

Mn-Zn フェライト単結晶における研摩加工と磁気特性の関係*

一ノ瀬 幸雄**

Effect of Mechanical Polishing on the Magnetic Properties
of Mn-Zn Ferrite Single Crystal.

Yukio ICHINOSE

The effect of mechanical polishing on the magnetic properties of the single crystal of Mn-Zn ferrite was fundamentally investigated. The following results were obtained.

(1) The effect of mechanical polishing depends on the crystalline axis, and the order of effectiveness is as follows:

$(100) > (110) > (111)$

$\{<100>(001)\} > \{<110>(001)\} > \{<111>(011)\}$

(2) The depth of the deformed surface layer ($1 \sim 2 \mu\text{m}$) increases with increase of the polishing-powder size. The magnetic properties are recovered after etching out the deformed layer.

(3) The crystal structure of the deformed surface layer is found by electron beam diffraction to be amorphous or ultra fine-grained.

1. 緒 言

Mn-Zn 単結晶フェライトは、磁気的性質および機械的耐摩耗性の優秀さから、オーディオあるいはビデオ・レコーダの磁気ヘッドとして広く利用されている。これらの磁気ヘッドの製造は、フェライトが硬く脆いという性質のためにすべての加工工程が研削、研摩などの機械加工により行なわれる。しかも最終工程においても“サブミクロン”という寸法精度を確保しなければならないために、通常定盤を用いるラップ研摩により鏡面に仕上げられ、そのままの状態で使用される。この場合、研摩面には加工変質層あるいは加工歪が残留しており、フェライトの磁気特性を劣化し、さらには磁気ヘッドの性能を低下することとなる。このような観点から、すでに馬場ら¹⁾および木下ら²⁾は加工法のちがいが透磁率および磁化曲線におよぼす影響を調べ、これらの磁気特性が著しく変化することを見出している。そして、これが加工表面近傍に生ずる加工変質層の構造に密接に関係していることを指摘している。

以上のように、Mn-Zn 単結晶フェライトを磁気ヘッドに加工する場合その加工法は極めて重要な問題を含んでいる。本研究は、この問題をあらためて取上げたもの

で、特に最終工程における鏡面仕上げ加工が磁気特性におよぼす影響を、単結晶の結晶面および方位、ならびに試料厚さと関連して基礎的に調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

用いた Mn-Zn フェライト単結晶は、結晶異方性 K_1 、磁気ひずみ λ_s がともに零付近の組成 (30mol% MoO₃, 20mol% ZnO, 残部 Fe₂O₃) を狙ってブリッジマン法により作製されたもので、外径35mmφ、長さ100mm 程度の大きさの単結晶である。この単結晶の成長軸に沿った

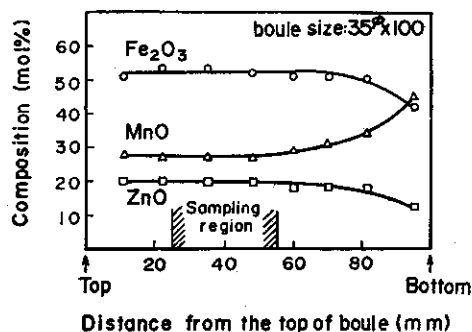


Fig. 1 Chemical composition of a boule of the Mn-Zn ferrite single crystal grown by Bridgman method.

* 原稿受付 昭和54年1月30日

** 長岡技術科学大学 (長岡市上富岡町長峰1603-1)

Table 1 Comparison of polishing methods.

	Equipment	Polishing material		Polishing rate	XX Coarseness	XXX Flatness
		Disc	Powder(Size)			
Method 1	Lapmaster	FC ^x	Alumina ($\approx 10 \mu\text{m}$)	$\mu\text{m}/\text{min}$ ~3	μm ~0.07	0.1~ 0.25 μm
Method 2	Lapmaster	FC	Alumina ($\approx 4 \mu\text{m}$)	~1	~0.04	0.1~ 0.2
Method 3	Lapmaster	Sn	Diamond compound ($\approx 1 \mu\text{m}$)	~0.3	~0.02	0.1~ 0.2

(load $\approx 500\text{g}/\text{cm}^2$, rotation of disc = 50 r.p.m.)

X FC : cast iron

XX Coarseness is shown with maximum height Hmax.

XXX Flatness is shown with height per 10 mm

化学分析結果は、Fig. 1 に示すようであり、配合組成と大巾なずれはないが、単結晶後端において ZnO および Fe_2O_3 の減少、MnO の増大がみられる。これはブリッジマン法の大きな欠点である。この単結晶から組成変動の比較的少い領域を選び、特定な結晶面および方位をもつ環状試料（外径 3 mm ϕ 、内径 2 mm ϕ 、厚さ 0.5 mm）および棒形試料（外寸約 4 mm、内寸約 2 mm、厚さ 0.5 mm）を超音波加工により打抜き、予め 900°C、2 h アルゴン雰囲気中でひずみ取焼鈍を行なった後、厚さ 0.2 mm になるように研磨条件をかって試料の両面を鏡面に仕上げた。

2.2 研磨条件

比較検討した研磨条件は、Table 1 に示すように最終の研磨工程における荒仕上げ、中仕上げ、ならびに鏡面仕上げに相当する 3 通りの方法で、それぞれに相当する研磨砥粒の大きさをかえて行なった。それらの条件で研磨したものの表面状況は Table 1 に併記したようである。

2.3 磁気測定および電子回折

以上のようにして鏡面仕上げされた試料をもとに熱リン酸により試料表面に生じた加工変質層（あるいは加工歪層）を徐々に除去しながら、その都度磁気測定ならびに電子回折を行ない、それらの変化を追跡することにより研磨加工の影響を調べた。

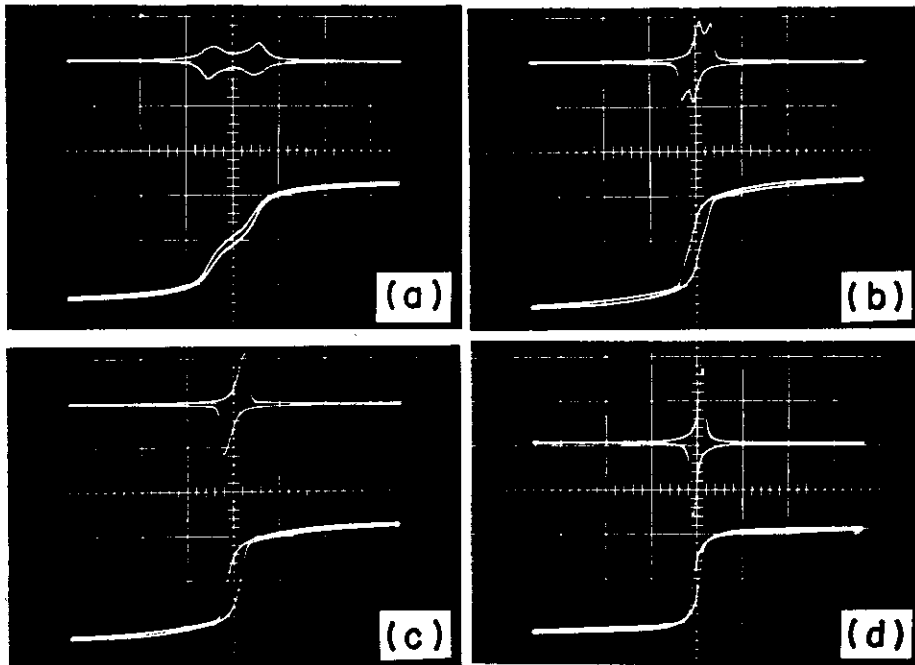
磁気特性の測定としては、主として直流磁化測定装置により磁化曲線（B-H 曲線）を、またベクトルインピーダンスメータにより高周波透磁率 μ_i を適宜測定した。

3. 実験結果と検討

3.1 研磨条件と B-H 曲線の関係

(1) 予備実験 まず予備実験として通常の工程（荒仕上げ、中仕上げ、鏡面仕上げの順）で仕上げられた特定結晶面を面内にもつ環状試料について交流 B-H 曲線の測定を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。これにより研磨加工の磁気特性におよぼす影響は（100）面で最も大きく、ついで（110）面、（111）面の順に小さくなることがわかった。

(2) 直流 B-H 曲線 予備実験の結果から最も顕著な変化を示した（100）面の環状試料について、荒仕上げ、中仕上げ、鏡面仕上げの 3 通りの研磨加工のちがいが磁気特性におよぼす影響をさらに比較検討した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は、左方から右方へ向って、研磨加工により生じた表面の加工変質層を熱リン酸エッチングにより除去しながら、その都度測定した直流 B-H 曲線を除去量に対して示したものである。B-H 曲線は、加工変質層の除去とともに鋭く立ち上がり、回復していく過程がみられる。この回復は、いわゆる応力緩和によるものであり、この変化を磁気異方性エネルギーの大きさを表わす異方性磁場 H_k （B-H 曲線の傾斜の延長が飽和磁化と一致する点の磁場の大きさ）の表面除去量に対する変化として示した結果が Fig. 4 である。この結果によれば、研磨条件により加工変質層の深さは異なり、荒仕上げの場合最も深く、ついで中仕上げ、鏡面仕上げの順に浅くなる。これは砥粒サイズが表面の加工変質層の深さを強く支配することを意味する。同様に、結晶面のちがいによる研磨加工の H_k におよぼす影響を調べた結果は、Fig. 5 に示すようであり、（100）面において大き



(a) (100) plane as polished
(b) (110) plane as polished
(c) (111) plane as polished
(d) (100) plane as etched by $5\mu\text{m}$ from polished surface.

Fig. 2 Change of the B-H curve of a ring sample with crystalline plane.

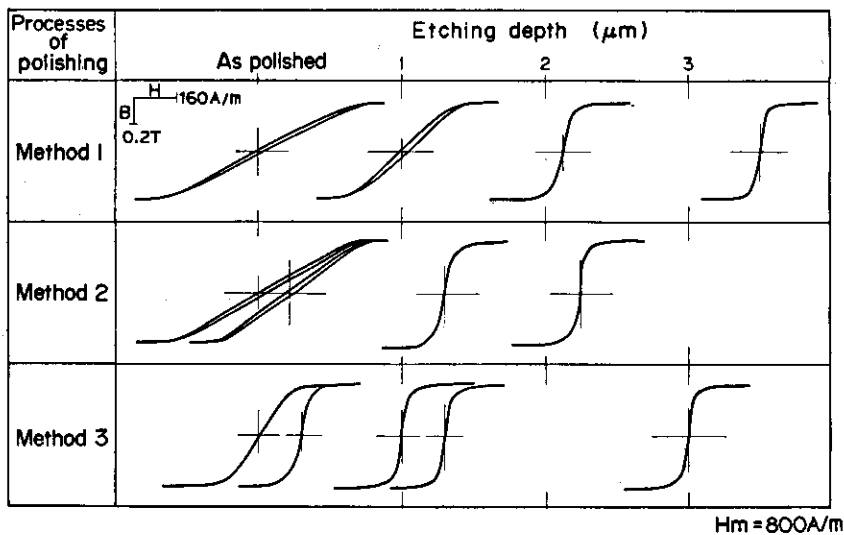


Fig. 3 Dependence of the B-H curve of a ring sample of (100) plane on the polishing method and on the etching depth.

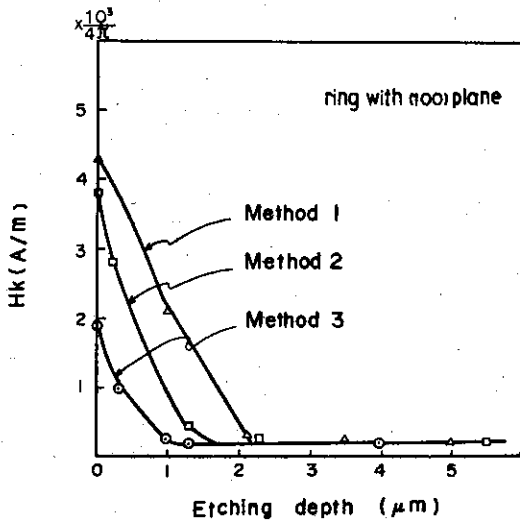


Fig. 4 Dependence of the anisotropy field H_k -etching depth relationship on the polishing method.

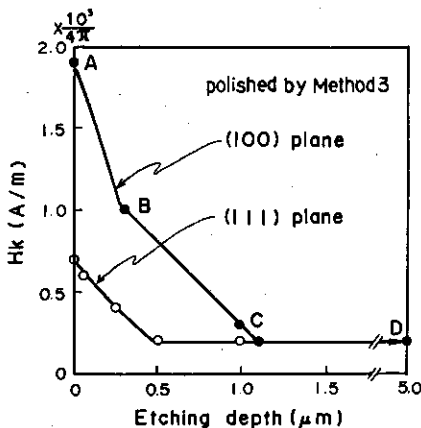
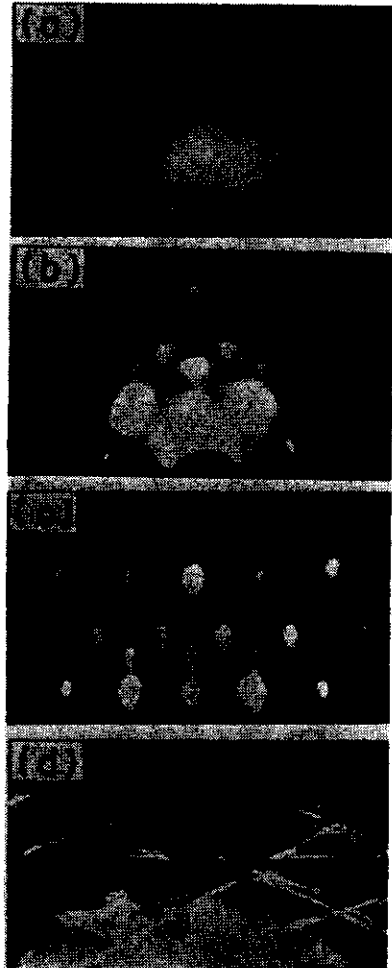


Fig. 5 Dependence of the anisotropy field H_k -etching depth relationship on the crystalline plane.

く、(111) 面において小さい。これは磁気ひずみの異方性 (λ_{100} および λ_{111}) と密接に関連している問題である⁴⁾ が、また結晶のへき開性にも強く依存している問題と考えられる。例えば、Mn-Zn 単結晶フェライトにおいて機械摩耗が (111) 面で大きく、(100) 面で小さいという広田⁹⁾ の実験結果とも密接に関係していると思われる。このように、Fig. 4 および Fig. 5 の結果から、研摩加工の磁気特性におよぼす影響は (100) 面で大きく (111) 面で小さい。また、(100) 面での加工変質層の深さは荒仕上げの場合約 $2 \mu\text{m}$ 、中仕上げの場合約 $1.5 \mu\text{m}$ 、



(a) as polished (point A)
(b) as etched by $0.03 \mu\text{m}$ (point B)
(c) as etched by $1.0 \mu\text{m}$ (point C)
(d) as etched by $5.0 \mu\text{m}$ (point D)

Photo. 1 Change of the electron beam diffraction pattern with etching depth.

鏡面仕上げの場合約 $1 \mu\text{m}$ である。これらの値は (111) 面においては約 $1/2$ になると判断される。

(3) 電子回折 以上のように研摩加工による磁気特性の変化は、まさに表面に生じた加工変質層に基因している。そこで実際表面がどのように変質しているかを調べるために、Fig. 5 中に明示した点 A, B, C ならびに D における電子回折パターンを観測した。Photo 1 はその結果を示したものである。研摩加工のままの点 A では非晶質あるいは微結晶の状態を示すハロー状パターンが、そして点 B および C では結晶性を示すスポットが次第に明瞭となり、点 D に到ると遂に完全結晶性とみられる菊

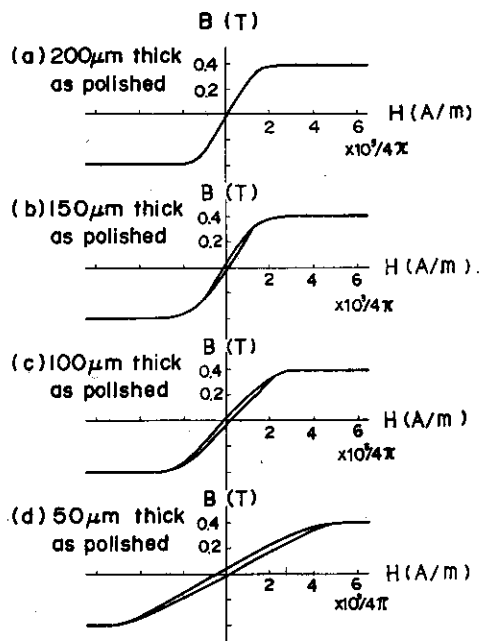


Fig. 6 Effect of the thickness of an as-polished ring sample (method 3) on the B-H curve.

地線の現われた回折パターンを観察することができる。これらの電子回折パターンと H_k の変化はそれぞれ非常によい対応を示しているといえる。これらの結果から、試料表面に生じた僅かな加工変質層は結晶内部にまでそのひずみ場をおよぼし磁気ひずみと作用して磁気特性を変化させるものと考えられる。

3.2 試料厚さと B-H 曲線の関係

上述のように極く表面近傍の加工変質層のひずみ場が結晶内部にまで影響をおよぼし磁気特性を変化させることが知られた。こうした場合磁気特性は試料の厚さにも強く依存して変化する筈である。これまでの実験においては環状試料の厚さ 0.2mm を基準として検討してきたが、ここでは試料厚さをそれ以下にかえたとき研磨加工の影響が B-H 曲線にどのように表われるかを検討した。その結果を Fig. 6 に示す。明らかに試料厚さを薄くすると加工変質層の影響が顕著になることが知られる。念のため、このときの H_k を試料厚さ d の変化として整理すると Fig. 7 に示すように $H_k \propto 1/d$ なる直線関係がえられる。つまり、このことは研磨条件および結晶面を決めれば研磨加工により蓄積される内部応力は一定であるということの意味している。

3.3 結晶方位と B-H 曲線の関係

結晶方位をかえた場合における研磨加工の B-H 曲線

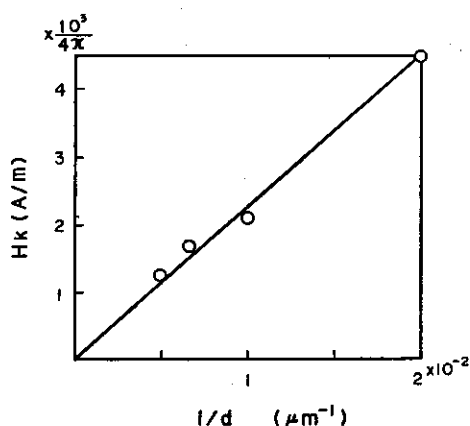


Fig. 7 Correlation between the anisotropy field H_k and the reciprocal thickness $1/d$ of ring sample as polished.

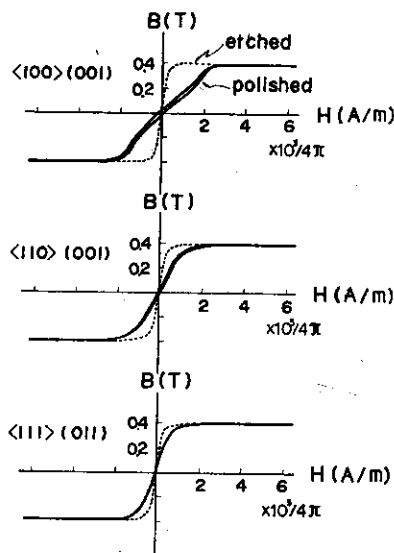


Fig. 8 Effect of the crystalline axis and plane on the B-H curve of a window-like ring (polished by method 3).

におよぼす影響について枠形試料を用いて同様な方法で検討した。その結果は Fig. 8 に示すように $\langle 100 \rangle (001)$ 方位において最も大きく、ついで $\langle 110 \rangle (001)$, $\langle 111 \rangle (011)$ 方位の順に小さくなる。この結果においても先の環状試料における場合と同様に磁気ひずみの異方性が密接に関連している問題であると考えられる。

4. 考 察

Mn-Zn 単結晶フェライトの磁気特性におよぼす研磨加工の影響は、(100) 面および $\langle 100 \rangle (001)$ 方位にお

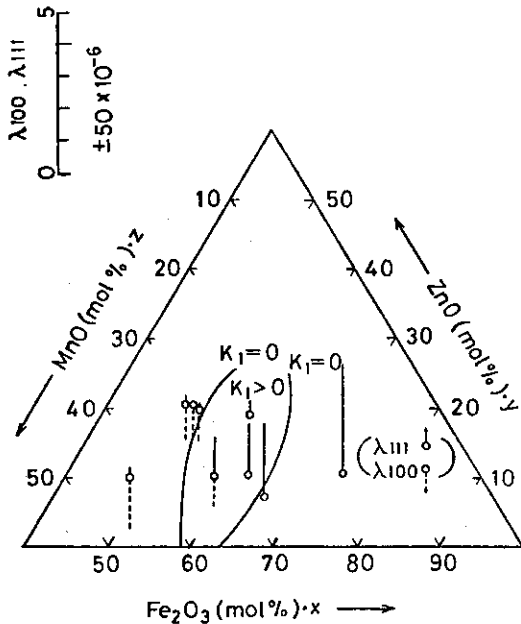


Fig. 9 Composition dependences of the magnetic crystalline anisotropy K_1 and the magnetostriiction λ_{100} and λ_{111} .

いて大きく、 $\langle 111 \rangle$ 面および $\langle 111 \rangle \langle 011 \rangle$ 方位において小さいという結果がえられた。この理由について以下に磁気ひずみと関連して考察する。

フェライトのような立方構造をもつ結晶の磁気ひずみは一般に $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方位の磁気ひずみ定数 λ_{100} 、 λ_{111} の 2 つで決定される⁴⁾。Fig. 9 は太田⁹⁾により調べられた MnO-ZnO-Fe₂O₃ 系の結晶異方性定数 K_1 と磁気ひずみ定数 λ_{100} 、 λ_{111} を三元組成図に示したものである。本実験で用いた試料は 30mol%MnO, 20mol%ZnO, 50mol%Fe₂O₃ の組成をねらって製造された単結晶であり、Fig. 9 より $K_1 \approx 0$ で、かつ $|\lambda_{100}| > |\lambda_{111}|$ の関係にある。一方、念のため本実験で用いた試料の 1 kHz における初透磁率 μ_i の温度特性の測定結果は Fig. 10 に示されるように 2 次ピークを示す温度が -40°C にあり、これより本試料の常温における結晶異方性定数 K_1 は正であることが示される⁹⁾。太田の状態図 (Fig. 9) とは若干異なった結果となったが、室温における K_1 は > 0 であるから、このときの磁化容易軸は $\langle 100 \rangle$ 方位であると考えられる⁷⁾。

上記のような性質をもつ単結晶フェライトを研摩加工した場合の磁気特性がどのように変化するかを考える。

磁気特性が磁気ひずみを介して変化するためには応力が必要であり、またそれは応力の方向つまり引張りか圧

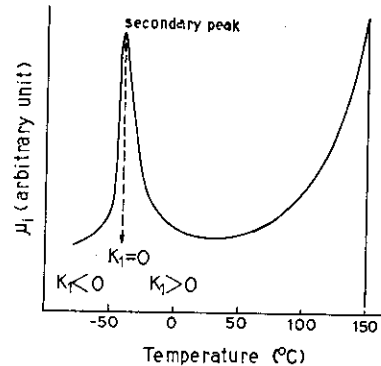


Fig. 10 Temperature dependence of the initial permeability of an Mn-Zn ferrite single crystal ($\langle 100 \rangle$ ring sample used).

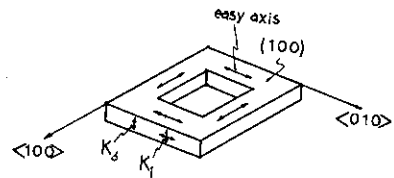


Fig. 11 Model of the correlation of the crystalline anisotropy K_1 with the mechanically induced anisotropy K_σ in a window-like ring with $\langle 100 \rangle \langle 001 \rangle$. ($K_1 \approx 0$, $\lambda_{100} < 0$, $\lambda_{111} \approx 0$)

縮かによって変化する方向が異なる。ここではその応力は加工ひずみにより与えられる。研摩加工の場合加工ひずみは一般に引張り応力として働く⁸⁾。この考えにもとずき Fig. 2 あるいは Fig. 8 に示される磁気特性の変化は、以下のように当然の帰結として説明される。すなわち、本実験で用いた組成領域では Fig. 9 から $|\lambda_{100}| \gg |\lambda_{111}|$ でかつ λ_{100} は負で大きな値をもつ。したがって、 $\langle 100 \rangle \langle 001 \rangle$ 方位の枠形試料は $\langle 100 \rangle$ 面内に引張り応力が作用することとなり、Fig. 11 のモデルに示すように $\langle 100 \rangle$ 面に垂直な方向にひずみ異方性 K_σ が誘起され磁化容易軸が発生する。つまり測定方向は磁化困難軸となる。このため観測方向の B-H 曲線は傾むくこととなる。一方 $\langle 111 \rangle$ 方位では λ_{111} は正で極めて小さいから応力の影響も小さく、B-H 曲線の変化も小さい結果となる。環状試料においても同様にして理解される。

これまで述べた磁気ひずみの影響は、また異方性磁場 H_k の変化と関連づけて論及できる。すなわち、理論的に

$$H_k = \frac{2K}{I_s} = \frac{2(K_1 + K_\sigma)}{I_s} \quad (1)$$

である。ここに、 K は実効的な異方性の大きさであり、

結晶異方性 K_1 およびひずみ異方性 K_2 からなる。また、 I_s は磁化の強さである。ここで K_1 は前述したように正で非常に小さい値と考えてよく、 H_k は K_2 により決定されるとしてよい。すなわち

$$H_k \doteq \frac{2K_2}{I_s} \quad (2)$$

一方、研摩加工により生じた内部応力を σ とすると、磁気ひずみと作用して

$$K_2 = \frac{3}{2} \lambda \sigma \quad (3)$$

で与えられ、

$$H_k \doteq \frac{3}{I_s} \lambda \sigma \quad (4)$$

となる。すなわち、 H_k は研摩加工により発生した応力と磁気ひずみの相互作用の大きさに依存して変化することが示される。Fig. 4 における (100) 面での研摩加工のちがいによる H_k の変化は内部応力の大きさが異なることから、また Fig. 5 における (100), (111) 面におけるそれぞれの H_k の変化はむしろ λ_{100} , λ_{111} の差によるものとして理解できよう。

5. 結 言

Mn-Zn 単結晶フェライトの磁気特性におよぼす研摩加工の影響について検討した。その結果、次の事柄が明らかにされた。

(1) 研摩加工の影響は結晶面および結晶方位により異なり、影響の度合は結晶面については (100) > (110) > (111)、また結晶方位については (<100>(001)) >

(<110>(001)) > (<111>(011)) の関係にある。

(2) 研摩条件として砥粒サイズの影響は大きく、砥粒サイズが大きいほど磁気特性の劣化は著しい。これは加工変質層深さが砥粒サイズにより異なるため、変質層深さはそれぞれ 10 μm 砥粒の荒仕上げで 2.5 μm , 4 μm 砥粒の中仕上げで 1.5 μm , 1 μm 砥粒の鏡面仕上げで 1 μm と評価された。

(3) 研摩加工により表面近傍に生じた加工変質層は、電子回折の結果非晶質あるいは微結晶状態に近い構造に変質していると判断された。

最後に、本研究は著者が日立製作所中央研究所に在職中行なわれたもので、当時協力して本研究を遂行していただいた中研第2部の方々に厚く御礼申上げると共に、本研究の発表の機会を与えていただいた中研所長渡辺宏博士、中研第2部長佐藤喜久治博士をはじめ、その他の関係各位に心からの感謝の意を表する。

文 献

- 1) 馬場彦良, 竹内政夫, 清水淹男: 日本物理学会誌, 25 (1970), 226.
- 2) 木下正治, 村山智一: 精密機械, 42 (1976), 203.
- 3) 木下正治, 村山智一: 精密機械, 42 (1976), 841.
- 4) たとえば近角聡信著: 強磁性体の物理 (裳華房, 1959), 113.
- 5) E. Hirota and K. Kugimiya: IEEE Trans. Mag. MAG-10 (1974), 907.
- 6) K. Ohta: J. Phys. Soc. Japan, 18, (1964), 684.
- 7) たとえば近角聡信著: 強磁性体の物理 (裳華房, 1959), 97.
- 8) 井田次郎: 電気通信研究所解説資料, 第348号 (1962).