

再生原料を用いた焼結アルミナの力学的特性の評価

蔭山健介・加藤 寛・大井健司・小林 進

埼玉大学工学部機械工学科, 338-8570 浦和市下大久保 255

Evaluation of Mechanical Properties of Sintered Alumina with Recycling Powder

Kensuke KAGEYAMA, Hiroshi KATO, Kenzi OHI and Susumu KOBAYASHI

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-okubo, Urawa-shi 338-8570

Recycling alumina powder was used to prepare sintered alumina. Virgin alumina samples were fabricated by atmospheric sintering and were crushed into powder under $500\ \mu\text{m}$ in grain size by thermal shock treatment and automatic mortar crushing. Then, the crushed alumina powder was mixed with virgin alumina powder and was subjected to re-sintering to renewed alumina. The renewed alumina samples were subjected to four-point bending test and SEM observation of microstructure. Relative density and bending strength of renewed alumina decreased as the volume fraction of recycled alumina powder increased. Samples over 200 MPa of average bending strength, however, were obtained by mixing 50 vol% recycled alumina powder with grain size $<32\ \mu\text{m}$, which was much larger than that of virgin alumina powder. SEM observation indicated that pore distribution was inhomogeneous and pores were located along large polycrystal grain boundaries. Pores, consequently, formed cracks which markedly decreased bending strength. Furthermore, 10 vol%-glass containing renewed alumina samples were fabricated by a procedure similar to that of monolithic alumina. These samples showed higher bending strength than monolithic renewed alumina.

[Received December 18, 1998; Accepted February 19, 1989]

Key-words : Ceramics, Alumina, Recycle, Strength, Fracture, Glass

1. 緒 言

セラミックスは、その優れた耐熱性、耐食性から、航空宇宙、自動車部品等の高性能構造材料として期待されており、その高強度化、高靱性化に関する研究も多く行われてきた^{1),2)}。その結果、力学的信頼性の向上に伴い、いくつかの部品においてセラミックスが使用されはじめているが、セラミックスの実用化に際しての問題点として高い製造コストが挙げられる。そこで、不良品、使用済みのセラミックス製品の再利用により高強度セラミックスを再生することが可能であれば、コストの低減につながると考えられる。構造材料の再利用に関する研究は、金属、ガラスの分野においては古くから行われ、既に実用化されており³⁾⁻⁵⁾、また陶磁器についても、再利用についてのいくつかの報告がある^{6),7)}。しかし、高強度セラミックス構造材料の再生に関する研究は全くと言っていいほど行われていないのが現状である。

そこで、本研究では、高強度セラミックスの再生化の基礎的研究として、最も一般的に使用されているアルミナを再利用し、水冷による熱衝撃及び、スタンプミルと自動乳鉢を用いて数十 μm 程度の寸法の多結晶アルミナ粉末に粉碎した。そして、このような簡便な手法により得られた再利用多結晶アルミナ粉末をバージンアルミナ粉末と複合して再焼結を行い、アルミナの再生を試みた。また、得られた再生材の4点曲げ強度の測定及び組織観察を行い、再利用粉末の粉末粒径及び混合比率と強度との関係を調べた。更に、ガラスの添加による再利用も考慮してガラスを添加した再生アルミナを作製し、上記の試料と比較を行った。

2. 実験方法

今回行ったアルミナの再生化プロセスの流れを図1に示す。

まず、アルミナ粉末として、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末(住友化学工業製, AES-11)を選び、一軸プレスで仮成形した後、冷間等方圧プレス(CIP)により200 MPaの加圧力

で成形した。これを電気炉により大気中常圧で焼結し、バージン材を得た。焼結条件として1873 Kに昇温して7.2 ks (2 h) 保持後炉冷する場合(焼結条件:A)と、1523 Kに昇温して172.8 ks (48 h) 保持した後、1873 Kに昇温して7.2 ks (2 h) 保持して炉冷する場合(焼結条件:B)の2種類を選んだ。いずれの場合も、昇温速度は $0.0833\ \text{K/s}$ (5 K/min) に設定した。焼結条件Bにおける1523 K-48 hの保持はプリコースニ

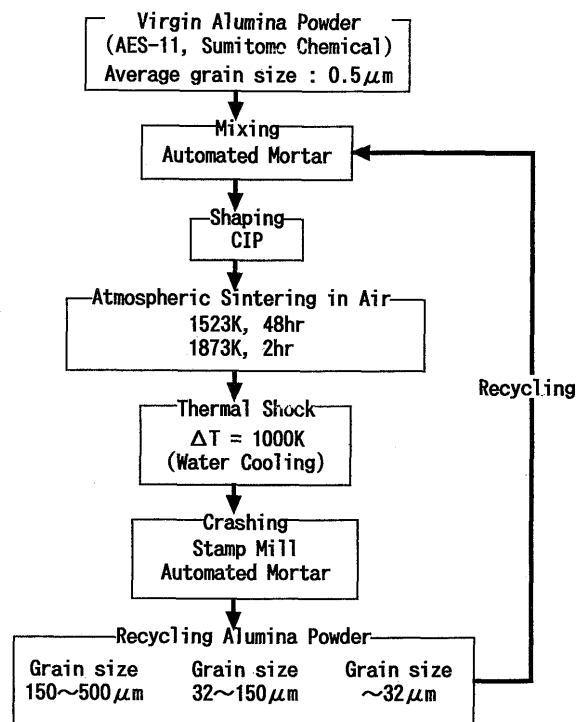


Fig. 1. Process of recycling alumina.

ング処理と呼ばれ、このような処理によりアルミナなどのセラミックスの密度及び強度が向上したことが報告されている^{8),9)}。こうして得られたバージン材を $3 \times 4 \times 40$ mmの曲げ試験片に加工し、アルキメデス法による密度測定と4点曲げ試験による曲げ強度の測定を行った。密度として、バージンアルミナ粉末のカタログ値の 3930 kg/m^3 を基準とする相対密度を算出した。4点曲げ試験は、上スパン10 mm、下スパン30 mm及び、クロスヘッド速度 $8.33 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ (0.5 mm/min)で行った。

次に、これらの曲げ試験後の試料を電気炉により加熱後水冷することにより温度差1000 Kの熱衝撃を与え、表面き裂を発生させた。次いで、これをスタンプミル、自動乳鉢により粉碎して多結晶粒の粉末を得た。得られた粉末を、ふるいにより焼結条件Aについては、粉末粒径 $32 \sim 150 \mu\text{m}$ と $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、焼結条件Bについては、粉末粒径 $32 \mu\text{m}$ 以下、 $32 \sim 150 \mu\text{m}$ 、 $150 \sim 500 \mu\text{m}$ のグレードに分けた。これらの各グレードの再利用粉末をバージン粉末と自動乳鉢により混合し、CIPによる成形、バージン材と同条件での大気中常圧の焼結を経て、再生材を得た。このとき、再利用粉末は、10, 50, 90 vol%の割合でバージン粉末と混合した。バージン粉末と再利用粉末の体積率による分類を表1に示す。以降は、再利用粉末の混合比については、表1に示す記号を用いる。そして、これらの再生材試験片についても、バージン材と同様の条件で密度測定、4点曲げ試験を行った。

また、バージン材、再生材ともに、走査型電子顕微鏡(SEM)により、研磨した試料表面の観察を行った。

更に、バージンアルミナ粉末または再利用アルミナ粉末90 vol%とバイレックスガラス粉末(粒径 $4 \mu\text{m}$) 10 vol%を上記の方法と単体アルミナと同様に混合、成形し、焼結条件Bによりガラス添加再生アルミナを作製し、単体アルミナと同様に密度測定、4点曲げ試験を行った。これらの試料の分類を表2に示す。

Table 1. Composition of Renewed Alumina

	Virgin Alumina	Recycling Alumina		
		$\sim 32 \mu\text{m}$	$32 \sim 150 \mu\text{m}$	$150 \sim 500 \mu\text{m}$
N10	100 (vol%)			
NR91(32)	90	10		
NR91(150)	90		10	
NR91(500)	90			10
NR55(32)	50	50		
NR55(150)	50		50	
NR55(500)	50			50
NR19(32)	10	90		
NR19(150)	10		90	
NR19(500)	10			90

Table 2. Composition of Glass Containing Renewed Alumina

	Virgin Alumina	Recycling Alumina			Pyrex Glass
		$\sim 32 \mu\text{m}$	$32 \sim 150 \mu\text{m}$	$150 \sim 500 \mu\text{m}$	
GN19	90 (vol%)				10
GR19(32)		90			10
GR19(150)			90		10
GR19(500)				90	10

3. 結果と考察

3.1 再生アルミナの相対密度

図2に、各試料の相対密度と再利用粉末の体積率の関係を示す。このように、バージンアルミナ粉末に再利用アルミナ粉末を10 vol%混合したNR91はバージン材とほとんど変わらない密度の試料が得られたが、再利用粉末の体積率の増加とともにその密度は低下した。これは、再利用粉末の粉末粒径が約 $32 \sim 500 \mu\text{m}$ であるのに対してバージン粉末の粉末粒径が $0.5 \mu\text{m}$ であり、再利用粉末の粉末粒径が大幅に大きいため、CIP時の成形体の充填率が低くなり、その結果、焼結後の空孔の残留量が増大したためと考えられる。また、再利用アルミナ粉末の粉末粒径を $150 \sim 500 \mu\text{m}$ から $32 \sim 150 \mu\text{m}$ や $32 \mu\text{m}$ 以下へ下げてでも再利用アルミナ粉末の体積率と相対密度との関係に大きな違いは認められなかった。

また、焼結条件AとBの差は、図2に示すようにNR19の場合に認められた。焼結条件AとBの違いであるプリコースニング処理は、ZnOにおいて密度が向上したことが報告されている⁸⁾。その報告によると、プリコースニング未処理の相対密度が60~80 vol%程度の試料が、プリコースニング処理により、10%以上相対密度が向上することが示されており、本論文のアルミナ試料においても、相対密度の低いNR19において効果があったものと思われる。

3.2 再生アルミナ曲げ強度

図3に、各試料の曲げ強度と再利用粉末の体積率の関係を示す。どの試料も、再利用粉末の体積率の増加に伴い、曲げ強度が低下した。これは、相対密度の低下、すなわち空孔の残留量の増大による影響が大きいと考えられる。また、再利用粉末の

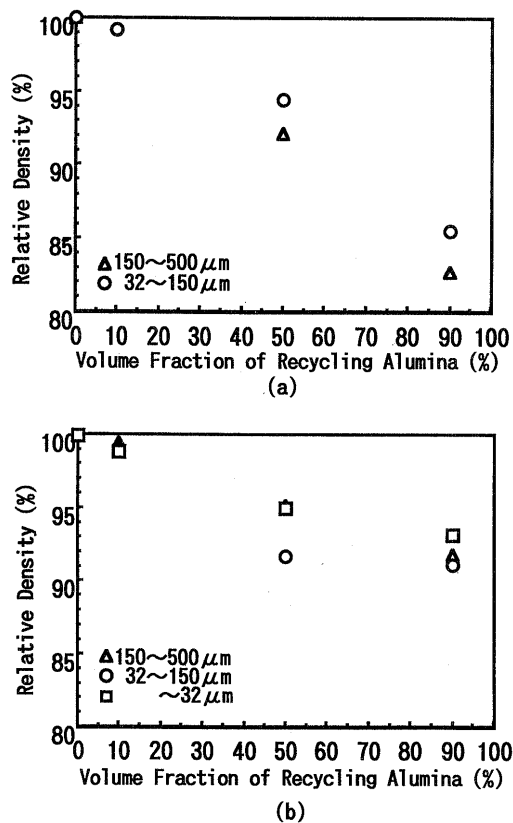


Fig. 2. Relationship between volume fraction of recycling alumina powder and relative density of renewed samples. Sintering condition is (a) A (1873 K-2 h) and (b) B (1523 K-48 h, 1873 K-2 h).

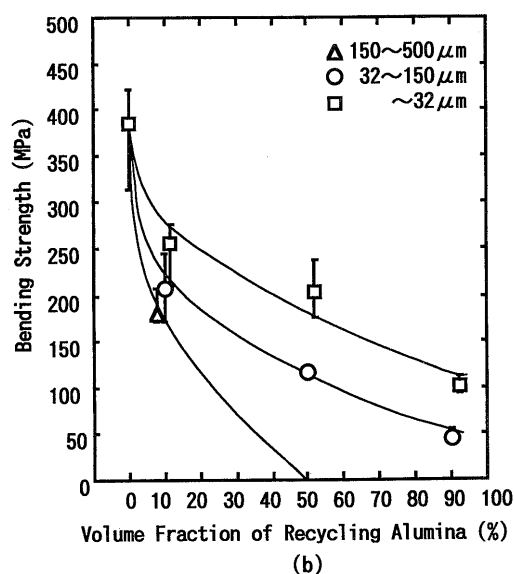
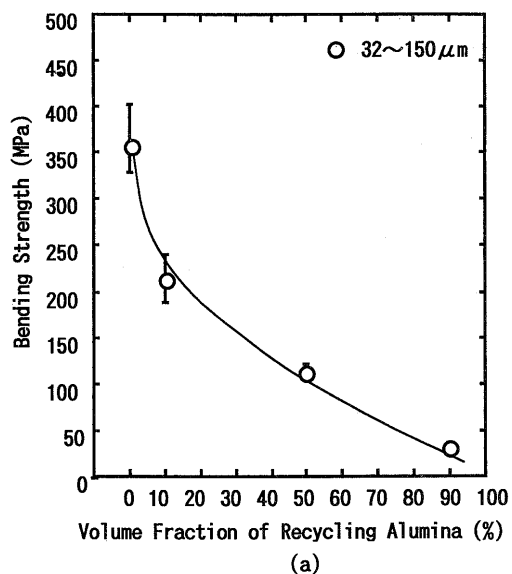
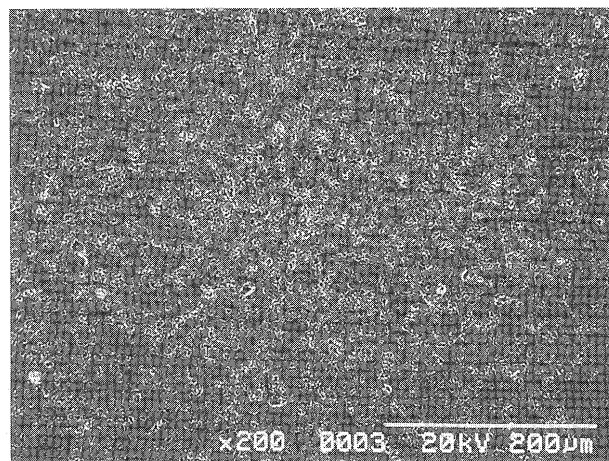
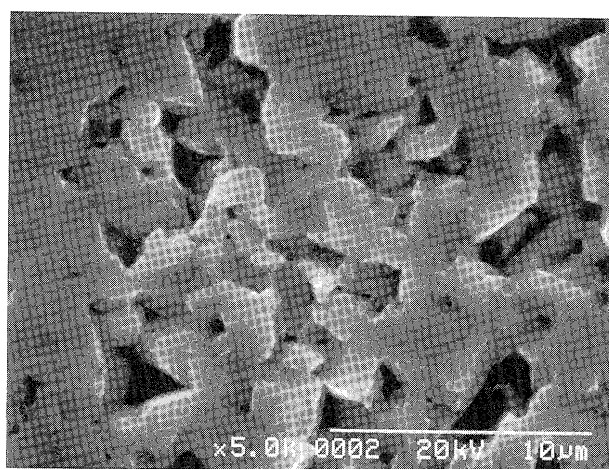


Fig. 3. Relationship between volume fraction of recycling alumina powder and bending strength of renewed samples. Sintering condition is (a) A (1873 K-2 h) and (b) B (1523 K-48 h, 1873 K-2 h).

粉末粒径と曲げ強度の間には相関が認められ、焼結条件と再利用粉末の体積率が同じであれば、粉末粒径が小さいほど曲げ強度は向上した。この場合、再利用粉末の粉末粒径を変えることにより相対密度は変化していないので、空孔の大きさや分布に違いがあると思われる。そして、仮に実用化に必要な強度を200 MPaとすると、32~150 μmの再利用粉末は10 vol%まで、32 μm以下の再利用粉末は50 vol%まで、再利用できることになる。このように、再生粉末の粉末粒径が小さくなるほど曲げ強度が上昇したのは、予想されたことであるが、32 μmというバージン粉末よりもはるかに大きな粉末粒径であっても、ある程度高い曲げ強度を保持していた。また、今回の用いた熱衝撃とスタンプミル、乳鉢による破碎の時間をかければ、コストは上がるが、更に粉末粒径の小さい再利用粉末を得ることが可能である。粉末粒径を小さくすれば、更に曲げ強度が向上することが期待されることから、実用化に必要な強度と破碎する時間とを調整して最適化することにより、低コストで再生できる



(a)



(b)

Fig. 4. SEM microstructure of polished surface of virgin alumina (N10). Sintering condition is B (1523 K-48 h, 1873 K-2 h).

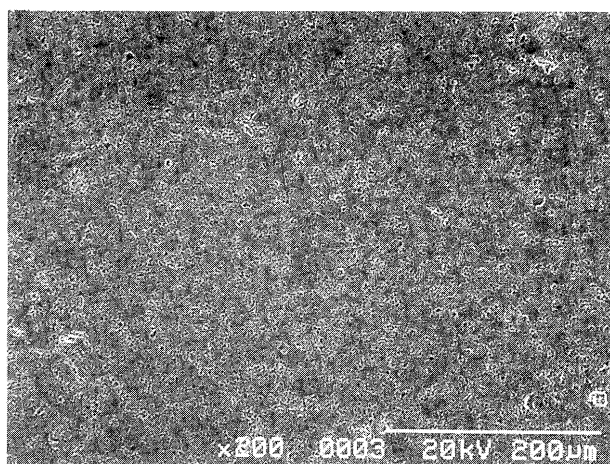
可能性があると考えられる。

また、焼結条件Bの試料N10とNR19の曲げ強度は、焼結条件Aの試料の曲げ強度よりも高い傾向にあった。これは、プリコースニング処理により、強度が向上したのと考えられる。プリコースニング処理によりアルミナの強度が向上する原因については、組織の均質化、空孔の安定成長の抑制などが言われており^{8),9)}、N10については、このような現象が生じて強度が向上したと考えられる。一方、そのほかの試料については、後述するように、空孔の寸法が大きいために、上記のような効果は得られにくい。NR19は相対密度が大幅に向上したこと、すなわち空孔の残留量が減少したことが、強度の向上につながったと思われる。

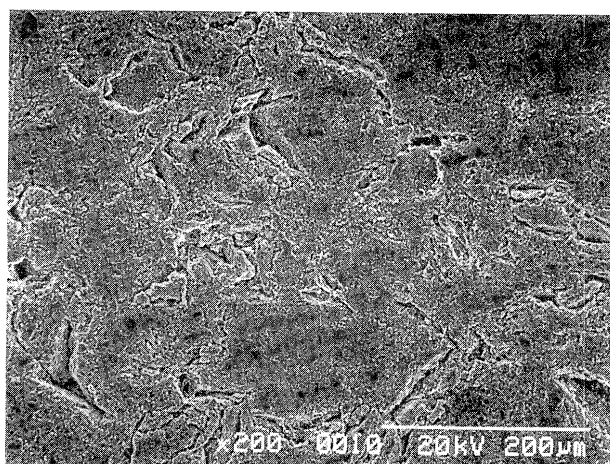
3.3 再生アルミナの表面組織

図4に、SEMにより観察した焼結条件BのN10試料の研磨表面の組織を示す。強度は、プリコースニング処理により向上したが、焼結条件AとBの組織の間には、大きな差異は認められなかった。

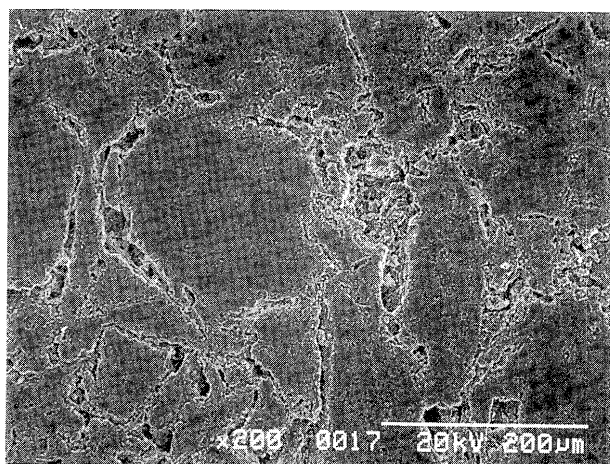
図5に、SEMにより観察した焼結条件BのNR91(150)、NR55(150)、NR19(150)各試料の研磨表面の組織を示す。再生試料においても、焼結条件AとBの組織の間には、大きな差異は認められなかった。図5(a)に示すように曲げ強度が150 MPa以上の試料においては、図4に示したバージン試料



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM microstructure of polished surface of renewed alumina: (a) NR91, (b) NR55 and (c) NR19. Grain size distribution of recycled alumina was 32–150 μm and sintering condition is B (1523 K–48 h, 1873 K–2 h).

の組織と比較して大きな違いは生じていなかった。しかし、曲げ強度が150 MPa 未満の試料では、図5 (b),(c)に示すように空孔は、全体に均一に分布しておらず、巨視的な多結晶粒の粒界に沿って分布していた。その結果、空孔は連結して、き裂形状の内部欠陥を形成している。例えば、再利用粉末の粉末粒径

が32–150 μm のNR19とNR55は、相対密度に大きな差はないが、NR19の曲げ強度はNR55よりも大きく低下している。これは、上記のような空孔の連結による内部欠陥の寸法及び、形状に違いがあったためと考えられる。

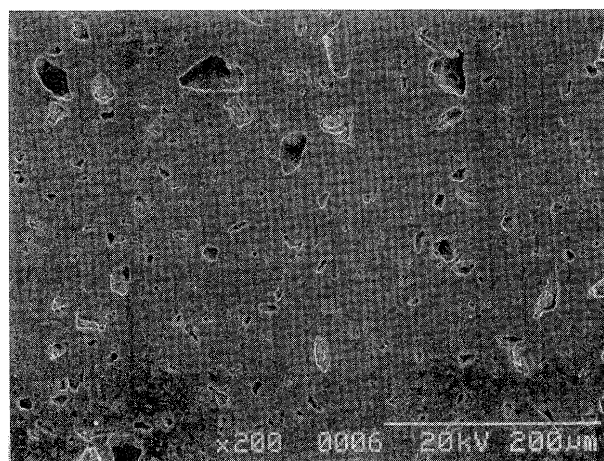
再生アルミナの結晶粒径は、バージンアルミナと大きな差は認められず、結晶粒の粗大化も観察されなかった。すなわち、再生アルミナは焼結を2回行っているが、結晶粒径の粗大化は生じていなかったと考えられる。

3.4 ガラス添加再生アルミナの相対密度、曲げ強度、組織

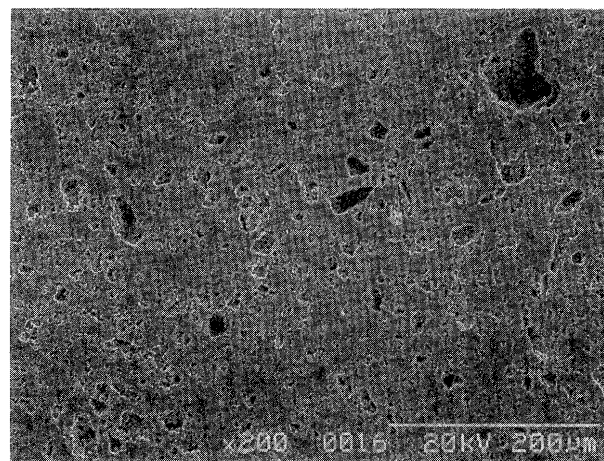
バージンアルミナまたは再利用アルミナに10 vol%のガラスを添加した試料 GN19, GR19(32), GR19(150), GR19(500) の相対密度、曲げ強度を表3に示す。バージンアルミナ粉末を使

Table 3. Density and Bending Strength of Glass Containing Renewed Alumina

	Relative Density	Bending Strength	
		Average Value	Standard Deviation
GN19	91.3 (%)	204 (MPa)	26.6
GR19(32)	83.4	182	17.1
GR19(150)	79.6	102	9.2
GR19(500)	77.2		



(a)



(b)

Fig. 6. SEM microstructure of polished surface of glass containing virgin and renewed aluminas: (a) GN19 and (b) GR19.

用した場合でも相対密度、曲げ強度ともに単体アルミナより低下しており、再利用アルミナ粉末を使用した場合、粉末粒径が大きいほど相対密度、曲げ強度が更に低下した。表面組織を図6に示すが、アルミナ単体より低い相対密度であることから予想されるとおり、バージンアルミナ粉末を使用した場合でもポーラスな組織となっている。これは、焼結温度の1600°Cではパイレックスガラスが融解し、冷却中の凝固収縮によって空孔が多数生じたものと思われる。また、図6(b)に示すように、再利用粉末を使用した試料では更に空孔の数が増加していた。しかし、GR19(32)は、アルミナ単体で再利用アルミナ粉末を90 vol%使用した試料NR19(32)と比較すると高い曲げ強度が得られていた。このことから、焼結などの製造条件を検討してより密な焼結体を得られれば、ガラス添加によるアルミナの再利用も期待できると考えられる。

4. 結 論

アルミナを熱衝撃、スタンプミル、自動乳鉢により破碎することにより、再利用して、バージンアルミナ粉末と混合して、再生アルミナの作製を行った。

(1) 再利用粉末の体積率の増加に伴い、再生アルミナの相対密度は低下した。しかし、今回使用した、再利用アルミナ多結晶粉末においては、粉末粒径の違いによる相対密度の変化は特に認められなかった。

(2) 再利用粉末の体積率の増加に伴い、再生アルミナの曲げ強度は低下した。

しかし、バージンアルミナ粉末の粉末粒径 (0.5 μm) よりはるかに大きな粉末粒径 ($\sim 32 \mu\text{m}$) の再利用粉末を50 vol%

複合しても、平均曲げ強度が200 MPa 以上のある程度強度のある試料を得られた。

(3) SEMによる試料表面の観察により、平均曲げ強度が200 MPa以下の試料については、未焼結部分である空孔は巨視的な多結晶粒の粒界に沿って分布しており、空孔の連結により形成されたき裂形状の内部欠陥の寸法の増加が曲げ強度を大きく低下させた原因であると考えられる。

(4) 再利用アルミナ粉末を90 vol%使用し、ガラスを10 vol%添加したガラス添加再生アルミナは相対密度は低く、ポーラスな組織であったが、同様に再利用アルミナ粉末を90 vol%使用したアルミナ単体の再生試料より高い曲げ強度が得られた。

文 献

- 1) S. Ochiai, *Bull. Japan Inst. Met. (Materia Japan)*, **36**, 892-95 (1997) [in Japanese].
- 2) M. Shimada, *Bull. Japan Inst. Met. (Materia Japan)*, **36**, 950-53 (1997) [in Japanese].
- 3) M. Maeda, *Bull. Japan Inst. Met. (Materia Japan)*, **35**, 1281-310 (1997) [in Japanese].
- 4) H. Imagawa, *Ceramics Japan*, **31**, 930-33 (1996) [in Japanese].
- 5) H. Tietze, *Glass Sci. Technol. (Glastech. Ber.)*, **68**, 165-70 (1995).
- 6) N. Shashidhar and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 834-41 (1990).
- 7) M. Pelino, C. Cantalini and F. Veglio, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2087-94 (1994).
- 8) M. Y. Chu, L. C. De Jonghe, M. K. F. Lin and F. J. T. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2902-11 (1991).
- 9) B. Kim and T. Kishi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 1154-58 (1994) [in Japanese].