

微波与无机非金属介质的相互作用*

黄向东 李建保 谢志鹏 黄勇

(新型陶瓷和精细工艺国家重点实验室 清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

本文从麦克斯韦电磁理论出发,理论上分析了微波与物质相互作用机理,指出介质吸收微波源于介质对微波的电导损耗和极化损耗,高温下,电导损耗将占主要地位.利用微波加热物质,物质的损耗有一定的限制,对于2.45GHz的微波,物质电导率应在 $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下,根据现有的无机非金属材料的电导率数据,对某些无机非金属材料的微波加热特性进行了简单的评估;在一些简单的假设下,对微波加热样品时,样品内部温度分布情况作了简要描述,对微波场中非均匀固体的行为进行了简单的分析和预测.

关 键 词 微波加热, 介质损耗, 无机非金属材料

分 类 号 TQ 129, TN 015

1 引言

微波除了作为信号传输手段而在通讯领域有着广泛的应用外,由于其与物质相互作用而产生的独特的能量转换特性,使微波也作为一种高效、清洁的、与传统的加热方式完全不同的加热手段而被广泛研究与应用.家用微波炉是最为人们所熟知的、成功的例子,其他如微波干燥、解冻、杀菌等应用也有较长的历史.近十年来,微波加热技术在无机材料的烧结、退火、焊接等高温领域的应用也兴旺起来^[1~4].

微波加热与传统的加热方式有着明显的差别,微波加热时,微波进入到物质内部,微波电磁场与物质相互作用,使电磁场能量转化为物质的热能,是体积性加热,温度梯度是内高外低.而传统的加热方式是外部热源通过热辐射、传导、对流的方式,把热量传到被加热物质的表面,使其表面温度升高,再依靠热传导使热量由外部传到内部,温度梯度是外高内低.微波热处理与普通热处理还有一个显著的不同是微波热处理中,物质总是处在微波电磁场中,内部粒子的运动,除象普通热处理那样遵循热力学规律之外,还要受到电磁场的影响,温度越高,粒子活性越大,受电磁场的影响越强烈.

为了更好地理解和利用微波的加热特性,本文从Maxwell电磁理论出发,力图在理论上对微波加热中出现的一些现象加以解释和说明,希望能对微波在无机材料热处理中的进一步应用提供些许指导.

* 1997-05-12 收到初稿, 1997-06-02 收到修改稿

2 微波场中有耗介质吸收的能量

2.1 假设不存在极化弛豫, 即没有极化损耗, 介质损耗完全由漏电引起

根据 Maxwell 电磁理论, 介质中总的电流密度 $J = J_c + J_d$, J_c 为传导电流, J_d 为位移电流, 在各向同性介质中, 当电场不很强时, 对于频率为 ω 的电磁波

$$J_c = \sigma E, \quad J_d = i\omega\epsilon_0\epsilon E$$

于是

$$J = (\sigma + i\omega\epsilon_0\epsilon)E = i\omega\epsilon_0\epsilon^*E$$

$$\epsilon^* = \epsilon - i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} = \epsilon' - i\epsilon''$$

介质吸收能量密度 $P = \operatorname{Re}(J^* \times E) = \omega\epsilon_0\epsilon'' |E|^2$

2.2 假设介质漏电电导率 $\sigma=0$, 介质损耗完全来自极化弛豫, 介质吸收能量也用复介电系数的虚部表示

$$P = \omega\epsilon_0\epsilon'' |E|^2$$

由德拜公式 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$ 得

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

τ 为弛豫时间常数.

2.3 对实际介质, 其损耗可看作由三部分组成: 电导损耗、极化弛豫损耗和共振吸收损耗

对于固体介质, 其中各种共振吸收频率大都 $> 10^{12}\text{Hz}$, 当电磁波频率远 $< 10^{12}\text{Hz}$ 时, 共振吸收很难发生, 可忽略不计, 于是微波场中实际介质损耗可写为

$$\begin{aligned} P &= \omega\epsilon_0(\epsilon''_c + \epsilon''_d) |E|^2 \\ &= \omega\epsilon_0 \left[\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] |E|^2 \\ &= \left[\sigma + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega^2\epsilon_0\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] |E|^2 \end{aligned} \quad (1)$$

2.4 介质损耗功率随温度 T 、频率 ω 的变化

当温度不变时, (1) 式第一项不随 ω 改变.

$$\text{当 } \omega^2\tau^2 \gg 1 \text{ 时, } P = [\sigma + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0/\tau] |E|^2 \quad (2)$$

$$\text{当 } \omega^2\tau^2 \ll 1 \text{ 时, } P = [\sigma + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0\tau\omega^2] |E|^2 \quad (3)$$

当 ω 不变, 温度 T 改变时, 电导率 σ , 弛豫时间 τ 都发生变化, P 也随之发生变化. 根据无机非金属材料电导理论^[5]

$$\sigma = \sum A_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

E_i 为第 i 种载流子的电导活化能.

根据极化弛豫理论^[6], 各种极化的松弛时间 τ 都可用 $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$ 来表示.

常温下, τ 一般都较大, $>10^{-7}\text{s}$, 在微波段满足 $\omega^2\tau^2 \gg 1$ 条件, 由 (2) 式得

$$P = [A_0 \exp(-\frac{E_0}{kT}) + B_0 \exp(-\frac{H_0}{kT})] |E|^2 \quad (4)$$

当温度 T 升高, τ 指数减小, 很快变成 $\omega^2\tau^2 \ll 1$, 由 (3) 式得

$$P = [A_0 \exp(-\frac{E_0}{kT}) + B_0 \omega^2 \exp(\frac{H_0}{kT})] |E|^2 \quad (5)$$

由 (1) 式可知, 温度 T 不太高的情况下, 对于室温电导率不高的介质, P 随 ω 的变化, 主要由极化弛豫引起. 由 (4)、(5) 式可知, 高温时, 电导损耗将占主要地位.

3 微波束照射有耗介质的情况

为简化, 设入射微波为单色平面波, 垂直入射到介质表面. 如图 1 所示, $X > 0$ 的空间是介质, 单色平面波沿 X 方向垂直入射, 由麦克斯韦理论可知, 反射系数 R 和介质中的电场 E 分别为:

$$R = \left| \frac{E_f}{E_i} \right|^2 = \frac{1 + (\frac{k}{\tau} - \frac{2\pi}{\lambda\tau})^2}{1 + (\frac{k}{\tau} + \frac{2\pi}{\lambda\tau})^2}$$

$$E_g = E_{g0} e^{-\alpha x} \exp[i(\omega t - kx)]$$

$$\tau = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon'}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + (\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'})^2} - 1}$$

$$k = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon'}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + (\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'})^2} - 1}$$

耗消功率 $P \propto |E|^2 \propto e^{-2\alpha x}$, 渗透深度为 $D_p = \frac{1}{2\alpha}$

对于高耗介质 $\varepsilon''/\varepsilon' \gg 1$, $\tau = K = \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon''}$

$$R = \frac{1 + (1 - \sqrt{\frac{2}{\varepsilon''}})^2}{1 + (1 + \sqrt{\frac{2}{\varepsilon''}})^2} \approx 1 - 2\sqrt{\frac{2}{\varepsilon''}} \quad (6)$$

$$D_p = \frac{\lambda}{\sqrt{8\pi\sqrt{\varepsilon''}}} \quad (7)$$

对于低损耗介质 $\varepsilon''/\varepsilon' \ll 1$

$$\tau = \frac{\omega}{2} \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon'}} = \frac{\pi \varepsilon''}{\lambda \sqrt{\varepsilon'}}$$

$$D_p = \frac{\lambda \sqrt{\varepsilon'}}{2\pi \varepsilon''} \quad (8)$$

由 (6)、(7) 式可知, 对于高损耗介质, 随着损耗项 ε'' 的增加, 渗透深度不断减小, 反射系数不断增大, 介质吸收的能量越来越少.

因为 $\varepsilon' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} > \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$, 所以 $\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \gg 1$ 是 $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \gg 1$ 的充分条件, 微波段 $\omega \sim 10^9 \text{ Hz}$, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/M}$, 所以 $\sigma \gg 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 也就是说, 当介质电导率 $\geq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 时, 就已是高耗介质了. 对于 2.45GHz 的微波, 不考虑极化弛豫, 电导率为 $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 时, 利用 (6)、(7) 式得 $R=0.41$, $D_p=0.28 \text{ cm}$. 当电导率为 $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 时, $R=0.81$, $D_p=0.09 \text{ cm}$. 当电导率为 $5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 时, $R=0.94$, $D_p=0.03 \text{ m}$. 可见电导率 $> 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 的材料几乎不能用微波加热.

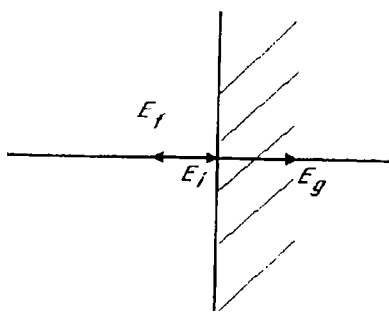


图 1 微波照射介质示意图

Fig.1 Schematic diagram of microwave irradiating materials

因为 $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} > \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$, 所以 $\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \ll \varepsilon'$ 是 $\varepsilon'/\varepsilon'' \ll 1$ 的必要条件, 所以低耗介质一定 $\sigma \leq 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 不考虑极化弛豫, 对 2.45GHz 的微波, 假设 $\varepsilon'=5$, 当 $\sigma=10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 时, 由 (8) 式得 $D_p=94 \text{ cm}$.

可见对于高损耗介质, 相当多的入射能量被反射掉了, 进入介质中的微波也不能渗透很深, 在表层就耗散掉了. 对于低损耗介质, 反射很小, 微波渗透深度相当大, 极限情况是完全透过. 注意: $\sigma \leq 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 只是必要条件, 有些介质, 如水, 电导率并不大, 但极化弛豫损耗很大, 对 2.45GHz 的微波, $D_p=1.3 \text{ cm}^{[4]}$.

图 2 给出了几种氧化物电导率随温度的变化关系, 可以看到在 700°C 左右, 这些氧化物的电导率都 $> 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 因此这些氧化物的大块体材料不易用微波加热到很高的温度, 但正因为其微波损耗很高, 又是氧化物, 如利用其作弥散添加剂加到其低低耗的无机材料中, 则能促进这些材料的吸波升温. 由图 3 可看到, SiC 在 500°C 以上, 电导率已 $< 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 所以 500°C 以上 SiC 吸收微波能量是很小的, 实际微波加热中, 对于低温下损耗很小的材料, 如氧化铝中常用的混合加热法, 就是利用 SiC 的这种性质.

由图 4 可见 1000°C 以上, 图中所列氧化物的电导率也都满足高耗介质条件, 大块体内都升到较高温度困难. 同样作为弥散添加剂效果将非常好.

图 5 给出几种耐火材料的电导率, 可见 1500°C 左右各种耐火材料都已具有相当的吸

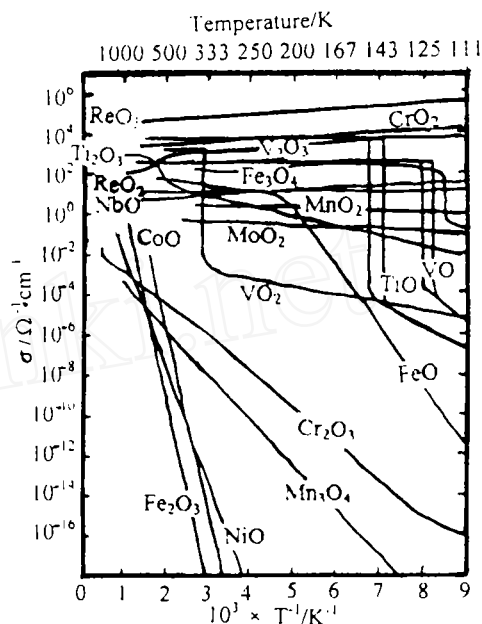


图 2 一些氧化物的电导率随温度的变化

Fig.2 Conductivities of some oxides versus temperatures

波能力, 因此用微波作 1400°C 以上的高温加热时, 保温用的耐火材料距样品太近, 将严重影响微波对样品的加热, 这时高纯、低耗的氧化铝纤维作内层保温材料将是必需的. 相反 $<1200^{\circ}\text{C}$ 处理较高耗样品时, 使用较便宜的普通耐火材料作保温层就足够了.

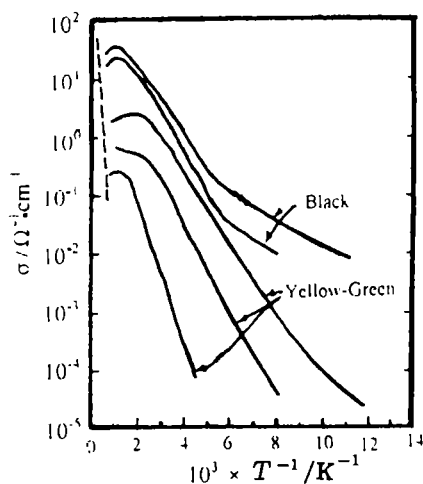


图 3 碳化硅的电导率随温度的变化

Fig.3 Semiconductor properties of yellow-green n type and black p type of SiC (From Kingery W D, Introduction to ceramics, second edition)

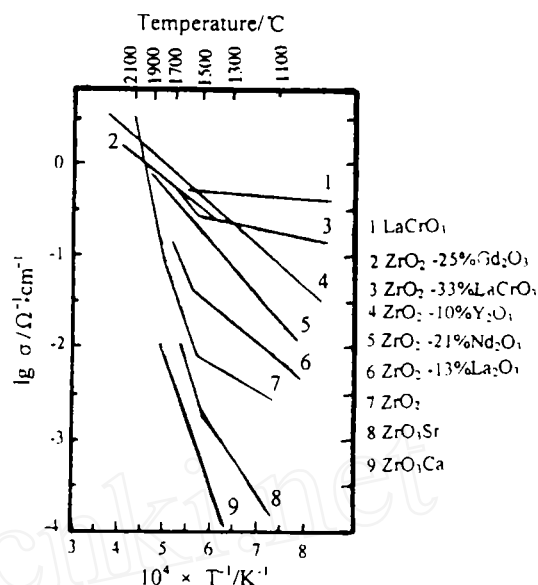


图 4 一些氧化物的电导率随温度的变化

Fig.4 Electrical conductivities of some good high temperature oxide conductors

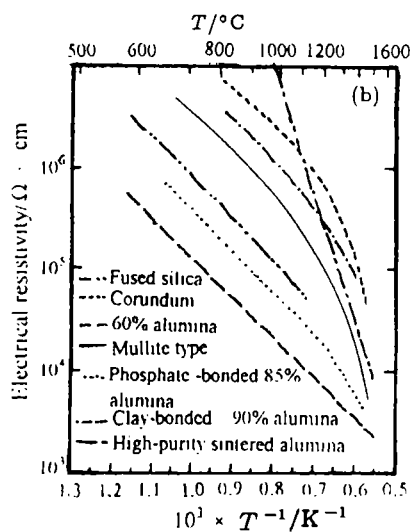
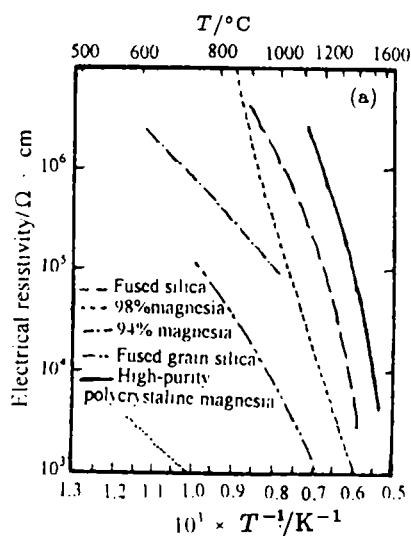


图 5 一些耐火材料的电阻率随温度的变化

Fig.5 Resistivity of some refractory materials versus temperature (From Kingery W G, Introduction to ceramics, second edition)

4 微波作用下介质内部温度分布

介质中, 单位体积、单位时间吸收的能量

$$P = \frac{\omega \varepsilon_0}{2} |E_g|^2 \varepsilon'' e^{-2\tau x}$$

介质中, 温度场应满足下面的方程

$$\frac{\rho C_p}{M} \frac{\partial T}{\partial X^2} - \gamma(T^4 - T_0^4) + P$$

初始条件是 $T(X, 0) = T_0 = 300\text{K}$, $\frac{\partial T}{\partial X} \big|_{t=0} = 0$, 其中 ρ 密度, C_p 等压热容, M 摩尔质量, D 导热系数, γ 热辐射系数. 方程右边第一项是温度梯度造成的热量散失, 第二项是由于热辐射散失的能量, 第三项是介质通过介质损耗得到的能量, 其中 T 是时间 t 、坐标 x 的函数. 精确求解温度场方程是很困难的, 因为 P 中 ε'' 是温度 T 的函数, 进而 τ 也随 T 变化. 但通过适当简化, 仍可得到一些有意义的结果.

A. 在透光性很差的陶瓷材料内部, 辐射传热在 1773K 以下可以忽略^[7], 所以在 1500°C 以下方程 (9) 中可以忽略热辐射项.

B. 陶瓷材料一般导热系数很小, 微波瞬间加热, 由温度梯度造成的传热可忽略. 于是, 温度场方程 (9) 变为

$$\frac{\rho C_p}{M} \frac{\partial T}{\partial t} = P = A_0 \varepsilon'' e^{-2\tau x}$$

$$T(x, t) = \frac{M A_0}{\rho C_p} \varepsilon'' e^{-2\tau x} t + 300$$

t_0 时刻介质中温度分布如图 6 中 I 线所示, 考虑温度梯度造成的热传导及边界处热辐射、对流等热损失, t_0 时刻实际温度分布应如图 6 中 II 线所示.

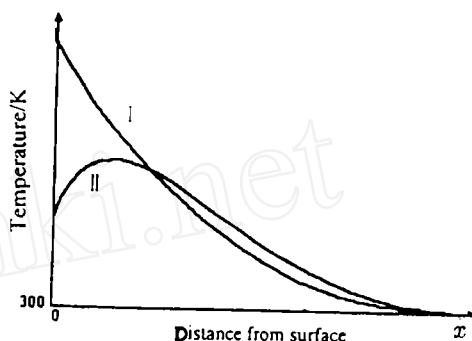


图 6 温度分布示意图

Fig.6 Schematic diagram of temperature distributions

5 微波与非均匀固体的相互作用

微波与均匀固体, 如各种非金属单晶材料, 晶体内部各处组份、结构完全相同, 与微波作用的形式也完全相同, 不均匀性完全来自微波电场 E 的不均匀. 但对于实际材料, 内部不均匀性广泛存在, 如气孔、微裂纹、杂质偏析、晶界相等. 由于材料内部的不均匀性, 其与微波场相互作用也显出较复杂多样的特点.

5.1 物质的升温特性

5.1.1 微波与单组份陶瓷的作用

假设单组份陶瓷中的不均匀性包括三部分:晶粒内部的单晶态、晶粒的表面态与晶粒间晶界态、晶粒间的气孔.能与微波场相互作用吸收能量的是前两部分,即晶粒本身及其表面和界面态.陶瓷中气孔虽广泛存在,但作为一种空洞,与材料外部空间没有区别,不能吸收能量,在这方面我们与 T.T.Meek^[8] 的观点有所不同.

晶粒的表面和界面态,与晶粒内部相比,结构较松散,离子的运动活化能较低,极化弛豫吸收能量和电导吸收能量相对晶粒内部都较高.但对于分散的晶粒,由于表面的散热比内部好,其表现仍将是晶粒内部温度高于表面.对于压实的粉料,内部晶粒的散热受到其他晶粒的阻碍,其升温要比未压实的粉料快.这也与 T.T.Meek^[8] 的结论不同.另外,晶粒尺寸减小,表面和界面态含量将增加,在压实的情况下,晶粒越细,升温速度越快.

5.1.2 微波与多组份陶瓷的相互作用

多组份陶瓷材料,除上面提到的与单组份陶瓷相同的不均匀性之外,还有组份不同造成的差异.复相陶瓷材料中,不同的相,其电导率、极化弛豫等都不同,吸收微波的能力也不相同,所以升温速率也不相同.晶粒间杂质的存在、玻璃态物质都会使晶格发生畸变,导致离子的运动活化能和极化弛豫发生变化,改变物质的吸波能力.

5.1.3 微波与金属粉末的作用

金属由于其电导率很大,块体材料不易被微波加热,但当将金属制成很细的粉末时,其吸波能力将有所改善.因为每个小颗粒表面都要吸收一点能量,粉末越细表面就越大,吸收的能量也就越多,见图 8^[9].另外很多金属表面吸附氧等气体后,表面状态会有所改变,吸波能力也会有所增强,所以对于某些金属,粉末状态有可能用微波加热,但新鲜的金属粉末压实后,就与块体金属一样,仍难以用微波加热.

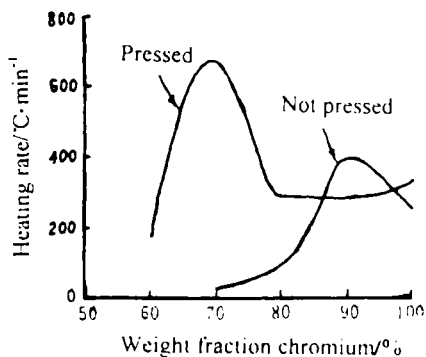


图 7 Cr/Al₂O₃ 复合材料的密度对微波加热效果的影响

Fig.7 Effect of densities of Cr/Al₂O₃ composite on microwave processing

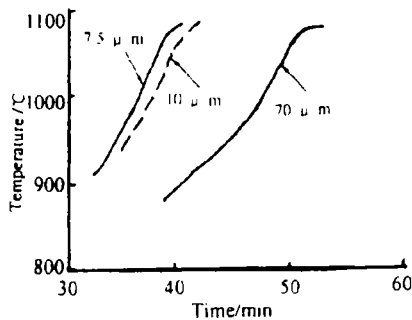


图 8 铜粉的粒度对微波加热速率的影响

Fig.8 Effect of grain sizes of copper powders on microwave heating rate

总之,对同一种材料粉末,压实的比未压实的升温要快.见图 7^[9].同一种材料,晶粒尺寸小的比晶粒尺寸大的升温快(在压实的情况下),见图 8.某些金属制成粉末后能有效提高吸波能力.复合材料中,高损耗材料的加入能提高升温速率.见图 7.

5.2 微波加热中,晶粒受力情况的变化

微波加热中,对于吸波能力不是很强的物质,微波的渗透深度是很大的,物质内部同时快速升温,物体产生热膨胀,对于均匀固体,当微波电场强度均匀时,晶粒尺寸范围内,温度可以认为是均匀的,不会产生热应力,但对于复相陶瓷材料,如 NbC/Si₃N₄、SiC/Si₃N₄、SiC/Al₂O₃ 等高损耗相和低损耗相复合的陶瓷材料.微波场中各相的吸波能力不同,高损耗相吸波能力强、升温快、热膨胀较大,但由于 NbC, SiC 颗粒或晶须等是镶嵌在 Si₃N₄、Al₂O₃ 基体中,基体的温升没有添加相快,膨胀往往也没有后者厉害,添加物颗粒的热膨胀受到基体的限制,产生局部热应力,添加物 NbC、SiC 等晶粒是球状时,本身及其周围的基体都受到压应力,当 NbC、SiC 等高电导相晶粒为长条形等其他形状时,添加相本身受压应力,而周围的基体,由于处在添加相晶粒不同的位置,分别受压应力和拉应力,应力的大小与升温速度、复相陶瓷各项的热膨胀系数、弹性模量的大小有很大的关系.这种应力与材料存在的微裂纹相互作用,将对裂纹的形态产生很大影响,例如这种应力的存在,可能减小和分散裂纹尖端的应力,减缓裂纹的扩展,进一步使裂纹愈合,提高材料强度,也有可能促进裂纹的扩展,使材料性能劣化.具体深入研究这种影响,无疑将对理解和判断微波对陶瓷体中的裂纹的愈合有多大作用有所帮助,目前我们正在做这方面的工作.

6 结论

1. 电磁波加热起源于凝聚态物质对电磁波的三种损耗:电导损耗、极化弛豫损耗、共振吸收损耗.高温时电导损耗是主要的.对于电导率 $> 1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的块体介质,不能用 2.45GHz 微波加热.

2. 微波 (2.45GHz) 加热中,超过 1400°C 以上时,保温材料必须用高纯、低耗的氧化铝,最好用氧化铝纤维填充在样品和保温砖之间.温度低于 1200°C 时,处理较高损耗的样品用便宜的普通耐火材料就可以了.

3. 如果加热介质外表面的散热条件好,则最高温度处于表层内部较深处,如介质表面散热条件不好,则最高温度向表面靠近.

4. 同一种材料粉末,压实的比未压实的升温要快.压实状态下,晶粒越细升温越快,复合材料中,高损耗相的加入能提高升温速率.

参 考 文 献

- 1 Xie Zhipeng, Li Jianbao, Huang Yong, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, (15): 1158-1160
- 2 Meek T T, Holcombe C E, Dykes N. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, (6): 1060-1062
- 3 Richard Silbergliitt, Iftikhar Ahmad, W Murray Black, et al. *MRS Bulletin*, 1993, (11): 47-50
- 4 Sutton W H. *Ceramic Bulletin*, 1989, 68 (2): 376-386
- 5 关振铎, 张中太, 焦金主编著. 无机材料物理性能. 清华大学出版社. 北京: 1992. 222
- 6 王力衡编著. 介质的热刺激理论及应用, 第一版. 北京: 科学出版社, 1988. 34
- 7 关振铎, 张中太, 焦金生编著. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992 年. 136
- 8 Meek T T. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, (6): 638-640
- 9 李建保, 谢志鹏, 黄 勇. 应用基础与工程科学学报, 1996, 4 (1): 45-57

Microwave Interaction with Inorganic Nonmetallic Substance

HUANG Xiang-Dong LI Jian-Bao XIE Zhi-Peng HUANG Yong

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract

The mechanism of microwave interaction with substance was analyzed by means of Maxwell electromagnetic theory. The results showed that the microwave absorption of substance was caused by the conductive loss and dielectric relaxation loss of substance, at high temperatures the conductive loss will be main loss. Heating with 2.45GHz microwave, the substance conductivity must be lower than $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. With the conductive data. The microwave heating characteristic of some inorganic nonmetallic materials were evaluated. The temperature distribution within a sample was described with some hypothesis when microwave heating. The behavior of nonhomogeneous solid under microwave irradiation was simply evaluated and predicted.

Key words microwave heating, dielectric loss, inorganic nonmetallic substance