MnZn フェライトの焼成雰囲気制御法に関する研究*

井坂 明** 松本 悌** 杉原 真**

Akira Isaka, Yasushi Matsumoto and Makoto Sugihara : Study on a Method to Control the Oxygen Content in the Sintering Atmosphere for MnZn Ferrites.
An appropriate method to control the oxygen content in the sintering atmosphere for MnZn ferrites was devised to obtain high quality magnetic cores of the ferrites. The magnetic properties of MnZn ferrites are influenced particularly by the sintering atmosphere. In order to obtain low loss ferrites, it requires to choose a proper oxygen content in the ambient sintering atmosphere. Since the ferrites are ionic crystals, an equation of Clausius-Clapeyron can be applied to the relation between vapor pressure and temperature. In this case, the logarithm of oxygen pressure has a linear relation to the inverse of absolute temperature. Therefore, a method to control the equilibrium atmosphere successively for sintering and cooling temperatures has been investigated to satisfy this relation. When the inert gas flows with a constant velocity into the closed furnace filled up with a mixture gas of oxygen and nitrogen in a proper proportion, the oxygen content is reduced exponentially. It was found experimentally that the oxygen per cent P_t at the time t is expressed by the formula $P_t = P_0 \exp(-At/\alpha V)$. The relation could be applied to obtain any desirable equilibrium atmosphere at the temperatures during the sintering and cooling processes. The magnetic properties of the ferrites prepared by this method were measured, with the result that these ferrites have high permeability, low loss and a homogeneous structure.

(Received May 11, 1964)

** 日本電信電話公社, 電気通信研究所 (The Electrical Communication, Laboratory, Nippon Telegraph

and Telephone Public Corporation, Tokyo)
* 1964年4月本会東京大会に発表

I. 緒 言

強磁性酸化物であるフェライトの磁気的性質は焼成雰囲気によって著しく異なり、また添加物の効果もそれによって影響を受ける。フェライトの酸素との平衡状態については Durken, Gury⁽¹⁾ などの報告があり、この報告にもとづいてマグネタイトの単結晶を製造した Smiltens⁽²⁾ の報告がある。フェライトは一般に MeFe_2O_4 (Me: 2 価金属) で表わされるスピネル型構造を有するイオン結晶で、その蒸気圧と温度との関係はクラウジウス-クライペイロンの式

$$\ln P = -\Delta H_0/RT + C \quad (1)$$

が適用される。ここに ΔH_0 は蒸発の潜熱、 R は気体定数、 T は絶対温度、 C は定数である。酸素濃度 P の対数と絶対温度 T の逆数をとるとこの式の関係は直線で、その傾斜は $\Delta H_0/R$ で決定される。Blank⁽³⁾ は (1) 式に基づいて種々のフェライトの部分的状態図を発表している。 ΔH_0 は Fe の成分量に支配され、任意の組成において、この式を満足するように P と T との関係を定めれば Fe^{2+} の生成量を規定することができる。しかし、これを実際にフェライトの焼成に応用する場合、 P と T との関係を連続的に制御することはきわめて困難である。したがって多くの場合、一定の酸素濃度をもつ雰囲気内で全焼成過程を終了させている。このような方法では冷却過程における各温度の酸素平衡圧が異なり、フェライト内部の Fe^{2+} の生成量などが不均一になることはまぬかれない。 Fe^{2+} の生成量はフェライトの磁気異方性、磁歪、固有抵抗などに関係するきわめて重要なもので均一であることが好ましい。われわれはクラウジウス-クライペイロンの式に基づいて、ある酸素濃度をもつ炉内の気体を他の不活性ガス N_2 で置換することにより任意の酸素濃度を与え、また冷却過程における温度に対応せしめることにより連続的に酸素平衡状態を制御する方法を考えた。本研究は MnZn 系フェライトにこの制御法を応用したときの磁気的性質についての検討結果を報告し、併せてこの方法によって高品質のフェライト磁心が得られたことを述べる。

II. 実 験 方 法

1. 雰囲気制御法の原理

既知の酸素濃度をもつ気体を炉心管に満し、一端を開放し、他端より不活性ガスを流入すると、その酸素濃度は指数函数的に減少してゆく。この関係は

$$P_t = P_0 \exp -At/\alpha V \quad (2)$$

- (1) L. S. Darken and R. W. Gurry : J. Am. Chem. Soc., **67**(1945), 1398; **68**(1946), 798.
- (2) J. Smiltens: J. Chem. Phys., **20**(1952), 990.
- (3) J. M. Blank: J. Appl. Phys., **32**(1961), 378 S; および日本特許 279, 470 号.

なる式で表わされる。ここに P_t, P_0 は初期および t 時間後の酸素濃度、 A は流速、 V は炉心管容積、 α は気体の拡散によって決まる定数である。したがって α を実験的に求めておけば、 P_t は $A \times t$ 、すなわち不活性ガスの流入量によって任意に決めることが出来る。また A を一定として、 t を変化すれば P_t は時間とともにある曲線にしたがつて減少する。(2) 式の t を変数としてその対数をとると、(1) のクラジウス-クライペイロンの式とよく似た式になり、 t と $1/T$ の関係をなんらかの方法により対応させれば (1) と (2) は類似の式となる。すなわち不活性ガスの流速 (A) を定め、炉の冷却速度を $1/T$ に対応させることにより、クラジウス-クライペイロンの平衡式を満足することが可能である。

2. 実験装置

Fig. 1 は実験装置の概略である。(a) は N_2 ボンベ、(b) は定圧減圧弁、(c) は精密流量計、(d) は炉心管、(e) は炉

Fig. 1 Schematic diagram of the furnace to control atmosphere.

体、(f) は熱電対、(g) はフェライト試料、(h) は開放口である。炉心管の形状は直径が 9.5 cm、長さ 150 cm、容積が約 10 L のもので、開放口は燃焼式酸素分析計 (i) に接続し、連続的に酸素濃度の変化を測定できるようになっている。(2) 式の関係が成立するかどうかを調べるため、最初炉心管に空気 ($\text{PO}_2: 21\%$) を満し、つぎに N_2 の流速を変えて、酸素濃度の変化を測定した。酸素濃度の対数を縦軸に、流入量と炉心管容積の比 (At/V) を横軸にとり、その関係を求めたのが Fig. 2 である。破線は A が 350 cc/min のときの実測値できれいに直線にのり、このときの α は 0.64 となる。 $\times$ 印、 $\triangle$ 印はそれぞれ A が 700 cc/min, 1000 cc/min の流速のときの値で、いずれも鎖線上にある。このような条件の下では 700 cc/min 以上流しても α は変化せず、一定値 (0.46) を示している。実線は $P_t = P_0 \exp (-At/V)$ ($\alpha=1$) として、気体の拡散が理想的に行なわれたときの計算値を示したものである。このように α の値は流速によって変化するが、これは炉心管の形状、温度および圧力などによって決定される値である。これらの条件をすべて一定にし、気体の流速のみをパラメーターとして α を求めておけば、Fig. 1 から流入時間 (t) に対する酸素濃度が求まる。これとともに炉の焼成温度と時間との関係を予め規定しておけば、時間に対応する酸素濃度と温度との関係を任意に定めることができる。Fig. 3 は Blank の報告⁽³⁾

を引用したもので、縦軸に酸素濃度の対数、横軸に絶対温度の逆数を摂氏で目盛ったものを取り、組成比が 30.5 MnO,

Fig. 2 Variation of oxygen per cent as a function of At/V .

16.8 ZnO, 52.7 Fe₂O₃ (mol%) の部分状態図を示すものである。実線はそのスピネル限界線を示し、右側は非スピネル組織、左側はスピネルの単相を示す。二つの鎖線は酸素温度の平衡状態における Fe³⁺ の生成量がそれぞれ 0.57, 0.72% の一定の点を結んだものである。破線 (1) は空气中で焼成を完了し、冷却過程で試料の酸化を防ぐため、N₂ を大量に流入させたときの酸素濃度と温度との関係を示したもので、N₂ の流速 1500 cc/min, 冷却速度 100°C/hr に相応する。また破線 (2) は本制御法の一例を示したもので、はじめに炉心管の酸素濃度を 1% まで置換して焼成を行ない、冷却過程に移ると同時に、N₂ を 350 cc/min, 冷却速度を 200°C/hr として室温まで冷却したときの関係を示したものである。この曲線の傾斜は N₂ の流速、または冷却速度を変えることにより任意に決めることができる。しかしこれは Fe₂O₃ の成分量とこれに伴う磁気的性質によって実験的に決定することが必要である。また焼成時の酸素濃度を変化すると、この曲線は平行に移動する。本制御法を MnZn 系フェライトに応用した以下の実験例においては、焼成時の酸素濃度をそれぞれ 0.1, 1.0, 10% とし、冷却過程では N₂ の流速 350 cc/min, 冷却速度 200°C/hr を条件として採用した。

III. 実験結果

1. 固有抵抗

本制御法を MnZn 系フェライトに応用したときの試料の組織の均一性を調べるため、各辺が 1.2 cm の立方体を作り、各面を平均に研磨して、研磨量と固有抵抗との関係を求めた。Fig. 4 は測定結果を表わし、実線は本制御法を

Fig. 3 Relation between oxygen per cent and temperature in cooling processes. — upper boundary of spinel structure, --- Fe²⁺ constant line, — experimental curve.

Fig. 4 Change of specific resistivity with surface grinding.

用いて、1% の酸素濃度にて焼成したもの、破線は空气中で焼成を行ない、冷却過程で大量に N₂ を流入した場合である。高抵抗値を示すものは添加物を加えたもので、低抵抗値を示すものは添加物を加えない試料である。図から明らかなことは、冷却時に N₂ を大量に流した試料では研磨量とともに抵抗が減少してゆくが、本制御法を応用したも

のは研磨しても抵抗が変らず一定である。これは表面から内部まで組織が均一であることを示すものである。

あり、絶対値が大きいため、 Q 値に寄与するわずかな電流損失の影響は非常に小さくなり、Fig. 6 に示すような傾向が

Fig. 5 μ , Q , and $\tan \delta/\mu$ of MnZn ferrites (ZnO 11 mol%) sintered at 1200°C with various oxygen per cent as a function of Fe_2O_3 per cent.

Fig. 6 Temperature dependence of permeability of MnZn ferrites with ZnO 11 mol% and various Fe_2O_3 content.

2. μQ 特性

Fig. 5-(a)は ZnO 11 mol% 一定とし、 Fe_2O_3 を 51~55 mol % (残り MnO) まで変化し、適当な添加物を加えたときの実効透磁率 $\mu_{100 \text{ KC}}$ の測定結果である。 Fe_2O_3 53 mol % の近傍で μ は最大を示し、焼成時の酸素濃度が 0.1% と 1.0% では大差はないが、10% になるとその山は小さくなってくる。この傾向は添加物を加えないときと全く同様である。Fig. 5-(b) は同じ試料の 100 KC における Q 値の測定結果である。いずれも Fe_2O_3 52 mol % を超えると Q 値は大きくなるが、とくに 10% の試料では著しい。添加物を加えない場合には Fe_2O_3 53 mol % を超えると Q は減少し、固有抵抗の減少の傾向と一致する。このときの抵抗値は数 $\Omega \text{ cm}$ でわずかな電流損失の増大が Q 値を支配していると考えられる。添加物のある場合には抵抗は 53 mol % を超えると同じように減少するが、その値が約 100 $\Omega \text{ cm}$ も

生ずるものと考えられる。Fig. 5-(c) は Fe_2O_3 量に対する $\tan \delta/\mu$ の値を示すものである。

3. μ の温度特性

Fig. 6-(a)(b) はそれぞれ酸素濃度 1%, 10% で焼成した Fig. 5 の試料の μ の温度特性を示す。 Fe_2O_3 が 51 mol % の組成では μ は温度とともに単調に増加してゆくが、52 mol % を超えると、その曲線は二つの部分にわかれてくる。すなわち第一の山はキュリー点の付近に、第二の山は常温の付近にあらわれる。この第二の山は Mn 系フェライト特有の現象で⁽⁴⁾⁽⁵⁾、この現象を利用することにより、高透磁率、および温度係数の小さいフェライトを作ることができる。酸素濃度を 1~10% にしても、曲線の傾向はほとんど変わらない。Fig. 7 は Fe_2O_3 の量に対し、キュリー点と第二の山のあらわれる温度との関係を示したものであ

(4) U.Eng: Physica, **24**(1958), 609.

(5) K.Ohta: J.Phys. Soc. Japan, **18**(1963), 685.

る。Fe₂O₃ の増加に対し、キュリー点は直線的に高くなり、反対に第二の山の温度は直線的に減少している。第二の山

Fig. 7 Variation of Curie point and the temperature for 2nd peak appearance of MnZn ferrites (ZnO 11 mol constant) sintered with various oxygen per cent as a function of Fe₂O₃ per cent.

の温度は酸素濃度を増加することによって高温側に移る。これは Fe²⁺ の生成が押えられるためで、Fe₂O₃ の量の減少による変化と傾向が一致している。

4. Disaccommodation

フェライトの透磁率が、消磁後、時間とともに減少してゆく Disaccommodation (D.A.) の現象については幾多の研

Fig. 8 Variation of disaccommodation factor of Mn, Zn ferrites (ZnO 11 mol constant) sintered with 1 per cent oxygen as a function of Fe₂O₃ per cent, — without additives, ---- with additives.

究がある。本制御法を応用して焼成した前記の試料について、どの程度の D.A. 値を示すかを知るため、室温におけ

る D.A. を測定した。Fig. 8 は測定結果で、縦軸に D.F. (D.A. factor), 横軸に Fe₂O₃ の量をとった。D.F. は

Fig. 9 Variation of disaccommodation factor of MnZn ferrites (MnO 36 mol, ZnO 11 mol and Fe₂O₃ 53 mol %) with and without additives as a function of oxygen per cent.

$\mu_1 - \mu_2 / \mu_0 \mu_1$, $\log_{10} t_2 / t_1$ で表示する。ここに μ_1, μ_2 は $t_1 = 1$ min, $t_2 = 10$ min 後の実効透磁率, μ_0 は 50 hr 後の実効透磁率を示す。測定はマックスウェルブリッジを用い、周波数は 100 KC, 温度は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ で行なつた。酸素濃度は 1% の試料で、実線は添加物を加えないもの、破線は加えた場合である。添加物によつて D.F. は減少し、またいづれの場合にも Fe₂O₃ が 53 mol% を超えると D.F. は急に増加してくる。Fig. 9 は Fe₂O₃ が 53 mol% の組成における D.F. の酸素濃度に対する変化を示す。実線、破線はそれぞれ添加物が、無、有の場合である。酸素濃度は対数目盛であるが、その増加によつて D.F. も比例的に増加してゆくことがわかる。室温付近の D.A. の現象については、空格子と Fe²⁺ の量が重要な役割をしめていることが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの試料の焼成雰囲気は平衡条件からわずかにずれており、また Fig. 3 からわかるように $800^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ の間でスピネル上限曲線を横切つている。これらの条件下では空格子が発生し、かつ過剰な Fe₂O₃ による Fe²⁺ の生成と関連して図のような酸素濃度の増加に伴なう D.F. の増加が観測されたものと考えられる。

IV. 考 察

この雰囲気制御法において問題となるのは $P_t = P_0 \exp(-At/\alpha V)$ の式の α の決定である。酸素と不活性気体の拡散が理想的に行なわれたときは $\alpha = 1$ である。 α は温度、圧力、流量および炉の形状など種々の要因によつて変動する。しかし焼成が行なわれる高温では気体の拡散速度も早

(6) A. Braginski, A. Marais et T. Merceron: J. Phys. Soc. Japan, **17**, B 1 (1962), 300.

(7) S. Krupička et F. Vilim: Czech. J. Phys., **B 11** (1961), 10.

く、混合は比較的、理想的に近い状態で行なわれるようである。フェライトの全焼成過程を平衡雰囲気で行なう必要

V. 総 括

Table 1 Magnetic properties of the low loss ferrites obtained by this method.

μ 100 KC	$\tan \delta$	$(\tan \delta / \mu)_{i \rightarrow 100 \text{ KC}}$	e_1	c_1	h_{10}	e_1 / μ	c_1 / μ
2340	5.0×10^{-8}	2.1×10^{-6}	1.8×10^{-8}	3.2×10^{-3}	10	0.77×10^{-11}	1.36×10^{-6}
2010	3.6×10^{-8}	1.8×10^{-6}	1.6×10^{-8}	2×10^{-3}	21	0.8×10^{-11}	1.0×10^{-6}

があれば、はじめに N_2 を満し、炉の温度上昇とともに予め計算した O_2 を流し、焼成温度で O_2 の流入を止め、一定酸素濃度とする。つぎに冷却過程で N_2 を流すことにより平衡酸素圧の下での焼成が可能である。

この実験では冷却過程の酸素-温度の関係について一つの条件 (Fig.3 の曲線 (2)) しか選定しなかつた。クラジウス-クライペイロンの式の ΔH_v は Fe_2O_3 の量に関係し、したがって Fe_2O_3 の組成によつて曲線の傾斜を個々に決定しなければならない。固有抵抗の測定からは表面から内部まで均一組成であるといひ得るが、厳密にはこれは Fe^{2+} の化学分析と相まつて結論されなければならない。 Fe_2O_3 の種々の組成において、この曲線の傾斜を変えたときの磁気的性質、とくに D.A. との関係について興味がある。これらの関係については空格子濃度と Fe^{2+} 量の分析およびそれらの試料中の分布の均一性を確めることは、今後の研究課題としたい。

以上の結果をまとめると、既知の酸素濃度の気体を満した焼成炉内に、不活性気体を流入して置換すると、その酸素濃度は $P_t = P_0 \exp(-At/\alpha V)$ の関係で減少する。この関係から P_t は時間 t によつて任意に決定できる。炉の温度-時間の関係を求めておけば、酸素濃度と温度との関係を自由に制御できる。フェライトは酸化物なのでその蒸気圧と温度の関係はクラジウス-クライペイロンの式 $\ln P = -\Delta H_v/RT + C$ の関係が適用される。したがつて上記の雰囲気制御法によつて、 $\ln P = -\Delta H_v/RT + C$ の関係を満足するようにフェライトの平衡酸素圧を保ちつつフェライトを焼成することが可能である。

このような原理に基いて、実際に MnZn 系フェライトの焼成に応用し $\mu-Q$ 特性、 μ の温度特性および D.A. への影響について検討した。この制御法と添加物効果と相まつて Table 1 に示すような損失係数を有する低損失フェライトを得ることができた。