

MnZn フェライトの高強度化

MnZn Ferrite with Higher Strength

吉田 裕史 YOSHIDA Hirofumi JFE ケミカル ケミカル研究所 磁性材開発センター 参事
平谷多津彦 HIRATANI Tatsuhiko JFE スチール スチール研究所 機能材料研究部 主任研究員(課長)・博士(工学)
田川 哲哉 TAGAWA Tetsuya JFE スチール スチール研究所 主席研究員(部長)・博士(工学)

要旨

近年車載向けの需要が増加している MnZn フェライトの高強度化を目的として、セラミックスの靱性評価方法を適用し、破壊強度と予き裂寸法および結晶組織の関係を調査した。その結果、破壊靱性値 $K_{Ic} \approx 1.3 \sim 1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ が得られた。焼結体試験片の破断面の形態観察から、ポイドを介したき裂伝播による破壊機構のモデルを推定し、 K_{Ic} の値と結晶粒内に散在する先在ポイドの関連性を考察した。一方、実製品コアを用いた調査から、き裂状焼結欠陥が破壊の起点となっており、その寸法は製品強度と良く対応していた。以上の知見に基づき、焼結体の結晶組織制御による破壊靱性向上、製品製造工程における焼結欠陥の抑制を図ることで、実製品コアの強度を従来比で 30% 向上させることに成功した。

Abstract:

For the purpose of higher strength MnZn ferrite that is strongly demanded for automotive applications in recent years, the correlation between rupture strength, precrack size and crystal structure was investigated by adopting the method of evaluating toughness of ceramics. As a result, fracture toughness value K_{Ic} was obtained as 1.3 to 1.7 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$. Fracture model of crack propagation through voids was estimated from the morphological observation of the fracture surfaces of sintered specimens. Furthermore, the correlation between K_{Ic} value and preexisted voids distributed inside grains was considered. On the other hand, from the investigation with actual products, crack defect behaved as the beginning point of fracture and its size was well correlated to the strength of MnZn ferrite products. Based on above knowledge, core strength was successfully increased about 30% than conventional materials by increasing toughness with controlling crystal structure and suppressing crack defect through manufacturing process.

1. はじめに

MnZn フェライトは酸化物系の軟磁性材料であり、主原料の高純度の酸化鉄、酸化マンガンおよび酸化亜鉛を混合した後、固相焼結反応で製造する¹⁾。MnZn フェライトの特長は、金属軟磁性材料と比較して比抵抗が 10^{7-8} 倍高いことである。そのため渦電流損失を抑制可能であることから、数十～数百 kHz の高周波帯域で駆動されるトランス、チョークコイル、ノイズフィルタ等の磁心として広く用いられている。MnZn フェライトは、従来は主に家電分野で使用されてきたが、近年のハイブリッド自動車 (HEV) や電気自動車 (EV) といった駆動系のシフトに伴い、車載向けの需要も高まっている。

MnZn フェライトコアには、軟磁性材料として、高透磁率、低損失であることが求められる。これら電磁気特性に加え、車載用途では高強度であることも重視される。通常、フェライトコアは電気回路基板に加圧し固定され、一定の応力を

受けた環境下で使用される。車載電源回路用途のコアには、走行時の振動を考慮し、固定時に受ける応力の数倍の値を受けても破壊しないよう、破壊強度のスペックが定められている。しかし、MnZn フェライトはセラミックスの一種で、脆性材料であることから、実供用中だけでなく、コア製造から車載製品への組込みまでの工程においても衝撃により損傷する可能性があり、MnZn フェライトコアの高強度化は重要な課題となっている。

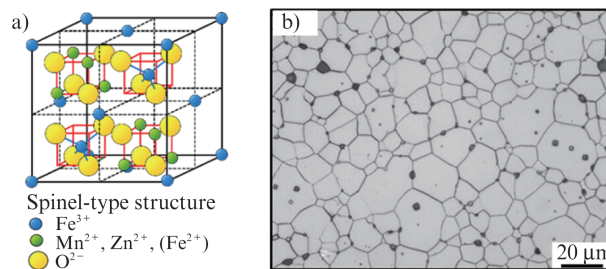


図 1 MnZn フェライトの結晶構造と焼結体の結晶組織
Fig. 1 Crystal structure and microstructure of MnZn ferrite

2020年10月1日受付

MnZn フェライトの結晶構造（スピネル型）を図 1a) に示す。広く用いられる高周波帯域駆動用の焼結コアは、図 1b) に示すような多結晶体であり、焼結過程で生じたボイド（気孔）が結晶粒内や粒界に多数残存した組織となっている。

アルミナ、ジルコニア等の構造材料用セラミックスに関しては、破壊靱性値およびその改善手法について多くの報告がある²⁻⁵⁾。一方、MnZn フェライトの機械特性に関しては、単結晶インゴットの先在き裂を抑制する製造条件の検討⁶⁾および単結晶の破壊靱性値 K_{Ic} が $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 前後の値であることが報告されている⁷⁾ 程度であり、破壊靱性に関する知見は限られている。実製品では図 1b) に示したようなボイドは頻繁に見られるものであり、それらを含む MnZn フェライト多結晶体の強度や靱性には、先在ボイドが少なからず影響していることは容易に予想されるものの、それらに関する報告事例はほとんどない。

そこで本研究では、今後さらなる需要拡大が見込まれる車載用トランスに使用される MnZn フェライトコアの高強度化を目的とし、MnZn フェライト焼結体に対し Bridge Indentation 法（以下 BI 法）と呼ばれる比較的簡易な手法を用い^{8,9)}、破壊強度、予き裂寸法および結晶組織の関係を調査した。また、調査結果に基づき、MnZn フェライト焼結体の素材としての破壊靱性値を把握し、破壊機構について考察した。

実製品コアには、その形状に由来する応力集中を生じる箇所があり、そうした箇所には焼結時の収縮に起因したき裂状の焼結欠陥が生じる。実製品の破壊試験では、これらの焼結欠陥を起点とした破壊が生じることから、実製品試験片の焼結欠陥と曲げ破壊強度の関係を検討するとともに、粗素材の破壊モデルに基づき実製品コアの高強度化策を講じた。本稿では、これらの結果について報告する。

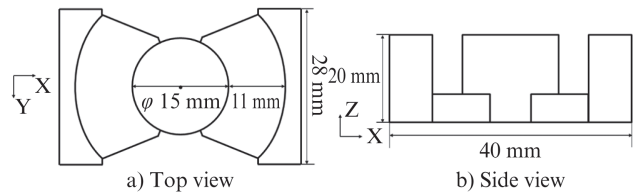


図 2 実製品コア ERX40 形状の上面図及び側面図

Fig. 2 Top view and side view of ERX40 shape of ferrite core

2. 実験方法

2.1 供試材

主成分である Fe_2O_3 、 Mn_3O_4 および ZnO を秤量し、混合、仮焼した。得られた仮焼粉に CaCO_3 、 SiO_2 を添加し、粉碎した後、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液を加え造粒した。この造粒粉をプレス機と金型を用い約 100 MPa の圧力で圧縮成形した後、電気炉を用い雰囲気制御下で焼成し、縦、横、高さがそれぞれ 35 mm 、 15 mm 、 5 mm の靱性評価のための焼結体試験片を作製した。

実製品コアの焼結欠陥や破壊荷重の測定には、図 2 に示す長辺長さが 40 mm である ERX40A 形状¹⁰⁾ の実製品コア試験片を成形、焼成し用いた。

作成した焼結体の組織は、断面研磨エッチングの後、光学顕微鏡で観察、撮像し、画像解析により平均結晶粒径を算出した。また、同時に結晶粒内および粒界に残存する先在ボイド数も計上し、先在ボイド率を算出した。

2.2 破壊靱性値の評価：Bridge Indentation 法

図 3 に評価手法および原理を示す。直方体形状の焼結体試験片の中心に、ビッカース硬度試験機により $500 \sim 5000 \text{ gf}$ の異なる印加荷重で打痕し、大きさの異なる予き裂

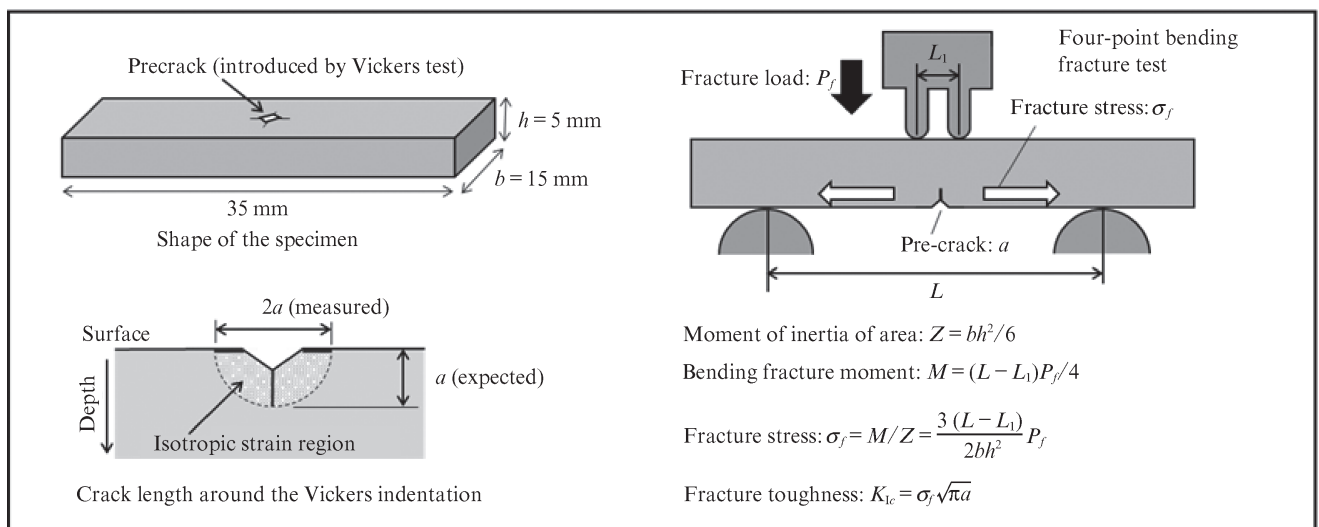


図 3 ブリッジインデンテーション法による靱性評価の模式図

Fig. 3 Schematic diagram of evaluating toughness by Bridge Indentation (BI) method

を生じさせた。き裂は圧痕の各コーナー部から同様に生じたが、圧痕下に半楕円き裂を形成すると仮定し、表面で観測されたき裂長さ $2a$ から、予き裂深さ a を見積もった。この試料に対し、JIS 規格¹¹⁾ に準拠した4点曲げによる破壊試験を実施し、破壊応力 σ および予き裂深さ a から、次式により破壊靱性値 K_{Ic} を算出した。

$$K_{Ic} = \sigma_f \sqrt{\pi a} \quad \dots \dots \dots (1)$$

2.3 その他特性の評価方法

破壊強度に影響を及ぼすことが予測されるコア表面の残留応力を、X線回折により計測した。計測には、微小応力測定装置（リガク製 AutoMATE）を用い、Cr-K α 線を用いた並傾法により、焼結体表面の回折プロファイルを得た。想定した MnFe₂O₄ における $\theta=148.40^\circ$ に出現する(551)面ピークに着目し、ピークシフトから残留応力を推定した。残留応力の算定に際しては、弾性定数 147 GPa、ポアソン比 0.28 を用いた。

実製品に生じる焼結欠陥の大きさは、図2に示した ERX40A 形状の実製品コアをマイクロカッターで切断し、円柱状の中足部付根断面を光学顕微鏡で観察し、画像解析により測長した。また、トランスとして使用される形状の実製品コアの破壊荷重に関し、フェライトに関する JIS 規格¹¹⁾ に定められた方法に基づき、ERX40A 形状の実製品コアを用いて曲げ強度を測定した。試料破面の形態観察には SEM を用いた。

3. 結果と考察

3.1 作製した試料の結晶組織

同一の組成の圧粉体に対し、焼成条件を変更することで作り分けた3種類の焼結体試験片、試料[A]、[B]および[C]の組織情報について表1に示す。試料[A]、[B]は、焼成時の昇温条件および処理時間を変え、また試料[C]は試料[A]、[B]に対して焼成時の冷却条件を変えて作製した。

試料[A]および[B]の研磨断面の光学顕微鏡像を図4に示す。試料[A]は平均結晶粒径が大きく、粒内に細かい

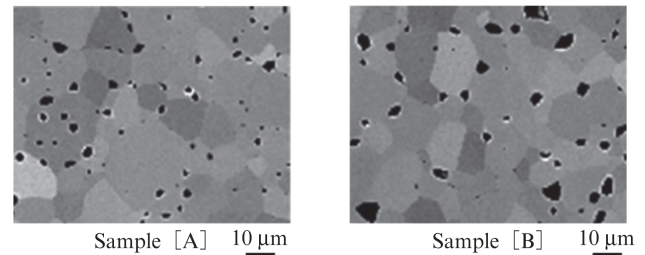


図4 試料の断面組織の比較

Fig. 4 Comparison of images of cross sections of samples

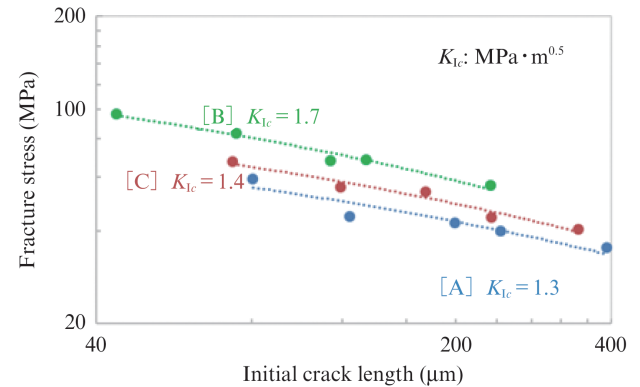


図5 BI法による破壊靱性値の評価結果

Fig. 5 Evaluation of fracture toughness by BI method

先在ボイドが多く残存した組織である。一方、試料[B]は平均結晶粒径が小さく、ボイドは主に粒界三重点に存在しており、逆に粒内に残存するボイドは少ない。

3.2 BI法による靱性評価結果

BI法より得られた予き裂長さとおよび破壊応力との関係を図5に両対数軸で示す。実験結果は式(1)から類推される線形関係を示している。また、図5には焼成条件を変えて作製した3条件の試料の評価結果を示すが、これらはほぼ同一の傾きを持って層別されており、焼成条件間の破壊靱性値の差が本関係に反映されている。

実験により得られた MnZn フェライト多結晶体の K_{Ic} の値は、試料[A]、[B]、[C]の順で 1.3、1.7、1.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であった。これは、過去に MnZn フェライト単結晶に関して報告された値 $K_{Ic}=1.0 \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ と近く⁷⁾、本研究における BI 法による破壊靱性の評価値は妥当なものと思われる。

K_{Ic} の値は、アルミナ等の構造材料セラミックスでは 3~7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、MnZn フェライト多結晶体の K_{Ic} の値はこれらに比較するとかなり低い。一般的なガラスの 1.0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ を若干上回る程度であり、MnZn フェライト多結晶はセラミックスの中でも脆い部類に属する。これは、MnZn フェライトは磁性材料であるため、破壊靱性よりも良好な磁気特性の発現を優先した組成および結晶組織を志向したためであると思われる。

表1 試作条件

Table 1 List of experimental prototypes

	Average grain size (μm)	Ratio of voids inside grains ^{※)} (%)	Surface residual stress (MPa)
[A]	11.0	24.1	55.8
[B]	7.4	9.9	42.7
[C]	10.2	22.9	29.4

※(quantity of the voids inside grains)/(quantity of total voids)

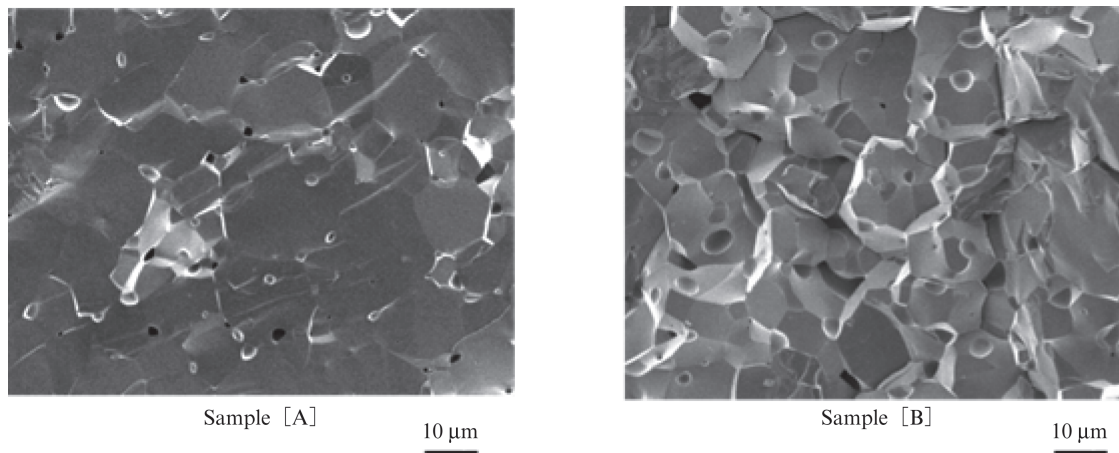


図6 コア破面のSEM像比較

Fig. 6 Comparison of SEM images of fracture surfaces

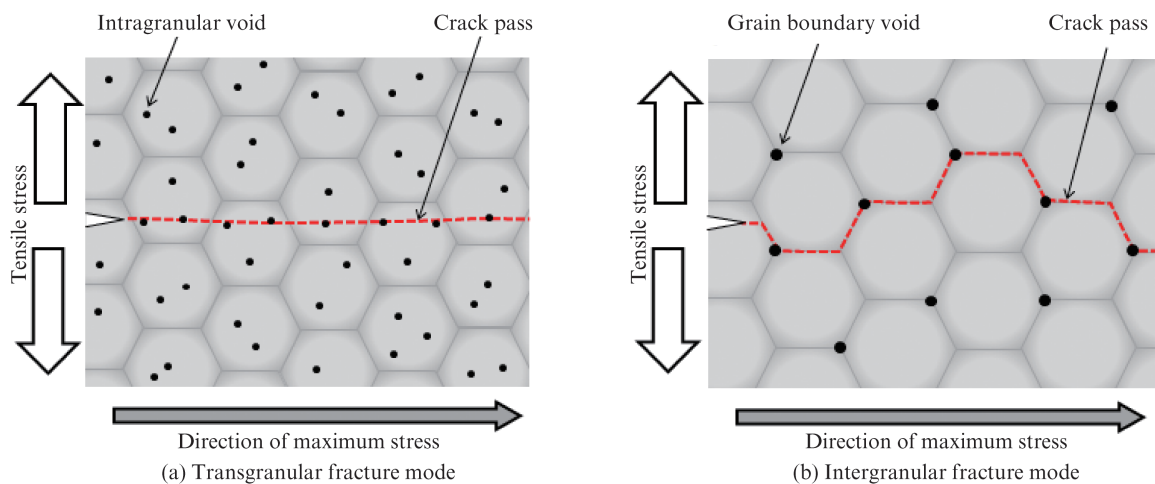


図7 MnZn フェライト多結晶体の破壊モデル：模式図

Fig. 7 Schematic diagram of fracture model of polycrystal MnZn ferrite

3.3 MnZn フェライト焼結体の破壊靱性値に対する結晶組織の影響

BI法による評価後の試料 [A], [B] の破面のSEM観察像を図6に示す。試料 [A] は、ほぼ粒内を貫通する形で破断しており、破断面は滑らかである。平坦な粒内破壊面には結晶粒内に残存する先在ボイドが多数確認され、先在ボイドを起点として直線的な段差が一定方向に伸びている様子も観察される。この段差は、き裂がボイドを横切って進展する際に形成されたりッジと推定される。

一方、試料 [B] は、破面は多角的であり凹凸が激しく、粒界に沿って破壊したと推定される。これは滑らかな破面を呈していた試料 [A] との顕著な差異である。表1および図4に示したとおり、試料 [B] は結晶粒内に残存する先在ボイドが少なく、粒界に先在ボイドが多い。図6に示した破面様相の差異は、先在ボイドの存在位置と量の差異に良く対

応している。また、3.2節で示したとおり、破壊靱性値は試料 [A] に比べ試料 [B] の方が高い。これは、図6に示した破面様相の差異と関連する結果と思われる。

この結果を元に推定したMnZnフェライト焼結体の破壊機構の模式図を図7に示す。MnZnフェライト焼結体の破壊には、残存する先在ボイドが強く関わっており、き裂がボイドに誘引され進展することで破壊が拡大すると考えられる。同様の引張応力を受けた場合でも、先在ボイドの存在位置に応じてき裂の微視的な進展経路には違いを生じ得る。粒内先在ボイドが多い試料 [A] では最大主応力方向に直線的に進展するのに対し、粒内先在ボイドが少ない試料 [B] ではむしろ粒界の先在ボイドが支配的となり、主応力方向から迂回しながら進展する。

材料の破断に要するエネルギーは、破面の生成に必要なエネルギーと等しいと考えられており¹²⁾、破壊により生じる新生面の面積と、単位面積あたりの表面エネルギーの積

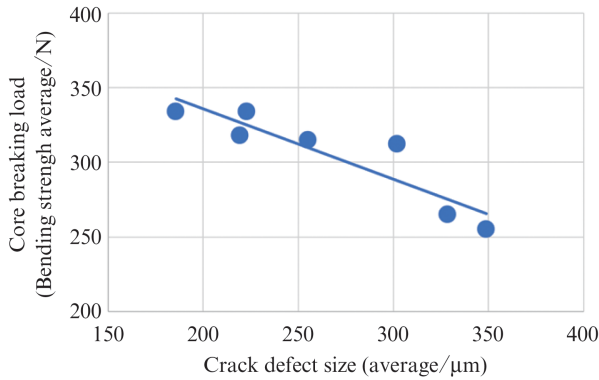


図8 実形状コアの曲げ強度に対しき裂状焼結欠陥の大きさが及ぼす影響

Fig. 8 Effect of crack defect size on core breaking load

とみなすことができる。

粒内破壊した試料 [A] では、巨視的なき裂の単位長さ進展に要した新生面の面積は小さく、破面拡大におけるエネルギー散逸が小さいため、結果として低い靱性値となったと考えられる。粒内破壊が主となった原因は、表1に示したとおり結晶粒径が大きくかつ粒内先在ボイド率が高いため、き裂前方の高応力域に存在する確率が高いボイドを伝って短絡的にき裂が進展したためであると考えている。

一方、破面の凹凸が激しい試料 [B] は単位長さ進展に要する新生面の面積が大きく、破面拡大にはより大きなエネルギー散逸を要する。この微視的なき裂進展経路の差異が破壊靱性値の差異に反映されたものとする。試料 [B] のように粒内に残存する先在ボイドを減少させ、粒界三重点にボイドを収束させた結晶組織が、破壊靱性値の改善には有効であると推測される。しかしながら MnZn フェライトでは、主組成だけでなく結晶組織により磁気特性は大きく影響される¹⁾。そのため、破壊靱性値の改善を目的とした過度の結晶組織の変更が、同時に良好な磁気特性という MnZn フェライトの特長を喪失させることがあり、注意する必要がある。

3.4 MnZn フェライト焼結体の破壊靱性値に対する残留応力の影響

結晶粒径、粒内先在ボイド率がほぼ等しい試料 [A] と試料 [C] を比較すると、試料 [C] は焼成時の冷却条件の一部を変更することにより表面の残留引張応力が緩和されている。一方、試料 [C] の破壊靱性値は試料 [A] よりも高い。試料 [A] と試料 [C] では、結晶粒径、粒内先在ボイド率がともにほぼ等しいことを考えると、試料 [A] と試料 [C] の破壊靱性値の差は、焼結による残留応力の差によるものと考えられる。

MnZn フェライト焼結体は、一般的な金属材料のように塑性変形を伴うことがないため、破壊発生時まで残留応力が消失することはない。また典型的な脆性材料であることから、

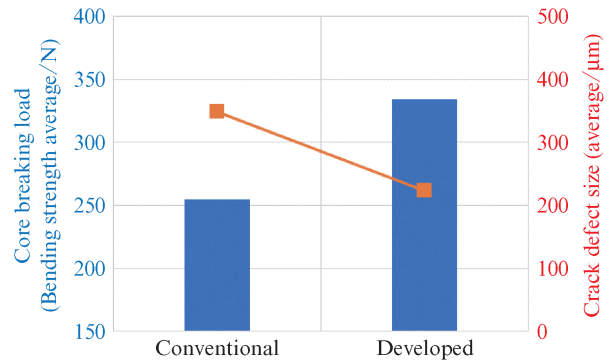


図9 靱性改善およびき裂状焼結欠陥抑制による高強度化の効果

Fig. 9 Effect of higher strength by increasing toughness and suppressing crack defect size

主に表面に先在する微小な焼結欠陥を起点とした引張応力支配型の破壊を生じる。この場合、残留応力に外力が重畳した応力が破壊の駆動力となる。そのため、表面の引張残留応力が緩和された場合、表面欠陥を起点とするき裂進展が抑えられ、破壊靱性値は高くなる。

試料 [C] のような焼成条件の変更だけでなく、焼結体の硝酸等酸性液体への浸漬処理によっても、表面の残留引張応力の緩和は実現可能である。ただし、過度の処理は MnZn フェライトの表面性状を変化させ、その結果磁気特性が大きく劣化する¹⁾ ことから、磁気特性と破壊靱性の均衡がとれるよう処理する必要がある。

3.5 MnZn フェライト実製品コアの破壊荷重に対する先在き裂の大きさの影響

実製品コアには、表面に微小な焼結欠陥が生じ、実製品の曲げ試験では、これらの表面欠陥を起点として破壊が生じる。そのため、実製品コアの破壊荷重を向上させるためには、式 (1) より類推されるとおり、焼結体の破壊靱性値 K_{Ic} を高めることに加え、実製品コアの表面に生じるき裂状欠陥 a の低減も有効である。

焼成条件を種々変更することで焼結収縮挙動を変え、意図的に焼結欠陥を変化させた実製品コアを複数作製した。それらの焼結欠陥の大きさと破壊荷重の関係を図8に示す。両者には明確な相関があり、焼結欠陥を小さく抑えることで、実製品コアの破壊荷重は顕著に増大する。

焼成条件の変更以外にも、き裂状焼結欠陥の大きさを抑制する手段は存在する。その1つが圧粉成形工程での表面状態の制御である。圧粉成形体の表面性状は、焼結過程のき裂状欠陥の発生、拡大に大きく影響する。圧粉に用いる金型表面の平滑化、もしくは適切な潤滑剤の適量使用により、圧粉成形体の表面粗度を低減させ、焼結後の実製品コアのき裂状焼結欠陥を抑制できる。

3.6 高強度化効果の確認

素材としての焼結体の破壊靱性を改善し、併せて製品形状により焼結時に生じるき裂状欠陥を抑制して試作した MnZn フェライトの実製品コアの破壊荷重を、従来品と比較して図9に示す。開発品は、良好な磁気特性という特長を維持しつつ、従来製法に比べ平均破壊荷重を約30%高めることに成功した。両者のき裂状焼結欠陥の大きさを比較すると、開発品は従来品より約35%短くなっていることが分かる。なお、従来品は試料 [A] の条件、一方の開発品は試料 [C] の条件で焼成したものであり、図9に示した破壊荷重の向上は、素材の破壊靱性値向上の効果も重畳した結果である。

4. おわりに

MnZn フェライトコアの高強度化を目的として、セラミックスの靱性評価法の一つである Bridge Indentation 法 (BI 法) を用い、焼結体の破壊応力、予き裂寸法および結晶組織の関係を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) BI 法で評価した MnZn フェライト多結晶体の破壊靱性値は、 $K_{Ic} \approx 1.3 \sim 1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ の範囲であった。これはセラミックスの中でも脆い部類に属するが、焼結条件によって破壊靱性値の層別が可能であった。
- (2) 破壊靱性値の低い試料は粒内破壊を、高い試料は粒界破壊を起こしていた。粒内破壊の破面が平坦なのに対し、粒界破壊の破面は多角的で凹凸が顕著であり、これによりき裂進展抵抗に差異が生じたものと考えられる。
- (3) 本供試材では焼結時に必然的に先在ボイドが発生するが、上記(2)の差異は、先在ボイドの存在位置が粒内か、粒界かによる結果であると分かった。
- (4) 実製品を曲げ破壊試験した結果、製品形状に基づくき裂状の焼結欠陥が破壊の起点となっていた。

- (5) 以上の知見に基づき、MnZn フェライト焼結体の破壊靱性の改善、実製品コアの焼結時のき裂状焼結欠陥の抑制を狙い製造工程を適正化した結果、優れた磁気特性を維持しつつ、従来製法と比較して平均破壊荷重が約30%高い実製品コアの試作に成功した。

この技術の実機展開を進めることで、実製品コアの高強度化を図っていきたい。

参考文献

- 1) 平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦. フェライト. 丸善, 1986, 246p.
- 2) 鈴木達, 打越哲郎, 目義雄. バルクセラミックスにおける異方性工学の進展と今後の展望. セラミックス. 2012, vol. 47, no. 4, p. 243-248.
- 3) Lange, F. F. Transformation toughening. J. Mater. Sci.. 1982, vol. 17, issue1, p. 225-254.
- 4) 北住純一, 谷口佳文, 星出敏彦, 山田敏郎. 各種セラミック材料における強度特性およびその欠陥寸法分布との関係第1報 静的強度. 材料. 1989, vol. 38, no. 434, p. 1254-1260.
- 5) 林國郎, 後藤健一, 西川友三. アルミナ多結晶体の破壊靱性の粒径依存性. J. Ceram. Soc. of Japan. 1991, vol. 99, no. 1151, p. 620-624.
- 6) 西川友三, 岡本泰則, 稲垣茂樹. Mn-Zn フェライト単結晶の破壊靱性. 日本窯業協会誌. 1983, vol. 91, no. 1052, p. 149-156.
- 7) 永田俊郎, 松崎茂則, 越前谷一彦. VTR 磁気ヘッド用大型 MnZn フェライト単結晶. 川崎製鉄技報. 2002, vol. 34, no. 3, p. 32-36.
- 8) 貞廣孟史, 蕎麦田薫. Bridge Indentation 法による硬質材料の破壊靱性測定. 粉体および粉末冶金. 1986, vol. 33, no. 8, p. 422-425.
- 9) 淡路英夫, 山田達也, 奥田博. セラミックスの破壊靱性ラウンドロビンテスト結果報告 VAMAS プロジェクト. J. Ceram. Soc. of Japan. 1991, vol. 99, no. 1149, p. 417-422.
- 10) JFE フェライト株式会社 HP: <http://www.jfe-frt.com/products/>
- 11) JIS C 2560-2. フェライト磁心—第2部: 試験方法
- 12) 西田俊彦, 安田榮一. セラミックスの力学的特性評価. 日刊工業新聞社, 1986, 240p.



吉田 裕史



平谷多津彦



田川 哲哉