スラリー調製条件がソフトフェライト焼結体特性に及ぼす影響

Effect of Slurry Preparation Conditions of Soft Ferrite Powder on the Properties of Its Sintered Body

上村 眞康,^a 佐藤 和好,^b 阿部 浩也,^b 内藤 牧男,^b 野城 清,^b 植松 敬三^c

Masayasu Uemura, Kazuyoshi Sato, Hiroya Abe, Makio Naito, Kiyoshi Nogi, Keizo Uematsu

Received 7 June 2006 ; Accepted 29 September 2006

Effect of Mn-Zn slurry preparation conditions on the properties of its sintered body was examined for a granule compaction process. Poly-vinyl alcohol (PVA) binder or poly-acrylic acid (PAA) binder was used to prepare the aqueous slurry of Mn-Zn oxides powder. The granules prepared with the acrylic binder resulted in a higher density, fracture strength and saturation magnetic flux density of the sintered body. The granules with PVA had a higher compressive strength, and formed a sintered body with a larger pore and a lower density. A thick segregated binder layer was observed on the surface of granules when PVA was used, which contributed to the higher strength of the green body compared to the granules prepared with PAA binder.

Keywords : Soft ferrite powder, Slurry, Granule, Microstructure, Binder

1. 緒 言

近年、電子部品や家電製品の軽薄短小化が著しく、これらに搭載される機能性セラミックスであるソフトフェライトには、安定した磁気特性や高い信頼性、高寸法精度に加えて、より複雑な形状が要求されている。このようなソフトフェライトの製造は、一般に原料粉体からスラリーを調製後、これを噴霧乾燥により造粒して顆粒体を作製し、さらに顆粒体を加圧成形、焼結することにより行われる。したがって、最終的に作製されるソフトフェライトの性能、並びに信頼性の向上には、スラリーから顆粒体を経て、成形体、焼結

体に至るまでの構造形成過程を解析することにより、焼結体特性を制御するためのプロセス諸因子の影響を明らかにする必要がある。

このように、ソフトフェライトの性能向上には多くのプロセス因子が影響しているため、最終的な焼結体特性に及ぼすプロセス因子の系統的解析は、いまだ十分行われていない。しかしながら、ソフトフェライトの製造において、工業的に一般的なバインダーとして知られるポリビニルアルコール (PVA) を用いてスラリー調製を行った場合、その成形体特性や磁気特性に、スラリー調製条件や顆粒体の特性が影響することが報告されている^{1~4)}。

一方近年、顆粒体作製に適したバインダーとして、様々なアクリル系樹脂が盛んに研究開発されており、アルミナセラミックスの製造に対してアクリル系 (PAA) バインダーを用いた場合、スラリーの調製条件によって成形体の内部構造が大きく変化することが報告されている⁵⁾。

そこで本報では、ソフトフェライトの機能性、及び信頼性向上のための製造プロセスを解析することを目的として、まず、出発段階である原料粉体からスラリーを調製する際の条件に着目し、バインダー種を変えた場合に、噴霧乾燥法により作製された顆粒体特性

a 株式会社 NEOMAX
(〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川2-15-17)
TEL 075-961-0580
NEOMAX Co. Ltd.
(2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013, Japan)

b 大阪大学接合科学研究所
(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1) TEL 06-6879-8660
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1, Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan)

c 長岡技術科学大学 化学系
(〒946-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1) TEL 0258-47-9317
Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology
(1603-1, Kamitomioka, Nagaoka 940-2188, Japan)

Fig. 1 Production process of Mn-Zn ferrite ceramics

に及ぼす影響を検討した。さらに、得られた顆粒体の特性が、成形体の特性、並びに焼成後の焼結体特性に及ぼす影響を実験的に検討することにより、スラリー調製条件が焼結体特性に及ぼす影響について考察を行った。

実験には、代表的なソフトフェライトとして MnZn 系を選定した。作製された顆粒体、成形体、焼結体の構造形成過程を解析するため、それぞれのミクロ構造の顕微鏡観察を行うとともに、諸特性の評価を行った。得られた結果をもとに、ソフトフェライト焼結体特性に及ぼすスラリー調製条件の影響を考察した。

2. 実 験

実験に用いた MnZn 系ソフトフェライトの製造プロセスを、Fig. 1 に示す。Fe₂O₃、Mn₃O₄、ZnO の 3 種類の工業用粉体原料をボールミルにて水中にて混合解砕後、一般的な工業用仮焼キルンで約 1,123～1,173K にて仮焼した。さらに仮焼成品をボールミルにて水中粉碎したものを、ソフトフェライト原料スラ

リーとして用いた。このスラリーに、有機系バインダーである PVA（日本合成化学工業（株）製 GH-20、分子量約 110,000）、または PAA バインダー（ライオン（株）製 AQ2559、分子量約 30,000）を添加して、固体濃度を 59mass % に調整した。ここでバインダー濃度は、いずれもスラリー固形分に対して 1mass % とし、攪拌式混合機でスラリーに添加した。

このようにして作製されたスラリーの見かけ粘度を B 型粘度計（東京計器製 BM 型）にて測定後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥造粒を行った。ここでスプレードライヤーの直径は 4m であり、ディスクの回転数は、6000rpm 一定とした。さらに、スプレードライヤーの入口温度は 483K、出口温度は 373K とした。噴霧乾燥後の顆粒体は、乾式ふるい分け法により、顆粒体の粒子径分布を測定した。また、顆粒体を意図的に破壊し、その破断面から顆粒体の内部構造を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した。

さらに力学的特性の評価として、1 個顆粒の圧縮試験と顆粒集合体の圧縮試験を行った。まず、1 個顆粒の圧縮試験は、微小圧縮試験装置（（株）島津製作所製 MCTE-500）にて行った。圧縮試験は、温度 298K、相対湿度 50 % に調温調湿された試験室内にて、顆粒体を 10 分以上放置後、 7.74×10^{-3} N/s の荷重速度で圧縮し、圧縮荷重と顆粒体の変形量との関係を求めた。次に、顆粒集合体の圧縮試験は、顆粒体を 10 mm × 5 mm の寸法の容器に入れ、一軸加圧することにより行った。圧縮応力は、400MPa までの範囲とした。

顆粒体の成形は、一軸圧縮により行った。ここで成形体のサイズは 10mm × 5mm であり、成形体が 200 MPa に達するまで加圧した。成形体の寸法測定により、見かけ密度を計算した。さらに、成形体の構造を評価するため、その表面を SEM にて観察した。また、成形体を三点曲げ試験により、その破壊強度を求めた。ここでスパン 20mm にて測定は 30 点行った。

次に、成形体を連続式焼成炉にて大気中で脱脂処理後に酸素濃度制御下で 1,573K にて焼成し、焼結体を作製した。ここで、焼結体密度は、アルキメデス法により求めた。また、焼結体のミクロ構造を評価するため、焼結体表面を鏡面研磨後、研磨面を光学顕微鏡の反射モードにより低倍率にて観察した。さらに焼結体強度は、焼結体をやや大きめのサイズで成形したものを 10mm × 5mm の試験片に加工後、三点曲げ試験により、破壊強度を求めた。ここでスパンを 20mm と

Table 1 Characteristics of prepared slurries, green bodies and sintered bodies

Binder	Binder cont. (mass %)	Apparent viscosity (mPa · s)	Green density (kg/m ³)	Sintered density (kg/m ³)	Saturation magnetic flux density (mT)
PVA	1.0	200	3.162×10^3	4.880×10^3	420
PAA	1.0	50	3.205×10^3	4.963×10^3	455

Fig. 2 Size distribution of granules

し、測定は30点行った。なお、焼結体の機能特性の評価として、飽和磁束密度をBHアナライザーにて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 スラリー調製条件とスラリー特性

スラリー特性として、ここでは見かけ粘度を測定した。その結果を、**Table 1**に示す。PAAバインダーにより調製したスラリーの見かけ粘度は、PVAバインダーより調製したスラリーに比べて明らかに低い値になった。PAAバインダーは、アクリル酸とアクリル酸のエステルとの共重合体高分子であり、多数のカルボキシル基が存在する。これらは水中で解離して、酸化物粉体表面に吸着し、表面を負に帯電させる⁶⁾。したがって、解離基を有しないPVAバインダーに比べて、PAAを用いた場合には、液中微粒子の分散性がより安定すると考えられ、これがスラリー粘度を低下させた原因と推察される。

3.2 スラリー特性と顆粒体特性との関係

Fig. 2に、顆粒体の粒子径分布測定結果を示す。顆粒体作製後にふるい分け処理を行った結果、図に示すように、PVA、PAA系いずれのバインダーを使用した場合にも、得られた顆粒体の粒子径分布は、ほぼ等しくなった。また、顆粒体の50%径は、いずれも約90μmであった。次に、顆粒体構造の観察結果を、**Fig. 3**に示す。ここで**Fig. 3 (a)**は、PVAバイン

Fig. 3 SEM micrographs of granules
(a) with PVA binder
(b) with PAA binder

ダーによる場合、(b)はPAAバインダーによる場合である。図より、顆粒体はいずれもほぼ球状であり、その表面構造にも違いはほとんど認められないことが分かる。しかしながら、顆粒体の破断面を見ると、その内部構造は、明らかに異なっている。すなわち、PVAバインダーを用いた場合では、顆粒体の中心部分にまで粒子が充填されているものの、PAAバインダーのときは、顆粒体の中心付近に粗大気孔が認められる。植松らは、スプレッドライヤーにより作製された顆粒体の内部構造を観察した結果、見かけ粘度の低いスラリーは粘度の高いスラリーに比べて、顆粒体内部に粗大空隙を有することを報告している⁷⁾。したがって、PVAバインダーによるスラリーの方が、明らかに見かけ粘度の高いことから、**Fig. 3 (a)**のような構造になったものと考えられる。一方、PVAバインダーとPAAバインダーいずれの場合にも、顆粒体表面にはごく薄い膜状の構造が認められる。これは、いずれの場合にもバインダーの顆粒体表面への偏析によるものと推察される。この点に関しても、植松らの観察により、顆粒体表面に分散剤やバインダーなどが偏析しやすいという観察結果が報告されており、本実験による結果とも整合している⁸⁾。

ただし、PAAバインダーの方が、その分子構造上、顆粒体を構成している一次粒子表面に吸着しやすく、噴霧乾燥後の顆粒体表面に分散剤は偏析しにくいものと考察される。その結果、**Fig. 3**に見るように、顆粒体サイズ、バインダー添加量が同じであるにもかかわらず、PVAバインダーによる場合の方が、わずかにバインダーの偏析量が多いものと考察される。この点に関しては、今後さらに解析する必要がある。

Fig. 4 Relationship between compressive load and displacement of granules

次に Fig. 4 に、顆粒体の圧縮荷重と変位との関係を示す。図より、圧縮荷重に対する顆粒体の変形挙動は、バインダーによって明らかに異なっている。すなわち、PVA バインダーを添加した場合には、顆粒体の変形に対して高い圧縮荷重が必要になることが分かる。一方、PAA バインダーによる場合には、低い圧縮荷重により顆粒体は容易に変形し、変形初期から塑性流動するような挙動を示す。

一方 Fig. 5 は、顆粒集合体の見かけ密度と圧縮応力との関係をみたものである。図より、PAA バインダーによる場合の方が、PVA バインダーによる場合に比べて明らかに顆粒集合体のみかけ密度は高いこと

Fig. 5 Relationship between density of green body and compressive stress

Fig. 6 SEM micrographs of green compacts
(a) with PVA binder
(b) with PAA binder

が分かる。これは、Fig. 4 より、PAA バインダーを用いたスラリーより作製した顆粒は、低い圧縮応力により容易に変形するためと考えられる。

3. 3 顆粒体特性と成形体特性との関係

200MPa で加圧された 2 種類の成形体の密度を測定した結果を、Table 1 に示す。PAA バインダーを含む顆粒体から作製された成形体の方が、PVA バインダーを含む顆粒体から作製された成形体よりも、明らかに高い密度を示した。これらの成形体の表面構造の観察結果を、Fig. 6 に示す。図より、いずれの成形体においても、顆粒体は完全に潰れておらず、顆粒間が変形していることが分かる。また、PVA バインダーによる場合 (a) の方が、PAA バインダーによる場合 (b) に比べて顆粒体界面が明確に観察されとともに、その三重点に粗大気孔が認められる。これは、Figs. 4, 5 に見られるように、PVA バインダーにより作製した顆粒体の方が、PAA バインダーによる場合に比べて顆粒体の変形に要する圧縮応力が明らかに大きいためと思われる。

Fig. 7 Fracture strength of green bodies
(a) with PVA binder
(b) with PAA binder

Fig. 8 Optical photomicrographs of sintered bodies
(a) with PVA binder
(b) with PAA binder

次に、成形体強度をワイブルプロットした結果を、**Fig. 7**に示す。ここで図より、PVA バインダーを用いた場合のほうが、PAA バインダーを用いた場合に比べて、成形体強度は明らかに高く、強度の信頼性も高いことが分かる。圧縮成形後の成形体の保形性の向上は、成形体の加工性、ハンドリング性の向上につながるとともに、焼結体の信頼性向上にも寄与するものと思われる。そのような観点からみると、PVA により作製された成形体の方が、成形体強度の向上に寄与することが分かる。

3. 4 焼結体特性

上記により作製された焼結体の密度を、Table 1 に示す。焼結体密度は、PAA バインダーを使用した場合の方が、明らかに高いことが分かる。さらに、焼結体のミクロ構造を観察した結果を、**Fig. 8**に示す。PVA バインダーによる場合 (**Fig. 8 (a)**)、焼結体中には、微細な空隙が多数存在しており、**Fig. 6 (a)** に示す成形体のミクロ構造と比較すると、ちょうど顆粒体界面に相当するところが、焼結体中の微細な空隙が多く存在するところに対応している様子が観察される。ここで得られた図は、焼結体の表面構造を反映しているため、内部構造までは考察できないが、図より表層の部分に **Fig. 6 (a)** で観察された三重点における粗大空隙が焼成後も残留している様子が観察される。一方、PAA バインダーによる焼結体においては、**Fig. 8 (b)** に見るように、PVA バインダーによる場合とは異なり、焼結体中の微細空隙の密度は極めて低いことが分かる。これは、**Fig. 6 (b)** の結果から分かるように、顆粒体界面にあまり空隙が存在しないためと思われる。

Fig. 9 に、焼結体の破壊強度のワイブルプロットを示す。図より、PAA バインダーによる場合の方がPVA バインダーによる場合に比べて強度は高く、ワイブル係数も若干高いことが分かる。これらの強度の違いを、**Fig. 8** の焼結体構造の観察結果から考察すると、PVA バインダーによる場合の方が、破壊に寄

Fig. 9 Fracture strength of sintered bodies
(a) with PVA binder
(b) with PAA binder

与する破壊源の寸法が大きいと思われるが、詳細に関しては、今後破壊源の系統的な解析などにより、明らかにする必要がある。

Table 1 に、ソフトフェライトの代表的な機能特性である飽和磁束密度と焼結体密度との関係を示す。飽和磁束密度は、焼結体密度とともに増加するが、Table 1 も同様の傾向を示し、焼結体密度の高いアクリル系バインダーによる場合の方が、高い飽和磁束密度を示すことが分かる。

3. 5 焼結体特性に及ぼすスラリー調製条件の影響

以上の結果より、スラリー調製時に添加するバインダーがフェライト焼結体特性に及ぼす影響について考察してみる。まず、PVA を添加した場合、**Figs. 4, 5** に見るように顆粒体は圧縮応力に対して変形しにくくなるため、**Fig. 6** に見るように顆粒体界面に粗大空隙が形成される。これが焼成後も一部残留するため、焼結体密度の低下と破壊強度の低下を導くものと推定される。一方、成形体の脱型後の保形性に寄与する成形体強度に関しては、PVA による場合の方が、明らかに強度は高いことが分かる。成形体の強度は、成形体を構成している粒子接触点数と接触点当たりの粒子間付着力によって決定される。一方、本実験で作製された成形体は、顆粒体を圧縮成形したものであるため、成形体強度は、顆粒体間の粒子接触面積、さらには接触面での顆粒体間の接着強度に依存するものと考察される。ここで **Fig. 6** より、顆粒体間界面に粗大空隙は認められるものの、顆粒体間の接触関係には大きな変化は認められず、Table 1 から成形体密

度に、接触点数を大きく変えるほどの差は認められない。一方、顆粒体間の接着強度に関しては、PVAによる場合の方がPAAによる場合に比べて明らかに高いと推察されるため、その影響により成形体強度は高くなるものと考察される。PVAによる場合の方がPAAによる場合に比べて接着強度が明らかに高い原因は、Fig. 3に見られるように、顆粒体表面に偏析したバインダーが、顆粒体間の接着強度を増大するためと思われる。

このことは、成形体の保形性を確保するためには、PVAの添加も有用であることを示唆している。従って、ソフトフェライトの性能向上と信頼性向上には、特徴の異なるこれらのバインダーの特性を十分考慮することが必要と思われる。また、今回の論文では、スラリーの特性評価が見かけ粘度だけであるため、PVA、PAAの粒子への吸着特性などのスラリーの詳細な解析が十分行われていない。これらの関係については、今後さらに検討を進めて行く必要がある。

4. 結 言

- 1) ソフトフェライト焼結体の強度、飽和磁束密度には、出発原料スラリーへ添加するバインダーの種類が影響する。今回の実験では、PAAバインダーによる場合の方が、PVAによる場合に比べて焼結体強度、飽和磁束密度ともに向上した。
- 2) ソフトフェライト成形体の強度は、PVAバインダー添加スラリーによる方が、PAAバインダーを添加した場合よりも増加した。
- 3) PVAバインダーを添加したスラリーを用いた場合、PAAバインダー添加による場合と比べて顆粒体は圧縮変形しにくいため、成形体中の顆粒体界面に粗大な空隙が残存した。その結果、焼結体中に顆粒痕と見られる空隙が多数存在し、焼結体強度と飽和磁束密度の低下に影響することが、顆粒体、成形体、焼結体のマイクロ構造の観察により解析された。

References

- 1) Pigram, A.J. and R. Freer: "Process of Mn-Zn Ferrite Ceramics", *Ceram. Int.*, **21**, 33-41 (1995)
- 2) Enokido, Y., T. Murase, T. Nomura and M. Senn: "Effects of Preparation Process of Ferrite Slurry on the Properties of Spray-dried Granules and Their Compact", *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **50**, 168-171 (2003)
- 3) Sato, N. and T. Nomura: "Relationship between Strength and Magnetic Properties of MnZn Ferrite", *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **42**, 1108-1113 (1995)
- 4) Zaspalis, V. and V. Tsakaloudi: "Influence of Compaction and Granulation Process on the Properties of Soft Magnetic Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 824-829 (2004)
- 5) Tanaka, S.: "Design of Packing Structure through Direct Characterization of Ceramics Green Bodies", *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 141-146 (2006)
- 6) Santhiya, D., S. Subramanian, K. A. Natrajan and S. G. Malghan: "Surface Chemical Studies on the Competitive Adsorption of Poly (acrylic acid) and Poly (vinyl alcohol) onto Alumina", *J. Colloid Interface Sci.*, **216**, 143-153 (1999)
- 7) Takahashi, H., N. Shinohara, M. Okumiya, K. Uematsu, J. Tsubaki, Y. Iwamoto and H. Kamiya: "Influence of Slurry Flocculation on the Character and Compaction of Spray-Dried Silicon Nitride Granules", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 903-908 (1995)
- 8) Uematsu, K.: "Immersion microscopy for detailed characterization of defects in ceramic powders and green bodies", *Powder Technol.*, **88**, 291-298 (1996)