Ni-Zn 系フェライトの初透磁率の温度変化について*

窪 田 武 一** 西 川 友 三***

On the Temperature Dependency of Initial Permeability for Ni-Zn Ferrites

by

Buichi KUBOTA and Tomozo NISHIKAWA

(Matsushita Elect. Co. Ltd.)

The temperature dependency of initial permeability for Ni-Zn ferrites is required to be made as small as possible, when the ferrites are used in electronic components. The present paper describes a method to improve the temperature dependency of the initial permeability for Ni-Zn ferrites.

Initial permeability μ_0 is represented in terms of saturation magnetization ; I_s , magnetostriction ; λ_s , internal stress ; σ , and magnetic anisotropy ; K ,

$$\mu_0 \propto \frac{I_s^2}{\lambda_s \sigma + |K|}$$

Since I_s , λ_s , σ and K have temperature dependency, initial permeability varies with temperature.

Authors, therefore, studied the relation between temperature dependency of μ_0 and heat-treatment of ferrite which was given to obtain different K or $\lambda_s \sigma$.

The composition of studied ferrites are $(\text{NiO})_{0.3}(\text{ZnO})_{0.2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$ and $(\text{NiO})_{0.35}(\text{ZnO})_{0.15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$. These oxides were fired at a temperature between 1150°C and 1275°C after calcining at various temperatures.

Experimental results obtained were as follows :

(1) Small temperature factor of μ_0 was not obtained only by changing conditions of heat-treatment.

(2) Specimens of Ni-Zn ferrite in which Co-ferrites was dissolved show various μ_0 - T relations as the heat-treatment or Co-ferrite content varies.

(3) To minimize temperature dependency of μ_0 at a temperature range of $-30^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$, 1~1.25 mol% of Co-ferrite must be dissolved in Ni-Zn ferrite.

(4) As the temperature dependency of μ_0 for Ni-Zn ferrites in which Co-ferrites was dissolved is varied by varying the calcining and firing temperature, the condition of heat-treatment for these ferrites must always be considered carefully. (Received Jan. 9, 1961)

1. 緒 言

Ni-Zn 系のフェライトは通信機器部品として、放送受信アンテナ、中間周波変性器などの磁心に用いられるが、一般に通信機器に用いられるフェライト磁心はその特性の温度変化ができるだけ小さいことが望まれている。たとえば最近よく用いられている携帯式の小形ラジオの中には、これを寒冷地などで室内外に持ち歩きとき、温度の急変のためにアンテナ磁心の透磁率が変化して、同調のずれるようなこともある。その

ためにラジオアンテナ磁心に用いられる Ni-Zn 系のフェライト磁心もその透磁率の温度変化ができるだけ小さいことが望まれるようになった。

一般に、Ni-Zn 系フェライトの初透磁率は、Fig. 1¹⁾に示すように、温度とともに上昇し、その温度変化の程度は NiO と ZnO の比によって定まるものである。その理由は、初透磁率が式(1)の関係によって表わされ、右辺の I_s , $\lambda_s \sigma$, K のいずれれもが温度とともに変化するために起こるものである。

$$\mu_0 \propto \frac{I_s^2}{\lambda_s \sigma + |K|} \quad (1)$$

μ_0 ; 初透磁率

* 原稿受付 昭和36年1月9日、窯業協会大阪支部学術講演会にて講演(昭35.6)

** 松下電器産業株式会社無線事業本部研究部

*** 正員 松下電器産業株式会社無線事業本部研究部

I_s ; 飽和磁化

λ_s ; 磁歪定数

σ ; 内部応力

K ; 結晶磁気異方性

式(1)における I_s , λ_s , $|K|$ などの値はいずれも温度の上昇とともにその値が減少するが、その変化の状態はすべて異なっており、一般には I_s の減少よりも、 $|K|$ その他の減少のほうが大きいために、 μ_0 は温度とともに上昇することになる。また ZnO : NiO の比が大きくなるほど $|K|$ の値は小さく、そのために μ_0 の値が大きくなるとともにキュリー温度も下がり μ_0 の温度変化は大きくなる。

一方、 I_s , λ_s , K などの値は、フェライトの組成が定まればたいてい決ってしまうものであるが、そのほかに微量の添加物、原料酸化物間の反応ならびに焼結の程度、熱処理後の冷却条件などによってある程度変化させることができ、それによって μ_0 の温度変化をある程度人為的に変化させることが可能である。

この報告は Fig. 1 に示されるように μ_0 が温度変化をする Ni-Zn フェライトを対象として、上述の条件を考慮することにより、 μ_0 の温度変化をほとんど持たない Ni-Zn フェライトを造り出すよう検討したものである。

2. 供試材料

フェライトの作成方法は普通一般に行なわれる耐火レンガや陶磁器などの窯業製品の場合となら異ならない。すなわち原料である金属酸化物をボールミル中で水とともに混合、粉碎し、乾燥後適当な形に成形し、600~1100°C の温度で仮焼、再び粉碎、成形してのち、1150~1275°C の間で本焼成する。それぞれの試料の仮焼温度、本焼成温度およびそれらの温度での保持時間は“実験法と実験結果”のところで詳記する。また焼成はすべて空気中で行なった。用いた原料の純度は Fe_2O_3 ; 99.2%, NiO; 98.7%, ZnO; 99.9%程

Fig. 1 Initial permeability as a function of temperature for mixed nickel-zinc ferrites, $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

度のものである。Ni-Zn フェライトの配合組成としては NiO; 30 mol %, ZnO; 20 mol %, Fe_2O_3 ; 50 mol % および NiO; 35 mol %, ZnO; 15 mol %, Fe_2O_3 ; 50 mol % の 2 種類を選んだ。その理由は、この範囲の配合組成から得られる Ni-Zn フェライトは、その初透磁率の分散が 20 Mc 前後の周波数で起こり、中短波用ラジオ受信機のアンテナ磁心として最もよく使用されるからである。

試験に供した試料は、初透磁率の測定に便ならしめるため、外径; 36 mm, 内径; 24 mm, 高さ; 8 mm のリングになるように金型を用いて 1 ton/cm² の成形圧力で成形した。

3. 実験装置

初透磁率 μ_0 の測定には横河電機製 Q メーター (QM-102A) を用い、試料にはリッツ線 (0.06 mmφ の 10 本より) を必要な巻数だけ巻き、所定の周波数で同調容量を測定し、式(2)にしたがって計算した。

$$\mu_0 = 6.35 \times \frac{d}{S(Nf)^2(C+C_0)} \times 10^5 \quad (2)$$

ただし、 f ; 測定周波数 (Mc), C ; 同調容量 (μF), d ; 試料の平均直径 (cm), S ; 試料の断面積 (cm²), N ; 巻線の巻数, C_0 ; 巻線の分布容量 (μF) で次式から計算する。

$$C_0 = \frac{C_1 - n^2 C_2}{n^2 - 1} \quad (3)$$

すなわち、巻線の分布容量 C_0 は二つの周波数 f_1 および nf_1 で同調容量 C_1 および C_2 を測定する。 n は二つの周波数の比である。

一方、 μ_0 の温度変化を測定するためには試料を連続的に加熱、冷却する装置が必要である。その目的のために Fig. 2 に示すような構造の恒温槽を用いた。この恒温槽内には絶えず空気が循環していて、温度を上昇するときには上部にあるニクロム線で空気を加熱し、また冷却するときには固体炭酸または炭酸ガスポンプから直接炭酸ガスを吹き出させ、空気を冷却しつつ同時に冷い炭酸ガスをそのまま循環させる。冷却をすみやかに行ないたいときには炭酸ガスポンプを用いたほうが効果的である。温度制御は高精度の電子管式制御

Fig. 2 Temperature factor test chamber (Statham, type TC-15B, U.S.A.)

計器で行なわれ、加熱時は電熱器で、冷却時は固体炭酸を用いるときは電熱器と併用で、炭酸ガスポンプを用いるときはバルブの開閉で温度が一定に保持される。この恒温槽の温度調節範囲は $-70^{\circ}\text{C} \sim +400^{\circ}\text{C}$ 、制御精度は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、最大昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、最大降温速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であり、ヒーターの容量は 2 kW である。

μ_0 の温度変化を測定しようとする試料は巻線を施して恒温槽内に入れ、巻線の両端を槽外に取り出して Q メーターにつなぎ、 μ_0 を測定しながら恒温槽の温度を変化させる。

なお、ここでは μ_0 の温度変化を表わす方法として次式を用い、この値を μ_0 の温度係数 (Temperature factor of initial permeability) と呼ぶことにした。

$$\mu_0 \text{ の温度係数} = \frac{\Delta \mu_0}{(\mu_{0\text{av.}})^2 \Delta T} \quad (4)$$

ただし ΔT ; 温度差, $T_2 - T_1$

$\Delta \mu_0$; 温度 T_1 , T_2 における μ_0 の値の差

$\mu_{0\text{av.}}$; 温度 T_1 , T_2 間の平均の μ_0

このような値を用いるのは同じ材質で実効透磁率 μ_e なる磁心を作ったとき、これを用いたインダクタンス部品のインダクタンスの温度変化 ($\Delta L/L \cdot \Delta T$) はこの μ_0 の温度係数の値に $(\mu_e - 1)$ を乗じたものに比例し、それゆえ、インダクタンスの温度変化によって生ずる同調周波数のずれもこの関係によって容易に近似されるからである。

4. 実験法と実験結果

(I) 焼成条件の差による μ_0 の温度変化

緒言で述べたように、 μ_0 の温度変化はその材料のもつ飽和磁化、磁わい定数、内部応力および結晶磁気異方性の温度変化によって定まる。それゆえ、ある材料の μ_0 の温度変化を解析していくためには、これらの項目をそれぞれ別個に考えていくのが妥当と考えられる。これらの項目のうち、 I_s および K は材料の組成が定まれば決ってしまうので、試料の作成条件から比較的容易に変化せしめうるものは $\lambda_s \sigma$ の項であると考えられる。すなわち焼成温度、焼成後の冷却の条件を変えれば、フェライト焼結体の内部に発生する内部応力の状態が変わると考えられる。したがって磁わいの状態も異なった材料が得られると考えられる。

試料の焼成条件を変化させると初透磁率の温度依存性が異なってくるという例を Mn-Zn フェライトの場合について Fig. 3 に示すが、同一材料であっても、その透磁率の温度変化は必ずしも一定であるとは言えない。それゆえ、種々の温度で試料を焼成するとともに、焼成後 Fig. 4 に示すように種々の冷却曲線にしたがって試料を冷却し、得られたフェライトの μ_0 の温度変化を調べた。Fig. 4 で C-1 と名づけたのは試

料を最高温度に所定時間保持後、試料を炉から取り出して空气中で冷却した場合、C-2 は炉内放冷、C-3 は $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、C-4 は $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で冷却した場合である。

Fig. 5 は配合組成 NiO ; 30 mol%, ZnO ; 20 mol%, Fe_2O_3 ; 50 mol% のものを 1150 , 1175 , 1200 および 1230°C でそれぞれ 2 時間焼成し、 100°C , 1 hr の速度で冷却することによって得られたフェライトの

Fig. 3 Temperature dependency of initial permeability for $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fired at various temperatures

Fig. 4 Heating and cooling schedule for preparation of specimens

Fig. 5 Temperature dependency of initial permeability for $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fired at various temperatures

μ_0 -温度の関係を表わす図である。一般の Ni-Zn フェライトにみられるように μ_0 -温度の関係はほとんど直線であって、焼成温度が高くなるほど μ_0 の温度勾配は大きくなり、焼成温度の低い場合には μ_0 の変化は小さいが、 μ_0 の絶対値が小さいために、Table 1 に見られるように実用特性としての温度係数 $\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2 \cdot \Delta T$ の値はむしろ高温で焼成したもののほうが小さいくらいである。Table 1 には NiO ; 30 mol%, ZnO ; 20 mol %, Fe_2O_3 ; 50 mol % の配合組成のものにつき、種々の熱処理によって得られた Ni-Zn フェライトの温度係数の値を示すが、熱処理の条件を変えただけでは、 μ_0 の温度係数はほとんど変わらないように考えられる。なおもっと回数を多く実験を行なって解析すればそれぞれの処理条件によって差を見出すことができるかもしれないが、温度係数を飛躍的に減少せしめることを目的とするかぎり、焼成条件を変化するのみでは充分な効果は収めえないと考えられる。

なおここでは焼成条件を変えて内部応力 σ の状態の異なった試料を作成して実験を試みたが、 σ は μ_0 の温度変化に及ぼす影響よりも、むしろ時間とともに緩和して、 μ_0 の経時変化に与える影響のほうが大きいのではないかと考えられる。

(II) 微量のコバルトフェライトを固溶した場合の μ_0 の温度変化

前節では、Ni-Zn フェライトを単に焼成条件を変えて造っただけでは、 μ_0 の温度係数は飛躍的に小さくならないということを述べたが、ここでは異方性定数 K の温度変化を利用することについて述べたい。その場合に μ_0 の温度係数が熱処理の条件によってどのように変わるかということについて考察したい。

よく知られているように、Ni-Zn フェライトの結晶

Table 1 Temperature factor of initial permeability for $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ which was obtained by different heat-treatment

Heat-treatment		Temperature factor, $\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2 \Delta T \times 10^6$			
Calcining temp., keep. time (°C) (hr)	Firing temp., keep. time (°C) (hr)	Cooling rate			
		C-1	C-2	C-3	C-4
—	1150, 2	30.5	24.1	22.6	26.3
—	1175, 2	24.7	22.0	51.3	22.8
—	1200, 2	25.1	20.6	19.1	20.5
—	1230, 2	27.2	21.2	20.4	21.0
1100, 1	1150, 2	19.0	18.3	19.7	14.3
1100, 1	1175, 2	15.3	21.0	16.4	15.7
1100, 1	1200, 2	10.8	16.5	13.8	21.4
1100, 1	1230, 2	17.1	13.1	9.5	12.0

磁気異方性定数 K は、Fig. 6 の曲線 a のような温度特性をもち、またその μ_0 の温度変化は曲線 d のとおりである。いまこれに曲線 b で表わされるような異方性定数 K をもつ物質を適量固溶させるとすると、 K が曲線 c のような温度変化する物質が得られるが、かかる物質の μ_0 は、曲線 c が温度軸を切る点で、すなわち $K=0$ とおいた場合の式(1)からもわかるように極大を示すはずであるから、 a の物質に b の物質を固溶させることによってその物質の μ_0 -温度曲線は Fig. 6 の曲線 d から e のように変化させうる。すなわち、 μ_0 -温度特性曲線において、 μ_0 が極大値をもつような材料が得られ、それによって μ_0 の極大点よりやや高い温度域、すなわち μ_0 が極小値を示す近辺の温度において μ_0 の温度変化の小さいような材料の得られることがわかる。一方、 μ_0 が極大値を示す温度は b の物質の固溶量を加減することによって変化させることができるので、 μ_0 -温度特性曲線の谷の位置、すなわち μ_0 の温度変化の小さい温度範囲を希望する範囲にもってくることができる。

このように μ_0 が極大値をもつような材料においては、この μ_0 の極大の値は a の物質と b の物質の固溶の完成度によって変化すると予測される。一方、アンテナ磁心などとして実際にフェライトを造る場合には、種々の特性の上の要求から固体反応や焼結反応が充分に進行した状態ではないので、これらの反応の程度によって Fig. 6 の曲線 e の極大値の大きさを適当に加減し、極大、極小値の近辺の温度で極端に μ_0 が温度をしないようなものを造ることが可能であると考えら

Fig. 6 Anomalies of initial permeability about the temperature to where the crystal anisotropy pass through zero, owing to the presence of a small amount of cobalt in $(\text{Ni}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta)_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

れる。この節では Ni-Zn フェライトに曲線 b (Fig. 6) に相当する物質として Co-フェライトを用い、これを種々の熱処理条件の下で固溶させて得られたフェライトの μ_0 -温度関係を測定し、熱処理条件と μ_0 の温度係数との関係について考察することにした。

試験に供したフェライトの作成法は前述のとおりであるが、Co-フェライトの原料としては $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2$ を用い、配合組成としては熱処理後 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ および $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成になるように Ni および Zn を Co で置換した。

Fig. 7 は $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ の配合組成のものを仮焼条件 (950°C, 1時間)、本焼成条件 1200°C, 2時間) で熱処理後、炉内放冷によって室温まで冷却した試料の μ_0 - T 曲線を示し、Table 2 は Fig. 7 の曲線から得られる μ_0 の極大の温度、 μ_0 の温度変化の少ない温度域および室温での温度係数の符号を示したものである。Table 2 からわかるようにかかる材料をアンテナとして使用し、しかもラジオ使用温度範囲内

Fig. 7 Temperature dependency of initial permeability for cobalt-substituted ferrites, $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Table 2 Characteristics for temperature dependency of initial permeability in $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Co-ferrite contents (x)	Temp. of μ_0 max (°C)	Temp. range of temp. indept. μ_0 (°C)	Temp. gradient of μ_0 at room temp.
0	—	—	+
0.02	Below -30	Below 10	+
0.025	Below -30	-20~40	±
0.03	-10	40~100	-
0.05	20	80~	-
0.10	80	?	+

で μ_0 の温度変化の小さいものを望むならば、 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ において x が 0.02~0.025 の範囲のものが望ましいと考えられる。また必要な場合には、使用温度範囲内で μ_0 の温度係数の小さいもの、あるいは必要とする温度係数をもった材料を単にコバルト含有量を変えることによって造ることができるわけである。

さて、Co-フェライトを Ni-Zn フェライトに固溶させることによって、 μ_0 - T 曲線に一つの山ができることを示したが、次にはこの極大値の大きさに着目して考察を進めることにする。Fig. 8 は $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ の配合組成で $x=0.10, 0.05, 0.03, 0.025$, 0.02 の場合のものについて混合原料の仮焼を行わず、リング状に成形して、1250°C で 2時間焼成して得られたフェライトの μ_0 -温度関係を、更に、Fig. 9 には同じ配合組成のものを 1270°C で 2時間焼成した場合についての μ_0 - T 曲線を示す。Fig. 8 と Fig. 9 とからわかることは

1) μ_0 が極大になる温度は Co-フェライトの固溶量 (x) が大きいほど高い。

2) μ_0 の極大値付近での μ_0 の温度変化は Co-フェライトの固溶量 (x) の大きいものほど大きい。

ということである。この関係をもう少し明確にするために Fig. 10 に配合組成 $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ のものについて、仮焼を行わず、1150, 1175, 1200 および 1275°C の温度でそれぞれ 2時間保持してのち得られたフェライトの μ_0 -温度曲線を示す。焼成温度の低いものは Co-フェライトの固溶度が悪いいため μ_0 の極大は出ないが、焼成温度が高くなるにつれて μ_0 の極大の生じ方が大きくなっていく。そうして焼成温度が更に高くなれば、単に μ_0 の極大値と極小値が生ず

Fig. 8 Temperature dependency of initial permeability for cobalt-substituted ferrites $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

ただであって、 μ_0 -温度曲線の平坦な部分すなわち μ_0 の温度変化の小さい温度域は生じない。また μ_0 が極大になる温度は焼成温度にかかわりなく一定である。

ここで報告者が目的としている μ_0 の温度変化の小さいフェライト磁心について考える場合、まず μ_0 の温度変化の小さいことが要求される温度範囲は $-20^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ と考えなければならないが、このような観点に立って、Fig. 8, 9, 10 から得られる結論を考え合せると、前述のように Co-フェライトの固溶量の多いものほど、 μ_0 が極大になる温度は高温側に移動し、 μ_0 の極大値の付近での μ_0 の変化が激しく、また Fig. 9 で見られるように、たとえ低温側で μ_0 の変化が激しくとも室温以上で温度変化の小さい材料も存在する。しかも目的とする温度範囲を $-20^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ とするかぎり Co 含有量が $x=0.05$ のフェライトでは不充分であって、 $x=0.03$ より更に少ない材料、すなわち、 -40°C 以上の温度では Co-フェライトの固溶による μ_0 の極大が出ないような非常に少量の Co-フェライトを含有する材料について考えを進めなければならないことになる。

Fig. 10 において、一定の Co-フェライト含有量のものでも、熱処理の条件いかにによっては μ_0 の極大の生じ方が異なることを示したが、このことを考慮すると Fig. 8 で μ_0 の極大の生じていない、すなわちずっと低温側で μ_0 の極大が生じてそのために測定温度範囲で μ_0 - T 曲線のこう配が変化をしたというような状態を示していない $x=0.02$, $x=0.025$ のフェライトの場合でも、高温で焼成を行えば、 μ_0 - T 曲線にこう配の変化を起こしうるものと考えられる。このことは Fig. 8 と Fig. 9 の $x=0.025$ の場合を比較す

ると、Fig. 9 の焼成温度の高いフェライトは低温側で μ_0 の温度変化が小さくなり始めていることからもうなずける。

それゆえ、Fig. 8, 9, 10 から $-20^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ の温度範囲で μ_0 の温度変化の小さい材料を得るためには、

- 1) Co-フェライトの量が $x=0.03$ より少ないこと。
- 2) 1)の材料について熱処理を充分に行なうこと。

という結論が得られる。

ところがよく知られているように、熱処理を充分行なうために、焼成温度を上げたり最高温度に長時間保

Fig. 10 Temperature dependency of initial permeability for $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fired at various temperatures

Fig. 9 Temperature dependency of initial permeability for cobalt-substituted ferrites $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 11 Temperature dependency of initial permeability for $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by different heat-treatment

持するようなことをすれば、 μ_0 以外のフェライトの特性、主として損失が悪くなり実用上よくないので、本焼成に先立って焼成温度よりずっと低い温度で仮焼を行なうことによって総合特性をよくすることを考えるべきである。

Fig. 11 は配合組成 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ のものを $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で 1 時間仮焼し、 1175°C で 2 時間本焼成したものの μ_0 -温度関係を表わす図である。仮焼を行わない場合には、 μ_0 の温度こう配は (われわれが行なった測定温度範囲では) どの温度でも一定であるが、仮焼を行なうと、測定温度よりずっと低温側で μ_0 の極大が生じているためか、仮焼温度が高くなるにつれて、室温以下での μ_0 の温度変化は小さくなっていき、仮焼温度 1000°C で μ_0 の温度変化がほとんどなくなることがわかる。

Fig. 12 は配合組成 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{Fe}_2\text{O}_4$ について Fig. 11 と同じ関係を示すものである。この場合

Fig. 12 Temperature dependency of initial permeability for $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by different heat-treatment

Table 3 Temperature factor $\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2\Delta T$ for $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{0.99}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by different heat-treatment and μ_0 , Q at 1 M.C. for these materials

Calcining temp., keep. time (°C) (hr)	Firing temp., keep. time (°C) (hr)	Temperature factor		μ_0 at 1 M.C., room temp.	Q at 1 M.C., room temp.
		Temp. range (°C)	$\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2 \Delta T \times 10^6$		
700, 1	1175, 2	-30~100,	34.3	88.6	252
750, 1	" "	-27~26, 26~100,	18.3 20.15	119	225
800, 1	" "	-27~26, 26~100,	8 12.23	135	148
850, 1	" "	-25~26, 26~100,	5.4 11.4	140	142
900, 1	" "	-25~26, 26~100,	4.96 10.9	149	131
950, 1	" "	-30~30, 30~100,	2.2 7.3	152.1	124
1000, 1	" "	-30~32, 32~100,	1.81 7.41	157	103
1050, 1	" "	-30~40, 40~100,	2.28 7.26	164	92.5

Table 4 Temperature factor $\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2\Delta T$ for $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by different heat-treatment and μ_0 , Q at 1 M.C. for these materials

Calcining temp., keep. time (°C) (hr)	Firing temp., keep. time (°C) (hr)	Temperature factor		μ_0 at 1 M.C., room temp.	Q at 1 M.C., room temp.
		Temp. range (°C)	$\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2 \Delta T \times 10^6$		
700, 1	1175, 2	-40~40, 40~100,	9.51 19.4	102	240
750, 1	" "	-30~40, 40~100,	-1.23 14.5	106	217
800, 1	" "	-30~40, 40~100,	-6.07 10.5	115	215
850, 1	" "	-30~34, 34~100,	-8.97 8.51	122	191
900, 1	" "	-30~22, 22~100,	-11.5 2.41	160	80
1000, 1	" "	-30~30, 30~100,	-12.86 5.14	138	125
1050, 1	" "	-30~30, 30~80,	-18.2 1.55	119.8	131

にも、仮焼温度が高くなるにつれて、ずっと低温側で μ_0 の極大が生じるために起こると思われる μ_0 -温度曲線の変化が見られる。

ただ Fig. 11 と Fig. 12 の異なるところは、 μ_0 - T の関係が平坦になる仮焼温度は、前者の場合には 1000°C 、1 時間であるにたいし、後者の場合には 700°C 、1 時間ということである。このことは Fig. 8, 9 を比較検討すればわかるように、同じ熱処理条件では、Co-フェライトをより多く固溶するもののほうが、 μ_0 の極大の近傍で μ_0 - T 曲線の立ち上がり方が大きいということから、 μ_0 - T 曲線を同じ程度に引き上げる(この場合には μ_0 - T 曲線を平坦にする)には、Co-フェライトの固溶量が少ないもののほうがより多くの熱処理を必要とすることになるためであると考えられる。

Table 3, 4 には、Fig. 11, 12 から得られる μ_0 - T の変化を $\Delta\mu_0/(\mu_{0av})^2\Delta T$ の値として表わした。またこれらの熱処理条件での μ_0 , Q (1 Mc 室温) の値をも併記した。

Table 3, 4 から、 μ_0 の温度係数は仮焼温度によって系統的に変化していくことを理解することができる。

5. 結 論

初透磁率 μ_0 の温度変化の小さい Ni-Zn 系フェライトを造る目的で、種々の作成条件を検討した結果、次の結論が得られた。

(1) Ni-Zn 系フェライトの μ_0 の温度変化を小さくするためには、単に作成時の熱処理の条件を変えるだけでは飛躍的な向上は得られない。

(2) Ni-Zn フェライトに適当量の Co-フェライトを固溶することによって、 μ_0 の温度変化の模様を任意に変えることができるが、通常フェライト磁心が使用される温度範囲 $-40^\circ\text{C}\sim+50^\circ\text{C}$ で μ_0 の温度変化を

小さくするには $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ および $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成のものでは x は 0.02 から 0.025 の範囲のものがよい。

(3) Co-フェライトの固溶量によって μ_0 が極大になる温度は異なるが、Co-フェライトの固溶量の多いものほどこの温度は高温側に移る。

(4) 同じ熱処理条件では μ_0 の極大の示し方は Co-フェライトの固溶量の多いものほど大きい。

(5) 同じ固溶量の Co-フェライトを含む場合には、焼成温度の高いもののほうが μ_0 の極大の示し方が大きい。

(6) $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ および $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ のいずれの場合でも、 $x=0.025$ 以下のものでは、仮焼を行わなければ、 1270°C 以下の熱処理では $-30^\circ\text{C}\sim+50^\circ\text{C}$ の温度範囲で Co-フェライトの固溶による影響は見られない。

(7) $x=0.025$ 以下のものについて、 μ_0 の温度変化を $-30^\circ\text{C}\sim+50^\circ\text{C}$ の温度範囲でなくするためには、 μ_0 , Q 特性との関係上仮焼を行わなければならないが、結論(4)からわかるように、同じ程度に μ_0 の温度変化をなくするためには Co-フェライトの固溶量の少ないものは焼仮温度を高くしなければならない。

参 考 文 献

- 1) J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites, p. 252 (1959)
- 2) 武井, 和田, 二条, 電学誌, 76, 1 449, (Dec. 1956)
- 3) 城阪, 杉原, 電子機器部品, p. 270, (1960)
- 4) J.K. Galt *et al.*, Phys. Rev. 79, 391 (1950)
D.W. Healy, Jr., Phys. Rev. 86, 1 009 (1952)
- 5) C.M. van der Burgt *et al.*, Philips Res. Rep., 12, 97 (1957)
- 6) R.M. Bozorth *et al.*, Phys. Rev., 99 1 788 (1955)
D.E. Tannenwald, Phys. Rev., 99, 463 (1955)