研究論文

圧粉磁心用スピネル型フェライト皮膜の電気抵抗に及ぼす熱処理の影響

黄 晁煥^{1*}, 宇都野 正史¹, 松原 賢²¹ (株) 豊田中央研究所, 〒480-1192 長久手市横道 41-1.² (株) デンソー, 〒448-8661 刈谷市昭和町 1-1.

Effect of Heat Treatment on Electrical Resistivity of Spinel Ferrite Layer for Powder Magnetic Core

Junghwan HWANG^{1*}, Seishi UTSUNO¹ and Ken MATSUBARA²¹Toyota Central R&D Labs. Inc., 41-1, Yokomichi, Nagakute 480-1192, Japan.²Denso Corporation, 1-1, Showa-cho, Kariya 448-8661, Japan.

Received November 22, 2017; Revised January 15, 2018; Accepted January 31, 2018

ABSTRACT

The powder magnetic core having a spinel ferrite insulating layer has enabled high magnetic flux density and high electrical resistivity, because spinel ferrite exhibits magnetic insulating properties. However, the electrical resistivity of the powder magnetic core was decreased after annealing at 873 K, since FeO was formed in the spinel ferrite insulating layer. Based on the eutectoid transformation of FeO, which decompose into Fe₃O₄ and α -Fe at the temperature range below 833 K, we verified the possibility of eutectoid transformation of FeO in the insulating layer by 2 steps heat treatment at 873 K and 773 K. The results showed that electrical resistivity was increased due to the disappearance of FeO by eutectoid transformation even in the insulating layer.

KEY WORDS

spinel ferrite, magnetic insulating layer, heat treatment, electrical resistivity, eutectoid transformation

1 緒 言

粒径 100 μm 前後の磁性粉末の表面を絶縁皮膜でコーティングした粉末を成形して作製される圧粉磁心は、等方的な磁気特性と高い比抵抗、および高周波域で低い渦電流損失の特長を有しており、インジェクタの電磁弁^{1,2)}、モータ³⁻⁶⁾などへ活用されている。通常の圧粉磁心の絶縁皮膜には Si 樹脂やリン酸塩皮膜などの非磁性絶縁体が被覆されているので、粉末間には反磁界の影響による磁気的な抵抗が生じ、磁界に対して磁化されにくく、透磁率や飽和磁化の低下につながる。その課題を解決するため、強磁性を有する絶縁体であるスピネル型フェライトを絶縁皮膜に適用した結果、粉末間の磁気的な抵抗が緩和され、圧粉磁心の高磁束密度化が可能であることを報告した⁷⁾。スピネル型フェライト皮膜を有する圧粉磁心の課題は、成形時導入される加工ひずみを除去するために行われる熱処理によって比抵抗が低下することである。これは、873 K 以上の温度で熱処理を施すと、皮膜中にスピネル型フェライト⁸⁾より比抵抗が低い FeO (wüstite) が

生成^{9,10)}することが原因と考えられる。

したがって、873 K の熱処理後でも高比抵抗を有するスピネル型フェライト皮膜の圧粉磁心を得るためには、熱処理後の FeO 生成を抑制することが必要である。本研究では、温度 843 K より低温側で生じる FeO の共析変態¹¹⁾、つまり、FeO が Fe₃O₄ (magnetite) と α -Fe に分解することによる FeO の消失が粉末表面に被覆したスピネル型フェライト皮膜内で起きるかどうかを検証することを目的とした。そのため、スピネル型フェライトを被覆した純鉄粉を用いて、まず加工ひずみを除去する焼鈍処理を想定した 873 K の 1 次熱処理を施した後、再び 773 K で 2 次熱処理を行う 2 段階熱処理を実施し、皮膜内における 2 段階熱処理後の FeO の共析変態の可能性について検討した。

2 実験方法

原料粉として、粉末の表面に MnZn 系スピネル型フェライトを被覆した平均粒径 150 μm 程度の純鉄球状粉を用いた。MnZn 系スピネル型フェライトの被覆は、鉄粉 100 g と粒径 1 μm 以下の高純度化学製の MnZn 系スピネル型フェライ

* Corresponding author, E-mail: hwang@mosk.tytlabs.co.jp

ト粉 0.3 g を 500 ml のポリ瓶に投入した後、ポリ瓶を速度 300 rpm の回転ミルで 360 ks 間処理を行った。皮膜性状の分析には、被覆粉と熱処理を施した粉末を用いた。熱処理は、窒素雰囲気中の管状炉を用いて、873 K、3.6 ks の 1 次熱処理後、常温まで冷却した。その後、再び 773 K、3.6 ks の 2 次熱処理を加えた 2 段熱処理を行った。昇温速度はいずれも 0.17 K/s である。

粉末の電気抵抗は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-7000F) 内にマイクロプローブ装置¹²⁾をセットして 1 個の粉末表面の皮膜の電気抵抗を測定した。Fig. 1 に装置構成、および抵抗測定様子の模式図および SEM 像を示す。電気抵抗の測定には、Fig. 1 のプローブ 1, 2 で示す Au コートしたタングステン (W) 製の 2 極プローブ (クラインディーク製 PT-14-6705-B) を用いた。測定用粉末試料をインジウム (In) シートに圧着し、Cu テープにて SiO_2/Si 基板に設置後、SEM 内にセットした。粉末試料を電圧 3 keV で観察しながら、電極電圧範囲 $-0.1 \sim +0.1$ V で測定した I-V 相関を最小二乗法でフィッティングし、電気抵抗値 (R) を求めた。測定には粉末試料 3 個を用いた。プローブを粉末に接触する際、2 極のプローブ間距離を $5 \mu\text{m}$ と一定にした。また、接触圧を調整して抵抗を測定するため、測定値の上下限を求めた。下限値として、プローブ同士を接触した際の抵抗値 37Ω 、上限値としては、プローブを浮かせた時の抵抗値 $3.2 \text{ G}\Omega$ を得た。

皮膜性状の分析には、オージェ電子分光装置 (AES, アルバック製 PHI 700) と粉末 X 線回折装置 (XRD, リガク製 Ultima IV) を用いて皮膜中の生成相を同定した。また、粉末を真空中でカーボン蒸着した後、集束イオンビーム (FIB, 日立ハイテック製 NB5000) のマイクロサンプリング法により試料を作製し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM, 日本電子製 JEM-2100F) を用いて皮膜の断面観察と回折スポット強度を積算した制限視野電子回折 (SAED) による皮膜相の同定と STEM によるエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で元素分析を行った。

3 実験結果

3.1 熱処理によるスピネル型フェライト皮膜の電気抵抗の変化

SEM 内マイクロプローブ抵抗測定システムを用いて、スピネル型フェライトを被覆した粉末、および 873 K の 1 次熱処理と 773 K の 2 次熱処理を施した粉末の I-V 曲線を Fig. 2 に示す。さらに、I-V 相関から求めた 3 個の粉末粒子の電気抵抗の平均値を Fig. 3 に示す。スピネル型フェライトの被覆粉は高い電気抵抗を示したが、1 次熱処理後に電気抵抗が 5 桁低下した。しかし、2 次熱処理を施した粉末の電気抵抗は、1 次熱処理に比べ、2 桁向上しており、1 次熱処理で低下した電気抵抗が、2 次熱処理により再び増加することがわかった。

Fig. 1 Schematic diagram of Electrical resistivity measurement system by microprobe in SEM.

Fig. 2 The correlation between the current and the voltage of the insulating layer after each heat treatment.
a) Before HT, b) 1st HT (873 K), c) 2nd HT (773 K)

Fig. 3 Change in electrical resistivity of powder having an insulating layer of spinel ferrite after each heat treatment.

3.2 XRD および TEM 観察による皮膜性状の分析

各熱処理により電気抵抗が変化したスピネル型フェライト皮膜における生成相の変化を調べるため、熱処理前後の被覆粉をXRDで分析を行った。その結果をFig. 4に示す。Fig. 4 (a)に示す被覆粉の皮膜からは、スピネル型フェライトのピークのみ検出された。しかし、Fig. 4 (b)に示すように、1次熱処理後の皮膜には、スピネル型フェライトの他にFeOが生成することを確認した。さらに、Fig. 4 (c)の2次熱処理後の皮膜からは、FeOのピークが消失し、再びスピネル型フェライトのピークのみとなり、そのピーク強度も強くなった。フェライト結晶粒の粗大化による影響と推察される。

またTEM観察を行い、被覆粉および各熱処理後の皮膜における生成相を分析した。Fig. 5 (a)の1次熱処理前の被覆粉の断面TEM像では、厚さ10~100 nmの薄い皮膜が観察された。皮膜のSAED解析により、同心円状のデバイ・シェラー環が観察された。Fig. 5 (b)に示すデバイ・シェラー環の回折強度から求めたピークとスピネル型フェライトの格子面間隔が一致することがわかった。

Fig. 6に1次熱処理後の皮膜のTEM像と直径100 nmの制限視野絞り (Selected Area aperture) からのSAEDパターンを

Fig. 4 XRD patterns.
a) Before HT, b) 1st HT(873 K), c) 2nd HT (773 K)

示す。皮膜の膜厚は20~150 nmで、粒径100 nmの結晶粒も観察された。Fig. 6 (a)に丸印をした結晶粒からSAED図形を観察した結果、Fig. 6 (b)に示す特定の方位を表す回折パターンを得た。Fig. 4 (b)のXRDの結果から、本試料の皮膜において、スピネル型フェライト (Fd-3m, $a = 0.8411$ nm) とFeO (Fm-3m, $a = 0.4354$ nm)¹³⁾の2相が共存することが確認されている。Fig. 6 (b)のSAED図形に対して、それぞれの結晶構造を参照し各回折スポットの面指数および入射方位を決定すると、いずれの相でも説明できることがわかった。これは両相ともに立方晶構造を基本とした結晶構造を有しており、さらにスピネル型フェライトの格子定数がFeOの約2倍であるので、回折反射の消滅則がほぼ一致することに関係する。

一般的に、MnZn系を含むスピネル型フェライトは、所定組成になるようFe, Mn, およびZnの酸化物の原料粉を混合して、1273 K以上の高温で焼成することにより作製するので¹⁴⁾、当然スピネル型フェライト単体では高温で耐熱性を有しており、873 K程度の温度でFeOを生成することはない。しかし、鉄粉表面の皮膜として存在するスピネル型フェライトでは、873 Kの低い温度の熱処理でもFeOが生成した。Fig. 7に1次熱処理前後における被覆粉の皮膜組成をオージェ電子分光装置 (AES) で分析した結果を示す。

Fig. 5 The Phase identification of Crystal phase in an insulating layer. (Before HT)
a) TEM Image, b) Debye-Scherrer rings, c) Radial Intensity

Fig. 6 The Phase identification of Crystal phase in an insulating film. (1st HT at 873 K)
a) TEM Image, b) Index of spinel ferrite and FeO

Fig. 8 The Phase identification of Crystal phase in an insulating layer. (2nd HT at 773 K)
a) TEM Image, b) Index of spinel ferrite

Fig. 7 Result of the elemental amount in an insulating layer analyzed by AES.
a) Before HT, b) 1st HT (873 K)

Fig. 7 (a)の被覆粉と Fig. 7 (b)に示す1次熱処理後における皮膜内の元素量を比較すると、1次熱処理後、皮膜の表面近傍のFe量が増加したことがわかる。このFe量の増加は、鉄粉とスピネル型フェライト皮膜間のFeの濃度勾配により、鉄粉から皮膜へFeイオン (Fe^{2+}) が拡散したことが原因と考えられる。この結果から、873 Kの1次熱処理後、皮膜中に生成するFeOは、鉄粉から皮膜へ拡散してきた Fe^{2+} イオンと皮膜中の酸素イオン (O^{2-}) との反応によるもの、つまり、鉄粉/スピネル型フェライト皮膜間の界面反応と推察される。

Fig. 8に示す2次熱処理後の皮膜の膜厚は100~200 nmで、皮膜の結晶粒は、Fig. 6と同様、立方晶構造を基本とした結晶構造を有しており、Fig. 4 (c)に示したXRDの結果と併せると、皮膜の結晶相はスピネル型フェライトで構成されていると推定できる。一方、皮膜中に共析変態に関わる α -Feの存在は、 α -Feの析出核が微細なため、本実験のTEMの観察精度では確認できなかった。

これらの結果から、各熱処理によるスピネル型フェライト皮膜の電気抵抗の変化には、皮膜中のFeOの生成有無が影響することが示唆された。

3.3 STEM-EDXによる皮膜組成の分析

Fig. 9に示す各熱処理粉の皮膜のSTEM像に丸印したボイ

ントからEDXの点分析による簡易定量法で行った各元素量の結果をTable 1に表す。Fig. 9 (c)の2次熱処理後の皮膜組成は、Fe粉表面近傍 (1) と皮膜の最表面 (2) の2箇所の値を示す。1次熱処理後の皮膜組成は、被覆粉に比べ、Fe量が増加し、MnとZnの合計元素量が低下した。前述した通り、鉄粉のFeイオンが皮膜へ拡散し、FeOや Fe_3O_4 を生成するため、皮膜中のFe量が増加し、MnとZnの量は相対的に低下したと推察される。それに対し、773 Kの2次熱処理後は、皮膜の厚さにより元素量が異なった。Fe粉表面近傍 (1) では、MnとZnの量が増加し、被覆粉の皮膜の元素量に近づく傾向を示したが、皮膜の最表面 (2) の元素量は、1次熱処理後とほぼ同じ値を示した。2次熱処理後、MnとZnの量が増加することは、FeOが Fe_3O_4 へ共析変態することが主な原因と考えられる。 Fe_3O_4 は、FeOに比べ、Feの組成比が小さいので、Fe量が減少し、MnとZnの量が増加したと推察される。Hayashiら¹⁵⁾は、純鉄状の酸化スケールの相変態挙動を調べ、純鉄上に生成したFeOの共析変態は、核生成が優先的に起こり、FeO/純鉄の界面から Fe_3O_4 が析出しやすいことを報告した。Table 1に示した元素量からも、FeO/純鉄の界面となるFe粉表面近傍の皮膜のMnとZnの量が高く、Fe粉表面から離れた皮膜の最表面のMnとZnの量が低

Fig. 9 TEM images of coated powder cross section with EDX analysis point.
a) Before HT, b) 1st HT (873 K), c) 2nd HT (773 K)

Table 1 The amount of elements in the insulating layer after each heat treatment.

amount (at%)	Before HT	1 st HT (873 K)	2 nd HT (773 K)	
			1	2
Fe	28	42	36	40
Mn	10	1	4	1
Zn	15	2	5	2
O	47	55	55	57

い傾向を示しており、本実験においても、FeO からスピネル型フェライトへの共析変態がFe粉表面近傍から起こることが示唆された。今後、これらの相変態、および組成変化の詳細について、さらに検証が必要である。

また、前述のFig. 3に示した2次熱処理後の皮膜の電気抵抗が増加した主原因は、1次熱処理で生成したFeOが、2次熱処理による共析変態によって無くなることと推察される。しかし、2次熱処理による電気抵抗の増加レベルは、1次熱処理前の被覆粉の値まで達していない。その原因として、スピネル型フェライト中のMnZn系フェライト以外のFe₃O₄の割合が高いことが考えられる。つまり、2次熱処理後、FeOからスピネル型フェライトへ共析変態するが、MnとZnの元素量が被覆粉の約4割までしか増加しなかったことから、残りはMnとZnを含まないスピネル型フェライトであるFe₃O₄が占めていると推察される。Fe₃O₄はスピネル型フェライトの中でも電気抵抗が低く、Mn系スピネル型フェライトの比抵抗 $10^6 \sim 10^{11} \mu\Omega \cdot m$ に対して $10^3 \mu\Omega \cdot m$ 程度¹⁰⁾の低い値を示す。今後、2次熱処理後の粉末の電気抵抗を更に回復するためには、皮膜内のFe₃O₄量を低減し、MnZn系スピネル型フェライトの割合を増やすことが必要と考えられる。

4 ま と め

スピネル型フェライトを被覆した純鉄粉を用いて、873 Kの1次熱処理を施した後、再び773 Kで2次熱処理を行う2段熱処理を実施し、2段熱処理後のFeOの共析変態の可能性について検証した。

- (1) 873 Kの熱処理後、スピネル型フェライトの被覆粉の電気抵抗が低下した。しかし、773 Kの温度で2次熱処理を施すと、電気抵抗が再び増加した。
- (2) 873 Kの1次熱処理によりFeOが生成するが、773 Kの2次熱処理後、皮膜内のFeOが消失し、スピネル型フェ

ライトのみになり、FeOの共析変態を確認した。熱処理による皮膜の電気抵抗の変化は、FeOの生成有無が影響を及ぼすと推察される。

- (3) 2次熱処理後の皮膜内のMnとZnの合計元素量は、皮膜の厚さにより異なった。Fe粉表面近傍では、MnとZnの量が増加し、被覆粉の皮膜の元素量に近づく傾向を示したが、皮膜の最表面の元素量は、1次熱処理後とほぼ同じ値を示した。2次熱処理後の皮膜の電気抵抗が被覆粉の値まで達していないことは、皮膜内にMnZn系スピネル型フェライトが少なく、Fe₃O₄の割合が多いことが原因と推察される。

文 献

- 1) Y. Shimada, T. Nishioka, A. Ikegaya: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53** (2006) 686-695.
- 2) Y. Shimada, K. Matsunuma, T. Maeda, T. Nishioka, A. Ikegaya: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **55** (2008) 149-151.
- 3) K. Kanagawa, K. Mori, R. Nakayama: Abstracts of Autumn Meeting JSPM, (2005) 138.
- 4) Y. Enomoto, M. Ito, R. Masaki, K. Asaka: IEEE Trans. Industry Applications, **126** (2006) 1585-1590.
- 5) K. Fukuda, Y. Sasaki, M. Morimoto: IEEE Trans. Industry Applications, **129** (2009) 725-730.
- 6) T. Kosaka, N. Matsui: IEEE Trans. Industry Applications (Automobile Research Meeting), **14** (2011) 41-46.
- 7) J. Hwang, T. Hattori, Y. Kaneko: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **61** (2014) 556-562.
- 8) J. Smit, H. P. J. Wijn: "Ferrite", Philips Tech. Lib. (1959)
- 9) S. Wu, A. Sun, W. Xu, Q. Zhang, F. Zhai, P. Logan, A. Volinsky: J. of Magnetism and Magnetic Materials, **324** (2012) 3899-3905.
- 10) K. Kaneko: Kinzoku Hyomen Gijutsu, **37** (1986) 46-52.
- 11) L. S. Darken, R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., **68** (1946) 798-816.
- 12) Y. Mitsui: Kenbikyo, **44** (2009) 157-160.
- 13) P. Villars: "Pearson's Handbook", ASM Intl., vol. **2** (1998) 1790.
- 14) S. Hiraga, K. Okutani, T. Oshima: "Ferrite", Maruzen (2002) 56.
- 15) S. Hayashi, K. Mizumoto, S. Yoneda, Y. Kondo, H. Tanei, S. Ukai: Oxid. Met., **81** (2014) 357-371.