

	よこた こうぞう
氏 名	横田 耕三
授 与 学 位	博士（工学）
学位授与年月日	平成11年3月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成元年3月 愛媛大学農学部農芸化学科 卒業
学位論文題目	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
論文審査委員	主査 東北大学教授 齋藤文良 東北大学教授 島田昌彦 東北大学教授 佐藤次雄

論文内容要旨

ファインセラミックスは、高硬度、耐摩耗性、耐食性、耐熱性など、優れた熱的、機械的特性を有し、金属材料に代わる次世代構造用材料として、更なる用途拡大が期待されている。現在、構造用セラミックスの研究開発の中心は非酸化物系セラミックスであるが、これら材料は、機械的特性や高温特性に優れるものの、基本的に大気中で不安定な化合物であり、真空焼結ないしはホットプレス焼結を必要とする場合が多く、原料粉末が高価であること、セラミックスの中でも難加工性であるなど克服すべき課題は多い。一方、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)などの酸化物系セラミックスは、非酸化物系セラミックスと比べて、高温特性は劣るものの、大気中において安定で、常圧焼結が可能であり、かつ原料が豊富であるなど多くの利点をもつ。中でもアルミナは、コストパフォーマンスに優れ、化学的安定性などバランスのとれた物性を有するため、取り扱い易く、基礎研究が多く為された材料である。

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、ファインな粉末、すなわち純度 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、製造効率が低くコスト的に割高であるため、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脆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%以下の安価な粉末である。近年、この粉末を湿式粉砕することによりサブミクロンオーダーの粉末が調製できることが実験的に示されており、また、粉末中の不純物については、逆に利用して、焼結体組織中に異常粒成長により板状粒子を生成させ、自己複合焼結体を作製することで、焼結体の破壊靱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。

本論文は7章より構成され、各章の内容は以下のとおりである。

第1章では、本研究の背景と研究目的及び研究の概要を述べた。すなわち、アルミナセラミックスの特性と、構造用材料としての現状及び問題点を述べると共に、原料粉末調製方法としての粉砕法の重要性を示し、本研究の意義、目的と各章の概要を示した。

第2章では、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砕において、粉砕コストの低減を目的に、粉砕効率の向上ならびに粉砕媒液の影響について検討した。まず、粉砕効率の向上については、粉砕速度を支配する因子は様々あるが、その中で粉砕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砕速度に及ぼす影響について、粉砕実験ならびにポット内のボールの運動を観察することにより検討した。本湿式粉砕においては、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も高回転側においてもボールの連れ周りは起こらず、高い粉砕能力を示すが、ボール充填量やボール径あるいはボールの材質により粉砕効率が低下するポット回転速度が異なることを示した。中でもボール充填量の影響は大きく、充填量が少ないほど粉砕効率が低下するポット回転速度が高くなった。また、粉砕速度はポットの総回転数で整理でき、回転速度を大きくすることにより微粒子化に要する時間を短縮できることを明らかにした。さらに、径の異なるボールの組み合わせによる粉砕速度への影響を検討し、ボール径を最密充填構造になるように組み合わせることにより、 α -アルミナ粉末のサブミクロン粉砕がより速く進行することを示し、ボール径を対数正規分布で標準偏差 1.7 に組み合わせた場合、最も粉砕速度が速くなることを明らかにした。粉砕媒液の影響については、水を用いて α -アルミナ粉末をサブミクロン粉砕すると、 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、高濃度アルミナスラリーの調製に使用されているポリアクリル酸アンモニウムを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示した。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。

第3章では、粉碎により得られた粉末及びそれを熱処理した粉末の粉末特性について検討した。すなわち、粉碎粉末は粉碎時間の増加と共に、粒子径の減少と比表面積が増大し、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化粉末となることを示した。アルミナの湿式粉碎では、振動ミルや遊星ミルなどの高エネルギー型粉碎機で粉碎するよりも、ボールのせん断力や摩砕力が主な粉碎機構である小径ボールを用いた転動ボールミルの方が微粉碎可能であり、格子不整等のメカノケミカル効果を多く発現させることが可能であることを示した。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示した。

第4章では、粉碎粉末の粒子径、格子歪、不純物量が焼結挙動に及ぼす影響を検討した。粉末粒子径及び粉末中の不純物量は焼結体の緻密化に大きく影響を及ぼし、粉末の粒子径が小さいほど、また不純物量が少ないほど、相対密度95%以上の焼結体を得る焼成温度は低くなった。しかしながら、格子歪の緻密化への影響は認められず、いずれの格子歪においてもほぼ同様な緻密化挙動を示した。これは、格子歪を有する活性化粉末も、焼結初期段階において歪みが緩和され、焼結駆動力として有効に作用しなかったためと考えられた。不純物量の最も少ない粉末を除いて、焼結体組織中にアルミナ板状粒子が生成するが、それは一種の異常粒成長の結果であり、その主な原因は、粉末中に存在する不純物が焼成中に液相を形成するためと考えられた。粉末の粒子径及び不純物量は板状粒子の生成温度ならびに板状粒子径に影響を与えるが、板状粒子径に及ぼす両者の影響は、本実験の範囲内では、粉末の粒子径の方が大であった。粉末粒子径が大きくなるほど、板状粒子生成温度は高くなり、板状粒子径が大きくなった。また、板状粒子は焼結体の相対密度が95%以上に達する焼成温度より50～100℃高い温度で生成することを示した。板状粒子の偏光顕微鏡による解析の結果、板状粒子長軸方向はc軸に対して垂直方向に伸びた結晶であることが明らかとなった。

第5章では、焼結体組織中に生成する板状粒子について、その粒子径制御を目的に、板状粒子の粒成長を支配する因子の解明を行った。前章で明らかにした粉末粒子径と、板状粒子生成温度ならびに板状粒子径との相関関係は、板状に粒成長する核の数と、それらの粒成長速度により支配されるものと考えられた。すなわち、粒子径の大きい粉末の焼結体中には、板状粒子に異常粒成長する核数が少なく、その粒成長速度が速いため、板状粒子径が大きくなるものと推察された。粒成長速度は粒子径が大きい粉末ほど速くなったが、これは板状粒子の生成温度

に起因するものであった。粉碎粉末から作製した焼結体中の板状粒子は、平均粒子径、重量基準の粒子径分布ならびに不純物量がほぼ等しいビルドアップ粉末のそれと比較して、同一焼成温度において、粒成長速度が速いことが分かった。その原因は、粉碎粉末中には粉碎過程で生じた $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が多く混入しており、板状粒子が生成する焼成温度より、 50°C 低い焼結体における結晶粒子径分布の分布幅が広がるためと考えられた。板状粒成長に及ぼす不純物量の影響については、ビルドアップ粉末に SiO_2 や CaO 等の不純物を異なる量添加した粉末を調製して検討した結果、不純物量が多くなるとともに粒成長速度が増加することを示した。粉碎粉末に、異常粒成長を抑制する効果のある MgO を少量添加すると、板状粒子の長軸方向の粒成長速度が抑制され、板状粒子径が小さくなると共に、板状粒子のアスペクト比が低下した。以上のように板状粒子の粒成長速度は、粉末の粒子径、粒子径分布、不純物量、 MgO 添加量に影響されるが、いずれの板状粒子も、粒子径と焼成時間の両対数プロットにおける等温粒成長曲線において、それら曲線の傾きはほぼ等しく、粒成長機構はほぼ同じであるものと考えられた。また、アルミナ板状粒子は、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 等の他の異方性粒子とは異なる著しい異常粒成長を示すことが明らかとなった。

第 6 章では、板状粒子の生成量、粒子径、アスペクト比が焼結体の曲げ強さ及び破壊靱性値に及ぼす影響を検討した。すなわち、板状粒子の生成量が増加するにしたがって、破壊靱性値は増加したが、曲げ強さは低下した。しかし、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破壊靱性値を高めることが可能であった。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靱性値は増加したが、板状粒子径の破壊靱性値への顕著な影響は認められなかった。本焼結体の板状粒子による破壊靱性向上の機構は、クラック偏向機構であると推察された。

第 7 章は結論であり、各章で得られた結果を要約し、今後の検討課題について述べた。

審査結果の要旨

構造用アルミナセラミックスの用途拡大には、実用的なサブミクロン粉末調製法の確立と、焼結体の機械的特性の改善が重要である。著者は、まず、転動ボールミルを用いた α -アルミナ粉末の湿式粉碎において、水和物生成を抑制した高効率サブミクロン粉碎法を提案した。次いで、粉碎と熱処理を併用して粉末特性を制御し、成形体の焼結性との関連性を明確にした。更に、焼結体中に生成する板状粒子の粒子径を制御することにより、粒子分散型の自己複合材料が作製でき、焼結体の高靱性化に貢献できることを示した。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と研究目的を述べている。

第2章では、 α -アルミナ粉末の湿式サブミクロン粉碎において、粉碎速度に及ぼすボール径、ボール径の組み合わせ、ボール充填量及びポット回転速度の影響を明確にし、高効率粉碎を達成している。また、分散剤（ポリアクリル酸アンモニウム）の添加により、水和物生成を抑制した水中でのサブミクロン粉碎を初めて実現している。

第3章では、粉碎及びそれを熱処理した粉末の特性について検討し、粉碎により粒子径の減少と共に、粒子形状の不定形化と格子不整が付与された活性な粉末が生成することや、粉碎物を熱処理すると格子不整が解放されることを示し、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らかにしている。

第4章では、粉碎した粉末の焼結挙動について検討し、焼結体の緻密化ならびにアルミナ板状粒子生成は、粉末粒子径及び粉末中の不純物量に支配され、また、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℃高いことを明示している。

第5章では、焼結体中の板状粒子径は原料粉末粒子径により制御可能であることを初めて見出し、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ている。また、MgOを微量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を示している。このことは、焼結体中に板状粒子を分散させたアルミナ自己複合材料を作製する上で極めて重要な知見である。

第6章では、板状粒子を有する焼結体の機械的特性を検討し、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高靱性化が達成できることを示している。また、板状粒子のアスペクト比が大きくなると共に破壊靱性値は増加することを示し、更に、これら高靱性化機構はクラック偏向機構であることを明らかにしている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、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逆に利用して、アルミナセラミックスの高靱性化を図る新規な手法を提示したものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位として合格と認める。