研究

Ni-Zn フェライトの磁気特性と粉体の性質との関係

徳江 哲夫**・石野 健**・牧野 元彦**

Testuo Tokue, Ken Ishino and Motohiko Makino: The Relations between Magnetic Properties and Powder Characteristics in Ni-Zn Ferrite

The effect of calcination and ball-milling on the sintering and magnetic characteristics of iron-rich Ni-Zn ferrite is investigated. Results are summarized as follows.

It has serious effects on the properties of ferrite powder whether recrystallization is finished or not at the calcination process. When calcined above the recrystallization temperature, the average particle size of ferrite powder is closely related to the tap density, shrinkage and magnetic properties. When calcined below this temperature, however, the deviation from the above mentioned relations were observed. This is explained by the fact that in the latter a particle has more pores.

There are also close interrelations between permeability and porosity calculated from the volume and X-ray density and the characteristics of sintered ferrite itself; with increasing porosity, μ_s' and μ_s'' become smaller but μ_s'' is no so closely related to porosity. The product $\mu_s' \times Q$ has a maximum value at 10~15% porosity. (Received February 19, 1968)

I 緒 言

高周波用フェライトにおいては、一般に Co^{2+} による誘導磁気異方性の効果を用いて磁壁を固着し、VHF 帯で起こる磁壁共鳴を高周波側へずらすことが行なわれている^{1,2)}。

この種のフェライトでは、陽イオン空格子点を生ずるように、一般に化学量論よりも過剰の Fe_2O_3 を含む組成が選ばれ、この過剰の Fe_2O_3 が仮焼成および本焼成時にどのような挙動を示すかに興味をもたれる。さらに、高周波で用いられるフェライトは比較的空孔が多く、焼結状態と磁気特性との間に密接な関係があると考えられる。しかし、このような製造条件と磁気特性との関係についての研究はまだ少ない。そこで筆者らは、この種のフェライトの製造法を確立するために、製造条件によって変わる焼結体の性質と磁気特性との関係について検討した。焼結体の性質を変える因子として仮焼成温度と粉碎時間に着目した。仮焼成温度としては再結晶が進行する前後の温度と Fe_2O_3 が存在しなくなる温度を選び、これらが粉碎工程に、また仮焼成と粉碎条件が磁気特性にどのような影響を与えるかについて調べた。

II 実験方法

本実験で用いたフェライトの化学組成は $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.20}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{2.19}\text{O}_4$ である。この組成は従来の研究により高周波で比較的高い $\mu_s' \cdot Q$ 積が得られることが知られて

いる。この組成になるように配合した原料をボールミルで混合後、1000°C、1100°C、1200°C で仮焼成した。Fig. 1 に原料混合物を焼成した場合のスピネル生成反応を示した。図から 1200°C で未反応の酸化物がなくなりフェライト化がほぼ完了することがわかる。Fig. 2 に焼結した試料の特性、Fig. 3 に異なる温度で焼成した試料の電子顕微鏡写真を示した。1000°C と 1100°C の間で再結晶が起こり、それに伴って硬さも著しく増大することがわかる。そして、1000°C は再結晶前の温度、1100°C は再結晶後の温度であり、1200°C は焼結体中に Fe_2O_3 が存在しなくなる温度 (X線解析による) であることがわかった。これらの三つの温度を仮焼成温度となし、それが種々の粉碎条件あるいは本焼成条件と組み合せて焼結体の特性・磁気特性にどのような影響を及ぼすかを調べようとした。粉碎はボールミルで 5, 10, 20, 40, 60 時間行なった。このようにして作成したフェライト粉体について、平均粒径、粒度分布、タップ密度、成形密度などを測定し、各粉体の性質を比較した。次に、これら各種の粉体を 0.8ton/cm^2 で $60\text{mm} \times 15\text{mm} \times 10\text{mm}$ の角棒に成形し、1200°C 1300°C で本焼成後、空気中で 500°C に 3 時間熱処理した。焼結体について、縮率、気孔率 (X線密度と体積より求めた) および複素

* 昭和42年5月本協会春季大会(東京)にて発表

** 東京電気工業株式会社 秋田県 由利郡 仁賀保町 平沢画書面15

透磁率（測定周波数は 100MHz で、プントンQメーターを用い短絡同軸共振法で測定）を測定した。そしてこれらから、仮焼成・粉砕条件によって変わる焼結状態が磁気特性に与える影響を調べた。

III 結果と考察

III-1 フェライト粉体の性質

Fig. 4 は仮焼成温度をパラメーターとしたときの粉

Fig. 1] Chemical reaction in calcination.

Fig. 2 Sintering characteristics.

$$\text{Bulk density} = \frac{\text{Sample weight}}{\text{Sample volume}}$$

$$\text{Apparent density} = \frac{\text{Sample weight}}{\text{Sample volume} - \text{Open pore volume of Sample}}$$

$$\text{Apparent porosity} = \frac{\text{Open pore volume of sample}}{\text{Sample volume}} \times 100$$

Hardnesses are given by the average particle size of the ballmilled powder.

Sintered at 1000°C

Sintered at 1100°C

Sintered at 1200°C

Fig. 3 Electron photomicrographs of sintered specimens at different temperatures.

砕時間と粉体特性との関係を示している。図から仮焼成温度が高いほど、タップ密度、成形密度、平均粒径が大きくなることわかる。平均粒径が大きくなったのは、焼結が進んで硬さが増加した結果と考えられる。タップ密度と成形密度は化学組成が同じであれば、粒子間の空隙と粒子内の空隙によってきまる。フェライトでは、仮焼成温度は主として粒子内の空隙に影響する、すなわち、焼結が進み粒子一個内の空隙が少なくなるにつれタップ密度が減少するとも考えられている³⁾。本実験では、仮焼成温度 1000°C と 1200°C でのタップ密度および圧縮密度は粒度分布 (Fig. 4 参照) が同程度であればほぼ同一の値を示し、それらのわずかの偏差は粒度分布からも説明できる程度のものである。一方、1000°C と

Fig. 4 Effect of ball-milling on powder properties.

× calcined at 1000°C
 • " 1100°C
 ○ " 1200°C

1100°C のこれらの値の差は粒度分布からは説明できず、粒子一個内の空隙の差を考慮する必要があると考えられる。仮焼成温度が同じ場合には、粒子内の空隙は同程度であり、粉砕の進行に伴ってタップ密度、成形密度が減少するのは、粒形および粒度分布に左右される粒子間の空隙によると考えられる。

Fig. 5 に光走査法により測定した粒度分布を示す。高温で仮焼成したものほど粉砕の進行に伴い急に粒度分布が狭くなっていく傾向が認められるが、低温で仮焼成すると粉砕初期から分布は狭くなり、さらに粉砕が進行してもそれほど分布が変わらないことがわかる。また、図から粉砕の進行状況を推定してみると、粒度分布の極大点の位置は5～60時間の粉砕では変わらないようである。そして粗粒が減少し粒度分布が狭くなり、いわゆる表面粉砕⁵⁾に近い粉砕が行なわれているように推定される。さらに、極大点の位置だけがずれて粒度分布の広がり変わらない、いわゆる体積粉砕が行なわれていると考えられないから、この場合の粉体の平均粒径は粒度分布を代表していると考えられる。実際、粒度分布の傾向とFig. 4 の平均粒径の傾向とを比較してみると、両者ともに高温で仮焼成するほど粉砕による変化が大きく、粒度も同じ傾向を示している。このような考え方から平均粒径で粒度分布を代表し、これとタップ密度および成形密度を関連させて製造条件の相異がフェライト粉体の性質にどのような影響を及ぼすかを調べてみた。Fig. 6 に平均粒径とタップ密度との関係を示した。これによると、1100°C と 1200°C で仮焼成した場合にはよく相関がと

れ、この場合のタップ密度は粒形の違いあるいは仮焼成温度による粒子内空隙の違いよりはむしろ粒度分布との間により密接な関係をもつと考えられる。一方、1000°C で仮焼成した場合には、図から明らかなように 1100°C、1200°C で仮焼成した場合の直線からはずれ、タップ密度は粒径によると考えられる減少より大きく減少していることがわかる。このことから、1000°C で仮焼成した場合には、粒子内の空隙が多くなっていること、あるいは形状が複雑になっていることが考えられる。次に、Fig. 7 の平均粒径と成形密度との関係をみると、大略の傾向として、平均粒径が小さくなり粒度分布が狭くなるにしたがって成形密度が小さくなっている。そして平均粒径と成形密度の相関係数は Fig. 5 のタップ密度と平均粒径との関係に比べて小さい。これは、圧縮による粉体の挙動が複雑で、粒径だけでは簡単にきまらないためと考えられる。

これまでの結果から、仮焼成の温度によってフェライト粉体の性質が異なることがわかる。これは、II で述べたように、1000°C と 1100°C の間に再結晶温度があり、再結晶することにより著しく硬さが増す結果、粉体の性質が大きく変わるためと考えられる。一方、1100°C と 1200°C で仮焼成した粉体間の主な違いは Fe_2O_3 が存在するかしないかであるが、上述のごとく両者とも同一グループのフェライト粉体として扱えるので、 Fe_2O_3 の有無は粉体の性質に何ら影響を及ぼしていないと考えられる。

以上の結果から過剰の Fe_2O_3 を含むNi-Znフェライトのフェライト粉体の性質および粉体特性について整理すると次のようになる。すなわち、高温で仮焼成するほど粒砕による粒度分布の変化は著しい。再結晶温度より低い温度で仮焼成すると粒子内空隙が多くなり密度はかなり小さい。再結晶温度以上で仮焼成した場合にタップ密度はほぼ粒度分布によりきまる。

III-2 焼結特性と粉体特性の関係

III-1 で述べたような性質をもつフェライト粉体を1200°C、1300°C で本焼成し粉体特性と焼結特性との関係も調べた。Fig. 8 にはタップ密度と縮率との関係、Fig. 9 には平均粒径と縮率との関係を示した。また、縮率と成形密度との相関性が乏しいことを確かめた。これ

Table 1 Effect of firing temperature on the properties of Ni-Zn ferrite. (fired for 2hr in air)

	Firing Temperature	
	1200°C	1300°C
X-Ray diffraction-intensity of Fe_2O_3 (104) (count/sec)	0	0
FeO (wt%)	0.10	0.09
Resistivity ($\text{M}\Omega\text{-cm}$)	2	2
Lattice constant(Å)	8.3784	8.3784

Fig. 5 Particle size distributions.

Fig. 6 Average particle size dependence of tap density.

Fig. 7 Average particle size dependence of green density.

Fig. 8 Tap density dependence of linear shrinkage.

Fig. 9 Average particle size dependence of linear shrinkage.

らの結果から再結晶温度以上の温度で仮焼成した場合は粉砕が進み平均粒径が小さくなるほど焼結しやすくなること、すなわち、焼結のしやすさはフェライト粉体の平均粒径と密接な関係をもつことがわかる。一方再結晶温度以下で仮焼成した場合は、それ以上の温度で焼成した場合に得られる直線関係からはずれ、焼結が平均粒径だけでなく、フェライト粉体の粒形あるいは粒子内の空隙にもかなりの影響を受けることがわかる。Fig. 9 に示すように1300°Cで本焼成した場合は、仮焼成時の再結晶の有無にかかわらず縮率と平均粒径は直線関係を示しているが、Fig. 8 の縮率とタップ密度との関係では1000°Cの場合だけ直線からはずれる。したがって、本焼成時における焼結も、仮焼成時の再結晶の有無に応じて分けて考える必要がある。

Ⅲ-3 フェライト粉体の性質および焼結状態と磁気特性との関係

フェライトの磁気特性は組成が同じ場合焼結体の化学的状態(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の有無など)、結晶構造、焼結状態、結晶組織などでできまると考えられる。本実験では1200°Cと1300°Cで本焼成したが、いずれの温度で焼

成しても Fe_2O_3 は存在せず、 Fe^{2+} も微量であり電気抵抗もほぼ同じでスピネル単相であった。また格子定数・X線回折線のピークの半価幅も同程度であることを確かめた*。すなわち化学的状態および結晶構造はほぼ同じであると考えられる。したがって、1200°Cと1300°Cを本焼成温度として選べば、磁気特性は焼結状態あるいは結晶組織とより強い関係があるものと考えられる。

Fig. 10 に焼結体自身の性質である気孔率と磁気特性との関係を示した。気孔率は、X線密度と焼結体の体積とから求めた。図から複素透磁率の実部 μ' と気孔率との間には直線関係があり、 μ' がほぼ気孔率でまわることが明らかになった。これは気孔率が大きくなるほど単位体積当りのフェライト量が少なくなり磁束密度が小さくなったこと、気孔による磁壁の固着が行なわれたことにより μ' が減少したためと考えられる。一方損失 μ'' は気孔率が大きくなるほど小さくなる傾向がある。この傾向を吟味すると仮焼成温度によって μ'' 値は変化するが、仮焼成温度が同じ場合は粉砕の影響をあまりうけない。これは μ'' が気孔だけでなく、結晶あるいは粒界の状態などの複雑な要素でまわると考えられる。また、Fig. 10 から μ' が気孔率とは一次函数的に、また μ'' は指数函数的に変化し、 $\mu' \cdot Q$ 積は気孔率が10~15%のときピークをもつようになることに注意する必要がある。

Fig. 10 Porosity dependence of the real and imaginary parts of the complex permeability.

* この詳細については、電子通信学会誌に寄稿中“HF-UHF帯用フェライトの焼結条件と磁気特性の関係”

Fig. 11 Relation between μ'_s and average particle size of ferrite powder.

以上の結果は、気孔率という焼結体の性質と磁気特性との関係であり、仮焼成時の再結晶あるいは粉砕による焼結状態の違いに関係なく気孔率によって μ'_s がほぼまるとを示している。一方、磁気特性は仮焼成後粉砕した粉体の性質の影響を大きくうけると考えられる。たとえば Fig. 11 に示すように、焼結と最も密接な関係をもつと考えられる粒度分布の代表特性としての平均粒径と μ'_s との間には密接な関係がある。これによると、平均粒径が小さくなるほど焼結が進み気孔が減少しその結果 μ'_s は大きくなっているが、再結晶前の温度で仮焼成した場合には粉砕の進行に伴う平均粒径の減少がみられないにもかかわらず μ'_s は大きくなる。仮焼成を再結晶温度以下の温度で行なう場合は、粉砕の進行に伴う粒度分布以外の形状、粒内空隙、あるいは、表面状態の変化により焼結が進み気孔率が小さくなりその結果として μ'_s が大きくなるものと考えられるが、それらと気孔率との関係についてはさらに今後の検討が必要であると考えられる。

IV ま と め

高周波用フェライトとして一般に用いられている過剰の Fe_2O_3 を含む Ni-Zn フェライトについて、仮焼成および粉砕などのフェライト粉体の製造条件が磁気特性に与える影響を調べた。主な結果を要約すると次のとおりである。

1) 高温で仮焼成するほど粉砕による粉度分布の変化は著しい。再結晶温度より低い温度で仮焼成すると、これ以上で仮焼成した場合に比べタップ密度、成形密度はかなり小さく、粒子内の空隙が多い。また、粉砕による粒度分布の変化が少ない。粉体の粒形はタップ密度に寄与することが大きい。再結晶温度以上で仮焼成するとタップ密度は粒径により強く影響される。

2) このような性質をもつフェライト粉体の焼結反応は粒径との間により密接な関係を持つと考えられる。ただし、仮焼成時に再結晶を終わっていない場合には、粒子一個内の空隙あるいは形状もかなりの寄与をするものと考えられる。

3) 1200°C と 1300°C で本焼成した場合、 μ'_s はほぼ気孔率によってきまるが、 μ'' は結晶組織および粒界の状態などの影響により気孔率とは単純な関係をもたず、粉砕とも関係しない。フェライト粉体の性質の差は、気孔率を変化させ、その結果 μ'_s が変化する。 $\mu'_s \cdot Q$ 積は気孔率10～15%でピークを持った。

最後に、本実験を進めるに当りご指導いただいた慶応義塾大学山口先生に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 俵, 柳瀬, 窪田: National Technical Report 8 4 号 (1962).
- 2) 関沢尚: 電気通信学会磁性材料専門委員会資料(1957-3).
- 3) 山口番: 材料, 14(1965), 741.
- 4) 小笠原直幸, 他: 昭和31年電気通信学会全国大会資料 No. 46
- 5) 神保元二: 窯業協会誌, 73 [6] (1965), 36.

流動率測定装置について

社団法人粉体粉末冶金協会の検定をうけた流動率測定装置を、生産開発科学研究所において複製頒布いたしておりますので、ご希望の向きは下記へご連絡賜われれば、詳細につきご説明申し上げます。

財団法人 生産開発科学研究所 総務部
京都市左京区下鴨森本町15
TEL (781) 1107-9