フェライト製造工程の粉末冶金的解析 (第6報)

—Ni・Zn フェライトの焼結と磁気特性に

及ぼす仮焼および粉碎条件の影響—

山 口 喬*

Takashi Yamaguchi: Fundamental Studies on Ferrite Manufacturing Process (Part 6) Effect of calcination and ball-milling on the sintering and magnetic properties of Ni・Zn ferrite.

The effects of powder processing conditions on the sintering of Ni・Zn ferrite have been presented. The constituent oxide mixtures were calcined at temperatures between 700 and 1400°C, and then subjected to ball-milling up to 55 hours. Shrinkage, fired density and some magnetic properties were studied at different firing temperatures. It is shown that the sintering behaviors, and hence the properties of sintered products could be interpreted adequately by powder parameters such as aggregation state of primary particle, size and its distribution. It is shown also that the effect of ball-milling is less significant unless the oxide mixtures are calcined above the recrystallization temperature.

(Received February 9, 1968)

I 緒 言

これまでの報告で、フェライト焼結体の性質が、原料や化学組成が同一であっても製造工程中の多くの要因によって多彩な変化を示すことを指摘し、各工程で起こる変化や主な要因の果たす役割りを調べてきた¹⁻⁴⁾。本報では Ni・Zn-フェライトの焼結時の諸変化や焼結体の諸性質をフェライト粉体の製造条件—仮焼温度と粉碎時間—をパラメーターとして整理してみた。これらの結果はいずれもフェライト粉体の性質を考慮することによって理解できることが示された。

II 実験方法

2-1 フェライト粉体

Ni・Zn フェライトの化学組成は Ni/Zn=30/70, Fe₂O₃ 50mol%である。同一原料酸化物から出発して、種々の仮焼および粉碎条件で12種類のフェライト粉体を得た。製造条件および主な性質を Table 1 に示す。ここで使用した原料混合物の仮焼時の再結晶温度は約 1180°C であった。

2-2 成形および焼成

試料の成形、焼成は前報⁵⁾に述べた方法に準じた。焼成はすべて空気中で行ない、700°C まで炉冷してから炉外に取り出した。すべての測定に少なくとも2個以上の試料を用意した。

2-3 測定方法

焼結体の磁気的性質の測定は前報⁵⁾によった。粉体お

よび焼結体の開空孔容積の測定は Carlo Erba 社の水銀ポロシメーターによった⁶⁾。

Table 1 Ni・Zn ferrite powders.

Sample No.	Calcination* Temperature (°C)	Ball-Milling Time (hr)	Tap density (gr/cc)	Pressed** density (gr/cc)
A 2	700	15	1.73	2.22
B 1	900	5	1.92	2.35
B 2	"	15	1.94	2.34
B 4	"	30	1.86	2.24
C 2	1100	15	2.46	2.67
E 1	1200	5	2.75	2.84
E 2	"	15	2.65	2.72
E 4	"	30	2.40	2.58
E 5	"	55	2.19	2.44
F 2	1300	15	2.85	2.85
G 2	1400	15	2.63	2.71
G 4	"	30	2.51	2.62

**pressed at 2ton/cm²

*calcined for 3hr

III 実験結果と考察

3-1 フェライト粉体の性質

Table 1 に調製したフェライト粉体の製造条件—仮焼温度および粉碎条件—とタップ密度および 2ton/cm² で成形したときの成形密度を示した。フェライト粉体のその他の性質と製造条件との関係についてはすでに報告した^{1,2)}ので、ここでは、簡単にまとめておくことにする。

* 慶応義塾大学工学部応用化学科 東京都小金井市前原町4-5-11 昭和36年5月本協会春季大会で一部発表

同一の粉碎条件に対しては、タップ密度は仮焼温度とともに増加し、特に仮焼温度が 1200°C 以上になると急激な増加が認められる。ここで用いた原料混合物は再結晶温度が約 1180°C であることをすでに述べたが、仮焼時の再結晶の完了が粉末の粒子の見かけ密度を増加させていることは明らかである。また仮焼時の再結晶により粉碎されがなくなったことも粒子の大きさや分布に関連してタップ密度の増加をもたらしていると考えられる。

粉碎時間がタップ密度に及ぼす影響は Table 1 に見られるように、仮焼温度が 900°C のときはあまり著しくないが、 1200°C および 1400°C の時にはかなり顕著である。

上に述べたフェライト粉体の性質に及ぼす製造条件の影響を確認するためのひとつの試みとして、粉体中の空孔分布を測定してみた。結果を Fig. 1 に示す。縦軸は横軸に示した値よりも小さい半径を持つすべての開空孔の累積容積を示す。粒子自体の大きさが電子顕微鏡によって $0.3\sim 1.0\mu$ であることがわかったので、これから考えて、ここで観察される $0.1\sim 1.0\mu$ の範囲の空孔は主として粒子の充填によって生じたものと考えてよいから、これらの累積曲線はフェライト粉体の形状および粒度分布を反映しているものと考えてよい。図から明らかにように、同一粉碎条件では、仮焼温度の増加に伴って平均空孔半径が増加し分布も広がっている。粉碎時間による影響を仮焼温度が 1200°C のときについて Fig. 1b に示したが、粉碎時間の増加に伴って、平均空孔半径が減少し、分布も狭くなる。図には重複を避けるため示していないが、仮焼温度が 900°C のときには、粉碎時間が増加してもほとんど変化しないことも確認された。

また Fig. 1 から 900°C で仮焼し 15hr 粉碎したもの (Table 1 B2) と 1200°C で仮焼し、55hr 粉碎したもの (Table 1 E5) はほぼ同じ粒度分布を持つことが推定されるが、タップ密度は Table 1 からそれぞれ 1.94 および 2.14gr/cc である。この差は仮焼温度によって決定される粒子の凝集状態の差で説明できる²⁾。

3-2 焼結体としての性質

(a) 収縮率

Fig. 2 に $950^{\circ}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でそれぞれ 1hr 焼成したとき収縮率がフェライト粉体を製造するときの仮焼温度によってどのように変化するかを示した。ここで用いたフェライト粉体の粉碎時間はすべて 15hr である。一般に仮焼温度が高くなるに従って収縮率が減少するが、この傾向は焼成温度が 1050°C と 1100°C で特に著しい。これはすでに述べたように¹⁾ この温度範囲で再結晶が起こり、焼結の進行状況が、粉体の性状によって著しく異なることによる。焼成温度が高くなると収縮率の差はあまり顕著でなくなる。収縮率は成形密度とほぼ逆比例の

a) ball-milled for 15hr

b) calcined at 1200°C

Fig. 1 Effect of calcination and ball-milling on the pore size distribution of Ni-Zn ferrite.

関係にあることを考えると、成形密度は仮焼温度の低いものの方が小さいことが Table 1 からわかり、Fig. 2 の結果は一応理解できるように思われるが、詳しくは焼

Fig. 2 Effect of calcination temperature on the shrinkage (fired for 1hr).

結の動力学も考慮しなければならない。

以上は同一の粉碎条件で得られたフェライト粉体の場合であるが、収縮率は粉碎時間によっても変化する。粉碎の影響は高温仮焼のものほど著しい。たとえば仮焼温度が1200°Cのものを1100°Cで焼成を行なった場合、粉碎時間が5hrのときは収縮率が4.1%であるが、55hr粉碎を行なうと収縮率は8.7%に達する。これは主として焼結性の向上によるものである。

(b) 焼成密度

Fig. 3 に仮焼温度と焼成密度との関係を示す。これらの結果はすべて15hr粉碎して得られたフェライト粉体によるものである。焼成温度が1000°Cではすべての試料で未だ焼結が十分でなく、仮焼温度の影響はあまり大きくない。これは次のように考えられる。すなわち、低温仮焼のものでは、収縮率が大きい、はじめの成形密度が小さいことにより、また高温仮焼のものでは、収縮率は小さいがはじめの成形密度が大きいことにより、そ

Fig. 3 Effect of calcination temperature on the fired density (fired for 3hr).

れぞれの焼成密度に顕著な差が観察されない。焼成温度が1100°Cではフェライト粉体の焼結特性の違いが成形密度の差を上回り、焼成密度が仮焼温度の増加とともに著しく減少する。この傾向は焼成温度が1250°Cでも認められるが、1300°Cではほとんど認められない。

以上を要約すると、焼成密度に及ぼす要因としては、低い焼成温度では成形密度が、また中程度の焼成温度では焼結特性が考えられるが、さらに高い焼成温度では、その他の要素が重要になる。

焼成密度に及ぼす粉碎時間の影響をFig. 4に示した。Table 1に見られるように成形密度は粉碎時間の増加に伴って減少するにもかかわらず、焼成密度はすべての焼成温度で増加している。焼成温度が1300°Cになると粉碎時間の影響はあまり認められない。これはFig. 3で示した結果に関連して述べた考察と矛盾するように見えるが、焼結のしやすさが、仮焼温度、すなわち粒子の凝集状態と粒径によると考えれば理解できるであろう。

Fig. 4 Effect of ball-milling time on the fired density (calcined at 1200°C and fired for 3hr).

(c) 結晶組織

Ni・Zn フェライトの結晶成長についてはすでに前報⁴⁾で述べた。また結晶成長の進行状況が仮焼温度や粉碎時間によってどのように変化するかについても報告した³⁾。これまでの結果を要約すると、一般に仮焼温度が低い場合には大きな結晶粒が、また高い場合には10 μ 以下の結晶粒が観察される。仮焼温度が高い場合は十分粉碎を行なわないと大きい結晶性は得られない。結晶成長は焼成温度によっても変化するが、ここで用いた組成のNi・Zn フェライトについてはかなり高温まで粉体の性質の方がより重要な役割りを果たしていた。

(d) 開孔容積

粉体を成形して得られる成形体内の開孔構造は主として粉体の粒形と粒度分布および成形圧力によってきまる

が、これを焼成した場合の空孔構造の変化を知ることは焼結過程を理解するのに有用であると思われる。Fig. 5に製造条件の異なる二、三の粉体を焼結したものの累積開空孔曲線を示す。Fig. 1と比較すると、焼成により空孔容積は急激に減少し、空孔分布はかなり広がっているが、平均粒径はわずかに増加していることがわかる。したがってこの焼成条件下では、焼結体内の空孔構造はフェライト粉体の性質を忠実に反映していることがわかる。次に空孔構造に及ぼす焼成温度の影響が粉体によってどのような変化を示すかを考察する。Fig. 5の実線はTable 1のB2に対応するが、焼成温度の増加に伴って

Fig. 5 Effect of firing temperature on the pore structure with differently processed powders (fired for 1hr, — calcined at 900°C and ballmilled for 15hr; --- 1200°C, 5hr; - - - 1200°C, 15hr).

平均空孔半径が徐々に増加し、1260°Cでは開空孔容積が非常に少ない。これに対してTable 1 E1(破線)では平均空孔半径にあまり大きな変化がない。また1260°Cでもかなりの開空孔が認められる。しかしながら粉砕を行なうと(E2. 1点鎖線)空孔半径は減少しており空孔容積も少ない。このような相違は(c)で述べた結晶成長状況から説明することができる。B2では結晶粒が得られることから、結晶粒界の移動が盛んで空孔の消滅や併合が起きているのに対し、E1では結晶成長があまり盛んでなくそのため空孔構造の変化は起こりにくい。図でB2を1260°Cに、またE1を1380°Cに焼成したときに観察される開空孔容積の急激な減少は閉じた空孔の生成によるものであることが密度の測定結果からわかった。

(e) 磁気特性

Qメーターによる200~300KCでの初透磁率とQおよび磁気履歴曲線の形状をフェライト粉体の製造条件に対して整理してみた。Fig. 6に仮焼温度と初透磁率およびQとの関係を示した。粉砕時間はすべて15hrである。焼成温度が1260°Cになると初透磁率に仮焼温度の影響

Fig. 6 Effect of calcination temperature on the magnetic properties (ball-milled for 15hr, fired for 1hr).

が大きく現われてきて、仮焼温度の低い方が大きい初透磁率が得られる。さらに高い焼成温度では仮焼温度の高い方が大きい初透磁率が得られるようになる。このような変化は仮焼温度による焼結の進行状況の変化から説明できる。Fig. 7bでは、焼成温度が1380°Cになって初めてQがほぼ一定になるが、これはこの焼成温度で仮焼温度の高いフェライト粉末でも結晶成長が盛んになったことを示す。(Fig. 5参照) 事実1380°Cではすべての仮焼温度で均一で大きな結晶粒からなる組織が観察された⁴⁾。1200°Cで仮焼した場合の粉砕時間とQとの関係をFig. 7に示す。焼成温度が1260°Cのとき、粉砕時間が増加すると急激にQが低下しているが、これは粉砕により焼結しやすくなったことによる。ここには示さなかったが、初透磁率はほぼこれと逆の傾向を示した。こ

Fig. 7 Effect of ball-milling on the quality factor (calcined at 1200°C, fired for 1hr).

のように仮焼温度と焼成温度を適当に選ぶことにより、粉碎時間を調節することによって初透磁率やQをかなり広範囲に変化させることができるのは興味深い。

Fig. 8 に粉碎時間による磁気履歴曲線の変化を示す。焼成温度あるいは粉碎時間の増加とともに磁化曲線が立ち上がっていることがわかる。これらの変化もすでに述べた焼結時の変化によって説明できる。

Fig. 8 Effect of ball-milling time on the magnetic properties (calcined at 1200°C, fired for 1hr).

IV 結 び

Ni-Zn フェライトの製造において、焼結状況および磁気特性がフェライト粉体の製造条件—仮焼温度と粉碎時間—によってどのように変化するかを調べた。主な結果

を要約すると次のようである。

1) 仮焼温度が再結晶温度以上になると焼結性が低下する。この場合、焼成温度が低いと、低温で仮焼した粉体のように十分大きい初透磁率は期待できないが、Qは非常に大きい。また高温で焼成すれば大きい初透磁率が得られる。

2) 高温仮焼の場合でも、粉碎条件を調節することにより、低い温度で焼成して初透磁率の高いものを得ることができる。

3) 粉体の焼結状況を理解するためには仮焼温度、粉碎条件の二つを組み合わせることで考慮することが必要で、いずれかひとつだけでは不十分である。

4) 低温仮焼の場合は粉碎条件によって焼結状況、ひいては磁気特性を大幅に変化させることは期待できない。

5) 粉体中の空孔分布から粉体の製造条件による粉体の粒径および分布の変化状況を追跡することがある程度可能である。

V 付 記

実験の遂行に際して有益な助言と討論を賜った武井武先生に深く感謝します。また実験の一部を担当して下さった城戸美智子さんに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 山口：粉体および粉末冶金，9 (1962)，222.
- 2) 山口：粉体および粉末冶金，10 (1963)，7.
- 3) 山口：粉体および粉末冶金，11 (1964)，66.
- 4) 山口：粉体および粉末冶金，12 (1965)，62.
- 5) 山口：粉体および粉末冶金，15 (1968)，62.
- 6) たとえば E.W. Washburn and E.N. Buntingi: J. Amer. Cer. Soc., 4 (1922)，983.

第4回粉体セミナーテキスト頒布ご案内

去る2月2日(金)・3日(土)に大阪工業技術試験所において第4回粉体セミナー〈初等講座〉を開催致しました。その際に使用されましたテキスト残部がありますので、ご希望の向きは、本会事務局あて代金を添えてお申し込み下さい。

テ キ ス ト 目 次

1. 微粉末の生成と形態	(京大化研・教授) 高 田 利 夫
2. 粒度分布測定	(東工試・第6部部長) 小 寺 嘉 秀
3. 粉体層に関する諸性質	(慶大工・教授) 久 野 洋
4. 顔料の物性と製造について	(大工試・所長) 安 藤 徳 夫
5. 微粒子の物性	(京大理・教授) 可 知 祐 次
6. 焼結基礎論	(阪大基礎工・教授) 藤 田 英 一

テキスト頒価 1部 1,800円 (B5版160頁)