

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656406

研究課題名（和文） 自己温度制御機能を有する誘導加熱発熱体の創製

研究課題名（英文） Preparation of induction heating element having self-temperature controllability

研究代表者

安盛 敦雄（YASUMORI ATSUO）

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：40182349

研究成果の概要（和文）：

マンガン亜鉛フェライト磁性半導体、セリウムドーパチタン酸バリウム（CBT）PTC半導体、低軟化点ガラスを複合化することで、高周波磁場下で発熱する材料を作製し、電気・磁気特性、磁気発熱挙動を調査した。ガラスの割合と電気伝導度の関係から、高周波磁場による発熱はフェライトの渦電流損が大きく関与することがわかった。複合体はフェライトの含有量に応じた磁気発熱を示したが、CBTによるフェライトの渦電流の十分な制御には至らなかった。

研究成果の概要（英文）：

Heat generation materials under high frequency magnetic field were composed from manganese-zinc ferrite of magnetic semiconductor, cerium doped barium titanate (CBT) of PTC semiconductor and glass of low softening temperature. Their electric, magnetic and heat generation properties were investigated. The eddy current loss of the ferrite was found to mainly participate in the heat generation under high frequency magnetic field. The composite materials showed the heat generation in accordance with the content of ferrite. However, the composite could not be extended in controlling the eddy current of the ferrite.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：誘導加熱、PTC特性、磁気発熱、フェライト、ガラス

1. 研究開始当初の背景

ガンの治療方法の一つであるハイパーサーミアは、ガン組織が正常組織と比較してわずかに低い42～45℃で死滅する性質を利用する加温治療法である。特に磁性体をガン組織部位に埋入して高周波電磁誘導により加温する非浸襲的加温法は、ガン組織のみを加温でき、かつ患者負担や副作用が少ない優れた方法として、多くの研究が進められている。この磁性体埋入型の誘導加熱に用いる材料として、磁気ヒステリシス損失を用いる磁性体、渦電流による抵抗発熱を

用いる金属や半導体が検討されているが、加温部の温度制御が非常に大きな課題となっている。

我々は、磁性半導体－ガラス複合材料の研究を進めており、熱処理温度・時間により析出結晶相・結晶粒径・組織を制御することで、フェリ磁性および電気伝導性を示す磁性半導体－ガラス複合体の開発を目指している。これらの複合体のガラス相はケイ酸塩系のため、磁性半導体相がガラス相で保護されていることから、耐熱性や化学耐久性が高い材料となると考えられる。

一方、チタン酸バリウム系半導体では、組成制御により電気抵抗が正の温度特性 (Positive Temperature Coefficient, PTC) を示し、特定の温度領域で急激に電気抵抗が増加することが知られている。この効果を用いて自己温度制御型の発熱体 (サーミスタ) や電流制限素子、回路保護素子などが、すでに実用化されている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、外部高周波磁界により発熱し、かつ加温部分の温度が必要温度範囲で自己制御できる材料を創製することを目的として、発熱相である磁性半導体として Mn-Zn フェライト ($\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, M: Mn^{2+} および Zn^{2+})、PTC 電気伝導特性を示す半導体として Ce ドープ BaTiO₃ 微粒子を選択し、低軟化点のケイ酸塩系ガラスを用いて複合化させることにより、高次構造の磁性半導体-自己温度制御材料複合組織を有する誘導過熱発熱材料を作製し、その電気・磁気特性および磁気発熱特性を調査した。

3. 研究の方法

(1) 固相反応法による Mn-Zn フェライトおよび Mn-Zn フェライト-ガラス複合体の作製と構造・物性の評価

① Mn-Zn フェライトの作製

Fe_3O_4 、 MnO_2 および ZnO を原料として、組成 (mol%) が下記 (a)~(c) になるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した。その後、大気下で 850°C、90 min 仮焼した後、一軸加圧法によりペレット形状に成形し、大気下 1400°C、120 min 焼成し、試料を得た。

- (a) $70\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}15\text{MnO}_2\text{-}15\text{ZnO}$
- (b) $54.6\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}29.3\text{MnO}_2\text{-}16.1\text{ZnO}$
- (c) $40\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}50\text{MnO}_2\text{-}10\text{ZnO}$

② Mn-Zn フェライト-ガラス複合体の作製

Mn-Zn フェライト焼成試料 (ZMFO、組成 (a)) を粉砕し、熔融-急冷法で作製した低軟化点ガラス (GL, $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-ZnO}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) を用い、 $x\text{ZMFO}\text{-}(100\text{-}x)\text{GL}$ (mol%) の組成となるよう混合後、一軸加圧成形したペレット形状試料およびキャピラリガラス (内径 2 mm) に充填した試料を作製し、真空脱気下 (5.0~7.0 Pa) で 600°C、60 min 焼成し Mn-Zn フェライト-ガラス複合体試料を作製した。

③ Mn-Zn フェライト試料および Mn-Zn フェライト-ガラス複合体の構造・物性評価

粉砕試料について X 線回折測定 (XRD) による析出結晶相の同定および振動試料型磁力計 (VSM) による磁化測定を行った。また、ペレット試料について直流 2 端子法により電気伝導度の温度依存性を測定した。

(2) 固相反応法による Ce ドープ BaTiO₃ 試料の

作製と構造・物性の評価

① Ce ドープ BaTiO₃ 試料の作製

BaCO_3 、 TiO_2 、 CeO_2 を原料として、BaTiO₃ に対して CeO_2 が外割で 0.3 mol% となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した。その後、大気下 900°C、60 min 仮焼した後、一軸加圧法によりペレット形状に成形し、大気下 1360°C、120 min 焼成し、試料を得た。

② Ce ドープ BaTiO₃ 試料の構造・物性評価

Mn-Zn フェライト試料と同様に、XRD、直流 2 端子法を用いて、試料の構造および物性の評価を行った。

(3) Mn-Zn フェライト-Ce ドープ BaTiO₃-ガラス複合体の作製

作製した Mn-Zn フェライト (ZMFO、組成 (a))、Ce ドープ BaTiO₃ (CBT) および低軟化点ガラス (GL) を用いて、 $x\text{ZMFO}\text{-}(93\text{-}x)\text{CBT}\text{-}7\text{GL}$ (vol%, $x=0\sim 93$) の組成となるよう混合後、ペレット形状に一軸加圧成形し、真空脱気下 (5.0~7.0 Pa) で 600°C、60 min で焼成を行い、ZMFO-CBT-GL 複合体試料を得た。

(4) 高周波磁界中での発熱特性の評価

① Mn-Zn フェライト-ガラス複合体の評価

寒天、アジ化ナトリウムを用いて生体に類似した熱伝導・熱容量を有する円柱形状の疑似生体材料 (ファントム、直径約 15 mm、高さ約 45 mm) を作製した。疑似生体材料の上部から Mn-Zn フェライト-ガラス複合体試料を充填したガラスキャピラリ試料を挿入し、高周波コイル中に設置した。高周波磁場 (周波数: 200 kHz, 電流: 8 A (印加磁場: 10 Oe に相当), 印加時間: 3 min) を印加し、疑似生体材料に生じた温度分布を、図 1 に示す熱画像測定装置を用いて調査した。

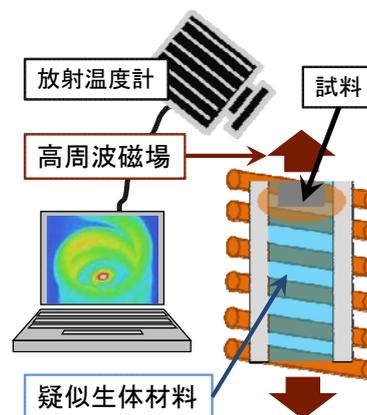


図1 磁気発熱測定装置のモデル図

② Mn-Zn フェライト-Ce ドープ BaTiO₃-ガラス複合体の磁気発熱特性の評価方法

ペレット形状の ZMFO-CBT-GL 複合体試料

を疑似生体材料の上部に埋入し、①と同様の方法で、高周波磁場（周波数：200 kHz、電流：1～8 A（印加磁場：0.6～10 Oeに相当）、印加時間：3～5 min）を印加して疑似生体材料に生じた温度分布を、同様に熱画像測定装置を用いて調査した。

4. 研究成果

(1) 固相反応法による Mn-Zn フェライト試料の作製と構造・物性の評価

① Mn-Zn フェライトの構造・物性の評価

作製した(a)～(c)の試料の XRD パターンを図 2 に示す。すべての試料で強磁性であるスピネル相（Mn-Zn フェライト相）とヘマタイト（ α -Fe₂O₃）相の析出が確認された。その中では、酸化鉄含有量が最も多い組成(a)の試料で、最も多くスピネル相が析出していた。

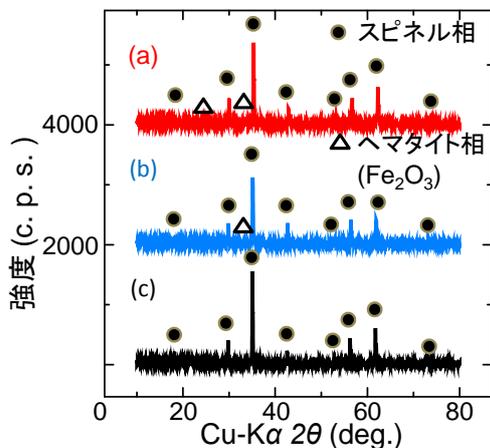


図 2 Mn-Zn フェライト試料の XRD パターン

各試料の磁化曲線を図 3 に示す。この磁化曲線から得られた試料(a)～(c)の各飽和磁化は 79.5, 68.5, 57.0 emu/g、保磁力は 92.6, 80.4, 78.8 Oe であった。したがって、組成(a)の試料で飽和磁化が最大となり、保磁力も同時に増加したが、想定される治療時の印加磁場である 100 Oe 以下に抑えられていることがわかった。

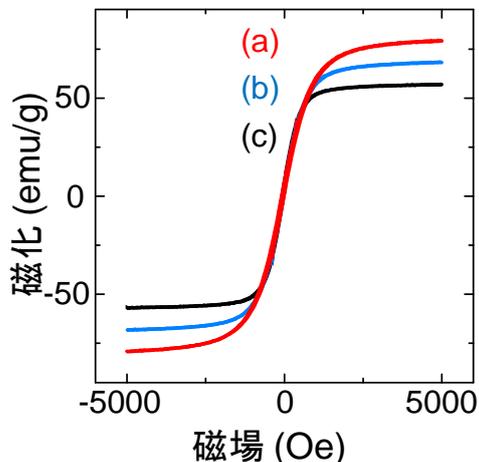


図 3 Mn-Zn フェライト試料の磁化曲線

試料の電気伝導度の温度変化を図 4 に示す。試料(a)～(c)の 80°C での電気伝導度は、 1.19×10^{-3} , 4.52×10^{-4} , 2.53×10^{-5} , $S \cdot m^{-1}$ であった。電気伝導度は温度と共に上昇する半導体的な挙動を示し、最も多くスピネル相が析出していた組成(a)の試料で、最大の電気伝導度を示した。

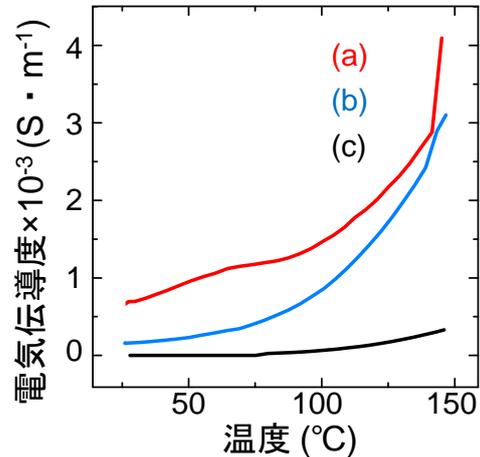


図 4 Mn-Zn フェライト試料の電気伝導度の温度変化

② Mn-Zn フェライトーガラス複合体試料の構造・物性の評価

作製した複合体試料の XRD パターンを図 5 に示す。ガラスのみの試料 (0 : 100) を除くすべての試料で強磁性であるスピネル相（Mn-Zn フェライト相）とヘマタイト（ α -Fe₂O₃）相の析出が確認された。

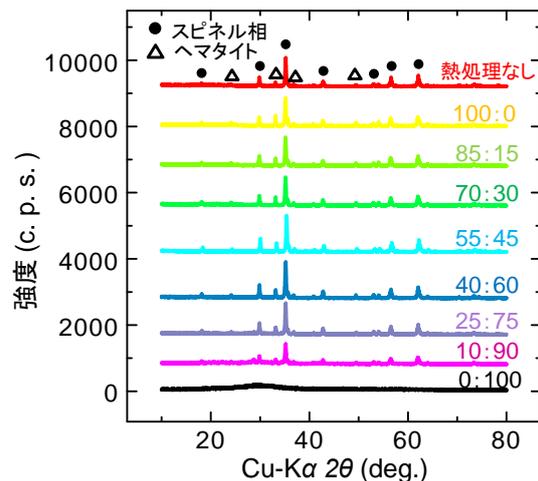


図 5 Mn-Zn フェライトーガラス複合体試料の XRD パターン

各試料の磁化曲線を図 6 に示す。図より、Mn-Zn フェライトのみの試料 (100 : 0) より x=85 組成 (85 : 15) の試料で飽和磁化が僅かに増大して最大となったが、その後は Mn-Zn フェ

ライトの含有量が減少するに連れて、飽和磁化が減少した。

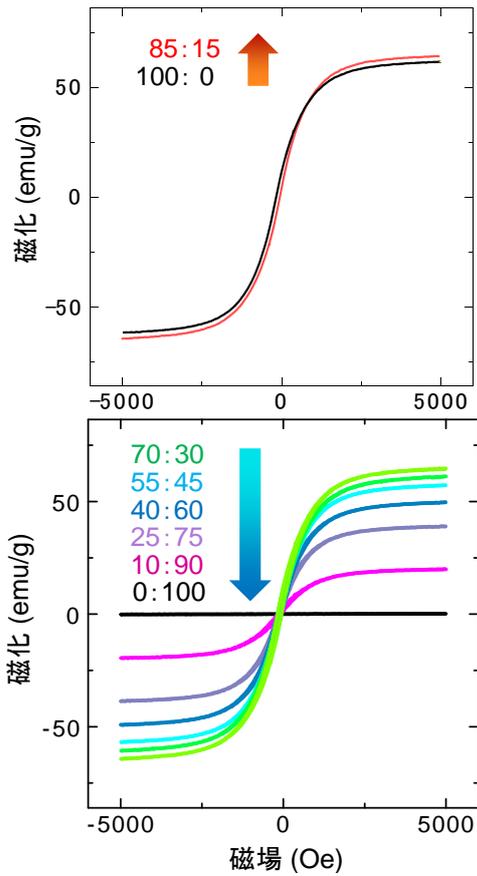


図 6 Mn-Zn フェライトーガラス複合体試料の磁化曲線

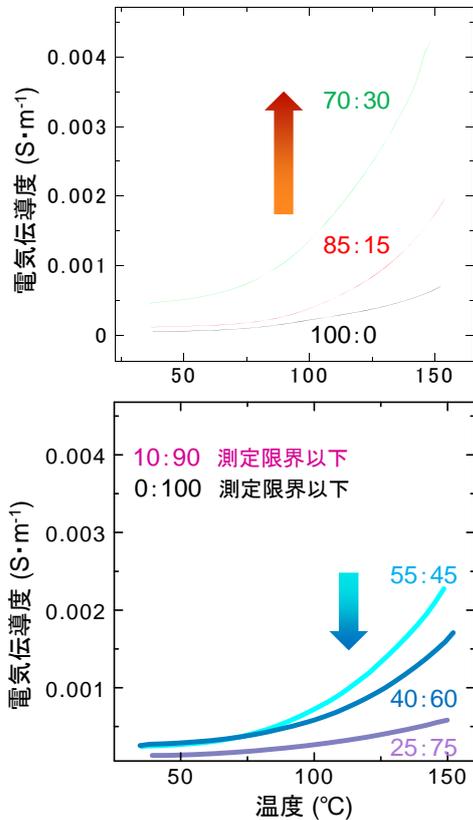


図 7 Mn-Zn フェライトーガラス複合体試料の電気伝導度の温度変化

複合体試料の電気伝導度の温度変化を図 7 に示す。複合体の電気伝導度も温度と共に上昇する半導体的な挙動を示し、Mn-Zn フェライトのみの試料 (100:0) から $x=70$ 組成 (70:30) の試料まで増大し、その後 Mn-Zn フェライトの含有量が減少するに連れて減少した。これは、適度なガラスの混合により焼結性が増し、Mn-Zn フェライト粒子同士の接触により電気伝導パスが増加したことによると考えられる。

(2) 固相反応法により作製した Ce ドープ BaTiO₃ 試料の構造・物性の評価

作製した Ce 添加 BaTiO₃ 試料の XRD パターンは試料が BaTiO₃ 単相であることを示した。図 8 に、Ce 添加 BaTiO₃ 試料の温度-抵抗率変化を示す。絶縁体である BaTiO₃ 相は Ce を添加したことで電気伝導性を発現し、室温 (25°C) で 6.5×10^2 (Ωcm) であった電気抵抗率は 120°C のキュリー点付近を境に急上昇をはじめ、192°C で 5.1×10^5 (Ωcm) を示し、その後急激に減少した。Ce 無添加の試料や仮焼温度・本焼成温度共に 1200°C にした試料では電気伝導性・PTC 特性共に見られなかったのに対し、仮焼温度 900°C、本焼成温度 1360°C で焼成した Ce 添加 BaTiO₃ 試料は PTC 特性を発現することがわかった。

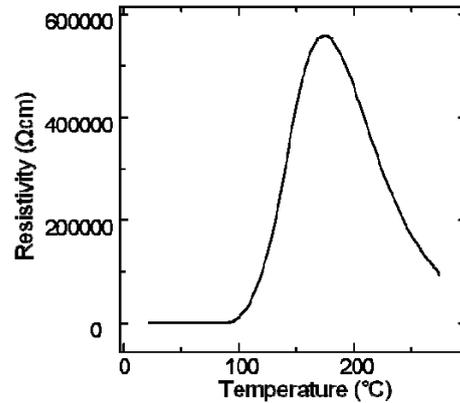


図 8 Ce 添加 BaTiO₃ 試料の抵抗率の温度変化

(3) 固相反応法による Mn-Zn フェライト-Ce ドープ BaTiO₃-ガラス複合体の構造の評価

作製した試料の XRD パターンは、いずれの試料も BaTiO₃ 相、スピネル相 (Mn-Zn フェライト相)、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 相から成り、他相は析出していなかった。したがって、真空脱気下 600°C、60 min の焼成では、Ce 添加 BaTiO₃ と Mn-Zn フェライトは、反応による他相の形成等はしないことがわかった。

(4) 高周波磁界中での発熱特性の評価

① Mn-Zn フェライトーガラス複合体試料

Mn-Zn フェライト-ガラス複合体試料に高周波磁場を印加した時間に対する熱画像データ中での最高温度の変化を図 9 に示す。Mn-Zn フェライトを含有している試料はいずれも発熱を示し、到達温度は Mn-Zn フェライトの含有量が増加するに連れて、上昇した。x=85 組成 (85:15) の試料で約 120°C まで達し、Mn-Zn フェライトのみの試料 (100:0) では約 150°C まで達した。実験で用いた印加磁場 (10 Oe) は熱処理後の Mn-Zn フェライトの保磁力 (組成 (a) である約 180 Oe より非常に小さいことから、この温度上昇は Mn-Zn フェライトのヒステリシス損によるものではなく、渦電流損によるものと考えられる。したがって、複合化する Ce ドープ BaTiO₃ の PTC 効果による電気抵抗率の上昇で、Mn-Zn フェライトの自己発熱温度制御が可能であることが示唆された。

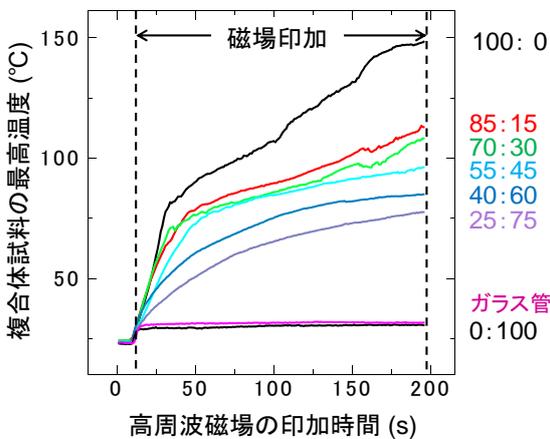


図 9 Mn-Zn フェライト-ガラス複合体試料への高周波磁場印加時間に対する熱画像データ中での最高温度の変化

また、試料のガラス混合比に対する試料中の Mn-Zn フェライトの質量と最高到達温度の変化を図 10 に示す。両者の変化に強い相関があることから、試料からの発熱量は磁性体の含有量に比例しており、複合対中の Mn-Zn フェライトの含有量により、発熱到達温度が制御できることがわかった。

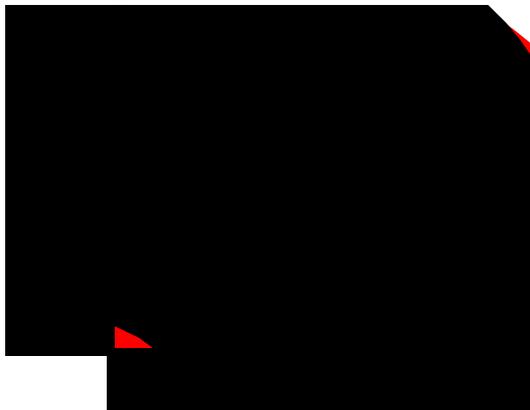


図 10 試料のガラス混合比に対する試料中の Mn-Zn フェライトの質量と最高温度の変化

次に、挿入したガラスキャピラリから 2.5 mm 離れた位置での疑似生体材料の表面温度の変化を図 11 に示す。Mn-Zn フェライトを含むすべての試料で、磁場の印加開始から 180 sec 以内に 45°C 以上に達していた。また x=55 (55:45) 以上の試料では、より短時間で温度が上昇することがわかった。

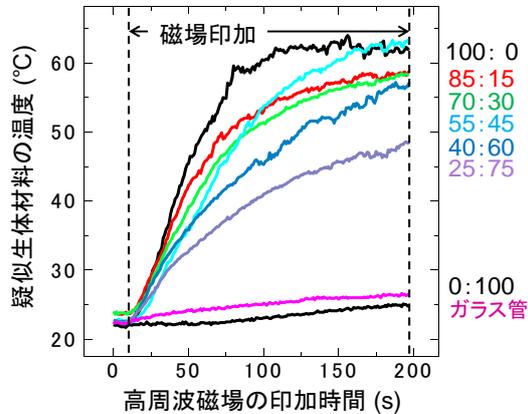


図 11 疑似生体材料の試料近傍の磁場印加中の表面温度の変化

この温度上昇を確認するために、磁場の印加終了後、直ちに疑似生体試料に熱電対を挿入し、ガラスキャピラリから 2.5 mm 離れた位置での疑似生体材料の内部温度の変化を測定した。その結果を図 12 に示す。x=55 組成 (55:45) より Mn-Zn フェライトの含有量の多い試料では、磁場印加終了から 20 sec 経過後でも疑似生体材料の内部の温度が 45°C 以上に達した。これらの結果から、Mn-Zn フェライトとガラスの複合体をニードル状にした材料は、将来目標の 1 つであるガンの温熱治療に適用できる可能性があることがわかった。

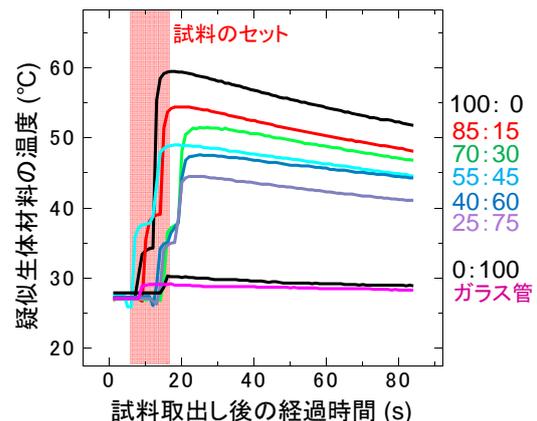


図 12 疑似生体材料の試料近傍の磁場印加後の内部温度の変化

② Mn-Zn フェライト-Ce ドープ BaTiO₃-ガラス複合体試料

Mn-Zn フェライト-Ce ドープ BaTiO₃-ガラス複合体試料 (以下、ZCG 複合体と略す、x=0~93) を疑似生体材料の上部に埋入し、2.5 Oe

(電流値 1 A)の磁場を印加し、温度変化を測定した結果を図 13 に示す。また Mn-Zn フェライトの添加量(体積分率)に対する磁場印加 300 sec 経過時の温度の変化を図 14 に示す。図中には図 8 に示した Ce 添加 BaTiO₃ 試料の電気抵抗率が急激に増加する温度領域を示してある。Mn-Zn フェライトを含まない Ce ドープ BaTiO₃-ガラス複合体試料 (x=0) は発熱を示さないが、x=10 から x=50 の間の組成の試料は、Mn-Zn フェライトの体積分率に比例して温度が上昇した。また x=10 以上のいずれの試料も 300 sec 経過時の温度は 50°C 以上に達していた。一方、x=93 の試料では発熱温度の上昇が抑制される傾向が認められた。

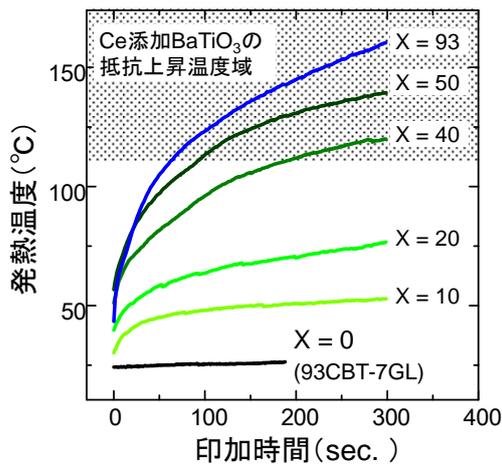


図 13 ZCG 複合体試料への高周波磁場印加時間および組成に対する疑似生体材料中に埋入した状態での試料表面の温度変化

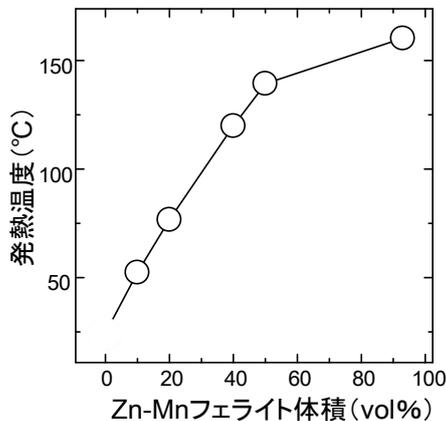


図 14 磁場印加 300 sec 経過時の疑似生体材料中に埋入した状態での試料表面温度の組成による変化

これらの結果から、Ce ドープ BaTiO₃ を混合した複合体でも高周波磁場を印加することで、将来のガンの温熱治療に適用できる十分な発熱を示すことがわかった。また Ce ドープ BaTiO₃ のみを添加した試料は発熱を示さず、発熱温度は概ね Mn-Zn フェライトの含有量に比例していることから、Mn-Zn フェライトの含有

量によって発熱温度を制御できることがわかった。

一方、同様に疑似生体材料の上部に埋入した組成 x=40 試料に 2.5 Oe (電流値 1 A) または 10 Oe (電流値 8 A) の磁場を印加して、温度変化を測定した結果を図 15 に示す。図 13 と同様に Ce 添加 BaTiO₃ 試料の電気抵抗率が急激に増加する温度領域を図中に示してある。10 Oe (電流値 8 A) の磁場を印加した場合、Ce 添加 BaTiO₃ の電気抵抗が上昇し、Mn-Zn フェライトの抵抗値よりも大幅に高くなる温度域でも、発熱温度の上昇の抑制は認められなかった。この結果より、Ce 添加 BaTiO₃ の PTC 効果により Mn-Zn フェライトの高周波磁場下での渦電流による発熱を制御するためには、Mn-Zn フェライトと Ce 添加 BaTiO₃ の混合比および相互の分散状態を、さらに詳細に検討する必要があることがわかった。今後、引き続き各因子を最適化して、磁気発熱の自己温度制御の実現を目指す。

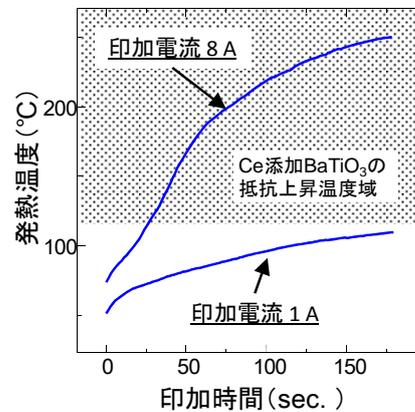


図 15 ZCG 複合体試料への高周波磁場印加時間に対する疑似生体材料中に埋入した状態での試料表面の温度変化

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

山本 浩之、柳田 さやか、安盛 敦雄、「キャピラリーガラスと複合化したマンガン亜鉛フェライトの電気・磁気および磁気発熱特性」、第28回 日本セラミックス協会・関東支部研究発表会、2012年08月08日、静岡大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安盛 敦雄 (YASUMORI ATSUO)
東京理科大学・基礎工学部・教授
研究者番号：40182349

(2) 研究協力者

柳田 さやか (YANAGISDA SAYAKA)
東京理科大学・基礎工学部・嘱託助教
研究者番号：40579794

水谷 和揮 (MIZUTANI KAZUKI)

東京理科大学・基礎工学研究科・大学院生

山本 浩之 (YAMAMOTO HIROYUKI)
東京理科大学・基礎工学研究科・大学院生