Mn_{1.29}Fe_{1.71}O₄ フェライトの焼結と磁気特性に およぼす弗化物の添加効果

雨 宮 政 博

((株)日立製作所 中央研究所)

Effects of Fluoride Addition on Sintering and Magnetic Properties of Mn_{1.29}Fe_{1.71}O₄ Ferrite

By

Masahiro AMEMIYA

(Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

Effects of addition of fluorides, MnF₂ and FeF₃·3H₂O, on the sintering of Mn_{1.29}Fe_{1.71}O₄ ferrite compact and magnetic properties of the fired ferrite body were studied by measuring the fired bulk density, grain size, B-H curve(magnetic hysteresis curve), ferrimagnetic Curie temperature, saturation magnetization and crystal lattice constant. The results obtained are as follows.

- 1) By addition of the fluorides, grain size and bulk density of the fired ferrite body became larger.
- 2) No fluorine was contained in the fired ferrite body, since all the amount of fluorine had been liberated during the firing.
- 3) No ferrimagnetic Curie temperature, saturation magnetization and crystal lattice constant being intrinsic properties of ferrite were changed with addition of the fluorides.
- 4) By addition of the fluorides, magnetic hysteresis characteristics depending on the compactness of the ferrite materials were changed, *i.e.*, magnetic flux density became larger and coercive force became smaller.

[Received November 1, 1973]

1. 緒 言

フェライトは、記憶素子、搬送用コア、磁気ヘッドなどとして電子工学分野で広く使われている磁性材料である。これらの各用途には、一部、単結晶フェライトが用いられているが、通常は多結晶からなる焼結フェライトが用いられている。

焼結フェライトにおいては、材質組成が同一でも、いわゆる焼結体としての性質—焼結体密度、結晶粒の大きさ・形状、空孔の分布状態など—によって磁気特性が大きく左右される。このため、焼結体としての性質を望ましい方向に改善するための種々な研究がなされてきており、その1つに、フェライト製造原料にある種の物質（添加剤と称している）を少量添加して焼成する方法がある¹⁾。

本研究も、上記のような目的をもってなされたもので、フェライトの焼結におよぼす弗化物の添加効果について検討したものである。

さて、弗化物をフェライト製造原料の一部として用いることはすでに、小林ら^{2)~4)}などによって試みられてい

る。その報告には、弗化物を原料の一部として用いると、フェライトの酸素イオンの一部が弗素イオンで置換されること、さらに、弗素イオン置換によって磁気特性が向上すること、などが述べられている。しかし、弗化物のフェライトの焼結におよぼす効果について扱った報告はほとんど見当たらない。

本報告では、Mn_{1.29}Fe_{1.71}O₄ フェライトを用いて、フェライト製造原料への弗化物、MnF₂ と FeF₃·3H₂O、の添加がフェライトの焼結体としての性質にどのような影響をおよぼすか、また、焼結体としての性質の変化が磁気特性にどのような影響を与えるかを調べた。以下にその詳細を実験結果を主体に報告する。

2. 実 験

Mn_{1.29}Fe_{1.71}O₄ フェライトの焼結ならびに磁気特性におよぼす弗化物の添加効果の検討は、弗化物を添加して焼成したフェライト焼結体の焼結体密度、結晶粒径、B-H 曲線（磁気履歴曲線）、キュリー温度、飽和磁化、結晶格子定数を測定することによって行なった。用いた

弗化物は MnF_2 と $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であるが、双方の添加剤としての効果はほぼ同じであったので、本報告では主として MnF_2 を用いた場合について示す。

2.1 実験試料の調製

MnCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を製造原料として用いて、実験試料を調製した。

まず、弗化物の添加方法について述べると次のように、フェライト製造原料混合物中の鉄とマンガンの比率が、弗化物を添加しても変わらないようにした。 MnF_2 を添加する場合は、

$$\text{MnCO}_3 : 60 - x \text{ mol}\%$$

$$\text{MnF}_2 : x$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 40$$

であり、 x を 0~20 の範囲で変化させた。 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を添加する場合は、

$$\text{MnCO}_3 : 60 \text{ mol}\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 40 - \frac{1}{2}x$$

$$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : x$$

であり、 x を 0~20 の範囲で変化させた。

つぎに、試料の調整方法について述べる。上記組成となるよう秤量した原料を擂潰機で 3 時間混合した。この混合物を 900°C で 1 時間仮焼成し、仮焼成後擂潰機で 4 時間粉碎した。これにバインダーとしてポリビニルアルコール 1.5 wt% を添加し、顆粒となした。この顆粒を用いて、トロイドとペレットを $2 \sim 2.5 \text{ t/cm}^2$ の圧力で加圧成形した。そして、成形体を弗化物の融点以上と思われる $1070^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ で 2~11 時間本焼成した。なお、仮焼成、本焼成とも、焼成温度までの昇温時間は 3 時間とし、焼成雰囲気には空気を用いた。焼成後は室温にとりだし放冷した。

2.2 焼結体密度と結晶粒径の測定

焼結体密度は、焼結体の寸法と重量を精密に測定し、その測定値から計算した。測定には、 $10 \text{ mm}\phi \times 5 \text{ mm}$ のペレット試料を用いた。結晶粒径は次のようにして求めた。上記ペレット試料を破碎し、破面を平らになるまで研磨してから熱塩酸でエッチングし、その面の顕微鏡写真を撮影した。この顕微鏡写真を用いて、一定面積内にある結晶粒の数をかぞえ、1 つの結晶粒の占める平均の面積をだした。そして、これと同一の面積を有する円の直径を求め、その値をもって粒径とした。

2.3 B-H 特性の測定

安藤電気製の交流磁化特性測定装置を用いて、磁場 12.5 Oe 、周波数 50 Hz において B-H 曲線を測定した。この B-H 曲線から B-H 特性、つまり最大

磁束密度 B_m 、残留磁束密度 B_r および保磁力 H_c を求めた。測定には、内径 $17 \text{ mm}\phi$ 、外径 $26 \text{ mm}\phi$ 、高さ 4.5 mm のトロイド試料を用いた。

2.4 キュリー温度と飽和磁化の測定

測定器には自動記録磁気天秤を、標準試料にはニッケルを用いて、キュリー温度と室温における飽和磁化を測定した。測定磁場は 2000 Oe で、測定試料には 2.2 項あるいは 2.3 項の成形試料を粉碎し、粉末としたものを用いた。

2.5 結晶格子定数の測定と生成相の同定

装置には理学電機製の自動記録 X 線回折装置を、X 線源には $\text{Fe K}\alpha$ 線を用い、(440) 面および (511,333) 面からの回折角を測定し、この回折角の値から結晶格子定数を求めた。本実験においては、珪素を標準試料として用いて、回折角の補正を行なった。

生成相の同定は、 2θ で $20^\circ \sim 90^\circ$ の範囲の回折線によって行なった。

2.6 弗素、鉄およびマンガンの定量分析

一部の試料に関して、弗素、鉄およびマンガンの定量分析を行なった。弗素の定量は、La-アリザリンコンプレックス錯体を発色試薬とする吸光度法^{5),6)}によって、また、鉄とマンガンの定量は、蛍光 X 線法によって、それぞれ行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 焼結体密度と結晶粒径

MnF_2 を添加した場合についての結果を示す。

図-1 は、焼成温度をパラメータにし、 MnF_2 の添加量に対する焼結体密度の変化を示したものである。図からわかるように、 MnF_2 を添加すると、その添加量が 12 mol% までは焼結体密度が大幅に向上する。しかし、添加量が 15 mol% をこえると、逆に焼結体密度は低下する。

図-2 は、焼成温度を 1170°C と一定にしたときの、焼結体密度の焼成時間依存性を示したものである。 MnF_2

firing temperature : —○ : 1070°C , ◇ : 1150°C , ▽ : 1200°C , △ : 1250°C
Fig. 1. Changes in fired bulk density with added amount of MnF_2 for the compacts fired for 2 h.

* MnF_2 の融点は 856°C である⁷⁾。鉄の弗化物、 FeF_2 と FeF_3 の融点はあまり明確ではなく、 $>1000^\circ\text{C}$ と報告⁷⁾されている。

Fig. 2. Changes in fired bulk density with firing time for the compacts fired at 1170°C. x represents the amount of MnF_2 in mol% added before firing.

Fig. 3. Changes in grain size with firing temperature for the compacts fired for 2 h. x represents the amount of MnF_2 in mol% added before firing.

の添加量が 0 あるいは 0.5 mol%, 12 mol%, および 20 mol% の場合について示した。図からわかるように、 MnF_2 を 12 mol% 添加したものは、他のものに比べ、短時間の焼成で焼結密度が焼成温度の飽和値に近づく。

図-3, 4 は、図-2 と同じ MnF_2 の添加量の試料に関して、結晶粒径と焼成温度・時間との関係を示したものである。図からわかるように、 MnF_2 を添加すると、結晶粒も大きくなる。

図-5 は、以上述べた焼結体密度と結晶粒径との関係を、図-2 と同じ MnF_2 の添加量の試料に関して示したものである。図からわかるように、 MnF_2 を添加すると、焼結体密度と結晶粒径との関係が変化する。 MnF_2 を 12 mol% 加えたものでは、同じ結晶粒径で焼結体密度を比較すると、焼結体密度が大きくなっている。

$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を添加した場合も、 MnF_2 の場合とほぼ同様な結果が得られた。すなわち、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を添加すると、添加量が 10 mol% までは、焼結体密度が向上する。しかし、添加量が 14 mol% をこえると、逆に焼結体密度は低下する。 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の添加は、また、結晶粒を大きくする効果をもつ。

Fig. 4. Changes in grain size with firing time for the compacts fired at 1170°C. x represents the amount of MnF_2 in mol% added before firing.

Fig. 5. Relation between grain size and fired bulk density for compacts fired under various conditions. x represents the amount of MnF_2 in mol% added before firing.

Fig. 6. Ferrimagnetic Curie temperature, saturation magnetization and crystal lattice constant vs. added amount of MnF_2 for the compacts fired for 2 h.

3.2 キュリー温度、飽和磁化および結晶格子定数

MnF_2 を添加した場合についての測定結果を図-6 に示す。図から、弗化物を添加しても、フェライトの intrinsic な性質であるキュリー温度、飽和磁化および結晶

格子定数は変わらないことがわかった。

3.3 焼結体中の弗素，鉄およびマンガンの定量

MnF₂ を 20 mol% 加え，1070°C で 2 時間焼成した試料と，FeF₃・3H₂O を 5 mol% 加え，1100°C で 2 時間焼成した試料に関して，弗素の定量分析を行なったが，検出限界 (0.005 wt%) 以下であった。このことから，弗素は焼成過程ですべて揮散してしまうことがわかった。

つぎに，上記 2 試料と，弗化物を添加せずに 1070°C で 2 時間焼成した試料に関して，鉄とマンガンの定量分析を行なった。その結果を表-1 に示す。表から，3 試料間で鉄とマンガンの比率に有意差のないことがわかった。この実験結果と，MnF₂ を単独で空气中において，1100°C に加熱すると Mn₃O₄ になることから，弗素の大部分はおそらく空气中に少量含まれている水蒸気と反応し，HF の形で揮散したと思われる。

Table 1. The results of the quantitative analysis of iron and manganese in the fired ferrite compacts.

No.	Added amount of $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	of MnF_2 (mol%)	Firing condi- tions	Mn (wt%)	Fe (wt%)
1	MnF_2	20	$1070^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$	30	41
2	$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5	$1100^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$	31	41
3		0	$1070^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$	30	40

3.4 B-H 特性

3.4.1 結果 図-7 に，MnF₂ の添加量による B-H 曲線の変化を示す。また，図-8 には，この B-H 曲線から求めた最大磁束密度 B_m ，残留磁束密度 B_r および保磁力 H_c を示す。図-7,8 からわかるように，MnF₂ を添加すると，添加量が 12 mol% までは，B-H 曲線の角型性は向上し， B_m と B_r は大きくなり， H_c は小

Fig. 7. Changes in B-H (magnetic hysteresis) curve with addition of MnF₂ for the compacts fired for 2 h at 1300°C. x represents the amount of MnF₂ in mol% added before firing.

Fig. 8. Relation between B-H characteristics and added amount of MnF₂ for the compacts fired for 2 h at 1250° and 1300°C.

さくなる。しかし，添加量が 15 mol% をこえると，逆に B-H 曲線の角型性は劣化し， B_m と B_r は小さくなり， H_c は大きくなる。

FeF₃・3H₂O を添加した場合も，MnF₂ の場合とほぼ同様な結果が得られた。すなわち，FeF₃・3H₂O を添加すると，添加量が 10 mol% までは，B-H 曲線の角型性は向上し， B_m と B_r は大きくなり， H_c は小さくなる。しかし，添加量が 14 mol% をこえると，逆に B-H 曲線の角型性は劣化し， B_m と B_r は小さくなり， H_c は大きくなる。

3.4.2 考察 3.2 項から，弗化物を添加しても物質そのものの性質は変わらないことがわかった。したがって，弗化物の添加によって起こる B-H 特性の変化は，焼結体としての性質の変化による。なかでも B_m は，焼結体密度 d と次の関係にある。

$$B_m = 4\pi\sigma d + H_a \quad (1)$$

ここに， B_m は磁束密度 (G)， σ は飽和磁化 (emu/g)， d は焼結体密度 (g/cm³)， H_a は印加 (測定) 磁場 (G) である。(1) 式から， B_m は σ が一定であるので，焼結体密度 d に比例して増減することが期待される。なお，(1) 式の右辺第 2 項は第 1 項の 1% 程度以下と小さく，無視できる。

図-9 は， B_m と焼結体密度との本実験で得られた関係を示したものである。この図には，広い範囲の実験データをうるため，成形圧力を変えて調製した試料の測定値も一部含まれている。また，焼結体密度が理論密度にあるときの，つまり空孔がないときの B_m の値も示しておいた。このときの理論密度には X 線密度を用いた。また， B_m には，3.2 項で示した 2000 Oe の磁場中で測定

- $\circ$ $x=0\sim0.5$ composition of starting materials in mol% :
 $\circ$ $x=1\sim12$ — $\text{MnCO}_3 : 60-x$, $\text{MnF}_2 : x$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 40$
 $\circ$ $x=15\sim20$
 $\diamond$ $x=0\sim0.6$ composition of starting materials in mol% :
 $\diamond$ $x=2\sim10$ — $\text{MnCO}_3 : 60$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 40-(1/2)x$, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : x$
 $\diamond$ $x=14\sim20$: x
 $\bullet$: Calculated magnetic flux density for the compact of which fired bulk density is 4.94 g/cm³ (pore free).

Fig. 9. Relation between magnetic flux density (B_m) and fired bulk density for compacts fired under various conditions.

した飽和磁化 σ を使って (1) 式から計算した値を用いた。図から、 B_m はほぼ焼結体密度のみに依存していることがわかった。ただ、実験で得られた B_m と焼結体密度との近似直線を外挿すると、(1) 式から期待される ($B=0$, $d=0$) 付近を通らず、($B=0$, $d=3$) 上を通る。つまり、実験で得られた B_m の焼結体密度依存性は、(1) 式から期待されるそれより大きい。これは、焼結体

- $\circ$ $x=0\sim0.5$ composition of starting materials in mol% :
 $\circ$ $x=1\sim12$ — $\text{MnCO}_3 : 60-x$, $\text{MnF}_2 : x$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 40$
 $\circ$ $x=15\sim20$
 $\diamond$ $x=0\sim0.6$ composition of starting materials in mol% :
 $\diamond$ $x=2\sim10$ — $\text{MnCO}_3 : 60$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 40-(1/2)x$, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : x$
 $\diamond$ $x=14\sim20$: x

Fig. 10. Relation between coercive force (H_c) and fired bulk density for compacts fired under various conditions.

密度が小さくなると、一般に H_c が大きくなる (図-10 参照) ため、12.5 Oe の磁場では試料を十分には磁化しえなくなることによると思われる。 B_r も B_m とほぼ同様な傾向にある。ただし、焼結体密度が小さくなると、B-H 曲線の角型比 (B_r/B_m) が低下するので、 B_m よりも焼結体密度に対する依存性はさらに大きくなっている。

図-10 は、 H_c と焼結体密度との関係を示したものである。図からわかるように、焼結体密度が大きくなると、 H_c は減少する傾向にある。

以上述べたように、弗化物添加による B-H 特性の変化は、主として焼結体密度の変化によることがわかった。

4. 総 括

$\text{Mn}_{1.29}\text{Fe}_{1.71}\text{O}_4$ フェライトの焼結、ならびに磁気特性におよぼす弗化物、 MnF_2 と $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の添加効果を検討した。得られた結果を要約すると、次のようである。

1) 弗化物を添加すると、フェライト焼結体の結晶粒と焼結体密度が大きくなる。
 2) 弗化物を添加しても、弗素は焼成過程ですべて揮散してしまい、フェライトの酸素位置の弗素による置換は起こらなかった。また、フェライトの intrinsic な性質であるキュリー温度、飽和磁化および結晶格子定数にも変化はみられなかった。

3) 弗化物を添加すると、フェライト焼結体の B-H 特性が変化する。B-H 特性のうち、 B_m と B_r は大きくなり、 H_c は小さくなる。これは、弗化物の添加によって緻密なフェライト焼結体を得られたことによる。

本研究によって、弗化物を添加すると緻密なフェライト焼結体を得られることがわかり、このような焼結体は実用的見地からも興味をもたれる。したがって今後は、弗化物の添加によってなぜこのような焼結体を得られたかを検討していくとともに、実用化の検討も進めていくつもりである。

謝 辞 本報告をまとめるにあたり、名古屋大学 工学部 斎藤 肇教授に貴重なご助言とご指導をいただいた。当所においては、江本正之、黒川 進、関 道治、鴨下源一、一ノ瀬幸雄の各博士に種々のご援助とご指導をいただいた。また、佐久間修二氏には実験にご協力いただいた。ここに心から感謝の意を表する。

文 献

- 1) 粉体粉末冶金協会編，“磁性材料”日刊工業新聞社(1970) p. 62-66.
- 2) 小林成彬，鳥居道寛，日本特許 特公昭 36-12635.
- 3) M. Schieber, *J. Appl. Phys.* **35** [3] 1072-73 (1964).
- 4) L.H. Brixner, U.S. Pat. No. 2,962,345 (1960).
- 5) R. Greenhalgh, J.P. Riley, *Anal. Chem. Acta* **25** [2] 179-88 (1961).
- 6) F.J. Frere, *Anal. Chem.* **33** [4] 644-45 (1961).
- 7) 日本化学会編，“化学便覧基礎編 I”丸善 (1966) p. 116-18.

(11/1/1973 受付)