

令和元年5月28日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04497

研究課題名(和文) ミリ波照射加熱による物質移動の選択的促進と材料創製への応用

研究課題名(英文) Selective enhancement of mass transport under millimeter-wave irradiation and its application of material fabrication

研究代表者

岸本 昭 (Kishimoto, Akira)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30211874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：セリア-ジルコニア系での相互拡散はCeイオン濃度が大きいほど促進量が大きく、いずれの濃度でもミリ波照射下の方が大きな値を示した。これはセリアがジルコニアよりミリ波を吸収するため、各地点に存在するCeイオンが、その効果を受け拡散の駆動力であるエネルギーが増大したためだと考察している。チタニア-酸化スズ相互拡散で電気炉・ミリ波拡散ともチタニアのビッカース硬度は向上したが、曲げ強度はミリ波拡散のみで向上となった。置換量の少ないセリアおよびジルコニアにミリ波加熱を行うと低温焼結でき、陽イオン移動促進が示唆された。また、粒成長や曲げ変形に対しては抑制することができ、関連した陽イオン移動抑制が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ミリ波照射により拡散が促進され、その度合いがミリ波吸収に依存することがわかった。またこれまでは促進一辺倒であったミリ波照射効果であるがある条件では抑制もありうることを示された。

研究成果の概要(英文)：The degree of enhancement of interdiffusion in the ceria-zirconia system increased as the Ce ion concentration increased, and showed a larger value under millimeter wave irradiation at any concentration. It is considered that this is because ceria absorbs millimeter waves more than zirconia, and thus the driving force of diffusion depends on Ce ion concentration. Both the electric furnace and millimeter wave diffusion improved the Vickers hardness of the titania through the mutual diffusion contacted with tin oxide, but the flexural strength improved only by the millimeter wave diffusion annealing. It was possible to perform low temperature sintering by millimeter wave heating to ceria and zirconia with small substitution amount, which suggested cation migration promotion. It was also possible to suppress grain growth and bending deformation, suggesting related cation migration suppression

研究分野：無機材料科学

キーワード：ミリ波 ジルコニア セリア チタニア 拡散

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波(波長1mm~1m)のうちミリ波(波長<15mm)は多くのセラミックスに自己発熱をもたらし、更に、選択加熱可能であるためエネルギー効率が高い試料作製方法として知られている。さらに非熱効果と呼ばれる作用のため、いくつかのセラミックスの焼結温度低減も報告されており、低温迅速焼結の可能性も示されている。報告者の実験でもAINにおいて焼結の低温化が見出されており、イットリアを用い、ミリ波焼結したときの焼結密度を調べたところ通常の電気炉焼結では、緻密化には1900℃近くの高温が必要であるが、ミリ波焼結では1700℃と、およそ200℃近く低温で焼結できていることがわかった。

ミリ波中での窒化物セラミックスの焼結温度低下および短縮と窒素の拡散挙動の関係を調べるため、Al¹⁴N上にAl¹⁵Nを成膜し、通常電気炉中とミリ波照射下でのアニールした際の、拡散挙動を比較したところ、同じ温度でもミリ波照射下での拡散が促進されていることを報告者は見出した。より詳細に拡散挙動を評価するため、ペロブスカイト型結晶構造のCaTiO₃-SrTiO₃セラミックス拡散対を選択し、陽イオン相互拡散におけるミリ波照射の効果を電気炉加熱による拡散挙動と比較している。

その結果同じ温度でもミリ波照射下の方が相互拡散係数は増大し、活性化エネルギーは54%低下することを見出している。更に、CaとSrの固有拡散係数の促進率を比較したところ、前者が4.3倍の促進率であるのに対し、後者の促進率は12倍にも上ることを報告している。

同様に応力下での物質移動に基づく塑性変形(クリープ特性)を通常の電気炉昇温下とミリ波照射昇温時と比較したところ同じジルコニア基セラミックスでも酸化スズを粒界分散させた試料が酸化チタンを分散させたものよりも変形速度が大きいことを見出している。

2. 研究の目的

報告者は難焼結セラミックスのミリ波照射加熱による低温・迅速焼結は、等温下での構成イオンの拡散促進に関係し、その促進率はイオン種に依存するとの知見を得ている。これを基にミリ波照射を用いて、従来の機能性セラミックスの特性向上および新規機能性セラミックスの創製を行う。具体的には以下の3点について研究を行う。

- (1) ミリ波アニールにより通常とは異なるイオン分布のセラミックス接合を得る。このため蛍石型構造のZrO₂-CeO₂の拡散対で、カチオン相互拡散におけるミリ波照射の効果を調査する。
- (2) 第二に、ミリ波・赤外線(通常電気炉加熱)で昇温保持した際のセラミックス接合体のイオン分布を制御する。相互拡散を利用したTiO₂セラミックスの表面圧縮層形成の確認とアニール方法依存性および機械的特性の変化を評価した。
- (3) ミリ波照射昇温下でのみ塑性加工しうるセラミックス組成を見出し、クリープ耐性を持ちつつ塑性加工可能な材料を創製する。ミリ波照射が焼結性へ及ぼす影響や高温保持での形態変化を調査し、ミリ波効果について知見を得る。

3. 研究の方法

(1) カチオン相互拡散におけるミリ波照射の効果

使用する粉末は、8Yジルコニア(東ソー)と硝酸イットリウム(三津和化学)と硝酸セリウム(キング化学)を仮焼して得られる8YDCである。ジルコニアペレットは粉末を10mm成型器に入れ、一軸加圧を 1.4×10^7 Paで一分、CIPを 1.25×10^8 Paで一分加圧し、1400℃3時間焼成した。相対密度96%以上の試料を得られた。セリアペレットに用いる粉末はセリウム・イットリウムの硝酸塩を混合・乾燥し1000℃3時間で仮焼し作製した。この仮焼粉はXRDを用いて固溶を確認した。その後一軸加圧を 1.4×10^7 Pa、CIPを 1.25×10^8 Paで施した後、1600℃8時間焼成した。セリアの相対密度は94%以上を達成したものをを用いた。できた焼結体で拡散対を作るため、それぞれの焼結体の表面を9μm、3μm、1μmのダイヤモンドペーストで鏡面研磨を行った。そして拡散対になるつぼ状のアルミナ250gの重しをのせたまま電気炉及びMSP製のミリ波照射装置で1560~1640℃の温度域において2時間~8時間保持で拡散アニールを行った。拡散対は3mmに切断し表面研磨を行った後SEM-EDXを用いて界面付近の観察と元素分析を行った。Matano界面及び相互拡散係数を算出した。

(2) 相互拡散を利用したTiO₂セラミックスの表面圧縮層形成

TiO₂粉末(石原産業)は15MPa、1分間一軸加圧で成形した後、1250℃で4時間焼成した。SnO₂粉末(高純度化学)は焼結助剤としてCuO粉末(高純度化学)を1mol%添加し遊星型ボールミルで湿式混合を行った(200rpm、1h)。乾燥させ得た粉末は900℃で3時間仮焼し、15MPa、1分間一軸加圧で成形した後、1400℃で4時間焼成した。固溶試料であるSnO₂添加TiO₂はSnO₂を1.0、2.0、5.0mol%となるように調整し、遊星型ボールミルで湿式混合を行った(200rpm、1h)。乾燥させ得た粉末は900℃で3時間仮焼し、15MPa、1分間一軸加圧で成形した後、1250℃で4時間焼成した。得られた試料はアルキメデス法により相対密度を求めた。また、相同定はXRD、表面観察はSEMを用いて行った。TiO₂セラミックスは直方体型の試料片に切り出し、SnO₂セラ

ミックスはペレットの両面を研磨した。そして、TiO₂ 試料片はTiO₂ と SnO₂ ペレットで挟みこんで加熱を行うことで各試料片の片面のみに拡散が起こるようにした。1250 で 0、30、60 分間拡散アニールをした。比較としてそれぞれの保持温度・時間での電気炉アニール試料を用意した。三点曲げ測定より曲げ強度を算出、またピッカース硬度測定から表面硬度の算出、そして圧縮層形成の確認を行った。

(3) ミリ波照射が焼結性へ及ぼす影響や高温保持での形態変化の調査

本研究では 8-20mol% サマリア添加セリア(SDC)および 2-8mol% イットリア安定化ジルコニア(YSZ、東ソー)を使用した。SDC の調製手順を次に示す。硝酸セリウムと硝酸サマリウムを規定量秤量しエタノールに分散させ、ナトリウムランプを用いて乾燥させた後、管状雰囲気炉(Ar 雰囲気下)にて 1000 °C ・保持時間 3h で仮焼した。仮焼後、遊星型ボールミルにてエタノールを溶媒とし、湿式混合を行った。調製した粉末に一軸加圧を行い、作製したペレットを電気炉およびミリ波加熱で焼成した。焼成条件は温度範囲 1400 °C、昇温速度 15 °C/min、保持時間 1h で行い、密度を比較して焼結性の評価をした。粒成長は、あらかじめ電気炉 1h 焼成した試料を電気炉およびミリ波で 1400 °C、4h 保持を行って走査電子顕微鏡(SEM、HITACHI)にて表面を観察し粒径の成長進度を比較した。クリープとは対象固体に一定荷重をかけ続けた際に生じる塑性変形のことである。セリアやジルコニアにおいて、この塑性変形は遅い拡散種である陽イオン移動が密接に関与していることが分かっている。今回は曲げクリープ試験を行った。アルミナをつばを重しとして使用し、試験片は幅 2.1mm、厚さ 0.5mm を準備した。評価はたわみ(変形量)から算出したひずみの値で比較を行った。

4. 研究成果

(1) カチオン相互拡散におけるミリ波照射の効果

全ての拡散対の Matano 界面の位置は初期界面位置から ZrO₂ 側に移動しており、ミリ波処理と電気炉処理のどちらも温度・保持時間が大きくなるにつれ界面移動距離も大きくなった。よって主に Ce イオンが ZrO₂ 格子間に移動し拡散が進行していることが分かった。2 時間保持で 1560 °C ~ 1640 °C にて Ce が 50 at%での相互拡散係数を算出すると、ミリ波処理・電気炉処理共に 1600 °C 以上で数値が下がる傾向にあった。その原因を高温域での粒成長による粒界拡散の低下だと考察し、予め粒成長させた ZrO₂ 試料を用いて再度測定した。

粒成長試料拡散対の Ce イオン濃度 50 %での相互拡散係数を調べたところ、全ての温度でミリ波照射による相互拡散係数が従来法を上回り陽イオン相互拡散が促進しているが明らかになった。また、算出された相互拡散係数からアレニウスの式より相互拡散の活性化エネルギーを求めた。

ミリ波処理と電気炉処理での活性化エネルギーの比較したところ、ミリ波照射による活性化エネルギーは従来法によるものより低く、35.8 %減少した。つまりミリ波照射ではより短時間で同等の拡散を起こすことが可能である。CeO₂-ZrO₂系での相互拡散は Ce イオン濃度が大きいほど促進量が大きく、いずれの濃度でもミリ波照射下の方が大きな値を示した。これは CeO₂ が ZrO₂ よりミリ波を吸収するため、各地点に存在する Ce イオンが、その効果を受け拡散の駆動力であるエネルギーが増大したためだと考察している。

(2) 相互拡散を利用したTiO₂セラミックスの表面圧縮層形成

未処理・アニール・電気炉拡散試料のピッカース硬度調べたところ、未処理・アニール試料は試験力を変化させても硬度はほぼ一定となっているが、電気炉拡散試料では小さい試験力でのみ硬度の向上が確認された。試験力を大きくしていくと圧入深さが深くなっていくので、拡散試料では圧入深さが浅い部分、すなわち、表面でのみ硬度が向上していることがわかる。

しかし、この硬度向上の要因として 表面圧縮層の形成 と 固溶強化 の二つが考えられるので、固溶強化の影響を確認するために固溶試料での硬度測定を行なった。その結果、固溶試料は試験力によらず硬度は未処理以下の値でほぼ一定となり、固溶強化の影響は確認されなかった。このことから、拡散試料での表面硬度の向上は固溶強化ではなく表面圧縮層の形成の影響であることが確認された。

また、電気炉・ミリ波拡散試料のピッカース硬度の結果調べたところ、0、30 分保持のミリ波拡散試料とも小さい試験力でのみ硬度が向上しており、ミリ波拡散でも表面圧縮層の形成による硬度の向上が確認された。また、未処理からの向上の割合は電気炉拡散試料とほぼ同程度であった。

各種処理条件での三点曲げ強度を調べたところ、60 分保持ではアニール・電気炉拡散とも未処理に比べ強度の低下が確認された。これは保持時間の延長による粒成長の影響が顕著となってしまったことが原因であると考えられる。また、0、30 分保持ではアニール・電気炉拡散とも未処理と大きな変化は確認できなかった。前項のピッカース硬度測定の結果から、拡散試料では表面圧縮層の形成が確認されているにもかかわらず、曲げ強度の向上が確認できないという結果となった。この要因として、当初の想定よりも相対的な Sn⁴⁺の拡散量が多く、拡散層の圧縮応力が過剰となりクラックの進展が起こってしまったことが考えられる。実際に、30 分電気炉拡散試料の表面を観察してみると、多数の大きなクラックが確認された。そのため、TiO₂-SnO₂相互拡散でTiO₂の曲げ強度向上のためにはSn⁴⁺の相対的な拡散量の低下によってTiO₂拡散層の圧縮応力を緩和する必要がある。しかし、現時点で0、30分保持と非常に短い保持時

間の拡散でこのような拡散層の圧縮応力が過剰という結果となっていることから、この拡散条件ではクラックの進展を抑えた状態での表面圧縮層の形成による曲げ強度の向上が見込めないと考えられる。一方、ミリ波拡散では0、30分保持の拡散試料で未処理に比べ7~10%の曲げ強度の向上を確認した。電気炉・ミリ波拡散ともビッカース硬度は向上したが、曲げ強度はミリ波拡散のみで向上となった。

(3) ミリ波照射が焼結性へ及ぼす影響や高温保持での形態変化の調査

8SDC、20SDCの電気炉およびミリ波加熱の焼結曲線の比較したところ、8SDCのミリ波焼結は従来法よりも焼結が促進し、低温(1300℃)で高密度体が得られた。しかし、20SDCでは効果が逆転し、低温でのミリ波焼結体が低密度であったことから焼結の抑制が示唆された。これらの結果からミリ波は焼結を促進させ低温焼結を可能とするが、その効果は組成によって変化すると考えられる。同様の焼結曲線の比較を2-8YSZでも行った結果、全ての組成で焼結促進の結果が得られた。

次に8SDC、20SDCの電気炉およびミリ波の等温粒成長挙動の結果調べたところ、8SDCは電気炉、ミリ波のどちらも加熱前に比べて平均粒径が増加している。しかし、ミリ波は電気炉に比べ増加量が少ないため粒成長が抑制されていることが確認できた。一方で20SDCでは、平均粒径が顕著に増加した。またミリ波は電気炉より増加量が多いことから粒成長が促進されていると考えられる。これらの結果より焼結の初期段階のみだけでなく緻密なバルク中でもミリ波効果が生じていることが分かった。またその効果は焼結の場合と同様に組成で異なる。

研究結果よりマイクロ波加熱を利用することで粒子径の小さな高密度体を低温作製することが出来る。この要因としてミリ波効果によって粒成長よりも緻密化が先行したためだと考えられる。

最も欠陥量に差がある8SDCと20SDCのクリープ試験を行った。試験条件は加熱温度1300℃、保持時間2h、応力=72N/mm²とした。結果からどちらもクリープ特性にミリ波加熱が影響を及ぼしていることが分かった。またその効果は組成によって異なっており、イオン拡散がクリープに関与していることを踏まえると8SDCではミリ波効果によって陽イオン移動は抑制、20SDCは促進していることが示唆された。以上から、8SDCおよび8YSZにミリ波加熱を行うと低温焼結でき、陽イオン移動促進が示唆された。また、粒成長や曲げ変形に対しては抑制することができ、関連した陽イオン移動抑制が示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6件)

(1)

1. 著者名: 岸本昭

2. 論文標題: ミリ波照射下でのイオン移動の選択的促進を利用したセラミックスの新規機能発現

3. 雑誌名: 粉体および粉末冶金

4. 巻: 66

5. 発行年: 2019

6. 最初と最後の頁: 73-79

掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子): なし、査読あり

(2)

1. 著者名: Salmie S. C. Abdullah, T. Teranishi, H. Hayashi and A. Kishimoto

2. 論文標題: Millimeter-wave irradiation heating for operation of doped CeO₂ electrolyte-supported single solid oxide fuel cell

3. 雑誌名: J. Power Sources

4. 巻: 374

5. 発行年: 2018

6. 最初と最後の頁: 92-96

掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子): 10.1016/j.jpowsour.2017.11.036、査読あり

(3)

1. 著者名: Salmie S. B. C. Abdullah, T. Teranishi, H. Hayashi, and A. Kishimoto

2. 論文標題: Enhanced electric conductivity of doped CeO₂ under millimeter-wave irradiation

3. 雑誌名: Mater. Design,

4. 巻: 115

5. 発行年: 2017

6. 最初と最後の頁: 231-237

掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子): 10.1016/j.matdes.2016.11.051、査読あり

(4)

1. 著者名 : A. Kishimoto, K. Shimoyama, T. Teranishi and H. Hayashi
2. 論文標題 : Relationship between thermal environment and conductivity enhancement under millimeter-wave irradiation heating of zirconia ceramics
3. 雑誌名 : J. Ceram. Soc. Jpn.
4. 巻 : 125
5. 発行年 : 2017
6. 最初と最後の頁 : 717-720

掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) : 10.2109/jcersj2.17056、査読あり
(5)

1. 著者名 : Salmie. S.C. Abdulla, T. Teranishi, H. Hayashi and A. Kishimoto
2. 論文標題 : Electrical conductivity of ceria-based oxide under 24 GHz millimeter-wave heating in varying thermal environments"
3. 雑誌名 : J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy
4. 巻 : 63
5. 発行年 : 2016
6. 最初と最後の頁 : 663-667

掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) : なし、査読あり

(6)

1. 著者名 : 脇本幹也、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 論文標題 : セリア/ジルコニアセラミックス対のカチオン相互拡散に及ぼすミリ波照射の影響」,
3. 雑誌名 : 粉体および粉末冶金
4. 巻 : 63,
5. 発行年 : 2016
6. 最初と最後の頁 : 981-985

掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) : なし、査読あり

[学会発表](計 10 件)

(1)

1. 発表者名 : 藤井祐理、Salmie S C Abudullah、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題 : ミリ波照射加熱がセリア基 SOFC の発電特性に及ぼす影響
3. 学会等名 : 第 57 回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 : 2019

(2)

1. 発表者名 : 笹岡憲人、寺西貴志、岸本昭
2. 発表標題 : 蛭石型セラミックスへのミリ波照射がカチオン・アニオンの移動に及ぼす影響
3. 学会等名 : 第 57 回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 : 2019

(3)

1. 発表者名 : 藤原拓郎、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題 : SOFC 用分散強化ジルコニア電解質のミリ波照射下での特性
3. 学会等名 : 粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会
4. 発表年 : 2018

(4)

1. 発表者名 : 藤井祐理、Salmie S. C. A.、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題 : ミリ波照射加熱がセリア系セラミックスを電解質とした SOFC 発電特性に及ぼす影響
3. 学会等名 : 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム
4. 発表年 : 2018

(5)

1. 発表者名 : 岸本昭
2. 発表標題 : ミリ波照射下での物質移動の選択的促進と SOFC への応用
3. 学会等名 : 第 51 回日本セラミックス協会基礎科学部会セミナー
4. 発表年 : 2017

(6)

1. 発表者名 : 岸本昭
2. 発表標題 : ミリ波照射下でのセラミックス中のイオン移動の促進
3. 学会等名 : 電気化学会関西支部岡山地区講演会

4. 発表年：2017

(7)

1. 発表者名： 下山耕誉、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題： ジルコニアセラミックスミリ波照射加熱時の熱環境と導電率の関係
3. 学会等名： J, 第 55 回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年：2017

(8)

1. 発表者名： 脇本幹也、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題： セリア / ジルコニアセラミックス対のカチオン相互拡散に及ぼすミリ波照射の影響
3. 学会等名： 第 54 回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年：2016

(9)

1. 発表者名： 下山耕誉、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題： ミリ波照射加熱でのイオン伝導の促進と SOFC への適用
3. 学会等名： 日本セラミックス協会第 29 会秋季シンポジウム
4. 発表年：2016

(10)

1. 発表者名： 脇本幹也、寺西貴志、林秀考、岸本昭
2. 発表標題： 蛍石型構造のセラミックス対のカチオン相互拡散におよぼすミリ波照射の影響
3. 学会等名： 粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会
4. 発表年：2016

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究分担者氏名：岸本 昭

ローマ字氏名：KISHIMOTO, Akira

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院自然科学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：30211874

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：林 秀考

ローマ字氏名：HAYASHI, Hidetaka

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院自然科学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：90164954

研究分担者氏名：寺西 貴志

ローマ字氏名：TERANISHI, Takashi

所属研究機関名：岡山大学

部局名：大学院自然科学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：90598690

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。