機能性セラミックスのマイクロ波焼結*

福島 英 沖** 渡 辺 吾 朗*** 松 居 正 夫**

Microwave Sintering of Electronic Ceramics

Hideoki FUKUSHIMA, Gorou WATANABE and Masao MATSUI

The feasibility of microwave sintering of electronic ceramics was investigated using a heating control system. This system comprises a klystron amplifier with 6 GHz band, a single mode rectangular cavity for sintering ceramics, and a controller for operating the heating condition. Eight kinds of electronic ceramic powders, Al_2O_3 , AlN , TiO_2 , stabilized ZrO_2 , ZnO , PZT, PLZT, and BaTiO_3 , were prepared as test samples. These powders were compacted into a cylindrical form of 6.6 mm diameter, followed by cold isostatic pressing (CIP). Then, they were sintered in the cavity with either air or nitrogen gas. ZnO and stabilized ZrO_2 were easily sintered in air, and their densities were the same as the theoretical densities. Especially, ZnO could achieve a high density of over 95% of the theoretical with a sintering time of only 5 sec. On the other hand, the microwave sintering of PZT, PLZT, and BaTiO_3 was difficult because uneven heating and melting occurred due to thermal runaway. However, by covering the samples with a silicon carbide tube, the thermal runaway could be prevented. The sintered PZT had uniform microstructure with over 98% of the theoretical density.

Key words: microwave sintering, electronic ceramics, density, ZnO , PZT, thermal runaway

1. は じ め に

マイクロ波加熱は家庭用の電子レンジとして良く知られた技術であるが、工業的にもゴム、食品、木材、印刷等の広い分野で加熱・乾燥のエネルギーとして利用されている。最近、マイクロ波でセラミックスを加熱し、焼結や接合に利用しようとする試みが米国を中心に起こっている¹⁾。

マイクロ波焼結の特徴は、エネルギー効率が高いという経済性に加えて、急速加熱や内部加熱による組織の微細化、均一化、緻密化などにある²⁾が、反面、局部加熱により加熱むらが発生する場合や、試料寸法が限定されるなどの問題もある。従って、これらの問題点をいかに解決してマイクロ波加熱の特徴を生かすかが、本焼結のポイントとなる。機能性セラミックスの焼結例として、PZT, PLZT³⁾, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO ⁴⁾, BaTiO_3 ⁵⁾, フェライト⁶⁾等の焼結があり、短時間で理論密度まで焼結できたと報告されたものもあるが、適正な焼結条件や焼結材の特性については不明な点が多

い。

我々は、エネルギー効率が高いシングルモードの直方体キャビティを用いてセラミックス同士の接合の可能性を検討してきたが⁷⁾、さらにこれをセラミックスの焼結に応用し、その可能性を追求している。本報では、機能性セラミックスのマイクロ波焼結を試み、各セラミックスの加熱及び焼結特性を調べ、焼結条件と焼結体の組織及び密度との関係について検討した結果を述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 焼結装置及び試料

装置には当所試作のマイクロ波加熱装置（共振周波数 6 GHz⁷⁾を用い、シングルモード (TE_{103}) の直方体空洞共振器（キャビティ）内で各セラミックス試料を焼結した。図 1 に示すように、試料はキャビティ内の電界の最大箇所位置するように支持棒（石英又はサファイアを使用）を介してチャックで固定され、焼結中は試料の回転及び上下移動が可能な構造となっている。大気中以外で焼結する場合は、石英管をキャビティ内に挿入して上下のチャンバで固定・密封し、加熱雰囲気制御できるようになっている。

セラミックス粉末試料は、 Al_2O_3 , AlN , TiO_2 , 安定

* 原稿受付 平成 3 年 5 月 20 日

** 正 会 員 (株)豊田中央研究所 (愛知県愛知郡長久手町長湫横道 41-1)

*** (株)豊田中央研究所

Fig. 1 Schematic of experimental setup used for microwave sintering

化 ZrO_2 , ZnO , PZT, PLZT, BaTiO_3 の 8 種類を用いた。表 1 に各セラミックス粉末の主な特性と化学組成を示す。各粉末の真比重（理論密度）はカタログ値又は単結晶の値とし、ピクノメータで確認した。また、焼結には添加剤を用いず、表 1 に示した化学組成の粉末をそのまま使用した。各粉末の圧粉方法は、まず石英管に粉末を挿入して両端面から均等に加圧し、圧粉体（ $\phi 3.8 \text{ mm}$ と $\phi 6.6 \text{ mm}$ の円柱試料）とした。その後、200 MPa の圧力で CIP（冷間静水圧加圧）処理した。

2.2 焼結条件及び評価

いずれの試料も室温から一定の加熱速度で昇温（約 $300^\circ\text{C}/\text{min}$ ）し、所定の焼結温度で保持した後、一定の速度で冷却した。図 2 に $\phi 6.6 \text{ mm}$ の ZnO 試料を焼結したときの試料温度とマイクロ波出力の一例を示す。キャビティ内のアイリス（結合窓）とブランジャ（短略板）及びマイクロ波出力を制御し、共振状態を維持しながら試料を加熱することにより、40 W 程度のマイクロ波出力で焼結することができる。焼結時の

Fig. 2 Temperature and microwave power profiles under sintering ZnO

雰囲気は、大気中、 N_2 ガス中及び O_2 ガス中とした。各試料について、圧粉体のままと圧粉後 CIP 処理したものをそれぞれ焼結し、マイクロ波焼結の可能性を調べた。焼結可能な試料のうち、 ZnO 試料について焼結温度と焼結時間の影響を調べ、試料寸法の限界についても検討した。また、加熱むらを生じて焼結が困難であった試料のなかから PZT を選び、PZT 試料を SiC 管内に挿入したものについて、マイクロ波焼結の可能性を検討した。

加熱及び焼結中の試料はファイバースコープで観察され、加熱特性として、試料が均一に加熱されるかどうか、急速加熱又は加熱むらによるクラックや割れの発生の有無などについて調べた。試料の温度測定には単色の放射温度を用い、Pt-PtRh 13% の熱電対で校正した値を用いた。焼結体の特性は、主にかさ密度（水を用いたアルキメデス法）で評価し、焼結体の破面及び断面組織の観察により、組織の均一性、粒子径、空隙などを調べた。なお断面組織の観察には、希塩酸と希ふっ酸の混合液でエッチング処理した試料を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 各種セラミックスのマイクロ波焼結性

各種機能性セラミックス粉末で焼結の可能性を調べるために、まず $\phi 3.8 \text{ mm}$ の圧粉体でマイクロ波焼結を行った。 Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO は雰囲気によらずマイクロ波焼結が可能で、粉末真比重と同等の焼結体が得られた。図 3 に大気中で 5 min マイクロ波焼結したときの各焼結体の外観写真を示す。 ZrO_2 , ZnO は加熱が良好で均一

Table 1 Major properties and chemical compositions of ceramic powder

Powder	Theoretical density g/cm^3	Powder size μm	Chemical composition wt%
Al_2O_3	3.99	0.2	>99.99%
AlN	3.26	1.8	N : 33.4%, O : 1.78%
TiO_2	4.25	1-2	>99.9%
ZrO_2^*	5.90	0.3	Y_2O_3 : 13.67%
ZnO	5.78	<1.0	>99.9%
PZT	8.0	1	$\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_3$
PLZT	7.8	1-2	$\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$
BaTiO_3	6.0	1.1	>99.7%

* Stabilized zirconia

Fig. 3 Microwave sintered ceramics

な組織が得られたが、 Al_2O_3 、 TiO_2 では焼結体の一部に不均一な組織が見られた。一方、PZT、PLZT、 BaTiO_3 は加熱開始直後に加熱むらが生じて、焼結は困難であった。

次に、CIP 処理した試料についてマイクロ波焼結を行い、各セラミックス試料の加熱、焼結特性をさらに詳しく調べた。図 4 に各圧粉体 ($\phi 6.6 \times 6.5 \text{ mm}$) を CIP 処理後、大気中及び N_2 ガス (0.1 l/min) 中で 5 min マイクロ波焼結したときの焼結体密度を示す。但し、図中には焼結前の CIP 処理後の試料密度と粉末真比重を示してある。いずれの試料も、大気中で焼結した方が焼結体密度は上がり、 ZnO 、 ZrO_2 では粉末真比重と同等の焼結体を得られた。 N_2 ガス中で密度が上らないのは、焼結中に酸素が不足し、粉末成形時に用いられた有機成分が試料内に残留したためと思われる。 Al_2O_3 、 TiO_2 では、大気中で焼結することにより真比重の 90% 以上のものが得られたが、試料の一部が熔融して結晶粒が粗大化し、部分的に不均一な組織がみられた。

Fig. 4 Final density of several ceramics after microwave sintering for 5 min

Fig. 5 PZT samples broken by thermal runaway

一方、AlN は高温まで均一に加熱できたが緻密化されず、密度は焼結前と変わらなかった。一般に、AlN 単味では緻密化は難しく、希土類酸化物などの焼結助剤を添加することにより高密度化が図られている⁸⁾。従って、マイクロ波焼結でも Y_2O_3 などの添加により緻密な AlN 焼結体を得ることは可能と思われる。さらに、PZT、 BaTiO_3 ではランナウェイ現象により局部加熱が生じ、その部分が破壊又は熔融していた。ランナウェイとは、材料中に極端に誘電損率の大きな部分があると、その部分にマイクロ波エネルギーが集中する現象である⁹⁾。PZT などの材料は、誘電損率の温度依存性が大きく、熱伝導率が低い材料であるため、マイクロ波加熱中に不均一な温度分布ができ、このようなランナウェイが生じたものと思われる。図 5 に示すように、PZT では局部加熱により試料中心部から割れ、 N_2 ガス中では試料内部に大きな孔が生じ、還元されて表面では黒灰色を呈していた。また、PLZT も加熱中に試料中心部から割れ、PZT と同様の結果となった。

3.2 ZnO の最適焼結条件

マイクロ波焼結が可能な試料のうち、 ZnO 粉末について焼結温度、焼結時間、試料寸法の影響を調べ、最適な焼結条件について検討した。図 6 は、 ZnO の圧粉体 ($\phi 6.6 \text{ mm}$) を CIP 処理後、大気中で 5 min マイクロ波焼結したときの焼結温度と焼結体密度の関係を示している。図中には粉末真比重も示す。620°C では焼結はまだわずかしかな進行せず、加熱前と似た組織であるが、840°C 以上になると急激に緻密化が進み焼結体も黄色を帯びてきて、1180°C では真比重の 97% 以上のものが得られた。さらに、1320°C では真比重に等しい焼結体を得られ、

Fig. 6 Temperature dependence of density of ZnO sintered for 5 min

Fig. 7 Fracture surface of ZnO sintered a) at 1320°C for 5 min and b) at 1050°C for 5 s

このときの ZnO 焼結体は図 7 の a) に示すように、気孔のない均一な組織となっており、結晶粒子は高温焼結のため粗大化し、平均 10 μm 程度となった。

一方、焼結温度 1050°C では図 7 の b) に示すように、焼結時間（保持時間）5 s で粒径 2~3 μm のものが得られ、短時間のマイクロ波焼結では粒子の細かい焼結体を得られることがわかった。このときの焼結時

Fig. 8 Influence of sintering time on density of ZnO sintered at 1050°C

Fig. 9 Influence of sample size on density of sintered ZnO

間と焼結体密度の関係を図 8 に示す。焼結時間 5 s の極短時間でも真比重の 95% 以上の焼結体得られ、その後、焼結時間の増加とともに徐々に緻密化が進行し、20 min では真比重と同等な焼結体得られた。

図 9 は ZnO 粉末を 1050°C、5 min マイクロ波焼結したときの試料径と焼結体密度の関係を示している。但し、圧粉体のままと CIP 処理した 2 種類の粉末試料について焼結し、試料径は焼結後の値で示している。圧粉体を焼結した場合、試料径が小さいときは真比重と同等な焼結体得られるが、径が大きくなるにつれて焼結体の密度は低下した。圧粉体のままだと、試料径を大きくするにつれて成形密度が低下するため、焼結体の密度も低下したと思われる。一方、CIP 処理したものは径を大きくしても成形密度の低下はなく、その結果、試料径によらず高密度の焼結体得られた。図 10 に形状の異なる ZnO 焼結体の外観を示す。焼結後の径が $\phi 8 \text{ mm}$ 以上の円柱状のものや板

Fig. 10 Sintered samples of various sized ZnO

Fig. 11 Influence of sintering time on density of PZT sintered in SiC tube

厚 2 mm の円板試料の焼結も可能であった。

3.3 SiC 管を用いた PZT の焼結

前述したように、PZT のマイクロ波焼結では局部加熱が発生して焼結が困難であった。そこで、PZT 試料を SiC 管内で焼結することを試みた。図 11 は、CIP 処理した PZT 試料 ($\phi 4 \times 6$ mm) を SiC 管 (内径 4 mm $\times$ 外径 7 mm) 内に挿入後、マイクロ波焼結したときの焼結時間と粉末真比重に対する焼結体の相対密度の関係を示している。但し、加熱雰囲気は O_2 ガス (0.5 l/min) 中とした。加熱中に酸素が不足すると、試料表面に Pb と思われる金属が析出して密度は上がらないが、 O_2 ガスを供給しながら焼結すると、焼結時間とともに緻密化が進行し、焼結温度 1100 $^{\circ}C$ 、焼結時間 20 min で 93.8% の密度が得られた。さらに 1200 $^{\circ}C$ 、20 min では、相対密度は 98.3% (7.86 g/cm³) に向上した。

Fig. 12 SEM photographs of PZT sintered by microwave for 20 min a) at 1100 $^{\circ}C$ and b) at 1200 $^{\circ}C$

このように、SiC 管を用いることにより加熱むらを防止できたのは、SiC のマイクロ波吸収性が高いのに加えて、SiC が PZT よりも誘電損率の温度依存性が小さく熱伝導率の大きな材料であるからと考えられる。このため、SiC がマイクロ波の一部を吸収して PZT の誘電損率の急激な変化を緩和し、かつ SiC からの熱伝導により試料温度に不均一部分がなくなり、PZT を均一に加熱することができたものと思われる。

また、このときの焼結体の重量減少から蒸発量を測定した結果、いずれの場合も 2% 以下であった。一般に、PZT を大気中で焼結すると 1000 $^{\circ}C$ 付近から急激に PbO の蒸発が始まる¹⁰⁾ため、PZT の焼結は PbO の雰囲気中で行われる。しかし今回のように、PbO 雰囲気中でないにもかかわらず PbO の蒸発を減少できたのは、マイクロ波加熱特有の急速加熱と短時間焼結によるものであると考えられる。図 12 に、マイクロ波焼結で得られた PZT 焼結体の断面組織を示す。1100 $^{\circ}C$ 、20 min の焼結では、1 μm 程度の均一で微細な組織となり原料粉末の粒径とほとんど変わらなかった。さらに、1200 $^{\circ}C$ で焼結すると粒径は約 2 μm に成長したが、従来の炉焼結に比べて粒径の小さい組織であった。

以上のように、SiC 管内でマイクロ波焼結すると、

局部加熱が発生して焼結が困難であったセラミックスでも、局部加熱が防止でき、均質で蒸発の少ない高密度な焼結体が得られることが分かった。

4. ま と め

各種機能性セラミックス粉末のマイクロ波焼結を試み、各試料の加熱及び焼結特性を調べ、マイクロ波焼結の可能性を検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) ZnO, 安定化 ZrO₂ はマイクロ波焼結が可能で、粉末真比重に等しい焼結体が得られ、緻密で均質な組織をしていた。Al₂O₃, TiO₂ では真比重の 90% 以上の焼結体が得られたが、部分的に不均一な組織がみられた。さらに、ZnO では焼結時間が極短時間 (5 s) でも、真比重の 95% 以上の密度で粒子の細かい焼結体が得られた。
- (2) AlN は高温まで均一に加熱できたが緻密化されず、焼結はできなかった。さらに、PZT, PLZT, BaTiO₃ では加熱むらが生じ、試料が割れたり局部的に熔融して、マイクロ波焼結は困難であった。しかし、SiC 管内でマイクロ波焼結することにより局部加熱が防止でき、1200°C, 20 min の焼結で相対密度が 98% 以上の微細な PZT

焼結体が得られた。

参 考 文 献

- 1) W. H. Sutton: Microwave Processing of Ceramic Materials, Am. Ceram. Soc. Bull., **68**, (1989) 376.
- 2) T. T. Meek, R. D. Blake & J. J. Petrovic: Microwave Sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC Whisker Composites, Ceram. Eng. Sci. Proc., **8**, (1987) 861.
- 3) W. B. Harrison, M. R. B. Hanson & B. G. Koepke: Microwave Processing and Sintering of PZT and PLZT Ceramics, MRS Symp. Proc., **124**, (1988) 279.
- 4) D. L. Johnson & M. E. Brodwin: Microwave Sintering of Ceramics, U. S. Army Res. Office, Grant No. DAAG 29-80-k-0031, (1984).
- 5) G. Desgardin et al.: Microwave Sintering of BaTiO₃ based Ceramics, Sci. Ceram., **13**, (1986) C1-397.
- 6) F. Okada, S. Tashiro & M. Suzuki: Microwave Sintering of Ferrite, Adv. Ceram., **15**, (1985) 201.
- 7) 福島英冲, 山中暎夫, 東 博純, 松居正夫: アルミナのマイクロ波加熱とその接合への応用, 精密工学会誌, **54**, 2 (1988) 305.
- 8) 米屋勝利, 井上 寛, 柘植章彦: 窒化アルミニウムの焼結に及ぼす各種添加剤の影響, 窯業協会誌, **89**, 6 (1981) 330.
- 9) A. C. Metaxas & R. J. Meredith: Industrial of Microwave Heating, Peregrinus, London, (1983) 73.
- 10) 岡崎 清: セラミック誘電体工学 (第3版), 学献社, (1983) 147.

科技厅, 体系的科学技術指標

科学技術庁科学技術政策研究所はこのほど、科学技術活動のありさまを定量的なデータに基づいて的確に把握するための「体系的科学技術指標」を作成、公表した。

それによると、日本の学術論文や特許データの海外での引用が急増しており、研究開発成果が国際的にも広く活用されていることが明らかになった。

同指標は10章構成で、人材、科学技術関係予算、学術論文、特許、表彰制度、研究交流など、科学技術に関係する各種データを網羅、科学技術活動を数量的にとらえられるようにした。

例えば学術論文の“国際交流”について日本論文が引用された回数は81年における米国での実績は489件だったが、5年後の86年には71倍の3万4856件に上った。

また日本論文引用の国別シェアは、81年では日本論文→日本論文81.1%, 日本論文→米国論文8.9%と国内引用が中心だったものが、86年には国内46.0%, 米国

24.5%などと国内引用の割合が相対的に低下し、海外の比率が高くなっている。

一方、特許については75年における米国での登録特許の被引用回数シェアは、米国登録特許70.5%, 日本登録特許9.9%であったが、11年後の86年には、米国56.5%, 日本25.2%と、日本特許の引用シェアは米国の1/2近くまで迫っている。外国特許の引用シェアでは日本がダントツで、86年度実績で西独6.9%, 英国3.2%, フランス2.5%と欧州主要3か国合わせても日本の半分でしかない。

基礎研究分野の国際化を定量的に把握するため、学術論文の国際共著についても整理した。

日本の論文中に占める国際共著比較は欧米先進国に比べまだ低い。81年1337件から86年2309件と着実に伸びている。相手国は米国が1269件と圧倒的に多い。

(服部 敏夫)