三酸化モリブテンを添加した Mn-Zn フェライトの微細構造

Microstructure of Mn-Zn Ferrite on MoO₃ Addition

小野清人・松尾良夫・石倉 誠

富士電気化学(株), 静岡県湖西市鷺津 2281 (☎431-0495)

K. Ono, Y. Matsuo, and M. Ishikura

FDK CORPORATION, 2281 Washizu, Kosai-shi, Shizuoka 431-0495

The microstructure of Mn-Zn ferrite on MoO₃ addition was studied. It was found that although MoO₃ addition expanded the diameters of crystalline grains, it also promoted porosity, thereby impeding grain growth. When the amount of MoO₃ was increased, the grain diameter expanded, peaked, and then gradually declined under the influence of the porosity. It is important to note that it forms a fine microstructure that has large grains and a low level of porosity. We studied the effect of the sintering parameters—sintering time, heating rate, and oxygen partial pressure—on the microstructure of the ferrite. As a result, we obtained a high-initial-permeability Mn-Zn ferrite with $\mu_{\text{iac}}=24,400$.

Key words: Mn-Zn ferrite, MoO₃, initial permeability, microstructure, grain size, porosity, sintering condition

1. はじめに

近年, ノート型パソコンなどの携帯機器の普及に代表される電子機器の小型化に伴い, 各種電子部品への軽薄短小化の要求が高まっている. ISDN 用パルストランスコアなどの用途に用いられる Mn-Zn フェライト高透磁率材においても同様の要求があるが, 小型化を達成し, かつ必要な特性を満足するためにはさらに透磁率の高い材料が必要となる.

透磁率の高いフェライト材料を得るためには高純度原料の吟味, 異方性や磁歪が小さくなる組成の選定や各種微量添加物の適用といったもののほかに, フェライトの微細構造をいかに制御しながら焼成するかが非常に重要なポイントとなる. 十分吟味された条件で作製されたフェライトコアにおいては, 初透磁率は結晶粒子径に比例して大きくなるといわれており¹⁾, 大きく均一な結晶粒子の形成が求められるほか, 磁壁移動の妨げとなるコア内の気泡を極力排除し, 緻密な焼結体を得ることが重要である.

本研究ではフェライトの結晶粒子の成長を促進する効果をもつ三酸化モリブテンを Mn-Zn フェライトに添加^{2), 3)}するとともに, 焼成の諸条件がフェライトの微細構造に与える影響について検討したので報告する.

2. 実験方法

工業用原料の Fe₂O₃, Mn₃O₄, ZnO を所定量秤量し, ボールミルにて 5 時間湿式混合した. 乾燥した粉体を空气中 750°C で 2 時間仮焼成した後, ボールミルにて 7 時間湿式粉碎した. 得られたフェライト粉体に所定量秤量した MoO₃ 粉末を添加

し, PVA 水溶液を加えて造粒した後, トロイダル形状に成形した. 成形体は Table 1 に示す各条件で, Fig. 1 に示す温度および雰囲気のパターンにより焼成した. 焼成最高温度からの冷却パターンは各条件とも同一とし, 試料の初透磁率の温度変化が所望の形となるよう温度に対して酸素分圧をコントロールしながら冷却した⁴⁾. 焼成によって得られた焼結体の寸法は外径 15 mm, 内径 9 mm, 高さ 3 mm であった.

試料の交流初透磁率は試料に 10 ターンの巻線を施し, インピーダンスアナライザを用いて室温, 10 kHz における値を測定した. 微細構造は光学顕微鏡および SEM にて観察し, 平均結晶粒子径を粒子約 200 個より求めた. また, 試料密度をアルキメデス法にて求め, 試料の真密度から気孔率を算出した.

3. 実験結果および考察

3.1 MoO₃ の添加によるフェライト微細構造の変化

Table 1 の Condition 1 および 2 の条件で焼成した試料の平均結晶粒子径と気孔率を Fig. 2 に示す. Condition 1 で焼成した試料の平均結晶粒子径は MoO₃ の添加量が 0.06 wt% の試料において極大となり, その後添加量の増加とともに粒子径は徐々に小さくなった. また, 気孔率は MoO₃ の添加量とともに増加する傾向にあった. MoO₃ の添加により結晶粒子径は一義的に大きくなっていくものと思われたが, 実験より添加量が過剰になると粒子径は小さくなっていくことが新たに確認された. Table 2 に Condition 2 で焼成した試料について,

Table 1 Sintering conditions

	Sintering time (hr)	Heating rate (°C/hr)	Po ₂ (%)
Condition 1	3	200	2.0
Condition 2	10	200	2.0
Condition 3	10	400	2.0
Condition 4	10	400	21.0
Condition 5	10	400	0.2

Fig. 1 Sintering patterns (boldface: parameters).

添加した MoO_3 の量と焼成後試料中に残留する Mo 原子の量を示す。 MoO_3 は蒸気圧の高い物質であり、焼成中そのほとんどが気化して試料外に排出される。その痕跡が試料の気泡として残るため、 MoO_3 の添加量の増加により気孔率が増加するものと考えられる。添加量 0.06 wt% 以上における結晶粒子径の縮小は、気孔率の増加によって気泡が粒界の移動を妨げ粒成長を阻害する作用が大きくなり、 MoO_3 の添加による粒成長の促進効果よりもその影響が大きくなったためであると考察される。

3.2 試料の焼成条件による微細構造の変化

3.1 の考察により、フェライトの結晶粒子を大きく成長させるには MoO_3 の添加による気孔率の増加を抑え、気孔による粒成長の阻害作用を抑制することが方法の一つとして考えられる。そこで、焼成の種々の条件を変えてフェライトの焼成を行った結果より、各条件が試料の気孔率および平均結晶粒子径に及ぼす影響について考察する。

Condition 2 の焼成条件は Condition 1 で 3 時間としていた焼成保持時間を 10 時間に延長したもので、そのときの微細構造の変化を Fig. 2 に示す。保持時間を延長することで気孔率は低減され、結晶粒子径は大きくなる傾向にあるが、 MoO_3 無添加あるいは微量添加の試料については気孔率、粒子径ともあまり変化が見られない。添加量の少ない試料においては焼結や粒成長の駆動力が小さく、3 時間の焼成で既に微細構造の成長がほぼ飽和してしまっているものと考えられる。十分な量の添加を行った試料でのみ微細構造の成長が続いているため、焼成保持時間の延長による効果が現れている。

Fig. 3 に昇温過程における温度勾配を変化させたときの微細構造の変化を示す。昇温勾配を $400^\circ\text{C}/\text{h}$ と急速に加熱した

試料の方が気孔率は若干低減されている。結晶粒子径も昇温勾配を大きくとった試料の方が大きくなっており、特に MoO_3 の添加量が多い領域で粒子径の変化は大きくなっている。添加量の多い側で粒子径の変化が大きくなったのは、気孔率の低減量が多かったのに加え、急速に温度を上げることでトップ温度に達する前に MoO_3 が気化してしまうことを防ぎ、添加の効果が有効に現れたものと考えられる。

Fig. 4 に焼成トップ温度における酸素分圧による微細構造の変化を示す。試料の気孔率は MoO_3 の添加量が少ない部分では酸素濃度が低いものほど低減されているのに対し、添加量が多い部分においては逆に酸素濃度が高いものほど気孔率は低くなっている。結晶粒子径は添加量の少ない部分では酸素分圧による影響は小さく、添加量が多い部分では酸素分圧が低いものほど粒子径が大きくなっている。通常、酸素分圧が低い方が酸素イオンの移動が容易になり緻密化が進むといわれるが、本実験で逆の結果が出ている部分は、結晶粒子の成長速度が過剰に速くなったために結晶粒子内に多く気泡を取り込んでしまい気孔率が高くなったものと思われる。また、酸素分圧による初透磁率の変化を見ると、酸素分圧を高くとった方が透磁率は高くなっていた。微細構造のみを見ると酸素分圧が低い条件の方が、同等かそれ以上の透磁率を有していると考えられるが、実際には測定された初透磁率は低い値を示している。Fig. 6 に Condition 4 および 5 の条件で焼成した MoO_3 添加量 0.06 wt% の試料の、表面付近の亜鉛の分布を EPMA により測定した結果を示す。酸素分圧を低くして焼成したものの試料表面からの亜鉛の蒸発量が多くなるため、表面と内部との組成ずれに起因する内部応力の発生により透磁率が低下したのと考えられる⁵⁾。

Table 2 Mo contents in the sintered specimens analyzed by ICP method (sintering condition 2)

Quantity of added MoO_3 (wt%)	0	0.1	0.2	0.3
Mo contents in sintered specimens (mg/kg)	11	25	29	28

Fig. 2 Effects of the sintering time on the microstructures (comparison for sintering conditions 1 and 2).

Fig. 3 Effects of the heating rate on the microstructures (comparison for sintering conditions 2 and 3).

以上のように MoO_3 の添加量を変えた Mn-Zn フェライトの微細構造および初透磁率に与える焼成の各条件の影響について検討を行った。その結果、Fig. 5 に示されるようにフェライトの微細構造について結晶粒子をより大きく、気泡の量をより少なく制御することが可能となった。またそれによって、試料の交流初透磁率は Fig. 7 に示されるように初期の条件においては MoO_3 を 0.04 wt% 添加した試料が 17,300 で最大であったのに対し、Table 1-Condition 4 の焼成条件をとることで MoO_3 添加量 0.06 wt% 試料の初透磁率が 24,400 と向上した。初透磁率が最大となる MoO_3 の添加量は、結晶粒子径が最大となる添加量にほぼ一致することを予想したが、透磁率が最大になるポイントは各焼成条件においてあまり変化がなかった。しかし、焼成条件による初透磁率の変化を比率で示すと、Fig. 8 に示されるように Condition 1 と Condition 4 の比較では MoO_3 の添加量が 0.20 wt% のポイントまで増加する傾向にあり、微細構造の変化が大きな添加領域で初透磁率の増加率は高くなっている。すなわち焼成の条件により、 MoO_3 がフェライト結晶粒子径や透磁率に与える影響が変化することが確認された。その条件によっては粒子径を増大させる添加領域が極端に狭くなり、逆に粒子径を小さくする作用をもたらすことが考えられる。透磁率が最大となる添加量が変わらなかったのは、今回定量的に比較することのできなかった気泡の

Fig. 4 Effects of the oxygen partial pressure at maximum temperature on the microstructures (comparison for sintering conditions 3, 4, and 5).

Fig. 5 Microstructures of Mn-Zn ferrites with added 0.06 wt% MoO_3 (comparison for sintering conditions 1 and 4). (a), (b): Optical microscope images of surfaces etched with HCl. (c), (d): SEM images of polished surfaces.

Fig. 6 Zn dispersion in neighborhood of surface of sintered specimens analyzed by EPMA (comparison for sintering conditions 4 and 5).

Fig. 7 Changes in the initial permeability as a function of the quantity of added MoO_3 for various sintering conditions (at room temperature, 10 kHz).

粒界/粒内への分布の比率などが影響していると思われる。

4. ま と め

MoO_3 の添加量を変えた Mn-Zn フェライトの微細構造および初透磁率に与える焼成の各条件の影響について検討を行った結果、以下のことが確認された。

(1) MoO_3 の添加は従来から知られるフェライト粒子の成長

Fig. 8 Ratio of the initial permeability vs. quantity of added MoO_3 .

を促進する効果のほか、フェライトの気孔率を増加させる作用があることが確認された。

(2) MoO_3 の添加量が過剰になると増加した気泡の影響により、結晶粒子は除々に小さくなることが確認された。

(3) MoO_3 が添加されていない試料に比べ、 MoO_3 を添加した試料は焼成条件による微細構造の変化が大きく、添加量が多い方が初透磁率の変化が大きくなる傾向にあった。

(4) 当初の焼成条件においては、初透磁率の最大値は 17,300 であったが、各パラメータの調整によって 24,400 と高透磁率な材料を得ることができた。

文 献

- 1) E. Roess, I. Hanke, and E. Moser: *Z. Angew. Phys.*, **17**, 59 (1964).
- 2) G. C. Jain, B. K. Das, and N. C. Goel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 79 (1979).
- 3) Y. Matsuo, K. Ono, M. Ishikura, and I. Sasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 3751 (1997).
- 4) R. Morineau: *Phys. Stat. Sol.*, (a), **38**, 559 (1976).
- 5) A. Beer and J. Schwarz: *IEEE Trans. Magn.*, **3**, 470 (1996).

1997 年 10 月 27 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録