

# 酸洗廃液からの磁性鉄粉の作製と傾斜機能電波吸収材料への利用

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 助教 伊東 正浩

## 1. 緒言

現在、我々の身の回りでは、非常に幅広い周波数帯域の電波が利用されている。特に、MHz、GHz 帯域の電波は、高周波を特長とした多チャンネル化、大容量情報の伝送が可能となるため、携帯電話、衛星放送や無線 LAN 等に用いられており、近年におけるユビキタスネット社会の急速な普及に伴い、これら UHF、SHF バンドの電波の利用は今後ますます活性化されてゆくものと推察される。表 1 に上記帯域における電波の利用状況を示す<sup>[1,2]</sup>。

表 1 近年の GHz 帯域における電波利用状況

| 用途  | 携帯電話           | 室内無線<br>LAN         | ETC        | WiMAX       | UWB             | 加入者系無線<br>アクセスシステム |
|-----|----------------|---------------------|------------|-------------|-----------------|--------------------|
| 周波数 | 0.8-2.1<br>GHz | 2.4, 5.2-5.8<br>GHz | 5.8<br>GHz | 2-11<br>GHz | 3.1-10.6<br>GHz | 60, 76<br>GHz      |

上述した電波の利用状況は、言い換えると、私たちの身の回りに様々な電波が飛び交っていることを意味する。無線通信では、情報伝達のために電波を空間に輻射させるが、この放射電波は所定の機器には有用な情報信号であっても、他の機器には妨害電波となる可能性がある（EMI: Electromagnetic Interference）。その結果、デジタル回路が多く搭載される現在の電子機器では、従来のアナログのそれに比べて妨害電波による誤作動が問題となっている。また、これに加えて、ETC におけるゲートの誤作動やレーダ偽像など、発生電子機器自身による電磁波障害も併せて報告されている。特に後者については、不要な電波を除去する方法が最も効果的となり、これには、導電損失型、誘電損失型、磁性損失型などの電波吸収体が使用される。このうち、磁性損失電波吸収材料は、MHz、GHz 帯域においてインピーダンスの整合が容易になることから良好な吸収特性を示し、また、電気長（物理長  $d$  に誘電率  $\epsilon_r$  と透磁率  $\mu_r$  の積の平方根をかけたもの、 $\lambda/4 = d\sqrt{\mu_r\epsilon_r}$ ）

が他の材料に比べて稼げることから薄型化が可能といったメリットも有している。しかしながら、従来の磁性損失型電波吸収体は、その材料の電気長が電波の波長に対して  $1/4$ （もしくは  $3/4$ 、 $5/4$  など）になった際の一次反射波と吸収体内部との干渉により吸収を起こさせているため、一つの吸収体は一つの周波数帯にしか対応せず、非常に狭い帯域のみでしか機能しない。そこで、WiMAX や UWB などのブロードバンド通信に対

応するためには、吸収体を楔形の形状とし、入射面インピーダンスを空気の特性インピーダンス（ $\sim 377 \Omega$ ）と整合させ、電波の入射に伴いインピーダンスを緩やかに変化させることで電波のエネルギーを誘電損失または磁性損失により熱エネルギーに変換することで広帯域の電波が吸収可能となるものの、その機構上、吸収体の厚みが大きくなるためにユビキタスの観点からは問題が残る。これに対し我々は、電波吸収体となる樹脂成形体中の磁性粉濃度に傾斜を設けることで、電波の入射面での不要な反射を抑制し、吸収体内部に侵入した電波を、磁性粉密度が最も高い反射板近傍の磁界最大の点において、磁性体の損失成分により効率的な吸収できることを見出している。<sup>[3,4]</sup>また、本濃度傾斜型電波吸収体では磁性粉を含有するために電気長の増加が可能となり、従来の誘電損失型の広帯域電波吸収体に比べて約 1/5 の薄型のものが得られる。

一方、熱延鋼板の酸洗プロセスには塩酸が使用されており、塩酸とともに塩化鉄が副生成物として回収されている。副生塩化鉄は主にフェライトとして再生されており、エレクトロニクスの部品の原料として重要な役割を担っている。フェライトはカチオンの種類や組成を変化させることで磁気特性のチューニングが可能な磁性材料で UHF 帯の電波吸収に良好な特性を有することが知られている。<sup>[5,6]</sup>そこで、本研究では、上記の副生塩化鉄から温和な水溶液プロセスでのフェライトの再生プロセスを確立するとともに、これを原料とした濃度勾配型電波吸収体を試作することで、将来のブロードバンド通信に対応し、かつ、ユビキタスの概念にも適合した新規な薄型の電波吸収体の創出を目指した。

## 2. 実験

塩化鉄・四水和物の水溶液を 2M の NaOH 水溶液に攪拌しながら滴下することで鉄の水酸化物を得た。80 °C で 1 時間、攪拌をつづけた後、遠心分離により沈殿物の回収と洗浄を行った。反応過程において沈殿物は当初は緑色を呈していたが、時間の経過とともにフェライト様の黒色に変化した。沈殿剤として NaOH の他、尿素、アンモニア水も検討した。尿素での反応の際には、塩化鉄と尿素の混合水溶液を攪拌しながら 80 °C に加熱することで沈殿物を得た。回収した沈殿物をテフロン容器に投入し、容器の半分程度まで 6M の NaOH 水溶液を加えた後、耐圧・耐熱容器に投入し、260 °C で 3 日間加熱する水熱法によりフェライトの合成を行った。得られたフェライト粉末について XRD

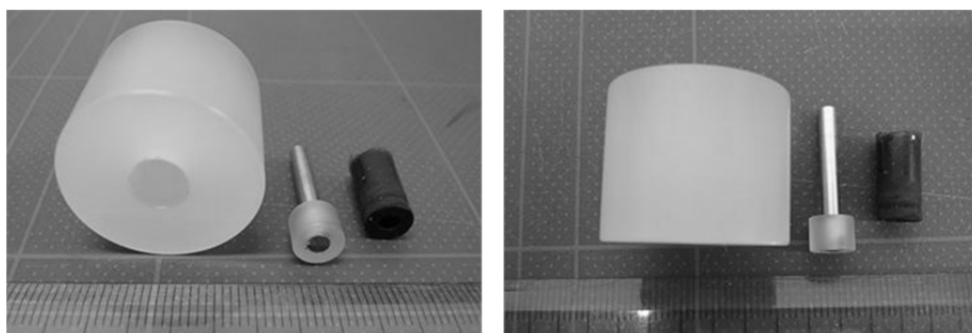


図 1 テフロン製遠心成形金型と作製した円筒状樹脂成形体

ならびに SEM により生成相の同定と粒子形状の観察を行った。さらに、磁気特性の評価として試料振動型磁力計によりヒステリシスループを測定した。電波吸収体の作製は、フェライト粉に 30~40 wt% の熱硬化性ウレタン樹脂を均一に混合した後、真空引きにより脱泡したものをテフロン製の金型に入れ、遠心回転数を 2000~3600 rpm (670~ 2050 G に相当) とし、時間を変化させることで樹脂成形体中の磁性粉に濃度勾配を形成させた (図 1)。その後加熱硬化をすることで得られた樹脂成形体を APC7 サンプルホルダに挿入し、フェライト粉濃度の高い側に反射板代わりにショートコネクタを結線した後、ネットワークアナライザを用いて 0.5~18 GHz 領域における S11 の値から電波吸収量を測定した。また、シミュレーションにより電波吸収特性を評価するために、均一の濃度分布を有する樹脂成形体についても作製し、これらの誘電率と透磁率の値を上記のネットワークアナライザを用いて S パラメータ用により測定した。

### 3. 結果と考察

還元剤に NaOH を用いて水熱合成後の得られた生成物について XRD を測定した。結果を図 2 に示す。得られた回折パターンは立方晶の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS No. 19-0629) に帰属され、目的の化合物が得られていることを確認した。各回折ピークの相対強度比も

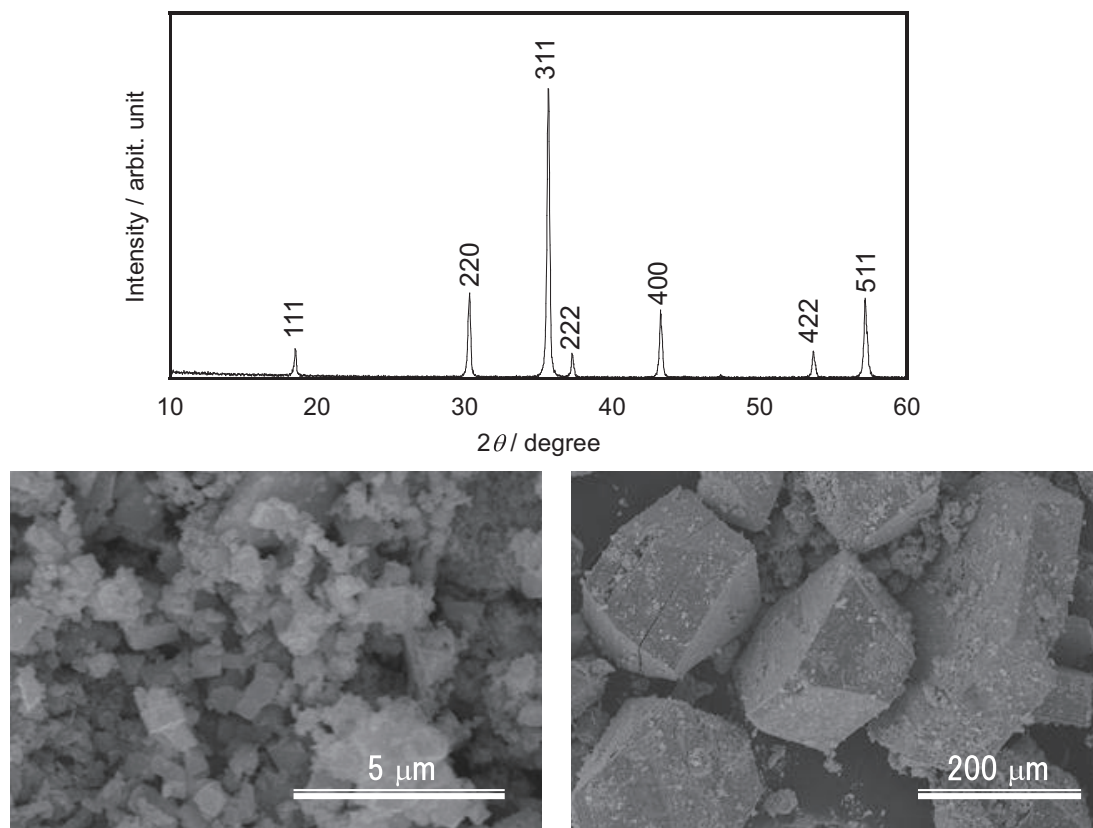


図 2 (上段)還元剤 NaOH で水熱合成法により作製した粉末の XRD パターン、(下段左)上記粉末の SEM 像、(下段右)上記に界面活性剤を添加した際の生成物の SEM 像

JCPDS カードのものと概ね一致し、等方的な結晶が得られているものと考えられる。この粉末について SEM 観察を行ったところ、500 nm 程度の立方体形状の粒子が観察され、XRD の結果と一致する結果となった（図 2 下段左）。今回の研究では遠心成形により樹脂成形体中の磁性粉濃度に勾配を設けることから、過去の経験から磁性粉の粒子サイズが小さすぎる場合、粘性のある樹脂媒体中を磁性粉が拡散するのに十分な遠心力を得ることができないため、最大遠心回転数が 3600 rpm である所有の遠心機では、数 $\mu\text{m}$  の粒子サイズが必要となる。そこで、粒子の成長を促進するために、上記の水熱合成時に陰イオン性の界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウムを添加した。その結果、得られたフェライト粒子は肉視においても輝きがあり、良好な結晶が得られていることが予想され、実際の SEM 観察において六角板状、六角柱状の結晶の形成が認められた。しかしながら、界面活性剤の添加により粒子は数百 $\mu\text{m}$  程度まで著しく成長し、粒子サイズが大きい場合は、樹脂との混合性が極めて悪化すること、さらに、界面活性剤の添加量と粒子サイズについて系統的な関連性と再現性が認められなかったことから、沈殿剤として NaOH を用いる合成ルートを断念した。

そこで、尿素の加水分解により発生するアンモニアを沈殿剤としてフェライトの作製を検討した。尿素の加水分解は 70~80 $^{\circ}\text{C}$  付近で急激に進行するため、容器内の pH を均一に変化できる点から粒子サイズの揃った沈殿物を得るのに有効となる。図 3 に尿素法により得られた沈殿物（水熱合成前）とこれの水熱合成により得られた生成物の SEM 像を示す。水熱合成前は太さが

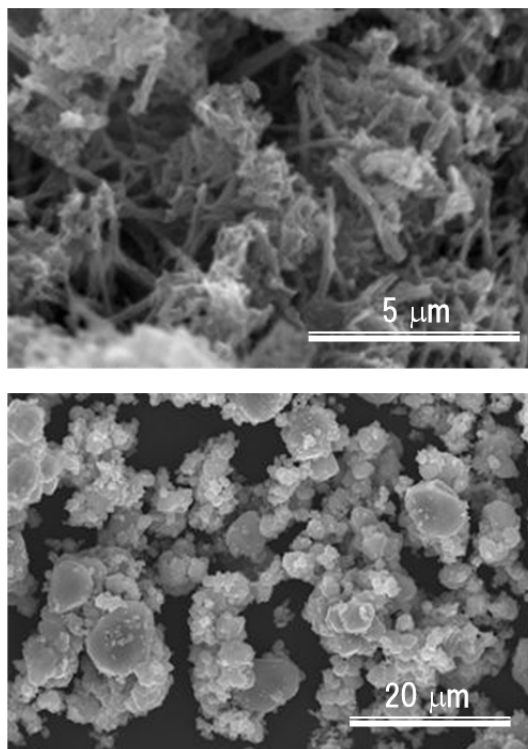


図 3 尿素法で得られた沈殿物の(上)水熱合成前(下)水熱合成後の SEM 像

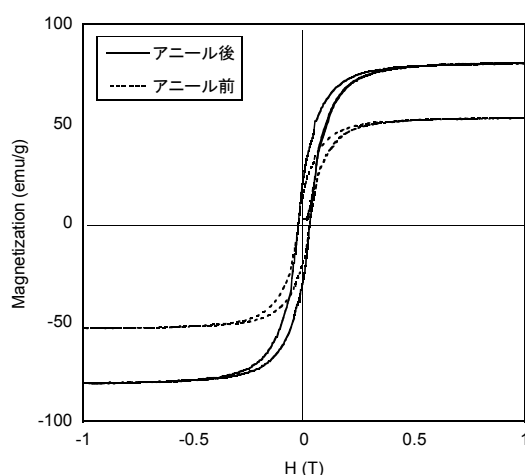


図 4 尿素法により作製したフェライト粒子の磁気特性

数十 nm、長さが数 $\mu\text{m}$  の針状の結晶が得られたが、水熱合成後は 10  $\mu\text{m}$  程度の粒状の結晶に成長した。水熱合成法では、高温、高圧の熱水下で反応を進行させるため、通常では水に溶解しない鉄水酸化物、酸化鉄の溶解、再析出により結晶成長が進行していることが考えられる。得られたフェライト磁性粉について試料振動型磁力計により、飽和磁化と保磁力の値を測定した。結果を図 4 に示す。保磁力の値は 250 Oe となり、文献値 200～450 Oe とほぼ一致したが、飽和の磁化の値は 50 emu/g となり、文献値 75～80 emu/g に比べて小さいものであった。<sup>[7]</sup> 上述の水熱合成では反応の終了時に 260  $^{\circ}\text{C}$  から水を用いて急速に冷却したために、磁性粉へひずみが入り低い飽和磁化となったことが考えられるため、上記のフェライト粉末に対してアニール処理を行った。アニール処理はフェライト粉末をガラス管に真空封管し、300  $^{\circ}\text{C}$  まで 2 時間で昇温し、そのまま 24 時間保持した後、24 時間かけてゆっくりと室温まで降温した。アニール後のフェライト粉末の磁気特性を評価した結果（図 4）、保磁力は 250 Oe と変化しなかったが、飽和の磁化の値は 80 emu/g となり、文献値と概ね一致した結果が得られた。

上記のアニール処理したフェライト粉末と 30 wt% のウレタン樹脂を混合し、濃度傾斜型の磁性粉樹脂成形体を遠心成形機により作製した。得られた成形体の厚みは約 7 mm であり、比較として濃度勾配を設けない樹脂成形体（遠心時間 0 分）についても作製した。これらの樹脂成形体の電波吸収特性を図 5 に示す評価システムにより測定した。濃度勾配を設けた樹脂成形体は設けなかったサンプルに比べて電波吸収量のベースラインが減少し、遠心時間 20 分のサンプルで最も良好な特性を示した。遠心成形時間が 20 分以上のサンプルについては逆に吸収のベースラインが上昇した。前述したとおり、磁性粉樹脂成形体内の磁性粉濃度に濃度勾配を設けることは、電波の入射面において透磁率がほぼ 1、誘電率が 2 程度と低い樹脂の濃度をリッチにしておき、空気特性インピーダンスに近づけることで、入射面でのインピーダンス不整合による不要な反射を抑

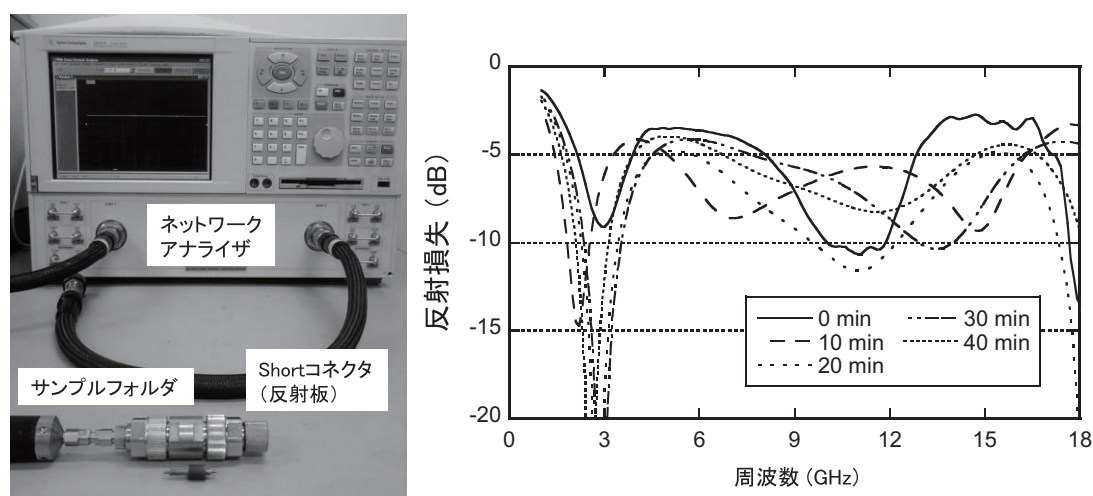


図 5 (左)電波吸収特性の評価システムと(右)濃度傾斜樹脂成形体の反射損失特性



制し、かつ、高い誘電率、透磁率を有する磁性粉の濃度を連続的、傾斜的に樹脂成形体内で大きくすることで、不連続面となる界面で発生するインピーダンス不整合を解消し、反射板近傍の磁界最大となる面において濃縮された磁性粉の透磁率の損失により電波のエネルギーを熱に変換して効率よく電波を吸収することを意図している。遠心成形が 20 分以上のサンプルについては、磁性粉の沈降に伴い濃度差の大きな界面が生成したことで吸収特性が劣化したことが考えられる。実際に、遠心成形時間が 40 分のサンプルを濃度勾配に沿って 3 等分し、それぞれの部位の密度を評価した結果、磁性粉リッチの部位で  $2.54 \text{ g/cm}^3$ 、中間の部位で  $2.39 \text{ g/cm}^3$ 、樹脂リッチの部位で  $1.26 \text{ g/cm}^3$  となり、樹脂の密度が  $0.9 \text{ g/cm}^3$  であることから考えて、遠心力により濃度傾斜が形成されていること、ならびに、40 分の遠心成形では磁性粉が過度に濃縮されていることが分かる。最も吸収特性が良好であった遠心成形時間 20 分のサンプルについても、その吸収特性はさらに改善の必要性があることから、電波の吸収媒体となる磁性粉の改良を続けて検討した。

尿素法により粒径数 $\mu\text{m}$  のフェライト粒子の作製が可能であったため、ここでは、尿素分解により生成するアンモニアを直接沈殿剤とする作製方法を検討した。作製方法は NaOH 沈殿剤と類似の方法で、これをアンモニア水に置き換えたものである。水熱合成後に得られたフェライト粒子の SEM 像を図 6 に示す。得られたフェライトは  $1\sim 5 \mu\text{m}$  程度の粒

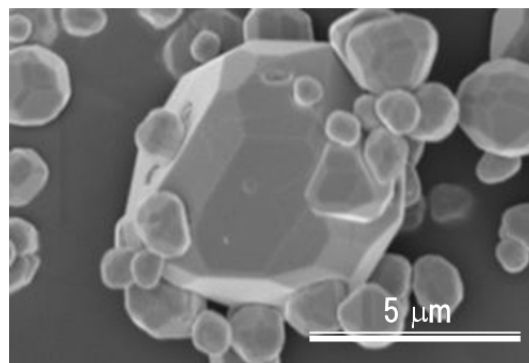


図 6 アンモニアにて沈殿後、水熱合成により得られたフェライト粒子の SEM 像

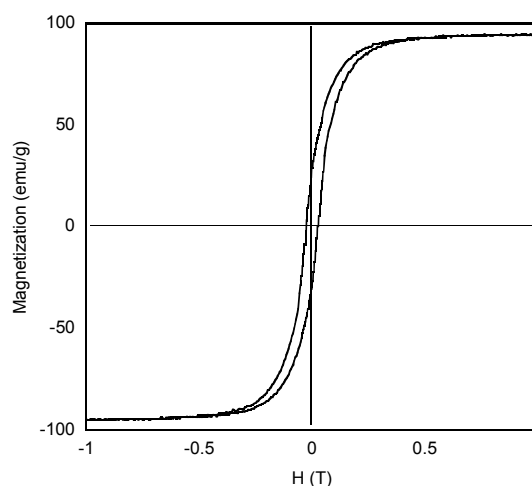


図 7 アンモニアを沈殿剤として作製したフェライト粒子の磁気特性

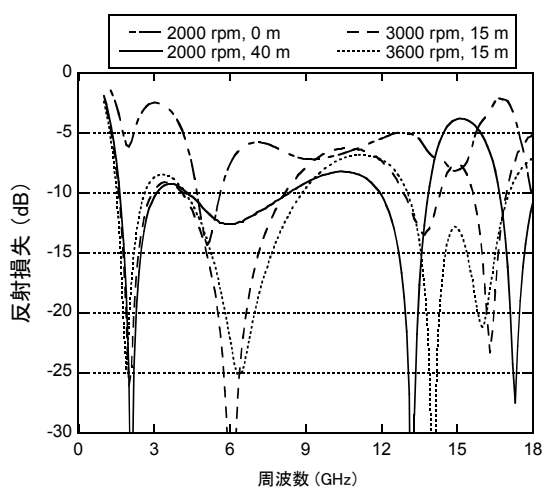


図 8 上記フェライトより作製した濃度傾斜樹脂成形体の電波吸収特性

状のものであったが、これまで作製したものに比べて極めて結晶性の高いものが得られており、平滑な結晶面がいずれの粒子においても観察された。この粒子について、磁気特性を評価した結果、保磁力は約 260 Oe となり、これまでの結果と大差がなかったが、飽和磁化の値は 90 emu/g と良好な結果となった（図 7）。このフェライト粉末についても、先述と同様にアニール処理による磁気特性の改善を試みたが、飽和磁化の値に変化は見られなかった。今回の水熱合成では反応終了時に非常にゆっくりと室温まで降温させたことがアニール処理と同様の効果を与えたものと考えられる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の飽和磁化の値は文献では 80 emu/g と報告されているが、今回作製した試料では文献値を上回る結果が得られた。この原因としては水熱合成法により良好な結晶が得られたことと、中温域での反応のために、通常の高温を要する固相反応に対して、粒子中の逆スピネルの割合が大きくなっていることも可能性として考えられる。メスバウアー測定により詳細なサイトの評価が可能となるが、これは今後の実施課題としたい。

上記のフェライト粉末と 40 wt% の樹脂を混合し、遠心成形により厚さ 14 mm の磁性粉樹脂成形体を作製した。電波吸収特性の測定結果を図 8 に示すが、ここでは、遠心回転数と時間を最適化した結果のみをプロットしてある。いずれの遠心条件においても濃度勾配を設けない電波吸収体に比べて特性が向上し、2000 rpm、40 分の条件で最も良好な特性を得ることができた。ここで、誘電率、透磁率が既知である材料においては下式によるインピーダンス計算から電波吸収特性を計算することができる。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tanh\left(\frac{2j\pi d}{\lambda} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \cdots (1)$$

$$RL = 20 \log\left|(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)\right| \cdots (2)$$

( $Z_{in}$  : 入射インピーダンス,  $Z_0$  : 空気の実特性インピーダンス, 複素比透磁率 :  $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ , 複素比誘電率 :  $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ ,  $\lambda$  : 電波の波長,  $d$  : 試料厚さ,  $RL$  : 反射損失)

式(1)において、共振状態である  $\lambda/4 = d\sqrt{\mu_r \epsilon_r}$  の時に  $\tanh$  関数の特徴により値が発散することで、入射インピーダンスが空気の実特性インピーダンスに等しくなり、無反射の状態が得られ、吸収体内部に侵入した電波は抵抗、誘電損失、磁性損失により大部分が熱エネルギーに変換される。しかしながら、実際には完全な無反射条件を得ることは難しく、前述したとおり、吸収体表面で一部反射された電波と吸収体内部に侵入し金属板で反射された電波の位相が吸収体内部を通過する過程で位相が概ね反転し、それぞれのエネルギーをキャンセルすることでも電波の吸収は起こる。式(1)からわかるように、入射インピーダンスは材料の誘電率 ( $\epsilon_r$ )、透磁率 ( $\mu_r$ )、厚さ ( $d$ ) によって決まるが、通常材料では誘電率の値が透磁率のそれに比べて大きく、吸収体の実特性インピーダンス ( $Z_0\sqrt{\mu_r/\epsilon_r}$ ) の値は空気のそれ ( $Z_0$ ) に比べて小さくなるために、上記の共振時に

における  $\tanh$  関数の発散によりインピーダンスの整合が得られる。インピーダンス共振は吸収体の電気長が電波長の  $1/4$  になった時に起こるが、 $\tanh$  関数の発散によるインピーダンスの立ち上がりは非常にシャープであり、これはすなわち、通常の  $\lambda/4$  共振型電波吸収体は狭帯域でしか良好な反射損失特性を示さないことを意味している。我々は、上記の現象について数学的および電磁気回路的に慎重に検討した結果、 $\tanh$  項の実数成分を大きくすることで(ここでは  $\tanh$  に虚数  $j$  がかかっているために、実材料においては損失成分 $[\epsilon_r'', \mu_r'']$ を大きくすることに同義)、 $\tanh$  項の計算値が実部の値は 1 に虚部の値は 0 にそれぞれ収束することを見出した。そこで、この現象を、上記の濃度勾配電波吸収体 (2000 rpm、40 分) に適用するために、高い磁性損失を有する材料としてカルボニル鉄を 95 wt%含有した樹脂成形体を作製し、これを濃度傾斜樹脂成形体と反射板の間に挿入した。作製した高損失磁性材料の透磁率の周波数依存性を図 9 に、また、これを挿入した際の電波吸収特性を図 10 に示す。高損失磁性損失樹脂成形体は 1 GHz を頂点として測定周波数域全体で損失を有しており

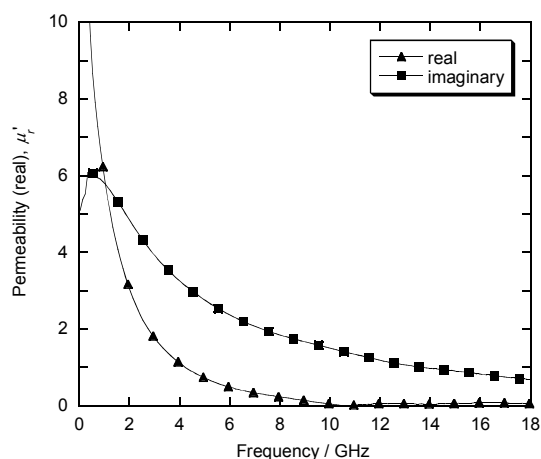


図 9 高磁性損失樹脂成形体の透磁率の周波数依存性

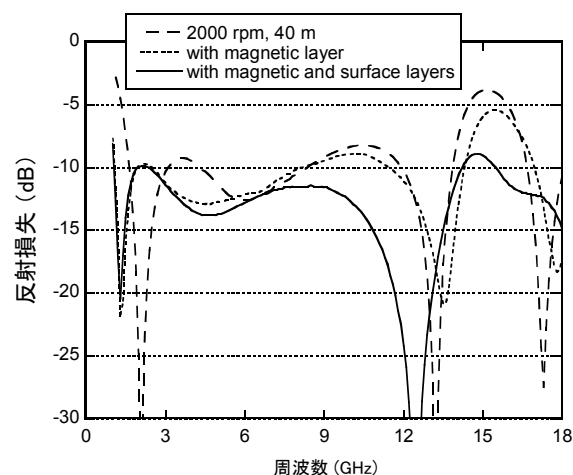


図 10 濃度傾斜樹脂成形体の電波吸収特性における磁性損失と表面反射抑制層の付与効果

(損失成分は透磁率の虚部に対応)、これを挿入した結果、4 GHz 付近での  $\tanh$  関数に由来する吸収特性の劣化を抑制することができた。前述したとおり、濃度傾斜電波吸収体においては電波が入射する吸収体表面のインピーダンスを空気特性インピーダンスに近づけることで特性を改善することができる、そこで、実験に供したウレタン樹脂よりも誘電率の低い発泡ウレタンを表面層にさらに付与し、電波吸収特性を評価したところ、測定周波数領域において概ね -10 dB (90%の電波を吸収) の反射損失を獲得することができた。表面反射抑制層の厚さは 2.6 mm、濃度傾斜吸収体の厚さは 14 mm、高磁性損失層の厚さが 2.2 mm で、全体で約 19 mm の薄手の吸収体でありながら、地上アナログ波の停止により電波利用の活性化が予測される UHF 帯から SHF 帯をカバーする



汎用性の高い電波吸収体を作製に成功した。

#### 4. まとめ

酸洗の工程で多量に副生する塩化鉄を原料とし、ソフトプロセスである水熱合成により高品質のフェライトの作製を検討した結果、沈殿剤としてアンモニア水を用いた場合に良結晶性のフェライト粒子を得ることができた。得られたフェライトの飽和磁化の値は文献値を上回るものであり、本プロセスで合成したフェライトの一部が逆スピネル相を有していることが示唆された。また、このフェライト粉から作製した電波吸収体は2～9 GHzの帯域で90%以上の電波を吸収可能であり、更に、インピーダンスの発散現象と表面での不要反射を抑制するために、高損失磁性損失材料、低誘電率表面層をそれぞれ付与した結果、500 MHz から 18 GHz の周波数の電波を一括して90%以上吸収可能な薄型の電波吸収体を得ることができた。

#### 謝辞

本研究は（公財）JFE21 世紀財団 2011 年度技術研究助成により実施されました。恵まれた研究環境を御提供頂いた関係各位に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

1. 橋本修、「電波吸収体入門」、2001.
2. 内藤善之、「電波吸収体」、1987.
3. M. Itoh, M. Terada, F. Shogano, and K. Machida, *J. Appl. Phys.*, **108**, 063911/1-5 (2010).
4. M. Itoh, M. Terada, M. Sasada, and K. Machida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 01851/1-5 (2012).
5. JFE 技報、**26**, 77-79 (2010).
6. 菊池孝宏、岡崎由紀子、池田幸司、JFE 技報、**8**, 26-31 (2005).
7. 桜井良文、金丸文一、「磁性材料セラミックス」、1986.