル活性は、1200°C以上の焼結過程に於いて、ほとんど取り除かれていることから、1200°C以前の焼結初期の低温段階において、粉体粒子あるいは粉子間のネックの発生や成長促進性に影響を与えていることが推察される。また焼結時の収縮率については、粉砕方法の違いから生ずる水

Fig. 12 Dependency of Sintering temperature on Sintering density for typical crushing.

Fig. 13 Dependency of Sintering temperature on Sintering shrinkage ratio for typical crushing.

の吸着性が粉体の圧縮性を変えるため、圧縮密度が異なって収縮率に違いが生じたものと考えられる。

4. 結 言

アルミナ原料の各種微粉砕処理により、粉体特性及び焼結性への影響を検討するにあたり、実際のアルミナ粉体表面でどのような改質が起こっているのかを実

験的に考察し、次のような結論を得た。

- ① 各種粉砕方式により、粉体の形状は異なったものになり、その結果、粉体粒子間の凝集性が変わり粉体特性の圧縮密度の違いが生ずる。
- ② 今回検討したアルミナの各種粉砕条件において、粉砕エネルギーの大小は、粉体の比表面積を変え、格子不整を増加させる要因になり、更には粉体表面の活性化を促す。また、格子不整の様式は、格子かく乱によるものである。
- ③ アルミナ粉体の表面エネルギーは、浸漬熱の変化としては、ほとんど見られないが、粉砕方法の違いにより電位が異なったものになる。すなわち水との濡れ性が変わることを示し、粉体の分散性や圧縮性を異なったものにする他、更に焼結性をも変える。
- ④ 以上から、アルミナ原料の粉砕処理による焼結性への影響をまとめると、粉砕処理により生ずる格子不整によるものと、粉体の帯電性の違いから生ずる圧縮密度の違いによるものの二通りのメカニズムが存在し、アルミナ焼結体の緻密化を変える要因になっていることが判明した。

以上の結論より、主な粉砕条件と粉体特性、及び焼結性について、下表のような因果関係が判明し、粉体の制御技術とそのキャラクタリゼーションについての興味深い知見が得られたものとする。

粉 砕 条 件	メカノ・ケミカル特性		粉 体 特 性		焼 結 性	
	格子不整	電 位	圧 粉 性 (凝 集 性)	分 散 性 (水との反応)	収縮率	密 度
振動ボール ミル粉砕	小 粉砕エネルギーが 小さく、比表面積 を増大できない。	負	大 水分子が粒子間に 入り、凝集する。	悪い 浸漬熱の減衰特性 が短く、水分子が 吸着し易い。 (凝集し易い)	小	小
気流粉砕	大 一次粒子の粉砕に より、新生面が格 子不整を増大させ る。	正	小 水分子が粒子間に 入り難い。	良 浸漬熱の減衰特性 が長く、水分子が 吸着し難い。 (凝集し難い)	大	大

Reference

- 1) T. Kudo, "Mukibutu no Mekanokemisutorii", p. 195, Sougou gijutsushuppan (1987).
- 2) S. Taruta, K. Okada, N. Otuka "Sintering Characteristics of Alumina Powder Mixtures" p.146-96[2]146-51 Nihon Ceramics Kyoukai Gakujutu Ronbunshi (1988).
- 3) G. Y. Onoda, L. L. Hench, "Ceramics Processing before Firing", John Wiley & Sons p.147 (1978).
- 4) M. Chikazawa, T. Takei, "Fine Powder no Kyodo to Hyoumen Sokutei", p.8, Vol.29 No.3, Shimazu Kagaku Kikai News (1988).
- 5) T. Kubo, "Mukibutu no Mekanokemisutorii", p. 5~35, Sougou gijutsushuppan (1987).
- 6) T. Kubo, "Mukibutu no Mekanokemisutorii", p. 5~35, Sougou gijutsushuppan (1987).
- 7) Y. Kanno, E. Ishii, "Activation of the Surface of Silicon Nitride Powder by Vibration Ball Milling" p.1122 No.6 Nihon Kagaku Kaishi (1985).
- 8) Y. Fujiwara, Y. Yoshimura "The Electrification Mechanism of the Surface of Alumina Powders During Crushing" p.334 Vol.26 No.5 Funtai Kougaku Kaishi (1989).