フェライト中の超音波伝播速度と弾性常数¹⁾

木 村 康 之*

Yasuyuki Kimura: Ultrasonic Wave Propagation Velocity in Ferrite and the Elastic Constant. Ultrasonic wave propagation velocity in ferrite which had been hardly researched was measured. With 5MC ultrasonic wave, velocities of longitudinal and transvers waves were measured by the rotating method in which the angle of total reflection of incident beam upon the sample was measured. From experimental values the elastic constant of ferrite was calculated.

The results are summarized as follow:

- (1) Elastic constant of ferrites increases with increasing fired temperature. This consists with its shrinkage in firing at higher temperature than 1100°C.
- (2) The elastic constant of Ni-Zn ferrite increases steeply between 1100°C and 1200°C in firing. This trend corresponds to that of firing temperature vs. apparent density data and firing temperature vs. micro Vickers hardness data.
- (3) The elastic constant of ferrite does not change remarkably above and below the Curie temperature.
- (4) Changing the condition of producing ferrite, the elastic constants of ferrites varies by 10~20%.
- (5) It seems that additions for improving magnetic characters of ferrite bring the increase of the elastic constant by 10%.
- (6) Through the ferrites fired at high temperature runs the sound wave with its velocity more than 7000m/sec generally.

(Received July 31, 1962)

I ま え が き

天然に産する唯一つのフェライトであるマグネタイトが発見されてから近年にいたるまでその本質的な性質の研究はあまりなされなかった。しかし1930年に加藤・武井両博士により Zn フェライトの研究が発表され²⁾、また1932年両博士によって二元系フェライトであるコバルトフェライトが發明され³⁾今日の基礎ができた。それ以来研究者も非常に多くなり優れた報告も数多く発表された。他方外国においてもオランダの故 J. L. Snoek 博士、フランスの L. Néel 博士らの研究により一層優秀な多元系フェライト合成がされるようになり今日にいたった。これらのフェライトは通信機、テレビ、計算機その他に広く用いられている。しかしフェライトの生原料を焼成し、フェライトが生成される過程についての研究は比較的少なく、これまでに行なわれたフェライトの生成過程に関する研究は主として化学分析に頼るものが多かったようである。筆者はさきにフェライトの焼成時における膨脹収縮特性について研究を行ない、Ni-Zn フェライトの生原料を焼成する場合に約 700°C より急激な膨脹が始まり

900°C 約で数%の異常膨脹が認められ、更に高温に加熱すると急速に収縮し 1300°C において約 20%の収縮を示して焼成が完了することを述べた⁴⁾。

この高温における異常膨脹は Zn フェライトの生成と深い関係があり⁵⁾、また 1000°C 以上の高温における急速に収縮する領域では Ni フェライト中に Zn フェライトの固溶が促進され、Ni-Zn フェライトの磁氣的性質の改善される領域であることが判った⁶⁾。ここではこの急速に収縮のおこる温度 (1100~1400°C) で焼成したフェライトを用いて、フェライト中の超音波伝播速度の測定を行ない焼成温度に対する超音波の音速度の変化を調べた。実験に使用したフェライトは主として Ni-Zn フェライトで回転板法⁷⁾により縦波横波の超音波伝播速度を測定し弾性常数を計算により求めた。

II 測定に用いた試料

フェライトの原料である金属酸化物はできる限り高純度のものを用い、原料を混合する場合に不純物の混

* 防衛大学校 機械科

入を少なくするため「ボールミル」のボールは「めのう」の玉石を用いた。ボールミルの回転数は1分間に72回転とし回転時間は生原料に対しては15時間、一度高温で焼成したものについては25時間とした。混合、乾燥した試料は $360\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で直径 40mm、厚み 4~5mm に成型した。これらの試料を $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の温度上昇率で 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400°C まで加熱し、各温度で2時間保持した後炉中で冷却した。焼成した円板状のフェライトは音速度の測定を行なう前に両面を研磨し、厚み 3~4mm の平行平面となるようにした。測定に用いた試料の組成を Table 1 に示した。表中の数字は配合比（モル比）である。

Table 1 Composition of samples

Composition Sample	NiO (mol)	ZnO (mol)	Fe ₂ O ₃ (mol)
NF	1.0	0	1.0
NZ-3	0.3	0.7	1.0
NZ-5	0.5	0.5	1.0
NZ-7	0.7	0.3	1.0
ZF	0	1.0	1.0

III 超音波によるフェライト中の音速度の測定

超音波によって物体中の音速度を測定する方法は種々あるが、ここでは本大学河野氏の好意により回転板法による測定装置を借用した。この測定装置により岡崎・河野両氏がチタン酸バリウム磁器中の音速度を求め、磁器中の音速度が超音波衝撃波法により求めた値とよく一致することを確かめている⁹⁾。測定装置の主要部を Fig. 1 に示す。Aは送信用、Bは受信用の水晶片で共にXカットである。Cは円板状試料で紙面に垂直な回転軸を持つ枠にとりつけてある。容器Vは水またはシリコン油で満たされ、鉢物油などの恒温槽中に入れる。水晶片Aから送信された超音波は試料C中で縦波および横波にわかれ試料の回転角に応じて受信水晶片に達する。試料面の法線方向と送信音波とのなす角を θ 、試料中の縦波および横波の法線方向とのなす角をそれぞれ ϕ_e , ϕ_s とすると、試料中で音波の吸

Fig. 1 Main part of measurement apparatus.

- A : Transmitting quartz crystal (X-cut)
- B : Receiving quartz crystal (X-cut)
- C : Sample

収がなければ

$$\sin \theta / \sin \phi_e = V / V_e \quad (1)$$

$$\sin \theta / \sin \phi_s = V / V_s \quad (2)$$

の関係がある。Vは試料周囲の液体の音速度である。今 θ を零（試料面が水晶面に平行）より次第に増加してゆくと、 $V < V_e$, $V < V_s$ である場合には、ある角 θ_1 で受信用水晶片Bに達する超音波エネルギーは最小となる。更に θ を増加させると θ_2 で受信音波エネルギーは零になる。 θ_1 は縦波に、 θ_2 は横波に対応する全反射角である。水晶片の受信電圧をオシロスコープにより測定すれば全反射角 θ_1 , θ_2 が求められる。試料の周囲の液体の音速 V を求めておけば

$$\sin \theta_1 = V / V_e \quad (3)$$

$$\sin \theta_2 = V / V_s \quad (4)$$

により縦波、横波の音速度は求められる。実験に使用した超音波の周波数は 5MC でパルス巾は $5\mu\text{s}$ であった。Fig. 2 に全反射角の測定結果の一例を示した。縦軸はオシロスコープ上の受信電圧 V を、横軸には試料の回転角 θ をとってある。実際の測定には左右の回転角 θ_1 , θ_1' および θ_2 , θ_2' の平均値をとった。

Fig. 2 Received pulse voltage (V) vs. angle of incidence (θ) curve.

一般に無限媒体中の超音波伝播速度を V_e , V_s とすると

$$V_e = \sqrt{(\lambda + 2\mu) / \rho} \quad (5)$$

$$V_s = \sqrt{\mu / \rho} \quad (6)$$

$$\sigma = \lambda / 2(\lambda + \mu) \quad (7)$$

$$E = 2(1 + \sigma)\mu \quad (8)$$

$$K = \lambda + 2/3\mu \quad (9)$$

$$C = \sqrt{E / \rho} \quad (10)$$

の関係がある。ただし λ はラメの常数、 μ は剛性率、Kは体積弾性率、 ρ は密度、Eはヤング率、 σ はポアッソン比である。 V_e , V_s , ρ がわかればこれらの弾性常数は全部求められる。実験に用いた試料は焼成後の直径 30mm 以上、厚み 3~5mm のもので試料中の超音波の波長の 3~4 倍程度であるから(5)~(10)式を用

いても差支えないものと考えられる。

フェライトのような焼結体の真密度の測定は困難であるので、ここでは見かけ密度を次の方法で⁹⁾測定し(5)(6)式の計算を行なった。まずフェライトの円板試料をそのまま空气中で秤量し、次に溶解したパラフィン中に浸し、これを取り出して表面に附着したパラフィンをよく拭いとる。その後もう一度空气中で秤量し次に水中で秤量し次式(11)により計算し見かけ密度を求めた。

$$D = A / (B - C) \quad (11)$$

Dは g/cc であらわした見かけ密度、Aは空气中で秤量した試料の重量、Bはパラフィン処理した試料の空气中で秤量したときの重量、Cはパラフィン処理した試料の水中で秤量した重量である。このようにして測定した結果を示すと Fig. 3 のようになる。この図によっても明らかであるが、焼成温度 1100°C と 1250°C の間で密度が急変する。

Fig. 3 Density vs. temperature curve.

IV 測定結果ならびに考察

Ni-Zn フェライトの生原料を焼成する場合には、Fig. 4 に示すように焼成過程において 700°C 以上の温度で一度数%の異常膨脹を呈し、更に 1000°C 以上の高温に加熱されると急激に収縮し焼結が完了する。

Fig. 4 Thermal expansion and shrinkage curve of raw Ni-Zn-ferrite powder in firing process.

ここでは 1000°C 以上の温度で焼成した試料を用いて超音波伝播速度の測定を行なった。

1 Ni-Zn フェライト中の音速度とその弾性常数

Table 1 中の NZ-3 を II に述べた条件により焼成しこれらの試料の音速度の測定結果を Fig. 5 に示す。縦軸に縦波および横波の音速度、横軸にフェライトの焼成温度をとった。一個の試料について数回測定を繰返したが測定値はほとんど差が認められなかった。1250°C で焼成した試料の音速度は、1100°C で焼成した試料のそれに比べて50%以上増加している。このことは Fig. 4 に示した NZ-3 の高温における収縮率が急増する傾向、ならびに Fig. 3 に示した NZ-3 の焼成温度に対する密度の急増する傾向および焼成温度に対する磁氣的性質の変化する傾向⁹⁾ともよく一致している。Fig. 6 には(5)~(10)式を用いて、Fig. 5 の結果から計算により求めたヤング率、ポアソン比の焼成温度に対する特性を示した。Fig. 7 にはそれぞれラメの常数、体積弾性率の焼成温度に対する特性

Fig. 5 Ultrasonic wave velocities vs. temperature curve.

V_e : longitudinal wave velocity
 V_s : transvers wave velocity

Fig. 6 Young's modulus and Poisson's ratio vs. temperature (NZ-3) curve.

Fig. 7 Lamé's constants (λ , μ) vs. temperature (NZ-3) curve.

を示した。1000°C以下で焼成した試料は超音波の吸収が非常に大きく音速度の測定を行なうことができなかった。

2 Ni-Zn フェライト中の音速度の温度依存性

1350°Cで2時間焼成したNZ-3について回転板法により縦波、横波の音速度を常温より180°Cにわたり測定を行なった。Fig. 1の音速度測定部をシリコン油の恒温槽中に浸し、温度を18°Cより180°Cまで20°C/hr.の割合で上昇させ、音速度の変化を求めた。縦波について測定した結果を示すとFig. 8のようである。この試料の磁気変態点は95°Cであるが測定した温度範囲では縦波および横波の音速度はともに大きな変化を示さない。これはチタン酸バリウム磁器などにおいては変態点の前後においてその結晶構造が変るため音速度の急変が認められるが⁹⁾、NZ-3についてはその結晶構造が磁気変態点の前後の温度において変化しないために弾性的性質も変わらないものと思われる。

Fig. 8 Temperature dependence of ultrasonic wave velocity V_e (in NZ-3 ferrite).

3 NZ-3の焼成条件による音速度の変化

フェライトの弾性的性質は焼成条件によって異なる。IV-1で述べたように焼成温度の相異により音速度は大きく変化する。ここではNZ-3を焼成するに当り原料粉末を成型しそのまま1200°Cで焼成した場合と原料粉末を一度1100°Cで2時間仮焼した後、粉

Table 2 Elastic constants of NZ-3 ferrite (at 25°C)

	Calcined	Not calcined
Firing temp. (°C)	1200	1200
Longit. wave velocity V_e (m/sec)	5950	6940
Trans. wave velocity V_s (m/sec)	2920	3500
Density (g/cc)	4.27	4.38
Young's mod. E ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²)	9.74	14.23
Poisson's ratio σ	0.342	0.330
Lame's const. λ ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²)	7.83	10.41
" μ ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²)	3.63	5.35
Bulk mod. K ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²)	10.25	13.97

砕、成型し、1200°Cで焼成した場合について比較検討した。その結果はTable 2のようであり生原料をそのまま高温で焼成したものは、一度仮焼したもの比べ、縦波、横波の音速度が大きく、緻密なフェライトがえられるようである。一度高温で焼成したフェライトは組織の硬度がFig. 9に示すように非常に大きく、この実験において行なった程度の粉砕時間では原料粉末のような微細な粒子にまですることは難しいようである。またその形状や寸法もまちまちである。このようなことからフェライト原料の形状、粒度および粒度分布がフェライトの弾性的性質に与える影響は割合に大きいように思われる。Table 2の結果から見ると製造条件によりフェライトの弾性常数は10~20%程度の差があるようである。次にNZ-3中に添加物として As_2O_3 をそれぞれ0.01, 0.1, 1wt% (NZ-3中の Fe_2O_3 に対する重量%) 加え焼成したものについて焼成温度と音速度の関係を調べた。その結果はTable 3に示すように As_2O_3 の添加量が増し、焼成温度の高いものは縦波の音速度が8000m/secを越えるものがある。この値は1400°Cで焼成したNZ-3の音速度より10%以上大きく、 As_2O_3 を添加して焼成したため弾性常数が変化したものと思われる。

Fig. 9 Firing temperature vs. micro Vickers hardness curve.

Table 3 Ultrasonic wave velocities of NZ-3
(Added As_2O_3 for improving magnetic
characters of NZ-3)

Sample	Firing temp. (°C)	1300°C		1350°C	
		V_e (m/s)	V_s (m/s)	V_e (m/s)	V_s (m/s)
NZ-3 As_2O_3 0.01%		6710	3490	6950	3460
" 0.1%		6720	3470	8400	3520
" 1%		6820	3450	8100	3500

4 組成の異なる Ni-Zn フェライト中の音速度

現在用いられている Ni-Zn フェライトは Ni フェライトに Zn フェライトを添加し磁気変態点、磁率、飽和磁化などの改善を行なっている。Table 1 に示した組成の異なる Ni-Zn フェライトなどについて音速度の測定を行なった結果を Table 4 に示す。いずれの試料も 1250°C 以上の温度で焼成した場合には

Table 4 Ultrasonic wave velocities (v_e) of
various ferrites (at 20°C)

Sample	Firing temp.	Long. W.V. V_e (m/sec)				
		1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
NF		m/sec 4200	m/sec 5700	m/sec 7300	m/sec 7200	m/sec 7200
NZ-3		4300	5900	7100	7300	7300
NZ-5		4400	5900	7100	7450	7400
NZ-7		4350	5850	7300	7600	7500
ZF		4200	5800	7300	7300	7300

Table 5 Elastic constants of Ni-Zn ferrites (at 25°C)

Sample	Firing temp. °C	V_e m/sec	V_s m/sec	ρ g/cc	μ dyne/cm ²	λ dyne/cm ²	σ	$\frac{E}{\times 10^{11}}$ dyne/cm ²	K
NF	1200	5700	2300	3.66	1.98	8.32	0.40	5.55	9.64
NZ-5	"	5900	2800	4.17	3.25	8.24	0.36	8.83	10.41
NZ-7	"	5850	2800	4.15	3.22	7.48	0.36	8.69	9.62
ZF	"	5800	2300	4.53	2.49	10.22	0.40	6.99	11.89
NF	1400	7200	3400	5.14	6.12	19.00	0.39	16.83	23.09
NZ-5	"	7400	3500	5.12	6.21	15.74	0.36	16.88	19.88
NZ-7	"	7500	3500	5.11	6.15	16.33	0.36	16.76	20.43
ZF	"	7300	3500	5.09	6.34	14.74	0.35	17.11	18.97

Table 6 Elastic constants of Fe_2O_3 and Mg-ferrite (at 25°C)

Sample	Firing temp. °C	Long W. V. m/sec	Trans. W. V. m/sec	ρ g/cm ³	E dyne/cm ²	σ	λ dyne/cm ²	μ dyne/cm ²	K
Fe_2O_3	1250	7960	3990	5.1	21.7	0.33	16.0	8.14	21.5
"	1300	9060	3950	5.1	19.9	0.40	27.4	7.11	32.1
Mg-Ferrite	1250	7040	3630	4.0	13.9	0.32	9.33	5.28	12.9
"	1300	8790	3700	4.2	16.3	0.40	21.2	5.85	25.1

7000m/sec (=Ve) に近く、組成の違いによる差異はそれ程大きくない。Table 5 にこれら試料の組成、焼成温度に対する弾性常数の計算値を示した。金属ではアルミニウム中の縦波の音速度は 6220m/sec とされ、大きな音速度を持つものの代表とされてきた。岡崎・河野両氏の研究によればチタン酸バリウム磁器の中には縦波の音速度が 7000~9000m/sec に達するものがあることが明らかにされている⁹⁾。この実験の結果から Ni-Zn フェライトの中にも 7000m/sec 以上の音速度を有するものがかなりあり、また Table 6 に示したように 1300°C で焼成された Fe_2O_3 の Ve は 9060m/sec、1300°C で焼成された Mg フェライトの Ve は 8790m/sec の音速度を有することがわかった。さらにパルス法により 2MC の超音波（水晶片の直径 10mm）を用い、 $10 \times 15 \times 100\text{mm}^3$ の棒状フェライト試料の超音波減衰定数の測定を行ない Table 7 にその結果を示した。焼成温度が高い程、NiO の含有率の高い程試料の減衰定数は小さい。測定法が異なるので直接比較はできないが軟鋼棒の減衰定数は 0.17db/cm¹⁰⁾ であるから、1400°C で焼成した NZ-7 の減衰定数はほぼ軟鋼のそれに等しい。

V む す び

従来あまり行なわれなかったフェライト中の音速度の測定を行ない、計算によりフェライトの弾性常数を求めた。主な結果を要約すると

1 Ni-Zn フェライトの弾性常数は焼成温度 1100~1200°C の間で急激に増大するが、この傾向は焼成温度と見かけ密度、および焼成温度とマイクロピッカ

Table 7 Attenuation constants of longitudinal wave in various Ni-Zn ferrites (at 20°C)

		Attenuation constant				
Sample	Firing temp. (°C)	1100	1200	1250	1300	1400
		db/cm	db/cm	db/cm	db/cm	db/cm
NZ-3		1.17	0.68	0.57	0.49	0.42
NZ-5		0.59	0.52	0.45	0.42	0.35
NZ-7		0.76	0.67	0.30	0.23	0.19

ース硬度の変化とよく一致する。

2 また高温で焼成したフェライトの弾性常数は急激に増大するが、これはフェライトの焼成時の1100°C以上の高温における収縮の状態とよく一致する。

3 フェライトの磁気変態点前後の温度において弾性常数が急激な変化をすることはないのである。

4 1250°C以上の高温で焼成したフェライトは

7000m/sec以上の音速度を持つものが多い。

5 磁気特性を高めるために加える添加物（例えば As_2O_3 ）の影響によりフェライトの弾性常数は10%程度増加する場合があるようである。

終りにのぞみ測定器を貸与された本校河野隆介助教授、終始鞭撻された伊藤直教授、岡崎清助教授、実験に協力された柏原茂助手に感謝いたします。

文 献

- 1) 木村康之，柏原茂：粉協春期大会 35年4月25日
- 2) 武井武，加藤与五郎：日本鉱業会誌，46（1930），167
- 3) 同 上：工業化学雑誌，36（1933），506
- 4) 木村康之：窯業協会誌，69 10号（1961），180
- 5) 同 上：昭和36年電気四学会連合大会講演集 443
- 6) 同 上：電気通信用フェライトの焼成過程と磁気的性質に関する研究，174
- 7) 堀芳郎：日本音響学会誌，12 4号（1961），227
- 8) 岡崎清，河野隆介：窯業協会誌，66 6号（1958），139
- 9) JIS Z 2505-1960
- 10) 日本学術振興会 超音波探傷法 139

理化学研究所学術講演会（1962年度）およびシンポジウムが12月6日（木）～8日（土）午前9時30分より学生会館（神田）において開催されます。粉末冶金に関する講演およびシンポジウムは次の通りです。

第1日 12月6日（木）午後より

シンポジウム

○超高速切削の利害

○五酸化バナジウムによる酸化

○フェライトの物理および化学

○電子回折による金属表面の研究（30分）

山 口 成 人 外

○硫化亜鉛けい光体の衝撃による変化（25分）

堀 口 義 一 外

○酸化ジルコニウムならびに酸化ハフ

ニウムの変態におよぼすケイ酸の影響（25分）

池 田 有 子 外

第2日 12月7日（金）

○電子線による強磁性構造の解析（30分）

山 口 成 人

○ウラン炭化物の化学的研究（30分）

阿 刀 田 徹 三 外