

マイクロ波発熱素材の開発

福永 均 後藤喜良 不二門義仁

Development of Useful Ceramics for Microwave Heating

Hitoshi FUKUNAGA, Kiyoshi GOTO and Yoshihito FUJITO

電子レンジ用ターンテーブルの耐熱ガラスや陶磁器製食器など、多くのセラミックスはマイクロ波を吸収せず、透過してしまう。そこで、マイクロ波を吸収し、発熱性を有するセラミックス材料を探索し加熱用食器への応用を検討した。

耐熱衝撃性を考慮して、低熱膨張素材のリシア系耐熱素地に導電性素材の金属チタンを添加し、電気炉焼成して複合体の作製を試みた。金属チタン添加量50%（重量比）以上で急激な発熱性を示し、50%添加物は5分間照射で表面温度が600～970℃になった。金属チタンの多くはルチル（ TiO_2 ）になり、50%以上添加した焼成体の内部では、黒色の低次酸化チタン（ Ti_2O_3 ）の生成が認められた。

急激な昇温は低次酸化チタンの酸素イオン空孔による導電性（半導体領域）のため、局部的に発熱したと思われる。そこで、均一発熱には焼成体全体の半導体化が必要と考え、酸化チタンの酸素欠損の導入を図るため、アナターゼ粉末成形体のガス炉による還元焼成を行った。その結果、5分間照射で500℃の表面温度を示し、2分間照射でハンバーグに焼き目が付いた。

1. 緒 言

マイクロ波は物質の抵抗率や損失係数などの大小により選択的に吸収され熱に変換されるため、効率的かつ急速な加熱が可能である。アルミナやフォスファイトのように多くのセラミックス材料は損失係数が小さく、マイクロ波を透過し発熱効果は少ない。しかし、近年、ZnOやPZTなどのセラミックス粉末を高周波のマイクロ波で焼結し、電気特性の優れた焼結体が得られた例¹⁾や、貫入土に発熱素材の活性炭を添加してマイクロ波焼結した例²⁾が報告されている。身近な商品では、発熱素材のフェライトを金属や陶器製の鍋底に塗布したり、張付けた電子レンジ用の調理器具が市販されている。これらの調理器具は間接的に食品を温めたり、煮たりするにはよいが、急速加熱には適していない。食器そのものが発熱し直接的に食品を加熱でき、焼き目を付けることのできる素材の開発を目指し、本研究では低熱膨張材料に導電性材料の金属チタンや誘電体材料の酸化チタンを添加し、添加量や焼成条件を変えて、マイクロ波により短時間で急速に発熱する素材を探索した。

2. 実験方法

2.1 使用原料及び試験体作製

使用原料は食器としての性質上、美観、衛生面、耐熱衝撃性などを考慮し、できるだけ白色に近付けるため発熱性が確認されているが、有色原料のフェライトなどの鉄化合物、黒色の炭化ケイ素及び炭素系材料や毒性のある鉛・

バリウム化合物は除外した。発熱素材として金属チタン（高純度化学研究所製、純度99.9%、粒度325メッシュ以下比重4.79）及び酸化チタン（日陶産業製、アナターゼ型、純度98%以上、平均粒径0.4μm、比重4.23）を使用し、低熱膨張材料としてリシア系耐熱素地（丸ス釉薬製SP-10M組成式 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12.2\text{SiO}_2$ 、平均粒径3.9μm、比重2.47）を使用した。試験体の作製は図1のプロセスにより行った。

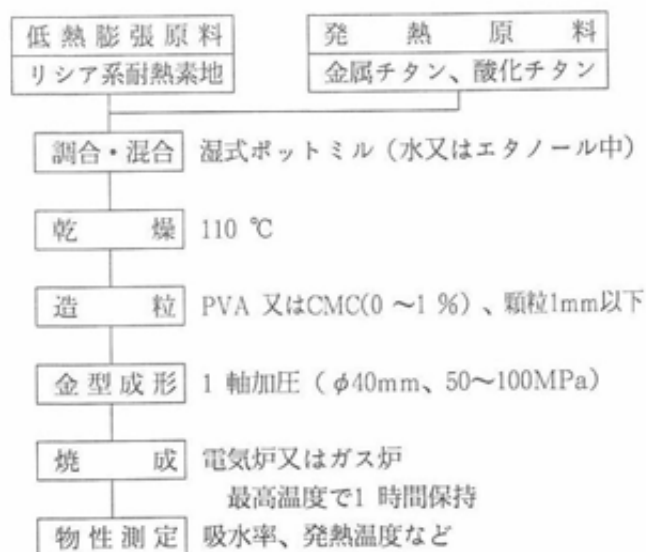


図1 試験体作製プロセス

2.2 発熱試験

試験体へのマイクロ波照射は高周波乾燥装置（旭物産製AL、内容積220ℓ）を用いて、発振出力を家庭用電子レンジの一般的な出力の500Wに調整して行った。

発熱温度測定は500℃までは赤外線放射温度計（安立計器製、AR-1500）を使用し、500℃以上は光ファイバー式放射温度計（チノー製、IR-FBWI）により、試験体の表面温度を連続的に測定した。なお、発熱性評価の温度の代表値として、照射5分後の表面温度を採用した。本報告中の表及びグラフの発熱温度のデータは、全てこの5分間値と0分値との差である。温度測定の概略を図2に示す。

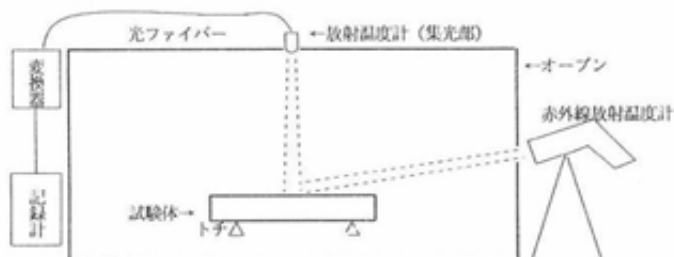


図2 温度測定概略図

3. 実験結果及び考察

3.1 金属チタン添加素地

3.1.1 焼成体の物性

金属チタン添加焼成体は金属チタンが酸化されルチルに変化するため、体積膨張がおり、添加量の増加に伴い焼成収縮率は小さくなる。特に、添加量50%（重量比）以上の焼成体は、焼成前の寸法より大きくなった。

焼結性の目安となる吸水率は、添加量10%調合物は1300℃焼成体が、20～40%調合物は1250℃焼成体が、50%調合物は1200℃焼成体が最も小さいが、いずれの焼成体も数%の吸水率があった。また、60%以上調合物の焼成体表面には発泡現象や再結晶物質が認められた。

3.1.2 発熱特性

金属チタン添加焼成体の発熱特性を図3に示す。添加量50%以上の焼成体で顕著な発熱性を示し、50%調合物が最も発熱性が良く、5分間照射で600～970℃になった。60%と70%調合物は差がなく、1200℃焼成物では130～170℃になり、1250、1300℃焼成物は550～730℃の発熱温度を示したが、80%調合物はいずれの焼成温度でも発熱性が低く、140～250℃の発熱温度であった。

5分間値で500℃以上の発熱温度を示す焼成体は、照射開始1～2分後にすでに局所的な発熱により温度上昇し、以後ほぼ一定温度ないしは若干下降する傾向を示した。また、顕著な発熱性が見られない焼成体は、徐々に温度は上昇するが、5分間値で200℃以上にはならなかった。

3.1.3 発熱性と生成物質

金属チタン添加焼成体は、金属チタン添加量が40%を越えると急激に発熱する。この原因を検討するため、40%か

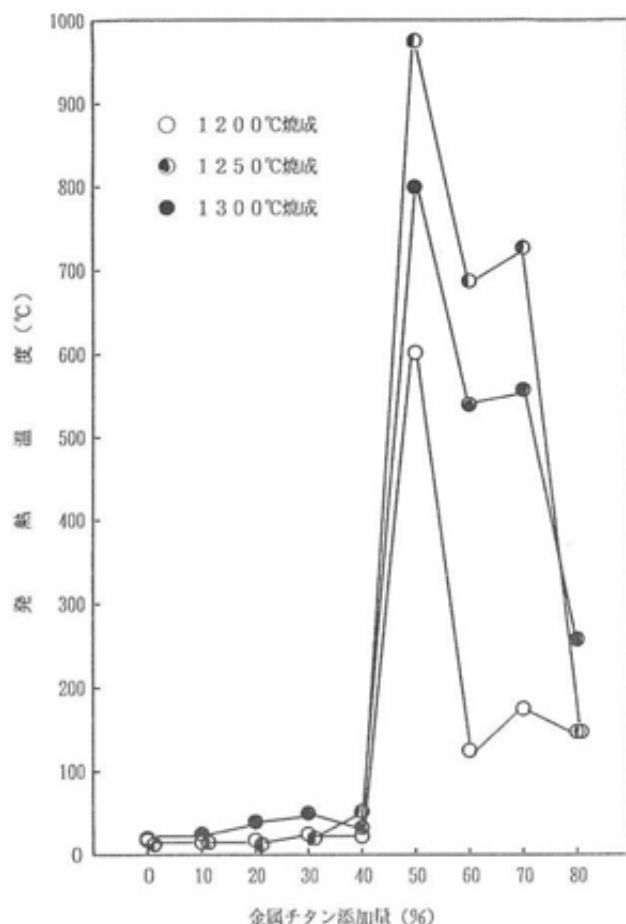


図3 金属チタン添加素地の発熱特性

ら50%の間を更に細かく2%間隔で添加量を変え、発熱温度の測定をした。また、X線回折により焼成体の生成物質を同定した。表1に発熱温度を表2に生成物質を示す。

表1 金属チタン添加素地の発熱温度

試料名	焼成温度（℃）			
	1100	1150	1200	1250
Ti-40	286	> 500	55	32
	143	> 500	189	66
Ti-42	180	> 500	38	61
	244	> 500	37	86
Ti-44	> 500	> 500	41	> 500
	> 500	> 500	> 500	> 500
Ti-46	> 500	133	235	66
	> 500	> 500	38	> 500
Ti-48	> 500	> 500	> 500	53
	> 500	> 500	> 500	> 500
Ti-50	> 500	> 500	> 500	> 500
	> 500	> 500	> 500	> 500

1150℃以下の焼成物は、ほとんどが500℃以上の発熱性を示し、1200及び1250℃焼成物では同一調合試料でも発熱するものとしらないものがあつた。金属チタンは600℃から

表2 焼成体の生成物質 (1250℃焼成)

試料名	X線回折検出物質							
	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiN	α-Cr	β-Sp	Mu	α-Q	β-Sp固
Ti-00	—	—	—	—	—	○	○	◎
Ti-10	○	—	—	—	—	○	○	◎
Ti-20	○	—	—	—	—	・	・	◎
Ti-30	○	—	—	—	—	・	・	○
Ti-40	◎	—	—	—	—	・	・	○
Ti-50	◎	—	—	—	—	—	—	○
Ti-60	◎	—	○	○	○	—	—	—
Ti-70	◎	—	○	○	—	—	—	—
Ti-80	◎	○	○	—	—	—	—	—

◎主成分 ○副成分 〇少量 ・微量 —未検出

検出物質名

TiO₂ : ルチル、Ti₂O₃ : Ti₂O_{3,833} (黒色)

TiN : 窒化チタン、α-Cr : α-クリストバライト

α-Q : α-石英、Mu : ムライト

β-Sp : β-スボジューメン (Li₂O・Al₂O₃・4SiO₂)β-Sp固 : β-スボジューメン固溶体 (Li₂O・Al₂O₃・8 SiO₂)

TiO₂ (ルチル)、Ti₂O₃、TiNになり、900℃で完全にルチルになる。発熱した焼成物の内部には全て黒色の低次酸化チタン (Ti₂O₃) が存在していた。

写真1に示すように、この黒芯付近から局部発熱し発泡現象を起こし、全体に熱が拡散して温度上昇したものと考えられる。また、金属チタン80%添加したものはTiNに変化しており、この焼成物は140~250℃の発熱性しか示さなかった。金属チタン添加素地は50~70%添加物が1250~1300℃焼成で550~970℃の発熱温度を示したが、いずれも内部の低次酸化チタンに起因する局部発熱、発泡、クラックなどが生じた。均一発熱には、低次酸化チタンが焼成体全体に分散していることが必要と考えられる。

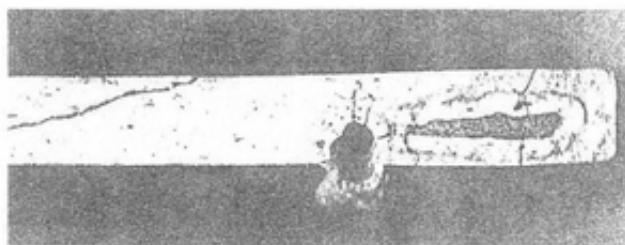


写真1 金属チタン添加素地焼成体の断面

3.2 酸化チタン添加素地

低次酸化チタンを焼成体全体に均一分散させる方法として、酸化チタン (アナターゼ型) とリシア系耐熱素地を図1のプロセスにより調合・成形し、炉内温度950から1300℃までをCO濃度3~5%の条件で、ガス炉による還元雰

囲気焼成を試みた。

表3に酸化チタン添加素地の調合割合と焼成体の吸水率及び発熱性を示す。

表3 酸化チタン添加素地の調合割合と発熱性

試料名	調合割合 (%)		吸水率 (%)	発熱温度 (℃)
	酸化チタン	耐熱素地		
A	80	20	0.0	83*
B	85	15	0.0	9
C	90	10	0.1	5
D	95	5	0.1	5
E	100	0	6.5	487

* 3分間値 (5分間値は試験体が破裂し測定不能)

A~Dの焼成体は吸水率がほぼ0%と緻密な焼成体を得られたが、E焼成体の吸水率は6.5%と磁器化には至らなかった。これは、酸化チタンの融点³⁾が1640℃と高温であるため、1300℃の焼成温度では焼結しないが、A~Dの焼成体は耐熱素地が適当な焼結剤になったと考えられる。

発熱性においてはA焼成体は3分後83℃で破裂し、B~Dの焼成体では10℃以下とほとんど発熱しなかったが、E焼成体は5分間値で487℃、10分間値で558℃の発熱温度を示し、発泡やクラックも生じなかった。

E焼成体のX線回折結果は予想した低次酸化チタン (Ti₂O₃) ではなく、ルチル (TiO₂) の酸素欠損による半値幅の広いピークを示した。焼成体の色も格子欠陥によると思われる灰色になった。したがって、電気的に正孔あるいは電子の不均衡により半導体化⁴⁾し、誘電正接 (tan δ) の値が大きくなり、発熱したものである。

3.3 電子レンジ用発熱プレートの試作

均一発熱でしかも発泡やクラックを生じなかったE焼成体により、電子レンジ用の発熱プレートを試作した。写真2に試作した発熱プレートを示す。

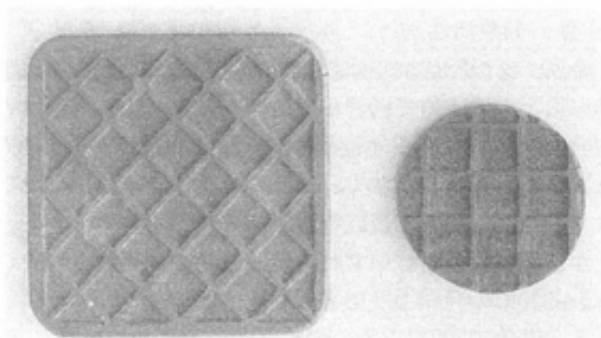


写真2 電子レンジ用発熱プレート

このプレートの発熱性を確認するため、市販ハンバーグ (130g) の上に発熱プレートを乗せ、家庭用の電子レンジと同出力 (500W) のマイクロ波を照射して、プレート及びハンバーグの表面温度を連続的に測定した。図4にプレート及びハンバーグの表面温度を示す。

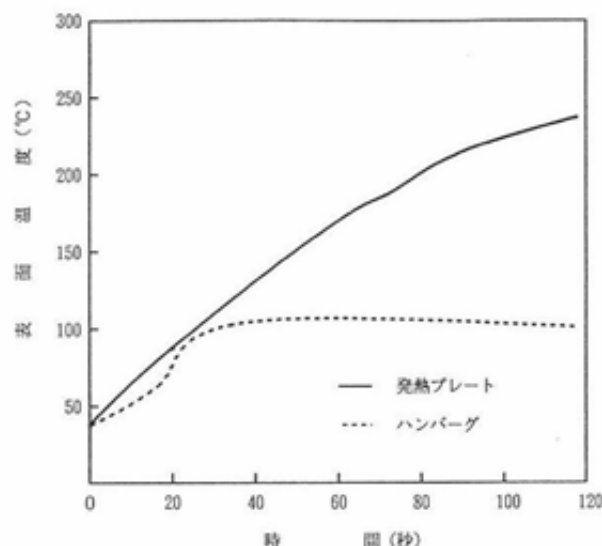


図4 発熱プレートの発熱特性

ハンバーグは40秒後に約100℃になり、それ以上の温度上昇はなかった。マイクロ波は食物中の有機物ではなく、主に、水に吸収されると考えられる。発熱プレートは1分後に表面温度が165℃になり、以降照射時間に比例して、ほぼ直線的に温度上昇した。1分20秒後に約200℃になりハンバーグ表面に焼き目が付き始め、2分後にプレートの表面温度は約250℃に達し、ハンバーグ表面にプレートの発熱による焼き目が付いた。

4. 結 論

電子レンジを活用して食品表面に焼き目を付けるなど、マイクロ波照射により発熱する素材を探索し、以下の結論を得た。

- (1) リシア系耐熱素地に金属チタンを添加した焼成体は、金属チタンの添加量が50%以上で急激に発熱する。金属チタン50%添加物が最も発熱性が良く、5分間照射で600～970℃を示したが、40%以下の調合物ではほとんど発熱しなかった。
- (2) 金属チタンは900℃で完全にルチルに変化するが、発熱した焼成体の内部には、酸素不足の黒色の低次酸化チタン(Ti_2O_3)が存在しており、この部分より発熱し、全体に熱が拡散して温度上昇する。
- (3) 酸化チタンを還元焼成して得られた焼成体は灰色の半値幅の広いルチル結晶で、5分間照射で約500℃になり、均一発熱した。クラックや発泡は生じなかった。
- (4) 試作した電子レンジ用発熱プレートは2分間照射で、約250℃の表面温度に達し、ハンバーグの表面に焼き目が付いた。この発熱プレートは照射時間により発熱温度を調節できるため、食品の種類、調理時間、調理方法及び目的等によって様々な用途に使用することができる。

付 記

本研究は平成8年度新分野進出等共同研究事業の中の、品野セラミックタイル工業(株)との共同研究「マイクロ波発熱セラミックス製品の開発」の分担テーマとして、実施したものである。

文 献

- 1) 福島英冲, 渡辺吾朗, 森広行, 松居正夫, 豊田中央研究所 R & D レビュー, 4, 25-34 (1995)
- 2) 福永均, 伊藤賢次, 名和正博, 不二門義仁, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 25, 19-22 (1996)
- 3) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編 I”, 丸善, 75 (1966)
- 4) 素木洋一, “ファインセラミックス”, 技報堂, 505-11 (1976)