研 究

フェライトの粒界析出物と電気抵抗 (第 1 報)

明 石 雅 夫*

Tsuneo Akashi: Effect of Impurities on Grain-Boundary of Ferrites and their Electrical Resistivities (Part I). The ferrites which have a little excess of iron are relatively good-conducting, so far as the raw materials are extremely pure. When CaO, or SiO₂ is added to the ferrites the resistivity is increased to some extent. When CaO and SiO₂ are properly coexistent in ferrites the resistivity can be further increased, two maxima being found at the different ratio of the contents, one at the lower concentration of SiO₂, the other at the higher. It was found that the effect of impurities was different not only by the kind of ferrite tested, but also by firing temperature and atmosphere. The combinations BaO and SiO₂, SrO and SiO₂, instead of CaO and SiO₂, have been also studied. The experimental results will be discussed, in details, in Part II. (Received Feb. 25, 1961)

I 結 言

1 本研究のねらい

フェライトの磁気特性を劣化せしめることなしにその電気抵抗を増加せしめることはその応用範囲を拡大する上において好ましいが、Fe⁺⁺を減少せしめる方法¹⁾は採用し難い。Koops²⁾はNi-Znフェライトの研究において高抵抗の得られた原因を原料中の不純物(種類及び含量不明)による高抵抗皮膜の生成によるものと推定した。Guillaud³⁾は0.05~0.25mol%のCaOを添加することによって初導磁率をあまり低下させることなく渦電流損失の少ないMn-Znフェライトを得ることに成功した。彼は高い比抵抗を持つマンガカルシウム化合物を主体とする固溶体が結晶粒界に析出することがその原因であると推定した⁴⁾。

その後この種の研究は進展していないが著者は微量添加物としてCaO, SiO₂を選びこれを単独又は共存状態において各種のフェライトに添加しこれが電気抵抗にどのような影響を及ぼすかを定量的に明らかにし、前記の諸説が詳細な実験記録を欠き単なる推定の域を脱していないのを綿密に検討するために本研究を行なった。

なお本研究では焼成雰囲気中のO₂量の影響を重視して純N₂(0.0003% O₂)及び0.5, 1, 5% O₂を含むN₂を雰囲気として焼成を行なった。

2 実験条件

本研究における実験条件の要約は次の如くである。

(1) 添加物

CaO及びSiO₂を添加物の対象とした。添加量は

CaOについては 0.1, 0.2, 0.3, 0.5mol%

SiO₂については 0.01, 0.02, 0.03, 0.05mol%とした。

予備実験の結果SiO₂の電気抵抗に対する影響はCaOの1/10量に対応する如く鋭敏であると思われたことと多量のSiO₂の添加が顕著な結晶粒子の成長をもたらすのでこのような配合量について実験した。

すなわち

をフェライトの化学式とすれば

xは 0.001, 0.002, 0.003, 0.005

yは 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0005

となる。

この種の研究を文献に求めればCaO添加の場合に前記GuillaudのCaO単独添加の研究がある。Guillaudの研究ではCaOを最大1mol%添加しているがCaO添加量と電気抵抗の関係は発表されていない。(前述の如くCaO添加によって生ずる結晶粒界の高抵抗皮膜が電気抵抗を増加し渦電流損失を減少させることを述べているのみでCaO添加の効果はCaO添加量とフェライトの品質係数(tan δ/μ)との関係で示されている。) SiO₂添加の場合は2, 3の特許に見

* 日本電気K. K. 基礎研究所

られるが漠然と特性が向上すると述べられているのみで電気抵抗との関係は明らかでなく添加量も本研究の場合の10倍以上が用いられている。

すなわちこの種の研究はほとんど行なわれておらず2種類の添加物の複合効果についてふれている文献は見られない。

(2) フェライトの種類

フェライトの抵抗が焼成雰囲気中の O_2 量に著しく影響される点を考慮して、フェライトの種類は前記化学式の Me か雰囲気中の O_2 に無関係の酸化物を作るものとして Zn フェライト及び Mg フェライト、然らざるものとして Mn フェライト及び Ni フェライトを選び、複合フェライトとしてはこれら四者を組合わせて Mn-Mg フェライト Ni-Zn フェライトとした。

なおこれらのフェライトはつねに酸化鉄過剰の配合とした。すなわち前記化学式に於いて $\alpha=0.92$ $\beta=2.08$ とし、複合フェライトにおいては Mn-Mg フェライトでは Mn 0.46 Mg 0.46, Ni-Zn フェライトでは Ni 0.32 Zn 0.6 の如く2種類の Me の合計が 0.92 となる如くした。これはいうまでもなく本研究が Fe^{++} を相当多量に含む低抵抗フェライトに対する添加物の効果を確かめることを目的としたためである。

前記フェライトの選定にあたってはその磁気特性を条件に入れなかったが純窒素中で焼成した場合の初導磁率 (μ_0) は Table 1.1 の通りである。

Table 1.1 Ferrite tested in this study.

Ferrites	μ_0	Firing temp. (°C)
Mn ferrite	400	1250
Ni ferrite	40	1200
Zn ferrite	2	1200
Mg ferrite	30	1300
Mn-Mg ferrite	100	1300
Ni-Zn ferrite	300	1200

(3) 焼成雰囲気

酸素を含まない雰囲気として高純度窒素を用いたがその中の酸素量は0.0003%以下であった。酸素を含む雰囲気はこの窒素に0.5, 1.5%の酸素を混入したものを用いた。

(4) 焼成温度

フェライトの融点を考慮しつつ焼成温度は1200°C, 1250°C, 1300°C の何れかを選んだほか温度の影響も若干調べた。

(5) 焼成時間

焼成時間は総て4時間とした。その理由は本実験の焼成温度範囲では焼成時間の影響は比較的小さく、2~8時間の焼成ではほぼ同様な特性が得られたためである。

II 試料作成法並びに測定法

本研究はフェライトの電気抵抗に及ぼす微量添加物の効果を追求せんとするものであるから試料の作成に際し周到なる注意の下に綿密精確な実験が行なわれなければならないことは当然である。本研究の試料作成に際し最も注意したことは次の3点である。

- 1 原料の純度確保
- 2 実験工程中での汚染防止
- 3 実験条件管理の厳密化による特性のバラツキ阻止

原料の純度は実験の生命であるから特に意をそゝぎ就中 SiO_2 の含量に関しては徹底した管理を行ない0.001%以上の SiO_2 を含む主原料 (Fe_2O_3 , $MnCO_3$, $NiCO_3$, ZnO , MgO) は使用しなかった。

実験工程中での汚染防止については使用器具類を完全に洗滌する等初歩的注意は勿論

- (1) 全実験を完全防塵室内で行なう。
- (2) 粉末を取扱う実験室の床は磨コンクリート製とし毎朝水洗する。
- (3) 粉末を取扱う工程では実験開始の直前に真空掃除器を用い実験台並びに使用装置の掃除を行なう。
- (4) 粉末を取扱う実験室内では作業服作業靴を使用し、戸外で使用した衣服履物を用いることを禁止する。

等、作業環境から来る汚染の完全防止につとめた。

又特性のバラツキ防止のため実験条件にすべて厳密な管理限界を定めこれをじゅん守した。

上記の如く実験値の精度を保持するため極力注意をはらって実験した。その概要は次の如くである。

1 原 料

主原料として使用する Fe_2O_3 , $MnCO_3$, $NiCO_3$, MgO , ZnO 中市販品で純度の良いものが得られなかった Fe_2O_3 , $MnCO_3$, $NiCO_3$ は高純度のものを特に製造して使用し、 MgO ZnO は JIS 特級品を使用した。これ等の主原料の分光分析の結果は Table 2.1 に示され、分光分析で認められた不純物については化学分析を行ない各不純物の含量が酸化物として0.002% (但し SiO_2 は0.001% $NiCO_3$ 中の CoO は0.02%) 以下のものを用いた。

添加物として使用した CaO は JIS 特級品 SiO_2 は市販最純品 (JIS 規格なし) であってその分光分析結果は同じく Table 2.1 に示される。

2 工 程

本研究の試料は総て Fig 2.1 に示す Mn フェライトの作成工程に準ずる工程に従って製作した。

混合は焼入鋼球 3.5kg を入れた内容積 1ℓ の軟鋼製

Table 2. 1 Spectroscopic analysis of materials used for the preparation of ferrites.

Elements	Ni	Al	Fe	Si	Mg	Pb	Na	Cu	Sr	Ba	Mn	B	Ag	Zn	Ca	Cr	Co
Materials																	
Fe ₂ O ₃	—	—	⦿	Tr--	Tr--	—	—	—	—	—	—	—	—	Tr--	—	—	—
MnCO ₃	—	—	—	Tr--	Tr--	—	—	—	—	—	⦿	—	—	—	—	—	—
NiCO ₃	⦿	—	—	Tr--	Tr--	—	—	Tr--	—	—	—	—	—	—	Tr--	—	Tr--
ZnO	—	—	—	—	Tr--	Tr--	—	Tr--	—	—	Tr--	—	—	⦿	Tr--	—	—
MgO	—	—	—	Tr--	⦿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Tr--	—	—
CaCO ₃	—	—	—	—	Tr--	—	Tr--	—	—	—	—	—	—	—	⦿	—	—
SiO ₂	—	—	—	⦿	Tr--	—	—	Tr--	—	—	—	Tr--	—	—	—	—	—

⦿, very very strong; ⦿, very strong; ⦿, strong; ⦿, weak; +, very weak; Tr+, Tr, Tr-, Tr--, Trace; —, absence.

Fig. 2. 1 Flow chart of process of Mn ferrite preparation.

ボールミルポットに 300g の主原料及び添加物と無水未変性アルコール 800ml を入れ、100 R.P.M. の回転数で 60 時間混合した。組成を正確にするため秤量に際し秤量重量に応じて 500g 粗天秤、100g 粗天秤、50g 特殊粗天秤及び化学天秤を使用し天秤の感量から来る誤差を極力さけたことは勿論であり、秤量重量を算出する基礎となる含量は秤量直前に含量分析を行なって決定した。

混合を終わったものはアルコールを汔別し、ステンレス製の皿に移し、80°C の乾燥器内で 3 時間乾燥した。

乾燥終了後瑪瑙乳鉢、乳棒をそなえた擂潰機で 20 分間粉碎した後石英製容器に移し 1000°C ± 5°C で 2 時間予備焼結した。

予備焼成を終わった粉末約 250g を無水未変性アルコール 800ml と共に混合に使用したと同様なボールミルポットに入れ、100 R.P.M. の回転数で 5 分間粉碎した後、混合後とまったく同様に汔別乾燥した。

予備焼成後粉碎汔別乾燥を終わった粉末は 0.5 ± 0.1% の水分を均一に含むよう水を加えた後外径 38.5mm

内径 26.5mm のリング用押型を用い上下 2 方向より 5ton/cm² の圧力で成型した。

成型した試料は高純度半熔融アルミナポピンをそなえた管状電気炉を用いて焼成した。昇温速度は毎時 200°C とし、ポピン内部温度のこれに対する偏差は ± 4°C 以内に管理した。所定保持温度における温度の管理限界は ± 2°C 以内とした。冷却は所定温度に 4 時間保持した後電源を断ち自然冷却を行ない、450°C となった時炉外に試料を取出し空气中で冷却した。焼成の際の炉内雰囲気は高純度窒素又は所要の酸素を含む窒素を昇温開始と同時に 400ℓ/h 流した。

3 比抵抗の測定法

焼結を終わったリング試料をダイヤモンドカッターで半分に切断し、切断面を 600 メッシ

ュアランダム粉末で研磨した。研磨後試料をよく水洗し真空乾燥器中で 60°C 2 時間の乾燥を行なった。試料の研磨面にインジウムアマルガムをつけホイストンブリッジで抵抗を測定した。測定電流は 0.1mA である。

なお、この測定は 20°C ± 1°C に管理された恒温室内で行なった。

III 各種フェライトの電気抵抗に及ぼす CaO, SiO₂ 微量添加の影響と焼成雰囲気の関係

実験の進め方はどのフェライトについても同様で、先ず添加物のないフェライトについて焼成雰囲気及び焼成温度がいかに電気抵抗に影響するかを調べ、ついで CaO を単独または SiO₂ を単独に添加したものについて、最後に両者を添加したものについて調べた。但し温度の影響は略した場合もある。

1 Mn フェライト

(1) 添加物のない場合の電気抵抗

CaO, SiO₂ を含まない Mn フェライトを高純度窒素雰囲気、1250°C 4 時間焼成した場合の比抵抗は 0.71Ω-cm に過ぎず、焼成雰囲気中での酸素濃度を

増加した場合でも Fig. 3.1.1 に示す如く比較的小きな値を示す。

0.5%の酸素を含む窒素中で焼成温度を 1200°C, 1250°C, 1300°C に変化させた結果は Fig. 3.1.1 に示す如く焼成温度が高くなれば抵抗はわずかに低下する。

従つて焼成温度が低く焼成雰囲気中の酸素濃度が高

Fig. 3.1.1 Effect of firing atmosphere or sintering temperature on the electrical resistivity of manganese ferrites.

Fig. 3.1.2. Electrical resistivity of Mn-ferrites fired at 1250°C as a function of CaO or SiO₂ content.

×: O₂ content 0.0003% ●: O₂ content 1%
○: " 0.5% +: " 5%

ければ比抵抗は増加するが本実験の範囲内では数 10 Ω-cm 以上の比抵抗を期待することは出来ない。

(2) CaO, SiO₂ をそれぞれ単独に添加した場合の電気抵抗

Fig. 3.1.2. は CaO, SiO₂ をそれぞれ単独に添加し 1250°C で焼成した場合の電気抵抗を示す。Fig. 3.1.2 より次の事実が認められる。

- (i) CaO, SiO₂ それぞれの単独添加によって抵抗は増加する。
- (ii) 添加量の増加に伴って抵抗は一般に増加するが酸素濃度の高い時には CaO の添加では極大値を示す。
- (iii) 雰囲気中の酸素濃度が増加すれば抵抗は増大する。
- (iv) CaO 添加の効果は SiO₂ 添加の効果より大きい。
- (v) 酸素濃度の変化は CaO 添加の場合の方が強く影響する。

以上の事実は焼成温度が 1300°C となってもそのまま認めることが出来る。(Fig. 3.1.3) なお Fig. 3.1.2 および 3 より次の事実が認められる。焼成温度が高くなるに伴い抵抗が減少するが CaO 添加の場合の方が減少が著しい。又焼成雰囲気中の酸素の影響は SiO₂ 添加の場合より CaO 添加の場合に著しいが焼成温度が高くなれば両者に対する酸素の影響の差は減少する。

(3) CaO, SiO₂ の両者を添加した場合の電気抵抗

Mn フェライトに CaO, SiO₂ の両者を添加した場合の添加量と抵抗の関係は、Fig. 3.1.4. a~f に示すようにそれぞれを単独に添加した場合のそれとは全く趣きを異にしている。すなわち両添加物の効果の単なる合成値を示すとは限らず、あたかも両者の添加量の特定比において両者とは全く違った複酸化物を生成しているかの如く、この特定比において極大抵抗値を示し、

Fig. 3.1.4. Effect of co-existence of SiO_2 and CaO on electrical resistivity of manganese ferrite (Numerical values seen in the figure indicate the resistivities in $\Omega\text{-cm}$).

(a)	fired at 1250°C, atmosphere: O_2 0.0003%
(b)	1250°C 0.5%
(c)	1250°C 1%
(d)	1250°C 5%
(e)	1300°C 0.0003%
(f)	1300°C 1%

この特定比を遠ざかるに従って漸減を示している。しかもこの極大値は本実験の範囲で1箇以上存在するものゝ如くであり、その抵抗値も異常に大きい。

又この極大点は焼成温度酸素濃度の変化によってその位置を变ずる。すなわち 1250°C 焼成では酸素濃度の増加と共に高 SiO_2 側の極大点は消失し、低 SiO_2 側の極大点は CaO , SiO_2 の少ない側に移行する。1300°C 焼成では 0.0003% 酸素の場合高 SiO_2 側にも 1% 酸素の場合低 SiO_2 側にも極大点が認められる。

極大点の抵抗は酸素濃度が高くなれば増加し、焼成温度が上昇すれば減少する。

2 Ni フェライト

Ni フェライトについての実験結果は Fig. 3.2.1~

昭和36年6月

Fig. 3.2.1 Effect of firing atmosphere on the electrical resistivity of nickel ferrite, fired at 1200°C.

Fig. 3.2.3 に示す通りであり、Mn フェライトの場合とくらべ相当な差異がある。特異な点をあげれば次の如くである。

(1) 添加物のない場合の抵抗は焼成雰囲気中の酸素濃度の増加に伴って急激に増大する。特に 5% の酸素を含む場合に著しい。

(2) CaO , SiO_2 をそれぞれ単独に添加した場合、焼成雰囲気中の酸素濃度が 1% 以下の時は添加量の増加に伴って抵抗が増加するが、酸素濃度が 5% の場合は CaO 添加量の増加に伴って抵抗が減少し、 SiO_2 の添加では添加量の増加と共にはじめは抵抗が減少し極小点を経て再び増加する。

(3) CaO , SiO_2 両者の添加によって 2 つの極大点

Fig. 3.2.2 Electrical resistivity of nickel ferrites fired at 1200°C as a function of CaO and SiO₂ content (values in parentheses are to be used for the case O₂ content is 5%).

×; O₂ content 0.0003% ○; O₂ content 0.5%
●; " 1% +; " 5%

が明瞭に認められ、焼成雰囲気中の酸素濃度の増加に伴って高 SiO₂ 側の極大点は CaO の少ない側へ、低 SiO₂ 側の極大点は CaO, SiO₂ 両者の少ない側へ移行する。

(4) CaO, SiO₂ 両者の添加による抵抗の増加は Mn フェライトの場合に及ばない。

3 Zn フェライト

Zn フェライトについての実験結果は Fig. 3.3.1 ~ Fig. 3.3.2 に示す通りであり、Mn フェライトの場合とは同様であるが特異点をあげれば次の

Fig. 3.3.1 Electrical resistivity of zinc ferrites fired at 1200°C as a function of O₂, CaO or SiO₂ content.

×, O₂, 0.0003% ○, O₂, 0.5%
●, O₂, 1% +, O₂, 5%

Fig. 3.2.3 Effect of co-existence of SiO₂ and CaO on electrical resistivity of nickel ferrite (Numerical values seen in the figure indicate the resistivities in Ω·cm).

(a) fired at 1200°C atmosphere: O₂ 0.0003%
(b) 1200°C 0.5%
(c) 1200°C 1%
(d) 1200°C 5%

如くである。

(1) 無添加の場合に焼成雰囲気の影響が小さい。

(2) CaO, SiO₂ をそれぞれ単独に添加した場合、添加量の増加に伴って抵抗が増加するがその効果は小さく、焼成雰囲気による変化が小さい。

(3) CaO, SiO₂ 両者を添加した場合も Mn フェライト Ni フェライトに及ばない。特に酸素濃度が 5% 以下の時にその効果が小さい。(無添加の場合との比で添加の効果を考えれば、無添加の場合の抵抗が小さいため、1% 以下の酸素では Mn フェライト, Ni フェライトより大きく、5% 酸素では Ni フェライトより大きく Mn フェライトより小さい。)

(4) 酸素濃度の増加に伴って低 SiO₂ 側の極大点は CaO, SiO₂ の少ない側に移行する。高 SiO₂ 側の極大点の移行は明確でない。

4 Mg フェライト

Mg フェライトについての実験

Fig. 3.3.2 Effect of co-existence of SiO_2 and CaO on electrical resistivity of zinc ferrite (Numerical values seen in the figure indicate the resistivities in $\Omega\text{-cm}$).

- (a) fired at 1200°C atmosphere: O_2 0.0003%
 (b) 1200°C 0.5%
 (c) 1200°C 1%
 (d) 1200°C 5%

結果は Fig. 3.4.1~Fig. 3.4.2 に示す通りであって Mn フェライト, Ni フェライト, Zn フェライトに比し相当な差異が認められる。

(1) 無添加低酸素濃度の場合でも抵抗が比較的大きい。

(2) CaO , SiO_2 単独添加の効果が微弱で添加量を増してもあまり効果がない。 CaO 添加の場合総ての雰囲気中で抵抗に極大が認められ, SiO_2 添加の場合抵抗は単純な増加を示す。

(3) CaO , SiO_2 両者を添加しても, 総ての雰囲気中でその効果は比較的小さい。

(4) 極大点は2個認められるが, 高 SiO_2 側の極大点は低 SiO_2 側の極大点より抵抗が大きく, Mn, Ni, Zn フェライトの場合とまったく逆となる。

5 Ni-Zn フェライト

Ni-Zn フェライトについての実験結果は Fig. 3.5.1~Fig. 3.5.2

Fig. 3.4.1 Electrical resistivity of magnesium ferrites fired at 1300°C as a function of O_2 , CaO or SiO_2 content.

- ×, O_2 , 0.0003% ○, O_2 , 0.5%
 ●, O_2 , 1% +, O_2 , 5%

Fig. 3.4.2 Effect of co-existence of SiO_2 and CaO on electrical resistivity of magnesium (Numerical values seen in the figure indicate the resistivities in $\Omega\text{-cm}$).

- (a) fired at 1300°C atmosphere: O_2 0.0003%
 (b) 1300°C 0.5%
 (c) 1300°C 1%
 (d) 1300°C 5%

Fig. 3.5.1 Electrical resistivity of nickel-zinc ferrites fired at 1200°C as a function of O_2 , CaO or SiO_2 content.

×, O_2 , 0.0003% ○, O_2 , 0.5%
●, O_2 , 1% +, O_2 , 0.5%

Fig. 3.6.1 Electrical resistivity of manganese-magnesium ferrites fired at 1300°C as a function of O_2 , CaO or SiO_2 content.

×, O_2 , 0.0003% ○, O_2 , 0.5%
●, O_2 , 1% +, O_2 , 0.5%

Fig. 3.5.2 Effect of co-existence of SiO_2 and CaO on electrical resistivity of nickel-zinc ferrite (Numerical values seen in the figure indicate the resistivities in Ω -cm).

(a) fired at 1200°C atmosphere: O_2 0.0003%
(b) 1200°C 0.5%
(c) 1200°C 1%
(d) 1200°C 5%

Fig. 3.6.2 Effect of co-existence of SiO_2 and CaO on electrical resistivity of manganese-magnesium ferrite (Numerical values seen in the figure indicate the resistivities in Ω -cm).

(a) fired at 1300°C atmosphere: O_2 0.0003%
(b) 1300°C 0.5%
(c) 1300°C 1%
(d) 1300°C 5%

に示す通りである。

(1) 添加物のない場合の雰囲気の影響は Zn フェライト型であるが Zn フェライトの場合より影響が大きい。

(2) CaO 単独添加の効果は Zn フェライト型であるが, Zn フェライトの場合よりはるかに強い効果を示し, 雰囲気による影響もかなり大きい。

(3) SiO₂ 単独添加の効果は 5% 酸素の場合極大点が認められ, Ni フェライト, Zn フェライトの場合と異なる傾向を示す。添加の効果は Zn フェライトよりかなり大きい。

(4) CaO, SiO₂ の両者を添加した場合は Zn フェライトに近い傾向を示すが, その効果は比較的大きく 5% 酸素中で焼成した Ni フェライトと場合を除き極大点の抵抗は Ni フェライト Zn フェライトの何れよりも大きい。

6 Mn-Mg フェライト

Mn-Mg フェライトについての実験結果は Fig. 3. 6. 1~Fig. 3. 6. 2 に示す通りである。

(1) 添加物のない場合は Mg フェライトに近い。

(2) CaO 単独添加の場合は 1300°C 焼成の Mn フェライトに近く添加の効果は Mn フェライト Mg フェライトの間である。

(3) SiO₂ 単独添加の場合は Mn フェライト Mg フェライトの間型である。

(4) CaO, SiO₂ の両者を添加した場合, 高 SiO₂ 側のみ極大点があらわれ, Mn フェライトを純室素中で 1300°C 焼成した場合に類似するが酸素濃度が増加してもこの形が変化しない点は Mn フェライトと異なり, 低 SiO₂ 側の極大点が認められない点では Mg

フェライトとも異なる。極大点の抵抗は Mn フェライト, Mg フェライトの間である。

IV 総 括

以上述べた実験結果を総括すれば次の如くなる。

1 実験条件対照表

本研究の実験条件を表示すれば Table 4. 1 の通りである。

2 実験結果

(1) 無添加の場合

雰囲気中の酸素濃度の影響は単純フェライトでは Ni フェライトが最大で Mn フェライト Mg フェライトがこれに次ぎ Zn フェライトは殆んど影響がない。Ni フェライトの場合酸素 1% で, 64Ω-cm となり 5% では実に 420,000Ω-cm に達するが, Mn 及び Mg フェライトは高々 20Ω-cm 以下に止まる。何れのフェライトにおいても酸素濃度の増加に伴って比抵抗は増加する。

単純フェライトと複合フェライトの間には特に区別すべき点はない。

(2) CaO, SiO₂ 単独添加の場合

フェライトの種類によって影響は著しく異なる。

Zn フェライトの場合の抵抗増加は最も小さく最高比抵抗は 20Ω-cm に達しない。

Mg フェライトの場合はこれに次ぎ最高比抵抗は 50Ω-cm 以上となる。

両フェライトとも CaO 添加よりは SiO₂ 添加の効果がわずかに大きく, 添加量の増加に伴って抵抗は増加するが Mg フェライトに対する CaO の添加では小さな極大が見られる。

これらにくらべれば Mn 及び Ni フェライトの場合

Table 4. 1 Ferrites used to the present study.

Ferrites	Composition ($M\alpha\text{Fe}\beta\text{O}_4+\delta$) $1-x-y\cdot(\text{CaO})x\cdot(\text{SiO}_2)y$				Firing Temperature (°C)												Firing Interval (h)
					1200				1250				1300				
					O ₂ Content (%)				O ₂ Content (%)				O ₂ Content (%)				
	α	β	x	y	0.0003	0.5	1	5	0.0003	0.5	1	5	0.0003	0.5	1	5	
Mn Ferrite	0.92	2.08	0 0.001 0.002 0.003 0.005	0 0.0001 0.0002 0.0003 0.0005		●			○	○	○	○	○	●	○		4
Ni Ferrite	"	"	"	"	○	○	○	○									"
Zn Ferrite	"	"	"	"	○	○	○	○									"
Mg Ferrite	"	"	"	"									○	○	○	○	"
Mn-Mg Ferrite	Mn 0.46 Mg 0.46	"	"	"									○	○	○	○	"
Ni-Zn Ferrite	Ni 0.32 Zn 0.6	"	"	"	○	○	○	○									"

○, over-all composition range ●, a few compositions

の添加の影響は著るしく大きい。

Mn フェライトでは添加効果の大きなものは CaO のみで SiO₂ では Zn 及び Mg フェライトの場合と同程度である。Mn フェライトの抵抗増加に対する CaO 添加の効果は雰囲気中の酸素濃度の増加と共に顕著となる。特に 1% 及び 5% 酸素に於いてかなり大となり、5% 酸素では極大が認められる。

Ni フェライトでは CaO, SiO₂ ともに大きな添加効果が認められるが SiO₂ の効果がやゝ大きい。1% 以下の酸素濃度では CaO 添加で極大が認められ、SiO₂ 添加では添加量と共に抵抗が増加するが、5% 酸素では無添加のものゝ抵抗が異常に増加するため CaO の添加では添加量の増加に伴って抵抗が減少し、SiO₂ の添加でははじめ添加量の増加と共に抵抗が減少し極小点を経て再び増加する。

Mn-Mg フェライトでは CaO, SiO₂ の添加量の増加と共に抵抗が増加し、特筆すべきことはない。

Ni-Zn フェライトの場合には CaO の添加効果が SiO₂ のそれよりもはるかに大きく、特に 5% 酸素の場合に甚だしい。SiO₂ 添加の場合 5% 酸素で添加量と比抵抗値との関係曲線に極大点が認められる。

(3) CaO, SiO₂ 同時添加の場合

CaO, SiO₂ 同時添加の効果はフェライトの種類によって多少異なるが、単純フェライト、複合フェライトのいずれに対しても、CaO, SiO₂ の適当な配合比の微量を添加した場合に最も高い抵抗値が得られ、CaO, SiO₂ 共存の効果は極めて大きく、CaO, SiO₂ を単独に添加した場合の効果の単なる合成とは考えられない。このことは添加物のない場合の電気抵抗と共に CaO, SiO₂ を単独並びに両者を同時に添加した場合の電気抵抗の最大値を示した Table 4.2 で示される。

CaO, SiO₂ を同時に添加した場合著しく大きな抵抗を示す CaO 対 SiO₂ の配合比は実験の範囲で概ね 2 個ある。縦軸 SiO₂ 量横軸 CaO 量を示す直角座標図中の等抵抗値線では上述の比に相当する点で極大となる。2 つの極大点の 1 つはかなり高 SiO₂ 側にあり他の 1 つは中又は低 SiO₂ 側にある。

極大点の抵抗及び位置は焼成雰囲気によって変化する。酸素量が多くなればその抵抗が増すと共に低 SiO₂ 側の極大点は CaO, SiO₂ の少ない側へ移行し、高 SiO₂ 側の極大点は CaO の少ない側 SiO₂ の多い側に移行する。(高 SiO₂ 側の動きは実験範囲外となるため明確でない。)

極大点のあらわれ方はフェライトの種類によっても異なる。フェライトの種類及び焼成条件に対する極大

Table 4.2 Specific resistivities of ferrites experimented.

ρ in Ω -cm Manganese ferrites fired at 1250°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003	0.5	1	5
Impurities				
No impurity	0.71	1.5	10	11
CaO	20	70	380	800
SiO ₂	13	17	24	25
CaO. SiO ₂	2,800	3,800	4,800	2,000,000

ρ in Ω -cm Manganese ferrites fired at 1300°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003		1	
Impurities				
No impurity	0.6		5.2	
CaO	4.9		70	
SiO ₂	8.3		23	
CaO. SiO ₂	200		3,500	

ρ in Ω -cm Nickel ferrites fired at 1200°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003	0.5	1	5
Impurities				
No impurity	1.2	20	62	420,000
CaO	3.9	42	70	12,000
SiO ₂	3.6	60	110	25,000
CaO. SiO ₂	12	83	460	670,000

ρ in Ω -cm Zinc ferrites fired at 1200°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003	0.5	1	5
Impurities				
No impurity	0.64	1.3	1.5	1.7
CaO	1	6.2	8.8	13
SiO ₂	2.1	11	13	15
CaO.SiO ₂	2.5	12	2,100	99,000

ρ in Ω -cm Magnesium ferrites fired at 1300°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003	0.5	1	5
Impurities				
No impurity	7.4	11	15	18
CaO	12	14	19	25
SiO ₂	12	20	19	54
CaO. SiO ₂	16	32	85	340

ρ in Ω -cm Nickel-Zinc ferrites fired at 1200°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003	0.5	1	5
Impurities				
No impurity	0.56	5.3	9.1	11
CaO	0.57	20	48	5,200
SiO ₂	17	17	29	36
CaO. SiO ₂	10	120	2,200	410,000

ρ in Ω -cm Manganese-Magnesium ferrites fired at 1300°C.				
$\begin{matrix} \text{O}_2 \text{ Content} \\ (\%) \end{matrix}$	0.0003	0.5	1	5
Impurities				
No impurity	3.9	7.2	7.0	12
CaO	5.5	12	19	61
SiO ₂	5.2	18	26	92
CaO. SiO ₂	15	350	630	4,100

Table 4.3 The relation of maximum resistivity to the firing conditions for various ferrites.

Firing Temperature O ₂ content(%)	1200°C				1250°C				1300°C			
	0.0003	0.5	1	5	0.0003	0.5	1	5	0.0003	0.5	1	5
Mn Ferrite					○ ●	○	○	○	●		○	
Ni Ferrite	●	○ ●	○ ●	○ ●					●			
Zn Ferrite	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●								
Mg Ferrite									○ ●	○ ●	○ ●	○ ●
Ni-Zn Ferrite	○ ●	○ ●	○ ●	○								
Mn-Mg Ferrite									●	●	●	●

○; Maximum observed in lower SiO₂ concentration range.
●; Maximum observed in higher SiO₂ concentration range.

点のあらわれ方は Table 4.3 に示される。

極大点が2個ある場合一般に低 SiO₂ 側の極大点の抵抗は低 SiO₂ 側のそれよりも大きい、Mg フェライトの場合にのみ逆となる。

(4) 焼成温度の影響

焼成温度の実験範囲はせまいが、この範囲では温度上昇は比抵抗の減少を来す。

(5) 結果の普遍性と比抵抗の異常な上昇

(附 CaO を BaO, SrO で替えた場合)

フェライトの電気抵抗が微量の不純物の添加によって上昇することは文献にも見られるところであるが、

2種の不純物 CaO と SiO₂ を適当な配合比として同時に添加するとき、単独添加の場合からは推定出来ない著しい増加を示し極大抵抗値を持つ本研究の結果は本研究の範囲においては普遍的な現象であり、文献上にも見ることが出来ない。またフェライト組成中の Me として酸化物を1種類しか作らぬものも2種類以上作るものも、CaO, SiO₂ 同時添加の場合に雰囲気中の酸素量によって著しい変化を受けることも本研究の範囲内においては普遍的現象であり、少なくとも抵抗を対象とすると、CaO または SiO₂ の単独添加は不純物添加の影響を調べるには不適当で、両者を同時に

Fig. A and B Effect of co-existence of (A) BaO, (B) SrO and SiO₂ on electrical resistivity in Mn-Zn ferrite. (Numerical values shown in the figure indicate the resistivity in Ω-cm).

- (a) fired at 1200°C in an atmosphere O₂ content is 0.0003%
- (b) 1200°C 0.5%
- (c) 1200°C 1%

添加して始めて不純物添加の影響の特質が現われる。

而して本研究結果の示す如く比較的低い酸素濃度の雰囲気中の焼成で比抵抗が数百万 $\Omega\text{-cm}$ 以下数千 $\Omega\text{-cm}$ 以上のものを得ることが出来ることは添加物のない場合に比して異常な抵抗の上昇として興味が深い。

また前記の普遍性は次に示す如く CaO の代りに BaO , SrO を添加物として用いた場合にも、同様な結果が得られることによって更に拡大される。

附 CaO を BaO , SrO で替えた場合

普遍性の1つとして CaO の代りに BaO または SrO を用いた場合についても実験を行なった。すなわち

において x は 0.001, 0.002, 0.005

y は 0.0001, 0.0002, 0.0005

とし、 1200°C 4時間の焼成で雰囲気は純酸素及び0.5%, 1%の酸素を含む窒素とした。実験の結果はFig. Aa-c及びFig. Ba-cで示される如く CaO , SiO_2 の添加の場合とはほぼ同様である。

謝 辞

本研究は東北大学名誉教授岩瀬慶三博士の御示唆によって始められかつ御懇篤なる御指導のもとに進められた。研究開始以来長期にわたって貴重な御時間をさいて綿密な御教示と御検討を賜った御厚情に対し心から御礼申し上げます。

また本研究中終始暖かい御理解と多大の御支持を賜った日本電気株式会社専務取締役小林正次博士並びに強力な御援助と適切な御注意を戴いた同社基礎研究所長石川義興博士に対し深く感謝致します。

更に本研究の実施に当って協力して戴いた同基礎研究所磁性材料研究室員辻俊郎博士、並に高見沢秀男君に感謝致します。

文 献

- 1) E. J. W. Verwey and J. H. de Boer; Rec. trav. Chim. Pays-Bas., 55, (1936), 531~540.
- 2) C. G. Koops; Phys. Rev., 83, (1951), 121~124.
- 3) C. Guillaud; Comp. Rend., 4, (1956), 2712~2715.
- 4) C. Guillaud; U. S. Patent 2, 903, 429.

ニ ュ ー ス

M.P.I. の第17回年会 (36年4月25, 26両日) で次の報告が発表された

Controlled Oxidation Prior to Sintering in Iron and Iron Alloys

Fabrication of Beryllium Sheet from Powder

Today's Tooling

Influence of Fabrication Techniques on Electrical and Magnetic Properties of Sintered Metal

Electrical Discharge Machining as applied to Powder Metallurgy Tooling

Effects of Lithium Stearate on Properties of Brass Compacts (Part 11)

Development and Design of Compacting Presses for the Production of Large Powder Metallurgy Parts

A New Look at Hardness-Strength Relationships in Sintered Metals

High Strength Sintered Parts Made from Titanium Powder

Strengthening Effect of Copper in Infiltrated Iron Parts

Use and Advantages of Metal Powders in Welding Electrode Coatings

Grain Oriented 50% Ni-50% Fe Soft Magnetic Alloys from Metal Powders

New Developments in Furnaces for High Temperature Sintering

A New Approach to the Study of Powder Compaction