受賞記念講演

鉄・マンガン溶液の共焙焼法によるフェライト材料製造プロセスの開発, 事業化

落合達四郎

TDK (株)テクニカルセンター, 〒272-8558 市川市東大和田 2-15-7.

Development of Ferrite Raw Powder Production Process with Thermal Decomposition of Iron and Manganese Chloride Solution by Spray Roaster

Tatsushiro Ochiai

Technical Center, TDK Corp., 2-15-7 Higashi-Ohwada, Ichikawa 272-8558.

Received April 1, 1998

SYNOPSIS

The present review is concerned with the development of the power ferrite with high performance and low cost, which is especially manufactured by use of the spray roasting of Fe-Mn binary system. Electro-magnetic properties of ferrite are influenced by chemical composition and microstructure and also being very sensitive for stress induced in the grain and bulk. Therefore, to obtain the ferrite having high performance by the conventional solid phase reaction process, it is very important to use raw material powder with high purity and good dispersion itself. The highly homogeneous dispersion of Fe and Mn ions which are consist of the main composition of power ferrite, was successfully carried out by our new process which is characterized by the spray roasting the mixed solution of both Fe and Mn chloride, purified in advance. We finally established the whole process from raw materials to sintering process for the production of ferrite with higher performance and lower cost.

KEY WORDS

Mn-Zn ferrite, spray roasting, chloride solution, purification, power loss

1 はじめに

昭和54年, 当時電機・電子機器のIC化の動きが高まりつつあり, その供給電源としてスイッチング電源の需要, 伸長が著しいと予想された。ソフトフェライト分野では, 従来のテレビに使用されているフライバックトランス用パワーフェライトを, さらに低損失化, 高周波化する必要性が高まっていた。

通常のフェライト製造方法では, 原料酸化物あるいは炭酸塩を混合し, これを仮焼成, 粉碎して材料を製造している (Fig.1)。高性能フェライトの量産には, 得られる原材料の化学的純度, 相の均一性, 粉体物性 (粒度分布, 反応性), といった固有の物性が微細構造制御の可否を決定し, 磁気特性に反映されるのでその選択は非常に重要である。さらにコストを考慮し最良の組合せを選定する。幸い日本では, 自動車や家電産業の発展と, 優秀な製鉄技術により, 薄板鋼板の生産が増大し, その酸洗工程から塩酸を回収する際に副生する良質な酸化鉄がコストパフォーマンスの良いフェライト生産を支えてくれた¹⁾。しかし当時鉄鋼業界では酸洗に替わって石クリーン法というサンドブラスト法が注目されており, もしこれが採用されると酸

化鉄原料の供給がショートするといった危機感があった。このような状況下で, 長期にわたって安定に高性能で安価なパワーフェライトを供給できるプラントを開発する目的でプロジェクトがスタートした。

2 噴霧共焙焼による Mn-Zn フェライト製造プロセスの開発
2.1 プロセス開発のコンセプト

フェライトの磁気特性は化学的な組成, そのイオン分布といった因子と, 結晶粒子径, 粒径分布, 格子欠陥, 粒界構造, 空孔分布といった微細構造因子によって決定される²⁾。そこで次のような焼結体を, 原料事情によらず長期にわたって安定に制御し得る製造プロセスを開発のコンセプトとした;

- 1) 結晶粒子径が揃っており, 小さな粒径でも高密度に焼結可能である。
- 2) 結晶粒子間の組成変動が少なく, イオン分布がきちんと配置される。
- 3) 粒界は薄く, 均一に, 高抵抗層に形成できる。
- 4) 粒界が結晶粒子に及ぼす応力を小さくする。

Fig.1 Comparison of process flow with conventional process and co-roasting process.

これらを実現するための焼結前の材料粉体は、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下であって粒度分布がシャープであり、材料に含まれる不純物の元素と量は所定値以下で、しかも粒界に高抵抗薄層を形成する添加元素が有効に制御出来、化学成分が均質に分散され、低コストであることが望まれる³⁾。

このような材料粉体を作るには、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の平均粒径でシャープな粒度分布を持ち、極めて高純度でかつ低コストな原料入手が不可欠であるが、当時入手出来る原料でこれらを満たすものはなかった (Fig.2)。そこで塩化物混合溶液噴霧焙焼法に着目して種々実験を重ね、フェライト製造法としては全く新しいプロセスに挑戦することにした。

Fig.2 Relationship between raw powder of Fe_2O_3 and performance of ferrite.

Fig.3 Schematic drawing of counter flow co-roasting system.

2.2 全工程を高特性、省力、環境配慮化に

Mn-Zn フェライトの構成元素の均一分散を考えれば、 FeCl_2 、 MnCl_2 、 ZnCl_2 の3成分の混合溶液を噴霧焙焼すれば良いが、 ZnO の平衡蒸気圧が他の2成分(Fe_2O_3 、 MnO_2)と比べてかなり高いので、焙焼炉下部より一緒に捕集することが困難であることから、焙焼は Fe_2O_3 、 MnO_2 の2成分のみとし、 ZnO は後で混合することにした(Fig.3)。幸い ZnO は得られる原料粉末がサブミクロンの微粉であり、凝集さえ注意すれば再度仮焼をしなくても、分散可能と判断した。また ZnO がフェライト化するとき体積膨張を伴うが、パワーフェライトでは ZnO の組成比が、たかだか10 mol%であり、異常膨張も2%以下であり、焼結のプログラムさえ配慮すれば問題ないと考えた。もし ZnO 組成比の多い高透磁率材を製造する場合には、後述するように(3.4項) ZnO の代わりに ZnFeO_4 を使用すればよい。いずれにせよFig.4に示すように、材料製造の全工程にわたって、高純度、省力、クリーン化を心がけ、出来る限り湿式高濃度高分散スラリーで通し、仮焼を省略することにした。従来法と比較した工程フローをFig.1に示す。

2.3 FeCl_2 、 MnCl_2 共焙焼粉の特長

- 1) 従来粉に比べて微粉であり($0.5\mu\text{m}$)、粒度分布がシャープである(Fig.5)。
- 2) 主成分イオンの分散が良いTable 1。(後に新日鐵のグループが開発した3元噴霧焙焼法⁴⁵⁾ではさらにZnの分散度が改善されている。この方法は ZnO の蒸発の問題を、排ガスと並流で粉体を捕集する事により解決している。脱塩素と

Table 1 Comparison of composition deviation with conventional powder and spray roasted powder.

CV-value of X-ray intensity about ferrite powder measured by EPMA. (σ/x %)			
	Fe	Mn	Zn
Spray roasted	6.6	13.3	25.5
Conventional	7.3	24.8	49.8

$0.5\mu\text{m}$ 程度まで粒成長させる技術が確立されれば理想的の方法と思う。)

3 主な研究内容

3.1 FeCl_2 溶液精製法

出発原料はスクラップ鉄、フェロマンガ、ン、電解マンガ、ンといったフレキシビリティーに富んだものにするために、塩酸に溶解して FeCl_2 、 MnCl_2 溶液にする際、不純物の除去を効率的に行う必要がある。Fig.4にプロセスの概略図を示す。原料固体はカーボン製反応塔中で向流的に熱塩酸と接触する。熱塩酸は反応塔下部より次第に鉄(マンガ、ン)イオン濃度を高め、オーバーフローする時点ではpH4程度に達する。冷却後セライト等の濾過助剤と混合濾過することにより、析出した SiO_2 等の不純物を吸着除去する。スクラップ鉄中の SiO_2 分は熱塩酸中で高分子のゾル状多ケイ酸となり、一旦溶出し、さらに塩酸中のFeイオン濃度が上がり、水素イオン濃度が下がるにつれ、ゲル状の含水ケイ酸 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ に変化し、さらにxが小さくなって行き、濾別除去し易くなるものと思われる⁶⁾。

Fig.4 Schematic diagram of developed new manufacturing process.

Spray Roasted Powder

Conventional Solid Reaction Milled Powder

Fig.5 SEM photos of spray roasted powder and conventional calcined powder.

3.2 ICP-Qによるオンライン分析法

塩化物溶液の精製状態を製造プロセスの中で管理し、高純度な溶液を確保するのが重要なポイントとなる。また本プロセスは原料のスクラップ鉄から噴霧乾燥造粒に至るまで連続生産システムであり (Fig.4), 各工程の良否判定は迅速で、リアルタイムの処理が必要である。この目的を達成する最適な手段として、高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICP-Q) と蛍光X線分析装置 (FX) を導入し、特に重要な不純物の分析は、

噴霧焙焼する前の塩化鉄、塩化マンガン溶液の状態の不純物量を正確に把握し、制御する事が肝要であると考えた。1980年当時、ICPはまだ普及も十分ではなく、信頼性にも乏しいと云われており、まして24時間連続運転など出来るものか心配であった。しかしリアルタイムに数10元素の分析は、他の装置では不可能であり、思い切って導入に踏み切った。Fig.6に示すようにICPは単に分析データを出すだけではなく、工程の良否判定を自動で行い、塩化鉄精製液貯槽 (TK206)、塩化マ

Fig.6 FeCl_2 and MnCl_2 solution production process and purity control system by ICP-Q on-line analysis.

ンガン精製液貯槽(TK306)を絶対に不純物汚染させないように工程の一部としての機能を持つ。すなわち、サンプリング～分析～良否判定～溶液貯槽への移送指示等全てコンピュータにより制御する。従って分析装置としての信頼性が特に重要であった。ICPによるオンラインバルブ制御システムは当時新しい試みであり、リスクを背負って装置の開発をお引き受けいただいた竹田理化工業株式会社および株式会社島津製作所に感謝している。

3.3 噴霧焙焼法

本開発の中心プロセスであり、Fe, Mn 両イオンの高分散化とサブミクロンでシャープな粒度分布の酸化物粉体を得ることを主眼に置いた。ルスナー方式を採用し250トン/月規模のプラント建設に踏み切った。熱分解過程での成分分離を極力おさえ、1次粒子の微細化のため、 FeCl_2 と MnCl_2 の混合溶液の噴霧液滴の性状が重要となる。一流体ノズルを用い背圧を高めて微粒液滴の安定化を心がけた。仮焼を省略するので、焼結時の昇温過程で脱バインダーによる悪影響を緩和するため、出来るだけ焙焼粉の酸化度を高めるようにした。

さらに焙焼炉粉体出口に直結して水蒸気雰囲気のコッターキルンを設け、脱Clを心がけた。得られた粉体のSEM写真をFig.5に、それを原料として得られたフェライトの各イオンの分散状態を変動係数(CV値)でTable 1に示す。いずれも従来の固相法によるものより好ましい結果となっている。しかし1981年初頭から生産体制に入ったが、最初の2年間はこの材料で成形したコアは焼結異常が発生し高性能材がなかなか生まれず大変苦労した。長期にわたる悪戦苦闘の末、微量のP(燐)、B(硼素)が原因であることを突き止めた。これらはそれぞれ60ppm, 30ppmの含有で焼結時異常粒成長をおこし、焼結体の微細構造制御が不能となる⁷⁾。本開発のプロセスは脱水工程が無く、水溶性の不純物であっても系内に濃縮される。Bイオンは FeCl_2 溶液中に微量存在し、ルスナー焙焼により一部飛散し、ワッシャーにより濃縮されることが判明した。P,Bを含まない原料に変更するとともに、P,Bの微量分析法を開発し工程管理に組み込んだ。またP,Bの物質収支がバランスするようプロセスの運転状態を管理することにした。

3.4 母材化

本プロセスで生産するマンガニ亜鉛フェライトはFig.7に示すA材(パワー材)からB材(高透磁率材)までの範囲の組成のものである。従って共焙焼する組成は、図中のRA, RB, RCの3種類を母材として持っておけば、RAとRBとZnO、またはRAとRCとZnO・ Fe_2O_3 のそれぞれのスラリーを秤量混合することにより生産できる。RA, RB, RCの母材は FeCl_2 , MnCl_2 の流量を比率制御することにより一定期間ずつシリーズに生産する(Fig.1)。

3.5 高濃度スラリー化

粉末の飛散を防ぎプロセス全体の環境をクリーンに保つため、また移送が容易であるため、焙焼粉は直ちにスラリー化し、以後造粒粉を得るまでスラリーで通すことにした。スラリー化は連続的に行い、3.5.2項でも述べるように、成形性の

良い顆粒を噴霧造粒するため、またエネルギー削減の見地からも、分散剤を使用して、 $68\% \pm 1\%$ という高濃度、高精度に維持する事に成功している。

3.5.1 スラリー配合

高濃度、高精度スラリー化のメリットの一つに組成配合の自動化の容易さがあげられる。所定の組成に調合するため、RA, RB, ZnO各スラリーを秤量して配合槽に落とし込む際、自動秤量が容易に、精度良く、クリーンに行われている。

3.5.2 噴霧乾燥造粒

200メッシュ程度の比較的粗くて揃った、軟らかくてしかも圧伝達が良く、嵩密度の大きい造粒粉を得るために、一流体ノズルの噴水方式の噴霧を採用した。このタイプは噴霧液滴の乾燥過程において、乾燥の前半は熱風と向流で接触し、後半は熱風と並流となる。しかも熱風の入り口温度を 200°C 程度におさえ、急乾燥による造粒球の破裂や造粒粉表面の硬化等の不具合を防いだ。これも高濃度スラリー化が寄与している。仮焼を省略し、生ZnOを含んでいるので成形性を懸念したが、ZnOが個体潤滑剤の役割をなし、かえって成形性が改善された。

3.6 焼成

生ZnOを含む成形体を焼結する過程において、ZnOがフェライト化する際体積膨張を伴う。ZnOが固溶を始める 800°C 付近で成形体同士が圧着していなければ、その後の焼結収縮でコア同士で反応することなく、それぞれのコアの中心に向かって収縮焼結して行きコアの形状が保たれ、問題はない。しかし生産の際は、成形体はセッター上に密着整列して置かれる。通常のトンネル炉の昇温プログラムでは輻射伝熱のない 500°C 以下の領域で、コアの表面と内部の温度差が 100°C 以上にも達する。このまま 800°C を越えて昇温を続けると、コアの内部は異常膨張し、したがってコア同士は強い圧着状態となる。

この状態でコア表面の温度はどんどん上昇し、強烈に圧着された部分でコア同士の反応が起きてしまう。こうなるとコアの中心に向かった均等収縮が出来なくなり、焼結体の形状

Fig.7 3 kinds of composition lines, RA, RB, and RC, to make the ferrite with high B (A) and high μ (B).

は保てなくなる。この現象を防ぐために900℃に安定領域を設け、コア内部の異常膨張の完了を待ってから昇温するプログラムを確立した。

4 おわりに

今から丁度20年前の1978年、 FeCl_2 , MnCl_2 溶液の精製技術の研究からスタートし、1980年10月29日にプラント火入れ式を行い、その後上述した技術課題で悪戦苦闘の末1983年からやっと設備能力である250トン/月の生産が出来るようになった⁸⁾。その間設備投資金額は予定を遙かにオーバーし、まる2年間の生産の遅れで、会社に多大の損害をあたえてしまった。しかしパワーフェライトの需要が急拡大したのが丁度1983年であり、解決時期と一致したのが幸いであった。1985年からは2号機が稼働し、以後今日まで500トン/月の生産をこのプロセスで続けてきている。品質の面でも当初は従来法と同等の、100KHz, 200mTにおける鉄損が400Kw/m³の材質を生産したが、1990年には300Kw/m³が開発され生産に入り³⁾、さらに1996年200Kw/m³をきる材料が基礎研究所で開発された⁹⁾(Fig.8)。高透磁率フェライトでも、-20℃の低温度より初透磁率9000以上の特性を保証し、常温での初透磁率が12000という材料も開発された。これからも、このプラントの特徴がますます発揮され、エレクトロニクス社会に貢献して行くことを願っている。

5 謝 辞

本技術に対し、平成9年度協会賞技術功績賞を戴いた。ご推薦下さった諸先輩、会社関係者、社団法人粉体粉末冶金協会に深く感謝いたします。本技術は決して個人の功績ではなく、TDKの会社としての成果であります。このプラントは、極めて危険度の高い挑戦的プラントであった。このプラントの建設を許可された経営トップの英断は、フェライトを業として戴き、創造に生きるTDKだから出来たものと思う。このプラントに関与出来たことは技術者として幸福であった。総責任者で、常に温かく励まして頂いた当時の千原取締役、技術の実質上の大黒柱となってくれた奥谷氏(現川鉄フェライト常務)、それを支えて活躍した野村氏(現TDK取締役基礎材料研究所長)、森氏(現TDK基礎材料研究所主幹研究員)、安井氏(現TDK生産技術部環境課長)、原田氏(現TDK電子デバイス事業本部技術部長)その他研究所、事業部関係者、そして鹿島建設株式会社、信越エンジニアリング株式会社、千代田化工建設株式会社、三井三池加工機株式会社(現三井鉱山株式会社)、株式会社アシザワ、川本工業株式会社、株式会社島津製作所、その他ご協力いただいた会社の方々に深く感謝いたします。

Fig.8 Power loss of recent developed power ferrite made from roasted raw material powder.

文 献

- 1) M.J.Ruthner: "Ferrites", Proc.Intnl.Conf.Ferrite,(1980)64-67.
- 2) 野村武史, 落合達四郎: "磁性材料", ぶんせき, 10(1985) 691-695.
- 3) T.Ochiai, K.Okutani: 4th Intl. Conf. Ferrite, "Ferrites for High-Frequency Power Supplies", Advances in Ceramics, The American Ceramic Society Inc., Vol.16(1985)447-456.
- 4) 高木誠司: 定量分析の実験と計算, 第1巻, 共立出版, (1985) 392.
- 5) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦: フェライト, 丸善, (1986) 92.
- 6) 平井直兄, 村瀬 徹, 大久保武彦: フェライト原料用粉末複合酸化物を製造する方法, 特公平 04-931.
- 7) 川人健二, 松崎捷成, 砂川辰則, 大森惇二, 山名芳隆, 長田昭一, 木下芳明, 石川雅一: 噴霧焙焼法によるフェライト粉体の製造方法及びその装置, 特開平 05-51218.
- 8) 落合達四郎: "鉄・マンガン溶液の共焙焼熱分解によるフェライト材料プロセスの開発", セラミックス, 31(1996)345-346.
- 9) T.Ochiai: "Current Status of Soft Ferrite in Japan" J. Phys. IV France, 7(1997)C1-27-30.