

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3552794号

(P3552794)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H 0 1 F 1/34

H 0 1 F 1/34

B

C O 1 G 49/00

C O 1 G 49/00

B

C O 4 B 35/38

C O 4 B 35/38

Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-183608

(22) 出願日 平成7年6月26日(1995.6.26)

(65) 公開番号 特開平9-17624

(43) 公開日 平成9年1月17日(1997.1.17)

審査請求日 平成14年4月8日(2002.4.8)

(73) 特許権者 000134257

NECトーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 大柳 浩

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

審査官 竹井 文雄

(56) 参考文献 特開平05-036516(JP, A)

特開平06-333724(JP, A)

特開平04-209754(JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

H01F1/12-1/38

(54) 【発明の名称】 低損失酸化物磁性材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不純物として五酸化リン(P_2O_5)を0.01~0.1wt%含有する酸化鉄原料粉末を使用し、スピネル型Mn-Zn系フェライトを製造する方法において、主成分として、52~54mol%の酸化第二鉄(Fe_2O_3)、33~37mol%の酸化マンガン(MnO)及び残部の酸化亜鉛(ZnO)からなり、副成分として、0.005~0.025wt%の酸化珪素(SiO_2)及び0.020~0.085wt%の酸化カルシウム(CaO)を含有する基本組成に、更に副成分として、ジルコン酸カリウム(K_2ZrO_3)を0~0.12wt%(0を含まず)含有させることを特徴とする低損失酸化物磁性材料の製造方法。

【請求項2】

不純物として五酸化リン(P_2O_5)を0.01~0.1wt%含有する酸化鉄原料粉末を使用し、スピネル型Mn-Zn系フェライトを製造する方法において、主成分として52~54mol%の酸化第二鉄(Fe_2O_3)、33~37mol%の酸化マンガン(MnO)及び残部の酸化亜鉛(ZnO)からなり、副成分として、0.005~0.025wt%の酸化珪素(SiO_2)及び0.020~0.085wt%の酸化カルシウム(CaO)を含有する基本組成に、更に副成分として、バナジン酸カリウム(KVO_3)を0~0.08wt%(0を含まず)含有させることを特徴とする低損失酸化物磁性材料の製造方法。

【請求項3】

10

20

不純物として五酸化リン (P_2O_5) を 0.01 ~ 0.1 wt% 含有する酸化鉄原料粉末を使用し、スピネル型 Mn - Zn 系フェライトを製造する方法において、主成分として 52 ~ 54 mol% の酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、33 ~ 37 mol% の酸化マンガン (MnO) 及び残部の酸化亜鉛 (ZnO) からなり、副成分として、0.005 ~ 0.025 wt% の酸化珪素 (SiO_2) 及び 0.020 ~ 0.085 wt% の酸化カルシウム (CaO) を含有する基本組成に、更に副成分として、ジルコン酸カリウム (K_2ZrO_3) とバナジン酸カリウム (KVO_3) を総量で 0 ~ 0.1 wt% (0 を含まず) 含有させることを特徴とする低損失酸化物磁性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【産業上の利用分野】

本発明は、低損失酸化物磁性材料の製造方法に関し、特に、スイッチング電源等の各種電源用トランス材として使用される Mn - Zn 系フェライトの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、各種電子機器の小型化、軽量化に伴い、スイッチング電源の小型化が図られ、これに伴いトランス材に使用される Mn - Zn 系フェライトの高性能化も著しく進んでいる。又、同時に安価な製品を供給するための低コスト化の検討も盛んに進められている。

【0003】

20

一般に、フェライトは、酸化鉄、酸化マンガン、酸化亜鉛の各粉末原料をアトライターあるいはボールミル等で混合した後、ロータリーキルン、トンネル炉等で仮焼し、得られた仮焼粉をアトライター、パールミル、ボールミル等で解砕し、その後、スプレードライヤー等で乾燥、造粒して得られた粉末を成形、焼成をして得られる。

【0004】

そして、このフェライトの特性は、含有する不純物組成に大きく依存する。中でも、 P_2O_5 を多量に含有する場合、特に顕著な異常粒成長を引き起こし、その結果、磁気特性が著しく劣化する。又、 Cr_2O_3 、 PbO 、 CuO 等に関しても、多量に含有していると、フェライトの高性能化は困難となる。このため、フェライトの高性能化を図るためには、使用する各種酸化物原料は高純度の原料が使用されることが多く、特に、酸化鉄原料は、フェライト全体の約 7 割を重量比で占めることから、高純度の原料を使用するのが一般的である。

30

【0005】

しかし、一般に市販されている安価な酸化鉄原料には、 SiO_2 、 CaO 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 CuO 等の不純物が多量に含有しているため、従来は、これらの安価な酸化鉄原料を使用して高性能の Mn - Zn 系フェライトを製造することはできなかった。このため、高性能の Mn - Zn 系フェライトの製造においては、高純度で高価格の酸化鉄原料を使用せざるを得ない状況にあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

40

本発明の目的は、これらの欠点を解決し、不純物含有量の多い安価な酸化鉄原料を使用しても、高性能で、かつ低コストの低損失酸化物磁性材料の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、不純物として五酸化リン (P_2O_5) を 0.01 ~ 0.1 wt% 含有する酸化鉄原料粉末を使用し、スピネル型 Mn - Zn 系フェライトを製造する方法において、主成分として、52 ~ 54 mol% の酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、33 ~ 37 mol% の酸化マンガン (MnO) 及び残部の酸化亜鉛 (ZnO) からなり、副成分として、0.005 ~ 0.025 wt% の酸化珪素 (SiO_2) 及び 0.020 ~ 0.085 wt% の酸化カ

50

ルシウム (CaO) を含有する基本組成に、更に副成分として、ジルコン酸カリウム (K_2ZrO_3) を $0 \sim 0.12 \text{ wt} \%$ (0 を含まず) 含有させることを特徴とする低損失酸化物磁性材料の製造方法である。

【0008】

又、本発明は、不純物として五酸化リン (P_2O_5) を $0.01 \sim 0.1 \text{ wt} \%$ 含有する酸化鉄原料粉末を使用し、スピネル型 Mn-Zn 系フェライトを製造する方法において、主成分として $52 \sim 54 \text{ mol} \%$ の酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、 $33 \sim 37 \text{ mol} \%$ の酸化マンガン (MnO) 及び残部酸化亜鉛 (ZnO) からなり、副成分として、 $0.005 \sim 0.025 \text{ wt} \%$ の酸化珪素 (SiO_2) 及び $0.020 \sim 0.085 \text{ wt} \%$ の酸化カルシウム (CaO) を含有する基本組成に、更に副成分として、バナジウム酸カリウム (KVO_3) を $0 \sim 0.08 \text{ wt} \%$ (0 を含まず) 含有させることを特徴とする低損失酸化物磁性材料の製造方法である。

10

【0009】

又、本発明は、不純物として五酸化リン (P_2O_5) を $0.01 \sim 0.1 \text{ wt} \%$ 含有する酸化鉄原料粉末を使用し、スピネル型 Mn-Zn 系フェライトを製造する方法において、主成分として $52 \sim 54 \text{ mol} \%$ の酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、 $33 \sim 37 \text{ mol} \%$ の酸化マンガン (MnO) 及び残部の酸化亜鉛 (ZnO) からなり、副成分として、 $0.005 \sim 0.025 \text{ wt} \%$ の酸化珪素 (SiO_2) 及び $0.020 \sim 0.085 \text{ wt} \%$ の酸化カルシウム (CaO) を含有する基本組成に、更に副成分として、ジルコン酸カリウム (K_2ZrO_3) とバナジウム酸カリウム (KVO_3) を総量で $0 \sim 0.1 \text{ wt} \%$ (0 を含まず) 含有させることを特徴とする低損失酸化物磁性材料の製造方法である。

20

【0010】

【作用】

副成分の SiO_2 、 CaO は、結晶粒界の粒界相形成に不可欠であり、電気抵抗を高め、渦電流損失を低減せしめる効果を有するが、その量と種類を適度を選択して、その効果を最大限利用することが不可欠である。この条件に対して、 P_2O_5 を多量に含有する酸化鉄原料を使用した場合、 P_2O_5 は CaO と反応して、複合酸化物を形成して組織中の三重点に遍在する。このため、粒界相中の CaO 量が激減することにより、粒界相の形成度の低下、そして、電気抵抗の低下によって、渦電流損失の著しい増大を招く。又、 P_2O_5 が存在することによって、焼結体組織中に異常粒成長が発生する等、組織不整が生じ、ヒステリシス損失が著しく劣化する。以上のことより、 P_2O_5 を多量に含有する酸化物原料を使用して高性能のフェライトを製造することは、非常に困難であった。

30

【0011】

本発明者らは、 K_2O を添加することで、上述した酸化鉄中の P_2O_5 の悪影響を除外できることを見出した。即ち、本発明者らは、 K_2O 、 KCl 、 K_2CO_3 等による K_2O 添加でも、 P_2O_5 含有に伴うフェライトへの悪影響を除外できることを確認したが、焼成過程において、蒸発、揮散してしまう等の問題を生じ、安定した特性及び品質の確保が困難であるとの知見を得た。

【0012】

本発明において、カリウム複合酸化物である K_2ZrO_3 及び KVO_3 を用いたのは、上述した問題点を解決できる上、粒成長挙動の制御が極めて容易となり、異常粒成長等の組織不整のない結晶粒径の均一な組織が得られるため、ヒステリシス損失の低減が可能となり、更に、 K_2ZrO_3 及び KVO_3 中に含有される ZrO_2 と V_2O_5 の効果により、粒界相の形成度も向上し、渦電流損失の改善が容易となるためである。このため、 P_2O_5 を多量に含有した酸化鉄原料を使用した場合においても、これまで達成できなかった高性能の特性を得ることができるものである。

40

【0013】

通常、電源用トランス材は、 $60 \sim 100$ 程度の環境下で使用されるが、この温度範囲における損失は負の温度特性を持つことが要求される。この損失の温度特性は、主成分である Fe_2O_3 及び MnO の組成に強く依存するが、本発明における $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 52 \sim$

50

54 mol%、MnO = 33 ~ 37 mol%の組成範囲においては、上述した特性条件を満足し、かつ、低損失のMn-Zn系フェライトが得られる。

【0014】

更に、SiO₂を0.005 ~ 0.025 wt%、CaOを0.020 ~ 0.085 wt%としたのは、下限値以下では、粒相がほとんど形成されず、渦電流損失が著しく増大するためであり、又、上限値を越えた領域においては、焼結体の組織制御が困難となり、損失が大きくなって、好ましくないためである。

【0015】

カリウム複合酸化物であるK₂ZrO₃を0 ~ 0.12 wt% (0を含まず)、KVO₃を0 ~ 0.08 wt% (0を含まず)とした理由は、各添加物共に上限値を越えて添加した場合には、粒成長の制御が困難となり、渦電流損失及びヒステリシス損失が共に増大するためである。又、K₂ZrO₃とKVO₃を複合添加した場合の総量を0 ~ 0.1 wt% (0を含まず)とした理由は、0.1 wt%を越えた領域では、上述の単独添加の場合と同じく、粒成長の制御が困難であり、低損失化が図れないためである。

10

【0016】

酸化鉄原料に含有されるP₂O₅量を0.01 ~ 0.1 wt%としたのは、0.01 wt%以下の原料は、他の元素の不純物含有量も少ないため、フェライトの高性能化に適してはいるが、一般的に高価格であり、低価格原料を使用するという本発明の目的にそぐわないためである。又、0.1 wt%を越えた領域では、組織制御が困難となり、低損失化が図れず、又、低損失化のためには、焼成条件の複雑化を招く等、弊害があるためである。

20

【0017】

【実施例】

以下に、本発明の実施例について説明する。

【0018】

(実施例1)

市販されている酸化鉄原料で、P₂O₅の含有量が0.012, 0.022, 0.030, 0.035, 0.051, 0.081, 0.097, 0.12 (wt%)の原料を使用して、52.8 Fe₂O₃ - 36.0 MnO - 11.2 ZnO (mol%)となるよう、Mn₃O₄及びZnOの原料粉末と共にボールミルで混合し、得られた各混合粉末を950の大気中で2時間仮焼した。

30

【0019】

次に、これら各仮焼粉末に対して、SiO₂を0.016 wt%、CaOを0.05 wt%添加し、更に、K₂ZrO₃を0 ~ 0.14 wt%の範囲で添加した後、ボールミルにて更に微粉碎(解砕)を行った。更に、ポリビニルアルコール(PVA)をバインダーとして0.5 wt%添加し、スプレードライヤーで乾燥、造粒した。

【0020】

得られた造粒粉末を30 × 20 × t10 (mm)のトロイダル形状に加圧成形した後、焼成温度1200 ~ 1400の窒素と酸素の混合気流中で、酸素分圧: P_{O₂} = 0.5 ~ 10%で焼成した。そして、この焼成したトロイダルを測定試料としてコアロス(P_{C_V})特性を測定した。なお、コアロス(P_{C_V})特性の測定条件は、100 KHz - 2000 G - 100である。

40

【0021】

図1に、K₂ZrO₃の含有量をパラメータとして、Fe₂O₃原料中のP₂O₅含有量とコアロス(P_{C_V})との関係を示す。図1より、P₂O₅含有量が0.01 ~ 0.1 wt%のFe₂O₃原料を使用した場合には、0.12 wt%以下の範囲でK₂ZrO₃を添加することにより、コアロス(P_{C_V})特性が改善されることがわかる。

【0022】

(実施例2)

実施例1のP₂O₅を0.035 wt%含有する酸化鉄原料を使用して得られた仮焼粉末に、CaOを0.05 wt%、KVO₃を0.04 wt%添加し、そして、SiO₂を0

50

. 003 ~ 0.028 wt % の範囲で含有させた試料を実施例 1 と同一の製造方法により作製し、測定試料とした。又、実施例 1 と同一測定条件でコアロス (P_{CV}) 特性を測定した。

【0023】

図 2 に、 SiO_2 含有量を変化させた時のコアロス (P_{CV}) 特性を示す。図 2 より、 SiO_2 含有量が 0.005 ~ 0.025 wt % の範囲で優れたコアロス (P_{CV}) 特性を示すことがわかる。

【0024】

(実施例 3)

実施例 2 で使用した仮焼粉末に、 SiO_2 を 0.016 wt %、 KVO_3 を 0.04 wt % 添加し、 CaO を 0.008 ~ 0.10 wt % の範囲で含有させた試料を、実施例 2 と同一の製造方法により作製し、又、同一の測定条件でコアロス (P_{CV}) 特性を測定した。

【0025】

図 3 に、 CaO 含有量を変化させた時のコアロス (P_{CV}) 特性を示す。図 3 より、 CaO 含有量が 0.020 ~ 0.085 wt % の範囲で優れたコアロス (P_{CV}) 特性を示すことがわかる。

【0026】

(実施例 4)

実施例 2 で使用した仮焼粉末に、 SiO_2 を 0.016 wt %、 CaO を 0.05 wt % 添加し、更に、 K_2ZrO_3 を 0 ~ 0.14 wt %、 KVO_3 を 0 ~ 0.10 wt % の範囲で各々添加した試料を、実施例 2 と同一の製造方法により作製し、又、同一の測定条件でコアロス (P_{CV}) 特性を測定した。

【0027】

図 4 に、 K_2ZrO_3 及び KVO_3 含有量とコアロス (P_{CV}) 特性の関係を示す。図 4 より、 K_2ZrO_3 では 0.12 wt % 以下、 KVO_3 では 0.08 wt % 以下の範囲で含有するように、 K_2ZrO_3 及び KVO_3 を添加することにより、優れたコアロス (P_{CV}) 特性を示すことがわかる。

【0028】

(実施例 5)

実施例 2 で使用した仮焼粉末に、 SiO_2 を 0.012 wt %、 CaO を 0.055 wt % 添加し、更に、 K_2ZrO_3 を 0 ~ 0.10 wt %、 KVO_3 を 0 ~ 0.10 wt % の範囲で添加した試料を、実施例 2 と同一の製造方法により作製し、又、同一の測定条件でコアロス (P_{CV}) 特性を測定した。表 1 に、 K_2ZrO_3 及び KVO_3 含有量を変化させた時のコアロス (P_{CV}) 特性との関係を示す。

【0029】

【表 1】

10

20

30

試料No.	K_2ZrO_3 含有量 (wt%)	KVO_3 含有量 (wt%)	コアロス (P_{Cu}) (KW/m^3)
1	0	0	670
2	0.02	0.02	500
3	0.02	0.04	480
4	0.02	0.08	600
5	0.02	0.10	780
6	0.04	0.02	460
7	0.04	0.04	590
8	0.04	0.08	840
9	0.06	0	460
10	0.06	0.01	500
11	0.06	0.03	580
12	0.06	0.05	700
13	0.08	0	500
14	0.08	0.02	630
15	0.08	0.04	710
16	0.10	0	580
17	0.10	0.02	750

【0030】

表1より、 K_2ZrO_3 と KVO_3 の総含有量が 0.1 wt% 以下では、優れたコアロス (P_{Cu}) 特性を示すことがわかる。

【0031】

【発明の効果】

以上、述べたように、 P_2O_5 を多量に含有する安価な酸化鉄原料を使用して Mn-Zn 系フェライトを製造する場合において、カリウム複合酸化物である K_2ZrO_3 と KVO_3 を所定の範囲で添加、含有せしめることにより、優れたコアロス (P_{Cu}) 特性を有す

10

20

30

40

50

るMn-Zn系フェライトを得ることができる。即ち、本発明によれば、通常の粉末冶金法でも、従来では、ほとんど使用されなかった安価な酸化鉄原料を使用することが可能となり、大幅なコスト削減が図れるので、工業的にも極めて有益な低損失酸化物磁性材料の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における K_2ZrO_3 含有量をパラメータとした時の Fe_2O_3 原料中の P_2O_5 含有量とコアロス(P_{cv})との関係を示す図。

【図2】実施例2におけるMn-Zn系フェライトコアの SiO_2 含有量とコアロス(P_{cv})との関係を示す図。

【図3】実施例3におけるMn-Zn系フェライトコアのCaO含有量とコアロス(P_{cv})との関係を示す図。 10

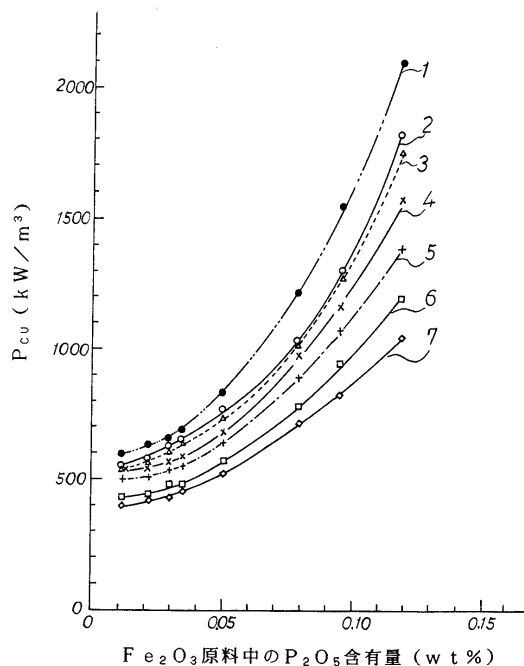
【図4】実施例4におけるMn-Zn系フェライトコアの K_2ZrO_3 及び KVO_3 の各含有量とコアロス(P_{cv})との関係を示す図。

【符号の説明】

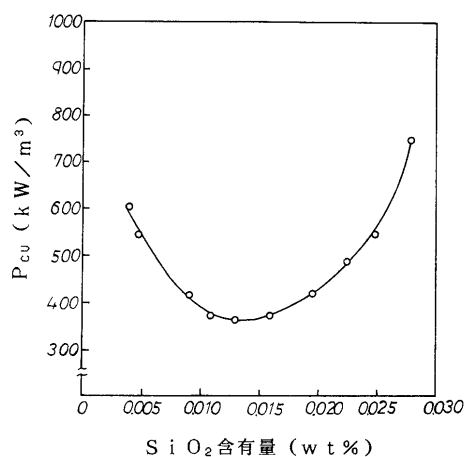
- 1 K_2ZrO_3 含有量が0.14wt%の曲線
- 2 K_2ZrO_3 含有量が0wt%(無添加)の曲線
- 3 K_2ZrO_3 含有量が0.12wt%の曲線
- 4 K_2ZrO_3 含有量が0.10wt%の曲線
- 5 K_2ZrO_3 含有量が0.02wt%の曲線
- 6 K_2ZrO_3 含有量が0.04wt%の曲線
- 7 K_2ZrO_3 含有量が0.07wt%の曲線
- 8 K_2ZrO_3 含有量を示す曲線
- 9 KVO_3 含有量を示す曲線

20

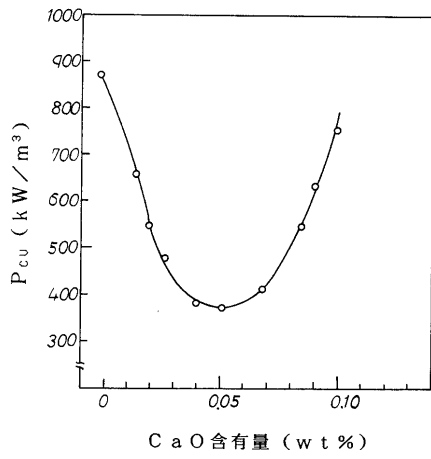
【図1】



【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】

