

MnZn フェライトの特性に及ぼす三酸化モリブデンの粒子径の影響

Dependence of Mn-Zn Ferrite Properties on the Particle size of MoO₃ Additives.

松尾良夫・小野清人・石倉誠

富士電気化学(株), 静岡県湖西市鷺津 2281 (〒431-0495)

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

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

(1998年10月14日受理、1999年1月21日採録)

We examined the effect of added MoO₃ on the initial permeability and other material characteristics of Mn-Zn ferrites in order to develop ferrites with high permeability. In recent years, Mn-Zn ferrites with high initial permeabilities of more than 24400 have been developed. Ferrites with these high initial permeabilities are used to miniaturize ferrite cores for communication pulse transformers.

We studied the effect of added MoO₃ on the initial permeability and investigated the relationship between the size of added MoO₃ particles and the physical properties of the ferrites.

Key words: Mn-Zn ferrite, MoO₃ particles, initial permeability, porosity, sintering condition

1. はじめに

近年、モバイルコンピューター等に代表されるように通信機器・電子製品の軽薄短小化が進み、各種電子部品に対しても同様なことが要求されている。そしてこれを実現するためにチョークコイルやパルストランスコアには高い初透磁率を有するMn-Zn系のフェライト材料が利用されている。しかし更に小型化を達成し、要求特性を満足するため、より初透磁率の高い材料開発が行われている^{1),2)}。

高透磁率なMn-Znフェライトを製造するためには、(1)式

$$\mu_i \propto Ms^2 / (aK_1 + b\lambda\sigma) \quad (1)$$

[μ_i : 初透磁率, Ms : 飽和磁束密度, λ : 磁歪定数,

K_1 : 結晶磁気異方性定数, σ : 内部応力, a, b : 定数]

に示す様に、 Ms を大きく、 K_1 , λ 及び、 σ を小さくすることが必要である。ここで Ms , K_1 , λ は化学的な組成に依存する因子でありその選択が重要である^{3),4)}、 σ は焼成中に亜鉛が蒸発することによる組成ズレに影響されるため、亜鉛の蒸発をできるだけ抑制できる焼成条件が必要である。また原材料中の不純物、製造プロセス中に混入される非磁性介在物や焼成後に存在する空孔をできるだけ少なくし、結晶粒子径を大きくすることによって所定の励磁条件で磁壁移動が容易となり、初透磁率が向上する^{5),6)}。

前報において^{2),7),8)}、MoO₃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、MoO₃の添加は従来から知られるフェライトの結晶粒子の成長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。またMoO₃の添加量が過剰になると増加した気泡の影響により、結晶粒子は徐々に小さくなることが確認された。そしてMoO₃が添加されていない試料に比べ、MoO₃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。このような諸条件の検討により、初透磁率24,400と高透磁率な材料を得ることができた²⁾。

そこで本研究では、三酸化モリブデンの効果を更に引き出すために粒子径に注目し、それによる添加後の混合度、気孔率、及び初透磁率にどんな影響を及ぼすかを調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 MoO₃の粒子径と混合度の評価

実験に用いたフェライト粉体は、Fig. 1に示すプロセスを用いて調製した。MoO₃粉末はFig. 2に示すように(a):市販品、(b):(a)粉体を遊星ボールミルにて湿式粉砕したもの、(c):乾式法によって作製された超微粒子の3種類の粉体を用いた。これらのMoO₃粉体をFig. 1に示す様に仮焼・粉砕後のフェライト粉体に混合し、Fig. 3に示す外径5mm、高さ3mmのアルミ容器中にセットし2ton/cm²の圧力で成形後、その表面をEPMA(島津製作所製電子線マイクロアナライザー:EPMA-C1 MODEL 40)にてライン分析し、モリブデン元素の強度からMoO₃粉末の混合度を評価した。同様のプロセスにてフェライト粉体、(a)粉体及び、(c)粉体についても試料を作製した。測定条件は電子線のプローブ径1 μ mで500 μ mの距離を500ステップ、各サンプリングタイム1秒にて分析した。面分析についてはEDX(TOPCON社製ABT-60型に付属)にて120 μ m \times 80 μ mの領域を256 \times 200ポイント分析した。

2.2 トロイダルコアの作製と磁気特性の評価

得られたフェライト粉体に所定量秤量した各種粒径のMoO₃粉末を添加し、PVA水溶液を加えて造粒した。その後トロイダル形状に成形し、Fig. 4に示す温度パターン及び雰囲気により焼成した。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濃度をコントロールしながら冷却した⁹⁾。焼成によって得られた焼結体の寸法は外径15mm、内径9mm、高さ3mm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(HP社製4194A)を用いて室温、10kHzにおける値を測定した。また試料密度をアルキメデス法にて求め、

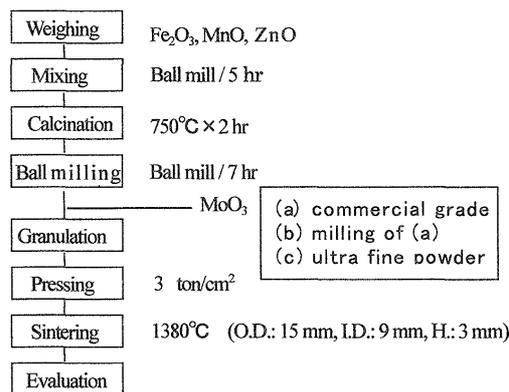


Fig. 1 Flow chart of the experimental procedure.

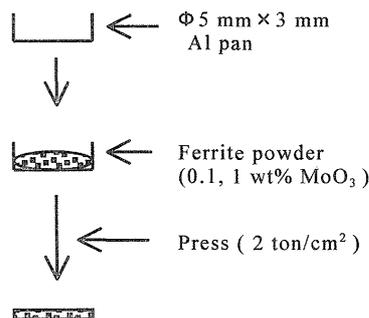


Fig. 3 Schematic illustration of specimens for EPMA.

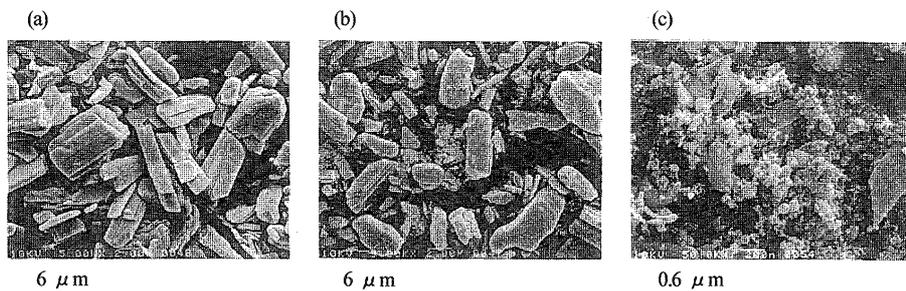


Fig. 2 SEM photographs of MoO₃ particles.

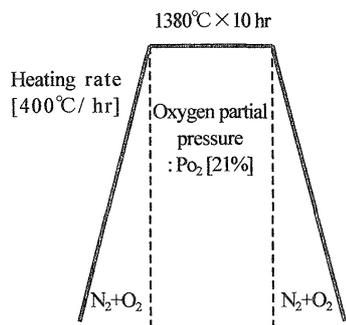


Fig. 4 Sintering patterns.

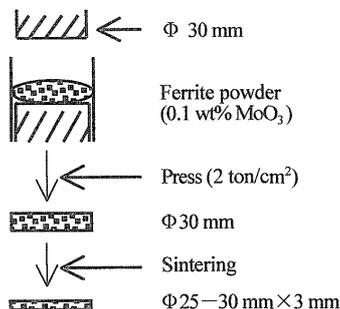


Fig. 5 Schematic illustration of specimens for X-ray fluorescence spectrometry (XF).

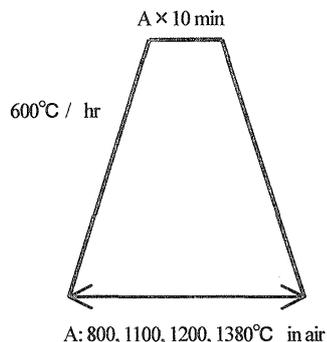


Fig. 6 Sintering patterns.

試料の真密度から気孔率を算出した。

2.3 焼成後の MoO₃ 含有量の評価

2.2 で得た造粒粉体 (各 MoO₃ の添加量 0.1wt%) を Fig. 5 に示す様に外径 30mm の円柱状の金型中にて 2ton/cm² の圧力で成形し, Fig. 6 に示す温度パターンにより各焼成温度にて焼成した。得られた試料を蛍光 X 線分析装置 (理学電機製; RIX3000 型) にて分析し, 各温度で焼成した試料の MoO₃ の含有量を求めた。

2.4 MoO₃ 粉体の蒸発量の評価

(c) 粉体の重量変化については, 理学電機製, Thermo plus TG 8126 型を使用し標準物質として α-Al₂O₃ を用い, 700°C~1000°C 間での範囲を 300 °C/hr, 600 °C/hr, 1200 °C/hr の昇温速度で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 MoO₃ の粒子径及び, フェライト粉体に添加した際の混合度の評価

Fig. 2 に実験に用いた MoO₃ 粉体の SEM 写真の代表例を示す。(a) 粉体は厚さ 1~2 μm の板状で, 写真から目視で推定される粒子径は 10 μm 以下であり, それらが数枚積み重なった構造をしている。(b) 粉体は (a) 粉体に比べ不定形の微粒子の割合が増加している。(c) 粉体は 0.1 μm 以下の球状粒子と共に薄い鱗片状の粒子 (厚さ数十 nm, 幅 0.2~0.3 μm 付近) が存在している。

Fig. 7 にフェライト粉体のみ及び, (a), (c) 粉体のみの EPMA によるライン分析の結果を示す。フェライト粉体については Mo 元素の強度が 50 付近で, その値は Mo 元素が存在していない場

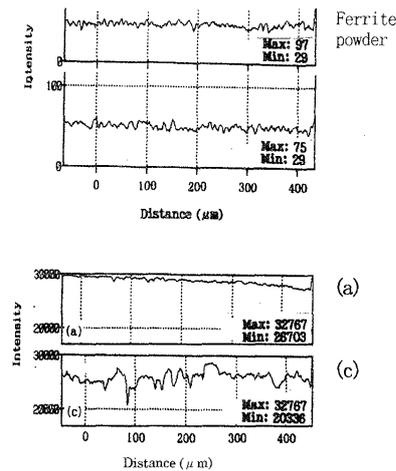


Fig. 7 EPMA line profiles of ferrite powders and MoO₃ Powder: (a) commercial grade, (c) ultra-fine powder.

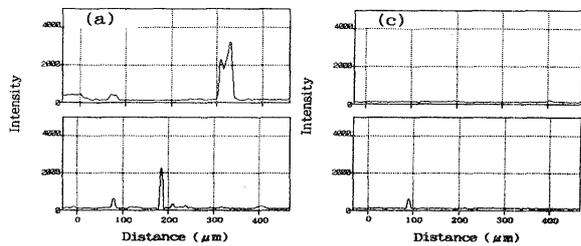


Fig. 8 EPMA line profiles of MoO₃ powder (MoO₃content:0.1 wt%) : (a) commercial grade, (b) milling of (a), (c) ultra-fine powder.

Fig. 9 EPMA line profiles of MoO₃ Powder (MoO₃content:1.0 wt%) : (a) commercial grade, (c) ultra-fine powder.

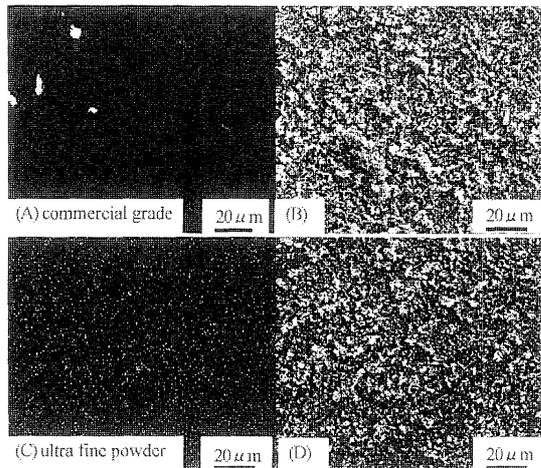
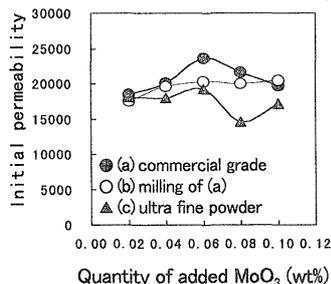
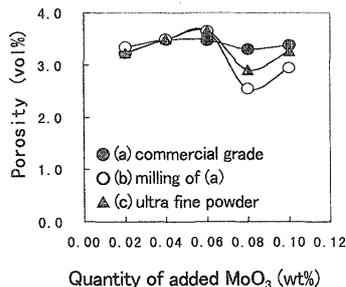
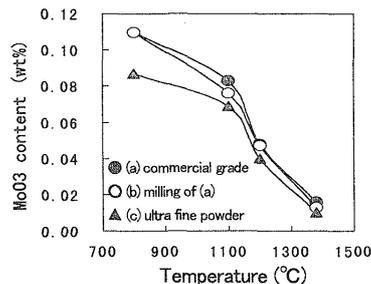


Fig. 10 Element analysis of MoO₃ by EPMA (A: Mo element, B: SEM image, C: Mo element, D: SEM image).

合のベースラインを示す。(a), (c)粉体の結果については、その強度が30000付近と3桁程高くなっている。Fig. 8 にフェライト粉体に対し各 MoO₃ 粉体を 0.1wt%混合した場合の評価結果について示す。(a), (b)粉体については、局所的な偏析が確認されるが、(c)粉体について偏析は確認されない。次に各 MoO₃ 粉体を 1wt%混合した結果を Fig. 9 に示す。(c)粉体は偏析が局所的にしか確認されないが、(a)粉体は複数の箇所にも偏析が確認された。そこでこの2試料の面分析を行い2次元的に評価した。その結果、Fig. 10 に示す様にライン分析の結果同様、(a)粉体については複数箇所の偏析が確認された。(c)粉体については超微粒子が均一に分散している状態が確認された。この結果から MoO₃ による結晶粒成長の促進効果としては、(a)粉体に比べ(c)粉体の方がより優れていると考えられた。つまり一定量の Mo⁶⁺

イオンが存在する場合、均一に粒界近傍に存在することによって、粒界近傍の金属イオン空格子量が増加し、粒界の移動速度が上昇し、結晶粒子径が増大することによって初透磁率が向上すると考えられるためである。

Fig. 11 に各 MoO₃ 粉体の添加量による初透磁率の変化を示す。その結果、(a)粉体については添加量が 0.06wt%付近に最大値を示し、ほぼ前回の報告と同様な挙動を示した。(b)粉体については、添加量にあまり依存せずほぼ一定値を示し、(c)粉体については、0.06wt%付近まではほぼ一定で 0.08wt%以降減少傾向となった。3種類の MoO₃ 粉体を比較すると、当初その効果が期待された(c)粉体はどの添加量においても最も初透磁率値が低く、(a)粉体が最も効果的であることがわかった。次に Fig. 12 に各 MoO₃ 粉体の添加量による気孔率の変化について示す。(a)粉体については、前報同様この添加範囲ではほぼ一定値を示している、一方(b), (c)粉体については、0.08wt%付近にて最小値をとっている。前回の結論では、気孔率が最小値をとる MoO₃ の添加量と初透磁率が最大値を示す MoO₃ の添加量がほぼ一致することから、緻密な焼結体を作製することが初透磁率向上の一因であるとした。しかし今回の検討結果では、気孔率のみでは説明できないその他の因子が存在していると考えられる。添加量が 0.06wt%では、3種類の MoO₃ 粉体の気孔率に大差はないが、初透磁率は(a) > (b) > (c)の順で小さくなり明確な差が確認される。そして Table 1 に示すように添加量 0.06wt%において結晶粒子径を見ても初透磁率値の序列と同様である。添加量が 0.08wt%では、初透磁率値は(a) > (b) > (c)の順に減少しているが、気孔率は(b) < (c) < (a)となり(b), (c)粉体を添加した試料は比較的緻密であるにもかかわらず(a)粉体に比べ低い初透磁率値しか示さない。Table 1 に示す結晶粒子径を見ても、(a)粉体については添加量によって大差はないが、(b), (c)粉体は添加量が多くなると気孔率が減少し、結晶粒子径は(a)粉体を凌ぐ値となっている。

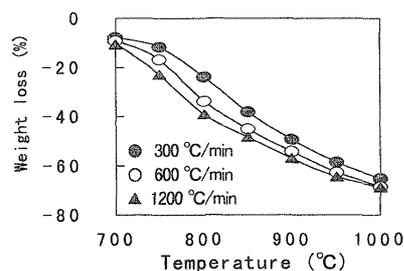
Fig. 11 Dependence of μ_i on MoO_3 .Fig. 12 Dependence of the porosity on MoO_3 .Fig. 13 Dependence of the MoO_3 content on the sintering temperature.Table 1 Dependence of the average grain size on the quantity of MoO_3 .

	0.06 wt%	0.08 wt%
(a):commercial grade	30 μm	29 μm
(b):milling of (a)	25 "	35 "
(c):ultra fine powder	23 "	30 "

MoO_3 粉体の添加量が増加したことにより、緻密化し結晶粒子径が増加したにも関わらず初透磁率値は、(b)粉体についてはほぼ一定、(c)粉体については、著しく減少している。これらの結果は添加量が 0.06wt%付近では次のように解釈できる。粒子径の異なる MoO_3 粉体のフェライトコア中での残存量について調べたところ、Fig. 13 に示す様にどの焼成温度においても残存する MoO_3 粉体の量は(a) > (b) > (c)となり、粉体の粒子径が小さくなるとフェライトコア中での MoO_3 粉体の残存量が少なくなることがわかった。そして MoO_3 粉体の粒子径が小さくなるにつれて粒界近傍に存在する Mo^{6+} イオンが金属イオン格子内部に侵入する前に蒸発しその結果、粒界近傍の金属イオン空格子量が増加せず、粒界の移動速度に対する影響も少なく、結晶粒子径を増大させる効果が小さいため、初透磁率が向上しなかったものと推察される。0.08wt%付近では気孔率が減少し、結晶粒子径が増加しているにもかかわらず、初透磁率値は一定或いは減少している。このことは更に調査を要するが、緻密化によるコア内部の応力の影響により初透磁率値が減少しているのではないかと推察される。しかし MoO_3 粉体の蒸発量を最小限に抑制でき、コア内部の応力を緩和させる焼成条件を更に検討すれば効果が期待できると考えられる。そこで(c)粉体のみを蒸発量を昇温スピードを変えて評価し、蒸発量の制御が可能か否かについて調べた。その結果、Fig. 14 に示す様に昇温スピードを現在の条件より速くすることによって MoO_3 粉体の蒸発量を抑制できることがわかった。この結果を Fig. 4 の昇温条件にて適用すれば、(c)粉体を用いて初透磁率値を改善することが可能ではないかと考えられる。

4. まとめ

高透磁率なMn-Znフェライトを製造するため、 MoO_3 粉体の粒子径に注目し、粒子径とフェライト粉体への混合度及び、その時の初透磁率値の関係について調べ以下の結論を得た。

Fig. 14 Thermogravimetric curves of MoO_3 powder (ultra-fine powder).

・ MoO_3 粉体の粒子径は混合度や初透磁率値に影響する。超微粒子を用いるとフェライト粉体中への均一な分散が可能となるが、初透磁率値に対しては、従来の昇温条件では期待された効果は得られない。逆に比較的大きい粒子径にて高い初透磁率値が得られることがわかった。

・ MoO_3 粉体の粒子径が小さくなると、焼成時の MoO_3 粉体の蒸発量が多くなることがわかった。このことが MoO_3 粉体を添加しても初透磁率値を向上させることができない要因の一つと考えられる。

・ しかし超微粒子はフェライト粉体中へ均一に混合、分散できるため焼成条件、特に昇温スピードを更に検討し、 MoO_3 粉体の蒸発量を最小限に抑制できれば、緻密で結晶粒子径が大きい高透磁率材料が得られると期待される。

謝辞 EPMA, EDX分析をしていただいた株式会社富士電化環境センター 美和千裕氏、および蛍光X線分析をしていただいた小松原勇人氏に深く感謝いたします。

文献

- 1) 安原克志, 掘野賢治, 野村武史, 佐野忠勝: 日本応用磁気学会誌, 19, 417(1995).
- 2) 小野清人, 松尾良夫, 石倉誠: 日本応用磁気学会誌, 22, 661(1998).
- 3) K. Ohta: J. Phys. Soc. Jpn., 18, 685(1963).
- 4) K. Ohta, Y. Nagata, and H. Saji: Adv. Ceram., 16, 139(1985).
- 5) E. Roess, I. Hanke, and E. Moser: Z. Angew. Phys., 17, 59(1964).
- 6) T. Nomura, K. Okutani, and T. Ochiai: FINE CERAMICS, P. 254(1987).
- 7) 小野清人, 松尾良夫, 石倉誠: 第20回日本応用磁気学会学術講演概要集, 習志野, 1996, p. 346.
- 8) Y. Matsuo, K. Ono, M. Ishikura, and I. Sasaki: IEEE Trans. Magn., 33, 3751(1997).
- 9) R. Morineau: Phys. Stat. Sol., (a)38, 559(1976).