

学術論文

## 2.45 GHz 帯における $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ のマイクロ波加熱特性

### Microwave Heating Behavior of $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ in 2.45 GHz band

木村 奈津子<sup>※1,3</sup>、藤井 隆司<sup>3</sup>、榎村 京一郎<sup>3</sup>、中尾 航<sup>2</sup>

Natsuko Kimura, Takashi Fujii, Keiichiro Kashimura, Wataru Nakao

1. 横浜国立大学大学院工学府、2. 横浜国立大学大学院工学研究院、3. 中部大学工学部
  1. 2. 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5
  3. 〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

1. Graduate school of engineering, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa, 240-8501, Japan
2. Faculty of engineering, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa, 240-8501, Japan
3. College of engineering, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai city, Aichi, 487-8501, Japan

corresponding author\*, e-mail address : [kimura-natsuko-jc@ynu.jp](mailto:kimura-natsuko-jc@ynu.jp)

キーワード: マイクロ波加熱、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 、プラズマ、誘電特性、粒径、  
Keywords: microwave, heating,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , plasma, dielectric property, particle size

#### Abstract

The heating properties were investigated for  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  powders with various particle sizes (3.0  $\mu\text{m}$  to 1-2 mm) to develop 2.45GHz microwave well absorber. The single-mode cavity, which is able to separate electric field heating and magnetic field heating, was employed as microwave heating systems and the heating behavior was investigated at separated electrical field employing a radiation thermometer. Their electrical permittivity for 2.45GHz were measured by the cavity perturbation method.  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  were compared with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in both heating behavior and electrical permittivity. The microwave absorption of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  powders increases with their grain size, 1-2 mm particles powders indicates higher temperature than 3  $\mu\text{m}$  in their microwave heating.

#### 1. 緒言

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は耐水性和性に優れ、2037°C という高融点を有しており高温でも安定に使用することが可能な炭化物で、近年では耐火物の酸化防止剤として応用研究が検討されている<sup>1-3)</sup>。酸化防止剤とは、高温における炭素の酸化減少を抑制すると同時に、生成した酸化物が耐

火物内の空隙を埋め緻密化に寄与することにより、耐火物の腐食を防ぐ役割を持つ添加剤である<sup>2)</sup>。酸化防止剤には、Al があるが、酸化によって水和しやすい  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を生成する。それに対し  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は、最初に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を生成するため反応過程で  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を生成することがな

く、耐水和性に優れている<sup>3)</sup>。そのため  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は、腐食環境の厳しい高温で耐火物の腐食を防ぐ有用物質として今後の発展が期待されている。

マイクロ波は急速昇温、自己発熱、及び選択加熱が可能な革新的な技術で<sup>4-11)</sup>、セラミックスや鉱物など誘電体への加熱応用が検討されている<sup>12-14)</sup>。これらの報告によれば、マイクロ波が誘電体に照射された際における単位体積当たりの損失電力密度  $P[\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}]$  は、磁性損失を考慮しなければ、下記式で近似できる<sup>15)</sup>。

$$P = \frac{1}{2}(\varepsilon''\omega|E|^2 + \sigma|E|^2) \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon''$ ：誘電損失率（複素誘電率の虚部）、 $\omega$ ：角周波数（ $=2\pi f$ 、 $f$ ：周波数）、 $\sigma$ ：電気伝導度、 $E$ ：電界強度である。(1)式から、マイクロ波加熱装置依存の $\omega$ と $E$ を一定とすると、発熱量 $P$ は各物質の誘電損失率が大きいほど誘電体に吸収されるエネルギーが高く、より発熱することが示される。

さらに、実際の加熱特性を評価するためには、(2)式に表される浸透深さ $D$  ( $\tan\delta \ll 1$  の場合) を考慮する必要がある<sup>16)</sup>。

$$D = \frac{c\sqrt{\varepsilon'}}{\omega\varepsilon''} \quad (2)$$

ここで、 $\varepsilon'$ ：比誘電率、 $c$ ：光速である。分母に誘電損失率を有していることから、誘電損失が低い物質ほど浸透深さは深くなり、高い物質ほど深さは短くなる。つまり、誘電損失率が高い物質ほど、マイクロ波エネルギーを熱に変換するため内部までマイクロ波が届かないのに対し、誘電損失率が低い物質は熱に変換されないため内部までマイクロ波が浸透するといえる。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は $\varepsilon'=9.48$ 、 $\varepsilon''=0.00092$  (6 GHz の場合) であり<sup>17)</sup>、浸透深さは 26.61 m である。 $\text{SiC}$  は  $\varepsilon'=19.1$ 、 $\varepsilon''=1.26$  (6 GHz の場合) であり<sup>17)</sup>、浸透深さは 0.03 m である。つまり、体積が小さい物質であれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はマイクロ波のエネルギーをすべて熱に変換させずに透過してしまうのに対し、 $\text{SiC}$  はエネルギーを熱にする変換効率が高い。一定の大きさを持つ物質の加熱特性を評価するためには、こうした浸透深さの影響を吟味する必要がある。

上述した 2 つの観点から、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  のマイクロ波発熱特性を評価し、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の新規用途に有用であるかを検

討する。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は一定の圧電特性 $d$ を有することが知られており ( $d = k\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon's}$ 。ここで、 $k$ ：電気機械結合係数、 $\varepsilon_0$ ：真空の誘電率、 $\varepsilon'$ ：比誘電率、 $s$ ：弾性コンプライアンス ( $\text{m}^2/\text{N}$ )<sup>18-19)</sup>、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は誘電性を示すことが推察される。そこで  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  のマイクロ波による発熱特性、比誘電率と誘電損失率を測定し、粒径と発熱との関係を明らかにする。耐火材として代表的な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複素誘電率<sup>17)</sup>、発熱特性<sup>12)</sup>を比較し、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  のマイクロ波吸収体としての有用性を調査する。

## 2. 方法

### 2-1. マイクロ波による加熱特性

供試材である  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  (Tateho Co., Ltd.) には平均粒径、3.0  $\mu\text{m}$ 、10.4  $\mu\text{m}$ 、16.3  $\mu\text{m}$ 、1-2 mm の粉末を用いた。Fig. 1 は各粉末の SEM 画像であり粒子形状を示している。比較試料として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (TM-DAR、TAIMEI CHEMICALS Co., Ltd.、平均粒径 0.1  $\mu\text{m}$ ) を用いた。

マイクロ波加熱炉は、電場と磁場を分離し、一定方向からマイクロ波を照射可能であるシングルモードの空洞共振器を用いた<sup>20)</sup>。試料は電場が最大となる点 ( $E_{\text{max}}$ ) に配置し、炉内の磁場を排除し電場のみが試料に照射されるようにした。マグネトロンより発振されたマイクロ波は、E-H チューナにより最も照射効率の良い波に調整され、共振器内部に導入される。ここで、結合窓 (52 mm) と短絡板 (プランジャ) 間で形成される  $\text{TE}_{103}$  の電界最大点に試料を配置した。試料が電界最大点に設置されるように、プランジャの位置を調整し、マイクロ波の入射波 (PW) と反射波 (RW) の位相ずれが起こらないようにした。マイクロ波の出力電力 (入射波) および反射波はパワーモニタを用いて確認した。

加熱条件は、マイクロ波照射電力 220 W 一定、乾燥空気 0.7 ml/min 一定とし、最大で 20 分間照射した。試料は、約 0.5 g を  $\phi 12$  mm の石英管に詰めて空洞共振器内に設置した。昇温は観察用窓からファイバ型放射温度計 (FTK9-P300R, Japan Sensor Co.) を用いて、試料側面の表面温度を測定した。放射温度計は、装置の仕様上 280°C 以下の測定が不可であり、スポット径を  $\phi 2.5$  mm とした。

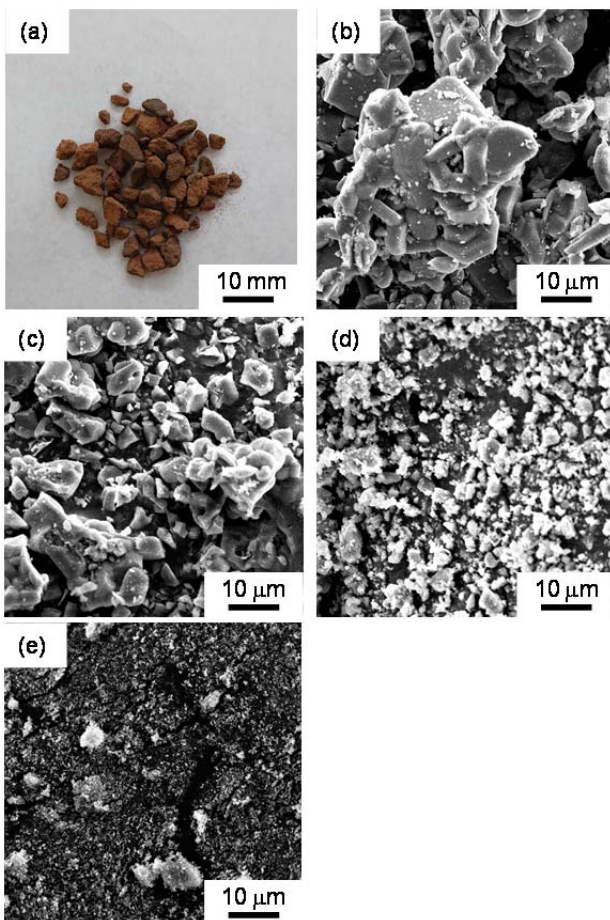


Fig. 1 SEM Images of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  for each particle size. (a)1-2 mm, (b)16.3  $\mu\text{m}$ , (c)10.4  $\mu\text{m}$ , (d) 3.0  $\mu\text{m}$ , (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2-2. $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末の誘電率測定

(1)式に示す通り、誘電率複素部はマイクロ波加熱において発熱量と線形である。複素誘電率測定を行い、比誘電率 ( $\epsilon'$ )と誘電損率( $\epsilon''$ )を明らかにする。

誘電率測定は、円筒空洞共振器 ( $\text{TM}_{010}$  モード) による摂動法<sup>16, 21)</sup>を用いて、各試料を3回計測した。試料には、 $\phi 2$  mm のガラス管のキャピラリーチューブ (F-6009-015、フロン工業株式会社) に挿入可能である平均粒径 3.0  $\mu\text{m}$ 、10.4  $\mu\text{m}$ 、16.3  $\mu\text{m}$  の粉末を用いた。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ (粒径 1-2 mm)は、キャピラリーチューブに挿入できない大きさのため、測定はしなかった。測定に要するかさ密度は、体積 ( $\phi 2 \times 25$  mm) において  $12.83 \pm 1.343$   $\text{mg}/\text{mm}^3$  になるようにした。比誘電率( $\epsilon'$ )と誘電損率( $\epsilon''$ )は、この測定結果から明らかにした。測定は、摂動係数 1.855 を用い、常温で実施した。また、既に値

が明らかであるテフロンと石英を参照試料として採用し、測定結果の妥当性を担保した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末のマイクロ波加熱特性

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は粒径が大きいものほど、昇温が速く、到達温度も高温であることが示された。Fig. 2は、マイクロ波照射開始から終了後の冷却過程までの試料温度経時変化を示す。ここで、マイクロ波の入射出力は  $220 \pm 10$  W 一定であり、反射出力は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ (粒径 1-2 mm)において 0-1 W であり、その他の粒径および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ において  $50 \pm 5$  W である。温度測定開始時は、放射温度計の仕様上 280°C 以下の測定は不可であるため、温度は 280°C 一定を示している。また、図中に示す灰色の破線はマイクロ波を停止した時間を示している。高温で急激な温度上昇を示した位置では、プラズマが確認された。プラズマはマイクロ波を吸収しやすいため、マイクロ波による試料の直接加熱を妨害する。ゆえに、プラズマ発生時は、マイクロ波の照射を瞬間的に停止させ、プラズマを消去した。粒径 1-2 mm の試料ではマイクロ波照射開始後 500°C に達するまで 23 s だったのに対し、粒径 16.3  $\mu\text{m}$  のものでは 172 s、粒径 10.4  $\mu\text{m}$  のものでは 540 s だった。粒径 3  $\mu\text{m}$  の試料と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、放射温度計が測定可能な温度まで昇温せず、正確な温度を測定できなかった。また、最大温度に達する温度は、粒径 1-2 mm の試料では 930°C だったのに対し、粒径 16.3  $\mu\text{m}$  のものでは 680°C、粒径 10.4  $\mu\text{m}$  のものでは 590°C だった。粒径 1-2 mm の試料は、マイクロ波照射開始後 2.9 s から昇温しはじめたのに対し、粒径 10.4  $\mu\text{m}$  のものでは 411 s から昇温し始めた。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、同様の条件で加熱が困難であった。

上述した加熱挙動は、エネルギー保存則の観点から説明できる。粒径が大きい  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、粒径が小さい  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ に比べ、体積に対する表面積が小さい。粒子から損なわれる熱エネルギーは、表面積の減少に伴い少なくなる。そのため、粒径が大きい  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、粒径が小さい  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ に比べ、蓄熱に有利であるので、マイクロ波を吸収した試料の発熱と試料からの抜熱が釣り合う温度が高くなったと推察される。

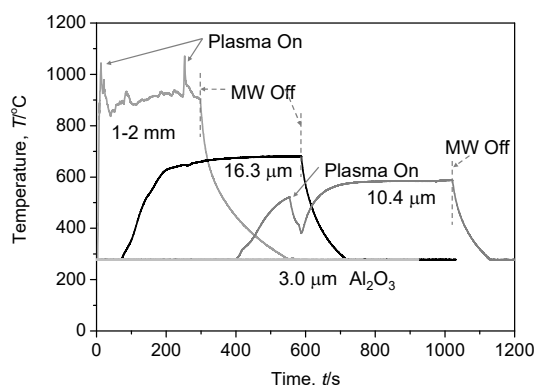
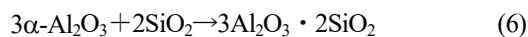
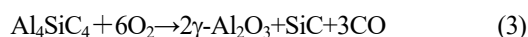


Fig. 2 Heating curves when the microwave was irradiated to samples

下記に示す  $Al_4SiC_4$  の素反応を考慮すると<sup>22)</sup>、マイクロ波エネルギーは、温度上昇に伴い、 $Al_4SiC_4$  から  $SiC$  への異なる担い手を経由して試料に与えられることがわかる。



式(3)は、引用文献において 600°C 近傍で Al と SiC に分解されることが報告されている。そのため、 $Al_4SiC_4$  にマイクロ波が吸収されると電力を半減しながら内部に浸透し、その後生成した  $SiC$  にマイクロ波は吸収されるようになったと推定される。

プラズマの発生は、高温になるにつれ分子運動が活発となり放出された電子と電離した空気中の気体が反応したものと考えられる。この気体は、系内に存在する気体 ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ) のなかで最も絶縁破壊しやすい物質である  $N_2$  が考えられる<sup>23)</sup>。

### 3-2 誘電率の測定結果

$Al_4SiC_4$  の平均粒径 10.4  $\mu m$  と 16.3  $\mu m$  の試料は、Fig. 3 に示すように  $Al_2O_3$  よりも高い誘電損率を示した。横軸は比誘電率であり縦軸は誘電損率、直線の傾きが  $\tan\delta$  であり、傾きが大きいほど熱エネルギーへの変換効率がよいことを示している。エラーバーは標準誤差を示している。Table 1 は各試料の測定時の密度と比誘電率  $\epsilon'$  と誘電損率  $\epsilon''$ 、誘電正接  $\tan\delta$  である。

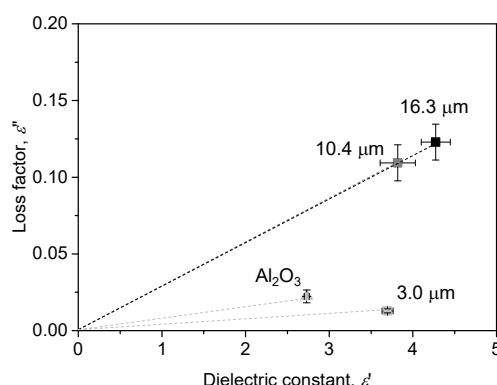


Fig. 3 Dielectric properties of  $Al_4SiC_4$  samples

Table 1 Results of dielectric properties of  $Al_4SiC_4$  and  $Al_2O_3$  having different particle sizes

Composition	Particle size [ $\mu m$ ]	Density [ $g/mm^3$ ]	Dielectric constant, $\epsilon'$	Loss factor, $\epsilon''$	$\tan \delta$
$Al_4SiC_4$	16.3	12.9	3.95	0.0995	0.025
	16.3	14.0	4.67	0.149	0.032
	16.3	12.9	4.21	0.121	0.029
	10.4	12.9	3.99	0.125	0.031
	10.4	13.0	4.16	0.122	0.029
	10.4	11.5	3.31	0.080	0.024
	3.0	13.3	3.56	0.010	0.003
	3.0	14.2	3.83	0.014	0.004
	3.0	13.5	3.71	0.015	0.004
	$Al_2O_3$	2.0	16.4	2.66	0.012
2.0		17.2	2.76	0.028	0.010
2.0		17.9	2.78	0.027	0.010

$Al_4SiC_4$  (粒径 16.3  $\mu m$ ) と  $Al_4SiC_4$  (粒径 10.4  $\mu m$ ) は、粒径の差分がそれほどないため  $\tan\delta$  がわずかに異なるだけで、誘電特性に大きな差はみられなかった。しかし、 $Al_4SiC_4$  (粒径 3.0  $\mu m$ ) はこれらより 1 桁小さい粒径であり、著しく誘電損率が低下していた。これらのことから、測定されていない粒径 1-2 mm の試料は、これらの試料より 2-3 桁大きな粒径であるため、誘電損率がさらに高いことが予想される。

Table 1 にまとめたこれらの結果から、 $Al_4SiC_4$  (粒径 16.3  $\mu m$ ) と  $Al_4SiC_4$  (粒径 10.4  $\mu m$ ) において熱変換効率である  $\tan\delta$  が同程度であるのに対し発熱特性に違いがみられた要因は、前述したように粒径によって熱収支が異なっていたためと考えられる。また、粒径 3.0  $\mu m$  の試料が発熱しなかった要因は、誘電特性が低いことによると考えられる。今回の実験結果において、 $Al_4SiC_4$

の粒径が大きいものは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より加熱効率が良いことが示された。

#### 4. 結論

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の 2.45GHz マイクロ波帯における発熱特性を評価し、マイクロ波プロセス応用への有用性を検討した。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  はマイクロ波により、よく発熱することが確認され、粒径が大きいほど到達温度が高く、粒径 1-2 mm の試料では 930°C に達することがわかった。これに対し、粒径が小さいほど到達温度が低く、粒径 10.4  $\mu\text{m}$  の試料では 590°C であり、粒径 3  $\mu\text{m}$  のものでは放射温度計が測定可能な温度 (280°C) まで昇温しなかった。これらの要因として、発熱特性は、粒径が大きいほど比表面積小さくなり抜熱が少なくなるため、到達温度が高くなると考えられる。また、粒径が小さくなると誘電損率が小さくなるのと同時に抜熱量が粒径の大きいものよりも多くなるため、発熱しないものと考えられる。これらの結果から、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は粒径を大きくするとマイクロ波場において急速に発熱することが確認された。

これにより  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の新規用途として、マイクロ波加熱のエネルギー吸収体としても有用な物質であることが示された。

#### 5. 謝辞

本研究は、タテホ化学工業株式会社から試料のご提供を受けて成果を報告することができました。この場をお借りして御礼申し上げます。

#### 引用文献

- 1) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie and M. Dokiya, *Metall. Trans., B* **18** (1987) 433–444.
- 2) 星山 基宏, 山口 明良, 陰明寺 準治, 耐火物, **61** (2009) 290–294 .
- 3) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji and J. Sun, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115** (2007) 761–766.
- 4) C. Y. Hsieh, C. N. Lin, S. L. Chung, J. Cheng and D. K. Agrawal, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 343–350.
- 5) Jinsong Zhang, Lihua Cao and Fei Xia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **269** (2018) 329–334.
- 6) J. Fukushima, S. Takayama, H. Goto, M. Sato and H. Takizawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 17904–17908.
- 7) H. bo Jin, M. sheng Cao, W. Zhou and S. Agathopoulos, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 247–250.
- 8) M. Mizuno *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 387–391.
- 9) A. Ahmed and E. Siores, *J. Mater. Process. Technol.*, **118** (2001) 88–95.
- 10) R. Silberlitt, Iftikhar Ahmad, W. M. Black and J. D. Katz, *MRS Bull.*, **18** (1993) 47–50.
- 11) H. Fukushima, T. Yamanaka and M. Matsui, *J. Mater. Res.*, **5** (1990) 397–405.
- 12) B. S. L. McGill, W. Walkiewicz and A. E. Clark, *US Dep. Inter. Bur. Mines*, (1995) 1–28.
- 13) K. Kashimura, H. Sugawara, M. Hayashi, T. Mitani and N. Shinohara, *AIP Adv.*, **6** (2016) 1–7.
- 14) X. Zhang and D. O. Hayward, *Inorganica Chim. Acta.*, **359** (2006) 3421–3433.
- 15) 吉川昇, 材料マイクロ波プロセッシングの基礎, コロナ社, (2014) 21.
- 16) 福島英沖, 困らない! マイクロ波サイエンスとエンジニアリング, *S&T出版*, (2018) 37–52.
- 17) 福島英沖, 近藤勇太, マイクロ波化学プロセス技術II, シーエムシー出版, (2013) 116.
- 18) L. Pedesseau, J. Even, M. Modreanu, D. Chaussende, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Plucgery and O. Durand, *APL Mater.*, **3** (2015) 1–10.
- 19) 内野研二, 強誘電体デバイス, 森北出版株式会社, (2005) 135–137.
- 20) H. Yokawa, H. Mutou, S. Tsubaki, N. Haneishi, T. Fuji, N. Asano, K. Kashimura, T. Mitani, S. Fujii, N. Shinohara and Y. Wada *J. Civ. Environ. Eng.*, **07** (2017) 1–6.
- 21) R. Dubertrand, E. Bogomolny and N. Djellali, M. Lebental and C. Schmit, *Phys. Rev. A* **77**, (2008)

1-16.

- 22) 木村 奈津子, 中尾 航, 耐火物, **70** (2018) 203-208.
- 23) 赤崎正則, プラズマ工学の基礎, *産業図書*, (1984) 39.

Manuscript  
received: June 3, 2019  
Revised: Aug. 11, 2019  
Accepted: Aug. 31, 2019