

ミリ波を用いたセラミックスの新しい製法



研究ノート

三宅正司*

New Trend of Ceramics Fabrication Using
Millimeter-Wave Radiation

Key Words : millimeter-wave, ceramics, sintering, microwave

1. はじめに

よく知られているように、色々なセラミックスの加熱や焼結は専ら電気炉を用いて行われている。この場合、炉内でヒーターにより加熱された高温物体からの放射熱により、セラミックス粉末や成型体の表面がまず加熱され、熱伝導により内部が段々高温になる。その際表面と内部の温度差により生じる熱歪みから来る割れを避けるため、昇温速度を小さくし長時間の加熱が行なわれる。

ところでその程度は種類により大いに異なるが、セラミックスはマイクロ波やミリ波帯の電磁波により誘電加熱される。このことを利用すると、上のような表面からの間接加熱ではなくて、セラミックス全体が内部から直接加熱されることになり、温度勾配も小さく成型体全体が一様にかつ短時間で効率よく加熱される。

このような原理を利用して、セラミックスの原料粉末やある種のポリマーなどの誘電体を加熱あるいは焼結し、部品化あるいは加工処理し

ようとする研究が、1970年代の終頃から米国を中心に行なわれるようになった。その際電子レンジなどの商業用、あるいは研究用として最もよく用いられる2.45GHzのマイクロ波により一連の研究が行なわれた。

しかし実際に焼結出来る部品の寸法は小さく実用性に欠けるため、大きな進展が望めない状態になっていた。

ちなみに2.45GHzのマイクロ波は波長が約12cmで、1960年代に開発されたマグネトロンと呼ばれる電子管により得られるが、1970年代後半になって、核融合研究の電子加熱用に、波長が1cm以下でも容易に大出力が得られる、ジャイロトロンという名のミリ波発振管が開発され、1980年代には大電力CW発振管も得られるようになってから、このプロセスは再び注目されるようになってきた。

我々はこれにいち早く着目し、高出力ミリ波を材料加工に利用するための基礎研究を1980年代前半から開始した¹⁾。また1988年からは米国の材料学会で2年毎のシンポジウムが開催されるようになり、現在では米国、日本と共に、ドイツ、ロシア、オーストラリア、あるいは中国などでもマイクロ波による材料プロセスが注目を浴びていて、上記シンポジウムにも世界各国からの参加で賑っている。

本ノートでは、特にミリ波帯の電磁波を利用した種々のセラミックスの加熱・焼結過程の特長とこの分野の研究の今後の展望について、我々の研究結果を交えながら紹介する。

*Shoji MIYAKE

1940年12月15日生

1969年名古屋大学大学院理学研究

科物理学専攻博士課程修了

現在、大阪大学、接合科学研究所、

加工システム研究部門、エネルギー

変換機構学分野、教授、理博、

電磁エネルギープロセス

TEL 06-879-8641

FAX 06-879-8641

E-Mail miyake@jwri.osaka-u.

ac.jp



2. ミリ波帯の電磁波による誘電体の 加熱・焼結の特長

マイクロ波やミリ波帯の電磁波によりセラミックスなどの誘電体が加熱される時、材料の単位体積あたりに吸収される電磁波のパワー P 、及び材料への浸透深さ D_p は次式で表される²⁾。

$$P = E^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta / 2,$$

$$D_p = c / (\omega \epsilon_r^{1/2} \tan \delta).$$

ここで E ：電磁波の電界強度、 ω ：その角周波数、 ϵ_0 ：真空誘電率、 ϵ_r ：比誘電率、 $\tan \delta$ ：誘電損失率、 c ：光速である。

最初の式からわかるように、 E^2 や ω が大きいほど吸収パワーが大きくなる。すなわち2.45 GHzのセンチ波より約30 GHz以上のミリ波のほうが加熱効率ははるかに良いことになる。また E^2 の大きさの関連で言うと、ミリ波帯になれば光学的なレンズやミラーなどの集光系を用いて必要に応じて波長程度まで収束し、大きなエネルギー密度のビーム状にしたり、逆に大面積で一様な電界分布に広げたりすることが容易となる。

ところで一様な電界分布にすると、材料の形状に係わらず均一に加熱できるが、その方法の一つとして多重(マルチ)モードの金属容器をよく使用する。その場合容器寸法は波長の100倍程度にする必要があるが、ミリ波のほうが寸法は小さくて良く、上に示した二番目の式から金属に対する表皮効果による電磁波のジュール損失も小さくて好都合である。

一方最初の式において材料の方からみると、誘電損失 $\epsilon_r \tan \delta$ の大きいものほど加熱されやすくなるが、それは $\tan \delta$ の温度並びに周波数依存性に大いに関係する。しかるに $\tan \delta$ の温度依存性は、電磁波の周波数が高いほど小さくなり、加熱途上にしばしば起こるいわゆるランナウェイ(急速な局部過熱)の現象が起こりやすくなるので、これについてもミリ波のほうが有利である。

以上のような事柄をふまえて、我々のグループは以下に示すように2つのアプローチにより、研究を行っている³⁾。

- ・ミリ波を強収束し、新しい形式の高エネルギー密度ビームとして利用する。
- ・一様分布しているミリ波の下で、任意の形状の先進セラミックス材料を加熱・加工する。

さてミリ波やマイクロ波で誘電体を加熱・焼結すると、電気炉でのそれに比べて短時間かつ低温で焼結され、結晶粒の粗大化も余り起こらず、緻密な部品が得られるとされている。しかしその原因については色々な説がある。それらを列挙すると、1) 内部加熱、2) 選択加熱、3) 拡散促進、4) 表面活性化、5) 粘性低下、6) 材料内部における粗密効果、7) 測温誤差などが挙げられる⁴⁾。

これらは3)や7)を除けば、いずれも電磁波による誘電体の加熱という現象によってのみ起こるものであるが、焼結の過程で液層を伴うかどうかなど、材料の違いにより原因が異なる可能性もあり、主要な原因として確定されたものはまだ無い。

これらの問題を解決するためには今後本格的な基礎研究を行なう必要がある。例えば、各種セラミックス材料のマイクロ波やミリ波帯における ϵ_r や $\epsilon_r \tan \delta$ の精度の良い測定などがまず第一に行われるべき事柄であり、それと共にNaClのような単純な結晶構造のセラミックスを用いて、マイクロ波やミリ波が特に結晶あるいは粉末粒界でどういう作用を起こすかについてのシュミレーションや実験が重要になる。

我々の研究もまだその段階までには至っておらず、本ノートにおいては先に述べた2通りのアプローチにしたがって我々が行っている、セラミックスの加熱・焼結の実例とその特性について述べるにとどまることを了解されたい。

3. ミリ波の高エネルギー密度化と セラミックス加熱への応用

我々の研究所の超高エネルギー密度熱源センターには、60 GHz(波長5 mm)のパルス大電力(ピークパワー100 kW以上、最大パルス幅100 ms)のミリ波発生ができるジャイロトロン装置と、28 GHzで最大出力10 kWのCWジャイロトロン装置が設置されている。前者に対してこ

れまで、ミリ波の強収束による高エネルギー密度化に成功している。一方後者はごく最近設置されたもので、加工容器内のミリ波を一様分布して、種々の形状のセラミックスの加熱・焼結が可能になっている。まず前者による研究から述べる。

60GHzで波長の5mmのミリ波帯の電磁波になると、準光学的アンテナ系のミラーやレンズを用いて波動を容易に収束できる。我々は楕円並びに放物型ミラーを組み合わせて、シート状のあるいはガウス分布に近い円筒状の強収束ミリ波ビームを得ることに成功した。そしてこれにより収束点でのビーム直径が約10mm(パワー分布の全半値幅)で、100kW/cm²に達する高いエネルギー密度を持つミリ波ビームを発生できるようになった⁵⁾。

このようなミリ波ビームを直径10mm、厚さ2mmのAl₂O₃+5%SiCセラミックスに照射したときの加熱特性の一例を図1に示す⁶⁾。ミリ波のパルス幅は10ms、繰り返し0.5Hzの時のセラミックスの温度変化を表わす。10msという短い照射による加熱の後、2sの冷却時間があるにもかかわらず、セラミックスは短時間間に急速に加熱されることがよく分かる。また30kWの場合のパルスパワーの平均値はわずか150Wであるにもかかわらずビームが効

Sample Al₂O₃ 95 wt%
SiC 5 wt%

Pulse duration = 10 ms, Repetition = 1/2 Hz

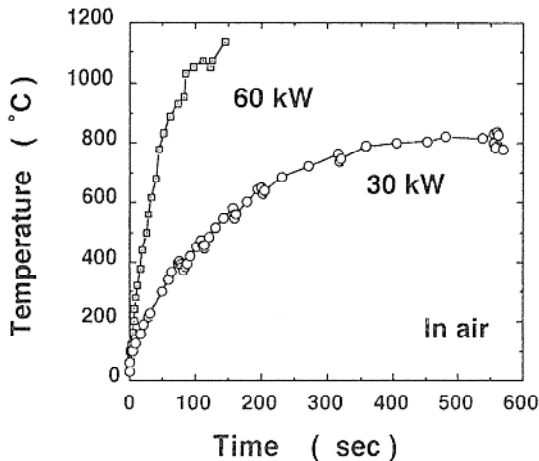


図1 ピーク加熱温度の時間変化

Microwave power = 30 kW

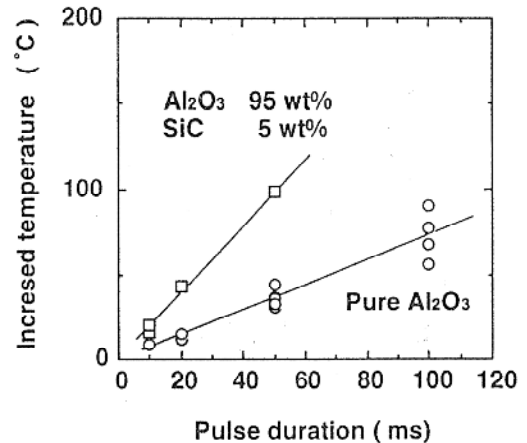


図2 ピーク加熱温度のパルス幅依存性

率よく試料に集中しているため、100sの間に400°Cに達している。

この様子を更に正確に知るため、ビーム照射の繰り返しをしないで1パルスのみとし、その幅を長くしていったときのピーク温度の変化を調べた。その結果が図2に示されている。純Al₂O₃(純度99.995%以上)とAl₂O₃+5%SiCのいずれの場合も、パルス長さに比例して直線的に温度が増加する。これから加熱速度を算出すると、純Al₂O₃の場合でも約25°C/s/kWとなり、わずか1kWのパワーでも40sで1,000°Cに達することが分かる。

この方法により、これまでAl₂O₃やZrO₂などのセラミックスの加熱・焼結の研究を行ない、電気炉による場合より低い温度で緻密化し、かつ結晶粒の粗大化を伴わない成型体を得ることに成功している⁶⁻⁷⁾。さらに最近では、この方法は単にバルク部材の焼結のみならず、金属上にセラミックス粉末を塗布し、それを効率よく加熱して耐熱表面を作成するなどの、表面改質用のエネルギー源としても利用することを目論んで研究を行なっている。

4. 一様分布ミリ波によるセラミックス焼結

直径約60cm、長さ約1mの円筒型金属容器内に、最大連続出力10kWで周波数が28GHzのミリ波を入射すると、容器内の電磁波分布はほぼ一様となる。そしてこれに種々の形状のセラミックス成型体を置いて断熱材で覆い加熱す

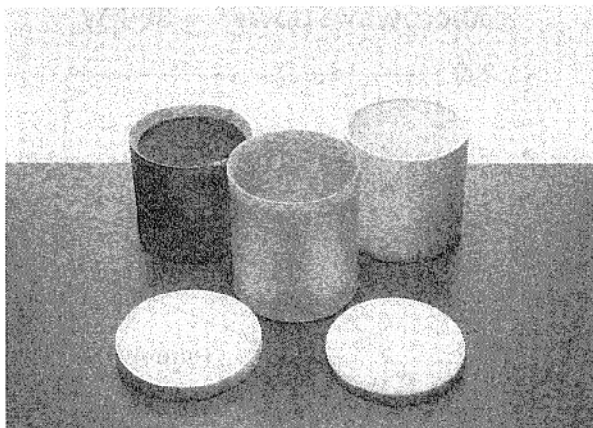


図3 ミリ波による焼結体

れば、焼結体が出る。図3は作成された成型体の例で、いずれも直径が5cmのコップと平板である。コップのうち灰色のものは Si_3N_4 、赤および薄いピンクのものはルビーである。一方平板(厚さ8mm)は Si_3N_4 と Al_2O_3 である。同じ Si_3N_4 あるいはルビーでも色が異なるのは、作成条件の違いによる。このように均一分布の電磁波を利用して、実用レベルでの種々の形状のセラミックス成型体を焼結出来ることが明らかである。

図4はこの方法で Si_3N_4 (3wt% Al_2O_3 + 5 wt% Y_2O_3)の焼結を行ったときの、電気炉の場合と比較したものを示す。図の横軸は容器内の窒素圧力である。実線がミリ波によるデータ、

Specimen : Si_3N_4 -3wt% Al_2O_3 -5wt% Y_2O_3
Soaking temperature = 1750°C
Soaking time = 60min.

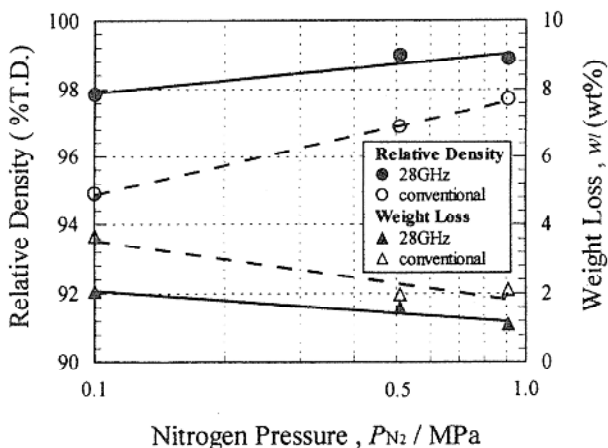


図4 Si_3N_4 (3 wt % Al_2O_3 + 5 wt % Y_2O_3)焼結の N_2 圧力依存性

点線が電気炉のデータである。縦軸は理論的なものにたいする相対密度、ならびに重量減少を表わす。いずれの方法でも、圧力の増加により密度は増加し、重量損失は減少するが、ミリ波のほうがよりよい特性を示す。特に密度についてはミリ波の場合、大気圧でも98%に達している、電気炉では10気圧にしなないと同じ値が得られない。また重量減少もミリ波の場合電気炉に比べて半分で大変少ないことが分かる。

Specimen : Si_3N_4 -5wt% Al_2O_3 -5wt% Y_2O_3

Nitrogen pressure = 0.91MPa
Soaking time = 60min.

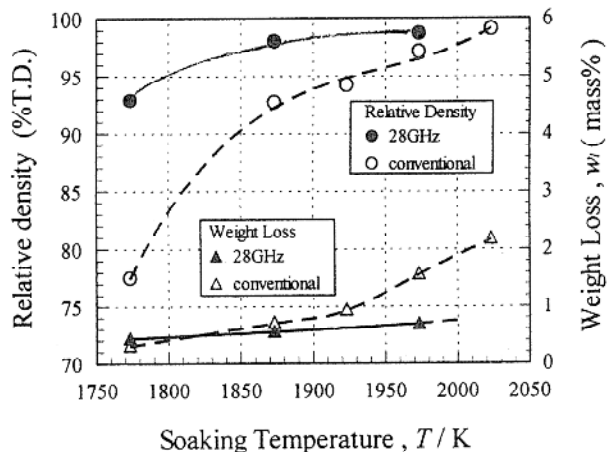


図5 Si_3N_4 (5 wt % Al_2O_3 + 5 wt % Y_2O_3)焼結の加熱温度依存性

次に焼結温度の比較を行ったものを図5に示す。この場合試料は Si_3N_4 (5 wt % Al_2O_3 + 5 wt % Y_2O_3)である。同じ相対密度を得るのに必要な温度が、ミリ波では100℃以上低いことが分かる。更に重量減少もミリ波では、温度が高くなってもほとんど増加しない。

またミリ波で得られた焼結体の機械的特性を調べたところ、固さ、曲げ強度のいずれも実用的に十分な値が得られていることが分かっている。

5. おわりに

以上述べたことから見て、ミリ波を用いたセラミックス焼結体の作成は、新しいプロセスとして多くの特長を持っていることは明らかであり、成型体の特性についてもより優れたものに

なる例がいろいろ報告されている。

我々はこのようなプロセスとともに、パルス大電流印加による焼結、あるいはプラズマを利用した焼結などを含めて、新しい形式の電磁加熱プロセスとして同じ土俵で研究することを目的にした「電磁プロセス研究会」を作り、産官学の研究者が集まって共同研究を行なおうとしている。

既に述べたように、この分野の研究は米国がこれまで世界をリードし、2年に一度のMRS主催のシンポジウムには世界各国の研究者が集まるが、本年1月には第一回国際会議“1st World Congress on Microwave Processing of Materials”がフロリダのオーランドで開催された。

また特にミリ波帯の電磁波によるプロセスでは日本がもっとも進んでいて、大きな注目を浴びているが、その一環としてつい最近の2月に、我々の研究所主催で、この分野では我が国で初めての国際シンポジウム“International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials”を開催した。

これは同時に我々の研究所とオーストラリアのウォロンゴン大学との国際共同研究にもとづくシンポジウムとして開かれたが、日本はもちろん米国、ロシア、ドイツあるいはオーストラリアなどからマイクロ波、ミリ波に関する代表

的な研究者が参加し、パルス大電流印加やプラズマ利用も含めたセラミックス加工に関する集中した討議を、約100人にもものぼる参加者のもとに行なうことができた。これを機会に、この分野の研究者をもっと増やし新しいプロセスとしての確立を計りたいと思っている。

参 考 文 献

- 1) Y. Arata, S. Miyake, N. Abe, H. Kishimoto, Y. Agawa and Y. Kawai, *Trans. of JWRI*, **13** (1984) 181.
- 2) A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial of Microwave Heating*, (Peregrinus, London, 1983) 73.
- 3) Y. Setsuhara, M. Kamai, S. Kinoshita, N. Abe, S. Miyake, and T. Saji, *MRS Symp. Proc.*, **430** (1996) 533.
- 4) 佐治他三郎, セラミックス, **29** (1994) 383.
- 5) S. Miyake, O. Wada, M. Nakajima, T. Idehara and G. F. Brand, *Int. J. Electronics*, **70** (1991) 979.
- 6) Y. Setsuhara, Y. Tabata, R. Ohnishi and S. Miyake, *Trans. of JWRI*, **21** (1992) 181.
- 7) Y. Setsuhara, S. Kinoshita, M. Kamai, N. Abe and S. Miyake, *Trans. of JWRI*, **25** (1996) 31.

