

テラヘルツ時間領域分光法を用いた陶磁器素地の焼結性の評価

新島聖治*, 庄山昌志**, 村上和美***, 川瀬晃道****

Evaluation of Sintering Property in Pottery Bodies Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Seiji NIIJIMA, Masashi SHOYAMA, Kazumi MURAKAMI and Kodo KAWASE

We demonstrated the evaluation of sintering property of pottery bodies using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The absorption coefficient and the refractive index of sample fired at various temperatures were obtained in frequency range from 0.3 to 1.3 THz. The refractive index was closely related to sintering property of the sample. The results suggest that THz analysis may be enable monitoring the firing process of ceramics.

Key words: Terahertz Time-Domain Spectroscopy, Pottery Body, Absorption Coefficient, Refractive Index, Bulk Density

1. はじめに

テラヘルツ (THz) 波は、周波数帯域 0.3~10 THz (波長 1 mm~30 μ m) 程度の電磁波であり、光波と電波の中間に位置し、両者の性質を兼ね備えている。光波のようにレンズやミラーを用いて空間を自在に取り回すことができ、電波のように紙、樹脂、セラミックス等様々な物質を透過することができる。また、試薬、医薬品、農薬等に対しては、固有の吸収スペクトルを示すことや、電波と比較して波長が短いために適度な空間分解能を有していること、X線と比較して低エネルギーであること等の特長を持つ。

これまで、THz 領域は発振器や検出器の技術的問題から、「未開拓な領域」として認識されてきた。しかし近年の技術革新により、THz 波の応用に関する関心が世界的に高まっている。その要因のひとつは、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 波パルスの発生及び検出法が開発されたことである。この技術を用いたテラヘルツ時間領域分光法 (Terahertz Time-Domain Spectroscopy: THz-TDS) は、工業、医薬品、食品、農業、文化財、セキュリティなど多岐にわたる分野での非破壊・非接触検査技術として期待されている¹⁻¹¹⁾。

陶磁器やセラミックスの製造において、焼成プロセスの管理は非常に重要であり、それは熱電対などの各種センサーにより管理されている。しかし、熱電対の位置や炉内の温度分布の不均一性により、焼成不足や過焼成が生じることがある。このような焼成の不具合は、セラミックス製品の品質に影響を及ぼす^{12,13)}。現在、焼成の不具合は、焼成後のセラミックス製品の物性評価により行われている。セラミックスの品質の維持や製造プロセスの効率化のためには、焼成プロセスをリアルタイムで計測するシステムが求められている。近年、Miaoらは中国の陶磁器素地の THz 波特性と焼成温度の関係を調査し、THz 波による陶磁器素地の焼成プロセス管理の可能性を報告している¹⁴⁾。しかしながら、陶

* 窯業研究室伊賀分室
** 窯業研究室
*** エネルギー技術研究科
**** 名古屋大学大学院

表 1 試験した陶磁器素地の化学組成 (単位: wt%)

素地名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Ig. Loss
半磁器土	68.96	20.90	0.51	0.36	0.16	0.09	1.81	0.37	-----	6.67
萬古急須土	64.55	18.37	3.87	0.75	0.36	0.64	2.36	0.68	-----	8.56
低温焼成磁器	58.32	27.58	0.42	0.24	0.17	0.09	2.91	2.35	0.60	7.56

磁器素地の焼結性(吸水率, かさ密度, 収縮率など)と THz 波特性の詳細な関係は明らかとなっていない。本報告では, THz-TDS による焼成プロセスの管理技術の可能性を検討するために, 3 種類の陶磁器素地の焼結性と THz 波特性の関係を調べた。また, THz 波 2 次元イメージング測定を行ったので, その結果を併せて報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料作製

陶磁器素地として, 三重県陶磁器業界で使用されている半磁器土(陶器質, 1150~1200 °C 焼成用), 萬古急須土(炝器質, 1150~1200 °C 焼成用)及び低温焼成磁器土¹⁵⁾(磁器質, 1100~1200 °C 焼成用)を使用した。これら陶磁器素地の化学組成を表 1 に示す。各陶磁器粉末を金型に入れ, プレス圧 0.5 t/cm² で円板状(φ 25 mm×5 mm)に一軸加圧成形し, 電気炉にて大気中 800~1400 °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, その温度で 1 時間保持し, 炉内放冷とした。得られた焼成体を 10 mm×10 mm×2 mm の板状に加工し, 測定試料とした。

2. 2 評価

陶磁器素地の焼結性を評価するために, 吸水率及びかさ密度を煮沸によるアルキメデス法で測定した。また, 試料の X 線透過像を 160 kV, 70 μA の条件で X 線 CT ((株)島津製作所製 SMX-225CT)により撮影した。THz 波特性は, THz 分光イメージング装置((株)アドバンテスト製 TAS-7400TS)を用いて, 透過モードでのポイント測定及びイメージング測定により行った。ポイント測定の積算回数は 1024 回, イメージング測定の積算回数は 128 回とし, 周波数分解能は 7.6 GHz とした。イメージング測定は, 焼成温度の異なる試料(10 mm×10 mm)を 9 個並べ, ステップ幅 1 mm で 10 mm×90 mm の範囲で行った。なお測定は, 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。次項に THz-TDS の詳細を述べる。

2. 3 THz 時間領域分光法 (THz-TDS)

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) は, 広帯域 THz 波パルスを試料に入射させ, 試料を透過または反射した後の THz 波パルスの波形を時間領域で取得し, その波形をフーリエ変換することにより周波数領域での振幅と位相を得る分光法である¹⁶⁾。光の強度を計測する通常の分光法とは異なり, THz-TDS では電磁波の波形そのものを計測する。

図 1 に本研究で使用した THz-TDS 装置の概略図を示す。ポンプ光及びプローブ光として, 2 つのファイバーレーザー(波長 1550 nm, パルス幅 50 fs, 繰り返し周波数 50 MHz)を使用した。ポンプ光は, THz 波パルスを発生させるために光伝導アンテナ方式の THz 波発生器へと導かれる。一方, 光伝導アンテナ方式の THz 波検出器へと導かれたプローブ光は, コントローラーにより時間遅延を与えられ, 試料を透過/反射してきた THz 波パルスの時間波形を取得する。この時間波形を高速フーリエ変

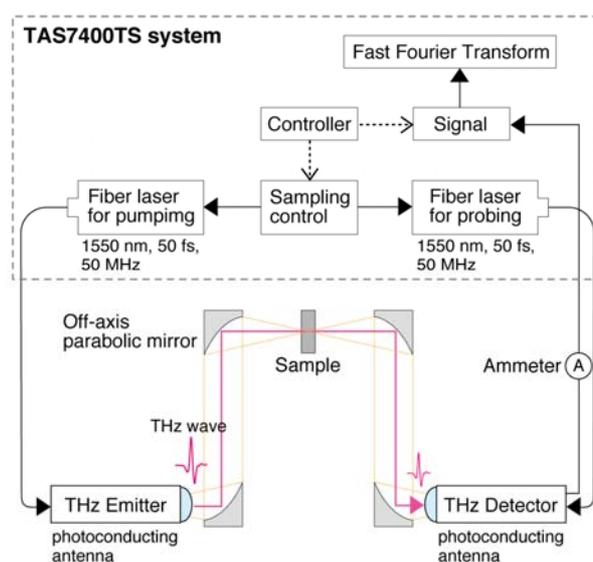


図 1 本研究で使用した THz-TDS 装置の概略図

換することにより、周波数領域の振幅や位相を得ることができる。更に振幅や位相を解析することにより、透過、吸収、反射スペクトルや屈折率、誘電率等の光学定数に関する情報を得ることができる⁴⁾。

3. 結果と考察

3. 1 陶磁器素地の焼結性と THz 波特性の関係

各陶磁器素地の焼成温度と吸水率及びかさ密度の関係を図 2 に示す。半磁器土及び低温焼成磁器土に対して、吸水率は焼成温度の上昇に伴い減少し、ほぼ 0% となった。萬古急須土に対しては、吸水率は焼成温度の上昇に伴い減少し、ほぼ 0% となった後、緩やかに増加した。かさ密度は、すべての陶磁器素地に対して、焼成温度に伴い増加し、吸水率

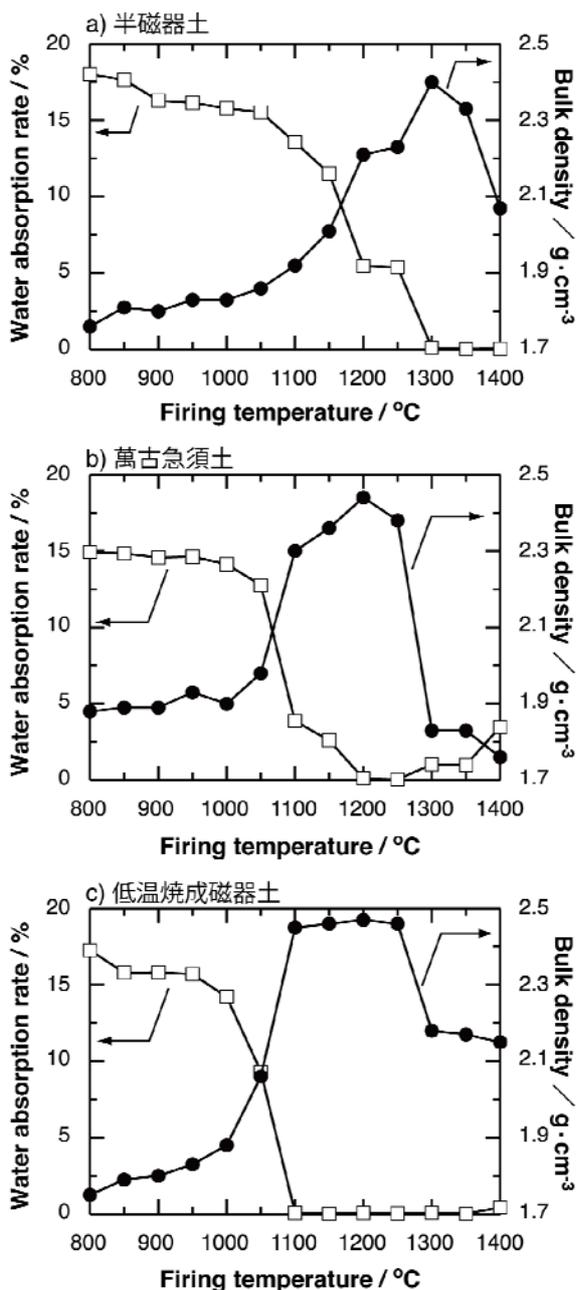


図 2 陶磁器素地の焼成温度と吸水率及びかさ密度の関係 (□: 吸水率 ●: かさ密度): a) 半磁器土 b) 萬古急須土 c) 低温焼成磁器土

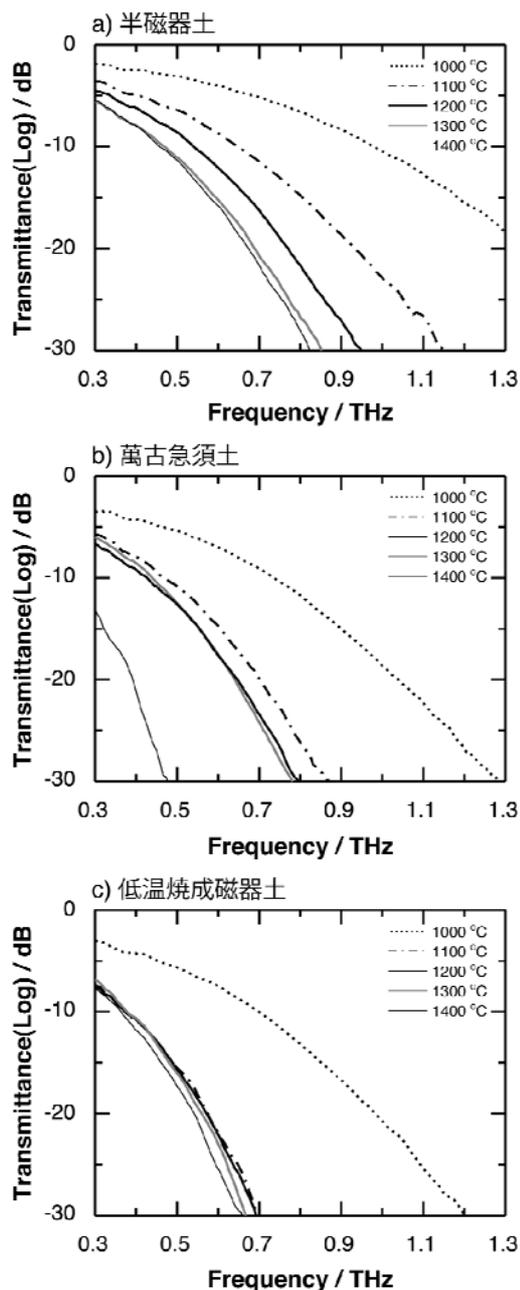


図 3 種々の温度で焼成した陶磁器素地の THz 波透過スペクトル: a) 半磁器土 b) 萬古急須土 c) 低温焼成磁器土

率がほぼ 0% となった温度で最大値をとった後、減少した。低温焼成磁器土は、他の陶磁器素地と異なり、かさ密度がほとんど一定となる温度範囲が存在し、それは 1100~1250 °C であった。

一般的に、陶磁器やセラミックスは焼成温度の上昇に伴って緻密化が促進され、吸水率の減少が起こる。求められる材料特性により決定されるが、通常、最適な焼成温度は最も緻密化する温度以下となる。そのため、適切な焼成温度範囲を超えると、いわゆる“過焼成”状態となり、素地表面や内部が発泡するなどして、かさ密度の減少や吸水率の増加が起こる。図 2 において、半磁器土では 1350 °C 以上、萬古急須土では 1250 °C 以上、低温焼成磁器土では 1300 °C 以上でかさ密度の減少が見られ、過焼成状態になっていることがわかる。

図 3 に 1000~1400 °C で焼成した各陶磁器素地の 0.3~1.3 THz における透過スペクトルを示す。陶磁器素地の THz 波透過スペクトルには特徴的なピークは見られなかった。しかし、すべての陶磁器素地において、焼成温度の上昇に伴って THz 領域における透過率は大きく減衰した。なお、800~1000 °C の温度範囲では、透過スペクトルに大きな違いはなかったことを確認した。本研究では、水分の影響を除去するために、100 °C で 24 時間乾燥させ、デシケータ内で保管した試料を測定に供している。加えて、測定は乾燥空気をパージしたアクリル製ボックス内で行った。従って、THz 領域における透過率の大きな減衰は、水分によるものではないと考えられる。以上のことから、THz 波透過スペ

クトルに焼成温度依存性が認められたことがわかるが、スペクトルの変化からは過焼成に関する情報は得られない。そのため、陶磁器素地の焼結性と THz 波特性（吸収係数、屈折率）の関係を調査した。

図 4 及び図 5 に、800~1400 °C で焼成した各陶磁器素地の 0.5 THz における吸収係数及び屈折率の焼成温度依存性をそれぞれ示す。本研究では、S/N 比を考慮して、0.5 THz における値を選択した。図 4 において、0.5 THz における吸収係数は焼成温度の上昇とともに増加した。吸収係数は、各陶磁器素地の最適焼成温度域以上でも増加し続けており、過焼成に関する情報を含んでいないと考えられる。

一方、図 5 に示すように、0.5 THz における屈折率は焼成温度の上昇に伴って増加し、最大値をとった後、ある温度で減少した。その温度は、半磁器土では 1350 °C、萬古急須土では 1250 °C、低温焼成磁器土では 1300 °C であった。これらの温度は、図 2 において各陶磁器素地のかさ密度が減少する温度に一致している。つまり、THz 領域における屈折率はかさ密度と関係していると考えられる。以上のことから、THz 領域の屈折率の焼成温度依存性を調査することにより、陶磁器素地の緻密さや過焼成に関する情報を取得することができる。

3. 2 THz 波 2 次元イメージング

一例として、900~1400 °C で焼成した半磁器土の THz 波透過率及び屈折率イメージング (0.5~0.7 THz) を X 線透過像とともに図 6 に示す。X 線透過像では、焼成温度による違いは明確に見られない

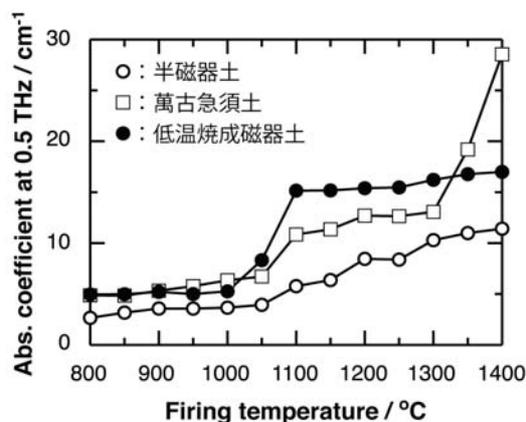


図 4 陶磁器素地の焼成温度と 0.5 THz における吸収係数の関係

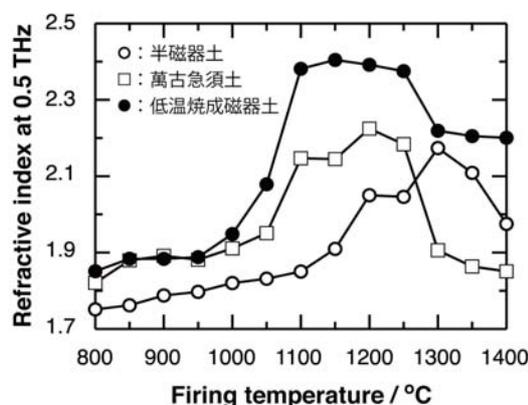


図 5 陶磁器素地の焼成温度と 0.5 THz における屈折率の関係

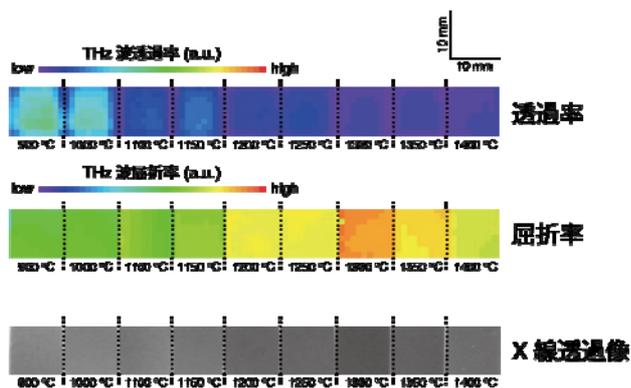


図6 種々の温度で焼成した半磁器土の THz 波イメージング像及び X 線透過像

が、THz 波イメージングでは違いが見られた。特に、屈折率イメージングでは、焼結性を明確に捉えることができる。また注目すべきは、THz 波イメージングでは試料内にコントラストが認められたことである。これは、試料内の焼成ムラや密度ムラなどの不均一性を表しているかもしれない。以上のことから、THz 波イメージングは試料の焼結性に加え、試料内の不均一性を可視化できる可能性があり、陶磁器やセラミックス製品の非破壊・非接触な検査技術としての応用が期待できる。

4. まとめ

本研究では、THz-TDSを用いて、三重県陶磁器産業界で製造されている3種類の陶磁器素地の焼結性とTHz波特性の関係を調べるとともに、2次元イメージング測定を行った。その結果、陶磁器素地のTHz波特性は焼成温度に大きく依存することがわかった。特に、THz領域における屈折率と陶磁器素地の焼結性は密接に関係しており、屈折率の焼成温度依存性から緻密さと過焼成に関する情報を得ることができた。また、THz波2次元イメージングは焼結性に加え、試料内の不均一性を可視化できる可能性が示唆された。これらのことから、THz波を用いることにより、陶磁器やセラミックスの製造プロセスの管理や非破壊・非接触検査技術としての応用が期待できる。

謝辞

THz 波測定装置は、経済産業省平成 25 年度補正予算事業「地域オープンイノベーション促進事業」により導入された。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) M. Tonouchi : “ Cutting-edge terahertz technology ” . Nature Photonics, 1(2), p97-105 (2007)
- 2) M. Naftaly et al. : “Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization” . Proc. IEEE, 95(8), p1658-1665 (2007)
- 3) T. Fujii et al. : “Dielectric characteristics of ferroelectric materials in submillimeter-wave regions” . Jpn. J. Appl. Phys., 43, p6765-6768 (2004)
- 4) C. Stoik et al. : “Nondestructive evaluation of aircraft composites using transmissive terahertz time-domain spectroscopy” . Opt. Express, 16(21), p17039-17051 (2008)
- 5) K.Z. Rajab et al. : “Broadband dielectric characterization of aluminum oxide (Al₂O₃)” . J. Micro. And Elect. Pack, 5, p101-106 (2008)
- 6) L. Xing et al. : “ Nondestructive examination of polymethacrylimide composite structure with terahertz time-domain spectroscopy ” . Polymer Testing, 57, p141-148 (2017)
- 7) K. Kawase et al. : “ Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints” . Opt. Express, 11(20), p2549-2554 (2003)
- 8) I. Takeuchi et al. : “Estimation of crystallinity of trehalose dehydrate microspheres by usage of terahertz time-domain spectroscopy ” . J. Pharm. Sci., 101(9), p3465-3472 (2012)
- 9) P. Jepsen et al. : “Investigation of aqueous alcohol and sugar solutions with reflection terahertz time-domain spectroscopy” . Opt. Express, 15(22), p14717-14737 (2007)
- 10) E.C. Camus et al. : “Leaf water dynamics of Arabidopsis thaliana monitored in-vivo using terahertz time-domain spectroscopy ” . Sci. Rep., 3, p2910 (2013)
- 11) K. Fukunaga et al. : “ Terahertz spectroscopy applied to the analysis of

- artists' materials ” . Appl. Phys. A, 100, p591-597 (2010)
- 12) Y. Kobayashi et al. : “Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware” . J. Am. Ceram. Soc., 75(7), p1801-1806 (1992)
- 13) L.H. Hu et al. : “Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics” . Ceram. Int., 36, p1697-1701 (2010)
- 14) X.Y. Miao et al. : “Optical properties of traditional ceramic with different sintering temperatures in terahertz range” . Proc. SPIE, 9795, p321-326 (2015)
- 15) 伊藤隆ほか : “低温焼成磁器用組成物および低温焼成磁器の製造方法” . 特許第 5083971 号
- 16) 阪井清美 : “テラヘルツ時間領域分光法” . 分光研究, 50(6), p261-273 (2001)