

リサイクルMnZnフェライトの磁気特性と電子部品への応用

Magnetic Properties of Recycled Mn-Zn Ferrite and their Applications to Magnetic Parts

松尾良夫・橋本敏隆・中尾文昭・渡辺武司

FDK (株), 静岡県湖西市鷺津 2281 (〒431-0495)

Y. Matsuo, T. Hashimoto, T. Watanabe and F. Nakao

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

(2000年10月6日受理、2000年12月6日採録)

We studied the possibility of creating electronic components using recycled powder prepared by grinding sludge of MnZn ferrite and commercially available clay for earthenware. The effects of the mixing ratios and heat treatment conditions on the magnetic properties and microstructures of sintered samples were investigated. As the result, we found that it is possible to utilize the mixtures as composite materials for producing electromagnetic wave absorbers with better properties than those currently in use ($R.L. \geq 20$ dB). The matching frequency and matching thickness were controlled 0.9 GHz to 5.5 GHz and 8 mm to 4 mm, respectively.

Key words: Mn-Zn ferrite, recycle powder, core loss, electromagnetic wave absorbers, initial permeability

1. はじめに

近年、『地球環境配慮』の観点から、官民一体となった活発な環境改善活動が至るところで行われている。FDKにおいても“省エネ”、“省資源”、“リサイクル化”を合い言葉に積極的このような活動を推進している。この一環としてFDKでは、《21世紀の大気汚染問題の解決》を目的として電気自動車や無人搬送システムに利用される非接触充電システム (Fig. 1) [1, 2] 用フェライトコアの開発、及びフェライトコアのリサイクル化を利用した浜名湖の環境改善等に取り組んでいる[3]。

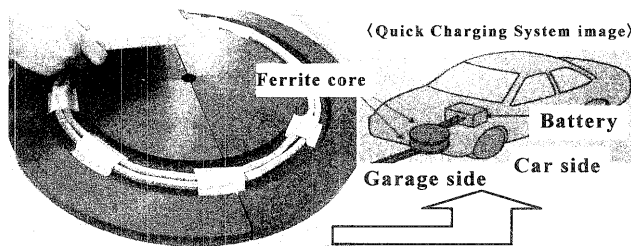


Fig. 1 Ferrite core for a Quick Inductive Charging System. (Diameter: 520 mm, Thickness: 20 mm, Weight: 17 kg).

非接触方式は接触式のトランスを1次側と2次側の中間で分割したコネクタが使用されており、この回路には高周波スイッチング方式(100~370 kHz)が採用されている[4]。そのため材料としては主にMnZn系のフェライトコアが使用されている。ここで用いられるMnZn系フェライトコアは、寸法形状を調整するため研削を行う必要がある。その際、多量の研削スラッジが発生し、大部分は廃棄処理されている。しかしこの研削スラッジは非磁性不純

物の含有量が少なく、比較的純度の高い磁性材料であり、再利用できる可能性がある。また近年、地球規模の環境保全などの観点から、産業廃棄物は極力その量を削減することが社会的に要請されており、当社においても『再生して使う』を合い言葉として廃棄粉体のリサイクル化を積極的に行っている。

そこで本研究ではこの廃棄用のMnZn系フェライト粉体と非磁性粉体との複合化によって、新しい材料としての可能性を検討したので報告する。

3. 実験方法

非接触充電システムに利用されているMnZn系フェライトコア [1, 2] (FDK製6H40材)をFig. 2に示す平面研磨機装置 (OKAMOTO MACHINE TOOL WORKS LTD, 仕様: PFG-500C, 砥石: 外形×幅×内径: 180×15×31, 回転速度: 3400 rpm)を用いて研削を行い、そこで発生した研削スラッジをFig. 3のマグネットロールにて回収した。

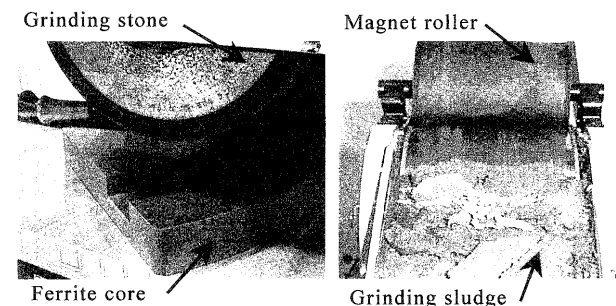


Fig. 2 Schematic illustration of grinding machine. **Fig. 3** Schematic illustration of magnet roller.

乾燥後のスラッジに市販の非磁性粉体(工業用陶土)を所定量秤量し、混合機にて乾式混合した。混合粉体はトロイダル形状に成形し、トップ温度1250℃~1370℃付近の温度で酸素分圧を制御しながら焼成した。得られた試料(外形15 mm, 内径9 mm, 厚さ3 mm)についてコアロス値(BHアナライザー, SY-8232: IWATSU社製)、初透磁率(インピーダンスアナライザ: HP社製 4191A)及び、EPMA(島津製作所製電子線マイクロアナライザー: EPMA-C1 MODEL 40)やEDX(TOPCON社製ABT-60型に付属)にて微細構造等の観察を行った。試料の密度はアルキメデス法にて測定した。また混合粉体とゴム系樹脂を混練後、肉厚1 mmのシート状とし、この試料をトロイダル形状(外径: 7 mm, 内径3 mm, 厚さ1 mm)に加工し、高周波特性を測定した。評価方法は、ベクトルネットワークアナライザー(HP8753C)と同軸管(外径: 7 mm, 内径: 3 mm)のSパラメータ用測定治具を使用した。30 MHz~6 GHzの測定周波数帯域で S_{11} (複素反射率)及び、 S_{21} (複素透過率)

パラメータを測定し、これらの値から複素比透磁率 (μ_r) と複素比誘電率 (ϵ_r) を求めた。そしてこの値を式 (1), (2) に代入し、反射減衰量 (Return Loss) から電波吸収特性を評価した[5-7]。

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (1)$$

Z : 規格化入力インピーダンス, $j: \sqrt{-1}$
 d : 試料の厚さ, λ : 波長,

$$\text{Return Loss (R.L.)} = -20 \log_{10} \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (2)$$

Z_0 : 真空の固有インピーダンス

4. 実験結果および考察

3.1 実験に用いた粉体の評価

Fig. 4 に実験に用いた (a) 非磁性粉体 (工業用陶土) 及び、(b) 乾燥後の MnZn スラッジの SEM 写真を、Fig. 5 に各粉体の粒度分布と平均粒子径の代表例を示す。工業用の陶土は可塑性成分であるカオリン鉱物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を含み、その結晶構造は Al や Si イオンからなる層状構造である[8]。そのため粉末 SEM 写真 (a) に示されているように厚さ数 μm ~ 数十 μm 、径 μm ~ 数十 μm の六角板状またはりん (鱗) 片状の粒子であり、その平均粒子径は $10.8 \mu\text{m}$ であった。また粒子の凝集は比較的少ないことが分かった。一方、MnZn スラッジは焼成されたコアが Fig. 2 に示す研削砥石で研削された後に発生したものである。そのため研削条件によって、その粒子形状や粒度分布が異なると考えられる。しかし SEM 写真 (b) に示すように比較的均一で微細な凝集粉末であることが確認された。また、Fig. 5 に示すように平均粒子系は $6.8 \mu\text{m}$ で粒度分布は比較的シャープであることが分かった。

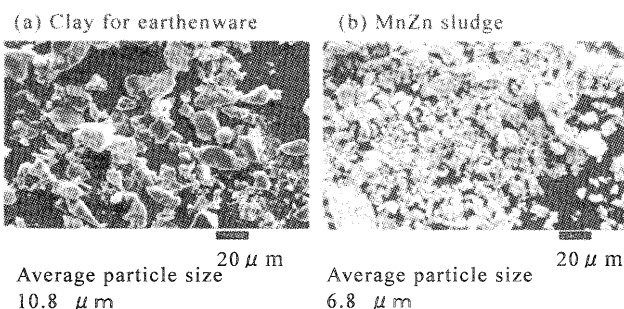


Fig. 4 SEM micrographs of the starting powders: (a) clay for earthenware, (b) grinding sludge of MnZn.

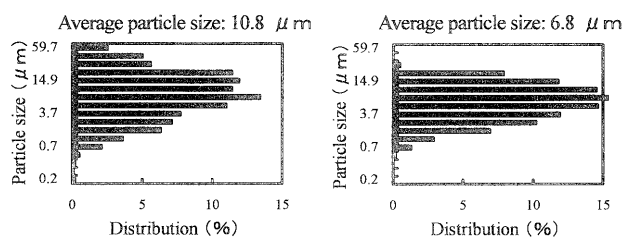


Fig. 5 Particle distribution of various powders: (a) clay for earthenware, (b) grinding sludge of MnZn.

Table. 1 に出発粉末の化学組成を示す。工業用の陶土は前述したように可塑性成分であるカオリン鉱物、非可塑性成分であり機械的強度を向上させる骨格成分であるシリカ、高温で磁器化と焼結を促進するガラス相成分からなる[9]。これら陶磁器の3要素を構成しているのが Table. 1 (a) に示す化合物である。一方、(b) に示す MnZn スラッジは MnZn フェライトの基本成分である Fe_2O_3 , MnO, ZnO からなり、その他、微量成分が含まれていた。研削時の砥石成分である SiO_2 や Al_2O_3 はほとんど含まれておらず、非常に純度の高い粉末であることが分かった。Fig. 6 に混合した粉体 (工業用陶土に MnZn スラッジを 25 wt%, 50 wt%, 75 wt% 混合) を成形し、その表面を EPMA による元素マッピングによって粉体の混合度を確認した[10]。MnZn スラッジは Fe、工業用陶土は Si を利用して評価した。その結果、どの条件においても比較的均一に混合されていることが確認された。

Table 1 Chemical composition of starting materials.

(a) Clay for earthenware		(b) MnZn sludge	
SiO_2	62.1 (wt%)	Fe_2O_3	70.3 (wt%)
Al_2O_3	28.8 (wt%)	MnO	21.6 (wt%)
Fe_2O_3	1.9 (wt%)	ZnO	7.4 (wt%)
K_2O	2.9 (wt%)	CaO	0.04 (wt%)
CaO	1.0 (wt%)	SiO_2	0.05 (wt%)
TiO_2	0.9 (wt%)	Al_2O_3	0.02 (wt%)

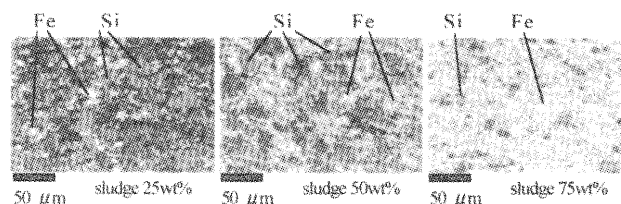


Fig. 6 Element analysis of Fe and Si by EPMA.

3.2 成形性

各混合条件 (MnZn スラッジの量: 100 wt%, 75 wt%, 50 wt%, 25 wt%) で作製した粉体の成形性を確認した。その結果、MnZn スラッジの量が 75 wt%, 50 wt%, 25 wt% では成形時に PVA 等のバインダーなしでも成形性は良好であった。一方、MnZn スラッジの量が 100 wt% の粉体は、成形後の試料にワレ、カケが多く発生した。そのため成型時に所定量のバインダーが必要であった。これは前述したように工業用の陶土には可塑性成分であるカオリン鉱物及び微量の有機物成分が含まれているため、これらの成分がバインダーと同様な作用を発現させたものと考えられる。

3.3 磁気特性の評価

Fig. 7 に 6H40 材、MnZn スラッジ及び、工業用陶土に MnZn スラッジを 75 wt% 混合した試料の焼成温度によるコアロス値の変化を示す。その結果、MnZn スラッジは 6H40 材の 3 倍以上、MnZn スラッジ 75 wt% の試料は 10 倍以上のコアロス値を示すことが確認された。この要因としては Fig. 8 に示すように保磁力の大きさが影響している。スラッジの保磁力値は 6H40 材の 4 倍以上、工業用陶土を混合した試料の保磁力値は 60 倍以上と極端に大きくなっており、これによってヒステリシス損失が大きくなりコアロス値が増加したものと考えられる。この保磁力値の増加は、①研削時に混入した微量不純物による影響、②スラッジは一度焼

成された粉体であり、粉体表面の活性度が低下しており再焼成による緻密化が不十分であるため、十分な密度が得られず多数の空孔が存在している影響であると考えられる。そのためこのような非磁性不純物や空孔によって磁壁移動が抑制され保磁力値が増加したものと推測される。

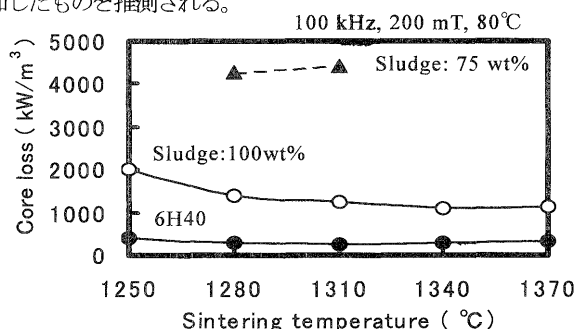


Fig. 7 Relationship between the core loss and sintering temperature.

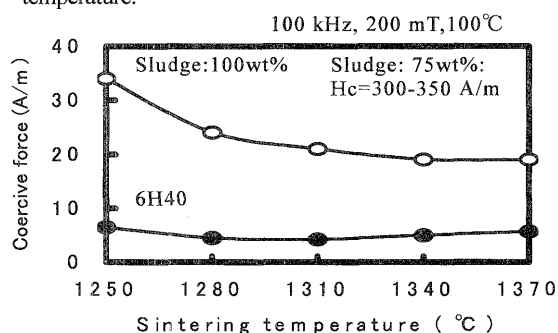


Fig. 8 Relationship between the coercive force and sintering temperature.

Fig. 9 に周波数 3MHz、室温で測定した初透磁率値の焼成温度による変化を示す。その結果、MnZn スラッジ 100 wt% の初透磁率値は 1000 付近、スラッジ 75 wt% 混合した試料は 50~60 付近、スラッジ 50 wt% 混合した試料は 30 程度であった。スラッジの量が減少するにしたがって初透磁率値が激減している原因は、Fig. 10 に示すように工業用陶土の含有率が増加することによって焼成密度が減少するためである。これは磁性粉体の絶対量が減少し、非磁性粉体によって磁性粉体が分離され、更に非磁性粉体の含有量が多くなると、Fig. 11 に示すように焼成 (1310 °C) 後、試料内部

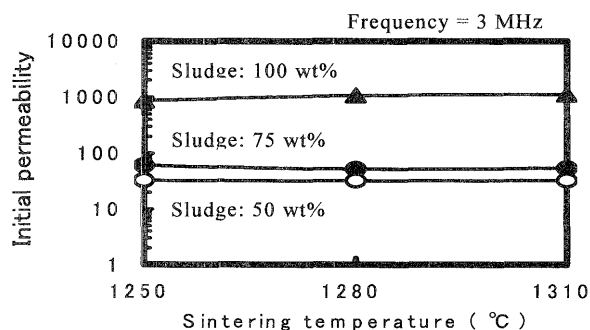


Fig. 9 Relationship between the initial permeability and sintering temperature.

の空孔が増加し密度の絶対値が低くなるためであると考えられる [Fig. 11 (c) スラッジ量 75 wt% の空孔部 (1) とそれ以外の領域 (2) を EDX にて分析した [10]。その結果、Table. 2 に示すように、黒っぽく見える空孔部 (1) は SiO_2 や Al_2O_3 などの陶土成分が多く、

それ以外の領域 (2) はフェライト成分が多いことがわかった。つまり前述した保磁力値の結果と同様に、非磁性介在物の増加によって磁壁移動が著しく阻害され、初透磁率値が激減したと推察される。

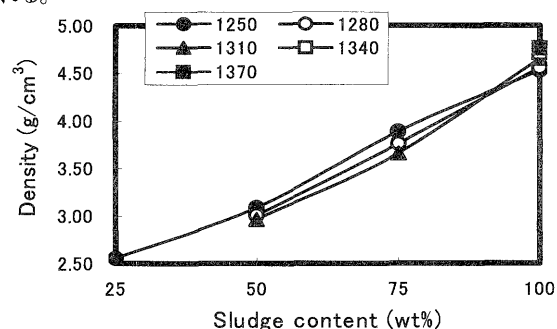


Fig. 10 Relationship between the density and sludge content.

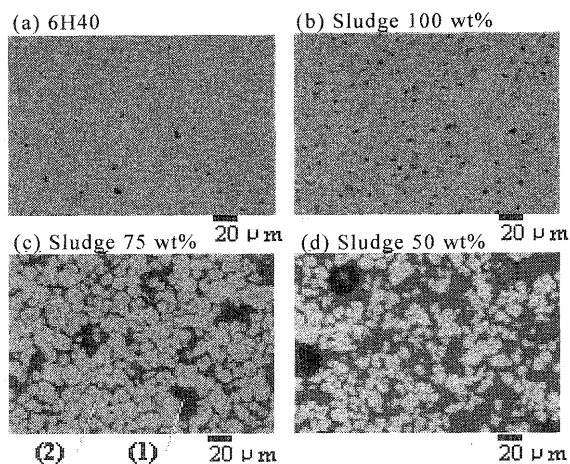


Fig. 11 SEM photographs of the polished surface of specimens sintered at 1310°C.

Table 2 Chemical component texture in the (c) sludge 75wt% [region(1) and region(2)] .

Region (1)		Region (2)	
SiO_2	69.79 (wt%)	Fe_2O_3	69.57 (wt%)
Al_2O_3	8.50 (wt%)	MnO	19.66 (wt%)
Fe_2O_3	4.92 (wt%)	ZnO	5.97 (wt%)
K_2O	3.06 (wt%)	TiO_2	0.63 (wt%)
CaO	1.03 (wt%)	Al_2O_3	4.17 (wt%)
MnO	11.11 (wt%)		
ZnO	1.58 (wt%)		

3.4 電波吸収特性の評価

混合粉体とゴム系樹脂を混練後、トロイダル形状に加工し、試料 (肉厚 1 mm) の密度を測定した。その結果、Fig. 12 に示すようにスラッジ量が 100 wt% では、FDK 市販材の PE45 材 (ノイズ対策用 MnZn 系フェライトシート) [11] とほぼ同等の値であった。その後スラッジ量が減少するに従って密度は小さくなる傾向であった。次にこれらの試料を同軸管 S パラメータ法 [5-7] によって、試料の材料定数 [複素比透磁率 ($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$) と複素比誘電率 ($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)] を求め PE45 材と比較した。その結果、Fig. 13 に示すように 100 MHz において比透磁率の実数部 (μ_r') は PE45 材が最も高く 8、スラッジ量 100 wt% で 5.3、その後スラッジ量が減少するに従い 1.4 付近まで低下した。また

虚数部(μ'')が最大となる共振周波数はPE45材が1 GHz 付近、その他の試料はスラッジ量によって2 GHz~4 GHz 付近まで変化した。比誘電率の実数部(ϵ')については、スラッジ量が減少するに従い27~8~低下した。虚数部(ϵ'')については最小値が2~0.4 程度であった。次にここで得られた材料定数を式(1)、(2)に代入し、厚さdをパラメータとして変化させた時の反射減衰量(R.L.)を求めた。その結果、Fig. 14に示すように、試料厚さ4 mm~8 mm 程度でR.L. ≥ 20 dBの値が得られた。この結果をFDK製JB材(ゴム系電波吸収体)と比較すると、スラッジ量100 wt%ではJB08材、スラッジ量75 wt%ではJB1材、JB1A材に類似する特性が得れた。一方、スラッジ量50 wt%ではJB2材より更に高い周波数帯域にてR.L. ≥ 20 dBの値が得られた。このようにFDK市販のゴム系電波吸収体は、整合周波数0.9 GHz~2.7 GHzの範囲でR.L. ≥ 20 dBであるのに対して、今回製作した試料は、スラッジ含有量によって整合周波数0.9 GHz~5.5 GHzの範囲でR.L. ≥ 20 dBを実現することが可能であることが確認された。

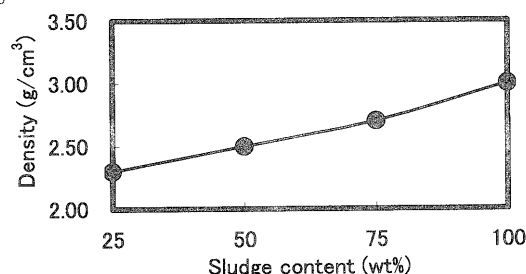


Fig. 12 Relationship between the density of rubber sheet and sludge content.

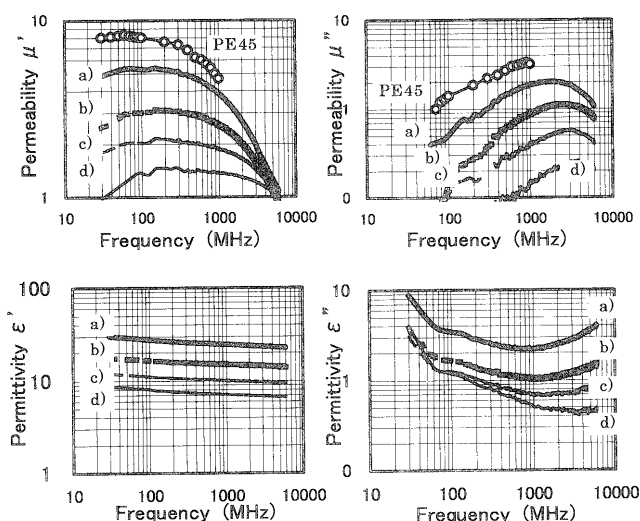


Fig. 13 Frequency dependencies of the real and imaginary part of relative complex permeability (μ' and μ'') and relative complex permittivity (ϵ' and ϵ'')
a): sludge 100wt%, b): sludge 75wt%,
c): sludge 50wt%, d): sludge 25wt%.

これらの要因としてはMnZn系スラッジの複素比透磁率や工業用陶土の複素比誘電率及び、ゴムの物性などが適正な条件を発現されたものと考えられる。詳細な作用については、今後更に検討を行う必要がある。

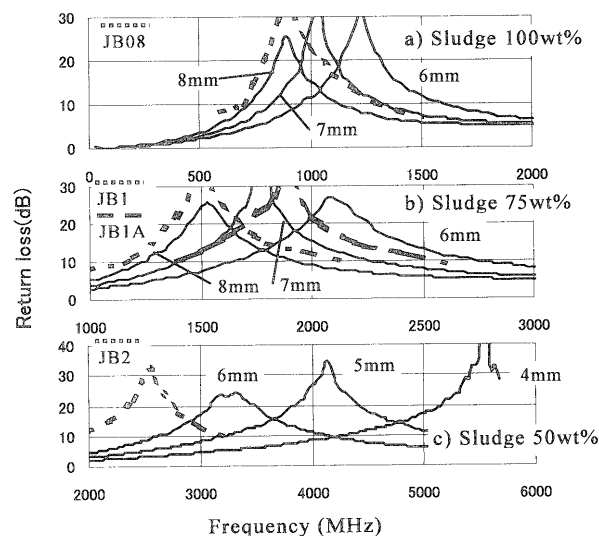


Fig. 14 Frequency dependencies of the return loss.

5. まとめ

今回、リサイクル材料として研削後得られたMnZn系スラッジと市販の工業用陶土を複合化し、得られた試料の各種物性を評価後、電子部品としての可能性を検討した。その結果、以下に示す知見を得た。

1. 研削後得られたMnZnスラッジは、研削時の砥石成分であるSiO₂やAl₂O₃はほとんど含まれておらず、磁性体成分98.3%と非常に純度の高い磁性粉末であることがわかった。
2. MnZnスラッジに工業用陶土を混合することによって、バインダーを使用しなくても成形性が良好であり、ワレやカケなどもほとんど存在しないことが確認された。
3. 所定量の工業用陶土を混合することによって、磁気特性を容易に制御でき、より軽量の磁性部品が得られた。
4. 工業用陶土の混合によって、反射減衰量 R.L. ≥ 20 dB、その時の整合周波数 $f_m = 0.9$ GHz (試料厚さ: 8 mm) から $f_m = 5.5$ GHz (試料厚さ: 4 mm) を示し、電波吸収体やノイズ対策用シートとして利用できることが確認された。

謝 辞 EPMA、EDX、粒度分布及び、蛍光X線分析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 氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Y. Matsuo, S. Otobe, F. Nakao, H. Sakamoto, *EVS-16 (16th International Electric Vehicle Symposium)*, Beijing, (1999).
- 2) Y. Matsuo, K. Ono, M. Kondoh, F. Nakao: *FP-06, Digests of the 2000 Internag-Conference* (Toronto).
- 3) 浜名湖をめぐる研究者の会, 第8回ワークショップ (1999).
- 4) D. Ouwerkerk, T. Sekimori, H. Satoh, *JVEA Electric Vehicle Forum*, 181 (1998).
- 5) 石倉誠: 第16回 武井サナ資料, 9 (1996).
- 6) 上野秀典 他: 日本応用磁気学会誌, 22, 881 (1998).
- 7) 前田興志亮 他: 日本応用磁気学会誌, 24, 895 (2000).
- 8) 吉澤四郎 他: 無機工業化学, 朝倉書店 (1979).
- 9) 南雲龍: 陶芸, 日留出版社 (1972).
- 10) 松尾良夫 他: 日本応用磁気学会誌, 23, 1413 (1999).
- 11) 中山恵次: *EMC*, No. 138, 36 (1999).