

還元焼成酸化チタンの電気特性

後藤喜良^{*1} 福永 均^{*2} 不二門義仁

Electrical Property of Reduction Sintered Titanium Oxide

Kiyoshi GOTO, Hitoshi FUKUNAGA and Yoshihito FUJITO

酸化チタン (TiO_2) のルチル型の多結晶性は比誘電率が100前後の高誘電性セラミックスで、その温度係数がマイナスであるという電気特性を持っている。これは酸化雰囲気で焼成することが必要である。還元雰囲気の焼成では誘電損失が大きくなるなどの特異な電気的特性を持っている。そこで、焼成条件と電気的特性の関係を把握し、これらの電気的な特異性の応用化を試みた。出発原料がアナターゼ型の場合、かさ密度がルチル型より小さい。還元雰囲気による焼成は酸化雰囲気焼成に比べて焼結性が良好であった。還元雰囲気濃度 (CO) の差による変化は少ない。また、ルチル型を酸化雰囲気で焼成すると体積抵抗率は大きく、還元雰囲気の焼成では小さいことが判明した。ルチル型を酸化雰囲気で焼成した素地は電子レンジのマイクロ波による照射で発熱しないが還元雰囲気で焼成した素地は5分間で270℃の発熱があり、電子レンジで食物などを加熱するための素材、またはマイクロ波の吸収材としての応用が期待できる。

1. 緒 言

酸化チタン (TiO_2) のルチル型の多結晶性は比誘電率が100前後の高誘電性セラミックスで、その温度係数がマイナスであるという特徴をもっている。このため、同調器用コンデンサーや温度補償用コンデンサーとして、古くから用いられている。

これらの性質と絶縁性を確保するには、完全酸化雰囲気焼成することが原則で、還元雰囲気焼成では酸素を失い、暗色に変わり、誘電損失が大きくなり、時には半導性を示す。この現象を利用しているのがチタニア磁器の糸道で、導電性をもたせて静電気の帯電を防止している。そこで、酸化チタンの還元雰囲気で焼成した試料の熱間における体積抵抗率等を調べ、誘電損失の増大、半導性の効果を利用した電磁波吸収発熱素材等への応用化を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

使用原料は純度、粒度などの原料条件をできるだけそろえるために、製造メーカーはチタン工業製のアナターゼ型とルチル型の粉末を下記のように選んだ。

- アナターゼ型粉末：チタン工業製KA-10C、 TiO_2 98%、
比重3.9、粒度0.3~0.5 μm
ルチル型粉末：チタン工業製KR-310、 TiO_2 98%、
比重4.2、粒度0.3~0.5 μm

2.2 金型プレス成形

原料に水分50%、CMC1%を加え、1時間ミル混合した後、乾燥粉碎し、篩目開き590 μm 通過物を使用した。

プレス成形はプレス圧74MPaで下記のとおり体積抵抗率及びマイクロ波発熱測定用円板を作製した。

- ・体積抵抗率測定用試料：直径28mm、厚さ3mm
- ・マイクロ波発熱測定用円板：直径40mm、厚さ3mm
- ・成形密度 アナターゼ型粉末：1.8 g/cm³
ルチル型粉末：2.2 g/cm³

2.3 焼成

ガス炉により焼成温度1250℃、1300℃、1350℃、酸化雰囲気 (O_2 5%) 及び還元雰囲気 (CO濃度は1%、または3%)、約8時間で昇温し1時間保持して焼成した。還元開始温度は900℃とした。

2.4 体積抵抗率測定

前処理として焼成した試料を平滑に研削し、3端子法の銀ペーストを560℃で焼き付けた。

測定は高温抵抗測定装置により直流電圧を1分間印加し、電流を測定して体積抵抗率を計算した。測定電圧は100Vを基本としたが、低抵抗領域では流れる電流により発熱するため、1V、10V、50Vなどの電圧をそれぞれ採用した。

測定温度は500℃から100℃まで、100℃ごとの降温法を採用した。

2.5 マイクロ波発熱温度測定

高周波乾燥機内の試料にマイクロ波 (2.45GHz, 100W) を5分間照射し、放射温度計により発熱温度を30秒ごとに測定した。

*1 窯業高等技術専門学校

*2 常滑窯業技術センター三河窯業試験場

3. 実験結果及び考察

3.1 焼結密度

図1、図2に焼結体のかさ密度の温度変化を示す。アナターゼ型はルチル型に比べ密度が小さく、酸化雰囲気焼成(OF)は還元雰囲気焼成(RF)より密度が小さくなった、しかし、還元雰囲気の濃度による大きな差は見られなかった。

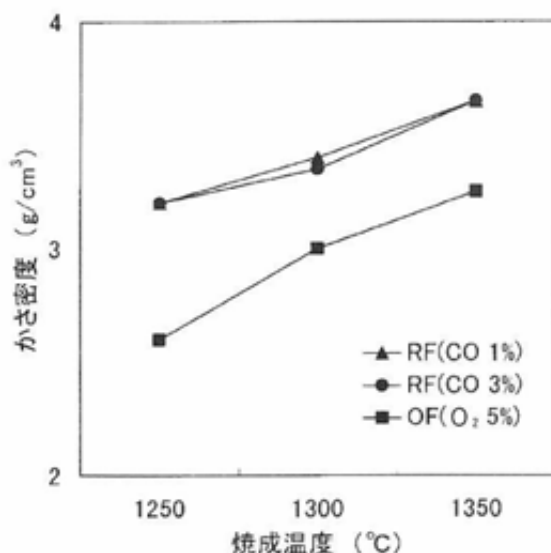


図1 アナターゼ型のかさ密度の焼成温度と焼成雰囲気による変化

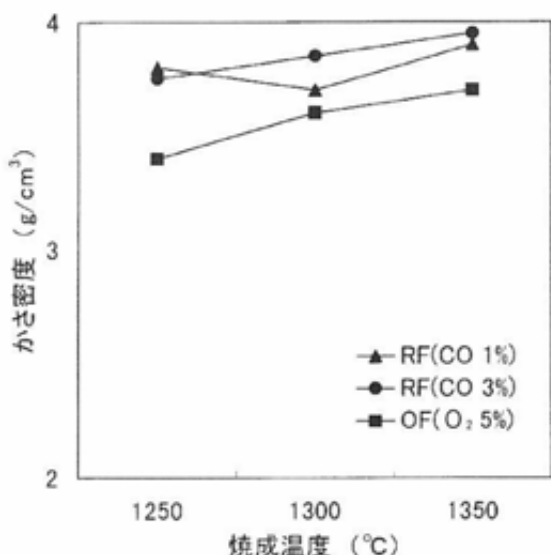


図2 ルチル型のかさ密度の焼成温度と焼成雰囲気による変化

3.2 体積抵抗率

表1に出発原料がルチル型の1300℃焼成における焼成雰囲気の違いによる体積抵抗率の変化を示す。300℃では、1万倍の差があった。

表1 体積抵抗率 (Ωm)

試料名	測定温度 (°C)				
	100	200	300	400	500
OF(O₂:5%)	4.7×10^9	4.8×10^8	4.2×10^6	7.1×10^4	3.6×10^3
RF(CO:3%)	1.6×10^4	4.2×10^3	4.1×10^2	5.3×10^1	1.3×10^1

3.3 マイクロ波発熱温度

表2に出発原料ルチル型の1300℃焼成における焼成雰囲気の違いによる発熱温度の変化を示す。

これは抵抗率の大きな差が発熱温度の差になったと考えられる。体積抵抗率だけが発熱要因ではないが大きな要素であると考えられる。

酸化雰囲気による焼成ではマイクロ波照射による温度上昇はほとんどないが、還元雰囲気による焼成では5分間で300℃近くに達し、食物に焼き目を付けるに十分な温度になる。

表2 発熱温度 (°C)

試料名	照射時間 (分)				
	1	2	3	4	5
OF (O₂:5%)	6	7	11	15	17
RF (CO:3%)	121	201	245	263	270

4. 結 論

- (1)出発原料がアナターゼ型の場合、焼結密度はルチル型より小さい。また、いずれの原料も、還元雰囲気焼成は酸化雰囲気焼成に比べ、焼結性が良い。還元雰囲気焼成の濃度による差は少ない。
- (2)ルチル型は酸化雰囲気焼成すると体積抵抗率が大きく、還元雰囲気焼成では小さい。200℃では絶縁物と半導体の差になり、電子レンジによる発熱の大きな要素になったものと考えられる。
- (3)ルチル型では、酸化雰囲気焼成したものは電子レンジのマイクロ波照射による発熱はしないが、還元雰囲気焼成したものは5分間で270℃も発熱した。
- (4)ルチル型を還元雰囲気で焼成すれば電子レンジのマイクロ波で食物に焼き目を付けることができる。また、マイクロ波の吸収素材としても応用が可能である。