

学 位 論 文 題 名

Studies on Sintering High Purity Aluminum Oxide

(高純度酸化アルミニウムの焼結の研究)

学位論文内容の要旨

セラミックスの焼結が学問として出発するのは、1940年代にFrenkelが2球モデルによる焼結初期のネック成長を提唱し、Kuczynskiが表面拡散の研究を行った僅か50年前のことである。60年代にKingeryが液相焼結を導入し、Cobleは焼結中期から終期への理論式を導いた。70年代にはBrookとAshbyが各々、空孔-粒界ダイアグラムと焼結ダイアグラムを作った。80年代に入り、Harmer等多くの研究者により焼結機構の理論と実験が徐々に結びつき始め、90年代に微細構造制御が行われはじめた。こうした一連の基礎研究は Al_2O_3 を基本材料として議論されてきた。しかしながら、一般性をもった粒成長や緻密化の法則、また一步進めて、無機添加物の焼結への効果の定量的議論は、まだ完成の域には到っていない。

こうした背景をもとに、本研究は単分散かつサブミクロン径 ($0.39\mu m$) の微細な超高純度 Al_2O_3 ($>99.995\%$) を用いて、①走査型電子顕微鏡や水銀ポロシメータによる、粒成長、緻密化、空孔除去の動的変化の評価をもとに焼結挙動の議論、②これまで提唱されてきた焼結理論やダイアグラムへの考察、③低い焼結温度 ($1400^\circ C$) における理論密度の達成、④無機添加物の Al_2O_3 焼結機構への影響及び微細構造解析、⑤ Al_2O_3 粒成長と無機添加物効果の定量的議論、を目的とした。

第1章はセラミックスの焼結に関する理論及び実験の歴史を解説し、本研究を位置づけた。

第2章では、焼結の前段階である分散と充填を含めたプロセッシング全体を通したキャラクター化を主題とした。出発微粉径が小さく分布が狭いこと、溶液のpHが等電点より低いかまたは高いこと、有機分散剤の官能基上の電荷によるクーロン力

が大きいことが分散状態を向上させ、高いグリーン密度を与えることが示された。更に、グリーンコンパクト中の空孔分布が均一であることが、焼結を有利に進める要因であった。

第3章は高純度 Al_2O_3 の粒成長、緻密化そして空孔除去が議論の中心である。まず水銀ポロシメータによる空孔変化量と電子顕微鏡による微細構造解析の結果より、焼結過程を3段階に分けた。焼結初期は粒子間のネック成長のみ進行し、空孔分布には殆ど変化がない。この時、焼結の駆動力は粒子表面とネック部分との化学ポテンシャルの差、つまり表面エネルギーの差に基づく。中期では、各々の粒子がまだ完全には単結晶化せず、粒界のみならず粒内でも破断面が生じる。特に粒内の残留空孔が単結晶化を阻害する。終期では熱力学的に安定な空孔をもはや除去できないために、理論密度の達成を困難にしている。

これらの現象を解析し、TGAとディラトメータのデータより、最適焼成スケジュールを決めた。その結果、 Al_2O_3 の焼結としては低い温度である僅か $1400^{\circ}C$ に於ても理論密度を達成した。しかも焼結体の平均粒子径がサブミクロン ($0.92\mu m$) の微細構造を保った。Coble の焼結実験との比較では、 Al_2O_3 の緻密化が $density - \log (time)$ プロットにおいてほぼ直線的に進むことが新たに示された。

Brook のダイアグラムは焼結中に空孔が粒界移動と共に運ばれ除去されるか、粒界と分離して粒子内部に残留するかの基準を与える。本実験に適用すると残留空孔が予想されるにもかかわらず、実験結果は空孔の無い高密度焼結体を得た。これは焼結が進行するにつれて粒子径が増大し、また焼結中期に顕著となる空孔量減少に伴い平均空孔径が小さい方へシフトするために、焼結の支配因子が粒界と空孔の分離から粒界制御に移るためであると考察した。また Brook が実際には駆動力の働かない真球空孔を仮定し、また空孔収縮を考慮していない点にも難があることを指摘した。従って、空孔-粒界ダイアグラムの有効活用のためには、空孔ならびに粒成長変化の動的因子を加えてやる必要がある。

Kingery の平衡2面角との比較を行った。本実験では空孔を囲む粒子の平均の配位数が 4.5 で与えられ、空孔の収縮と拡大の臨界の平衡2面角が 85° 近傍であった。一般に無機酸化物の平衡2面角は 140° から 160° 、 Al_2O_3 は 152° であるために、空孔収縮つまり緻密化に圧倒的に有利な状況を本実験はつくりあげ、結果的に高密度焼

結体を得ることができた。この理由は、単分散粒子による空孔分布の均一なグリーンコンパクトを得た点にある。従って本研究は Kingeryの平衡2面角の正当性を支持した。つまり緻密化のためには同程度の大きさの小空孔 ($0.1\mu\text{m}$) が系内に均一に分布し、また空孔を取り囲む粒子の配位数が小さく4に近いほど良いといえる。

第4章は、11種類の無機添加物を加えた時の Al_2O_3 の緻密化と微細構造変化、そして等方的粒成長の定量的議論が主題である。

緻密化を促す無機添加物は一般には粒成長も同時に促す傾向をもつが、これで全ての焼結現象を説明しない。無機添加物 - Al_2O_3 2元系において生成する第2相の存在が粒界ならびに3重点に観察された。この第2相の Pinning効果は、粒界が空孔に出会った時に粒界エネルギーを下げる現象と同じ範疇中で議論できる。但し第2相は空孔が粒界を道筋として除去されるような取扱いができない。

粒成長の定量的議論のために、等方的な粒成長に鑑みて $GS^n - GS_0^n = Kt$ の式を導入した。 GS_0 は出発物質の粒子径、 GS は時間 t における平均の粒子径、 K は温度に依存する粒成長の割合を示す定数である。高純度 Al_2O_3 の最小自乗法ベストフィットでは $n=2.4$ で与えられた。焼結出発時点では $n=2$ 、そして焼結が進む間は、 $n=2.5 (\%TD/100) + 0.5$ と n -value は %理論密度の関数で与えられることを導いた。理論密度達成後は、巨大粒成長が進み、第2相や空孔が存在しない限り、 $n=3$ に従う。この時、 1400°C における純 Al_2O_3 の粒成長は、 $K=5.11 \times 10^{-22} (\text{m}^3\text{s}^{-1})$ であることが初めて定量的に示された。 Al_2O_3 の粒成長を促進する TiO_2 と Fe_2O_3 の添加物効果は、各々の K -value の計算値より、Factor 4.3 と 1.3 であると数値化された。同様の手法により、粒界偏析をおこすことが知られている SiO_2 と CaO は Al_2O_3 の粒成長を抑制する負の作用として、各々 Factor 8.4 と 7.2 であることも示された。これらの値は焼結 Al_2O_3 の微細構造制御の指標となるものであり、本研究は11種類の無機添加物効果を数値化した最初のものである。

現時点における K -value の最新データの比較は、Harmer 及び Glaeser による純 Al_2O_3 と MgO 添加 Al_2O_3 の2者のみ可能である。 1400°C から 1600°C までの固相焼結では K -value は指数関数的に上昇し、絶対反応速度論から導かれる粒成長の割合が指数関数に従うとする結論と一致した。また MgO の作用は、この温度範囲でほぼ一定であり、 K -value を1桁減少させることがわかった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 川 敏 雄

副 査 教 授 小 平 紘 平 (工学研究科)

副 査 教 授 河 村 雄 行 (東 工 大)

副 査 助 教 授 菊 地 武

学 位 論 文 題 名

Studies on Sintering High Purity Aluminum Oxide

(高純度酸化アルミニウムの焼結の研究)

サファイアと俗称されるアルミナは、今日電子材料などとしても登場しているが、古くから耐熱材料や構造材として重要であり研究されている。セラミックス材料には、融体を徐冷して作る単結晶や融体の急冷やゾルゲル法により作製する非晶質が重要であるが、結晶粉末を焼結した多結晶体も古くから利用されている。安価であるばかりでなく、結晶粒間に空隙のない緻密なものは単結晶にない等方性の点から賞用される。

本論文はこのアルミナの焼結による多結晶体の合成にかかるもので、工業的に得られる最も純度の高い99.995%以上で、かつ粒径が一定で $0.39\mu\text{m}$ という微粉末を出発原料とし、理論密度のほぼ100%の緻密な焼結体を得ることに成功した研究に関するもので五つの章からなる。

第一章ではセラミックス焼結の理論および実験を概観し、本研究の意義について述べている。

第二章は出発原料のキャラクタリゼーションすなわち、純度や粒度の分散について述べ、更に各種有機分散剤の特性や、これを用いて得られる成型体（グリーンコンバクト）を調製する手続きについて述べている。14種に及ぶ分散剤を検討し、アルミ

けの等電点よりも酸性の para-aminobenzoic acid を、粉体表面を単分子膜程度に覆う様に0.5wt%添加したものが、粉体同士の凝結を防いで均一な沈澱体が得られると結論している。これを真空濾過し、100℃ 24時間乾燥したものを焼結に供している。

第三章は本論文の重要部分の一つである焼結過程の追跡結果について述べている。すなわち約40%の空隙に満ちた微粒子集合体を短時間で理論密度まで緻密なものとし、しかも結晶粒の成長が大きい焼結体を得る熱処理の独特な工夫と従来の焼結理論の検討とを行っている。最終的な加熱過程は、600℃までの徐熱、その後1400℃まで急速加熱と途中1200℃と1400℃での保持とその後の冷却という独特なものであった。

この実験結果を二つの観点から論じている。一つは粒子内に存在する空孔の消長に関する Brookの理論の検討である。Brook は1969年粒径と空孔径の関係から、空孔が成長する場合、粒子が成長し空孔を追い出す場合および両者が共に成長して二相に分離する場合に分けられることを示したが、この論文でアルミナの場合二相分離の範囲であるにもかかわらず結晶粒の成長に支配され、空孔は粒界に進んで除かれることを明らかにし、Brookの理論の修正をうながしている点が評価される。

第二にKingeryと Francoisは二つの結晶粒が接している所に空孔がある時、空孔に面しての拡がり（二面角）は表面張力、界面張力によって決まる物質固有の角度（アルミナで 152° ）より小さい時にその空孔は消滅する傾向にあることを示した。本研究で扱っている単分散の粉末では粒子径は揃っていて空孔は正四また八面体であり、二面角は 152° より小さいため、この理論に合致していて空孔は消滅することがわかった。空孔、結晶粒共に小さく表面エネルギーの高い間にやや急速に加熱して高温度を得るという本研究で見出した加熱方法が Kingeryらの理論に合致して緻密な焼結体を得る上で正しいという解析は重要な指摘である。

第四章では無機化合物を添加した試料について結晶成長速度を調べている。この種の研究は従来からあるものの、不純物が多くて添加効果を評価できなかったものである。TiO₂は結晶成長を著しく促進し CaOやSiO₂は成長を妨げた。これらを定量的に扱うため、結晶粒成長についての $GS^n - GS_0^n = kt$ （GSo、GSはそれぞれ出発時および時間 t における平均粒径、 k は速度定数）の関係式で整理した。純アルミナで $n=2.4$ でよく直線関係が成立つことを確かめた後、全ての系を $n=2.4$ を仮定して速度定数 k の値で整理している。

なお n の値は、後期理論密度に近づくにつれ大きくなり、3 に近づいた（成長が遅くなる）。 TiO_2 など著しく k の大きい添加物、 CaO 、 SiO_2 など著しく k を小さくするものと中間の三つの群に分けている。 TiO_2 の添加効果は4価のTiが3価のAlの格子点を占めることによる格子欠陥の生成で説明される。 CaO や SiO_2 では薄い層状の第2層が発生し、二次元性のピン止め効果であることを確認している。結晶粒成長の大きいものから $\text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$ （参照） $> \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MgO}, \text{ZnO} > \text{CaO}, \text{SiO}_2 > \text{PbO}$ でこれらの効果を系統的に測定した初めての結果であった。

以上述べた如く、本研究は最も代表的なセラミックスの一つであるアルミナについて高純度で単分散の微粉末を原料として理論密度の焼結体を得るまでの、焼成条件、添加物効果等を詳細に検討し、従来の理論の検討を行っていて、今後の粉末焼結による無機化合物合成の化学に対する重要な寄与を成すものと評価される。

よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに充分値することを認めた。