アナターゼ型酸化チタンのマイクロ波加熱による急速昇温焼結

伊熊泰郎・繁村 卓

神奈川工科大学, 243-02 厚木市下荻野 1030

Rapid-Rate Sintering of Anatase-Type TiO_2 by Microwave Heating

Yasuro IKUMA and Takashi SHIGEMURA

Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimo-ogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02

[Received March 2, 1993; Accepted May 21, 1993]

A TiO_2 powder compact was exposed to 2.45 GHz microwave (0.1–0.8 kW) for 0.5–60 min and the response of TiO_2 was examined by measuring the surface temperature of the specimen. Anatase-type TiO_2 was heated up to 950°C but rutile-type TiO_2 was not heated. At a constant power output the temperature of anatase-type TiO_2 was higher for larger specimens, and at a constant specimen weight the temperature of the specimen was higher at higher power output. The grain size was larger in the bulk than near the compact surface. The transformation of anatase-type TiO_2 to rutile-type TiO_2 also proceeded more extensively in the bulk than near the surface. These differences were ascribed to the temperature difference caused by the small penetration depth of microwave in this oxide.

Key-words: Microwave sintering, Anatase-type TiO_2 , Rapid-rate sintering

1. 緒 言

セラミックスの加熱に通常用いられる外部加熱型電気炉では、ヒーターの熱を被加熱物体の表面に伝達し熱伝導により内部へ伝える。他の方法として、高周波を用いた誘導加熱や、マイクロ波を用いた誘導加熱のように試料自体が熱を発生する内部加熱がある。この高周波誘導加熱では、電位傾度が高いとき絶縁体破壊が起こる可能性があるが、マイクロ波加熱では、周波数が非常に高いので、加熱時の電位傾度はきわめて低く¹⁾、絶縁体破壊を起こさずに加熱することができる。この加熱では、マイクロ波が物質内部に浸透し誘電損失により吸収され、熱に変換（内部加熱）されるため、熱伝導に要する時間は不要となり、外部加熱にみられない急速加熱が可能となる^{2),3)}。更に、物体以外の不必要な部分を加熱するための熱はほとんど必要でなく、原理的には非常に効率の良い加熱が行われる。一方、マイクロ波に使用される電力は電気炉などで利用される電力と比べると高価なのでコストを十分に考える必要があるが、マイクロ波加熱を工業化した場合、生産工程の自動化、省力化、短縮が期待できる。

マイクロ波を利用したセラミックスの加熱や焼結が最近研究されるようになってきたが、マイクロ波が照射されたときの物質の挙動は材質、大きさ、電源出力、温度など各種の要因に依存し^{3)~8)}、解明されていない点が多い。更

に、マイクロ波照射中の試料内部温度測定も重要な課題の一つである。アナターゼ型 TiO_2 は準安定相であり、高温に加熱すると安定相のルチル型 TiO_2 に不可逆的に相転移するので、試料内部の温度を予想するために利用できると考えられる。本研究では、これまでマイクロ波に対する挙動が報告されていないアナターゼ型 TiO_2 にマイクロ波を照射し、試料の状態を調べ、照射中の試料の温度分布などを知ることを目的とした。

2. 実験方法

アナターゼ型 TiO_2 （国産化学，香蘭印）粉末を0.2～1.0 g 秤量し，98 MPa の圧力で一軸加圧成形し，その後147 MPa の圧力で静水圧成形したものを焼結用錠剤とした。錠剤は，直径10 mm，厚さ1～6 mm の大きさであった。これをマイクロ波加熱炉又は，通常の電気炉に入れて焼結した。マイクロ波加熱においては，シングルモードマイクロ波（2.45 GHz）電源（電気興業，UP-5）を使用した装置³⁾で実験を行った。試料を30 min⁻¹で回転させ，電源出力を0.1～0.8 kW まで数秒で上げて出力を一定に保持してマイクロ波を照射した。あらかじめ校正した赤外温度計（日本アビオニクス，検出波長0.5～140 μm ）で室温から800°Cまでの試料表面温度を測定し，光高温計（チノー製，検出波長0.6 μm の単色光）でそれ以上の温度を測定した。なお，これらの温度計の測定誤差は以前に報告³⁾したとおりである。

通常の電気炉を用いた焼結では，電気炉をあらかじめ1000°Cに保持しておき，炉外にある試料を1 min かけて急速に電気炉内に挿入した。試料を1000°Cで各種時間加熱後，1 min かけて電気炉から取り出した。

以上のような方法で加熱，焼結した一部の試料を用いて，収縮率を求め，表面や断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。更に，試料の温度分布を知るためにX線回折を行った。まず，錠剤試料のままX線回折を行い，表面における TiO_2 の結晶相を調べ，次にこの錠剤を粉碎して得た粉末のX線回折を行い，主に錠剤内部における TiO_2 の結晶相を調べた。

3. 結果と考察

3.1 マイクロ波照射による加熱

一定出力 (0.6 kW) のマイクロ波を各種大きさのアナターゼ型 TiO_2 錠剤に照射し、試料表面温度を測定した結果を図 1 に示す。マイクロ波を照射すると試料温度は上昇し、1~2 min で最高温度に達した後ほぼ一定温度となった。この図から、アナターゼ型 TiO_2 は ZnO ³⁾ と同様に加熱でき、昇温速度や最高温度は試料の大きさに依存することが分かる。例えば、1.0 g 試料では 900°C に達するのに約 1 min であり、 ZnO と同様に急速昇温が可能である。最高温度が試料の量とともに高くなるのは、大きい試料ほど単位質量当たりの熱放射が少なく、蓄積エネルギーが大きくなるからであり、 ZnO の場合と同じ考え方³⁾ で説明できる。なお、ルチル型 TiO_2 の粉末成形体にマイクロ波を

Fig. 1. Response of TiO_2 to microwave at different weights; temperature versus time. Microwave generator power output was 0.6 kW.

Fig. 2. Microwave sintering of TiO_2 at different microwave generator power output. (a) 0.8 g TiO_2 and (b) 1.0 g TiO_2 .

各種条件で照射したが、ほとんど加熱されなかった。このように加熱状態が結晶構造によって異なるのは誘電損失のような物性がアナターゼ型 TiO_2 とルチル型 TiO_2 で異なるからである。

一定の大きさのアナターゼ型 TiO_2 錠剤 (0.8 g) に各種出力でマイクロ波を照射し、試料表面温度を測定した結果を図 2 (a) に示す。マイクロ波を照射すると試料温度は徐々に上昇し、0.4 kW 以下の出力では約 150 s (遅い昇温速度) かかり最高温度に達したが、0.6 kW 以上の出力では 100 s 以内 (早い昇温速度) で最高温度に達し、その後一定温度となった。更に、この図から 0.4 kW 以下の出力では試料温度は 500°C 以下であったが、0.5 kW 以上の出力では試料温度は 850°C 以上となったことが分かる。試料量を増加 (1.0 g TiO_2 錠剤) して同様の実験を行った結果を図 2 (b) に示す。0.8 g 試料の場合より昇温速度が速く、高出力では最高到達表面温度が約 960°C になり、低出力 (0.3~0.4 kW) でも 900°C の温度に達した。また、0.1~0.2 kW の出力でも試料温度が一定とならず、ゆっくりと昇温することが分かる。

同一照射時間における到達温度がマイクロ波出力に依存することを示すために、マイクロ波照射後 60 s における試料温度を出力の関数として図 3 に示す。この図から、マイクロ波の出力が高くなると、60 s 後の到達温度も徐々に上昇することが分かる。0.8 g 試料の場合、0.6 kW と 0.7 kW の間で到達温度が急激に上昇し、1.0 g 試料では 0.4 kW と 0.5 kW の間で同様な到達温度の上昇がある。以上のように試料温度 T や昇温速度が電源出力 W に依存することは、試料が吸収するマイクロ波エネルギー量で説明できる。マイクロ波の吸収エネルギー P ⁷⁾ は：

$$P \propto E^2 \epsilon_r \tan \delta \quad (1)$$

で表される。ここで E は電場、 ϵ_r は誘電率、 $\tan \delta$ は誘電体損失角である。試料の状態などが一定であれば、ほぼ $E^2 \propto W$ と考えられるので、 $P \propto W$ となる。熱損失、 $\epsilon_r \tan \delta$ などが変化しない場合、 $T \propto W$ となり図 3 の低温部分 (R.T.~500°C) がほぼ直線になっていることが説明できる。熱放射は温度の 4 乗に比例して大きくなるので、熱放射だけが原因であれば図 3 のグラフは滑らかな曲線に

Fig. 3. Temperature of TiO_2 after exposure to microwave for 60 s.

なるはずである。しかし、図3では500℃以上で急激に温度が高くなっているのに、熱放射の増加ではこの図の結果を説明できない。後に述べるように、試料の微構造観察、 TiO_2 の結晶相の同定結果などから、この温度領域で試料の $\epsilon_r \tan \delta$ が変化したのではないかと考えられる。

3.2 微構造

マイクロ波照射後の試料の微構造を図4に示す。比較のためにアナターゼ型 TiO_2 を通常の電気炉中、1000℃で40 min 焼成した試料の微構造も図4に示す。この図から、通常の電気炉で焼成した場合、試料表面と内部の微構造に差はないが、マイクロ波焼成した場合、試料表面と内部の微構造は異なることが分かる。つまり、アナターゼ型 TiO_2 をマイクロ波焼結した場合、温度にむらが生じたと考えられる。低出力(0.4 kW)で焼成した試料では内部の粒径は細かいのに対し、表面の粒子は凝集している。一方、高出力(0.8 kW)で焼成した試料では表面の粒子は細かいが、内部は明らかに粒成長している。このような結果を説明するために試料を回転せずにそのままマイクロ波(0.8 kW)を30 min 照射した結果を図5に示す。マイクロ波の入射面では粒子一つ一つがはっきりと識別され、しかも焼結し粒成長しているの、高温になったことが分かる。一方、マイクロ波の出射面では粒径が細かく、ほとんど加熱されなかったことが分かる。これは、マイクロ波が

Fig. 4. Scanning electron micrographs of TiO_2 (0.8 g) sintered by microwave heating for 30 min and conventional furnace for 40 min. (a) Microwave power output $P=0.4$ kW, surface, (b) $P=0.4$ kW, inside, (c) $P=0.8$ kW, surface, (d) $P=0.8$ kW, inside, (e) conventional furnace (1000°C), surface, and (f) conventional furnace, inside.

Fig. 5. Scanning electron micrographs of TiO_2 (0.8 g) sintered by microwave heating (0.8 kW) for 30 min without rotation. (a) the side of incident microwave, and (b) the side of emerging microwave.

入射側で試料に吸収され⁹⁾、マイクロ波の減衰した出射側では高温にならなかったからである。これと同一条件(0.8 kW)で試料を回転させた場合(図4(c),(d))、試料表面は入射側と出射側とに交互になるのであまり高温になっていないが、常にある程度のマイクロ波が照射される内側は高温になったものと思われる。しかも、外部より内部が高温になるので熱放射で失われる熱が少なく、図2(a)に示すとおり、0.8 kWでは約900℃の高温になっている。一方、0.4 kW(図4(a),(b))では出力が小さいため、表面で大部分のマイクロ波が吸収され、内部に到達したときは試料を加熱するだけのエネルギーがないので、表面だけが加熱され、粒径も少し大きくなったように見受けられる。しかし、0.4 kWでは表面温度が約500℃と低い(図2(a))ので、図4(a)で見られる一つ一つの粒子は緻密化していないはずである。

アナターゼ型 TiO_2 (A) を高温に加熱するとルチル型 TiO_2 (R) へ不可逆的に相転移するが、相転移開始温度は合成法、不純物などに依存する¹⁰⁾。そこで、本研究で用いたアナターゼ型 TiO_2 をDTA(示差熱分析法)で調べたところ、約950℃で相転移が開始することが分かった。したがって、マイクロ波加熱した試料と通常の電気炉(1000℃)で加熱した試料中のR量を求めることによって、マイクロ波照射中試料の内部温度が1000℃になったか否かが分かる。0.8 kW出力のマイクロ波を0~90 min照射した試料(0.8 g TiO_2)と電気炉で0~120 min加熱した試料の両方について、試料表面と、これを粉碎した試料全体(主に内部)のX線回折結果からアナターゼ相とルチル相の最強ピークの高さをA, Rとして求め、計算した $R/(R+A)$ の値を図6に示す。この図のデータはばらつきがあるものの、おおむねS字カーブをしており、菱

Fig. 6. Transformation of anatase-type TiO_2 (A) to rutile-type TiO_2 (R) during heating by microwave and conventional furnace. Sample was 0.8 g. (a) Microwave, inside (0.8 kW), (b) microwave, surface, (c) conventional furnace, inside, and (d) conventional furnace, surface. In conventional furnace, samples were heated from room temperature to sintering temperature in 1 min.

田ら¹¹⁾の結果とも一致している。通常の電気炉で加熱した場合、試料内部はほとんどアナターゼ型のままで少しだけルチル型に転移したが、表面では時間の経過とともにルチル型が急激に増加した。表面では炉からの放射熱のため内部より高温になり相転移が進行したが、内部へは熱伝導による熱しか伝わらないので、相転移が進行しなかったと考えられるが、図4(e),(f)を見る限り、粒成長に差が出るほどの温度差ではなかったようだ。

これに対して、マイクロ波照射すると表面の相転移量より内部の相転移量が多い(図6)ので、図2(a)で示したように表面は約930°Cであったが、内部は1000°C以上の温度であったと思われる。これは図4(c),(d)で示した結果とも良く対応する。内部の方が高温になったので、アナターゼ型 TiO_2 をマイクロ波焼結すると温度にむらが生じることが分かる。しかし、 ZnO をマイクロ波焼結した場合、このような温度のばらつきはなかった³⁾。これは ZnO より TiO_2 の方がマイクロ波の電力半減深度が小さいからだと考えられる。なお、マイクロ波加熱した試料の内部でルチル型 TiO_2 の量が多くなったのは、温度が高くなったのではなく、マイクロ波の照射によってアナターゼ型 TiO_2 からルチル型 TiO_2 への相転移が促進されたとも考えられる。この点については今後の課題である。

3.3 焼結性

マイクロ波加熱した試料の収縮率と加熱時間の関係を図7に示す。収縮率は時間の経過とともに増加しているが、通常の電気炉(1000°C)よりマイクロ波加熱(表面温度:930°C)の方が収縮率が多い。これは、マイクロ波焼結では内部が1000°Cより高温になっていたことを暗示するものであり、図4や図6の結果とも良く対応する

Fig. 7. Shrinkage of TiO_2 (0.8 g) sintered by microwave heating (0.8 kW) and conventional furnace (1000°C).

結果である。

アナターゼ型 TiO_2 のマイクロ波加熱中は問題がなかったが、冷却時に試料が粉碎されたため、焼結体の密度は測定できなかった。酸化亜鉛³⁾がマイクロ波で均一加熱され、焼結後も正常に冷却されたのと同対照的である。本研究で用いた装置³⁾では試料以外の部分はほとんど加熱されないで、熱衝撃により粉碎したのではないかと考えられる。しかし、本実験で用いた大きさの試料では相当な急冷をしないと熱衝撃で破損する可能性は少ないし、その場合でも亀裂がはいる程度で、粉碎しない。また、実際にゆっくり出力を低下させて冷却したが、それでも破壊したので原因はほかにある。図4(c),(d)で示したとおり、0.8 kW の出力では表面より内部の方が高温になった。したがって、マイクロ波加熱した試料では不均一な焼結が進行したことは明らかであり、それが原因で内部歪が発生し、冷却時に試料の粉碎が起こったものと考えられる。

4. まとめ

酸化チタンの粉末成形体にマイクロ波(2.45 GHz)を照射し、試料の加熱状態、加熱後のX線回折、電子顕微鏡による観察、収縮率の測定などを行ったところ、以下のような結果が得られた。

(1) アナターゼ型 TiO_2 はマイクロ波加熱され、電源出力が一定のときは試料が大きいくほど高温になり、試料の大きさが一定のときは電源出力が大きいくほど高温になった。しかし、試料表面温度の上限は約960°Cであった。

(2) 高出力(0.8 kW)でマイクロ波加熱したアナターゼ型 TiO_2 の微構造を観察した結果、錠剤表面より内部の方が粒成長しており、X線回折により調べたルチル型 TiO_2 への転移量も、表面より内部の方が多く、錠剤表面より内部の方が高温になったことが分かった。これはアナターゼ型 TiO_2 のマイクロ波電力半減深度が小さいため

ある。また、収縮率は通常の炉で焼結したものより良かった。

(3) アナターゼ型 TiO_2 はマイクロ波で加熱されるが、ルチル型 TiO_2 は加熱されなかった。

(4) 通常の電気炉でアナターゼ型 TiO_2 を急速昇温焼結した場合、錠剤内部より表面でルチル型 TiO_2 へ相転移が早く進行した。

謝 辞 この研究の一部は文部省科学研究費補助金 (No. 03650634) の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) 加藤忠男, 工業加熱, **27**, 82-83 (1989).
- 2) 高橋勘次郎, “高周波の基礎と応用”, 東京電機大学出版局

- (1990) p. 138.
- 3) 伊熊泰郎, 高橋謙治, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1327-31 (1992).
- 4) R. D. Blake and T. T. Meek, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1097-98 (1986).
- 5) T. T. Meek, C. E. Holcomb and N. Dykes, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1060-62 (1987).
- 6) S. L. McGill, J. W. Walkiewicz and G. A. Smyres, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **124**, 247-52 (1988).
- 7) W. H. Sutton, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 376-86 (1989).
- 8) 福島英冲, 渡辺吾朗, 松居正夫, 精密工学会誌, **58**, 75-80 (1992).
- 9) 嶋田隆司, 工業加熱, **22**, 75-81 (1984).
- 10) 山口 周, 寺部一弥, 井口義章, ニューセラミックス, **4**, 55-59 (1991).
- 11) 菱田俊一, 河本邦仁, 柳田博明, 窯協, **91**, 399-403 (1983).