研 究

Mn-Zn フェライトの昇温過程におけるクラック発生機構

宮内 雅弘, 野瀬 哲郎, 奥村 直樹

新日本製鉄技術開発本部先端技術研究所新材料研究部, 〒211 川崎市中原区井田1618.

A Mechanism for Crack Formation of Mn-Zn Ferrites in the Heating Stage

Masahiro Miyauchi, Tetsuro Nose and Naoki Okumura

Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, 1618 Ida Nakahara-ku, Kawasaki 211.

Received September 17, 1993

A mechanism for crack formation in compacted Mn-Zn ferrites bodies containing PVA during heating process was investigated. The main experimental results are as follows ; (1)The compacted bodies were cracked under the conditions where firing atmosphere changed abruptly from N_2 to air at $500^\circ C$. (2)Under the same conditions the contraction of the bodies was observed to the extent of 0.6% and the lattice constant of spinel phase determined at room temperature decreased as well . (3)Cracking strain measured by three point bending was less than 0.15%. Based on the results, we consider that cracks were caused by inhomogeneous contraction subjected to atmosphere change, giving rise to surface tensile stress.

1 緒 言

Mn-Znフェライトはスイッチング電源やフライバックトランスの磁心としてエレクトロニクス製品に広く用いられている。Mn-Znフェライトコアは二次原料である仮焼粉にバインダーを混練してE型, U型等に成形し, これを雰囲気酸素濃度を制御して焼成することにより製造される。この焼成工程でしばしばコアにクラックが発生することが製造上の課題の一つとなっている。焼成時に発生するクラックの原因について, これまでPVA分解ガスによる還元膨張¹⁾, $600^\circ C$ 付近で起きる酸化収縮²⁾等いくつかの報告は見られるが, クラック発生機構を解明するには至っていない。

そこで本研究ではMn-Znフェライトの昇温過程の挙動

を詳細に調査することでクラック発生メカニズムの解明を行った。

2 試料および実験方法

2.1 クラックシミュレーション実験

昇温過程の雰囲気に着目したクラックシミュレーション実験を以下の方法で行った。Fe₂O₃, ZnO, MnOをそれぞれ51.9, 38.1, 10.0mol%含む混合粉末を空気雰囲気中 $1050^\circ C$ で1時間仮焼した後に, ボールミルで湿式粉碎することで, 50%ふるい下粒径が $2.6\mu m$, 比表面積が $2.0m^2/g$ のMn-Znフェライト仮焼粉を得た。これにPVA (ポリビニルアルコール) 1.0wt%を加えて混練し, 顆粒状に造粒した。

Fig.1 Patterns of experimental atmosphere during heating.

これを長さ48mm,幅17mm,高さ36mmのU型コアに加圧成形し, 成形密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ の成形体を得た. この成形体48個をパッチ式焼成炉(東芝セラミックス製AF-500)中に配置した. Fig. 1に示した空気, 窒素, および 500°C で窒素から空気に置換する3つのパターンで 1350°C まで昇温し, 酸素濃度 $10\text{vol}\%$ の雰囲気中で4時間保持した. その後, 室温まで冷却してクラック発生状況を目視で観察した. また作成した成形体より $3\times 3\times 11\text{mm}$ の試験片を切り出して, TMA(リガク製TMA8140)を用いて昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ で室温から 800°C までの膨張収縮をクラックシミュレーション実験の3つの雰囲気パターンについて測定した.

2.2 き裂発生歪みの測定方法

2.1で用いた造粒粉を長さ38mm,幅7.5mm,厚さ3mmのテストピース(成形密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$)に成形した. このテストピースを室温から $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ でそれぞれ100,200,300,400, 500°C まで昇温した後に, 室温中においてスパン長さ30mm, クロスヘッドスピード $0.1\text{mm}/\text{min}$ で3点曲げ試験を行った. これより弾性変形を仮定したチモシェンコの曲げたわみと歪みの次の関係式より, き裂発生限界歪みを求めた.

$$\varepsilon_c = \frac{6W}{S^2} \cdot \delta_{\max} \quad (1)$$

ε_c ; き裂発生限界歪み

$\delta_{\max}$; 最大曲げたわみ

W; 試験片長さ

S; 曲げスパン

2.3 重量変化, 格子定数の測定方法

PVAを含有するMn-Znフェライト仮焼粉を空気中および窒素中で $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温した場合の重量変化を熱重量示差熱分析装置(TG-DTA: リガク製TG8110)を用いて測定した. さらにこの顆粒1gを磁製ボートに入れ横型管状炉を用いて空気中および窒素中で $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温し, 所定の温度で磁製ボートを炉心管の端まで移動して試料を急冷し, 粉末X線回折法により昇温過程の相変化およびスピネル相の格子定数を測定した. なお格子定数測定はSi(NBS640b)を内部標準とし, 2θ が $71\text{--}104^\circ$ の範囲の回折ピークより外挿関数を $\cos^2\theta$ とする外挿法により求めた.

3 実験結果および考察

3.1 クラックシミュレーション実験結果

Table 1に昇温過程の各雰囲気パターンでクラックが発生したコアの個数を示した.

Table 1 Results of the simulation tests for cracks.

pattern No.	ratio of cracked cores
1	0/48
2	0/48
3	48/48

実験の結果, 昇温過程を空気中で行うパターン1および窒素中で行うパターン2ではクラックは発生しなかった. これに対して 500°C で雰囲気気を窒素から空気に置換するパターン3では全ての焼結体の底面にクラックが発生した. 昇温過程の膨張収縮挙動をFig.2に示したが, 500°C で雰囲気気を窒素から空気に置換した直後に約0.6%の収縮が生じていることが確認された.

Fig.2 Dilatometry curves of compacted body during heating in various atmosphere.

Fig. 3 Results of three point bending test.

3.2 き裂発生歪みの測定結果

Fig. 3に3点曲げ試験時のクロスヘッド変位と荷重の関係を示す。最大曲げたわみ σ_{max} を示す領域までは両者はほぼ直線関係になっている。また、き裂は最大荷重時に発生し始めていることを確認している。試験機剛性を補正して(1)式で求めたき裂発生限界歪み ϵ_c を加熱温度の関数としてFig. 4に示す。 ϵ_c は脱バインダーが起きる300°C付近で最も小さくなり、その後回復する傾向がみられる。しかし500°Cに加熱した場合でも ϵ_c は約0.1%であり、雰囲気を窒素から空気に変えた時に生じる収縮量約0.6%よりも十分に小さい。

3.3 昇温過程の現象説明

Fig. 5にPVAを1%含有するMn-Znフェライトを空気中および窒素中で昇温した時の重量変化を示した。さらにFig. 6に粉末X線回折法によるスピネル(311)、ヘマタイト(104)の回折強度の変化を示した。

Fig. 5 TG curves of calcined powder containing PVA during heating in air and N₂.

Fig. 4 Evaluation of cracking strain of compacted Mn-Zn ferrite bodies.

空气中で昇温した場合、Fig. 2より300-450°Cおよび560-650°Cの2段階で収縮が観察される。Fig. 5よりこれに対応して重量増加が認められることから、空気中では2段階で酸化が起これ、それに伴い成形体は収縮することが明らかになった。

またFig. 6(a)より560°C付近からヘマタイトの回折強度が増加することから、高温側の酸化ではヘマタイトが析出することにより成形体が収縮すると思われる。この結果はStijnjesら²⁾やPerriatら³⁾の結果と一致する。Fig. 7に各温度まで昇温し室温に冷却した時のスピネル格子定数の変化を示したが、空気中では300°Cから450°Cにかけて格子定数の減少が確認された。したがって低温側の酸化ではスピネル結晶構造自身が収縮することで成形体が

Fig. 6 X-ray diffractational intensity of Spinel (113) (○) and hematite (104) (●) during heating in air and N₂.

Fig. 7 Lattice constant of spinel structure during heating in air and N₂.

収縮すると考えられる。

一方、窒素中ではFig.2より450℃付近から成形体は膨張を起こすことがわかる。これはFig.6(b)よりヘマタイトの回折強度が減少すること、またFig.7より空気中の場合とは逆にスピネル格子定数が大きくなることから、PVA分解ガスによる還元が起きていると考えられる。これはPerriatら⁴⁾の結果と一致する。

3.4 クラック発生機構

以上の実験結果から、PVAを含むMn-Znフェライト成形体の昇温過程におけるクラック発生機構を次のように考えることができる。

すなわち、PVA分解温度領域で酸素の供給が不十分である場合、還元性の強いPVA分解ガスによって雰囲気中の酸素が消費され、成形体近傍の酸素濃度が低下する。本来、300-450℃でMn-Znフェライトは酸化され、スピ

ネル結晶格子が収縮することにより成形体も均一に収縮する。しかし低酸素濃度下ではこの酸化収縮が阻害され、その状態で成形体が酸素濃度の高い雰囲気と接触すると、成形体表面のみが急速に酸化収縮する。この不均一な収縮は成形体に張力を発生させるが、この時、張力により誘起される歪み量が成形体のき裂発生限界歪み以上であるために、クラックが発生すると考えられる。

4 ま と め

Mn-Znフェライト仮焼粉を成形して焼成する場合に発生するクラック発生機構を検討し、以下の結論を得た。

1. 昇温過程で窒素雰囲気（非酸化性雰囲気）から空気雰囲気（酸化性雰囲気）に変化させると、クラックが発生する。

2. 膨張収縮、格子定数の雰囲気、加熱温度依存性を解析した結果、成形体周囲の酸素濃度変化により、成形体表面に不均一な張力が発生する。

3. その張力により誘起される歪み量は約0.6%であり成形体のき裂発生限界歪み（0.15%以下）より大きく、クラックが発生する。

文 献

- 1) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦: 「フェライト」丸善 (1986), 57.
- 2) T.G.W. Stijnjes, J.J. Roelofsma, L.H. Boostra and W.M. Dawson, Digests of ICF6 (1992), 423.
- 3) P. Perriat and J.L. Rolland: Digests of ICF6 (1992), 105.
- 4) P. Perriat, D. Broussaud, M. Abouaf and J.L. Rolland: Cryst. Prop. Prep., 27 (1990), 75-81.