

High power millimeter and sub-millimeter waves sintering of zirconia

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2010-01-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小林, 良久, 中野, 智彰, 佐古, 勝英, 下山, 祐一, 谷, 晋仁, 光藤, 誠太郎, 斉藤, 輝雄, 出原, 敏孝, 佐野, 三郎, KOBAYASHI, Y, NAKANO, T, SAKO, K, SHIMOYAMA, Y, TANI, S, MITSUDO, S, SAITO, T, IDEHARA, T, SANO, S メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/2342

研究報告 7

高出力ミリ波・サブミリ波を用いた

ジルコニア焼結の研究

High power millimeter and sub-millimeter waves sintering of zirconia

小林良久, 中野智彰, 佐古勝英, 下山祐一, 谷晋仁,
光藤誠太郎, 斉藤輝雄, 出原敏孝, 佐野三郎 ^A

Y.Kobayashi, T.Nakano, K.Sako, Y.Shimoyama, S.Tani,
S.Mitsudo, T.Saito, T.Idehara, S.Sano ^A

福井大学遠赤外領域開発研究センター

^A産業総合研究所

Reserch Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui

^ANational Institute of Advanced Industrial Science and Technology

ABSTRACT

The effective characteristics of high frequency and strong electric field processing were observed. One of the interesting effects is so called non-thermal effect of ceramics sintering. We developed a material processing system by using a 300 GHz gyrotron. Successful sub-millimeter wave sintering of partially stabilized zirconia ceramics was obtained. We present the first sub-millimeter wave sintering results. The sub-millimeter wave sintering curve shows the sintering slower at the same temperature, for sub-millimeter wave processing as compared to millimeter wave processing.

1. はじめに

セラミックスのマイクロ波焼結は1960年代にアメリカを中心に研究が始まり、80年代に急速に成長を遂げた新しい焼結方法である。電磁波での焼結は従来の熱伝導による焼結と比べて大きな利点があるため注目をされている。主な利点としては、内部加熱であること、急速加熱が可能、選択加熱が可能、さらに非熱的效果と呼ばれる、熱的な効果以外の効果により、通常より低温で緻密化が進行することが報告されており、現在でもその効果の解明のために研究がされている。近年までは、マグネトロンを使用した2.45 GHzのマイクロ波焼結が主体で研究が行われてきたが、電界の不均一や、局部加熱が生じてしまうサーマルランナウェイ現象などの様々な問題点があり、実用化が困難であった。そこで、核融合の分野で開発されてきた高出力で高周波の電磁波が発振できるジャイロトロンが注目された。そのジャイロトロンにより発振された高出力ミリ波を使用することにより、マイクロ波焼結の問題点である電界の不均一や局部加熱の問題を解決することに成功した。遠赤外領域開発研究センターでは、その応用として、24 GHz, 28 GHz, 300 GHzの発振ができるジャイロトロンを用いて、セラミックスのミリ波・サブミリ波焼結を行っている[1]。

現在、我々が行っている電磁波焼結の研究の一つにジルコニアの焼結がある。ジルコニアセラミックスは刃物や温度計、酸素センサーなど日常的に多くの場面で用いられており、高機能セラミックス部品を作ることができるエンジニアリングセラミックスである。マイクロ波、ミリ波を用いたジルコニアの電磁波焼結の研究はこれまでに、Mark A. JANNEY や HAL D. KIMREY[1]、佐野三郎[3]、福島英冲など多くの研究者によって行われている。彼らの研究結果からジルコニアの緻密化の現象は、電気炉などを用いた焼結方法よりもマイクロ波を用いた電磁波焼結の方が約100°C程の低温で生じ、ミリ波焼結ではマイクロ波焼結よりもさらに約100°C低い温度で緻密化が現れたとの報告がある。この低温で緻密化が進行する現象こそ、先ほども述べたが、電磁波加熱特有のものであり、非熱的效果と呼ばれている。しかし、現在、この非熱的效果の機構は未だ不明のところが多い。

また、ジルコニアの焼結はアルミナ等の他のセラミックスと比べ一般的に電磁波焼結が難しいとされている。この原因は、ジルコニアの特性にある。ジルコニアは体積変化を伴う構造相転移点を持っているので、焼結し易いよう安定剤を含んだジルコニアを焼結する。しかし、それでもなお均一に加熱しなければ不均一な体積変化により歪や亀裂が生じてしまう。逆にジルコニアを割れずに焼結できれば、他のセラミックスは容易に焼結できることになる。300 GHz Gyrotron を用いてサブミリ波焼結を行った場合、波長が1 mm となるので、ミリ波焼結よりも均一に焼結できる可能性がある。

そこで、非熱的効果の解明と電界分布の均一性を見るためにミリ波（28 GHz）・サブミリ波（300 GHz）領域でのジルコニア焼結研究を行った。

2. 装置

遠赤外領域開発研究センターの 28 GHz GHS (15 kW), 300 GHz GCSS (2.3 kW) を用いてジルコニア (ZrO_2 -3 mol % Y_2O_3 , 東ソー TZ-3Y) のミリ波・サブミリ波焼結を行った。ジルコニアの試料は粒の分布が均一になるように泥しょう鑄込み成形方法で作成した。その試料の大きさは直径 20mm, 厚さ 5mm であり、大気中で 800°C の仮焼きを行っている。仮焼き後の密度は、約 3.0 g/cm^3 である。ミリ波焼結時の試料の温度計測では白金-白金ロジウム熱電対 (R 熱電対) を、サブミリ波焼結時の試料の温度計測ではモリブデンシース (直径 3.2 mm) のタングステン-レニウム熱電対 (W/5%Re-W/26%Re, Ari Industries, Inc.) を用いた。試料は加工した保温材 (デンカアルセンボード BD-1700LNH, 電気化学工業) 内部に設置して電磁波焼結を行った。

3. 実験結果

図 1 はサブミリ波で初めてセラミックス焼結に成功したジルコニア (密度: 5.9 g/cm^3) である。このジルコニアは大気中で室温から 1250°C まで昇温速度 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで高速昇温させたものである。このサブミリ波焼結実験は、ジルコニアをジルコニアファイバー (品川白煉瓦) で覆い、ジルコニア内部の発熱と表面の放熱の温度差を小さくするハイブリッド加熱方式である。このサブミリ波焼結の結果からサブミリ波 (300 GHz) でセラミックス焼結が行えることがわかった。

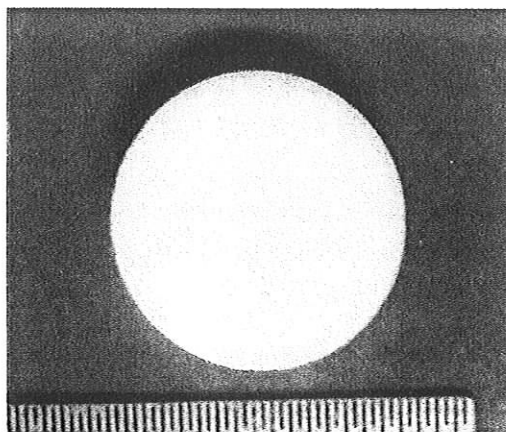


図 1. サブミリ波 (300 GHz) で焼結したジルコニア

SiC 板を用いたジルコニアのミリ波焼結から、昇温速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の速さで割れずに焼結することは難しいとされている³⁾。今回、2 倍の速さである昇温速度 $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で割れずに焼結できたことよりは、サブミリ波は波長が 1mm と短いために試料を均一に加熱する能力はミリ波より高いことが分かる、また、温度による電流の吸収係数の変化が少ないこと、さらに、サンプル内での減衰が大きくなり、表面での発熱が大きく、内部では小さくなり、表面からの放熱と良いバランスになったなどの理由も考えられる。

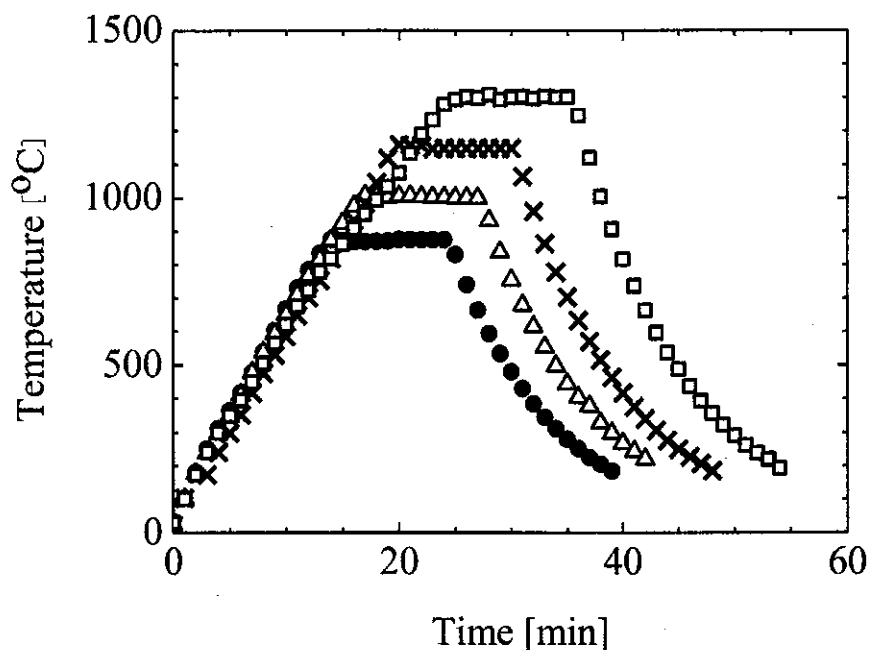


図 2. 300 GHz サブミリ波による昇温速度一定時の温度測定
(● : 870°C , Δ : 1000°C , $\times$: 1150°C , $\square$: 1300°C)

次に、加熱に用いる電磁波の高周波化とともに進展してきた、セラミックスの低温での緻密化の促進効果(非熱的効果)がサブミリ波帯でどのようなものかを検証した。

図 2 は仮焼き済みのジルコニアを室温から焼結温度 (● : 870°C , Δ : 1000°C , $\times$: 1150°C , $\square$: 1300°C) まで約 $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で温度上昇させ、各焼結温度で 10 分間保持した後にサブミリ波の出力を止め、自然冷却したときの典型

的な焼結過程である。300 GHz GCSS はカソード電圧制御による出力制御が困難であるため、ビーム電流を調整することで、出力を調整して温度調節を行った。

図3はジルコニアのマイクロ波[3] (Δ : 2.45 GHz), ミリ波 ($\times$: 28 GHz), サブミリ波 ($\bullet$: 300 GHz), 通常加熱[3] ($\square$) 焼結における温度と密度の関係を示したものである。いずれの電磁波焼結でも通常加熱より低温で緻密化が生じている。しかしミリ波での焼結温度の低下が最も顕著であり、サブミリ波はマイクロ波と同程度である。これまでのジルコニアの電磁波焼結はマイクロ波、ミリ波と周波数を上げることで低温で緻密化が進行する³⁾と報告されてきたが、さらにサブミリ波と周波数を上げたときにはミリ波焼結ほど進行せず、マイクロ波焼結と同程度であることがわかった。

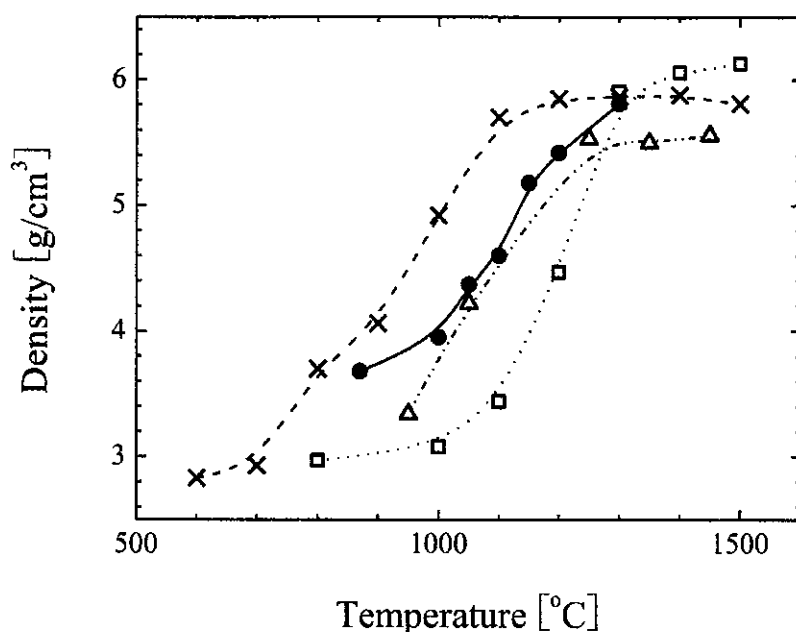


図3. ジルコニアの焼結曲線

($\bullet$: 300 GHz, Δ : 2.45 GHz, $\times$: 28 GHz, $\square$: 通常加熱)

4. 結論

サブミリ波領域 (300 GHz) でのセラミックスの焼結が可能であり、ジルコニアのサブミリ波焼結を初めて報告した。ジルコニアのミリ波 (28 GHz)・サブミリ波 (300 GHz) 焼結結果から得られる焼結曲線を比較すると、サブミリ波焼結はミリ波焼結より低温で緻密化が進行しないが、通常加熱よりは進行することがわかった。この原因はまだ不明だが、ジルコニアの電磁波焼結ではミリ波をピークに低温で緻密化が収まるのではないのかと考えられる。今後は周波数による組織の成長過程の違いを見るために、鏡面研磨処理とエッチング処理を施し、表面処理が完了した試料を SEM (走査顕微鏡) による組織観察を行い、非熱的効果の解明に向けて研究を行う予定である。

5. 参考文献

- 1) M. A. Janney, C. L. Calhoun and D. Kimrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 341-46 (1992).
- 2) S. Mitsudo, H. Hoshizuki, T. Idehara, and T. Saito, *J. phys: Conf. Ser.*, **51**, 549-552 (2006).
- 3) S Sano, *New ceramics & electronic ceramics*, **10**[10] 27-31(1997).