研 究

MnZn フェライトにおける粒界の性質に及ぼす冷却雰囲気の影響

黒田 朋史, 齊田 仁, 佐藤 直義, 野村 武史

TDK(株)基礎材料研究所, 〒286-8588 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Effect of Sintering Atmosphere on Characteristics of Grain Boundaries in MnZn Ferrites

Tomofumi Kuroda, Hitoshi Saita, Naoyoshi Sato and Takeshi Nomura

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-Matsugashita, Minami-Hatori, Narita 286-8588.

Received February 28, 2000

SYNOPSIS

The effect of sintering condition, especially oxygen partial pressure in cooling step, on grain boundary chemistry in MnZn ferrite has been studied. It is found that lower partial pressures of oxygen at higher temperatures induce indistinct grain boundaries, which reduce initial permeability and electrical resistivity. The indistinct grain boundaries are caused by the dissolution of Ca^{2+} ion into spinel phase. Because of the dissolved Ca^{2+} ion, the secondary peak maximum of initial permeability appears at higher temperature, and seems to be dominated not only by Fe^{2+} ion but also by other dissolved cations.

KEY WORDS

MnZn Ferrites, grain boundary, oxygen partial pressure, permeability, electrical resistivity

1 緒 言

スイッチング電源用トランスとして、MnZnフェライトが広く用いられている。これら MnZn フェライトは発熱の小さいこと、すなわち電力損失の小さいことが要求される。MnZn フェライトの電力損失を増大させる主因の一つにその低い電気抵抗率がある。すなわち、電気抵抗率が低いために渦電流損失が大きくなり、結果として電力損失が大きくなるとされる。そのため、MnZn フェライトにおいて電気抵抗率を高めるために Ca や Si など種々の添加物を用いることが広く行われている。

この添加元素の粒界への偏析形態に関しては、以前より種々の報告が成されている。Paulus は Ca^{2+} が焼成時の冷却過程で粒界に偏析して Fe^{2+} 欠乏層を形成し、それが高抵抗をもたらすことを示唆しており、この傾向は N_2 雰囲気よりも N_2 -1% O_2 雰囲気において強まることを見出している¹⁾。これは尾崎らの走査トンネルスペクトルスコピー (STS) による解析によっても確認されている²⁾。この粒界層の幅に関して、Franken らは AES および TEM を用いて粒界を解析し、Ca, Si の総量に関係なく粒界層幅が約 2nm となることを見出している³⁾。一方、佐藤らは高分解能電子顕微鏡法 (HRTEM) により MnZn フェライ

トの粒界層を観察し、焼成雰囲気の影響を検討し、焼成時の酸素分圧が高いほど添加物が粒界層へ濃縮し、粒界層幅が増加すると報告している⁴⁾。

このように MnZn フェライトの粒界構造の制御は、主要特性の一つである電気抵抗を制御する上で非常に重要であり、Ca の粒界への濃縮が大きな要素となっている。Ca の粒界への濃縮は焼成時の雰囲気 (酸素分圧) の影響を受けることが示唆されているものの、冷却時の雰囲気に関する詳細な報告は十分になされているとはいえない。また、Ca の粒界への濃縮に関して、特に粒界抵抗との関連づけがなされているが、粒界に濃縮していない方の Ca, すなわちスピネル相に固溶した Ca が磁気特性に与える影響についての報告はなされていない。

そこで、本研究では MnZn フェライト焼成時の冷却雰囲気について、Ca の粒界への偏析に対する影響と、それによって引き起こされる電磁気特性の変化を調べることを目的とした。

2 実験方法

工業用原料の FeCl_2 および MnCl_2 を所定の比率に混合した塩化物溶液を、Ruthner 焙焼炉にて噴霧焙焼して得た Fe, Mn の複合酸化物に、850°C で 3 時間仮焼して得た ZnFeO_4 を所定の組

成となるように加え, さらに所定量の CaCO_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 を添加し, スチール製ボールミルにて水を媒体として湿式配合した。試料の基本組成および添加物量を Table 1 に示す。Caの影響を見るため CaCO_3 添加量を変化させた7種の材料を用意した。これら作製した材料の組成分析は蛍光X線分光法によって行った。

得られたフェライト粉末にバインダーとして8%PVA水溶液を10%加え造粒した後, トロイダル形状(外径24mm×内径12mm×厚さ5.5mm)に成形した。この成形体を酸素濃度を制御した N_2 - O_2 混合雰囲気中で焼成した。焼成パターンを Fig.1 に示す。(a)のパターンは冷却時の雰囲気 Po_2 -T線⁹⁾に沿って制御しており, これを標準パターンとした。また, 比較試料として, 冷却雰囲気の酸素分圧を極端に下げた場合を検討するために, (b)に示すように, 冷却部1100~1300°Cの各温度で3時間 N_2 雰囲気中で保持を行い, 保持の後急冷した試料を用意した。

初透磁率はLCRメーター(HP-4284A)を用いて測定した。比抵抗はサンプルの両面にInGa合金を塗布した電極間の抵抗から求めた。抵抗はインピーダンスアナライザ(HP-4194A)を用いて測定した。また, 光学顕微鏡による組織観察および電子

線プローブマイクロアナリシス(EPMA)による元素分布の測定を行った。試料中の Fe^{2+} イオン量の定量は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液を用いた電位差滴定法によった。

3 結果および考察

3.1 粒界の形成と電磁気特性

はじめに, Table 1 に示した7種の試料のうち, CaCO_3 添加量が3000ppm, 5000ppmの試料は焼成時に異常粒成長を起こしたため, CaCO_3 添加量が2000ppm以下の5種の試料について検討を行った。

得られた試料のCa添加量と焼成雰囲気に対する電磁気特性の変化を概観する。初透磁率の変化を Fig.2 に, 体積抵抗率の変化を Fig.3 に示す。初透磁率は100kHzで測定したセカンダリーピーク温度におけるインダクタンス値を用いて, 体積抵抗率は交流100kHzで測定した室温での抵抗値を用いて算出している。また, 図中, Ca添加量は分析値を用い, CaCO_3 換算で示してある。

まず, 初透磁率についてみると, 平衡酸素分圧下で冷却した試料においてはCa添加量の増加にともない初透磁率は単調

Table 1 Nominal composition of prepared samples.

Fe_2O_3	MnO	ZnO (mol%)
54.0	38.0	8.0
- additives -		
CaCO_3		(ppm)
400, 800, 1200, 1600, 2000, 3000, 5000		
SiO_2	Nb_2O_5	ZrO_2 (ppm)
100	300	250

(a) Standard Pattern

Fig.1 Sintering diagrams.

Fig.2 Relationship between initial permeability and CaCO_3 content for various sintering atmospheres.

Fig.3 Relationship between ac resistivity and CaCO_3 content for various sintering atmospheres.

に低下している。しかし、1100°C以上でN₂雰囲気中保持を行った試料では、初透磁率が極大となるCa添加量が存在し、その極大点はN₂中保持温度が高温になるにしたがい、高Ca量側に移動することがわかる。すなわち、Ca添加量が少ない場合には、高温でN₂中保持を行うことにより初透磁率の低下が顕著に生じている。

一方、体積抵抗率についてみると、N₂雰囲気中で保持する温度が高くなるにともない抵抗率が低下している。また、平衡酸素分圧下で冷却した試料ではCa添加量の影響をほとんど受けないが、N₂雰囲気中で保持した試料においてはCa添加量が少ないほど抵抗率の低下が顕著となっている。MnZnフェライトにおいて抵抗率は粒界の影響を強く受けることはよく知られており、抵抗率の変化は粒界構造の変化を示唆するものと考えられる。

そこで、これらの試料の組織観察を行った。試料のエッチング面の光学顕微鏡写真をFig.4に示す。エッチングは試料を鏡面研磨後、フッ化水素酸水溶液にて同条件で行った。全てについて粒径あるいはボアの量に差異は認められない。しかし、N₂雰囲気中で保持する温度が高かつCa添加量が少ない試料では、粒界の見え方が不明瞭となっている。フッ化水素酸によるエッチングは結晶粒界を優先的に溶かし出すことから、粒界が不明瞭に観察されるということは粒界層幅が薄くなっているためと考えることができる。

これを確認するために、試料中のCaの分布をEPMAにより調べた。Ca添加量2000ppmとした試料のCaの組成マップをFig.5に示す。平衡酸素分圧下で冷却した試料では粒界部のCaが主相よりも高濃度になっているのが確認できるが、1300°CでN₂中保持した試料ではCaの分布は粒界、主相を問わず均一になっている。つまり、平衡酸素分圧下ではCaは粒界に偏

析するが、N₂のような低酸素分圧下においてはCaはスピネル相に固溶していることを示唆しており、Fig.4において粒界が不明瞭になるのは粒界を形成する主成分であるCaがスピネル相に固溶するためと考えられる。なお、粒界にはCa以外にSi, Nb, Zrが高濃度に存在するとされるが⁹⁾、これらCa以外の粒界成分の固溶については添加量が少ないため確認できなかった。

Fig.5 EPMA images of Ca.

Fig.4 Microstructures of MnZn ferrite samples. (etching time: 1 min.; reagent: 10% HFAq; temperature 20°C)

Fig.4における粒界の明瞭さとFig.3の抵抗率の変化はよい対応を示しており、例えば N_2 中保持温度を $1200^\circ C$ とした試料では、Ca添加量:800ppmの場合には粒界が途切れ、抵抗率が標準焼成時の約30%まで低下するのに対し、Ca添加量:2000ppmの場合には粒界は明瞭に確認され、抵抗率の低下は約65%までに抑えられている。すなわち、高温で N_2 雰囲気中保持を行った試料では粒界へのCaの偏析が希薄となるために粒界抵抗が低下し、結果としてコア全体の抵抗率が1~2桁低下したものと考えられる。

一方で、Fig.2に示した初透磁率の変化も粒界の明瞭さと対応している。Ca添加量が少ないほど、また N_2 中保持温度が高いほど粒界の途切れは顕著となり、それに対応して初透磁率の低下が起こる。つまり、粒界が形成されている間はCaの固溶に関わらず初透磁率は低下しないが、粒界が途切れることにより初透磁率の低下が起きる。

以上をまとめると、 $1100^\circ C$ 以上の高温で低酸素分圧下に保持することにより、平衡酸素分圧下では粒界に偏析していたCaがスピネル相へ固溶する。この傾向は高温であるほど明らかとなる。このとき、粒界部のCaが不足しない限りにおいて、初透磁率および抵抗率の低下は無い小さなものである。一方で、Caの固溶量が多く、粒界部のCaが不足した場合には初透磁率、抵抗率とも大きく低下する。したがって、初透磁率と抵抗率に対してはスピネル相の特性もさることながら、粒界の存在の有無という微細組織の影響が強いものと推察される。

3.2 Caのスピネル相への固溶と磁気特性

前述のように高温で N_2 雰囲気下に保持することによりCaがスピネル相へ固溶することが示唆されたが、それが直接的に大きく初透磁率、抵抗率に影響を及ぼすものではないと考えられた。しかし、スピネル相にCaが固溶した場合にはなんらかの磁気的性質の変化をもたらすはずである。そこで、スピネル相の磁性を端的に示す一因子としてセカンダリーピーク温度を調べた。セカンダリーピークの出現は磁気異方性エネルギー一定数 K_1 の符号がその温度付近で逆転し、ゼロ点

を通過するため⁷⁾とされ、セカンダリーピーク温度の変化はスピネル相の磁気異方性エネルギーの温度特性の変化と考えることができる。

Ca添加量と焼成雰囲気に対するセカンダリーピーク温度の変化をFig.6に示す。平衡酸素分圧下で冷却した試料では、Ca添加量によらずセカンダリーピーク温度は一定である。それに対し、高温で N_2 中保持したサンプルでは保持温度が高いほど、またCa添加量が多いほどセカンダリーピーク温度が上昇することがわかる。したがって、Ca添加量に対してセカンダリーピーク温度が1次関数的に単調増加していることから、前節で述べた内容を考え合わせるとCaのスピネル相への固溶がセカンダリーピーク温度に影響しているものと推察される。

セカンダリーピーク温度は Fe^{2+} の含有量により異なるとされていることから⁷⁾、得られた試料の Fe^{2+} 含有量を測定した。Ca添加量と焼成雰囲気に対するコア中の Fe^{2+} 含有量の変化をFig.7に示す。焼成雰囲気によらずCa添加量の増加にともない Fe^{2+} 含有量は減少している。これはスピネル相の生成時に2価の Ca^{2+} イオンを取り込むために、電荷補償の関係から Fe^{2+} イオンが減少したものと推察される。また、 N_2 雰囲気中保持により Fe^{2+} 含有量は増加しているが、Ca添加量による変化ほどの大きな変化ではない。

セカンダリーピーク温度をコア中の Fe^{2+} 含有量に対してプロットしたものをFig.8に示す。同一の焼成条件で比較した場合には、 Fe^{2+} 含有量の増加にともないセカンダリーピーク温度が低下している。一方、焼成条件間で比較した場合には、 Fe^{2+} 含有量の増加に対しセカンダリーピーク温度が上昇するという相反する傾向を示す。つまり、セカンダリーピーク温度は Fe^{2+} 含有量のみによって決定されるものではなく、Fig.6の結果と考え合わせるとCaなど粒界成分のスピネル相への固溶が影響を及ぼしているものと考えられる。

4 結 言

MnZnフェライトにおいてCaの粒界への偏析と電磁気特性に対する焼成時の冷却部雰囲気の影響を調べた。平衡酸素分

Fig.6 Relationship between temperature of SPM and $CaCO_3$ content.

Fig.7 Effect of $CaCO_3$ content on amounts of Fe^{2+} in MnZn ferrite samples.

Fig.8 Relationship between temperature of SPM and Fe²⁺ content.

圧下ではCaは粒界に偏析するが、1100°C以上の高温で低酸素分圧下に保持することによりCaがスピネル相へ固溶する。その結果、粒界部のCaが不足し、粒界層の形成が不十分となった場合に初透磁率、抵抗率ともに大きな低下が認められた。また、Caの固溶によるセカンダリーピーク温度の上昇が示唆され、粒界成分のスピネル相への固溶量がセカンダリーピー

クの制御において重要な因子になっているものと推察される。

文 献

- 1) M.Paulus: "Properties of Grain Boundaries in Spinel Ferrites", Mat. Sci. Res., 3(1966)31-47.
- 2) 尾崎由紀子, 下斗米道夫, C.Pithan, 岩田修一: "走査トンネルスペクトルスコーピーによる...", 日本金属学会誌, 63(1999)747-752.
- 3) P.E.Franken and W.T.Stacy: "Examination of Grain Boundaries of Mn-Zn Ferrites by AES and TEM", J. Amer. Ceram. Soc., 63(1980)315-319.
- 4) 佐藤隆文, 大槻悦夫: "Mn-Znフェライト粒界層のナノ構造解析", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1393-1398.
- 5) R.Morineau and M.Paulus: "Chart of Po₂ versus Temperature and Oxidation Degree for ...", IEEE Trans. Magn., MAG-11(1975)1312-1314.
- 6) H.Inaba, T.Abe, Y.Kitano and J.Shimomura: "Mechanism of Core Loss and the Grain-Boundary ...", J. Sol. State Chem., 121(1996)117-128.
- 7) 岡本祥一, 近桂一郎: マグネットセラミックス, 技報堂出版, (1985)210-211.