

アルミナ，マグネシア及びスピネル セラミックス焼結体の合成と強度

森山 実*・小林 義一**・堀内 富雄***

1. 緒 言

セラミックス材料は、高温強度、硬度、耐熱性、耐食性等の特性が金属材料と比較して優れていることから、この材料を耐熱性の機械構造用材料として使用する試みがなされている。既に窒化硅素 (Si_3N_4) 製のセラミックスエンジンやガスタービンプレード、アルミナ製セラミックスバルブ等が試作され、実用化に向けて試験が繰返されている⁽¹⁾。セラミックス材料は、いずれ機械材料として重要な地位を占めると予想される。筆者らは、酸化物セラミックスに対する基本的な知見を得ることを目的として、アルミナ (Al_2O_3 , Aluminum Oxide)、マグネシア (MgO , Magnesium Oxide)、スピネル (MgAl_2O_4 , Magnesium Aluminum Oxide) 以上3種類のセラミックスについて焼結体を合成し、その表面(破面)組織、結晶構造、曲げ強度、密度、焼成収縮率等の基本的な特性を調べたので、その結果について報告する。

2. 実 験

2-1 試料の合成

実験に用いた原料粉末の化学成分と特性を表1に示す。アルミナ (Alumina) は、純度約99.8%、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ のものを、また、マグネシア (Magnesia) は、純度約99.9%、平均粒子径 $0.31\mu\text{m}$ のものを、ともに微細なソーダ分の少ない粉末を出発原料とした。原料粉末の走査型電子顕微鏡による表面組織を写真1に示す。両粉末ともかなり細い粒であるが、特にマグネシア (写真1の (b)) は、粉末の輪郭が明確に現れないほどであった。スピネル (Spinel) は、アルミナとマグネシア粉末から固相反応により生じさせた。

図1に示すように、焼結体の合成は、アルミナ粉末とマグネシア粉末を所定の配合比に混合し、水と解膠剤(アクリル酸アンモニウム-マレイン酸共重合体)を加え、ボールミルで2.5 hr 混合及び粉碎を行なった。次に、結合剤(ワックス系バインダー)を添加し、さらに0.5hr 混合した後、スラリーを空气中 105°C で脱水乾燥した。その後、乳鉢を用いて粉碎し、200メッシュのふるいにかけて粒度を整え(造粒)、金属製ダイス内に粉末を充填し、圧力98MPa ($1000\text{kg}/\text{cm}^2$) で一軸加圧プレス成形を行なった。成形体の大きさは、強度測定用として $5^{\text{W}} \times 6^{\text{H}} \times 42^{\text{L}}\text{mm}$ の角柱に、また、構造解析用として $20^{\text{d}} \times 5^{\text{L}}\text{mm}$ の円筒とした。成形体を 500°C で2hr 一次焼成してバインダーを除き、さらに 1600°C で2hr 二次

* 機械工学科 助手

** 機械工学科 教授

*** 機械工学科 技官

原稿受付 昭和61年9月30日

Table 1 Chemical composition (wt%) and characteristics for raw materials of ceramic powders.

(a) Alumina		(b) Magnesia	
Fe ₂ O ₃ (%)	0.01	Fe ₂ O ₃ (%)	0.0029
SiO ₂ (%)	0.04	SiO ₂ (%)	0.0073
Na ₂ O (%)	0.03	Na ₂ O (%)	0.001
H ₂ O (%)	0.2	MnO (%)	0.0062
MgO (%)	0.1	Al ₂ O ₃ (%)	0.0045
Al ₂ O ₃ (%)	99.8	MgO (%)	>99.9
Mean particle size (μm)	0.4	Mean particle size (μm)	0.31
Specific surface area (m ² /g)	6.1	Specific surface area (m ² /g)	22.7

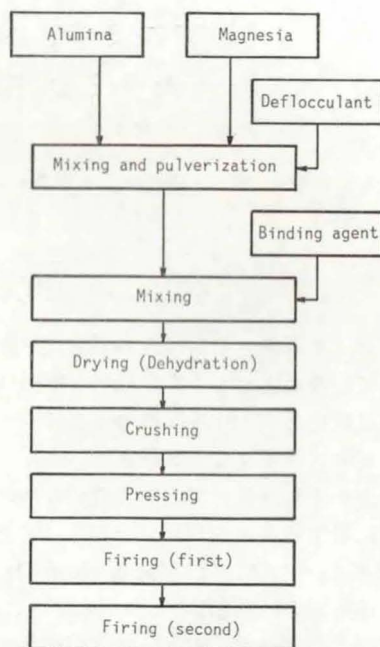


Fig. 1 Schematic process chart for preparation of sintered body.

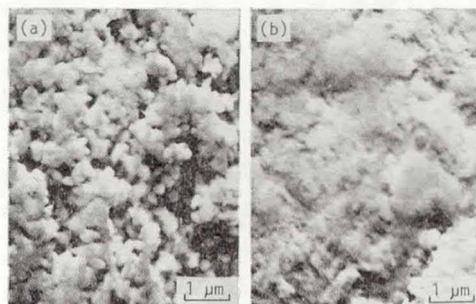


Photo. 1 Scanning electron micrograph (SEM) photographs for raw materials of alumina (a) and magnesia (b) powders.

Table 2 Weight ratios for blending in ceramic powders and admixtures.

	Alumina	Spinel	Magnesia
Alumina powder	100	71.7	0
Magnesia powder	0	28.3	100
Water	35	65	165
Deflocculant	5	5	5
Binding agent	10	10	10

焼成して焼結体を合成した。焼成雰囲気は、いずれの場合も空気中とした。以上の合成過程におけるセラミックス粉末と添加剤の配合比を表2に示す。スピネル $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は、重量%比でアルミナ：マグネシア＝71.66：28.34である。

2-2 観察、分析及び測定

粉末及び焼結体の表面組織観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-T200型) により行ない、結晶構造解析は、X線回折装置 (理学電機製 ミニフレックス2005型) を用いて、 $\text{Cu-K}\alpha$ X線を使用した。曲げ強度の測定は、インストロン型万能試験機 (島津製オ

ートグラフ DCS-10T型)を用いて、3点曲げ法⁽²⁾により、スパン長30mm(アルミナ及びスピネルの場合)、17mm(マグネシアの場合)、加圧降下速度(クロスヘッド速度)0.5mm/minの条件で行なった。焼結体の密度は、比重瓶を用いて測定する方法⁽³⁾により求めた。焼成にともなう収縮率は、焼成前後における角柱試料の長手方向の長さの変化を測定して求めた。

3. 実験結果

3-1 表面組織

アルミナ、スピネル及びマグネシア焼結体の破面の表面組織を写真2に示す。アルミナの場合(写真内の(a)及び(d))は、粉末自体の組織(写真1の(a))と比較して、結晶粒が成長して焼結がかなり進行しており(焼結の中期過程)、適度に粉末の痕跡も残り、理想的な焼結状態であった。気孔は、 $10\mu\text{m}$ 程度のものが観察された。スピネルの場合((b)及び(e))は、焼結がほとんど進行していない状態であり(焼結の初期過程)、粉末の形状がほぼそのまま残っていた。マグネシアの場合((c)及び(f))は、アルミナの場合より

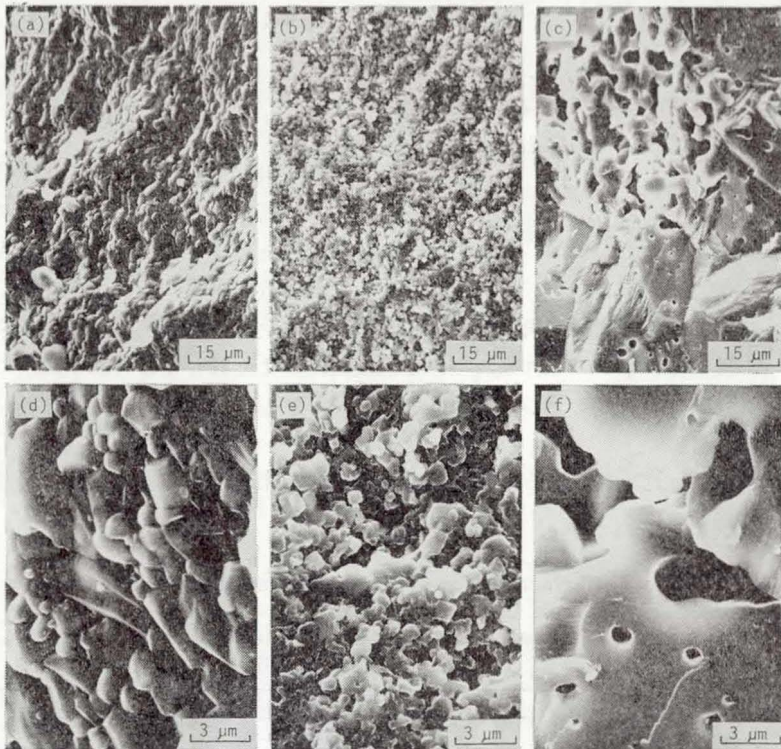


Photo. 2 SEM micrographs for fractured surfaces in sintered alumina (a, d), spinel (b, e) and magnesia (c, f) bodies. Photographs of (d), (e) and (f) in lower side show the enlarged scales of (a), (b) and (c) in upper side, respectively.

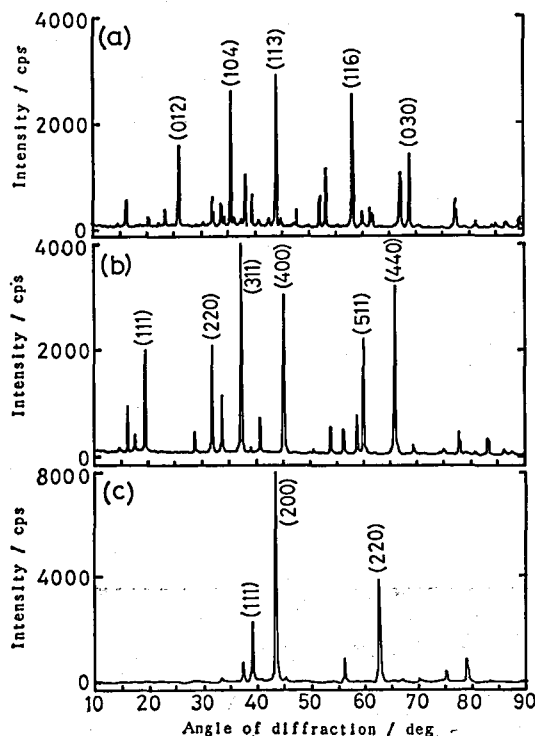


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for sintered (fired) alumina (a), spinel (b) and magnesia (c) bodies.

に基づいて、試料数15~24個から求めた曲げ強度の平均値及び標準偏差を表3に示す。アルミナ、スピネル及びマグネシアそれぞれの曲げ強度は、およそ226, 91, 125 MPaであり、アルミナが最も高い曲げ強度を示した。

3-4 焼結体密度

焼結体の密度は、比重瓶による方法⁽³⁾により、次式で求められる。

もさらに焼結が進行した状態であり（焼結の終期過程）、粉末の形状は全く残っていなかった。また、ところどころに、写真に示すような大きな気孔が観察された。

3-2 結晶構造

アルミナ、スピネル及びマグネシア焼結体そのもの（粉末化していない）の Cu-K α X線（Ni フィルター使用）による結晶回折パターンを図2に示す。アルミナ、スピネル及びマグネシアそれぞれの回折強度及び角度は、4-3節に示すように、ASTM カードの値と一致した。

3-3 曲げ強度

3点支持法による曲げ強度は、式(1)により求められる⁽²⁾。

$$\sigma_{B3} = \frac{3 PL}{2 WT^2} \quad (1)$$

但し、 σ_{B3} ：曲げ強度 (MPa), W：試料片の幅 (m), T：試料片の厚さ (m), P：最大曲げ荷重 (MN), L：支点間距離 (m) である。(1) 式に

Table 3 Characteristics of sintered alumina, spinel and magnesia bodies.

	Alumina	Spinel	Magnesia
Bending strength (MPa)	226.4 \pm 73.6	91.1 \pm 25.1	124.5 \pm 29.1
Density (kg/m ³)	3840	3380	3440
Contraction in length (%)	17.5 \pm 0.3	16.3 \pm 2.8	39.4 \pm 0.5

$$d_s = \frac{W_2 - W_1}{V - \frac{W_3 - W_2}{d}} \quad (2)$$

但し、 d_s ：試料の密度 (kg/m^3)、 V ：比重瓶の体積 (m^3)、 W_1 ：比重瓶の質量 (kg)、 W_2 ：試料を入れた比重瓶の質量 (kg)、 W_3 ：試料を液体（蒸留水）で満たした比重瓶の質量 (kg)、 d ：液体の密度 (kg/m^3) である。本計算式によって求めたアルミナ、スピネル及びマグネシアの見掛け密度を表3に示す。アルミナが最も高く、スピネルとマグネシアはやや低かった。

3-5 焼成収縮率

一次及び二次焼成にともなう収縮率は、次式により求めることができる。

$$C_N = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

但し、 C_N ：焼成収縮率 (%)、 L_0 ：焼成前（成形体）の試料の長さ (0.042m)、 L_1 ：焼成後の試料の長さ (m) である。焼成の前後における試料の長手方向の長さの変化から求めたアルミナ、スピネル及びマグネシアの収縮率を表3に示す。本実験の場合は、マグネシアの焼成収縮率がかなり大きく、39.4%にも達した。アルミナ及びスピネルの場合は、16~17%であった。

4. 考 察

4-1 アルミナ、スピネル及びマグネシアセラミックスの特徴

Table 4 Fundamental characteristics for sintered alumina, spinel and megnesia bodies.

		Alumina	Spinel	Magnesia	Ref.
Crystal		Trigonal	Cubic	Cubic	(4)
Enthalpy : ΔH	kJ/mol	-1675	—	-602	(5)
Entropy : S	J/(K·mol)	51	—	27	(5)
Free Energy : ΔG	kJ/mol	-1582	—	-569	(5)
Molecular weight		101.92	142.24	40.32	(6)
Density	kg/m^3	3980	3580	3580	(6)
Vickers hardness	GPa	23-27	15	6-9*	(7)
Bending strength	MPa	300-400	150-170	160-280	(6)(7)
Tensile strength	MPa	240-260	70-140	50-140	(6)
Young's modulus	GPa	350-400	160-240	200-400	(6)(7)
Melting point	$^{\circ}\text{C}$	2050	2135	2800	(6)
Specific heat	kJ/(kgK)	0.84-1.18	1.09-1.34	0.97-1.22	(6)
Heat expansion co.	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	6-8	8-9	11-15	(6)(7)
Electric resitivity	Ωm	10^{12} - 10^{14}	$>10^{12}$	$>10^{12}$	(7)

* Knoop hardness

融点がシリカよりも高い酸化物を主原料としたセラミックスを、一般に酸化物セラミックス (Oxide ceramics) と呼んでいる。アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO)、ジルコニア (ZrO_2)、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、ジルコン ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) 等が代表的な酸化物セラミックスである。アルミナは、機械的強度と硬度が極めて大きい緻密な耐火性材料で、 2000°C まで酸化及び還元雰囲気で安定であり、また、電気絶縁性が優れるため、点火栓碍子、切削工具、集積回路基板等広範囲の用途に使用されている。スピネルは、アルミナとマグネシアの複合酸化物であり、多くの点でアルミナと類似しているが、高温では一層中性となる。アルミナよりも熱伝導度が低く、硬度及び機械的強度も小さいので、熱衝撃抵抗は小さい。また、電気絶縁性、耐食性が大きい。金属及び合金熔融用坩堝、点火栓碍子等に利用されている。マグネシアは、極めて耐火性が高く、酸化雰囲気中では 2796°C まで安定である。熱膨張が大きいので熱衝撃には弱く、また、高温で炭素と反応する。スラグに対する耐食性が大きいので、Ni, Fe 等の純粋な材料を合成するための塩基性坩堝として使われている。以上のように、酸化物セラミックスは基本的にはほぼ似た特性を持ち、表4にこれらのセラミックスの特性比較表を示す。本表において、アルミナのエンタルピー (生成熱) が特に大きい。これは、化学的安定性に対する1つの目安となり、アルミナは耐侵蝕性が大きいことを示している。

4-2 表面組織

写真2に示したアルミナ、スピネル及びマグネシア各焼結体の破面の組織観察によると、アルミナの場合はかなり粒成長が進行し、粒径も $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度であった。この他に、粒の跡が全く認められないほど焼結が進行していた部分もあった。また、直径 $10 \mu\text{m}$ 程度の気孔

Table 5 X-ray (Cu- K_α) diffraction tables for alumina (a), spinel (b) and magnesia (c). Data for intensive peaks are selected.

Materials	Span:d (Å)	Intensity (%)	Plane	Bragg angle (deg)	Angle of diff. (deg)
(a) Al_2O_3	2.085	100	113	21.68	43.36
	2.552	90	104	17.57	35.13
	1.601	80	116	28.76	57.52
	3.479	75	012	12.79	25.58
	1.374	50	030	34.10	68.19
(b) MgAl_2O_4	2.437	100	311	18.43	36.85
	2.020	65	400	22.42	44.83
	1.429	55	440	32.62	65.24
	1.555	45	511	29.68	59.37
	2.858	40	220	15.63	31.27
(c) MgO	2.106	100	200	21.45	42.91
	1.489	52	220	31.15	62.30
	0.9419	17	420	54.86	109.72
	0.8600	15	422	63.59	127.18
	1.216	12	222	39.30	78.61

もところどころに散在していた。焼結体の場合、気孔の生成は避けられないが、本破面組織を見る限り、緻密な焼結体が得られたと言える。スピネルの場合は、一部焼結が進行していることが認められるものの、全体的には粉末そのものの形が残り、細かな気孔が無数に存在した不十分な焼結状態である。焼結状態を高めるためには、一度仮焼を施して粉碎し、再度焼成するのが有効と思われる。マグネシアの場合は、粉末の痕跡をとどめない程焼結が進行しているが、ところどころに直径30~60 μm に及ぶ蜂の巣状の大気孔があった。このような大気孔は、曲げ強度等を著しく低下させる原因となる。これは、粉末の造粒時に一定の大きさの顆粒が得られず、金型に充填してプレス成形した時、均等に圧力が加わらなかったため生じたものと思われる。一定の粒径の顆粒を得るためには、スプレードライヤーによる方法が有効であるが、この点については、次の機会に行なうことにする。

4-3 結晶構造

アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, コランダム), スピネル, マグネシア (ペリクレーズ) それぞれの Cu-K α X線による回折表 (ASTM カード値)^⑥を表5に示す。本表は、回折強度の高い回折面の面間隔と強度並びに計算により求めたブラッグ角と回折角を選抜して示した。アルミナ及びマグネシアは、原料粉末の回折プロファイルと一致し、また、ASTM カード値とも一致した。スピネルの場合は、アルミナとマグネシア粉末を混合したものであるにもかかわらず、X線構造解析結果から見る限り、ほぼ100%スピネル構造 (表5 (b) 参照) に変化し、アルミナとマグネシア固体間の固相反応が完了していることがわかる。スピネル化固相反応の開始温度は約900 $^{\circ}\text{C}$ 、完了温度は約1000 $^{\circ}\text{C}$ である^⑥ので、焼結温度1600 $^{\circ}\text{C}$ は、反応完了温度1000 $^{\circ}\text{C}$ を十分超えているためである。前節で示したように、スピネルの場合は、粒成長がほとんど観察されなかったが、これは、加えた熱エネルギーのほとんどが固相反応 (原子の移動や再配列) に費やされたためと推定される。

4-4 曲げ強度、密度及び焼成収縮率

本実験で得られたアルミナ、スピネル及びマグネシアの曲げ強度と表4に示した曲げ強度値 (文献値) を比較すると、実験値はいずれの試料においても低く、アルミナの場合、56~75%、スピネルの場合53~61%、マグネシアの場合44~78%である。このように低い理由は主に焼結体内に存在する気孔の大きさによると推定される。特にマグネシアの場合は、大きな気孔が存在したので、約半分の曲げ強度しか得られなかった。均一な粒径の顆粒の作成法と均一加圧法が最重要課題となっている。

アルミナ、スピネル及びマグネシアの密度は、理論値のそれぞれ96.5%、94.4%及び96.1%であるが、わずかではあるが、アルミナが最も高かった。これより、見掛気孔率は、それぞれ3.52%、5.59%、3.91%となる。密度は、強度に対して最も大きく影響を及ぼす因子であり、曲げ強度と組み合わせて評価すると、この関係がわかる。

焼成収縮率については、文献データが比較的少なく検討しにくい。深谷らによると、平均粒径0.4 μm のアルミナを用いてスプレードライヤーにより顆粒化し、成型圧98MPa (1000kg/cm 2)、1600 $^{\circ}\text{C}$ で1hr焼成した場合の焼成収縮率は、15~18%と報告されている^⑨。本実験で得られた焼成収縮率17.5%は、この範囲内にある。マグネシアの場合、本実験で得られた値39.4%は、かなり高い値である。これは、酸化物セラミックスとしては異常なほどで、おそらく、水の添加量が多過ぎたことによるものと推定される。

5. 総 括

アルミナ及びマグネシア粉末を原料とし、1600°C で2hr 焼成してアルミナ、スピネル及びマグネシア以上3種類の酸化物セラミックス焼結体を作成し、表面組織、結晶構造、曲げ強度、密度及び焼成収縮率を調べたところ、次のことがわかった。

- (1) アルミナの場合は、十分緻密な焼結体を得られ、曲げ強度は 226.4MPa、密度は3840 kg/m³ であった。
- (2) スピネルの場合は、焼結があまり進行せず粉末の形状がそのまま残っていたが、アルミナとマグネシアの固相反応は完了し、完全なスピネル構造となっていた。曲げ強度は 91.1MPa、密度は 3380kg/m³ であった。
- (3) マグネシアの場合は、原料粉末の痕跡が全くないほど焼結が進行していたが、内部には大きな気孔（直径約60μm）が存在した。曲げ強度は 124.5MPa、密度は 3440kg/m³ であった。

謝 辞

本研究を実行するにあたり、昭和59年度（第18期）当校第二材料卒研生古市昌浩君と森山幸造君には、試料作成及び測定等に多大な労をかけました。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 田賀井秀夫，セラミックスガイドブック，共立出版，p. 83 (1984)。
- (2) JIS R 1601 (1981)。
- (3) JIS Z 8807 (1976)。
- (4) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, p.25 (1976)。
- (5) 日本化学会編，化学便覧基礎編Ⅱ（改訂3版），丸善，p. 305 (1984)。
- (6) 素木洋一，ファインセラミックス，技報堂，p. 331 (1976)。
- (7) 昭和電工ファインセラミックスカタログ。
- (8) ASTM カード
10-173 (Alpha Aluminum Oxide, Corundum).
21-1152 (Magnesium Aluminum Oxide, Spinel).
4-0829 (Magnesium Oxide, Periclase).
- (9) 深谷英世，名和正博，伊藤正巳，田中愛造，愛知県瀬戸窯業技術センター報告，Vol 13, p.12 (1984)。