

高温で高い磁束密度を有する Mn-Znフェライトの開発

Development of Mn-Zn Ferrites with High Bs at High Temperature

野口 伸* Shin Noguchi
高野秀一** Shuichi Takano
小湯原徳和** Norikazu Koyuhara
高橋昌弘*** Masahiro Takahashi

373Kの高温においても高い磁束密度を有するソフトフェライト材料を開発するために、 Fe_2O_3 を60～85mol%含むMn-Znフェライトの磁気特性を調べた。窒素雰囲気中で焼成を行うことにより、 Fe_2O_3 が70mol%近傍の組成において、550mTという高いBsが373Kで得られた。同一組成でも試料中に含まれる Fe^{2+} イオンの量によってBsの値が左右されるため、適切なプロセスパラメーターの選択により Fe^{2+} の量を所定の値に制御することが高いBsを得るために重要である。この材料を用いて作製したチョークコイルは、従来材に比較して直流重畳特性が約20%向上した。

Magnetic properties of Mn-Zn ferrites with compositions ranging from 60 to 85mol% Fe_2O_3 have been investigated in order to obtain high magnetic flux densities at high temperatures around 373K. The maximum magnetic flux density (Bs) of 550 mT at 373 K was obtained in specimens with compositions of around 70mol% Fe_2O_3 by means of sintering in nitrogen atmosphere. It has been found that the Bs of each specimen with the same composition changes as the number of Fe^{2+} ions changes. Hence, sophisticated control of process parameters is important in order to obtain high Bs in such extremely Fe_2O_3 -rich compositions. The choke coil made of this material exhibits supreme DC superposition characteristics. The characteristics exceed those of conventional materials by about 20%.

① 緒 言

パソコン等の各種情報処理・電子機器の高機能・多機能化が加速しているため、それらに内蔵される電源・DC-DCコンバータも大電流化が進んでおり、これらに使用されるチョークコイルにも大電流でもインダクタンスが低下しない、優れた直流重畳特性が要求されている。このような要求に対して、コアとして使用される磁性材料については高飽和磁束密度化が必須であり、特に使用環境温度は電子部品の発熱等により373K程度となることから、かかる高温で高い飽和磁束密度を有することが必要とされる。

Mn-ZnフェライトやNi-Znフェライトなどのソフトフェライト材料は、優れた軟磁気特性と酸化物ゆえの高抵抗に起因した低損失、さらに高い形状自由度を有していることなどから、従来からコイルやトランスなどの磁心材料として広く使用されてきた。これらのソフトフェライト材料において高い飽和磁束密度を得るには、本質的に高い磁化を有する（絶対零度における1分子あたりの磁気モーメントが大きい）Mn-Znフェライトを使用する

のが望ましい。しかし、今までに使用されてきた一般的なMn-Znフェライトは Fe_2O_3 を51～55mol%含む組成のものであり、それらのキュリー温度（ T_c ）は450K程度と低いため373Kでは磁束密度が極端に減少してしまうという問題があった。

Mn-Znフェライトの T_c は Fe_2O_3 含有量とともに上昇していくことは良く知られている。しかし、絶対零度における自発磁化は Fe_2O_3 含有量とともに減少するので、ある温度における飽和磁束密度の大きさは T_c の上昇と自発磁化の減少との兼ね合いで決まることになる。このような観点から見積もられたMn-Znフェライトの室温における飽和磁束密度の大きさは、 Fe_2O_3 が75mol%で最大になるという計算結果もある¹⁾。実際、 Fe_2O_3 を65mol%程度含むMn-Znフェライトにおいて、100～500mTの磁束密度が報告されている²⁾。

本研究ではさらなる磁束密度の向上を目指し、 Fe_2O_3 含有量が60～85mol%の広い組成範囲においてMn-Znフェライトを作製し、その磁気特性を調べた。本報告ではそれらの結果について述べる。

* 日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所

** 日立金属株式会社 鳥取工場

*** 日立金属株式会社 特許ライセンス部

* Advanced Electronics Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

** Tottori Works, Hitachi Metals, Ltd.

*** Patent & Licensing Div., Business Development Center, Hitachi Metals, Ltd.

② 実験方法

2.1 試料作製方法

Mn-Znフェライト試料は通常の粉末冶金的手法により作製された。試料作製工程のフローを図1に示す。 Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 、 ZnO 粉末を原料として用い、所定量秤量した後イオン交換水とともにボールミルにて混合した。その後、窒素中、 $1173\text{K} \times 1.5\text{h}$ の条件で仮焼を行った。仮焼後の仮焼粉には、 CaCO_3 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 を加えてボールミルにて粉碎を行った。粉碎後、バインダとしてポリビニルアルコール（PVA）を添加して造粒粉を作製し、油圧プレスを用いてリング形状に成形した。焼結は $1448\text{K} \times 8\text{h}$ の条件で行った。

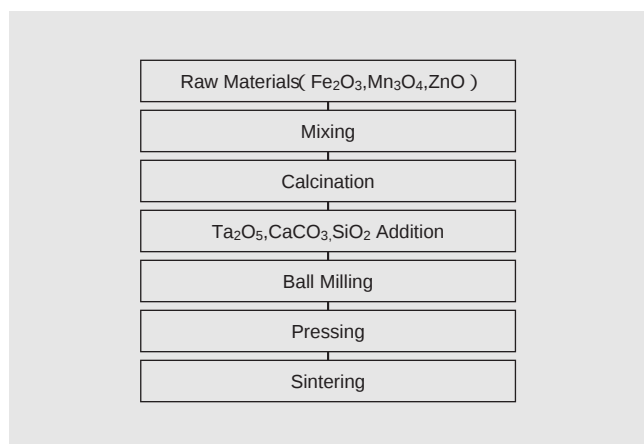


図1 試料作製方法
Fig. 1 Sample preparation.

2.2 測定方法

磁気特性等の評価には外径25mm、内径15mm、厚さ5mmのリング状焼結体試料を用いた。焼結体密度はアルキメデス法によって求めた。初透磁率 μ_i は、20ターンの巻線を施し、LCRメータ（HP4284A）を使用し、 0.85mA 、 10kHz の条件で測定した。飽和磁束密度 B_s （本報告では、 1kA/m 印加時の最大磁束密度を B_s とした）、保磁力 H_{cl} は、直流磁化特性試験装置を用いて測定した。なお、測定試料の巻線数は30ターンとした。

試料中の Fe^{2+} 量は、焼結体を強リン酸に溶解し、ジフェニルアミン - 4 - スルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することによって分析した。また、全Feの量は、塩酸で試料を溶解し、過酸化水素で $\text{Fe}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ の内の Fe^{2+} をすべて Fe^{3+} へと酸化させ、その後塩化第一スズで Fe^{3+} から Fe^{2+} へ還元した後、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することで決定した。 Fe^{3+} 量は全Fe量から Fe^{2+} 量を差し引いて算出した。

仮焼粉のスピネル化率、異相の解析はXRDによって行った。スピネル化率としては、スピネル相の311ピーク強度 I_{311} をヘマタイト相（ Fe_2O_3 ）の104ピーク強度 I_{104} と前述の I_{311} の和で除した値を用いた。

③ 組成とプロセスパラメーターの影響

3.1 焼成時の酸素濃度の影響

Mn-Znフェライトはスピネル型の結晶構造を有し、 MeOFe_2O_3 （ $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$ の混合）の化学式で表される。 Fe_2O_3 が50mol%以上含まれる組成のMn-Znフェライトでは、 Fe_2O_3 の一部が FeO に還元されなければならない。特に本研究が対象としているような Fe_2O_3 を非常に多く含む組成の場合には、より多くの酸素を焼成の過程で取り去る必要がある。従って、かかる Fe_2O_3 過剰組成に対しては従来よりも還元性の雰囲気中で焼成することが必要と考えられる。

図2は、70mol% Fe_2O_3 組成の試料における、 373K での B_s と焼成時の酸素濃度の関係を示したものである。0.5%以上の酸素を含む雰囲気中で焼成された試料は比較的低い B_s しか示さず、特に B_s が極端に低下した酸素濃度5%で焼成した試料内にはヘマタイト（ Fe_2O_3 ）の異相が発生した。一方、酸素濃度0.05%以下で焼成された試料はスピネル単相となり、 550mT の高い B_s を示した。図3には酸素濃度0.003%（窒素中）で焼成された試料のミクロ組織を示したが、結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 前後の均一で微細な組織が得られている。

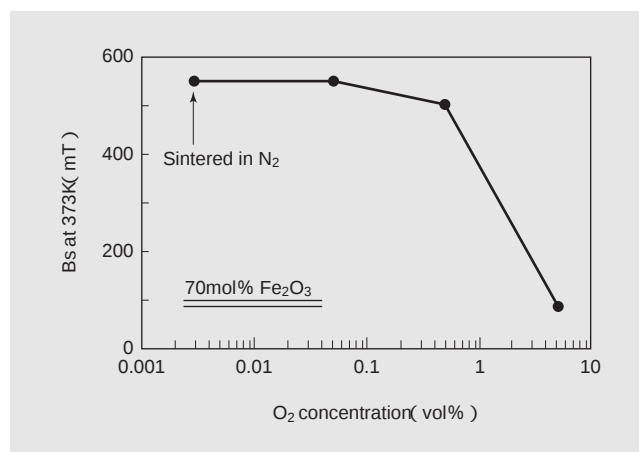


図2 373K における B_s の焼成時酸素濃度依存性
Fig. 2 Dependence of B_s at 373K on oxygen concentration during sintering.

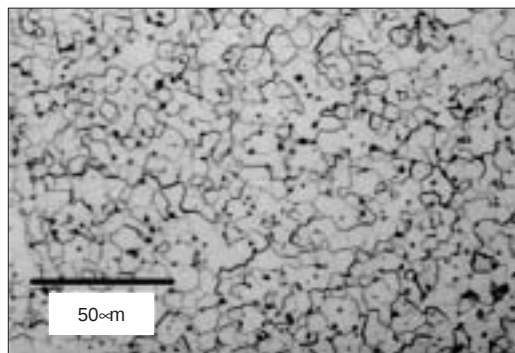


図3 窒素中で焼成した試料のミクロ組織
Fig. 3 Microstructure of the sample sintered in nitrogen atmosphere.

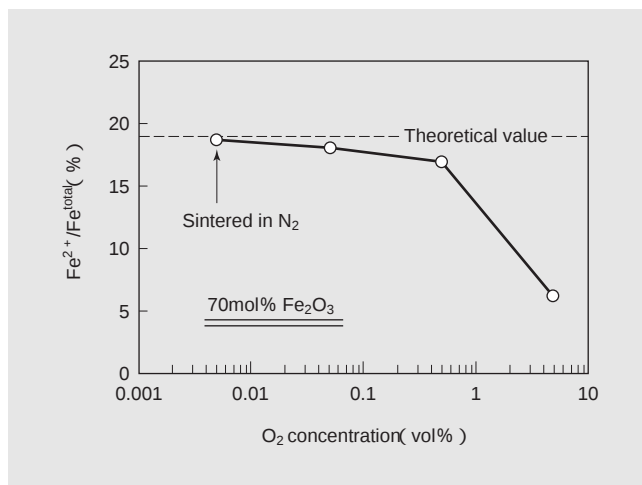
図4 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の焼成時酸素濃度依存性

Fig. 4 Dependence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ on oxygen concentration during sintering.

焼成中の酸素濃度を下げることにより試料の還元が進んでいるかどうかを確認するために、各試料の Fe^{2+} の量を分析した。結果を図4に示す。図4の縦軸は全Feイオンに対する Fe^{2+} の割合を $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ として示してある。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ はいわば試料の還元度を示す指標であり、同一組成ならこの値が高いほどその試料の還元度は高いといえる。図のように酸素濃度が低いほど $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ が増加しており、低酸素濃度雰囲気で焼成を行うことにより試料の還元が促進されることを確認した。

図4には Fe_2O_3 組成量から計算される $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の理論値もあわせて示した。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の理論値は、原料の Fe_2O_3 が上述のスピンル構造の化学式に完全に則って Fe^{2+} と Fe^{3+} に分配された場合の値であり、次の(1)式で計算できる。

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}(\text{理論値}) = 20(X-50)/3X \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここでXは Fe_2O_3 の含有量(mol%)である。なお(1)式の導出方法は付録の項に記した。

図2および図4の結果から、低酸素濃度で焼成した試料は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の値が理論値に近づき、高いBsが得られることがわかる。最も良好な特性を示した酸素濃度0.005%の条件は、純窒素を炉内に流して焼成したものである。この結果から以降の検討では試料を窒素中で焼成することとした。

3.2 バインダ添加量の影響

70mol% Fe_2O_3 組成の試料におけるBsと $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ のバインダ添加量依存性を図5に示す。図に見られるようにバインダ添加量とともに $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ が単調に増加しており、焼成時にバインダが還元剤として働いていることがわかる。これは、本研究のような窒素雰囲気中焼成の場合、バインダであるPVAが分解する際、雰囲気中に酸素がないため試料に含まれている酸素と結合して分解(燃焼)することが原因と考えられる。

図5の中で、点線で示しているのは $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の理論値である。ここでもやはり $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の値が理論値に近

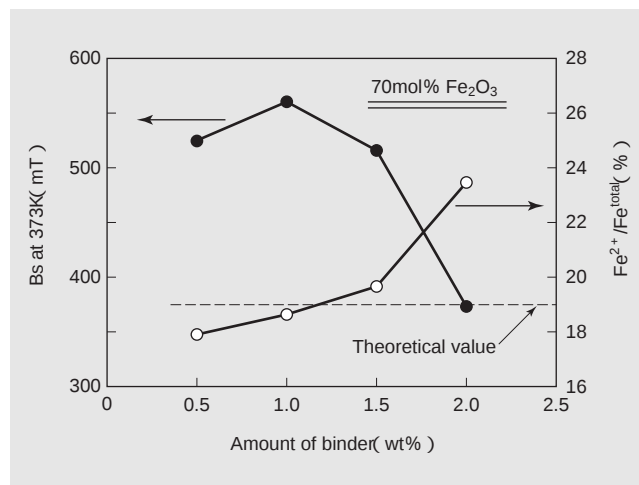
図5 Bsと $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ のバインダ添加量依存性

Fig. 5 Dependence of Bs and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ on amount of binder.

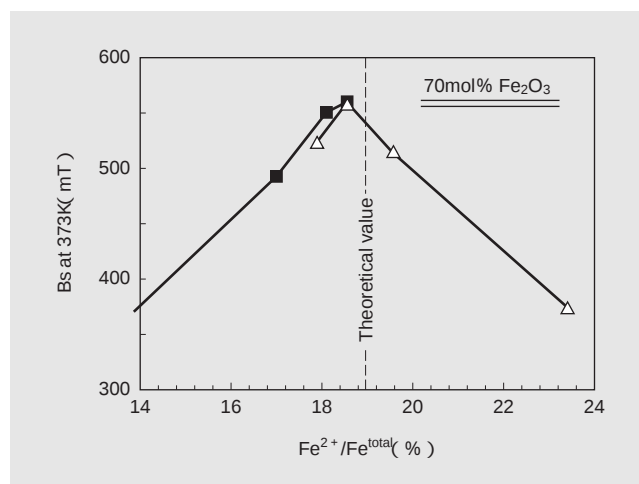


図6 Bsと $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の関係
(○:バインダ依存性試料、■:酸素濃度依存性試料)

Fig. 6 Relationship between Bs and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$, where stands for data of samples with various amounts of binder and ■ corresponds to samples sintered under various oxygen concentration atmospheres.

くなる条件(バインダ添加量1.0wt%)でBsが最大を示している。一方、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ が理論値よりもかなり大きくなったバインダ添加量2.0wt%の試料ではウスタイト(FeO)が異相として析出しており、Bsが顕著に低下した。

図6は焼成時の酸素濃度依存性およびバインダ添加量依存性の実験結果を、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ を横軸にとって整理したものである。酸素濃度依存性のデータとバインダ添加量依存性のデータ点は概ね同一の曲線に乗っていることから、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ がBsを支配する本質的なパラメータになっていることがわかる。紙面の都合上本報告では述べないが仮焼時の雰囲気を窒素から空気に変えることによって $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ が変化し、図6の曲線に沿ってBsが変化することがわかっている³⁾。

Bsと $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の関係が図6のような山型の曲線になる理由は以下のように考えられる。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の値が理

論値より小さすぎる場合には還元不足のため試料内に Fe_2O_3 相が残存し B_s が低下する。逆に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ が理論値より大きすぎると過還元により FeO 相を生じるのでやはり B_s は低下してしまう。高い B_s が得られるのはスピネル単相となる場合で、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ が理論値近傍の値を示す狭い領域でしか実現できない。70mol% Fe_2O_3 組成では $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の値が18~19%の範囲でスピネル単相が得られる。

さらに、そのスピネル単相領域内であっても $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$ の値によって B_s が変化している。これは、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}} < \text{理論値}$ の場合には還元不足によりスピネル構造内に陽イオン欠陥が生成し、逆に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}} > \text{理論値}$ の場合には酸素欠陥が生じることによると考えられる。

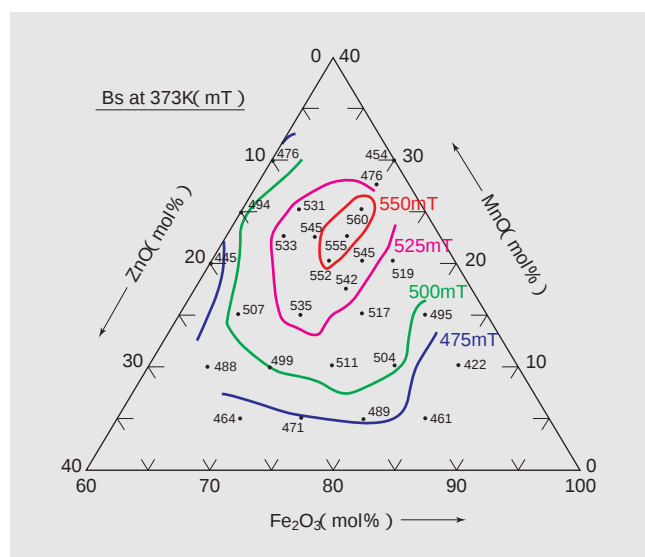


図7 バインダ添加量1.0wt%における B_s の組成依存性
Fig. 7 Compositional dependence of B_s for 1.0wt% binder.

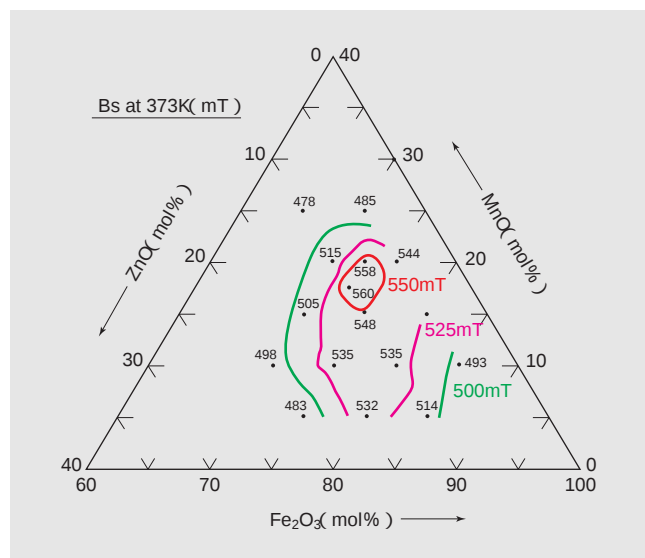


図8 バインダ添加量1.5wt%における B_s の組成依存性
Fig. 8 Compositional dependence of B_s for 1.5wt% binder.

このことから適切な作製条件を選ぶことにより格子欠陥の少ない試料を実現することが高い B_s を得るために重要であるといえる。

3.3 B_s の組成依存性

バインダ添加量1.0wt%における373Kでの B_s の組成依存性を図7に示す。550mT以上の高い B_s が、70mol% Fe_2O_3 、5~10mol% ZnO 、残部 MnO の組成領域で得られた。 Fe_2O_3 量が70mol%より多い組成領域では、ヘマタイト相が異相として残存しやすくなるため B_s は低下する。

バインダ添加量を1.5wt%に増やした場合、図8に示したように B_s が最大となる領域がより高 Fe_2O_3 側にシフトする。これは、 Fe_2O_3 組成量が多いほど焼成時により多くの酸素を取去る必要があるため、より多くのバインダが必要となるためである。すなわち組成によって最適なバインダ量が異なる（逆にいうとバインダ量によって最適な組成が異なる）ことを意味している。ただし、図7と図8を比較すると B_s が最大となる組成領域は異なっているものの B_s の最大値自体には大差ない。これは、 Fe_2O_3 量の多い組成ほどキュリー温度が高く高温での自発磁化が大きいものの、軟磁気特性が劣化してくるため、本研究のように印加磁界1kA/mでの磁束密度を比較した場合には差がなくなってくるためである。

4 磁気特性

ここでは70mol% Fe_2O_3 、20mol% MnO 、残部 ZnO 組成（以下70mol% Fe_2O_3 組成と呼ぶ）の磁気特性について、他のフェライト材料との比較を交えながら述べる。

図9に70mol% Fe_2O_3 組成の室温と373KにおけるB-Hループを示す。373Kにおける保磁力（ H_c ）は室温の約半分に低下し、高温でより軟磁気特性が向上する特性を示す。

図10は B_s の温度依存性を他のフェライト材料と比較したものである。70mol% Fe_2O_3 組成はキュリー温度（ T_c ）が701Kと高いため、Ni-Znフェライトや従来のMn-Zn系高Bフェライトである54mol% Fe_2O_3 組成よりも373Kで100mT程度高い B_s を示す。

373Kにおける直流重畳特性を図11に示す。測定に使用した試料の形状および測定条件は図中に示したとおりである。 B_s の大きい70mol% Fe_2O_3 組成が最も優れた直流重畳特性を示し、従来の高B材である54mol% Fe_2O_3 組成

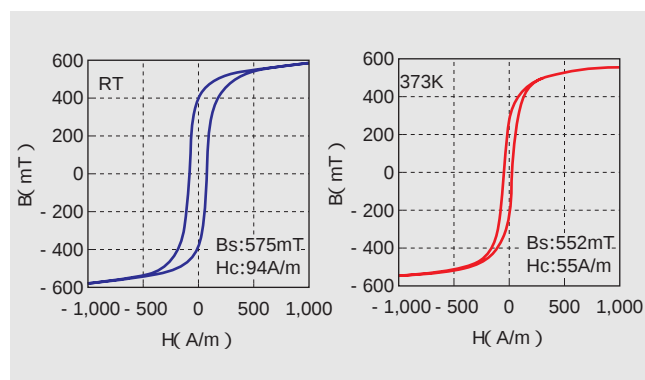


図9 70mol% Fe_2O_3 組成のB-Hループ
Fig. 9 B-H loop of the sample with 70mol% Fe_2O_3 composition.

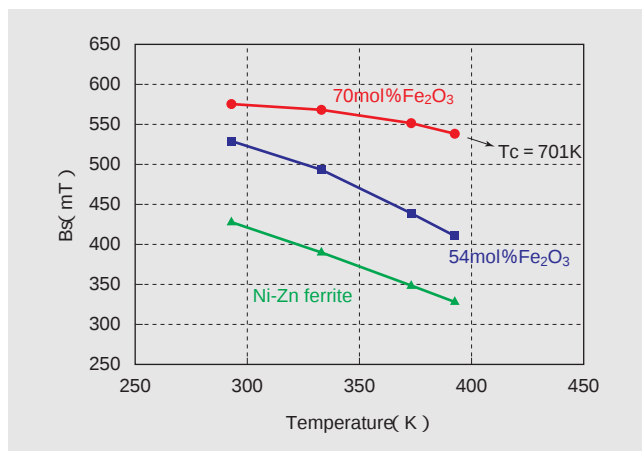


図10 Bsの温度依存性

Fig. 10 Temperature dependence of Bs.

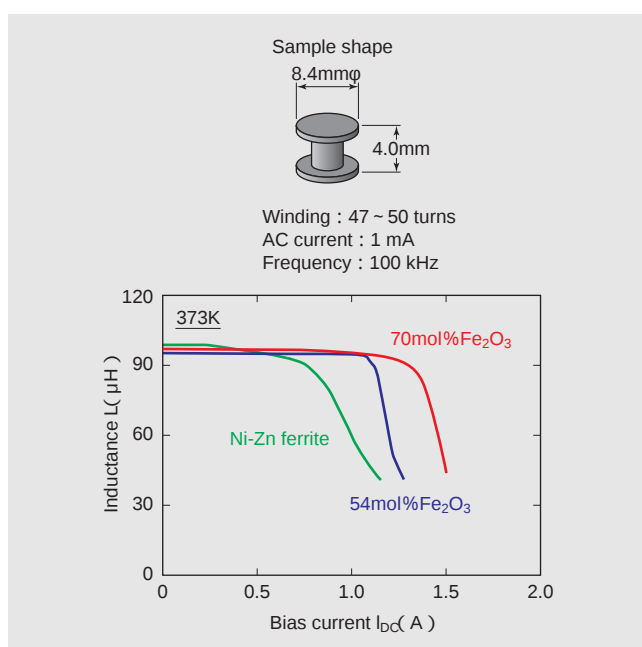


図11 直流重畳特性

Fig. 11 DC superposition characteristics.

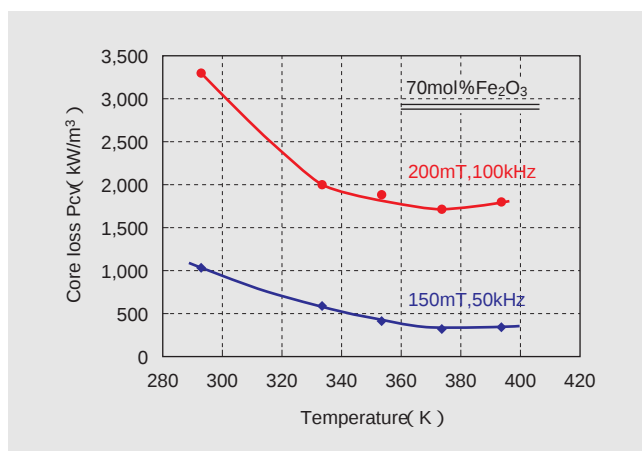


図12 コアロスの温度依存性

Fig. 12 Temperature dependence of core loss.

に比べて約20%の特性向上が得られた。

最後に70mol%組成のコアロスの温度依存性を図12に示す。コアロスは温度とともに低下し、373K～393Kで極小となる。373Kにおけるコアロスの値は約1700kW/m³ (100kHz, 200mT) あり、フェライトの中では比較的大きな値である。しかし金属系の圧粉磁心に比べると半分程度であることから、今後70mol%Fe₂O₃組成のフェライト材料は従来のフェライトと金属圧粉磁心のすき間を埋める材料としての利用が期待できる。

5 結 言

373Kの高温で高い飽和磁束密度 (Bs) を有するフェライト材料の開発を目的として、Fe₂O₃を70mol%前後含む極めてFe₂O₃過剰組成のMn-Znフェライトの作製を検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 窒素雰囲気中焼成と還元剤として働くバインダ添加量の調整により、70mol%Fe₂O₃、5～10mol%ZnO、残部MnOの組成において、373Kで約550mTのBsが得られた。
- (2) Bsは、試料のFe²⁺/Fe^{total}が組成から計算される理論値に近いほど大きくなる。したがって焼成時の雰囲気、バインダ添加量、仮焼時の雰囲気などのプロセスパラメータを調整してFe²⁺/Fe^{total}を適切に制御することが高いBsを得るために重要である。
- (3) 70mol%Fe₂O₃組成のMn-Znフェライトは従来材に比べて373Kにおける直流重畳特性が約20%向上した。本材料は高温における優れた特性を生かしてパワー用途のチョークコイル等への応用が期待できる。

6 付 録

本文中の式(1)は以下のように導出される。Fe₂O₃の含有量をX (mol%) とすると、Mn + Znの含有量Y (mol%) は100-Xとなり、Mn + Znとスピネル相を形成するのに必要なFe₂O₃の量も100-X (mol%) となる。よって余分なFe₂O₃量A (mol%) は、

$$A = X - (100 - X) = 2X - 100 \quad \cdots \cdots (2)$$

となる。この余分なFe₂O₃は、スピネル化反応によって(2/3) FeO・Fe₂O₃になる。このFeOがFe²⁺であり、その量B (mol%) は、

$$B = (2/3) \times A = (4X - 200)/3 \quad \cdots \cdots (3)$$

となる。よって、全Fe量(2X)中のFe²⁺の割合Fe²⁺/Fe^{total}は、

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}(\text{理論値}) = 100B/2X = 200(X - 50)/3X \quad \cdots \cdots (4)$$

となり、(1)式が導かれる。なお、三価の金属イオンは全てFe³⁺で占めると仮定した。

参考文献

- 1) 平賀：フェライト，丸善，(1986)，p.78.
- 2) E.Fukuchi, K.Takagawa, T.Murase, and T.Nomura :
Transaction of Material Research Society of Japan ,
29 (2004) , 1667 .
- 3) S.Noguchi, M.Takahashi, S.Takano and S.Murakami :
Proceeding of the 9th International Conference on
Ferrites , to be published .



野口 伸

Shin Noguchi

日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所



高野秀一

Shuichi Takano

日立金属株式会社 鳥取工場



小湯原徳和

Norikazu Koyuhara

日立金属株式会社 鳥取工場



高橋昌弘

Masahiro Takahashi

日立金属株式会社 新事業開発センター
特許ライセンス部