アルミナ粉末の湿式サブミクロン粉碎と その焼結挙動に関する研究

横 田 耕 三*

Kozo YOKOTA

1. はじめに

アルミナは高硬度、耐摩耗性、耐食性などに優れる最も汎用的なセラミックス材料のひとつである。近年、アルミナは、ビルドアップ法と称される新しい原料調製方法の確立により、純度 99.99 % 以上のサブミクロン粉末が製造可能となり、機械的特性の優れた焼結体が作製されるようになった。しかしながらこれら粉末は、コスト高であるため、その使用は付加価値の高い部材への利用に限定されているのが現状である。また、これら粉末を用いても、アルミナセラミックスの欠点であるもろさの克服には至っていない。一方、従来から多くの工業用材料に利用されているアルミナ粉末は、バイヤー法により製造されたものであり、粒子径が数ミクロン、純度 99.9 % 以下（工業純度）の安価な粉末である。近年、この粉末を湿式粉碎することによりサブミクロン粉末が調製できることが実験的に示されており、また、粉末中の不純物を利用して、焼結体組織中に異常粒成長板状粒子を生成させ、自己複合焼結体とすることで、焼結体の破壊じん性が改善できるものと考えられる。本論文では、アルミナセラミックスの構造用材料としての用途拡大を目的に、湿式転動ボールミルを用いた実用的なサブミクロン原料粉末の調製技術の構築と、焼結体の微細構造を制御した機械的特性の改善を行った。

2. 研究遂行上感じたこと

「粉碎により粉末をサブミクロンオーダーに微細化すると、比表面積が増大し、易焼結になるだろうし、メカノケミカル効果による結晶格子の乱れも焼結にプラスに働くのではないか。」焼結に関してそんな安易な考えでいたため、研究当初はサブミクロン粉碎の粉碎速度を高めることを中心に研究を進めた。しかし、粉碎粉末の成形性は悪く、焼成してもある相対密度を境になかなか焼き締まらない。また、焼結体微細構造には異常粒成長した板状粒子が多く生成した。成形性の問題は粉碎粉末を熱処理することにより改善されたが、板状粒子については、実は研究当初は比較的粒子径の揃った小さな結晶粒子を有する焼結体の作製を目指していたので、この結果には随分失望した。しかし、板状粒子を制御して自己複合材料を作製することにより、じん性値が改善できるのではと考えるようになった。現在、板状粒子に関する研究は、高純度粉末に SiO₂ や CaO 等の不純物を微量添加する方法が多くなされているが、工業純度のバイヤーアルミナ粉末を用いば不純物を添加しなくてもよい。今まで後者の粉末は、焼結温度が高く、板状粒子が大きく成長し、うまく粒制御が出来ていなかった。板状粒子を制御するにはなるべく低い焼成温度で板状粒子を生成させることが必要であると感じた。

3. 研究の主な成果

3.1 サブミクロン粉碎における粉碎効率の向上と分散剤の添加効果

湿式転動ボールミルによる α -アルミナ粉末のサブミクロン粉碎において、粉碎コストの低減を目的に、粉碎効率の向上ならびに粉碎媒液の影響について検討した。粉碎速度を支配する因子は様々あるが、その中で粉碎メディアの影響を採り上げ、ボール径、ボール充填量、ボール材質およびポット回転速度が粉碎速度

1995年5月22日受付

*香川県工業技術センター材料技術部門

(〒761-8031 香川県高松市郷東町587-1) TEL 087-881-3175

<著者紹介>

横田耕三（よこた こうぞう）

1989年愛媛大学農学部農芸化学科卒、同年大塚化学㈱食品研究所入社、1991年香川県庁入庁、香川県工業技術センター配属、現在、材料技術部門主任研究員、1998年東北大学素材工学研究所研究員、博士（工学）。

専門：無機材料（セラミックス）、粉体工学、廃棄物利用。

に及ぼす影響について検討した。本湿式粉碎においては、ポット回転速度は従来から提案されている臨界回転速度より高回転側でもボールの共回り現象は起こらず、高い粉碎能力を示すが、ボール充填量やボール径あるいはボールの材質ごとに粉碎効率が最大となるポット回転速度が異なることを明示した。また、ボール径を対数正規分布で標準偏差 1.7 の最密充填構造になるように組み合わせた場合、最も粉碎速度が速くなることを示した。さらに、水を用いて α -アルミナ粉末をサブミクロン粉碎すると、 α -アルミナ粒子表面にアルミナ三水和物が生成することが知られているが、ポリアクリル酸アンモニウムを適量添加することにより、アルミナ三水和物の生成を抑制して粉碎できることを明かにした。これは、湿式粉碎により α -アルミナ単相のサブミクロン粉末を調製する場合、従来使用していたアルコール等の有機溶媒に代わる安価でかつ安全な粉碎媒液として期待できるものである。

3. 2 粉碎物の粉末特性の評価

粉碎により得られた粉末は、粉碎時間の増加と共に、粒子径は減少して比表面積が増大し、粒子表面の形状が不定形となること、また、結晶の面間隔が広がり、格子不整が付与された活性な粉末となることを示した。粉碎物を熱処理すると格子不整が解放され、粒子表面が平滑かつ球状を示すようになり、したがって、粉碎と熱処理を組み合わせることによって、粒子径と格子不整の異なる粉末が調製できることを明示した。

3. 3 粉碎物の緻密化と焼結体微細構造

焼結体の緻密化ならびにアルミナ板状粒子の生成は、出発物質の粉末粒子径及び粉末中の不純物量に支配され、格子歪にはあまり影響されないことと、これら板状粒子は c 軸に対して垂直方向に伸びた結晶であり、その生成温度は、焼結体の相対密度が 95 % 以上に達する温度より 50~100 °C 高いことを明らかにした。さらに、板状粒子径は原料粉末粒子径により制御可能であり、両者の関係は粉末粒子径が小さいほど板状粒子径が小さくなることを示した (Fig. 1)。また、微量な MgO を原料粉末に添加することにより、板状粒子のアスペクト比が低下することが明らかになった。

3. 4 焼結体の機械的特性

板状粒子を有する焼結体の曲げ強さ及び破壊じん性値を評価した。板状粒子生成量 30vol % までは、曲げ強さをあまり低下させることなくじん性値を約 30 % ($3.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ → 約 $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 高めることがで

Fig. 1 Sintering temperature at which relative density of sintering bodies reaches 95 % of theoretical density, ○, sintering temperature at which platelike grains appear in sintered bodies, ●, and platelike grain sizes at the temperature, ◇, as a function of particle size of ground powders.

Fig. 2 A SEM photograph of crack propagation from Vickers indentation in the alumina body with 0.02mass % MgO sintered at 1450 °C

きた。また、板状粒子のアスペクト比が大きくなるにしたがって破壊じん性値は増加した。本焼結体の板状粒子による破壊じん性向上の機構は、Fig. 2 の SEM 写真に示すようなクラック偏向機構であることを明らかにした。

4. 研究を終えて

本論文は、湿式粉碎法による実用的なサブミクロン粉末調製法を構築しつつ、粉末特性の制御による焼結挙動を明らかにし、アルミナの焼結過程で生成する異常粒成長板状粒子を利用して、アルミナセラミックスの高じん性化を図る新規な手法を提示したものである。粉碎操作はセラミックス製造現場において汎用的なプロセスであり、それにより良質なアルミナ焼結体

が得られれば、アルミナの構造用材料としての用途拡大が期待できる。今後は、粉碎操作において、高濃度スラリーにおけるサブミクロン粉碎技術の確立や、焼結体の板状粒子とマトリックス粒子の界面強度を制御して機械的特性の更なる向上を目指したい。

最後に、本論文をまとめるにあたり、終始ご懇篤なご指導ならびにご教示を賜りました東北大学素材工学研究所 齋藤文良教授ならびに香川県工業技術センター 近藤祥人博士に深甚なる感謝の意を表します。
(学位取得は1999年3月、東北大学)

Advanced Powder Technology ご案内 (第36巻1号 P. 78掲載) は、
つぎのように加筆訂正いたします。

Advanced Powder Technology ご案内

目 的

Advanced Powder Technology 誌は、粉体工学とその応用技術に関する研究を包括的に取り扱う国際誌で、研究論文、翻訳論文 (日本語で出版された論文のうち翻訳を推薦された論文)、ノート、総説、書評、一般記事等の出版により粉体工学の発展に寄与することを目的としています。本誌は粉体工学会の英文誌として創刊されましたが、国籍によらず投稿を歓迎します。

論文の内容

Advanced Powder Technology 誌では、粒子のキャラクタリゼーション、粒子生成、粉体物性、貯槽、輸送、分級、凝集、攪拌、分散、混練、反応器設計、粉碎、分離、濾過など、粉体工学に関する多方面の研究を対象としています。

購 読

購読料 (年間4冊) は、郵送料込みで次の通りです。

1. 粉体工学会個人会員 10,000円

申し込みは粉体工学会事務局へ

〒606-8203 京都市左京区田中関田町2-7 思文閣会館

tel : 075-751-0195 fax : 075-751-2851

e-mail : XLJ02723@nifty.or.jp

2. 粉体工学会個人会員以外および非会員、図書館会員 460 ドイツマルク

申し込みは下記へ

VSP BV, P.O. Box 346, 3700 AH Zeist, The Netherlands,

tel : +31 30 692 5790, fax : +31 30 693 2081

e-mail : 100341.2372@compuserve.com