硫酸イオンがMnZn フェライトの粒界構造に及ぼす影響

Effect of Sulphate Ion on Grain Boundary Chemistry in MnZn Ferrite.

齊田 仁・黒田朋史・多田恵美子・佐藤直義・野村武史

TDK株式会社 基礎材料研究所, 千葉県成田市南羽鳥松ヶ下 570-2 (〒286-8588)

H. Saita, T. Kuroda, E. Tada, N. Sato, and T. Nomura

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

(1999 年 10 月 27 日受理, 2000 年 1 月 25 日採録)

The effect in MnZn ferrite of sulphate ion on grain boundary chemistry and core loss was studied. When MnZn ferrite powder with additives (SiO_2 , CaCO_3) is milled in water, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ forms from a sulphate ion impurity and the added CaCO_3 . In the case of sintered specimens of powder rich in sulphate ion content, Ca is not located uniformly along the grain boundary. These specimens have relatively higher coercive force, lower electric resistivity, and in consequence, higher core loss. In MnZn ferrite, it is well known that the grain boundary chemistry depends heavily on phase equilibria of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. Thermogravimetry data show that it is very hard to decompose CaSO_4 into CaO and SO_3 . We consider that the formation of CaSO_4 prevents the uniform spread of Ca along the grain boundary in MnZn ferrite at sintering.

Key words:

MnZn ferrite, sulphate ion, CaSO_4 , core loss, grain boundary

1. はじめに

電子機器の小形化, 省電力化は近年になり急速に進展し, これらの機器に使われる電源には, さらなる高効率化とともに軽量化が求められている。電源に用いられる磁心としては高飽和磁束密度を有し高周波駆動において低電力損失を有する MnZn フェライトが多く用いられている。この MnZn フェライトの電磁気特性はフェライト材料中に含まれる不純物に強く影響を受ける。不純物の影響を陽イオンまたは陰イオンという分類で考察すると, 電磁気特性にまで影響を及ぼす不純物としては陽イオンの影響が広く知られているのみである。フェライト原料の一つである酸化鉄が塩化鉄あるいは硫酸鉄の水溶液から製造されるため¹⁾ 陰イオンの影響としては塩素イオンおよび硫酸イオンによるものが考えられる。これらの陰イオンがスピネル化へ及ぼす影響または反応性へ及ぼす影響についての報告^{2,3)}は少なく, 電磁気特性へ及ぼす影響についての報告もあまりなされていない。MnZn フェライトにおいては, 塩素イオンが粉体の焼結性を変化させ微細構造および初透磁率に影響を与えるとの報告⁴⁾があるのみで, 硫酸イオンに関しての報告は無く非常に興味を持たれる。

原料から, あるいはフェライト材料の製造条件によっては, 陰イオンがフェライト材料中にかなり残留し得る。材料中に残留する陰イオンが, 焼結後のフェライトの電磁気特性にどのような影

響を及ぼすかを調べることは今後の低電力損失の MnZn フェライトを作製する上で大変重要なことと考えられる。そこで, 本論文ではフェライト粉に含まれる硫酸イオンが, 電磁気特性へ影響を及ぼすメカニズムについて検討したので報告する。

2. 実験方法

フェライト原料としては硫酸イオン以外の不純物の影響を除去するため高純度の Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO 原料を用いた。これらの原料を所定の組成 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:MnO:ZnO}=54:38:8 \text{ mol}\%$) に秤量し, 鋼鉄製ボールミルを用いて 16 時間湿式混合を行った。その後 110°C , 24 時間乾燥し, 得られた混合粉を 850°C で 2 時間仮焼成を行った。得られた仮焼粉に SiO_2 , CaCO_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 を所定量添加し湿式粉碎を行った。この湿式粉碎時に硫酸イオン源として, 特級試薬である $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加した。湿式粉碎を 3 時間行い, その後 110°C , 24 時間乾燥した。これにより硫酸イオン量の異なるフェライト粉を得た。このフェライト粉にバインダーとして 8%PVA 水溶液を 10wt% 加え造粒した後, T-10 形状(外形 24mm, 内径 12mm, 高さ 5mm)に成形した。これを酸素分圧を制御した気流中において 1300°C にて焼成した。得られた焼結体の電力損失は交流 B-H アナライザー (IWATSU 製 SY-8232) を用いて測定した。保磁力, 残留磁束密度は, 直流 B-H トレーサー (YHP-4192) を用いて測定した。直流電気抵抗率は試料端面に Ga-In 合金を塗布し銅板電極に密着させて DMM (HP 製 E2377A) により測定した。全体の Fe 量に対する Fe^{2+} 量 (Fe^{2+}/Fe) および全体の Mn 量に対する Mn^{2+} 量 (Mn^{2+}/Mn) は蛍光 X 線による組成分析と $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を用いた電位差滴定により求めた。焼結体の粒界における添加物の組成分析は TEM-EDS (透過型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分析) を用い分析した。フェライト粉中の硫酸イオン量は試料を燃焼酸化させ, 変換された SO_2 を赤外検出器を用いて分析した。フェライト粉中の添加物の分散状態はフェライト粉をプレスし, プレス面を EPMA (電子線マイクロアナライザー) にて測定し組成像を観察した。

3. 結果および考察

3.1 電磁気特性への影響

1 周期あたりの電力損失値の周波数特性を Fig.1 に示す。電力損失値は極小値を示す 100°C における値であり, 測定条件は周波数 100kHz, 励磁磁束密度 200mT とした。図中の S 量は粉碎乾燥後のフェライト粉に含まれる硫酸イオン量を S に換算して表示した。硫酸イオン量の増加に伴い電力損失の絶対値が増大すること

Fig. 1 Frequency dependence of core loss at 100°C.

Fig. 2 Coercive force of MnZn ferrite at 100°C.

Fig. 3 Residual magnetic flux density of MnZn ferrite at 100°C.

Fig. 4 γ value of MnZn ferrite.

が分かる。さらに、周波数の1次に比例する電力損失(ヒステリシス損失)を示す縦軸との交点の値も増大し、同時に直線の傾きも増大することから周波数の2次に比例する損失(渦電流損失)も増大することが分かる。そこで、電力損失の増大の原因を周波数依存性により分離し考察することを試みた。

周波数 f の1乗に比例するヒステリシス損失は直流 $B-H$ カーブを f 回掃引したときの電力損失であり次式で表わされる³⁾。

$$Ph = \oint B dH \times f \quad (1)$$

ここで Ph はヒステリシス損失、 B は磁束密度、 H は磁場の強さ、 f は周波数である。積分は直流ヒステリシスループに沿った経路で行う。磁壁移動が抑制されればヒステリシス損失は増大することが考えられる。これらの材料の100°Cにおける保磁力および残留磁束密度をそれぞれFig.2及びFig.3に示す。フェライト粉中の硫酸イオン量が増加することにより、焼結体では保磁力および残留磁束密度の増大が認められる。これらのことから、焼結体中においては磁壁移動が抑制されているものと考えられる。磁壁移動を抑制する因子としてはフェライト焼結体の粒内に何らかの異相の析出、フェライト焼結体の陽イオン欠陥量の増大による磁壁のピンニング、 Fe^{2+} 量の変化による異方性磁界の変化等が考えられる。焼結体のTEM像の観察からは硫酸イオン量の増加に伴った異相は粒内には確認されなかった。さらにフェライト焼結体の化学量論組成からの酸素余剰量である γ 値をFig.4に示す。 γ 値は下記の式で表わされるものである。

電荷の中性条件から、 γ 値が正であれば陽イオン欠陥を示し、負であれば酸素イオン欠陥を示す⁹⁾。フェライト粉中の硫酸イオン量の増加に伴う焼結体の陽イオン欠陥量の増大は認められない。フェライト焼結体中の Fe^{2+} 量の変化をFig.5に示す。フェライト粉中の硫酸イオン量の増加に伴うフェライト焼結体中の Fe^{2+} 量の変化は認められない。それゆえ Fe^{2+} 量の変化により異方性磁界の変化が引き起こされたとは考えられない。以上のことから、粒内の化学的な構造の変化により磁壁移動が抑制されたとは考えられず、粒界構造の変化が大きく寄与するものと考えられた⁷⁾。

次に周波数 f の2乗に比例する渦電流損失について考察する。渦電流損失は次式で表わされる³⁾。

$$Pe = C d^2 B_m^2 f^2 / \rho \quad (3)$$

ここで Pe は渦電流損失、 C は形状による定数、 d は渦電流径、 B_m は励磁磁束密度、 ρ は抵抗率である。渦電流損失の増大は抵抗値の変化によるものと考えられる。100°Cにおけるフェライト焼結体の直流の体積抵抗率をFig.6に示す。フェライト粉中の硫酸イオン量の増加に伴い焼結体の抵抗率が減少することが分かる。抵抗率の減少の原因としてはキャリアー濃度の増加が考えられる。しかしながらFig.5に示すようにキャリアーの原因と考えられる Fe^{2+} 量の変化は認められないことから抵抗率の減少は粒内の影響ではなく、粒界構造の変化に伴い粒界障壁層の高さが低減したことが原因であるものと考えられた。

Fig. 5 Fe^{2+} ion content in MnZn ferrite.

Fig. 6 DC electric resistivity of MnZn ferrite at 100°C.

3.2 粒界構造への影響

電力損失の増大は前項での考察から、粒界構造の何らかの変化に起因するものと予想された。MnZn フェライトの低電力損失化を目的に SiO_2 、 CaCO_3 等を微量添加するため粒界には Si および Ca が多く存在する。特に Ca の添加量は、他の添加物よりも量的に多く、粒界の組成分析を行う上で非常に検出しやすい。ここでは Ca に着目し粒界構造の変化を観察した。

粒界における添加物の分散状態、析出状態の差を検出するため Fig. 7 に示すような測定を行った。フェライト粒界について TEM-EDS により Spot 分析 (Spot size = 25 nm Φ) を行い、Ca 量の定量を行った。これを 1 グレインの周囲に沿って 10 数箇所分析を行った。以上のデータから、粒界に存在する Ca 量の分散状態を把握するために次式の C.V. 値を算出した⁹⁾。

$$\text{C.V.-value}(\%) = \frac{\sigma}{x} \times 100 \quad (4)$$

σ は粒界に沿った Ca の全定量データから求めた標準偏差、 x は粒界に沿った Ca の全定量データから求めた Ca 量の平均値である。この C.V. 値は粒界に沿った Ca 量のばらつき度合を示すものと考えてよい。C.V. 値が大きいほど、ばらつきが大きいことを意味する。焼結体中の粒界に沿った Ca の定量データから求めた C.V. 値と粉碎乾燥後のフェライト粉中含有する硫酸イオン量との関係を Fig. 8 に示す。フェライト粉中の硫酸イオン量が増加するに伴い、粒界に沿った Ca の定量データから求めた C.V. 値が増大することから、焼結体の粒界には Ca が不均一に分散していることが考えられる。硫酸イオン量が S 換算で 270 ppm であるフェライト粉を焼

成したサンプルにおいて、TEM による粒界の観察を行った。結果を Table 1 および Fig. 9 に示す。S と Ca を多く含む異相が 2 粒子粒界に析出していることが分かる。

硫酸イオンを多く含むフェライト粉中において添加物として加えている CaCO_3 に何らかの化学的な変化が起きていることが考えられた。そこで、粉碎粉中の Ca 及び S の混合度を EPMA を用いて調べた。結果を Table 2 に示す。C.V. 値は、測定した粉末プレス面の各々の元素に関する X 線強度から算出したもので、混合度と対応しているものと考えられる。粉碎粉中における硫酸イオンの増加に伴い Ca および S が偏析する傾向にあることが分かる。さらに EPMA の元素マッピング像からも、この結果に対応する偏析が確認された。従って、硫酸イオンの増加に伴って湿式粉碎中に以下のような反応が起っているものと考えられる。

Fig. 7 Measurement of Ca content at grain boundary.

Fig. 8 Effect of sulphate ion content on the fluctuation of Ca content at grain boundary.

Fig. 9 TEM image of MnZn ferrite

Table 1 Quantitative analysis by TEM-EDS.

	SiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	SO ₃
	(wt%)				
grain boundary	1.10	1.68	2.84	1.57	0.49
deposit	1.19	3.10	0.82	0.89	8.26

Table 2 C.V.-value of X-ray intensity about ferrite powder measured by EPMA.

sulphate ion content in ferrite powder	Ca (%)	S (%)
72 ppm	47	122
667 ppm	188	236

Fig. 10 X-ray diffraction pattern of CaSO₄ · 1/2H₂O and FeSO₄ · H₂O.

CaCO₃とCaSO₄の水に対する溶解度には200倍程度の差(CaCO₃:1.5mg/100g(水)25°C, CaSO₄:298mg/100g(水)20°C)⁹⁾が存在することを利用し、EPMA像で見られた偏析が硫酸カルシウムであることを確認する実験を行った。実験は湿式粉碎を行ったフェライトスラリーをろ過し、蒸発乾固することろ液中に溶出している物質を抽出した。抽出したもののXRDパターンをFig.10に示す。これからCaSO₄ · 1/2H₂Oが生成していることを確認した。

CaSO₄ · 1/2H₂Oの熱的な性質は、添加物として加えているCaCO₃と異なることは良く知られている⁹⁾。CaCO₃は898°CにおいてCaO及びCO₂に熱分解する。このCaOは、SiO₂およびFe₂O₃と共存し、粒界に均一に高抵抗相を形成するものと考えられる¹⁰⁾。しかしながら、CaSO₄の場合1000°C以上に加熱しても、わずかにCaOおよびSO₃に分解するのみで、容易に熱分解しない性質を持っていることが知られている。そのため、フェライトが粒界を形成し始める1300°C付近においても、CaO形態にすべて分解するに至っていないことが予想される。

以上のことから、湿式粉碎時に硫酸イオンが多く存在する場合、MnZnフェライトにおいて必須の添加物であるCaが硫酸イオンと反応し、硫酸カルシウムを生成することが分かった。さらに生成

した硫酸カルシウムは容易に熱分解せず、焼結体の粒界に不均一にCaが分散するものと考えられる。

4. まとめ

MnZnフェライトにおいて、陰イオンである硫酸イオンの混入が電磁気特性、粒界構造に及ぼす影響を調べた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) フェライト粉中に含まれる硫酸イオンの増加に伴い、焼結後のフェライトの電気抵抗率は減少し、保磁力は増大し、その結果電力損失は増大した。
- (2) フェライト粉の湿式粉碎時における硫酸イオンは、MnZnフェライトにおいて必須の添加物であるCaと反応し、硫酸カルシウムを生成する。
- (3) フェライト粉中に含まれる硫酸イオンの増加に伴い、フェライト粉中に生成した硫酸カルシウムは容易に熱分解せず、粒界におけるCaの均一な分散を阻害する。

文献

- 1) 柄沢忠義：エレクトロニクス・セラミクス, 2, 91(1971)
- 2) Udo Wagner: J. Magn. Magn. Mat., 23, 73(1981)
- 3) 青木卓也, 佐藤直義, 野村武史：粉体および粉末冶金, 45, 630(1998)
- 4) H. Intihar-Simic, M. Drogenik and M. Limpel: cf/Br. DKG., 68, 510(1991)
- 5) 近角聡言：強磁性体の物理(裳華房, 東京, 1959)
- 6) Von Wolfgang Kampczyk and Erich Roß: Ferritkerne(Siemens Aktiengesellschaft, 1978)
- 7) 例えば M. Kersten: Z. Angew. Phys., 8, 313(1956)
- 8) 森口繁一編：品質管理講座 新編 統計的方法(日本規格協会, 東京, 1976)
- 9) 玉虫文一他編 岩波理化学辞典 第3版増補版(岩波書店, 1981)
- 10) Y. Bando, T. Kato, Y. Ikeda, and T. Takada: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 46, 189(1971)