

P₂O₅ 添加 MgO の粒成長 Grain Growth of MgO with P₂O₅

柏原良太 Ryota Kashiwabara , 守吉佑介 Yusuke Moriyoshi

法政大学工学部物質化学科 184 東京都小金井市梶野町 3-7-2
College of Engineering, Hosei University 3-7-2 Kajinocho Koganeishi, Tokyo 184, Japan

Abstract : Grain growth in MgO-1.5mol%P₂O₅ carried out at 1100 to 1400°C for various time in air was expressed in the equation of $X^n=Kt$, where n was 4.5 at lower temperature than 1235°C and 2.5 at higher temperature than 1300°C. The values were kinetically related to the different rate determining steps in which one was controlled by the surface diffusion of ions absorbed on MgO particles and the other by the diffusion of ions across a liquid phase at grain boundaries. The equations derived from the viewpoint of the rate determining steps described well the experimental data in the grain growth of MgO. The obtained activation energies for both steps were 518, 869kJ/mol for 1100-1230°C and 1300-1400°C, respectively.

Key words: MgO, P₂O₅, Sintering, Grain growth

1. 研究の目的

液相焼結は、高融点材料にそれより低融点の金属やセラミックスをまぜて、高密度に焼結する方法であり、工業的には極めて重要である。これまでに WC-Co 系をはじめとして、種々の材料の焼結に応用されている。

セラミックスには多くの場合不純物が高濃度で存在する場合が多く、これが焼結温度で液相を形成している可能性がしばしば指摘されている²⁾。しかしながら、金属に比べあまり研究されていないのが現状である。

板谷らは、MgO-P₂O₅ 系の液相焼結を系統的に研究している³⁻⁷⁾。緻密化と焼結体の物理化学的性質との関係について調べ、曲げ強度と耐水性が焼結密度とともに増加することを、0.5mol%P₂O₅ 添加試料の焼結で明らかにした。またオストワルド成長による粒成長はオルトリン酸マグネシウムの増加につれて速くなることを示した。添加量と粒界の生成物相の関係、および生成相と緻密化の関係などについても論じている。しかしながら、粒成長の速度過程についてはほとんど触れていない。

粒成長における粒径, X , と時間, t , の関係は一般に $X^n=Kt$ で表されることが知られている⁸⁾。しかし、この指数 n が、粒成長の度合いに無関係に常に一定であるのか、粒成長とともに変化するののかについてはこれまでほとんど検討されていない。他方、粒成長は粒界の析出物の量と密接

に関係している。従って粒成長の進行とともに単位体積あたりの粒界の面積は減少するから、それに応じて粒界の不純物の量も増加することになる。その結果、 n の値にも何らかの変化が予想される。しかしながら、この点に関し系統的な研究はなされていない。本稿ではこの点に着目し、MgO-P₂O₅ 系の液相焼結を取り上げ、粒径の測定から、粒成長と n の値との関係を速度論的に検討することを目的としている。

2. 研究の方法

出発原料には特級試薬 Mg(OH)₂ を用いた。P₂O₅ 添加 MgO 試料は次のように調整した。200g の Mg(OH)₂ に対し 3mol% となる量の MgHPO₄ · 3H₂O を 400ml の蒸留水とともに加えて 10 分間攪拌した。それを 150°C で 10 時間乾燥した。ついで乳鉢で 20 分間粉碎混合し、950°C で 3 時間熱処理して、MgO-1.5mol%P₂O₅ の試料を調整した。この試料を 8MPa の圧力で一軸成形後、空气中 1100°C-1400°C で所定時間焼結した。焼結時間は、1, 3, 6, 12h であった。焼結後、炉内で室温まで放冷した。粒径の測定には焼結体の破断面や鏡面研磨面を SEM や光学顕微鏡で写真撮影して調べた。鏡面研磨にはエポキシ樹脂に包埋した試料を用いた。また、粒界相の相の固定のため、7mol%P₂O₅-MgO の試料について X 線回折、および組成分析(EPMA)を行った。

3. 結果及び考察

図1に7.5mol%P₂O₅添加MgO試料のX線回折図形を示す。回折ピークはMgOとオルトリン酸マグネシウム(Mg₃(PO₄)₂)のピークで、焼結体中に存在するリン酸塩はMg₃(PO₄)₂であることを示す。図2には、対応する焼結体の研磨面の組成像を示す。円状のMgO粒子を取り囲むように存在する粒界相は白いコントラストを示している。これはリンの存在に対応している。すなわち、リンはほとんどが粒界相に凝縮しており、X線回折の結果と合わせて考えると、粒界相はMg₃(PO₄)₂であることが妥当の様に推定される。しかし、他方、粒界のMg/P比をEPMA分析で求めた結果は、平均値としてMg/P=3となるものの、その値はばらついている。これは、粒界が必ずしもMg₃(PO₄)₂だけの均一な組成ではないことを示唆している。

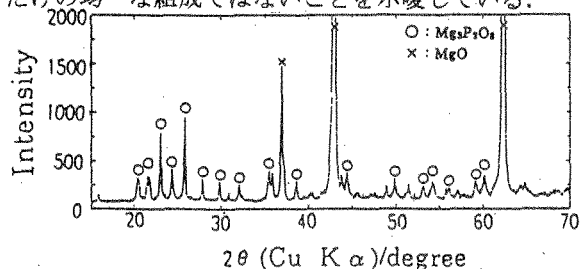


Fig.1 X-ray diffraction pattern of MgO-7.5 mol% P₂O₅ sintered at 1300°C for 1h in air. ○ marks indicated over X-ray diffraction peaks correspond to those of Mg₃(PO₄)₂.

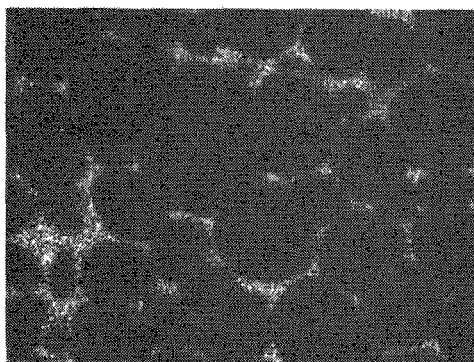


Fig.2 EPMA image of MgO-7.5mol%P₂O₅ sintered at 1300°C for 1h in air. White contrast mainly at grain boundaries indicate the existence of phosphorus.

図3には、1100°Cで1, 3, 6, 12時間焼結した試料のSEM写真を示す。写真から明らかなように、MgOの焼結温度としては、極めて低いにもかかわらず、時間の経過とともに粒成長しているのが分かる。通常、このような低温では粒成長は非常に遅いのが一般的である。MgO-P₂O₅系の状態図から推定する限り1100°Cにおいて液相が存在

しても決しておかしくはないが、SEM写真は角状の粒子を示しており、X線回折とEPMAのデータがオルトリン酸マグネシウムの存在を示すことから、この温度では液相の生成はないのかもしれない。

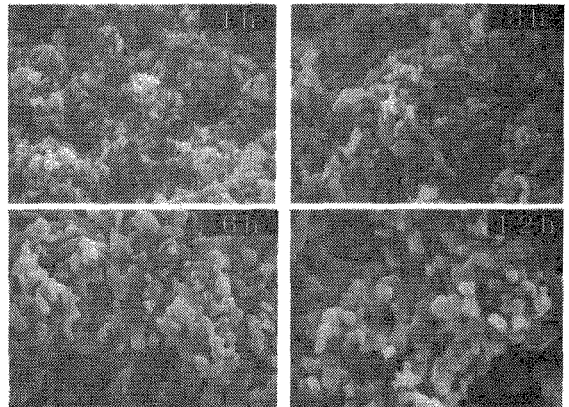


Fig.3 SEM micrographs in MgO-1.5mol% P₂O₅ sintered at 1100°C in air.

図4には1300°Cで焼結した試料のSEM写真を示す。時間とともに粒成長しているのがわかる。そして、丸みを呈した粒子の形状が特徴的である。液相で粒子が濡れていることを示唆している。

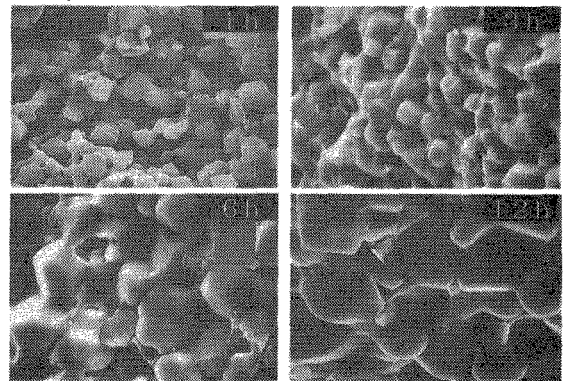


Fig.4 SEM micrographs in MgO-1.5mol% P₂O₅ sintered at 1300°C in air.

図5には、1335°Cで焼結した試料の研磨面のSEM観察の写真を示す。この写真も基本的には図2のそれと同一である。等大球の焼結モデルのように、粒子と粒子がネックを形成しているものはむしろ少なく、種々の大きさの球状粒子があたかも液相の中に浮遊しているように、存在しているのが特徴的である。このことは、粒成長がネックの成長によって進行するのではなく、溶解-析出に類する機構で粒成長することを示している。すなわち、自由エネルギーの高い粒子の表面からイオンが溶解し、自由エネルギーの低い粒子の上に析出するプロセスの生起を示唆している。

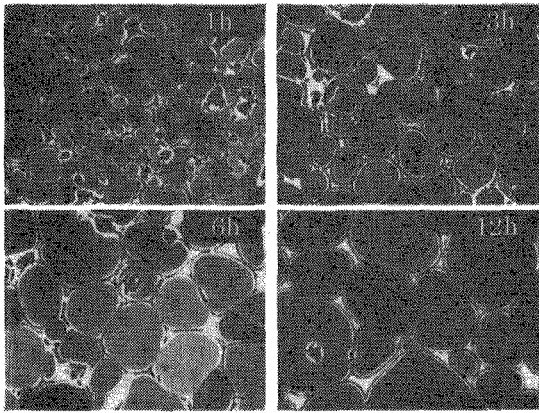


Fig.5 SEM micrographs in MgO-1.5mol% P₂O₅ sintered at 1335°C in air.

図6に1100°C-1400°C、所定時間空气中で焼結した試料の粒径と時間の両対数プロットを示す。

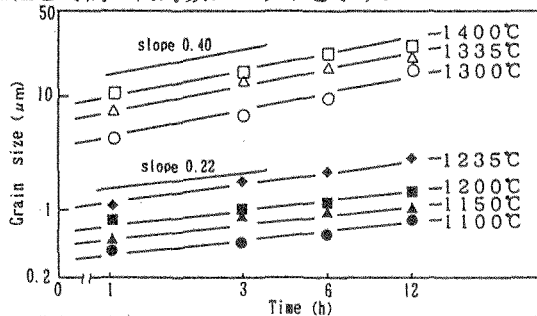


Fig.6 Effect of time and temperature on grain growth in MgO-1.5mol% P₂O₅.

図から明らかのように、粒成長は、温度域によって2つの異なる時間依存性を示す。1100°C-1235°Cでは直線の勾配は約0.22であり、初期及びt時間後における粒径をそれぞれX₀、Xとすると、X^{4.5}-X₀^{4.5}~tで表せることになり、ほぼ4.5乗則になる。他方、1300°C-1400°Cでは勾配は約0.45であり、2.5乗則になる。図7に指数nと温度の関係を示した。図より明らかのように1235°Cから1300°Cにかけて、指数nの値が約4.5から約2.5へ急激に変化している。これは、2つの温度域において粒成長の機構が変ること示している。焼結温度によって何故このように粒成長の機構が変わるのであろうか。

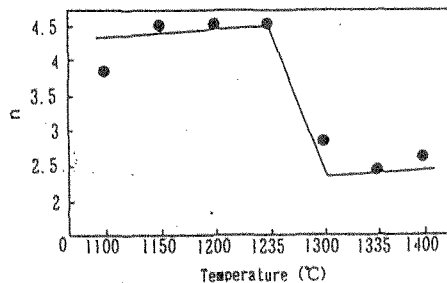


Fig.7 Effect of temperature on n in Dⁿ=Kt for MgO-1.5mol% P₂O₅.

我々は、粒成長に伴う粒相の厚さの変化に着目し、①粒成長がほとんど進んでいない段階と、②十分進んだ段階に分け、この機構の差が生じる理由を次のように推論した。まず、①では粒子の表面に吸着したイオンの表面拡散が粒成長を律速し、②ではイオンの拡散が粒成長を律速すると考える。粒成長があまり進行していない焼結初期の段階では、粒相の厚さが薄く、粒相を横切る拡散は律速にはならない。むしろ粒界に沿って粒子の表面上をイオンが表面拡散するプロセスが律速になる。他方、粒成長がかなり進行した段階では、厚い粒相を横切るイオンの拡散が律速になると考える。

①の場合、粒子の成長とともに、表面拡散に要する距離が大きくなるので、粒成長による粒子の体積の増加速度dV/dtは、表面拡散係数Dと過飽和度Sに比例し、粒子の表面積Aに反比例することになり、次式のように表される。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K'DS}{A} \quad (1)$$

K' : 比例定数, D : 表面拡散係数, S : 過飽和度, A : MgO 粒子の表面積。

MgO 粒子1個の平均体積を次式で表す。

$$V = aX^3 \quad (2)$$

X : MgO 粒子の一辺の長さ,

a : 粒子が立方体からずれることによる補正項である。

(2)式を時間tで微分すると次式になる。

$$\frac{dV}{dt} = 3aX^2 \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

また、MgO 粒子の表面積Aは、A=bX²であることを考慮し(3)式とともに(1)式に代入して積分してまとめると、次式を得る。

$$X^5 = (K_1DS)t + C_0 \quad (4)$$

K₁は5K'/(3ab)である。ここでbは粒子の表面が正方形からずれることによる補正項である。また、K=(K₁DS)と置きかえ、t=0のときX=X₀の境界条件から次式が得られる。

$$X^5 - X_0^5 = Kt \quad (5)$$

X ≫ X₀より、(5)式は次式で表せる。

$$X^5 = Kt \quad (6)$$

すなわち、吸着した律速イオンの表面拡散機構を仮定すると、(6)式に示すように粒成長は粒径の5乗の式で表されることになる。この値は実験結果の4.5乗とほぼ近い値を示しており、本実験の1100°C–1235°Cの温度域における粒成長が、粒子の表面に吸着したイオンが格子形成するまでの場所へ、表面拡散するプロセスに支配されていることを支持している。

②では、粒界相中を横切るイオンの拡散が粒成長を律速すると考えて速度式を導出する。

拡散の駆動力は化学ポテンシャルの勾配によるもので、固相粒子の曲率によって生ずる応力 γ/X に比例すると考える⁹⁻¹⁰。ここで γ はMgOの表面エネルギーで、温度によらず一定と仮定する。この場合の粒成長は次式のように表される。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K}{X} \quad (7)$$

Kは速度定数である。

ここで(7)式を積分すると式(8)を得る。

$$X^2 = Kt + C_1 \quad (8)$$

(8)式において $t=0$ のとき、 $X=X_0$ という境界条件から積分定数 $C_1=X_0^2$ となり、次式がえられる。

$$X^2 - X_0^2 = Kt \quad (9)$$

X) X_0 より、(9)式は次式で表せる。

$$X^2 = Kt \quad (10)$$

したがって、粒界相中のイオンの拡散が粒成長を律速すると仮定すると粒成長は粒径の2乗の式になり、実験結果の2.5乗則の式にほぼ近い値を示すことになる。これは、1300°C–1400°Cの温度域における粒成長が、粒界の液相を横切る拡散により律速されることを支持している¹¹。

以上の実験データと速度式的一致は、また、定性的に次のようにも説明できる。

1100°C–1235°Cの低い温度範囲では、粒成長がまだ十分でないため、単位体積あたりの粒子数の数は多い。粒界の面積もそれに比例して大きい。このため、もし液相が粒子を均一に濡らしていれば、粒界に分布している単位面積当たりの液相の量は少なく、粒界相の厚さは薄い。その結果、粒界に垂直な方向の距離は短く、粒界を横切る方向の拡散

は速い。そのため、この過程は律速段階にはならない。しかし、粒界に沿った方向の距離は粒界の厚さと比べて長い。そのため、粒界に沿った方向に粒子の表面をイオンが表面拡散するプロセスが律速になると考えられる。

他方、1300°C–1400°Cの温度範囲では、粒成長が十分に進んでいる。粒成長が十分進むと、単位体積あたりの粒子の数は減少し、粒界の面積も減少する。その結果粒界相が厚くなり、粒界に沿った方向の距離よりも、粒界を横切る方向の距離の方が長くなる。そのため、この拡散が粒成長を律速するようになる。このような場合のnの値として液相焼結では、 $n=3$ になることが報告されている¹²⁻¹⁷。

以上の推論が妥当であれば、添加物の量が多ければ多いほど、粒界相は厚くなり、nはそれとともに3に近づくはずである。そこで、 P_2O_5 の添加量を1.5mol, 3.5mol, 7.5molに変えた場合のnの値と添加量の関係を調べた。図8に示すように、添加量が1.5molから7.5molに増加するにつれてnの値が4.5から2.5に減少しており、ほぼ3に近づいている。このことは、上記の推論が妥当であることを示唆している。

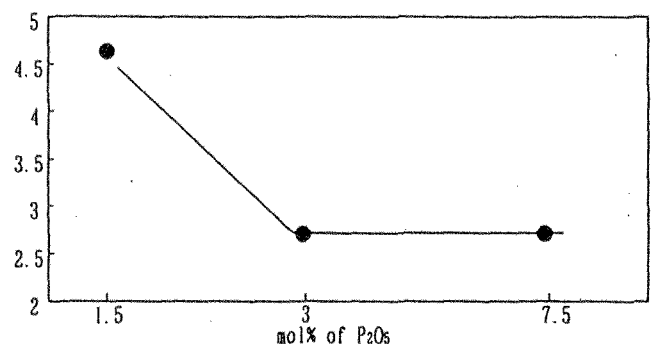


Fig.8 Effect of additives on the exponents of grain growth in MgO.

固相の焼結では粒界に不純物が存在する場合、 $n=3$ になり¹⁸⁻¹⁹、高純度の場合には、 $n=2$ になることが報告されている²⁰⁻²¹。しかしながら、このように不純物によってnの値が変わるのは、基本的には粒成長の度合いと密接に関係していることを示唆している。高純度の物質でも、粒成長が十分進行すれば、粒界の面積が相対的に減少することになり、粒界に析出する不純物の量は多くなる。そのためnの値は2から3へ変化することになる。逆に、不純物の比較的多い試料でも、ほとんど粒成長していない焼結条

件の下では、高純度の試料の粒成長と同じような n の値を示すか、または一定の値を示すと考えられる。すなわち、粒成長の指数 n は、物質の純度に依存して一定の値を示すものではなく、粒成長の度合いによる粒界の不純物の析出量の変化に依存する量であると考えられる。そして非常に興味があるのは、本試料の液相焼結の場合、粒成長の進行とともに n が 4.5 から 2.5 へ小さくなるのに対して、液相の存在しない固相のセラミックスの場合、逆に粒成長とともに 2 から 3 へと大きくなることである²¹⁻²³⁾。

図 9 に $\log K$ と $1/T$ のプロットを示した。このプロットから求めた活性化エネルギーは 1100°C - 1235°C で 518kJ/mol, 1300°C - 1400°C で 869kJ/mol となった。これらの値はソーダ石灰ガラス中の陽イオン (Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) の拡散の活性化エネルギー 418kJ/mol よりも低温側で 2 割強、高温側で倍以上大きな値となった²⁴⁾。これらの値は、それぞれの過程の拡散の活性化エネルギーに対応するものと推定される。しかしながら、温度域によって何故このように大きく異なるかについては現在不明であり、今後の課題にしたい。

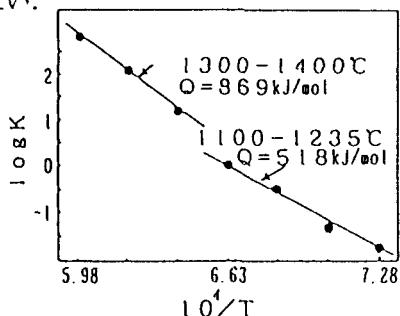


Fig.9 Rate constant - temperature plot in grain growth for MgO-1.5mol% P₂O₅.

4. まとめ

MgO-1.5mol%P₂O₅の粒成長を 1100°C から 1400°C の温度範囲で調べた。その結果、粒界、 X 、と時間、 t 、の関係は $X^n \sim Kt$ で表され、1100°C - 1235°C の温度範囲で n の値は 4.5, 1300°C - 1400°C で 2.5 となった。これを各々の温度域における粒成長の律速過程の違いで議論した。1100°C - 1235°C の温度範囲では、MgO 粒子に吸着したイオンの表面拡散プロセスが律速し、1235°C - 1300°C の温度範囲での粒界の液相中のイオンの拡散プロセスが律速すると推論し

た。推論を基に、それぞれの律速過程に対応する速度式を導出した。その結果、二つの温度域における実験データは、導出したそれぞれの式でよく表された。この二つの温度域における活性化エネルギーの値は各々、518kJ/mol, 869kJ/mol となった。

(文献)

- 1) R. M. German, "Liquid Phase Sintering" Plenum Press, New York and London (1985); 守吉佑介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 丸山俊夫 訳, "液相焼結", 内田老鶴園 (1992).
- 2) W. D. Kingery, J. Appl. Phys., **30**, 301 (1959).
- 3) 板谷清司 et al., 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 593 (1989).
- 4) 板谷清司 et al., 窯業協会誌, **94**, 807 (1986).
- 5) 板谷清司 et al., *ibid.*, **94**, 801 (1986).
- 6) 板谷清司 et al., *ibid.*, **94**, 607 (1986).
- 7) K. Itatani et al., Am. Ceram. Soc. Bull., **64**, 1124 (1985).
- 8) M. P. Anderson et al., Acta Met., **32**, 783 (1984).
- 9) 小松, 下平, 守吉, 日本化学会編, 固体の関与する無機反応, **9**, 260 (1975).
- 10) W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, New York, pp.220 (1976).
- 11) A. Mocellin and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 309 (1973).
- 12) T. K. Kang and D. N. Yoon, Metall. Trans, **1978**, **9A**, 433 (1978).
- 13) R. Warren and M. B. Waldon, Powder Met., **15**, 180 (1972).
- 14) R. Wsrren, J. Mater. Sci., **7**, 1434 (1972).
- 15) I. M. Stephenson and J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., **6**, 443 (1967).
- 16) M. P. Anderson, D. J. Srolove'tz, G. S. Grest, and P. S. Sahni, Acta Met., **32**, 783 (1984).
- 17) G. W. Greenwood, *ibid.*, **4**, 243 (1956).

- 18) F. A. Nichols, J. Appl. Phys., **37**, 4599(1966).
- 19) R. L Coble, *ibid.*, **32**, 797 (1961).
- 20) T. Ikegami and Y. Moriyoshi, J. Am. Ceram. Soc.,
67,174(1984).
- 21) T. Ikegami and Y. Moriyoshi, *ibid.*, **68**, 539(1985).
- 22) 守吉, 小松, 石垣, 門間, 無機マテリアル., **2**,
486(1995).
- 23) Y. Moriyoshi and W. Komatsu, J. Am. Ceram. Soc.,
53, 671(1970).
- 24) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann,
“ Introduction To Ceramics” ,John
Wiley & Sons, New York, pp.262(1976).

Received April 7, 1997

Accepted April 14, 1997