

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7185791号

(P7185791)

(45)発行日 令和4年12月7日(2022.12.7)

(24)登録日 令和4年11月29日(2022.11.29)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 35/38 (2006.01)

C 0 4 B 35/38

H 0 1 F 1/34 (2006.01)

H 0 1 F 1/34 1 4 0

C 0 1 G 49/00 (2006.01)

C 0 1 G 49/00 B

請求項の数 3 (全17頁)

(21)出願番号	特願2021-569264(P2021-569264)	(73)特許権者	591067794
(86)(22)出願日	令和3年6月10日(2021.6.10)		J F E ケミカル株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/022198		東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(87)国際公開番号	WO2022/014218	(73)特許権者	000001258
(87)国際公開日	令和4年1月20日(2022.1.20)		J F E スチール株式会社
審査請求日	令和3年11月19日(2021.11.19)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(31)優先権主張番号	特願2020-120980(P2020-120980)	(74)代理人	100147485
(32)優先日	令和2年7月14日(2020.7.14)		弁理士 杉村 憲司
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	230118913
			弁護士 杉村 光嗣
		(74)代理人	100165696
			弁理士 川原 敬祐
		(74)代理人	100221165
			弁理士 杉原 あずさ
		(72)発明者	吉田 裕史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 MnZn系フェライト

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基本成分、副成分および不可避免の不純物からなるMnZn系フェライトであって、  
上記基本成分が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、MnO換算での鉄、亜鉛、マンガンの合計を100mol%として、

鉄：Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で51.5～55.5mol%、

亜鉛：ZnO換算で5.0～15.5mol%および

マンガン：残部

であり、

前記基本成分に対して、前記副成分が、

SiO<sub>2</sub>：50～300massppm、

CaO：100～1300massppmおよび

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：100～400massppm

であり、

前記不可避免の不純物におけるP、B、Na、Mg、AlおよびKの含有量をそれぞれ、

P：10massppm未満、

B：10massppm未満、

Na：200massppm未満、

Mg：200massppm未満、

Al：80massppm以上250massppm未満および

10

20

K : 1 0 0 m a s s p p m 未満  
に抑制する、M n Z n 系フェライト。

【請求項 2】

前記副成分が、さらに

C o O : 3 5 0 0 m a s s p p m 以下および

N i O : 1 5 0 0 0 m a s s p p m 以下

のうちから選んだ一種または二種を含有する、請求項 1 に記載の M n Z n 系フェライト。

【請求項 3】

J I S R 1 6 0 7 に準拠して測定した破壊靱性値が  $1 . 1 0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上であり、さらに

1 0 0 、 3 0 0 k H z および 1 0 0 m T における損失値が  $4 5 0 \text{ kW} / \text{m}^3$  以下である、請求項 1 または 2 に記載の M n Z n 系フェライト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、特に自動車搭載部品の磁心に適した M n Z n 系フェライトに関する。

【背景技術】

【0002】

M n Z n 系フェライトは、スイッチング電源等のノイズフィルタやトランス、アンテナの磁心として幅広く使用されている材料である。特長としては軟磁性材料の中では k H z 領域において高透磁率、低損失であり、またアモルファス金属等と比較して安価なことが挙げられる。

【0003】

近年の自動車のハイブリッド化、電装化に伴い、ニーズが拡大している自動車搭載用途の電子部品の磁心に供する M n Z n 系フェライトには、破壊靱性値が高いことが求められる。というのは、M n Z n 系フェライトはセラミックスであり、脆性材料であることから破損しやすいこと、加えて従来の家電製品用途と比較して、自動車搭載用途では絶えず振動を受け、破損されやすい環境下で使用され続けるためである。しかし同時に自動車用途では軽量化、省スペース化も求められるため、高い破壊靱性値に加え、従来用途と同様に好適な磁気特性も併せ持つことが重要である。

【0004】

自動車搭載用途向けの M n Z n 系フェライトとしては、過去に様々な開発が進められており、良好な磁気特性に言及したものであれば、特許文献 1 および 2 が挙げられる。また、破壊靱性値を高めた M n Z n 系フェライトとしては、たとえば特許文献 3 および 4 が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2 0 0 7 - 5 1 0 5 2 号公報

特開 2 0 1 2 - 7 6 9 8 3 号公報

特開平 4 - 3 1 8 9 0 4 号公報

特開平 4 - 1 7 7 8 0 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、例えば特許文献 1 および特許文献 2 では、所望の磁気特性を実現するための組成については言及されているものの、破壊靱性値については一切述べられておらず、自動車車載用電子部品の磁心としては不適である。一方、特許文献 3 および特許文献 4 では破壊靱性値の改良について言及されている一方で、磁気特性が自動車車載用の電子部品の磁心としては不十分であり、やはりこの用途には不適である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

本開示は、かかる事情に鑑みてなされたもので、平板状コアの J I S R 1 6 0 7 に準拠して測定した破壊靱性値が  $1.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上という優れた機械特性と、同条件で作製したトロイダル形状コアの 1 0 0 、 3 0 0 k H z 、 1 0 0 m T における損失値が  $450 \text{ kW} / \text{m}^3$  以下という良好な磁気特性とを併せ持つ、M n Z n 系フェライトを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記した課題を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

## 【 0 0 0 9 】

発明者らはまず、1 0 0 、 3 0 0 k H z における損失値の低減が可能な M n Z n 系フェライトの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量、 $\text{ZnO}$  量の最適な組成を見出した。この組成範囲内であれば、磁気異方性および磁歪が小さく、比抵抗も保持し、損失の温度特性が極小値を示すセカンダリピークも 1 0 0 近傍に出現させることが可能なことから、同条件下にて低損失を実現することができる。

## 【 0 0 1 0 】

次に粒界に偏析する非磁性成分である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を適量加えることで均一な粒界を生成でき、比抵抗が上昇することでさらに損失値の低減が可能であることを見出した。

## 【 0 0 1 1 】

これらに加え、破壊靱性値向上に効果的な因子を調査したところ、2 つの知見を得ることができた。

## 【 0 0 1 2 】

( 1 ) 発明者らはまず、異常粒成長の抑制が必須であることを見出した。異常粒成長とは、不純物の存在等による焼成時の粒成長のバランスが崩れ、一部に通常の粒子 1 0 0 個分程度の大きさの粗大な粒子が出現する現象である。異常粒成長が出現した場合には、異常粒成長部位は極端に強度が低いため、この部位を起点にコアは破断する。そのため、異常粒成長を抑えることが、破壊靱性値向上には欠かせない。

## 【 0 0 1 3 】

( 2 ) 次に、異常粒は確認されないものの、同じ条件で作製した試料であっても、時折異常に靱性値が低い試料が得られることがあり、この原因究明を進めた。その結果、靱性値が低い試料では破壊破面に特定成分の不純物が存在すること、これら不純物は原料や水から混入することを突き止め、この不純物混入を抑制することにより、M n Z n 系フェライトの材料の破壊靱性値の向上が可能である、と検証することができた。

## 【 0 0 1 4 】

( 3 ) さらに、不純物のうちでも  $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{K}$  については成形体の割れに悪影響を及ぼすことがわかった。これらの不純物を低減することにより、工業的に効率よく M n Z n 系フェライトを製造することができることがわかった。

## 【 0 0 1 5 】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明の要旨構成は以下のとおりである。

## 【 0 0 1 6 】

[ 1 ] 基本成分、副成分および不可避免の不純物からなる M n Z n 系フェライトであって、上記基本成分が、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$  換算での鉄、亜鉛、マンガンの合計を 1 0 0 m o l % として、

鉄： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  換算で 5 1 . 5 ~ 5 5 . 5 m o l %、

亜鉛： $\text{ZnO}$  換算で 5 . 0 ~ 1 5 . 5 m o l % および

マンガン：残部

であり、

10

20

30

40

50

前記基本成分に対して、前記副成分が、

$\text{SiO}_2$  : 50 ~ 300 mass ppm、

$\text{CaO}$  : 100 ~ 1300 mass ppmおよび

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  : 100 ~ 400 mass ppm

であり、

前記不可避的不純物における P、B、Na、Mg、Al および K の含有量をそれぞれ、

P : 10 mass ppm未満、

B : 10 mass ppm未満、

Na : 200 mass ppm未満、

Mg : 200 mass ppm未満、

Al : 250 mass ppm未満および

K : 100 mass ppm未満

に抑制する、MnZn系フェライト。

【0017】

[2] 前記副成分が、さらに

$\text{CoO}$  : 3500 mass ppm以下および

$\text{NiO}$  : 15000 mass ppm以下

のうちから選んだ一種または二種を含有する、前記[1]に記載のMnZn系フェライト。

【0018】

[3] JIS R1607に準拠して測定した破壊靱性値が  $1.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上

であり、さらに

100、300 kHz および 100 mT における損失値が  $450 \text{ kW} / \text{m}^3$  以下である、前記[1]または[2]に記載のMnZn系フェライト。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、平板状コアのJIS R1607に準拠して測定した破壊靱性値が  $1.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上という優れた機械特性と、同条件で作製したトロイダル形状コアの100、300 kHz、100 mTにおける損失値が  $450 \text{ kW} / \text{m}^3$  以下という良好な磁気特性とを併せ持つ、MnZn系フェライトを、成形体の割れ発生率を3.5%以下に低減して歩留まり良く提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

一般的にMnZn系フェライトの損失値を低減するためには、磁気異方性と磁歪とを小さくすることが有効である。これらの実現のためには、MnZn系フェライトの主成分である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、ZnOおよびMnOの配合量を、好適な範囲内から選択する必要がある。また焼成工程において十分な熱を加え、フェライト内の結晶粒を適度に成長させることで、磁化工程における結晶粒内の磁壁の移動を容易化することができる。なおかつ粒界に偏析する成分を添加し、適度で均一な厚みの粒界を生成させることで比抵抗を保持させることで渦電流損失を低減させ、100 ~ 500 kHz 領域での低損失を実現している。

【0021】

自動車車載用の電子部品の磁心に関しては、上記の磁気特性に加え、絶えず振動を受ける環境下でも破損しないよう、高い破壊靱性値が求められる。もし磁心であるMnZn系フェライトが破損した場合、インダクタンスが大きく低下することから電子部品は所望の働きができなくなり、その影響で自動車全体が動作不能となる虞がある。

【0022】

以上から、自動車車載用の電子部品に供するMnZn系フェライトには、低損失という磁気特性および高い破壊靱性値の両立が求められる。本開示によれば、良好な磁気特性および高い破壊靱性値の両者を併せ持つMnZn系フェライトを提供することができる。

【0023】

以下、本開示の実施形態について説明する。なお、本開示は以下の実施形態に限定され

10

20

30

40

50

ない。また、本明細書中において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

#### 【0024】

本開示において、MnZn系フェライトの組成は限定される。まず、本開示において、MnZn系フェライト（以下、単にフェライトとも称する）の組成を前記の範囲に限定した理由について説明する。なお、基本成分として本開示に含まれる鉄、亜鉛、マンガンについてはすべて $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ に換算した値で示す。また、これら $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ の含有量については、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 換算での鉄、亜鉛、マンガンの合計量100mol%に対するmol%で、一方副成分および不可避免的不純物の含有量については基本成分に対するmass ppmで表すことにした。

10

#### 【0025】

まずは、基本成分について説明する。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：51.5mol%～55.5mol%

基本成分のうち、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が適量範囲よりも少ない場合でも多い場合でも、磁気異方性が大きくなること、また磁歪が大きくなるために、損失増大を招く。そのため、最低でも $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量を51.5mol%以上とし、55.5mol%を上限とする。好ましくは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量は55.3mol%以下とする。

#### 【0026】

$\text{ZnO}$ ：5.0mol%～15.5mol%

$\text{ZnO}$ が少ない場合にはキュリー温度が過度に高くなるため、100における損失値が増大することから、最低でも $\text{ZnO}$ を5.0mol%以上は含有させることとする。しかし $\text{ZnO}$ の含有量が適正量以上の場合でも損失値が極小値を示すセカンダリピーク温度が低下するため100における損失値の増大を招く。そこで $\text{ZnO}$ の含有量の上限を15.5mol%とする。 $\text{ZnO}$ の含有量は、好ましくは5.5mol%以上とする。

20

#### 【0027】

MnO：残部

本開示はMnZn系フェライトに関し、主成分の組成の残部はMnOとする。なぜなら、MnOでなければ、100、300kHz、100mTの励磁条件下における損失値が450kW/m<sup>3</sup>以下を実現出来ないためである。MnOの含有量は、好ましくは29.0mol%以上、より好ましくは30.0mol%以上、さらに好ましくは30.5mol%以上とする。また、MnOの含有量は、好ましくは43.0mol%以下、より好ましくは42.0mol%以下とする。

30

#### 【0028】

以上、基本成分について説明したが、副成分については次のとおりである。

#### 【0029】

$\text{SiO}_2$ ：50～300mass ppm

$\text{SiO}_2$ は、フェライトの結晶組織の均一化に寄与することが知られており、適量の添加により異常粒成長を抑制し、また比抵抗も高める。 $\text{SiO}_2$ の適量の添加に伴い、100、300kHz、100mTの励磁条件下における損失値を低下させられるとともに、破壊靱性値も高めることができる。そのため、最低でも $\text{SiO}_2$ を50mass ppm以上含有することとする。しかし $\text{SiO}_2$ の含有量が過多の場合には反対に局所的に低強度となる異常粒が出現し、該異常粒が破壊靱性値を著しく低下させると同時に損失値も著しく悪化させることから、 $\text{SiO}_2$ の含有量は300mass ppm以下に収める。 $\text{SiO}_2$ の含有量は、好ましくは55mass ppm以上、より好ましくは60mass ppm以上とする。 $\text{SiO}_2$ の含有量は、好ましくは275mass ppm以下、より好ましくは250mass ppm以下とする。

40

#### 【0030】

CaO：100～1300mass ppm

CaOはMnZn系フェライトの結晶粒界に偏析し結晶粒の成長を抑制する働きを持ち、適量の添加により、比抵抗上昇に伴い100、300kHz、100mTの励磁条件

50

下における損失値を低下させることができる。また、結晶粒成長を抑制させる働きは、同時に異常粒成長の出現を抑制する働きも担うため、CaOの適量の添加により、破壊靱性値も高めることができる。そのため、最低でもCaOを100mass ppm以上含有することとする。しかし、CaOの含有量が過多の場合には反対に異常粒が出現し、破壊靱性値が低下し、損失値も悪化させることから、CaOの含有量は1300mass ppm以下に収める。CaOの含有量は、好ましくは120mass ppm以上、より好ましくは150mass ppm以上とする。CaOの含有量はさらに好ましくは200mass ppm以上とする。また、CaOの含有量は、好ましくは1200mass ppm以下、より好ましくは1100mass ppm以下とする。

#### 【0031】

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 100 ~ 400mass ppm

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はMnZn系フェライトの結晶粒界に偏析し、結晶粒成長を緩やかに抑制し、かつかかる応力を緩和させる効果が知られている。そのため適量の添加に伴い損失値を低減させることができ、かつ局所的に低強度となる異常粒成長を抑制することにより破壊靱性値も高めることから、最低でもNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を100mass ppm以上含有することとする。しかしNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が過多の場合には反対に異常粒が出現し、破壊靱性値の著しい低下および損失値の悪化を誘発することから、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量は400mass ppm以下に収める。好ましくは、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量は120mass ppm以上、より好ましくは130mass ppm以上とする。また、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量は、好ましくは、380mass ppm未満とする。フェライト製造時に、添加したNbを好適に分散させて、損失値の温度特性の変動を好適に防ぎ、100 での損失値が増加することを好適に抑制するため、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量はより好ましくは、375mass ppm以下、さらに好ましくは350mass ppm以下とする。

#### 【0032】

P: 10mass ppm未満、B: 10mass ppm未満

PおよびBは原料酸化鉄中に不可避免的に含まれる成分である。これらの含有がごく微量であれば問題ないが、ある一定以上含まれる場合にはフェライトの異常粒成長を誘発し、異常粒成長部位が破壊の起点となることから破壊靱性値が低下するとともに、磁気特性に関しても損失値も増大させ、重大な悪影響を及ぼす。よってPおよびBの含有量はともに10mass ppm未満に制限する必要がある。好ましくは、Pの含有量は8mass ppm以下、より好ましくは5mass ppm以下とする。また、好ましくは、Bの含有量は8mass ppm以下、より好ましくは5mass ppm以下とする。PおよびBの含有量の下限は特に限定されず、それぞれ0mass ppmであってもよい。

#### 【0033】

Na: 200mass ppm未満

Mg: 200mass ppm未満

Al: 250mass ppm未満

K: 100mass ppm未満

Na、Mg、Al、Kは、MnZn系フェライトの原料となる酸化鉄、酸化マンガ、酸化亜鉛の中でも低純度のものに含まれ、また水道水等の水に溶存成分として存在している。またフェライトの製造工程において、これらの金属イオンを含有する分散剤等の成分が添加されることがある。さらにフェライトの製造工程における仮焼、焼成時に用いられる炉の耐火物としてこれら成分を含むものが主に用いられており、炉の脱落、接触摩耗によるこれら成分の混入が考えられる。これら成分の一部が成形体の時点で残存していると、焼成時に酸化鉄と反応し、スピネル構造を取りMnZn系フェライトの中に固溶することがある。これら成分自体は異常粒成長は誘発せず、磁気特性には悪影響を及ぼさない反面、これら成分の固溶部が通常のMnZn系フェライトよりも靱性が低いため、これら成分が存在することにより、MnZn系フェライトの靱性を著しく低下させることがある。よって、靱性の低下を抑制するために、これら4成分の含有量に制限を設ける。

#### 【0034】

具体的には、Na : 200 mass ppm未満、Mg : 200 mass ppm未満、Al : 250 mass ppm未満、K : 100 mass ppm未満とする。好ましくは、Naの含有量は、130 mass ppm以下、より好ましくは、90 mass ppm以下とする。好ましくは、Mgの含有量は、150 mass ppm以下、より好ましくは、125 mass ppm以下とする。好ましくは、Alの含有量は、200 mass ppm以下、より好ましくは、180 mass ppm以下とする。また好ましくは、Kの含有量は、90 mass ppm以下、より好ましくは、75 mass ppm以下とする。Na、Mg、Al、およびKの下限は特に限定されず、それぞれ0 ppmであってもよい。生産技術上の観点から、好ましくは、Naの含有量は、10 mass ppm以上とする。生産技術上の観点から、好ましくは、Mgの含有量は、10 mass ppm以上とする。生産技術上の観点から、好ましくは、Alの含有量は、15 mass ppm以上とする。また、生産技術上の観点から、好ましくは、Kの含有量は、5 mass ppm以上とする。

10

#### 【0035】

なお、Na、Mg、AlおよびK成分を減少させることで副次的に得られる効果として、成形工程における歩留まり向上が挙げられる。MnZn系フェライトは、詳細は後述するが、バインダーを含有する造粒粉を粉末圧縮法により成形した後に焼成することで作製される。この成形工程において主に金型からの脱型時に成形体に割れが生じることがある。この時点で割れが生じた場合には不良品となり、製品としての価値は失われる。Na、Mg、AlおよびK成分が上記規定範囲内の組成であれば、成形体の割れ発生率を抑制することができる。このメカニズムに関しては詳細を調査中であるが、本発明者らは以下の通り推測している。主にバインダーとして用いられるポリビニルアルコール等の有機物バインダーと、Na、Mg、AlおよびK等の金属イオンとの間には架橋反応が起きることが知られている。よって、Na、Mg、AlおよびK等の金属イオンは、バインダーの均一な分散を阻害する働きがあると考えられる。したがって、Na、Mg、AlおよびKの含有量に規定を設けることで、これを抑制できているのではないかと本発明者らは考えている。Na、Mg、AlおよびK成分を減少させることで、成形体の割れ発生率を3.5%以下に低減して、MnZn系フェライトを歩留まり良く製造することが可能である。

20

#### 【0036】

また、不可避的不純物としてのTiの含有量は50 mass ppm未満とすることが好ましい。Tiの含有量が50 mass ppm未満であれば、損失値の温度特性の変動を好適に防ぎ、100 での損失値の増加を好適に抑制することができる。Tiの含有量の下限は特に限定されず、0 mass ppmであってもよい。生産技術上の観点から、好ましくは、Tiの含有量は、5 mass ppm以上とする。

30

#### 【0037】

P、B、Na、Mg、Al、Kの合計量は675 mass ppm以下とすることが好ましく、400 mass ppm以下とすることがより好ましい。これらの合計量を少なくすると破壊靱性値がより大きくなる。

#### 【0038】

なお、P、B、Na、Mg、Al、K、およびその他の不可避的不純物の含有量は、JIS K 0102 (ICP質量分析法)に従って定量する。

40

#### 【0039】

また、組成に限らず種々のパラメータによりMnZn系フェライトの諸特性は多大な影響を受ける。その中で、本開示においてはより好ましい磁気特性および機械特性を得るために下記の規定を設けることが好ましい。

#### 【0040】

JIS R 1607に準拠して測定した破壊靱性値：1.10 MPa・m<sup>1/2</sup>以上

MnZn系フェライトはセラミックスであり、脆性材料であるためほとんど塑性変形しない。そのため破壊靱性はJIS R 1607に規定されたSEPB法 (Single-Edge-Precracked-Beam method) によって測定される。SEPB法においては、平板状コア

50

の中心部にビッカース圧子を打痕し、予き裂を加えた状態で曲げ試験をすることで破壊靱性値を測定する。本開示のMnZn系フェライトは高靱性が求められる自動車搭載用を想定しており、破壊靱性値が $1.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上を満たす。この条件を満たすためには、上記の通り成分組成を規定範囲内に制御する必要がある。好ましくは、破壊靱性値は $1.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上とする。

【0041】

なお、本開示のMnZn系フェライトは、副成分として、さらに以下の添加物を含有してもよい。

CoO: 3500 mass ppm以下

CoOは正の磁気異方性を有する $\text{Co}^{2+}$ イオンを含有する成分であり、同成分の添加により損失の極小温度を示すセカンダリピークの温度幅を広げることができる。また、CoOの含有量を3500 mass ppm以下とすることで、他の成分の有する負の磁気異方性と相殺でき、100 での損失値の増加をより防ぐことができる。CoOの下限は特に限定されず、0 mass ppmであってもよいが、好ましくは、500 mass ppm超とする。また、好ましくは、CoOの含有量は、2500 mass ppm以下とする。

【0042】

NiO: 15000 mass ppm以下

NiOはスピネル格子のBサイトに選択的に組み込まれ、材料のキュリー温度を高めて飽和磁束密度を高める結果、損失値を低減する効果を有する。また、NiOの含有量を15000 mass ppm以下とすることで、磁歪の増加をより防ぎ、100 での損失値の増加をより防ぐことができる。そのため添加する場合にはNiOの含有量は15000 mass ppm以下に制限する必要がある。好ましくは、NiOの含有量は12000 mass ppm以下とする。NiOの下限は特に限定されず、0 mass ppmであってもよいが、好ましくは、1200 mass ppm以上、より好ましくは、1500 mass ppm以上、さらに好ましくは、2000 mass ppm以上とする。

【0043】

次に、本発明のMnZn系フェライトの製造方法について説明する。

本開示のMnZn系フェライトの製造方法は、

前記基本成分の混合物を仮焼し、冷却して仮焼粉を得る仮焼工程と、

前記仮焼粉に前記副成分を添加して、混合、粉碎して粉碎粉を得る混合 - 粉碎工程と、

前記粉碎粉にバインダーを添加、混合した後、造粒して造粒粉を得る造粒工程と、

前記造粒粉を成形して成形体を得る成形工程と、

前記成形体を焼成してMnZn系フェライトを得る焼成工程と、を有する、MnZn系フェライトの製造方法であり得る。

【0044】

MnZn系フェライトの製造においては、まず上述した比率となるように、基本成分である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、ZnO及びMnO粉末を秤量し、これらを十分に混合して混合物とした後に、該混合物を仮焼する（仮焼工程）。この際、不可避的不純物については、上述した範囲内に制限する。

【0045】

次に、得られた仮焼粉に、本開示にて規定された副成分を所定の比率で加え、仮焼粉と混合して粉碎を行う（混合 - 粉碎工程）。この工程にて、添加した成分の濃度に偏りがないう粉末を十分に均質化し、同時に仮焼粉を目標の平均粒径の大きさまで微細化させ、粉碎粉とする。

【0046】

次いで、粉碎粉に、ポリビニルアルコール等の公知の有機物バインダーを加え、スプレードライ法等により造粒して造粒粉を得る（造粒工程）。その後、必要であれば粒度調整のための篩通し等の工程を経て、成形機にて圧力を加えて成形して成形体とする（成形工程）。この成形工程において成形体に割れが生じた場合には、最終製品のMnZn系フェライトにも割れが残る。割れを含むMnZn系フェライトは強度が劣り、かつギャップを

10

20

30

40

50



含むことと同義であることから所望の磁気特性を満たせない不良品となる。よって、割れを含む成形体はこの時点で取り除く。次いで、成形体を公知の焼成条件の下で焼成し、MnZn系フェライトを得る（焼成工程）。

#### 【0047】

なお、本開示のMnZn系フェライトの製造方法においては、含有する不純物量が低減された原料を用いる。また混合、粉碎、造粒時に、基本成分あるいはさらに副成分を含むスラリーの溶媒として、含有する不純物量が低減された純水もしくはイオン交換水を用いる。またバインダー、およびスラリーの粘度低下のために加える界面活性剤等も、金属イオンが低減されたものを選択する。さらに仮焼工程、焼成工程で使用される炉の耐火物にはこれら成分が含まれることが多い。このため、これら元素のコンタミを抑制するべく、適宜篩分けしたり、混合物または成形体と耐火物との接触面積を減らすべく焼成時に敷粉を採用したりすることにより、Na, Mg, AlおよびKのコンタミネーションを防いでいる。

10

#### 【0048】

得られたMnZn系フェライトには、適宜表面研磨等加工を施しても構わない。

#### 【0049】

かくして得られたMnZn系フェライトは、従来のMnZn系フェライトでは不可能であった、平板状コアのJIS R1607に準拠して測定した破壊靱性値が $1.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上という優れた機械特性を有するだけでなく、同条件で作製したトロイダル形状コアの100、300kHz、100mTにおける損失値が $450 \text{ kW/m}^3$ 以下という良好な磁気特性を同時に実現している。トロイダル形状コアの100、300kHz、100mTにおける損失値は、好ましくは $440 \text{ kW/m}^3$ 以下である。

20

#### 【0050】

なお、トロイダル形状コアの損失値は、コアに1次側5ターン、2次側5ターンの巻線を施した後に、コアロス測定器（岩通計測製：SY-8232）を用い、100における300kHz、100mTの損失値を測定する。

#### 【0051】

また、平板状コアの破壊靱性値については、JIS R1607に則り、ビッカース圧子により中央部に打痕した試料に予き裂を加えた後に3点曲げ試験で破断し、その破断荷重と試料の寸法とを元に算出する。

30

#### 【実施例】

#### 【0052】

##### （実施例1）

含まれるFe、ZnおよびMnをすべて $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、ZnOおよびMnOとして換算した場合に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、ZnO、およびMnOが表1に示す比率となるように秤量した各原料粉末を、ボールミルを用いて16時間混合した後、大気中にて900で3時間の仮焼を行い、大気中にて1.5時間かけて室温まで冷却して仮焼粉とした。次に、この仮焼粉に対し、 $\text{SiO}_2$ 、CaOおよび $\text{Nb}_2\text{O}_5$ をそれぞれ150、700、250mass ppm相当分秤量した後に添加し、ボールミルで12時間粉碎を行なって、粉碎粉を得た。該粉碎粉にポリビニルアルコールを加えてスプレードライ造粒し、118MPaの圧力をかけトロイダル形状コアおよび平板状コアに成形した。その後、これらの成形体に割れないことを目視で確認後、成形体を焼成炉に装入して、最高温度1320×2時間、窒素ガスと空気とを適宜混合したガス流中で焼成し、外径：25mm、内径：15mm、高さ：5mmの焼結体トロイダル形状コアと、縦：4mm、横：35mm、厚み：3mmの焼結体平板状コアとを得た。

40

#### 【0053】

なお、原料として高純度原料を用い、また副成分の混合、粉碎時には純水を用い、さらにスラリーに金属イオンを含有する潤滑剤等の成分を添加しないことで、Na, Mg, AlおよびKのコンタミネーションを抑制したため、焼結体トロイダル形状コアおよび焼結体平板状コアに含有されるPおよびBの量はそれぞれ4および3mass ppm、またN

50

a, Mg, Al, および K はそれぞれ 80, 75, 120 および 30 mass ppm であった。なお、P, B, Na, Mg, Al, および K の含有量は、上述した通り、JIS K 0102 (ICP 質量分析法) に従って定量した。

【0054】

上述した方法に従って、焼結体トロイダル形状コアの損失値、および焼結体平板状コアの破壊靱性値を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【0055】

【表 1】

表 1

	基本成分			フェライトの特性	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量 mol%	ZnO量 mol%	MnO量 mol%	破壊靱性値K <sub>ic</sub> MPa・m <sup>1/2</sup>	損失値 (100°C、 300kHz、 100mT) kW/m <sup>3</sup>
実施例1-1	51.5	13.0	35.5	1.37	370
実施例1-2	53.0	12.0	35.0	1.36	360
実施例1-3	55.3	14.0	30.7	1.36	390
実施例1-4	53.0	5.5	41.5	1.31	420
実施例1-5	52.0	15.0	33.0	1.39	400
比較例1-1	<u>51.0</u>	12.0	37.0	1.38	<u>470</u>
比較例1-2	<u>56.0</u>	12.0	32.0	1.34	<u>490</u>
比較例1-3	53.0	<u>4.5</u>	42.5	1.35	<u>460</u>
比較例1-4	53.0	<u>16.0</u>	31.0	1.39	<u>470</u>

【0056】

同表に示したとおり、発明例である実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 では、100、300 kHz、100 mT における損失値が 450 kW/m<sup>3</sup> 以下かつ破壊靱性値が 1.10 MPa・m<sup>1/2</sup> 以上であり、好適な磁気特性と高靱性とを併せ持っている。

【0057】

これに対し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 51.5 mol% 未満しか含まない比較例 (比較例 1 - 1) および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が 55.5 mol% より多い比較例 (比較例 1 - 2) では、高靱性は実現できているものの、磁気異方性と磁歪が大きくなったため損失値が増大しており、100、300 kHz、100 mT における損失値が 450 kW/m<sup>3</sup> 以下を満たしていない。ZnO が不足した比較例 (比較例 1 - 3) では、キュリー温度が過度に上昇したため、また反対に ZnO を請求範囲より多量に含む比較例 (比較例 1 - 4) では、損失が極小値を示すセカンダリピークが低下したため、いずれも 100、300 kHz、100 mT における損失値が 450 kW/m<sup>3</sup> 以下を満たしていない。

【0058】

(実施例 2)

含まれる Fe、Zn および Mn をすべて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO および MnO として換算した場合に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 53.0 mol%、ZnO: 12.0 mol%、MnO: 35.0 mol% の成分組成となるよう原料を秤量し、ボールミルを用いて 16 時間混合した後、空气中 900 で 3 時間仮焼を行い、大気中にて 1.5 時間かけて室温まで冷却して仮焼粉を得た。次に、この仮焼粉に表 2 に示す量の SiO<sub>2</sub>、CaO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および一部試料には CoO もしくは NiO を加え、ボールミルで 12 時間粉碎を行い、粉碎粉を得た。該

粉碎粉にポリビニルアルコールを加えてスプレードライ造粒し、 $118\text{ MPa}$ の圧力をかけトロイダル形状コアおよび平板状コアに成形した。その後この成形体に割れないことを目視で確認後、成形体を焼成炉に挿入して、最高温度 $1320^\circ\text{C} \times 2$ 時間、窒素ガスと空気とを適宜混合したガス流中で焼成し、外径： $25\text{ mm}$ 、内径： $15\text{ mm}$ 、高さ： $5\text{ mm}$ の焼結体トロイダル形状コアと、縦： $4\text{ mm}$ 、横： $35\text{ mm}$ 、厚み： $3\text{ mm}$ の焼結体平板状コアとを得た。得られた焼結体トロイダル形状コアおよび焼結体平板状コアに含まれるPおよびBの量はそれぞれ4および $3\text{ mass ppm}$ 、またNa, Mg, Al, およびKはそれぞれ80, 75, 120および $30\text{ mass ppm}$ であった。

【0059】

これらの各試料について、実施例1と同じ手法、装置を用いそれぞれの特性を評価した。得られた結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

表2

	副成分					フェライトの特性	
	SiO <sub>2</sub> 量 mass ppm	CaO量 mass ppm	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 量 mass ppm	CoO量 mass ppm	NiO量 mass ppm	破壊靱性値K <sub>IC</sub> MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	損失値 (100°C、 300kHz、 100mT) kW/m <sup>3</sup>
実施例1-2	150	700	250	0	0	1.36	360
実施例2-1	60	800	280	0	0	1.39	380
実施例2-2	250	450	130	0	0	1.34	370
実施例2-3	200	150	280	0	0	1.33	360
実施例2-4	150	1000	200	0	0	1.39	340
実施例2-5	150	1100	150	500	0	1.46	350
実施例2-6	80	400	350	0	0	1.41	360
実施例2-7	150	700	250	1000	0	1.37	380
実施例2-8	150	700	250	2500	0	1.34	400
実施例2-9	150	700	250	0	2000	1.37	390
実施例2-10	150	700	250	0	6000	1.35	420
実施例2-11	150	700	250	0	12000	1.33	430
比較例2-1	40	700	250	0	0	1.09	480
比較例2-2	320	700	250	0	0	1.04	530
比較例2-3	150	70	250	0	0	1.08	500
比較例2-4	150	1400	250	0	0	1.05	520
比較例2-5	150	700	70	0	0	1.08	480
比較例2-6	150	700	430	0	0	1.07	540

【0061】

同表に示したとおり、SiO<sub>2</sub>、CaO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CoOおよびNiO量が規定の範囲内である実施例2-1～2-11では、100、300kHz、100mTにおける損失値が $450\text{ kW/m}^3$ 以下、かつ破壊靱性値が $1.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であり、好適な磁気特性と高靱性を両立できている。

【0062】

一方SiO<sub>2</sub>、CaOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の3成分のうち1つでも規定量未満しか含まない比較例2-1、2-3および2-5では、粒界生成が不十分となることから比抵抗が低下し、渦電流損失が増大することに起因し損失値が劣化しており、かつ結晶粒成長の適度な抑制が不十分であるために低強度な粗大粒が一部出現することから、破壊靱性値が所望の値未満である。反対に同成分のうち1つでも過多である比較例2-2、2-4および2-6では、異常粒の出現により損失値が著しく劣化しており、また異常粒生成部位が局部的に低強度であるため破壊靱性値も大きく低下している。

## 【 0 0 6 3 】

## ( 実施例 3 )

実施例 1 に示した手法により、基本成分および副成分が実施例 1 - 2 と同じ組成となるような割合になる一方、含有する P , B の量が種々に異なる原料を用いて造粒粉を得た。該造粒粉を、118 MPa の圧力をかけトロイダル形状コアおよび平板状コアに成形した。その後、これらの成形体に割れないことを目視で確認後、成形体を焼成炉に挿入して、最高温度 1320 × 2 時間、窒素ガスと空気を適宜混合したガス流中で焼成し、外径 : 25 mm、内径 : 15 mm、高さ : 5 mm の焼結体トロイダル形状コアと、縦 : 4 mm、横 : 35 mm、厚み : 3 mm の焼結体平板状コアとを得た。

これらの各試料について、実施例 1 と同じ手法、装置を用いそれぞれの特性を評価した。得られた結果を表 3 に示す。

10

## 【 0 0 6 4 】

また、同じ条件で成形体を 1000 個製造し、割れの有無を目視で観察した。なお割れの判断としては、成形体が完全に破断したもの、0.5mm 以上のき裂もしくは部分的な剥奪が確認できたものを割れたコアと判断した。割れの発生率を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 5 】

20

30

40

50

【表 3】

表3	不可避的不純物						フェライトの特性		成形体の割れ発生率
	P量 mass ppm	B量 mass ppm	Na量 mass ppm	Mg量 mass ppm	Al量 mass ppm	K量 mass ppm	P, B, Na, Mg, A I, Kの合計量 mass ppm	破壊靱性値K <sub>IC</sub> MPa・m <sup>1/2</sup>	
実施例1-2	4	3	80	75	120	30	312	1.37	1.7
実施例3-1	10	8	80	75	120	30	323	1.24	2.1
比較例3-1	15	3	80	75	120	30	323	1.05	2.5
比較例3-2	4	15	80	75	120	30	324	1.04	2.9
比較例3-3	15	15	80	75	120	30	335	0.92	3.2

【 0 0 6 6 】

不純物 P および B が規定の範囲内である実施例 3 - 1 では、1 0 0 、3 0 0 k H z、1 0 0 m T における損失値が 4 5 0 k W / m<sup>3</sup> 以下、かつ破壊靱性値が 1 . 1 0 M P a ・ m<sup>1/2</sup> 以上であり、好適な磁気特性と高靱性を両立できている。反対に両成分のうち一方もしくは両方が規定以上含まれる際には、異常粒が出現することから損失値が劣化し、同時に破壊靱性値も低下し、ともに望ましい値が得られていない。

【 0 0 6 7 】

( 実施例 4 )

実施例 1 に示した手法により、基本成分および副成分が実施例 1 - 2 と同じ組成となる

10

20

30

40

50

ような割合になる一方、含有する不純物量が種々に異なる原料を用い、また混合、粉碎、造粒時にスラリーの溶媒として用いる水に関し、通常の純水もしくはイオン交換水と異なり、水道水もしくは異なる硬度のミネラルウォーター等を用いたり、意図的に試薬を加えたりすることにより、最終的に試料が含有するNa, Mg, AlおよびKの量が異なるように作製した造粒粉を用いて、118 MPaの圧力をかけトロイダル形状コアおよび平板状コアを成形した。その後、これらの成形体に割れないことを目視で確認後、成形体を焼成炉に挿入して、最高温度1320 × 2時間、窒素ガスと空気とを適宜混合したガス流中で焼成することで、外径：25 mm、内径：15 mm、高さ：5 mmの焼結体トロイダル形状コアと、縦：4 mm、横：35 mm、厚み：3 mmの焼結体平板状コアとを得た。

これらの各試料について、実施例1と同じ手法、装置を用いそれぞれの特性を評価した。得られた結果を表4に示す。

10

【0068】

また、同じ条件で成形体を1000個製造し、割れの有無を目視で観察した。割れの発生率を表4に示す。

【0069】

20

30

40

50

【表 4】

表4	不可避的不純物							フェライトの特性		成形体の割れ発生率	
	P量 mass ppm	B量 mass ppm	Na量 mass ppm	Mg量 mass ppm	Al量 mass ppm	K量 mass ppm	P, B, Na, Mg, A I, Kの合計量 mass ppm	破壊靱性値K <sub>IC</sub> MPa・m <sup>1/2</sup>	損失値 (100°C、 300kHz、 100mT) kW/m <sup>3</sup>		
	実施例1-2	4	3	80	75	120	30	312	1.36	360	1.7
	実施例4-1	4	3	130	75	120	30	362	1.29	360	2.1
	実施例4-2	4	3	80	125	120	30	362	1.31	360	2.0
	実施例4-3	4	3	40	50	80	20	197	1.39	360	1.3
	実施例4-4	4	3	80	75	180	30	372	1.29	370	2.4
	実施例4-5	4	3	80	75	120	75	357	1.27	360	2.4
	実施例4-6	4	3	130	75	180	30	422	1.16	360	2.7
	実施例4-7	4	3	80	125	120	75	407	1.17	370	2.5
	実施例4-8	4	3	130	125	180	75	517	1.14	370	2.8
	実施例4-9	4	3	180	170	230	80	667	1.12	370	3.1
	比較例4-1	4	3	250	75	120	30	482	1.06	370	3.8
	比較例4-2	4	3	250	50	80	20	407	1.08	370	3.6
	比較例4-3	4	3	80	250	120	30	487	1.05	360	3.8
	比較例4-4	4	3	80	75	300	30	492	1.07	370	4.2
	比較例4-5	4	3	40	50	300	20	417	1.08	370	3.8
	比較例4-6	4	3	80	75	120	150	432	1.06	370	4.1
	比較例4-7	4	3	250	250	120	30	657	1.02	370	4.8
	比較例4-8	4	3	80	75	300	150	612	1.02	370	5.0
	比較例4-9	4	3	250	250	300	150	957	0.91	380	5.5

【0070】

Na, Mg, AlおよびKの含有量が既定の範囲内である実施例4-1～4-9では、破壊靱性値が1.10MPa・m<sup>1/2</sup>以上という良好な値が得られている。

一方、Na, Mg, AlおよびKのいずれか1つを規定値以上含有する比較例4-1～4-9では、磁気特性は所望の値が得られている反面、破壊靱性値が1.10MPa・m<sup>1/2</sup>以下まで低下している。この靱性の低下は、Na, Mg, AlおよびKが結晶粒内に固溶し、局所的に低靱性の点が出現したためと推定される。

【0071】

成形体の割れ発生率に着目すると、比較例4-1～4-9では割れ発生率が3.5%超

10

20

30

40

50

と高い値になっている。これは、これら比較例においてはNa, Mg, AlおよびKの含有量が十分抑制されていないためバインダーの均一な分散が阻害され、成形体の中で局所的にバインダー量が不足した強度の弱い箇所が存在し、割れ不良が出現しやすくなったためであると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0072】

以上述べたように本発明に規定したMnZn系フェライトは、100 において300 kHz、100 mTの励磁条件下における損失値が450 kW/m<sup>3</sup>以下という良好な磁気特性、および破壊靱性値が1・10 MPa・m<sup>1/2</sup>以上という機械的特性の両者を併せ持っており、成形体の割れ発生率を3・5%以下に低減して歩留まり良く製造することが可能であるため、特に自動車搭載用電子部品の磁心に適している。

10

20

30

40

50



## フロントページの続き

- 東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 J F E ケミカル株式会社内  
(72)発明者 中村 由紀子  
東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 J F E ケミカル株式会社内  
(72)発明者 平谷 多津彦  
東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内  
(72)発明者 田川 哲哉  
東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内  
審査官 手島 理  
(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 9 / 0 9 3 7 5 6 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 0 / 0 8 7 5 1 4 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 9 9 6 7 ( W O , A 1 )  
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 4 B 3 5 / 3 8  
H 0 1 F 1 / 3 4  
C 0 1 G 4 9 / 0 0