研 究

Ni-Zn 系ソフトフェライトの磁気特性に及ぼすメカニカルアロイングの効果

武智 弘^{☆1}, 大崎 知恵^{☆1}, 鹿谷 昇^{☆1}, 小田 伸昭^{☆1}, 川崎 宏一^{☆2}^{☆1} 福岡工業大学工学部電子材料工学科, 〒811-02 福岡市東区和白東3-30-1.^{☆2} 新居浜工業高等専門学校数理科, 〒792 新居浜市八雲町7-1.The Effect of Mechanical Alloying on the Magnetic Property of
Ni-Zn Soft FerriteHiroshi Takechi^{☆1}, Tomoe Ohsaki^{☆1}, Noboru Shikatani^{☆1}
Nobuaki Oda^{☆1} and Koichi Kawasaki^{☆2}^{☆1} Electronic materials Department, Fukuoka Institute of Technology, 3-30-1 Wajiro-higashi Higashi-ku,
Fukuoka 811-02.

Received March 17, 1997

SYNOPSIS

The effect of Mechanical Alloying (MA) process on properties of Ni-Zn soft ferrite was investigated. Raw material powder treated by MA was found to be amorphous structure by using x-ray diffraction and synchrotron radiation analysis. In the case of Ni-Zn soft ferrite treated by MA process, the spinel formation by heating tends to start at 300°C as low as that treated by normal process. The spinel formation in MA treated powder is carried out with a heat generation, which shows a remarkable contrast with that of normal process. MA treated Ni-Zn soft ferrite was found to have higher initial permeability at higher frequency as compared with normal ferrite. It may be attributed to the smaller density after sintering arises from the presence of many micro pores. If a MA treated ferrite with less micro pores and the very fine structure can be obtained, it would be expected to improve the magnetic properties in higher frequency.

KEY WORDS

mechanical alloying, Ni-Zn ferrite, initial permeability

1 緒 言

メカニカル・アロイング (MA) という合金の製造手段は 1970 年代に Inco 社の Benjamin らによって航空機エンジンのタービンプレード用 Ni 基耐熱合金の開発に使用されて以来数多くの材料への適用が検討されている。しかしその殆どは構造用材料であって磁性材料への試みは少ない^{1,2)}。

一般に MA は材料を超微細化し強制固溶する手段であるから、我々は高周波磁場領域で多く使用される Ni-Zn 系ソフトフェライト粉末³⁾ に MA を適用する事に興味を感じて今回の実験を行った。

実験では MA による原料粉の構造変化・焼結過程の特徴・焼結材料の磁気特性などについて測定と解析を行った。

2 実験方法

2.1 MA による原料粉の構造変化

使用した原料粉の化学成分と配合比は以下の通りである。

Fe₂O₃ 50mol%, NiO 25mol%, ZnO 25mol%

また MA は以下の条件にて行った。

使用装置 : 独, フリッチュ社製遊星遠心型ボール・ミル P-5 型

使用ポット : 高炭素鋼製 容量 500cc

使用ボール : ベアリング鋼 (10mm φ : 5mm φ = 1 : 4)

配合比 : ボール : 粉末 = 30 : 1 (重量比)

ミル助剤 : ステアリン酸 (粉末重量の 2 wt%)

回転数 : 250rpm

雰囲気 : 大気中

処理時間：最大 500 時間

MA 処理した後 X 線回折とシンクロトン放射光により MA 粉の構造解析を行った。X 線回折には Cok α を使用しシンクロトン放射光はつくば市にある文部省高エネルギー物理研究所・フォトン・ファクトリーのステーション BL10B を使用した。測定は試料粉をテープに均一に塗布して行った。

更に MA 処理を行っている時試料が帯磁する現象に遭遇したため、当初目的の実験とは別に鉄のコンタミネーションの無いジルコニアポットによる MA を 100 時間大気中で行った。この後得られた MA 粉について振動型磁力計（玉川製作所製 VSM 2330HGC 型）により磁化曲線を測定した。

2.2 MA による焼結過程と焼結試料の磁気特性

MA した Ni-Zn ソフトフェライト原料粉と MA しない原料粉の双方についてその焼結過程を比較するため 1250°C まで空気中で加熱しながら 100°C 毎に引き出して X 線回折を行った。またこれら試料について DTA による熱分析を行った。熱分析は大気中で 20°C/min の加熱速度により 1200°C まで昇温する間の変化を測定した。

MA が Ni-Zn ソフトフェライトの磁性に及ぼす影響を調べるため Fig. 1 に示す様なプロセスでトロイダルを製造した。このプロセスにおける本焼成のヒートサイクルを Fig. 2 に示した。製作したトロイダルについて岩崎通信機製 B-H アナライザー (SY-8232) により初透磁率 (μ_i) と Core-loss (Pcv) を測定した。又走査型電子顕微鏡による結晶組織観察とアルキメデス法、計算法による密度測定を併せて行った。

3 実験結果および考察

3.1 MA 粉による原料粉の構造変化

Ni-Zn 系ソフトフェライトの原料粉について 0, 100, 200, 500 時間 MA 処理を行った後の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。原料粉に見られたピークは 100 時間の MA で消失するが代ってポットやボールから混入したと思われる Fe のピークが発生している。MA により回折線のピークが消失した事は原料粉が結晶からアモルファス相へ変化した事を示唆するので放射光分析による解析を行った。測定された EXAFS⁹⁾ のデータを山梨大学工学部坂根英人氏の開発になるソフト XANADU for DOS リリース 1.24 を用いて解析した。原料粉および MA 粉についてバックグラウンドを除去した EXAFS の FeK 吸収端 X 線吸収スペクトルをフーリエ変換して動

Fig.1 Manufacturing process of Ni-Zn soft ferrite in this investigation.

径距離分布として表したのが Fig. 4 (1), (2) である。Fig. 4 (1) の原料粉では認められた Fe に対する第三近接の Fe 原子が Fig. 4 (2) の MA 粉では消失しており試料はアモルファス化したものと考えられる。

次に原料粉と MA 粉の吸収端近傍における Fe-K XANES X 線吸収スペクトルを Fig. 5 (1), (2) に示す。この結果から 2 つの波形は異っており MA 粉のそれは Fig. 6 に示す Fe₃O₄ の波形にむしろ似ている。事実 MA 粉は磁石に附着したため、これはポットおよびボールからの Fe の混入によるものと考え、改めてジルコニアのポットおよびボールを使用して MA を行った後振動型磁力計 (VSM) によって、磁化能力を測定したのが Fig. 7 である。この結果から、MA 粉は、原料粉に比べ明らかに磁化しておりヘマタイトがマグネタイト型の原子配列にまで還元されている Fig. 5 (2) のスペクトル結果と一致する。

空气中で加工したにも拘らず還元が生じているのは奇異に感じられるが、MA により各粒子に投入された巨大な加工エネルギーにより Fe-O の結合が部分的に切

Fig.2 Heating and cooling condition of specimen.

Fig.3 Change in X-ray diffraction intensity of specimen by changing MA time.

断されたものと推定される。またこの磁化の原因として、MAによってごく少量のフェライト(スピネル)が生成した可能性も考えられるが、何れにしてもこの問題は別途検討を要する。

Fig.4(1) Fourier spectrum of conventional powder.

Fig.4(2) Fourier spectrum of MA treated powder.

次にMA粉と原料粉について焼結中の反応を大気中における熱分析 (DTA) により測定した結果をFig. 8に示す。この結果から明らかな様に原料粉では焼結の全工程が吸熱反応で進行するのに対し、MA粉では400℃附近まで吸熱反応が生じた後一転して以後は発熱反応で焼結反応が進行している。400℃附近の吸熱反応はアモルファス中の各種原子の移動・再配列に対応し、また、400℃以上のスピネル化反応ではMAにより内蔵された過剰な加工エネルギーが熱として放出されたものと考えられる。

原料粉とMA粉を1300℃までの種々の温度に大気中で加熱冷却した後、X線回折により生成された(Ni, Zn) Fe₂O₄量を測定した結果をFig. 9に示す。この図から明らかな様にMA粉の方は約300℃も低い温度から

Fig.5(1) Fe K-XANES spectrum of conventional powder.

Fig.5(2) Fe K-XANES spectrum of MA treated powder.

Fig.6 Fe K-XANES spectrum of Fe_3O_4 .

Ni-Znスピネルの生成反応が始まっている。これはMAにより導入された加工エネルギーにより系全体が化学

Fig.7 Magnetic measurement by VSM.

Fig.8 Calorimetric analysis of specimen by DTA.

的に非常に活性化したためと考えられるが、焼結反応中特に変わった生成物が出来るという事はなく、1200°C位になると両者の (Ni, Zn) Fe_2O_4 量はほぼ同一になっている。

原料粉から作製したソフトフェライトは焼結によって外見上体積収縮を示したが、MA粉から作製したソフトフェライトは加圧成形した状態とほとんど変らなかった。焼結後のSEM写真をFig.12に示す。MA粉の小さい結晶は1~3 μm であるのに対し原料粉の方は10 μm 以上の結晶が多く見られる。しかしMA粉の方には気孔がかなり多く存在する様で、Table 1に示す両者の密度測定の結果にもそれが現れている。すなわち原料粉では計算法とアルキメデス法の差が余り無いが、

Fig.9 Effect of heating temperature on (Ni,Zn) Fe_2O_4 formation.

Table 1 Sintered density of specimen.

	Conventional powder	MA treated powder
Calculating method	5.30	4.53
Archimedeian method	5.19	5.23

(g/cm^3)

MA粉の方はアルキメデス法による密度がかなり大きくなって居り開気孔が多く存在しているものと推定される。MA粉を焼結する過程ではまづアモルファスが結晶化する際の体積変化があり、又導入エネルギーにより系全体が化学的に活性化しているので⁹⁾ 焼結反応に基づく体積膨張や収縮もかなり早い速度で進行するため一般に気孔が形成され易くなると考えられる。従って気孔の形成を防止する仮焼条件の検討が重要であろう。

MA粉と原料粉をそれぞれ原料として Fig. 1 の工程によりソフトフェライトのトロイダルを作製し、種々の周波数の交流磁場中で初透磁率 (μ_i) を測定した結果を Fig.10 に示す。この図から2つの試料とも周波数が高くなるにつれて磁気共鳴により μ_i のピークを生ずるが、MA粉から出発したソフトフェライトでは約3000KHz程このピークは高周波側にシフトしている。これはMA粉の方が Fig.12 に示した様に1/5程度細粒化しているため、高周波における磁壁移動の eddy current damping が少く、 μ_i が高目に維持されているものと考えられる。なお、今回の実験ではコアロスと周波数の関係は原料粉とMA粉で殆ど差は認められなかった。しかしコアロスをヒステリシス損失と渦流損

Fig.10 Relation between applied frequency and permeability of specimen.

Fig.11 Relation between applied frequency and hysteresis loss of specimen.

失に分けるとヒステリシス損失は Fig.11 に示す様にMA粉の方がかなり小さい。しかし高周波になる程渦流損失の比重が非常に大きくなり、コアロスとしては両者に差は認められなくなったと思われる。

本来なら微細組織のMA粉の方が渦流損失は小さくなって良い筈であるが、MA粉ソフトフェライトでは気孔が多く有効体積の減少によるマイナス効果が細粒効果を上廻って損失を大きくしたのと考えられる。しかし逆に言えばMA粉で気孔を少くし密度を高める方法があれば高周波磁気特性をMAによって改善する可能性がある事になる。

MA treated powder × 1500

Conventional powder × 1500

Fig.12 Grain structure of sintered specimen.

4 結 言

Ni-Zn 系ソフトフェライト原料粉を遊星型ボールミルにより 250rpm で 100 時間の MA 処理を大気中で行い、MA 中の構造変化及び MA 後の焼結反応、焼結後の磁気特性変化などを検討して以下の結論を得た。

(1) Ni-Zn ソフトフェライト原料粉に MA 処理を施す

ことでアモルファス化することが X 線回折及びシンクロトロン放射光解析によって認められた。

- (2) MA 処理粉から製造した Ni-Zn フェライトは原料粉からのそれに比較して結晶粒が 1/5 程度微細であるが開孔孔が多く焼結密度が小さい。これはアモルファスから結晶化する際の体積変化、および化学的活性度の増加による焼結中の急速な体積変化などによると考えられる。
- (3) DTA と X 線回折の結果から MA 処理によって導入されたエネルギーにより MA 処理粉では原料粉より 300℃ も低い温度で焼結反応が始まることが認められた。また Ni-Zn ソフトフェライト生成中も MA 粉は原料粉とは逆に、発熱状態が維持されていた。
- (4) MA 処理粉から製造した Ni-Zn フェライトは原料粉からのそれと比べて 8 MHz 以上の高周波領域では高い初透磁率を有する。これは細粒化のためと考えられるが、一方で MA 処理粉は気孔が多く、コアロスはほとんど変らなかった。
- (5) 大気中の MA において原料粉中の一部の Fe_2O_3 が Fe_3O_4 に変化したと思われる現象が VSM により観察された。

文 献

- 1) 真島, 井藤, 梅本, 勝山, 永井: 粉体粉末冶金協会 秋季講演概要集, (1995) 49.
- 2) 石田, 平井: メカニカルアロイングによる新しい合金相の形成とその物性報告書, (1994.3) 5.
- 3) 平賀, 奥谷, 尾島: フェライト, 丸善, (1988) .
- 4) 高良: シンクロトロン放射利用技術 サイエンスフォーラム, (1989) 190.
- 5) 志賀信哉: メカニカルアロイング法による β -FeSi₂ 熱電材料の高性能化およびその基礎原理に関する研究 (豊橋技術科学大学 学位論文), (1995) .