研 究

溶融塩法で作製した粉末を磁界配向させてホットプレス焼結した六方晶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}, 奥田 佳宏^{☆4}^{☆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.^{☆4} ハイテック, 〒336-0033 さいたま市曲本 3-2-5.

Magnetic Properties of Hexagonal Ferrites Crystal-Oriented by Magnetic Field and Hot-Pressed in Air Using Molten Salt Powders

Osamu Kimura^{☆1}, Yoshitaka Murakami^{☆2}, Masafumi Matsumoto^{☆2}, Mitsuo Sakakura^{☆2},
Kazuo Shoji^{☆3} and Yoshihiro Okuda^{☆4}^{☆1} Dept. of Materials Science and Engineering, Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Nishikaigan Tsujido, Fujisawa, Kanagawa 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.^{☆4} Hitech Co. Ltd., 3-2-5 Magamoto, Saitama 336-0033.

Received September 30, 2002

SYNOPSIS

Magnetic properties were studied for Hexagonal ferrites, namely, Z, W and 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, on the plate-like ferrite particles obtained by the molten-salt process. Here, we applied a rotational horizontal magnetic field to these particles in a die during a wet molding process to align the plates of the particles vertical to the pressing direction. After then, the pressed compacts were hot-pressed in a furnace to obtain highly crystal-oriented samples. The degrees of crystal orientation of these samples are expected to be comparable with those obtained by the hot-forging process using the same molten-salt powders above mentioned.

KEY WORDS

Magnetoplumbite ferrites, permeability, crystal orientation, hot-pressing, rotational magnetic field, 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のはマグネトブ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 Y 型および W 型に着目し, 前報¹⁾と同様に溶融塩法を用いて作製した粉末を用いて粒子配向させ, 磁気特性の限界を調べた。

ただし, 粒子配向に際しては, 前報¹⁾のホットフォージ法

とは異なり, より実用性の高い方式として, 回転磁界中で湿式成形して配向させ, その後ホットプレスして焼結するという方法を採用した。

2 試料および実験方法

溶融塩粉末の作製方法は前報¹⁾と同一である。まず, 高純度 BaCO₃, CoO, NiO, MgCO₃, ZnO, Fe₂O₃ の粉末を仮焼後はおのこの, 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。これらはすべて面内磁化を示すことが知られている²⁾。その後, Y 型フェライトの場合³⁾と同様に, 塩として K₂SO₄ (融点

1069℃)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℃、Yは1200℃で1h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。

前報¹⁾ではこの粉末をそのまま成形し、ホットフォージ法で配向化して焼結したが、今回はより実用性を高めるため、通常の異方性Srフェライトの湿式磁場成形と同一条件で、成形体を作製し、ホットプレス焼結することにした。すなわち、まず湿式で粉碎し、PVAを添加して、スラリー化して0.8Tの回転磁界中で80MPaの圧力で成形し、23mmφ、高さ7mmの円板状成形体を作製した。その際、通常の一軸水平磁界内でダイスを回転させることにより、回転磁界成形を行った。次に、得られた円板成形体を2枚の白金箔(0.2mm厚)に挟み、窒化珪素を介して大気中高温下で30分間25–30MPaで加圧し、ホットプレスした。ホットプレスに際しては環状のセラミックス内に試料を固定し、側面への塑性変形を阻止し、加圧軸方向にのみ圧縮焼結し、ホットフォージ法とは異なり、塑性変形による配向化を避けた。ホットプレス焼結を採用したのは、焼結助剤等の添加物を加えずに高密度焼結するためである。

ホットプレス温度は前報¹⁾のホットフォージ温度と同一でWとZは1250、1270、1290℃、Yは1220、1240℃とした。ホットプレス終了後、加圧温度より20℃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、1GHz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、後述のTable 1及び2において、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⁴⁾を用いてc軸の配向度 f を求めた。

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0}, \quad p = \frac{\sum I_{001}}{\sum I_{hkl}} \quad (1)$$

ここで、 I_{hkl} および I_{001} は(hkl)面および(001)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

溶融塩法で得られた粒子の形状や寸法及びバリウムイオンのコンタミネーションについては前報¹⁾の通りである。

Fig.1に各温度でホットプレスした試料の磁気特性の周波数依存性を示す。Y系では前報¹⁾の結果と同じく、1240℃でホットプレスした試料の透磁率は1220℃でホットプレスした試料の透磁率より高い。Wではやはりホットプレス温度の上昇と共に透磁率が増加している。また、Zでは1250℃から1270℃にホットプレス温度が上昇すると、透磁率は増加するが、1290℃では逆に20%程度低下する。前報¹⁾のホットフォージの場合には、透磁率はWでは1250℃から1270℃では増加し、1290℃では最も低い値となった。また、Zでは1250、1270、1290℃と温度が上昇すると透磁率は逆に減少した。これらの現象は一般的には温度上昇と共に粒成長し透磁率が增大することに矛盾するが、前報¹⁾でも述べたように、EPMA分析の結果WやZでは10%前後、Y系では3–4%カリウムイオンコンタミネーションが確認されているので、それによる影響が考えられる。ただ、ホットプレス焼結試料の方がホットフォージ試料よりその影響が顕著でないといえる。まず、ホットプ

Fig.1 Frequency dependencies of μ' and μ'' for the samples magnetically oriented and hot-pressed at various temperatures, (A) Co_2W , (B) Co_2Z , (C) Co_2Y , (D) Ni_2Y , (E) Mg_2Y , (F) Zn_2Y .

レス焼結の場合には粒子配向は主として磁界によるもので、焼結に際しては塑性流動が殆ど生じない。しかし、ホットフォージ焼結では熔融塩法で得られた板状粒子の形状異方性を利用し、加圧軸に垂直方向に塑性流動させることによって粒子配向させている点が相違点である。従って、カリウムイオン固溶による結晶格子の変化がホットプレスの場合より顕著に現れたものと推定される。しかし、カリウムイオンのイオン半径(0.133nm)とバリウムイオンのイオン半径(0.136nm)と殆ど変わらないので、格子定数の変化は見いだされない。

Table 1に最高温度でホットプレス焼結した試料の配向度、密度、磁気特性を示す。なお、比較のために、前報¹⁾の同じく熔融塩法粉末を用いてホットフォージ焼結した試料の値を示す。まず、Y系では密度はほぼ同じであるが、配向度はホットプレス焼結試料が平均で87%であるのに対し、ホットフォージ試料の配向度は平均63%と低い。これは、粒子配向には磁界配向の方が適していることを意味する。逆に、透磁率はNi₂Y以外は後者の方が高い。これは、すでに述べたように、ホットプレス焼結では粒子流動が少ないので、板状晶の面内方向への粒成長が少ないが、ホットフォージ焼結では粒子流動による面内成長が顕著なため、透磁率が大きくなると考えられる。例えば、1240℃においてCo₂Yでは前者では後にSEM写真で示すように、板状晶の粒径は4μmであるのに

対し、後者では7μm程度に成長していること¹⁾から明らかである。一方、WやZでは両者ともに配向度や密度は十分高いが、焼結温度特性が異なるので、処理温度での特性の変化について議論する必要がある。

Table 2にWおよびZのホットプレス試料と前報¹⁾のホットフォージ試料の各温度の密度、配向度および磁気特性の値を示す。ホットプレス試料ではWやZ共に温度によって密度はあまり変化しない。しかし、ホットフォージ試料では1290℃になると急激に密度が上昇する。一方、ホットプレス試料の配向度は1250℃では若干低い¹⁾が、1270℃以上では95%以上に達する。しかし、ホットフォージ試料の配向度は温度に無関係に約95%と高い。これらはすでに述べたように、両者の焼結挙動に関係している。即ち、ホットプレスでは気孔の排除による緻密化はある程度高温であれば生じるが、粒子配向では磁界配向によるだけではなく、粒子の再配列も必要なので、十分な温度が必要である。一方、ホットフォージでは粒子の塑性流動が配向の原動力なので、ある程度高温であるならば十分配向することになる。一方、粒子の塑性流動による緻密化には限界があり、気孔の移動には十分な温度が必要となる。

透磁率の挙動について言えば、ホットプレス試料では低温でカリウムイオンのコンタミネーションの影響が少ないので、

Table 1 Magnetic properties of the samples using molten salt powders as starting materials. (A) Magnetically oriented and hot-pressed samples. (B) Hot-forged samples¹⁾.

Type	Co ₂ W	Co ₂ Z	Co ₂ Y	Ni ₂ Y	Mg ₂ Y	Zn ₂ Y
Temperature	1290℃	1290℃	1240℃	1240℃	1240℃	1240℃
DCO %	98	93	87	83	87	90
TD g/cm ³	5.33	5.35	5.35	5.38	5.12	5.41
Density g/cm ³	5.08	5.13	5.33	5.21	4.97	5.33
μ 300MHz	8.7	29.0	5.0	7.6	8.6	23.6
Q300MHz	6.8	2.9	11.3	8.2	6.7	3.1
μ Q300MHz	59	85	57	63	57	73

Type	Co ₂ W	Co ₂ Z	Co ₂ Y	Ni ₂ Y	Mg ₂ Y	Zn ₂ Y
Temperature	1290℃	1290℃	1240℃	1240℃	1240℃	1240℃
DCO %	99	96	71	60	55	67
TD g/cm ³	5.33	5.35	5.35	5.38	5.12	5.41
Density 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

* DCO is the degree of crystal orientation.

** TD is the theoretical density⁵⁾.

Table 2 Magnetic properties of Co₂W and Co₂Z heat-treated at 1250°C, 1270°C and 1290°C, respectively.
 (A) Magnetically oriented and hot-pressed samples. (B) Hot-forged samples¹⁾.

(A)	Type	Co ₂ W			Co ₂ Z		
	Temperature	1250°C	1270°C	1290°C	1250°C	1270°C	1290°C
	DCO %	68	95	98	87	97	93
	TD g/cm ³	5.33	5.33	5.33	5.35	5.35	5.35
	Density g/cm ³	5.07	5.11	5.08	5.20	5.25	5.13
	μ 300MHz	6.0	7.3	8.7	19.6	34.8	29.0
	Q300MHz	10.1	7.9	6.8	6.3	4.2	2.9
	μ Q300MHz	61	58	59	123	147	85

(B)	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
	Density 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

* DCO is the degree of crystal orientation.

 ** TD is the theoretical density⁹⁾.

最大の透磁率が得られる温度がWでは1290°C, Zでは1270°Cに上昇したと考えられる。Zの300MHzにおける透磁率の値は1270°C試料で34.8に達し、1250°Cホットフォージ試料の31.7よりも高い。また、通常仮焼粉末を1290°Cでホットフォージした試料の32.9より高かった。従って、熔融塩法を改善してカリウムイオンコンタミネーションを回避できれば、透磁率はさらに向上する可能性がある。

Fig.2およびFig.3にCo₂ZおよびCo₂Yの各ホットプレス温度におけるX線回折図を示す。これらの回折図はホットプレス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、Co₂Zでは温度が上昇するに従いW相が成長している。また、配向度はほぼ90%以上と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り、前報¹⁾のホットフォージ試料と同様である。その点はCo₂Yに関しても同様であって、配向度は1220品と1240°C品とはほぼ同一で約90%に達している。ただ、配向度の値がホットフォージ試料の70%程度の値より顕著に向上しているのは、磁界配向がY型には有効な粒子配向方法であることを意味する。

Fig.4とFig.5に1290°Cと1270°CでホットプレスしたCo₂Zのホットプレス軸に垂直な表面および断面のSEM写真を示す。1290°CのCo₂Z試料では平均15 μ m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、配向度の高さと対応している。しかし、試料表面が融解している兆候がみら

れ、これはカリウムイオンコンタミネーションの影響であろう。一方、1270°C試料では平均8 μ m程度の粒子が表面に垂直に配向されかつ十分に高密度化されいることがわかる。また、Fig.6及びFig.7に1240°CでホットプレスしたCo₂Y及びホットフォージしたCo₂YのSEM写真を示す。ホットプレスしたCo₂Y試料では上述のCo₂Zと同様に板状の粒子が形成され、ホットプレス軸に対してほぼ完全に垂直に配向しており、高い配向度の値に対応している。しかし、粒径が4 μ m程度とホットフォージ試料の7 μ mに比較して小さく、このため透磁率が5.0とホットフォージ試料¹⁾の6.6に比較して低くなると推定される。

4 ま と め

水平磁化特性を有するW, Z, Y型の六方晶フェライトの粉末を熔融塩法を用いて板状粒子を作成し、湿式磁界成形法によって、c軸配向させ、ホットプレス法で焼結した。前報ではこの粉末をホットフォージ法でc軸配向させたが、その結果と比較すると、磁気特性、密度や配向度(ZとW)では大差なかった。しかし、Y型の配向度が平均87%に達し、ホットフォージ法の平均63%に比較して顕著に向上した。水平磁化特性を有する六方晶フェライトの粒子配向には回転磁化を用いることが効果的であることが示されたので、今後の発展が期待される。

Fig.2 X ray diffractions of the magnetically oriented and hot-pressed Co_2Z samples. (A) 1290°C HP, (B) 1270°C HP, (C) 1250°C HP.

Fig.3 X ray diffractions of the magnetically oriented and hot-pressed Co_2Y samples. (A) 1240°C HP, (B) 1220°C HP.

Fig.4 SEM photograph of the Co_2Z sample magnetically oriented and hot-pressed at 1290 °C. (A) The surface perpendicular to the hot-pressing axis. (B) The cross section.

Fig.5 SEM photograph of the Co_2Z sample magnetically oriented and hot-pressed at 1270 °C. (A) The surface perpendicular to the hot-pressing axis. (B) The cross section.

Fig.6 SEM photograph of the Co_2Y sample magnetically oriented and hot-pressed at 1240 °C. (A) The surface perpendicular to the hot-pressing axis. (B) The cross section.

Fig.7 SEM photograph of the Co_2Y sample magnetically oriented and hot-forged at 1240 °C. (A) The surface perpendicular to the hot-pressing axis. (B) The cross section.

一方, 溶融塩によるコンタミネーションによる磁気特性劣化の可能性が考えられるので, このコンタミネーションを完全に排除すれば, 板状粒子の粒子配向効果が明確化されると考えられる.

文 献

- 1) 木村修, 松本雅史, 坂倉光男, 荳司和男: "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Z型マグネトプラム...", 粉体および粉末冶金, 49(2002)685-690.
- 2) G.H.Jonker, H.P.J.Wijn and P.B.Braun: "FERROXPLANA FERRIMAGNETIC IRON OXIDE...", Philips Tech. Rev., 18 (1956/57)145-154.
- 3) 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).
- 4) F.K.Lotgering: "TOPOTACTICAL REACTIONS WITH FERRIMAGNETIC...", J. Inorg. Nucl. Chem., 9(1959)113-123.
- 5) R.R.Arons et al: "LANDOLT-BOERNSTEIN", Gruppe III Band 12, Springer-Verlag, Berlin, (1982)584, 593, 606.