

LiMnZnフェライトの焼結およびメモリコアの特性に 及ぼす粉碎効果

Effect of Grinding on Sintering of LiMnZn Ferrite
and Electric Properties of Memory Core

上 原 保 彦*
Yasuhiko Uehara

The effect of grinding on the sintering of LiMnZn ferrite was studied. The ferrite powder was wet-ground in a vibration mill at intervals up to 40 hr and the measurements of isothermal shrinkage of these powder compacts were made over a temperature range of 600–900°C. On the Arrhenius plot of $\log (\Delta L/L_0)_{100\text{min}}$ against $1/T$, a change in slope of the straight lines was observed at about 750°C. Below this temperature, the long-time ground sample showed a considerable increase in apparent activation energy and a decrease in sintering rate, compared with the short-time ground sample. It can be concluded that within this temperature range the amorphous layer on the surface of the ground particles disturbs the sintering due to the grain boundary diffusion, and that the abnormal sintering phenomenon consequently occurs. Also, the effect of grinding on some characteristics of the memory core was studied. With an increase in grinding time the signal to noise ratio of core output was remarkably improved in the high drive current range, while the switching speed became somewhat slower. It was also found that the mechanical strength was improved.

1. 緒 言

LiMn, LiNi, LiMnZn フェライトなどのLi系フェライトは、電子計算機用メモリコア材として広く使用されている^{(1)~(3)}。このLi系フェライトは、主成分の一つのLiがアルカリ金属で1価のイオンであること、焼結温度において Li_2O の揮散が生ずる⁽⁴⁾など、化学的な面でも特有の性質がある。われわれは、Li系フェライトメモリコアの製造にあたり、すでに磁気特性に及ぼす粉体処理効果について検討を行なったが⁽⁵⁾、今回、Li系フェライト粉体の粉碎過程で起こる諸構造の変化を特にメカノケミストリーの観点から検討を加え、それが焼結性、焼結体の性質、メモリコア特性などに及ぼす影響について調べた。

粉体のメカノケミカル効果に関して、久保氏⁽⁶⁾は摩砕などの機械的操作によって、粉体の格子欠陥、格子不整、比表面積、表面エネルギーなどが増加し、これが焼結を含む固相反応に影響を及ぼすことを示しており、桐山氏ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾はチタン酸ストロンチウムとストロンチウムフェライト固溶体の焼結およびニオブ固溶ストロンチウムフェライトの物性と焼結の研究において、メカノケミカル効果は、粒界拡散が優勢な条件の焼結に対して効果があるという結果を得ている。

著者は、さきにLiZnフェライト粉体の焼結に及ぼす粉碎効果を調べ、初期焼結過程(約700°C以下の温度領域)において、長時間粉碎試料は短時間粉碎試料に比べて見掛けの焼結活性化エネルギーが大きく、焼結速度が遅いという焼結異常現象をみ、それをメカノケミカル効果の導入によって合理的に説明することができた⁽⁹⁾。今回、LiMnZnフェライト粉体につき同様の検討を行ない、あわせて焼結体の性質、メモリコア特性についても調べた。

2. 実 験

2.1 試 料 の 調 製

実験に用いたLiMnZnフェライトは、焼結促進剤として0.2wt%

の V_2O_5 を含む。原料粉末をライカイ機で乾式混合後、空气中850°Cで2時間仮焼し、その仮焼粉体を振動ボールミルで各0.5, 5, 20, 40時間粉碎し、4種のフェライト粉体を得た。各フェライト粉体にPVAを2.0wt%加え、スプレードライヤで造粒した。この造粒体1.5gをはかり、断面積25mm×4mmの金型中に入れ、1t/cm²の圧力で25×4×約5(mm)の角棒状の成形体を作り、等温収縮率測定用の試料とした。焼結体密度の測定および結晶組織の観察用として、2t/cm²の圧力で8φ×約4mmのペレット状成形体を作成した。成形体密度は4試料ともほぼ同じ値であった。メモリコア用として、外径0.46φ、内径0.29φ、厚さ0.12φのトロイダル成形体を作成した。

2.2 焼 結 実 験

等温収縮量の測定は、セラミックスの熱膨張率の測定と同じ原理の装置を試作して行なった⁽⁹⁾。焼結開始点は桐山氏ら⁽⁷⁾の方法により、初期の熱膨張曲線と収縮曲線を外挿(がいそう)した交点とした。

トロイダル試料、ペレット状試料は白金メッシュにのせて空气中で所定の温度、時間焼結し、酸化しない速度で冷却した。

2.3 X 線 回 折

理学電機ガイガーフレックス、FeK α (鉄対陰極、Mnフィルタ、35kV-10mA)を用いた。

2.4 メモリコア特性の測定

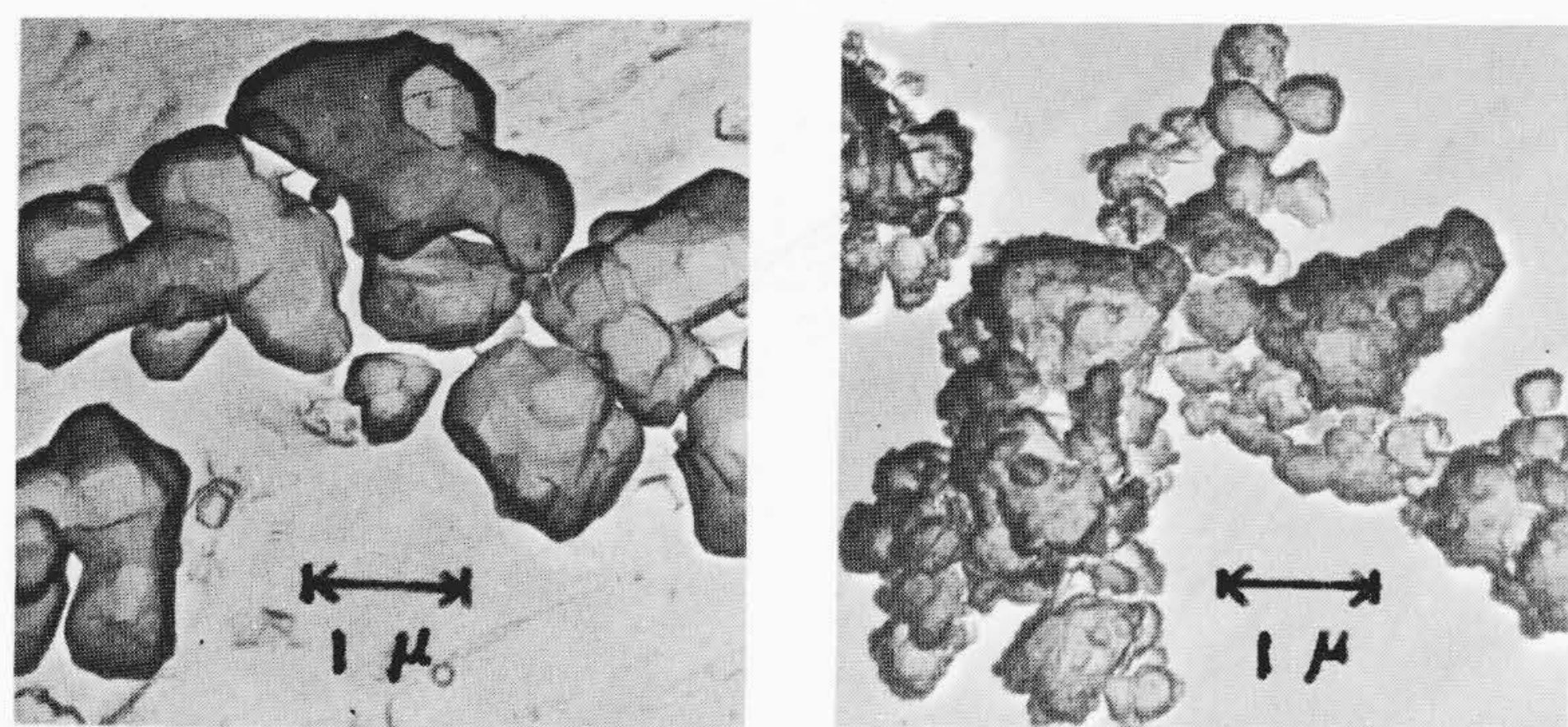
メモリコアのバルス特性は、CTC社製のProgrammed Pulse Generatorで測定した。測定条件は $t_r=t_s=30\text{ns}$, $t_w=500\text{ns}$, $I_{fr}=I_{fw}=640\text{mA}$, $I_{dr}=390\text{mA}$, $I_{dw}=400\text{mA}$, D.N=64個, P R F=50kHz, temp=25±1°Cである。

3. 実験結果および検討

3.1 粉 体 物 性

850°C仮焼粉体は、図1(a)の電子顕微鏡写真に示すように0.4~1.2 μ の粒子からなる。X線分析の結果、スピネル相以外にごく少

* 日立製作所電子管事業部



(a) 850°C 仮焼粒子

(b) 40時間粉碎粒子

図1 フェライト粒子の電子顕微鏡写真

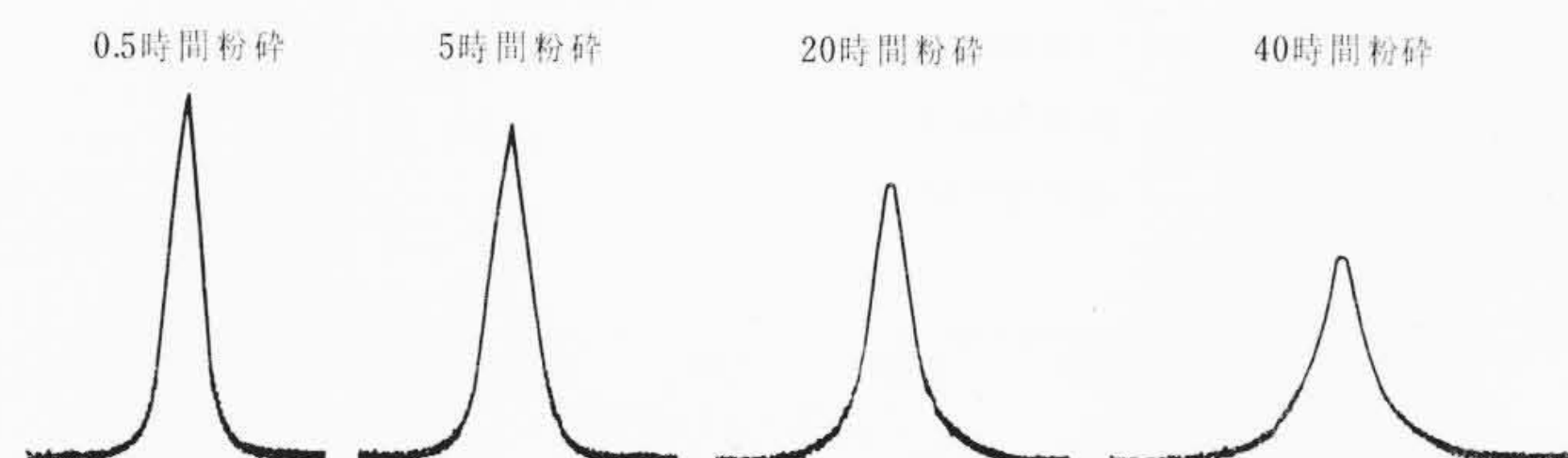


図2 粉碎試料のX線回折図形

量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出された。この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、未反応の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、冷却中に酸化析出した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の両方から成ることを別の実験で確認した。また、仮焼粉体を沸騰水中で煮沸処理すると、極微量の溶出Liが検出された。この溶出LiはNaCl形 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ が熱水に溶けたものであろう。仮焼前の乾式混合でミクロな混合ができていないため、微量の $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ が局所的に生成したものと考えられる。

図1(b)は40時間粉碎した粒子の電子顕微鏡写真である。粒子は小さくなっていると同時に多数の微粉末が生成している。 0.1μ 以下の粒子は無定形微粉末と考えられる。また、一般にフェライト単結晶の研磨面の電子線回折像がハローを呈することが知られていることから、大きい粒子の表面も無定形層が生成しているはずである。

図2は粉碎試料の $2\theta \approx 45^\circ$ の回折線のプロファイルを示したものである。粉碎の進行に連れてピーク強度は減少し、回折線の幅、特に下部における広がりが増加している。この回折線の幅の増加の原因を検討するために、回折線の積分幅を用い、Hall⁽¹⁰⁾の方法により解析した。その際の $B\cos\theta$ と $\sin\theta$ の関係を、回折線(220)、(311)、(400)、(333)について示したのが図3である。粉碎時間とともに直線のこう配は大きくなる。直線のこう配が格子不整に比例することから、粉碎によって結晶粉体の格子不整が増大していくことがわかる。

一方、LiMnZnフェライトは粉碎過程で水とメカノケミカル反応を起こし、粒子表面の O^{2-} の一部が OH^- と置換した層を生成する⁽⁹⁾。

一定量の各粉碎試料を沸騰水中で煮沸処理し、溶出Liを原子吸光分光分析装置で定量した。粉碎時間の増加とともに溶出Li量は増加し、40時間粉碎試料では仮焼粉体の約2.4倍の値を示した。この溶出Liの増加は、湿式粉碎中に粒子表面から水へ溶出したLiによるものと考えられる。

以上の結果から、長時間粉碎した粒子は図4に示すようになっているものと考えられる。

3.2 焼 結

3.2.1 焼結初期過程

一般に成形体試料の焼結初期における収縮率 $\Delta L/L_0$ と焼結時間 t との間には次のような関係がある⁽¹¹⁾。

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K t^P \quad K: \text{定数} \dots \dots \dots (1)$$

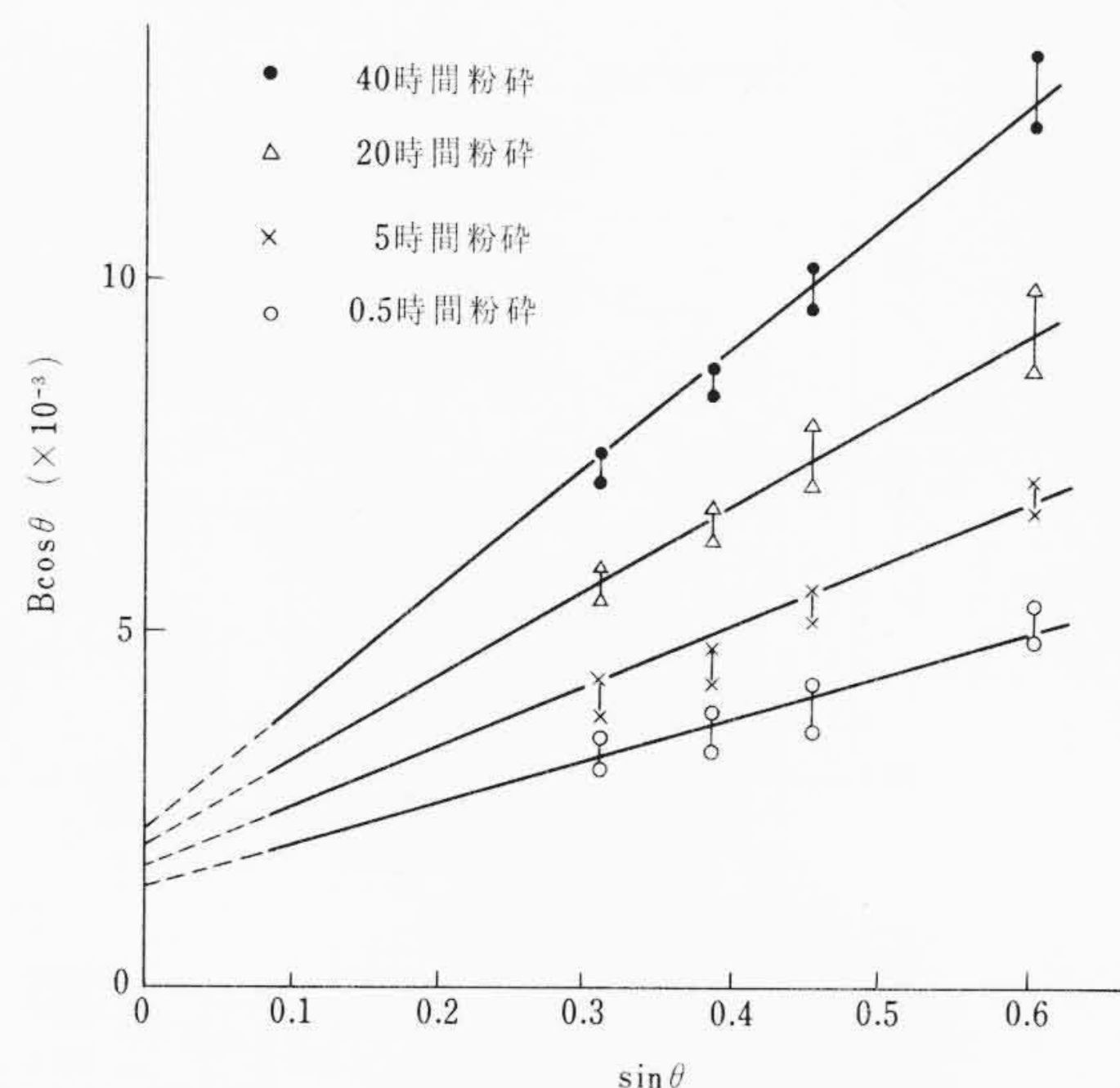
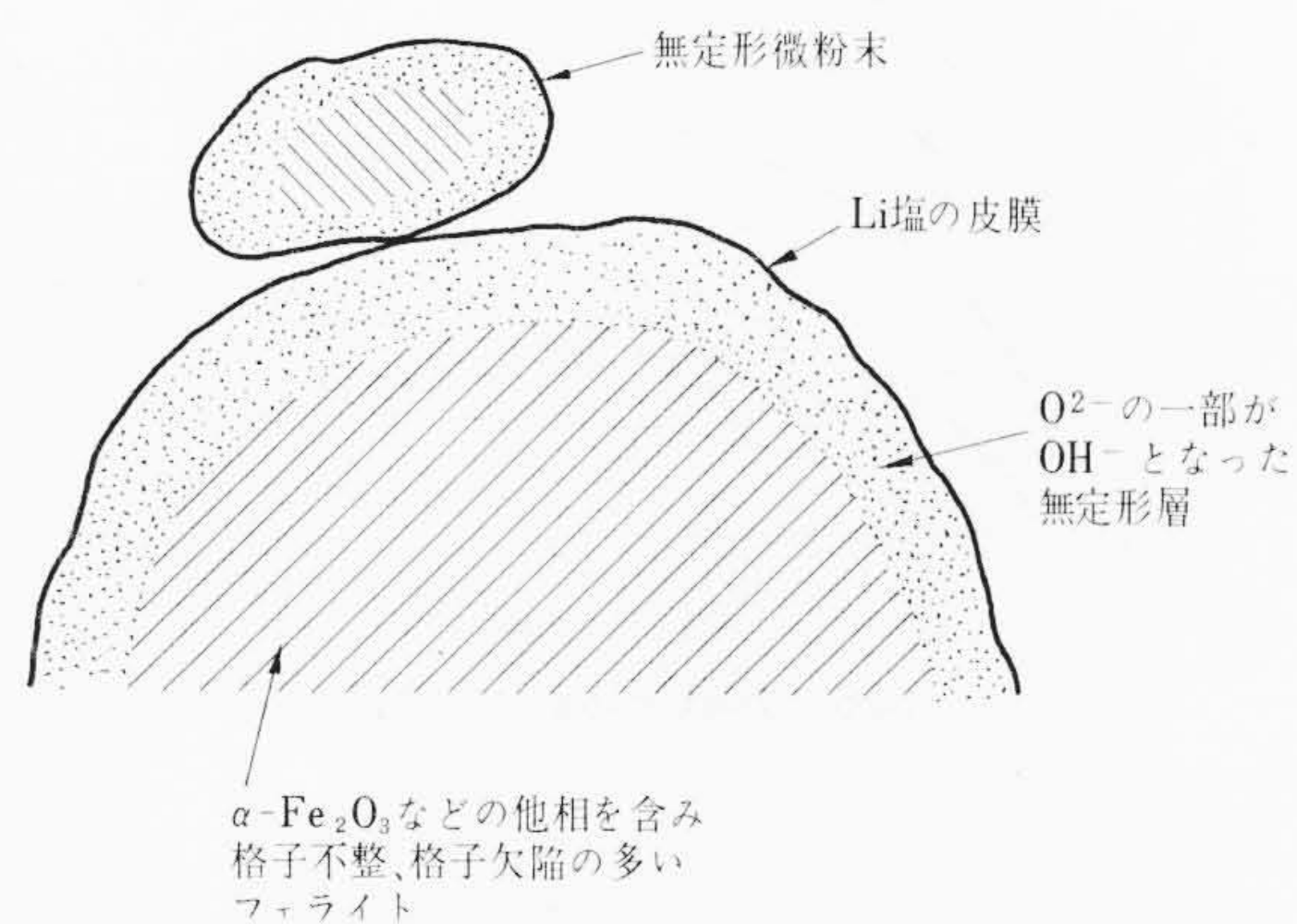
図3 粉碎試料の $\sin\theta$ と $B\cos\theta$ との関係

図4 長時間粉碎したフェライト粒子の状態

P は焼結機構のモデルの選び方、拡散流束の関数形の選び方によって異なる。

粉碎した各試料につき、各温度で収縮率 $\Delta L/L_0$ と時間 t の等温収縮率を測定した。図5は0.5時間粉碎試料と40時間粉碎試料の等温収縮曲線を示すものである。0.5時間粉碎試料では $600\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたってほぼ直線関係が得られ、その直線のこう配 P が $0.25\sim 0.30$ であることから、焼結モデル式と比べてみるとこの焼結過程は粒界拡散の場合とはほぼ一致している。40時間粉碎試料では2～3分までにこの配の大きい収縮があり、それ以後の収縮は、 $600\sim 650^\circ\text{C}$ で小さくなり、 700°C では屈曲変化し、 750°C 以上になってほぼ直線関係が得られる。

このように長時間粉碎試料が約 750°C 以下の低温領域において焼結速度が異常に遅いこと（以下これを焼結異常現象という）は、図6に示した等速昇温における収縮率変化の結果に明確に現われている。すなわち長時間粉碎試料ほど収縮開始温度が高温側にずれている。しかし長時間粉碎試料ではいったん収縮が始まると著しく速く進む。

焼結過程をやや定量的に論ずるために、各試料の等温収縮曲線の100分後の収縮率 $(\Delta L/L_0)_{100\text{min}}$ を $1/T$ に対してArrheniusプロットした(図7)。いずれの試料も約 750°C 付近で直線にクニックがあり、この配は変化している。焼結速度は約 750°C 以下では長時間粉碎試料ほど遅く、見掛けの焼結活性化エネルギーは大きい。このような約 750°C 以下の温度で起こる現象は、一般の焼結とは逆の挙動を示しており、この成因については考察において述べる。

3.2.2 焼結後期過程

焼結中期、後期過程を検討するために、 $8\phi \times 4\text{mm}$ のペレット状成形体を各温度で100分間焼結し、密度変化、結晶組織などを

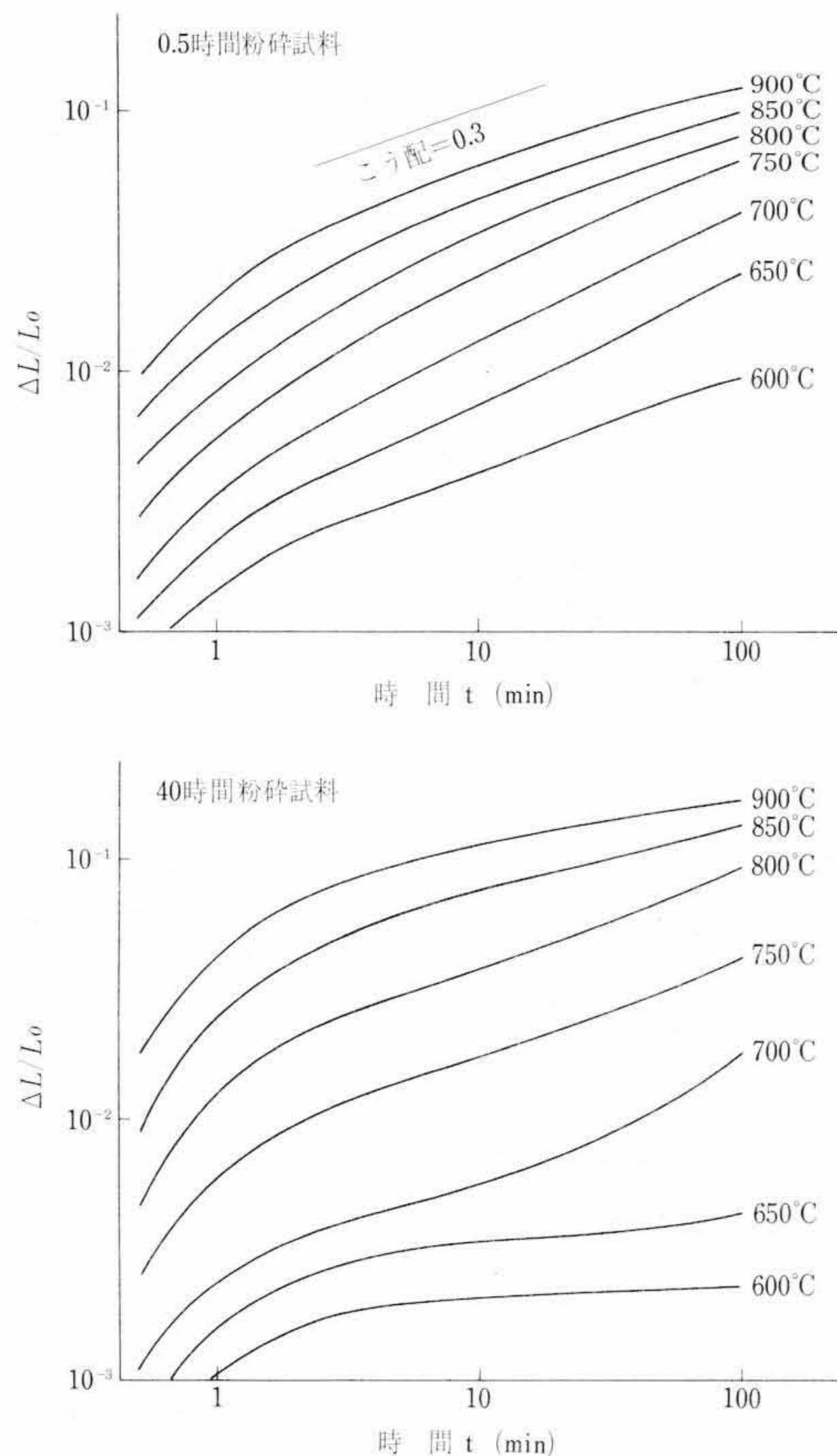
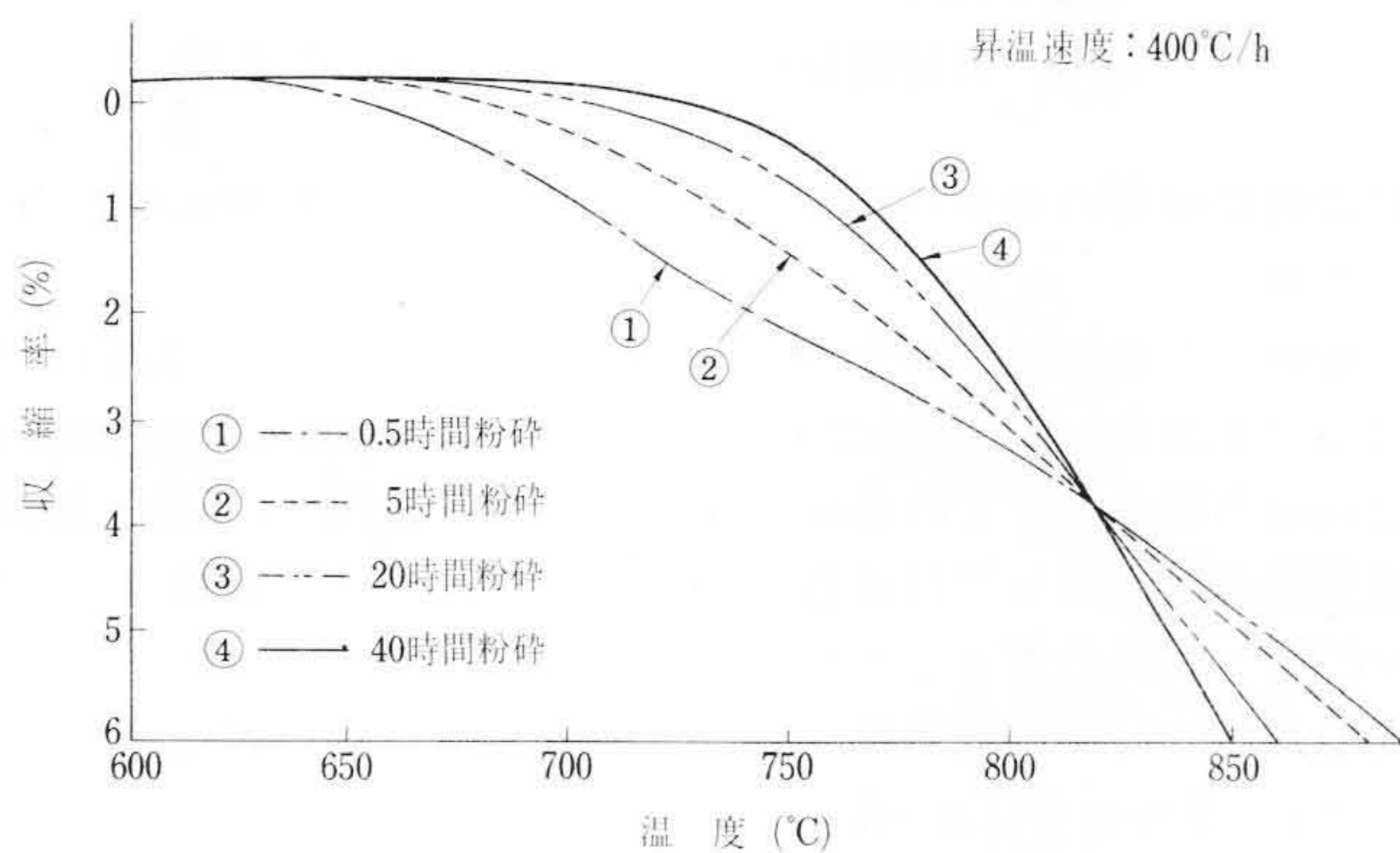
図5 $\log t$ と $\log(\Delta L/L_0)$ の関係

図6 各試料の等速昇温に伴う収縮

調べた。図8は焼結温度と焼結体密度の関係および特定の焼結体の自由表面の走査形電子顕微鏡写真を示したものである。長時間粉碎試料では焼結異常現象のため、約750°C以下の温度において焼結が遅れている。しかし、約750°C以上では長時間粉碎試料のほうが粒度が小さいため焼結は著しく進む。いずれの試料も密度約4.65g/ccで飽和する。飽和値に達するまでは粒界を通して空隙(くうげき)が消滅する過程であり、飽和値に達した後は結晶粒内に閉じ込められた空孔がのがれられなくて焼結体密度がもはや高くない過程である。このフェライトの真比重を4.9g/ccとすれば、4.65g/ccでは約5%の空孔が含まれることになる。

図8に示した結晶組織の走査形電子顕微鏡写真から次の結果が得られた。

- (1) ほぼ同じ密度の焼結体AとA'を比較すると、長時間粉碎試料ほど結晶粒は小さい。
- (2) 微結晶と巨大結晶の混じった混粒組織 (duplex structure) が現われる密度は、0.5時間粉碎試料ではCの4.54g/ccとDの

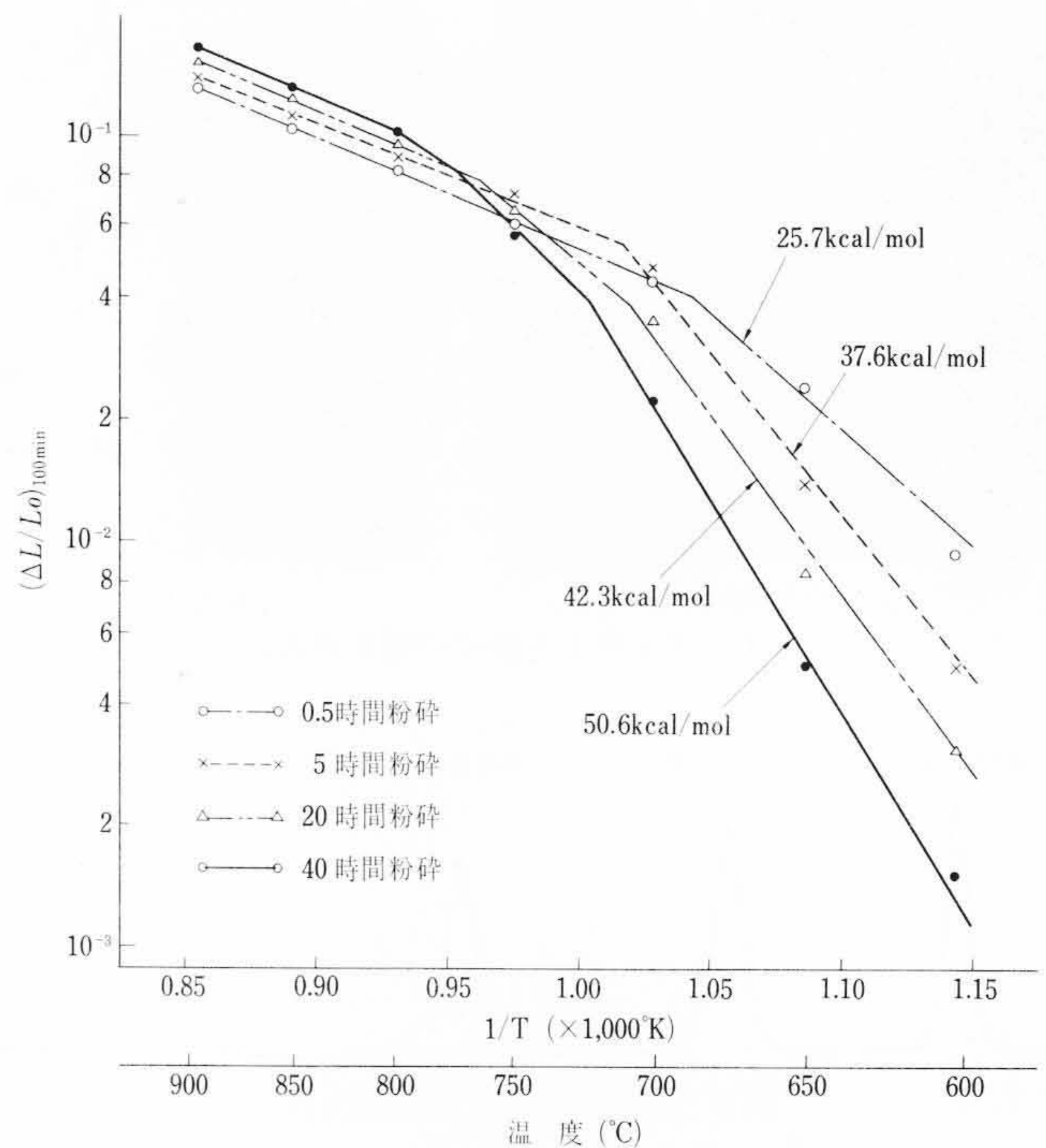
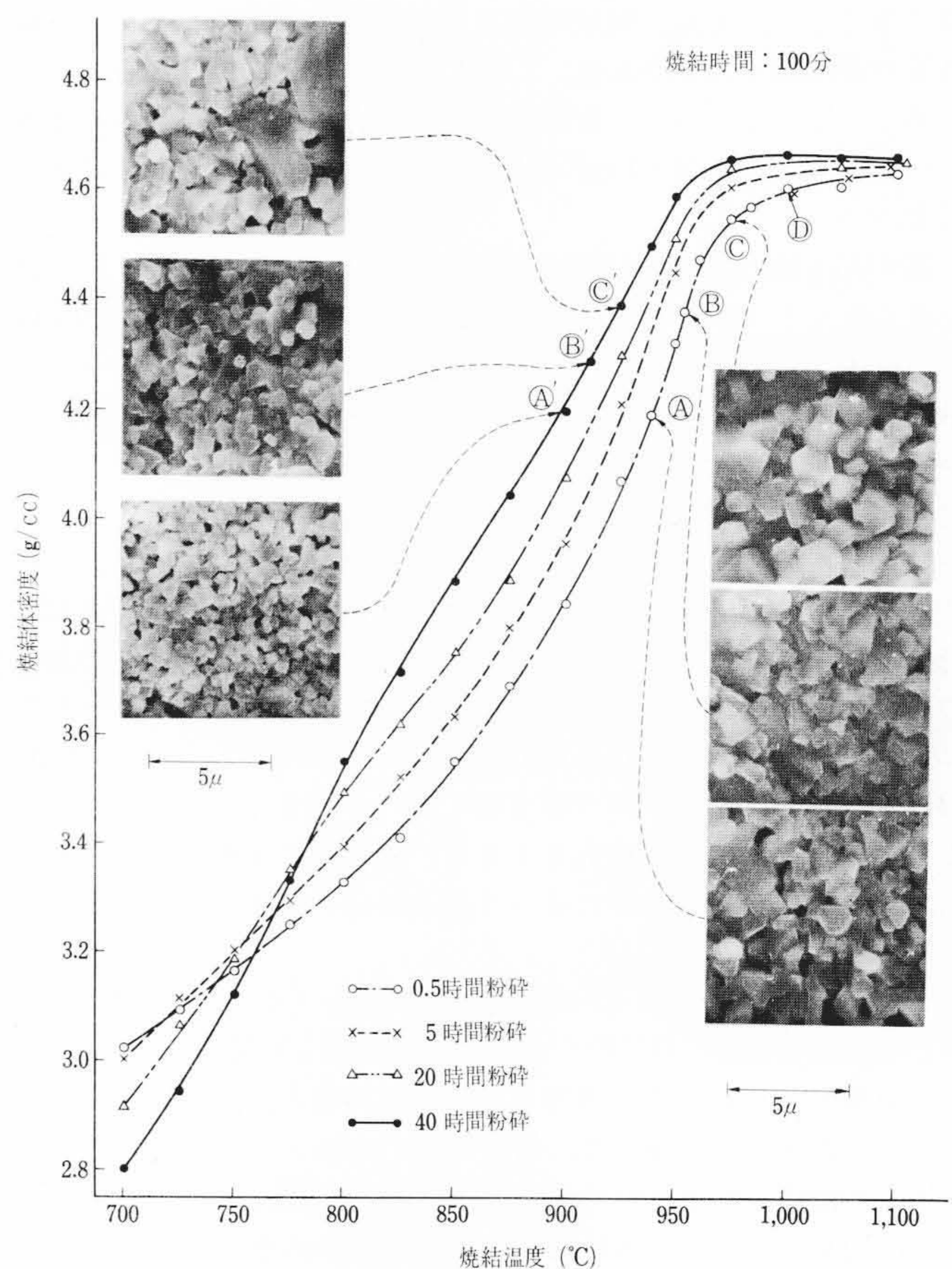
図7 $\log(\Delta L/L_0)_{100\text{min}}$ の $1/T$ プロット

図8 焼結温度と焼結体密度の関係および焼結体自由表面の走査形電子顕微鏡写真

4.59g/ccの間であるが、40時間粉碎試料ではBの4.27g/ccとCの4.38g/ccの間である。すなわち長時間粉碎試料ほど低密度でduplex structureが現われる。

3.3 メモリ特性

メモリコアのパルス特性の評価には、D.F.を横軸に、 $\frac{UV_1}{r_{ih}}$ 、 $tr \frac{DV_z}{r_{ih}}$ を縦軸に描いた材質設計図⁽¹²⁾を用いた。ここで UV_1 は無妨

害出力(mV), DV_z は雑音出力(mV), r_i はメモリコアの内半径, h はメモリコアの厚さ, t_r はパルス立上り時間(ns)で, D.F.(drive factor)は駆動磁場に相当するもので次式で表わされる。

$$D.F. = \frac{I_{f*}}{D_i} \text{ (mA/mil)} \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで I_{f*} は試験電流 ($=0.9I_{fb}$, I_{fb} はフルカーブにおけるブレイク電流), D_i はメモリコアの内径である。材質設計図によって特性評価をすれば, 寸法, 測定条件などの変動パラメータによらない材質のみに帰因する特性評価が可能となる。メモリコアとしては, 所定のD.F.において出力 $\frac{UV_1}{r_i h}$ が大きく雑音 $t_r \frac{DV_z}{r_i h}$ が小さく, すなわち出力対雑音比S/Nが大きいことが望まれる。

各トロイダル成形体を焼結温度を変えて焼結し, 得られたメモリコアのパルス特性を測定し, 材質設計図を作成した。図9の材質設計図から明らかなように, 雑音 $t_r \frac{DV_z}{r_i h}$ は粉砕時間の増加とともに小さくなる。そして雑音 $t_r \frac{DV_z}{r_i h}$ の最低を示すD.F.値は, 粉砕時間各0.5, 5, 20, 40時間でそれぞれ約55, 60, 65, 75 mA/milとなり, 粉砕時間の増加とともにD.F.の大きいほうに移行する。一方, スイッチング時間を表わす $t_s - t_r$ は, 粉砕時間の増加とともに遅くなる。

図10は $UV_1 \approx 50\text{mV}$ のメモリコアの自由表面の走査形電子顕微鏡写真である。いずれもduplex structureは現われていない。これらのメモリコアの平均結晶粒子径および密度は, 図11に示すとおりである。粉砕時間の増加とともに平均結晶粒子径は小さくなり, 密度は大きくなる。

以上のように, 仮焼後の粉砕時間が長いほど高密度で微結晶のメモリコアが得られ, 高駆動磁場領域での出力対雑音比が著しく向上するが, スイッチング速度は若干遅くなる。

3.4 メモリコアの機械的強度

メモリコアの機械的強度は次式の材質強度係数 K で比較することができる。

$$K = F \frac{(OD+ID)}{(OD-ID)^2 H} \text{ (g/mil)} \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで F はメモリコアが破壊するときの機械的荷重強度(g), OD , ID , H はメモリコアの外径, 内径, 厚さ(mil)である。

図12は $UV_1 \approx 50\text{mV}$ のメモリコアの材質強度係数と粉砕時間との関係を示したものである。仮焼後の粉砕時間が長いほど, すなわち高密度で微結晶のメモリコアほど材質強度係数は大きい。Rasmussenら⁽¹³⁾は焼結体の強度 S と結晶粒の大きさ G , 空隙率 P との間に,

$$S = k G^{-a} e^{-bp} \quad k, a, b: \text{定数} \quad \cdots \cdots (4)$$

の関係を得ており, われわれの実験結果もこの式で説明できる。

4. 考 察

一般に長時間粉砕した粉体ほど粒度が小さくひずみエネルギーの蓄積が多いために低い温度から焼結が始まる⁽¹⁴⁾。本実験では一般とは逆に長時間粉砕試料ほど焼結開始温度が高温側にずれるという焼結異常現象が現われた。以下, 焼結異常現象について考察する。

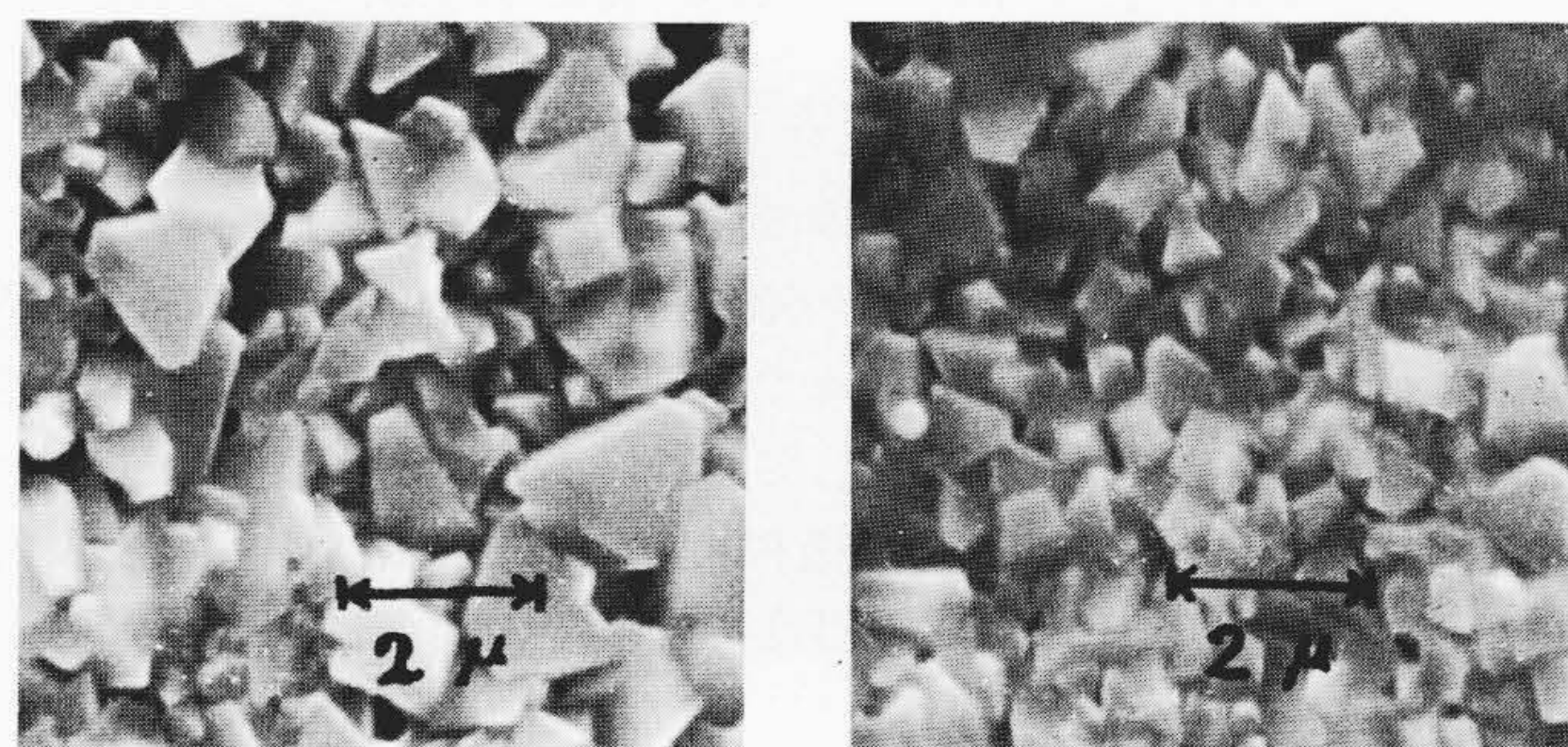


図10 $UV_1 \approx 50\text{mV}$ のメモリコアの自由表面の走査形電子顕微鏡写真

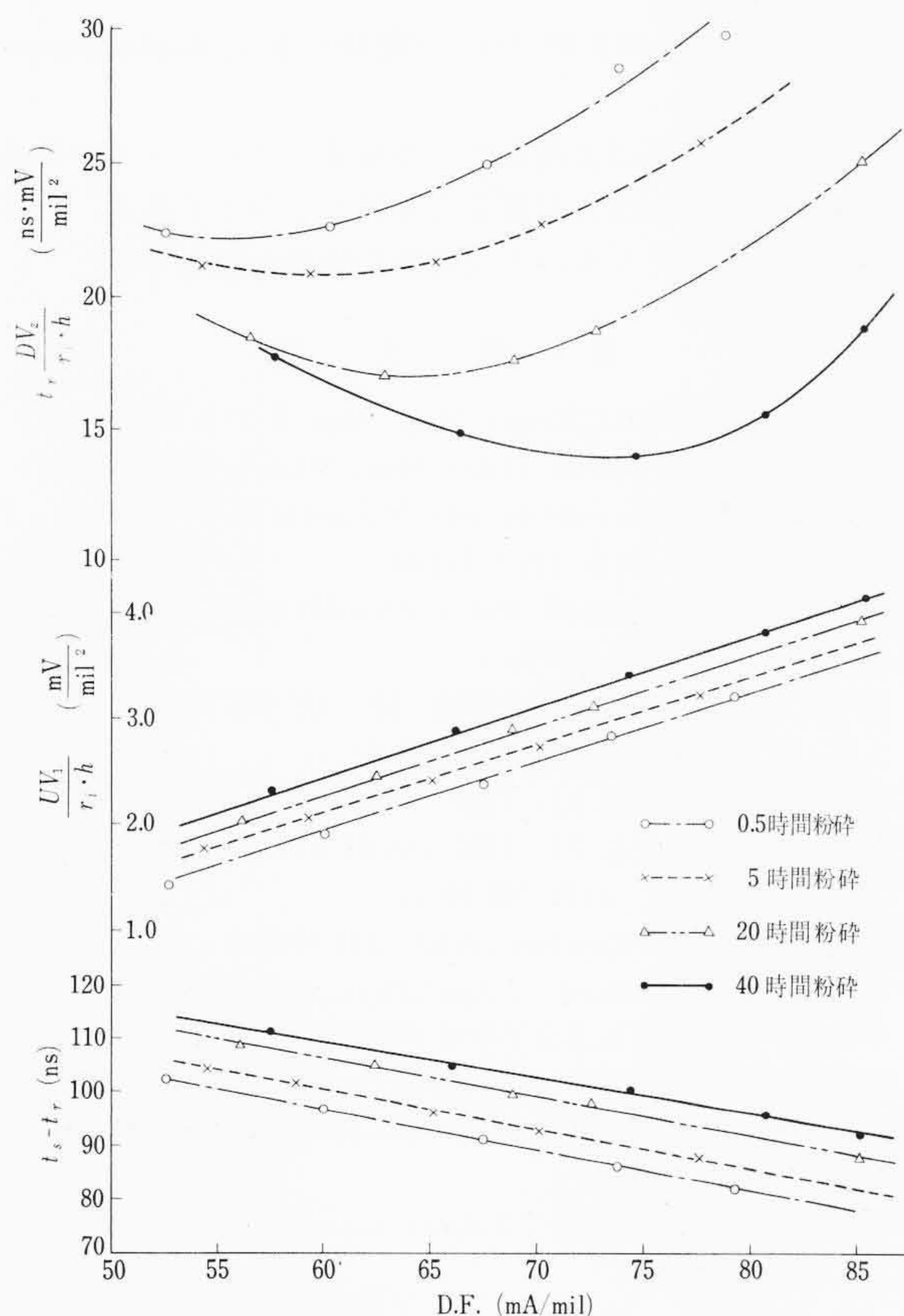


図9 粉砕時間によるメモリ特性の変化

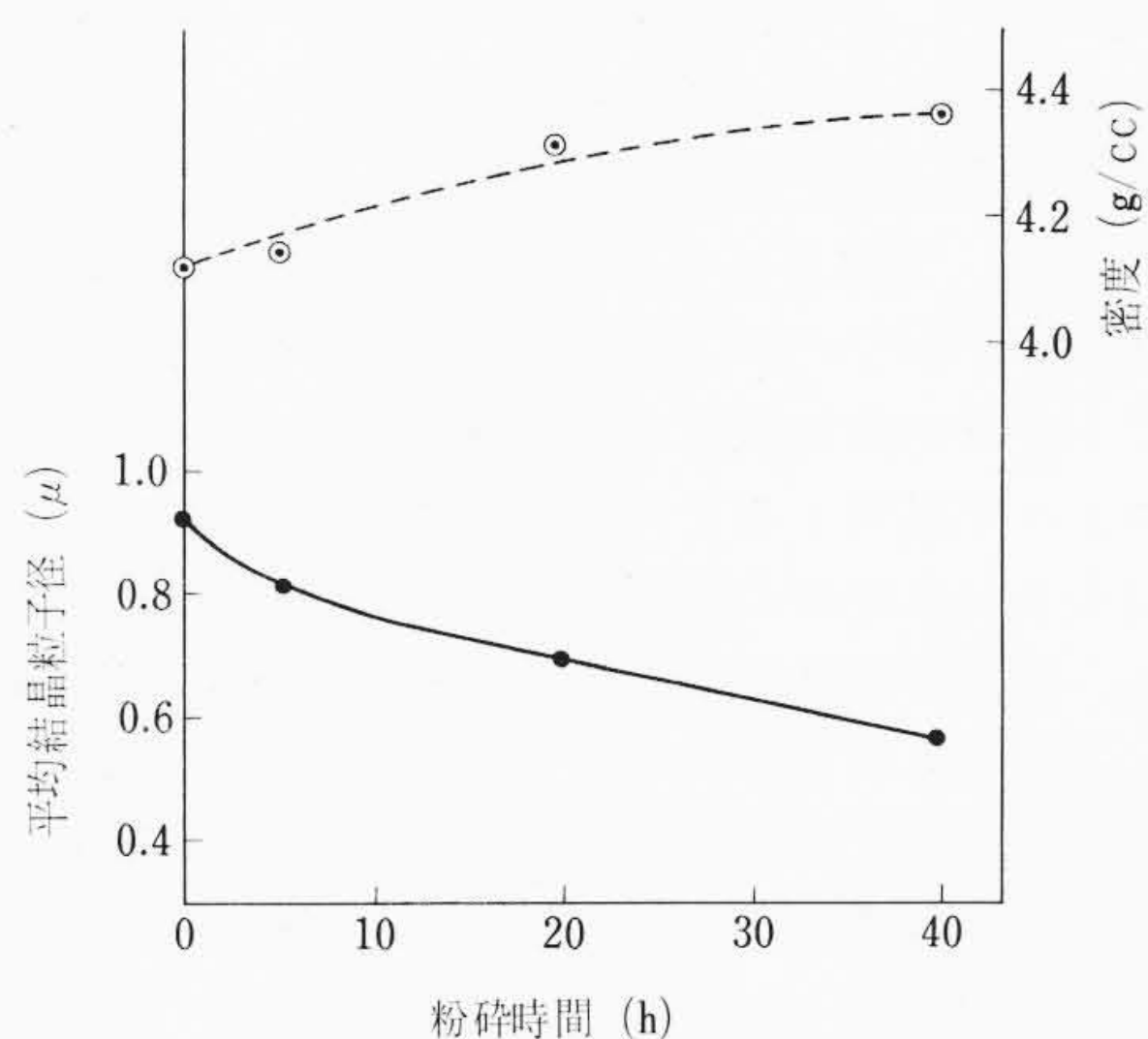


図11 粉砕時間と $UV_1 \approx 50\text{mV}$ のメモリコアの密度, 平均結晶粒子径との関係

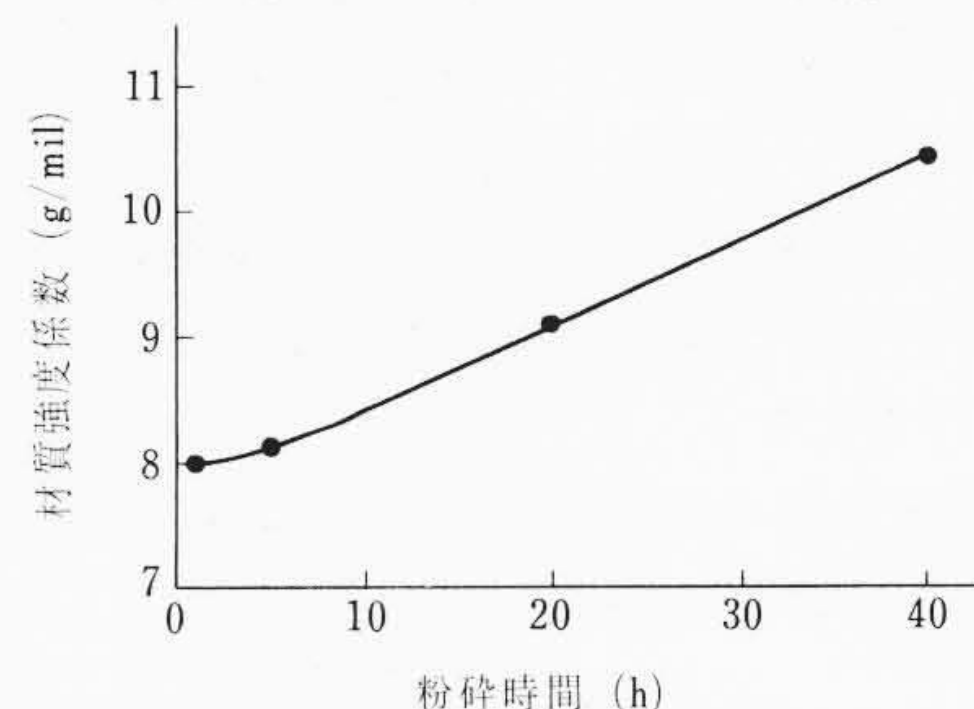


図12 粉砕時間と $UV_1 \approx 50\text{mV}$ のメモリコアの材質強度係数との関係

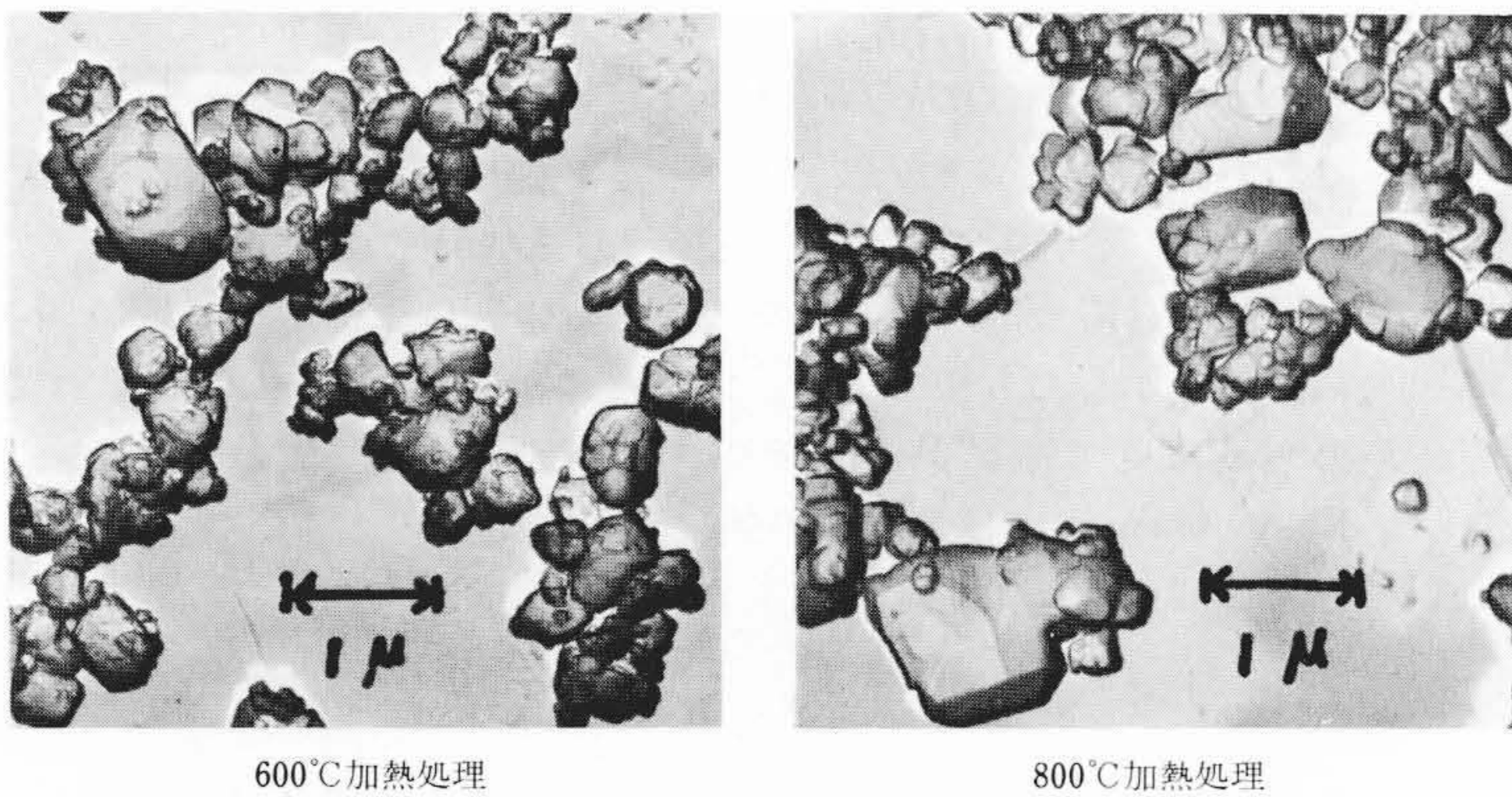


図13 40時間粉碎後各温度で1時間加熱処理した粒子の電子顕微鏡写真

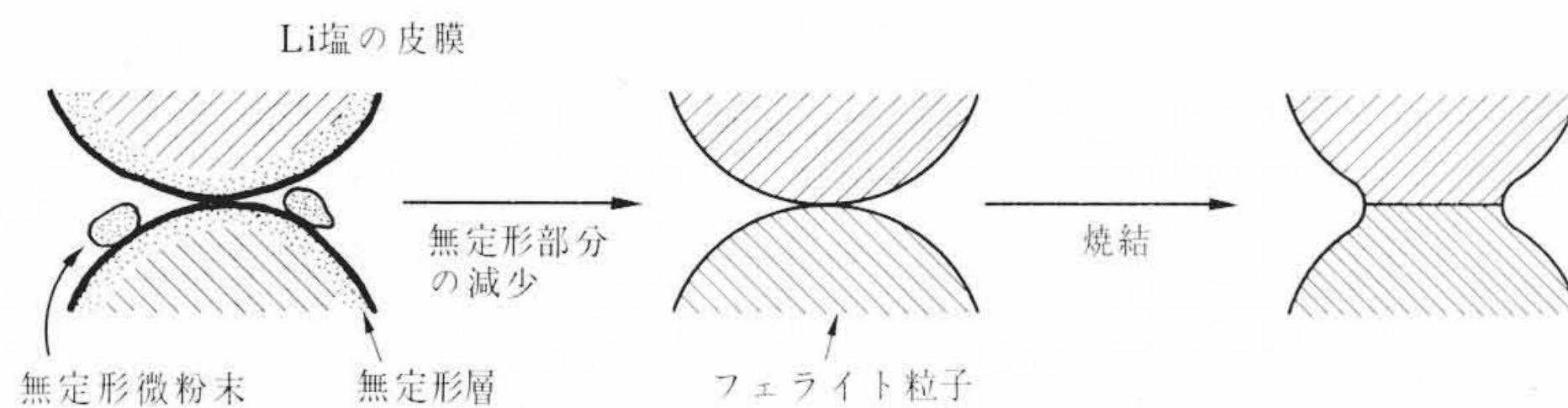


図14 長時間粉碎した粉体の焼結初期段階のモデル図

最初に、長時間粉碎した粉体の加熱処理による変化を調べた。図13は、40時間粉碎した粉体を600°Cおよび800°Cで各1時間加熱処理した試料の電子顕微鏡写真である。600°C加熱処理では加熱処理しない試料(図1(b))と比較して粒子表面がやや円滑になっている。800°C加熱処理では無定形微粉末の大部分は消滅し、粒子表面はいっそう円滑になる。この温度では粒子表面の無定形層はスピネル構造のフェライト結晶にほぼ回復しているであろう。

これらの結果から長時間粉碎試料の焼結機構を考えてみると、図14のモデル図に示したようになり、無定形部分の存在が焼結を妨げて焼結開始温度が高温側にずれ、見掛けの焼結活性化エネルギーを大きくしているものと考えられる。これを裏付ける実験として、40時間粉碎した粉体を600~800°Cで各1時間加熱処理し、無定形部分を減少あるいは消滅させた粉体につき焼結実験を行なった。図15は各成形体を等速昇温(400°C/h)した場合の収縮率変化を示したもので、予想どおり高温で加熱処理した粉体ほど、すなわち無定形部分が少ないほど焼結開始温度は低温側にずれている。

以上のように焼結異常現象の成因を粒子表面の無定形層を考慮することによって説明することができたが、粉碎中に振動ボールミルから混入した摩耗鉄の影響についても考察しておく必要がある。それは、微量の摩耗鉄が粒界拡散による焼結に影響を及ぼしているかも知れないからである。これにつき種々検討した結果、摩耗鉄の焼結に及ぼす影響は少ないことが確かめられた。また、粒子表面のLi塩の皮膜も、焼結に及ぼす影響は少ないことが確かめられた。

本実験に用いたフェライトには、焼結促進剤として0.2wt%の V_2O_5 が添加してあるが、 V_2O_5 無添加の場合には焼結異常現象は全く現われない。この理由は、 V_2O_5 無添加の場合には焼結開始温度が約900°Cとなり、この温度では無定形層はすでに消滅しているからである。結局、焼結異常現象は(1)長時間粉碎によって粒子表面に無定形層が形成される (2)焼結促進剤の作用によって焼結開始温度が600°C付近になる、という二つの条件が満たされた場合に生ずる。無定形層の厚さは、粒界拡散に寄与する粒界の幅の約25 Å⁽⁷⁾以上が必要と考えられる。

5. 結 言

(1) 0.2wt%の V_2O_5 を含むLiMnZnフェライト粉体を各0.5, 5,

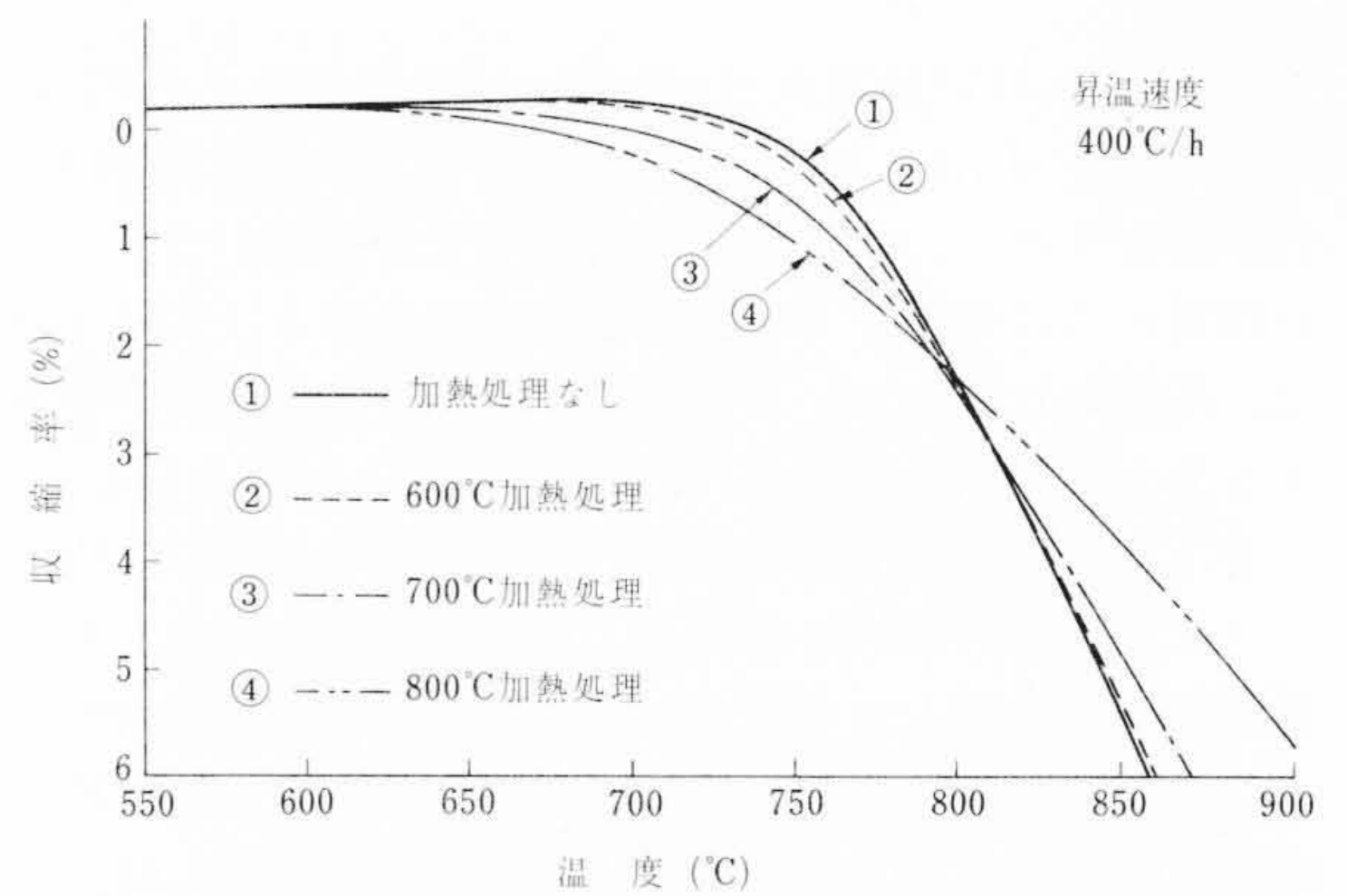


図15 40時間粉碎後各温度で加熱処理した試料の等速昇温による収縮

20, 40時間湿式粉碎し粉体物性を調べた。長時間粉碎試料は図4のように示される。

(2) これらの試料の焼結機構を知るために成形体を作り、600~900°Cの温度領域の等温収縮量を求め、 $\log(\Delta L/L_0)_{100min}$ を $1/T$ に対してArrheniusプロットした結果、約750°Cの温度で直線に折点が現われ、約750°C以下では長時間粉碎試料は短時間粉碎試料に比べて見掛けの焼結活性化エネルギーが大きく、焼結速度が遅いという焼結異常現象がみられた。これにつき考察し、約750°C以下の温度領域では粒子表面の無定形層が粒界拡散による焼結を妨げているとの結論を得た。

(3) 高温側では長時間粉碎試料ほど焼結が進み、duplex structureが現われやすい。

(4) 長時間粉碎試料ほど高密度で微結晶のメモリコアが得られ、高駆動磁場領域での出力対雑音比が著しく向上するが、スイッチング速度は若干遅くなる。また機械的強度も向上する。

参 考 文 献

- (1) A.P.Greifer: IEEE Trans. Mag., Mag-5, 777 (Dec.1969)
- (2) A.H.Agajanian: IEEE Trans. Mag., Mag-6, 90 (Mar.1970)
- (3) R.Takahashi, T.Kurokawa and M.Inadachi: "Ferrites" P.454 Proc.Int. Conf., July 1970, Japan
- (4) D.H.Ridgley, H.Lessoff and J.D.Childress: J.Amer.Ceram. Soc., 53, 304 (June. 1970)
- (5) 田嶋, 上原, 小田原: 日立評論 52, 135 (昭45-2)
- (6) 久保: 化学と工業 16, 901 (昭38-8)
- (7) 桐山, 田端: 工化誌 71, 1385 (昭44-9)
- (8) 桐山, 山村: 工化誌 71, 1390 (昭44-9)
- (9) 上原: 工化誌 74, 2415 (昭46-12)
- (10) W.H.Hall: Proc.Roy.Soc., A 62, 741 (1949)
- (11) W.D.Kingery, M.Berg: J.Appl.Phys., 62, 1205 (Oct.1955)
- (12) 小田原, 中島: 電気通信学会電子回路部品・材料研究会資料, 資料番号C P M67-25 (1967-08)
- (13) J.J.Rasmussen, G.B.Stringfellow, et al.: J.Amer.Ceram.Soc., 48, 146 (Mar.1965)
- (14) D.Lewis, M.W.Lindley: J.Amer. Ceram.Soc., 49, 49 (Jan.1966)