

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

『超臨界水熱合成法による高性能磁性材料の製造技術及び製
造装置の研究開発』

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 一般財団法人青葉工学振興会

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	2
1-3 成果概要	5
1-4 当該研究開発の連絡窓口	6
第2章 本論	7
① ナノ粒子磁性材料製造のためナノ粒子合成条件の解明および粒子特性の制御	7
①-1 ナノ粒子製造のための合成条件の解明	7
①-2 反応に係る各種パラメーターに関するデータ取得	8
①-3 ナノ粒子の構造と成形性、焼結性に関する検討	10
② ナノ粒子磁性材料製造のための超臨界水熱合成実証試験装置の開発	12
②-1 機能性材料製造のための合成条件の解明と実証試験装置の製作	12
②-2 大量量産機の使用条件の確立	16
②-3 磁石の特性評価用サンプルの試作	20
③ ナノ粒子磁性材料製造のための機構解明および工学研究	23
③-1 スケールアップに伴い生じた現象、トラブルに関するプロセス工学的解明	23
最終章 全体総括	25

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景・研究目的

現在、自動車産業では電装用モーターの小型・軽量化、コストダウン、高性能化のニーズがある。モーターの小型軽量化には、磁石の薄型化、小型化が課題で、焼成、成形加工に適した磁性材料粒子がカギとなる。その際、工業的にコストや性能を満足する、粒子製造プロセス開発が必要となる。本事業では、東北大学が産学連携研究で見出した、高性能フェライト磁石用ナノ粒子の超臨界水熱合成法に基づき、原料粉体の大量生産プロセスの高度化を実現するための技術開発と実証試験装置を開発し、国際競争力の強化と自動車産業界等の川下ニーズに応えることを目的とする。また、その成果は、希土類磁石の一部置き換えにも繋がり、レアアース低減にも寄与する。

(2) 研究開発の概要

本事業では、超臨界水熱合成法によるSrフェライトナノ粒子の技術開発を行い、得られた粉体の性能を実証し、超臨界水熱合成による磁性ナノ粒子の製造技術を確立させた。本事業での超臨界水熱合成技術によるナノ粒子磁性材料の創製と製造装置の研究開発は、自動車電装用および家電用モーターナノ粒子磁性材料として重要なSrフェライトのナノ粒子製造技術の確立と評価用サンプル製造ならびに流通式製造装置の開発を行うことを目標とした。

現在販売されている高性能フェライト磁石の基本原料はSrフェライトであり、Laやコバルトといった金属を微量添加することで、磁性の高性能化が図られている。ところが、従来法の機械的粉碎法や、水熱合成法によるSrフェライトの合成法では、これ以上の磁性向上を図ることが難しいことが分かっていた。

本事業では、超臨界水熱合成法によるSrフェライトナノ粒子の技術開発を行い、得られた粉体の性能を実証し、超臨界水熱合成による磁性ナノ粒子の製造技術を確立させた。この技術によるSrフェライトの製造装置を開発し、磁性メーカーに評価用ナノ粒子を提供した。

<超臨界水熱合成法による研究開発の精度・性能目標>

製造時間: 従来法(機械的粉碎法)の1/10

コストパフォーマンス: 700 円/kg(年間 100 トン、従来法 500~1,000 円)

粒度分布: 平均 200nm (従来水熱合成法 10~40nm)

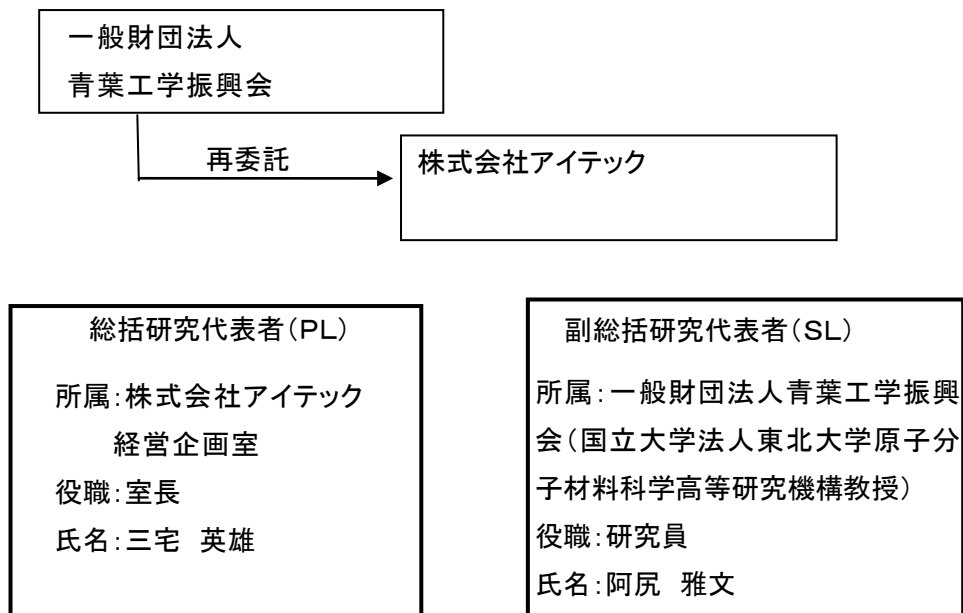
結晶構造: バラツキのない結晶構造(粉碎法ではバラツキあり)

磁石(磁性): 飽和磁化特性 70emu/g 以上

1-2. 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

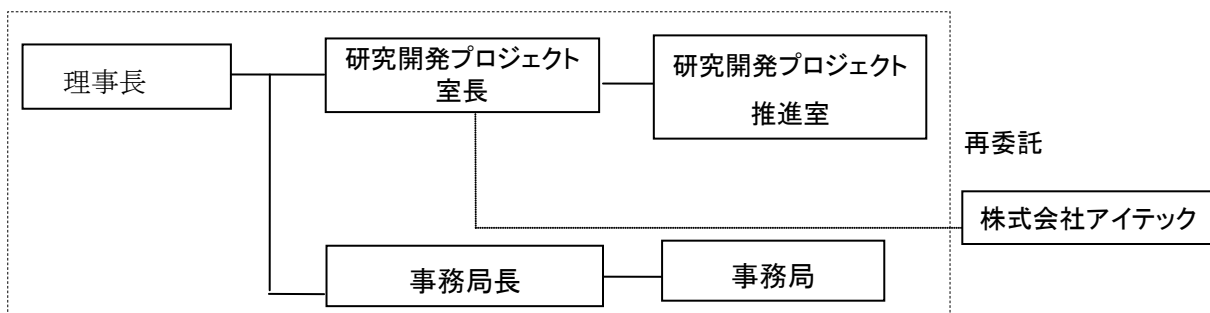
1-2-1 研究組織及び管理体制

【研究組織(全体)】



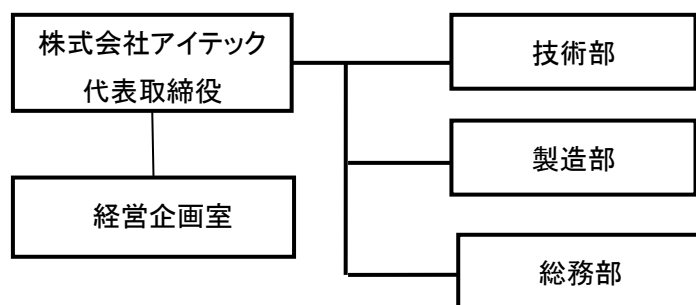
【管理体制】

①事業管理者[財団法人青葉工学振興会]



②(再委託先)

株式会社アイテック



1-2-2 研究員及び管理員(役職・実施内容別担当)

【事業管理者】一般財団法人青葉工学振興会

①研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
阿尻 雅文	(一財)青葉工学振興会研究員 (東北大学教授)	①-1、①-2、①-3 SL ②-1、②-2、 ③-1
青木 宣明	(一財)青葉工学振興会研究員 (東北大学助授)	①-1、①-2、①-3 ②-1、②-2、 ③-1
岡川 佳範	(一財)青葉工学振興会研究員 (東北大学研究員)	①-1、①-2、①-3 ②-1、②-2、 ③-1

②管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
霜山 忠男	研究開発プロジェクト推進室 室長	④
四十川千秋	研究開発プロジェクト推進室 産学連携アドバイザー	④
櫻井 正彦	研究開発プロジェクト推進室 契約主任	④
大福 純恵	研究開発プロジェクト推進室 室員	④
菊地 美幸	研究開発プロジェクト推進室 室員	④

【再委託先(研究員)】株式会社アイテック

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
三宅 英雄	経営企画室長	②-1、②-2、②-3、PL
宮本 典彦	技術部長	②-1、②-2、②-3

入江 牧夫	専務取締役製造部長	②-1、②-2、②-3
北脇 正治	技術部グループリーダー	②-1、②-2、②-3
板垣 陽地	技術部材料創製グループ	②-1、②-2、②-3
亀井 勇人	技術部材料創製グループ	②-1、②-2、②-3

1-2-3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

一般財団法人青葉工学会

(経理担当者) 事務局 経理主任 米谷 いし子

(業務管理者) 研究開発プロジェクト推進室長 霜山 忠男

【再委託先】

株式会社アイテック

(経理担当者) 総務部 主任 香西 大輔

(業務管理者) 経営企画室 室長 三宅 英雄

1-2-4 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究推進会議 委員

氏名	所属・役職	備考
霜山 忠男	(一財)青葉工学会研究開発プロジェクト推進室 室長	委
四十川千秋	(一財)青葉工学会研究開発プロジェクト推進室アドバイザー	委
阿尻 雅文	(一財)青葉工学会研究員(東北大学 教授)	SL
青木 宣明	(一財)青葉工学会研究員(東北大学 助授)	
三宅 英雄	株式会社アイテック 経営企画室 室長	PL委
飯田 勝康	株式会社アイテック 代表取締役	
板垣 陽地	株式会社アイテック 材料創製グループ	委
杉本 諭	東北大学大学院工学研究科 教授	アドバイザー
田口 仁	TDK 株式会社 技術本部 技監	アドバイザー

アドバイザー 氏 名	主な指導・協力事項
田口 仁	磁性材料についての技術及び市場動向の全般的アドバイス
杉本 諭	原料粉体磁性と磁石性能に関する実験及び理論のアドバイス

1-3 成果概要

本事業では、超臨界水熱合成法による Sr フェライトナノ粒子の技術開発を行い、得られた粉体の性能を実証し、超臨界水熱合成による磁性ナノ粒子の製造技術を確立させた。

その内容は飽和磁化特性の目標値 70emu/g に対し 69.5emu/g の飽和磁化特性が得られた。また、粒子径の目標値である 200nm に対して $200\text{nm} \pm 50\text{nm}$ の結果が得られ、ほぼ目標を達成するなど、本事業の目的とする技術的な集積並びに目標値について多大な成果が得られた。なお、サブテーマの成果概要は以下のとおりである。

① ナノ粒子磁性材料製造のためナノ粒子合成条件の解明および粒子特性の制御

回分式装置を用いた、アルカリ条件での超臨界水熱合成の実験では、Sr フェライトのみの粉末試料が合成できた。その粒子は、Sr フェライトに特有の六方晶の形状をもち、粒子径は数十 nm～数 μm とかなりばらつきがあった。

また、長時間の Sr フェライトの合成を行った結果、反応開始 60min で 67.2 emu/g という高い飽和磁化特性が得られた。これは、長時間の反応でオストワルト熟成が進行し、結晶性の向上によって不純物を抑制できたことが原因であると考えられる。

カルボン酸を添加して Sr フェライトの合成を行った結果、成型・焼成過程での有機添加剤との親和性の高いカルボン酸修飾の Sr フェライトの単相が得られ、粒子径が微細化し、飽和磁化特性の目標値 70emu/g に対し 69.5emu/g の飽和磁化特性が得られた。

② ナノ粒子磁性材料製造のための超臨界水熱合成実証試験装置の開発

の回分式合成法をもとに超臨界水熱合成装置及び、高圧スラリー投入装置を作製し、流通式合成法での単相 Sr フェライト粒子の合成に成功した。又、高圧スラリー投入装置を導入する事で、原料スラリーを事前調整できアルカリ削減につながった。

原料スラリーを予備加熱することで予熱水を削減でき、高濃度での粒子を回収できることを目標として2ゾーン加熱ユニットを作製、高濃度流体に対応できるようにグラビティラインをもちいり、従来の 10～20 倍の回収濃度で粒子の生産が可能となった。

当事業の目標値である排出時粒子濃度 10wt%での回収を目指し原料の固化を防ぐ為、高圧スラリーポンプ各部を 100℃以下で加熱し原料塩の飽和溶解度を上げ送液できるように改造を施した。これにより 10wt%の粒子回収濃度での合成が可能となった。

これらの装置を使用し Sr フェライト粒子の大量合成を行い、TDK 株式会社へ提供し、磁石としての製品評価を依頼した結果、残留磁束密度などにおいて一定の評価が得られた。

又、連続式昇温法でも東北大の修飾剤を用いた回分式試験の再現試験を行い、同等の粒子を合成出来ることが実証され、当事業の目標値である粒子径 200nm に対して $200\text{nm} \pm 50\text{nm}$ の結果が得られほぼ目標は達成した。

③ ナノ粒子磁性材料製造のための機構解明および工学研究

スケールアップでの配管腐食に対して問題のない pH 条件の有機修飾 Sr フェライトの粒子への影響の調査のために、低アルカリ下でアミン修飾 Sr フェライトの合成を行った結果、Sr フェライトの単相が得られず、粒子径に変化はなかったが、粉末の成形性に関わるアスペクト比の向上が見られた。このことは、アミンの結晶成長面への物理吸着あるいは、pH による結晶形状の変化が原因であると考えられた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

一般財団法人青葉工学会

研究開発プロジェクト推進室 霜山忠男

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-04

TEL 022-795-7991 FAX 022-795-3579

第2章 本 論

① ナノ粒子磁性材料製造のためナノ粒子合成条件の解明および粒子特性の制御

① -1 ナノ粒子製造のための合成条件の解明

(1) バッチによる試験

[実験] 回分式の Sr フェライト合成実験

(目的)

回分式装置を用いて、アルカリ条件下で Sr フェライトの合成を試みた。

(実験条件)

今回の実験操作を Fig1-1 に示す。アルカリ性の原料液から、反応管と回分式装置を使って実験を行った。系内は超臨界状態になると考えられる。生成物は、反応管から水で回収し、洗浄し、乾燥させた。乾燥後、得られた粉末試料について、析出した結晶相を同定するための XRD 測定、得られた粒子の粒子径や形状を調べるための TEM 観察を行った。

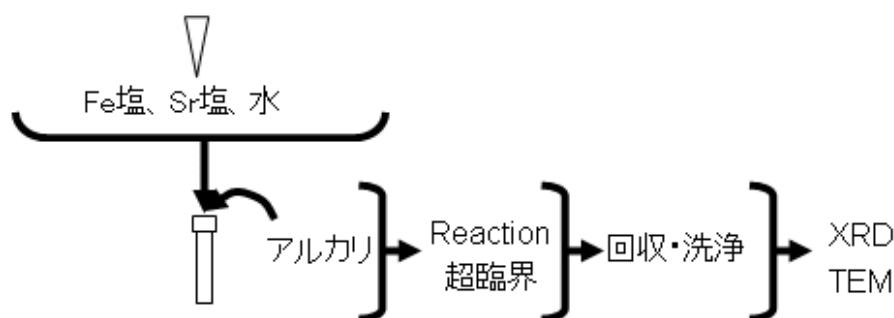


Fig1-1 回分式での実験操作のフロー図

(結果と考察)

原料液は褐色のスラリーで、アルカリであった。回収液も褐色であり、沈殿は磁石によく反応した。沈殿は乾燥して粉末試料を得た。XRD 測定の結果から、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ のみのピークが見られた。今回の実験では、目標の磁性材料である Sr フェライトのみの結晶相が得られた。このことは、回収液の沈殿が磁石によく反応したことと一致する。

Fig1-2 に回分式装置で合成した粉末試料の TEM 観察の結果を示す。少し結晶性が悪いが、六角形の皿状の粒子のみが見られた。六角形の皿状の粒子は六方晶系の構造をもつ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と考えられる。これは、XRD 測定の結果と一致している。また、粒子径は、目標のばらつきのないものとは違い、数十 nm～数 μm とかなりばらつきがあった。

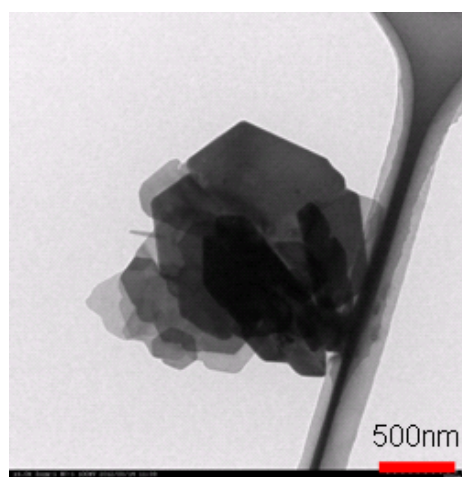


Fig1-2 回分式装置で合成した粉末試料の TEM 像

(まとめ)

今回の超臨界水熱合成の実験では Sr フェライトのみの粉末試料が合成できた。その粒子は、Sr フェライトに特有の六方晶の形状をもち、粒子径は数十 nm～数 μm とかなりばらつきがあった。

① ー2 反応に係る各種パラメーターに関するデータ取得

[実験] 回分式の Sr フェライトの長時間反応実験

(目的)

長時間の合成により、アルカリ条件下での Sr フェライトの結晶化機構を調査し、時間などのパラメーターに関するデータを取得を試みる。

(実験条件)

今回の実験操作を Fig1-3 に示す。アルカリ性の原料液から、反応管と回分式装置を使って、時間は 1～60min で実験を行った。系内は超臨界状態になると考えられる。生成物は、反応管から水で回収し、洗浄し、乾燥させた。乾燥後、得られた粉末試料について、析出した結晶相を同定するための XRD 測定、得られた粒子の粒子径や形状を調べるための TEM 観察、その飽和磁化特性を求めるための VSM 測定を行った。

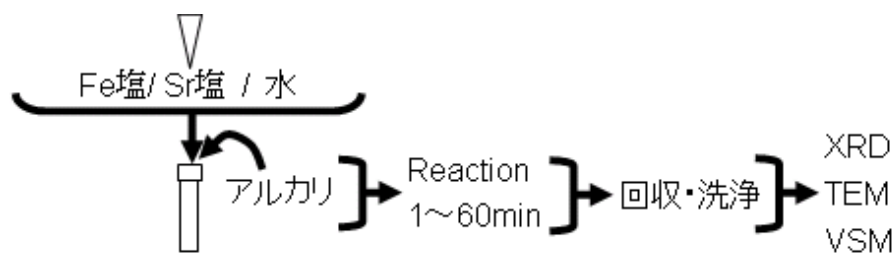


Fig1-3 回分式での実験操作のフロー図

(結果と考察)

原料液は褐色のスラリーだった。回収液は反応時間が 1min では赤褐色だったが、それ以外は褐色に濁っており、沈殿はいずれも磁石によく反応した。沈殿は乾燥して粉末試料を得られた。

Fig1-4 に異なる反応時間で合成した粉末試料の XRD、TEM、VSM 結果のまとめを示す。

この図

から、反応開始 1min・170℃の時点で結晶化が開始しており、10～20nm の不明な小さい球状の粒子が析出し、その後急激に $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の結晶が成長し、3min・350℃になると 100nm～1 μm の六方晶の粒子のみとなり、さらに結晶成長しながら 7min・400℃の時点でほぼ飽和状態になっていた。そして、結晶成長とともに飽和磁化特性が上昇し、反応開始 60min で 67.2 emu/g の値が得られた。これは、小さい不安定な粒子が低温時に析出後、昇温中に溶解し、巨大な安定な粒子上に再析出するというオストワルト熟成による結晶性の向上が原因であると考えられた。

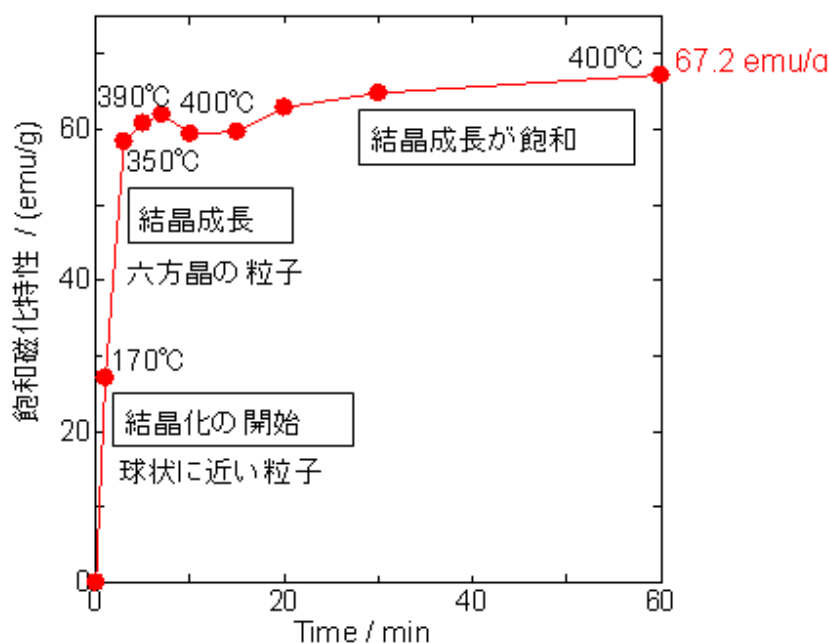


Fig1-4 異なる反応時間で合成した粉末試料の
各時間の飽和磁化特性とその他の測定のまとめ

(まとめ)

長時間の Sr フェライトの合成を行った結果、反応開始 60min で 67.2 emu/g という高い飽和磁化特性が得られた。これは、長時間の反応でオストワルト熟成が進行し、結晶性の向上によって不純物を抑制できたことが原因であると考えられた。

① -3 ナノ粒子製造の構造と成形性、焼結性に関する検討

[実験] 回分式の Sr フェライトのカルボン酸修飾実験

(目的)

カルボン酸修飾 Sr フェライトの合成し、成型・焼成過程での有機添加剤との親和性の向上、飽和磁化特性の上昇、粒子径の微細化を試みた。

(実験条件)

今回の実験操作を Fig1-5 に示す。アルカリ性の原料液から、反応管と回分式装置を使って、実験を行った。系内は超臨界状態になると考えられる。生成物は、有機相にある粒子を抽出し、洗浄し、乾燥させた。乾燥後、得られた粉末試料について、析出した結晶相を同定するための XRD 測定、得られた粒子の粒子径や形状を調べるための TEM 観察、有機物と結晶の間の化学結合の有無を評価するための FT-IR 測定、有機物の修飾量を定量するための TG 測定、その飽和磁化特性を求めるための VSM 測定を行った。

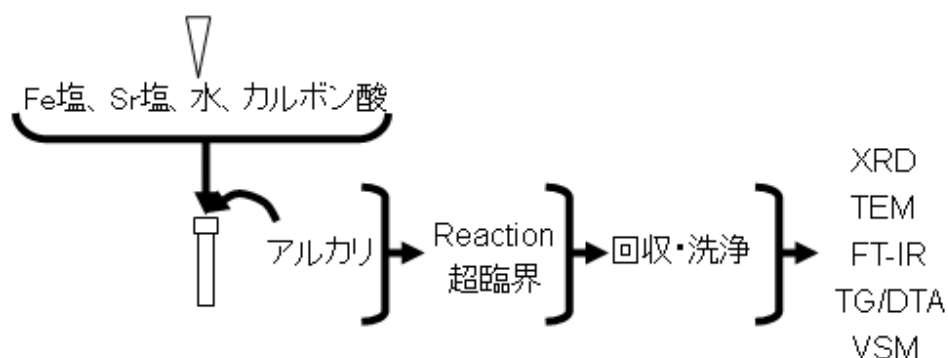


Fig1-5 回分式での実験操作のフロー図

(結果と考察)

原料液は褐色のスラリーで、カルボン酸は原料に溶解せず、固体となって沈殿した。回収液は褐色に濁っており、ほぼすべての沈殿は有機相に移り、いずれも磁石によく反応した。沈殿は乾燥して粉末試料を得た。

XRD 測定の結果から、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ のピークが見られ、目標の磁性材料である Sr フェライトのみの結晶相が得られた。このことは、回収液の沈殿が磁石によく反応したことと一致する。

Fig1-6 に回分式装置でカルボン酸を添加して合成した粉末試料の TEM 観察の結果から、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と考えられる粒子径が約 500nm の六方晶の粒子のみが見られた。未修飾のときに得られた $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の粒子は粒子径が約 1 μm だったが、カルボン酸添加によってより小さな粒子径約 500nm の粒子が得られた。これは、カルボン酸添加により合成中に結晶成長面にカルボン酸が修飾し、六方晶の平面方向への成長が抑制された可能性

が考えられた。

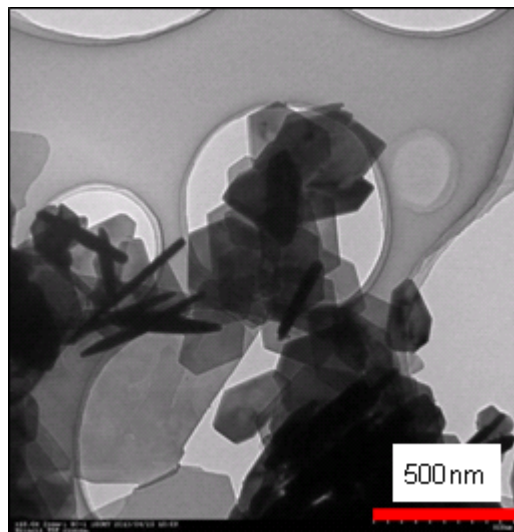


Fig1-6 回分式装置でカルボン酸を添加して合成した粉末試料の TEM 像

FT-IR 測定結果から、 1000cm^{-1} 以下で結晶相特有と思われる吸収が見られ、 1400cm^{-1} 付近には -COO- 結合吸収が見られた。このことから、結晶相とカルボン酸の化学的な結合が存在することがわかった。これは、TEM 観察の結果で見られたオクタン酸添加による粒子径の微細化と一致する。

TG 測定結果から、 $230\sim 430^{\circ}\text{C}$ で重量減少が見られた。これらは化学結合で修飾したカルボン酸の脱離であると考えられる。このことから、Sr フェライトの粒子にカルボン酸が化学的な結合で修飾していることがわかった。

VSM 測定の結果から、飽和磁化特性 69.5emu/g の値が得られた。これは、目標である 70emu/g 以上の値であった。

(まとめ)

カルボン酸を添加して Sr フェライトの合成を行った結果、カルボン酸修飾の Sr フェライトの単相が得られ、粒子径が微細化し、目標の 70emu/g の値である 69.5emu/g の飽和磁化特性が得られた。

② ナノ粒子磁性材料製造のための超臨界水熱合成実証試験装置の開発

②-1 機能性材料製造のための合成条件の解明と実証試験装置の製作

1、超臨界水熱合成装置(MOMI 超 MINI)と高圧スラリー投入装置の作製(23)

【目的】

①-1試験より回分式合成法により超臨界水場での Sr フェライト粒子の合成が実証された。その結果をもとに、流通式合成法において Sr フェライト粒子を合成する事を想定し実証試験装置を作製する。又、高圧スラリー投入装置を導入する事で原料を前駆体スラリーとして事前調整して供給し、高濃度原料の送液とアルカリ削減を可能とする事が期待できる。

【実証試験装置の作製】

超臨界水熱合成実証試験機の製作では、株式会社アイテックと東北大学で行った Sr フェライト粒子合成試験をもとに仕様を策定し、超臨界水熱合成実証試験機、及び高圧スラリー投入装置を作製した。

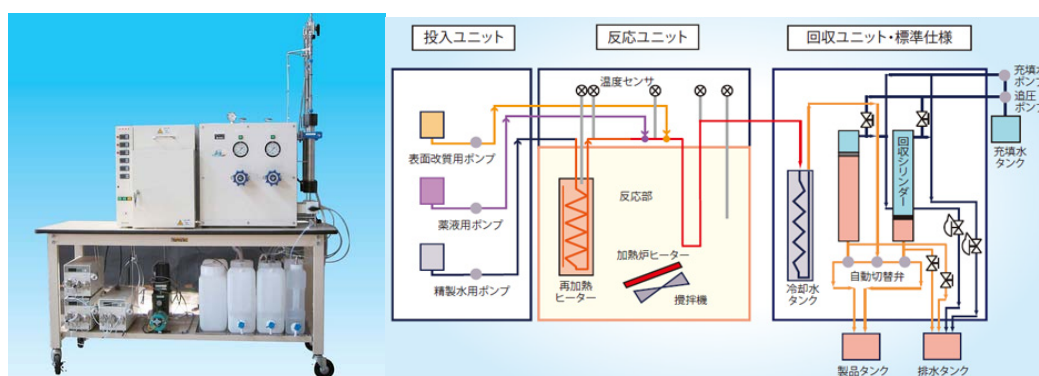


Fig2-1 超臨界水熱合成装置(MOMI 超 MINI)の写真とフロー図

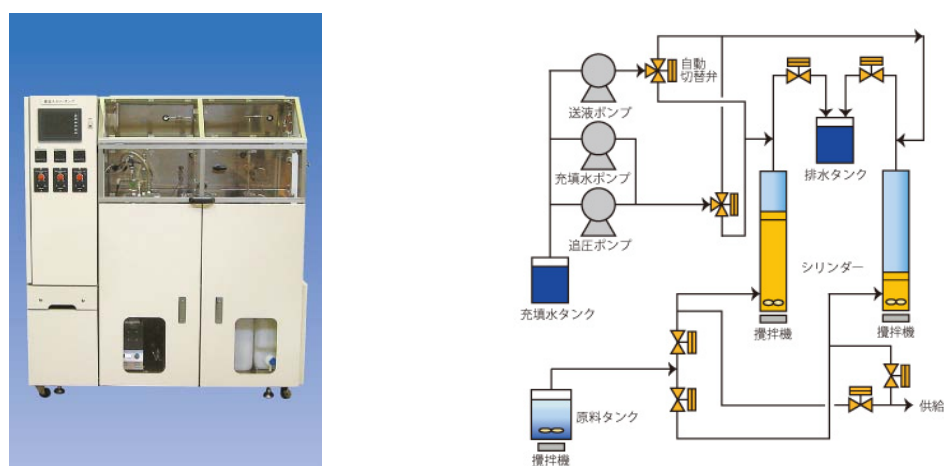


Fig2-2 高圧スラリー投入装置の写真とフロー図

【実証試験機を用いた試験】

当事業で作製した超臨界水熱合成装置(MOMI 超 MINI)と高圧スラリー投入装置を用いて Sr フェライト粒子の合成を試みた。

①-1 で行なった回分式での粒子合成は、連続的な昇温法となる。流通装置での合成の特長の1つとして急速昇温が可能な事である。この昇温過程の違いはバッチ式超臨界水熱合成法と流通式超臨界合成法との条件パラメータの違いの 1 つとして挙げられる。回分式で行なった同様に調整した原料を高圧スラリー投入装置で超臨界水熱合成装置まで送液し超臨界場での連続式合成法での合成を試みた。又、原料スラリーのpH を変化させた試験を行いアルカリの低減をはかった。

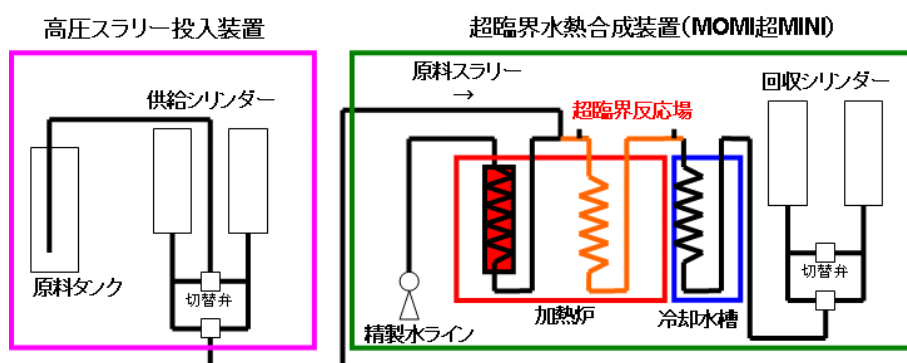


Fig2-3 実証試験装置を用いた合成試験条件フロー図

【試験結果と考察】

実証試験装置を用いた合成試験により得られた粒子は褐色で磁石にへの反応する、TEM 像では 200～300nm 程の六角形板状粒子が確認でき、XRD 回折ピークより単相の Sr フェライト粒子であることが確認された

又、pH を変化させた試験では各金属塩から前駆体原料を調整して合成する事で、アルカリ源の使用を半減させた条件で単相 Sr フェライトを得られた、これは原料スラリー調整時に十分に混合させる事で、前駆体への変換が十分に行われ反応に関わるアルカリ源の効率が良くなったと考えられる。

回分式合成法と流通式合成法で合成した粒子の TEM 像を比較を Fig2-4 に示す。流通式合成法の急速昇温で合成した粒子は 200～300nm で比較的均一な六角形板状粒子であるのに対し、バッチ式合成法の連続昇温では六角形板状ではあるものの、粒子径が 100nm ～1 μ m とばらつきがある。原因としては連続昇温では超臨界状態に達するまでに緩やかな反応速度で粒子が析出して粒子が成長方向に向かうが、急速昇温では原料状態から急速に超臨界状態になり急激な反応速度で均一に粒子が析出する為だと考えられる。

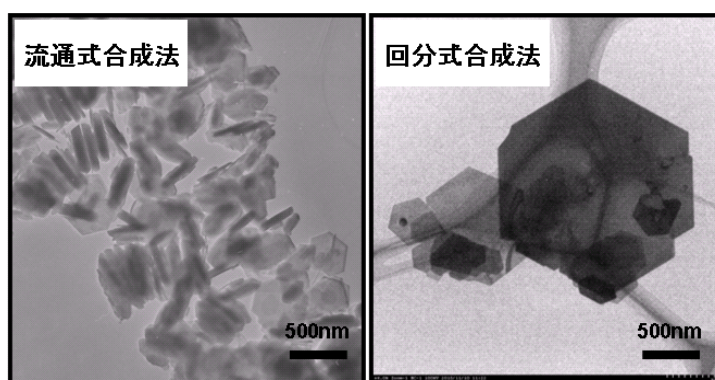


Fig2-4 流通式と回分式合成法で作製した粒子 TEM 像の比較

【まとめ】

株式会社アイテックと東北大学で行った Sr フェライト粒子合成試験をもとに仕様を策定し、超臨界水熱合成実証試験機、及び高圧スラリー投入装置を製作した。

超臨界水熱合成装置による流通式合成法で合成を試み単相 Sr フェライトの合成を確認した、又高圧スラリー投入装置の使用によるアルカリ削減への寄与が実証された。

流通式合成法及び、スラリー原料からの合成により高濃度で連続的に Sr フェライト原料の生産が可能となり、事業化に向け大きく寄与する事が期待できる。

2、2ゾーン加熱ユニットの作製(24)

【目的】

2ゾーン加熱式反応ユニットは原料を予備加熱する事により予熱水の使用を削減し高濃度回収が可能な事と、グラビティライン及び、粒子が発生し成長すると考えられる亜臨界付近の温度を回避し急速昇温が可能な事により、閉塞問題の解消が期待される。また、1、の粒子径の制御検討結果より比較的低温での原料予備加熱から急速に超臨界状態に昇温する事で粒子を均一発生させ粒子径の制御の期待もできる。

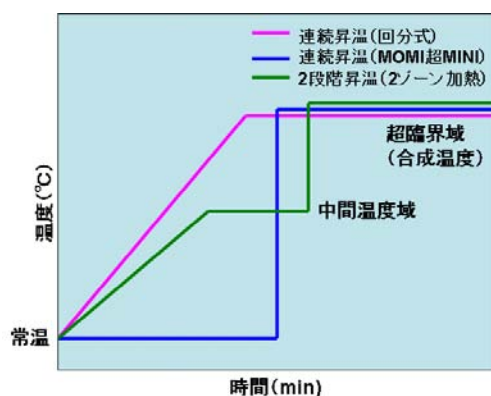


Fig2-5 各昇温法による温度履歴のイメージ

【実証試験装置の作製】

MOMI 超 MINI で予備加熱ヒーターを取り付け事前試験を行ったうえ、試験結果をもとに仕様を策定し、2 ゾーン加熱ユニットを製作した。

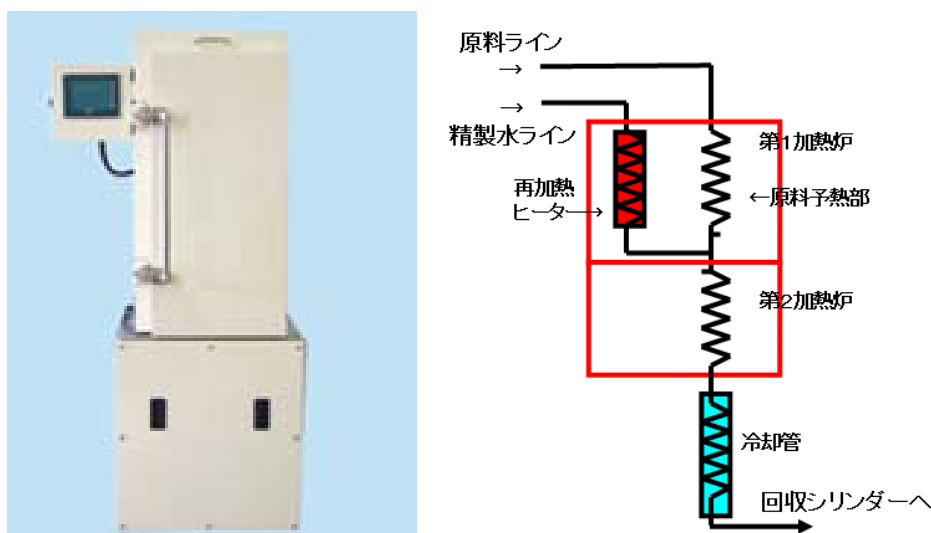


Fig2-6 2 ゾーン加熱ユニットの写真とフロー図

【実証試験機を用いた試験】

2 ゾーン加熱式反応ユニットの導入で単相 Sr フェライト粒子が以前の 10～20 倍の高濃度条件で安定的に得られることが可能となった。これより製品評価用サンプル約 500g を大量合成して TDK 株式会社へ提供し、実際の磁石として加工して評価して製品評価を行える体制が整った。

TDK 株式会社と株式会社アイテック共同で評価を行い大量合成に向けた合成条件を検討し、大量合成を行い TDK 株式会社へ製品評価サンプルを提供し合成粒子の製品評価を依頼した。(製品評価結果は②-3 にて報告する)

【試験結果と考察】

合成経過は以前の 10 倍濃度で約 90 分間閉塞無く連続合成ができ、20 倍濃度でも 30 分間連続合成が出来た。測定は粒子洗浄後、乾燥させ粉末 X 線解析と TEM 観察、及び VSM 測定を行った。

TDK 株式会社への製品評価サンプルは 2 条件でそれぞれ原料の予熱温度を変化させてた、それぞれの原料予熱温度はサンプル①は 200℃以上、サンプル②は 200℃以下で原料を加熱した後、熱水と混合し超臨界場で粒子の合成を行った。それぞれの粒子の TEM 像を Fig2-7 に示す。

それぞれの粒子粉体特性はサンプル①が平均粒径 525nm、飽和磁化特性 64emu/g、サンプル②が平均粒径 256nm、飽和磁化特性 65emu/g であった。

平均粒子径が大きく違った要因は原料予備加熱温度の設定が関与しており、200℃以上の原料予備加熱温度では低い反応速度で粒子が析出し成長を促進している事がうかがえられた。

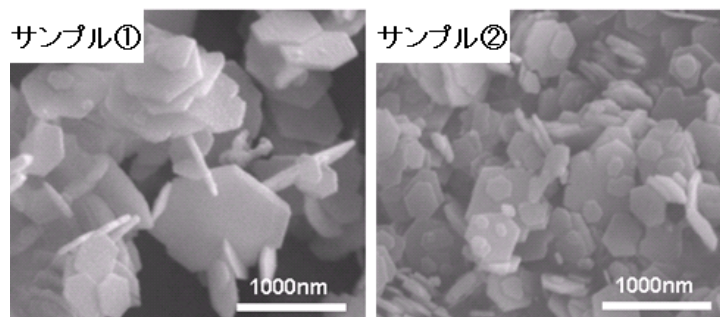


Fig2-7 TDK 株式会社へ提供した粒子の TEM 像

【まとめ】

2 ゾーン加熱ユニット導入により原料を予備加熱を行い予熱水の使用を軽減し高濃度での製品回収が、可能となった。又、グラビティラインの導入により流体の上昇部での閉塞問題も解消され、以前の 10 倍の原料濃度で評価用サンプルの大量合成が可能となった。

原料の予備加熱温度は 200℃以下が最適とされ、それ以上の温度での原料予備加熱は緩やかな反応速度で粒子が析出し粒子が成長、肥大化する。これにより平均粒径約 250nm が得られ、当事業の目標とする粒径に近づけた。

サンプル①、サンプル②の 2 条件サンプルの大量合成を行い、それぞれ 60wt%の水スラリー状態で約 800g(乾燥粒子換算 500g)を TDK 株式会社へ提供し製品評価依頼を行った。

②-2 大型量産機の仕様条件の確立

1、高圧スラリー投入装置と2ゾーン加熱ユニットの改造(25)

【目的】

生産性向上するための手段として回収時の Sr フェライト粒子の高濃度化が課題となる。当事業では回収時の排出液の Sr フェライト粒子濃度 10wt%を目標としていた。

本項では装置的改良より高濃度化のための試験を行い流通式水熱合成法で高濃度での Sr フェライトの合成を行った。

又、30 時間の連続実証試験を行い、長時間合成の閉塞問題を解消し実証試験で得られた粒子は再度 TDK 株式会社へ評価用サンプルとして提出し製品評価を依頼した。

【実証試験装置の改造】

当事業の目標濃度である排出時 10wt%の粒子濃度を達成する為には、装置の温度上の限界条件で原料の Fe 濃度 1.7Mを必要とする。この濃度での原料状態は常温で全原料の飽和溶解量を超えており、原料スラリーは固化して高圧スラリー投入装置で送液は不可

能であった。そこで、飽和溶解度を上げ、スラリーを溶解させて送液可能とするために高圧スラリー投入装置の各シリンダー、配管に計 8 箇所加熱ヒーターを装着、個別に温度設定できるようにコントローラーを設置した。

又、2 ゾーン加熱ユニットでは第1加熱炉内で再加熱ヒーターと原料予備加熱部が温度干渉をおこし 200℃以下での低い原料予備加熱温度での設定が困難であったため、再加熱ヒーターを常時高温である第2加熱炉に移設しヒーター温度の効率化を行った。

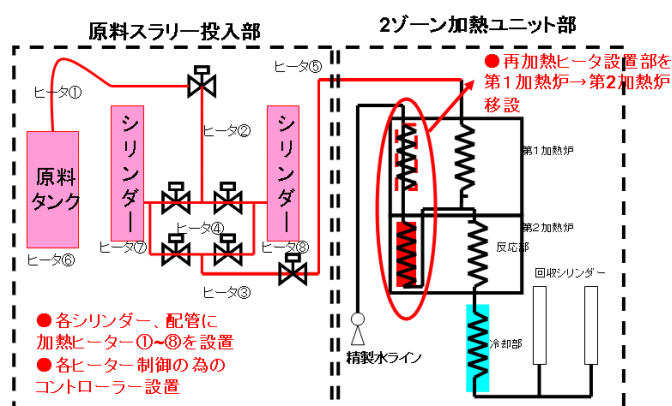


Fig2-8 各装置の改造箇所フロー図

【実証試験機を用いた試験】

改造により原料タンクから 2 ゾーン加熱装置原料投入部まで加熱機構を追加した高圧スラリーポンプを用いて、原料スラリーを 100℃以下に加熱し高濃度原料スラリーを送液、排出時 10wt%の Sr フェライト濃度で合成を行った。原料スラリーは 1000ml 調整した。この量は 10ml/min で約 100 分連続合成出来る計算となった。

【試験結果と考察】

スラリー投入装置の加熱機能を用いて原料スラリーを投入した結果、2 ゾーン加熱ユニット原料投入部まで閉塞無く 100 分送液が出来た。原料スラリーを加熱することにより飽和溶解度が上昇した事が効いたと考えられる。原料スラリー投入部以下の反応、冷却ラインでも閉塞はなく約 90 分間合成、回収を行う事が出来た。

【まとめ】

排出時 Sr フェライト濃度が 10wt%を目標とした原料スラリー (Fe=1.7M) では常温で全原料の飽和溶解量を超えてしまい固形分が析出する。飽和溶解量以下となる温度で、高圧スラリーポンプに加熱機能を増設した装置を用いて、原料スラリーを加熱して高濃度原料スラリー (Fe=1.7M) を 2 ゾーン加熱装置に投入して連続で約 90 分閉塞無く合成できた。

Table 2-1 装置による粒子特性、生産性の比較

装置	回収濃度	回収量g/h	閉塞頻度
MOMI超MINI	0.15wt%	2.5g	▲(1時間以内閉塞)
2ゾーン加熱式反応ユニット	3wt%	25g	◎(1.5時間閉塞無し)
2ゾーン加熱式反応ユニット	6wt%	50g	○(30分閉塞無し)
2ゾーン加熱式反応ユニット(改)	10wt%	90g	◎(1.5時間閉塞無し)

排出濃度 10wt%での Sr フェライト粒子合成が成功したことにより 1 時間当たり 90g の Sr 粒子が生産可能となる。昨年度の生産性と比較すると約 2 倍、23 年度から比較すると 36 倍の量が生産可能となり事業化に向けた生産性が大きく向上することとなった。

2、超臨界水熱合成装置を用いた回分式合成条件の再現(25)

【目的】

①ー3項目で東北大で行ったバッチ試験で修飾剤としてカルボン酸:アミン混合添加の条件で、平均粒子径が本事業の目標である 200nm を達成した。この事よりバッチ条件を流通条件で再現を行う。バッチ条件を流通式で再現することにより、連続的に安定した粒子を大量合成へつなげることが可能となった。

【実験方法】

原料スラリーは①ー3東北大の原料調整法を参考して作製した。東北大試験ではバッチ容器へ直接アミンを添加しているが、アミンを添加すると固化してしまい高圧スラリーポンプで送液が不可能と判断して、原料スラリーを加熱して調整した。

合成は 2 ゾーン加熱ユニット設置した超臨界水熱合成装置 MOMI 超 MINI に高圧スラリーポンプより原料を圧送して行う。原料スラリーは上記のとおり常温で固化することから、高圧スラリーポンプに設置した加熱機能を用いて 100℃以下で加熱し、2ゾーン加熱ユニットまで送液する。2 ゾーン加熱ユニット内の配管はバッチ式の昇温条件を再現するため 1 ラインの配管構造をとり、連続昇温で合成を行った。

配管構造はバッチの熱履歴より 3 分間で超臨界領域まで昇温して、超臨界領域で 7 分間反応時間を設けるように設計し、第 1 過熱炉を昇温過程部の配管第 2 過熱炉に反応部の配管を設置した。

回収した粒子は東北大サンプルと同様に洗浄を施し乾燥させ測定サンプルとし、XRD で析出粒子の結晶相の測定、TEM による粒子形状と粒子径の観察、VSM にて磁化特性、TG-DTA で修飾状況の測定を行った。

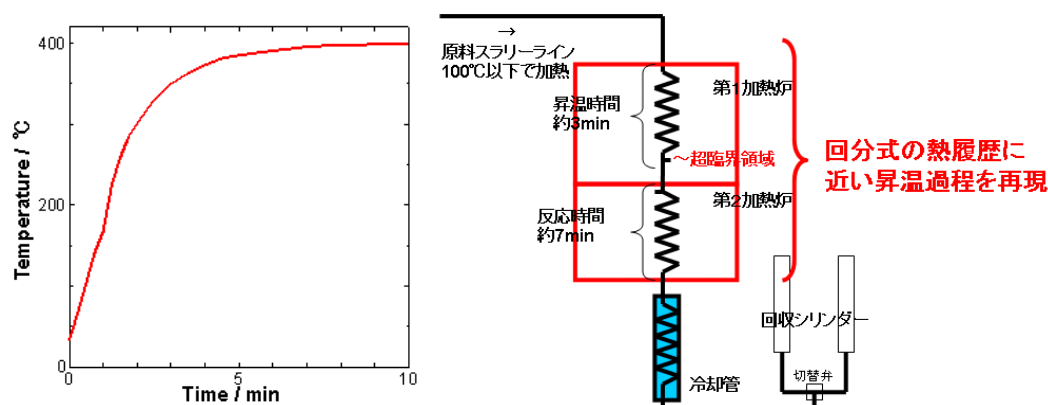


Fig 2-9 バッチ式反応管での時間毎の熱履歴(東北大学提供)
と流通式再現試験のフロー図

【結果と考察】

合成経過は56分間連続的に合成が出来たが、56分で配管内で閉塞が起こり合成は終了した。回収した粒子は洗浄を施し乾燥それぞれの測定を行った。

XRD 回折ピークからは Sr フェライトのピークが大きく観測できたが、東北大結果同様一部に酸化鉄(Ⅱ)のピークも観測できた。成長抑制剤として添加したオクタン酸が反応場の pH を下げた事が原因と考える。TEM 像から平均粒子径と標準偏差を算出したところ、平均粒子径は 300nm 標準偏差は 65nm であった。平均粒子径は東北大学結果 200nm より 100nm 程大きい結果となったが、標準偏差は東北大学の 116nm より小さく粒度分布はシャープな結果となった。この結果の要因は合成時の流通装置内での温度履歴カーブが正確に再現出来ていなかったことが考えられる。VSM 測定からの飽和磁化特性は 60emu/g と東北大結果より良好であった。

【結論】

Table2-5 に当試験の参考とした東北大学合成サンプル(バッチ式)と当試験での合成サンプル(流通式)の粒子特性の比較を表に表す。

Table2-2 東北大合成サンプルと流通再現サンプルの比較

	磁化特性	保持力	平均粒子径	標準偏差	修飾率
東北大学	57emu/g	2500Oe	200nm	115nm	1.50%
アイテック	61emu/g	2200Oe	300nm	65nm	1.30%

比較表より、東北大実施のバッチ試験とアイテック実施の流通式での再現試験サンプルの特性はほぼ同一の値であり流通式での再現試験は成功した。

平均粒子径がアイテック実施の流通試験が 300nm と東北大実施のバッチに比べ 100nm 大きい、完全なバッチの温度履歴が流通では得られていない事が原因と考えられ、装置的に昇温過程を細かく制御する事で完全な再現は可能と考え、流通式においても当事業の目標である粒子径 200nm はほぼ達成したといえる。

②-3 磁石の特性評価用サンプル試作

1、長時間連続合成実証試験

【目的】

Sr フェライト粒子の事業化に向けて長時間連続して合成を行うことは必須の課題であった。本項では流通式超臨界水熱合成装置を用いてで 30 時間以上連続で合成を行い、サンプル、データを採取、製品評価、閉塞問題、配管腐食問題、反応率に関する検証を行う。又、合成によって得られた大量のサンプルは TDK 株式会社へ製品評価サンプルとして提出して磁石としての評価を依頼した。

【実験方法】

合成は 2 ゾーン加熱ユニット設置した超臨界水熱合成装置 MOMI 超 MINI に高圧スラリーポンプより原料を圧送して行った。

合成条件は TDK 株式会社が希望する目標値をもとに、当事業で合成したデータから合成条件を検討した。

目標値

磁化特性 : 65emu/g 以上

粒子径 : 200~300nm

長時間合成条件の粒子特性値

磁化特性 : 66emu/g

平均粒子径 : 285nm

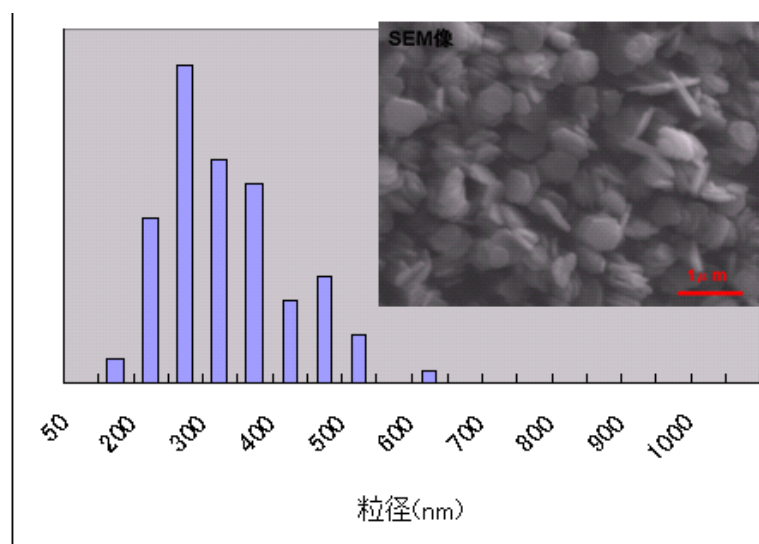


Fig 2-10 長時間合成採用条件の粒子特性

配管腐食、反応率の検証は時間毎に得られた排出液と洗浄水の上澄を ICP 測定にてはかり検証を行った。

【結果と考察】

合成は2日間にわたって連続して行い30時間閉塞無く合成を行った、合成で得られた粒子は洗浄を施し評価サンプルとして60wt%水スラリーにしてTDK株式会社へ約890g(乾燥粒子換算530g)製品評価を依頼した。(製品評価はサンプル③として2、で報告する)

●ICP 測定の結果と考察

測定は定性分析で行った。

管腐食検証

排出液上澄よりSUS316の含有成分であるFe及び、Ni、Cr、Mo元素は確認されなかった。よってSrフェライト合成時の過酷条件下でもSUS316配管の溶解腐食は起きていないと判断した。

反応率の検証

原料試料と合成時排出液上澄から反応率を算出した結果、全ての条件でFeの反応率は100%であることが示された。

粒子洗浄時のFeロスの検証

洗浄後の洗浄液上澄からFe含有は認められなかったことより、粒子洗浄過程におけるFeのロスは無いと判断した。

【まとめ】

長時間連続合成試験を行い連続して30時間合成を行う事に成功した。又、合成時間毎に温度、圧力履歴等の情報、粒子、排出上澄液サンプルを採取して測定、データ化する事で、反応条件の変化と粒子特性の関連を評価が出来、連続合成時の課題の検討を行えた。このことは事業化に向けた粒子製造プロセスの検討に大きく貢献する事になった。

又、長時間連続合成時に得られた排出液上澄サンプルよりICP測定を行い配管腐食、反応率、洗浄過程でのFeロスの検討を行った。それぞれ結果より配管腐食は確認されず、過酷条件下での長時間合成による配管腐食問題は解消された。反応率も100%、洗浄過程でのFeロスも確認されない事より、原料のFe源は100%Srフェライトに変換している事が確認された。

2、TDK株式会社の製品評価

【目的】

本事業において研究、開発されたSrフェライト粒子を大量合成、サンプルとして作製して、最終加工した磁石として特性評価を実施するために、TDK株式会社に提供し製品評価を依頼した。

提供したサンプルは24年度に②-1で合成したサンプル①、②25年度に②-3で合成したサンプル③とサンプル③の問題点を検証して同条件で再提出したサンプル④の計4点である。製品評価サンプル③の合成での問題点は磁石成形に関わる粒子表面状態が

悪かったことで、長時間合成時に人為的、装置的問題で反応条件が不安定となり、時間毎の粒子特性が安定していなかったため、製品評価サンプル④は長時間連続合成とはせず連続運転は 10 時間以内として 3 時間毎に回収サンプルをロット分けをして回収し測定した。粒子特性は基準点を設け(磁化特性: 64emu/g 以上、平均粒子径 200~300nm 以内)、測定して粒子特性が基準点以下だったロットは提供サンプルより除外した。

【TDK 株式会社による報告結果】

TDK株式会社より報告のあった製品評価結果を以下に示す。

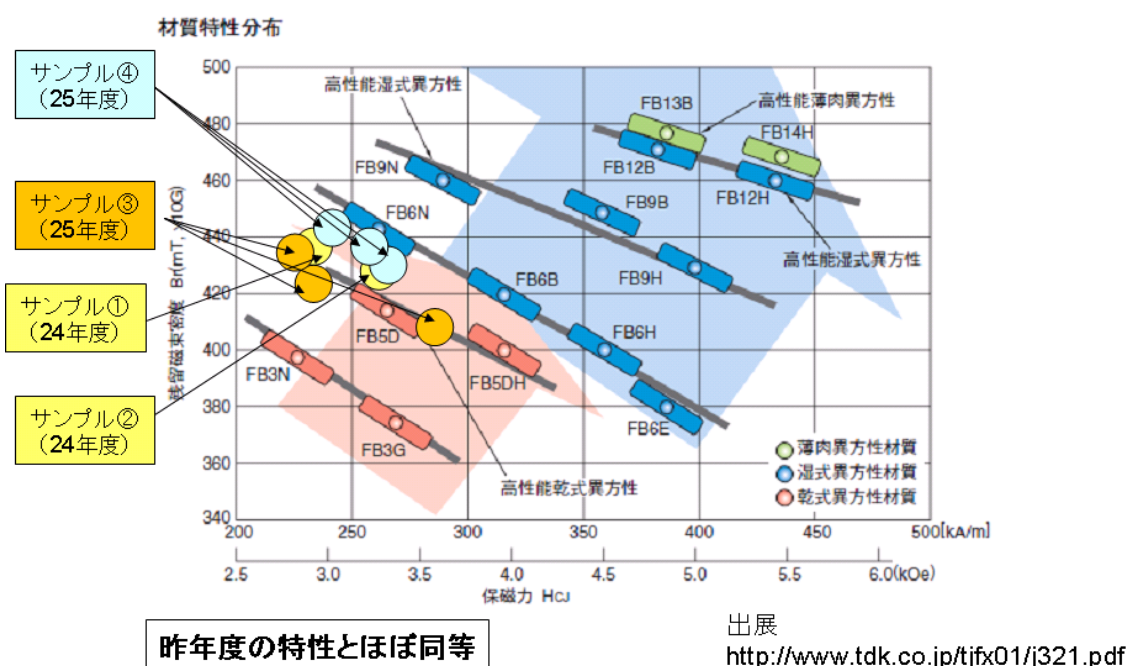


Fig2-11 製品評価結果、TDK株式会社製品の中での特性値

【結論】

24 年度の評価としては Br (G ガウス) と $6s$ (emu/g) は高評価、保持力である bH_c および iH_c が 3000Oe に満たず、今後の課題となる。原因としては粒子径がまばらで、 $1\mu m$ ほどの肥大粒子や 100nm 以下の微細粒子が混入している可能性として考えられる。

25 年度の評価では 1 サンプルにつき粉碎時間、焼結温度を変化させ 3 条件の製品評価を行っている。製品評価サンプル③は昨年度提供サンプルより若干低い値、合成時の問題点を解消させた評価サンプル④は昨年度サンプルより Br 、 H_{cj} 共に若干の向上が見られた。

水熱合成で作製した Sr フェライト粒子全体で評価すると Br 値、 σ_s 値 H_{cj} が低い、これは粒子が扁平形状である特性に由来するものと考えられる。

③ ナノ粒子磁性材料製造のための機構解明および工学研究

③ -1 スケールアップに伴い生じた現象、トラブルに関するプロセス工学的 解明

[実験] 回分式の低アルカリ下の Sr フェライトのアミン修飾実験

(目的)

高アルカリ下ではスケールアップした場合に配管が腐食する問題が考えられた。そこで、より低い pH でアミン修飾 Sr フェライトの合成実験を行うことで、スケールアップでの配管腐食に対して問題のない pH 条件が有機修飾 Sr フェライトの粒子にどのような影響を与えるかの調査を試みた。

(実験条件)

今回の実験操作を Fig3-1 に示す。低アルカリ性の原料液から、反応管と回分式装置を使って、実験を行った。系内は超臨界状態になると考えられる。生成物は、有機相にある粒子を抽出し、洗浄し、乾燥させた。乾燥後、得られた粉末試料について、析出した結晶相を同定するための XRD 測定、得られた粒子の粒子径や形状を調べるための SEM 観察を行った。ここで、SEM 観察は TEM 観察よりも詳細に粒子の形状を調べることができた。

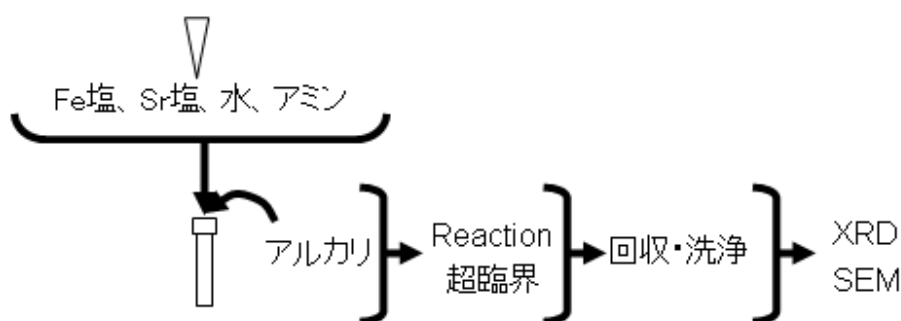


Fig3-1 回分式での実験操作のフロー図

(結果と考察)

原料液は褐色のスラリーで、アミンは原料に溶解せず、固体となって沈殿した。回収液は赤褐色に濁っており、ほぼすべての沈殿は有機相に移り、いずれも磁石に少し反応した。沈殿は乾燥して粉末試料を得た。

XRD 測定の結果から、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ のピークと Fe_2O_3 のピークが見られ、不純物も析出していた。これは、低アルカリ下で合成したことが原因と考えられる。また、このことは回収液の沈殿が磁石に少ししか反応しなかったことと一致する。

Fig3-2 に回分式装置でアミンを添加して合成した粉末試料の SEM 観察の結果を示す。いずれも $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ と考えられる粒子径が約 $1\mu\text{m}$ の六方晶の粒子が見られ、未修飾の

場合と比べて変化はなかった。しかし、粒子の分厚さを表すアスペクト比は未修飾が 0.03、アミン添加試料が約 0.09 の値が得られ、アミンの添加によってアスペクト比の向上が見られた。このことは、アミンの結晶成長面への物理吸着あるいは、pH による結晶形状の変化が原因であると考えられる。ここで、アスペクト比は(厚さ)÷(粒子径)で表され、値が大きいほど、粉末の成形性が向上した。

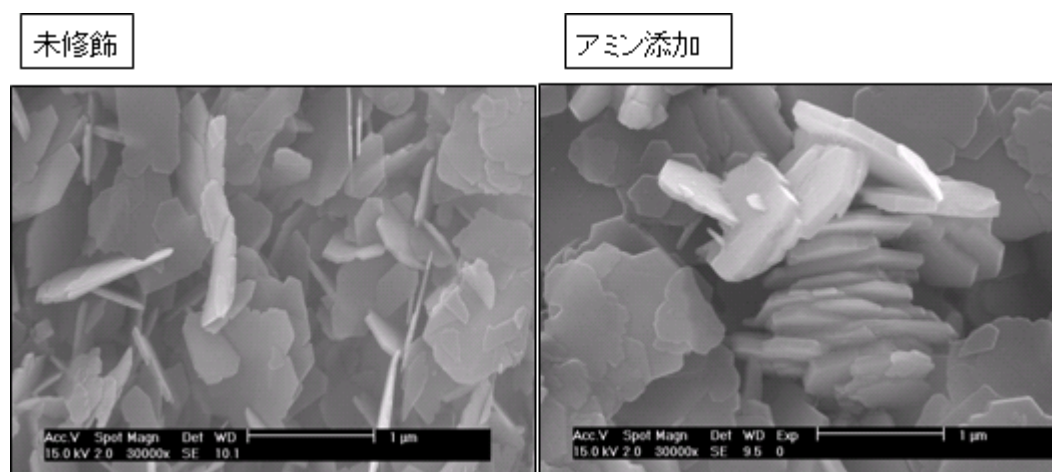


Fig3-2 回分式装置でアミンを添加して合成した粉末試料の SEM 像

(まとめ)

スケールアップでの配管腐食に対して問題のない pH 条件の有機修飾 Sr フェライトの粒子への影響の調査のために、低アルカリ下でアミン修飾 Sr フェライトの合成を行った結果、Sr フェライトの単相が得られず、粒子径に変化はなかったが、粉末の成形性に関わるアスペクト比の向上が見られた。このことは、アミンの結晶成長面への物理吸着あるいは、pH による結晶形状の変化が原因であると考えられる。

最終章 全体総括

本研究開発では、自動車産業向け電装用モーターの小型化、コストダウン、高性能化のための機能性材料となる高性能フェライト磁石用ナノ粒子として M 型 Sr フェライト粒子を合成することを目的として、研究開発を行ってきた。

その結果は以下に示すとおり、多くの知見を得るとともに技術的な目標値をほぼ達成したが、コスト面では年間 10000t の生産量では 505 円/kg と目標値をクリアしているが、年間 100t で 700 円/kg の当初目標に対しては 1400 円/kg と今後、更にコストダウンに向けた研究開発を継続的に行う必要がある。

なお、成果等の具体的内容は以下のとおりである。

- ・ 回分式の超臨界合成試験において、単相 Sr フェライトの合成に成功した。更にオストワルト熟成の導入、カルボン酸添加により目標の飽和磁化特性 70emu/g に対し、69.5emu/g の成果が得られた。
- ・ 回分式 Sr フェライトの合成検討を行った上で、流通式の実証試験機として超臨界水熱合成装置 (MOMI 超 MINI) 及び高圧スラリー投入装置を作製し、流通式合成法にて Sr フェライト粒子の合成に成功した。
- ・ 流通式水熱合成方法を行い、急速加熱での合成において目標付近の 200~300nm の均一な Sr フェライト粒子が得られた。又、数種の修飾剤を用いて成長面抑制効果を確認し、目標である粒子径 200nm に対し、200nm±50nm の成果が得られた。
- ・ 生産性向上のため 2 ゾーン加熱ユニットを作製し、30 時間連続合成を実証した。又、高圧スラリー投入装置各所に原料スラリー加熱機能を追加する改造によって排出時 10wt% の粒子濃度での回収が可能となり、生産性向上に貢献した。
- ・ 長時間連続合成により得られたサンプルを用いて ICP 測定を行い、過酷条件下での配管腐食問題を解決し、原料と排出液からの Fe 残存量より原料の Fe 源は 100% Sr フェライトに転化している事を確認した結果、残留磁束密度などにおいて一定の評価が得られた。
- ・ 生産性向上に伴い、製品評価サンプルの大量生産を行い TDK 株式会社へ提供、実際の磁石としての製品評価を依頼した。
- ・ 当事業の目標には無かった、扁平状の粒子特性が製品成形の際問題となり、この問題に対し様々な添加剤を持ち入り粒子の結晶面の成長メカニズムの解明を行った。この解明による結晶成長の制御を事業化に取り入れ、更なる高機能材料の生産に役立つことが期待される。

以上の本研究開発で得られた知見をもとに、高機能製品開発、生産性向上のための研究開発を継続して行い、機能性材料としての Sr フェライト粒子の事業化を推進する。