

領域略称名：電磁波非平衡加熱
領域番号：465

平成23年度科学研究費補助金

「特定領域研究」に係る研究成果等の報告書

「マイクロ波励起・高温非平衡反応場の科学
—炭酸ガス排出抑制型新材料創成反応方法の開発—」

(領域設定期間)

平成18年度～平成22年度

平成23年6月

領域代表者 核融合科学研究所・装置工学応用物理研究系・教授・佐藤元泰

2. 目次

3.研究領域の目的及び概要	1
4.研究領域の設定目的の達成度	2
5.研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	3
(1) 基礎的学理研究における問題点	3
(2) 応用研究における問題点	3
6.主な研究成果	4
第Ⅰ節 Field Energy (不均一媒質中の電磁波伝搬の基礎的考察)	4
第Ⅱ節 物質とマイクロ波エネルギーの相互作用の研究	5
過程Ⅱ-② Primary Process: 運動励起に関する実験と理論研究 (計画研究 A01,A03,A04,A05)	6
(1) 誘電率・透磁率の実部・虚部の測定 (A01 班分担者: 福島英沖、A04 班代表: 永田和宏)	6
(2) 運動励起に関する研究 (Kinetic Interaction Theory)(第 6-1 図、過程Ⅱ-②関連)	7
過程Ⅱ-③ 速度空間の非平衡現象の実験(マイクロ波加熱活性化エネルギーの授与)	9
電磁波の仕事による内部エネルギーの供給: (計画研究 A01,A03,A04,A05 共同)	11
過程Ⅱ-④ 実空間の非平衡現象の実験(マイクロ波による高次構造破壊現象)	15
第Ⅲ節 マイクロ波エネルギーの高度利用	18
(1) 金属ガラス/ナノ結晶粉末加熱による高密度バルク体の作製、構造変化と特性評価	18
(2) マイクロ波照射 低温・高酸素ポテンシャル迅速高純度製	21
(3) 新規マイクロ波加熱法の高度利用による環境・省エネルギー・材料プロセスの開発	25
7.研究成果のとりまとめ状況	28
8.研究成果の公表の状況	29
(1) 主要な論文等一覧について	29
(2) ホームページについて	34
(3) 公開発表について	34
9.研究領域の研究組織と各研究項目の連携状況	35
10.研究費の使用状況	36
11.当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	36
12.研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	37
13.総括班評価者による評価の状況	37

3.研究領域の目的及び概要

研究領域名：マイクロ波励起・高温非平衡反応場の科学

研究期間：平成18年度～平成22年度

領域代表者所属・職・氏名：核融合科学研究所 装置工学応用物理研究系・教授・佐藤元泰

補助金交付額：平成18年度184,000千円、19年度167,000千円、20年度168,000千円、平成21年度151,900千円、22年度120,300千円、（合計789,100千円）

研究領域の目的

近年、粉体やクラスターなどの不均一な物質に、ギガヘルツ帯の強い電磁波を照射することで、在来の化学反応法では低収率だった化合物の高収率化や新化合物の合成、従来加熱法より200～300℃低い焼結温度の発現など、熱だけでは説明できない物性学上の現象が数多く報告されてきた。

本特定領域では、この電磁波による媒質中の荷電粒子系に対する運動励起、その運動から生じる仕事、そのエネルギーの変換過程のダイナミズムの解明を目指す。すなわち、レーザーのような高い光子エネルギーを持たないが、単色・同位相性という性質を持つマイクロ波と物質の相互作用を、基礎学問に基づいて実験的・理論的に解明することを目的とする。

研究の概要

「速度空間の非平衡・マイクロ構造の熱力学」

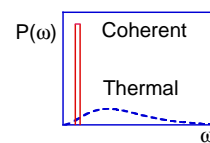
マイクロ波は、単色、同位相で、赤外線や可視光の1/1000～1/10000の周波数を持つ電磁波である。一方、熱 Q は、ボルツマン分布/プランク放射という光学領域の広い周波数スペクトラムと乱雑な位相を持つ振動である。物質のエネルギー変化 dU は、 $dU = dQ + dW$ で表される。右辺第一項が等方的なスカラー性を持つのに対し、第二項は周波数スペクトルがデルタ関数的で、異方性を持つベクトル場の量である。

マイクロ波の電磁界の波長は、ナノスケールの固体結晶の格子間距離・液体での分子間距離に比べて十分に長いために、これらの長さを超えたミクロン以上の長距離にわたって働き、物質に集団的摂動、すなわち超音波、マグノンなど準粒子のベクトル場が誘起される。これが熱フォノンに緩和する前に、必要な化学ポテンシャルと等しい大きさまで累積され、化学反応に対する活性化エネルギーの付与、結晶構造のナノ化、過飽和固溶体の発現といった高次構造破壊など、不可逆的变化を生み出すという仮説を立てた。本領域では、実験によって、このような熱によらないエネルギー供給経路の存在を実証し、マイクロ波加熱が単に従来熱源の置き換えではなく、新しい非平衡物性学への入り口であることを明らかにした。すなわち、電磁力 F 、格子間距離より小さい変位 dx を示量変数とする「マイクロ構造における熱力学」という新しい研究分野を拓いた。この拡張された物性プロセスを実験と理論によって多面的に研究し、物理現象の解明を進めた。同時に、その産業規模への拡張を見据えて、マイクロ波溶鉱炉の実証実験、金属ガラスの焼結、環境応用技術への展開を進めてきた。

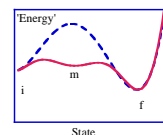
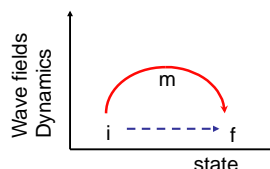
上述のように、この特定領域は基礎学理の究明と工学応用を両輪として、研究組織を編成し、異分野間の有機的な強い結合を実現した。この5年間に、日本電磁波エネルギー応用学会の創設、日本学術振興会の先導的研究開発委員会の発足、関連学会のマイクロ波セッションの設置、日米欧亜にまたがる国際会議組織の発足など、既存の領域を超えて新しい学際研究が世界的に展開している。

非平衡現象 "New Flame for Humanity"

M.W = Coherent excitation
Vs
Heat = Thermal excitation



Waves as new degrees of freedom



4.研究領域の設定目的の達成度

第 4-1 図に、本特定領域申請書（13 ページ、第 1 図）に記載した領域の設定目標の説明図を再掲載した。本研究領域の目的は、以下の物理課題 1、物理課題 2 に要約するように、マイクロ波の電磁界が物質との相互作用によって生み出す非平衡状態におけるエネルギー伝達機構を、理論的理解を背景とする実験によって証明する基礎研究と、この物理課題の工学応用の推進にある。

この目標の達成度について、以下のように自己評価する。

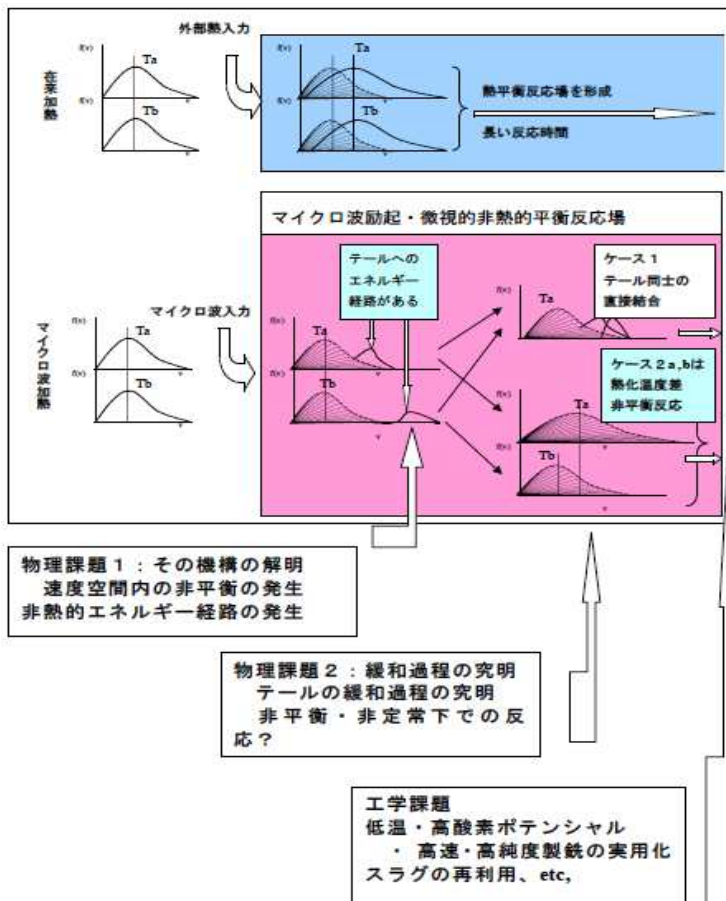
- (1) 物理課題 1 「微視的な非熱的非平衡反応場の解明：速度空間内の非平衡の発生、非熱的エネルギー経路の発生」を、前項「領域の目的および概要」に記すように目標を 100% 達成。
- (2) 物理課題 2 「緩和過程の究明：テールの緩和過程の究明、非平衡・非定常下での反応」については、ナノ結晶への分解、過飽和固溶体の発生など高次構造破壊と云う現象論として見いだした。この高次構造破壊の物理学、特に物性物理学の基礎的理解のため、メソスケールの熱力学を提唱した。

プリゴジンはその著書「現代熱力学」において、「分子間に働く力が、一様で広範囲な重力場のような場合には、体積に比例する示量変数と体積に依存しない示強変数の区別が出来なくなる。幸いなことに、重力は短距離に働く分子間力に比べて非常に弱い。この問題が重要になるのは、

天文学のスケールの場合だけである」と論じている。しかし、本研究領域で対象とするマイクロ波の電磁界の力学的作用は、分子間距離に比べて十分に長く、その仕事は無視できない大きさにあるため、メソスケールの凝縮媒質における熱力学・物性学という新しい領域を開いたといえる。

(3)工学応用

マイクロ波溶鉱炉を主要課題として、原理実証実験を計画的に遂行した。12.5 kW, 20 kW の実験室規模の実験に成功し、その科学的、工学的データを元にして、実用化を見据えた日産 1 トンのマイクロ波高炉を完成させた (100% 達成)。スラグの再利用などの環境技術への展開、金属ガラスナノ粉末の焼成実験を推進した。(数値目標は日産 5 トン)



マイクロ波励起・高温非平衡場におけるエネルギー経路の考え方

第 4-1 図 領域の設定目標

5.研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況

(1) 基礎的学理研究における問題点

領域の発足から最初の2年間は、物性学の基本的手法であるX線回折(XRD)、表面走査電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、中性子線回折を使い、マイクロ波照射の前後における状態の変化を観察した。その結果、ナノ構造の微結晶の生成など、通常加熱と明らかに異なる現象を見いだしたが、まだ現象論の域にあった。しかし同時に、領域発足時に予期したように、エネルギーの質、言い換えればエントロピー状態が熱とは異なる系において、マイクロ波加熱では、熱力学的平衡過程から乖離が大きいことが見えてきた。物質の構造に不可逆的变化を及ぼす大電力のマイクロ波照射は、熱平衡下で精緻に組み立てられている線形物性理論の適用限界の外にある。ところで中間評価では、「マイクロ波利用に関する応用研究の側面が強く、反応場の科学として現象を解明する方向性が見られない。マイクロ波と物質の相互作用を明らかにする等、マイクロ波加熱の現象を解明する物理的、科学的理論に基づいた研究が必要である。新たに物性物理分野の研究者との連携を深め、学術的展開(実験的な努力、理論的なモデル化)を更に強力に進める必要がある。」というコメントがあった。一方でこの数カ月後に、磁性体(磁鉄鉱)のマイクロ波磁気加熱の機構に関する理論研究が物性物理の学術誌であるPhys.Rev.Bに掲載された。また、後半の領域研究はエネルギーの流れを追跡する研究に焦点をあて、非平衡現象の究明に舵を切った。その結果、次節の各論で示すが、マイクロ波の電磁場は、固体・液体のような非圧縮性の媒質においても熱力学的な仕事として作用し、従来の固体の熱力学とは異なる現象であることが明らかとなった。

アメリカセラミックス協会の連合講演会MS&T2009において、「高温域のマイクロ波励起超音波」という作業仮説が登場した。このマイクロ波による超音波励起は、1960年代に盛んに研究されたが、80-100 Kを超えると熱フォノンに埋もれてしまうという結論に終わっていた。マイクロ波加熱では、励起する電磁場の強度、音波に伴う加速度が過去の線形領域の波動とは格段に違うという指摘は、我々にコヒーレンシーの累積という作業仮説を与えてくれた。

マイクロ波プロセスは、単色性で物質の微構造に較べて格段に長い波長の電磁波を使う。この単純で明確な与件を基にすれば、マイクロ波電磁界が物質にコヒーレントな力を及ぼし、コレクティブな集団運動を引き起こすことは容易に想像される。この運動は、位相と方向が揃い、熱運動の周波数20 THzに比べ、周波数が4桁低い。古典熱力学における熱と仕事の関係のアナロジーに於いて、マイクロ波の電磁界は物質に仕事として作用する。即ち理想気体に於いては、仕事は圧力と体積で表されるが、固体・液体という圧縮性の小さい物質においては、その物質中の荷電粒子に働くコヒーレントな電磁力が生み出す集団的な運動が熱力学的な仕事である。仕事作用した段階は、熱によるプロセスに比べて、そのエントロピー状態は低い。そして、エネルギーが伝達される段階に対応して、様々なエントロピー状態、すなわち熱力学的に非平衡状態が生じてくる。このエネルギーの転換過程に対応して、マイクロ波加熱に特有の状態、すなわち「マイクロ波効果」と呼ばれる現象が発生する。そして最終的に熱というエントロピー最大状態(乱雑系)に散逸する。このエントロピーの低いコヒーレントな電磁波エネルギーが、熱に落ちるまでの間に、物質に残してゆく、言わば「変化の痕跡」がマイクロ波効果の本質である。化学熱力学的には、熱平衡とは異なる変化の道筋あるいは活性化エネルギーの付与、結晶の構造転移などである。

(2) 応用研究における問題点

本研究領域を終了するにあたり、当初の計画通りその非平衡の本質を明確化し、その工業応用に先鞭をつけることが出来たことを報告したい。エクセルギーの高いマイクロ波プロセスの大規模応用は、我が国が世界に先駆けて、低炭素化、省エネルギー化、低電力化という社会を実現し、先進工業国として雇用を維持し発展して行く基盤技術である。

しかし、工業プロセスとして制御してゆくためには、「非平衡状態をどのようにして計測するか?」が重要である。マイクロ波プロセスを測定するためには、温度、正しくは熱力学的な温度のような「汎用的な指標」を見出すことが必要である。マイクロ波が励起する仕事を示す変数、更に熱に緩和していく中間段階を示す変数が、未知のままに残されている。この非平衡状態に対応するパラメーターは、生態系の交感神経・副交感神経のバランスのように差別的な制御要素ではないかと考えている。

6.主な研究成果

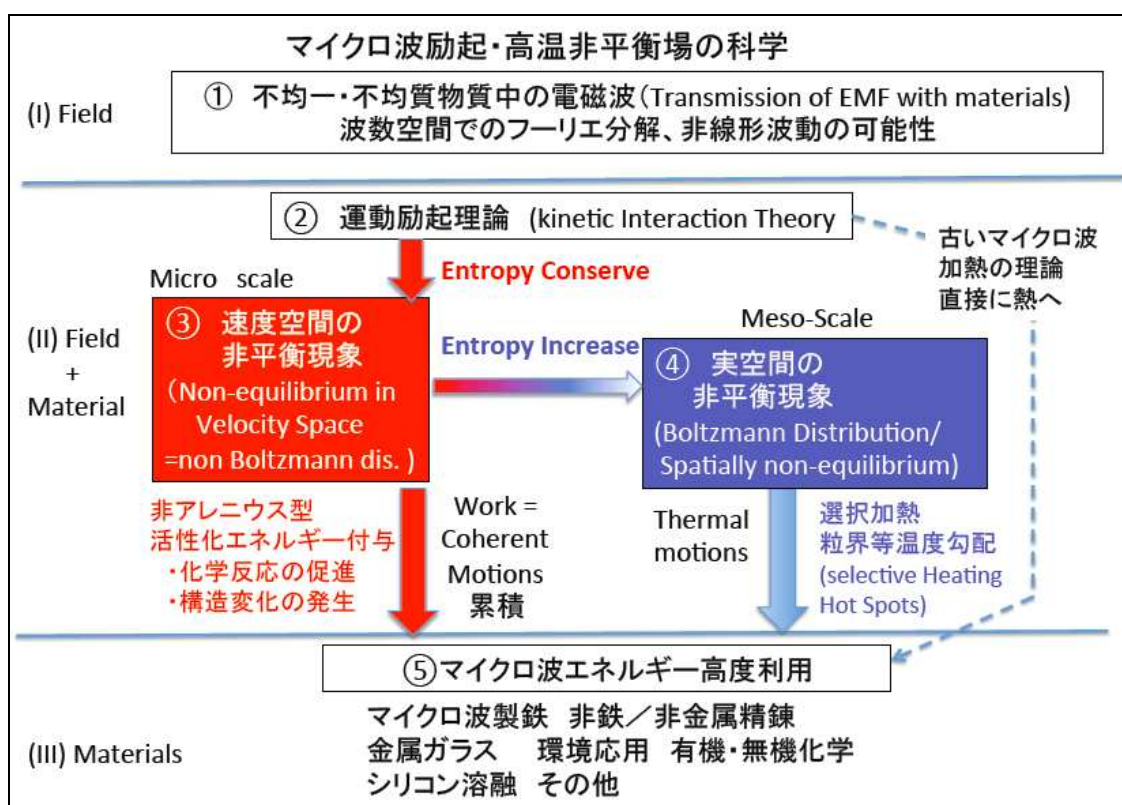
基礎研究

計画研究では、マイクロ波というコヒーレントな長い波長の電磁波が、媒質との相互作用によってどのように変質し、化学的ポテンシャル、結晶相転移、熱振動に分配されていくかを実験的に検証し、マイクロ波励起・非平衡物性現象を明らかにした。

以下に、研究の基礎となる理論的考察を述べる。マイクロ波加熱について、6-1 図に示すように、エネルギーの性質を I, II および III の段階に分けて研究を推進した。このエネルギーの流れを共通の認識として、領域のすべての研究班が緊密で有機的な連携のもとに研究を推進した。

基礎研究の成果に関しては、各計画研究及び公募研究の成果を個別に列記するのではなく、第 6-1 図に示す I,II,III というエネルギー変換の流れに沿い、研究成果をとりまとめてゆく。

なお、本報告では、「マイクロ波」は、単色で位相の揃ったギガヘルツ帯の電磁波、「コヒーレント(Coherent, Coherency)」とは、単色同位相を表す用語として用いる。さらに、「赤外線加熱」は在来加熱における赤外線輻射の適用を示す。



第 6-1 図 マイクロ波プロセスのエネルギー流れ

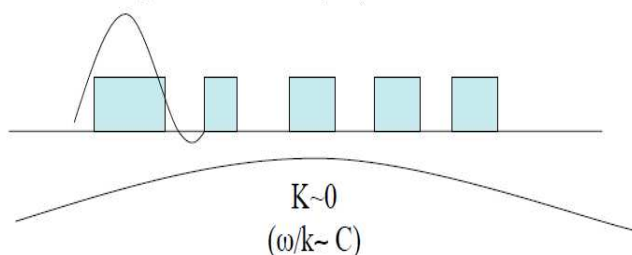
第 I 節 Field Energy (不均一媒質中の電磁波伝搬の基礎的考察)

マイクロ波エネルギーは、物質との相互作用によって物質の内部エネルギーに変換され、化学的、構造的な不可逆変化を生み出す。6-1 図に示したように、マイクロ波エネルギーは上流から下流へと辿ってゆく。その最初の段階は、電磁波が、原子・結晶格子間、分子間距離に比べて十分に大きいメゾスケールの不均一性を持つ媒質中で、どのように振る舞うかである。(ここでいうメゾスケールとは、格子間距離より十分に大きく、マイクロ波の自由空間波長に比べて十分に短い寸法、具体的には、0.2~200 μm 程度である。)

不連続媒質の内部では、粒界など物質のメゾスケールの不連続性、その微細構造のために、

波動はその境界条件により影響を受ける。ここで励振周波数(ω)が保存されると考える。このメゾスケール不連続体の内部では、波動場は波数(k)についてフーリエ展開すると(第6-2図)、波数に高次の成分が混ざる。周波数が保存されるから、その高次波数においては位相速度(ω/k)が遅くなる。規則的な並びをしている系におけるこのような波数空間の分解はメタマテリアルなどとして、新たな研究分野を形成している。規則性がある状態でも、解くべき現象は複雑であるが、不規則な状態では、完全な解析に使える数学的、物理学的手段は、現状では見いだされていない。そこに現代物理学のフロンティアがあるが、本特定領域では、その微構造の測定、実証には踏み込まない。統計的な考察によって、不規則な多粒子系では、微細な構造は打ち消

Larger k , ($\omega/k \sim V_{ph} \sim 10^3 \text{ m/sec}$)
(Smaller wave length \sim order of $1 \mu\text{m}$)



されて、低次の項だけが外部から観測することが出来る(いわゆる **Effective medium**)。このような平均化された巨視的な物理量が、誘電率の実部であり、この測定によって間接的にメゾスケールの媒質中での電磁波の振る舞い、特に、エネルギーの転換過程を観測する。
第6-2図 メゾスケールの媒質中における波数のフーリエ分解

誘電率の虚部、すなわちエネルギーの転移は、メゾスケールの現象によって決まる。メゾスケールの粒径 $2\mu\text{m}$ に対しては、位相速度は 2.45 GHz において、 10^3 m/s のオーダーになる。この位相速度は、粒内の音波振動の位相速度、またはイオンの熱振動速度のオーダーである。この境界条件において、粒内には、粒径程度の波数を境界条件として励起されるマイクロ波周波数の超音波、マグノンなどの素励起が起こる。この仮定は、1960年代に物理学的に詳しく調べられている。マイクロ波によって単結晶中の超音波振動が励起され、その波数と周波数は分散関係を満たしている。その減衰機構に関して、 100K 以下の低温域では、熱振動速度との相対速度の差に基づくランダウ型のエネルギー緩和によって説明されている。

しかしながら、 100K を超えると熱振動が優勢になり、熱フォノンとの衝突緩和が主体となると説明されている。これらの実験は、マイクロ波電力が数 mW/m^2 程度で行われていたが、 100K におけるプランク輻射 5.67 mW/m^2 と釣り合うことから妥当な温度である。しかし、マイクロ波エネルギーの高度利用を目指す本研究領域では、 $10 \sim 100 \text{ mW/m}^2$ の電力密度で行われている。輻射強度は温度の4乗に比例するから、 1000K において 56.7 mW/m^2 であり、熱輻射とマイクロ波エネルギーが釣り合う温度は、およそ 1000K 程度である。 $dU = dQ + dW$ という熱力学的な考察から、マイクロ波による荷電粒子の運動励起 dW が、熱放射と釣り合う。

第II節 物質とマイクロ波エネルギーの相互作用の研究

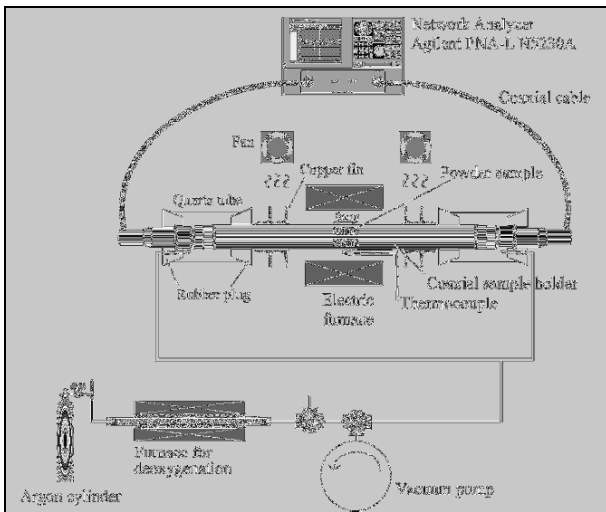
本節では、物質とマイクロ波電磁界の相互作用に関する研究を、第6-1図の過程II-② 波動励起に関する実験と理論、過程II-③ 速度空間の非平衡現象(非ボルツマン型)、過程II-④ 実空間の非平衡(ボルツマン型)に分けて、エネルギー転換過程を実験と理論の対比によって究明した。研究では、強磁性体 Fe_3O_4 、常磁性体 TiO_{2-x} 、 CuO を使用した。これらは、 $3d$ 軌道に不対電子を持つ。マイクロ波磁場のプロセスでは、放電が発生しないこともあり、マイクロ波のコヒーレンシーが保存される。一連の研究から、マイクロ波は、物質に仕事を通じて内部エネルギーを供給できることが判明した。これを受けて、誘電体としての「水」という分極性の液体を研究対象に含めた。

過程 II-② Primary Process: 運動励起に関する実験と理論研究 (計画研究 A01,A03,A04,A05)

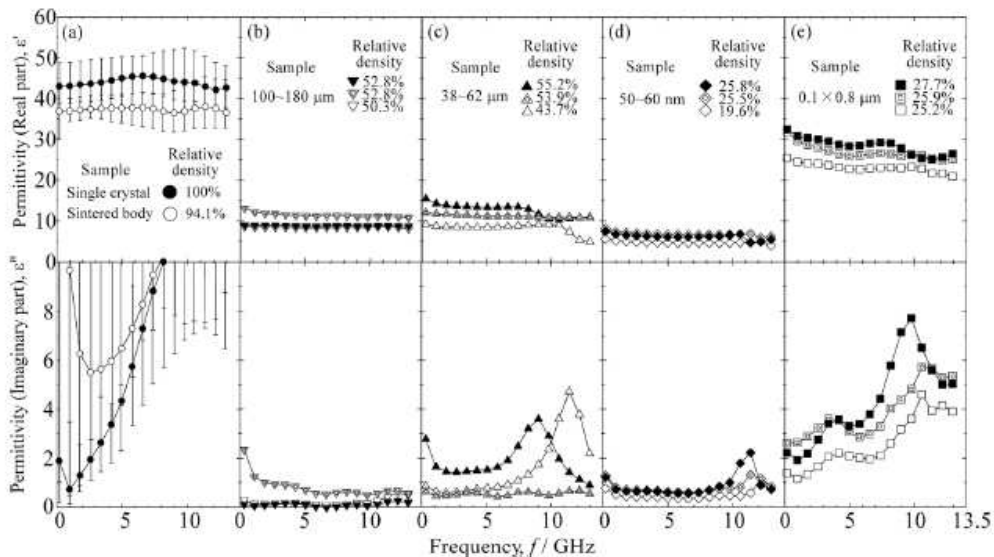
(1) 誘電率・透磁率の実部・虚部の測定 (A01 班分担者: 福島英沖、A04 班代表: 永田和宏)

誘電率、透磁率の実部と虚部という巨視的なパラメーターを、ネットワークアナライザーで計測し、粉体の成分、粒径、粒形状、温度に関する測定を行った。同じ物質の粉末で、同じ比重に対して、粒径、粒形状を変えると、誘電率の虚部、即ちマイクロ波の吸収率が変化した。

第 6-3 図に、測定系を示す。この測定は、試料を同軸型共振器の中央部分に挿入し、S-パラメーターを測定するという一般的な方法を使っている。この同軸共振器は、中央部を電気ヒーターで加温出来る構造になっており、誘電率及び透磁率の温度依存性を調べることが出来る。第 6-4 図に、強磁性体である Fe_3O_4 の単結晶、焼結体 (多結晶)、球形と針状の 3 種類の圧粉体に関する透磁率の実部及び虚部の測定結果を示す。



第 6-3 図 誘電率・透磁率測定装置

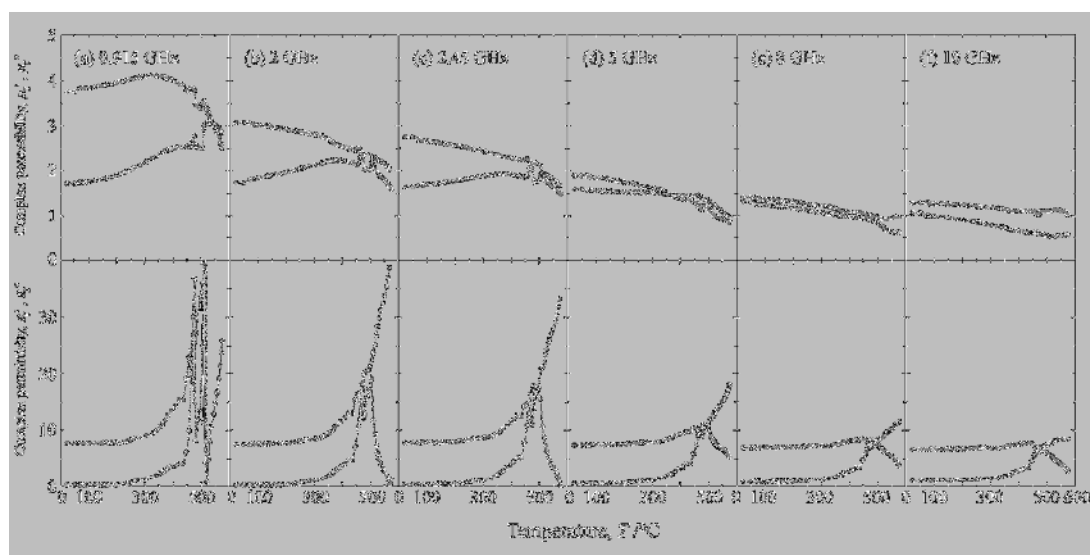


第 6-4 図 Complex permittivity ϵ' and ϵ'' of powder and bulk Fe_3O_4 samples as a function of frequency. (a) a single crystal and sintered body, (b), (c), and (d) spherical powders having particle sizes of (b) 100–180 μm , (c) 38–62 μm and (d) 50–60 nm, and (e) acicular powders with the particle size of $0.1 \times 0.8 \mu\text{m}$.

第 6-4 図では、我々が測定した透磁率の実部 (上の列) と虚部 (下の列) の周波数依存性を示している。図の左端は、単結晶 (相対密度 100%) と多結晶 (焼結体: 相対密度 94.1%) の比較である。測定は 20 回行い、その範囲をエラーバーで示している。単結晶と焼結体の透磁率

の実部の平均値は、2 GHz 付近で、それぞれ 44, 38 である。密度は 100%と 94.1%であるのに対し、 $38/44=0.86$ であるから、密度差だけでは説明できない要因がある。単結晶の C 軸を、同軸導型空洞共振器の磁界方向（管軸）に平行に置いている。多結晶では、軸方向が無秩序に並んでいるため、両者に差が出たものと考えられる。虚部については、多結晶の方が数倍の大きさを示している。これは、軸方位の差だけでは説明できない。これは、マイクロ波の電磁界が、多結晶体の粒界に侵入し、そこで物質の電子構造と強い結合があることを示している。第 6-4 図(b)–(e)は、未焼結の圧粉体である。透磁率の実部は、高密度と相関を殆ど示さない。粉末粒子の形状に関しては、球形粒子(b)–(d)と針状結晶(e)との間に、有意な差が認められる。この結果は、粒子の空隙に関し、針状結晶では、球形に較べて乱雑性が大きくなっていることに注意すべきことを示している。これは、繰り返し述べるが、マイクロ波というコヒーレントな電磁界のエネルギーが無秩序な熱という状態に緩和するか、そのコヒーレントな性質が荷電粒子の集団運動という形で保存されながら蓄積されるかという視点で説明できる。

次に、第 6-3 図の外部ヒーターを使って管体の周囲温度上げた実験を行った。誘電率と透磁率の実部および虚部の測定結果を第 6-5 図に示す。キュリー温度を境として、透磁率の虚部が急速に低下する。



第 6-5 図 誘電率、透磁率の実部●及び虚部○の温度依存性，粒径 32-62 μm ，嵩密度 62.9%

ただし、この測定結果は、印加するマイクロ波の電力が μW であることに十分に注意を払う必要がある。すなわち、前節に述べたように、 $dU = dQ + dW$ の基本的な関係に於いて、誘電率、透磁率の虚部は、仕事 dW を供給する。この測定では、マイクロ波電力が小さいために、試料の可逆的応答の領域で測定されている。不可逆的な化学変化、構造転移を生じる大きなマイクロ波エネルギー領域で、誘電率、透磁率の虚部が、この可逆的領域と定量的に一致するかは今後の課題である。本特定領域の期間中には、ネットワークアナライザに使えるような高電力・高安定度の終段増幅器がなかった。最近、窒化ガリウム系の半導体が開発され、入手可能になってきている。この、高出力半導体増幅器を使い、誘電率、透磁率の実部、虚部を温度と電磁界強度をパラメーターとして、測定する予定である。虚部を同一の測定器で求めることによって、第 6-1 図に示す非ボルツマン型の速度空間における非平衡状態の詳細が見えてくる。さらに、熱に落ちるプロセスが温度と入射電力に関してどのような関係にあるかが明らかになるであろう。この一連の誘電率・透磁率の測定の研究は、今後引き続き行う。

(2)運動励起に関する研究 (Kinetic Interaction Theory)(第 6-1 図、過程 II-②関連)

マイクロ波の電磁界によって、物質中の荷電粒子と電子スピンの単色で位相が揃った集団運動

を起こす。この電磁波による運動励起の理論研究を、計画研究 A03 班(研究代表 田中基彦)が行ってきた。

理論シミュレーションによる研究(計画研究 A03 班)

この課題研究では理論の視点から、マイクロ波による物質(誘電体、磁性体、金属粉末)の加熱機構を研究してきた。

マイクロ波による物質の加熱機構を理論で解明するため、①古典力学(ニュートン力学)による分子動力学法コードを作成して水(誘電体)の加熱研究に使用。また半古典的手法として、電子スピンに関するハイゼンベルクモデルを磁鉄鉱(強磁性体)の加熱研究に使用した。②量子力学(密度汎関数法)に基づく分子動力学法として、SIESTA コード(スペインで開発)を利用して、主として水加熱の研究を実行。③粒径が数~数十ミクロンの微視的な金属粉末を cm(マイクロ波の波長)サイズで巨視的に記述する実効媒質理論を構築して、計算機による数値解析を実行。④非熱効果である化学反応促進の定量においては、状態遷移理論で検討を行った。

マイクロ波「磁場」による強磁性体中の運動励起

マイクロ波製鉄の原料であり強(フェリ)磁性体である磁鉄鉱 Fe_3O_4 が、マイクロ波の磁気成分に応答して加熱される機構を解明した。手法として、電子スピンを古典理論で記述するハイゼンベルクモデルを用い、マイクロ波磁気揺動を加えて、スピンの応答をエネルギー原理およびスピン動力学により調べた。

数値シミュレーションは以下のように行った。Verwey 遷移温度(120K)以上において、電子は概ね局在しているため、マグネタイト Fe_3O_4 およびヘマタイト Fe_2O_3 の磁性は、ハイゼンベルクモデルでよく表すことが出来る。系の内部エネルギー U は、鉄原子の 3d 軌道にある電子に由来する 3次元スピンベクトル \mathbf{s}_i 、 i 番目と j 番目のサイト間の交換相互作用係数 J_{ij} を使って、

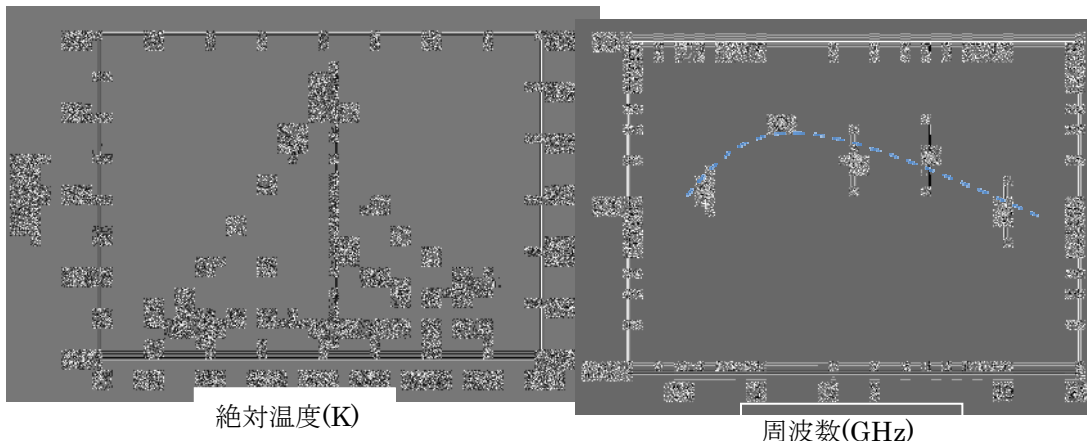
$$H_e = - \sum_{i,j} J_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + g \mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{H}$$

と表される。ここで、 \mathbf{H} はマイクロ波の磁界である。第 1 項の交換相互作用項の和は隣接するサイト間でとる。第 2 項は、 $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ で表されるゼーマン項である。物性物理学のモンテカルロ法によって、内部エネルギーの変化を調べた結果は、以下の通りである。

- ① マイクロ波照射による加熱率は温度とともに上昇し、キュリー温度付近で最大となる(第 6-6 図)。熱雑音のため磁性はキュリー温度で消失するが、スピン応答はそこで最大となる。この理論計算で解析した結果は、前項の第 6-5 図に示す透磁率虚部の温度依存性と定性的に一致する(第 6-6 図)。
- ② マイクロ波周波数に関して、2 GHz 付近で加熱率が緩やかに極大となる(第 6-7 図)。この加熱はマイクロ波の光子エネルギーを多くの周期にわたって蓄積する非共鳴過程。第 6-4 図の透磁率の実部は、周波数に関して弱い依存性であり非共鳴性を裏付けている。
- ③ 強い磁性をもたないヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) はマイクロ波磁気成分では加熱できないことを示した。

上で得られた非共鳴電子スピンのマイクロ波磁場への応答は、マイクロ波の磁気エネルギーが電子スピン系に転換され、その内部エネルギーが増加することを示している。そして実験事実を非常によく説明しており、強磁性体のマイクロ波加熱機構の基礎を明らかにしたといえる。

まとめると、3d 軌道にある不対電子がマイクロ波磁界と相互作用するが、スピン間の交換相互作用は、ゼーマン項より $J_{AB} S / g \mu_B H \gg 1$ 倍大きい。それ故に、交換相互作用は、ゼーマン項に較べて、内部エネルギーに遙かに大きな変化をもたらす。つまりマイクロ波の磁力は、交換相互作用という梃子によって増幅され、系にエネルギー注入をもたらす。キュリー温度 T_c 以上においても個々の電子スピンはマイクロ波の交番磁界に呼応することが出来るので、この交換相互作用は T_c を超えて高温域まで存在する。



第 6-6 図ハイゼンベルクモデルで計算したマイクロ波磁場中での加熱率の温度依存性。横軸は絶対温度で縦線はキュリー温度。●は磁鉄鉱、△はヘマタイトの場合。右縦軸は磁気帯磁率の虚数部分。

第 6-7 図 磁鉄鉱の磁気加熱のマイクロ波周波数依存性。縦軸は磁気帯磁率の虚数部分、横軸は周波数（単位は GHz）。

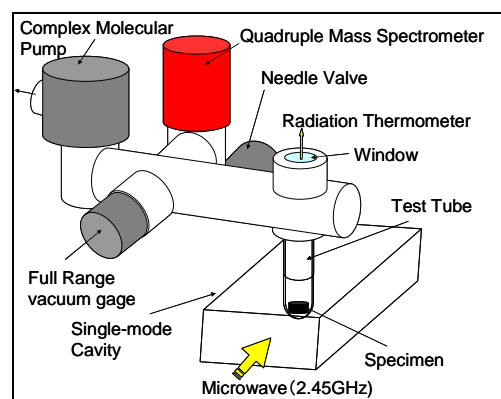
過程Ⅱ-③ 速度空間の非平衡現象の実験(マイクロ波加熱活性化エネルギーの授与)

マイクロ波の磁界が物質中の磁化を持つ粒子に作用して仕事として内部エネルギーを増大させる。次の段階は、励起された運動エネルギーの行方である。この仕事は、断熱的に作用して物質に熱を介さない経路で、仕事から直接に化学変化あるいは構造相転移を起こすエネルギーに転換することを定量的に実験によって明らかにした。

実験の方法

発生する金属氧化物の還元反応速度を超高真空中で測定する。第 6-8 図に示すものは、マイクロ波加熱発生ガス分析装置である。マイクロ波照射部を赤外線炉に代えることで、通常加熱との比較が出来るようになっている。シングルモードキャビティ（周波数 2,45 GHz, モード数 TE₁₀₃）を製作し、定在波の電界最大または磁界最大の位置に試料を挿入し、マイクロ波を印加する。媒質と電界、磁界の相互作用を分離し、比較検証した。試料の大きさは、直径 8 mm, 高さ 4 mm 以下とした。試料の挿入による電磁界の擾乱は、無視できるほど小さいことを、市販の電磁波コード (JMAG) を使って検証した。

このキャビティに試料を挿入し、マイクロ波を印加する。試料はマイクロ波を透過する熔融石英の一端閉管の中に置かれ、ターボ分子ポンプで排気を続ける。マイクロ波印加中に発生するアウトガス（気体分子）の圧力とマススペクトラムをそれぞれ、複合型真空計および四重極質量分析器で計測する。この実験は、分子流領域の真空中で行われており、試料の表面付近の分圧と、計測点の分圧の差違は小さい。従って、単位時間に発生するアウトガス量は、試料表面における反応速度に比例する。試料表面の温度を赤外線温度計で計測する。



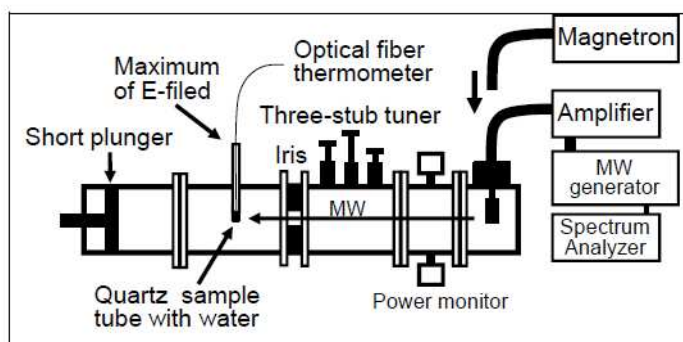
第 6-8 図マイクロ波加熱発生ガス分析装置

マイクロ波共振器とマイクロ波源の構成を、第 6-9 図に示す。導波管共振器は 2.45GHz の導波管の TE₁₀₃ 共振器(109.2 x 54.6 x 225 mm)である。この共振器に試料を入れない無負荷状態の Q は 5000 以上である。200 W 以上のマイクロ波が必要な場合は、マグネトロン発振器を使用する。このときのスペクトラムは、同図(a)に示すように広がっており、多くのスプリアスモードを含んでいる。

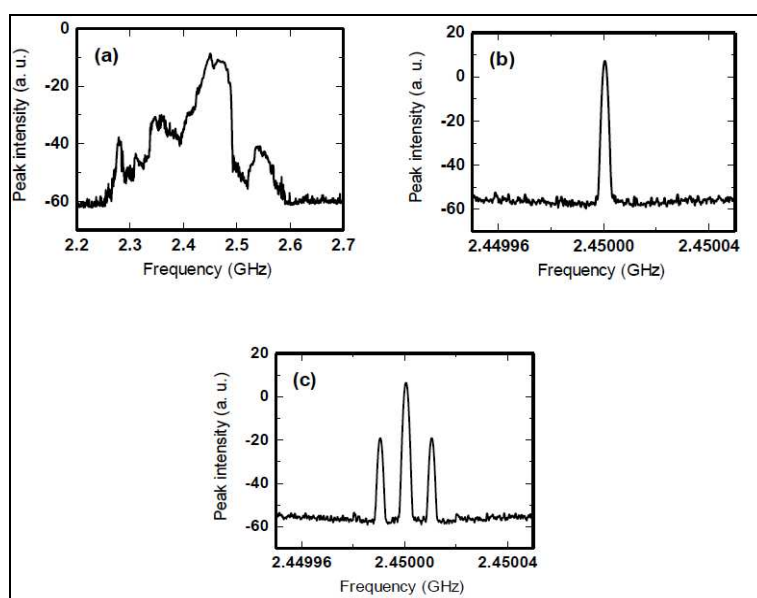
本研究のねらいは、単色・同位相のマイクロ波源が物質中に励起する運動とその減衰を、実験的に究明することにある。そこで、窒化ガリウム半導体を用い、周波数 2.454 GHz, 最大出力 200 W の、単色/同位相性の高い増幅器型のマイクロ波源を使用した。励振源に、高安定で単色性の高い周波数スペクトラムの信号発生器を用い、高安定な電源を持った増幅器で、第 6-10 図(b)に示すような、単色性の高いマイクロ波をえて、これを試料に照射した。周波数スペクトラムは、中心周波数 2450 MHz、半値幅 0.01 kHz 以下、周波数ドリフト波 1 Hz 以下の高い安定度を実現している。この増幅器は振幅変調(AM)をかけることが出来る。搬送波の周波数を ω 、変調波の周波数を ω_m 、変調深さを η として、三角関数の積和の公式で、

$$A(1 + \eta \sin \omega_m t) \sin \omega t = A \cdot \sin \omega t + A \eta \{ \cos(\omega + \omega_m)t + \cos(\omega - \omega_m)t \} / 2$$

の形に表される。つまり、中心周波数の上下に変調波の周波数分だけ離れたサイドバンドを含んでいる。このサイドバンドは、マグネトロンにおけるスプリアスモードを理想化したものであり、一種の雑音である。通信における雑音は、情報に対する擾乱であり、熱力学のエントロピーの増大に対応する。



第 6-9 図 マイクロ波共振器と整合回路



第 6-10 図
マイクロ波源の周波数スペクトラム
(a)マグネトロン
(b)半導体増幅器 (変調なし、半値幅 1Hz)
(c)半導体増幅器 振幅変調の例、変調周波数 10Hz, 変調深さ 10%

実験結果

電磁波の仕事による内部エネルギーの供給: (計画研究 A01,A03,A04,A05 共同)

(1) CuO のマイクロ波還元における活性化エネルギーの仕事による供給の実証

試料は、常磁性を持つ CuO(酸化銅)の圧粉体である。試料寸法は、直径 8 mm、高さ 2 mm の円柱形である。この寸法は、2.45 GHz の導波管の TE₁₀₃ 共振器(109.2 x 54.6 x 225 mm)の磁界または電界の極値に挿入したとき、試料は 97%程度のフラットトップ範囲にあり、共振器の電磁界に対する擾乱が少ない。

一定排気速度で真空排気を続けているので、排気ガスの分圧が、反応速度に比例している。この反応速度を縦軸、温度の逆数を横軸にしたアレニウスプロットをとる。縦軸を対数表示したとき、反応速度が直線にのるならば、その傾きが、熱によって供給される活性化エネルギーを表す。

マイクロ波源には、高安定度の半導体増幅器を使用し、赤外線加熱、マイクロ波磁界加熱(無変調、及び 5%変調)について比較する。

第6-11図に示すように、マイクロ波の磁界が熱を介さずに、物質に内部エネルギーを供給することを明らかにした。この仕事、即ち、速度空間における非平衡現象の実験的解明について説明する。

還元分解による酸素の発生速度が酸素分圧に比例する関係は、

$$dN_{O_2}/dt = P_{O_2} \cdot f/RT_0 = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

で表される。fは排気速度、T₀は室温である。逆反応を無視し、マイクロ波による還元酸素分圧 P_{O₂}の温度 T に関する依存性

$$\ln P_{O_2} \propto -\Delta E/RT$$

という関係を使って、反応の活性化エネルギー ΔE を算出した。

結果は、表 6-1 に示すように、高温ではそれぞれ 117 kJ/mol および 328 KJ/mol と算出された。無変調、つまり擾乱のないマイクロ波では、117 kJ/mol の低い活性化エネルギーで還元反応が進行している様に見える。しかし、CuO と Cu₂O の理論的なエンタルピー差は 292 kJ/mol であり、エネルギー保存則から、この差、

$$292 - 117 = 175 \text{ kJ/mol}$$

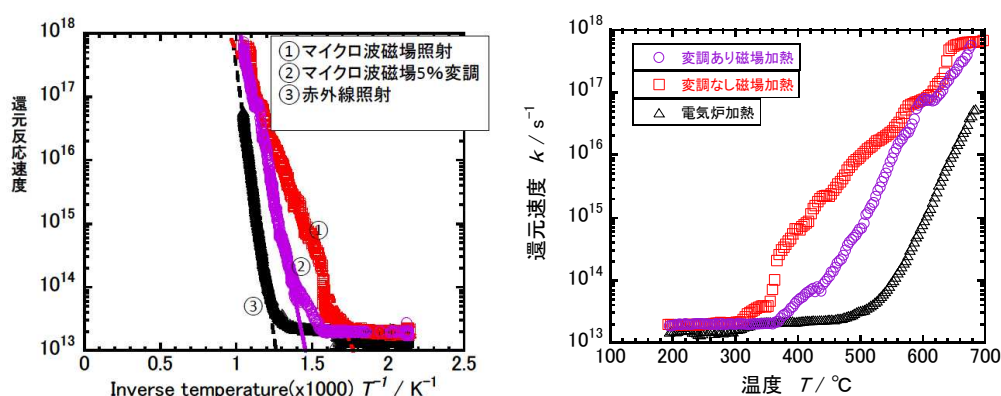
に相当するエネルギーは、熱以外の経路で供給されていると考えなければならない。つまり、この実験結果は、活性化エネルギーの大部分が非熱的なエネルギーの形態で与えられることを単純明快に示している。

「それでは、非熱的なエネルギーとは何なのか？」という新たな疑問の解明が求められる。この非熱的なエネルギー供給が、マイクロ波の単色・同位相性に依存していることを以下の実験によって実証した。

周波数 20 kHz, 深さ 5%の振幅変調をかける。振幅変調は、通信においては情報として使われる。つまり、2.45 GHz の連続した搬送波に振幅変調によってエネルギーを運び、この振幅変調を検波して情報を取り出すことができる。マイクロ波プロセスでは、この変調は、スプリアスモードという擾乱の付加であり、熱力学におけるエントロピーの増大に対応する(もちろん、この変調周波数に対する共振など、媒質に応答があれば、この変調は反応を制御できる可能性がある。)

実験では、供給するマイクロ波電力の RMS が等しくなるように、中心周波数の出力を無変調と同一にして、周波数 20 kHz, 深さ 5%の振幅変調を与えた。その他の実験条件は同一で、熱エネルギーから供給される活性化エネルギーが第 9-11 図の②のように、222 kJ/mol に増加した。

5%の振幅変調という擾乱によって、コヒーレントなエネルギーが約 50%減少した。同じ温度における還元反応速度で比較すると、一桁低下している。この実験結果は、マイクロ波効果と云われる作用が、マイクロ波の持つ単色同位相という基本的な性質に強く依存していることを示している。マイクロ波電磁界はベクトル量であり、このベクトル性を保存した運動は、この固体プラズマ系における熱力学的な仕事としての作用を持っている。これに対し、熱はスカラー量である。



第6-11図 マイクロ波磁界照射と赤外線照射による還元反応における活性化エネルギーを示すアレニウスプロット。コヒーレントなマイクロ波加熱において、約2/3のエネルギーがマイクロ波から直接に供給されている。

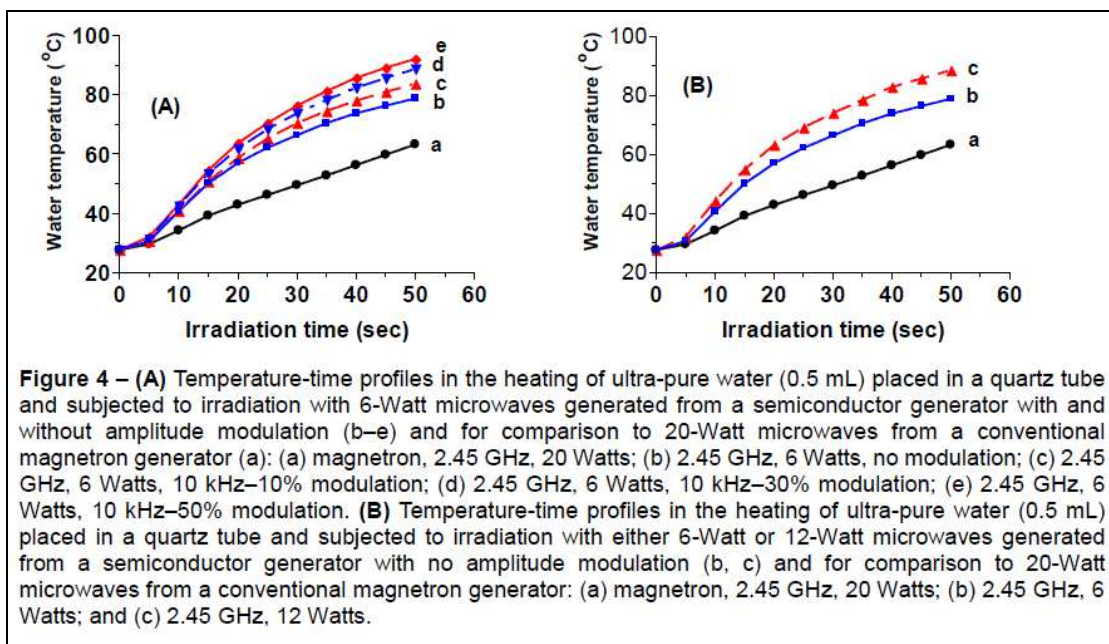
	Heating rate (°C/sec)	Activation Energy (KJ / mol)
電気炉加熱	0.121 (200°C-680°C)	328
変調あり磁場加熱	0.307 (200°C-680°C)	222
変調なし磁場加熱	0.082 (200°C-600°C)	117

表 6-1 マイクロ波磁界の仕事の擾乱と熱への緩和速度の測定

(2) マイクロ波電界による仕事熱への緩和: 水の加熱 (A01,A03,A05)

実験結果(A01)

マイクロ波電界でも、同様な仕事による内部エネルギーの供給が行われることを実験と理論シミュレーションによって明らかにした。超純度純水、蒸留水、水道水を試験体として、第 6-9 図に示すマイクロ波共振器を使い、その電界極大・磁界極小の場所に試料を挿入する。実験の結果を第 6-12 図に示す。



第 6-12 図 超純水のマイクロ波加熱 体積 (26°Cで 0.5mL)

- ・ (A)図 b–e は、マイクロ波変調深さを変化させて温度上昇速度を光ファイバー温度計で計測。b:変調なし、c: 10 KHz,10%, d:10 kHz,30%,e:10 kHz, 50%。マイクロ波出力は、RMS 換算でいずれも 6 Wに調整している。
a は、マグネトロン 20 W印加である。空洞共振器のQが高いため、共振器が狭帯域バンドパスフィルターになっているために、実行電力はカットされている。
- ・ (B)図超純水で、変調なしで、b:出力 6 W、c:12 Wに代えて比較したもの。
この結果は、マイクロ波に変調、即ち擾乱を載せると、熱に変わる割合が増加することを示している。
- ・ 変調なしの時は、加えられて仕事が熱に変わる割合が最低で、変調度という擾乱が増えるほど、熱への緩和が促進される。
- ・ 超純水に代えて、市販の蒸留水、および水道水を使った実験をおこなったところ、熱への緩和促進の傾向が見られたが、誤差と同程度であり、断定は出来ない。
- ・ 水道水に関しては、変調の有無にかかわらず、第 6-12 図 (A) の e と重なり、変調をかけなくても、仕事が熱に変換しやすいことが判明した。

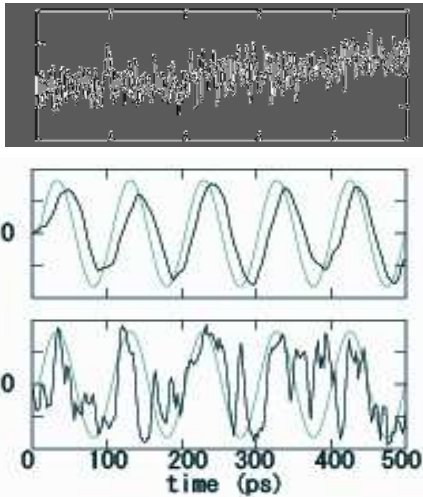
理論シミュレーションによる予測(計画研究 A03:田中基彦ほか)

純粋な水(誘電体)、氷、食塩を含む水と氷の、マイクロ波のもとでの加熱機構を明らかにした。手法としては、①ニュートン力学による古典的分子動力学法、②密度汎関数法(DFT)に基づく量子力学的分子動力学法を用いた。

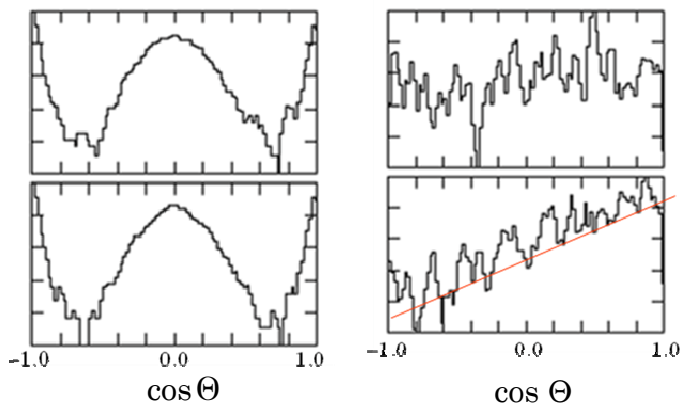
前者の研究成果は、(i)純粋な水では、永久電気双極子をもつ水分子がマイクロ波 AC 電場により微小な回転運動を励起され加熱される。電気双極子モーメントは印加電場に対して約 12 ps の位相遅れを示し、これは水分子の回転緩和時間の半分程度である(第 6-13 図)、(ii)純粋な「氷」はマイクロ波で加熱できない。これは水分子どうしが固く水素結合した氷結晶となっていることが原因である(第 6-14 図)、(iii)微量でも食塩を含む水は、純粋な水に比べて数倍よく加熱される。これは Na⁺, Cl⁻などのイオンが、水素結合で6員環を構成する水分子の籠構造のなかで、AC 電場で揺すられる効果加わるためである、(iv)食塩を含む「氷」はマイクロ波で加熱(解凍)できる。これは水分子の籠構造がイオンのもつ電荷によりその周辺で脆弱となるため(イオンのサイズ効果ではない)である。以上、水(氷)の加熱機構は、その状態や食塩の有無に

よりすべて異なる。

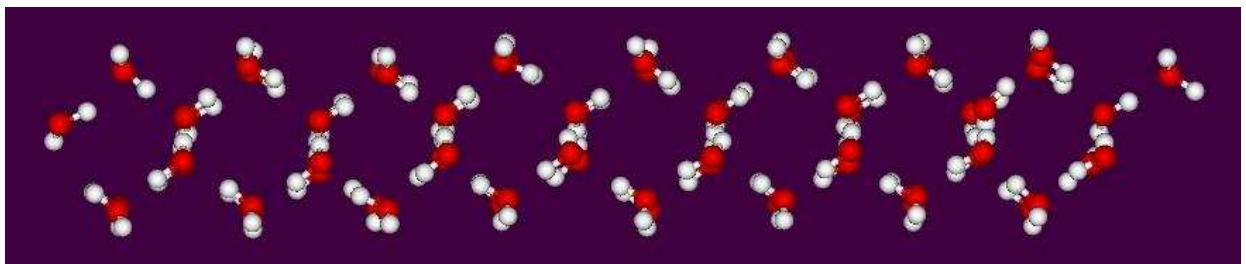
後者の研究では、原子間力を自己無撞着に決定する量子力学的分子動力学法で、(i)マイクロ波電場のもとで液体の水分子に回転運動励起が励起される(第6-15図)。水分子は互いに水素結合で束縛した籠構造を作るため自由に並進運動できず、運動エネルギーはほぼ回転運動のエネルギーである、(ii)電子エネルギーが分子の運動エネルギーの2倍程度であるが、これはマイクロ波という外部場により水分子が強制励起されている結果である。



第 6-13 図 マイクロ波電場による純粋な水の加熱過程の分子動力学。上段はマイクロ波印加(時刻 0)後の水分子運動エネルギーの時間変化、中段は系全体の電気双極子モーメント和の時間変化(実線)と印加電場(薄い線)。明らかな位相遅れがわかる、下段はある 1 分子の電気双極子の時間変化。



第 6-14 図 H_2O 分子の電気双極子モーメントの電場方向軸との角度に関する分布関数。左列は氷、右列は液体の水の場合で、上段はマイクロ波を印加する前、下段は印加後の分布を示す。氷ではマイクロ波を印加しても分布関数に変化が見られない。



第 6-15 図 量子力学的分子動力学法(DFT)による液体水のマイクロ波加熱のシミュレーション。●は酸素、●は水素原子を表し、6員環の籠構造ができている。水分子は水素結合により籠構造を維持しており、マイクロ波印加により重心位置はあまり変化せず微小な回転運動が励起される。しかし、加熱が進むと重心位置に揺らぎが生じて、やがて乱雑化する(沸騰に対応)。

以上纏めると、

マイクロ波の電磁界による仕事は、

擾乱が少ない場合は 活性化エネルギーの付与、

擾乱が大きい場合は 熱への緩和が促進される。

この実験結果は理論シミュレーションによる予測と、定性的に一致する。

過程Ⅱ-④ 実空間の非平衡現象の実験(マイクロ波による高次構造破壊現象)

マイクロ波による高次構造破壊といわれる、結晶や分子・クラスターなどの構造転移が起こることがある。

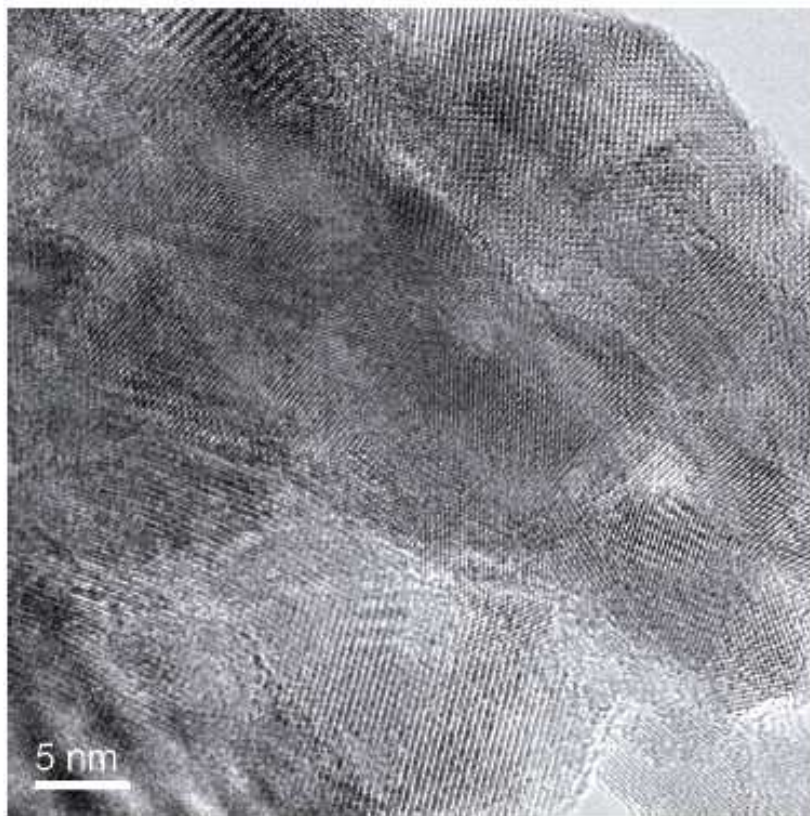
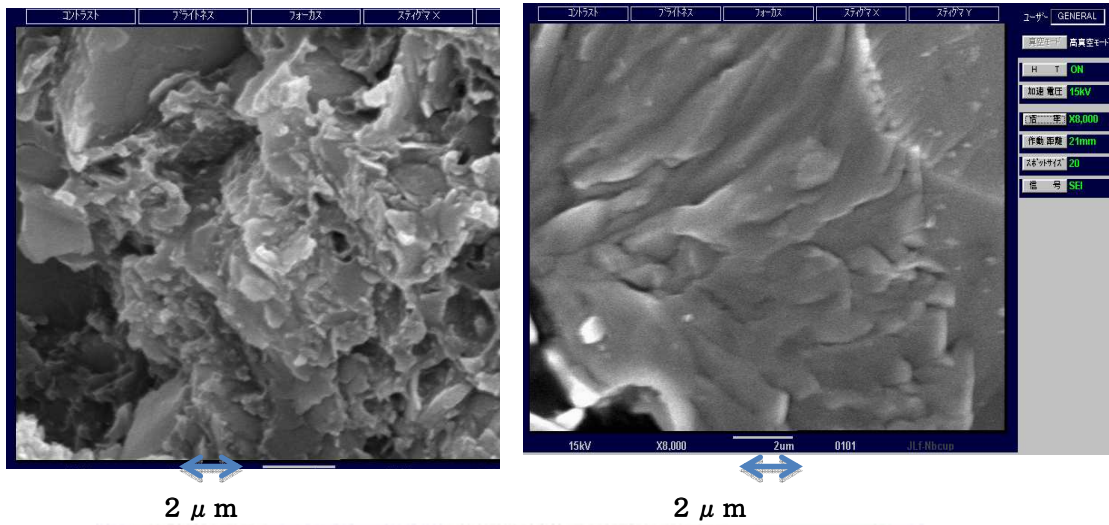
この現象の最初の発見は、ペンシルバニア大学のRustum Roy、Dinesh Agrawalらによる非晶質化現象の論文である。四酸化鉄 (Fe_3O_4) などの強磁性体の粉末にマイクロ波の磁界を選択的に当てると、融点より数百度低い 1100°C で、結晶構造が消失することが見いだされたのである。第6-16図に示すように、SEMのレベルでは、粒界が消失し、非晶質化した様に見える。しかも、磁気ヒステリシス損失が極めて小さいソフトな磁性体になっていた。しかし、これがアモルファスになっているかどうかの確認は行われなかった。

本研究領域で、この非晶質のような相を高分解能のTEMで観測すると、第6-16図 (c) のように、溶融しているのではなく、 $10\sim 30$ ナノメートル程度の微結晶が、結晶方位が不規則に並んだドメイン構造に変化していることを見いだした。

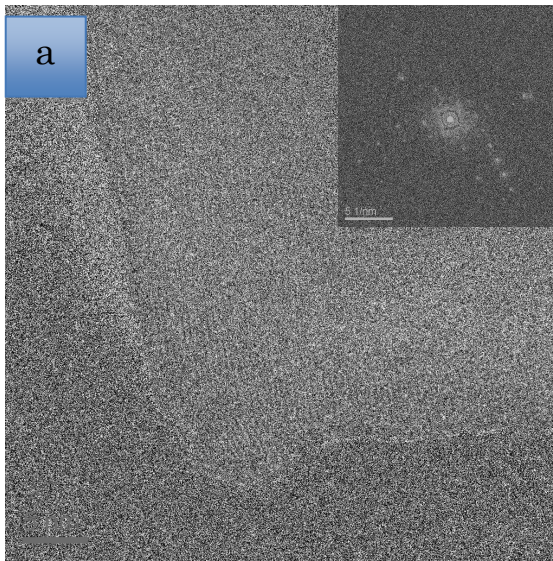
ミクロンオーダーの強磁性粉末に、機械的な力を加えることなく、電磁界のエネルギーだけで数秒でナノドメインの新しい構造に転換する。これは、これまでのナノ粒子研究では予測も発見もされていなかった新しい現象である。

このような超微細化現象は、局所的な溶融が起こり、その急冷過程でも発生する可能性があると言われている。到達温度を変えて、結晶構造の変化、TEM画像で観察した結果が、第6-17図である。ナノ化は、 1000°C 程度で最も顕著に見られ、 1200°C では、ナノ結晶の粗大化が発生していることが明らかになった。ナノ結晶化は、全体としての均一な溶融の結果ではないと判断される。

理論的研究は、定性的な議論の段階にある。マイクロ波の電磁界によって、同じ周波数の超音波やマグノンを励起できることは、よく知られている。低出力の基礎実験に較べて、マイクロ波加熱では、4桁大きな電磁力を与える。先にも述べた様に、マイクロ波プロセスで用いる電磁波のエネルギーは、キュリー温度においても、熱と同じオーダーである。つまり、熱運動に埋没することなく、 $dU = dQ + dW$ の形で、内部エネルギーを供給している。この仕事はコヒーレンシー、言い換えれば、熱に較べて低いGHzの励振周波数の機械的運動を保存して累積し、その機械的振動が結晶相転移に必要なエネルギーを供給する。結晶の一部に、構造の転移が発生すると、その大きな擾乱によって、仕事が雪崩現象のように熱へと変換する。この雪崩現象に伴って、大きな熱流束が発生する。構造破壊が進むという作業仮説で説明しようとしている。計画研究 A05 の吉川らは、この結晶転移の問題について、選択加熱、複合誘電率等に関するシミュレーション研究として、理論的な解析を進めている。マイクロ波加熱において生じる選択加熱により材料組織における温度勾配の度合いに関して数値計算を行った。この結果、たとえば誘電率の高いペロブスカイト相の粒子が誘電率の低いスピネル相中に分散している場合において、顕著な温度勾配が発生するために必要な粒子径を見積もった。また誘電率の温度依存性を考慮した上で、熱暴走の発生についても検討した。このような複合誘電体の平均誘電率を体内のマイクロ波波長から算出し、Maxwell-Garnet 式の適応性について確認した。



第6-16図 Fe_3O_4 粉末の結晶構造の変化、導波管キャビティ磁場最大点挿入、300 W、5分間、 1200°C 写真 上左:出発原料SEM、下:TEM像 上左:SEM,ミクロンオーダーの出発原料の粒界が消滅し(左上)、その内部は、5~20nmの連続した微細ナノ結晶に転移している。

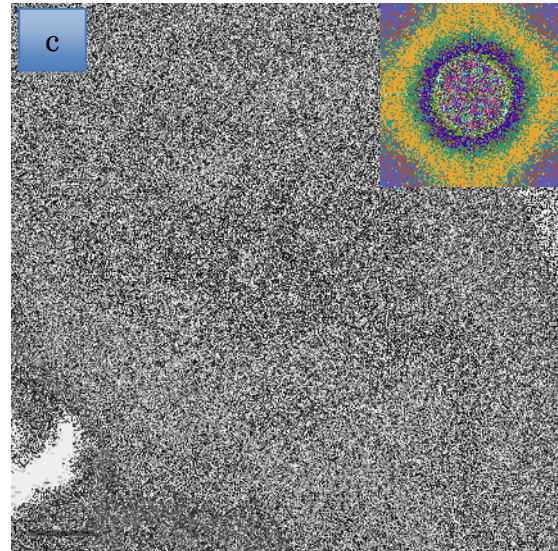
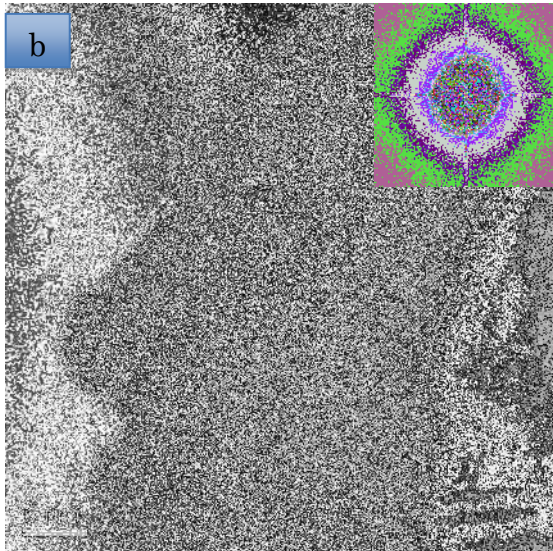


第 6-17 図 ナノ化発生温度の調査

(a) : 出発原料 : 単結晶粉末

(b) : 1000°C : ナノ構造 5~10 nm の
微細結晶が大部分

(c) : 1200°C : 10~50 nm に粗大化が始
まっている。画面の左上
方結晶には単結晶構造
が見えている

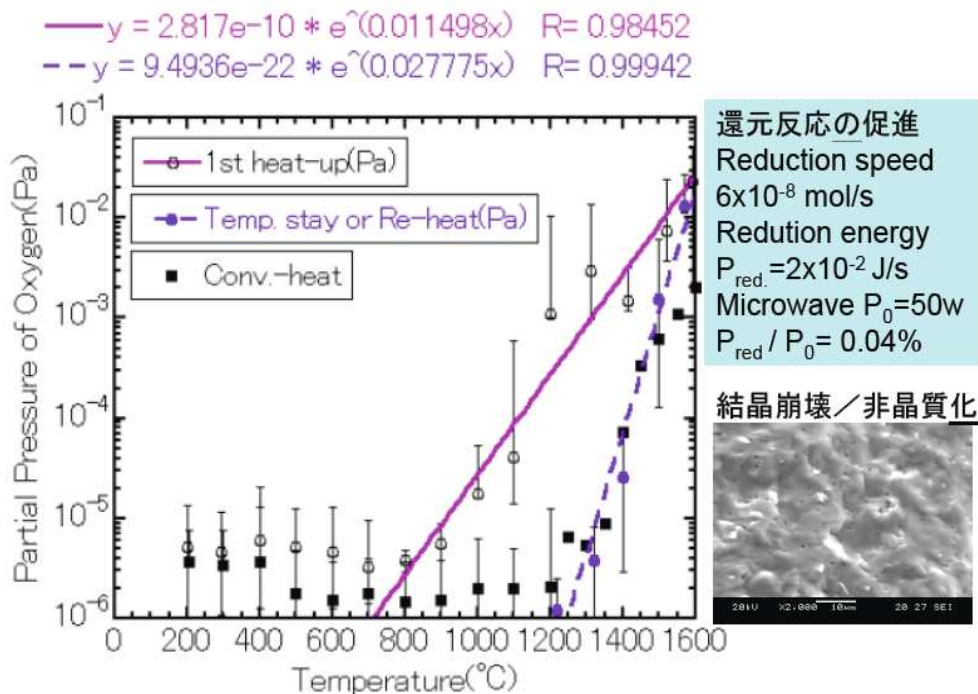


酸化チタンのマイクロ波磁界による還元と高次構造破壊

同様な実験結果は、第 6-18 図に示すように酸化チタンにおいても得られている。チタンでは表面現象だけでなく、マイクロ波による仕事はナノ結晶化など volumetric な構造相転移のエネルギー供給源であると推定されている。

酸化チタンの場合は、仕事の大部分が、熱に変わっていると考えられる。還元反応は粒子の表面で起きていると推定される。仕事として供給されたエネルギーの大部分は、熱に緩和するが、その緩和過程で、実空間における巨大な温度勾配を生み出し、ナノ結晶化を起こしている。

Oxygen removals from TiO_{2-x} by H-field



第6-18図 還元反応（活性化エネルギーの付与と結晶構造微細化の同時進行事例 TiO_2 （酸化チタン）のマイクロ波磁界による加熱プロセス

第Ⅲ節 マイクロ波エネルギーの高度利用

マイクロ波のエネルギーの高度利用は、この特定領域のもう一つの柱である。第6-1図の最下段⑤に対応している。

この研究は、計画研究、A02 金属ガラスのマイクロ波粉末冶金（代表：ドミトリ ルズキン）、計画研究A04（代表：永田和宏）、計画研究A05（代表：吉川昇）が主体となり、公募研究と計画研究A01およびA02が協力し研究を推進した。

以下に示す、A02, A04 および A05 の成果は、先に記した基礎研究の成果を除いた、残りの部分である。一方、A01は、マイクロ波装置の設計、製作、立ち上げなどに全面的に協力している。

(1) 金属ガラス/ナノ結晶粉末加熱による高密度バルク体の作製、構造変化と特性評価

研究成果の概要（和文）：

電場と磁場を分離でき、加圧可能なシングルモードマイクロ波焼結装置を用いて、各種の金属ガラス粉末、結晶質粉末及びその混合粉末を焼結し、大寸法の（直径 30 mm 及びそれ以上）金属ガラス焼結体、結晶質/金属ガラス複合物、金属ガラス/ポリマー複合物、ナノ結晶粒子分散金属ガラス複合物の開発に成功した。コア-シェル複合モードによる有効ミディアル近似法を用いて金属粉末のマイクロ波加熱を理論的に解明した。また、水素貯蔵材料にマイクロ波を照射

し、迅速かつ低エネルギーでの水素放出の可能性を確認した。

1. 研究開始当初の背景

金属ガラス及びナノ結晶、ナノ準結晶分散金属ガラスは、従来の結晶材料には見られない高強度、高耐摩耗性、高耐食性、大弾性変形等優れた特性がある。例えば、Al 基金属ガラス合金の引張強度は約 1.5 GPa、Ti 基、Cu 基と Zr 基合金は約 2 GPa、Ni 基合金は約 3 GPa、FeCo 基合金は約 4-5 GPa であり、極めて高い。さらに、金属ガラスあるいは準結晶合金材料は高比重密度を持っているため、安全材料及び水素吸蔵材料として高い注目を集めている。しかしながら、金属ガラスの作製は融体からの冷却速度に依存するため、一般的な鑄造方法では十分に大きな寸法の試料は困難である。一方、焼結技術を使用すれば、大寸法と複雑形状の試料を作製することが可能である。マイクロ波焼結方法では、マイクロ波電力を誘電体に吸収させて誘電体内部からの自己発熱を利用しているため、従来の熱伝導や輻射による加熱方式に比べて急速加熱、低温・短時間で焼結が可能で、もっと低いエネルギーで高密度の焼結体を作製することが可能である。しかしながら、今までマイクロ波照射誘起焼結法による、アモルファス/金属ガラス粉末の焼結に関する研究が皆無である。

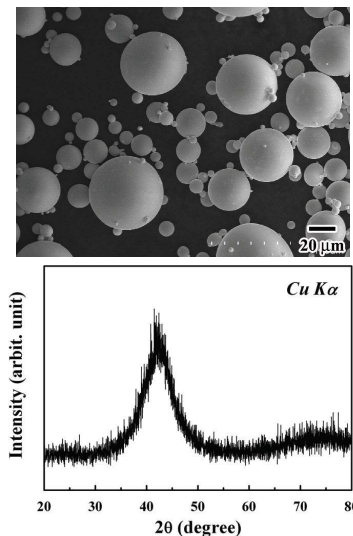
2. 研究の目的

本研究では、広い過冷却液体領域（ガラス遷移温度 (T_g) と結晶化温度 (T_X) の差) を示す（すなわち、加熱によって優れた粘性流動特性を示す）新しい金属ガラス合金及びその複合材料を開発し、ガスアトマイズ法及びメカニカルアロイング法による金属ガラス及びナノ結晶粉末試料を作製する。マイクロ波照射誘起加熱プロセスを用いて、金属ガラス、結晶質/金属ガラス複合物、金属ガラス/ポリマー複合物、ナノ結晶粉末などから大寸法試料（直径 30 mm 及びそれ以上）を創製することが目的である。焼結体の物理的性質、機械的性質、熱的安定性及び水素吸蔵-放出性質を検討する。マイクロ波照射誘起加熱による、焼結過程の動力学、可能な相変態及び構造の安定性も詳しく検討する。また、粉末金属のマイクロ波加熱過程における電磁損失メカニズムの物理的理解について、試料の種類、サイズ、形状、空洞中マイクロ波エネルギーの分布、電磁照射過程における試料位置などの影響から検討する。これらの結果は、マイクロ波焼結メカニズムの理解及びプロセスの最適化条件を求める。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ波誘起加熱による金属及び金属ガラス粉末の焼結挙動、脱水素化反応の効果及びそれらのバルク金属ガラス、ポーラス金属ガラス、ナノ構造複合焼結体の各種性能に関する研究を行う。詳しい研究方法は以下の通りである。

- a) マイクロ波焼結に使用できる広い過冷却液体領域を有する新しい金属ガラスを得ることを着目して、種々の金属ガラス粉末を検討する。
- b) アーク溶解法或いは誘導加熱法による母合金を作製し、ガスアトマイズ法或いはメカニカルアロイング法による金属ガラス粉末を作製する。
- c) 作製した粉末とその他の予備試料の構造と性能の評価を行う。
- d) 電場と磁場分離でき、加圧可能なシングルモードマイクロ波焼結装置(915 MHz及び2.45 GHz)及びマルチモードマイクロ波焼結装置(2.45 GHz)を用いて、金属、金属ガラス粉末及びその混合粉末のマイクロ波誘起焼結の焼結挙動及び可能な相変態を検討します。
- e) マイクロ波加熱による作製した焼結体の組織、密度、機械的性質、磁氣的性質、熱的安定性などを検討する。焼結体の構造はX線回折、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡によって解析する。機械的性質はInstron型試験装置及び



6-19 図 SEM image and the XRD pattern of the $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_5$ powders with a particle size below 63 μm .

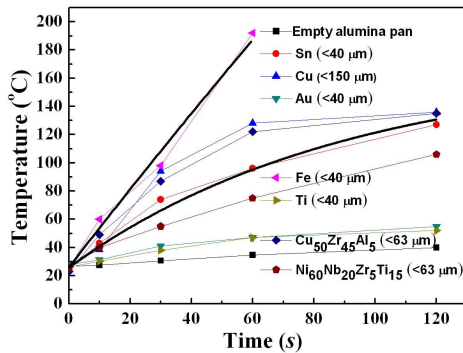
ビッカースマイクロ硬度測定装置を用いて行う。焼結体中の気孔率は走査型電子顕微鏡法と密度測定から検討する。また、金属水素化物、複合水素化物材料の水素吸蔵挙動、構造変化、脱水素性質などについても検討を行う。

f) 粉末金属と合金のマイクロ波加熱による焼結メカニズム及び電磁損失メカニズムに関する研究を行う。

4. 研究成果

本研究において、マイクロ波焼結に使用できる広い過冷却液体領域を示す新しい金属ガラス合金及びその複合材料を開発した。ガスアトマイズ法及びメカニカルアロイング法による Cu 基、Ni 基、Zr 基、Ti 基、Fe 基など金属ガラス及びナノ結晶粉末試料を作製した。そのガラス形成能、過冷却液体区の範囲、ガラス相の熱的安定性などを系統的に検討した。金属ガラス粉末粒子のサイズは 20 μm から 120 μm である。図 1 に一例として Ni 基金属ガラス粉末の SEM 写真と X 線解析結果を示す。

マイクロ波誘起加熱による結晶金属や金属ガラス合金（例えば、 $\text{Fe}_{73}\text{Si}_7\text{B}_{17}\text{Nb}_3$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$, $\text{Ni}_{52.5}\text{Zr}_{15}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}$, $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{15}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}$, $\text{Ni}_{59}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{20}\text{Sn}_5$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ ）の加熱挙動を検討し（図 2 に示す）、Au, Ti 以外の結晶金属や金属ガラスでは良好な加熱特性を有していた。Au や Ti では表面酸化皮膜が形成されていないか極めて薄いので、低加熱速度になることもわかった。Fe 粉末や Fe 基金属ガラス粉末は強磁性なので、渦電流と磁気損失の効果により加熱速度を速くすることができ、 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラスではマイクロ波誘起加熱によるナノ構造材料の作製に成功した。なお、スポンジ Ti についてはマイクロ波加熱できることも実証した。



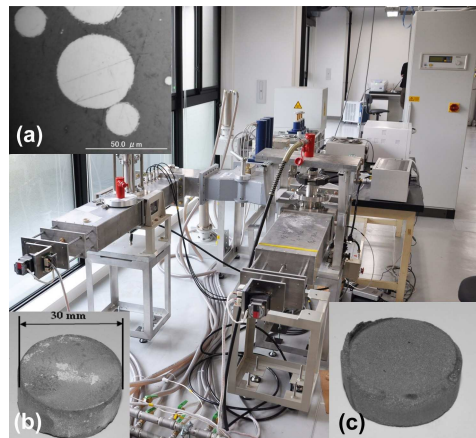
6-20 図 Heating behavior of several metals and glassy alloys in a multimode MW oven (1000 W, 2.45 GHz). Alumina container (pan) used was 4.6 mm in diameter and 5.2 mm in height. Black curves represent fitting according to the theoretical model.

をマイクロ波で加熱できることも実証した。コア-シェル複合モードによる有効ミディアル近似法を用いて金属粉末のマイクロ波加熱を理論的に解明した。

電場と磁場分離でき、加圧可能なシングルモードマイクロ波焼結装置(915 MHz, 5 kW)を設置した（図 3 に示す）。温度の制御は二種類（低温型：200-700℃；高温型：350-1600℃）のファイバ式放射温度計で行った。この装置及び2.45 GHz

シングルモードマイクロ波焼結装置を用いて、各種の金属ガラス粉末、結晶質粉末及びその混合粉末を焼結し、各種の金属ガラス焼結体及びナノ構造材料を直径30 mmサイズの試料の作製に成功した。開発されたCu基、Ni基、Zr基などを用いて、それぞれ独立の最大電場(E)と最大磁場(H)中で単一モードキャビティによってマイクロ波焼結した金属ガラスサンプルの作製とその安定性の評価を行った。これらの金属ガラスは加熱時に50 Kを超す広い過冷却液体領域

内層金属粉末にマイクロ波浸透の効果を検討するため、専用試料チェンバーを作製した。四面と底部には金属板を使用し、上部を薄層金属粉末で遮蔽した状態でチャンバー内部の金属粉末



第 6-20 図 A single mode-type applicator MW sintering machine (915 MHz) combined with a vacuumed alumina press. The inserts: (a) SEM micrograph of metallic glassy-polymer composite. (b) optical micrographs of a sintered $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ glassy-Sn composite sample and (c) soft magnetic $\text{Fe}_{73}\text{Si}_7\text{B}_{17}\text{Nb}_3$ sample.

を示すことから、熱誘起結晶化に対する高い安定性をもった過冷却液体ならびにガラス相を有していると考えられる。マイクロ波加熱法による金属ガラス粉末およびその混合粉末の焼結において、電場或いは磁場で焼結した結果、粉末は磁場でよく加熱されたが、電場では十分に加熱されなかった。また、Snの添加による、焼結体の密度は増加することが明らかになった。

加圧力を5 MPaとし、ガラス遷移温度付近で焼結すれば、ポーラス金属ガラス $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ 焼結体、Cu-Zr-Al ガラス相-Fe 結晶相の二相混合焼結体及びポーラスの $\text{Ni}_{59.35}\text{Nb}_{34.45}\text{Sn}_{6.2}$ 焼結体が作製出来た。また、ボールミリング法で作製した $\text{Ni}_{59}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{20}\text{Sn}_5$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_5$, $\text{Ni}_{59}\text{Ti}_8\text{Zr}_{28}\text{Sn}_5$ などのガラス粉末の焼結体も作製出来た。金属ガラス-結晶相（例えば、 $\text{Ni}_{52.5}\text{Zr}_{15}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}$ と Sn）及び金属ガラス-ポリマー（例えば、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ と polyphenylene sulfide ($\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$)_n) の複合焼結体も開発した。Polyphenylene sulfide (PPS)は良い高温抵抗、優れた化学的抵抗、熱的安定性、寸法安定性及び耐火性など特徴を持ち、エンジニアリング熱可塑性材料である。ガラス-PPS 複合材料は金属ガラスの高強度と耐磨耗性及びPPSの軽量、塑性変形し易いという総合的特長がある。ポリマー添加した混合粉末の焼結では、金属ガラスの量比が大きい場合、効率的な加熱ができ、均一構造の焼結体が得られた。金属ガラスとポリマー粒子間には良好な接合状態を有していた。ポリマー量比が大きい場合、傾斜構造の金属ガラス複合焼結体が形成された。

水素貯蔵材料にマイクロ波を照射し、迅速かつ低エネルギーでの水素放出の可能性を検討した。その結果、金属水素化物 MH_n のうち、金属伝導を示す TiH_2 において金属伝導に起因した急速な昇温が確認されたが、マイクロ波侵入深さが小さいために、表面層から少量(0.2 質量%以下)の水素しか放出しなかった。一方、錯体水素化物のうち、高い水素密度を示す錯体水素化物をマイクロ波照射することで脱水素化反応の促進効果を実証した。 LiBH_4 は 380K 以上の温度で迅速な温度上昇がおこり、13 質量%の水素が放出した。これらの結果は、マイクロ波を利用した省エネルギー型水素貯蔵素システムの可能性を示唆するものである。さらに、 MgH_2 の水素放出・吸蔵のサイクルを達成することができ、マイクロ波照射プロセスを用いた効率的な水素貯蔵システム構築の可能性を確認した。

(2)マイクロ波照射 低温・高酸素ポテンシャル迅速高純度製

研究成果の概要（和文）：

2.45 GHz のマイクロ波を磁鉄鉱と黒鉛の混合粉末に窒素雰囲気化で照射し、約 10 分で 1350℃炭素濃度約 3%の銑鉄を得た。銑鉄のシリコン等不純物濃度は低く、特にリン濃度は高炉銑より 1 桁以上低い。耐火物がマイクロ波を吸収し自己発熱し溶解するのを防止するための冷却と、強エネルギー場で原料を照射するための弱出力マイクロ波の集中が重要であり、日産 30 kg 炉に成功し、日産 1 トンの 120 kW 実証炉を構築している。

1. 研究開始当初の背景

我国の鉄鋼生産技術は、世界で最高の省エネルギーを達成しており銑鉄1トンの生産に必要なコークスは炭素換算で約530 kgである。そして、これ以上の省エネルギーは既存の高炉技術では困難である。理論的に製鉄に必要な炭素は380 kgなので150 kgは高炉という反応装置を維持するために必要な「エクセルギー損失」である。高炉のエクセルギー損失は、くるみ大の鉄鉱石とコークスの塊原料を用いる事から生じている。通気性を確保して高温の還元ガスを反応サイトに行き渡らせるために用いる塊原料は、反応に8時間という長時間を要し高さ30 m以上の巨大な高炉を出現させた。また原料を積み重ねるため高強度を要し、これがさらに長い反応時間を要するという悪循環をきたした。このため反応性の良い焼結鉱などの開発が行われた。また、巨大な炉体は高温度を必要とし、約1550℃の銑鉄を製造してエクセルギー損失に寄与している。

鉄鉱石の還元と銑鉄の生成は鉄鉱石の表面で起る不均一反応である。体積に対する比表面積が大きい粉体は反応時間を大幅に短縮し高速で銑鉄を製造するので反応容器を小さくできる。しかし粉体は通気性を阻害し飛散する。高温ガスに変わるエネルギー源を用いた新しい製鉄原理が求められている。

2. 研究の目的

粉鉄鉱石と粉炭材の混合物を窒素ガス雰囲気中、マイクロ波エネルギーで急速加熱することにより、10分以内に1350℃の温度で現行高炉法の銑鉄不純物濃度が1桁以上低い高純度銑鉄を大量生産する方法を開発する。本方法は、原料内部で局所発熱し全体の平均温度が低く還元反応における炭素利用率が格段に向上するので、銑鉄1トン当たりの燃料費は現行高炉法より約100kg少なくて済む。また、操業の停止と開始が容易である。反応炉高さは高炉30mに対し2m以下にできるので強度の弱い様々な鉱石や炭材の粉体が使える。速い反応のためエネルギー供給律速になるが、10MW（発生器の分割可能）で1m³当り1日に生産する銑鉄量（出銑比）現行2トンを10トン程度にできる。

3. 研究の方法

- (1) 製鉄原料のマグネタイトと黒鉛の混合粉末のマイクロ波照射による発熱機構の解明
- (2) 製鉄原料と耐火物の電磁氣的物性値測定
- (3) マイクロ波加熱炭素熱還元反応機構解明、
- (4) マイクロ波加熱炉と反応炉に用いる材料の問題点の解明、
- (5) 20kW マイクロ波集中加熱炉の開発と連続銑鉄製造炉の開発、
- (6) 日産1トン連続銑鉄製造実証炉の開発
- (7) ロータリーキルン型マイクロ波加熱炉の開発
- (8) マイクロ波加熱炭素熱還元法によるシリコンの生成とイルメナイトからのアナターゼの生成法の開発

4. 研究成果

- (1) 製鉄原料のマグネタイトと黒鉛の混合粉末のマイクロ波照射による発熱機構

高温 X 線回折装置（理学電機（RINT-TTR-3C））に電場・磁場分離型マイクロ波炉（ミクロナ社製 UM-1500EC-B 型、2.45 GHz、1.5 kW）を設置した。マグネタイトとグラファイト試薬の混合粉末を石英ガラス管内で窒素ガス中マイクロ波加熱しながら X 線回折で反トより、また電場より磁場の方が、さらに粒度が小さいほど高温になった。磁場中ではマイクロ波照射加熱により 1068～1096℃の間でウスタイトまで還元されたが鉄は生成せず、照射を止めた後冷却中に鉄が生成した。電場中では 550℃以上でウスタイトが生成し、1000℃で鉄が生成した。試料内での発熱は局所的で温度測定に問題がある。

反応生成物とその場で同定すると同時に、それらの X 線ピーク位置の熱膨張による変動から、個々の反応生成物の温度を測定した。磁場中では加熱初期にマグネタイトが発熱し数秒で 800℃になるが、キュリー点を越すため常磁性となり発熱しなくなり 600℃近傍に降温する。黒鉛粉とウスタイトはジュール損失により発熱することが分かった。

- (2) 製鉄原料と耐火物の高温電磁氣的物性値（この成果は、第 II 説誘電率透磁率の実部、虚部の測定に詳細を述べている）

「PNA-L ネットワークアナライザー」と同軸型試料ホルダーを用いて、粒径 50 nm～180 nm の粉末のヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト、黒鉛の複素誘電率と複素透磁率を 200 MHz～13.5 GHz、室温から 700℃の範囲で測定した。粉の表面積を「自動比表面積/細孔分布測定装置」で測定し、誘電率や透磁率の粒子の見かけ密度、形状の依存性を検討した。

Fe₃O₄ の透磁率の実部は、バルクと、粒径 100-180 μm、38-62 μm の粉末で周波数が高くなるにつれ単調に減少した。一方、粒径 50-60 nm の粉末と針状粉末はそれぞれ 1 GHz と 2 GHz にピークをもっていた。透磁率の虚部はピークを示し、100～180 μm の球状粉末では 706 MHz、38～62 μm では 2.59 GHz、50～60 nm では 2.99 GHz、針状粉末では 3.21 GHz に最大値があった。一方、単結晶体と焼結体の虚部は、下限の周波数である 200 MHz まで周波数が低くなるに従って単調に増加した。すなわち、大きな試料ほど低周波側に虚部のピークがある。

Fe₃O₄ 粉末の複素誘電率と複素透磁率の温度依存性の結果を述べる。粉末の粒度は 38～62 μm で充填率は 62.9% である。誘電率の実部は 450℃～500℃でピークを示し、キュリー点の 575℃でゼロになる。誘電率の虚部は、温度上昇と共に増大するが、特にこのピークより高い温度で急速に大きくなる。誘電率の虚部は電気伝導度に比例するので半導体的性質を持つ Fe₃O₄ の電氣的特性と一致する。複素透磁率もこのピーク以上の温度で急速に減少し、キュリー点で 1 に

なる。このことは、 Fe_3O_4 の発熱は、このピーク以下の温度では誘電損失と磁気損失で起るが、それ以上の温度では、誘導電流による抵抗発熱によることを示している。

他の酸化鉄の誘電率の大きさは実部、虚部とも $\text{Fe}_{1-x}\text{O} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \square\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の順である。したがって、酸化鉄の還元が Fe_{1-x}O まで進行するとこれも誘導電流で加熱される。

電気炉電極用黒鉛、工業用黒鉛、黒鉛試薬及びカーボンブラックの複素誘電率を測定した。複素誘電率は周波数に対し単調に減少し、吸収ピークはない。特に微細なカーボンブラックの複素誘電率は非常に小さい。したがって、黒鉛は発熱に適しているが、微細なカーボンブラックは適していない。

ムライト耐火物の誘電率を1200℃までの高温で測定した。1000℃近傍以上で自己発熱による熱暴走が起きる。この時誘電率も急に大きくなることが分った。

(3)マイクロ波加熱炭素熱還元反応機構解明

2.45GHz・2.8kW マルチモードマイクロ波炉を用いて、マグネタイトと黒鉛混合粉末の加熱反応を窒素ガス中で行わせ、排ガス中の二酸化炭素と一酸化炭素の濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。加熱開始数秒で約 800℃に昇温し、その後温度が少し低下したのち、再度昇温して還元が進行し、1350℃近傍で銑鉄が生成した。原料のミリング時間が長いほど反応が短時間で終了した。鉄鉱石と炭材の接触が密なほど反応が速くなる。

12kW 出力可変型マイクロ波加熱炉を用いて NiO の炭素熱還元実験を等速昇温法で行ない、活性化エネルギーを測定した。反応は、 $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$ 、 $2\text{NiO} + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$ 、 $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 、が考えられるが、相律から独立反応は 2 つである。活性化エネルギーはそれぞれ、 2.76×10^5 (J/mol)、 2.32×10^5 、 1.65×10^5 及び 1.81×10^5 であった。抵抗加熱炉による反応の活性化エネルギーは 3 番目の反応は文献 (J.H.Krasuk ら、Alche Journal, 18 (1972), pp. 506-12.) から 1.97×10^5 J/mol であり、マイクロ波による活性化エネルギーは見かけ上、通常加熱による活性化エネルギーより小さくなることが分った。これにより、コヒーレントなマイクロ波の一部が直接化学反応に寄与している事を示した。

(4)マイクロ波加熱炉と反応炉に用いる材料の問題点の解明

12.5kW マルチモード型マイクロ波加熱炉を用いて連続製銑実験を行った。この結果、反応炉の設計で 2 つの重要な点が明らかになった。1 つは、断熱材にマイクロ波を吸収しないものを使う必要があることである。誘電率が小さいシリカ系耐火物が良いが、耐熱性があるアルミナ系耐火物、特にポーラスなボードや繊維がマイクロ波の吸収が少なく使用可能である。もうひとつは、マイクロ波を炉内に充満させるには内径が 1 m 程度の炉容量を必要とするが、原料の容量が小さいためマイクロ波吸収効率が非常に小さくなってしまふことである。

耐火物の量は断熱効果とのバランスで決まる。原料がマイクロ波を吸収して発熱し、数十秒で 1200℃の熔融銑鉄を生成するが、熔融銑鉄はマイクロ波を吸収しないので温度が低下し凝固する。連続製銑製造のためには、反応容器もある程度発熱し、反応容器内の温度が 1350℃程度を維持するよう設計する必要がある。

(5)20 kW マイクロ波集中加熱炉の開発と連続製銑製造炉の開発

マイクロ波は炉体金属表面で反射を繰り返す、その一部は吸収されて熱に替り放熱してエネルギーロスを大きくする。そこで、マイクロ波の指向性を利用して、導波管から照射されるマイクロ波が直接試料に当たるようにする。これらの条件を勘案し、マイクロ波の指向性を利用した出力 20kW のマイクロ波集中照射型加熱炉を構築した。球形に近い容器に出力 2.5kW・2.45 GHz のマグネロン発振器を上下 4 基ずつ 8 基設置した。ヘリカルアンテナを用いてマイクロ波照射が中心で約 60 cm の範囲に集中している。

反応炉は炉床にマグネシア焼結板を用い、炉壁はムライトのボードで囲った。内部をマグネシアセメントでコーティングした。ムライトボードとセメントの間にはアルミナファイバーを入れ断熱し、ボードが高温にならないようにした。また、焼結板下はスペーサーを入れ冷却した。天井はムライトボード板を用いた。これにより、マイクロ波を透過させても炉の断熱壁の温度が数百度以下に抑えられ、壁自身の発熱暴走を防止できた。一方、炉床のマグネシア板は

発熱して原料の加熱に有効に利用できる。また、空気断熱層により下部のレンガの加熱による発熱暴走を防止できた。原料は水冷ステンレス管により炉上部から連続投入し、排気ガスは同様な管で上部から排出した。

銑鉄から銑鉄を炉外に連続的に出銑させる方法を開発した。マイクロ波の漏洩防止のために鉄管の途中に3 cm幅のチョークを2個入れた。また、出銑口からのCOガス遺漏防止のため銑鉄受けのマグネシア容器中に B_2O_3 を溶解し、シリカ管をこれに浸した。さらに接地したグラファイト板をルツボ底に設置して銑鉄を接地した。

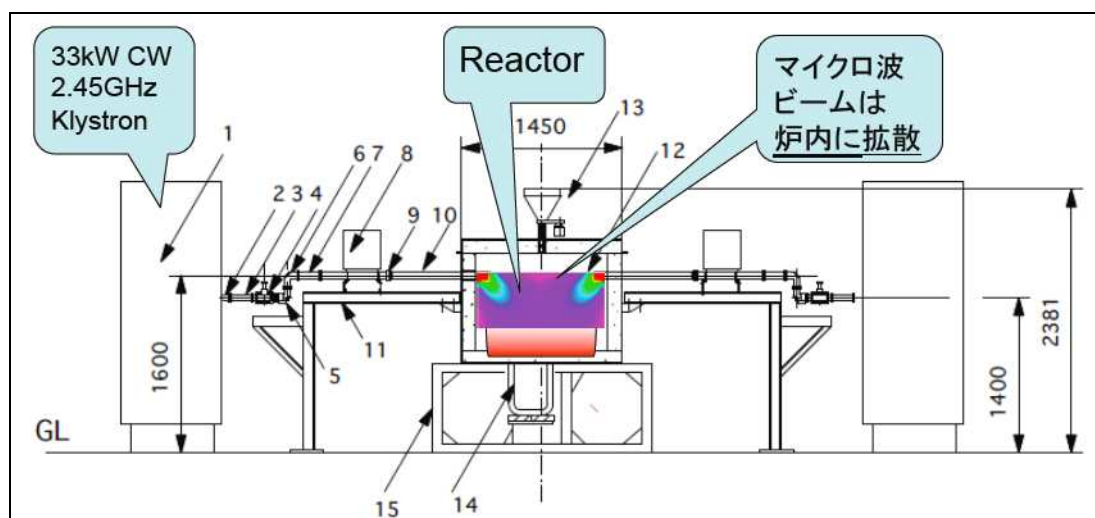
20 kW マイクロ波集中加熱炉を用い、グネタイト・18%グラファイト混合粉末を2 kg 入れ、アプリケーション内を窒素ガスで置換した。加熱開始から約60分で1400℃に達し、1300℃を越える辺りから銑鉄が出銑口から流出した。毎分約50 gで製鉄原料を連続装荷し、定常操業約2時間で3 kgの2.8%炭素含有銑鉄を得た。エネルギー効率は約20%である。銑鉄中の不純物濃度は、シリコン0.0843 mass%、リン0.0039 mass%、硫黄0.1598 mass%であった。硫黄が高いのはマグネタイト鉱石中の高い硫黄濃度による。

(6)日産1トン連続銑鉄製造実証炉の開発

銑鉄日産1トンを製造するためのマイクロ波加熱炉を設計し、構築した。クライストロン方式の出力30 kW マイクロ波炉は発振器を4基設置し、最大出力120 kWとした。伝送系は、アイソレータ、方向性結合器、3スタブ自動整合器、コーナー・アークディテクターを30 kW クライストロン・マイクロ波発振装置に矩形導波管で結合し、これを4系統設置した。

日産1トンの連続銑鉄製造装置は、厚さ5 mmの鉄製容器の中に軽量キャストブルで断熱層を作り、その内壁にグラファイト板を貼り付けて、マイクロ波が炉壁で反射し炉内に閉じ込められるようにした。炉床と出銑口はヒーターで加熱し銑鉄の凝固を防止した。4系統の矩形伝送管は水平に接地し、その先端を斜めに切断してマイクロ波が炉床に直接照射するようにした。反応容器の天井中央に水冷管を垂直に取り付け、原料を炉床に連続的に供給できるようにした。

120 kW マイクロ波加熱日産銑鉄1トン炉内の電磁波強度分布をコンピューター・シミュレーションで計算した。その結果、炉床面約60 cm 径に集中照射することが分かった。



(7)ロータリーキルン型マイクロ波加熱炉の開発

別の方式として反応容器を回転させるロータリーキルン型マイクロ波炉を設計し作製した。これは、炉体を回転させることにより原料を広げてマイクロ波の照射面積を大きくして効率を上げようとするものである。回転筒の両側から2.5 kW・2.45 GHzマグネトロン型マイクロ波発振器を4基ずつ、計8基装備し、出力20 kWとした。

ロータリー型マイクロ波加熱製鉄炉の回転筒内に内径50 cm、長さ50 cmのグラファイト管

を設置し原料の広がりとその厚さを計測した結果、原料供給速度を 3 kg/時、回転数毎分 0.15 回転で回転筒の傾きを 1° にする製鉄条件が分った。

このグラファイト管内にムライトボードで直径 60 cm 幅約 8 cm の空間を造り、マグネシアセメントで内張りした。この中にマグネタイト鉱石-18%黒鉛混合粉 2 kg を装荷し、毎分 0.1 回転で回し、加熱した所、10 分ほどで銑鉄が生成した。

(8)マイクロ波加熱炭素熱還元法によるステンレス酸洗スラッジからの有用金属の回収、シリコンの生成及びイルメナイトからのアナターゼの生成法の開発

ステンレスの酸洗スラッジに炭材粉末と混合し、2.45 GHz のマイクロ波加熱で熱炭素還元を行い、銑鉄を生成して、その中にニッケルとクロムを溶解させて回収した。回収率は 90% になったが、リンの溶解も同時に起った。

マグネシアルツボ内を SiC 粉末で内張りし、その中に SiC と SiO₂ の混合粉活を詰めて 2.45 GHz のマイクロ波で加熱した。約 20 分で温度は 2000°C 以上になった。加熱後の試料は、SiC と Mg₂SiO₄ 及びシリコンが生成した。

マイクロ波加熱により Ar ガス中でイルメナイト粉末の炭素熱還元した所、イルメナイト中の酸化鉄が還元されて銑鉄が生成した。これを弱酸溶液中で処理して鉄を溶解除去し、純度 83% のアナターゼを得た。

(3)新規マイクロ波加熱法の高度利用による環境・省エネルギー・材料プロセスの開発

研究成果の概要（和文）：

最近になって解明されてきた、マイクロ波特有の加熱現象と新規なマイクロ波加熱プロセスを高度に利用して、その学理を検討した上で、材料プロセッシングや廃棄物処理等の環境技術への応用を開発した。電場/磁場を分離した加熱法の開発と金属粒子や薄膜のマイクロ波磁場による効率的加熱、強磁性共鳴加熱法の原理と磁性材料プロセッシング応用など基礎と応用を結びつける研究を行った。一方マイクロ波加熱の特徴を生かした環境処理、例えば急速加熱に依る鉄鋼スラッジ処理、スラッジからの有用金属還元回収法の開発等により、プロセスの高効率化や省エネルギーに関する検討を行った。

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波加熱は、1946 年に発見される以前は、通信のみにしか応用されていなかったが、それ以後食品加工や家庭用調理機器として広く用いられるようになった。一方 80 年代からセラミックプロセッシングの応用が盛んに研究された。その後少し研究活動の停滞が見られたが、2000 年前後から新規加熱法が次々に研究されるようになった。例えばマイクロ波が持つ特殊な加熱特性、マイクロ波電場/磁場を分離した加熱法、特にマイクロ波磁場を利用した金属の加熱等が注目されるようになって来ていた。

2. 研究の目的

本研究においては、マイクロ波電場/磁場分離を始めとし、マイクロ波加熱の特徴である (a) 迅速加熱、(b) 選択加熱、(c) 内部加熱、(d) 非熱的効果等を最大限に利用して、新規な材料プロセッシング法の開発や、工業廃棄物の処理やプロセスの省エネルギー化など、環境応用のプロセッシングの研究を行うことを目的とした。

そのためには、対象とする被加熱物の物性や特性を考慮して最適なマイクロ波周波数を選択することを試みる。またマイクロ波加熱により発生する高温非平衡反応場について、それらを「電磁波と物質との相互作用」に関する学理を追求するとともに、それらの応用経の橋渡しを行うことを目的とする。

3. 研究の方法

種々のマイクロ波周波数を用いた加熱に関して主に実験的研究を行った。それらに関しては、下記に示す通りである。

(a) 915 MHz：波長が長いため、キャピティ幅が大きくなる。このため、外部から加圧した状態でのマイクロ波照射を試みた。これは A02 班の金属ガラス焼結において行なわれた。

- (b) 2.45 GHz: 最も多くの実験研究に用いられた。また高出力装置を援用し、比較的多量の廃棄物処理や、種々の反応装置として実験を行った。またシングルモード加熱に於ける種々の材料プロセッシングを行った。
 - (c) 5.8GHz: 主にシングルモードキャビティを用いて、高エネルギー密度における強磁性共鳴加熱や軟磁性材料のプロセッシングを行った。
 - (d) 28GHz: マルチモードキャビティを用い、セラミック中のイオン拡散に及ぼすマイクロ波照射の効果やスラグの結晶化に対する影響等を調べた。前者は、公募研究に於いて行われ、後者は分担者により行われた。
- その他、マイクロ波電磁場分布や選択加熱に関するシミュレーション研究なども行っている。

4. 研究成果

(1) 電磁分離加熱、強磁性共鳴加熱に関する基礎研究

マイクロ波加熱メカニズムを解明する目的で 2.45 GHz、5.8 GHz の TE₁₀ キャビティを用いて種々の金属、セラミックスの電場・磁場分離加熱を行った。その結果加熱機構の分類が大略可能になった。一方この加熱を利用した酸化物の還元反応への影響、金属薄膜への磁場加熱有効性等を明らかにした。一方強(フェリ)磁性体の磁気加熱機構について解明を行う目的から強磁性共鳴を発現させ、これによる加熱効果を顕在化させた。金属箔においては、200℃以上の加熱が可能であり、新規材料熱処理法への応用が期待される。

(2) 選択加熱、複合誘電率等に関するシミュレーション研究

マイクロ波加熱において生じる選択加熱により材料組織における温度勾配の度合いに関して数値計算を行った。この結果、たとえば誘電率の高いペロブスカイト相の粒子が誘電率の低いスピネル相中に分散している場合において、顕著な温度勾配が発生するために必要な粒子径を見積もった。また誘電率の温度依存性を考慮した上で、熱暴走の発生についても検討した。このような複合誘電体の平均誘電率を体内のマイクロ波波長から算出し、Maxwell-Garnet 式の適応性について確認した。

(3) 金属薄膜、多層膜のラピッドアニール

Au ナノ薄膜のマイクロ波磁場加熱によるラピッドアニール(ex.600℃,1 min.)による膜構造変化に関して調べた。また薄膜加熱における磁場と膜面方向との関係についても検討し、電磁気学的な考察を行った。本法は、一般の薄膜アニールへの応用のみならず、多層膜への応用可能性を試みた。ゾルゲル法で作製した PZT 薄膜を含む多層膜において、PZT 膜の結晶化を行うために、その中の金属膜をマイクロ波磁場で迅速加熱することにより、結晶化の促進が可能になった。

(4) 金属/ガラス複合材料の作製

有害物のガラス固化のためにマイクロ波加熱利用、および金属強化ガラス複合材料の製造のため、金属/ガラス複合材料体のマイクロ波加熱を行った。これによると、金属(Fe)粉末の体積分率を変化させることにより加熱挙動に変化が生じる事が分かった。少なすぎると高温加熱が不可能であり、十分多い場合迅速に高温加熱が可能であるが、ある範囲の量では加熱開始後、ある潜伏期を持って急激に高温昇温が起こることが分かった。本現象に関し、熱暴走の発生状況を、誘電率の温度依存性から検討した。

(5) 酸化物磁性体の熱処理

フェリ磁性酸化物においてマイクロ波磁場により引き起こされる decrystallization に関する報告が Penn State グループにより成された。このマイクロ/ナノ組織を解明するとともに、この処理による軟磁性材料の作製を試みた。1200℃以上の Fe₃O₄ の迅速加熱により、N₂ 雰囲気でも、FeO の生成傾向があるとともに、Fe₃O₄/FeO のナノオーダーの複合組織が形成されることが判明した。また、ナノスケールの非晶質相の形成も観察した。このような均一マイクロ/ナノ組織を有する磁性体の磁気特性を調べることにより、軟磁性材料としての応用可能性を確認することができた。主に 5.8 GHz シングルモードキャビティを用いた。

(6) 燃焼合成反応によるポーラス複合材料

ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質をエンジンスタート時に迅速に燃焼し、外気

に放出させないために、マイクロ波加熱で迅速加熱が可能なフィルター材料の作製を試みている。このためには耐食性に優れ、金属粒子が分散した多孔質体を作製する必要がある。この目的のために燃焼合成(テルミット)反応を利用し、1200℃以上で生じる2つの発熱ピークの低温側を利用して、多孔体を作製することが可能である事が分かった。フィルターの加熱特性、sootの燃焼特性、フィルターとしての機能特性に関して検討を進めた。

(7) ステンレス鋼酸洗スラッジの乾燥と炭素還元

ステンレス鋼生産における圧延工程では、表面の酸化物スケールを除去する目的から酸洗が行われているが、この排水にはNi, Crを始めとする有価金属が溶解している。この沈殿物が酸洗スラッジとなる。このような副産物から有価金属回収の目的のためにマイクロ波加熱の応用を検討している。スラッジは湿潤物であり、高温還元のためには、脱水乾燥が不可欠である。モデル物質としてFeOOHの結晶水の脱水速度について検討を行い、グラファイトとの混合比等の影響に関して調べた。また高温還元においては、Ni及びCr酸化物の還元に関して調べた。特にCr酸化物は誘電率が高温で急激に増加するため、これを利用して、エネルギーの低量投入で還元することが可能であることが示された。

(8) Ti含有スラグ、Cr含有スラグの処理

中国南西部産のTi含有スラグからTi含有相を抽出する目的で、マイクロ波加熱を利用して、CaTiO₃相の粗大化を図るとともに、サイクリック加熱によりクラックを導入することができ粉砕を容易にすることができた。またCr含有スラグはダイカルシウムシリケートが生成するため、粉状化している。これをグラファイトと混合し、マイクロ波加熱を行うことにより、熱力学から予想される温度より、低く還元が生じることが分かった。これは(7)で論じたようにCr₂O₃の誘電率の大きな温度依存性によるものであると考えられる。その他、高炉スラグの結晶化に及ぼすミリ波(28 GHz)の効果についても調べた。

(9) 含Pbガラスの浸出処理

ブラウン管のファンネルガラスに使用されているPb含有ガラスは、今年度から開始予定の地上デジタル放送に伴って、大量の廃棄が予想されている。Pb含有ガラスから、Pbを抽出し廃棄することが必要である。Pb含有ガラスの酸浸出においてマイクロ波印加を行うことを試みている。一般に浸出反応は遅いことが知られているが、マイクロ波印加による加速を意図するものである。本研究においては、密閉系の試料容器を用い、高温高圧条件で一般加熱との浸出速度の比較検討を行う。

7.研究成果のとりまとめ状況

この特定領域は、一つの目標に向かって全体で取り組む体制が、初年度から最終年度まで、一貫して維持され、効率的に研究が推進されてきた。科研費という特質から、基礎研究、特に、マイクロ波におけるエネルギー変換の研究に、60%のエフォートが投じられてきた。

成果のとりまとめ方法

本領域研究の基礎研究は、コヒーレントな電磁波の電磁力が支配する物質状態に関し、固体プラズマから、物理化学、化学さらに生化学の分野にまたがる多体物理学の根幹をなす非平衡過程の学理への道を開いてきた。この意味において、プラズマから生命までを統一的に司る学理研究であり、この研究の流れは、古典物理学／量子力学の谷間に残されてきた多体の物理学に、新たなツールを提供する物であり、新しい研究領域を生み出しつつある。

工学応用では、エネルギー源を火力・高温ガスから、電力を使ったコヒーレントな電磁波に転換するというエネルギー利用のパラダイム変換を生んだ。産業からの炭酸ガス発生量を格段に削減する方法で、2050年に我国で炭酸ガス発生量を半減あるいは80%削減するための有力な手段であり、21世紀の世界をリードするゲームチェンジング・テクノロジーの創出を目指し社会との連携を図っている。

- ・ この目的のために、本研究の総合報告書を作成する。
- ・ さらに国内学会・国際会議等で積極的に成果を公表する。
- ・ 総合報告書を基本にして、この分野の教科書を分担して執筆する。
- ・ 分担と項目は第 7-1 図を参照されたい。
- ・ 教科書は、大学学部から修士課程学生を対象とする専門書とブルーボックスのような普及版の 2 種類を予定している。

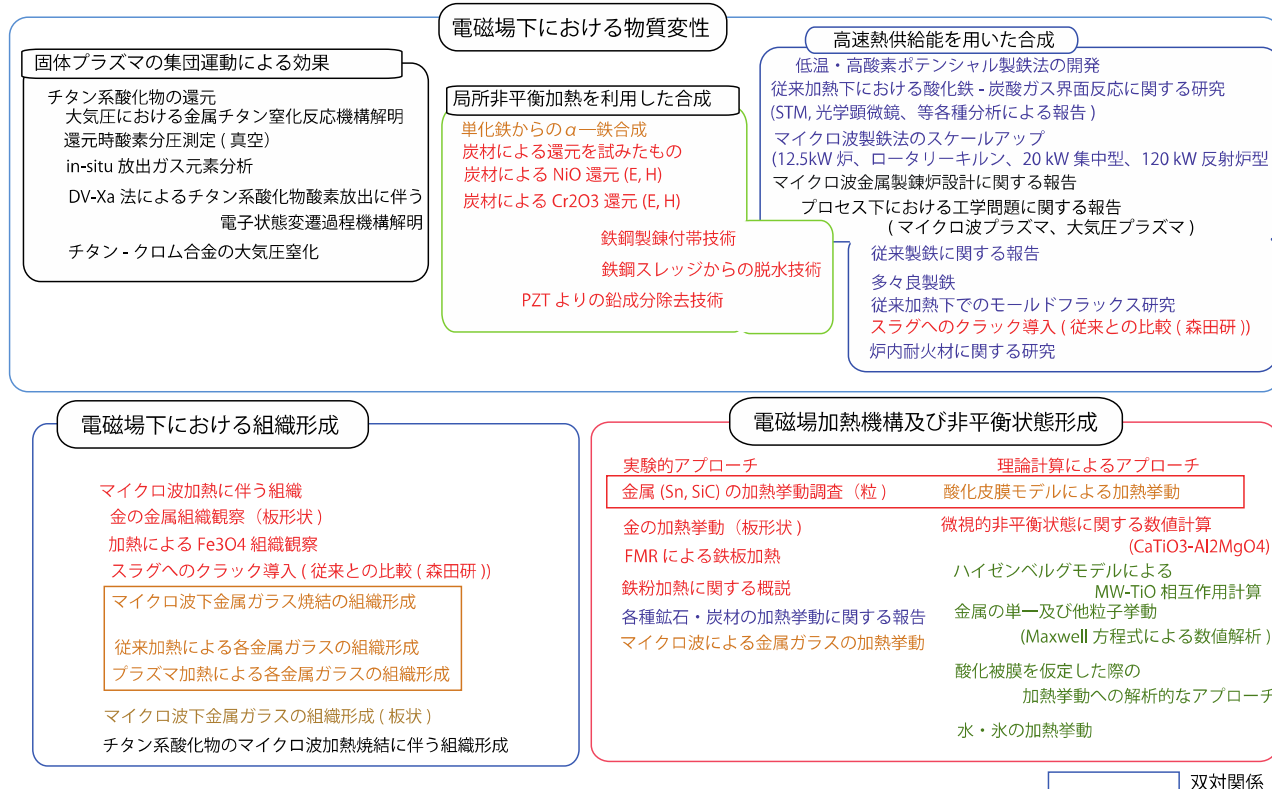
A01: マイクロ波選択加熱を使った
非平衡動的過程の In-Situ 計測実験研究

A02: 金属ガラス / ナノ結晶粉末加熱による
高密度バルク体の作製、構造変化と特性評価

A03: マイクロ波と分子磁性相互作用の理論・分子動力学的研究

A04: マイクロ波照射 低温・高酸素ポテンシャル 迅速高純度製鉄法の開発

A-5 新規マイクロ波加熱法の高度利用による 環境・省エネルギー・材料プロセスの開発



第 7-1 図 執筆分担 (予定)

8.研究成果の公表の状況

(1)主要な論文等一覧について

領域全体の発表論文数

国際雑誌 174, 国際会議 (予稿) 92、国内学会発表 94、合計 359 件 (2011 年 3 月末現在)

知財 出願特許 国内 9 件, 海外 7 件 (内、審査請求済み 9 件)

1. K. Kashimura, J. Fukushima and M. Sato: Oxygen Partial Pressure Change with Metal Titanium Powder Nitriding under Microwave Heating, ISIJ International 51・02・2010 . (査読付き)
2. M. Ignatenko, M. Tanaka and M. Sato : Absorption of microwave energy by spherical nonmagnetic metal particle・*Jpn. J. Appl. Phys.*・48・067001・2009 (査読付き)
3. Akihiro MATSUBARA, Kazuya NAKAYAMA, Shigeki OKAJIMA and Motoyasu SATO “Microscopic and Spectroscopic Observations of Plasma Generation in the Microwave Heating of Powder Material” *Plasma and Fusion Research*, 5 (2010) 041.
4. Sadatsugu Takayama, Kazuhisa Kakurai, Masayasu Takeda, Akihiro Matsubara, Yoshikazu Nishihara, Junichi Nishijo, Saburo Sano, Nobuyuki Nishi and Motoyasu Sato, “Investigation of crystal structure formation under microwave heating” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment Volume 600 (2009) 246-249.
5. Satoshi Horikoshi, Akihiro Matsubara, Sadatsugu Takayama, Motoyasu Sato, Futoshi Sakai, Masatsugu Kajitani, Masahiko Abe, Nick Serpone, “Characterization of microwave effects on metal-oxide materials: Zinc oxide and titanium dioxide” *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 362–367.
6. Takashi WATANABE, Motoyasu SATO, Sadatsugu TAKAYAMA and Akihiro MATSUBARA “Observation of Diffusive Flows during Liquid Phase Microwave Sintering” *Plasma and Fusion Research* 4, 9 (2009) 1.
7. A. Matsubara, S. Takayama, S. Okajima, and M. Sato, “Evolution of the near-UV emission spectrum associated with the reduction process in the microwave iron making”, *Journal of Microwave Power Electromagnetic Energy*, 42 (2008) 4.
8. A. Matsubara, S. Takayama, K. Nakayama, T. Kaneba, M. Tomimoto, R. Akiyama, S. Okajima, and M. Sato “Investigation of the microwave iron-production process with multipoint pyrometric and spectroscopic measurements”, *Plasma and Fusion Research*, 3 (2008) S1085.
9. S. Takayama, G. Link, A. Matsubara, S. Sano, M. Sato, M. Thumm “Microwave Frequency Effect for Reduction of Magnetite” *Plasma and Fusion Research* 3 (2008) S1036.
10. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue : Fabrication of Ni-Nb-Sn metallic glassy alloy powder and its microwave-induced sintering behavior・*J. Microwave Power and Electromag. Energy*・43・17・2009 (査読付き)
11. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue・ Microwave-induced sintering of NiNbTiPt metallic glass blended with Sn powders using a single-mode applicator・*J. Physics: Conf. Series*・144・012049・2009 (査読付き)
12. D.V. Louzguine-Luzgin, G.Q. Xie, S. Li, A. Inoue, N. Yoshikawa and M. Sato : Microwave-induced heating of a single glassy phase and a two-phase material consisting of a metallic glass and Fe powder・*Phil. Mag. Lett.*・89・86・2009 (査読付き)
13. G.Q. Xie, M. Suzuki, D.V. Louzguine, S. Li, M. Tanaka, M. Sato and A. Inoue : Analysis of electromagnetic field distributions in a 915 MHz single-mode microwave applicator *Progress In Electromagnetics Research, PIER*・89・135・2009 (査読付き)
14. 佐藤元泰 : マイクロ波加熱の原理・*金属*・80・5-10・2010
15. M. Tsujii, N. Miyamae, M. Hashimoto, M. Nishio, S. Hikino, N. Ishigami, and I. Tanaka, Shape and Size Controlled Synthesis of Gold Nanocrystals Using Oxidative Etching by AuCl₄⁻ and Cl⁻ Anions in Microwave-Polyol Process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302, No.1-3, 587-598 (2007). (査読付き)
16. X.-L. Tang, P. Jiang, G.-L. Ge, M. Tsujii, S.-S. Xie, and Y.-J. Guo, Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)-capped Dendritic Gold Nanoparticles by One-step Hydrothermal Route and Their High SERS Effect, *Langmuir*, 24, No. 5, 1763-1768 (2008). (査読付き)
17. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Yanagida, T. Kawai, Y. Wada Magnetic Cu-Ni (core-shell) nanoparticles in a one-pot reaction under microwave irradiation *Nanoscale*, Vol. 2, No. 4, pp. 515-523 (2010). (査読付き)

18. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakamoto, T. Kono, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada
Microwave-assisted synthesis of monodisperse nickel nanoparticles using a complex of nickel formate with long-chain amine ligands *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 82, pp. 1044-1051 (2009). (査読付き)
19. Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada
In Situ Observation of Nonequilibrium Local Heating as an Origin of Special Effect of Microwave on Chemistr. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp. 8965-8970 (2010). (査読付き)
20. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Chikata, S. Katoh, Y. Wada
Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 321, No. 1, pp. 8-11 (2009). (査読付き)
21. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, K. Yamada, T. Sakata, Y. Wada
Nucleation and Growth of Magnetic Ni-Co (Core-Shell) Nanoparticles in a One-Pot Reaction under Microwave Irradiation *Chem. Mater*, vol. 23(1), pp. 75-84 (2011). (査読付き)
22. Tomohiro Ohta, Takeru Ito, Masahiro Shimizu, Lisa Tauchi, Huy-Danh Nguyen-Tran, Jong-Chul Park, Byoung-Suhk Kim, Ick-Soo Kim, and Kazuchika Ohta, Development of Novel Synthetic Method of Carbon Nanotubes from Electrospun Polystyrene Fibers by Using Microwave Heating, *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/pat.1723. (査読付き)
23. Yusaku Takagaki, Huy-Danh Nguyen-Tran and Kazuchika Ohta, Development of Facile Synthetic Methods of Carbon Nanotubes by Using a Domestic Microwave Oven, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 1100-1106 (2010). (査読付き)
24. M.Ignatenko, M.Tanaka and M.Sato : Absorption of microwave energy by spherical nonmagnetic metal particle • *Jpn.J.Appl.Phys.* • 48 • 067001 • 2009 (査読付き)
25. M.Tanaka and M.Sato • Mechanism of enhanced heating of salty water and ice under microwaves • JMPEE (International Microwave Power and Energy Institute) • 42 • 62-69 • 2008 (査読付き)
26. M.Suzuki, M.Ignatenko, M.Yamashiro, M.Tanaka and M.Sato : Numerical study of microwave heating of micrometer size metal particles • *ISIJ (Iron and Steel Institute of Japan)* • 48 • 681-684 • 2008 (査読付き)
27. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Yanagida, T. Kawai, Y. Wada :
Magnetic Cu-Ni (core-shell) nanoparticles in a one-pot reaction under microwave irradiation *Nanoscale* Vol. 2, No. 4, pp. 515-523, 2010 (査読付き)
28. T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakamoto, T. Kono, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada
Microwave-assisted synthesis of monodisperse nickel nanoparticles using a complex of nickel formate with long-chain amine ligands *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 82, pp. 1044-1051, 2009. (査読付き)
29. Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada
In Situ Observation of Nonequilibrium Local Heating as an Origin of Special Effect of Microwave on Chemistry, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp. 8965-8970, 2010 (査読付き)
30. A. Naito and Y. Tasei, Separation of local field of individual protons in nematic phase of 4'-ethoxybenzylidene-4-n butylaniline by microwave heating 2D NMR spectroscopy, *Material Scienc & Technology*, 2886-2898, 2010 (査読付き)
31. V.D. Buchelnikov, D.V. Louzguine, A.P. Anzulevich, I.V. Bychkov, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Modeling of microwave heating of metallic powders, *Physica B: Condensed Matter*, 査読有, 403 (2008) 4053-4058.
32. V.D. Buchelnikov, D.V. Louzguine, G.Q. Xie, S. Li, N. Yoshikawa, M. Sato, A.P. Anzulevich, I.V. Bychkov, and A. Inoue, Heating of metallic powders by microwaves: Experiment and theory, *Journal of Applied Physics*, 査読有, 104 (2008) 113505.
33. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Microwave-induced sintering of Ni-Nb-Ti-Pt metallic glass blended with Sn powders using a single-mode applicator, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 144 (2009) 012049.
34. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Fabrication of Ni-Nb-Sn metallic glassy alloy powder and its microwave-induced sintering behavior, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 査読有, 43 (2009) 17-22.
35. D.V. Louzguine, G.Q. Xie, S. Li, A. Inoue, N. Yoshikawa and M. Sato, Microwave-induced heating of a single glassy phase and a two-phase material consisting of a metallic glass and Fe powder, *Philosophical Magazine Letters*, 査読有, 89 (2009) 86-94.
36. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Effect of Sn on microwave-induced heating and sintering of Ni-based metallic glassy alloy powders, *Intermetallics*, 査読有, 17 (2009) 274-277.
37. D.V. Louzguine, S. Li, G.Q. Xie, A. Inoue, N. Yoshikawa and M. Sato, Microwave radiation processing of metallic glassy powders, *The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 査読有, 43 (2009) 51-55.

38. S. Li, G.Q. Xie, D.V. Louzguine, Z.P. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Phase transformation and heating behaviors of iron based ceramic powders in a single mode microwave applicator, *J. Alloys Comp.*, 查読有, 476 (2009) 482-485.
39. S. Li, G.Q. Xie, D.V. Louzguine, M. Sato and A. Inoue, Glass formation in a Ni-based multicomponent alloy by mechanical milling and microwave treatment of the obtained powders, *Mater. Trans.*, 查読有, 50 (2009) 1489-1492.
40. D.V. Louzguine, G.Q. Xie, S. Li, A. Inoue, N. Yoshikawa, K. Mashiko, S. Taniguchi and M. Sato, Microwave-induced heating and sintering of metallic glasses, *J. Alloys Compd.*, 查読有, 483 (2009) 78-81.
41. S. Li, D.V. Louzguine, G.Q. Xie, M. Sato and A. Inoue, Development of novel metallic glass/polymer composite materials by microwave heating in a separated H-field, *Mater. Lett.*, 查読有, 64 (2010) 235-238.
42. G.Q. Xie, S. Li, D.V. Louzguine, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Ni-Nb-Sn bulk metallic glass matrix composites fabricated by microwave-induced sintering process, *Metall. Mater. Trans. A*, 查読有, 41 (2010) 1714-1719.
43. S. Li, G.Q. Xie, D.V. Louzguine, Z.P. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Phase transformations in Si-based alloy powder mixtures induced by microwave heating in a 2.45 GHz single-mode applicator, *Intermetallics*, 查読有, 18 (2010) 2030-2033.
44. S. Li, G.Q. Xie, D.V. Louzguine, M. Sato and A. Inoue, Microwave-induced sintering of Cu-based metallic glass matrix composites in a single-mode 915-MHz applicator, *Metall. Mater. Trans. A*, 查読有, 42 (2011) 1463-1467.
45. S. Li, G.Q. Xie, D.V. Louzguine, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Microwave heating of metallic powders in a multimode and a single mode applicator, *Proc. of Global Congress on Microwave Energy Applications*, 查読無, (2008), 305-308.
46. D.V. Louzguine, S. Li, G.Q. Xie, A. Inoue, N. Yoshikawa and M. Sato, Microwave treatment of metallic glassy powders, *Proc. of Global Congress on Microwave Energy Applications*, 查読無, (2008), 313-316.
47. V.D. Buchelnikov, D.V. Louzguine, G.Q. Xie, S. Li, N. Yoshikawa, M. Sato, A.P. Anzulevich, I.V. Bychkov, and A. Inoue, Penetration of microwave radiation through metallic powders, *Proc. of Global Congress on Microwave Energy Applications*, 查読無, (2008), 521-524.
48. V.D. Buchelnikov, D.V. Louzguine, N. Yoshikawa, M. Sato, A.P. Anzulevich, I.V. Bychkov and A. Inoue, Modeling of microwave heating of metallic powders, *Proc. of Global Congress on Microwave Energy Applications*, 查読無, (2008) 251-255.
49. M. Ignatenko and M. Tanaka, Effective permittivity and permeability of coated metal powders at microwave frequency, *Physica B*, 405, 352–358 (2010). 查読有
50. M. Tanaka, H. Kono, and K. Maruyama, Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field, *Phys. Rev. B.*, 79, 104420 (2009). 查読有
51. M. Ignatenko, M. Tanaka, and M. Sato, Absorption of microwave energy by spherical nonmagnetic metal particle, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 067001 (2009). 查読有
52. H. Sakaeda, Y. Nishiyori, Y. Shirakawa, T. Yoshimura, T. Kusumoto, S. Ohuchi, Analysis of Protein and Peptide of Cultured Microorganism under Microwave Irradiation, *Peptide Science* 341-342 (2009). 查読有
53. H. Sakaeda, Y. Nishiyori, Y. Shirakawa, T. Yoshimura, T. Kusumoto, S. Ohuchi, Analysis of Protein and Peptide of Cultured Microorganism under Microwave Irradiation, *Peptide Science*, 341-342 (2009). (查読付き)
54. T. Yoshimura, Y. Shirakawa, N. Sakaeda, S. Ohuchi, Molecular Weight Control of the Peptide Intermediate by the Microwave Assisted Hydrolysis of Protein, *Peptide Science*, 133-134 (2009). 查読有
55. M. Tanaka and M. Sato, Mechanism of enhanced heating of salty water and ice under microwaves, *JMPEE (International Microwave Power and Energy Institute)*, 42, 62-69 (2008). 查読有
56. M. Murakami and M. Tanaka, Nano-cluster expansion into vacuum and quasi-mono energetic spectrum by uniformly distributed contaminant ions, *Phys. Plasmas*, 15, 082702 (2008). 查読有
57. M. Tanaka and M. Sato, Microwave heating of water, ice and saline solution: Molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, 126, 034509 1-9 (2007). 查読有
58. K. Nakai, H. Kono, Y. Sato, N. Niitsu, R. Sahnoun, M. Tanaka, Y. Fujimura, Ab initio molecular dynamics and wavepacket dynamics of highly charged fullerene cations produced with intense near-infrared laser pulses, *Chemical Physics*, 338, 127–134 (2007). 查読有
59. S. Arimitsu, D. Wakino, K. Nishida, K. Uchibayashi, S. Ohuchi, Correlation of the Dipole Moment of Amino Acid Derivatives and the Reaction Yield in Microwave Assisted Peptide

- Synthesis, *Peptide Science*, 205-206 (2007). 査読有
60. S. Arimitsu, D. Wakino, K. Nishida, K. Uchibayashi, S. Ohuchi, Correlation of the Dipole Moment of Amino Acid Derivatives and the Reaction Yield in Microwave Assisted Peptide Synthesis, *Peptide Science* 2007, 205-206. (査読付き)
 61. T. Yoshimura, Y. Shirakawa, N. Sakaeda, S. Ohuchi Molecular Weight Control of the Peptide Intermediate by the Microwave Assisted Hydrolysis of Protein, *Peptide Science* 2009, 133-134
 62. H. Sakaeda, Y. Nishiyori, Y. Shirakawa, T. Yoshimura, T. Kusumoto, S. Ohuchi, Analysis of Protein and Peptide of Cultured Microorganism under Microwave Irradiation, *Peptide Science* 2009, 341-342. (査読付き)
 63. Ichiro SEKI and Kazuhiro NAGATA, Reduction Kinetics of Hematite Powder Mechanically Milled with Graphite, *ISIJ International*, 査読有 vol.46, 2006, 1-7.
 64. 永田和宏、日本刀の原料—玉鋼—を作るたたら —高炉製鉄を超える低温高速高純度鉄製造法—、*未来材料*、査読無、6巻、2006、2-5.
 65. 永田和宏、マイクロ波加熱とは—多様な応用展開—「たたら」とマイクロ波製鉄、*金属*、査読無、76巻、2006、870-875.
 66. Kotaro ISHIZAKI, Kazuhiro NAGATA and Tetsuro HAYASHI, Production of Pig Iron from Magnetite Ore-Coal Composite Pellets by Microwave Heating, *ISIJ International*, 査読有, vol.46, 2006, 1403-1409.
 67. Kotaro ISHIZAKI and Kazuhiro NAGATA, Selectivity of Microwave Energy Consumption in the Reduction of Fe_3O_4 with Carbon Black in Mixed Powder, 査読有, *ISIJ International*, vol.47, 2007, 811-816.
 68. Kotaro ISHIZAKI and Kazuhiro NAGATA, Localized Heating and Reduction of Magnetite Ore with Coal in Composite Pellets Using Microwave Irradiation, 査読有, *ISIJ International*, vol.47, 2007, 817-822.
 69. TORU YAMASHITA, TOMOYA NAKADA and KAZUHIRO NAGATA, *In-Situ* Observation of $Fe_{0.94}O$ Reduction at High Temperature with the Use of Optical Microscopy, 査読有, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol.38B, 2007, 185-191.
 70. Kazuhiro NAGATA, Innovation of iron making by microwave heating, 査読有, *Japan Soc. of Electromagnetic Wave Energy Applications*, Proc. 1st GCMIEA 2008 MAJIC, 2008, 273-273.
 71. Miyuki HAYASHI, Keiji TAKAGI and Kazuhiro NAGATA, Effects of electric and magnetic fields on microwave induced carbothermic reduction of magnetite mixtures, 査読有, *Japan Soc. of Electromagnetic Wave Energy Applications*, Proc. 1st GCMIEA 2008 MAJIC, 2008, 325-326
 72. Kotaro ISHIZAKI and Kazuhiro NAGATA, Carbothermal reduction of magnetite by microwave irradiation, 査読有, *Japan Soc. of Electromagnetic Wave Energy Applications*, Proc. 1st GCMIEA 2008 MAJIC, 2008, 453-456
 73. Kazuhiro NAGATA, Keita KODAMA and Miyuki HAYASHI, Kinetics of carbothermic reduction of magnetite powder mixed with graphite heated by microwave, 査読有, *Japan Soc. of Electromagnetic Wave Energy Applications*, Proc. 1st GCMIEA 2008 MAJIC, 2008, 457-460.
 74. Masahiro HOTTA, Miyuki HAYASHI and Kazuhiro NAGATA, Microwave absorption mechanisms of raw materials and refractories for iron making —permittivity and permeability measurements of SiO_2 and Fe_3O_4 —, 査読有, *Japan Soc. of Electro-magnetic Wave Energy Applications*, Proc. 1st GCMIEA 2008 MAJIC, 2008, 537-540.
 75. Akihiro Matsubara, Motoyasu Sato, Sadatsugu Takayama, Kazuya Nakayama, Takahiro Kaneba, Katsumi Ida, Kazuhiro Nagata and Shigeki Okajima, Investigation of Microwave-Carbothermic Reduction of Magnetite with the Integrated Microscopic Imaging Spectrometer, 査読有, *Japan Soc. of Electromagnetic Wave Energy Applications*, Proc. 1st GCMIEA 2008 MAJIC, 2008, 739-739.
 76. Kazuhiro Nagata and Miyuki Hayashi, Pig iron making by microwave heating, 査読有, Proc. 7th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, vol.1, 2008, 134-142.
 77. Kazuhiro NAGATA, Miyuki HAYASHI, Motoyasu SATO and Kotaro ISHIZAKI, CO₂ Saving Process for Steel Making by Microwave, 査読有, Proc. 4th Interl. Congress on the Science and Technology of Steelmaking, vol.1, 2008, 638-641.
 78. Kyosuke HARA, Miyuki HAYASHI and Kazuhiro NAGATA, Melting of Iron Powder with Graphite by Microwave Heating, 査読有, Proc. 4th Interl. Congress on the Science and Technology of Steelmaking, vol.1, 2008, 658-661.
 79. Kazuhiro NAGATA, Pig Iron Making by Microwave Heating for Reducing CO₂ Gas Emission, 査読有, Proc. 13th VDEh—ISIJ-Seminar on Metallurgical Fundamentals, vol.1, 2008, 1-9.

80. M.Hotta, M.Hayashi, A.Nishikata and K.Nagata, Complex Permittivity and Permeability of SiO₂ and Fe₃O₄ Powders in Microwave Frequency Range between 0.2 and 13.5GHz, 査読有, ISIJ International, vol.49, 2009, 1443-1448.
81. M.Hayashi and K.Nagata, Pig Iron Making by Microwave Heating for Reducing CO₂Gas Emission by Half, 査読有, Proc. Ironmaking for Sustainable Development 2010, 137-140
82. K.Kashimura and K.Nagata, Removal of Fe₃O₄ Film Using Atomsphere Transferred Plasma at Low Temperature, 査読有, ISIJ International, vol.50, 2010, 169-173.
83. 永田和宏、マイクロ波加熱による革新的製鉄技術、査読無、金属、80、2010、44-50.
84. K.Kashimura, K.Nagata & M.Sato, Concept of furnace for metal refining by microwave heating- A design of microwave smelting furnace with low CO₂ emission -, 査読有, Materials Transactions, vol.51, 2010, 1847-1853. 23 M.Hotta, M.Hayashi & K.Nagata, Complex permittivity and permeability of a-Fe₂O₃ and Fe_{1-x}O powders in the microwave frequency range between 0.2 and 13.5 GHz, 査読有, ISIJ International, vol.50, 2010, 1514-1516
85. K.Nagata, Pig iron making from powdery iron ores, 査読有, Proc. of 8th Japan-Brazil Symp. on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, 2010, 142-147
86. N.Yoshikawa and T.Kato, Ferromagnetic Resonance Heating of Fe and Fe₃O₄ by 5.8 GHz Microwave Irradiation., J. Phys. D: Applied Physics,43,(2010),425403 (査読付き)
87. N.Yoshikawa, Fundamentals and Applications of Microwave Heating of Metals., J.Microwave Power and Electromagnetic Energy,44(1),(2010),4-13. (査読付き)
88. N.Yoshikawa, H.Wang and S.Taniguchi Application of Microwave Heating to Reaction between Soda-Lime Glass and Liquid Al for Fabrication of Composite Materials., Materials Transactions, 50(5),(2009),1174-1178. (査読付き)
89. N.Yoshikawa, Z.Cao, D.Louzuin, G.Xie, S.Taniguchi, Micro/nano structure observation of microwave-heated Fe₃O₄., Journal of Materials Research , 24(5),(2009),1741-1747. (査読付き)
90. K.Iwasaki, K.Mashiko, Y.Saito, N.Yoshikawa, H.Todoroki and S.Taniguchi Application of Microwave Technique for Dehydration of Sludge Generated in a Stainless Steel Plant., ISIJ International , 49(4),(2009),596-601. (査読付き)
91. Z.Cao, Z.Wang, N.Yoshikawa and S.Taniguchi, Microwave heating characteristic of multilayered structures in a single mode cavity, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy,43(1),(2009),23-26. (査読付き)
92. N.Yoshikawa, Y.Tokuyama, Numerical Simulation of Temperature Distribution in Multi-Phase Materials as a Result of Selective Heating by Microwave Energy, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy,43(1),(2009),27-33. (査読付き)
93. Z.Cao, N.Yoshikawa and S.Taniguchi, Microwave Heating Behavior of Nanocrystalline Au Thin Films in Single Mode Cavity. Journal of Materials Research,24(1),(2009),268-273. (査読付き)
94. Z.Cao, N.Yoshikawa and S.Taniguchi Directional selectivity of microwave H field heating of Au thin films and non-doped Si plates., Mater. Chem. Phys., 117, (2009),14-17. (査読付き)
95. 吉川昇、金属のマイクロ波加熱の基礎と応用.日本金属学会 までりあ(日本金属学会会報),48(1),(2009),3-10. (査読付き)
96. Z.J.Wang, Y.Otsuka, Z.Cao, N.Yoshikawa and H.Kokawa, Rapid Crystallization of Sol-Gel-Deposited Lead Zirconate Titanate Thin Films by 2.45GHz Microwave Irradiation. Jpn.J.Appl.Phys, 47(9),(2008),7519-7522. (査読付き)
97. Z.J.Wang, Z.P.Cao, Y.Otsuka, N.Yoshikawa, H.Kokawa and S.Taniguchi Low temperature growth of ferroelectric lead zirconium titanate thin films using the magnetic field of low power 2.45GHz microwave irradiation., Applied Physics Letters,92,(2008),222905-1-222905-3. 査読付
98. N.Yoshikawa, H.Wang, K.Mashiko and S.Taniguchi, Microwave heating of Soda-Lime Glass by Addition of Iron Powder., Journal of Materials Research,23(6),(2008),1564-1569. (査読付き)
99. N.Yoshikawa, K.Mashiko, Y.Sasaki, S.Taniguchi and H.Todoroki, Microwave Carbo-thermal Reduction for Recycling of Cr from Cr-containing Steel Making Wastes., ISIJ International, 48 (5),(2008),697-702. (査読付き)
100. Z.Cao, Z.Wang, N.Yoshikawa and S.Taniguchi, Microwave Heating Origination and Rapid Crystallization of PZT Thin Film in Separated H Field.[Journal of Physics D, 41 (9) , (2008),092003-092006. (査読付き)
101. 吉川昇、マイクロ波による金属の加熱と応用., 装華房 材料の科学と工学,45(3),(2008),78-82.
102. N.Yoshikawa, E.Ishizuka, K.Mashiko and S.Taniguchi, Carbon Reduction Kinetics of NiO by Microwave Heating of the Separated Electric and Magnetic Fields., Metall. Mater. Trans. B, 38 (6),(2007),863-868. (査読付き)

103. N.Yoshikawa, D.V. Louzguin, K. Mashiko, H.Wang, G.Xie, M.Sato, S.Taniguchi and A.Inoue
Microstructures of Microwave Heated Soda-Lime Glass/Fe Composite and Ni-Zr-Nb-Ti-Pt
Metallic Glasses., Materials Science Forum, 558-559,(2007),1459-1464. (査読付き)
104. N.Yoshikawa, E.Ishizuka, K. Mashiko, Y.Chen and S.Taniguchi, Brief Review on Microwave
(MW) Heating, Its Application to Iron & Steel Industry and to the Relevant Environmental
Techniques., ISIJ International,47(4),(2007),523-527] (査読付き)
105. N.Yoshikawa, D.V.Louzguine-Luzgin, K. Mashiko, G.Xie, M.Sato, A.Inoue and S.Taniguchi,
Microstructural Changes during Microwave Heating of Ni52.5Nb10Ti15Pt7.5 Metal Glasses.,
Materials Transactions, Express Rapid Publication,48(3),(2007),632-634. (査読付き)
106. C. Yan, E. Ishizuka, N. Yoshikawa and S. Taniguchi, Crack Generation in Blast Furnace Slag
Bearing High Titanium by Microwave Cyclic Heating., ISIJ International,47(2),(2007),193-196.
(査読付き)
107. N.Yoshikawa, E.Ishizuka, K. Mashiko and S.Taniguchi, Difference in Carbo-thermal Reduction
Reaction Kinetics of NiO in Microwave E- andH-fields., Mater.Letters,61, (2007), 2096-2099.
108. 吉川昇、マイクロ波と物質の相互作用及びマイクロ波加熱の応用. [粉末冶金協会 粉体および粉末
冶金,54(8),(2007),556-559] (査読付き)
109. 吉川昇、マイクロ波加熱による材料・環境への応用、最近の話題と研究.[分離技術会 分離技
術,37(1),(2007),12-16]
110. T.Kuroki, Y.Uchida, H.Takizawa and K.Morita, Effects of 28GHz/2.45GHz Microwave
Irradiation on the Crystallization of Blast Furnace Slag, ISIJ International, 47(2007), 592-595.
(査読付き)

(2)ホームページについて

情報社会において、ホームページの充実が重視されている。本研究領域では、ホームページ作成の外注も考慮したが、冗費であるとの判断から、Webを自作することにした。計画研究A03の田中基彦教授の努力によって維持して来た。アクセス数に関しては、継続的なアクセス数はカウントしていない。

(3)公開発表について

主催・共催 国際会議、学会、研究会等

18年度

- * 第6回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム:平成18年11月2-4日、ソフトピアジャパンセンター大垣
- * 第9回「プラズマと物質科学」の研究討論会:平成19年1月10, 11日:核融合科学研究所
- * 研究者招聘:平成19年3月15日:Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Germany, Guido Link氏
核融合科学研究所を訪問、セミナーと情報交換
- * 第1回 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション開催:平成19年3月28日春期大会、千葉工業大学

19年度

- * 日本鉄鋼協会マイクロ波プロセッシング研究Gr研究会:平成19年7月13日、東北大学工学部青葉記念会館
- * 第2回 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション開催:平成19年9月18日秋期大会、岐阜大学
- * 第1回 日本電磁波エネルギー応用学会(JEMEA)開催:平成19年9月26日、仙台市戦災復興記念館
- * 研究者招聘:平成19年12月20日:Penn State Univ., D. Agrawal氏、第1回公開シンポジウムに参加
- * 第10回「プラズマと物質科学」の研究討論会:平成20年1月9-10日:核融合科学研究所

- * 第4回 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション開催:平成20年3月27日春季大会、武蔵工業大学

20年度

- * GCMEA2008:平成20年8月4-8日、大津プリンスホテル:マイクロ波エネルギー応用に関する国際会議
- * 日本鉄鋼協会マイクロ波プロセッシング研究Gr研究会:平成20年11月5日、東北大学工学部青葉記念会館
- * 第11回「プラズマと物質科学」の研究討論会:平成20年1月15-16日:核融合科学研究所
- * 第4回 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション開催:平成21年3月30日春季大会、東京工業大学

21年度

- * 日本金属学会公募シンポジウム「マイクロ波ミリ波テラヘルツ波と物質との相互作用及び新たな応用分野」、平成21年9月15,16日京都大学
- * 日本電磁波エネルギー応用学会(JEMEA)シンポジウム、平成21年11月18-20日、東京理科大学
- * 第12回「プラズマと物質科学」の研究討論会:平成21年12月21日:核融合科学研究所
- * 第5回 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション開催:平成22年3月30日春季大会、筑波大学

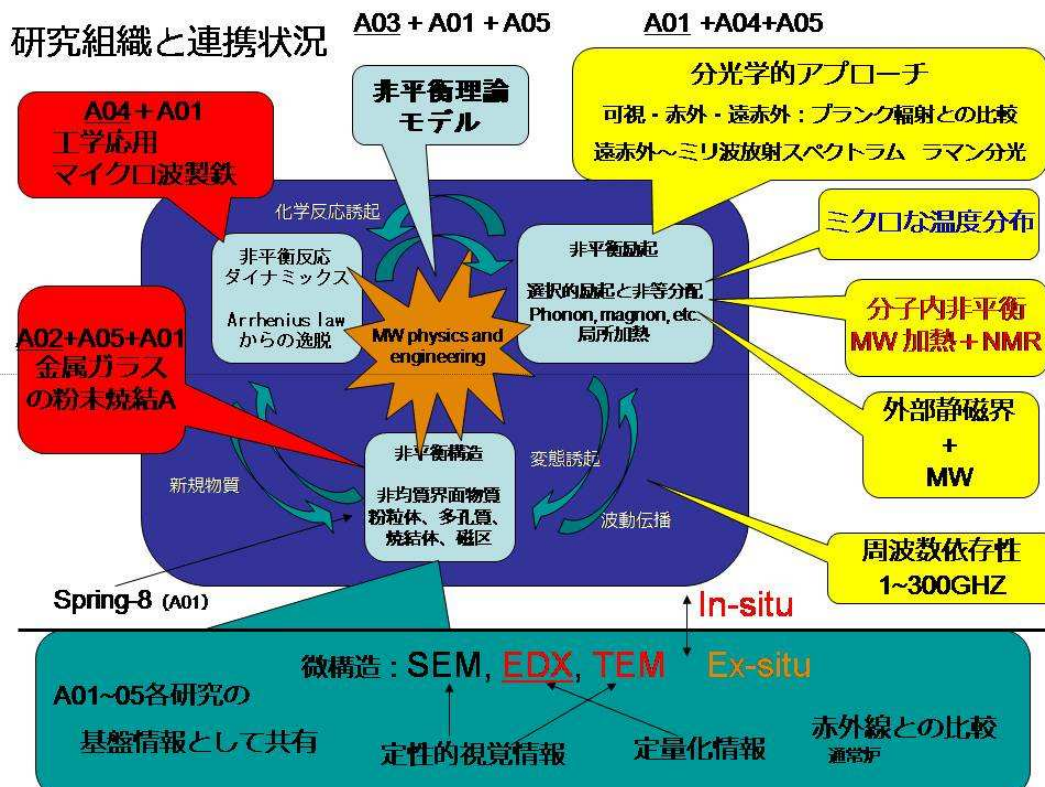
22年度

- * 平成22年度日本鉄鋼協会秋季大会、国際セッション9月、北海道大学
- * 日本電磁波エネルギー応用学会(JEMEA)シンポジウム、平成22年11月、九州大学
- * 第6回 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション開催:平成23年3月、東京都市大
- * 日本物理学会 領域2,3合同シンポジウム開催 「マイクロ波・テラヘルツ波による加熱の物理機構」
平成22年9月、大阪府立大学

9. 研究領域の研究組織と各研究項目の連携状況

	計画研究	公募研究
総括班 代表 佐藤元素	A01 In-situ 計測 代表 佐藤元素	K01 MW+NMR 代表 内藤晶 K02 非熱平衡化学代表 和田雄二
	A02 金属ガラス粉末冶金 代表 D.ルズキン	K03 マイクロ波生化学 代表 大内将吉 関連する研究：K02, K05
	A03 理論構築 代表 田中基彦	K04 スラッグ処理 代表 林 哲郎
	A04 マイクロ波製鉄 代表 永田和宏	K05 ミリ波・THz 光道誠太郎 K06-08 素材開発、レアメタル回収 吉川健、岸本昭、西岡浩樹
	A05 環境応用・冶金 代表 吉川昇	

各班の課題は広いスペクトラムを持っているが、下図に示すように、マイクロ波励起・非平衡物理の解明とその応用という共通の課題に相互の密接な協力によって進めている。領域内の情報の共有流、人的交流、専門分野知識の相互提供という点で、理想的な運営がなされている。



10.研究費の使用状況

産業応用を指向する計画班 A04 の予算の一部を公募研究に配分した。このため、マイクロ波溶鉱炉に使用するクライストロン管およびその電源の予算を縮小することが必要となった。このほかの研究費使用状況については、平成 18-22 年度実績報告書に記載の通りである。

購入した設備は、引き続き実験および理論シミュレーション計算に継続的に使用している。

本領域は 22 年度で終了したが、研究を推進した組織は、可能な限り継続させ、更に研究を推進してゆく。

本研究は、基礎研究だけに限定するならば、大学の実験室規模で可能であった。しかし、マイクロ波高炉の原理実証用の高炉を作るには、多くの困難を伴った。その第 1 は、高圧ガス、消防、電波法、その他関連法規を満たすための付帯設備費用、設計・試作のための要員など、科研費にと云う基礎研究目的外の作業があったことも事実である。核融合科学研究所は、大型実験設備の建設、運用に豊富な経験が蓄積されており、所内の経験者の協力、電源設備、実験室設備等の活用によって、実験にこぎ着けることが出来た。実験終了後の実用化を見据え、130 kW クライストロン設備をはじめとする大型機材の利用を図るため、製鉄会社等と連携を強化しているところである。

11.当該学問分野及び関連学問分野への貢献度

人類は、物材を加熱し加工することによって、文明を築いてきた。このエネルギー源として、「熱」即ち、ボルツマン型の速度分布を持つ火炎（高温ガス・プラズマ）およびプランクの法則に従う自然発光による赤外線が用いられてきた。19 世紀末のヘルツらによって電磁波が発見され、まもなくマルコーニ、エジソンらによって、無線通信への応用が始まった。この発明は、周波数スペクトラムが狭く位相が揃った電磁波を人工的に作り出した点で、人類文明上のエポックであった。同調した単色の電磁波を使い、通信・レーダーという情報技術が大発展を遂げる。しかし、この電磁波エネルギーの物材加工への応用という点は、殆ど顧みられなかった。偶発的な副産物として電子レンジが誕生し、補助的に使われてきたに過ぎない。

本特定領域は、火炎による在来加熱とマイクロ波加熱の差違を、周波数のスペクトラムと位相という物理学の基礎的性質に遡って解明してきた。

特に、工業製品の大部分を占める固体、液体の加熱加工に於いては、これらの物質が非圧縮性であるところから、その内部エネルギーの付与は、 $PdV=0$ として、熱 Q にのみ頼ってきた。我々は、物理学、なかんずく、熱力学に立ち返り、物質中の電荷に作用する電磁力 F と結晶格子の微小変移 dx が有効に働くことを、実験的に実証し、マイクロ構造の熱力学というジャンルを拓いてきた。

この基礎学理の究明と工学応用を両輪とした研究組織を編成し、異分野間の有機的な強い結合を実現した。5 か年間に、日本電磁波エネルギー応用学会の創設、日本学術振興会の先導的研究開発委員会の発足、関連学会のマイクロ波セッションの設置、日米欧亜にまたがる国際会議組織の発足など、既存の領域を超えて新しい学際研究が世界的に展開されている。

低炭素社会の要求、原子力発電の後退という局面に於いて、太陽光からの電力を効率よく物材加工に振り向ける最も有力な手段として、マイクロ波加熱の研究開発は重要になってくる。マルコーニによる無線通信から 100 年、人類は新しい炎（ほのお）を手に入れようとしている。マイクロ波エネルギーの高度利用に、物理的基礎を与えたことは、ギリシャ神話のプロメテウスではないだろうかと思ふのである。

12.研究計画に参画した若手研究者の成長の状況

本研究領域に参画した若手の研究者は、領域の発展に大きな貢献、足跡を残した。

ポストクの若手研究者の就労について、計画研究 A01、A03 を事例として、分析したい。

樫村敬一郎氏：東京工業大学博士課程に在学中、計画研究 A04 の永田教授の下で、熔融塩の電気化学的振る舞いを研究して学位を取得。
平成 20 年より、核融合科学研究所の COE 研究員として計画研究 A01 において、実験の分かる理論系の研究者として活躍した。熱力学を固体に応用するとどうなるかという発想に与えた、彼の貢献度は大きい。自身も、2 カ年半に 6 通の査読付き論文を書き上げた。
平成 23 年 4 月より、京都大学生存圏研究所ミッション研究員に移籍。

松原章弘氏：核融合研の COE 研究員、引き続き科研費研究員として勤務。
マイクロ波による製鉄実験をはじめとする加熱過程の分光分析を担当。マイクロ波が作用している時に、スペクトラムがプランク輻射と同一かという測定研究は、興味深い。
この精密分光分析は、研究領域に方向性を示した。S/N の向上など、今後の努力によって、マイクロ構造の熱力学における示量変数になる可能性を含んでいる。同じく、THz レーザーを使ったドップラーシフトの実験により、超音波振動の励起を観測する実験も、単結晶を使って、原理実証に成功し、多結晶粉体に拡張する実験をおこなった。
S/N の限界に挑戦することで、研究者として成長を遂げた。
現在は、日本原子力機構に研究員として勤務している。

Ignatenko, Maxim 氏：核融合研および中部大学で科研費研究員として勤務。
ロシア・イルクーツク大学修士課程を優秀な成績で修了後に来日、九州大学で理学博士学位を取得。理論物理と解析数学に特異な才能をもち、本特定領域の理論研究班で、非磁性金属粉末のマイクロ波加熱機構の解明で大きな業績をあげた。とくに、単体の金属球がマイクロ波磁気成分の侵入による励起渦電流のジュール損失で加熱されること、金属粉末冶金のマイクロ波加熱を実サイズで解明する金属粉体の「実効媒質」理論を確立して、メソスケールで初めて加熱実験の理論解析を行ったこと、は特筆に値する。
本特定領域終了後の平成 23 年 6 月からは、アメリカ・オハイオ州立大学の研究員として、メタマテリアルの世界で新たな研究に取り組んでいる。

このほかに、当領域の研究に直接、間接的に関わっていただいた若手研究者は多数いる。大変優秀な方々にもかかわらず、パーマネントな研究ポストが得られない現実がある。そのため、博士課程卒業業者でも、企業に就職してゆく者が多い。

13.総括班評価者による評価の状況

実験、理論ともに着実に成果が上がってきていると考えます。

理論については、マイクロ波と物質の相互作用についての基礎論から、現実系のシミュレーションまで幅広く理論的解析が着実に進んでいる。マイクロ波は原子、分子へ直接的な効果を与えるよりは、その集団的運動に影響を及ぼすものであり、分子系に存在するもともと大きな揺らぎの中で、その効果を正確に抽出することは、非常にチャレンジングな問題であろう。

実験研究においては、新しいマイクロ波ペクトル法の展開が重要課題であり、本研究領域においては、マイクロ波と NMR 検出を組み合わせた方法など新測定法の開発がなされており、これを通じて更なる新しい学問展開が期待される。マイクロ波のコヒーレントな弱い摂動は、分子の集団運動とその効果を調べるのに最も適しており、分子系の相転移、生体高分子機能の発現などにかかわる揺らぎの効果の解明に大きな力を発揮すると思われる。

このように本領域研究は、物性、分子科学、生物学などの広範な学問領域にも強いインパクトを与える可能性を示してきており、本領域の更なる発展を期待している。

(分子科学研究所・所長 大峰巖教授)

機構解明については、理論面で、A03 班を中心に、加熱機構に関して着実な進歩があった。和田によるできるだけ実験の要素を分離しつつ、一歩ずつマイクロ波照射効果を解明しようとする方向は、時間がかかってもこれから続けるべきであろう。

松原らのレーザードップラー計、NMR などの新しい計測技術開発も重要である。このためには、マイクロ波励起から、非線形・非平衡過程を経て、コヒーレント(?)な振動が励起されるモデルを構築しておく必要がある?

光藤、吉川、滝澤、吉川、福島らによる新しい物質作製法については、どんどん新しい結果がでてきそうである。しかし、後 1 年などで、まとめる部分も明確にしておくほうがいいであろう。(どこまでやるのか)

佐野の微粒子系の繋がりや誘電率、透磁率との関係は、メタマテリアル(人工微細構造体)との関係で興味深い。マイクロ波による金属粉末の焼結と関係がありそうである(田中の理論・シミュレーションあり)。

特定研究については、計画研究間、計画班間の連携の成果を要求されるであろうから、このあたりも意識して、後 1 年研究すべきであろう。

マイクロ波加熱・反応の学理については、実験的にはどんどん新しい現象が出ているので、この機構を後 1 年で解決するのは無理なので、どこまで学理を構築するかをある程度意識して理論、実験を進めたほうがいいだろう。

古くから確立していたと思われていた電磁波分野は、物質との非線形・不可逆・非局所過程相互作用を利用した新奇な現象の発見により新しい局面を迎えている。特定研究はその機構解明への最初のプロジェクトであり、領域代表者の強いかつ広い見識により 4 年を経て漸く部分的ではあるが学理が確立されようとしている。応用が先行して機構解明が進んでいないケースもあるが、だからこそ、今後の息の長い研究とそれに対する資金面での国家的なサポートが必要であると考ええる。

関連学振委員会

学振第 182 委員会 「テラヘルツ波科学技術と産業開拓」

先導的開発研究委員会 「メタマテリアルの物理と応用」

先導的研究開発委員会 「電磁波励起非平衡反応場の物理化学と産業応用」

(大阪大学 萩行正憲教授)

昨年度の中間報告以後の 5 グループ (A01~A05) の計画研究班と新しい公募研究 (K01~K05) の成果が発表された。各課題でこれまで以上に豊富なデータが得られているとともに、残された課題の解明に向けた精力的な挑戦が感じられ、密度の高い発表会であり、次回がさらに期待される会議であったといえる。

計画研究においてはいずれのグループも前半の成果を基にした後半の目的達成に向けた成果の提示と活発な議論がなされた。A01 は基礎研究に対応するもので、マイクロ波加熱の機構に関してこれまで得られている成果を判りやすくまとめた発表とともに、現在米国で話題にな

っている「マイクロ波加熱における超音波励起」の研究がトピックスとして紹介された。後者については話の全容を消化しきれない点もあったが、今後のより詳細な検討が待たれる。

A02（金属ガラス）、A03（理論）についてはトピックス的な点よりもこれまでの成果の再確認や議論の緻密化に重点を置いた発表がなされた。なおA02においても上記超音波励起の問題をA01の研究者と共同で議論することが期待される。

A04はマイクロ波製鉄の実用化をもくろむ応用研究が中心であるが、20kW装置における銑鉄製造の成功とともに、120kW装置の製作状況が示され、順調な研究の進展が確認できた。

A05は金属、セラミックス、ポリマーのみならずたんぱく質などのバイオマテリアルにまでまたがる多種多様な材料にゆいてのマイクロ波加熱・処理に関する発表であるが、多くの信頼性のあるデータが得られていて、各種材料に対するマイクロ波固有の効果を明らかにする努力が十分認められた。そしてマイクロ波照射と加熱される材料の微細構造との関連が話題になりつつあることが示され、これに関するA01とA05のグループの共同討議が期待された。

公募研究については計画研究との関連で認められた個々の研究課題について、目的に応じた成果が得られていることを確認できた。

(大阪大学名誉教授 三宅正司)