

## 陶磁器素地のテラヘルツ波透過特性に及ぼす

### 結晶相と微細構造の影響

新島聖治\*, 谷口弘明\*, 松田英樹\*, 橋本典嗣\*, 川瀬晃道\*\*

#### Effects of Crystal Phase and Microstructure on Terahertz Wave Transmission Property of Pottery Body

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

Terahertz (THz) spectroscopy is expected to be applied as nondestructive inspection technique for various materials such as paper, woods, plastics, and ceramics. In this study, the THz wave transmission properties in low-temperature sintering porcelain (LTSP) bodies fired at various temperatures were measured by a THz time-domain spectroscopy. Next, the effects of crystal phase and microstructure on the THz-wave characteristics were investigated. It was found that THz wave transmission properties in LTSP bodies were influenced by densification and pores formed in the specimen during sintering.

Key words: Terahertz Time-Domain Spectroscopy, Low-Temperature Sintering Porcelain, Crystal Phase, Absorption, Scattering

#### 1. はじめに

テラヘルツ波 (THz 波) は, 周波数帯域 0.3~10 THz (波長 1 mm~30  $\mu$ m) 程度の電磁波である. 近年, THz 帯域の光源開発や検出技術の進歩, THz 時間領域分光法<sup>1)</sup> (THz time-domain spectroscopy: THz-TDS) に代表される計測技術の発展により, 新たな非破壊・非接触検査技術として期待され, THz 波の産業応用に向けた研究開発が活発に行われている<sup>2-5)</sup>.

THz 波は, 光波と電波の間に位置する電磁波であり, 両者の性質を示す. 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る一方で, 電波のように紙, プラスチック, 木材, セラミックス, 半導体など様々な物質を適度に透過する. 加

えて, 医薬品や糖類などは THz 帯域で固有の吸収スペクトル (指紋スペクトル) を示すこと<sup>6,7)</sup>, 電波と比較して波長が短いため適度な空間分解能を有すること, X 線などと比較して低エネルギーであり, 安全性が高いことなどの特長がある.

三重県工業研究所では, 陶磁器素地の THz 波透過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た<sup>8,9)</sup>. 特に, THz 帯域における屈折率や反射率は, 陶磁器素地のかさ密度と密接な関係にあることを明らかにし, THz 波を用いた陶磁器・セラミックスの焼結性の非破壊検査, 焼成プロセス管理の可能性を示してきた. しかしながら, 陶磁器素地の THz 波特性が焼成温度により変化する理由については不明な点が多く, 本技術を社会実装するためには, 焼成により陶磁器素地に生じる変化と THz 波特性の関係を調査する必要がある. そこで本

\* 窯業研究室

\*\* 名古屋大学大学院工学研究科

表 1 低温焼成磁器素地の化学組成 (単位: wt.%)

素地名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Ig. Loss
低温焼成磁器 (生)	58.32	27.58	0.42	0.24	0.17	0.09	2.91	2.35	0.60	7.56
低温焼成磁器 (焼成体)	61.87	29.62	0.45	0.24	0.19	0.09	3.01	2.54	0.65	0.22

研究では、種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の THz 波透過特性と結晶相および微細構造の関係を調べた。その結果、低温焼成磁器素地の THz 波特性は、焼結による緻密化と素地中に生成する気孔の影響を受けることが明らかとなったので、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低温焼成磁器素地 (一般的な磁器よりも約 200 °C 低い温度で磁器化する環境に優しい陶磁器素材)<sup>10-12)</sup>を使用した。低温焼成磁器素地の焼成前後の化学組成を表 1 に示す。低温焼成磁器素地粉末を金型に入れ、プレス圧約 0.5 t/cm<sup>2</sup> で円板状 (φ25 mm × 2.5 mm) に一軸加圧成形し、電気炉にて大気中 1000~1400 °C (50 °C 間隔) で焼成した。焼成プログラムは、目的温度まで 1 °C/min 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。得られた焼成体を約 2 mm まで研磨加工し、測定試料とした。

### 2. 2 評価

種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の THz 波特性を THz 分光イメージング装置 ((株) アドバンテクト製 TAS-7400TS) を用い、透過モードで測定し、透過率および屈折率を算出した。周波数範囲は 0.3~1.5 THz、周波数分解能は 1.9 GHz、積算回数は 2048 回とした。THz 波特性に及ぼす水分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。加えて、測定は乾燥空気をパージしたアクリル製試料室内で行った。

低温焼成磁器素地の焼結性を評価するために、煮沸法により吸水率およびかさ密度を測定した。粉末 X 線回折装置 ((株) リガク製 RINT-2500) を使用して、生成する結晶相を同定した。また、試料の微細構造を評価するために、電界放出形走査電子顕微鏡 (日本電子 (株) JSM-7001F) により、断面を観察した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 THz 波透過特性

1000, 1050, 1100, 1200, 1300, 1400 °C の各温度で焼成した低温焼成磁器素地の 0.3~1.5 THz における THz 波透過スペクトルを図 1 に示す。低温焼成磁器素地の THz 波透過スペクトルには、特徴的なピーク (指紋ピーク) は見られなかったが、焼成温度の上昇に伴い、THz 波透過率は減衰した。また、1100 °C 以上で焼成された試料の透過率は、周波数 0.8 THz 以上の帯域で 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。そのため、この図 1 から、0.3, 0.4, 0.5, 0.6 および 0.7 THz における透過率の焼成温度依存性を求め、それを図 2 に示す。図 2 より、各周波数における THz 波透過率は、1000 °C から 1100 °C までは急激に減少し、その後は 1250 °C まではほぼ一定の値をとり、1300 °C 以上では緩やかに減少した。THz 帯域は水の吸収が非常に大きい帯域であるが<sup>13)</sup>、本研究では、可能な限り水分の影響を除去した条件で測定を行っているため、観測された THz 波透過率の減衰は焼成温度に

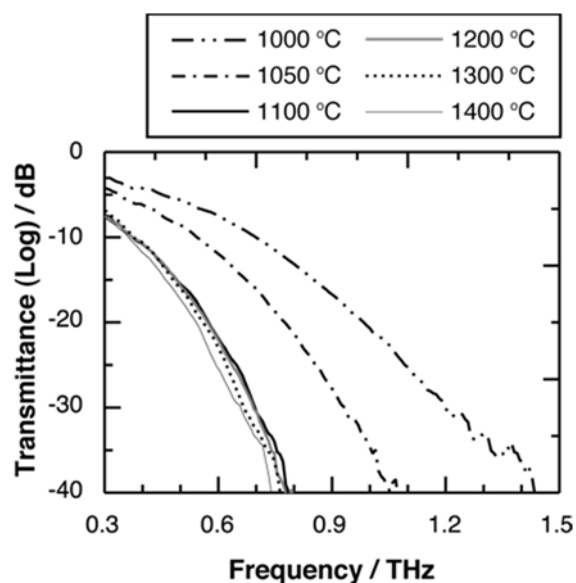


図 1 種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の THz 波透過スペクトル

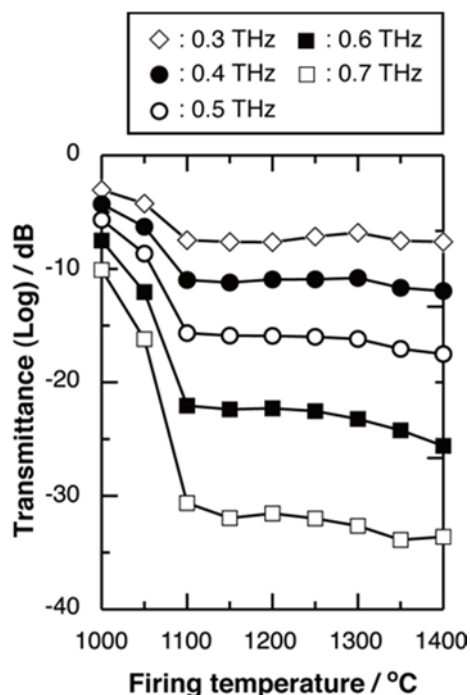


図 2 低温焼成磁器素地の焼成温度と THz 波透過率の関係

よるものと考えられる。また、高周波数帯 (0.6, 0.7 THz) での変化量は 2 桁以上であり、これは対応する THz 波の波長が短いために、空間分解能が大きくなったためと考えられる。

図 3 に、1000, 1050, 1100, 1200, 1300, 1400 °C の各温度で焼成した低温焼成磁器素地の 0.3~0.8 THz における THz 波屈折率スペクトルを示す。屈

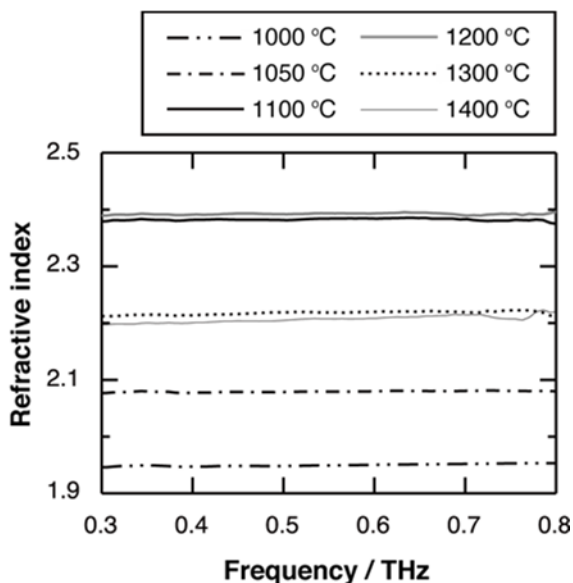


図 3 種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の THz 波屈折率スペクトル

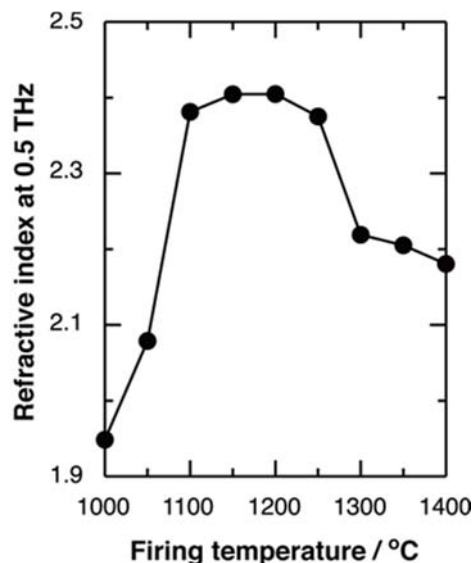


図 4 低温焼成磁器素地の焼成温度と 0.5 THz における屈折率の関係

折率も焼成温度に応じて変化した。図 4 に、低温焼成磁器素地の 0.5 THz における吸収係数および屈折率の焼成温度依存性をそれぞれ示す。図 3 より、THz 帯域の屈折率には周波数依存性がほとんどないことと考えられるため、本研究では一例として、0.5 THz における屈折率の値を用いた。図 4 より、0.5 THz における屈折率は 1000 °C から 1100 °C まで急激に増加し、その後は 1250 °C まではほぼ一定の値をとり、1300 °C で大きく減少した。以上のことから、低温焼成磁器素地の THz 波透過特性は、1100 °C および 1300 °C で大きく変化することがわかる。

### 3. 2 焼結性、結晶相および微細構造

低温焼成磁器素地の焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係を図 5 に示す。吸水率 (□) は、1000 °C で 14 %であったが、1100 °C でほぼ 0 %となった後、1400 °C でわずかながら増加した。かさ密度 (●) は、吸水率が 0 %となった温度 (1100 °C) で急激に増加し、1250 °C まではほぼ一定の値をとった後、1300 °C で大きく減少した。既報<sup>8,9)</sup>と同様に、かさ密度の変化は、図 4 に示される屈折率の変化と同様の挙動を示した。

1000~1400 °C で焼成した低温焼成磁器素地の X 線回折パターンを図 6 に示す。焼結の進んでいない 1000 °C で見られるアルバイト (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) のピークは、1100 °C で消失すると同時に、ムライト

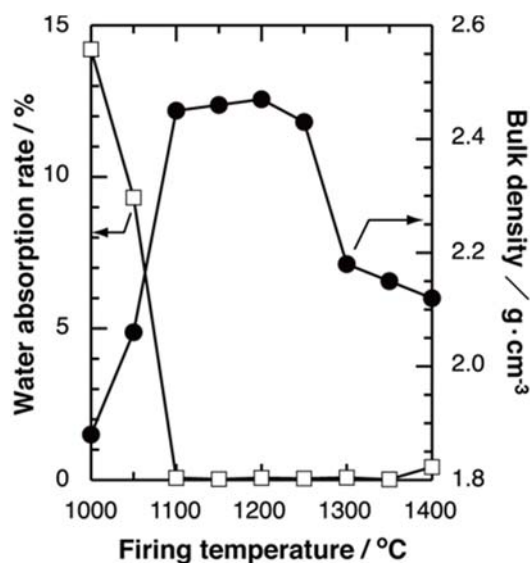


図5 低温焼成磁器素地の焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係

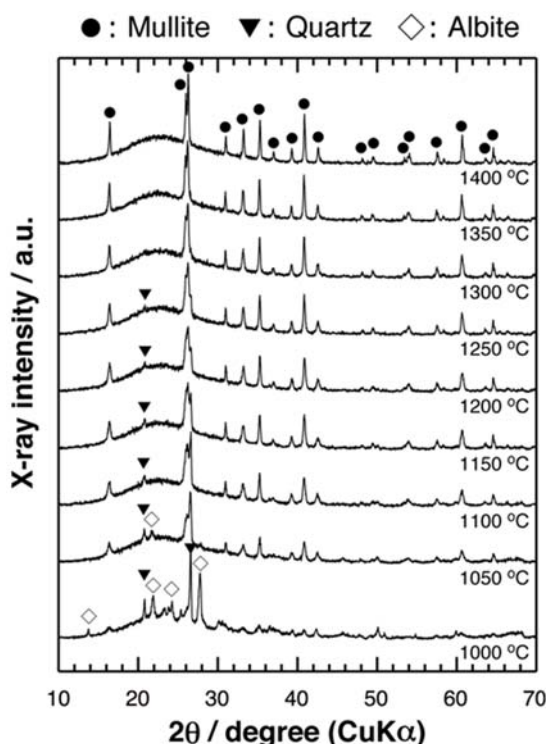


図6 種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地のX線回折パターン

( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) に帰属される回折ピークとガラス相のハローピーク (20~25°付近に見られるブロードなピーク) が増加した. 石英 ( $\text{SiO}_2$ ) に帰属されるピークは, 焼成温度の上昇に伴って減少し, 1300 °C 以上ではムライトとガラス相のみとなった. ハローピークの強度は, 1100 °C 以上ではほとんど変化がな

いことがわかった. 一般的に, 陶磁器などの伝統的セラミックスの場合, 焼結 (緻密化) は, 結晶粒子の成長による焼結 (固相焼結) とケイ酸塩鉱物が原料であるために生成するガラス相による焼結 (液相焼結) が混在する. 以上のことより, 低温焼成磁器素地の場合, 1100 °C までは液相焼結で緻密化が進み, その後はガラス相の量が大きく増加することがないため, ムライトの成長に伴う固相焼結が生じていると考えられる.

図7に, 種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の断面電子顕微鏡写真を示す. 焼成温度の上昇に伴って, 焼結が進んでいることがわかる. 1200 °C までは大きな径の気孔はほとんどないが, 1250 °C で10~20  $\mu\text{m}$  程度の気孔が増加し, 1300 °C 以上では, それらの気孔が連結・成長していることがわかる. このように, 内部の気孔が膨化するブローティングと呼ばれる現象<sup>14)</sup>が起こる過焼成状態では, 見かけ体積が増加することにより, かさ密度の減少が起こる. このことは, 図5の結果に矛盾しない.

### 3. 3 THz 波透過特性と結晶相および微細構造との関係に関する考察

3.1 で述べた焼成温度に伴う THz 波透過特性の変化は, 緻密化による吸収の増加と微細構造の変化に起因していると考えられる. 図1および図2の透過率に関しては, 1100 °C までの THz 波特性の変化は液相焼結による緻密化が主な要因であり, 1250 °C までは液相焼結に加えて固相焼結による緻密化が要因と考えられる. 1300 °C 以上の過焼成状態では, 図7に示されるように, 200~400  $\mu\text{m}$  程度の連結気孔が見られる. 本研究で使用した THz 波は, 0.3~1.5 THz (波長 1 mm~200  $\mu\text{m}$ ) であるため, この大きさの気孔はミー散乱を起こすことが考えられる. 以上のことから, 図1および図2における THz 波透過特性の変化 (減衰) は, 1250 °C までは, 緻密化に伴う吸収の増加, 1300 °C 以上では, 緻密化に加えて, 気孔の生成に伴う散乱により生じていると考えられる.

一方, 図4の0.5 THzにおける屈折率の変化は, 図5に示されるかさ密度の変化と同様の挙動を示す. 一般に物質の屈折率  $n$  は, 電子分極率  $\alpha$  と密度  $\rho$  に依存し, 式 (1) の Lorentz-Lorenz 式で与えられる<sup>15)</sup>.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi N_A}{3 M} \alpha \rho \quad (1)$$



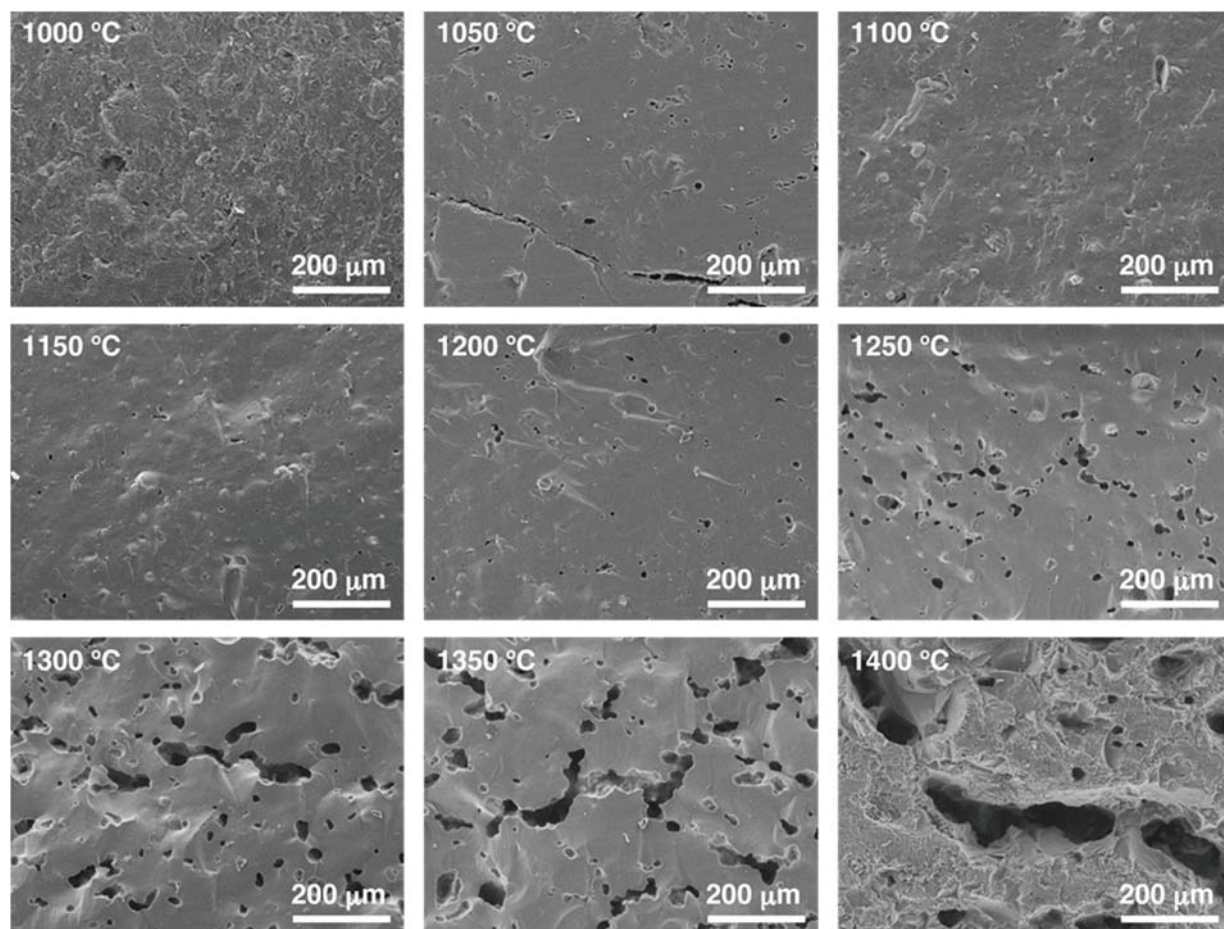


図7 種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の断面電子顕微鏡写真

ここで、 $N_A$ はアボガドロ数、 $M$ は分子量である。式(1)において、 $n$ について解くと、

$$n = \sqrt{\frac{1+2K\rho}{1-K\rho}} \quad (2)$$

が得られる。ここで、 $K$ はアボガドロ数  $N_A$ 、電子分極率  $\alpha$ 、および分子量  $M$ により式(3)で与えられる定数である。

$$K = \frac{4\pi N_A \alpha}{3M} \quad (3)$$

このことにより、屈折率を密度の関数として表すことができる。図8に、低温焼成磁器素地のかさ密度と0.5 THzにおける屈折率の関係を示す。本研究では、密度として“かさ密度”を用いたが、屈折率との相関関係が確認できた。図8に示される回帰曲線は、式(2)において  $K_{\text{exp}} = 0.06$  としたものであり、その決定係数  $R^2$ は0.965であった。ここで、表1より求められる低温焼成磁器素地の平均分子量  $M = 68.37$ 、実験値  $K_{\text{exp}} = 0.06$  を式(3)に代入すると、電子分極率の実験値  $\alpha_{\text{exp}}$  は、 $1.63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  となる。

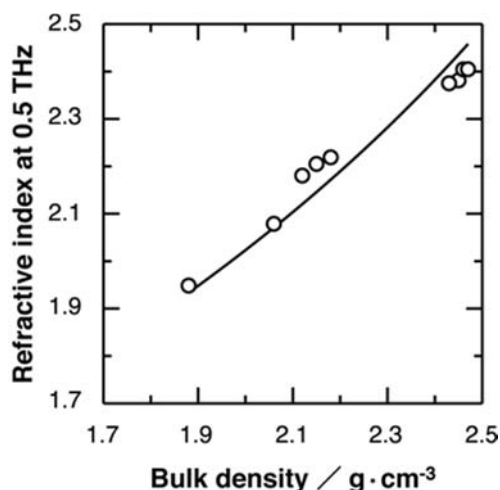


図8 低温焼成磁器素地のかさ密度と0.5 THzにおける屈折率の関係

一方、単純酸化物の電子分極率<sup>16)</sup>とモル分率から求めた電子分極率  $\alpha_{\text{calc}}$  は  $1.37 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  となった。本研究では、かさ密度を用いているため、平均電子分極率の実験値と計算値に違いが見られたと考えられ

る。このことに関しては、今後詳細な検討が必要であると考えられるが、屈折率は  $K$  (電子分極率) よりも密度の影響を大きく受けることがわかった。以上のことから、焼成温度に伴う THz 帯域の屈折率変化は、焼結による緻密化 (かさ密度の増加) と気孔の増加による見かけ体積の増加 (かさ密度の減少) により生じていることが示された。

#### 4. まとめ

本研究では、種々の温度で焼成した低温焼成磁器素地の THz 波透過特性と結晶相および微細構造の関係を調査した。低温焼成磁器素地の THz 波透過特性は、焼結による緻密化と素地中に生成する気孔の影響を受けることがわかった。THz 波透過特性に関しては、緻密化に伴う吸収の増加と気孔によるミー散乱に起因して特性に変化が生じると考えられた。また、THz 帯域における屈折率の焼成温度に伴う変化は、焼結による緻密化 (かさ密度の増加) と気孔の増加による見かけ体積の増加 (かさ密度の減少) により生じていることが示された。

#### 参考文献

- 1) 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)
  - 2) M. Tonouchi: “Cutting-edge terahertz technology”. Nat. Photonics, 1(2), p97-105 (2007)
  - 3) K. Kawase et al.: “Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints”. Opt. Express, 11(20), p2549-2554 (2003)
  - 4) T. Fukuchi et al.: “Nondestructive inspection of thermal barrier coating of gas turbine high temperature components”. IEEJ. Trans., 11(4), p391-400 (2016)
  - 5) D. Markl et al.: “Non-destructive determination of disintegration time and dissolution in immediate release tablets by terahertz transmission measurement”. Pharm. Res., 34, p1012-1022 (2017)
  - 6) B. Yu et al.: “Torsional vibrational modes of tryptophan studied by THz time-domain spectroscopy”. Biophys. J., 86(3), p1649-1654 (2004)
  - 7) M. Wlther et al.: “Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy”. Chem. Phys. Lett., 332(3-4), p389-395 (2017)
  - 8) 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)
  - 9) S. Nijima et al.: “Nondestructive inspection of sinterability of ceramic tiles by terahertz spectroscopy”. Electron. Comm. Jpn., 102(6), p19-24 (2019)
  - 10) 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
  - 11) 伊藤 隆ほか: “低温焼結性陶磁器素地の開発”. 平成 19 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 32, p36-41 (2008)
  - 12) 新島聖治ほか: “低火度磁器素地の品質向上に関する研究”. 平成 23 年度三重県工業研究所研究報告, 36, p107-111 (2012)
  - 13) B.B. Hu et al.: “Imaging with terahertz waves”. Opt. Lett., 20(16), p1716-1718 (1995)
  - 14) Y. Kobayashi et al.: “Effect of firing temperature on bending strength of porcelain for tableware”. J. Am. Ceram. Soc., 75(7), p1801-1806 (1992)
  - 15) J.A. Duffy: “Bonding, energy levels and bands in inorganic solids”. Longman Scientific & technicals, New York (1990)
  - 16) V. Dimitrov et al.: “Effect of interionic on the electronic polarizability, optical basicity and binding energy of simple oxides”. J. Ceram. Soc. Jpn., 107(11), p1012-1018 (1999)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)