mean-free path がガラス内のどのような構造単位と関係するのか明確ではないが、アルカリの導入にともなう熱伝導率低下の原因が、主として、そのフォノンの mean-free path の減少に依存していることは明らかである。

4. 総 括

高レベル放射性廃棄物固形化処理用低融珪酸塩ガラスの安全評価に関連して、この基礎組成ガラスの室温付近における熱伝導率を、レーザー・フラッシュ法によって測定し、次の結論を得た。

(1) ガラスの熱拡散率、熱容量、熱伝導率の測定にレーザー・フラッシュ法はきわめて能率的で精度も高いが、その受光膜材料には十分な検討が必要であった。そして銀と金の真空蒸着膜を重ねることによって再現性あるデータを得ることができた。

(2) この系のガラスの熱拡散率は、シリカ量の増加にともなって増大した。またその熱容量はシリカ量の増加によってやや減少した。

(3) 熱伝導率はシリカ量の増加にともなって増大した。そしてすでに与えられている計算式による数値と比較したが、全組成域での完全な一致は見られなかったけれども、一般にかなりよい一致を示すことがわかった。

(4) 熱伝導率から計算されたフォノンの mean-free path は、アルカリの導入にともなって減少し、この系のガラスの熱拡散率、熱伝導率のシリカ量にともなう変化が、フォノンの mean-free path の変化に主として依存していることを示した。

(5) 高レベル放射性廃棄物処理用珪酸塩ガラスの安全評価上、熱伝導率に関する有用な知見が得られた。

文 献

- 1) 寺井良平, セラミックス, **11**, 226-33 (1976).
- 2) 高橋洋一, 横川晴美, セラミックス, **11**, 399-407 (1976).
- 3) 難波 進, 金弼鉉, 新井 勲, 応用物理, **36**, 661-65 (1967).
- 4) 小林清志, 機械の研究, **21**, 89-95 (1969).
- 5) R.B. Sosman, "Properties of Silica", Reinhold Publishing Co., New York (1927) p. 836; N. Sieder, *Silikattechn.*, **15**, 116-19 (1964).
- 6) W.H. Dumbaugh & P.C. Schultz, "Vitreous Silica", in: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., by H.F. Mark et al., vol. 18, John Wiley & Sons Inc., New York (1969) p. 73-111.
- 7) 高橋洋一, 村林真行, 神本正行, "熱・温度測定と熱分析 1974", 日本熱測定学会編, 科学技術社刊, (1974) p. 45-56.
- 8) D.E. Sharp & L.B. Ginther, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 260-271 (1951); J. Moore & D.E. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 461-63 (1958).
- 9) D.R. Uhlmann, A.G. Kolbeck & D.L. DeWitte, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 426-43 (1971).
- 10) A. Russ, *Speersaal*, **15**, 907 (1928).
- 11) E.H. Ratcliffe, *Glass Tech.*, **4**, 113-28 (1963).
- 12) A. Sugawara, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5994-97 (1968).
- 13) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., New York (1960) p. 499.
- 14) D.W. Lee & W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 594-607 (1960).
- 15) A. Makishima & J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **12**, 35-45 (1973).
- 16) C. Kittel, *Phys. Rev.*, **75**, 972-74 (1949).
- 17) W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 617-27 (1959).
- 18) J.D. Mackenzie, "Modern Aspects of the Vitreous State", Vol.1, ed. by J.D. Mackenzie, Butterworths, London (1960) p. 1 and 188.

実験・技術・調査報告・Report

$\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ フェライトの焼結と磁気特性 におよぼす稀土類酸化物の添加効果

雨 宮 政 博*

(日立製作所 中央研究所)

角型の磁気履歴曲線を示す $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ フェライトに稀土類酸化物を 0~4 wt% 添加し、1100~1200°C で酸素中で焼成した。この試料を用いて、フェライトの焼結と磁気特性におよぼす稀土類酸化物の添加効果を検討した。その結果、稀土類酸化物を添加すると、フェライト焼結体の結晶粒と焼結体密度が小さくなることがわかった。フェライトの粒子成長は、稀土類酸化物の添加

*現在、日立マクセル側

量にかかわらず焼成時間の 1/3 乗に比例し、その活性化エネルギーは 115 ± 10 kcal/mol である。緻密化は、焼結の初期においては焼成時間の対数に比例する。

磁化反転時間は、稀土類酸化物の添加により短縮する。これは、稀土類酸化物の添加によってフェライト焼結体の結晶粒が小さくなったことによると結論される。また、磁気履歴曲線の角型性は、稀土類酸化物の添加により僅かに低下する。

(4/8/1976 受付)

Effects of Rare Earth Oxide Additives on the Sintering and Magnetic Properties of $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ Ferrite

Masahiro AMEMIYA

(Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji-shi, 185)

Compacts of $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ square-loop ferrite added with 0~4 wt% rare earth oxides were sintered in oxygen from 1100 to 1200°C, and the effects of addition on the sintering and magnetic properties were studied. Additives reduce the grain size and the bulk density of the sintered ferrite bodies. Grain growth in ferrite is proportional to 1/3 power of sintering time independent of added amount of rare earth oxides, and the activation energy is 115 ± 10 kcal/mol. Densification is proportional to logarithm of sintering time in the initial stage of sintering.

Additives reduce the switching time of magnetic flux, whose reduction is attributed to the reduction of grain size, and deteriorate slightly the squareness of magnetic hysteresis loop.

[Received April 8, 1976]

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、通常は多結晶から成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、結晶粒径など）によって磁気特性が大きく左右される。

フェライトの焼結体としての性質は、フェライト焼成時にある種の物質を添加することによって変化する。このため、望ましい磁気特性をもつフェライトを得ようとして、種々の物質の添加がフェライトの焼成において検討されてきている¹⁾。

本報告の $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ -フェライトは、記憶素子としての用途をもつフェライトである²⁾。記憶素子用では、磁気履歴曲線の角型性がすぐれていること他に、磁化反転に要する時間が短いことも重要で、磁化反転特性は、フェライトの焼結体としての性質に敏感な特性である³⁾。

本報告では、 $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ -フェライトのうち、もっともよい角型性を示した $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ を用いて、フェライトの焼結におよぼす稀土類酸化物の添加効果を検討し、稀土類酸化物を添加すると粒子成長と緻密化が抑制され、フェライトの焼結体としての性質が変化することを

あきらかにした。また、フェライトの磁気特性、主として磁化反転特性が稀土類酸化物の添加によってどのような影響を受けるかについても検討し、それと焼結体としての性質との間の関連について考察した。

2. 実 験

$(1-x)\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4-x\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 系の $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ -フェライトにおいて、 $x=0.05\sim 0.1$ の組成のフェライトは、磁気履歴曲線の角型性がとくにすぐれていると報告されている^{4),5)}。また、著者の実験でも、 $x=0.1$ のフェライト、 $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ がもっともすぐれた角型性をもつことが示された。したがって、緒言でも述べたように、稀土類酸化物添加の実験は、 $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ を用いて行った。

2.1 試料の調製

所定の組成となるよう秤量した試薬特級の Li_2CO_3 、 NiO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を擂潰機で3時間混合し、800°C で2時間空気で煅焼成した。これに、稀土類酸化物を0~4 wt% 添加し、ボールミルで17時間粉砕・混合した。用いた稀土類酸化物は、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 の4種類で、その純度は99.9%以上、平均粒径は約0.1 μm であった。ついで、混合粉末にポリビニルアルコール水溶液を添加し（ポリビニルアルコールの添加量は、試料粉末に対し1.5 wt%）、顆粒とした。この顆粒を用いて、

ペレットおよびトロイド試料を $2 \sim 2.5 \text{ t/cm}^2$ の圧力で加圧成形した（成形体の密度は、 $2.8 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ であった）。そして、試料を、試料と同一組成の容器に入れ*、同一組成の蓋をかぶせたのち、あらかじめ所定温度に昇温してある電気炉に挿入し本焼成した。本焼成は、 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ で $60 \sim 1200$ 分酸素気流中で行った。主として検討した焼成条件は、 1200°C 、120 分である。

2.2 測定

上記のように調製した焼結体に関し、焼結体密度、結晶粒径、磁気履歴曲線、磁化反転時間を測定した。磁化反転時間を除く他の測定は、文献 9) の方法によった。磁化反転時間は、内径 0.24 mm ϕ 、外径 0.41 mm ϕ 、高さ 0.11 mm のトロイド試料に、立ち上がり時間 35 ns 、パルス幅 500 ns のパルス磁場を印加して、Schwabe ら³⁾ により報告されている方法とほぼ同じ方法によって測定した。印加磁場の大きさは、試料の保磁力の 1.7 倍とした。

3. 実験結果と考察

3.1 焼結におよぼす効果

図 1, 2 に、稀土類酸化物の添加による結晶粒径と焼結体密度の変化を、 1200°C で 120 分焼成した試料について示した。稀土類酸化物を添加すると結晶粒と焼結体密度はともに低下すること、添加量が多いほどその低下は大きいことがわかった。なお、 CeO_2 を添加した試料は、他の稀土類酸化物を添加した試料より焼結体密度の低下が小さい。これは、成形密度の違いによるものと思われる。すなわち、 CeO_2 を添加した試料は成形密度が 2.9 g/cm^3 近くであるのに対し、他の試料は $2.7 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ であった。

図 3 は、フェライトの焼結体組織の顕微鏡写真を示したもので、稀土類酸化物を添加すると結晶粒径の分布が狭くなるようである。これは、粒子成長が抑制された

Fig. 1. Influence of rare earth oxide additives on the average grain size of ferrites sintered at 1200°C for 120 min.

Fig. 2. Influence of rare earth oxide additives on the sintered bulk density of ferrites sintered at 1200°C for 120 min.

結果、特定のフェライト粒子の異常成長が起こりにくくなったことによると思われる。

つぎに、本系のフェライトの粒子成長と緻密化を、焼成温度と焼成時間を種々変えて詳細に検討した。稀土類酸化物には La_2O_3 を用い、その添加量は $0, 0.5, 4 \text{ wt}\%$

Fig. 3. Influence of La_2O_3 additive on microstructure of ferrites sintered at 1200°C for 120 min. (1) No additive, (2) $0.5 \text{ wt}\%$ La_2O_3 , (3) $4 \text{ wt}\%$ La_2O_3 .

* Li 系フェライトは、 900°C 以上で焼成すると焼成中にかなりの量の Li が揮散することが知られている^{9)~11)}。しかし、試料を、試料と同一組成の容器に入れて焼成すれば、Li の揮散を抑えることができ、本実験の焼成条件では揮散量は 3% 以下であった。

とした。結果を図 4, 6 に示した。図 4 は、結晶粒径と焼成時間との関係を、焼成温度をパラメータにして対数目盛で示したものである。いずれの試料も、各温度における粒子成長は、次式¹⁰⁾にしたがって進むことがわかつ

Fig. 4. Grain growth in ferrite compacts.

Fig. 5. Arrhenius plots of grain growth constant, A .

た。

$$G^2 = At \quad (1)$$

ここに、 G は結晶粒径、 t は焼成時間、 A は速度定数である。

図 5 は、(1) 式を使って図 4 から求めた粒子成長の速度定数 A を、Arrhenius plot したものである。直線の勾配から粒子成長の活性化エネルギーを求めると、 115 ± 10 kcal/mol となり、フェライトと同じ結晶構造をとる MgAl_2O_4 の体積拡散（この場合は、酸素イオンの拡散が律速段階となっている）による粒子成長の活性化エネルギー、 $116 \sim 118$ kcal/mol¹¹⁾ と一致する。また、図からわかるように、 La_2O_3 を添加しても活性化エネ

Fig. 6. Densification of ferrite compacts.

ギーはほとんど変化しない。

図 6 は、焼結体密度と焼成時間の対数との関係を示したものである。いずれの試料も、焼結体密度がある一定値に到達するまでは、短時間の焼成実験データが少ないので確実ではないけれども、各温度における緻密化は次式にしたがって進むように思われる。

$$d = C_1 + C_2 \ln t \quad (2)$$

ここに、 d は焼結体密度、 t は焼成時間、 C_1 、 C_2 は定数である。

3.2 磁気特性におよぼす効果

図 7 は、1100°C と 1200°C で焼成した試料について、磁気特性におよぼす稀土類酸化物の添加効果を示したものである。図からわかるように、稀土類酸化物の添加により、磁化反転時間は大幅に短縮し、角型性は若干低下する。

フェライト焼結体の磁化反転時間は結晶粒径に比例すると Schwabe ら³⁾ により報告されている。図 8 は、本実験の稀土類酸化物添加試料と無添加の試料に関し、磁化反転時間と結晶粒径との関係を示したものである。磁化反転時間と結晶粒径との間に Schwabe らの報告と同じ対応関係が見いだされた。なお、稀土類酸化物添加試料は、無添加の試料に比べ、磁化反転時間が、同じ結晶粒径のところで比較すると約 10% 短い。これは、図 3 に示したように、稀土類酸化物を添加することにより粒径の分布が狭くなり、このため、磁化反転に長時間を要

Fig. 7. Influence of rare earth oxide additives on the switching time and squareness ratio of ferrites sintered for 120 min at 1100 and 1200°C.

Fig. 8. Switching time vs. average grain size. $\blacktriangle$, $\triangle$: sintered at 1100°C for 120 min. $\bullet$, $\circ$: sintered at 1200°C for 120 min. 1, 2: no additive; 3, 8: 0.5 wt% La_2O_3 ; 4, 9: 4 wt% La_2O_3 ; 5: 0.5 wt% CeO_2 ; 6: 0.5 wt% Dy_2O_3 ; 7: 0.5 wt% Er_2O_3 ;

する大きな結晶粒子が減少したことによると思われる。以上のように、図7に示した稀土類酸化物の添加による磁化反転時間の短縮は、結晶粒径が変化したことによると結論される。

磁気履歴曲線の角型性は、通常、焼結体密度が低下すると空孔による反磁界が増加するため劣化する^{4),9)}。図7に示したように、稀土類酸化物を添加すると角型性が

若干低下するが、焼結体密度の低下がその原因と思われる。しかし、稀土類酸化物の添加による角型性の低下は小さく、0.5 wt% の添加ではその低下は無視しえ、4 wt% の添加でもすぐれた角型を維持している。

上述のように、稀土類酸化物の添加により、磁化反転特性が改善された角型の $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ -フェライトが得られることがわかった。また、他の系の角型フェライトについても実験し、ほぼ同様の結果を得た。

4. 総括

角型の磁気履歴曲線を示す $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ フェライトの焼結と磁気特性におよぼす稀土類酸化物の添加効果を検討し、次の結果を得た。

1) 稀土類酸化物を添加すると、結晶粒と焼結体密度が小さくなることがわかった。

2) フェライトの粒子成長は、稀土類酸化物の添加量にかかわらず焼成時間の 1/3 乗に比例し、その活性化エネルギーは 115 ± 10 kcal/mol である。また、緻密化は、焼結の初期においては焼成時間の対数に比例するようである。

3) 稀土類酸化物を添加すると、磁化反転時間が大幅に短縮することがわかった。これは、稀土類酸化物の添加によって結晶粒が小さくなったことによると結論される。また、磁気履歴曲線の角型性は、稀土類酸化物の添加によって僅かに低下した。

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御助言と御指導をいただいた。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御援助と御指導をいただいた。また、和田稔氏には実験に御協力いただいた。ここに心から感謝の意を表します。

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) 武井武編, “フェライトの理論と応用” 丸善 (1960) p. 199-207.
- 3) E.A. Schwabe, R.A. Campbell, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1251-53 (1963).
- 4) H.P.J. Wijn, E.W. Gorter, C.J. Esveltdt, P. Geldermans, *Philips Tech. Rev.*, **16**, 49-58 (1954).
- 5) R.G. West, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1113-14 (1963).
- 6) O.N. Salmon, L. Marcus, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 549-50 (1960).
- 7) R.H. Ridgley, H. Lessoff, D. Childress, *ibid.*, **53**, 304-11 (1970).
- 8) M. Amemiya, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3405-17 (1972).
- 9) 雨宮政博, 窯協, **82**, 527-31 (1974).
- 10) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-92 (1961); *ibid.*, 793-99.
- 11) R.J. Bratton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 417-19 (1969); *ibid.*, **54**, 141-43 (1971).