

アルミナセラミックスの焼成技術に関する研究

伊藤賢次 川浦祐史 不二門義仁

Effects of Firing Atmosphere on Sintered and Properties of Alumina Ceramics

Kenji ITO, Yushi KAWAURA and Yoshihito FUJITO

近年、形態制御、粒子分散強化、複合化技術などを利用した、より高機能なアルミナセラミックスが開発されている。そこで、高純度形態制御アルミナ及び易焼結アルミナを大気、真空、酸素、窒素雰囲気中、1500～1650℃で焼成し、かさ密度、曲げ強さ、透光度、微構造に及ぼす影響について調べた結果、真空焼成により高密度化、高強度化が進展し、真空または窒素雰囲気中で焼成した高純度形状制御アルミナは高圧ナトリウムランプ管等に使用される透光性アルミナほどの透光性はないものの、白磁やポーンチャイナ食器を超える透光性を有し、かつ白色、高強度であることから、高強度高級食器、ノベルティ、陶菌などの材料としての利用が期待できる。

1. 緒 言

アルミナセラミックスは機械的強度、耐食性、耐酸化性、耐摩耗性に優れ、ジルコニアセラミックスや窒化珪素セラミックスと比べ安価であることから、広く使用されている。

近年、アルミナ原料の新しい合成法として気相合成法、アンモニウムドーソナイト熱分解法、水熱合成法などが開発され、高純度で、粒子形、粒径の制御されたアルミナ原料が合成できるようになり、より高強度、高じん性のアルミナセラミックスが製造できるようになった。これらのアルミナ原料は従来のアルミナと比較して焼成時の温度、雰囲気、焼成条件が敏感に焼結体の性質に影響を及ぼすことが知られている。^{1)～3)}

本研究では近年開発された市販の高純度あるいは、易焼結、形態制御アルミナの焼成雰囲気、焼成温度等の焼成条件とアルミナセラミックスの微構造、諸性状との関係について調べ、最適焼成条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

形態制御アルミナ、易焼結アルミナなど4種の市販アルミナを使用した。表1に使用原料の特性を、図1に粒度分布を示す。試料Aは気相法により合成された形態制御アル

ミナで、高純度であり、粒子形状、大きさを均一化している。試料Bは易焼結アルミナであり、粒度分布がやや広い。試料Cはアンモニウムドーソナイト熱分解法により合成されたアルミナで平均粒子径が0.21 μm と微粒であり、高純度、易焼結アルミナである。試料Dも易焼結アルミナで平均粒子径は0.45 μm と試料Bとほぼ等しいが、粒度分布幅が試料Bよりやや狭いアルミナである。

2.2 試験体の作製

アルミナを20MPaの圧力で60×10×8mm及びφ35×5mmの大きさに一軸プレス成形し、一次成形体とした。さらに、より均質な成形体を得るため、200MPaの圧力で冷間等方加圧成形(CIP成形)を行い、二次成形体を作製した。

焼成は大気、酸素、窒素、真空(約20Pa)の各雰囲気中で、昇温速度200℃/h、最高温度1500～1650℃、1時間保持の条件で行った。

2.3 評価試験

焼成後のアルミナセラミックスの評価は、かさ密度、透光度、曲げ強さ、電子顕微鏡観察により行った。かさ密度はφ35×5mmの試料を用い、アルキメデス法により求めた。曲げ強さは、「ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」(JIS R 1601)に準じて60×10×8mmの焼成試

表1 アルミナ原料の特性

試料名	アルミナ含有量 (%)	平均粒子径 (μm)	比表面積 (m^2/g)
A (高純度形状制御アルミナ)	>99.99	0.56	4.1
B (高純度アルミナ)	99.8	0.46	6.5
C (高純度易焼結性アルミナ)	>99.99	0.21	14.1
D (易焼結アルミナ)	99.8	0.45	7.6

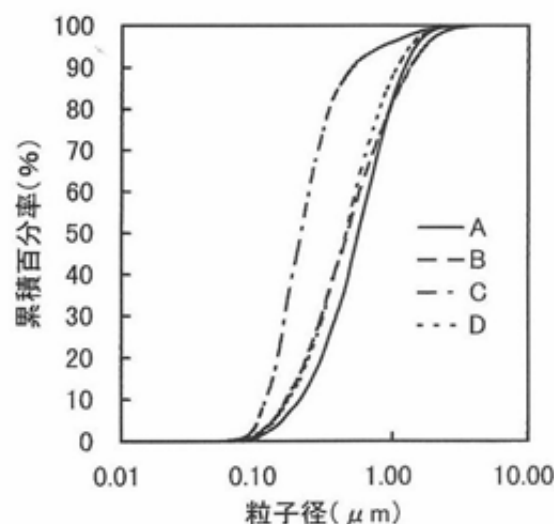


図1 粒度分布

料から研削加工した後、3点曲げにより測定した。

透光度は $\phi 35 \times 5$ mmの試料を#600のダイヤモンドホイールを使用して、1 mm、1.5 mm、2 mmの厚さに研削加工し、透光度計（日本電色工業製、ND1000 P）を使用して、透過率を測定した。

微構造観察は焼結体表面を研磨加工後、1400~1500℃で10分間、熱エッチングを行い、走査型電子顕微鏡（日立製作所製、S-2360N）で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼成雰囲気及び温度が緻密化に及ぼす影響

大気雰囲気焼成時のアルミナのかさ密度変化を図2に示す。

粒径の小さい試料Cは4種のアルミナの内では低温で焼結が進み、1500℃でかさ密度は 3.95 g/cm^3 に達した。また、粗粒を含む試料Bは同様の平均粒子径の試料Dと比較して焼結が遅れて進むことが分かる。最も高密度を示すのは試料Aの形態制御アルミナであり、粒子の形及び大きさ制御の効果により、粒子の異常粒成長を抑制し、気孔を消失させているものと推察される。

図3、図4に1500℃及び1600℃焼成時の雰囲気の違いによる焼結体のかさ密度を示す。真空及び窒素雰囲気により

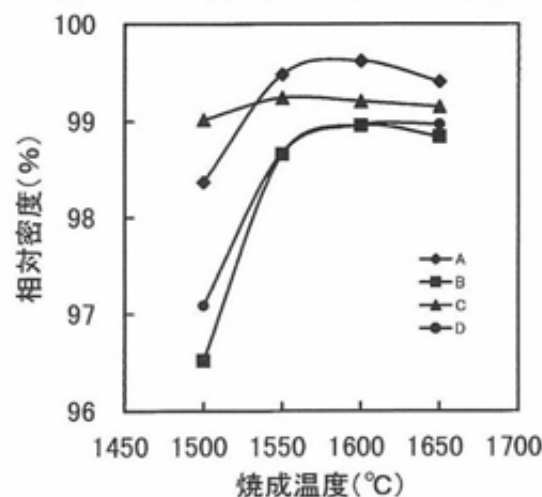


図2 大気雰囲気焼成時のアルミナのかさ密度変化

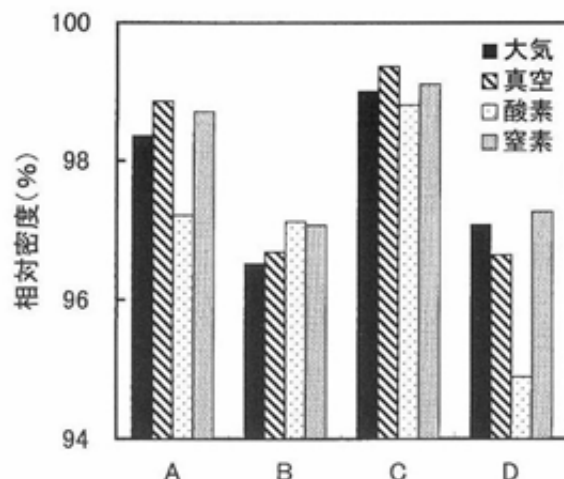


図3 焼成雰囲気の違いによるかさ密度変化 (1500℃)

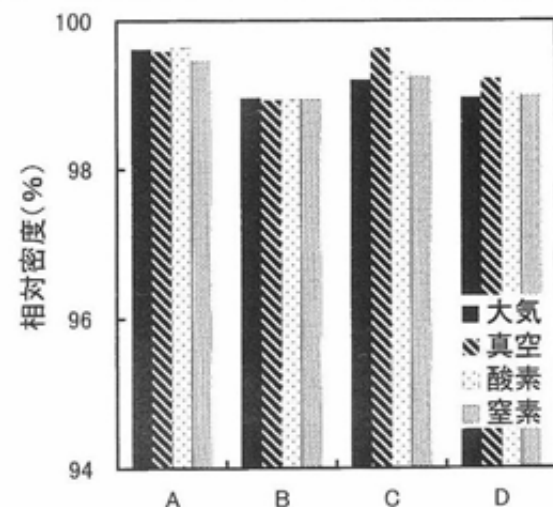


図4 焼成雰囲気の違いによるかさ密度変化 (1600℃)
緻密化が促進され、形態制御アルミナの試料Aではかさ密度が 3.97 g/cm^3 に達した。

酸素雰囲気と窒素雰囲気焼成の比較では、1500℃焼成時には窒素雰囲気のかさ密度が高いが、1600℃では逆転している。これは、1600℃焼成時には窒素雰囲気の場合、過焼成になったためと考えられる。

3.2 曲げ強さに及ぼす影響

図5に1600℃、各種雰囲気中で焼成した焼結体の曲げ強さを示す。

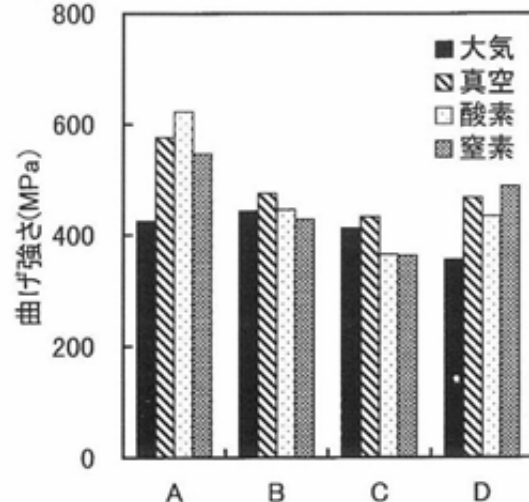


図5 焼成雰囲気の違いによる曲げ強さ変化 (1600℃)

真空焼成では気孔の消失により曲げ強さが向上し、試料Aでは580MPaに達した。酸素及び窒素の効果については、窒素雰囲気では若干酸素雰囲気と比較して低い値を示す。これは前述のように、1600℃焼成時には窒素雰囲気の場合、過焼成になったためと考えられる。

3.3 透光度に及ぼす影響

セラミックス中の光の吸収において、一般にLambert-Beerの法則が成り立つことが知られている。Lambert-Beerの法則では入射光強度を I_0 、透過光強度を I 、透過するセラミックス板の厚さを t とすると、下式が成立する。

$$I/I_0 = (1-R)^2 \exp(-\beta t)$$

ここで、 R は反射率、 β は減衰係数であり、 β は厚さの異なる2種のセラミックス板の透光度（全透過率）から簡便に下式により求めることができる。

$$\beta = \ln(I_2/I_1) / (t_1 - t_2)$$

また、反射率 R は、 $\ln I - t$ プロットを $t = 0$ に外挿することにより算出することができる。

前式により計算した1600℃、各種雰囲気焼成時の透光度（厚さ2mm）を図6に示す。透光度は真空焼成、窒素雰囲気焼成により、大気雰囲気焼成時の1.5から4倍程度に変化する。真空焼成は気孔の消失を促進し、窒素雰囲気焼成では、水素雰囲気焼成と同様に閉気孔内の圧力を下げる効果があると思われる。しかし、アルミナ中への窒素ガスの溶解度は水素ガスのそれと比較して小さいので、水素雰囲気焼成ほどの効果は得られないと思われる。試料Aの形態制御アルミナの透光度変化が著しい原因については、粗大粒子が少なく、粒子形状が整っているため、光の散乱の原因となる異常粒成長や気孔の残留が少ないためと考えられる。

3.4 焼結体の微構造

大気雰囲気中、1600℃焼成物のSEM像を図7から図10に示す。試料Aは閉気孔が少なく、粒子径も2から10 μm と揃っていることが分かる。試料B及び試料Cは異常粒成長によると思われる20 μm を超える粗大な粒子が観察される。また、試料Cではさらに粒子が成長し、30 μm ほどになっている様子が観察される。真空焼成及び窒素雰囲気中、1600℃焼成時のSEM像をそれぞれ図11、図12に示す。真

空焼成の場合、大気雰囲気、窒素雰囲気と比べて、粒子径のばらつきが少ない。この結果は、曲げ強さ、透光度の結果を裏付けている。

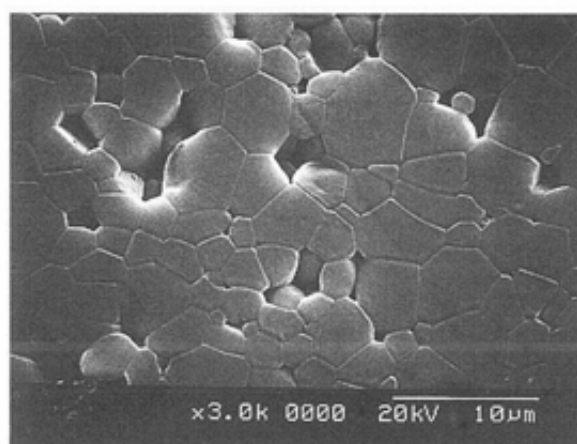


図7 大気雰囲気焼成のSEM像（1600℃、試料A）

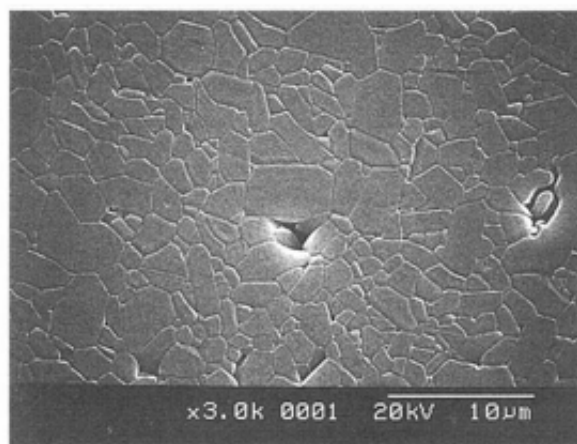


図8 大気雰囲気焼成のSEM像（1600℃、試料B）

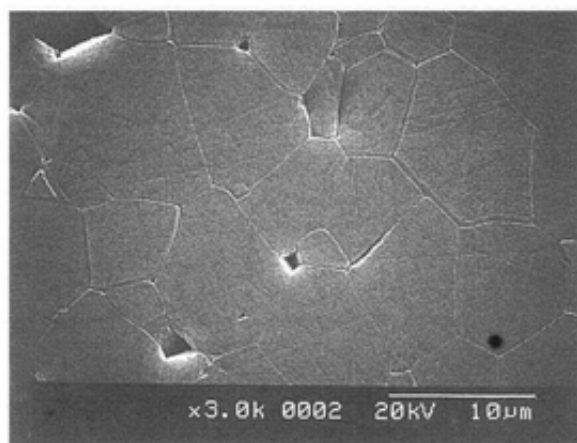


図9 大気雰囲気焼成のSEM像（1600℃、試料C）

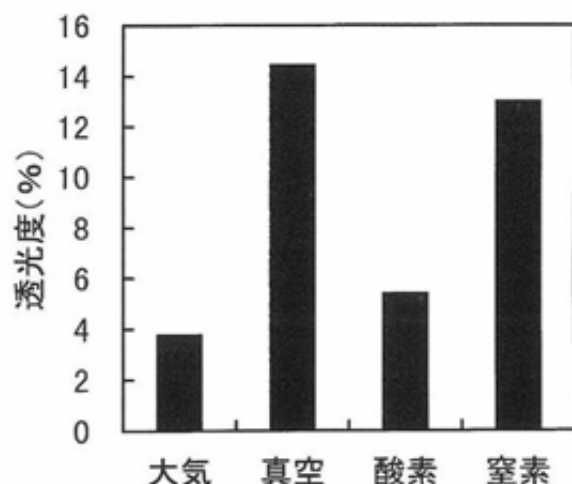


図6 焼成雰囲気の違いによる透光度変化（1600℃）

4. 結 論

高純度、易焼結アルミナを1500～1650℃、大気、真空、酸素、窒素雰囲気中で焼成し、かさ密度、曲げ強さ、透光度、微構造に及ぼす焼成雰囲気の影響を調べた結果、以下の結論が得られた。

(1) 真空焼成により高密度化、高強度化が観察された。高純度形態制御アルミナを真空中、1600℃焼成したものは相対密度99.6%に達し、易焼結アルミナでは相対密度99.2%であった。曲げ強さに関しては高純度形態制御アルミナが1600℃、大気雰囲気焼成では425MPaであるのに対し、真空焼成では577MPaを示した。

(2) 透光度は焼成雰囲気の影響が顕著であり、高純度形態制御アルミナを真空焼成したものが最も高い透光度を示した。高純度形態制御アルミナでは、真空焼成、窒素雰囲気焼成、酸素雰囲気焼成、大気雰囲気焼成の順で透光度は減少し、試料厚2mm、1600℃真空焼成のとき14%、大気雰囲気焼成では4%であった。

(3) 真空または窒素雰囲気で焼成した高純度形状制御アルミナは高圧ナトリウムランプ管に使用される透光性アルミナほどの透光性はないものの、白磁やボンチャイナ食器を超える透光性を有し、かつ白色、高強度であることから、高強度高級食器、ノベルティ、陶器などの材料としての利用が期待できる。

文 献

- 1) 北澤宏一, 化学総説No.37, 学会出版センター, 179-185(1982)
- 2) W.D.Kingery, M.Berg., J.Appl.Phys., 26, 1205(1955)
- 3) F.N.Rhines, C.E.Birchall, L.A.Hughes, Trans. AIM E, 188, 378(1950)

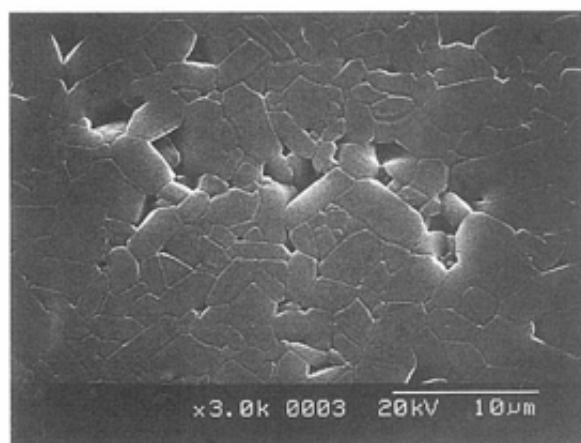


図10 大気雰囲気焼成のSEM像 (1600℃、試料D)

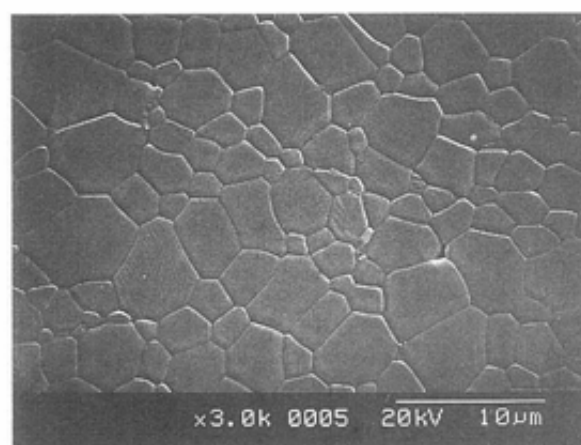


図11 真空焼成のSEM像 (1600℃、試料A)

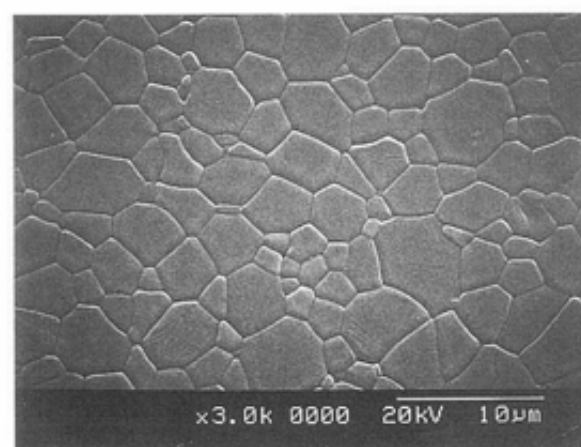


図12 窒素焼成のSEM像 (1600℃、試料A)