

# MnZn フェライトにおける鉄含有量がコアロスおよび その安定性に及ぼす影響

Effect of Iron Content on the Core Loss and the Stability on for MnZn Ferrite

皆川 保・荒 健輔・佐藤直義・野村武史

TDK(株)基礎材料研究所, 千葉県成田市南羽鳥字松ヶ下 570-2 (☎286-8588)

T. Minakawa, K. Ara, N. Sato, and T. Nomura

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

The effect of the composition of MnZn ferrites on the loss characteristics at 1 MHz and 50 mT has been studied. An increase of the iron content in the system of  $\text{Fe}_{0.53+x}\text{Mn}_{0.44-x}\text{Zn}_{0.03}$  reduced the core loss. Hysteresis, eddy current, and residual losses were all reduced because of the decrease in  $H_c$ , the increase in resistivity, and the upward shift of the resonance frequency at the minimum temperature of core loss, respectively. Magnetizing at 100 mT, however, increased the core loss. Chemical analysis results of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  and  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}$  decreased by magnetizing. Moreover, low partial pressure of oxygen during firing, cation defects and the change of the core loss decreased.

**Key words:** MnZn ferrite, core loss, composition, hysteresis loss, eddy current loss, residual loss, 1 MHz

## 1. 緒 言

電子機器の小形化, 省電力化に伴い, 電源のさらなる小形化への要求が高まっている。スイッチング電源を小形化する手段としては, トランスに印加する駆動周波数を高周波にすることが効果的とされている<sup>1)</sup>。従来から数百 kHz で用いられているトランス用の MnZn フェライト材料では, 高周波で発生する損失成分が存在するため, 高周波での駆動に対応するには発熱が大きく使用することが困難である。そのためトランスに用いられる MnZn フェライト材料は, それぞれ使用する周波数に適した材料が用いられている。1 MHz 用の MnZn フェライトにおいては, 高周波で増大する損失を低減するために主成分組成や添加物, 粉体特性, および焼成条件の検討が行われている。高周波で発生する損失を低減する一つの手段としては, 結晶粒組織を微細化することが有効であると考えられている<sup>2)</sup>。その理由として高周波においては残留損失が支配的であり<sup>3)</sup>, その損失は磁壁の共鳴現象によって発生すると考えられている<sup>4)</sup>。結晶粒組織を微細化することによって磁壁を少なくし共鳴が発生しない材料とすることで残留損失の低減が図られてきた<sup>2)~5)</sup>。また, 周波数に対して二次に比例する渦電流損失も大きな割合を占めており, 結晶粒界に高抵抗層を形成することによって渦電流損失の低減が図られてきた<sup>6)</sup>。コアロスの改善のためにコアロスの解析も活発に行われてきた。近年では, コアロスの分離において周波数の二次に比例する損失を比抵抗に依存する成分とそれ以外の成分に実験的に分離する方法や<sup>6)</sup>。また電磁気特性をパラメータとしてコアロスをシミュレーション

する方法も提案されている<sup>7), 8)</sup>。

本論文では, 1 MHz 用の MnZn フェライトとして極めて低い 1100°C での焼成における, MnZn フェライトの主成分組成が電磁気特性 (主としてコアロス) に及ぼす影響について調べることを目的とした。また, 実用化に対する適応性を調べるために印加磁束密度に対するコアロスの安定性についても検討したので報告する。

## 2. 実験方法

工業用原料の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$  を所定の組成に秤量し, ボールミルで湿式混合した後, 空气中 850°C で 3 時間の仮焼成を行った。得られた仮焼粉に, 添加物として  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , および  $\text{TiO}_2$  を所定量添加し, ボールミルで湿式粉碎しフェライト粉末を作製した。この粉末にバインダーとして PVA (ポリビニルアルコール) を 0.8 wt% 加えて造粒し, トロイダル (外形 24 mm × 内径 12 mm × 厚さ 5.5 mm) 形状に 1 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で成形した。その後,  $\text{N}_2\text{-O}_2$  混合ガスで酸素分圧を制御した雰囲気中にて 1100°C で焼成した。この試料を用いて, 交流 BH アナライザ (IWATSU SY8232) により印加磁束密度  $B_m = 50$  mT, 周波数  $f = 100$  kHz ~ 1 MHz の範囲でコアロスを測定した。コアロスの分離は, 以下に示す手法によって求めた。周波数に対して一次比例する損失成分をヒステリシス損失, また周波数に対して二次に比例する損失成分を渦電流損失, さらにコアロスからヒステリシス損失および渦電流損失を除いた損失成分を残留損失とした。本実験で用いた各試料では 500 kHz 以下の周波数において残留損失がほとんどないことを確認した。そこで, 100 ~ 500 kHz のコアロスデータにおける 1 サイクルごとの損失-周波数プロットから一回帰直線を計算し, Y 接片の値を用いてヒステリシス損失を, 傾きの値から渦電流損失を, さらに 1 MHz のコアロスからヒステリシス損失および渦電流損失を差し引いた値を残留損失として求めた。直流 BH アナライザ (横河電気製 4192) では  $B_m = 50$  mT の条件により保磁力  $H_c$  を, また  $I = 0.2 \sim 20$  (Oe) における磁束密度  $B_m$  を求めた。初透磁率  $\mu_i$  はインピーダンスアナライザ (HP 製 4194A) を用いて測定した。一方, 直流比抵抗は, 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  $\text{Fe}^{2+}$  量 ( $\text{Fe}^{2+}$  量/Fe 量) および全体の Mn 量に対する  $\text{Mn}^{3+}$  量 ( $\text{Mn}^{3+}$  量/Mn 量) は, 蛍光 X 線による組成分析と  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液を用いた電位差滴定により求めた。分析精度は

Fe<sup>2+</sup> 量で ±0.01 wt%, Mn<sup>3+</sup> 量で ±0.02 wt% であり, 本実験で用いた試料の分析値はすべて優位差のある結果であった.

### 3. 実験結果および考察

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 54~57 mol%, MnO = 43~39 mol%, ZnO = 0~7 mol% の範囲において MnZn フェライトの主組成が電磁気特性に及ぼす影響を調べた. コアロスの温度特性を測定し, 各試料のコアロスが最小を示した温度におけるコアロスを Fig. 1 に示す. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴いコアロスが低減している. 特に, ZnO = 3 mol% の組成において最も低減している. そこで ZnO = 3 mol% の組成について, コアロスが最小を示した温度におけるコアロスを各損失成分に分離し, コアロスが低減した要因について調べることにした.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量がヒステリシス損失に及ぼす影響を Fig. 2 に示す. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴いヒステリシス損失が低減している. ヒステリシス損失は直流ヒステリシスループの面積に周波数を乗じた値と定義されている<sup>4)</sup>. そこで, 各試料のコアロスが最小を示した温度で 50 mT における直流ヒステリシスカーブを測定し, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が保磁力に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 3 に示す. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い保磁力が減少している. したがって, ヒステリシス損失が低減した要因は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い保磁力が減少したためと考えられる. 一方, コアロスが最小を示した温度における初透磁率は, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い低下する傾向を示したためヒステリシス損失が低減した要因を初透磁率で説明することはできなかった.

次に, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が渦電流損失に及ぼす影響を Fig. 4 に示す. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い渦電流損失も低減している. 一般に, 渦電流損失は比抵抗に反比例するものと考えられている<sup>4),9)</sup>. また MnZn フェライトの導電機構は Fe<sup>3+</sup> ⇌ Fe<sup>2+</sup> 間での電子の移動によるものと考えられており, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加は Fe<sup>2+</sup> の生成量が増加するため一定温度 (例えば室温) に

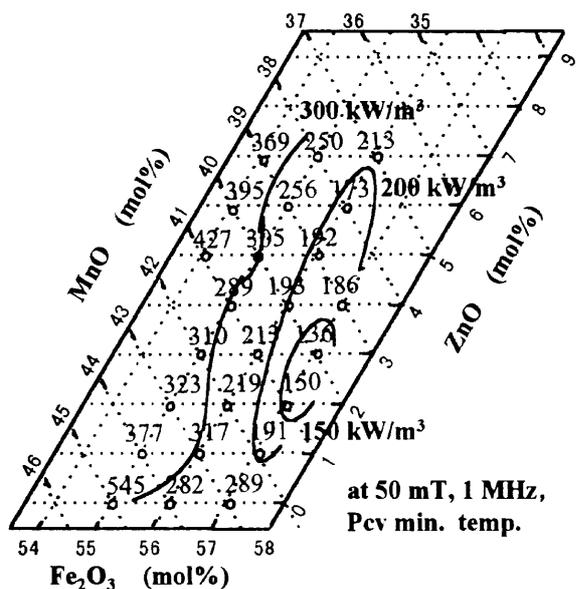


Fig. 1 Core loss characteristics of MnZn ferrite represented in the miscibility diagram.

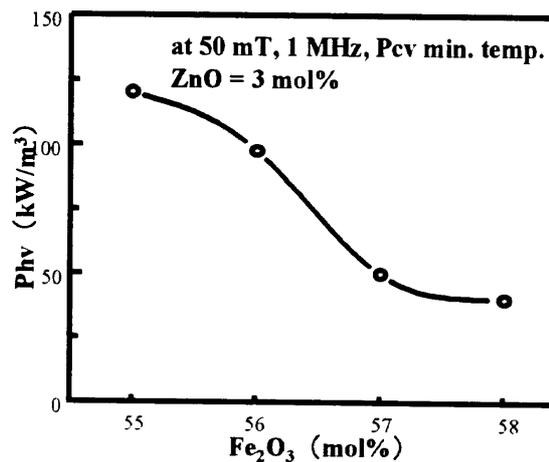


Fig. 2 The effect of iron content on the hysteresis loss.

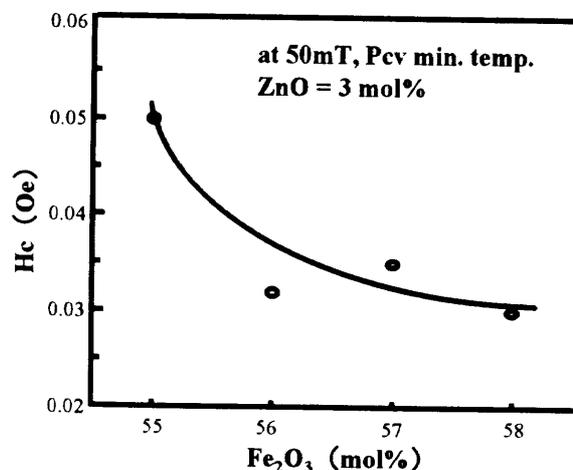


Fig. 3 The effect of iron content in the  $H_c$  for dc at 50 mT.

おける比抵抗が低くなることが知られている. そこで, 各試料のコアロスが最小を示した温度における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が直流比抵抗に及ぼす影響について調べた結果を Fig. 5 に示す. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴いコアロスが最小を示した温度が低温化しているため, その温度での直流抵抗は増加している. したがって, 渦電流損失が低減した要因は, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴いコアロスが最小になる温度での直流比抵抗が増加したためと考えられる.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が残留損失に及ぼす影響を Fig. 6 に示す. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い残留損失も低減している. 残留損失の発生原因として初透磁率の共鳴現象による影響が大きいものと考えられていることから, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が初透磁率の周波数特性に及ぼす影響について調べた結果を Fig. 7 に示す. 残留損失が低減した因子を現象より考察すると, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い初透磁率の絶対値は低下したことにより共鳴周波数が高周波側にシフトしたことが関与しているものと考えられる.

実際にスイッチング電源への使用を考えた場合に電源の ON, OFF 時に突入電流という定常状態の電流よりも大きな電流が流れる可能性がある. 安全性を考慮すると突入電流は定常電流の 3 倍程度つまり 1 MHz 用の MnZn フェライトでは磁束

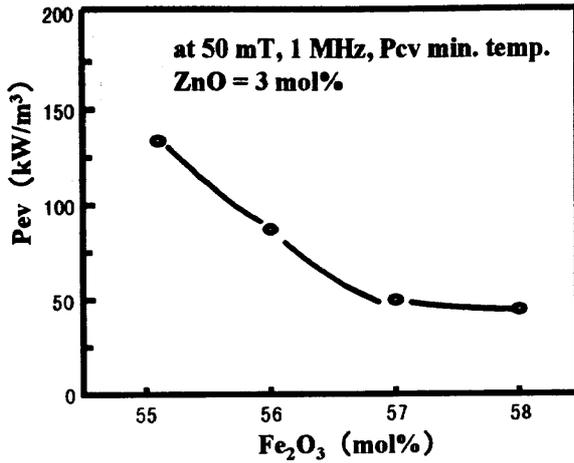


Fig. 4 The effect of iron content on the eddy current loss.

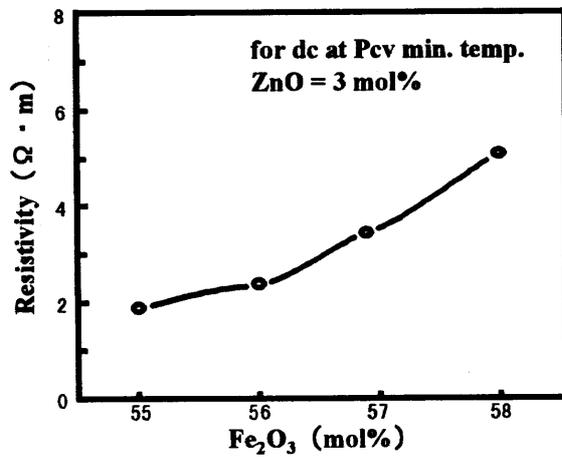


Fig. 5 The effect of iron content on the resistivity.

密度で 150 mT が印加されることになる。そこで、実際の動作状況に適応が可能であるかを調べるため、ZnO=3 mol% で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を変化した材料に対して印加磁束密度がコアロス変化率に及ぼす影響について調べた。直流磁界を印加していない状態でのコアロスを基準 (100%) とし、それぞれのコアに直流磁界を印加した後に測定したコアロスとの比較を行った。印加した磁束密度に対するコアロスの変化率をプロットしたものを Fig. 8 に示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 56 mol% 以上の組成では、約 100 mT 以上の磁束密度を印加することによりコアロスが増大している。したがって、本実験で用いた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 56 mol% 以上の組成は、現状のままでは実用化が困難であると考えられる。

磁化することによってコアロス増大した原因を調べるため、以下のような手段で解析し考察を行った。組成は下記に示す非化学量論組成式によって表現される。



Fe<sup>2+</sup> 量および Mn<sup>3+</sup> 量の滴定分析を行い Fe<sup>2+</sup> 量/Fe 量および Mn<sup>3+</sup> 量/Mn 量、欠陥量 δ を算出した。欠陥量が正であれば陽イオン欠陥の存在を、負であれば酸素欠陥の存在を意味することになる。磁化前後におけるコアロスが顕著に増大した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: MnO: ZnO = 58: 39: 3 mol% の組成について調べた

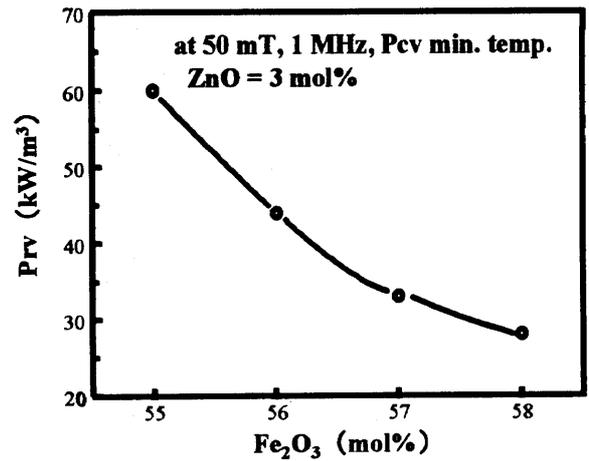


Fig. 6 The effect of iron content on the residual loss.

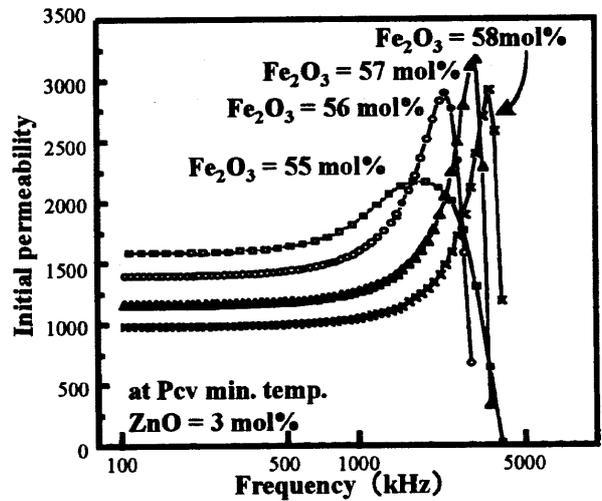


Fig. 7 Frequency dependence of the initial permeability.

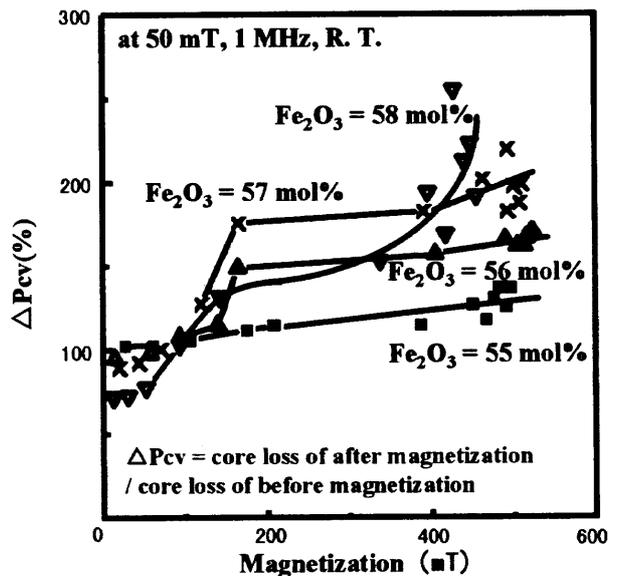
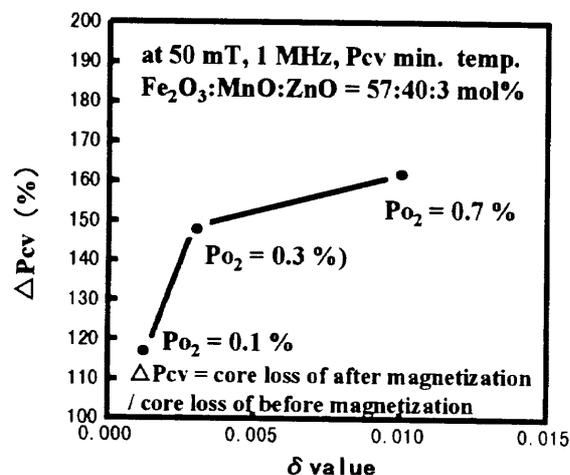
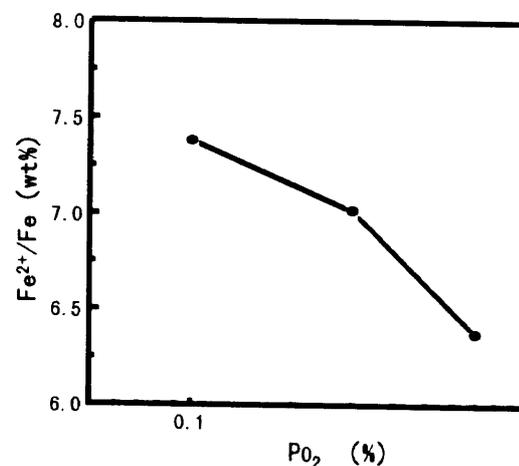


Fig. 8 The effect of magnetizing treatment on the core loss.

結果を Table 1 に示す。磁化前後における欠陥量が変化していないことから、全体としては中性が保たれている。一方、

**Table 1**  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  and  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}$ ,  $\delta$  value of  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}:\text{ZnO}=58:39:3$  mol% before and after magnetization (20 Oe)

$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}:\text{ZnO}$		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}$	$\delta$ value
= 58:39:3 mol%	Before magnetization	11.54%	1.47%	-0.022
	After magnetization	10.02	1.23	-0.010

**Fig. 9** Relationship between  $\delta$  value and  $\Delta P_{cv}$ .**Fig. 10** The  $P_{O_2}$  dependence of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  and  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}$ .

$\text{Fe}^{2+}$  量/ $\text{Fe}$  量は磁化後の方が磁化前よりも減少し、また  $\text{Mn}^{3+}$  量/ $\text{Mn}$  量は磁化後の方が磁化前よりも減少していた。このことから、B サイトにおいて  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの電子が  $\text{Mn}^{3+}$  イオンへ移動したものと推測される。これは、磁化したことによって磁気余効現象のように電子の移動が起こり磁氣的性質に変化が生じたためと考えられる。

次に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}:\text{ZnO}=57:40:3$  mol% の組成について  $1100^\circ\text{C}$  焼成時における酸素分圧を変化させることにより、陽イオン欠陥量の異なるサンプルを作製した。陽イオン欠陥量と磁化前後におけるコアロスの変化率の関係を Fig. 9 に示す。酸素分圧が低いほど陽イオン欠陥量が少なくなり、またコアロスの変化率が小さくなっている。このことから、コアロスの変化率を左右する要因の一つとして陽イオン欠陥量が大きく関与しているものと考えられる。また、酸素分圧に対する  $\text{Fe}^{2+}$  量/ $\text{Fe}$  量の関係を Fig. 10 に示す。酸素分圧が低いほど  $\text{Fe}^{2+}$  の生成量は多くなっている。逆スピネル構造において  $\text{Fe}^{2+}$  は B サイトに存在していると考え、B サイトの陽イオンが不足することによって磁化後のコアロスが増大するものと推測される。

以上のことから、B サイトに化学的に安定な元素を置換することによって、陽イオン欠陥量を少なくし、また電子の移動を阻止することがコアロスの増大を防ぐ手段ではないかと考えられる。

これら、磁化による電子の移動とコアロスの変化率との関係、また欠陥量とコアロスの変化率との関係については、今後さらなる検討の必要があるものと考えられる。

#### 4. 結 論

(1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}:\text{ZnO}=57\sim 58:39\sim 40:3$  mol% の組成において  $50$  mT,  $1$  MHz の条件におけるコアロスが低減した。

①本組成では保磁力が減少したことによりヒステリシス損失が低減した。②コアロスが最小を示した温度において直流比抵抗が大きいため渦電流損失が低減した。③現象より考察して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量の増加に伴い初透率の絶対値が低下したことにより共鳴周波数が高周波側にシフトしたことが残留損失の低減に関与しているものと考えられる。

(2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量が  $56$  mol% 以上の組成では磁化によりコアロスが  $2$  倍以上に増大することがわかった。

(3) コアロスの増大は磁化前後において  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの電子が  $\text{Mn}^{3+}$  イオンに移動したことが原因であると推測される。

(4) 陽イオン欠陥量の増加に伴いコアロスがより増大することを確認した。格子欠陥もコアロスの増大の原因の一つであると考えられる。

#### 文 献

- 1) 杉浦利之: 電気学会誌, 112, 43 (1992).
- 2) T. Sano *et al.*: Proc. 3rd HFPC, p. 85 (San Diego, 1988).
- 3) 中野貴弘, 佐藤直義, 野村武史: 日本応用磁気学会誌, 20, 501 (1996).
- 4) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦著: 電子材料シリーズ フェライト, pp. 29, 99 (丸善, 1986).
- 5) 松尾良夫, 望月武史, 石倉 誠, 佐々木 勇: 日本応用磁気学会誌, 20, 429 (1996).
- 6) 大槻悦夫, 山田盛一: 日本応用磁気学会誌, 19, 421 (1995).
- 7) 早乙女英夫, 榑 陽: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-95-44, 19 (1995).
- 8) 早乙女英夫, 河井武志, 榑 陽: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-95-121 (1995).
- 9) 太田恵造著: 磁気工学の基礎 II, p. 309 (共立出版, 1973).

1997年10月27日受理, 1998年2月2日採録