研 究

2.45 GHz マイクロ波磁場加熱によるマグネタイト (Fe_3O_4) の焼結挙動高山 定次^{☆1}, 福島 潤^{☆2}, 佐野 三郎^{☆3}, 佐藤 元泰^{☆1}^{☆1} 自然科学研究機構 核融合科学研究所 ヘリカル研究部, 〒509-5292 土岐市下石町 322-6.^{☆2} 名古屋大学工学研究科, 〒464-8601 名古屋市千種区不老町.^{☆3}(独)産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.Sintering Behaviour of Magnetite (Fe_3O_4) under Magnetic Field Heating of 2.45 GHz MicrowaveSadatsugu Takayama^{☆1}, Jun Fukushima^{☆2}, Saburo Sano^{☆3} and Motoyasu Sato^{☆1}^{☆1}National Institute for Fusion Science, 322-6 Oroshi-cho, Toki 509-5292, Japan.^{☆2}Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan.^{☆3}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received May 1, 2012

SYNOPSIS

The wavelength is much larger than the dimensions of heated objects in GHz range. It suggests that vectors of magnetic or electric field are equal all over in atomic, molecules and crystal in the materials. As the photon energy is very low, the energy carried by each cycle of the wave is only a few Gauss in the wave propagating with 100 watts/cm³ at 2.45 GHz. The two characters of field uniformity and low energy in the wave vectors suggest that small collective electron motions generate coupled with the wave. If the ordered motions were scattered by some mechanism, the collective (kinetic) motions of electrons would dissipate and accumulate into the materials. On the other, the sintering materials become un-uniformity like uneven crystal orientation and/or heterogeneous as multicomponent. Therefore, each powder in sintering materials has different sensitivity for the collective motions of microwave. For inspecting the interaction between collective motion and un-uniform materials, the Fe_3O_4 were heated by magnetic field of microwave and by conventional heating. As results, sintered sample heated by magnetic field was observed the local abnormal grain growth.

KEY WORDS

microwave heating, sintering, grain growth, diffusion

1 緒 言

マイクロ波加熱は、周波数 0.3 GHz ~ 300 GHz の電磁波を 100 ~ 1000 Joul/Sec・mol 程度のエネルギー密度で物質に照射して、電磁界のエネルギーを物質の内部エネルギーに変換させ、物質の構造を不可逆的に変化させるプロセスである。赤外線輻射などによる通常加熱に比べて、100~300℃低い温度での低温焼結、結晶のナノ化や遷移、還元促進に代表される化学反応への効果など、在来の加熱とは異なる現象が数多く報告されている¹⁾。これらは、マイクロ波効果といわれており、セラミックス、有機化合物、炭素、さらに金属まで幅広い材料で認められており、多くの工業材料への応用が試みられている。

マイクロ波周波数帯の電磁波は波長が数cm~0.1mmで、物質の粒径(μm)、分子サイズ(nm)に較べて格段に長く、物質から見ると空間的に一様な電磁場が数GHzからTHzの周期で繰

り返されると考えることができる。このことは、マイクロ波の交番電磁界は、物質の価電子(物質中の最外殻電子を価電子という)に位相が揃った外力を及ぼし、集団的(コレクティブ)な揺動を与えていると考えられる。一方、通常単結晶以外の物質は不均一であり、マイクロ波による集団的な揺動に対し、感受性に違いが生じる。そのため、「速度空間型のミクロな非平衡」から物質内部の不均一性に依存した「実空間型のマクロな非平衡」に移行すると考えられる。そこで、マイクロ波磁場加熱において、磁性損失の限界であるキューリー温度以上でも、加熱できることが実験²⁾や理論³⁾で示されている磁性材料をシングルモードキャビティの最大磁場で加熱し、その焼結挙動を通常加熱と比較した。その結果、局所的な粒成長が観察され、その粒径や結晶の成長過程に通常加熱とは大きな違いが見いだされたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料および実験方法

今回用いた試料は、高純度化学社製の磁鉄鉱粉末（粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下、純度 99.9%）である。サンプルは直径 10 mm、厚さ約 3 mm の円柱状ペレットにプレス成形した。成形したサンプルをシングルモードキャビティの最大磁場の位置に配置した。シングルモードキャビティの構成を Fig. 1 に示す。発振器は EWIG 社（東京・目黒）製の PRJ-1000L であり、周波数は 2.450 GHz、定格出力 CW1500 W である。マイクロ波は、マグネトロンからアイソレータ、方向性結合器、そしてアイリスを経てキャビティに入る。シングルモードキャビティはアイリスと終端部であるプランジャの間に、TE103 モードの定在波を形成する。

温度測定は、サンプル上面から放射温度計を用いて行った。放射温度計はジャパンセンサー社製の FTZ6 を用いた。また、加熱の前にサンプルを設置している石英管内をターボ分子ポンプで真空排気し、真空中で加熱を行った。加熱条件は、最高温度 1000°C で 10 分間保持した。

一方、マイクロ波加熱と通常加熱による焼結後の結晶粒径を比較するため、電気炉による加熱実験を行った。加熱条件は昇温 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で、最高温度での保持時間は 20 分とした。最高温度は 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 、 1350°C 、 1400°C とした。雰囲気は真空加熱との比較を考慮し、不活性ガスである窒素を用いた。

3 実験結果

3.1 マイクロ波磁場加熱による実験結果

マイクロ波磁場加熱の試料温度及びマイクロ波の消費パワーを Fig. 2 に示す。消費パワーは入射パワーと反射パワーの差で評価した。マイクロ波の消費パワーは、キューリー温度の前後で大きく変化し、加熱に必要なマイクロ波パワーはキューリー温度を超えると増加した。

最高温度 1000°C で約 10 分保持した加熱後の試料破断面の

SEM 写真を Fig. 3 に示す。局所的に粒成長した結晶が観察された。その粒成長した領域と、粒径が小さい領域の界面では、粒成長した結晶が小さな粒を取り込んで行く様子が伺われる。また、粒径の大きい領域と小さい領域の界面が明確に分かれていることが観察された。その粒成長した領域での平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ で、それ以外の領域では粒径が $1\ \mu\text{m}$ と加熱前の粒径を維持しており、粒成長領域以外では通常加熱同様にネックが形成され、焼結が進行していた。

3.2 通常加熱実験

Fig. 4～Fig. 6 に最高温度 1300°C 、 1350°C 、 1400°C での通常加熱試料表面での SEM 写真を示す。 1300°C ではネックが形成されており、焼結が進行しているが、空孔が多くわずかに粒界面らしき界面は観察された。 1350°C では空孔が減少し、粒界面が観察された。 1400°C になると焼結が完了し、平均 $150\ \mu\text{m}$ の粒界面が観察された。

Fig. 2 Typical profile of process temperature and microwave power measured during microwave heating.

Fig. 1 The schematic drawing experimental of setup for microwave heating.

Fig. 3 The SEM photograph of magnetite sintered in magnetic-field of microwave at 1000°C.

Fig. 4 The SEM photograph of magnetite sintered by using conventional furnace at 1300°C.

Fig. 6 The SEM photograph of magnetite sintered by using conventional furnace at 1400°C.

Fig. 5 The SEM photograph of magnetite sintered by using conventional furnace at 1350°C.

4 考 察

通常加熱では、熱平衡状態であるので、温度、圧力で決まる化学ポテンシャルが等しく、物質拡散の駆動力は曲率に由

来するエネルギー差、つまり表面エネルギー差であり、そのためにネックでの物質拡散を駆動力として焼結収縮が起こっている。

今回、マイクロ波磁場加熱の実験では、Fig. 3に示すように局所的な粒成長が観察された。その粒成長を遂げた領域とその周辺領域には、粒径に勾配はなく、明確な境界が存在した。この局所的な粒成長は、マイクロ波加熱によって局所加熱された一部の粉末粒子が、局所加熱されていない出発原料の粒子を併合することにより粒成長領域が拡大したことを示しており、外部加熱とは異なる焼結挙動を示したと考えられる。この局所加熱を引き起こすには選択加熱、つまりマイクロ波吸収特性が粉末粒子毎に違う必要がある。本実験試料は、磁鉄鉱を用いており、その磁気特性はc軸にのみ不対電子を持つ。そのため、低温時にc軸面と交流磁場の磁気面との位置関係によりマイクロ波吸収特性が異なり、選択加熱が生じたと考えられる。

先に述べた焼結挙動の駆動力について議論する。上羽らは文献4)と5)の中で、化学ポテンシャルの濃度勾配による物質

転換及び拡散について述べている。この化学ポテンシャルの濃度勾配を駆動力とする焼結挙動について検証する。二つの異なる温度の粉末粒子がネックを形成すると、粉末粒子間の温度勾配を駆動力として、温度の高いつまり化学ポテンシャルの高い粉末粒子から温度の低い、つまり化学ポテンシャルの低い粉末粒子へ物質拡散現象が生じる。これにより、粒成長領域が拡張していると考えられる。このことから、マイクロ波加熱の場合、表面エネルギー差以外にも、隣り合う粒子間に生じる温度勾配つまり化学ポテンシャルの勾配を駆動力とする物質拡散が引き起こされる可能性がある。

次に粒界面の生成過程について議論する。一連の実験結果では、マイクロ波加熱と通常加熱の試料で、優位な結晶粒径の違いが観察された。結晶粒径は、表面張力によって決まる。このことから、マイクロ波と通常加熱では、焼結時の表面張力に差があると考えられる。この表面張力の差が結晶化の進行の違いによると考えた。

通常加熱では、焼結収縮はネック部で表面エネルギー差を駆動力として起こる。この表面エネルギー差によって生じる応力と表面張力に応じて、粒径が決まる。先にも述べたように、マイクロ波加熱では、局所加熱の結果として、温度の高い、つまり化学ポテンシャルの高い粒子と温度が低く化学ポテンシャルの低い粒子が存在し、その化学ポテンシャルの違う粒子間で、物質転換つまり結晶化が進行する。このため、表面エネルギー差以外にも化学ポテンシャル勾配による物質拡散の駆動力がマイクロ波加熱では生じる。よって、通常加熱よりもマイクロ波加熱の方が低温で粘性が高い状態でも焼結が進行できる。そのことから、高い粘性に応じた表面張力に

より粒径が決まるため、通常加熱よりも粒径が小さくなったと考えられる。

5 ま と め

今回、通常加熱とマイクロ波加熱による物質拡散について検証を行った。通常加熱とマイクロ波加熱では、結晶化や物質拡散に大きな差異があり、粒径に大きな違いが見いだされた。そのメカニズムは、被加熱物質のマイクロ波吸収特性が不均一なことによって引き起こされる局所的なエネルギー蓄積により、化学ポテンシャルの濃度勾配が生じ、通常加熱とは違う物質拡散が起こるためと考えられる。

文 献

- 1) R. Roy, R. Peelamedu, L. Hutt, J. Cheng, and D. Agrawal: "Definitive experimental evidence for microwave effects: radical new effects of separated E and H fields", *Mat. Res. Innovation*, 6(2002)128-140.
- 2) S. Takayama, J. Fukushima, J. Nishijo, M. Saito, S. Sano, and M. Sato: "Sintering of Soft Magnetic Material under Microwave Magnetic Field", *Volume 2012(2012)*165849.
- 3) M. Tanaka, H. Kono, and M. Sato: "Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field", *Phys. Rev. B*, 79(2009)104420.
- 4) M. Uwaha: "Investigation device of the crystal growth -the physical basics", Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., (2002) in Japanese.
- 5) M. Uwaha: "Dynamics and the pattern formation of the crystal growth", Baifukan Co., Ltd., (2008) in Japanese.