研 究

フェライト焼結体の曲げ強度に及ぼす残留カーボンの影響

青木 卓也, 村瀬 琢, 野村 武史

TDK (株)基礎材料研究所, 〒285-8588 千葉県成田市南羽鳥字松ヶ下 570-2.

Effect of Residual Carbon on Bending Strength of Sintered Ferrite

Takuya Aoki, Taku Murase and Takeshi Nomura

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Matsugashita Minamihatori, Narita 286-8588.

Received October 12, 2000

SYNOPSIS

The bending strength of sintered ferrites has been studied for MgCuZn-, NiCuZn-, and MnZn-ferrites. It has been found that residual carbon content affects bending strength of these sintered ferrites. The sintered ferrites containing much residual carbon lower the bending strength. It is considered that PVA, which is added when the ferrite powder is granulated, remains as residual carbon in sintered ferrite after sintering. Control of the residual carbon content of sintered ferrite is one of the most important factors for obtaining high performance ferrite.

KEY WORDS

sintered ferrite, residual carbon, bending strength

1 緒 言

電子機器の小型化・薄型化に伴い、フェライト部品も同様に小型化・薄型化が求められている。それに従い製品としての信頼性を保つため機械的強度の高いフェライトが要求されている。機械的強度を向上させるためにホットプレスを用いたり、種々の添加物を添加する²⁻⁴⁾などの方法が知られている。また、セラミックス多結晶体の機械的性質は、セラミックスを構成する結晶粒子や気孔などの微細構造要素およびそれらの量比、形態、分布状態をはじめとする種々のパラメータに影響される。これらパラメータは製造プロセスにおける温度・圧力・雰囲気などにより大きく変化する⁵⁾。機械的強度を向上させるためには高い焼結密度が必要であり、そのためには成形密度を高くすることが重要である。高い成形密度を得るためには高度な造粒、成形技術が必要である⁶⁾。一般にフェライト焼結体の製造では造粒時にPVAなどの有機系バインダーが用いられる。この有機系バインダーは焼成後も残留カーボンとして焼結体中に微量に存在するものと思われる。また、その残留カーボン量は焼成条件により変化することが予想される。この残留カーボンがフェライト焼結体の曲げ強度に及ぼす影響について検討した報告はほとんどない。本研究ではフェライト焼結体の機械的強度の向上を目的として

MgCuZn フェライト、NiCuZn フェライトおよびMnZn フェライトについて微細構造要素と機械的強度の関係を調べる過程でフェライト焼結体中の残留カーボン量と曲げ強度の関係において新しい知見が得られたので報告する。

2 実験方法

MgCuZn フェライトにおいては高純度の Fe_2O_3 、 MgO 、 CuO 、 ZnO をそれぞれ48.0、19.0、7.0、26.0mol%になるように秤量した。これらの粉体を鋼鉄製ボールミルに投入し分散媒に水を用いて16時間湿式混合した後、乾燥した。得られた混合粉を空気中にて900°Cで2時間仮焼成を行った後、この仮焼粉を鋼鉄製ボールミルで16時間粉碎した。得られたフェライト粉末に6%PVA水溶液を10wt%加え、顆粒を作製した。その後98MPaの圧力でトロイダル形状(外径24mm、内径12mm、厚さ6mm)に成形し、空気中にて1020~1050°Cで3時間焼成した。その際、Air流量を200~3000ml/min.の範囲で変化させた。焼結体中の残留カーボン量は赤外線吸収法をその他の微量成分はICPを用いて分析した。赤外線吸収法およびICPによる分析値の測定誤差は5%程度である。また、元素濃度分布は電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)により解析した。焼結体の微細構造については試料を鏡面研磨後、フッ

酸水溶液で腐食を施し、内部組織を光学顕微鏡で観察した。また、画像解析により内部組織の平均結晶粒径を調べた。曲げ強度用のサンプルは得られたフェライト顆粒を98MPaの圧力で $5 \times 5 \times 50$ mmの角型形状に成形し、Air流量を200~3000 ml/min.の範囲で変化させて1020°Cで焼成した。焼結体の曲げ強度は3点曲げ試験法を用いて評価した。さらにNiCuZnフェライトにおいては Fe_2O_3 、NiO、CuO、ZnOがそれぞれ49.0、16.0、7.0、28.0mol%の組成物を用いて空气中にて1100°Cで焼成をし、同様な検討を行った。MnZnフェライトにおいては Fe_2O_3 、MnO、ZnOがそれぞれ53.6、36.2、10.2mol%の組成物を用いて酸素分圧を制御した雰囲気中にて1300°Cで焼成をし、同様な検討を行った。

3 実験結果および考察

3.1 焼結密度および粒径と曲げ強度の関係

一般に焼結密度が高いほどかつ粒径が小さいほど曲げ強度が高くなることが知られている。Fig.1に焼結密度と曲げ強度の関係を示す。焼成温度を変化させることにより焼結密度の異なるサンプルを得た。焼結密度が低い領域では焼結密度と曲げ強度の相関が強くなっているが、焼結密度が高く理論密度(5.05 Mg/m^3)に近い領域においては相関が弱いことが分かる。次に焼結密度と曲げ強度の相関が弱い焼結密度が $4.85 \sim 4.90 \text{ Mg/m}^3$ の範囲にある試料について、その平均粒径と曲げ強度の関係を調べた。結果をFig.2に示す。粒径が小さいほど曲げ強度が高くなる傾向がある。しかしながら、平均粒径および焼結密度がほぼ同等であるにもかかわらず曲げ強度が大きく異なる現象が見られる。この原因として焼結体の粒度分布、結晶粒子の組成、気孔の形状および分布、微量成分量が異なることが考えられる。

3.2 残留カーボン量と曲げ強度の関係

焼結密度および粒径がほぼ同じであるにもかかわらず、機

Fig.1 Relationship between sintered density and bending strength of sintered MgCuZn ferrites. Samples pointed in (A) and (B) in the diagram are subjected for further detailed-examinations.

械的強度が異なる試料AとBについてそれぞれ詳細な解析を行った。試料A、Bの曲げ強度および平均粒径をTable 1に、微細構造および粒度分布をFig.3,4に示す。平均粒径、気孔の形状および分布に大きな違いがないことが分かる。また、粒度分布にも大きな違いがないことが分かる。今回の実験で用いたMgCuZnフェライトは Fe_2O_3 が50mol%以下であり、MgおよびCuの偏析が予想される⁸⁾。それぞれの試料についてMgおよびCuの偏析状態を調べるためEPMAを用いて焼結体の元素濃度分布を調べた。結果をFig.5に示す。各元素の濃度分布に大きな違いがないことが分かる。試料A、Bの焼成時におけるAir流量はそれぞれ3000 ml/min. および50 ml/min. であり異なっている。そのため焼結体中の揮発しやすい微量成分を中心にその含有量が異なっている可能性がある。分析結果をTable 2に示す。ほとんどの微量成分量は同等であるが強度の低いサンプルは高いサンプルと比べCが約2倍多いことが分かる。そこで焼結密度が $4.85 \sim 4.90 \text{ Mg/m}^3$ の範囲にある試料についてその残留カーボン量を分析し、残留カーボン量と曲げ強度の関係を調べた。結果をFig.6に示す。残留カーボン量が多いほど曲げ強度が低下しており、残留カーボン量と曲げ強度に大きな相関があることが分かる。NiCuZnフェライトにおいて焼結密度が 5.0 Mg/m^3 付近かつ粒径がほぼ同等なサンプル

Fig.2 Relationship between grain size and bending strength of sintered MgCuZn ferrites. Samples pointed in (A) and (B) in the diagram are further examined, the data of which appear in Table 1 and 2, and Fig.3~Fig.5.

Table 1 Bending strength and average grain size of a sintered MgCuZn ferrites.

Sample	(MPa) Bending strength	(μm) Average grain size
A	146	5.28
B	86	5.53

Fig.3 Microstructures of sintered MgCuZn ferrites.

Fig.4 Distribution of grain size of sintered MgCuZn ferrites.

Fig.5 EPMA image of sintered MgCuZn ferrites.

Table 2 Impurity contents of sintered MgCuZn ferrites determined by ICP analysis.

Sample	(ppm)											
	B	Al	Si	P	Ca	Cr	Co	Na	K	S	Cl	C
A	0	7	67	7	40	169	16	12	4	38	3	32
B	2	6	61	6	37	170	14	15	6	37	4	58

について残留カーボン量と曲げ強度の関係を調べた。結果を Fig.7 に示す。また、MnZn フェライトにおいて焼結密度が 5.0 Mg/m^3 付近かつ粒径がほぼ同等なサンプルについて残留カーボンと曲げ強度の関係を調べた。その結果を Fig.8 に示す。NiCuZn フェライトおよび MnZn フェライトともに MgCuZn フェライトと同様に残留カーボン量が多いほど曲げ強度が低

下し、残留カーボン量と曲げ強度に大きな相関があることが分かった。しかしながら、これら三種のフェライト焼結体で残留するカーボン量が同じ程度でも、曲げ強度の値が異なっている。これは MgCuZn, NiCuZn, MnZn フェライトそれぞれの組成、微量成分量、焼成温度および微細構造が大きく異なるためと考えられる。

Fig.6 Relationship between bending strength and residual C of sintered MgCuZn ferrites.

Fig.8 Relationship between bending strength and residual C of sintered MnZn ferrites.

Fig.7 Relationship between bending strength and residual C of sintered NiCuZn ferrites.

Fig.9 Relationship between an air flow rate during sintering process and residual C contents of sintered MgCuZn ferrites.

焼結体中の残留カーボンは顆粒作製時に用いたPVAが残留したものと考えられる。そこで焼成時のAir流量と残留カーボン量の関係を Fig.9 に示す。Air 流量が少ないほど残留カーボン量が多いことが分かる。この結果から残留カーボン量が多いサンプルは脱バインダー時にクラックが入り、そのため曲げ強度が低下した可能性が考えられた。しかしながら Fig.3 に示したように微細構造観察において焼結体にクラックは観察されなかった。現在のところ残留カーボン量が多いことにより曲げ強度が低くなる知見は得られたものの微細構造・組成分布などには大きな違いは見られていない。結晶粒界の構造解析などミクロな領域での解析が今後の課題であると考えられる。

4 ま と め

MgCuZn フェライト, NiCuZn フェライトおよび MnZn フェライト焼結体の微細構造要素と機械的強度の関係を調べる過程において以下のことが明らかとなった。

- (1) 焼結密度および粒径が同等であっても焼結体中の残留カーボン量が多いと曲げ強度が低下する。
- (2) 残留カーボン量を制御することにより高強度のフェライトが得られる。

文 献

- 1) 阿部弘, 川合実, 菅野隆志, 鈴木恵一朗: エンジニアリングセラミックス, 技報堂, (1984)80.
- 2) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦: フェライト, 丸善, (1986)100.
- 3) S.Murayama, M.Kumagai and Y.Ikeda: "High-strength NiCuZn ferrite for surface mount device", Proceeding of International Conference on Ferrites, (1992)366-369.
- 4) K.Hirota, Y.Fujimoto, K.Watanabe and M.Sugimura: "High-B and μ MnZn ferrite with improved mechanical strength", Adv. Ceram., 15(1985)385-392.
- 5) 日本セラミックス協会編: セラミック先端材料, オーム社, (1991)260.
- 6) セラミックス編集委員会基礎工学講座小委員会編: セラミックスの製造プロセス, 日本セラミックス協会, (1984)184.
- 7) 佐藤直義, 野村武史: "MnZn フェライトの顆粒の強度と磁気特性の関係", 粉体および粉末冶金, 42(1995)1108-1113.
- 8) B.Phillips, S.Somiya and A.Muan: "System MgO-Fe₂O₃ in air", J. Am. Ceram. Soc., 44(1961)169.
- 9) M.A.Zinovik: "The Phase Equilibrium Diagram of the CuO-Cu₂O-Fe₂O₃-Fe₃O₄ System", Rus. J. Inor. Chem., 33(1988)1543.