

テラヘルツ分光およびイメージングによるセラミックスの焼結性評価

新島聖治*, 谷口弘明*, 松田英樹*, 橋本典嗣*, 川瀬晃道**

Evaluation of Sinterability of Ceramics by Terahertz Spectroscopy and Imaging

Seiji NIJIMA, Hiroaki TANIGUCHI, Hideki MATSUDA,
Noritsugu HASHIMOTO and Kodo KAWASE

The sinterability of ceramics is an important fundamental property that influences the characteristics and quality of ceramic products. Recently, it has been reported that the terahertz (THz)-wave characteristics such as transmittance, absorption coefficient, and refractive index of pottery bodies varied significantly with firing temperature, suggesting the feasibility of the THz-wave analysis for various applications such as nondestructive inspection of sinterability and manufacturing-process management of ceramic products. In this study, the terahertz-wave transmission properties of ceramic tiles fired at various temperatures were evaluated by THz time-domain spectroscopy. The applicability of THz-wave characteristics to the evaluation of sinterability of ceramics was investigated. It was found that the sinterability of ceramics was successfully evaluated by using the absorption coefficient in the THz range.

Keywords: Terahertz Time-Domain Spectroscopy, Ceramic Tile, Sinterability, Transmittance, Absorption Coefficient, Refractive Index

1. はじめに

熱化学反応により得られるセラミックスでは、焼結性は極めて重要な基本特性であり、セラミックス製品の特性・品質に影響を及ぼす¹⁻³⁾。焼結性とは、セラミックスの緻密化の程度、その容易さを意味し、その焼結性から強度などの諸特性を類推することも可能である。一般的に、セラミックスの焼結性は、密度、吸水率や気孔率などで評価される。日本工業規格 (JIS) に定められている試験方法は、アルキメデス法に基づいており、セラミックス製品から切り出した試験体を水などの液体に浸漬させるものである。この浸漬の工程を通して、試料の開気孔を強制的に飽和させるには長時間を要する。また、飽和させた後に、固く絞っ

た湿布で試料表面、裏面および側面を手早く拭く工程があり、測定者の個人誤差が生じる可能性がある。

これまでに我々は、陶磁器素地のテラヘルツ (THz) 波透過特性および反射特性が焼成温度に大きく依存して変化することを見出し^{4,5)}、それらの変化は、焼成温度の違いによる結晶相と微細構造の変化の影響を大きく受けることを明らかにした⁶⁾。THz 波は、周波数帯域 0.3-10 THz (波長 1 mm-30 μm) 程度の電磁波であり、新たな非破壊検査技術の開発に向け、その応用が期待されている。特に近年、フェムト秒レーザー技術の目覚ましい発展により、広帯域 THz 波パルスを用いた THz 時間領域分光法 (THz time-domain spectroscopy: THz-TDS)⁷⁾ や光注入型 THz 波パラメトリック発生器 (injection-seeded THz-wave Parametric Generator: is-TPG) に代表される非線形光学結晶を用いた広

* 窯業研究室

** 名古屋大学大学院

帯域波長可変型光源⁸⁻¹⁰⁾の開発などを機に、THz波の産業応用への関心が飛躍的に高まった。このような状況の下、我々はTHz波を用いた陶磁器・セラミックスの非破壊検査や焼成プロセス管理技術への適用の可能性を提案している。

本研究では、セラミックスの焼結性を非破壊で評価することを目的に、異なる温度で焼成されたセラミックタイルのTHz波透過特性をTHz-TDSにより測定した。得られたTHz波透過特性の焼成温度依存性から、実際の製品検査における各パラメータ（THz波透過率、吸収係数および屈折率）の非破壊焼結性検査への適用性を検討した。その結果、セラミックスの焼結性を評価するためには、THz帯域の吸収係数を用いる方法が適していることがわかった。また、セラミックタイル全体に対する焼結性の可視化について、THz波透過イメージングを行うとともに、周波数がTHz波に近接するミリ波スキャナーによるイメージングを実施したので、その結果も併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

セラミックスとして、陶器質タイル素地（JIS A 5209:2014, III類）を使用した。タイル素地粉末を金型に入れ、プレス圧約49 MPaで板状（30 mm×30 mm×3 mm）に一軸加圧成形した。得られた成形体を電気炉にて大気中1100-1350 °Cで焼成した。焼成プログラムは、目的温度まで60 °C/hで昇温させ、目的温度で1時間保持した後、炉内で室温まで自然冷却した。得られた焼成体の外周部を切断し、20 mm×20 mmの大きさに加工した。その後、自動研磨機（ムサシノ電子（株）製、MA-150）を用いて、厚さ約2 mmまで両面研磨した。本研究では、テラヘルツ波特性に及ぼす水分（吸着水）の影響を除去するために、大気中100 °Cで24時間乾燥させ、デシケータ内で保管したものを測定試料とした。

2.2 評価

セラミックタイルの焼結性を評価するために、水中煮沸によるアルキメデス法により、吸水率とかさ密度を測定した。また、セラミックタイルの微細構造を評価するために、電界放射型走査電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-7001F）により試料の破断面（研磨後）を観察した。

さらに、セラミックタイルのTHz波透過特性をTHz分光イメージング装置（（株）アドバンテス ト製、TAS-7400TS）により評価した。周波数分解能は7.6 GHz、積算回数は1024回とした。本研究では、各焼成温度につき5つの試料を作製し、それぞれの試料に対してTHz波透過率を測定し、吸収係数および屈折率の平均値と標準誤差を求めた。なお、測定は、集光したTHz波パルスを試料の中心部に照射し、ポイント測定とした。THz-TDSの測定原理は既報のとおりである⁴⁾。セラミックタイルのTHz波透過イメージングは、異なる温度で焼成した試料を並べ、ステップ幅1 mmでラスタースキャンにより行った。スキャンエリアは70 mm×70 mmとし、各点における測定の周波数分解能は7.6 GHz、積算回数は16回とした。なおTHz波測定は、大気中の水分の影響を除去するために、乾燥空気をパージしたアクリル製ボックス内で行った。

次に、THz波との比較のため、また早期の産業応用の可能性を探るため、周波数がTHz波に近接するミリ波スキャナーを用いて、セラミックタイルの焼結性を評価した。ミリ波発生器（TeraSense社製、IMPATT diode (TeraSense) 0.14 THz (140 GHz)）と検出器（TeraSense社製、TeraFAST-256, 検出周波数0.05-0.7 THz）を図1に示すようにベルトコンベアの上下にそれぞれ配置し、ベルトコンベア上を通過する試料の透過イメージを取得した。測定試料には、実製品での検査を想定し、異なる温度で焼成した市販のセラミックタイル（120 mm×120 mm×4 mm）を用いた。

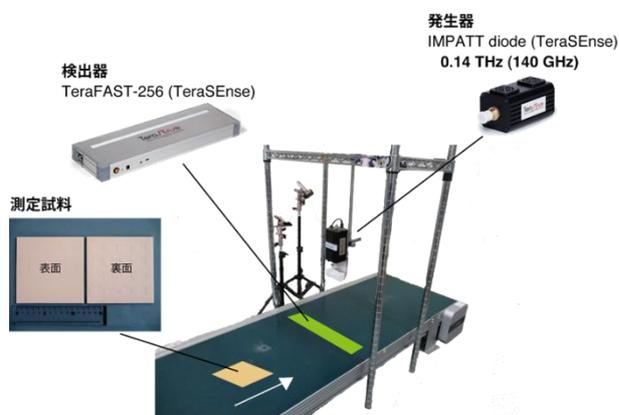


図1 ミリ波イメージングの方法

3. 結果と考察

3.1 THz 波透過特性による焼結性評価

セラミックタイルの焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係を図 2 に示す. 吸水率 (○) は焼成温度の上昇に伴って減少し, 1275 °C でほぼ 0 % となった. かさ密度 (●) は焼成温度の上昇に伴い増加し, 1250 °C で最大値をとった後, 減少した. 1300 °C 以上では, かさ密度の大きな低下が認められた. この焼成温度においては, 図 3 のセラミックタイルの断面電子顕微鏡写真に示されるように, 直径 100-800 μm 程度の気孔が観測されたことから, 過焼成状態であることが確認できた. なお, 平面状に見える白い淵で囲まれた領域は, 電子顕微鏡観察用に試料を切断する際, その切断面が気孔の下部になり, 結果としてほぼ平面状の浅い気孔となった部分と考えられる.

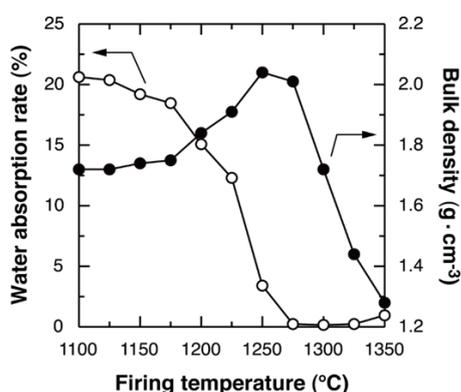


図 2 セラミックタイルの焼成温度と吸水率, かさ密度の関係

一般的に, かさ密度が最大となる温度で吸水率は 0 % となることが多い⁴⁾. しかし, 図 2 では, かさ密度が最大となる 1250 °C においても吸水率は 0 % とならなかった. 本研究で試料としたセラミックタイルは, JIS A 5209:2014 において III 類に区分される陶器質タイルであり, その吸水率は 50.0 % 以下と規格されている. そのため, かさ密度が最大である 1250 °C 焼成でも, 吸水率は 0 % とならないように組成設計されていると考えられる. また, 図 3 から, 1275 °C から 1325 °C の焼成体の断面には, 多くの大きな気孔が認められる. この温度による焼成体では, 吸水率がほぼ 0 % を示していることから, これらは独立した閉気孔であることが示唆される.

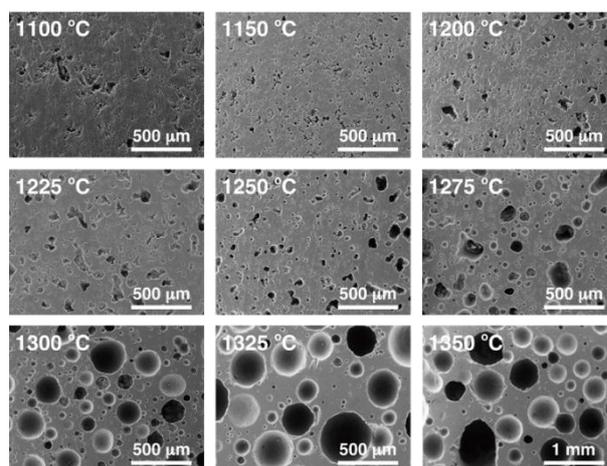


図 3 異なる温度で焼成したセラミックタイル破断面の電子顕微鏡写真

図 4 に, 異なる温度で焼成したセラミックタイルの 0.3-1.2 THz における THz 波透過スペクトルを示す. セラミックタイルの THz 波透過スペクトルは, 焼成温度の上昇に伴って大きく減衰した. 1350 °C で焼成されたセラミックタイルの THz 波透過率は, 0.5 THz 以上では 4 桁以上減衰しており, THz 波がほとんど透過していないと考えられる. これは, 図 3 に示されるように, 試料内部に存在する多数の気孔 (直径 100-800 μm 程度) における散乱によるものである⁶⁾.

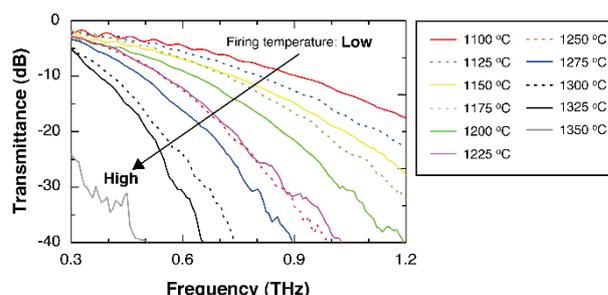


図 4 異なる温度で焼成したセラミックタイルの THz 波透過スペクトル

はじめに, セラミックタイルの THz 波透過率による焼結性の評価について検討した. 図 5 に, セラミックタイルの焼成温度と 0.4, 0.5 および 0.6 THz における THz 波透過率との関係を示す. THz 波透過率の焼成温度依存性が確認でき, 過焼成 (気孔による散乱) に伴う透過率の大きな低下も認められた⁶⁾. 通常, セラミックスは焼成することに

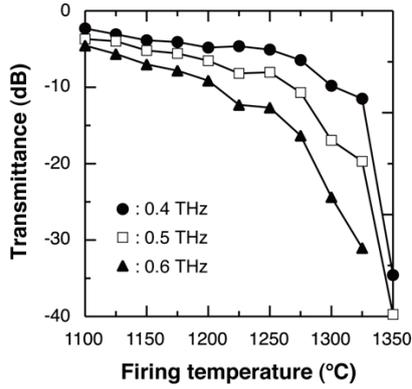


図5 セラミックタイルの焼成温度と THz 波透過率の関係

より緻密化するため、収縮が起こり、試料の厚みは小さくなる。また、過焼成状態では、試料表面や内部の気孔が膨化するため²⁾、試料の厚みは大きくなる。このように、セラミックスの厚さは焼成温度に応じて異なる。本研究のように、研磨により試料の厚さを固定している場合や焼成収縮がほとんどない試料の場合は、THz 波透過率測定により過焼成を含む焼結性を評価できると考えられる。しかしながら、試料の厚さの影響を受ける透過率を用いた評価では、セラミックスの製造段階での不具合により厚さや焼成収縮率などに異常が生じた場合、焼結性を正しく評価することが困難になるケースが想定される。つまり、THz 波透過率の変化が、焼成温度によるものなのか、試料厚の変化によるものなのかを判別することが難しくなり、誤った評価結果を導く可能性がある。

そこで、試料の厚さを用いて算出される吸収係数および屈折率による焼結性の評価について検討した。吸収係数 α および屈折率 n は、式(1)および式(2)により与えられる⁴⁾。

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (1)$$

$$n = 1 + \frac{c(\phi_{\text{ref}} - \phi_{\text{sample}})}{\omega d} \quad (2)$$

ここで、 ω は周波数、 c は光速、 ϕ_{sample} は試料の位相、 ϕ_{ref} はリファレンス（本研究の場合、乾燥空気）の位相、 d は試料の厚さである。さらに、吸収係数 α と消衰係数 k （屈折率の虚部）には式(3)の関係があるため、吸収係数 α は、式(4)で表すことができる。

$$k = \frac{c}{\omega d} \ln \left[\frac{4n}{(n+1)^2} \cdot \frac{P_{\text{ref}}}{P_{\text{sample}}} \right] \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n}{(n+1)^2} \cdot \frac{P_{\text{ref}}}{P_{\text{sample}}} \right] \quad (4)$$

ここで、 P_{sample} は試料の振幅、 P_{ref} はリファレンスの振幅である。

図6に、セラミックタイルの0.5 THzにおける焼成温度と吸収係数および屈折率との関係を示す。セラミックタイルの吸収係数は、焼成温度の増加に伴って徐々に増加し、1300 °C で大きく増加した。一方、セラミックタイルの屈折率は、焼成温度の増加に伴って増加し、1250 °C で最大値をとった後、1300 °C で大きく減少した。これらの挙動は、それが生じる温度は異なるが、他の陶磁器素地と同様であった^{4,6)}。

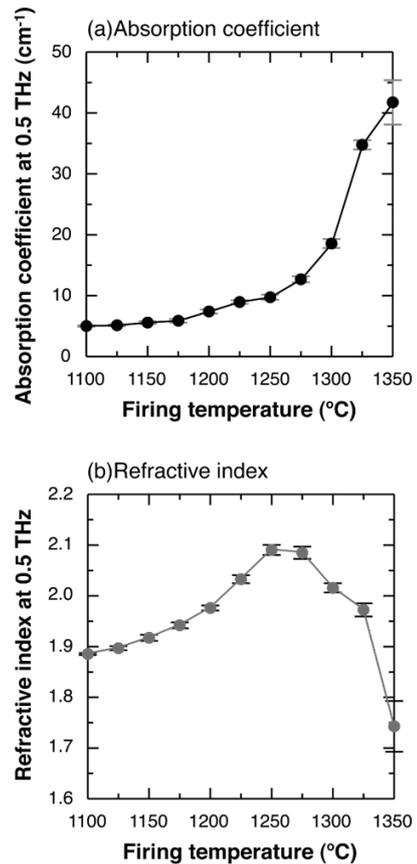


図6 セラミックタイルの焼成温度と(a) 0.5 THz における吸収係数および(b) 0.5 THz における屈折率との関係 ($n = 5$, error bar = \pm SE)

ここで、吸収係数と屈折率のそれぞれについて、本研究において焼成温度の起点として定めた

1100 °C における標本平均 $m_{(1100\text{ }^{\circ}\text{C})}$ から過焼成前の焼成温度 1275 °C における標本平均 $m_{(1275\text{ }^{\circ}\text{C})}$ への変化量 $m_{(1275\text{ }^{\circ}\text{C})} - m_{(1100\text{ }^{\circ}\text{C})}$ および 1100 °C と 1275 °C それぞれのばらつきの標本分散 $s^2_{(1100\text{ }^{\circ}\text{C})}$ と $s^2_{(1275\text{ }^{\circ}\text{C})}$ の和の平方根 (変化量の標準偏差としての意味を持つ) との比で定義した変化量の規格化値 R を式 (5) により求めた。

$$R = \frac{m_{(1275\text{ }^{\circ}\text{C})} - m_{(1100\text{ }^{\circ}\text{C})}}{(s^2_{(1275\text{ }^{\circ}\text{C})} + s^2_{(1100\text{ }^{\circ}\text{C})})^{0.5}} \quad (5)$$

この R は一種の S/N 比であり、差の検出の感度を表す指標である。吸収係数の R_a は 8.50 であり、屈折率の R_n は 8.54 であり、ほとんど差がないことがわかった。このことから、THz 帯域の吸収係数および屈折率を用いて、過焼成を含む焼結性を評価できると考えられる。ただし、屈折率を用いて焼結性を評価する場合、最大値を示す焼成温度の前後で同一の屈折率を示す可能性があるため、焼結の途中であるのか、過焼成状態であるのかを見極める必要がある。過焼成であれば、膨化により試料の寸法 (厚さや大きさ) が大きくなっていることが想定されるため、寸法測定などを相補的に用いることが望ましい。従って、セラミックスの焼結性を評価するためには、吸収係数を用いる方法が適していると考えられる。

以上のことから、セラミックタイルの THz 帯域における吸収係数の焼成温度依存性と焼結性に関する基礎データを一旦取得することにより、その後は THz 分光による焼結性の非破壊検査が可能となる。通常、セラミックス製品は目的とする寸法となるように、原料粒度や乾燥および焼成収縮率などを制御し、製造される。よって、THz 帯域における吸収係数を算出する際は、各製品で定められた寸法などの規格を用いることが可能である。このことによって、THz 帯域における吸収係数に異常値が現れた場合は、焼成プロセスの不具合、または寸法の不具合 (原料調合や成形過程の不具合) を検知することができる。

3.2 焼結性のイメージング

3.1 で述べたように、セラミックタイルの THz 波透過特性 (ポイント測定) により、その焼結性を評価できることがわかった。ここでは、点ではなく、セラミックタイル全体の焼結性の評価を検討した。異なる温度で焼成したセラミックタイルの THz 波透過イメージング (0.5-0.7 THz) を試料

の外観写真とともに図 7 に示す。外観写真では焼成温度の違いは不明瞭であるが、THz 波透過イメージングには、明確な違いが認められ、焼結性を可視化することができた。しかしながら、焼結性の可視化技術を実用化する場合、本研究で用いたラスタースキャン方式では、画像取得に長時間を要するという課題がある。本研究で実施した条件 (スキャンエリア: 70 mm × 70 mm, ステップ幅: 1 mm, 各ポイントでの積算回数: 16 回) では、画像取得時間は約 8 時間であった。そこで、迅速な画像取得が可能なミリ波スキャナーの利用について検討した。

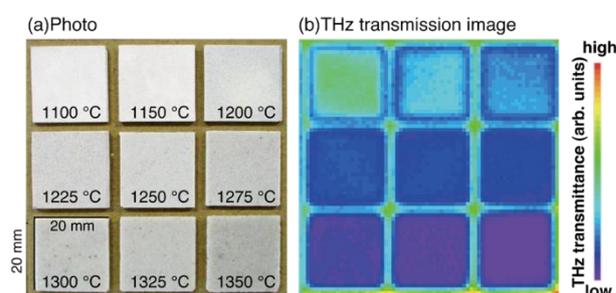


図 7 異なる温度で焼成したセラミックタイルの (a)外観と (b)THz 波透過イメージング (0.5-0.7 THz)

図 8 に、異なる温度で焼成したセラミックタイルのミリ波透過イメージングを示す。図 4 の THz 波透過スペクトルに示したように、用いたミリ波の周波数 0.14 THz における透過率は測定されていないので低周波数側に外挿すると、0.14 THz でも焼成温度により透過率はいくらか変化することが推定される。実際、図 8 の各焼成温度に対する実験結果を比較すると、過焼成となり始めている 1300 °C から青色が顕著になり、さらに高温で仮焼性の進んだ 1350 °C では全面的に濃紺を呈しており、ミリ波イメージングでも焼結性を可視化できることがわかった。なお、ミリ波スキャナーの透過率のダイナミックレンジは 2 桁程度 (-20 dB 程度) であるので、1350 °C で焼成された試料では、0.14 THz の透過率は低く、電磁波がほとんど透過していないことがわかる。また、各画像においてみられる格子状の模様は、セラミックタイル裏面の凹凸部分 (裏足) である。ミリ波スキャナーの画像取得時間は、ベルトコンベアの掃引速度

によるが、数秒間であり、迅速な画像取得が可能なことがわかった。

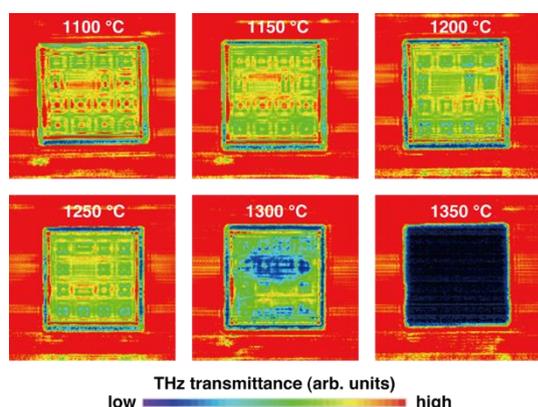


図 8 異なる温度で焼成したセラミックタイルのミリ波透過イメージング (0.14 THz)

4. まとめ

本研究では、異なる温度で焼成されたセラミックタイルの THz 波透過特性を測定し、セラミックスの焼結性の非破壊検査への THz 波透過特性の応用の可能性について検討した。焼結性の評価に用いる THz 波特性には、透過率、吸収係数および屈折率などがあるが、屈折率を用いて焼結性を評価する場合、最大値を示す焼成温度の前後で同一の値を示す可能性があるため、寸法測定などを相補的に用いることが望ましいことがわかった。これに対して、透過率は試料の厚さの影響を受けることから透過率自体で焼結性を評価することは困難であるが、吸収係数は試料の厚さの影響を除外した形で試料の特性、本論文ではセラミックスの焼結性を評価できる。そこで、THz 波帯域における吸収係数の焼成温度依存性と焼結性に関する基礎データを取得し、その評価方法の実現性を調査した。その結果、仕様として定められている各セラミックス製品で求められる厚さ（寸法）を用いて THz 波帯域における吸収係数を算出し、算出された吸収係数に基づいて焼成プロセスや寸法の不具合（原料調合や成形プロセスの不具合）の発生を監視できることを示した。

さらに、THz 波透過イメージングおよびミリ波透過イメージングでは、点ではなく、面として、セラミックタイル全体の焼結性を可視化することができる。本研究では、特に、周波数が THz 波に

近接し、カメラやスキャナーなどの装置の実用化が先行するミリ波スキャナー (0.14 THz) を用い、迅速な画像取得が可能であり、早期の産業応用の可能性を示した。

本研究で得られた結果を実際に用いるためには、適切な周波数や光源を選択したうえで、インライン検査可能な評価装置を開発することが必要である。本研究で用いた THz-TDS は、世界的に用いられる汎用的な方式であるが、セラミックスの種類や気孔率などによっては、散乱の影響が大きくなることも想定されるため、感度が不足する可能性がある。その場合、散乱に強く、高感度な is-TPG などの活用についても、検討を進める必要がある。

参考文献

- 1) J. Martin-Marquez et al.: "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles", *Ceram. Int.*, 34, p1867-1873 (2008)
- 2) Y. Kobayashi et al.: "Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[7], p1801-1806 (1992)
- 3) S. Ananta et al.: "Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead iron niobate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19[10], p1873-1881 (1999)
- 4) S. Nijima et al.: "Evaluation of the sintering properties of pottery bodies using terahertz time-domain spectroscopy", *J. Asian. Ceram. Soc.*, 6[1], p37-42 (2018)
- 5) S. Nijima et al.: "Nondestructive inspection of sinterability of ceramic tile by terahertz spectroscopy", *Electron. Comm. Jpn.*, 102, p19-24 (2019)
- 6) S. Nijima et al.: "Effects of the crystal phase and microstructure of pottery bodies on the transmission characteristics of terahertz waves", *J. Asian. Ceram. Soc.*, 9[2], p443-451 (2021)
- 7) D. Grischkowsky et al.: "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors", *J. Opt. Soc. Am. B*, 7[10], p2006-2015 (1990)
- 8) K. Kawase et al.: "Coherent tunable THz-wave generation from LiNbO₃ with monolithic grating

- coupler”, Appl. Phys. Lett., 68[18], p2483 (1996)
- 9) K. Kawase et al.: “Terahertz wave parametric source”, J. Phys. D: Appl. Phys., 35[3], pR1 (2002)
- 10) K. Kawase et al.: “Injection-seeded terahertz-wave parametric generator with wide tunability”, Appl.

Phys. Lett., 80[2], p195 (2002)

(本研究は、法人県民税の超価課税を財源として
います。)