

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「環境に配慮したフェライト粒子の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 パウダーテック株式会社

目 次

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
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 環境規制に対応したフェライト粉の検討 ～組成の検討～

第3章 さまざまな表面性を持った環境規制に対応したフェライト粉の検討

- 3-1 多孔質フェライト粉の検討
- 3-2 真球状フェライト粉の連続操作の検討
- 3-3 新規造粒法の検討

第4章 全体総括

第1章 研究開発の概要

電子写真用フェライトキャリアは、磁性体の部分（コア）とその表面に被覆された樹脂の部分（樹脂被覆層）によって構成されており、磁性体（コア）には、Cu、Zn、Ni、Mn等の重金属を含有するフェライト粒子が用いられている。

近年の製品の安全性についての関心の高まりや、各種環境規制（PRTR法・GHS・RoHS等）の強化から、国内外のユーザーは環境配慮を重視しており、重金属を含まない部品・部材として、環境に配慮した電子写真キャリア用フェライト粉を求めている。

また、複写機・プリンターの高性能化は、現在も留まることなく進んでおり、単純に重金属を含有しないフェライトで磁気特性が得られればよいというのではなく、より高画質を実現するように、従来組成のフェライト粉と同等以上の性能が求められている。

そこで本研究開発では、重金属を用いることなく従来品（重金属を含有するフェライト粉）と同程度以上の磁気特性、電気特性（抵抗及びトナーとの摩擦帯電能力）を持った、環境に配慮したフェライト粉を開発する。その上で、粉体特性（形状・表面性状・多孔質状・粒度分布）等の機能面で特徴を持たせ、ユーザーの要求にマッチした電子写真用フェライト粉の実用化を目指す。

なお、実施内容は下記の通り。

- ① 組成の検討（実施：パウダーテック株式会社）
 - ・ 従来のフェライト粉と同程度かそれ以上の磁気特性、電気特性を得られるよう適正な組成比の検討を製造工程の検討を含めて行い、さらに量産試験を行い生産安定性の確認を行う。
- ② 多孔質フェライト粉の検討（実施：パウダーテック株式会社）
 - ・ 磁気特性と多孔質性を両立するフェライト粉の組成及び製造方法の検討を行う。
- ③ 真球状フェライト粉の連続操業の検討（実施：パウダーテック株式会社）
 - ・ 真球状フェライト粉製造の連続操業に向けて、長時間稼働時の生産安定性を調査し、不具合箇所を洗い出し、原料供給装置の改良を行う。
- ④ 新規造粒法の検討（実施：パウダーテック株式会社株式会社）
 - ・ 高速度カメラを用いて液滴生成状態の観察を行い、狭い粒度分布幅を持った小粒径粒子生成条件の最適化を行う。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

①組成の検討

従来、電子写真用キャリアでは主元素としてあまり使われなかった Mg を、酸化鉄と組み合わせてフェライト粉を構成し、さらに Mg 以外の第三元素を添加することで、酸化鉄中の電気的な特性と、必要十分な磁気特性を発現させ、従来のフェライト粉と同程度以上の磁気特性、電気特性を得ることを目的としている。ビーカーレベルでは既に従来のフェライト粉と同程度以上の磁気特性、電気特性が得られるところまで到達しており、同組成で量産化実証が得られることを最終目標とする。

②多孔質フェライト粉の検討

従来の組成と環境規制対応の組成では構成する元素が異なるため、従来と同程度の磁気特性を維持したまま、適度な多孔質性を持ったフェライト粉は未だ得られていない。磁気特性と多孔質性の両立という課題の解決方法として、組成の検討と熱処理工程（焼成前工程及び本焼成工程）における処理条件の高度な制御が要求されているものの、十分な検討がなされていなかった。

従って、熱処理工程の検討と組成の検討を行うことで、環境規制に対応し、かつ形状の良い多孔質のフェライト粉を得ることが目的となる。

③真球状フェライト粉の連続操業の検討

真球状フェライトを製造するパイロットプラントにおいて原料供給装置の改良を行い、長時間の連続稼働を実現し、量産化技術に結びつけることを目的とする。

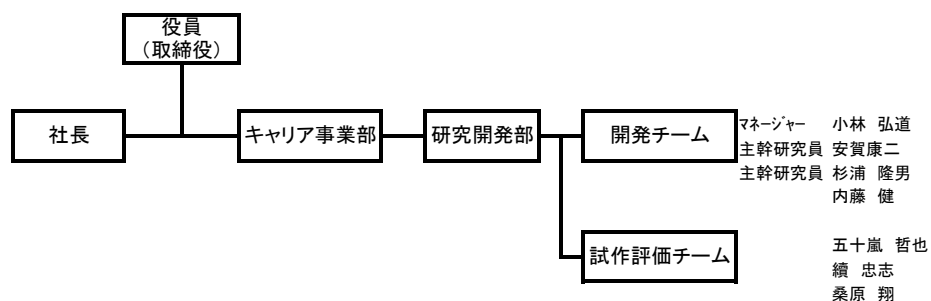
④新規造粒法の検討

従来のフェライト粉の造粒工程では、アトマイザーを用い原料スラリーを微小な液滴にし、スプレードライヤーで瞬間的に乾燥させることで 20~50 μm 程度の焼成前粒子を製造している。しかし、近年の高画質化に伴うフェライト粉の小粒径化と狭粒度分布化の要求により、製品の歩留まりが低下してきている。これらの要求に対応した焼成前粒子を得つつ、従来の生産量を維持するためには、設備を長時間稼働させる必要があり、より多くのエネルギー必要とするため、アトマイザーによる造粒はすでに限界が見え始めていると考えられる。そのため、各種造粒方法を以前より検討してきた。この中でもっとも良い造粒方法については比較的大きな粒子であれば、単分散に近い粒度分布の焼成前粒子が得られるところまでは到達しているものの、小粒径化したものは得られていない。そこで、現状の造粒条件での液滴形成過程を観察するとともに、小粒径化できない原因を究明し、環境規制に対応した組成で非常に粒径の揃った小粒径の焼成前粒子を得られる製造条件を模索することを目標とする。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織 (全体)



統括研究代表者 (P L)
パウダーテック株式会社
キャリア事業部 研究開発部
主幹研究員 安賀康二

副統括研究代表者 (S L)
パウダーテック株式会社
キャリア事業部 研究開発部
マネージャー 小林弘道

1 - 3 成果概要

研究課題と 技術的目標値	研究成果(概要)
<p>①組成の検討</p> <p>(技術的目標値)</p> <p>①磁気特性:現状品同等 ②電気特性:現状品同等 ③粉体特性(表面性状):現状品同等 ④見かけ密度:現状品同等</p>	<p>(アプローチ)</p> <ul style="list-style-type: none"> Mg フェライトをベースとして組成比を大まかに決定した後、製造条件について L9 試験及び確認実験を行い、全ての特性値が従来品と同等となりうる条件を検討した。 その際、従来組成のフェライトと比較して熱がかかりやすい製造方法を採用し、各焼成において低酸素濃度で焼成を行う条件を選択した。 <p>(結果)</p> <ul style="list-style-type: none"> 全ての特性値を同時に満たす製造条件は得られなかった。(特に粉体特性と磁気特性・電気特性のバランスが取れない) 確認試験で試作したサンプルのうち 1 点は、L9 試験と同一の水準で試作を行なったにも関わらず、L9 試験時の特性値が再現できなかった。 このことから、まだ把握できていない、製造条件のバラツキを大きくする因子が存在することが判明した。 新たにわかったこととして、常温常湿下で従来組成のフェライトと比較して、非常に高い帯電特性を有するだけでなく、高温高湿下での帯電量も、常温常湿下とほとんど変わらない帯電レベルを維持していることが判明した。
<p>②多孔質フェライトの検討</p> <p>(技術的目標値)</p> <p>①磁気特性:現状品同等 ②多孔質に関する特性値:現状品同等</p>	<p>(アプローチ)</p> <ul style="list-style-type: none"> 重金属を含有しないフェライトとして、Mg 系フェライトを選択し、その組成、製造工程(主に焼成工程)について検討を行った。 焼成工程において、「磁化を発現」させ、その後、発現した磁化を低下させることなく「結晶成長」を進め、目標とする「多孔質性を制御」する、製造条件を採用した。 <p>(結果)</p> <ul style="list-style-type: none"> 上記の「2段階」の焼成工程を用い、組成の微調整を行うことで、従来の重金属を含有するフェライトと同等の「飽和磁化-多孔質性」の関係を得ることができた。 今回の検討においては、主として組成(配合)及び製造工程の検討を行ったが、「第三元素」及び「磁気特性及び多孔質性に影響を与えるその他の因子」について、検討が行えなかった。 特に、「第三元素」は多孔質性、飽和磁化への影響度が大きい因子であると予想されるため、原料に含まれる不純物と併せて、その適正化を行う必要があると考える。

<p>③真球状フェライトの連続操業の検討</p> <p>(技術的目標値)</p> <p>①連続操業 12 時間以上、</p> <p>②初期と連続操業 12 時間後の特性値 (磁化・球形度・見かけ密度) の変動が 5%以下</p>	<p>(アプローチ)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 現有の溶射設備を使用して、可能な限り長時間でかつ処理量が多くなる条件で溶射処理を連続的に行い、特性値の変動及びその他連続操業における不具合点の抽出を行なった。 <p>(結果)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 溶射処理開始直後と時間が経過した後で、得られるフェライト粒子の特性値が異なることが確認された。 ・ 溶射処理初期の特性値のバラツキは、溶射バーナーの空運転を事前に行なうことで抑制できることがわかった。 ・ 今回の委託事業の期間は実質的に 4 ヶ月程度ときわめて短く、設備の改良は納期 (6 ヶ月程度) が間に合わないため、2hr 以上の、より長時間での操業検討は行えなかった。
<p>④新規造粒法の検討</p> <p>(技術的目標値)</p> <p>液滴生成過程の観察が可能となっていること</p>	<p>(アプローチ)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 粒径が揃ったフェライト粒子を製造するために、その基礎となる「液滴生成状態」について観察を行った。 <p>(結果)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 高速度ビデオカメラを用いることで、液滴の生成過程について観察することができ、得られた画像を解析することによって、液滴の平均粒径及び粒径分布を測定することができた。 ・ また、実際に乾燥して得られた造粒物の粒径分布と比較することで、およその収縮率の算出が可能となった。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

研究開発部	安賀 康二
電話	04-7146-2451
FAX	04-7147-2058
e-mail	k_aga@ptk.mitsui-kinzoku.co.jp

第2章 環境規制に対応したフェライト粉の検討 ～組成の検討～

1. 目的

従来の組成では、高磁化・高抵抗といった特性値を満たすことが可能であったが、環境規制に対応するために重金属を含まない組成を検討すると、全ての特性値を同時に目標レベルに入れることは困難となっている。全ての特性値を目標レベルに達するようにするためには、フェライトの結晶構造をより均一化することが必要であると考え、従来組成のフェライトと比較して熱がかかりやすくなる製造条件を模索してきた。

しかしながら、各焼成工程がそれぞれの特性値に対してどの程度の影響があるのかについては、まだ十分に把握しきれていない。そこで、フェライト粒子の製造工程の条件についてL9試験を行い、各特性値へ及ぼす影響を確認し、その上で、安定生産可能で、かつ各特性値を目標レベルに入るような製造条件を見出すことを目標とした。

2. 目標

- (1) 環境規制に対応した組成で、かつ所望する特性値を満たすフェライト粉を得ること。
- (2) 技術的目標値
 - ① 磁気特性：現状品と同等
 - ② 電気特性：現状品と同等
 - ③ 表面性状：現状品と同等
 - ④ 見かけ密度：現状品と同等

3. 目標を達成するためのアプローチ

- (1) L9試験の立案、実施
各焼成工程における制御因子と水準を決め、各サンプルの試作を行う。
- (2) L9試験結果の解析
L9試験の結果を解析し、目標とする特性値を得るための製造条件を決める。
- (3) 確認試験の実施、解析
L9試験結果から得られた製造条件においてサンプル試作を行い、目標とする特性値が得られているか確認を行う。

4. 検討

4.1 組成の決定

組成の決定に関しては委託事業の期間が実質的に4ヶ月と極めて短いため、目標の磁化を超えるように事前に組成を理論値から算出し、実際の試作段階で製造条件を振ることで各目標特性が得られるかどうか検討を進めた。

具体的には下記の項目を満たすように組成を決定した。

- Fe過剰のMgフェライトをベースとし、抵抗調整・フェライト粒子の表面性制御のために、第三元素を添加する系で検討を進める。
- Fe過剰のMgフェライトでは十分な電気特性が得られないため、後処理として、フェライト粒子に対して表面酸化処理を行なうことを前提とする。
- ただし、表面酸化処理を行なった場合は磁化が下がるため、目標レベルよりも高い磁化が得られるように組成を決定する。

4.2 L9 試験の立案、実施（確認実験を含む）

- ・ フェライト粒子の製造工程について、下記に示す。（図1）
- ・ 今回の検討においてはこの製造工程に従って製造条件の検討を行った。

●フェライト粉製造工程

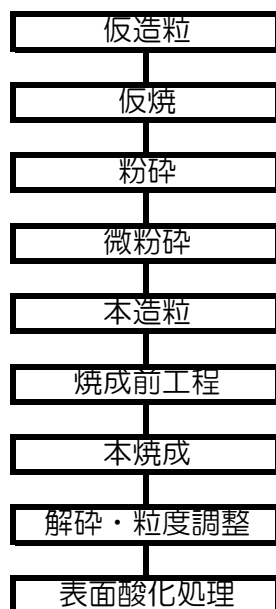


図1 フェライト粉製造工程

- ・ 制御因子として、磁気特性と表面性状に関連すると思われる製造条件を中心に選択し、L9 試験（サンプル試作）を実施した。
- ・ 表面酸化処理工程の温度は一定温度に固定して行った。
- ・ サンプルの各特性値を測定し、実験計画法に基づき解析を行なったところ、磁気特性と粉体特性（表面性状）間、及び、電気特性と粉体特性（表面性状）間は、それぞれトレードオフとなる結果となった。
- ・ 表面性状に関する本焼成温度の影響が大きいことも判明したため、本焼成工程では表面性状が目標レベルに達するような水準を優先的に選択し、仮焼成工程や本造粒工程では磁気特性及び電気特性が目標レベルに達するような水準を優先的に選択し、最適条件とした。
- ・ なお、重金属の含有量については不純物レベルと、若干多目レベルの2水準で検討を行った。

4.2.1 確認試験結果

- 下記に目標特性と L9 試験の結果から得られた製造条件で試作したサンプルの評価結果（従来組成との比較）を、表 1 及び表 2 に示す。なお、表中のオレンジ色の部分は目標未達を示す。

表 1 重金属の含有量：不純物レベル

目標特性		確認実験①	確認実験②	確認実験③
		本焼成温度		
		低	中	高
磁化	高いほど良い	低い	やや低め	やや低め
抵抗	同等レベル	高め	測定不可	同等
表面性状	同等レベル	同等レベル	同等レベル	やや劣る
見かけ密度	同等レベル	高い	高い	高い

表 2 重金属の含有量：若干多目レベル

目標特性		確認実験①	確認実験②	確認実験③
		本焼成温度		
		低	中	高
磁化	高いほど良い	低い	やや低め	やや低め
抵抗	同等レベル	測定不可	同等	高め
表面性状	同等レベル	同等レベル	やや劣る	やや劣る
見かけ密度	同等レベル	高い	高い	高い

- 重金属含有量が不純物レベルのサンプル及び重金属含有量が若干多目レベルのサンプルはいずれも、全ての目標特性値を同時に満足する条件を見出せなかった。
- 特に表面性状に対して間接的に影響を与える見かけ密度は従来組成に比べて大きく、本焼成温度に対してあまり変化しない結果となった。
- 全ての目標特性値を同時に満足するためには、見かけ密度を従来組成と同程度とする必要があることが判明した。
- 一方、L9 試験の解析結果である磁気特性と粉体特性（表面性状）間、及び、電気特性と粉体特性（表面性状）間のトレードオフの関係は確認実験においても維持されていることが確認された。
- 確認試験で試作したサンプルのうち 1 点は、L9 試験と同一の水準で試作を行なったにも関わらず、L9 試験時の特性値が再現できなかった。
- このことから、まだ把握できていない、製造条件のバラツキを大きくする因子が存在することが判明した。

5. まとめ

5.1 結果

- ・ 組成比を大まかに決定した後、製造条件について実験計画法 L9 試験及び確認実験を行い、全ての特性値を同時に得られるような条件を検討した。その際にフェライトの結晶構造をより均一化することが必要であると考え、従来組成のフェライトと比較して熱がかかりやすくなる製造方法を選択した。
- ・ また、L9 試験結果から推定される水準を組み合わせた確認実験を実施したが、全ての特性値を満たす製造条件は得られなかった。
- ・ 全ての目標特性値を満たすような製造条件が見出せなかった原因については、Mg,Fe 以外に添加した第三元素による影響が大きいこと、及び途中の工程の安定性において問題があったことが推測される。
- ・ また、同時に全ての目標特性値を満足するためには、見かけ密度を従来組成と同程度とする必要があることが判明した。
- ・ 新たにわかったこととしては、帯電量については従来品と同程度の帯電レベルにとどまると予想していたが、実際には従来品と比較して、非常に高い帯電特性を有するだけでなく、高温高湿下での帯電量も常温常湿下とほとんど差が無い帯電レベルを維持していることが判明したことが挙げられる。(図2)

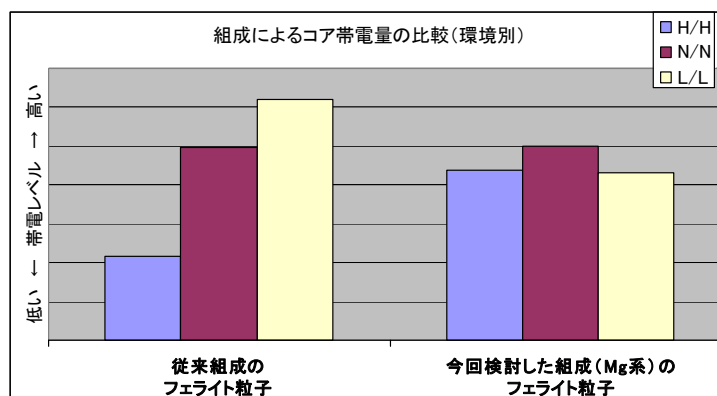


図2 環境別の帯電量比較

- ・ 上記の帯電量の環境依存性が大きく改善する可能性を見出せた点については、第三元素を添加した効果によるものと考えられ、従来電子写真用キャリア開発を困難にさせていた現像剤の環境依存性の改善の方法として、非常に有意義であると考えられる。

第3章 さまざまな表面性を持った環境規制に対応したフェライト粉の検討

3-1 多孔質フェライト粉の検討（組成等）

1. 目的

従来の組成と環境規制対応の組成では構成する元素が異なるため、従来と同程度の磁気特性を維持したまま、適度な多孔質性を持ったフェライト粉は未だ得られていない。磁気特性と多孔質性の両立という課題を解決するために、組成の検討、製造工程の検討を行う。

2. 目標

- (1) 環境規制に対応した組成で、かつ所望とする多孔質性を有する多孔質フェライト粉を得ること。
- (2) 技術的目標値
 - ① 磁気特性：現状品同等
 - ② 多孔質に関する特性値：現状品同等現状品：重金属を含有する多孔質フェライト

3. 目標を達成するためのアプローチ

- (1) 組成の検討
 - ・ 従来の重金属を含有するフェライトから、特に環境規制に対して懸念される元素を除き、重金属を含有しないフェライト組成の検討を行う。
 - ・ 具体的には、従来の重金属を含有しないフェライト組成において、主成分となる元素の配合量の適正化、並びに目標とする磁気特性及び多孔質性を得るために必要な第三元素の添加を検討し、その成分及び添加量の適正化を図る。
- (2) 製造方法の検討
 - ・ 重金属を含有しないフェライトにおいて、目標とする磁気特性及び多孔質性を得るために必要な製造方法の検討を行う。
 - ・ 具体的には、磁気特性と多孔質性の両立を図るために、焼成工程を中心に磁気特性と多孔質性になるべく独立に制御できる製造条件を模索し、適正な操業条件を確立する。
- (3) その他
 - ・ 磁気特性及び多孔質性に影響を与えるその他の因子について検討を行う。

4. 検討

4.1 重金属を含有するフェライトの特性の調査

4.1.1 検討内容

- ・ 初めに、基準となる重金属を含有するフェライトについて、飽和磁化及び多孔質性の関係を調査した。
- ・ 既存の重金属を含有するフェライトの造粒物を準備し、本焼成温度を変更して、焼成を行い、得られたフェライト粒子について、飽和磁化及び多孔質性の評価を行った。

4.1.2 検討結果

- ・ 重金属を含有するフェライトの、磁気特性と多孔質性の関係について調査を行った

結果を図3に示す。図3からわかるように、従来のフェライトにおいては、多孔質性がある一定の範囲で、磁気特性（飽和磁化）が大きく変動していない。

- ・ 次に、図4に多孔質性と焼成温度、図5に飽和磁化と焼成温度の関係を示す。
- ・ 図4からわかるように、多孔質性は本焼成温度に依存しており、本焼成温度が高くなるほど、結晶成長が進み多孔質性が低くなっていることがわかる。
- ・ 一方、図5からわかるように、この本焼成温度の範囲で飽和磁化が大きく変動していない。これは、上記焼成温度領域において十分にフェライト化反応が進んでいるためと考えられる。

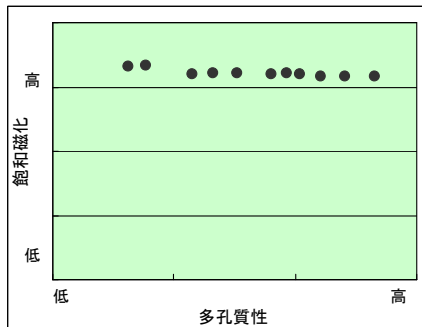


図3 飽和磁化と多孔質性の関係

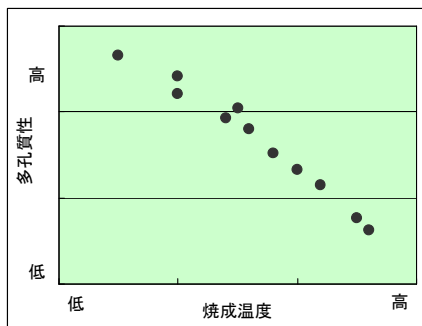


図4 多孔質性と焼成温度の関係

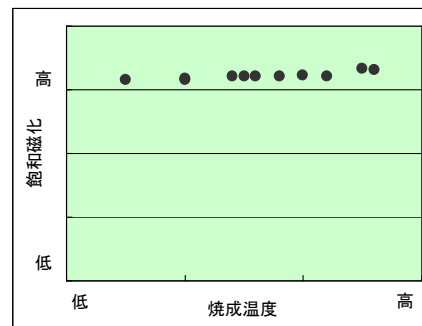


図5 飽和磁化と焼成温度の関係

4.2 重金属を除いた組成での検討

4.2.1 検討内容

- ・ 重金属を含有するフェライトは、①飽和磁化が本焼成温度によらない、②多孔質性を調整するために本焼成温度を調整因子として用いることができる、という優れた特性を持っていることがわかった。そこで、次に重金属を含有しないフェライト組成において、同様な特性が得られるか検討を行った。
- ・ 具体的には、重金属を除いた組成において、a)主成分となる元素の配合量の検討、b)焼成工程条件の検討、及びc)目標特性値への合わせこみを行った。
- ・ 特に、上述のような「飽和磁化が本焼成温度によらず、多孔質性を本焼成温度で調整することができるかどうか」という点に着目し、本焼成温度を変更した際の、飽和磁化と多孔質性の関係を調査した。

4.2.2 検討結果

- ・ 図6は、飽和磁化と多孔質性の関係を示している。図6の結果からわかるように、単純に重金属を除いただけでは、磁化が低く、高い多孔質性を持った側での磁化の低下が見られる。(グラフ中のピンクの曲線)

- ・ さらに、組成の微調整を行い、配合を適正化し、焼成工程条件を適正化することで、飽和磁化レベルをアップすることができた。（グラフ中の赤線）
- ・ 最終的に得られたもの（赤線）は、従来品（重金属含有フェライト）同等の飽和磁化レベルを有し、また最も重要である「飽和磁化－多孔質性の関係」についても、従来品と同等な特性となった。

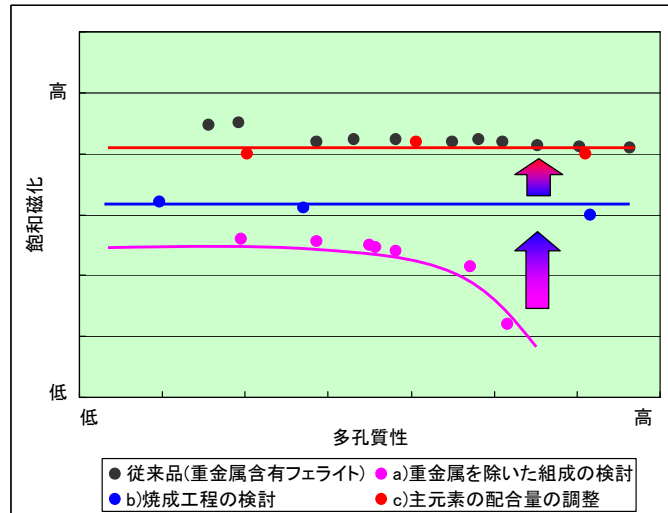


図6 飽和磁化と多孔質性の関係（重金属を含有しないフェライト）

5. まとめ

5.1 結果

- ・ 重金属を含有しないフェライトの組成、製造工程（特に焼成工程）について検討を行った。
- ・ 焼成工程において、主として「磁化を発現」させ、その後発現した磁化を低下させることなく「結晶成長」を進め、目標とする「多孔質性を制御」する、2段階の製造条件を採用した。
- ・ この操作を、特定の組成に適用することで、従来の重金属を含有するフェライトと同等の「飽和磁化－多孔質性」の関係を得ることができた。

5.2 検討できなかった事項

- ・ 今回の検討においては、主として組成（配合）及び焼成工程の検討を行った。
- ・ しかし、前述の「目標を達成するためのアプローチ」に記載した、「第三元素」及び「磁気特性及び多孔質性に影響を与えるその他の因子」について、検討が行えなかった。
- ・ 特に、「第三元素」は多孔質性、飽和磁化への影響度が大きい因子であると予想されるため、原料に含まれる不純物と併せて、その適正化を行う必要があると考える。

第3章 さまざまな表面性を持った環境規制に対応したフェライト粉の検討

3-2 真球状フェライト粉の連続操業の検討

1. 目的

真球状フェライトを製造するパイロットプラントにおいて、原料供給装置の改良を行い、長時間の連続稼働を実現し、量産化技術に結びつけることを目的とする。

2. 目標

連続操業 12 時間以上

初期と連続操業 12 時間後の特性値（磁化・球形度・見かけ密度）の変動が 5%以下

3. 目的を達成するためのアプローチ

原料供給装置の改良及び長時間稼働時の検証

4. 検討

4.1 検討目的

- ・ 溶射設備を立ち上げたものの、どちらかと言えば、得られた粒子の物性に注目し、溶射処理により真球状のフェライト粒子を試作する検討を中心に行ってきた。
- ・ 今後、溶射処理したフェライト粒子の安定生産を考えた場合に、十分長時間にわたり、一定の物性を持ったフェライト粒子が得られるようにすることが不可欠である。
- ・ そこで長時間の連続操業を行い、溶射処理を行ったフェライト粒子の特性値がどのように変化してゆくのか検討した。

4.2 検討方法

- ・ 現有設備を使用して可能な限り長時間の操業を行い、溶射処理を行ったフェライト粒子の特性値の変化から操業の経時安定性を検討した。
- ・ 溶射処理の概念図について下記に示す。（図7）

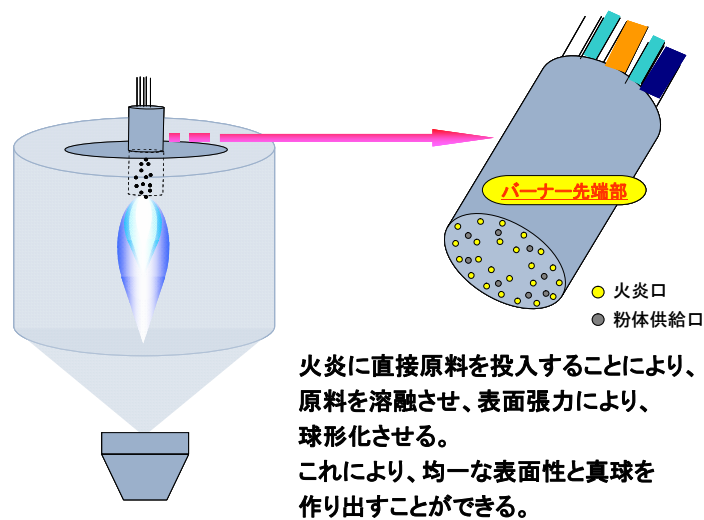


図7 溶射処理の概念図

4.3 結果

- ・ 実生産イメージした処理量で溶射の連続操業試験を行った。
- ・ なお、連続操業に関しては、当初原料ホッパーを自動化及び大型化し、連続操業に適した改造を行なう予定であったが、委託事業の期間が実質 4 ヶ月程度と極めて短期間となってしまったため、設備の改造が間に合わず、現有の設備を用いておおよそ 2 時間程度の連続操業の検討を行なうのみにとどめた。
- ・ 特性値の変化量の基準について、60 分値を特性値の基準とし、1 分値との比較を行なった結果を表 3 に示す。
- ・ 当初、連続操業試験を行ったところ溶射処理直後の物性が安定しないことが判明したが、操業条件を適切に設定することで特性値の変動も少なく、安定した操業が可能であると推測される結果となった。

表 3 連続操業試験の結果

No.	備考	体積10%粒径 D10	体積平均粒径 D50	体積90%粒径 D90	AD	FR	BET 比表面積	磁化 (0.5kOe)	磁化 (1kOe)	磁化 (3kOe)	形状係数 SF-1	形状係数 SF-2
連続操業試験①		0.966	0.986	1.011	0.997	0.977	1.150	0.982	0.985	1.000	1.002	1.001
連続操業試験②	連続操業試験①の 再現性確認	0.972	1.001	1.041	0.990	0.968	1.031	0.926	0.955	0.973	1.007	1.004
連続操業試験③	原料供給速度遅め →生産性悪化	1.004	1.014	1.027	1.001	0.970	0.994	0.981	0.985	0.987	0.999	1.000
連続操業試験④	原料見かけ密度高め →熟容量不足気味	0.987	1.017	1.051	0.986	0.829	1.162	0.868	0.882	0.907	1.005	1.002
連続操業試験⑤	溶射処理前15min パーナー空運転	1.021	1.010	1.000	1.012	1.009	1.116	1.019	1.015	1.014	1.008	1.004

目標達成(±2.5%以内)
(ほぼ)目標達成(±5%以内)
目標未達

数値は1分特性値/60分特性値で評価。
1に近いほど特性は安定していることを示す。

- ・ 参考までに連続操業試験①及び④において、1分後及び60分後にサンプリングしたフェライト粒子のSEM写真を、図8～図11にそれぞれ示す。



図 8 連続操業試験① 1分後



図 9 連続操業試験① 60分後



図 10 連続操業試験④ 1分後

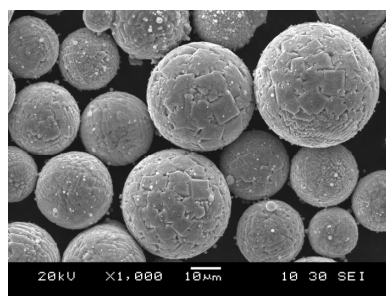


図 11 連続操業試験④ 60分後

5. まとめ

5.1 結果

- 連続操業の検討は 2hr 程度まで確認した。
- 操業条件を適切に設定することで特性値の変動も少なく、安定した操業が可能であると推測される結果となった。

第3章 さまざまな表面性を持った環境規制に対応したフェライト粉の検討

3-3 新規造粒法の検討

1. 目的

従来のフェライト粉の造粒工程では、アトマイザーを用いて、原料スラリーを微小な液滴にし、スプレードライヤーで瞬間的に乾燥させることで20~50 μm 程度の焼成前粒子を製造している。しかし、フェライト粉の小粒径化と狭粒度分布化の要求により製品の歩留まりが低下してきており、アトマイザーによる造粒はすでに限界が見え始めている。アトマイザーに代わる新規造粒方法として、各種の造粒方法を以前より検討してきた。この中で最も良い造粒方法については比較的大きな粒子であれば、単分散に近い粒度分布の焼成前粒子が得られるところまでは到達しているものの、小粒径化したものは得られていない。そこで、現状の造粒条件での液滴形成過程を観察するとともに、小粒径化できない原因を究明し、環境規制に対応した組成で、非常に粒径の揃った小粒径の焼成前粒子を得られる製造条件を模索することを目的とする。

2. 目標

小粒径で且つ粒度分布が狭い造粒物（焼成前粒子）を得るための製造技術、及び該製造技術を開発するにあたり必要な評価技術を確立すること。

3. 目標を達成するためのアプローチ

液滴生成状態の観察を行い、造粒条件及び液特性と液滴生成状態との関係を明らかにする。

4. 検討

4.1 液滴生成状態の観察

4.1.1 検討方法

- ・ 液滴の吐出部を高速ビデオカメラを用いて撮影し、液滴の生成状態を観察した。

4.1.2 装置及び構成

- ・ 下記の図12に示すように、高速ビデオカメラ（島津製作所製 高速ビデオカメラ High-Speed Video Camera HPV-1 及び制御ユニット）に長焦点倍率可変顕微鏡（マクロスコープ Z6APO）を接続し、液滴吐出部に向けた。高速ビデオカメラに対峙する位置に、ストロボ電源（マルチフラッシュ EDS-VF2M-U2）に接続した集光レンズを置いた。

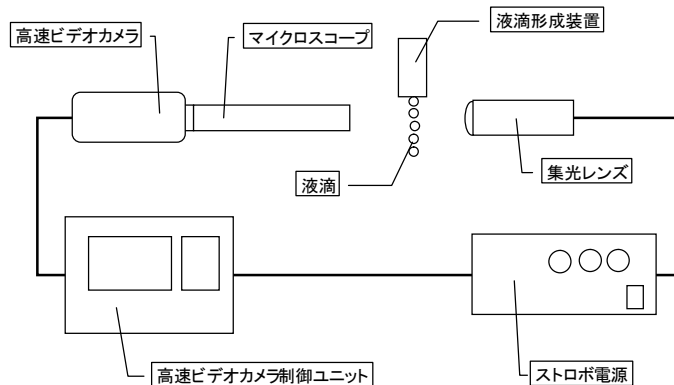


図12 高速ビデオカメラによる観察の装置構成

4.1.3 観察方法

- ・ 初めに、スポット照射装置及び集光レンズを用いて液滴形成部に照明をあて、高速度カメラに接続した液晶モニターを見ながら、位置調整及び焦点の調整を行った。
- ・ ここで調整された位置及び焦点は、大まかな調整であるため、最終的な調整は、実際の撮影を行いながら調整した。
- ・ 各条件を以下の通り設定した。

REC SPEED (撮影速度) : 100 万コマ/s ($1\mu\text{s}$)

EXPOSE (露光) : 1/2 (撮影速度の 1/2)

TRIGGER DELAY : $300\mu\text{s}$ (トリガ遅延時間の調整)

- ・ 液滴形成部を稼動させ、液滴が吐出され始めたのを確認した後、高速度ビデオカメラ制御部を REC モードにし、外部トリガであるストロボ電源のスイッチを押す。
- ・ 外部トリガ信号入力後、上記設定により $300\mu\text{s}$ 後に撮影が開始される。

4.1.4 観察結果

- ・ 液滴生成状態の観察例を、図 1 3 及び図 1 4 に示す。
- ・ 高速度カメラによる撮影によって主として、①液が分裂し、液滴が生成する過程、②液滴が合一し大きな液滴を形成する過程、③非常に小さな液滴が生成する過程、及び④比較的粒径が揃った液滴、の 4 つの現象 (液滴) が観察された。

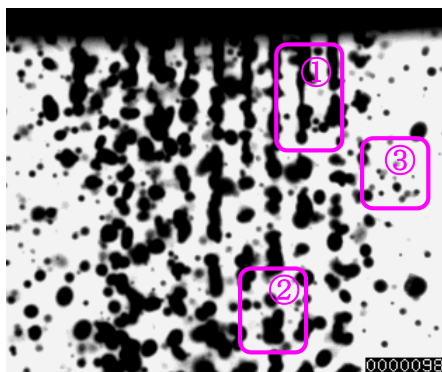


図 1 3 液滴生成状態の観察例 (低倍率)

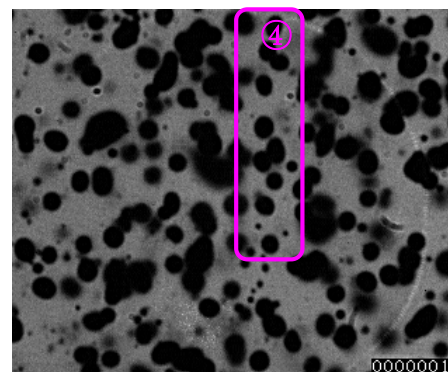


図 1 4 液滴生成状態の観察例 (高倍率)

5. まとめ

5.1 結果

- ・ 粒径が揃ったフェライト粒子を製造するために、その基礎となる「液滴生成状態」について観察を行った。
- ・ 高速度ビデオカメラを用いることで、液滴の生成過程について観察することができ、得られた画像を解析することによって、液滴の平均粒径及び粒径分布を測定することができた。

5.2 検討できなかった事項、課題等

- ・ 高速度ビデオカメラでの液滴の観察については、得られた画像データの一部について解析を行うことができたが、全体について詳細な解析が行われていない。
- ・ また、液滴の重なり等もあり、正確な測定になっていない可能性は否定できないため、撮影方法、液滴生成方法の工夫が必要である。
- ・ 今回の成果である高速ビデオカメラを用いた液滴観察手法を利用し、具体的な単分散粒子製造方法に関する技術開発を進めることが必要である。

第4章 全体総括

本委託事業は補正予算で実施されているため単年度で終了する。そのため研究開発成果は前述の「1-3 成果概要」と内容が重複するため割愛し、ここでは研究開発後の課題・事業化展開についてのみ記載する。

研究課題	課題と対策
①組成の検討	<p>(残存課題)</p> <ul style="list-style-type: none"> 重金属を含有しないフェライト粒子の開発については下記の点が課題として挙げられる。 <ol style="list-style-type: none"> ① 高電界側での抵抗の低さ（表面付近の高抵抗とフェライト粒子中心付近の低抵抗のバランスの悪さ） ② 低印加磁場における磁化の低さ（磁化の立ち上がりの悪さ） ③ 表面性状の改善 <p>(対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 上記課題のうち①高電界側の抵抗の低さの改善と③表面性状の改良については今後も引き続き検討を継続する予定である。 特に、③表面性状の改善については、焼成温度以外に Fe, Mg 以外の第三元素の影響についてもさらに確認し、なるべく広い範囲で表面性状が制御できるように検討を継続する。 また、②磁化に関しては重金属を含有しない系特有の問題であり、磁化の立ち上がりが悪いフェライト粒子を使用できるように川下ユーザーに対してはマシン側（現像器）の改良等の提案を行ってゆく。
②多孔質フェライトの検討	<p>(残存課題)</p> <ul style="list-style-type: none"> Fe 過剰の組成であることに起因して酸化が進みやすい系であるため、磁化が下がりやすい点が課題として残っている。 <p>(対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 重金属を含まない組成系で多孔質性と磁化を安定して両立できるような製造工程の確立については検討（第三元素の添加の検討も含めて）を継続し、2～3年後の商品化を目指す。
③真球状フェライトの連続操業の検討	<p>(残存課題)</p> <ul style="list-style-type: none"> 原料供給装置の大型化による連続操業の安定性については十分な確認が出来なかった。 <p>(対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 設備の改良等を含めて長時間稼動可能な原料供給装置の導入を行う。 上記設備導入後、さらなる長時間稼動時における特性値の安定性について確認を行い、1～2年後の商品化を目指す。
④新規造粒法の検討	<p>(残存課題)</p> <ul style="list-style-type: none"> 新規造粒法の検討では下記の点について課題として挙げられる。 <ol style="list-style-type: none"> ①液滴の形成方法 ②液滴の乾燥方法 ③液滴の観察方法 <p>(対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 液滴の形成方法及び乾燥方法については、より単分散な液滴を形成し、かつ乾燥物を回収できるように検討を継続する。 また、検討の継続に際しては本委託事業と同様に補助金の申請を行ないながら進め、最終的に量産化を目指したい。

以上