

## アンモニウムアルミニウム炭酸塩(AACH)の熱分解法 における $\alpha$ -アルミナの粒径に及ぼす焼成雰囲気の影響

烏飼, 哲哉  
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻部攻

中川, 健太  
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻部攻

森永, 健次  
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻部攻

<https://doi.org/10.15017/16580>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 22 (1), pp. 1-6, 2000-06. 九州大学大学院総合理工学府  
バージョン :  
権利関係 :

# アンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH) の 熱分解法における $\alpha$ -アルミナの粒径に及ぼす 焼成雰囲気の影響

鳥飼 哲哉\*・中川 健太\*\*・森 永 健次\*\*\*

(平成12年2月29日 受理)

## Effects of Firing Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH) under Various Atmosphere Conditions on Particle Size of $\alpha$ -Alumina

Tetsuya TORIKAI, Kenta NAKAGAWA and Kenji MORINAGA

The thermal decomposition and phase transformations of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) to  $\alpha$ -alumina have been studied. Amorphous-,  $\gamma$ -, and  $\theta$ -alumina were identified as intermediate products. A time-temperature-transformation (TTT) diagram for the processes of thermal decomposition and phase transformations in air conditions was determined. The thermal decomposition or transformation of AACH to  $\alpha$ -alumina invariably passes through  $\theta$ -alumina under any heating conditions. The critical particle size  $\theta$ -alumina in phase transformation from  $\theta$ - to  $\alpha$ -alumina was determined by transmission electron microscopy (TEM). Results indicate that the critical particle size of  $\theta$ -alumina in phase transformation from  $\theta$ - to  $\alpha$ -alumina is about 30nm.

To obtain fine  $\alpha$ -alumina powder with particle size of several tens of nanometers, we investigated the effect of AACH powder under various atmosphere conditions (e. g., vacuum, hydrogen, sulfuric acid and ammonia gas) on the critical particle size of  $\theta$ -alumina, in phase transformation from  $\theta$ - to  $\alpha$ -alumina. The critical size, 30nm, was independent of the thermal decomposition atmosphere. However, the particle size of  $\alpha$ -alumina was dependent on the thermal decomposition atmosphere (60nm in vacuum and hydrogen atmosphere).

### 1. 緒 言

アルミナセラミックスは、耐熱性、化学的安定性、電気絶縁性、耐食性および機械的特性が優れているため、IC 基板をはじめ各種構造材料に賞用されている。さらに透光性アルミナ焼結体は高圧ナトリウムランプ管として利用されている<sup>1)</sup>。多結晶アルミナセラミックスの透光性を向上させるためには、光学異方性<sup>2)</sup>の他に結晶粒界や気孔での光の散乱や、不純物による光の吸収、表面状態に依存する光の反射を極力少なくする必要があり、1950年代、Coble<sup>3)</sup>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) は光の散乱の主要因である結晶粒界を低減させるために焼結助剤として MgO を添加し、2173K の高温にて焼結を行い、結晶粒径を数十  $\mu\text{m}$  以上に粒成長させる手法が用いられている<sup>4)</sup>。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、機械強度は低下するという問

題が挙げられる。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焼結体の結晶粒径を数  $\mu\text{m}$  と極力小さくし、焼結体が粒界で均一になるすなわち“ガラス状態”に近づける手法が望まれる。

これまでの研究で、我々は出発原料としてアンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH) を大気中で熱分解することによって得られた平均粒径が 0.24  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナ微粉末を出発原料として作製した。この  $\alpha$ -アルミナ微粉末を出発原料として用い、平均粒径が 0.8  $\mu\text{m}$  の透光性  $\alpha$ -アルミナセラミックス焼結体が得られることを報告した<sup>5)6)</sup>。得られた焼結体はルカロックス<sup>7)</sup>と比較すると可視域における光透過性が10倍、機械的強度は2倍以上の特性を有している。Fig. 1 に示すように、さらに 0.8  $\mu\text{m}$  より小さな結晶粒子の焼結体が得られれば単結晶に近い透光性および機械的性質を持つ多結晶アルミナ焼結体が得られると考えられる。更に小さな粒径のアルミナ焼結体を作製するためには 100nm 以下の  $\alpha$ -アルミナ微粉末を作製することが重要である。そのためには、AACH から  $\alpha$ -アルミナに至るまでの熱分解過程を制御することが重要である。しかし、その相転移経路についての詳細は明ら

\*量子プロセス理工学専攻博士後期課程

\*\*量子プロセス理工学専攻修士課程

\*\*\*量子プロセス理工学専攻

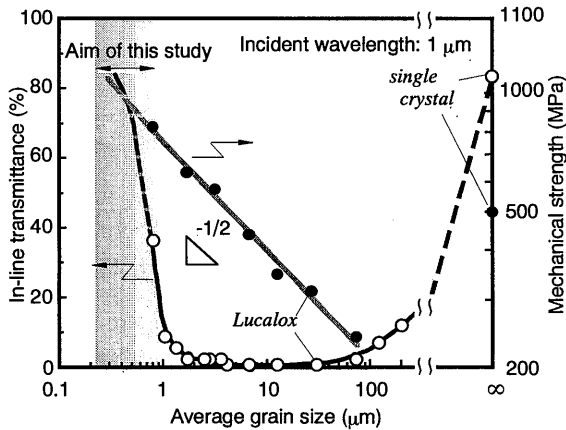


Fig. 1 Relationship between in-line transmittance and mechanical strength as a function of average grain size<sup>5)</sup>.

かになっていない。

本研究では、AACH が α-アルミナへ熱分解するまでの相転移過程を明らかにし、さらに、100nm 以下の粒径の α-アルミナ微粉末を作製するための条件として、AACH の焼成雰囲気 (大気, 真空, 水素, アルゴン, 酸素, 亜硫酸ガス, アンモニア) が α-アルミナの粒度分布に与える影響について調べた。

## 2. 実験

Fig. 2 に粉末試料作製のフローチャートを示す。試料には pH 10, 278K に調整した炭酸水素アンモニウム水溶液 (AHC;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) にアンモニウムミョウバン水溶液 (AA;  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ) を滴下することにより得られたアンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH;  $\text{NH}_3\text{Al}(\text{OH})\text{HCO}_3$ ) を用いた<sup>8)</sup>。

連続して昇温したときの AACH から α-アルミナに至るまでの熱分解および相転移過程を調べるために高温 X 線回折装置 (理学電機製, RAD-RC) 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、等温保持で生じる熱分解及び相転移過程を調べるために、試料を所定温度まで昇温速度 5 K/min で連続的に昇温した後、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。AACH と生成物の形態を透過型電子顕微鏡 (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。

焼成雰囲気が θ- から α-アルミナへの相転移と α-アルミナの粒径に与える影響を調べるために、AACH を真空, 水素, 大気, アルゴン, 酸素, 亜硫酸ガス, およびアンモニアガスの各雰囲気中で 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と走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

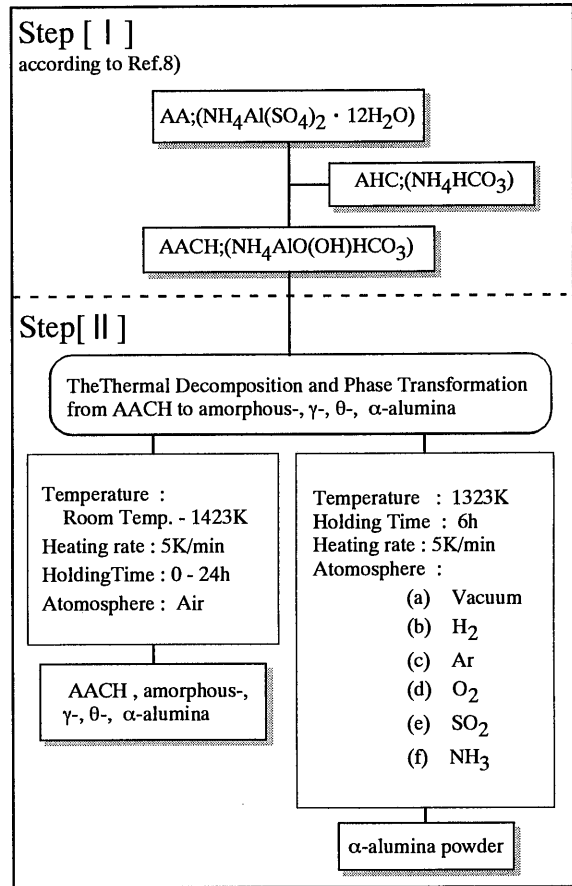


Fig. 2 Flowchart for fabrication of alumina powder.

## 3. 結果および考察

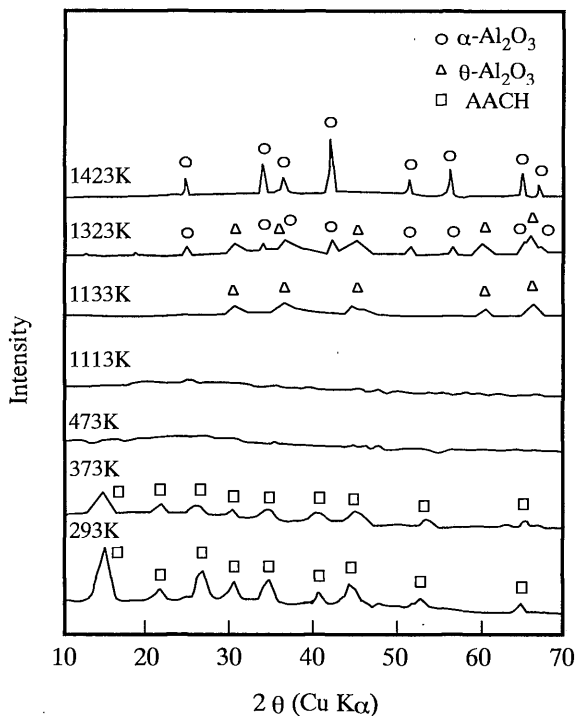
### 3.1 AACH から α-アルミナへの熱分解過程で生じる相転移

AACH 粉末を連続的に昇温したときの生成物の高温 X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。293K~373K で AACH, 473~1113K で無定形アルミナ, α-アルミナと θ-アルミナが 1323K で α-アルミナと θ-アルミナ 1423K で α-アルミナがそれぞれ確認された。Table 1 に 453K から 1323K の温度範囲で等温保持したときに確認された生成物を示す。これより、昇温過程では確認されなかった無定形アルミナから γ-アルミナへの相転移が起こっていることが分かる。この相転移はアンモニウムミョウバンと含水硝酸アルミニウムのアルミニウム塩の熱分解中でも見られている<sup>9)</sup>。この相転移が昇温過程で確認されなかったのは昇温速度 5 K/min と速く現象的には無定形アルミナから直接 θ-アルミナへの相転移が起こったためであると考えられる。

Fig. 4 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。この TTT 図は、Fig. 3 と Table 1 の結果を

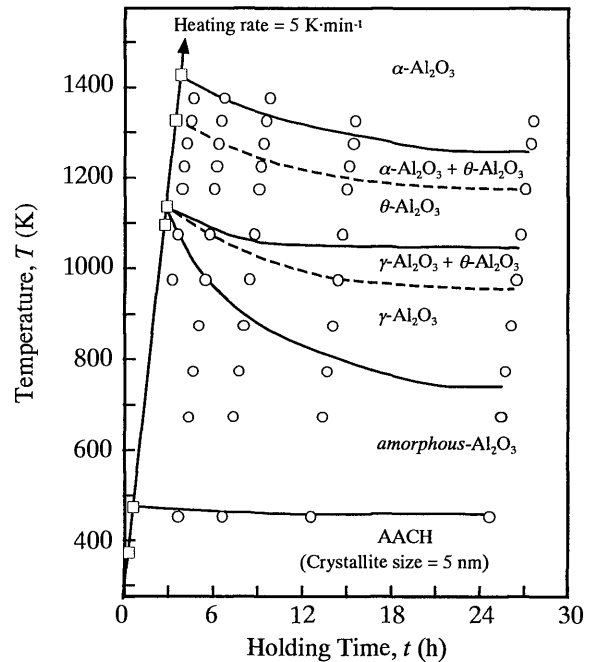
**Table 1** Products in the isothermal transformations of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) to  $\alpha$ -alumina.

Heat treatment Temperature (K)	Holding time (h)	Products
453	6.0	AACH
	12.0	Amor.-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
723	6.0	Amor.-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	24.0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
973	3.0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	24.0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1073	1.0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6.0	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1223	1.0	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	24.0	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1323	3.0	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6.0	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



**Fig. 3** High-temperature X-ray diffraction patterns. Heating rate 5 K/min.

基に作成したものである。なお、図中の保持時間は昇温時間を含んでいる。この TTT 図より、昇温速度 5 K/min で連続的に昇温した過程では、AACH は 473K で熱分解して無定形アルミナとなり、その後 1133K で  $\theta$ -アルミナに転移した後 1423K で  $\alpha$ -アルミナに相転移する。等温保持において AACH は 453 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  $\gamma$ -アルミナへ転移し、973K から 1073K で  $\gamma$ -アルミナを経由して  $\theta$ -アルミナになる。1223K から 1423K の温度範囲で、 $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移が生じる。これらの AACH から



**Fig. 4** The TTT diagram of thermal decomposition process from AACH.

$\alpha$ -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  $\theta$ -アルミナを経由して  $\alpha$ -アルミナへ転移することが分かった。

### 3.2 アルミナの $\theta$ -から $\alpha$ -アルミナへの相転移における臨界粒径

**Fig. 5** に 1323K の温度で 1, 3, 6 時間等温保持したときに得られた生成物の TEM による明視野像と回折パターンをそれぞれ示す。1323K で 1 ~ 3 時間等温保持した試料では、いずれの明視野像からも粒径 10 ~ 30nm の一次粒子からなる凝集体と 40 ~ 150nm のほぼ球形をした一次粒子が認められる。一次粒子径が 30nm 以下の粒子 (**Fig. 5** 中矢印 (A) と (C)) からの回折パターンからは  $\theta$ -アルミナの面間隔に相当するリングパターンが得られている<sup>10)</sup>。また、40nm 以上の大きな粒子 (**Fig. 5** 中矢印 (B) と (D)) からの回折パターン中にはそれぞれ  $\alpha$ -アルミナの (243) 及び (011) 面入射を示す回折パターンが認められる。1423K で 6 時間保持した試料 (**Fig. 5** (c)) は粒径が 80 から 200nm でほぼ球形の一次粒子が認められる。その回折パターンからは  $\alpha$ -アルミナの (011) 面入射の回折パターンのみが確認され、 $\theta$ -アルミナからの回折パターンは確認されなかった。制限視野 70nm $\phi$  の微小領域からの回折パターンより 30nm 以下の  $\alpha$ -アルミナ一次粒子が存在しないことが確認された。**Fig. 5** (c) 中の粒子の粒径は **Fig. 5** (a) 及び **Fig. 5** (b) に示した試料中での  $\alpha$ -アルミナの一次粒子に比べて著しく大きくなっていることから、 $\alpha$ -アルミナ

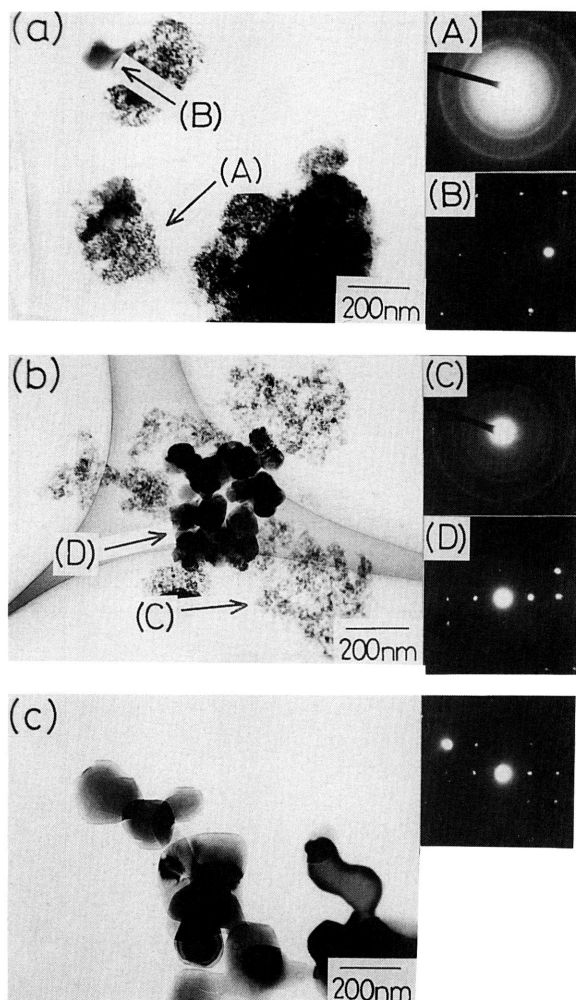


Fig. 5 TEM photographs of products after heating at 1323K: (a)  $\theta$ - and  $\alpha$ -alumina, for 1 h, (b)  $\theta$ - and  $\alpha$ -alumina for 3 h, (c)  $\alpha$ -alumina, for 6 h.

の一次粒子は相転移後急速に粒成長したと考えられる。

Wynnycky と Morris ら<sup>13)</sup>は、 $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移過程について、 $\theta$ -アルミナはまず核生成-成長機構により臨界粒径まで成長した後、シンクロシア機構により  $\alpha$ -アルミナに転移することを提案している。しかしながら、その臨界粒径の測定はされていない。そこで、 $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移における臨界粒径を決定した。Fig. 6 は 1323K で 1, 3, 及び 6 時間保持した試料での  $\theta$ -アルミナと  $\alpha$ -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<sup>13)</sup>。これより、 $\theta$ -アルミナ粒子について粒径が 15nm,  $\alpha$ -アルミナについては粒径が 60~100nm の間にピークを持つ分布曲線が得られている。さらに、粒径が約 30nm 以上の  $\theta$ -アルミナ粒子及び 30nm 以下の  $\alpha$ -アルミナ粒子は存在しないことがわかる。これらの結果から、 $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移における臨界粒径は約 30nm であることがわかった。

### 3.3 AACH の焼成雰囲気が $\alpha$ -アルミナ粒子の粒径に与える影響

$\theta$ -アルミナと  $\alpha$ -アルミナのケミカルポテンシャルは次式で表される<sup>13)</sup>。

$$\mu = \mu^0 + \frac{2\gamma V}{r} \quad (1)$$

ここで、 $\mu$  は半径  $r$  のアルミナ粒子のケミカルポテンシャル、 $\mu^0$  は標準ケミカルポテンシャル、 $\gamma$  は表面エネルギー、 $V$  はモル体積である。Fig. 7 に、式(1)

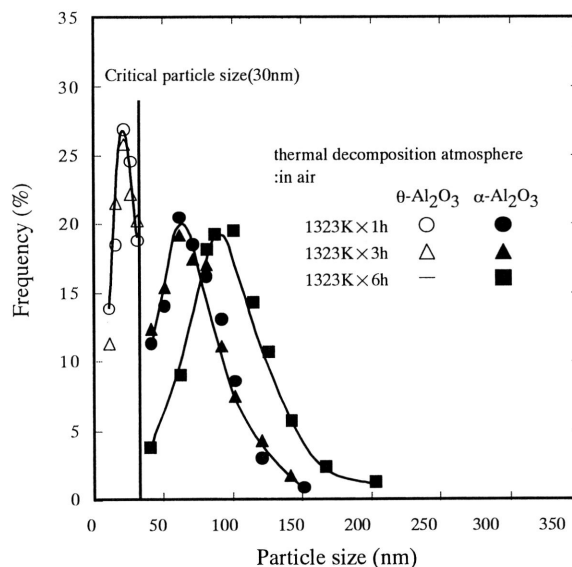


Fig. 6 Particle size distribution of  $\theta$ - and  $\alpha$ -alumina in the  $\theta$ - to  $\alpha$ -alumina transformation. These distributions were determined from TEM photographs.

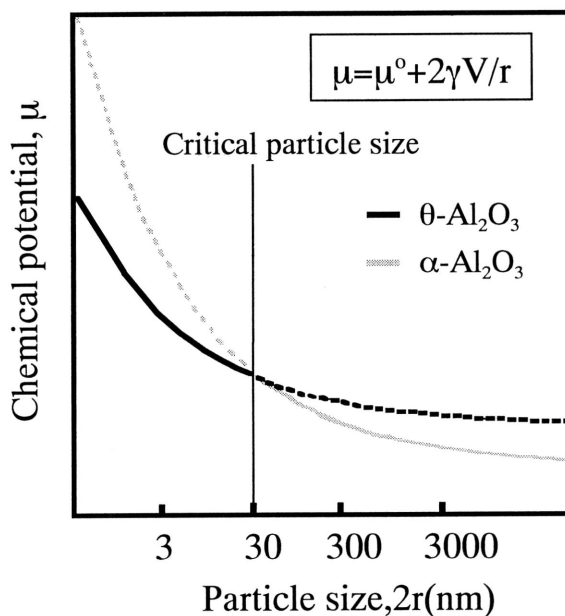


Fig. 7 Schematic drawing of the relation between chemical potential,  $\mu$  and particle size,  $2r$ .

に基づいて作成した  $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移における臨界粒径についてのコンセプトを示す。これより、臨界粒径は、主にアルミナ粒子の粒径と表面エネルギーに関係していることがわかる。したがって、 $\theta$ -アルミナの表面エネルギーを増加させることができれば、臨界粒径は 30nm より小さくなると考え

られる。その方法の一つとして  $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移過程における雰囲気ガスの  $\theta$ -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  $\alpha$ -アルミナ粒子の粒径に与える影響について検討した。

Fig. 8 に AACH を 1323K で 6 時間等温保持して得

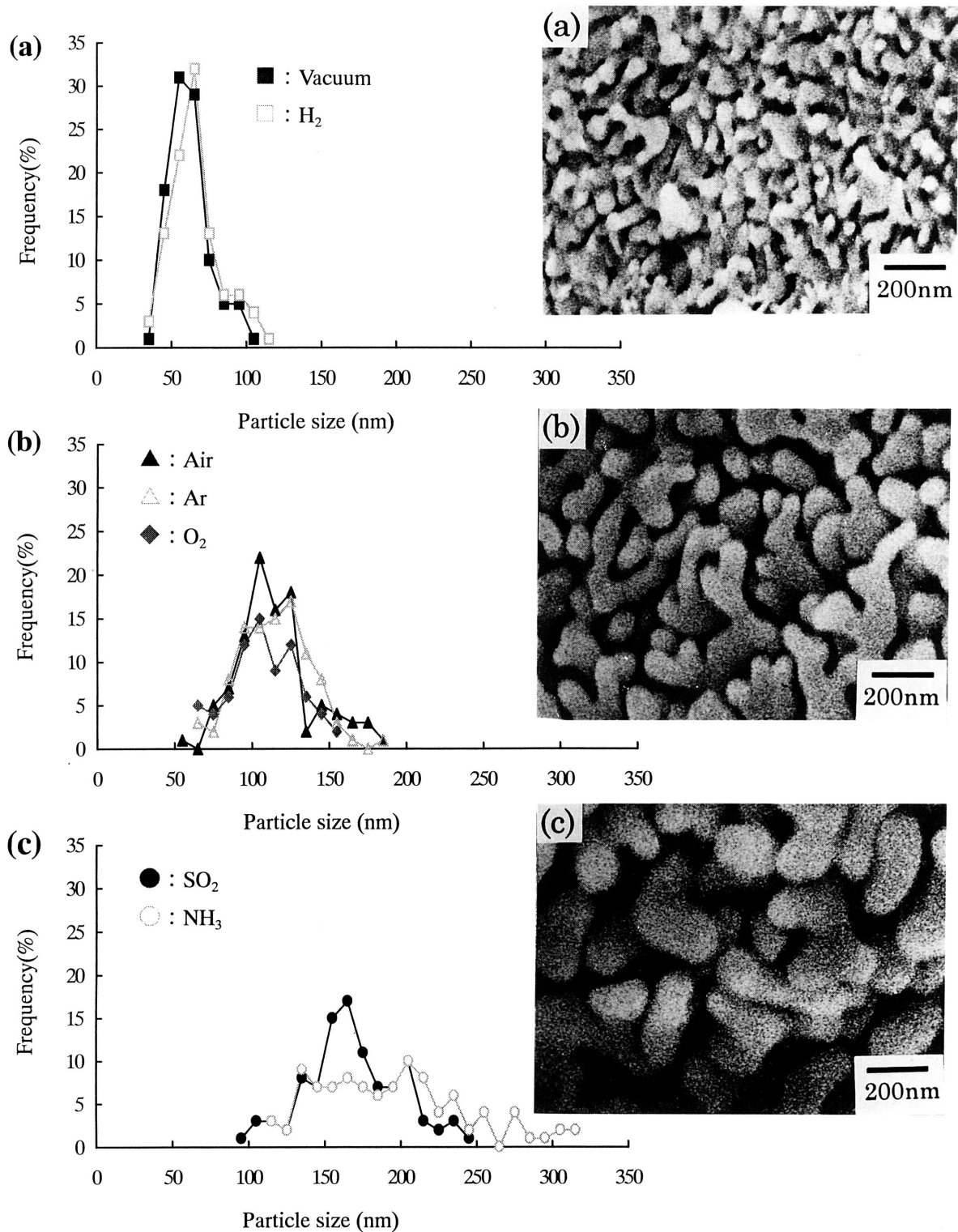


Fig. 8 Particle size distribution of  $\alpha$ -alumina in AACH held at 1323K for 6h under various thermal decomposition atmosphere.

られた  $\alpha$ -アルミナ粒子の粒度分布を示す。これより、焼成雰囲気が  $\alpha$ -アルミナ粒子の粒度分布に影響を与えることがわかった。また、AACH を熱分解及び相転移させる雰囲気は、得られた  $\alpha$ -アルミナ粉末の粒度分布の大きさにより、(a) 真空および水素、(b) 大気、アルゴンおよび酸素、(c) 亜硫酸ガスおよびアンモニアガスの3つのグループに序列化でき、平均粒径はそれぞれ (a) 60nm, (b) 114nm, (c) 170nm であった。また、平均粒径が大きくなるにつれて分布の幅が広がる傾向を示した。TEM による暗視野像から  $\theta$ -アルミナと  $\alpha$ -アルミナの粒径を調べた結果、各雰囲気において臨界粒径は 30nm 付近であった。よって、焼成雰囲気は、 $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミナへの相転移後の  $\alpha$ -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) 及び (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  $\alpha$ -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<sup>14)</sup>。一方、真空及び水素中では吸着ガスを含んでおらず、粒子の粗大化は起こらなかったものと推測される。

真空中または水素中で AACH を熱分解及び相転移することで、平均粒径が約 60nm の  $\alpha$ -アルミナ微粉末を作製することができた。

更に、得られた  $\alpha$ -アルミナ微粉末を使用することにより、粒径が 0.8 $\mu$ m 以下の高強度透光性アルミナ焼結体の作製が期待される。

#### 4. 結 論

100nm 以下の  $\alpha$ -アルミナ微粉末を作製するため AACH から  $\alpha$ -アルミナへ至るまでの熱分解及び相転移過程、及び  $\alpha$ -アルミナの粒径に及ぼす焼成雰囲気の影響について調べた。

AACH を連続的に昇温した場合、AACH は無定形アルミナに熱分解した後、 $\theta$ -アルミナから  $\alpha$ -アルミ

ナに転移することがわかった。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  $\gamma$ -アルミナへの相転移と  $\gamma$ -から  $\theta$ -アルミナへの転移が確認された。

AACH から  $\alpha$ -アルミナへの相転移経路は熱処理条件にかかわらず  $\theta$ -アルミナを経由することが分かった。

AACH の熱分解雰囲気は  $\theta$ -から  $\alpha$ -アルミナへの転移過程における  $\theta$ -アルミナの臨界粒径に影響しない。しかしながら  $\alpha$ -アルミナ粉末の粒度分布に強く影響する。AACH を真空中または水素中で熱分解することによって平均粒径 60nm の  $\alpha$ -アルミナ微粉末が得られた。

#### 参 考 文 献

- 1) 宮内克巳, 戸田堯三, セラミックス, Vol 12, p. 13-23 (1977)
- 2) 五十嵐昇, 森田敬司, セラミックス評価技術特集, エレクトロニクセラミックス, p. 63-67 (1986)
- 3) R. L. Coble, J. Appl. Phys., Vol. 32, p. 793-799 (1961)
- 4) 守吉佑介, Gypsum & Lime, Vol. 197, (1985)
- 5) 呉龍澤, 藤野茂, 森永健次, 資源と素材, Vol. 115, No. 4, (1999).
- 6) K. Hayashi, O. Kobayashi, S. Toyoda, and K. Morinaga, Materials Transactions, JIM, Vol. 32, No. 11, 1024-29 (1991)
- 7) 一ノ瀬昇, 吉田博幸, セラミックス, Vol. 10, No. 5, p. 39-46 (1975)
- 8) 林浩一, 豊田誠司, 中島邦彦, 森永健次, セラミックス論文誌, Vol. 98, p. 444-449K (1990)
- 9) 舟木好右衛門, 清水義勝, 工化, Vol. 62, p. 788-793 (1959)
- 10) ASTM X-Ray Powder Data File, 11-517.
- 11) J. R. Wynnickyj and C. G. Morris, Metall. Trans. B, 16B, 345-353 (1985)
- 12) 荒川正文, セラミックス, Vol. 12, 399-412 (1977).
- 13) A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1990)
- 14) S.-C. Liao, Y.-J. Chen, B. H. Kear and W. E. Mayo, Nanostruct. Mater., Vol10, No. 6, p. 1063-1079 (1998)