研 究

溶融塩法で作製した粉末をホットフォージ法によって配向させた
マグネトプラムバイト型フェライトの磁気特性木村 修^{☆1}, 村上 佳隆^{☆2}, 松本 雅史^{☆2}, 坂倉 光男^{☆2}, 荘司 和男^{☆3}^{☆1} 湘南工科大学マテリアル工学科, 〒251-8511 藤沢市辻堂西海岸 1-1-25.^{☆2} 東光(開発), 〒355-0342 埼玉県比企郡玉川村玉川 828.^{☆3} 足利工業大学電気電子工学科, 〒326-8558 足利市大前町 268-1.Magnetic Properties of Magnetoplumbite Type Ferrites Crystal-Oriented by Hot-Forging
in Air Using Molten Salt PowdersOsamu Kimura^{☆1}, Yoshitaka Murakami^{☆2}, Masafumi Matsumoto^{☆2}, Mitsuo Sakakura^{☆2}
and Kazuo Shoji^{☆3}^{☆1} Dept. of Materials Science and Engineering, Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Nishikaigan Tsujido, Fujisawa 251-8511.^{☆2} Development Department, Toko Co. INC. Ltd., 828 Tamagawa Tamagawa Hiki-gun, Saitama 355-0342.^{☆3} Dept. of Electrical and Electronics Engineering, Ashikaga Institute of Technology, 268-1 Omae Ashikaga 326-8558.

Received April 8, 2002

SYNOPSIS

Magnetic properties were studied for magnetoplumbite type ferrites, namely, Z, W or Y type hexagonal ferrites, whose basal planes contain the easy direction of magnetization. Increase in the degree of crystal orientation of these ferrites is known as an effective method to enhance their permeabilities. Accordingly, we have already obtained highly crystal-oriented samples by applying a hot-forging process in air, using normally calcined powders as starting materials. Here, a molten-salt process is adopted to prepare new powders of the ferrites composed of plate-like particles. The degrees of crystal orientation of the hot-forged samples are expected to enhance by replacing the normally calcined powders with these powders.

KEY WORDS

Magnetoplumbite ferrites, permeability, crystal orientation, hot-forging, molten-salt process

1 まえがき

最近, 電子デバイスの小型化と高周波化に伴って, 電子部品のダウンサイジングが求められている。それに対応して, 積層型のチップインダクタが磁性素子として広く使用されている。また, 携帯電話を始めとして GHz 帯で使用される機器も実用化され, コンピュータなどもますます高周波化しつつある。現在, 主として研究されている高周波磁性材料はマグネトプラムバイト型の六方晶フェライトで, 特に Z 型が注目されている。本研究では Z 型のみならず, 水平磁化特性を有していることが知られている¹⁾ Y 型および W 型に着目し, 前報²⁾と同様にホットフォージ法を用いて粒子配向し, 磁気特性を調べた。ただし, 使用した粉末は溶融塩法によって作製した。溶融塩法は板状に配向した粉末を得るためには有効な方法であって, 電子セラミックスには多く用いられており³⁾, Ba フェライト⁴⁾, Y 型フェライト⁵⁾の粉末作製も試みられている。

2 試料および実験方法

高純度 BaCO₃, CoO, NiO, MgCO₃, ZnO, Fe₂O₃ の粉末を仮焼後はおのおの, Co₂W(BaO・2CoO・8Fe₂O₃), Co₂Z(3BaO・2CoO・12Fe₂O₃), Co₂Y(2BaO・2CoO・6Fe₂O₃), Ni₂Y(2BaO・2NiO・6Fe₂O₃), Mg₂Y(2BaO・2MgO・6Fe₂O₃), Zn₂Y(2BaO・2ZnO・6Fe₂O₃) の組成になるように秤量し, ZrO₂ ボールを用いて湿式混合し, 乾燥した。

その後, Y 型フェライトの場合⁶⁾と同様に, 塩として K₂SO₄ (融点 1069°C) を用い, 粉体と塩の比率を W と Z は 1:1, Y は 2:1 の重量比で混合し, W と Z は 1250°C, Y は 1200°C で 1 h 仮焼し, 冷却後, 塊を解砕し, 塩化バリウムを加えても白沈が生じなくなるまで, 熱湯で洗浄した。これに PVA を 1% 混合し, 150 MPa の圧力で成形し, 13 mmφ, 高さ 10 mm の円筒体を作製した。これを 2 枚の白金箔 (0.2 mm 厚) に挟み, 窒化珪素を介して大気中高温下で 30 分間 25–30 MPa で加圧しホットフォージした。ホットフォージ温度は W と Z は 1250, 1270, 1290°C, Y は 1220, 1240°C とした。ホットフォージ終了後, 加

圧温度より 20°C 低い温度で 2h アニーリングを行った。冷却後、試料をトロイダル状に加工し、1.8GHz までの複素透磁率 $\mu = \mu' - j\mu''$ をインピーダンスアナライザを用いて測定した。なお、透磁率 μ , μQ 積で用いている μ はここで言う μ' のことである。また、試料の表面及び断面の SEM 観察を行い、粒径と配向状況を調べた。また、アルキメデス法によって密度を求めた。さらに、試料の X 線回折図から Lotgering が提案した式⁶⁾を用いて c 軸の配向度 f を求めた。

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0}, \quad p = \frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{hkl}} \quad (1)$$

ここで、 I_{hkl} および I_{00l} は (hkl) 面および (00l) 面の X 線回折強度で、 p_0 は未配向の試料の値であり、本研究では実測値の代わりに JCPDS カードの値を用いた。

3 実験結果および考察

Fig.1 に Co_2Z (A) および Co_2Y (B) の熔融塩法で得られた粉末の SEM 写真を示す。前者には 10 μm を超える大きい粒子も見られるが、平均して 5–10 μm の六角板状晶からなっており、後者は 5 μm 程度の六角板状晶となっているのが見いだされる。Fig.2 に Co_2Z (A) および Co_2Y (B) の粒子の X 線回折図を示す。 Co_2Z の粉末では Z 相中にわずかに Y 相が残留しているのが見いだされるが、一方、 Co_2Y の粉末は完全に Y 相単相になっていることがわかる。ただし、 K^+ と Ba^{2+} のイオン半径はそれぞれ 0.133 nm と 0.136 nm とほぼ同一であるため、熔融塩中の K^+ からのコンタミネーションが生じる可能性があり、EPMA を用いて焼成品中の K 含有率を分析した結果を Table 1 に示す。これによると Y 系のコンタミネーションは数%以下であるが、Z と W のコンタミネーションは 10% に達しているの、これによる影響があるものと考えられる。

Fig.3 に各温度でホットフォージした試料の磁気特性の周波数依存性を示す。Y 系では 1220°C でホットフォージした試料

の透磁率は 1240°C でホットフォージした試料の透磁率より低い、W および Z では逆に、1290°C でホットフォージした試料の透磁率が最も低い。これは前報²⁾の通常仮焼粉末を用い

Fig.2 (A) X ray diffraction pattern of the Co_2Z powder prepared by the molten salt process. (B) X ray diffraction pattern of the Co_2Y powder prepared by the molten salt process.

Table 1 Kalium contents (wt %) of molten salt powders expressed as K/Ba + K (Temperatures indicate their calcined temperatures).

Type	Co_2W	Co_2Z	Co_2Y	Ni_2Y	Mg_2Y	Zn_2Y
Temperature	1250°C	1250°C	1200°C	1200°C	1200°C	1200°C
K/(Ba+K) %	12.9	9.5	3.3	4.4	3.8	2.6

(A)

(B)

Fig.1 (A) SEM photograph of the Co_2Z powder prepared by the molten salt process. (B) SEM photograph of the Co_2Y powder prepared by the molten salt process.

Fig.3 Frequency dependencies of μ' and μ'' for the samples hot-forged at various temperatures, (A) Co_2W , (B) Co_2Z , (C) Co_2Y , (D) Ni_2Y , (E) Mg_2Y , (F) Zn_2Y .

てホットフォージした試料には見られなかった現象である。そこでTable 2に最高温度でホットフォージした試料(A)の配向度、密度、磁気特性を示す。また、比較のために前報²⁾の通常仮焼粉末を用いてホットフォージした試料(B)の値も示す。 Co_2W や Co_2Z では通常仮焼粉末をホットフォージした試料と比較すると、1290℃では密度や配向度は殆ど同一の高い値に達しているが、透磁率の値はWでは10%程度、Zでは30%程度低い。これはKイオンのコンタミネーションの影響と考えられる。Table 3に Co_2W (A)と Co_2Z (B)の諸特性の処理温度による変化を示す。まず、Wでは処理温度が低下すると、密度は若干低下するが、配向度は95%以上と高い値である。これは出発粒子の形状によるものと考えられる。また、300MHzにおける透磁率は1270℃で焼成した試料が8.7と最も高く、通常粉末の1290℃の試料より高い。さらに、1250℃の試料も8.0と高い値を示している。また、Zでは1270℃や1250℃で焼成した試料は配向度も90%あり、透磁率はそれぞれ27.9と31.7と通常仮焼粉末の1290℃の試料に匹敵する値を示している。これらは出発原料の形状が板状であれば、低温でも十分ホットフォージ配向し、高い透磁率が得られることを意味し

ている。

一方、Y系では通常仮焼粉末の試料より配向度は低く、期待されたような板状粉末の効果が得られなかった。また、密度も通常仮焼粉末の試料より低かった。これは通常仮焼粉末は微粉碎されているため、粒径が0.1–0.2 μm と極めて微細であったのに対し²⁾、熔融塩法粉末が5 μm 以上と粗大であったことによるものと考えられる。しかし、透磁率は逆に通常仮焼の試料より向上している。たとえば、 Co_2Y で4.4から6.6へ、 Ni_2Y で6.8から7.5へ、 Mg_2Y で10.1から15.2へ、 Zn_2Y で24.1から26.1へと向上している。これは、後に示すSEM観察の結果によると、例えば、 Co_2Y では通常仮焼の試料の約4 μm から熔融塩法の試料の7 μm へと粒成長しているように、出発粒子が大きいため、最終粒子も大きくなるためと考えられる。

Fig.4およびFig.5に Co_2Z および Co_2Y の各ホットフォージ温度におけるX線回折図を示す。これらの回折図はホットフォージ軸に対して垂直な表面に対して得られたものである。まず、 Co_2Z では前報²⁾の通常仮焼の試料ではW相が1290℃で初めて10%程度成長してきたのに対し、この熔融塩法の試料では1250、1270℃と成長してきたW相が1290℃では逆に

Table 2 Magnetic properties of the samples hot-forged at maximum temperatures.

(A) Molten salt powders as starting materials.
(B) Normally calcined powders as starting materials¹⁾.

(A)						
Type	Co ₂ W	Co ₂ Z	Co ₂ Y	Ni ₂ Y	Mg ₂ Y	Zn ₂ Y
Temperature	1290°C	1290°C	1240°C	1240°C	1240°C	1240°C
DCO %	99	96	71	60	55	67
TD g/cm ³	5.33	5.35	5.35	5.38	5.12	5.41
ensity g/cm ³	5.26	5.28	5.29	5.18	4.89	5.24
μ 300MHz	7.4	21.6	6.6	7.5	15.2	26.1
Q300MHz	8.7	7.2	10.7	9.7	5.3	3.1
μ Q300MHz	64	155	70	72	81	81
μ 1GHz	8.7	18.8	8.3	9.4	9.6	9.1
Q 1GHz	2.7	0.9	3.4	1.9	0.7	0.4
μ Q1GHz	23.2	17.2	28.5	18.2	6.8	3.6
fc GHz	>1.8	0.95	>1.8	1.5	0.8	0.59

(B)						
Type	Co ₂ W	Co ₂ Z	Co ₂ Y	Ni ₂ Y	Mg ₂ Y	Zn ₂ Y
Temperature	1290°C	1290°C	1240°C	1240°C	1240°C	1240°C
DCO %	96	94	76	74	80	92
TD g/cm ³	5.33	5.35	5.35	5.38	5.12	5.41
ensity g/cm ³	5.29	5.13	5.37	5.42	5.14	5.41
μ 300MHz	8.2	32.9	4.4	6.8	10.1	24.1
Q300MHz	12.6	3.3	14.9	7.8	4.2	3.6
μ Q300MHz	103	107	66	53	42	86
μ 1GHz	10.1	10.6	5.3	7.9	7.5	10.9
Q 1GHz	3.3	0.4	3.8	1.7	1.1	0.5
μ Q1GHz	33.1	3.7	20.5	13.4	8.2	5.8
fc GHz	>1.8	0.63	>1.8	1.4	1.1	0.68

* DCO is the degree of crystal orientation.
** TD is the theoretical density⁷⁾.
*** fc is the cut-off frequency where Q = 1.

Table 3 Magnetic properties of Co₂W and Co₂Z hot-forged at 1250°C, 1270°C and 1290°C, respectively.

Type	Co ₂ W			Co ₂ Z		
Temperature	1250°C	1270°C	1290°C	1250°C	1270°C	1290°C
DCO %	95	94	99	93	87	96
TD g/cm ³	5.33	5.33	5.33	5.35	5.35	5.35
ensity g/cm ³	4.99	5.05	5.26	5.09	5.11	5.28
μ 300MHz	8.1	8.7	7.4	31.7	27.9	21.6
Q300MHz	12.5	9.3	8.7	7.4	6.8	7.2
μ Q300MHz	102	81	64	236	188	155
μ 1GHz	10.8	10.9	8.7	23.7	18.8	18.8
Q 1GHz	3.6	2.7	2.7	0.5	0.5	0.9
μ Q1GHz	39	29.1	23.2	12.7	10.1	17.2
fc GHz	>1.8	1.7	>1.8	0.83	0.80	0.95

* DCO is the degree of crystal orientation.
** TD is the theoretical density⁷⁾.
*** fc is the cut-off frequency where Q = 1.

Fig.4 X ray diffraction patterns of the hot-forged Co₂Z samples. (A) 1290°C HF, (B) 1270°C HF, (C) 1250°C HF.

Fig.5 X ray diffraction patterns of the hot-forged Co₂Y samples. (A) 1240°C HF, (B) 1220°C HF.

減少している。これはKイオンコンタミネーションの影響によるものと考えられる。また、通常仮焼の試料では配向度は温度が1250、1270、1290℃と上昇するに従い、63%、80%、94%と向上しており²⁾、温度上昇に伴い塑性変形による配向が生じていると考えられるが、熔融塩法の試料ではほぼ90%以上と配向度は処理温度と殆ど関係がない。これは出発原料の形状異方性によって配向が生じているためである。その点はCo₂Yについても同様であって、熔融塩法品の配向度は1220℃と1240℃の試料はほぼ同一である。ただ、配向度が70%程度で向上しないのは、粒子の塑性流動が不十分なためと推定される。

Fig.6およびFig.7に1290℃でホットフォージしたCo₂Z、および1240℃でホットフォージしたCo₂Yのホットフォージ軸に垂直な表面(A)および断面(B)のSEM写真を示す。Co₂Zでは平均10μmの板状の粒子が表面にほぼ垂直に形成されているのが見いだされ、配向度の高さに対応している。空孔の大きさも小さく、十分に高密度化していることがわかる。一方、Co₂Yの方はやはり、板状の粒子が形成されているが、ホットフォージ軸に対して完全には垂直でないのが、これが配向度が低い値しか示さない原因であろう。これはY系では粒子の塑性流動が不十分なためと考えられる。しかし、粒径が7μm程度に成長しているのが、これが上述したように配向度の低

(A)

(B)

Fig.6 SEM photographs of the Co₂Z sample hot-forged at 1290°C.
 (A) The surface perpendicular to the hot-forging axis. (B) The cross section.

(A)

(B)

Fig.7 SEM photographs of the Co₂Y sample hot-forged at 1240°C.
 (A) The surface perpendicular to the hot-forging axis. (B) The cross section.

さにも拘わらず高い透磁率が得られた理由であろう。

4 ま と め

水平磁化特性を有するW, Z, Y型のマグネトプラムバイト型フェライトの粉末を熔融塩法を用いて板状粒子を作製することができたが, WやZではKイオンのコンタミネーションが顕著であった。この粉末を用いてホットフォージ法によって, c軸配向させたところ, ZやWでは低いホットフォージ温度で通常仮焼粉末を用いた場合と同一の透磁率が得られ, Y型では最高温度で通常粉末の試料よりも高い透磁率が得られた。これは板状粒子の効果と考えられるが, WやZの高温での磁気特性のより一層の向上を目指すには熔融塩によるコンタミネーションの防止が必要である。また, 配向度はホットフォージ温度に殆ど無関係に, WやZでは90%以上の配向度が得られたが, Y型では通常仮焼粉末を用いた場合と同様高い配向度に達しなかった。Y型の配向度の向上は今後の課題である。

文 献

- 1) G.H.Jonker, H.P.J.Wijn and P.B.Braun: "FERROXPLANA FERRIMAGNETIC IRON OXIDE...", Philips Tech. Rev., **18** (1956/57)145-154.
- 2) 木村修, 松本雅史, 坂倉光男, 莊司和男: "大気中ホットフォージ法によって配向させたZ型マグネトプラム...", 粉体および粉末冶金, **49**(2002)114-119.
- 3) M.Holmes, R.E.Newnham and L.E.Cross: "Grain-Oriented Ferroelectric Ceramics", J. Amer. Ceram. Soc. Bull., **58**(1979)872.
- 4) R.H.Aredt: "The Molten Salt Synthesis of Single Magnetic Domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Crystals", J. Solid. State. Chem., **8**(1973)339-347.
- 5) 栗原弘, 成宮義和, 茂呂英治: "軟磁性六方晶フェライト焼結体の製造方法", 日本特許, 2717815(1990).
- 6) F.K.Lotgering: "TOPOTACTICAL REACTIONS WITH FERRIMAGNETIC...", J. Inorg. Nucl. Chem., **9**(1959)113-123.
- 7) R.R.Arons et al: "LANDOLT-BOERNSTEIN", Gruppe III Band 12, Springer-Verlag, Berlin, (1982)584, 593, 606.