ホットプレスによる磁器誘電体材料の焼結過程

岡崎 清・武本博臣・高橋幸治

(防衛大学校電気工学教室)

Sintering Process of Ceramic Dielectric Materials by Hot Pressing

By

Kiyoshi OKAZAKI, Hiroomi TAKEMOTO and Koji TAKAHASHI

(Department of Electrical Engineering, Defense Academy, Yokosuka)

The purpose of this study is to clear the sintering process of raw powders of ceramic dielectric materials by hot pressing and the electrical property of hot pressed ferroelectric ceramics.

The results obtained are summarized as follows.

- (1) At first, systematic experiments were carried out on the variation of the apparent density (ρ) in the sintering process of the following solid reaction,

As a function of the maximum firing temperature (T_m), the hot pressing pressure (P_h) and the duration of the hot pressing (t_p) in the temperature range from room temperature to the temperature when the material turns into dense ceramic body.

When the mixture of raw powders of the equation (1) was heated by ordinary firing method, the value of ρ increased from about 700°C and the sintering was completed at about 900°C. When P_h was applied, the above solid reaction was promoted above 500°C and ρ - T_m curves were shifted to lower temperature side according to the value of P_h . The density of the ceramic body prepared by hot-pressing under the condition $T_m=800^\circ\text{C}$, $P_h=1000\text{ kg/cm}^2$ and $t_p=30\text{ min}$, was higher than that prepared by ordinary firing at 900°C for 1 hr. Next, the relation between the porosity (p) of the hot-pressed ceramics and t_p at constant T_m and P_h was examined.

- (2) The same experiments were made on the following solid reaction,

In the sintering process of the equation (2) by ordinary firing method, anomalous expansion was observed at 500~600°C. We examined ρ - T_m curves under the constant pressures, $P_h=100, 300$ and 700 kg/cm^2 . Consequently, the degree of the anomalous expansion was decreased by hot-pressing. At P_h of 300 kg/cm^2 , slight anomalous expansion was observed. Furthermore, the anomalous expansion was not observed at P_h of 700 kg/cm^2 and the apparent density increased at above 600°C. According to the above experiments, it can be assumed that the pressure to prevent the reduction of density (P_d) is about $400\sim 500\text{ kg/cm}^2$. This value seems to be useful to discuss the cause of the anomalous expansion. The density of the specimens prepared by hot-pressing under the condition $T_m=900^\circ\text{C}$, $P_h=700\text{ kg/cm}^2$ and $t_p=30\text{ min}$ was 7.6 g/cm^3 and this value is the same as that prepared by ordinary firing at 1300°C for 1 hr in the PbO atmosphere.

- (3) The dielectric property in the temperature range $0^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ was examined on several specimens of $(\text{Pb-Sr})(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ prepared by various methods. The specimens prepared by ordinary firing showed the sharp Curie peak at 310°C . The specimens prepared by hot pressing showed the flat temperature dependency of permittivity. After annealing the hot-pressed ceramics at higher temperature, the variation of dimension was measured in the direction of thickness and radius. Consequently, it was found that the ceramic body sintered by hot-pressing has a considerable residual strain in the thickness direction and this residual strain was released by annealing.

The value of the permittivity at Curie temperature was increased by annealing.

The existence of the residual strain in the hot-pressed ceramics was also supported by the X-ray diffraction pattern.

(Received March 4, 1965)

I. ま え が き

最近、高温の酸化性雰囲気中で高い圧力を加えるホットプレス法が Heartling¹⁾ や Levett²⁾ らにより試みられている。しかしながら、常温の粉末の状態から焼結完了までの間に、どのような過程を経て磁器化していくかについては、まだほとんど調べられていない。著者らは、主として電気通信用磁器誘電体材料として利用されているジルコン酸ビスマス ($\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$) とチタン酸鉛-ジルコン酸鉛系磁器 ($\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$) について、常温から焼結完了の温度範囲における温度、圧力、時間などの条件と焼結特性との関係を明らかにするための実験を行なった。この2つの材料を選んだのは、ホットプレスでなく普通の焼成方法（以下普通焼成とよぶ）によって焼成を行なった場合、単調な収縮曲線をたどって焼結するものと、焼成過程に異常膨脹を示すものの代表という意味でもある。したがって、この2つの材料粉末のホットプレス時の焼結過程に関するデータは、他の材料のホットプレスを行なう場合にも利用できるものと考えられる。以下順を追って実験結果を説明する。

II. 装置の概要と高温における加圧方法

図-1 は装置の外観で、図-2 はその概要である。この装置は新雅電機製で、炉体と高圧成形機より構成されている。炉本体は、内径 11 cm、外径 39 cm、高さ 28 cm の環状炉で、エレマ発熱体 8 本を垂直に配置し、上下約 15 cm の均熱部を有する。電圧は 120V、容量は

Fig. 1. Appearance of the hot-pressing apparatus.

Fig. 2. Schematic diagram of the hot-pressing apparatus.

8 kW である。高圧成形機は、最高全圧 6 t の油圧で、圧力を一定に保持できるような制御装置を付属している。900°C 以下の温度における加圧実験にはステンレス (SUS 27) の金型を、それ以上の温度における実験にはアルミナ磁器の型を用いた。金型の上部には、図-3 に示すように Pt-PtRh の熱電対を挿入するための穴をあけた。型を直接金属製の成形機にのせて加熱すると、熱伝導のためピストンまで加熱されるので、図-2 に示すように断熱のためのアルミナ磁器棒が上下に入っている。

Fig. 3. Die.

そのほか 図-2 の金属棒の部分を手冷によって冷却するとか、炉の上下面に輻射熱を防ぐための遮蔽板を設けるなどの処置を講じる必要がある。

ホットプレスの条件を示す記号を次のように定める。

T_m : 最高温度 (°C)

P_h : 最高温度で加えた最高圧力 (kg/cm^2)

t_p : 最高温度で最大圧力を加えた時間 (min)

高温において圧力を加えるには、次のような各種の方法が考えられる。

(1) SP 法 図-4 (c) に示すように、 T_m (°C) に達した後、 P_h (kg/cm^2) を t_p (min) 加える。

(2) GP 法 図-4 (a) に示す圧力のかけ方である。

低温で一定の圧力を加えたまま成形機を固定し、炉の昇温に伴う金型などの熱膨脹を利用して圧力を徐々に上昇させ、 T_m (°C) に達したときにちょうど P_h (kg/cm^2) の圧力が加わるようにするものである。

Fig. 4. Standard procedure of hot-pressing.

この方法は、圧力が徐々に加わるため、試料の破損も少ないようであった。

(3) DP 法 図-4 (b) に示すように、常温から T_m (°C) に達するまで一定の圧力 P_h (kg/cm²) を加える方法である。一種の恒圧変化であるから、後述のように異常膨脹時の圧力の推定など、焼結機構の究明のためには有用な方法である。

以上説明した3つの方法にはそれぞれ特徴があるが、ここでは主として GP 法と DP 法を用いた。また最高温度に達するまでの昇温速度は、300°C/hr とした。

III. ホットプレスによる $\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$ の焼結

BaTiO_3 にジルコン酸ビスマス ($\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$) や錫酸ビスマス ($\text{Bi}_2(\text{SnO}_3)_3$) を微量添加すると、誘電率温度特性の平坦なコンデンサ用誘電体が得られることが知られている³⁴⁾。 $\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$ それ自身は誘電体材料としてそれほど有用なものではないが、

の反応は 700°~900°C の比較的低温度でおこる³⁵⁾のためにホットプレスによる焼結過程の研究を行なう対象として、まずこの材料を選んでみた。図-5 は、普通焼成によって温度上昇率 300°C/hr で加熱したときの収縮曲線である。式 (1) の反応は、大体 700°C から収縮しはじめ、900°C で焼結を完了する。この反応時に、ホットプ

Fig. 5. Expansion and shrinkage curves in the ordinary firing process.

Fig. 6. Maximum firing temperature (T_m) vs apparent density (ρ) characteristics under constant pressures.

レスによって圧力を加えるならば、図-5 のような収縮曲線が低温側に移動することが期待されるわけである。

図-6 は GP 法によってホットプレスを行なった場合の結果で、 P_h をパラメータとして、得られた試料の密度 ρ と最高温度 T_m の関係を示したものである。 P_h としては、0, 600, 800, 1000 kg/cm² をとった。

$P_h=0$ というのは、普通焼成のことである。 t_p はいずれも 0, すなわち最高温度 T_m (°C) で最大圧力 P_h (kg/cm²) に達した瞬間に昇温ならびに加圧をやめた場合である。図-6 をみると、 ρ - T_m 特性は次の3つの領域に分けられる。

(1) A (低温) 領域 (室温~200°C)

室温~200°C の範囲では、同一圧力に対して、 T_m が高くなるほど高い ρ を示した。 T_m をパラメータとして、 P_h と ρ の関係に書き改めると、図-7 (a) のようになる。常温で粉体を成形する場合、粉体の密度は成形圧力の対数 $\log P$ に対して直線的な関係を満足することが知られている³⁶⁾。温度を上げても、A 領域では ρ - $\log P_h$ の直線関係はほぼ満足されているようである。そして温度が高くなるほど、 ρ - $\log P_h$ の直線の傾斜がゆるやかになっていく。同様の傾向は、ステアタイト磁器原料粉末や BaTiO_3 粉末の場合にもみられた。(図-7 (b), (c))

(2) B (飽和) 領域 (200°~500°C)

Fig. 7. Relation between the compacting pressure (P_h) and the apparent density (ρ) at low temperature region A.

この温度範囲では、 P_h によって充填密度は異なるが T_m に対して ρ は飽和の特性を示している。換言すれば、 ρ - $\log P_h$ 直線の傾斜が温度によってほとんど影響されない温度領域である。

いずれにしても、A, B の両領域では、固相反応は全く進行していないと考えるべきであろう。

(3) C (固相反応促進) 領域 (500°C 以上)

500°C 以上になると、急速に固相反応が促進される。普通焼成の場合にくらべて、圧力を加えたときには ρ - T_m 特性の立ち上がりが著しく低温側に移動している。普通焼成のときの ρ - T_m 曲線の出発点 ($T_m = \text{室温のときの } \rho \text{ の値}$) が、 $P_h = 600 \text{ kg/cm}^2$ のときの ρ - T_m 曲線の出発点と一致しているのは、普通焼成の試料の常温における成形圧力が 600 kg/cm^2 であったからである。

図-6 の結果から明かなように、 $T_m = 800^\circ\text{C}$ で $P_h = 1000 \text{ kg/cm}^2$ を加えたときには、 900°C で普通焼成を行なったときよりも高い密度の試料を得ている。このことは、 $\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_2$ にホットプレスを行なうことにより焼結温度を少なくとも 100°C は下げ得ることを意味するものである。

図-8 は、 $T_m = 800^\circ\text{C}$ で P_h を一定に保持したときの試料の吸水率 (p) と加圧時間 (t_p) の関係を示したものである。吸水率は、試料を1時間煮沸した後表面をふ

Fig. 8. Relation between the porosity (p) and the duration of hot pressing (t_p) at constant temperature.

いた後の重量と、それを乾燥した後の重量から計算したものである。 p は P_h が大きいほど、また t_p の経過とともに急速に減少してゆく。電気通信用に用いられる誘電体磁器としては、耐湿性の見地から吸水率が少なくとも 0.1% 以下であることが必要と考えられているが、 $T_m = 800^\circ\text{C}$ で、 $P_h = 1000 \text{ kg/cm}^2$ の圧力を $t_p = 30 \text{ min}$ 以上加えれば、この条件が充たされる。また、図-8 中に示したように、 900°C ならば、 600 kg/cm^2 以上の圧力を短時間加えることにより、高密度でほとんど吸水率のない磁器が得られる。

IV. ホットプレスによる $\text{Pb}(\text{Ti-Zr})\text{O}_3$ 系磁器の焼結

$\text{Pb}(\text{Ti-Zr})\text{O}_3$ 系磁器 (以下 PZT 系磁器と略称) は周知のとおりすぐれた圧電材料として最近とくに注目されている材料である。この系統の磁器は、普通の焼成方法によると、 $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成を行なう必要があるが、 1100°C 以上になると PbO の蒸発を伴うので、 PbO の雰囲気中で焼成を行なうなど、 PbO の蒸発防止の措置が必要である⁷⁾。PZT 磁器の焼結に際して、ホットプレスを用いることにより、焼結温度を 1100°C 以下に下げることができれば、 PbO の蒸発を防止して緻密かつ均一な磁器が得られるはずである。また、PZT 磁器の焼成過程においては、 600°C 付近で 10% 程度の異常膨脹を示す⁸⁾ が、この異常膨脹がホットプレスによってどのような影響を受けるかということも、異常膨脹の機構を究明する上で興味のあることである。このような観点から、ホットプレスによる PZT 系磁器の焼結過程に関する実験を行なった。実験に用いた試料粉末 F-0 は、 $(\text{Pb}_{0.94}\text{-Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.53}\text{-Ti}_{0.47})\text{O}_3$ となるように、 PbO , SrCO_3 , ZrO_2 , TiO_2 を配合した粉末である。この試料の普通焼成時の膨脹収縮曲線は図-5 中に示した。 900°C 以下のホットプレスにはステンレスの金型を、 900°C 以上の場合にはアルミナ磁器の型を用いた。図-9

Fig. 9. Maximum firing temperature (T_m) vs apparent density (ρ) characteristics under constant pressures.

は DP 法でホットプレスを行なったときの最高温度 (T_m) と試料の密度 (ρ) の関係を図示したものである。同図には、参考のために常温で 1000 kg/cm^2 の圧力で予備成形した試料を、 PbO 雰囲気中で普通焼成を行なった場合の結果をも示した。普通焼成のときには、 550°C 付近において異常膨脹現象を示すため、密度 ρ はその付近の温度で一旦低下し、 600°C 以上の温度から逐次焼き縮んで 1300°C 付近で焼結する。ホットプレスのときには ρ - T_m 曲線は圧力の増加とともに逐次低温側に移動する。 $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$ の圧力を $t_p = 30 \text{ min}$ 加えたときには、異常膨脹は示さず、図-6 に示した $\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$ の場合と同様の傾向を示し、 600°C 付近から急速に焼結がすすむ。 $P_h = 100 \text{ kg/cm}^2$ のときには、かなりの異常膨脹がみられ、 600°C 付近の密度は 200°C の密度に比べて低下している。また、 $P_h = 300 \text{ kg/cm}^2$ の場合にも、 600°C の密度は 200°C の密度よりもやや低く、試料は $P_h = 300 \text{ kg/cm}^2$ の圧力に打勝ってなお異常膨脹をしているといえる。図-9 は、DP 法すなわち図-4 に示したように常温から T_m に達するまで一定の圧力を加える方法によるものであるから、図-9 の結果は、恒圧時の密度-温度曲線であるということが

Table 1. The variation in dimension, weight and density of hot pressed specimens ($\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$) by annealing.

	No. 4			No. 5			No. 6		
	b.a.	a.a.	Variation	b.a.	a.a.	Variation	b.a.	a.a.	Variation
Diameter	15.20 mm	15.35 mm	+0.98%	14.65 mm	15.40 mm	+5.12%	15.45 mm	15.35 mm	-0.64%
Thickness	0.745 mm	0.767 mm	+2.95%	1.16 mm	1.28 mm	+10.3%	0.624 mm	0.630 mm	+0.96%
Volume	0.135 cm ³	0.141 cm ³	+4.44%	0.196 cm ³	0.237 cm ³	+20.92%	0.117 cm ³	0.116 cm ³	-0.85%
Weight	0.9852 g	1.0164 g	+3.12%	1.4830 g	1.5039 g	+0.06%	0.8891 g	0.7953 g	-10.56%
Density	7.29 g/cm ³	7.21 g/cm ³	-1.09%	7.57 g/cm ³	6.34 g/cm ³	-16.25%	7.60 g/cm ³	6.86 g/cm ³	-9.73%
Hot-Pressing-SP method									
$T_m = 800^\circ\text{C}$									
$P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$									
$t_p = 30 \text{ min}$									
Annealing 1200°C , 30 min									
b.a. : before annealing; a.a. : after annealing									

できる。図-9 の結果から、試料 F-0 の粉末を焼成時に加圧することによって、試料に密度低下を起させないための圧力 (P_a) は、 300 kg/cm^2 よりも大きく 700 kg/cm^2 よりも少ない程度、すなわち、大ざっぱにみて、 $P_a = 400 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ 程度と推定できる。この値は、異常膨脹の原因を究明する場合の一つの手懸りとなる。

図-9 をみると、 $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$ の場合には $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で急速に焼結がすすみ、普通焼成の場合にくらべて約 400°C も低い温度で同一程度の密度の磁器が得られる。 $T_m = 900^\circ\text{C}$, $P_h = 700 \text{ kg/cm}^2$, $t_p = 30 \text{ min}$ の SP 法によるホットプレスでは、密度は 7.6 で光沢もあり、密度に関するかぎり充分緻密な磁器が得られた。

V. ホットプレスした試料の電気的性質

図-10 は、各種の条件で作成した試料の $0^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲における誘電特性の測定結果である。No. 1 は、 PbO 雰囲気中で 1300°C で 1 時間 普通焼成を行なった試料で、 310°C 付近に最高 6000 程度の誘電率のピークが観察される。No. 2, No. 3 は、SP 法によってホットプレスを行なった試料で、No. 2 の密度は 7.29 g/cm^3 , No. 3 の密度は 7.60 g/cm^3 であった。No. 2, No. 3 では誘電率のピークがほとんどみられず、平坦な温度特性を示していた。No. 4 はホットプレスした試料をもう一度 1200°C で焼鈍を行なった場合の結果である

No. 1: Ordinary firing
No. 2, No. 3: Hot pressing
No. 4: After annealing hot-pressed specimen

Fig. 10. Dielectric properties of various specimens ($\text{Pb-Sr})(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$.

が、誘電率のピークは普通焼成のものにかなり近づいてくるようであった。

表-1 は、ホットプレスした試料の焼鈍による寸法変化を示したものである。焼鈍は、PbO の雰囲気中で行なったので、試料によっては PbO を吸着したためか、多少重量の増加したのものもあった。この中でとくに注意すべきことは、直径方向と厚み方向の寸法の変化の異なることである。これは、ホットプレス法で焼結したとき、厚み方向に大きな歪を受け、その歪が焼鈍の時に解放されるためであると思われる。

BaTiO₃ のキューリー点における誘電率のピークが、歪力や直流バイアスによって著しく抑制されることが知られている⁹⁾が、図-10 の No. 2, No. 3 の平坦な誘電

率の温度特性は、ホットプレス時に生じた残留歪の効果と考えるべきであろう。

図-11 は、普通焼成とホットプレスによって充分緻密に焼結した試料のX線回折結果の比較である。これを見れば明らかなように、ホットプレスによる試料は、回折線の半減値幅が著しく大きく、かなりの歪を受けていることを裏付けているようである。

VI. む す び

以上、磁器誘電体材料として用いられている材料のうち、単調な収縮曲線をたどって焼結するものと焼成時に異常膨脹を示すものの代表例として、Bi₂(ZrO₃)₃とPZT 磁器を選び、ホットプレスによる焼結過程とホットプレスした試料の電気的性質についての実験結果を述べた。その主な成果を要約すると、次のとおりである。

- (1) ホットプレス時の温度、圧力、時間などの条件と試料の焼結特性の関係について系統的な実験を行ない、ホットプレスによる Bi₂(ZrO₃)₃とPZT 磁器の焼結過程に関する知見を得ることができた。
- (2) PZT 磁器のホットプレスに関する実験結果から、PZT 磁器となるべき原料粉末の焼結時における密度低下を抑制するのに必要な圧力は 400~500 kg/cm² 程度であると推定することができた。
- (3) PZT 磁器のホットプレスにより、普通焼成にくらべて 300°~400°C も低温で充分緻密な磁器を得ることができた。
- (4) ホットプレスにより作成した PZT 磁器は、残留歪のためキューリー点における誘電率の極大は著しく抑制され、温度特性の平坦な特性となった。圧電材料としての応用のためには、この残留歪を除去し、コンデンサとしての応用のためには、この残留歪を積極的に利用し、誘電率温度特性の平坦な材料をつくることも可能である。

などである。

前述の PZT 磁器のホットプレスは DP 法によるものであるが、GP 法による場合にはかなり異なった結果を得る。そしてプレスの条件によっては、金属鉛が析出してくるような場合もあった。これらの現象についてはまだ実験中なので、次の機会に報告することにしたい。

文 献

- 1) G.H. Heartling, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42** [11] 679-84 (1963).
- 2) P.D. Levett, *Ibid.*, **42** [6] 345-52 (1963).
- 3) W.W. Coffeen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [10] 480 (1954).
- 4) 岡崎, 柏原, 窯協, **73** [3] 86~92 (1965).
- 5) 岡崎, 窯協, **65**, [738] 137~43 (1957).
- 6) 吉岡, 岡崎, 窯協, **69** [9] 307~12 (1961).
- 7) 岡崎, 窯協, **66** [11] 260~66 (1958).
- 8) 岡崎, 吉岡, 高橋, 窯協, **73** [1] 17~24 (1965).
- 9) 田中, チタン酸バリウムとその応用 (オーム社)

(3/4/65 受付)

Target Cu, Filter Ni, Voltage 30 kV, Current 15 mA, Scale Factor 16, Multiplier 1, Time constant 1, Scanning Speed 1°/min, Divergency 1°, Receiving Slit 0.2 mm.

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of specimens (Pb_{0.94}-Sr_{0.06})(Zr_{0.58}-Ti_{0.42})O₃ prepared by (a) hot-pressing, $T_m=800^\circ\text{C}$, $P_h=700\text{ kg/cm}^2$, $t_p=30\text{ min}$ and (b) ordinary firing, 1300°C , 1 hr in PbO atmosphere.