

高出力サブミリ波焼結されたジルコニアセラミックスの特性評価

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2011-07-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 谷, 晋仁, 佐古, 勝英, 橋本, 秀一, 尾関, 隆則, 光藤, 誠太郎, 出原, 敏孝, 斉藤, 輝雄, 佐野, 三郎, TANI, S., SAKO, K., HASHIMOTO, S., OZEKI, T, MITSUDO, S., IDEHARA, T., SAITO, T., SANO, S. メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/3657

高出力サブミリ波焼結されたジルコニアセラミックスの特性評価

The property evaluation of zirconia ceramics sintered high power submillimeter waves

谷晋仁¹, 佐古勝英¹, 橋本秀一¹, 尾関隆則¹
光藤誠太郎¹, 出原敏孝¹, 斉藤輝雄¹, 佐野三郎²
*S. Tani¹ K. Sako¹, S. Hashimoto¹, T. Ozeki¹,
S. Mitsudo¹, T. Idehara¹, T. Saito¹, S. Sano²*

¹ 福井大学遠赤外領域開発研究センター

¹ *Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui
Fukui 910-8507. Japan*

² 産業技術総合研究所中部センター

² *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Aichi 463-8560. Japan*

Abstract

We developed a material processing system by using a 300 GHz gyrotron. Partially stabilized zirconia ceramics were successfully sintered by using this submillimeter wave material processing system.

The submillimeter wave sintering curve showed that the sintering was lower for the submillimeter wave processing as compared to the millimeter wave processing at the same temperature. In order to understand this difference, microscope images of cut surfaces were analyzed. The distribution of the micro Vickers hardness of cut surface was also measured. The submillimeter wave sintered sample has an inhomogeneous and a special distribution. In order to explain this special distribution of the density, a distribution of the energy efficiency of the electromagnetic wave with the frequency of 300 GHz in a zirconia ceramics was calculated. The result of calculation dose not contracted experimental results.

1. はじめに

近年、ミリ波帯の高出力遠赤外光源であるジャイロトロンの開発の進展にともない、ミリ波帯の電磁波加熱プロセスが可能となってきた。ミリ波帯の電磁波加熱はセラミックスの焼結において、従来の加熱法に比べて、より短時間で高密度、高強度、緻密な構造のセラミックスを焼結できる画期的な加熱法として注目されている。

電磁波焼結法の特徴として、従来の抵抗炉のような外部加熱法と比較して、被焼結体の自己発熱を利用した加熱法であり、主な利点として、1) 急速加熱が可能、2) 均一な加熱が可能、3) 選択的な加熱が可能という点が挙げられる。またそれら以外にも、電磁波焼結法には非熱的效果と呼ばれる通常(従来)の熱処理プロセスに比べ、より低温で緻密化が進行するという特徴を示す。そのため非熱的效果の原理の解明や応用が注目されている。

現在までに、我々はサブミリ波帯での、熱処理が行える世界で唯一の 300 GHz ジャイロトン材料プロセッシング装置(The 300 GHz Material Processing System)を開発した(図 1-1)。これによってサブミリ波領域での材料加熱が可能となり、非熱的效果の知見の拡大や新しい加熱法として期待されている。

本研究では、この装置を用いて、ジルコニアの焼結実験を行ない、その特性評価(密度測定、気孔率測定、組織解析、硬度測定)より、サブミリ波焼結特有の性質および現象を明らかにすることを目的とした。



図 1-1 300 GHz 高出力ジャイロトン材料プロセッシング装置
(The 300 GHz Material Processing System)

2. 装置

2. 1 300 GHz ジャイロトロン材料プロセッシング装置

本装置は主に、高出力サブミリ波を発生させるジャイロトロン発振器部、サンプルを納め、電磁波により加熱するための容器部(アプリーター部)、ジャイロトロン発振器部とアプリーター部をつないでいる導波管部からなっている。

ジャイロトロン発振器部については、発振周波数 300 GHz, 最大出力 3.5 kW で連続発振可能なジャイロトロン光源をロシア科学アカデミー応用物理学研究所(IAP-RAS)との共同開発により行なった。サブミリ波帯の連続発振光源としては、世界最高出力の発振が可能である。このジャイロトロンは、ジャイロトロンの最適発振条件を調整可能にするためにジャイロトロンと磁場の相対的位置を調整する機構により、遠赤外領域開発研究センターの 12 T 液体ヘリウムフリー超伝導マグネットに設置されている。発振時に大きな熱負荷が加わるコレクター、ボディ、ウインドウには、水冷系を設置し、その入口と出口の水温をモニターできるようにし、冷却水による廃熱を含め、ジャイロトロンのエネルギーバランスを見積もることができようになっている。

また磁場系のミラー比を変化させることで、ジャイロトロンの動作条件(電子の軌道)の最適化を行えるように、超伝導磁石の下に補助磁場発生用の水冷式ソレノイドコイルが設置されている。

アプリーター部については、基本は円筒形のステンレス容器でマルチモードの電磁波を利用した体積加熱処理が可能な構造である。現在までに、実験的な効率改善のために様々な改良が施された。単純な円筒形のアプリーターでは、発振時のアプリーター内の電界強度が不均一となり、サンプルへのエネルギー吸収効率も良くなかった。そこでアプリーター内にさらにアルミ製の六角柱の筒状容器(反射板)を挿入することで、電界の均一化が行われている。また従来はサンプルの測温点が 1 点のみで、温度測定の上限が約 1300 °Cであったが、白金-白金レニウム熱電対による温度測定機構を新たに設置することで、3 点の温度測定が可能で、さらに温度測定の上限が約 1700 °C と大幅に向上し、様々な実験に対応できるようになっている。

導波管部については、超低損失コルゲート導波管を製作し、用いている。導波管内部の微細構造の加工は切削加工に優れた黄銅を用い、(株)福伸工業が機械加工によって、その開発に成功した。しかし黄銅は切削加工に優れている反面、電気伝導性が低く、電磁波送路としてはエネルギー損失が大きい。そこで清川メッキ工業の微細部洗浄及びメッキ技術を用いて、黄銅の微細構造部にニッケルと金の二重メッキを施し、導電性と耐久性を兼ね備えた超低損失コルゲート導波管を達成している。

2. 2 サンプル及び温度測定

本研究で用いたサンプルは、イットリアを添加された部分安定化ジルコニア(ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 , 東ソー TZ-3Y)である。実験用サンプルを作成するにあたって、粒の分布が均一になるように泥しょう鑄込み成形法で作成した。大きさは直径 20 mm, 厚さ 5 mm に制御し、大気中 800 °C で仮焼きしている。仮焼き後の密度は約 3.0 g/cm³ である。

温度測定については、サブミリ波焼結時は、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、ミリ波焼結時は白金-白金ロジウム熱電対を用いた。いずれも温度測定した点はサンプル底面の中心である。

3. 実験結果

3. 1 緻密化曲線

まず、電磁波加熱の高周波化の進展に伴い、セラミックス焼結における非熱的効果がサブミリ波焼結ではどのようになるかを検証した。図 3-1 は異なる周波数の電磁波加熱について、焼結温度に対するサンプルの相対密度を示したものである。それぞれ、従来のヒーターによる焼結[1](—▲—), マイクロ波焼結(—◆—2.45 GHz), ミリ波焼結(—▼—28 GHz), サブミリ波焼結(—■—300 GHz)を示している。ミリ波, サブミリ波焼結は昇温速度 60 °C/min, それぞれの焼結温度で 10 分間ホールドした後, 自然冷却した。マイクロ波焼結は昇温速度 10 °C/min, それぞれの焼結温度で 10 分間ホールドした後, 自然冷却した。図 3.1 から, まず, 従来法の焼結より電磁波焼結の方がより低い温度で緻密化が進行していることがわかる。つまり電磁波焼結によって非熱的効果が現れていることがわかる。次に電磁波焼結のみに注目してみると, 非熱的効果が最も顕著なのはミリ波焼結であり, 次いでサブミリ波焼結, マイクロ波焼結という結果になった。つまり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ということがわかった。

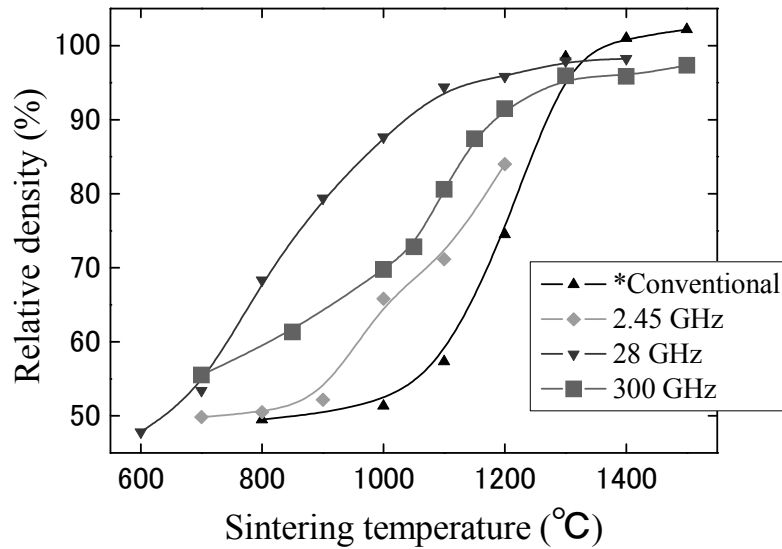


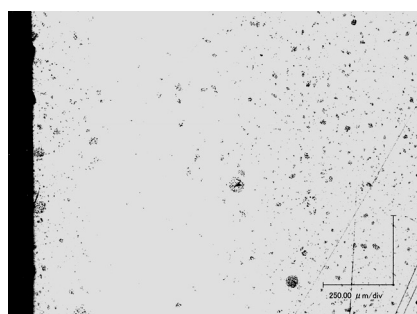
図 3-1 ジルコニアセラミックスの緻密化曲線

3. 2 組織評価

3.1 では密度という巨視的な観点から、サブミリ波焼結結果について言及したが、ここでは微視的な観点から検証するため、サンプルの内部組織の評価を行なった。まず断面を切り出し、その断面を研磨する。そして光学顕微鏡を用いて、研磨面を撮影して、画像処理ソフト(Image J)を用いて画像解析を行った。さらにマイクロビッカース硬度測定を行ない、組織解析結果を照らし合わせることで、その対応関係を示した。

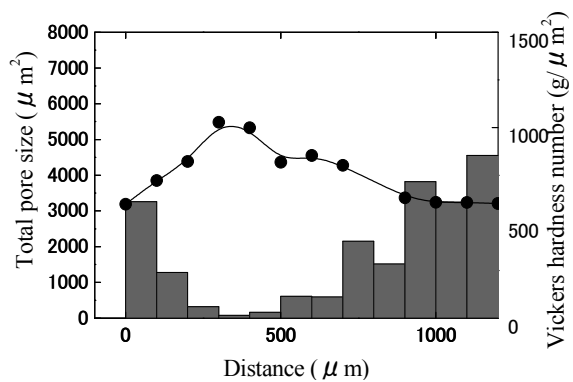
図3-2はサブミリ波焼結されたジルコニアセラミックスの光学顕微鏡画像および解析結果、硬度測定結果である。まず各々の画像は200倍に拡大したもので、画像の左側の黒と白の境界部分がサンプルの端(表面)で、右側に向かってサンプル内部の画像になっている。次に解析結果について、横軸がサンプル内の距離に対応しており、0がサンプルの端(表面)、数字が大きくなるにつれて、サンプル内部に向かって位置していることになる。左側の縦軸は一定面積当たりの気孔(写真の黒点)面積を示し、右側の縦軸はマイクロビッカース硬度を示している。図3.2は(a), (b), (c)と順に焼結温度、相対密度が大きくなっている。

まず図3.2の(a)に注目する。気孔の最も少ない部分はサンプルの端から約400 μ m内部に浸入したところに位置していることがわかる。つまりその位置において緻密化が最も促進されているということである。さらに、(b), (c)と高温に成り、緻密化が進むにつれて、徐々に周囲の気孔も減少していく様子がわかった。

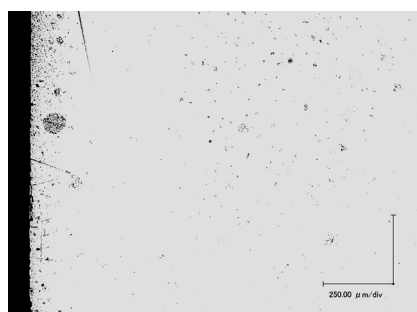


0 μm

1200 μm

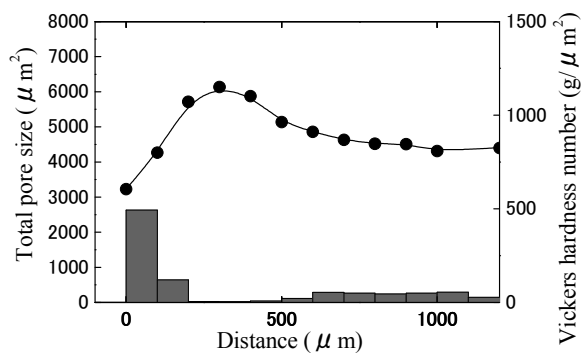


(a) 焼結温度 1100 °C 相对密度 84.50 %



0 μm

1200 μm

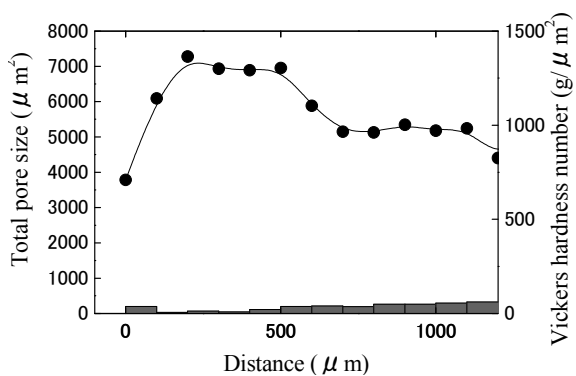


(b) 焼結温度 1200 °C 相对密度 92.83 %



0 μm

1200 μm



(c) 焼結温度 1300 °C 相对密度 95.00 %

図 3-2 組織観察結果

4. 考察・まとめ

300 GHz 帯のジルコニアセラミックスのサブミリ波焼結結果から、緻密化曲線の違いを得た。これらの比較から、サブミリ波焼結の低温緻密化は、ミリ波焼結ほど進行しないことがわかった。つまり現段階では、ジルコニアセラミックスの非熱的効果が最も現れるのは、ミリ波による焼結である。これにより、低温での緻密化の促進はミリ波とサブミリ波中間の周波数で極大となるような効果であるといえる。

またサブミリ波焼結されたジルコニアセラミックス内部の組織観察を行ったところ、サンプルの端、つまり表面から約 400 μm 内部に浸入した位置で緻密化が顕著にあらわれていた。これは、周波数が高くなるにつれて電磁波が試料内部に侵入しにくくなること、また電磁波のサンプルへの浸入が内部にいくにつれ、指数関数的に減衰することと、さらにサンプル表面からの熱伝導および輻射によって起こる熱の放出のバランスにより起きている現象ではないかと考えられる。実際、電磁波加熱原理をもとに、エネルギー減衰率を計算した結果が図 3-3 である。計算は周波数 300 GHz に付いて、誘電損率を 0.1 から 27 まで変えて、試料の浸透にともなう電磁波の減衰を考慮して、電磁波のエネルギー効率が試料内でどのように変化するかを求めている。ジルコニアセラミックスについて 2.45 GHz における誘電損率の温度変化[2]、及び 13 GHz における誘電損率の温度変化[3]から 300 GHz 1100 $^{\circ}\text{C}$ におけるジルコニアセラミックスの誘電損率は 5~1 程度であることが予測され、図 3-3 の試料内でのエネルギー効率の減衰結果と 400 μm での緻密化の極大が、上記の熱バランスで説明できると考えられる。また、高周波焼結になるほど、誘電損率の温度上昇は抑制されることは、実験的にも学術的にも知られているので、実験結果自体がこのことを示しているともいえる。周波数の違いによってサンプル内部の緻密化する位置が変化するのであれば、それは、とても興味深い結果であるとも考えられる。

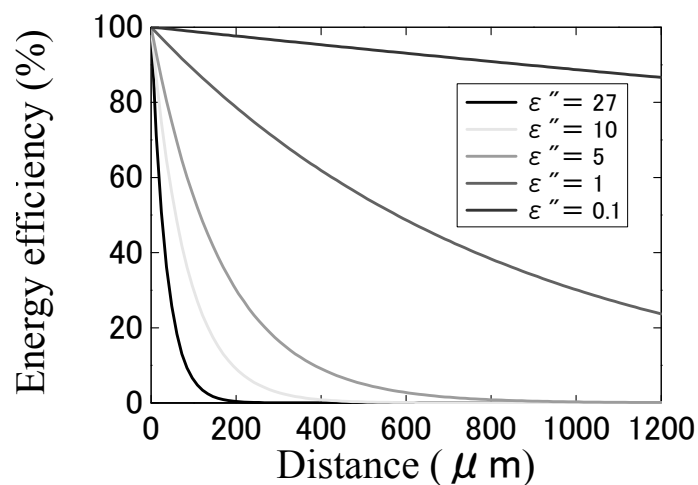


図 3-3 エネルギー効率の誘電損率依存性

今後は、マイクロ波、ミリ波焼結されたジルコニアセラミックスの組織観察を行い、画像解析結果をもとに比較することで、これらの傾向について検証する。また、マイクロビッカース強度など機械的性質という観点から評価していくことも必要であると考えている。

参考文献

- [1] S. Sano, *New ceramics & electronic ceramics*, 10[10] 27-31(1997).
- [2] R. Wroe and A. T. Rowley, *Journal of Materials Science*, **31**, 2019-2026 (1996).
- [3] S. Sano, *The Third Symposium of Japan Society of Electromagnetic Wave Energy Applications* 163 (2009).