

# ソフトフェライト原料用微粒酸化鉄

## Fine Iron Oxide Powder as a Raw Material of Soft Ferrites

菊地 孝宏 KIKUCHI Takahiro JFE スチール スチール研究所 鉄粉・磁性材料研究部 主任研究員(副課長)  
岡崎由紀子 OKAZAKI Yukiko JFE スチール スチール研究所 鉄粉・磁性材料研究部 主任研究員(課長)  
池田 幸司 IKEDA Kohji JFE ケミカル 東日本製造所 東日本総括室 課長

### 要旨

JFE スチールグループでは、湿式法で生成させたマグネタイト微粒子を加熱酸化する方法により、比表面積  $1.2 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$  以上の微細で高純度な微粒酸化鉄「JC-FH04」を開発した。さらに、この開発した微粒酸化鉄を用いることにより、NiCuZn フェライトの焼成温度を低減可能であることを確認した。

### Abstract:

JFE Steel Group developed a new fine iron oxide powder “JC-FH04.” Fine magnetic powders, which are obtained by applying a wet synthesis method, are oxidized by heating to produce high purity fine iron oxides with specific surface areas above  $1.2 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ . It is confirmed that the sintering temperature of NiCuZn ferrites made from the developed fine iron oxide is lower than that made from a conventional spray roasted iron oxide.

## 1. はじめに

近年の携帯電子機器の小型化、高機能化の進展にともない、電子部品についても小型化・薄層化が求められている。携帯電子機器の信号用のインダクタとして広く用いられている積層チップインダクタは、比較的焼結温度が低い NiCuZn フェライトなどの磁性体の層と、Ag などの導体の層を交互に積層することによりコイルを形成させ、これを導体層の融点よりも低い  $900^\circ\text{C}$  程度の低温で一体焼成する方法により製造されている<sup>1)</sup>。したがって、これに用いるフェライト粉末は、 $900^\circ\text{C}$ での焼成を可能にするため、酸化鉄を用いて製造したフェライト粉末を、長時間粉碎して微粒化する処理を施している。近年の積層チップインダクタの小型化・高性能化にともない、フェライト層一層あたりの厚みはますます薄くなっている。

フェライト層の薄層化を実現し、かつ短時間の粉碎で微粒化することを可能にするため、フェライトの主原料であり、重量で約7割を占める酸化鉄(ヘマタイト： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )についても、従来よりも凝集粒径が小さい酸化鉄粒子が求められている。

一般にソフトフェライト用酸化鉄は、銅板を塩酸で洗浄した際に発生する廃塩酸(塩化第一鉄溶液)を精製し、それを噴霧焙焼することにより製造される。JFE スチールグループでも、同様な方法により酸化鉄を製造している<sup>2)</sup>。しか

し、噴霧焙焼法では、得られる酸化鉄の比表面積は、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ (粒径  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ )程度であり、 $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ (粒径  $0.1 \mu\text{m}$ )を超える酸化鉄微粒子を製造することは困難である<sup>3)</sup>。

フェライト用の酸化鉄微粒子については、塩化第二鉄溶液や硫酸第一鉄溶液を原料とする、湿式製造法が報告されている<sup>4,5)</sup>。しかし、塩化第二鉄を用いる方法は、原料が高価で、反応に  $48 \sim 72 \text{ h}$  を要する問題がある<sup>4)</sup>。この方法により製造される酸化鉄中には、Cl が  $500 \text{ mass ppm}$  程度含まれる<sup>4)</sup>。一方、硫酸第一鉄を用いて製造した酸化鉄には、同様に  $\text{SO}_4$  が  $0.3 \text{ mass\%}$  程度含まれる<sup>5)</sup>。

本報では、製鉄所で発生する塩化第一鉄溶液を主原料とし、出発原料に起因する Cl の含有量が低い微粒酸化鉄の製造方法について検討した結果を示す。さらに、酸化鉄の粒度が、NiCuZn フェライトの焼結性や磁気特性に及ぼす影響についてあわせて示す。

## 2. 実験方法

### 2.1 微粒酸化鉄の作製

微粒酸化鉄の出発原料として、銅板の酸洗工程で発生する廃塩酸を精製した高純度酸化鉄製造用の塩化第一鉄溶液<sup>2)</sup>、および工業グレードの高純度塩化第二鉄溶液と水酸化ナトリウム溶液を用いた。

塩化第一鉄溶液と塩化第二鉄溶液は、混合して使用した

(以下、塩化鉄混合溶液)。塩化第一鉄と塩化第二鉄は、10:0~7:3の比率( $\text{Fe}^{3+}/\text{total-Fe} = 0\sim30\text{ mol}\%$ )で混合した。塩化鉄混合溶液のFe濃度は、 $0.75\sim3.6\text{ kmol}/\text{m}^3$ のものを、NaOH溶液には濃度が $1.2\sim3.5\text{ kmol}/\text{m}^3$ のものをを用いた。

塩化鉄混合溶液はNaOH溶液で中和し、中和後の溶液のFe濃度が $0.5\text{ kmol}/\text{m}^3$ になるように調製した。この中和後の溶液を、温度 $80^\circ\text{C}$ 、アルカリ条件下で空気バブリングを行うことにより酸化させ、マグネタイト微粒子を得た。副生したNaClを水洗除去した後、乾燥、解砕してマグネタイト粉末を得た。さらにこのマグネタイト粉末を大気中で $480\sim500^\circ\text{C}$ に加熱し、酸化させてヘマタイト粉末とした。

得られた酸化鉄の同定にはX線回折装置(理学電機工業(株)製、RINT-1500型)を、比表面積の測定にはBET法(ユアサイオニクス(株)製、4-ソープU2)を用いた。粒度分布の測定にはレーザー回折式の粒度分布測定装置(日機装(株)製、Microtrac X100)を用いた。粉末の形状観察にはSEM((株)日立製作所製、S-4100型)を用いた。酸化鉄中のClと $\text{SO}_4$ の定量分析には蛍光X線分析装置(理学電機工業(株)製、サイマルティック12)を用いた。Naの定量分析には原子吸光分析装置((株)日立製作所製、Z-6100型)を用いた。 $\text{SiO}_2$ の分析にはプラズマ発光分光分析装置((株)島津製作所製、ICPS-7500)を用いた。

## 2.2 微粒酸化鉄を用いた

### フェライトコアの作製および特性評価

フェライトの原料酸化鉄として、上記方法で作製した比表面積 $1.29 \times 10^4\text{ m}^2/\text{kg}$ 、Cl濃度770 mass ppmの微粒酸化鉄、および比表面積 $4.9 \times 10^3\text{ m}^2/\text{kg}$ 、Cl濃度700 mass ppmの噴霧焙焼法により製造された高純度酸化鉄JC-CPW(JFEケミカル製)を用いた。NiO、CuO、ZnOとしては、一般的な工業グレードのものをを用いた。それぞれの原料を $\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.24}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ となるように秤量した後、ボールミルで16h湿式混合して混合粉を得た。混合粉を $750^\circ\text{C}$ で2h仮焼して仮焼粉を作製した。仮焼粉をボールミルで2h湿式粉碎して粉碎粉を得た。さらに粉碎粉にポリビニルアルコールを0.5%添加して造粒粉を作製した。各粉末の粒子サイズや形状の観察はSEMを用いた。

造粒粉をトロイダル形状の金型に充填し、120 MPaの圧力で加圧して成形体を作製した。その成形体を大気中 $850\sim950^\circ\text{C}$ で3h焼成して焼結体(外径19 mm、内径10 mm、高さ4.5 mm)を得た。

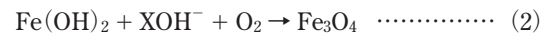
トロイダルコアの焼結密度は、コアの寸法と重量から算出した。またコアの初透磁率 $\mu_i/\mu_0$ ( $\mu_0$ :真空透磁率)は、LCRメーター(Hewlett Packard製、4285A)を用いて測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 湿式法による微粒酸化鉄製造プロセスの検討

Fig. 1に、塩化鉄混合溶液中の塩化第二鉄の含有率 $\text{Fe}^{3+}/\text{total-Fe}$ を $0\sim30\text{ mol}\%$ の範囲で変えて反応させた場合に得られる、マグネタイトの比表面積を示す。塩化第二鉄の含有率 $\text{Fe}^{3+}/\text{total-Fe}$ が大きいほど、生成するマグネタイトの比表面積は大きくなり微粒化する。

マグネタイトの湿式生成反応については、 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の共沈を用いる方法<sup>6)</sup>あるいは水酸化第一鉄溶液を空気酸化する方法<sup>7,8)</sup>などが古くから報告されている。これらの生成反応は、それぞれ以下の反応式で示すことができる。



(1)式は共沈法によるマグネタイトの生成反応である。この反応では、アルカリ溶液中において、10 nm程度の微細なマグネタイト粒子が生成することが知られている<sup>6)</sup>。(2)式は空気酸化法によるマグネタイト生成反応である。この反応では、共沈法よりも粒径が大きく、サブミクロンサイズのものになる<sup>7,8)</sup>。用いる原料溶液の陰イオンの種類やアルカリとの当量比( $2\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+}$ )、水素イオン濃度などにより粒子形状が変化することが報告されている<sup>9-12)</sup>。

Fig. 1のマグネタイトの生成反応は、(1)式と(2)式の両反応からなる。(1)式は微細なマグネタイトの核を作る反応で、(2)式は得られたマグネタイトの核を粒成長させる反応である。塩化鉄混合溶液中の塩化第二鉄の含有率 $\text{Fe}^{3+}/\text{total-Fe}$ を変えると、(1)式の反応により生成する核の数が増える。このことより、生成するマグネタイトの比表面積が増えるものと考えられる。

一般にフェライト原料の酸化鉄としては、ヘマタイトが

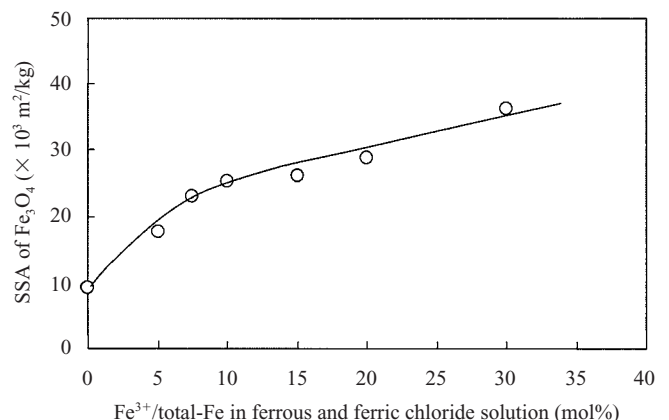


Fig. 1 Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  concentration in ferrous and ferric chloride solution on specific surface area (SSA) of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles

使用される。これは、マグネタイトの場合は酸化されやすく、Feと酸素の比率が安定しないためである。また、磁気的な凝集が起こり、均一混合するのが難しくなる。そこで、マグネタイトを加熱酸化して、ヘマタイトに変態させるため、熱分析およびX線回折を用いて、ヘマタイト生成温度を調査した。

**Fig. 2**にマグネタイト粒子のTG-DTA曲線を示す。温度150°CにおけるDTA曲線のピークは、マグネタイトからマグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )への変態を示す。また、480°Cのピークは、マグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )からヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )への変態を示す。ヘマタイト化を高温で行うと、ヘマタイトの粒子が成長して粗大化するため、できるだけ低温で加熱酸化することが好ましい。そこで、加熱酸化温度としては、DTAの結果から480~500°Cを選定した。**Fig. 3**に、加熱酸化前後のマグネタイトとヘマタイトの比表面積の関係を示す。マグネタイトの比表面積が大きいほど、加熱酸化後のヘマタイトの比表面積も大きくなる。比表面積が $1.5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ よりも大きいマグネタイトを用いると、比表面積が $1.0 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ を超える微粒のヘマタイトが得られることが分かる。

本プロセスでは、出発原料として塩化鉄や水酸化ナトリ

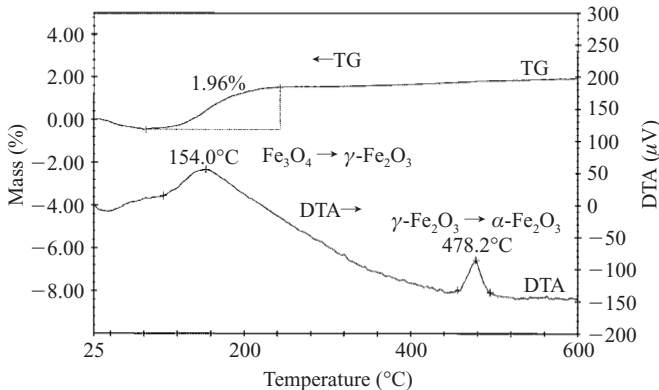


Fig. 2 Thermal analysis data showing reactions during heating of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

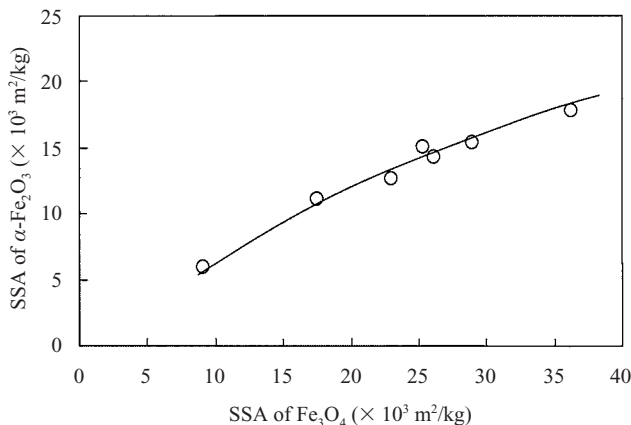


Fig. 3 Relationship between SSA of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  after heat treatment and SSA of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  before heat treatment

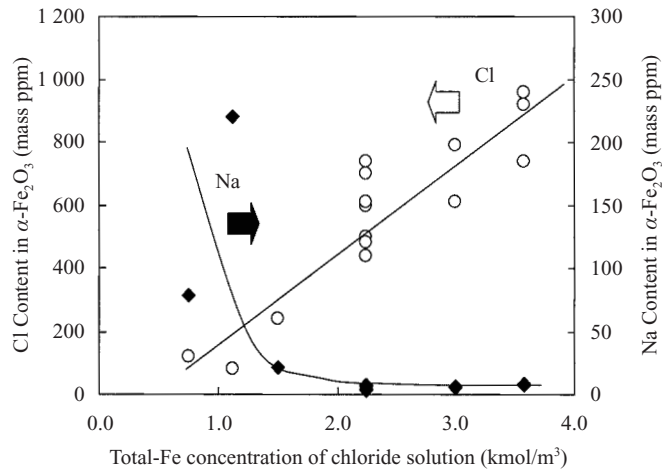


Fig. 4 Effect of total-Fe concentration of ferrous and ferric chloride solution on contents of Na and Cl trapped in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

ウムを用いるために、マグネタイト微粒粒子中にClやNaを多く取り込んでしまう問題がある。**Fig. 4**に中和前の塩化鉄混合溶液中のFe濃度と得られた酸化鉄中のCl濃度、Na濃度の関係を示す。塩化鉄混合溶液中の塩化第二鉄の含有率 $\text{Fe}^{3+}/\text{total-Fe}$ は10 mol%である。酸化鉄中のCl濃度は中和前の塩化鉄混合溶液の濃度と相関があり、塩化鉄溶液の濃度が高いほど酸化鉄へのClの取り込み量が増加する。逆に、塩化鉄混合溶液の濃度が低いと、酸化鉄へのNaの取り込み量が増加する。

**Fig. 5**に酸化鉄中のNa濃度とCl濃度の関係を示す。酸化鉄中のCl濃度が高い場合にはNa濃度は低く、逆に、Na濃度が高い場合にはCl濃度が低くなる。酸化鉄中へのClやNaの取り込みは、(1)式の共沈法による生成反応をとともなう場合に見られ、(2)式の空気酸化のみで生成したマグネタイト中には、高濃度のClやNaの取り込みは見られない。したがって、共沈法によりマグネタイトの核が生成する際に、NaやClが核の内部に取り込まれたり、核の表面に吸着するものと考えられる。

Clを多く含有する酸化鉄を用いてNiCuZnフェライトを作製すると、Clはスピネル相の生成温度を低減させる効果

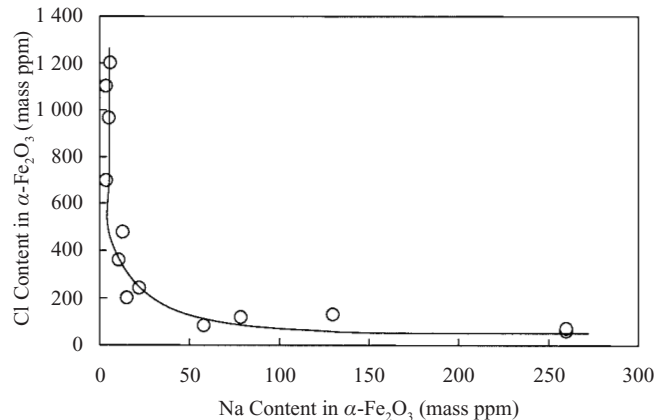
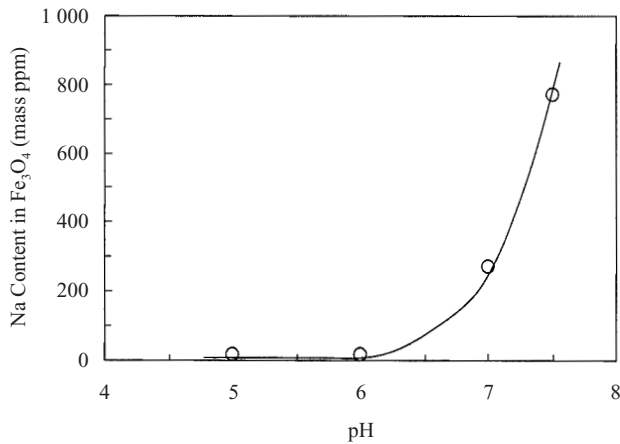


Fig. 5 Relationship between Cl and Na contents in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Table 1 Chemical composition and particle characteristics of JC-FH04 and JC-CPW

	XRD phase	SSA ( $\times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ )	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Purity (mass%) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Impurity levels (mass ppm)		
					$\text{SiO}_2$	Na	Cl
JC-FH04	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	12–18	0.06–0.1	99.5–99.7	< 120	< 40	< 200
JC-CPW	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\leq 5$	0.2–0.4	$\geq 99.3$	< 50	< 15	$\leq 700$

Fig. 6 Relationship between Na content in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and pH of solutions after the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formation

があることが報告されている<sup>13-17</sup>。一方で、酸化鉄中のClは、チップインダクタ内のコイルの導体層を形成するAgと反応して、Agのフェライト相への拡散を促進させる。その結果、フェライトに応力を与え、磁気特性の劣化を招くとの報告もなされている<sup>1)</sup>。Naが多い場合には、フェライトの初透磁率を大きく低下させることが報告されている<sup>13)</sup>。したがって、酸化鉄中に取り込まれるClやNa濃度が低位で安定しないと、フェライト特性が大きく変動することになり好ましくない。そこで、Na濃度とCl濃度を下げることが検討した。

**Fig. 6**に、マグネタイト生成反応終了後の反応液の水素イオン濃度と、得られたマグネタイト中のNa濃度の関係を示す。反応液の水素イオン濃度が6以下の場合に、酸化鉄中のNa濃度が低下することが分かる。塩化第二鉄溶液を用いる酸化鉄生成法において、反応の進行により溶液の水素イオン濃度が低下すると、溶液に溶出する不純物量が増加し、その結果、酸化鉄中の不純物量が減少することが報告されている<sup>4)</sup>。マグネタイト生成反応後に、溶液の水素イオン濃度を下げることにより、Naが溶出し、マグネタイト中のNa濃度が低下したものと考えられる。

一方、Clの低下には、**Fig. 5**のマグネタイト中にNaが多く取り込まれると、Clが取り込まれなくなる性質に着目した。マグネタイト中にNaが取り込まれるような条件で生成反応を行うことにより酸化鉄中のCl濃度が低下し、反応終了後の反応液の水素イオン濃度を6以下に下げることによりNa濃度が低下する。このように、反応の条件を選定することにより、ClとNaの両方を低減することが可能であることを確認した。

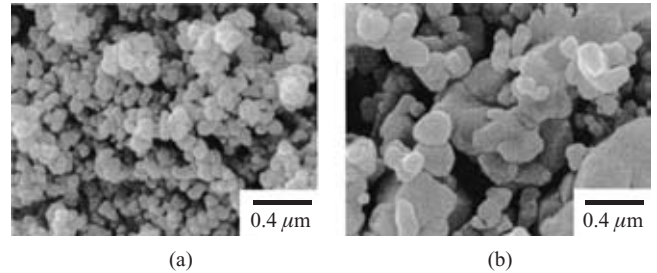


Photo 1 SEM photographs of (a) JC-FH04 and (b) JC-CPW

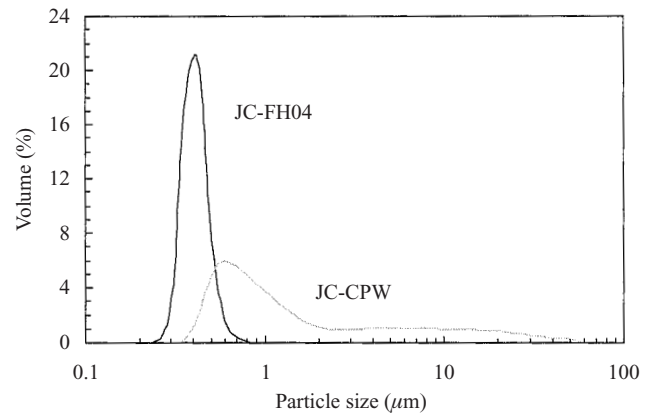


Fig. 7 Particle distributions of JC-FH04 and JC-CPW

### 3.2 微粒酸化鉄「JC-FH04」の諸特性

**Photo 1**に「JC-FH04」と既存の高純度酸化鉄「JC-CPW」のSEM写真を示す。JC-FH04は、JC-CPWに比べ平均粒子径が小さく均一である。**Fig. 7**にJC-FH04とJC-CPWの粒子径分布を比較して示す。JC-FH04は、JC-CPWに比べ、粗粒を含まずシャープな分布である。また、**Table 1**にJC-FH04およびJC-CPWの比表面積、純度、不純物量を示す。JC-FH04の比表面積は $1.2 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ (平均粒径60~100 nm)で、JC-CPWに比べ高い値である。不純物量については、JC-CPWは出発原料に起因するClを最大で700 mass ppm程度含有しているのに対し、JC-FH04はClの含有量が低い。

### 3.3 微粒酸化鉄を用いたフェライトコアの特性

**Fig. 8**に焼成温度と得られたNiCuZnフェライトの焼結密度の関係を示す。微粒酸化鉄を用いた場合は、焼成温度900°Cで $5.1 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ の高い焼結密度が得られる。JC-CPWを用いた場合に比べ、焼結性に優れていることが分かる。**Fig. 9**に、室温で測定した周波数100 kHzにおける

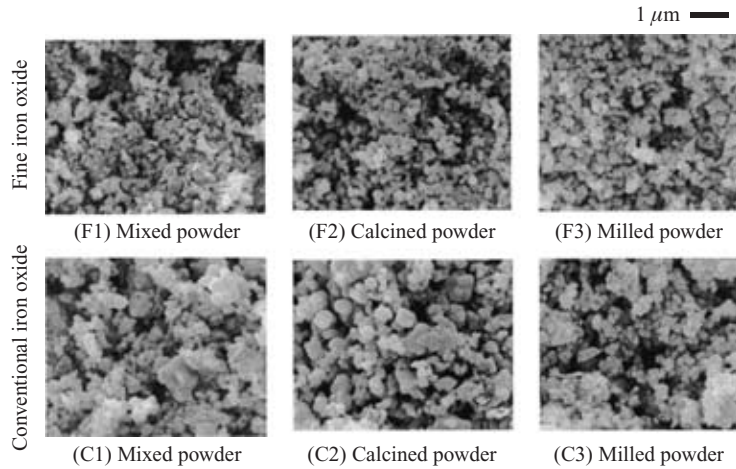


Photo 2 SEM photographs of mixtures, calcined powders and milled powders made from fine and conventional iron oxides

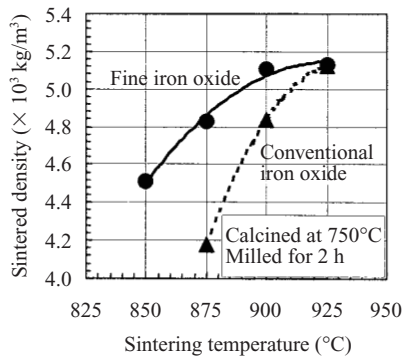


Fig.8 Effects of iron oxide particle size and sintering temperature on sintered density of NiCuZn ferrites

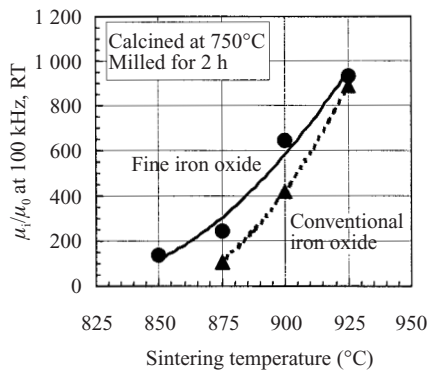


Fig.9 Comparison of  $\mu_i/\mu_0$  of NiCuZn ferrites of fine and conventional iron oxide ( $\mu_0$ : Permeability of vacuum)

初透磁率  $\mu_i/\mu_0$  の焼成温度依存性を示す。微粒酸化鉄を用いた場合は、900°C以下の温度で焼成した場合でも、JC-CPWに比べ高い初透磁率  $\mu_i/\mu_0$  が得られる。

微粒酸化鉄を用いた場合に、焼結性が向上する理由について調査した。Photo 2に微粒酸化鉄およびJC-CPWを用いた場合のフェライト混合粉、仮焼粉、粉碎粉のSEM写真を示す。微粒酸化鉄を用いた混合粉では、均一な酸化鉄粒子の中にやや粒径が大きなNiO、ZnO、CuOの粒子が分散している。仮焼粉、粉碎粉では、混合粉に見られたこれらの粗粒は消滅し、均一な粒子になっていることが分かる。

NiCuZn フェライトの生成過程で、NiOやZnO、CuOなどの副原料は、主原料の酸化鉄の中に拡散して反応が進むものと考えられる。一方、JC-CPWを用いた混合粉や仮焼粉、粉碎粉では、微粒酸化鉄を用いた場合に比べ、全体的に粒子が大きく不均一である。これは主原料の酸化鉄の形状を反映したものと考えられる。仮焼粉の粒子サイズや粒径分布は主原料の酸化鉄の粒子分布に強く依存することが分かる。出発原料として、粒径が小さく均一な微粒酸化鉄を使用することにより、粒径が小さく均一な仮焼粉が得られる。その結果、短時間の粉碎でも微粒化し、焼結性が向上することにより低温での焼成が可能になったものと考えられる。

#### 4. まとめ

製鉄所で発生する塩化第一鉄溶液を主原料として、湿式法で生成させたマグネタイトを加熱酸化する方法により、微粒酸化鉄を製造する条件について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 塩化第一鉄と塩化第二鉄の混合比を変えることにより、マグネタイトの粒径制御が可能となり、塩化第二鉄の混合比を増やすことによりマグネタイト微粒子が得られる。
- (2) マグネタイト微粒子を加熱酸化することにより、比表面積  $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$  を超えるヘマタイト微粒子が得られる。
- (3) Naが取り込まれる条件でマグネタイトを生成させ、反応終了後の溶液のpHを6以下に下げることによりNaとClの両方を低減することができる。
- (4) 微粒酸化鉄「JC-FH04」は、既存の噴霧焙焼法で製造された酸化鉄に比べ平均粒子径が小さく、粒子径分布が均一で、出発原料に起因するClが低い。
- (5) 微粒酸化鉄をフェライト用原料として用いると、900°Cの低温で焼成しても  $5.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  の焼結密度と高い初透磁率が得られ、既存の噴霧焙焼法で製造さ

れた酸化鉄を用いる場合に比べ、低温での焼成が可能になる。

以上の結果より、開発した「JC-FH04」は、特に導体層との一体焼成が必要な、積層チップインダクタ用のNiCuZn フェライトの原料酸化鉄として優れた性能を有することが分かった。JC-FH04により、積層チップインダクタのさらなる小型化、高機能化が可能になるものと期待される。

#### 参考文献

- 1) 中野敦之, 鈴木孝志, 桃井博. 粉体および粉末冶金. vol. 49, 2002, p. 77.
- 2) 津崎昌夫, 高木堅志, 吉川文明, 島崎守美. 川崎製鉄技報. vol. 24, 1992, p. 148.
- 3) Ruthner, M. J. Proc. of the 8th Inter. Conf. on Ferrites (ICF8). 2000, p. 3.
- 4) Mizuma, M.; Yamada, H. Proc. of the 8th Inter. Conf. on Ferrites (ICF8). 2000, p. 799.
- 5) Horiishi, N.; Yamamoto, S. Proc. of the 8th Inter. Conf. on Ferrites (ICF8). 2000, p. 1171.
- 6) Kiyama, M. Bull. of the Inst. for Chem. Res. Kyoto Univ. vol. 47, 1969, p. 607.
- 7) Kiyama, M. Bull. of the Chem. Soc. of Jpn. vol. 47, 1974, p. 1646.
- 8) 木山雅雄. 粉体および粉末冶金. vol. 23, 1976, p. 77.
- 9) Sugimoto, T.; Matijevic, E. J. of Colloid Interface Sci. vol. 74, 1980, p. 227.
- 10) 戸田俊行, 藤岡和夫, 水内正良, 村重和義, 戸川邦彦. 化学工学. vol. 58, 1994, p. 446.
- 11) 徳永英明, 中村明, 真嶋宏, までりあ. vol. 34, 1995, p. 3.
- 12) Koma, Y.; Yoshida, S.; Oka, K.; Suzuki, A. Proc. of the 6th Inter. Conf. on Ferrites (ICF6). 1992, p. 71.
- 13) Okazaki, Y.; Kikuchi, T.; Gotoh, S.; Ikeda, K.; Makiishi, Y.; Nakashima, S. Proc. of the 9th Inter. Conf. on Ferrites (ICF9). 2004, p. 51.
- 14) 青木卓也, 佐藤直義, 野村武史. 粉体および粉末冶金. vol. 45, 1998, p. 630.
- 15) 青木卓也, 佐藤直義, 野村武史. 粉体および粉末冶金. vol. 46, 1999, p. 631.
- 16) Aoki, T.; Murase, T.; Sato, N.; Nomura, T. Proc. of the 8th Inter. Conf. on Ferrites (ICF8). 2000, p. 31.
- 17) Taguchi, N.; Yamaguchi, T.; Okino, Y.; Kishi, H. Proc. of the 8th Inter. Conf. on Ferrites (ICF8). 2000, p. 1122.



菊地 孝宏



岡崎由紀子



池田 幸司