微細結晶粒を有する Mn-Zn フェライトおよび Ni-Zn フェライト作製に およぼす MG 効果

真島 一彦^{☆1}, 小澤 義則^{☆2}勝山 茂^{☆1}, 永井 宏^{☆1}^{☆1} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.^{☆2} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Effect of MG on the Preparation of Mn-Zn Ferrites and Ni-Zn Ferrites with Fine Grains

Kazuhiko Majima^{☆1}, Yoshinori Ozawa^{☆2}Shigeru Katsuyama^{☆1} and Hiroshi Nagai^{☆1}^{☆1} Department of Materials Science and Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.^{☆2} Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

Received January 25, 1994

The preparation of Mn-Zn ferrites and Ni-Zn ferrites composed of fine grains has been carried out by hot pressing under various conditions. The results obtained are summarized as follows. α -Fe₂O₃ was more liable to form in the Mn-Zn ferrites specimen prepared by the hot pressing than that prepared by the conventional sintering under ordinary pressure due to the remaining O₂ in the specimen. Therefore, it was confirmed that the hot pressing process in vacuum was more suitable than in 1%O₂ or N₂. Mn-Zn ferrites whose grain size is about 2 μ m was obtained by the process where the specimen was heated to 1248K at the heating rate of 0.028K/s, and isothermal holding under 0MPa for 1.8ks and hot pressing under 40MPa in the vacuum of 1.33×10^{-2} Pa for the subsequent 1.8ks at the same temperature of 1248K, using coprecipitated Mn-Zn ferrites powders. Extremely fine grains of about 10–20nm were obtained in both of Mn-Zn ferrites powders and Ni-Zn ferrites powders by MG process, and it was confirmed that using these powders, both specimens of Mn-Zn ferrites and Ni-Zn ferrites prepared by the above-mentioned hot pressing process consist of finer grains than 1 μ m.

1 緒 言

酸化物ソフトフェライトがラジオやテレビからマイクロ波通信に至る高周波領域で広く利用されているのは金属磁性体に比べ電気抵抗が桁違いに大きいためであるが、その他にセラミックス体としての特徴、すなわち良好な耐摩耗性を利用する代表的なも

のが磁気ヘッドである。近年、記録密度を高くするためヘッド材の磁気ギャップとトラック幅を小さくすることが要求されており、これに応えるべくヘッド材のフェライトには精密な加工に耐えるよう結晶粒の微細化が要望されている¹⁻³⁾。以上のようなことを踏まえた上で、本実験では性能的な面で優れて

いるため磁気ヘッド材料として最も多く使用されている Mn-Zn フェライトの結晶粒微細化に関し、通常使用されている 10% フェライト化粉末および共沈粉末を使用してホットプレスにより微細な結晶粒を有する Mn-Zn フェライトを作製する場合にどのような問題があるのか等の基本的なことをまず把握することを目的とし、主にホットプレス温度ならびに雰囲気が結晶粒径および組織に及ぼす影響について状態図との関連のもとに調査した。これにより通常用いられている粉末を使用した場合に結晶粒をどの位にまで微細に出来るかを明確にするとともに、さらに微細な結晶粒を得るため、Mn-Zn フェライト粉末の結晶粒微細化に及ぼす MG 効果ならびに得られた粉末を前述の結果を参考にしてホットプレス処理した場合の結晶粒の大きさについての検討を行った。なお、Mn-Zn フェライトとともに酸化物ソフトフェライトを代表する Ni-Zn フェライトは薄膜磁気ヘッドの基板として用いられ、この場合も結晶粒の微細化が要望されるため、上記 Mn-Zn フェライトと同様の MG 処理を施し、MG 過程における諸変化を双方試料の比較のもとに検討した。

2 試料および実験方法

まず、市販の Fe_2O_3 、 ZnO および MnO 粉末を Fe_2O_3 : ZnO : MnO = 52.5 : 26.5 : 21.0 (mol%) の比率となるよ

Photo.1 SEM photograph of calcined Mn-Zn ferrites powders (ferrite ratio:10%).

Photo.2 SEM photograph of coprecipitated Mn-Zn ferrites powders (ferrite ratio:100%).

うに秤量し、ボールミルで湿式混合した後、乾燥機中で十分乾燥させ、1173Kで18ks仮焼して10%フェライト化したものをボールミルで再度粉砕した平均粒径が約0.5 μm の粉末および共沈法により得られた平均粒径が約0.3 μm の100%フェライト化粉末を用いてホットプレスを施し、微細結晶粒を有する Mn-Zn フェライトを得る方法についての検討を行った。なお、上記2種類の粉末の外観はPhoto.1およびPhoto.2に示すとおりであり、またこの場合のホットプレスの手順を述べると以下になる。まず、これらの粉末を196MPaで単軸加圧した後、CIP処理を施し、密度が3.0 Mg/m^3 の圧粉体を作製した。その後、これらの粉末をアルミナダイスに装入し、圧粉体とアルミナパンチ棒との反応を防ぐためWフィルムを挿入してホットプレスに供した。ホットプレス時の雰囲気は1% O_2 、純 N_2 あるいは 1.33×10^{-2} Paの真空中であり、加圧圧力はいずれの場合も40MPa一定であった。上記のようにして得られた試料に関し、JIS-2505に準じた密度の測定、光学顕微鏡およびSEMによる組織の観察、EPMAによる組成分析、ならびにX線回折(ターゲットにはCuを使用し、走査速度は0.033°/sであった。)による相同定を行った。MG処理には100%フェライト化した-100メッシュの Mn-Zn フェライト粉末お

よびNi-Zn粉末を使用した。なお、MC処理時間は36ks, 72ks, 144ksおよび288ksの各時間であり、得られた粉末に関しX線回折による相同定、ならびに電子顕微鏡による組織の観察を行った。

3 実験結果および考察

Mn-Znフェライトを作製する場合、通常1%O₂中で焼成する方法が採用されている。そこでまず10%フェライト化粉末を用いたCIP圧粉体を使用して0.083K/sの加熱速度で昇温し、焼成温度を種々変えて1%O₂中で10.8ksホットプレス処理する方法を採用した。なお、ホットプレスの圧力は実験方法のところで述べたように、いずれの場合も40MPaである。上記のようにして作製された試料の結晶粒径、焼結密度とホットプレス温度との関係をFig. 1に示す。ホットプレス

Fig.1 Temperature dependence of grain size and density of the specimens hot pressed at 40MPa for 10.8ks in 1%O₂, using calcined Mn-Zn ferrites powders (ferrite ratio:10%).

温度が1273Kの場合には結晶粒の大きさは約5μmであるが、ホットプレス温度の上昇とともに当然のことながら大きくなり、1373Kでは約20μm、1473Kでは急上昇して約45μmとなる。一方、焼結密度は焼成温度が高くなるほど減少する結果となっているが、この現象に関しては後で考察する。

Photo. 3には1423Kでホットプレス処理したもののSEM写真を示す。これより試料中には明らかに第2相が存在することが認められる。この第2相の析出はそ

他の温度でホットプレス処理した場合にも認められ、またその量はホットプレス温度が低い程多くな

Photo.3 SEM photograph of Mn-Zn ferrites hot pressed under 40MPa at 1423K for 10.8ks in 1%O₂. Calcined Mn-Zn ferrites powders(ferrite ratio:10%) were used.

ることが認められた。なお、この析出物の同定をX線回折およびEPMA分析により行ったところFe₂O₃であることが確かめられた。Mn-Znフェライトの理論密度は5.11Mg/m³であるのに対し、Fe₂O₃の理論密度は5.30Mg/m³である。したがって、Fig. 1の結果でホットプレス処理温度が低くなるほど焼結密度が高くなっているのは、上記のように理論密度が高いFe₂O₃の量が多くなるからであり、またその理由は低温になるほどフェライト単相よりフェライト+Fe₂O₃の方が安定であることが示されているP. I. Slick⁴⁾の状態図より説明される。以上のようなことから、Mn-Znフェライトの結晶粒微細化を図るためには、当然のことながら、ホットプレス温度を低くする必要があるが、低くするとFe₂O₃が析出する問題が生じることが明らかである。この問題を解決するためには、雰囲気中の酸素量をコントロールすることが必要である。そこで雰囲気をN₂、真空と変え、また各種の温度を採用してホットプレス処理した結果、共沈粉末を使用し、真空中、0.028K/sの加熱速度で1428Kまで

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Mn-Zn ferrites powders mechanically ground in Ar for (a) 0ks, (b) 36ks, (c) 72ks, (d) 144ks and (e) 288ks. Calcined Mn-Zn ferrites powders (ferrite ratio: 100%) were used.

昇温し、この温度でまず1.8ks無負荷の状態で保持した後、40MPaで1.8ksホットプレス処理することにより平均粒径が約 $2\mu\text{m}$ と微細なものが得られることが明らかとなった。したがって、通常使用されている共沈粉末を使用してもホットプレス処理の条件を選べば平均粒径が約 $2\mu\text{m}$ 位の結晶粒径を有するMn-Znフェライトが得られることが確かめられたが、将来はさらに微細な結晶粒を有するMn-Znフェライトが要望されると考えられる。これに対応すべく攪伴ボールミルを用いた方法あるいは水熱合成法を用いた方法により作製された超微細粉末を使用する試みがなされているが、粉末自体が微細すぎるため取り扱いがやっかいである等、種々問題もあるようである。筆者らはこれらの問題にも対応すべくMG法による微細結晶粒を有する粉末の作製に着手している。この方法によると粉末自体はそれほど微細にならず、粉末内部の結晶粒のみが数十nmになる可能性があると言われているので取り扱いの上でも好都合である。以上のような観点のもとに100%フェライト化粉末にまず大気中でのMG処理を施したところ、MG時間が36ks以上で Fe_2O_3 が析出することが確かめられた。P. I. Slickによる雰囲気中の酸素分圧と温度との関連

のもとに求められたMn-Znフェライトに関する状態図によると常温ではフェライト単相でいるよりはフェライト+ Fe_2O_3 でいる方がより安定であり、またこの傾向は雰囲気中の酸素分圧が高くなるほど強くなることが示されている。したがって、大気中では、MG中に活性化したフェライト粉末表面とポット内の酸素とが反応し、 Fe_2O_3 生成に至るものと考えられる。これらのことを踏まえた上でArガス雰囲気でのMG処理を行った。得られた試料に関するX線回折の結果をFig. 2に示す。(a)の原料粉末に関するX線回折パターンに比較して36ks, 72ks, 144ksおよび288ksのMG処理を施したものではMG時間が長くなるほどそのピークがよりブロードとなり結晶粒が微細になっていることが示されており、かつ288ksのMG処理を施したものであるものの Fe_2O_3 の析出は認められない。したがって、Arガス中でMG処理を施すことは Fe_2O_3 の析出を抑制する上で非常に有効であることがわかる。

Fig. 3にはNi-Znフェライト粉末に関し、同様のMG処理を行った場合のX線回折の結果を示す。この場合もMG時間が長くなるほどピークがブロードとなるが、Mn-Znフェライトの場合と比較して以下の点で異なる挙動を示すことが確かめられた。すなわち、Mn-Zn

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ni-Zn ferrites powders mechanically ground in Ar for (a) 0ks, (b) 36ks, (c) 72ks, (d) 144ks and (e) 288ks. Calcined Ni-Zn ferrites powders (ferrite ratio: 100%) were used.

フェライトの場合にはMG時間が144ksの試料と288ksの試料とでX線ピークの上に大きな差異は認められないが、Ni-Znフェライトの場合の288ks試料ではアモ

ルファス状態になっていると思われるパターンが認められたことである。この問題を解明するため288ksのMG処理を施したMn-ZnフェライトおよびNi-Znフェ

Photo.4 SEM photograph of the hot-pressed Mn-Zn ferrites specimen, using Mn-Zn powders mechanically ground for 144ks.

Photo.5 SEM photograph of the hot-pressed Ni-Zn ferrites specimen, using Ni-Zn powders mechanically ground for 144ks.

ライトに関し、DTAを施したところ、Ni-Znフェライトでのみアモルファス相が結晶化することに伴う発熱が観察された。Mn-ZnフェライトとNi-Znフェライトとの間に認められる上記のような差異は非常に興味ある現象であるが、本実験では明確には出来なかった。なお、MG処理を施した試料を電子顕微鏡により観察したところ、Mn-ZnフェライトおよびNi-ZnフェライトともMG時間が長くなるほど結晶粒は微細となり、例えば144ksのMG処理では双方試料とも10-15nmとなっていることが確かめられた。

上記の144ksのMG処理を施した双方粉末を既述のような最適条件(0.028K/sの加熱速度で1248Kまで昇温し、この温度でまず1.8ks無負荷の状態で保持した後、40MPaで1.8ksホットプレス処理する方法)でホットプレス処理したものの破面をSEMにより観察した結果はPhoto. 4およびPhoto. 5に示す通りであり、両試料とも結晶粒は1.0 μ m以下であることがわかる。以上のようなことからMG処理された粉末を使用し、これをホットプレスする方法は将来さらにその要求が厳しくなるであろうと予想される微細結晶粒を有するMn-ZnフェライトおよびNi-Znフェライトの作製に対処出来る一つの手段になり得るものと考えられる。なお、得られた試料の磁気特性に関しては別途詳しく検討したい。

4 ま と め

本実験で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) Mn-Znフェライトをホットプレス法により作製する場合、圧粉体内部に残留するO₂のため、Fe₂O₃が生成しやすいことが確かめられた。これらのことを踏まえた上で共沈粉末を 1.33×10^{-2} Paの真空中、1248Kの温度で1.8ksホットプレスすることによりFe₂O₃の析出もなく、かつ粒径が約2 μ mと微細な結晶粒を有するMn-Znフェライトが得られることが確かめられた。

(2) Mn-ZnフェライトおよびNi-Znフェライト粉末にAr中でのMG処理を施したところ、MG時間の増加とともに結晶粒は微細となり、たとえば144ksのものは、その結晶粒が約10-20nmと非常に微細になることが確かめられた。

(3) MG時間が144ksのMn-ZnフェライトおよびNi-Znフェライト粉末に上記のような最適の条件でホットプレス処理したところ、両試料とも結晶粒が1 μ m以下となることが明らかとなった。

文 献

- 1) K. Hirota, M. Sugimura and E. Hirota: Ind. Eng. Prod. Res. Dev., 23(1984)323.
- 2) 坂詰直樹, 林 信宏, 牧野彰宏: 日本金属学会春期講演概要, (1991)249.
- 3) 山本 豊, 牧野彰宏: 日本金属学会春期講演概要, (1992)78.
- 4) P. I. Slick: Proc. Int. Conf. on Ferrites, (1970)81.