

1. プロジェクト研究

1.1 原料アルミナの性状について

中重 朗, 間世田春作, 藺田徳幸

Properties of material Alumina

Akira NAKASHIGE Shunsaku MASEDA and Tokuyuki SONODA

高密度で透光性を持つ焼結体を得るには、出発原料の粒径、2次粒子の大きさと易破壊性、粒度分布、粒子の形状、不純物等と焼結プロセスに属するものがあるが、今回は出発原料アルミナの性状試験を市販99%級 7種類、99.99%級 10種類について行い、本プロジェクト研究に適した原料アルミナとしてAL-160SG(99%級)と市販A(99.99%級)を選定した。

1 はじめに

純アルミナを焼結させた、コランダム(α - Al_2O_3)の多晶質磁器はガラス相を含有しないため、多くの優秀な物理的および化学的特性を有し、各種工業用材料に使用されている。アルミナ焼結体の特性を生かした工業用磁器を成形するに必要なアルミナを選定するため、粉末X線、走査電子顕微鏡による観察、粒度分布、化学組成、焼結性等の試験を行ったので報告する。

2 実験方法及び結果

2.1 化学組成

市販の99%級7種類と99.99%級10種類の化学組成を表1、表2に示す。

2.2 粉末X線回折

理学電機(株)製ガイガーフレックスRAD-II B回折線湾曲結晶モノクロメータ装置付にて以下の条件で測定した。回折パターンは図1に示す。

表1. 99%級アルミナの化学組成

種類	成分	Ig. loss %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	Al ₂ O ₃ %
A - 12		0.1	0.013	0.014	0.32	99.55
A - 420		0.26	0.016	0.014	0.36	99.35
A - 172		0.33	0.01	0.01	0.33	99.30
AL-170		0.2	0.02	0.05	0.06	99.80
AL-45-1		0.17	0.09	0.01	0.06	99.67
AL-160SG		0.52	0.029	0.018	0.06	99.37
A - 17E		—	0.02	0.01	0.08	99.50

表2. 99.99%級アルミナの化学組成

種類	成分	Si ppm	Na ppm	Mg ppm	Fe ppm	Al ₂ O ₃ %
UA-5155		9	9	2	11	99.99
UA-5305		12	13	2	6	99.99
AKP-20		19	3	6	14	99.99
AKP-30		17	3	4	11	99.99
AKP-HP		8	3	1	6	99.99
AKP-FC		28	3	5	14	99.99
AKP-20X		20	—	8	8	99.99
市販A		7	48	—	14	99.99
AKS-30		14	3	—	21	99.99
AKS-30K		—	—	—	—	99.99

測定条件

Voltage/Current : 40KV, 30mA

Start angle : 3°

Stop angle : 73°

Scan Speed : 2°/min

Step/Sampling : 0.02°

Full Scale : 2000 CPS

CPS/Count : 1

Smoothing : 9

Target : Cu

DS Slit : 1°

RS Slit : 0.15°

SS Slit : 1°

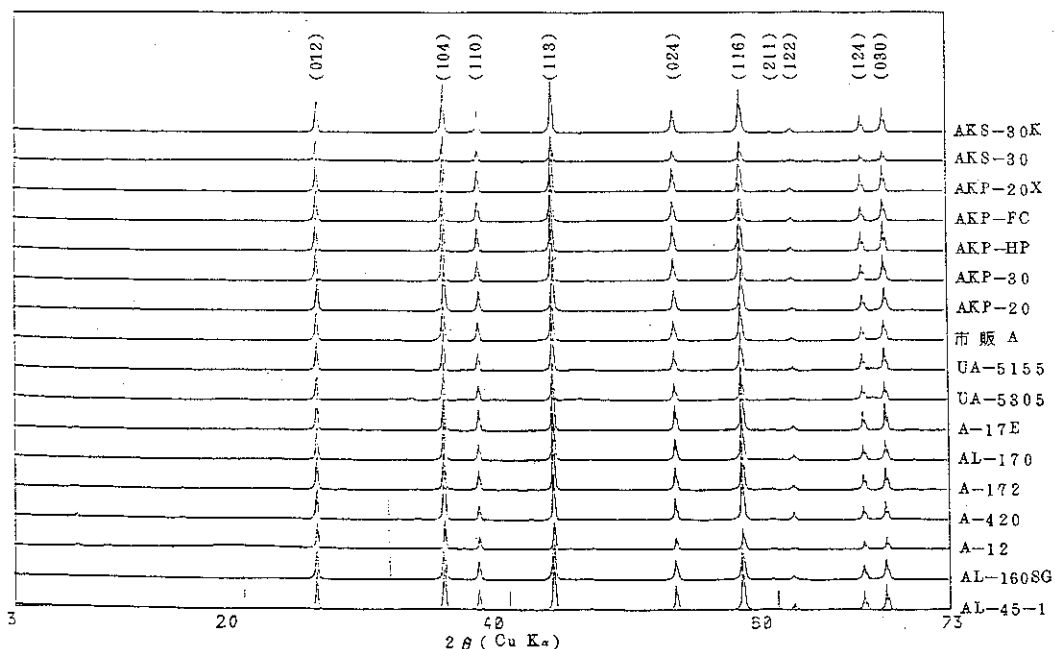


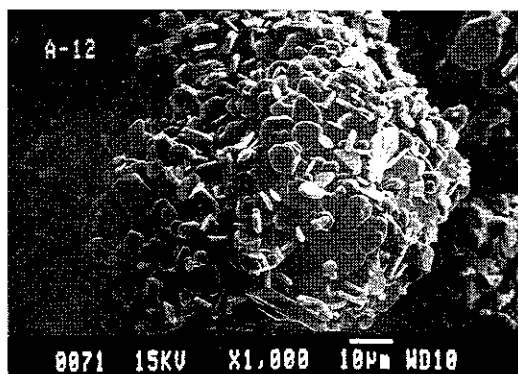
図 1 各種アルミナの X 線回折像

各試料共 α - Al_2O_3 の回折線を示し、面指数 104 に最大ピークの現われる A-12, A-420, A-172, AL-45-1, AL-170, A-17E と、113 に最大ピークの現われる UA-5155, UA-5305, AKP-30, AKP-20, AKP-HP, AKP-FC, AKP-20X, 市販 A, AKS-30, AKS-30K, AL-160SG に別れる。この事は α - Al_2O_3 結晶の大小により

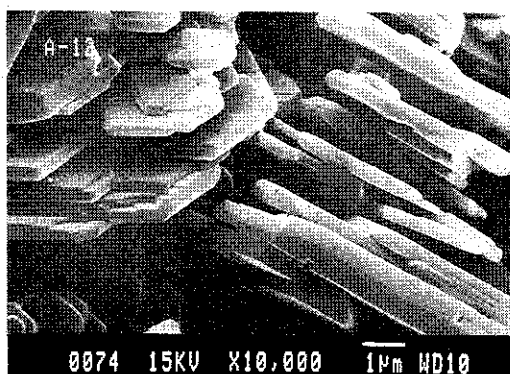
別れている。また標準ソーダ系アルミナ A-12, A-420, A-172 では NaAl_2O_3 のピークが見られた。

2.3 走査電子顕微鏡による観察

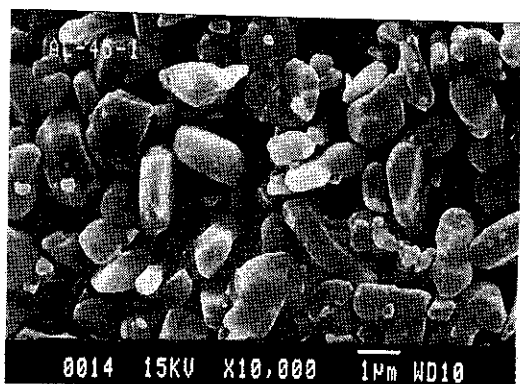
α - Al_2O_3 の結晶形状と 2 次粒子の存在を確認するため、日本電子 (株) 製 JSM-840 走査電子顕微鏡で観察し、その中の代表的写真を図 2 に示す。



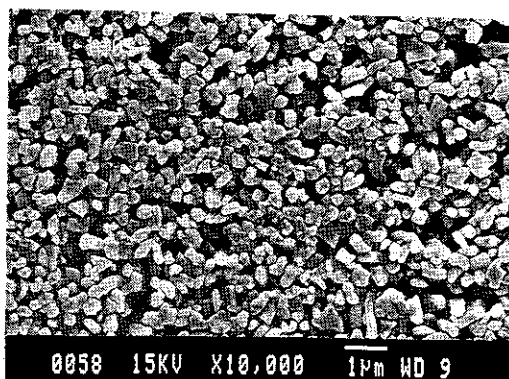
A-12 (×500)



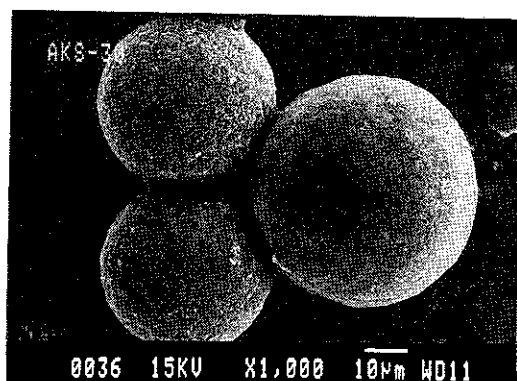
A-12 (×10,000)



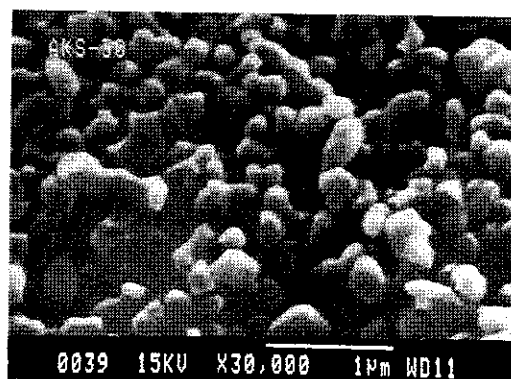
AL-45-1 (×10,000)



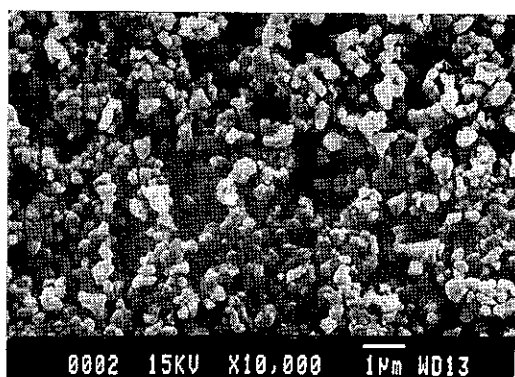
AL-160SG (×10,000)



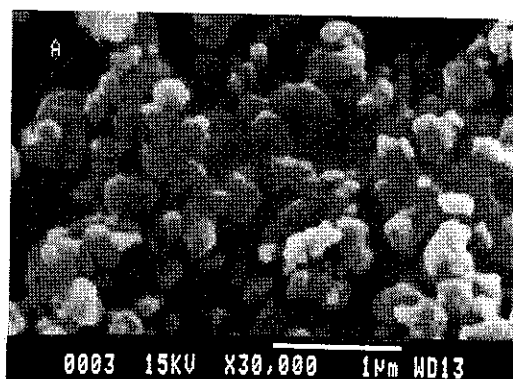
AKS-30 (×1,000)



AKS-30 (×30,000)



市販 A (×10,000)



市販 A (×30,000)

図2 原料アルミナのSEM写真

A-12は1~7 μm の板状六方菱面体結晶が見られ、粒子径で約80 μm の堅固な2次粒子も観察された。

A-420, A-172, AL-45-1, AL-170 A-17Eは各々で多少の差はあるが、大小の板状六方菱面体結晶が見られ、2次粒子も比較的多く観察された。

AL-160SGは粒子径が比較的均一で、2次粒子も少ない。

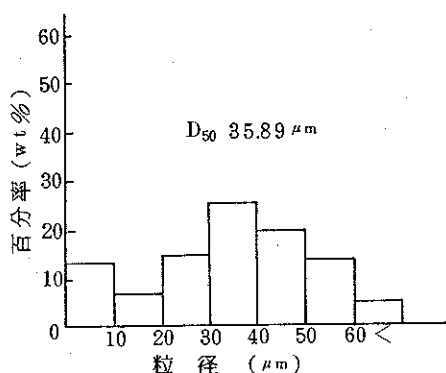
UA-5155, UA-5305は0.1~0.2 μm の小さな粒状結晶であるが、2次粒子が多く観察された。

AKP-20, AKP-30, AKP-HP, AKP-FC, AKP-20X, 市販Aは結晶粒径に多少の差はあるが、粒状結晶と見られ、2次粒子も小さいものが観察された。

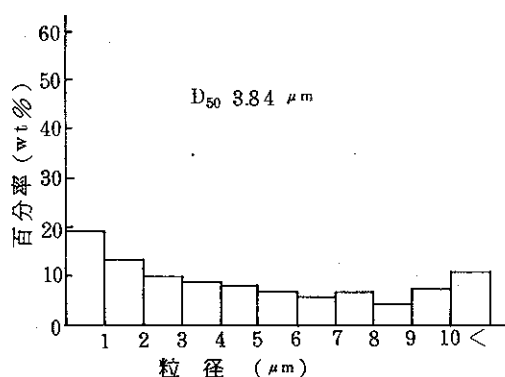
AKP-30, AKP-30Kは共にスプレードライヤーにより造粒されたもので真円に近い球状をしており、結晶粒子はAKP系と同様であった。

2.4 粒度測定

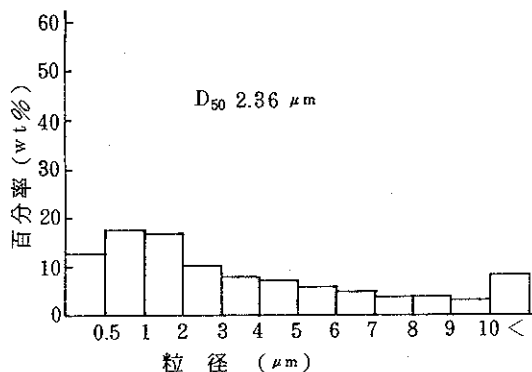
焼結の条件として、粒径、粒度分布、2次粒子の容易な破壊等が重要な要素であるため、各アルミナ10mgをイオン交換水及びポリカルボン酸型分散剤で懸濁させ、更に超音波分散器にて30分間分散を行い試料とし、島津製作所製自動粒度分析装置 SA-CP2にて自然沈降、自然沈降+遠心沈降、遠心沈降の組合せにより測定しその分布を図3に示す。



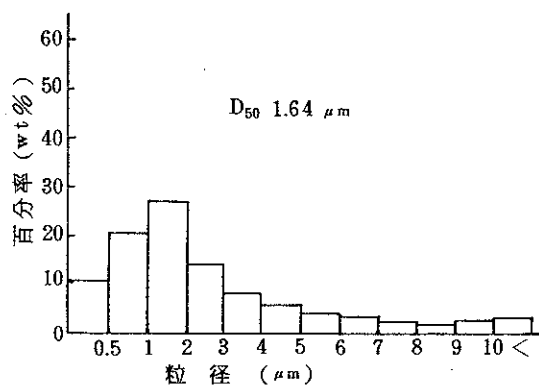
A-12



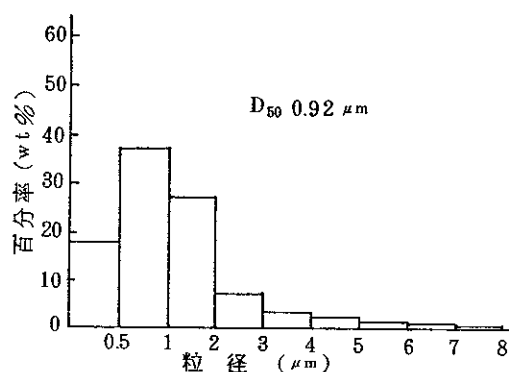
A-420



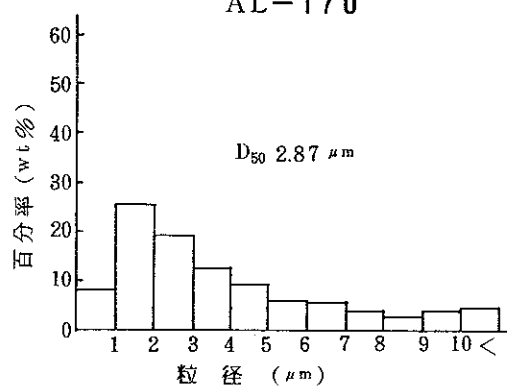
A-172



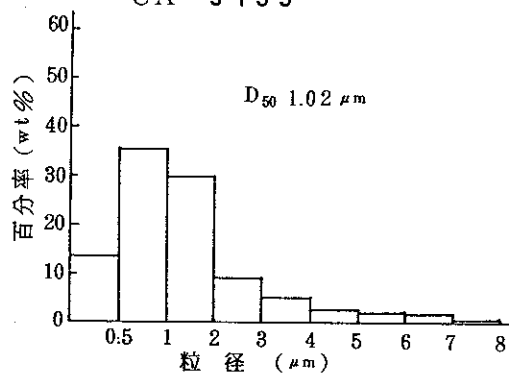
AL-170



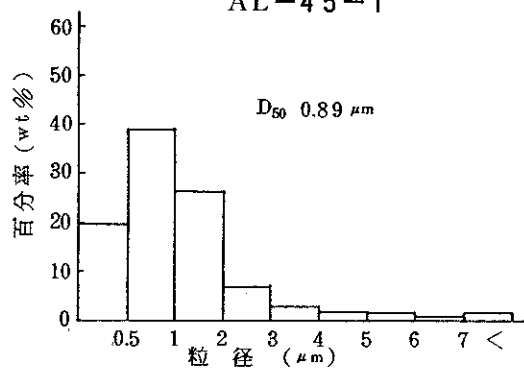
UA-5155



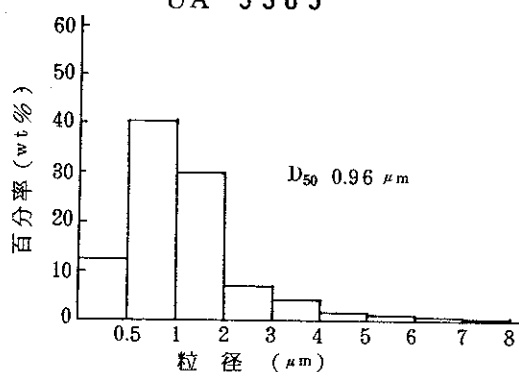
AL-45-1



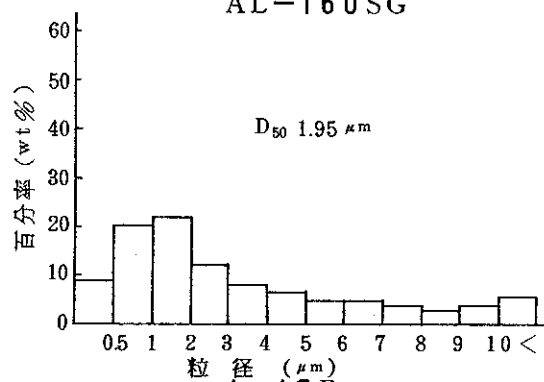
UA-5305



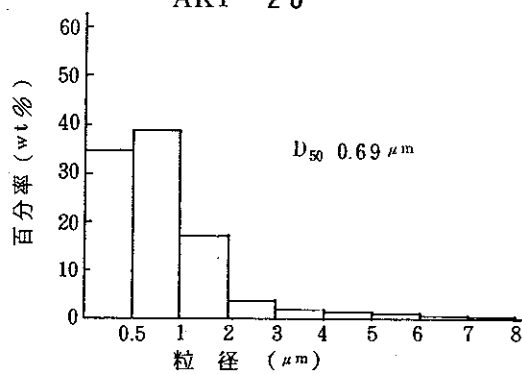
AL-160SG



AKP-20



A-17E



AKP-30

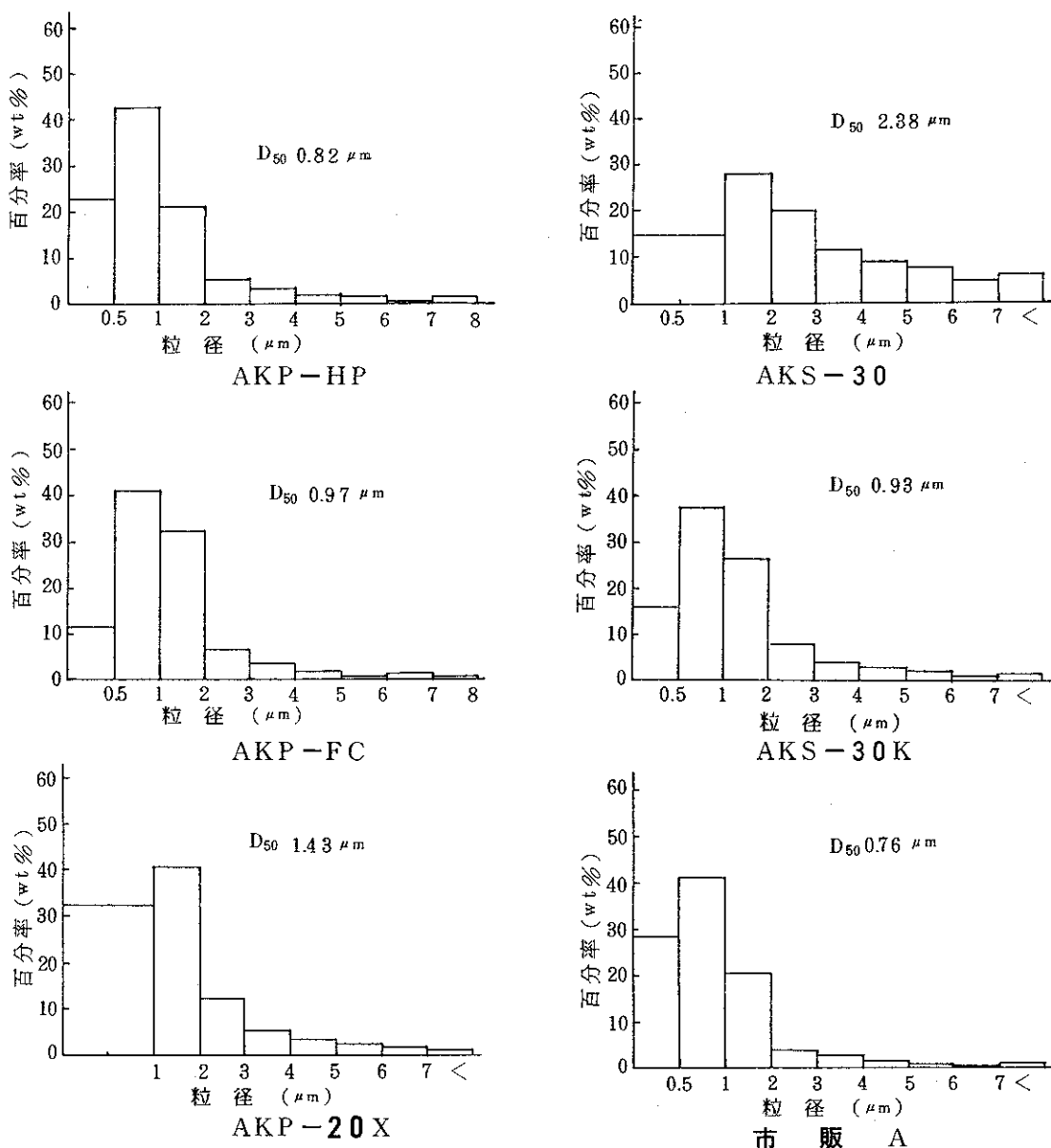


図3 原料アルミナの粒度分布

A-12は結晶粒子も大きい、2次粒子が堅固で容易に破壊されないためか、D₅₀(中心粒径)が3.5.8.9 μmと大きい。

A-420, A-172, AL-45-1は幅広い粒度分布を示す。このことは結晶粒子、2次粒子共広範囲に分布していることがわかる。

AL-170, A-17EはD₅₀が1.64, 1.95 μmと小さく、2次粒子の破壊も容易であることがわかる。

AL-160SGはD₅₀も0.89 μmと小さく比較的粒子も揃っており、2次粒子も少ない。

99.99%級では何れも同様な分布を示すが、その中で、2次粒子も含めた2 μm以下の粒子が90%、1 μm以下が70%を越えるアルミナはAKP-30, 市販Aであった。

UA-5155, UA-5305はSEM写真観察では、結晶粒子は0.5 μm以下であったが、2次粒子が比較的堅固なためかD₅₀が1 μmと大きかった。

AKS-30, AKS-30Kは共にスプレードライヤー造粒品であるがAKS-30Kの方が2次粒子の破壊が容易であると考えられる。

2.5 焼結性

原料の焼結性を見るため、各原料アルミナに流動パラフィン（成形性の向上のため）15%を混合し、約7gを径40mmの金型に入れ1,000kg/cm²の圧で成形し、真空炉で（1,800℃2時間キープ）焼成し、焼成収縮率、カサ比重の測定を行い表3に示す。

表3 収縮率とカサ比重

項目 試料	収縮率 %	カサ比重	項目 試料	収縮率 %	カサ比重
A-420	13.2	3.79	AL-45-1	14.8	3.77
A-172	13.4	3.80	AL-170	11.9	3.79
A-17E	13.3	3.76	AL-160SG	17.5	3.95
UA-5155	21.67	3.94	AKP-HP	19.27	3.92
UA-5305	21.73	3.93	市販A	18.13	3.97
AKP-20	16.70	3.93	AKS-30	18.17	3.96
AKP-30	17.20	3.92	AKS-30K	17.60	3.95

アルミナ純度99%級では、収縮率がほぼ13~14%、カサ比重3.7~3.8であるが、AL-160SGのみ収縮率17%、カサ比重3.95と大きい。このことはSEM写真観察及び粒度分布からもわかるように粒子径で2μm以下が84%、1μm以下が58%と他の原料に比して20%~30%小さな粒子が多いためである。

また99.99%級では、収縮率が17~19%で、カサ比重も3.92以上であるがUA-5155、UA-5305は収縮率のみ21%と大きい。このことはSEM写真観察でもわかるように粒子径が小さい事に起因するものと思われる。

2.6 透光性

焼結性試験と同様な方法で試料を成形し1,800℃で焼結した試料につき、スガ試験機(株)製カラーコンピュータSM-4にヘーズヘッドHGM-

2Kを接続し、全光線透過率、拡散光透過率、平行光線透過率を測定し、その結果を表4に示す。

表4 焼結体の透過率

単位：%

	全光線透過率	拡散光透過率	平行光線透過率
A-420	6.18	5.22	0.9
A-172	6.88	5.76	1.06
A-17E	6.58	5.54	1.02
AL-45-1	1.28	1.14	0.1
AL-170	6.88	5.78	1.04
AL-160SG	26.96	17.78	9.14
UA-5155	33.24	20.20	13.18
UA-5305	28.94	18.58	10.34
AKP-20	22.46	15.70	6.70
AKP-30	27.36	17.98	9.34
AKP-HP	30.22	19.02	11.16
市販A	57.14	22.24	34.86
AKS-30	58.46	22.04	36.40
AKS-30K	51.54	22.48	29.04

純度99%級では、僅かな透過率を示すのがほとんどであるが、AL-160SGだけが、全光線透過率で約27%、平行光線透過率で約9%を示す。

純度99.99%級では、市販A、AKS-30、AKS-30Kの3試料だけが全光線透過率で60%に近く、他は20~30%の透過率を示した。

3. おわりに

高密度で透光性を持つ焼結体を得るには出発原料の粒径、2次粒子の大きさと易破壊性、粒度分布、粒子の形状、不純物等と、焼結プロセスに属するもので、成形法、焼結雰囲気、焼結法等がある。

守吉等²⁾は、2次粒子の焼結現象と等方体の焼結現象を図4、図5のように示している。図4は、多くの1次粒子から成る2次粒子自身は、速く焼結するが、2次粒子間に気孔が残り、焼結体の高密度化と透光性を妨げる原因になることを示す。

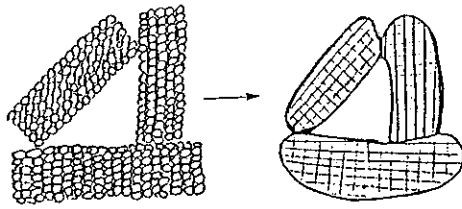


図 4 2次粒子の焼結現象

図 5 において、aからbへ焼結するにつれて収縮が起り、収縮率を $\Delta L/L$ とすると、初期焼結理論では次式のような比例関係になる。

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^m \propto \frac{r D t}{a n} \quad \text{----- 一般式}$$

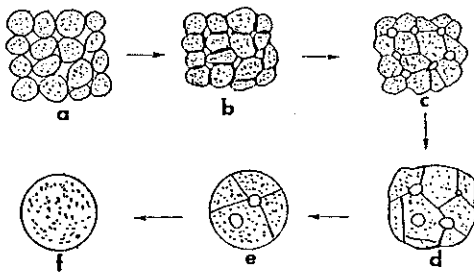


図 5 等方体の焼結現象

ここで r : 表面エネルギー, D : 拡散係数 t : 焼結時間 a : 粒子の半径, m および n は焼結機構により決まる定数で、図 5 の b から d の過程では、気孔が消滅してゆき開口気孔が孤立気孔になるまでの過程で中期焼結といい、d のような孤立気孔が消滅するまでの過程が終期焼結であり、中期、終期焼結のどちらにおいても重要なことは気孔率の減少が前式の右項に比例することで、すなわち、焼結性は、表面エネルギー (r) 拡散係数 (D) および粒径 (a) に依存することがわかる。これらの因子の中で、拡散係数と表面エネルギーは、物質固有のものであるため、人為的に制

御できる粒径が焼結性に影響する。このようなことから、アルミナ原料粉末の具備すべき性質は次のようになる。

- (イ) 高純度であること。
- (ロ) 2次粒子のない原料で、かりにあっても成形の過程で2次粒子が容易にこわれること。
- (ハ) 粒径が小さくできるだけそろっていることなどである。

各種アルミナの性状試験結果を焼結理論に当てはめみると、純度 99% 級では AL-160 SG が、純度 99.99% 級では AKP-30 と市販 A が良く、透光性の点では市販 A が良かった。このため工芸用磁器の成形実験には主として AL-160 SG と市販 A を使用して行う。

参 考 文 献

- 1) 吉木文平, “鉱物工学”, 技報堂 (1959) P.166~195
- 2) 守吉佑介, 池上隆康, セラミックス, 17, 930 (1982)