

機関番号：11301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18070002

研究課題名（和文） 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課題名（英文） Utilization of New Microwave Heating Methods to Environmental
Technology, Energy Saving and Materials' Advanced Processing.

研究代表者 吉川 昇 (YOSHIKAWA NOBORU)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：70166924

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グ処理、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。

研究成果の概要（英文）：

In this project, newly developed and investigated microwave heating processes were applied to materials processing and to environmental processing such as treatments of industrial wastes, with detailed consideration on their physical principles. Development of effective heating processes by electric/magnetic field separated heating, which was applied for heating metal particles and films, fundamental study on ferro-magnetic resonance heating and its application to magnetic material processing. On the other hand, energy efficiency and energy saving possibility in the microwave processing processes especially taking advantages of the microwave characteristic heating features in treatment of steel making slag and valuable metal reduction and recycling processes were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	41,600,000	0	41,600,000
2007年度	32,200,000	0	32,200,000
2008年度	20,200,000	0	20,200,000
2009年度	16,800,000	0	16,800,000
2010年度	16,800,000	0	16,800,000
総計	127,600,000	0	127,600,000

研究分野：循環材料プロセス学

科研費の分科・細目：材料工学、構造機能材料

キーワード：マイクロ波、環境技術、材料プロセス、省エネルギー、廃棄物

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波加熱は、1946年発見される以

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) 915MHz: 波長が長いので、キャビ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 AO2 班の金属ガラス焼結において行なわれた。
- (b) 2.45GHz: 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なった。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 2.45GHz, 5.8GHz 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°C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°C1min.)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°C以上の Fe_3O_4 の迅速加熱により、 N_2 雰囲気でも、 FeO の生成傾向があるとともに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 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 5.8GHz 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°C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の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ない、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、 CaTiO_3 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

ことができ粉碎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 Cr_2O_3 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(28GHz)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浮ことを試みている。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、高温高压条件で一般加熱との浸出速度の閉殻検討を行う。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 33 件)

1. N. Yoshikawa and T. Kato, Ferromagnetic Resonance Heating of Fe and Fe_3O_4 by 5.8 GHz Microwave Irradiation., J. Phys. D: Applied Physics, 43, (2010), 425403.、査読有り
2. 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 MATERIYA (日本金属学会会報), 48(1), (2009), 3-10.、査読有り
3. 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.、査読有り

[学会発表] (国際会議 計 26 件)

1. N. Yoshikawa and T. Kato, Ferro-Magnetic Resonance (FMR) Heating of Magnetite Powder Compact and Iron Sheet.,

Proc. of Materials Science and Technology (MS&T), Oct. 20th (2010) Houston USA, CD
2. 齋藤洋一、増子健一、岩崎和夫、吉川昇、谷口尚司、轟秀和、「ステンレス鋼酸洗スラッジのマイクロ波加熱脱水に関するゲーサイトを用いた模擬研究」、日本金属学会/日本鉄鋼協会共同セッション春期講演大会、3月30日(2009)

3. N.Yoshikawa, H.Wang, K.Mashiko and S.Taniguchi, Microwave heating of metal powder/soda-lime glass mixture., Proc.of Global Congress on Microwave Energy Applications (GCMEA2008),CD,(2008) Aug. 5th.

〔図書〕(計3件)

1. Noboru Yoshikawa, Recent Studies on Fundamentals and Application of Microwave Processing of Materials. Source: Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials

ISBN 978-953-307-522-8, Edited by: Stanisław Grundas Publisher: InTech, Feb., 2011 (電子書籍)

2. 吉川昇、金属のマイクロ波加熱と最近の材料・環境技術へのマイクロ波応用 - 諸現象と留意点. [アグネ技術センター 金属, 76(8), (2006), 864-869.]

3. 吉川昇. 特集にあたって, マイクロ波加熱とは - 多彩な応用展開 -. [アグネ技術センター 金属, 76(8), (2006), 483-576]

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称: Crを含有する有価金属含有副産物のマイクロ波加熱炭素還元法
発明者: 吉川昇、谷口尚司、轟秀和
権利者: 日本冶金工業(株)
種類: 特許
番号: 特願 2007-068969
出願年月日: 2007年3月16日
国内外の別: 国内

名称: マイクロ波を用いた含水有価金属含有物質の脱水方法
発明者: 轟秀和、岩崎和夫、増子健一、齋藤洋一、吉川昇、谷口尚司
権利者: 日本冶金工業(株)
種類: 特許
番号: 特願 2009-012929
出願年月日: 2009年1月23日
国内外の別: 国内

名称: 高周波磁場を用いた磁性部材の加熱方法
発明者: 加藤 智紹、吉川 昇、藤井 博行
権利者: 日立金属(株)
種類: 特許
番号: 特願 2010- 176093
出願年月日: 2010年8月5日
国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
吉川 昇 (YOSIKAWA NOBORU)
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号: 70166924

(2) 研究分担者
滝沢 博胤 (TAKIZAWA HIROTSUGU)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90226960

森田 一樹 (MORITA KAZUKI)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 00210170

(3) 連携研究者