

(5)-2 透光性セラミックスの開発

日本タングステン株式会社 岡村研二

九州大学大学院総合理工学研究院 藤野茂, 森永健次

①研究概要

本研究では、フェーズ I では透光性酸窒化アルミニウムスピネル(AION)焼結体を開発するために、出発原料である AlN、 Al_2O_3 粉末原料の AION の透光性に及ぼす影響を調査した。その結果、平均粒子径 54nm の超微粒子 AlN 粉末と γ 構造を示す超微粒子 Al_2O_3 粉末を用いて常圧反応焼結 (2000°C, 10h N_2 雰囲気中) により優れた透過率を示す AION 焼結体を作製する事が出来た(可視域における直線透過率 60%)。フェーズ I にて透光性に優れた AION セラミックスの開発に成功したものの、熱衝撃性の点で高温用透過部材として利用できないことが明らかとなった。そこで、フェーズ II では、熱衝撃性の点で AION より優れるアルミナ材料に着目し、高強度透光性アルミナセラミックスの開発を行なった。高強度透光性アルミナセラミックスを開発するために、出発原料の超微細化及び焼結プロセッシングについて検討した。アンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH; $NH_4Al(OH)HCO_3$) の熱分解法により得られた γ -アルミナ粉末をボールミル粉碎処理した後、真空雰囲気中で焼成することにより、平均粒子径が 40nm の α -アルミナ微粉末の作製が可能であることを見出した。緻密な焼結体を得るためにスリップキャスト法による γ -アルミナ微粉末の成形条件について、①微粒子の分散条件②ボールミル時間③凝集粒子の除去法ならび④CIP 成形の付加を検討し、相対密度が 61% で充填の良い成形体が作製できた。さらに真空雰囲気中で 1523K および 1553K で 12 時間焼結させることにより、結晶粒径が約 0.5 μm で焼結密度が 99% 以上の α -アルミナ焼結体の作製ができた。更に HIP 処理を施すことで従来品のルカロックスよりも均一な透光性(可視域における透過率 12%)を示した。しかしながら、要求特性(透過率 40%以上)を満たす透光性アルミナセラミックスの開発へは到らなかった。

②フェーズ I の取り組み(H9 年 11 月~H12 年 3 月)

透光性酸窒化アルミニウム(AION)ランプケース材料の開発

②-1 目的および目標

近年、一般照明はもとより、エレクトロニクス、メカトロニクス、ケミカル、バイオ、コミュニケーションなど光の応用分野がますます広がっている。それに伴い光源としてのランプの役割も重要性が増し、高輝度、高効率、高演色性、長寿命などの要求も従来に無く厳しくなっている。しかしながら、ランプの基本構造は、発光管、電極、シール部および封入物からなり、この構造は数十年来変わっておらず、新たな特性を持つ放電ランプの開発は頭打ち状態にある。この状態にブレークスルーをもたらす重要な要因の 1 つに新材料の開発が挙げられる。

これまで、ランプ発光管材料としては主に透明性および耐熱性に優れた特性を有する石英ガラスが使われてきた。しかしながら、高輝度、高効率化に伴い、ランプ動作時の発光管内壁温度およびランプ内圧力はそれぞれ 1123~1373K、5~20MPa と石英ガラスの特性の持つ限界まで来ており、ランプ特性を向上させるためには、高温で透光性を維持し、さらに耐熱性・化学的安定性に優れた新材料の開発が必要である。

石英ガラス発光管に替わる耐熱性・化学的安定性に優れた材料として透光性セラミックスが挙げられる。1959

年に GE 社の Coble による透光性アルミナ (Al_2O_3) セラミックス“ルカロックス”の開発を契機に、1980 年代にかけて各種セラミックス材料の透明化の研究が進められ、透光性アルミナにおいても Coble の発明以来、透光性の向上は遅々として進んでいないのが現状である。このため特に年々重要性を増している半導体製造分野における光学光源には使用できず、屋外照明、店舗用照明などの一般照明に使用が限られている。したがって、透光性を向上させる新しい技術の開発が望まれている。

Al_2O_3 -AlN 系の固溶体の 1 つである酸窒化アルミニウムスピネル (AION) は結晶構造が立方晶系のスピネル構造を示すことより、コランダム構造を示す透光性アルミナよりも理論的に優れた透光性を示す材料と考えられてきた。AION に関する研究としては、その透光性への期待よりも Silicon-Aluminium-Oxygen-Nitrogen “SIALON” の相図作製に関する研究の理解を助けるために構造や物性に関する報告のほうが多くなされた。

AION 単相を得る為には 35mol% AlN 付近の組成域で、焼結温度は 1700°C 以上 2160°C 以下とする必要がある。但し、AION の単相領域は研究者により報告の差があり、例えば Al_2O_3 と AlN との固相反応により AION を合成した Lejus によれば 1700°C において 16-33mol% AlN であり、McCauly らによれば 1800°C において 27-40mol% AlN に依存すると報告されている。典型的なスピネル組成 (MgAl_2O_4 、 Fe_3O_4 など) である $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ がその固溶源に含まれない報告が多い事から、AION は非化学量論的組成であり、そのため AION 単相領域に差が生じたものと考えられる。更に AION が安定な酸素分圧は低く (10^{-6}bar) これを実験的に得る事は難しくまた、 1750°C 以下の反応速度が遅い為、平衡状態を得る事が困難であることも AION 単相領域の差を生じさせた因子と考えられる。図 5-2-1 に McCauly らによって作成された常温、 N_2 雰囲気での状態図を示す。

AION の透光性材料としての研究は 1979 年の McCauly らによって最初に行われ、 Al_2O_3 とグラファイトの混合物を N_2 雰囲気、1 気圧で還元窒化する方法にて AION 粉末を合成しこれを高圧下で焼結する事により AION 焼結体を作製している。AION の合成方法としては、その他に Al_2O_3 と AlN の混合物をアークイメージ炉で溶解し AION 粉末を得る方法、 Al_2O_3 と AlN とを N_2 あるいは Ar 雰囲気中、1 気圧下で固相反応させる方法などが報告されているが AION 粉末の合成に関するもので、透光性焼結体を得る為には Y_2O_3 等の助剤を添加する手法も試みられたが、高い透光性が得られた報告事例はない。

また、 Al_2O_3 粉末と AlN 粉末から直接反応焼結により焼結体を作製する方法も報告され、この際に MgO を添加する事で比較的高い透光性を示す事が報告されている。しかしながら、ランプ発光管中に Mg 等のアルカリ土類系の元素成分が含まれると、放電時に特異な発光を引き起こし、ランプ光の色調に異常をきたす弊害や、メタルハライドとの反応による発光効率の低下などが予想され、Mg を添加された酸窒化アルミニウムはメタルハライドランプ用発光管材料として使用できないといった問題がある。

透光性 AION に関する研究は取り組まれてはいるものの、常圧焼結においては添加助剤なしで透光性が得られている報告はなく、特に出発原料に関する詳細な研究はなされいかなかった。そこで、本研究では優れた透光性を示す酸窒化アルミニウムを作製する事を目的に、種々の出発原料を用いて AION の合成を試み Al_2O_3 粉末および AlN 粉末の物性、すなわち粉末の結晶粒径や結晶系が AION 焼結体の透光性に及ぼす影響を調査した。また、更には、本研究で作製した透光性酸窒化アルミナの熱衝撃性評価を行い、ランプ発光管材料としての適用性を検証した。

②-2 実験方法

②-2-1 出発原料

AION を合成する為の原料としては、市販される結晶粒子径または結晶系の異なる高純度 Al_2O_3 粉末および、粒子径の異なる高純度 AlN 粉末を用いた。表 5-2-1 に本研究に使用した出発原料の特性として結晶構造および平均粒子径、比表面積を示す。なお、使用した粉末は平均粒子径がサブミクロン以下の超微粒子粉末を含んでいる。

②-2-2 酸窒化アルミニウム(AION)の合成方法

図 5-2-2 に AION 焼結体作製のフロー図を示す。AION 単相化領域のほぼ中央に位置する 30mol% AlN -70mol% Al_2O_3 の組成となるように A,B2 種類の AlN 粉末と C~H の 6 種類 Al_2O_3 粉末を秤量し、エタノールを溶媒としてナイロン製ボールミルで 24 時間湿式混合を行ない 80°C で乾燥後、300 μm メッシュにより整粒し 12 種類の混合粉末を得た。(粉末 No.1~No.12)

混合粉末は 13 ϕ の金型を用いて予備成形しペレットを作製し、更に 2000 kgf/cm^2 の圧力で CIP 成形をおこない成形体を作製した。

成形体は高純度の BN 粉末を充填したカーボン容器内に埋没し、焼結は常圧雰囲気炉を用いて N_2 ガスフロー中で常圧反応焼結法により AION を合成した。焼結温度は 1600~2000°C、焼結時間を 3hr、10hr とした。

得られた焼結体は X 線回折装置 (XRD: 理学電機株式会社製 RINT2000) を用いて生成相の同定、直線透過率の測定、平均粒子径の調査を行なった。ここで、透過率の測定は試料表面を研磨した後、可視光域での直線透過率をダブルビーム自己分光光度計 (UV: 日立製作所、U-3500) を用いて測定し、平均粒子径は試料をフッ酸にてエッチングした後、光学顕微鏡を用いて測定した。

②-3 実験結果及び考察

②-3-1 XRD による生成化合物の同定

焼結体の生成相を XRD により同定した結果を表 5-2-2 に示す。AION 相と異相が焼結体中に共存する場合、それぞれのメインピーク強度を用いて AION 化率を定義し AION 合成の進行の目安とした。

Al_2O_3 粉末の結晶系及び粒径、あるいは AlN 粉末の粒径によらず 30mol% AlN -70mol% Al_2O_3 組成では以下の事が確認された。

- ① 出発原料として用いた Al_2O_3 の各結晶系はすべて 1600°C 3hr の焼結で完全に α 相に相転移する
- ② 1700°C 3hr の焼結ではほとんどが AION 単相と若干の Al_2O_3 相が残存する複合相であり反応が完全には進行していない。No.1、No.5 の原料粉末の組合せにおいて AION 単相となった。
- ③ 1800°C 以上の温度条件での焼結においてはすべての試料が AION 単相である事が確認された。

②-3-2 AION 焼結体の透光性

完全に AION 相が得られるよう焼結温度 1800°C 1900°C 2000°C 保持時間 10hr にて作製した。各々の焼結体の直線透過率を表 5-2-3 に、また焼結体の外観を図 5-2-3 に示す。各焼結体にて直線透過率に違いが認められ、この中で波長 400nm における直線透過率が 10% 以上を示すものは、いずれも平均粒子径が 54nm と微

細な AlN 粉末 (B)を用いたものであり、特に Al₂O₃ 粉末として同様に微細な γ 構造を示す Al₂O₃ 粉末 (H)と組み合わせた No.12 においては、2000°Cの焼結にて直線透過率 60%と非常に高い透過率を示す事が確認された。

②- 3-3 焼結体の平均粒子径と直線透過率の関係

1800°C~2000°Cの焼結温度で作製した各 AION 焼結体の平均粒子径を SEM 観察により求め、直線透過率との関係を図 5-2-4 に示す。透過率の高いサンプルのほとんどは平均粒子径も大きく 100 μ m 以上であったが、No.12 の原料のものは他の焼結体よりも比較的小さい粒子径で透光性が確認された。

②- 3-4 透光性 AION 熱衝撃性の評価

本研究で作製した AION 焼結体の熱衝撃性試験を行なった。発光管にとって熱衝撃性は重要な物性であり、熱衝撃性の低下は、点灯、消灯時の温度変化で試料表面および内部にクラック等が入り、その結果、ランプ寿命が低下し発光管材料としては望ましくない。

今回、2000°C 10Hr の焼結条件で比較的高い透光性が得られた No.9、No.11、No.12 の試験片を用い熱衝撃試験を実施し評価を行なった。試験方法は試験片を所定の温度に保持した炉内で 5 分間保持した後、水中に落下させて急冷した際に試験片にてクラックの発生状況を確認する方法で実施した。試験結果を表 5-2-4 に示す。いずれのサンプルも熱衝撃性としては現状の透光性アルミナ材料に劣る事が確認された。

セラミックス材料の耐熱衝撃性は熱伝導率、ヤング率および熱膨脹係数に大きく支配される。そこで、AION を含む Al₂O₃-AlN 系焼結材料の熱伝導率の測定を行なった。熱伝導率の測定結果を図 5-2-5 に示す。Al₂O₃-AlN 固溶体の熱伝導率は Al₂O₃ 単相、AlN 単相のものよりも熱伝導性が低くなっている事が明らかとなった。また、透光性 AION および透光性 Al₂O₃「ルカロクス」のヤング率を測定した結果、透光性 AION が 340Gpa、透光性 Al₂O₃ が 390 GPa という値が示され Al₂O₃ より若干低いことが確認された。

このように、AION の熱伝導性、およびヤング率が Al₂O₃ よりも低かった事が熱衝撃性で劣る要因と考えられる。AION の熱伝導性及びヤング率が透光性 Al₂O₃ に比べて低かったのは内部に格子欠陥を含む AION の特殊な結晶構造が起因しているものと考えられ、本質的な熱衝撃性の改善は技術的に困難なものと予想される。

②- 4 結論

本研究では、透光性 AION の作製において出発原料に着目し、各種の平均粒子径、結晶構造の AlN、Al₂O₃ 粉末原料の AION の透光性に及ぼす影響を調査した結果、平均粒子径 54nm の超微粒子 AlN 粉末と γ 構造を示す超微粒子 Al₂O₃ 粉末を用いて常圧反応焼結により優れた透過率を示す AION 焼結体を作製する事が出来た。また、ランプ発光管材料として必要とされる熱衝撃性の評価を実施した結果、透光性アルミナよりも熱衝撃性が小さく、本材料が発光管材料の使用には困難であった。今後、透光性 AION に関しては熱衝撃性を必要とされない光学部材用途への展開が必要と思われる。

③フェーズⅡの取り組み (H12. 4 月~H14. 11 月)

高強度透光性アルミナセラミックスの開発

③-1 目的及び目標

1950年代、GE社のCoble^{1),2)}によって開発された透光性アルミナセラミックス（ルカロックス）は、光の散乱要因である結晶粒界を減少させるために、結晶粒径を数十 μm 以上に粒成長させて作られる。この手法では、焼結温度の上昇や焼結時間の長時間化とともに結晶粒径が粗大化し、透光性は向上するものの機械的強度は低下するという問題がある。したがって、高強度透光性アルミナセラミックスを開発するためには、粒界での光散乱を限りなく小さくするために結晶粒径を数 μm 以下と極力小さくしなければならない。

これまでの研究で、我々はアンモニウムアルミニウム炭酸塩（AACH）を大気中で熱分解して得られる平均粒径 0.2 μm の α -アルミナ粉末を出発原料として、透光性アルミナセラミックスの開発を行ってきた。図 5-2-6 に示すように我々の作製した透光性アルミナ焼結体は、ルカロックスと比較して可視域における透過率が 10 倍、機械的強度が 2 倍以上の特性を示した³⁾。

さらに結晶粒径の小さな焼結体を作製するためには、100nm 以下の α -アルミナ微粉末を作製する事が重要である。そのためには、出発原料として用いた AACH から α -アルミナに至るまでの熱分解過程を把握し、粉末の粒径を制御する事がキーポイントとなる。

本研究では、AACH を出発原料とし、100nm 以下の粒子径を示す α 及び γ -アルミナ超微粒子粉末の合成の検討および超微粒子粉末を用いて高強度透光性アルミナ材料の作製を試みた。

③-2. 実験方法

③-2-1 アルミナ超微粒子粉末の調製

アンモニウムアルミニウム炭酸塩（AACH； $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ ）は、pH8, 293K に調整した炭酸水素アンモニウム水溶液（AHC； NH_4HCO_3 ）にアンモニウムミョウバン水溶液（AA； $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ）を滴下する事により作製した⁴⁾。

AACH から α -アルミナに至るまでの熱分解および相転移経路を調べるために X 線回折装置（理学電気製, RINT2000）により生成物を同定した。昇温速度はいずれの場合も 5K/min とした。さらに、等温保持は試料を所定温度まで昇温速度 5K/min で連続昇温した後、0~24 時間等温保持を行い、冷却速度 5K/min で室温まで冷却した。

焼成雰囲気 θ から α -アルミナへの相転移と α -アルミナ粒子径に与える影響を調べるために、AACH を真空、大気、アンモニアガス等の各雰囲気 θ で 1323K, 6 時間等温保持を行い、 α -アルミナを作製した。得られた α -アルミナは透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子製, JEM-2000EX）と走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製, JSM-6340F）を用いて観察した。また、ボールミルによる摩砕効果が α -アルミナ粒子径に与える影響を調べるために、アルミナボールを用いて 50rpm の回転速度で 120 時間湿式粉砕を行った。

③-2-2 γ -アルミナ超微粒子粉末成形体の作製

図 5-2-7 にスリップキャスト法による γ -アルミナ微粉末成形体作製のフローチャートを示す。AACH を大気中 1073K で 6 時間焼成することにより得られた α -アルミナ粉末を使用し、分散媒として蒸留水

を用いた。スラリー濃度は 5vol%とした。スラリーの pH 調整には硝酸（和光純薬工業製、特級）および 25%アンモニア水（和光純薬工業製、特級）を用いた。また、分散剤にはポリアクリルアンモニウム塩（PAA-NH₄）系解こう剤のセラモ D-134（第一工業製薬製）を用いた。

スラリー調整後、超音波に 1 時間かけ、所定時間（48 から 192 時間）ボールミルをかけた後、石膏型に鑄込んだ。その後、大気中で乾燥させ成形体を作製した。ボールミルは約 50ml のスラリーを直径 3mm の高純度アルミナボール（純度 99.9%）約 50g とともに内容積 250ml のプラスチック製容器にいれ約 60rpm の回転速度で 48 から 192 時間の所定時間ボールミリングした。さらに、成形密度を上げる方法として、沈降法による凝集粒子の除去について検討した。スリップキャスト法により作製した成形体に、静水圧成形（CIP）を行い、検討した。

③-2-3 透光性アルミナセラミックスの作製

図 5-2-8 に焼結体作製のフローチャートを示す。スリップキャスト法により作製した成形体を、アルミナ粒子の粒成長を抑えるため真空雰囲気（10⁻³Pa）で焼結を行なった。焼結温度は 1523K~1673K で、等温保持時間はそれぞれ 0、6、12 時間とした。焼結後の試料は 101MPa のアルゴンガス雰囲気中、1523K で 6 時間 HIP 処理を行なった。

成形体・焼結体の密度は白灯油を浸液としたアルキメデス法により測定した。成形体・焼結体の平均粒子径の測定および微細構造の観察は走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子製、JSM-6340F）を用いて行った。直線透過率の測定はダブルビーム分光光度計（日立製作所製、UV-3500）を使用し試料厚さ 0.22mm で行なった。

③-3. 結果および考察

③-3-1 アルミナ超微粒子粉末の調製

図 5-2-9 に大気中での AACH から α -アルミナへの熱分解及び相転移に関する時間・温度・変態（TTT）図を示す。これより、AACH は 473K で熱分解して無定形アルミナとなり、その後 1133K で θ -アルミナに転移した後 1423K で α -アルミナに相転移する。等温保持において AACH は 453K から 473K で無定形アルミナへ熱分解し、723K から 973K で無定形アルミナは γ -アルミナへ転移し、973K から 1073K で γ -アルミナを経由して θ -アルミナになる。1223K から 1423K の温度範囲で、 θ -アルミナから α -アルミナへの相転移が起こる。これらの結果より AACH から α -アルミナへの相転移過程では熱処理条件にかかわらず必ず θ -アルミナを経由して α -アルミナへ転移することが分かった。

図 5-2-10 は、1323K で 1、3、6 時間保持した試料での θ -アルミナから α -アルミナの粒度分布を示している。この結果は、TEM による暗視野像から求めた約 500 個の粒子についての個数分布である。これより、 θ -アルミナは粒径が 15nm、 α -アルミナについては粒径が約 60-100nm の間にピークを持つ分布曲線が得られた。さらに、粒径が約 30nm 以下の α -アルミナ粒子は存在しない事がわかった。これらの結果から、 θ -アルミナから α -アルミナへの相転移における臨界粒径は約 30nm である事が分かった。 θ -アルミナから α -アルミナへの相転移における臨界粒径は、アルミナ粒子の粒径と表面エネルギーに関係がある⁵⁾。

したがって、 θ -アルミナの表面エネルギーを増加させる事ができれば、臨界粒径は 30nm より小さくとなると考えられる。その方法の一つとして θ -アルミナから α -アルミナへの相転移過程における雰囲気ガスの θ -アルミナ粒子表面への吸着あるいは脱着に注目し、焼成雰囲気が α -アルミナ粒子の粒径に与える影響について検討した。

図 5-2-11 に各雰囲気で AACH を 1323K で 6 時間等温保持して得られた α -アルミナ粒子の粒度分布を示す。これより、焼成雰囲気が α -アルミナ粒子の粒度分布に影響を与える事が分かった。また、得られた α -アルミナ粉末の粒度分布の大きさにより、(a) 真空：60nm, b) 大気：110nm, c) アンモニアガス：170nm の 3 つのグループに序列化でき、平均粒径が大きくなるにつれて粒度分布の幅が広がる傾向を示した。TEM による暗視野像から θ -アルミナと α -アルミナの臨界粒径は 30nm 付近であった。よって焼成雰囲気は、 θ -アルミナから α -アルミナへの相転移後の α -アルミナ粒子の粒成長に影響したものと考えられる。これは、(b) および (c) の雰囲気では雰囲気中に含まれる水蒸気などの吸着分子が α -アルミナ粒子表面に吸着し、焼成過程で局所的に化合物が生成したため、粒子の凝集による粒成長が促進されたと考えられる。一方、真空および水素中では吸着ガスを含んでおらず粒子は粗大化せず、その結果、平均粒径が 60nm の α -アルミナ粉末が作製できた。

さらに、微細な α -アルミナ粉末を作製するために AACH を 1073K, 6 時間仮焼して得られる平均粒径約 20nm の γ -アルミナ粉末を出発粉末として用いた。 γ -アルミナ粉末を真空・大気雰囲気で 1323K, 6 時間焼成した結果を図 5-2-12 に示す。図より α -アルミナ粒子の平均粒径は、大気では 110nm, 真空では 60nm であった。また、 γ -アルミナの凝集を少なくするためにボールミル粉碎を 120 時間行った試料についても同じように焼成した。図 5-2-13 に示すように熱処理雰囲気およびミリングの効果を検討する事で、 α 化の相転移温度を下げ、 α アルミナとしては従来にないナノサイズ超微粉末（平均粒子径 40nm）の作製に成功した。そこで得られた α アルミナ超微粉末を用いてスリップキャスト成形および焼結プロセスの検討を行なったが、焼結時に α アルミナの粒成長が顕著に確認されたため、以後、AACH を 1073K, 6 時間仮焼して得られる平均粒径約 20nm の γ -アルミナ粉末を出発粉末として緻密な成形体、焼結体の作製を試みた。

③-3-2 γ -アルミナ粉末スラリーの pH と分散状態

図 5-2-14 に γ -アルミナ粉末スラリーの pH とその粘性について測定した結果を示す。図より粘性は pH 2 で最小値をとり pH 5、pH 7 と増加し pH 7 で極大値を示し後、pH 9 で再び低下し、pH 12 では pH 9 とほぼ同じ粘性値を示した。このように、中性領域で極大値をとり、酸性およびアルカリ性側で低下する傾向を示した。また、特に酸性側では酸性が強くなるにつれて著しい粘性の低下が見られた。次に、図 5-2-15 にスラリーの pH とその粒度分布について測定した結果を示す。図よりスラリー中の粒子はそれぞれ pH 2 では 30 から 50nm, pH 5 では 150 から 300nm および 1000 から 4000nm, pH 7 では 100 から 135nm, pH 9 では 85 から 110nm, pH 12 では 25 から 40nm の粒度分布をそれぞれ示した。よって、pH 2 および pH 12 において粒径が小さく分散が良いことが分かる。また、原料の γ -アルミナ微粉末の粒子径は約 10nm であるので、約十数個程度粒子が凝集して存在しているものと推察される。このように、ス

ラリーの凝集粒子が壊れて見かけの粒子径が小さくなるほど粘性が低くなることは知られており、この実験からも同様の傾向が見られた。図 5-2-16 に、pH 2 のラリーに 0、0.15、0.25、0.3、0.45、0.6wt% の分散剤(セラモ D-134)を添加した時の粘度の関係を示す。また、図 5-2-17 に、分散剤無添加と 0.15wt% 添加した時の粒度分布の比較を示した。図 5-2-16 より、分散剤を添加していくと粘度が上昇する傾向が見られた。これは、分散剤の過剰添加によるアルミナ粒子の凝集が原因と考えられる。また、図 5-2-17 から分散剤を添加したラリーは凝集のために、無添加のラリーと比較して粒度分布が大きくなっている。よって、本研究は分散剤無添加でラリー作製を行った。

③-3-3 ボールミル時間と成形密度の関係

図 5-2-18 にボールミル時間(48 から 192 時間)とそのラリーを使用して作製した成形体の密度の関係を示す。ラリーの pH はそれぞれ 2、5、7、9、および 12 とした。図より、各ボールミル時間が長くなるにつれて成形体密度の上昇が見られる。この密度の上昇はボールミル時間が 120 時間までは見られるが、その後の変化量は少ない。また、pH による成形体密度をそれぞれ比較すると、pH 12 のとき最も高く、次に pH 2、9 で、pH 5 が最も低かった。これは、上述したラリーの分散状態の実験結果と一致しており、分散粒子が小さいほど充填率が良いことを示している。しかしながら、成形体の相対密度は最高値で約 49% 程度であった。

③-3-4 凝集粒子の除去ならび CIP 成形の付加

成形体の密度を上げるために、凝集粒子の除去およびスリップキャスト成形後さらに CIP 成形を加える方法を検討した。凝集粒子の除去法として、ボールミル後のラリーを 24 時間置きその上澄みを使用する方法(沈降法)を用いた。ここでは成形体密度が高かった pH 2 および pH 12 のラリーを実験に用いた。pH 2 および pH 12 で 120 時間ボールミル処理後のラリーの上澄みを使用してスリップキャスト成形後、300MPa の圧力で CIP 成形した結果、相対密度がそれぞれ 61%、57% の成形体を作製することができた。

③-3-5 焼結体の作製条件

表 5-2-5 に 1523K から 1627 で 0、6、12 時間保持した焼結体の粒子径および相対密度を示す。なお、HIP 処理するためには焼結体中の気孔が閉気孔でなければならないので、理論上焼結体中の気孔が閉気孔となる相対密度 95% 以上の焼結体の作製を目標とした。表から、1527K および 1553K で 12 時間焼結することにより、粒径が 0.5 μm で相対密度が 98% 以上の焼結体を作製できることが分かる。焼結体の SEM 写真を図 5-2-19 に示す。粒径がそろった 0.5 μm 前後の粒子が確認される。しかしながら、それぞれの焼結体において透光性は得られなかった。この原因として粒界面に残る微細な気孔などが関係しているものと推察される。

③-3-6 透光性の評価

次に、上記焼結体を 101MPa のアルゴンガス雰囲気中、1523K で 6 時間の HIP 処理を行なった。図 5-2-20 に透光性が得られたアルミナ焼結体の概観写真を示す。また図 5-2-21 に可視領域 (300~750nm) における直線透過率の測定結果を示す。直線透過率は 0.5% から 11.8% を示した。図 5-2-22 に粒度分布の測定結果を示す。この結果より、平均粒径は 0.3 μ m であることが分かった。このように粒径は非常に微細であるが、我々が以前報告した平均粒径 0.8 μ m の透光性アルミナ (図 1) と比較して透過率の向上は見られなかった。しかしながら、可視領域での直線透過率が数%であるルカロックスと比較して透光性は向上していた。

③-3-7 透光性が向上しなかった要因

透光性に関する因子は粒子径だけではなく、焼結体中に存在する気孔や界面の隙間などが挙げられる。図 5-2-23 に透光性が得られた部分と得られなかった部分の破断面 SEM 写真を示す。このように透光性が得られなかった部分では粒径は小さいものの多数の隙間が見られる。さらに、透光性が得られた部分を研磨し SEM 観察したところ透光性が得られた部分においても隙間が確認された。透光性が得られた部分の研磨面 SEM 写真を図 5-2-24 に示す。したがって、このような粒界の隙間が光の散乱中心となり透光性が低かったものと推察される。隙間が発生した原因として、 γ から α への相転移過程で生じる急激な体積変化によるもの、またそのとき発生する応力による界面の剥離や欠陥の導入などが考えられるが、本研究からは明らかにできなかった。

③-4. 結論

(1) AACCH を連続的に昇温した場合、AACCH は無定形アルミナに熱分解した後、 θ -アルミナから α -アルミナに転移する事が分かった。等温保持した場合、昇温過程では見られなかった無定形アルミナから γ -アルミナへの相転移と γ から θ -アルミナへの相転移が確認された。

(2) AACCH の熱分解雰囲気は θ -から α -アルミナへの相転移過程における θ -アルミナの臨界粒径に影響しない。しかしながら、 α -アルミナの粒度分布に強く影響する。AACCH を真空中または水素中で熱分解する事によって平均粒径 60nm の α -アルミナ微粉末が得られた。

(3) ポールミル粉碎を行った γ -アルミナ粉末を出発粉末とする事により、平均粒径が約 40nm の α -アルミナ微粉末を作製できた。

(4) 作製した超微粒子 γ -アルミナ粉末を用いて、スリップキャスト成形技術により高密度の成形密度が得られた。真空雰囲気での焼結に HIP 処理 (熱間静水圧プレス) を行なう事で緻密な焼結体を得る事が出来たが、作製したアルミナ焼結体の透光性を評価した結果、直線透過率 12% と従来品であるルカロックスの 5% を上回る透光性を示した。

③-5. 今後の取り組み (フェーズ III)

今回、超微粒子アルミナ粉末を作製し、スリップキャスト成形および真空雰囲気焼結により高強度透光性アルミナ材料を開発することを試みたが、目標とする透光性には至らなかった。要因としては超微

粒子粉末の形態に起因する事が考えられ、超微粒子の作製条件の見直しが必要と考えられる。また更に透光性を得るためには焼結条件の見直しが重要であると推察される。以上のことを踏まえ、結晶粒界を制御することができれば単結晶に近い透光性および機械的性質を持つ高強度高透光性アルミナ焼結体が得られると考えられる。今後、本材料における新たなニーズが見つければ、本プロジェクトの成果を活用し、成形体、焼結体の高緻密化プロセスの高度化について更なる検討を続ける。

参考文献

- 1)R.L. Coble, *J.Appl.Phys.*, Vol.32,p.793-799. (1961).
- 2)R.L. Coble,H. Song,R.J. Brook,C.A Handwerker and J.M. Dynys,*Advances Ceramics*,Vol.10,Ed.by W.D.Kingery,Am.Ceram.Soc. (1984),pp.839.
- 3)Yong-Taeg O, S. Fujino and K. Morinaga, *Shigen-to-Sozai*,115,No 4, (1999)
- 4)K. Hayashi, S. Toyoda, K. Nakashima, and K. Morinaga, *J.Ceram.Soc.Jpn.Inter.Ed.*,98,457-462 (1990)
- 5)A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1990)

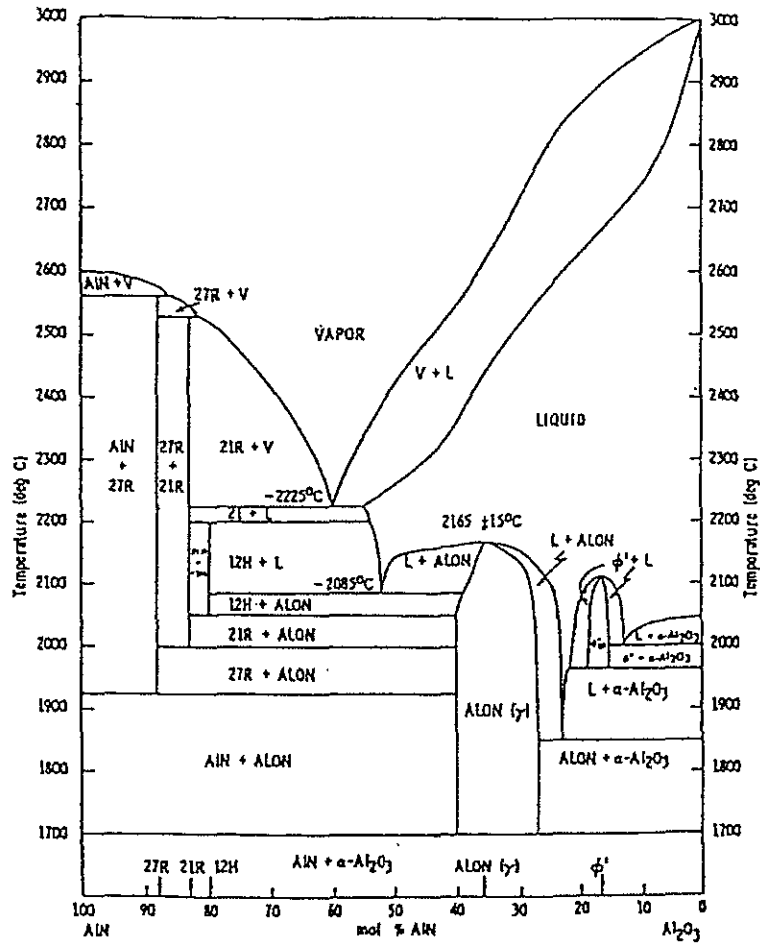


図5-2-1 AlN-Al₂O₃系状態図 (McCauley and Corbin)

表5-2-1 出発原料とその特性

出発原料	材料	結晶構造	平均粒子径 (μm)	比表面積 (m ² /g)
A	AlN	六方晶	1.0	6.9
B	AlN	六方晶	0.054	34.3
C	Al ₂ O ₃	六方晶 (α)	0.7	11.5
D	Al ₂ O ₃	六方晶 (α)	0.3	29.1
E	Al ₂ O ₃	六方晶 (α)	0.2	13.9
F	Al ₂ O ₃	斜方晶 (θ)	<0.1	80
G	Al ₂ O ₃	正方晶 (δ)	0.016	300
H	Al ₂ O ₃	正方晶 (γ)	<0.1	150

使用した粉末のグレード及びメーカー

A:トクヤマAlN Type F B:高周波ネレン Plasma Fine AlN C:住友化学 AKP-3000 D:住友化学 AKP-30
E:大明化学TM-D F:住友化学 AKP-G008 G:日本アエロジル Aluminium Oxide C H:住友化学 AKP-G015

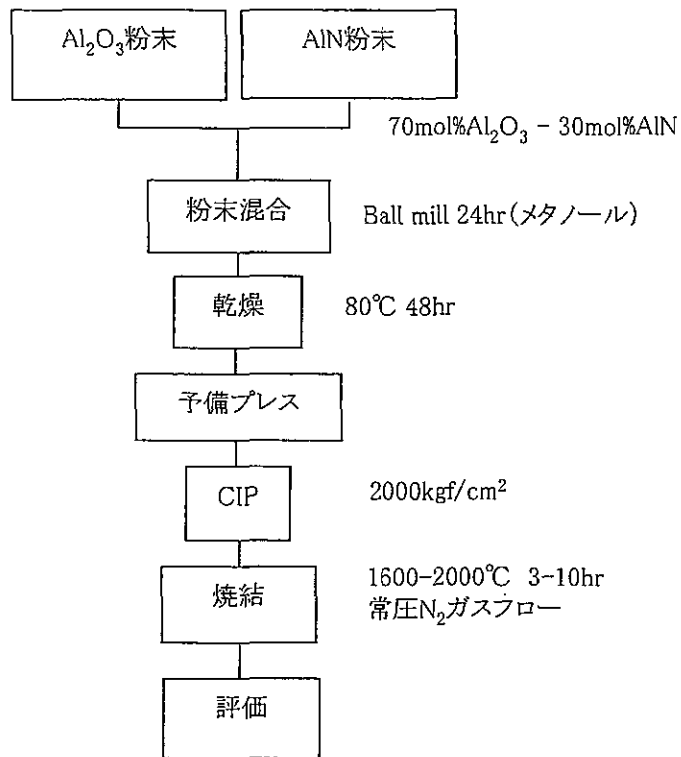


図5-2-2 AlON焼結体作製方法のフローチャート図

表5-2-2 焼結体のXRDによる生成相の同定結果

No.	原料粉末		焼結条件 1600°C 3hr	1700°C 3hr	1800°C 3hr	2000°C 10hr
	AlN	Al ₂ O ₃				
1	A	C	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION (100)	AION	AION
2	A	D	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+Al ₂ O ₃ (96.83)	AION	AION
3	A	E	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+Al ₂ O ₃ (95.44)	AION	AION
4	A	F	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+Al ₂ O ₃ (96.08)	AION	AION
5	A	G	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION (100)	AION	AION
6	A	H	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (91.88)	AION	AION
7	B	C	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (96.13)	AION	AION
8	B	D	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (92.98)	AION	AION
9	B	E	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (96.38)	AION	AION
10	B	F	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (95.09)	AION	AION
11	B	G	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (87.75)	AION	AION
12	B	H	α -Al ₂ O ₃ +AlN	AION+ Al ₂ O ₃ (92.06)	AION	AION

表5-2-3 作製したAlON焼結体の直線透過率 T (%) 波長400nm

No.	原料粉末		焼結条件 1800°C 10hr	1900°C 10hr	2000°C 10hr
	AlN	Al ₂ O ₃			
1	A	C	0	0.1	1.3
2	A	D	0	0.3	1.6
3	A	E	0	0	0
4	A	F	0	0	0.5
5	A	G	0	0	1.5
6	A	H	0	0.1	6
7	B	C	0	0.1	6.6
8	B	D	0	6.8	7
9	B	E	0	0	30.6
10	B	F	0	5	23
11	B	G	0	0.1	27
12	B	H	18	55	60

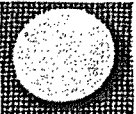








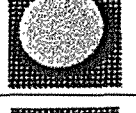
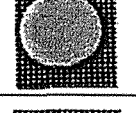

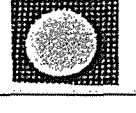
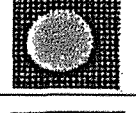
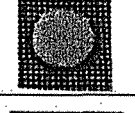
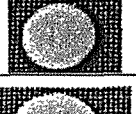

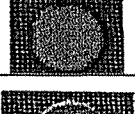


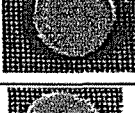






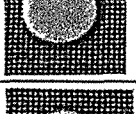

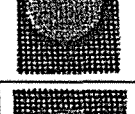




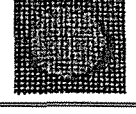
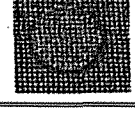
No.	原料粉末		焼結条件		
	AlN	Al ₂ O ₃	1800°C 10hr	1900°C 10hr	2000°C 10hr
1	A	C			
2	A	D			
3	A	E			
4	A	F			
5	A	G			
6	A	H			
7	B	C			
8	B	D			
9	B	E			
10	B	F			
11	B	G			
12	B	H			

図5-2-3 作製したAlON焼結体の外観

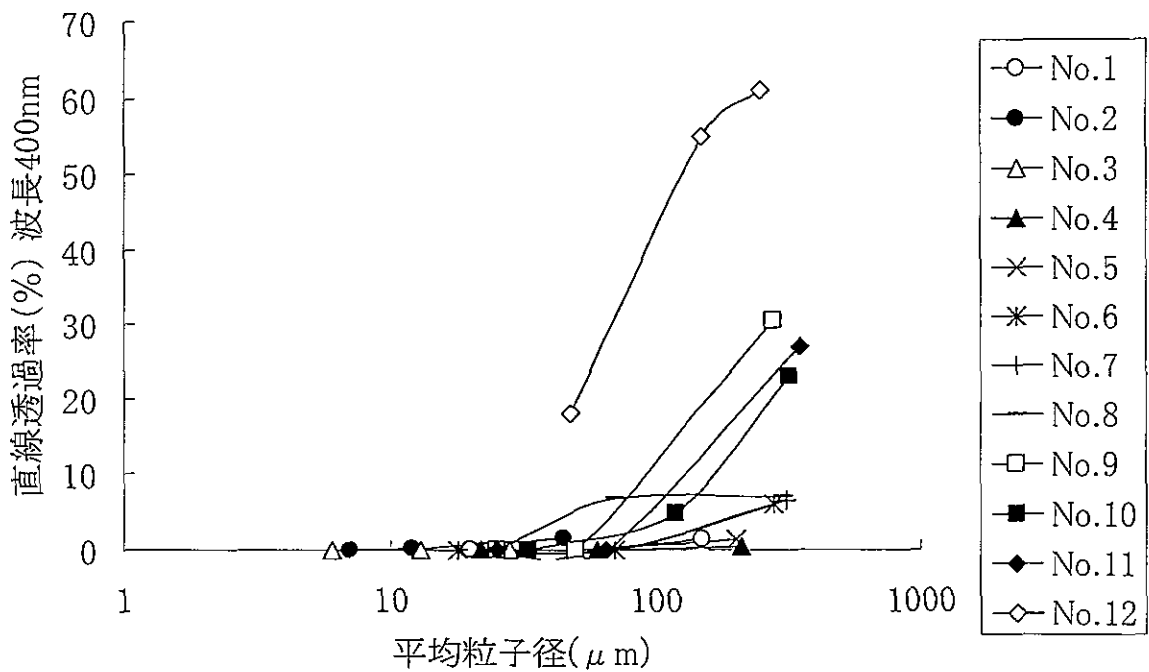


図5-2-4 AlON焼結体の平均粒子径と直線透過率の関係

表5-2-4 透光性AlON熱衝撃試験結果

試験片 No.	試験片厚み (mm)	T(°C)		
		200	250	300
No.9	1.32	○	○	×
No.11	0.72	○	○	×
No.12	0.72	○	○	×
比較材 透光性アルミナ	0.7	○	○	○

水温 23°C ○ クラックなし × クラック発生

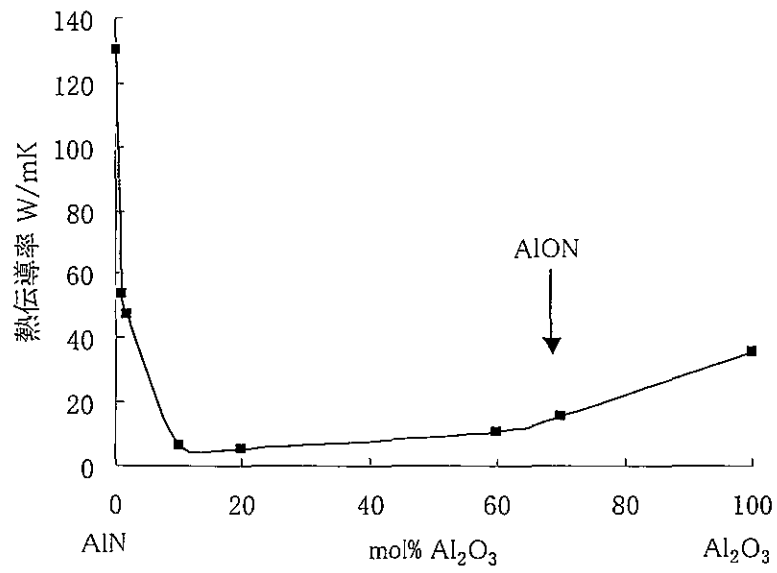


図5-2-5 Al₂O₃-AlN系焼結体の熱伝導率

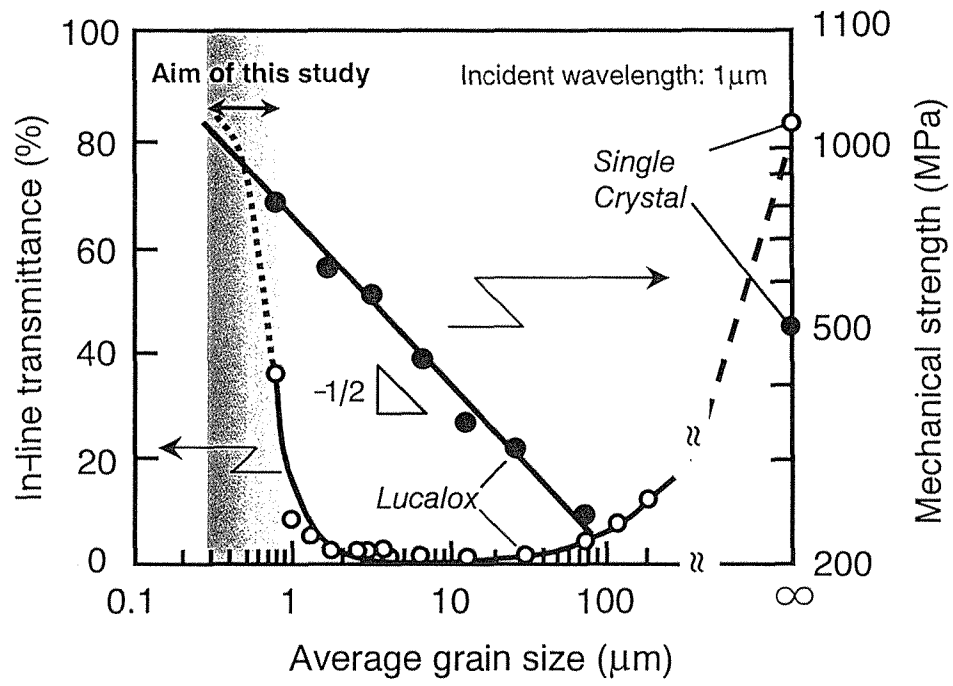


図5-2-6 高強度透光性アルミナセラミックス開発のコンセプト

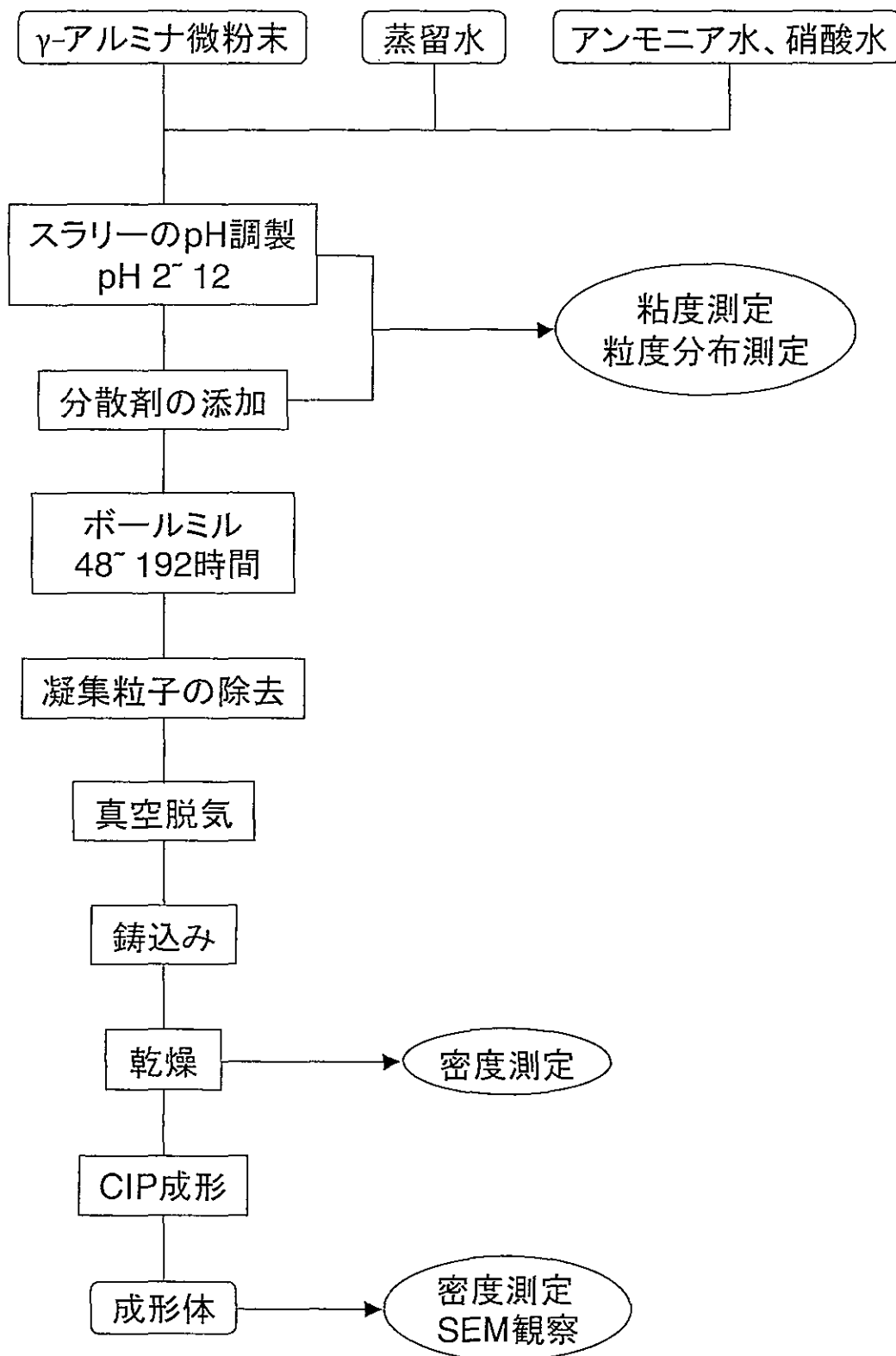


図5-2-7 成形体作製のフローチャート

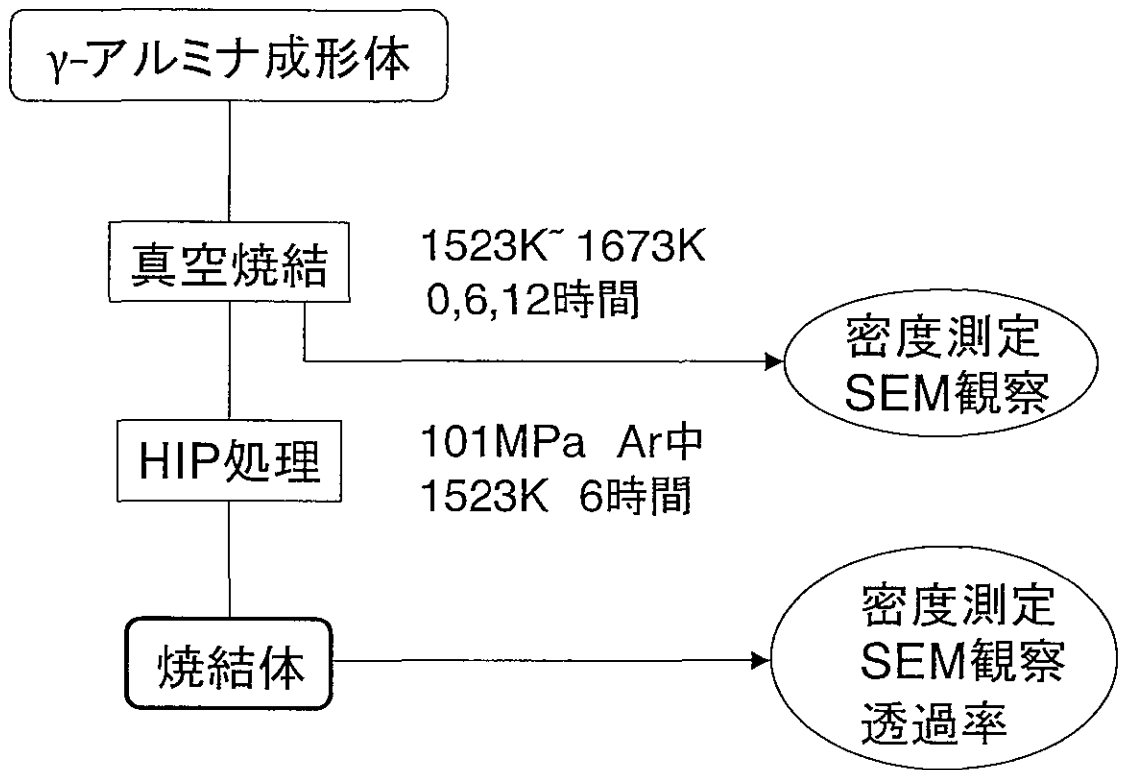


図5-2-8 焼結体作製のフローチャート

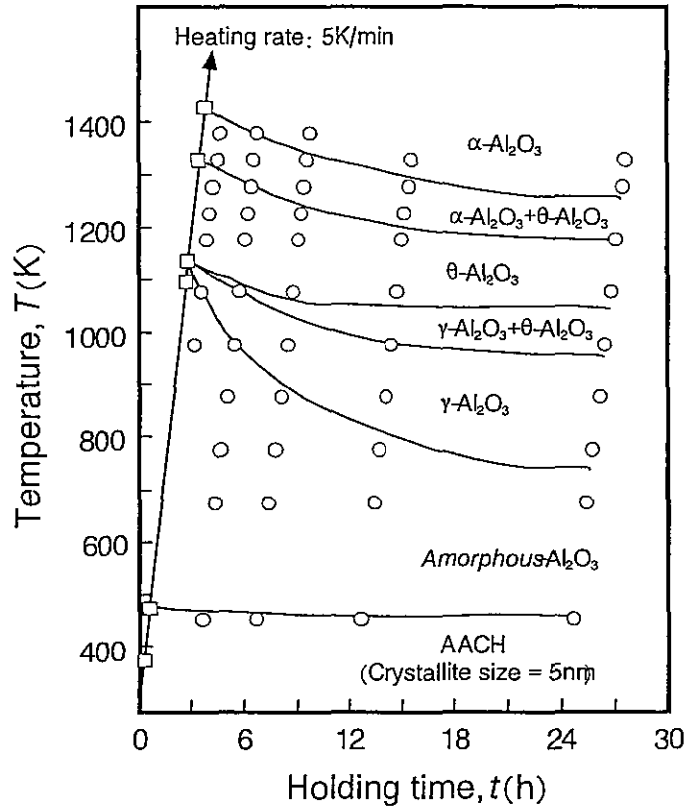


図5-2-9 AACHから α -アルミナへの熱分解及び相転移に関するTTT図

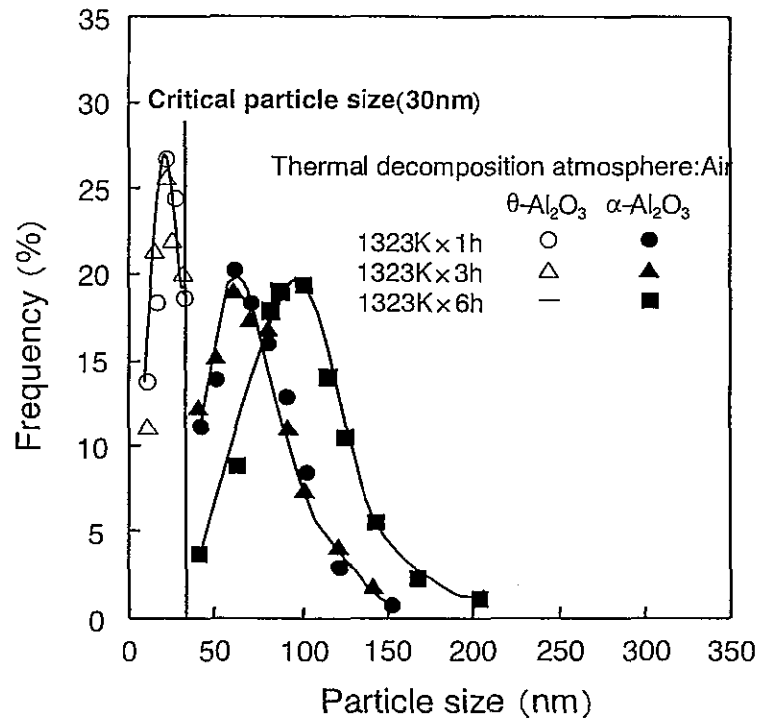


図5-2-10 θ -アルミナから α -アルミナ粉末の粒度分布曲線

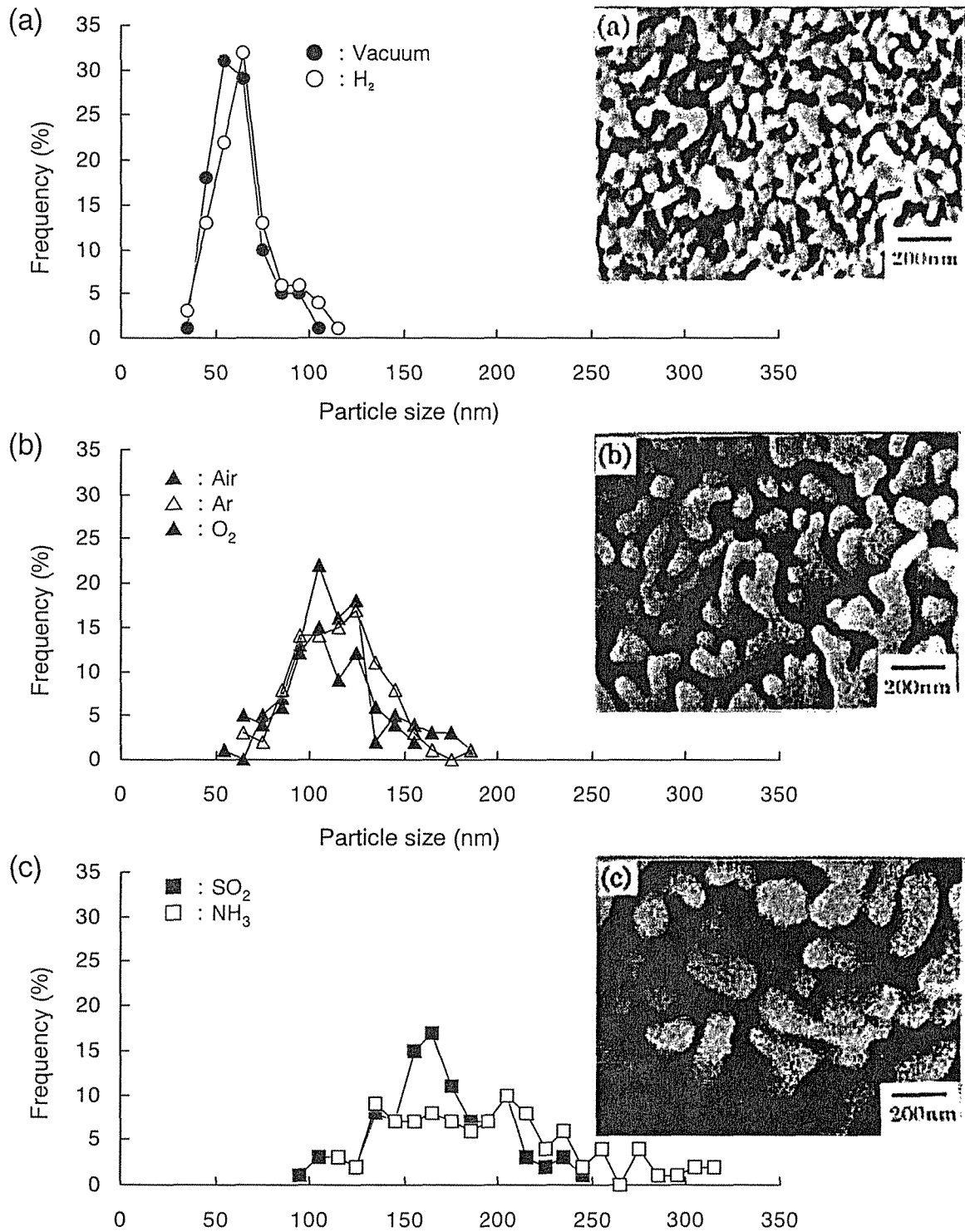


図5-2-11 AACHを真空、水素、大気、アルゴン、酸素、亜硫酸およびアンモニアガス雰囲気中、1323Kで6時間保持して得られた α -アルミナ粉末の粒度分布とSEM結果

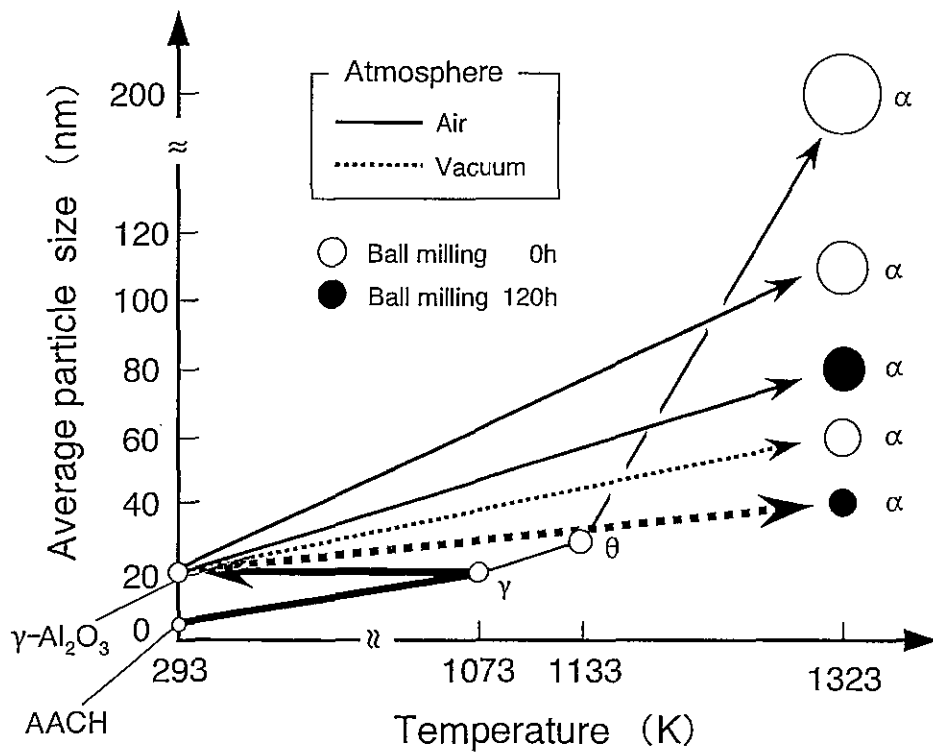


図5-2-12 焼成雰囲気とボールミル粉碎処理における α -アルミナの平均粒径

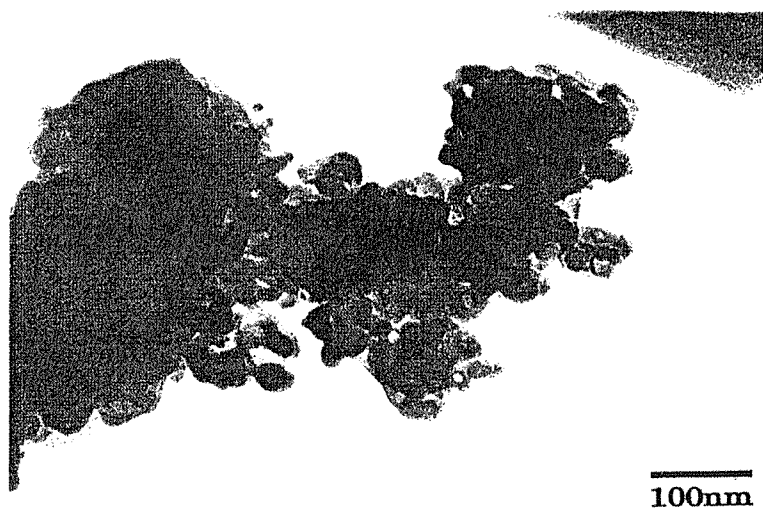


図5-2-13 超微粒子粉末 α -アルミナのTEM写真

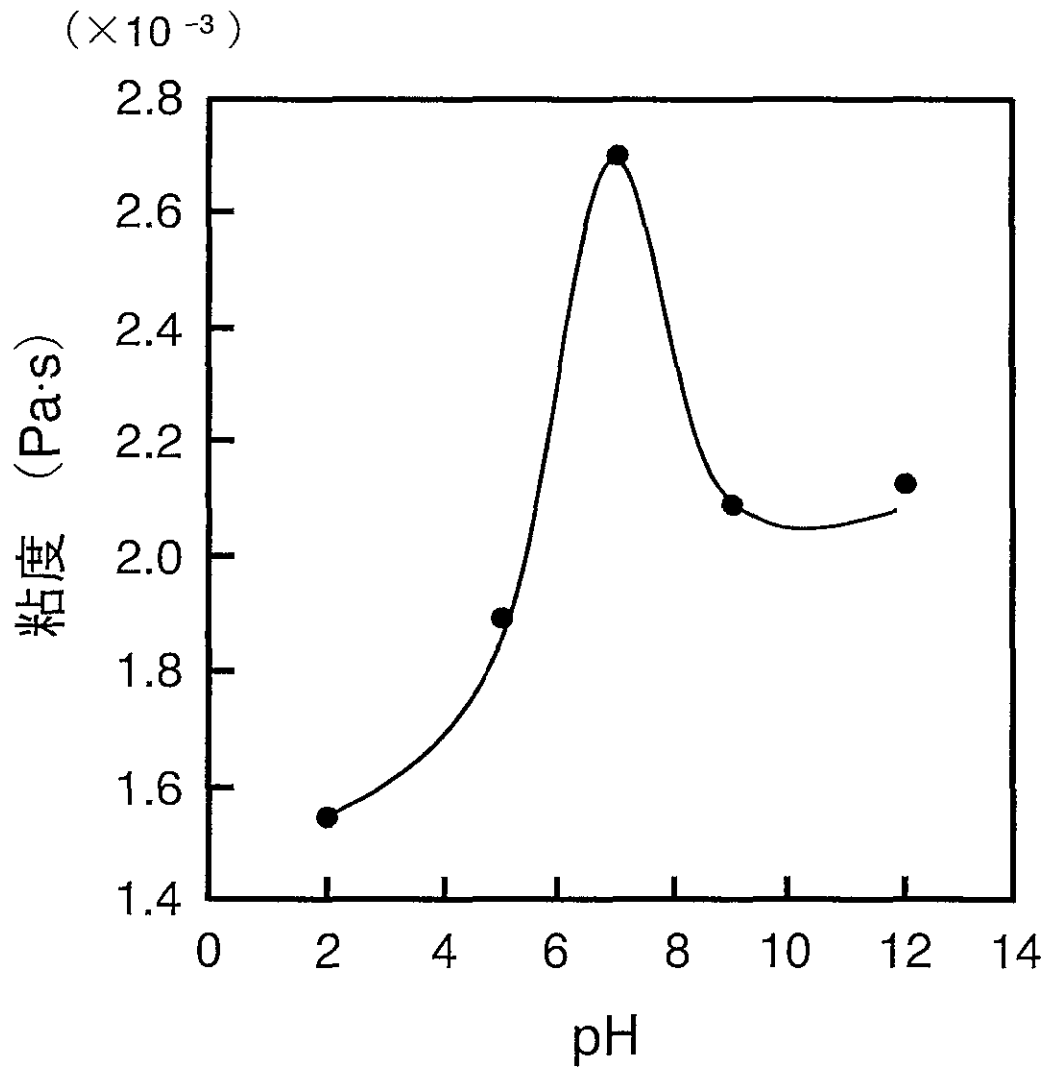


図5-2-14 スラリーの粘度のpH依存性

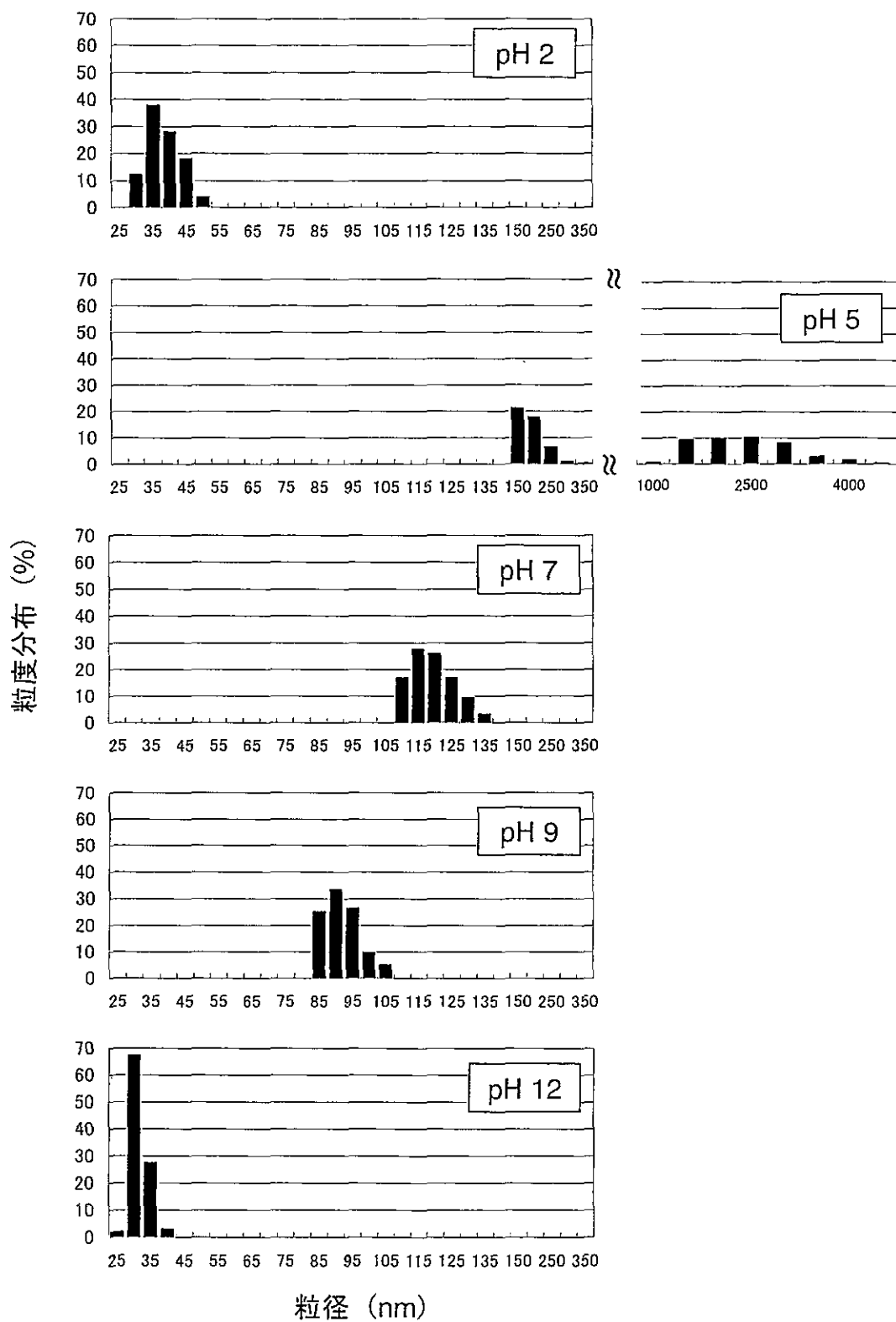


図5-2-15 スラリー中における γ -アルミナの粒度分布

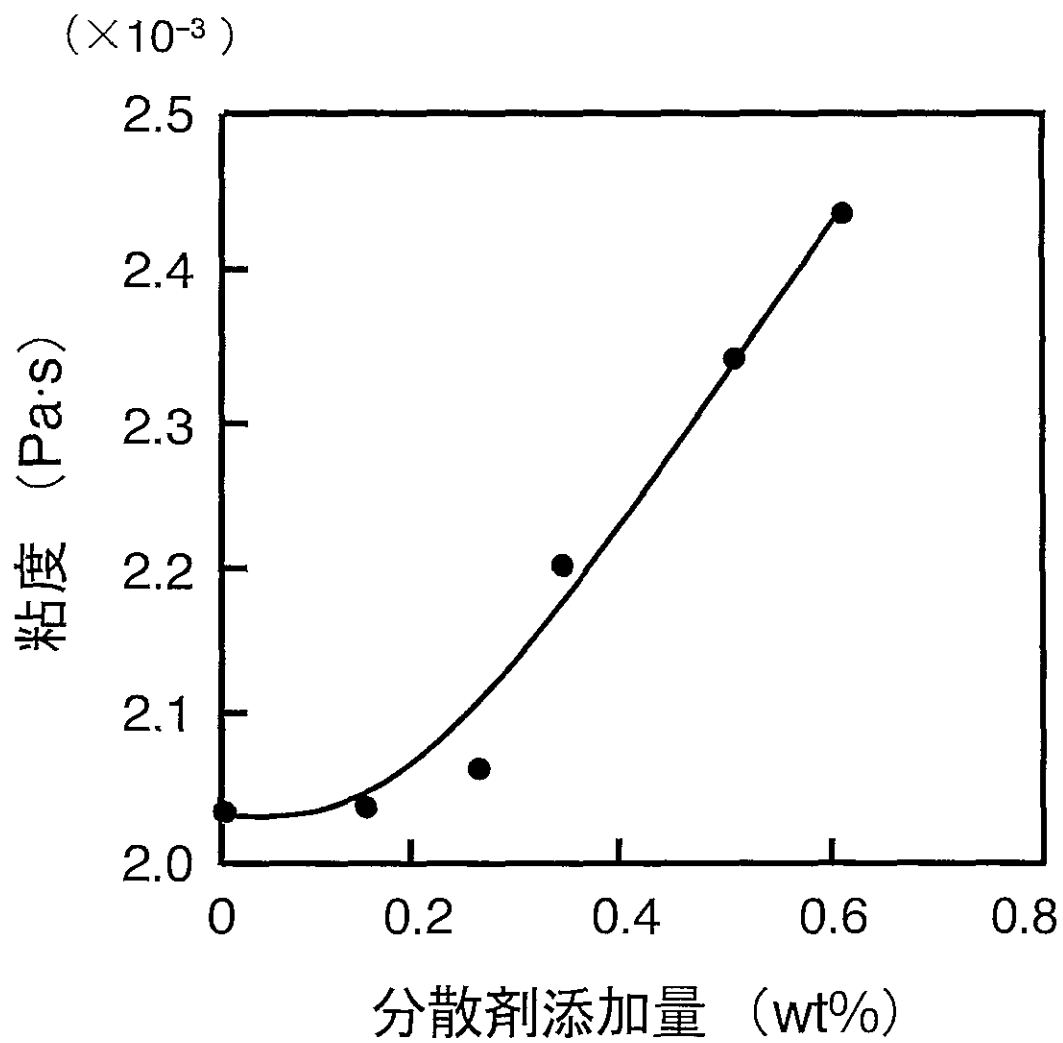


図5-2-16 分散剤添加量と粘度の関係

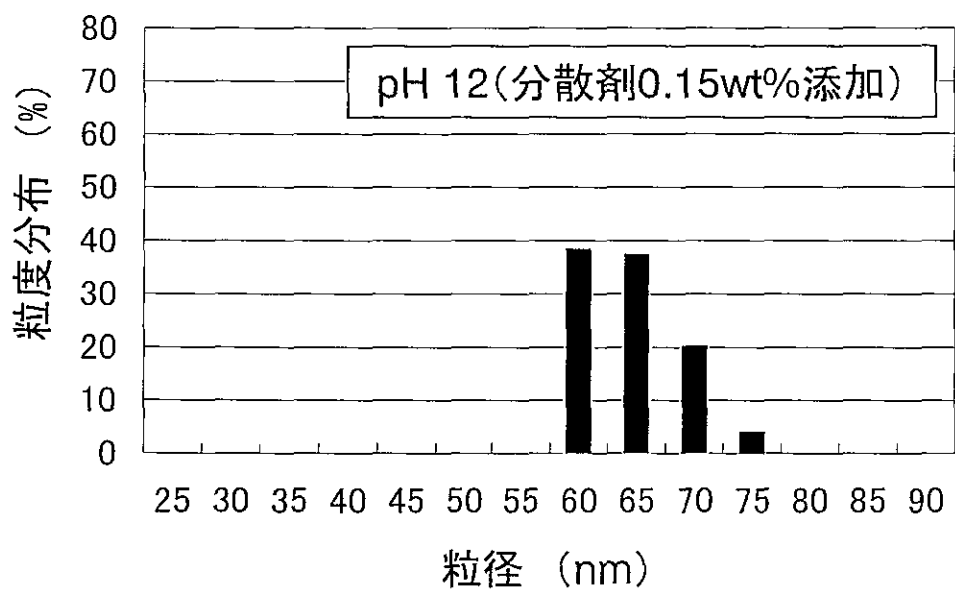
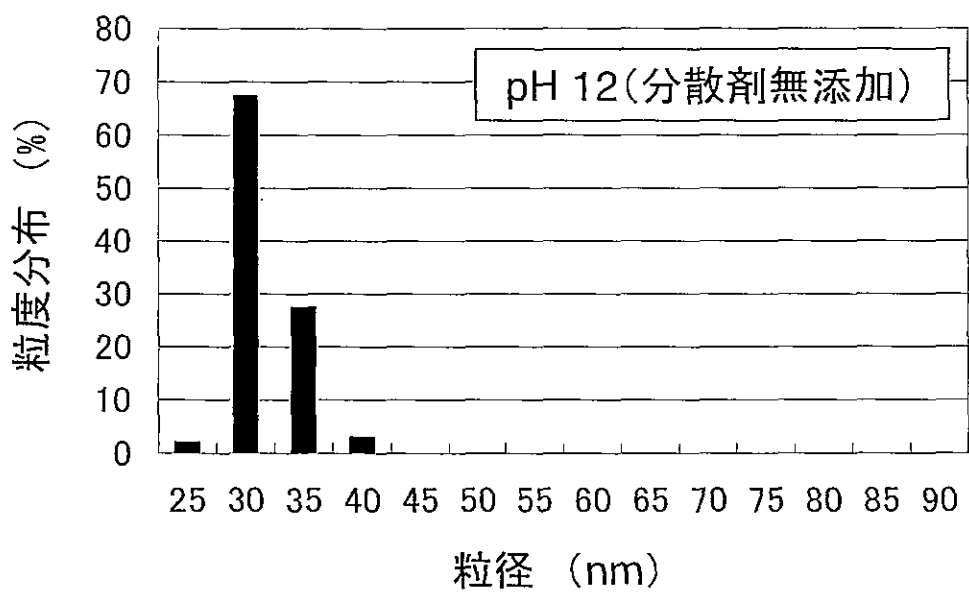


図5-2-17 スラリー中の γ -アルミナ粒子の粒度分布

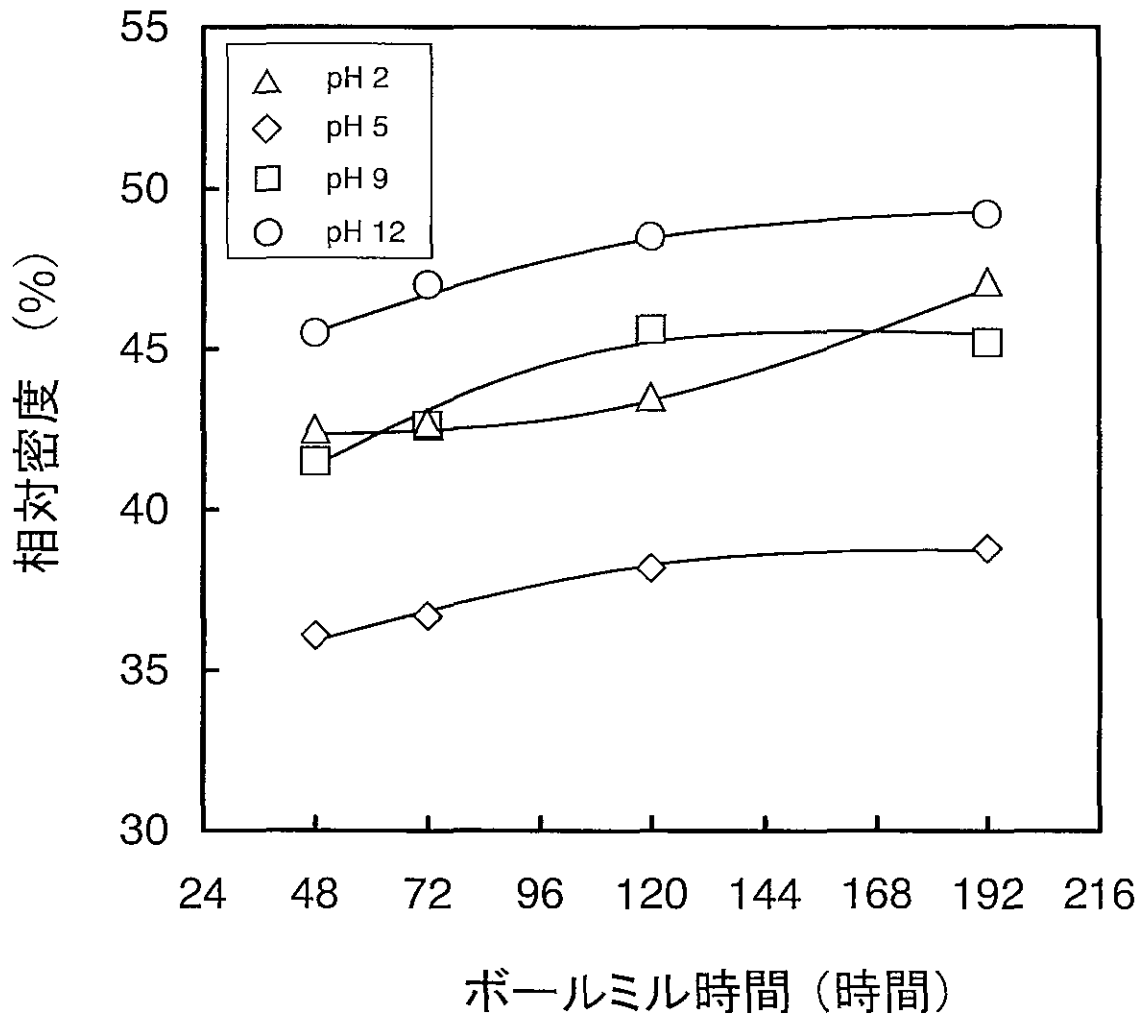


図5-2-18 ボールミル時間と成形体密度の関係

表5-2-5 アルミナ焼結体の粒子径および相対密度

温度(K)	保持時間:0h		保持時間:6h		保持時間:12h	
	結晶粒径	相対密度	結晶粒径	相対密度	結晶粒径	相対密度
1523	40nm	87.7%	0.3 μ m	91.1%	0.5 μ m	98.2%
1553	—	—	—	—	0.5 μ m	99.7%
1573	—	—	0.3 μ m	91.5%	1 μ m	100%
1623	—	—	1 μ m	94.7%	—	—
1673	—	—	数 μ m	100%	—	—

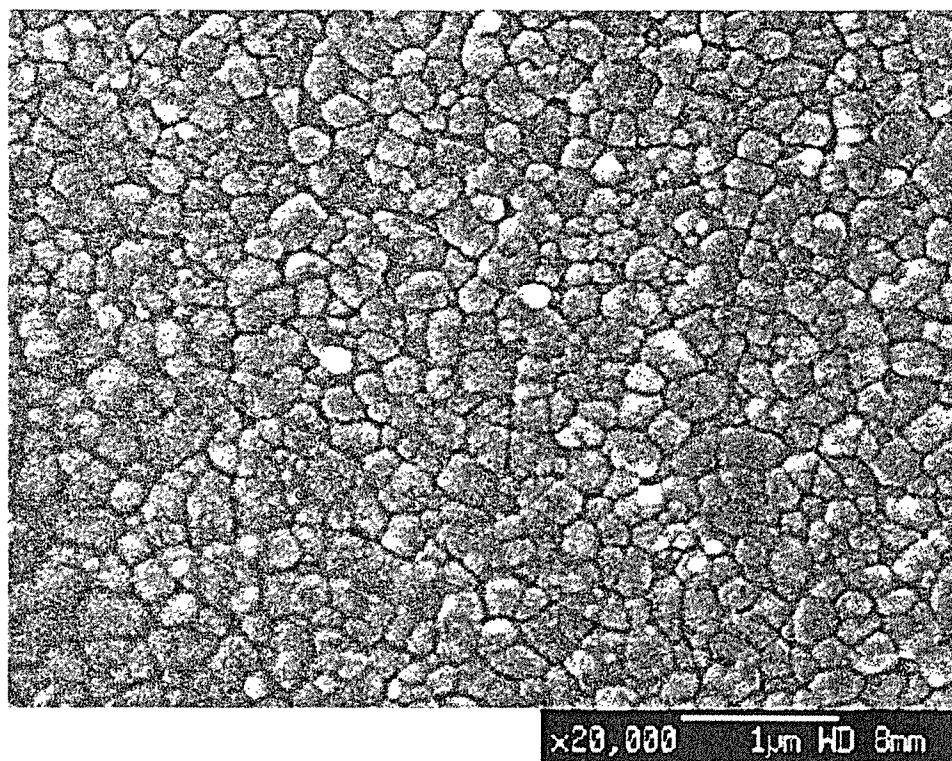


図5-2-19 焼結体SEM結果：焼結温度1553K
12時間等温保持 真空雰囲気



図5-2-20 透光性アルミナ焼結体の外観

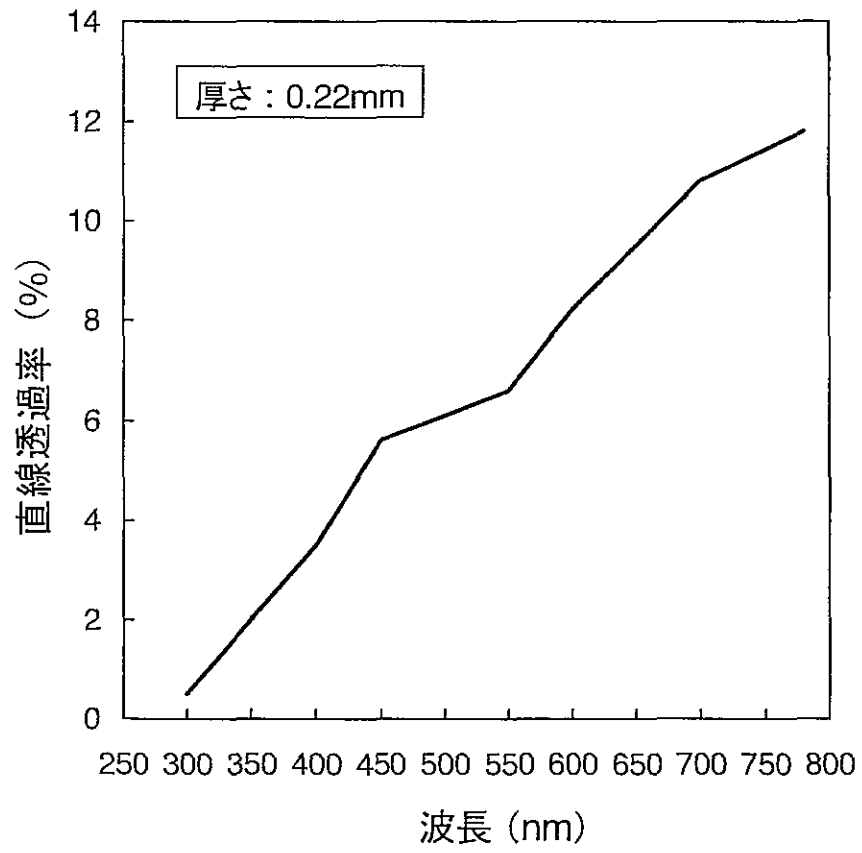


図5-2-21 透光性アルミナセラミックスの可視域で直線透過率

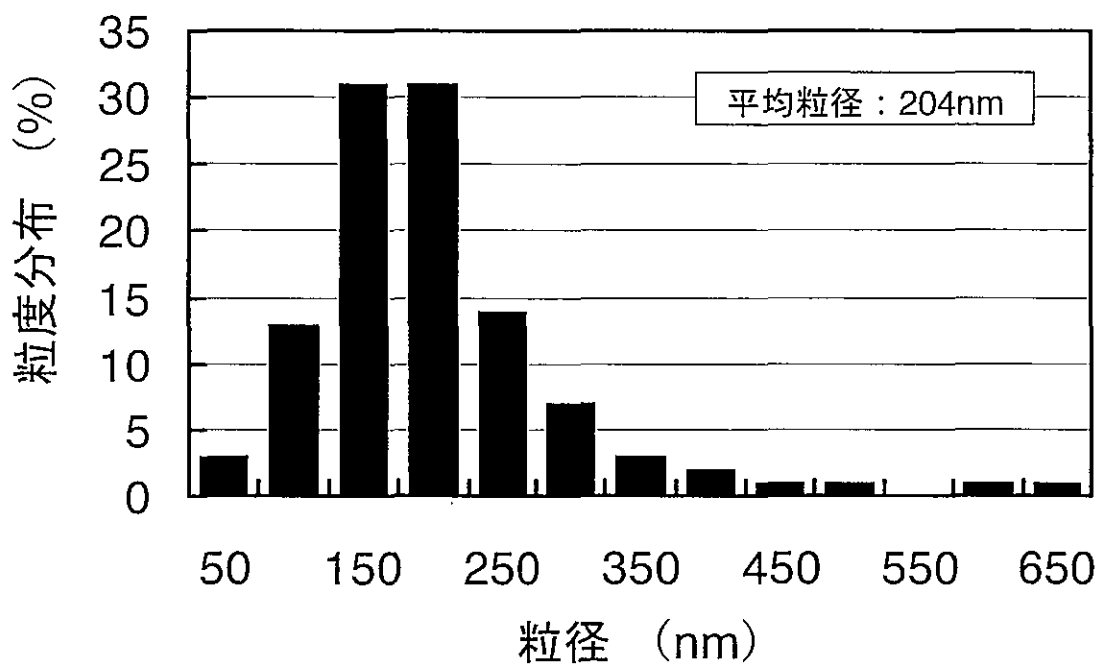


図5-2-22 焼結体の透光性部分の粒度分布測定

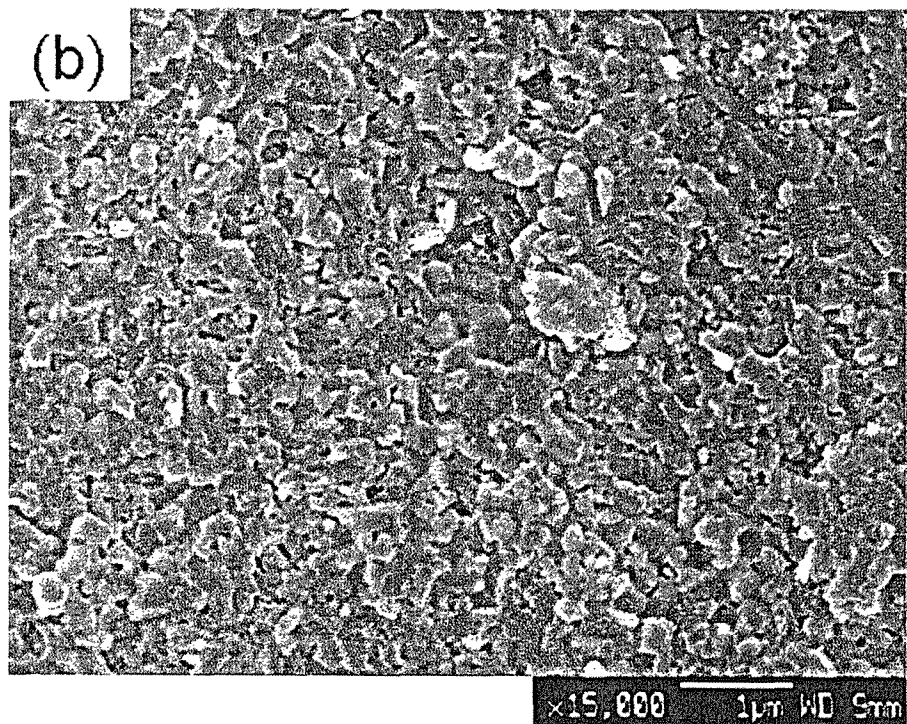
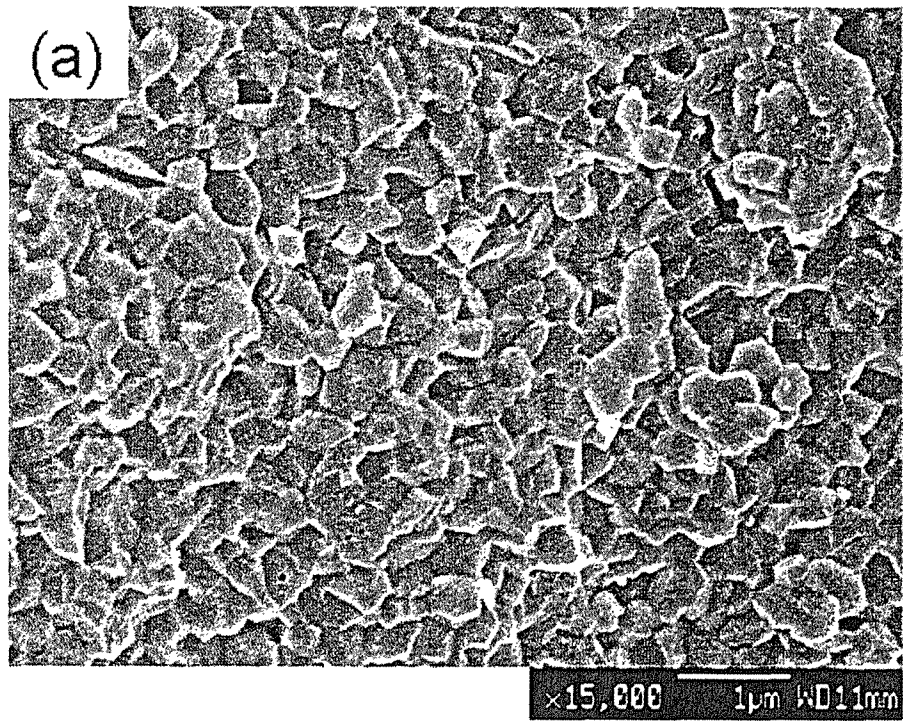


図5-2-23 焼結体破断面のSEM結果：(a) 透光性が見られた部分
(b) 透光性が見られなかった部分 焼結温度1623K、6時間保持 真空雰囲気

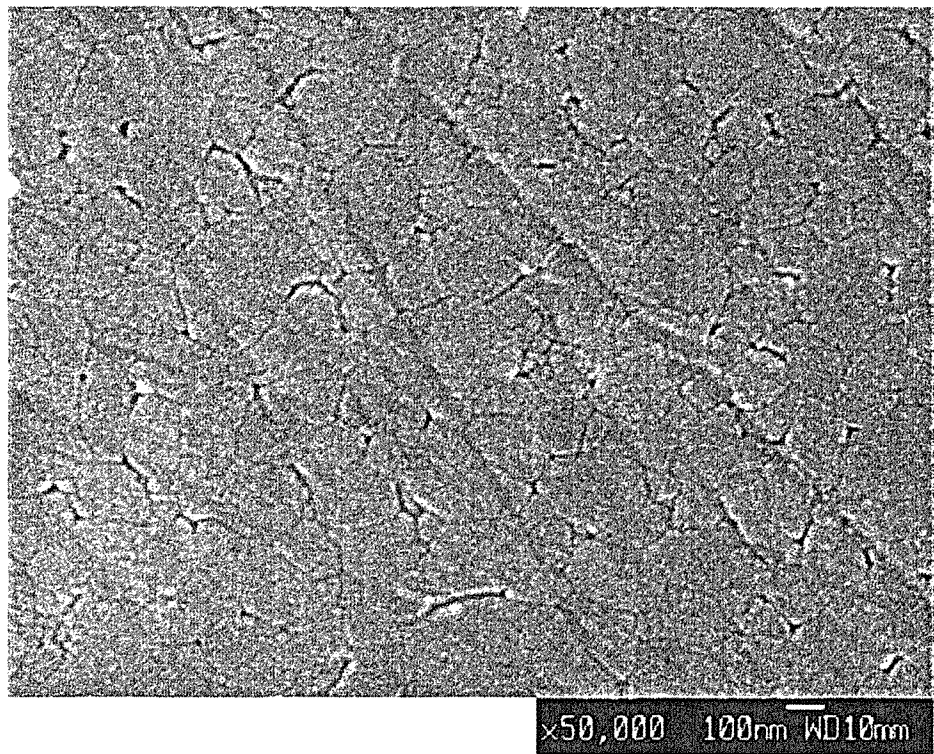


図5-2-24 焼結体の透光性部分研磨面