[Review Paper]

Microwave Processing of Materials and Related Phenomena

Noboru YOSHIKAWA*

Graduate School of Environmental Studies, Dept. of Materials Science and Engineering, Tohoku University,
6-6-02 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN

(Received October 26, 2017)

Microwave heating is widely utilized not only in domestic microwave ovens for cooking and heating foods, but also for many other applications in different industrial fields. For example, in the field of organic chemistry, microwave irradiation for promoting organic reactions has been investigated. The author has conducted experimental and simulation studies on the microwave processing of metals and/or ceramic materials, which generally requires much higher heating temperature than applications in organic chemistry. The present article introduces selected studies on material processing and reactions, in which solid state materials are involved. The processes are carbothermic reduction of metal oxides, fabrication of ceramic/metal composite materials and controlling of self-propagating high temperature synthesis (SHS) reactions. Some specific phenomena occurring in these processes and characteristics and effects on the processes are also discussed.

Keywords

Microwave, Processing, Reduction, Composite material, Combustion synthesis, Thermal runaway

1. 緒 言

マイクロ波は、第2次世界大戦以前もレーダーや電信目的で使用されていたが、マイクロ波が加熱に利用できることが1940年代に発見され、数多くの実験研究が盛んに行われて来た¹⁾。1970年代になると、マイクロ波発振管であるマグネトロンの大量生産が可能となるに伴って、家庭用の電子レンジが普及した。

一方、本学会の主題である有機化学分野においてもマイクロ波を利用した研究が行われている。たとえば、有機化学反応における非熱的効果や反応時間の短縮化などが、興味を持って検討されている²⁾。有機化学分野の反応に比較し、筆者の専門分野である金属やセラミックス材料が関係する反応はさらに高温の加熱が必要となる。1980年代のセラミックブームがマイクロ波の同分野への応用を促進させたが、金属に関する応用はあまり進んでいなかった。これは、金属バルクはマイクロ波を反射し、加熱対象とみなされて来なかったためである。金属の場合、それが粒子（粉末）や薄膜形状であればマイクロ波加熱が十分可能であり、2000年代に入りマイクロ波による金属材料の種々プロセッシングが多く研究されるようになった^{3),4)}。金属への応用は触媒金属粒子のマイクロ波加熱と言う観点からも検討されている⁵⁾。

2000年代に入るとエネルギー・環境と言う目的意識が高まった。これに配慮したマイクロ波の研究も推進されるようになった⁶⁾。金属生産分野においても鉱石の還元のみではなく、廃棄

物や副生成物の再利用の目的から、マイクロ波加熱を用いた炭素還元による金属の再生が研究された。また、マイクロ波加熱は、迅速に内部からの昇温を可能にするため、加熱時間の短縮等を目的とした材料プロセッシングの省エネルギー化という観点から興味が持たれた。

本稿では、これらの背景において著者らが行って来た2000年以降の材料マイクロ波プロセッシング研究のうちで、以下の3項目に内容を絞り、その過程において生起する諸現象について解説することを目的とする。それらはまず、(1) 金属生産過程で生じるスラグやスラッジのような副生成物の炭素還元へのマイクロ波加熱応用であり、酸化物のマイクロ波加熱特性や炭素（グラファイト）と酸化物の混合体のマイクロ波加熱に関する現象について紹介する。炭素材は還元剤であるとともにマイクロ波エネルギーの良好な吸収体でもあり、重要な物質である。次に、(2) 金属とセラミックスの混合体を加熱・焼結し、複合材料の製造を行った例を紹介し、同混合体のマイクロ波加熱において生じる特殊現象について述べる。最後に、(3) 特定の金属と金属酸化物の混合物をある温度以上に加熱（着火）すると発熱反応により、温度上昇とともに自発的に反応が伝播し、最終的に複合組織を得ることが可能である。これは燃焼合成反応と呼ばれる。一般に燃焼合成反応は、大きい発熱量を有する反応系が利用されるが、この場合一度着火すると反応は迅速に生じ、反応の進行を制御することが困難である。ところが、反応熱が小さい系も存在し、反応の進行が途中で途切れる場合も起こる。ここでマイクロ波加熱を用いて、反応の進行を制御することができる。これについても紹介する。

DOI: doi.org/10.1627/jpi.61.129

* E-mail: yoshin@tohoku.ac.jp

Fig. 1 Schematic Illustration of Multi-mode Microwave Heating System⁷⁾

Fig. 2 Schematic Illustration of Single-mode Microwave Applicator³⁾

2. 実験方法

2.1. マイクロ波装置

マイクロ波装置としては、マルチモード (μ リアクター, 四国計測, 670 W, 2.45 GHz), およびシングルモード (NKN-152-359, 日本高周波, 最大出力 2 kW, 2.45 GHz) を用いた。装置概略図をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。前者の場合, 付属の K 型熱電対, 後者の場合は光学的な手法でサファイヤライトパイプによる 350 °C 以上の温度検出が可能な PhotoriX system (Luxtron, Santa Clara, CA, USA) を使用した。

2.2. 試料

試料の詳細は, 個々に紹介するが, 企業からの支給物および試薬の調合により行った。

2.3. 観察方法

マイクロ波加熱試料の組織観察, 局所分析, 相同定を主に光学顕微鏡 (BX60, Olympus), SEM-EDX (XL30FEG, Philips), X 線回折 (SmartLab System, Rigaku) を用いて行った。組織等は付属したコンピューターにデジタル画像として取り込みを行った。

3. 金属生産やリサイクルを目的とした金属酸化物のマイクロ波加熱炭素還元

金属の生産においては鉄の還元を一般に行う。鉄鉱石の場合, それらはほとんど酸化物であり, 炭素により還元が行われる。鉄鉱石は溶鉄炉 (高炉) において炭素 (コークス) で還元

する。その際に脈石成分 (スラグ) と鉄 (鉄鉄) に分離され, 溶融状態で取り出される (製鉄過程)。高炉スラグは SiO_2 , Al_2O_3 のほかにスラグの融点を下げる目的から添加される CaO が含まれている⁸⁾。一般に, 高炉スラグから有用成分として回収されている物はない。その代わり高炉スラグ自体は路盤材等として再利用されている。

高炉から出てきた鉄鉄には炭素が多く含まれており, 構造材料としてはもろく, 使用には限界がある。そこで, 炭素量を減らして鋼を作る。これは溶けた鉄鉄に酸素を吹き込んで炭素を燃やすが (製鋼過程), 鉄の一部は酸化されて FeO となる。この工程で生成する製鋼スラグには, FeO のほかに SiO_2 や精錬のために添加する CaO , そして鉄鉱石の不純物から生じる P_2O_5 などの成分がある。現段階においては製鋼スラグから Fe や P を有用成分として回収することは行われていない。しかしながら, 良質なリン鉱石の枯渇が深刻化しており, 今後製鋼スラグから P をリサイクルすることが検討されるかもしれない。また, うまく P を除去できれば高炉に戻して, 鉄源とすることも可能である。

ステンレス鋼の生産においては製鋼段階で Cr や Ni が合金化される。この際に発生するスラグには Cr_2O_3 が混入する。Cr を含有したスラグは廃棄することが難しい上に, 有価金属である Cr をできるだけ回収したい。

鋼材を圧延する際には表面の酸化が生じる。ステンレス鋼の生産工程においても同様であり, 酸化皮膜 (スケール) を除去するために酸洗が行われている。この際に廃液が生じるが, 廃液には Fe, Cr, Ni などの金属が溶け込んでいる。液の pH を調整し, 水酸化物等の形で凝集/沈殿を生じさせる。この沈殿物が酸洗スラッジ (pickling sludge) と呼ばれる副生成物である。ステンレス鋼酸洗スラッジには pH 調整のため, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの塩が添加されている。スラッジは水を多く含み, その処理が難しい場合が多い。

本稿ではステンレス鋼酸洗スラッジ, そして Cr を含有する製鋼スラグに対して, 有価成分を回収するために検討されたマイクロ波加熱の応用研究について紹介する。

一方, スラッジ, スラッジは非鉄金属生産過程でも生じる。またスラッジは, メッキ工場等を始めとする廃液工程などにおいても発生している。これらの処理へのマイクロ波加熱の応用も検討されている。

3.1. ステンレス鋼酸洗スラッジの処理

3.1.1. スラッジの脱水

前述したように, スラッジは湿潤物であり, この中の有価金属を得るために高温還元⁹⁾しようとしても, 水蒸気爆発等の危険性があるため, 高温炉に直接投入することはできない。一般には, 天日で乾燥させた後, 脱水プロセスを経てダストやミルスケールなど他の製鋼副産物などと混合した上で, 炭材とともにブリケット状にして高温還元炉に装入される。スラッジは金属の水酸化物や酸化物の水和物であり, 付着水のほかに結晶水を含んでいる。付着水は 100 °C 程度で脱水できるが, 結晶水の脱水は必ずしも容易でない場合が多い。ブリケットのサイズにもよるが, パーナーの熱が内部まで十分入り込まず, ブリケット中の水分が十分に除去できない場合が多い。そこで, マイクロ波加熱による脱水を試みた¹⁰⁾。

Fig. 3 FeO(OH)/C Powder Mixture Heated in (a) an Electric Furnace and (b) a Microwave Furnace

Ratio	1 min.	2 min.	4 min.	8 min.
1:2				
1:1		X	X	X

Briquette size: 30 mm diameter and 40 mm length.

Fig. 4 Changes with Time of Dehydrated States of Briquetted Powder Mixture (molar ratio is FeO(OH) : C)

実験としては、スラッジの模擬物質としてゲーサイト (FeO (OH)) を用いた。ゲーサイトにグラファイトをモル比 1 : 1 で添加し、電気炉とマイクロ波炉で短時間加熱を行った結果を **Fig. 3** に示す。ゲーサイトは暗緑色をしているが、Eq. (1) の脱水反応によりヘマタイト (Fe₂O₃) が生成すると、赤褐色に変化する。

(a) 電気炉の場合、**Fig. 3** に示すように色の变化した領域が容器の縁であったのに対し、(b) マイクロ波加熱による場合、容器の中央から生じている。これはマイクロ波加熱の特徴である内部加熱の状況を示している。しかしながら、グラファイトの添加量によっては内部加熱とはならないことが分かった。

Fig. 4 には、ブリケットをマイクロ波炉で加熱脱水した時の写真を示すが、グラファイトの添加量の違いにより色彩の変化の様子が異なっていることが分かった。グラファイトの添加量が多いほど (モル比 1 : 2)、マイクロ波は内部に浸透しなくなる。また、同じ組成でもブリケットの圧粉度合いが影響し、圧縮度が高いほど、マイクロ波の浸透が起こりにくくなることが分かった¹⁰⁾。

この理由としては、**Fig. 5** に示すように、グラファイトの体積分率 (組成と圧縮率の影響を考慮したパラメーター) がある程度 (~10 %) の値を超えると、混合粉体の導電率が急激に増加することが分かった¹¹⁾。これは、導電性を有するグラファイト粒子が連結することにより全体の導電率が増加したこと (パーコレーション現象) によると考えられる。マイクロ波による加熱のためには、マイクロ波の吸収材であるグラファイトの添加が必要であるが、量が多くなりすぎると内部に浸透しないこと、すなわちグラファイトの過剰添加は好ましくないこと

Fig. 5 Dependence of DC Electric Conductivity of FeO(OH)/C Powder Mixture on Volume Fraction of C

が分かった。この結果を基に最適なグラファイト量とブリケットサイズを設計する必要がある。材料系にもよるが、一般にパーコレーションはグラファイト体積分率 10 % から 20 % 以上で生じる。

3.1.2. Cr, Ni の還元

ステンレス鋼酸洗スラッジからの有価金属回収のためには、炭素を用いて高温還元を行う必要がある。前述のように現実のプロセスではスラッジのみではなくダストやミルスケール等との混合体として還元炉に装入される場合が多い。ステンレス鋼酸洗スラッジには、Fe, Cr, Ni の金属イオンが含まれているため、マイクロ波によるスラッジ処理プロセスにおいては、加熱脱水の進行とともに水分は除去され、水酸化物は酸化物に変化する。したがって、Fe₂O₃(Fe₃O₄)、Cr₂O₃、NiO などの酸化物のマイクロ波炭素還元について検討することが必要である。この中で Fe 酸化物の還元挙動に関しては、他の文献¹²⁾ に述べられているので、本項では Cr と Ni 酸化物のマイクロ波加熱挙動に関して主に紹介する¹³⁾。

Cr, Fe, Ni の酸化物には Eq. (2) ~ Eq. (4) に示す反応により還元される。Eq. (2) から Eq. (4) の順で反応温度が高い (Eq. (2) 437 °C, Eq. (3) 710 °C, Eq. (4) 1253 °C (Eq. (3) の温度は低温データより算出))。また、Cr においては気固反応はなく、固相反応であるため炭素還元が起こりにくい。

Cr₂O₃ と NiO のマイクロ波加熱曲線を **Fig. 6** に示す。この 2 者は温度上昇を起こす前に潜伏期がある。それに対し Fe₃O₄ の場合、このようなことはなく、グラファイトの加熱挙動に近いが、Fe₂O₃ の場合、加熱初期において NiO や Cr₂O₃ と同様に温度が上昇しにくい傾向がある。これは酸化物の高温誘電率や導電率と関連がある。

Fig. 7(a) および **Table 1** には、マイクロ波加熱 (900 °C, 10 分) によって還元された実際の酸洗スラッジから得られた合金粒の

SEM-EDX 観察写真とその組成 (Ni 偏析域と考えられる) が示されている。Fe-Cr-Ni 合金として回収できる。なお、Cr 酸化物を還元した場合、Cr 炭化物も生成するが、今回の場合、**Fig. 7(a)** のように Fe, Ni などとともに合金として還元されている。

3.2. 含 Cr 製鋼スラグの処理

ステンレス鋼の製鋼過程では、酸素を吹き込んで溶銑中の C を酸化するが、高温の酸化過程においては合金元素として添加した Cr も酸化されてしまう。形成された Cr_2O_3 はスラグに入る。このためフェロシリコン (Fe-Si 合金) を投入し、Si を用いて Cr_2O_3 を還元する。一方、銑鉄中の不純物である P も酸化除去したい。このためにはスラグの塩基度を高める必要があり、CaO を投入する必要がある。このような事情から、ステンレス鋼の製鋼スラグには、フェロシリコン由来の SiO_2 と投入した CaO が特に多く、ダイカルシウムシリケート $2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ を形成している。このほかに Fe, P, Cr が酸化されて FeO, P_2O_5 , Cr_2O_3 として混入している。この中では FeO の量

Fig. 6 Microwave Heating Curves of C, NiO and Cr_2O_3 Powder (700 W, multi-mode)

Fig. 7 SEM Images of Microwave-reduced Alloys from (a) Stainless Steel Pickling Sludge at 900 °C for 10 min and (b) Cr-containing Steel Making Slag at 1000 °C for 10 min

が最も多い。ところで、ダイカルシウムシリケートは冷却過程中に体積変化が生じるため、スラグ自体が粉状になっている。

このような粉状スラグ中の Cr_2O_3 を還元し、Cr を回収する試みに関する研究結果を紹介する。粉状スラグであるためグラファイトと混合しやすい。また、グラファイトは還元材であるとともに、マイクロ波エネルギーの吸収材でもある。

Fig. 7(b) には Cr 含有スラグを 1000 °C で 10 分ほど加熱した試料の SEM-EDX 写真を示す。図中の白い部分が還元された金属 (合金) であるが、この分析値を **Table 1** に示す。鉄酸化物とともに Cr 酸化物の還元が起こり、Fe-Cr 合金として存在していることが分かる。この場合、合金粒が数 10 μm の大きさで形成されていた。還元プロセスの操作条件により粒径を増大させる必要があると考えられる。粒が大きくなると分離回収が容易になり、Fe, Cr 原料として合金のまま再び投入することが可能であるためである。

Fig. 8 には、 Cr_2O_3 をグラファイトで 1000 °C において 10 分間マイクロ波還元した状態を示すが、熱力学的には還元が生じない温度で Cr が得られている。この原因としては、**Fig. 8** のように急激な温度上昇が局部的に生じるため、全体の平均温度 (測定温度) より高い領域 (ホットスポット) が形成されたためであると考えられる。また、局所的なアーキングにより温度が高まったという可能性もある。

4. 金属・セラミックスの複合粉末の加熱・焼結と複合材料の作製

マイクロ波を用いて、金属とガラス粉末の混合物を加熱し、複合材料の作製を試みた。以下の 2 例について、加熱時に生じた興味ある現象について紹介する。

(1) Fe 粒子とソーダ石灰ガラス (Soda-Lime glass, S-L glass) 粒子の混合物の加熱: ソーダ石灰ガラスはマイクロ波により十分高温まで加熱できないが、Fe 粒子の存在により、高温加熱ができるようになる。この加熱においてガラスが溶融し、Fe 粒子を分散させた複合材料ができた。

(2) 溶融 Al が SiO_2 と反応すると Si が排除され、Al/ Al_2O_3 複合

Fig. 8 Cr Formed by Microwave Carbothermic Reduction of Cr_2O_3

Table 1 Compositions (at%) of the Reduced Alloy Analyzed with SEM/EDX

Specimen	Analyzed position	Fe (bal.)	Cr	Ni
Sludge	No. 1	58.3	7.8	33.9
Slag	No. 2	86.7	13.3	-
Slag	No. 3	49.8	50.2	-

Fig. 9 Microwave Heating Curves of (a) S-L Glass Beads and (b) Fe Powder, Microwave Power 670 W⁷⁾

体が形成される。この融体置換反応をマイクロ波加熱により励起する。この目的から、Al、SiO₂粉末にFe粉末も加え、加熱、反応を起こさせた。

4.1. ソーダ石灰ガラス/Fe 混合粉末のマイクロ波加熱

純粋な石英ガラス (SiO₂) は、マイクロ波に対して透明であり、加熱は難しいが、その他のシリケートガラスは、たとえばアルカリ (土類) 金属イオン等を含むため、マイクロ波を吸収し加熱が生じる。瓶や窓ガラスなどに使用されているソーダ石灰ガラスもこの類いではあるが、それでもグラファイト等と比べるとマイクロ波加熱が容易であるとは言い難い。このため、マイクロ波加熱が容易な物質を添加し、ガラスの加熱を促進させることができる。0.2 mm 径のソーダ石灰ガラスビーズに 70 μm 程度の Fe 粉を添加し、実験を行った⁷⁾。

実験装置は、Fig. 1(a) に示したマルチモードアプリケーション (四国計測製, μ リアクタ, 2.45 GHz, max 670 W) である。温度測定は、熱電対であるが、特殊なシールドにより測温が可能であるとともに、水等の沸点で補正を行っている。

この装置を用いて、まず種々の粒径を有するガラスビーズ、および鉄粉を加熱したときの昇温曲線を Fig. 9 に示す。Fig. 9 から分かるように、ガラス粒子は粒が小さくなるほど温度が上昇したが、最高でも 10 分間の加熱で 200 °C 程度であった。これに対し、Fe 粒子の加熱速度は大きく、1 分以内で 500 °C 以上になった。

Fig. 10 には、種々の体積分率で Fe 粉末を加えた混合体の加熱曲線を示している。この場合もガラスビーズは 10 分間でせいぜい 200 °C 程度しか昇温しなかった (ただし、試料の最高到達温度はマイクロ波パワーや試料の断熱状態など諸因子に依存する)。Fe が十分多い場合は、鉄単独の場合と同様に、マイ

Fig. 10 Microwave Heating Curves of S-L Glass Mixed with Fe Particles at Various Volume Fractions⁷⁾

Fig. 11 Temperature Dependence of S-L Glass Permittivity¹⁴⁾

クロ波照射とともにただちに加熱が生じる。

しかし、その量が十分でない場合、加熱初期はガラスビーズと同様の加熱曲線を有するが、ある時点から急激な温度の立ち上がりが生じる。このような温度の急上昇により、熱電対の測定限界に達し、プロットを止めているが、この加熱挙動は大変興味深い現象である。Fe の割合が大きくなるほど、急激な立ち上がりを開始する時間が早くなった。これは、金属粉末は迅速に昇温するが、ソーダ石灰ガラスの誘電率はなかなか上昇せず、金属の加熱により温度が上がり、ようやく加熱が生じたため、このような不安定な加熱が生じたと考えられる。

この現象に関しては上記のように、ガラスビーズと Fe 粉の加熱における関係について調べる必要がある。そこで、ガラスビーズの誘電率の温度依存性について調べた¹⁴⁾。Fig. 11 には誘電率の実部と虚部を分けてプロットしている。600 °C 以上になると、誘電率の実部、虚部ともに高くなることが分かったが、特に虚部の増加は著しく、マイクロ波エネルギーの吸収が増大することが予想される。

Fig. 12 Heating Model of S-L Glass/Fe Composite Body⁷⁾ Fig. 13 Optical Micrograph of S-L Glass/Fe Composite Body⁷⁾

このような実験結果を基に、S-L ガラス/Fe 粉混合体のマイクロ波加熱における特殊挙動に関するモデルを提案した。**Fig. 12**に示すように、鉄粒子はガラスビーズの間隙に存在しているが、鉄粒子はガラスビーズに比較し、迅速に加熱が生じる。これにより、それと接触するガラスビーズが加熱されると、ガラスビーズ自体の温度が上昇し、誘電損率が増加するため、ガラスビーズ自体もマイクロ波を十分加熱するようになる。この状態になると、ガラス/Fe 混合体が一体となってマイクロ波加熱が生じることになる。

ガラスセラミックスなど無機物においては、このような誘電率の温度依存性を考慮したプロセッシングが重要となる。マイクロ波ではこのような局所的な温度上昇（ホットスポット）が生じ、熱暴走と言われる不安定加熱現象が生じる。これは本例のようなFe粒子の選択加熱のほかにも、マイクロ波の波長程度の範囲で電磁場の不均一分布が生じ、これによる高温域の生成などが原因とされる。マイクロ波の選択加熱に関しては、モデル計算結果とともに**4.3.**において紹介する。

このような特殊な加熱挙動を示したが、この方法により得た複合体の光学顕微鏡写真を**Fig. 13**に示す。950℃の加熱によれば、ガラスは溶融しそれぞれが連結していることが分かる。しかしながら鉄は溶融していない。また、ボイドも多く発生していることが分かる。

4.2. マイクロ波加熱を利用した Al-Fe/Al₂O₃ 複合材料の作製
Alは活性な金属であり、いろいろな金属酸化物を還元し

Fig. 14 Microwave Heating Curves of S-L Glass Beads and Al, Fe Particles¹⁴⁾

Al₂O₃に変化する。次章で紹介する燃焼合成反応に似ているが、Eq. (5) 示す融体置換反応では反応生成物に以下に示す特徴があり、興味深い¹⁵⁾。

- (1) 石英ガラス (SiO₂) 固体を Al 融体に浸漬すると、SiO₂はその形状を保ったまま、生成物である Al/Al₂O₃ 複合体に变化する。
- (2) この反応の際に、SiO₂から Si はほとんど排出され、Al/Al₂O₃ 複合体中には残らず、Al 融体の中に入る。
- (3) この反応においては、ムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) の生成はほぼ確認されない。

本法による複合材料製造では、反応において材料を加工する必要がなく、所望とする形状をその場で作製することができるということから、Near Net Shape 可能な *in-situ* Composite という名称で知られている。マイクロ波による本反応の励起について実験を行った¹⁴⁾。

まず、**4.1.**で紹介した S-L ガラス、Fe 粒子と比較して Al 粉末 (粒径 70 μm) の昇温曲線を **Fig. 14**に示す。**Fig. 9(a)**と同様に S-L ガラスの加熱は十分ではなく、Fe は 700℃ 程度までで飽和した。Al 粉末の場合、Fe ほど温度は上昇しないが、600℃ 程度までは加熱できた。

次に、S-L ガラスに種々の体積分率の Al 粉末を混合した場合の加熱曲線を **Fig. 15**に示す。S-L ガラス/Fe の場合と同様の挙動を得ることができた (**Fig. 10** 参照)。すなわち、25 vol%, 30 vol% になると、ある潜伏時間の後に急激な温度の立ち上がりが生じることである。しかし、この立ち上がりが生じるためには、Fe の場合よりも多くの Al 粒子体積が必要であること、また立ち上がっても温度の上昇度合いが小さく、600℃ 程度の温度で飽和する点で異なっている。これは、Alの方が鉄より加熱されにくいと言うことで、**Fig. 12**に示したモデルにより説明できるが、Al の場合、十分に S-L ガラス自体を加熱できておらず、800℃ を越えるような加熱には至らなかったと考えられる。

ところで、純 Al の融点は 660℃ であり、Al は溶融していない可能性がある。Eq. (5) は Al 融体を基本としているため、Al 粉のマイクロ波加熱だけでは、この反応を励起することは難しいと考えられる。そこで、S-L ガラスと Al 粒子混合体に Fe 粒子を複合添加し、加熱を行った。**Fig. 15**は、S-L ガラスに

Fig. 15 Microwave Heating Curves of Mixture Consisting of S-L Glass Particles with Al Powder of Different Volume Fractions¹⁴⁾

Fig. 16 Microwave Heating Curve of S-L Glass with Fe, Al Particles Mixture (8 vol% Fe, 12 vol% Al)¹⁴⁾

8 vol% Fe, 12 vol% Al を添加し加熱を行ったときの昇温曲線である。Al のみの添加の場合に比べ、温度が上昇することが分かった。これを基に Eq. (5) の融体置換反応のマイクロ波励起に関する基礎的なモデル実験を行った。この加熱により生じた複合体の微細組織について紹介する。

Fig. 17 には、700 °C 加熱試料複合体の光学顕微鏡写真（上部）、および SEM 像、Si, Fe の EDX マッピング像を示す。光学顕微鏡像中においては、黒色がボイド、灰色がガラス、白色が Fe 粒子であるが、ほかに少々コントラスト（色）が違った部分が見られる。これが Eq. (5) の反応層（Al/Al₂O₃）である。残念ながら全体において、その部分の面積はわずかである。また **Fig. 17** より、Fe 粒子においては、Si のマッピング像と比較し、相補的になっていることが分かる。すなわち、Fe 粒子は溶融せずにその形状を保つとともに、S-L ガラスとは反応していない。

次に、**Fig. 18** は、**Fig. 16** に見られた反応部分を拡大し、その視野における五つの元素のマッピング像を示している。**Fig. 18(a)** の SEM 像に見られる 50 μm 程度の小さい領域で、Si 分布における円で示したところが反応層である。ここでは Si が欠乏しているにも拘らず、Al と O は存在しているのが分かる。すなわち、Eq. (5) の反応に伴い形成された Al/Al₂O₃ の複合組織に対応している。また、Fe は反応には関与していないことも確認された。

この領域だけではなく、反応層が確認された幾つかの領域に

Fig. 17 Optical and (a) SEM Images of Reaction Area and (b) Si, (c) Fe EDX Mapping Images¹⁴⁾

Fig. 18 (a) SEM Images of Reaction Area and (b)-(e) EDX Mapping Images of Various Elements¹⁴⁾

おける層厚さを調べ、電気炉を用いて Eq. (5) の反応を起こした時の層厚と比較し、**Fig. 19** にプロットした。これにより、マイクロ波では反応相の形成が加速され短時間で反応が生じていることが分かる。この現象の理由については、十分解明されていないが、金属粒子においては局所的に温度が高くなっていた可能性があるが、微細粒子であったため測温が不可能であった可能性も指摘される。

4.3. マイクロ波選択加熱に関する考察

複数の相から構成される複合体をマイクロ波加熱する場合において、存在する相によりマイクロ波の吸収度合い（たとえば誘電損率の大きさ）が異なると、マイクロ波をより吸収する相において温度が高くなり、マイクロ波を吸収しない相との間で温度差が生じる。これがマイクロ波の選択加熱として知られる現象であり、ホットスポット生成や熱暴走の発生と関係している。

実際のところ、マイクロ波の波長は 2.45 GHz では真空中で 12 cm、物質内では誘電率・透磁率の実部の平方根に反比例して小さくなるが、数 cm のオーダーである。これに対し誘電損率の高い分散相が数十～100 μm 程度の大きさで存在していると。この場合、マイクロ波の波長に対し分散相のサイズが

著しく小さいため、電磁波は個々の分散相ではなく全体の平均物性としてそれらを“感じ取り”，複合体内には均一な平均物性に従った電磁場分布となると仮定する。この電磁場分布の中で，異なる物性を有する各相はそれに従った発熱が生じると考えられる。4.2.のモデルにおいては，分散相がFe粉（金属粒子）であり，誘電損率ではなく導電率で議論する必要があるが，同様の考え方で議論することができる。

この点に関するモデル計算を行った¹⁶⁾。Fig. 20には，モデルに用いた計算領域を示す。面心立方格子点（格子セル，辺長10 mm）には直径を変数として，（1）高誘電率（ $\epsilon_r' = 130$, $\epsilon_r'' = 1.36$ ）相である粒子を配置し，母相として（2）低誘電率（ $\epsilon_r' = 8$, $\epsilon_r'' = 0.0008$ ）相を仮定する。二つの格子セルを基本

Fig. 19 Dependence of Reaction Layer Thickness on Time, Comparison between Microwave Assisted and Conventional¹⁴⁾ Heating

Fig. 20 Schematic Illustration of Calculated Region¹⁶⁾

Fig. 21 Heating Curves of Matrix and Particles with Different Diameters (a) 2.5 mm, (b) 250 μm ¹⁶⁾

として，3面に対称境界条件および断熱境界を，他の3外部への断熱もしくは放熱条件を課した。領域にはTE103モードキャビティーに200 Wの2.45 GHzマイクロ波を印加して電場最大位置での電場を印加した時，Eq. (6)で発熱量[W]を計算し，粒子内外における温度分布を計算した。

$$P_i = \frac{1}{2} \omega \cdot \epsilon_i'' \cdot |E|^2 \cdot V_i \quad (6)$$

ここで， i は相番号（ $i = 1, 2$ ）， $\omega = 2\pi f$, $f = 2.45 \times 10^9$ [Hz], E : 電場, $\epsilon_i'' = \epsilon_0 \epsilon_{ii}''$, ϵ_0 : 真空の誘電率, V_i : i 相の体積である。熱移動に関してはEq. (7)を解いた。本稿では外部境界にはEq. (8)で示す断熱境界条件を与えた結果のみを紹介する。ここで， ρ : 密度, C_p : 定圧比熱, λ : 熱伝導度, r : 3次元座標である。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + Q, \quad Q = \sum_i \frac{1}{2} \omega \cdot \epsilon_i'' \cdot |E|^2 \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (8)$$

計算結果の1例として，粒子内と母相における温度の相違について，粒子径の違いによる昇温曲線をFig. 21にプロットした。粒子径（particle）が大きくなると粒子と母相（matrix）の温度差が大きくなることが示されている。50 ms経過した時の温度分布をFig. 22に示す。計算では，この時点で既に粒子内外で約200 K程度の温度差が生じている。

この場合，断熱境界なので，時間とともに温度は上昇し続けるが，放熱境界を設けると放熱の度合いに従ってある温度で一

Fig. 22 Calculated Temperature Distribution of the Composite Body, Time Elapsed 50 ms, Diameter 2.5 mm¹⁶⁾

定になり、温度分布は定常状態となる。**Fig. 21**は断熱境界条件であるため、この結果は高めの温度となっている。

このように粒径が大きいほど温度差がつくのはマイクロ波による粒子の加熱が体積加熱であり、直径の3乗に比例して発熱量が増大するのに対し、粒子から母相へ熱伝導により熱が逃げる量は表面積に比例するため、直径の2乗で効いている。すなわち、粒径が大きいほど、温度が高くなる。この計算は、誘電率の温度変化を考慮してないが、考慮すると急激な温度上昇も予測できた¹⁶⁾。

これらは基本的な考察結果であるが、**4. 1.**の場合においても、鉄粒子の体積分率が大きくなり、ガラスピーズの間隙に大きい径で存在するようになると、そこで温度がより高くなり、母相のガラスの温度を高めることになると考えられる。

5. 燃焼合成反応の進行制御

5. 1. 燃焼合成反応の紹介

4. 3.において紹介した融体置換反応も広汎な意味で燃焼合成反応と言えるが、元々 Al 融体が高温の原料であり、これを利用するプロセスであるため、次に示す燃焼合成反応と呼ばれる材料製造プロセスとは分離して考えられる。

燃焼合成反応の1例としては、Eq. (9) に示すようなテルミット反応が知られている。

この反応は、Al が Fe_2O_3 を還元するとともに、自らは酸化され酸化物に変化する。興味深いのは、この反応は大きな発熱反応であり、反応熱 ΔH が -851.5 kJ/mol にも達する。まず、 Fe_2O_3 と Al の混合粉末を準備する。室温においては、これだけで反応は生じないが、これに着火すると反応熱の発生に伴い反応が自動的に進行する。試料の端点を着火すると反応界面が自己的に伝ばし全体が反応を終了する。このため自己伝ば型高温合成 (SHS, Self-propagating High temperature Synthesis) プロセスとも称される^{17),18)}。この反応が進行する過程で温度が上昇し、まず Al は溶融しているかもしれないし、それ以外の物質がどのような状態で反応しているかは興味があり、いろいろな研究が行われて来ている。

燃焼合成反応を用いて種々の化合物が生成する。その反応例としては、Eq. (10) および Eq. (11) のように金属同士から合金や金属間化合物の生成するような以下の反応もある¹⁸⁾。

このように、反応は Eq. (9) のような酸化還元反応に限らず、発熱反応であれば種々の反応であってよい。また、反応生成物は金属やセラミック、金属間化合物などの場合があり、多様であるとともに、生成物形状も粉末であったり、ポーラスなバルク体であったりする。

Eq. (9) の場合、反応熱が大きいため反応は自己伝ばし、迅速に反応が終了するが、一度着火すると冷却以外では、反応を停止させることは不可能である。それに対し、反応系によっては反応発熱が十分ではない場合がある。反応熱が十分でない場合、反応の自己伝ばが停滞してしまうことがある。このような

Fig. 23 DTA Curve of Al, Fe_3O_4 Powder Mixture

反応系では、逆に途中で熱を外部から供給することにより反応を進行させることができる。これは、熱の供給量により反応の進行自体を制御することが可能であることを意味する。マイクロ波を利用して外部からの熱供給を行う応用が試みられている。たとえば、 $\text{Co} + 2\text{Si} = \text{CoSi}_2$ 系に関する報告がある¹⁹⁾。

5. 2. 燃焼合成反応の制御例

著者らによる燃焼合成反応の進行制御に関する研究結果²⁰⁾を次に示す。これらの実験は、**Fig. 2**に示す 2.45 GHz シングルモードアプリアケータ (TE105 モード最大出力 2 kW) を用いて行った。Eq. (12) に示す反応は Eq. (9) と似ているが、Eq. (9) より反応はさらに活性であり、発熱量も $\Delta H = -3359 \text{ kJ/mol}$ と大変大きい。

この混合粉末の DTA 測定を行った (**Fig. 23**)。これによると、660 °C における Al の溶解による吸熱ピークのほか、Eq. (9) による発熱ピーク (High temp. exotherm.) が生じるよりも低い温度において別の発熱ピーク (Low temp. exotherm.) が生じることが分かった。このピークの方が面積は大きく、発熱量が大きいように見えるが、ある速度で温度をスキャンしているため、Eq. (12) の反応が生じる温度では、非常に高い発熱量となりピークが十分記録されず、鋭いピークのみが得られている。

この反応を生じさせるために、 Fe_3O_4 と Al の混合粉末を 2.45 GHz シングルモードマイクロ波キャビティー内の磁場最大位置において加熱を行った。Al は金属であり、さらにフェリ磁性を有する Fe_3O_4 マグネタイトはマイクロ波磁場により非常に良く加熱が生じる。マイクロ波パワーを制御して加熱し、Eq. (12) の反応の開始温度に達すると、マイクロ波によるエネルギー供給以上の昇温が起きた。この温度は非常に高く、短時間での昇温であったため、光学的な温度測定法で測温することが不可能であったが、この反応により混合粉末が入っていた石英ガラス容器も溶融した。相当温度が上がったと考えられる。昇温曲線を **Fig. 24** に示す。

前述のように、この反応を起こしてしまうと反応を停止したり、反応の進行を制御することは困難であったが、Eq. (12) の反応より低い温度において、発熱量の小さい **Fig. 23** の左側のピーク (Low temp. exotherm.) が生じる温度でマイクロ波加熱のパワーをコントロールすると、反応を停止することができ、反応の進行を制御することができた。

この場合、DTA ピークと少々温度が異なるが、**Fig. 25** に示すように温度の急激な上昇が生じる所でマイクロ波パワーをオ

Fig. 24 Large Temperature Rise due to High Temperature Exotherm during Microwave Heating²⁰⁾

Fig. 25 Temperature Rise due to Low Temperature Exotherm during Microwave Heating²⁰⁾

フすることにより反応を停止し、さらなる温度の上昇を停止させることができた。

この方法により得られた多孔質複合材料のSEM写真をFig. 26に示す。X線回折により、本材料は Al_2O_3 、Al-Fe, hercynite等から構成されることが分かった。

6. 結 論

金属、無機材料プロセッシングへのマイクロ波加熱応用に関して、三つの例を示した。この中でマイクロ波加熱の特色を幾つか見出すことができた。以下に列挙する。

(1) 対象物の迅速な加熱還元が可能であるが、内部加熱を実行するためには、被加熱物全体の物性値に関し留意する必要がある。

(2) マイクロ波加熱における選択加熱特性は、その対象領域の大きさにより発生する温度差の大きさが決まる。選択加熱はホットスポット形成、熱暴走の発生原因になる。熱暴走にはその他に誘電率の温度依存性も大きく影響する。

マイクロ波加熱による局所的な熱供給を応用することにより、燃焼合成等特殊材料プロセッシングを可能にすることができた。

References

1) Osepchuk, J. M., *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.*,

Fig. 26 SEM Photograph of Porous Composite Body Obtained by Reaction above 1260 °C²⁰⁾

MTT-32, 1200 (1984).

- 2) Kappe, C. O., "3. 36 Microwave-Assisted Chemistry," in "Comprehensive Medicinal Chemistry II," **3**, (2007), pp. 837-860.
- 3) Yoshikawa, N., Ishizuka, E., Taniguchi, S., *Mater. Trans.*, **47**, (3), 898 (2006).
- 4) Ma, J., Diehl, J. F., Johnson, E. J., Martin, K. R., Miskovsky, N. M., Smith, C. T., Weisel, G. J., Weiss, B. L., Zimmerman, D. T., *J. Appl. Phys.*, **101**, 074906 (2007).
- 5) Zhang, X., Hayward, D. O., Mingos, D. M. P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2810 (2001).
- 6) Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., Miles, N. J., *Resources, Conservation and Recycling*, **34**, 75 (2002).
- 7) Yoshikawa, N., Wang, H., Mashiko, K., Taniguchi, S., *J. Mater. Res.*, **23**, (6), 1564 (2008).
- 8) "Tekko Binran," 3rd ed., Iron and Steel Making, The Iron and Steel Inst. Jpn. (ISIJ), Maruzen, Tokyo (1979). "鉄鋼便覧," 第3版, 製鉄・製鋼, 日本鉄鋼協会, 丸善, 東京 (1979).
- 9) Ma, P., Lindblom, B., Bjoerkman, B., *Scand. J. Metall.*, **34** 22 (2005).
- 10) Iwasaki, K., Mashiko, K., Saito, Y., Yoshikawa, N., Todoroki, H., Taniguchi, S., *ISIJ Int.*, **49**, (4), 596 (2009).
- 11) Kawahira, K., Saito, Y., Yoshikawa, N., Todoroki, H., Taniguchi, S., *Metall. Mater. Trans.*, **45B**, 212 (2014).
- 12) Hara, K., Hayashi, M., Sato, M., Nagata, K., *ISIJ Int.*, **52**, (12), 2149 (2012).
- 13) Yoshikawa, N., Mashiko, K., Sasaki, Y., Taniguchi, S., Todoroki, H., *ISIJ Int.*, **48**, (5), 690 (2008).
- 14) Yoshikawa, N., Wang, H., Taniguchi, S., *Mater. Trans.*, **50**, (5), 1174 (2009).
- 15) Yoshikawa, N., Kikuchi, A., Taniguchi, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, (7), 1827 (2002).
- 16) Yoshikawa, N., Tokuyama, Y., *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **43**, (1), 27 (2009).
- 17) Wang, L. L., Munir, Z. A., Maximov, Y. M., *J. Mater. Sci.*, **28**, 3693 (1993).
- 18) Poli, G., Sola, R., Veronesi, P., *Mater. Sci. Eng.*, **A441**, 149 (2006).
- 19) Jokisaari, J. R., Bhaduri, S., Bhaduri, S. B., *J. Alloys and Compounds*, **394**, 160 (2005).
- 20) Lee, C. C., Yoshikawa, N., Taniguchi, S., *J. Mater. Sci.*, **46**, 7004 (2011).

要 旨

材料マイクロ波プロセッシングと付随する諸現象

吉川 昇

東北大学大学院環境科学研究科, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02

マイクロ波加熱は電子レンジとして食品の加熱や調理の目的から広く使用されている。また、有機化学の工業分野においては、反応励起などへの応用も研究が盛んである。これまで著者らが研究を行って来た金属・無機材料プロセッシングにおいては、食品や有機化学分野における加熱温度に対し、はるかに高い温度におけるマイクロ波加熱過程を利用するものである。本稿では高温において固相が関係する反応プロセスに関する著者

らの研究結果をまとめた。これらはマイクロ波加熱利用による(1) 金属酸化物の炭素還元、(2) 金属・セラミックス複合材料の製造、(3) 燃焼合成反応の進行制御という事例である。これらの研究紹介とともに、そのプロセッシングに伴って生起する諸現象について紹介し、考察を行う。さらに、プロセッシングに対する影響、特色について議論する。

.....