酸化性雰囲気におけるスピネル型フェライト の X 線的研究

各種フェライトの基礎的並びに製造に関する研究 (第 1 報)

磯松 嶺 造・北川 達 人・石 原 誠

(同志社大学工学部)

X-ray Diffraction Studies on the Ferrites of Spinel Structure formed in Oxydizing Atmosphere

The Fundamental and Applied Researches of Ferrites, I.

By

Reizō ISOMATSU, Tatsundo KITAGAWA and Makoto ISHIHARA

(Faculty of Engineering Doshisha University, Kyoto)

Abstract

Investigations have been made on the formation of the ferrites prepared by solid-state reaction of the mixtures of the ratios 1 : 1 ZnO : Fe₂O₃, 1 : 1 MnCO₃ : Fe₂O₃, 1 : 1 : 2 ZnO : MnCO₃ : Fe₂O₃, fired under different schedules.

X-ray diffraction patterns were obtained for the polycrystalline ferrites of spinel structure formed at various firing temperatures. It was confirmed that zinc ferrite phase was formed when the firing took place in air at below 800°C, while manganese ferrite phase appeared at 1150°C.

Prefiring at the temperature of the formation of zinc-manganese ferrite (about 800°C) can be carried out in air. The final firing should be done in air at the temperatures higher than 1150°C to promote good crystallization. The temperature should not be too high, since over-sintering leads to the too much shrinkage, bending etc., which are prohibitive for producing ferrites of exact dimensions.

[Received June 12, 1962]

I. 緒 言

フェライトは電子工学の発展と共に、その用途はますます増加の一途をたどっている。特に近年のオートメーション化に欠くべからざる電子計算機の記憶回路あるいはパラメトロン素子への応用面を開いたことは注目すべきことであろう。ここにおいてフェライトの研究はめざましい発展をみせ、磁性の究明も L. Néel¹⁾ の理論ではほぼ解決されるにいたり、残された問題は物理化学あるいは窯業の分野における解明ということになろう。すなわち物理化学的方面から見た場合、相則、反応速度論的解釈、また窯業的には結晶成長、焼成機構などの研究がいまだ充分であるとはいえない。

著者らは単にフェライトの基礎的並びに製造に関する諸事項を究明するのみならず、また反応速度論的にフェライトの結晶過程を究明することの可能性の有無を確認するために、その基礎的研究の意味で立方スピネル型結晶構造をもつフェライトを、ZnO, Fe₂O₃ および MnCO₃ の混合物から温度並びに時間を変えて焼成し、その結晶の成長化度を島津製 X 線粉末回折装置を使用して解析した。X 線によるフェライト結晶の解明は従来にも相当な

されており、殊にスピネル型結晶にいたってはそのイオン配置状態²⁾³⁾⁴⁾ はもちろん、格子定数⁵⁾ も求められている。また ZnO・Fe₂O₃, MnO・Fe₂O₃ 各単元フェライトおよび MnO・ZnO・2Fe₂O₃ 複合フェライトの反応機構⁶⁾ についてもすでに報告されているが、それを X 線粉末回折により確認し、しかる後、その結晶の成長に最適な焼成および冷却について考察を試みた。これらに関する一、二の知見を得たので報告する。

なお本研究の結晶生成物がスピネル構造をとることを確めるため、比較に天然鉱物中でスピネル構造をとると思われる Magnetite, Franklinite, Chromite, Magnesiochromite, Ceylonite および Spinel について同様の X 線の測定を行なったから、これについても述べる。またフェライト焼成に当って問題になる目砂についても附記する。

II. X 線 測 定 方 法

結晶の成長は Cu-K_α X 線によって得られる Debye-Scherrer 回折環を、自動記録式 X 線回折装置によって追求した。X 線作動条件は表-1 に示す。

Table 1. Operation factors of X-ray analyser.

Target	Cu
Filter	Ni
Voltage	35 kVP
Current	15 mA
Count Full Scale	1000 c/sec
Time Constant	1 sec
Scanning Speed	1°/min
Chart Speed	1 cm/min
Divergency	1.95 mm
Receiving Slit	0.13 mm

解析線は主として $2\theta=25\sim65^\circ$ の間に多く存在するので、特にこの部分に限定して測定を行った。

なお各試料の与える解析線の強度は後述の図-4 に見るごとく、最高ピークの高さを相対強度で求めた。

III. 試料の調合

原料は表-2 に記述した性状のものを用いた。また $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ フェライトを得るためには ZnO と Fe_2O_3 の等モル比混合物を、 $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ フェライトを得るためには MnCO_3 と Fe_2O_3 の等モル比混合物を、また

Table 2. Characteristics of materials.

Materials	Size of Particles	Mol. wt.	Density	Xl. Groups
MnCO_3	below 4μ	97.2%	114.94	3.125 Triagonal
ZnO	below 4μ	92.4%	81.38	5.66 Hexagonal
Fe_2O_3	below 5μ	93.7%	159.68	5.12 Triagonal

$\text{MnO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 複合フェライトを得るためには MnCO_3 , ZnO および Fe_2O_3 をモル比で 1:1:2 の割合で混合し、これらの 3 種の混合物はいずれもボールミル中で 15 時間湿式混合を行い、しかる後乾燥して焼成に供した。

IV. 試料の焼成

IV-1 目 砂

フェライトの焼成においてフェライト原料は珪酸塩質の台と反応して附着したり侵蝕したりするので、まず目砂の問題を解決する必要がある、これを検討した。試験片としては MnO , ZnO , Fe_2O_3 のいずれをも含む $\text{MnO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成のものを、また目砂の材料としては表-3 に示す Fe , Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 を用いて、種々の温度で 15 時間焼成し、その反応をみた。

Table 3. Purities and characteristics of seat materials.

	Fe	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2
Grade of Purity	Sp.	Sp.	Sp.	Chem.	Sp.	Chem.	Chem.
Content(%)	99.6	99.4	99.2	99.3	99.8	99.2	98.2
Mol. Wt.	55.85	71.85	231.55	159.70	101.96	123.33	60.09
m.p. ($^\circ\text{C}$)	1530	1420	—	1565	2050	ab. 3000	ab. 2000
Sulfate	0.006	0.003	0.004	0.03	tr	tr	—
Acetate	—	—	—	tr	—	tr	—
Phosphate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	—
Nitrate	—	tr	tr	tr	tr	tr	—
Chloride	—	0.01	tr	0.005	—	—	—
Carbonatet	—	tr	0.01	0.01	—	—	—
Arcenic	—	tr	tr	tr	tr	tr	—
Lead	tr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
Moisture	—	—	0.53	0.60	—	—	—

IV-2 焼 成

III. に示した方法で得た種々の調合粉砕物は充分乾燥した。そのおのおのを V-3 に記する理由で Al_2O_3 の目砂上に置き、電気炉内で焼成した。

Wickham⁷⁾ の X 線的研究によれば、 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は 600°C 程度で完全にスピネル型のフェライトになったと報告されている。よって著者らは念のためさらに低温の場合、すなわち 450°C をも加えて、 450° , 600° , 650° , 800° , 950° , 1000° , 1150° , 1300°C の各温度で 3, 7, 15 時間焼成した。

得られた多結晶体は鉄製乳鉢で充分微細に粉砕し、X 線による粉末回折の試料とした。

V. 実験結果と考察

V-1 天然産スピネル

天然産スピネルとして Spinel ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), Ceylonite [$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$], Magnetite ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), Franklinite ($\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), Chromite ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), Magnesiochromite ($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) を用い、III. に述べたと同方法で充分微細に粉砕し、X 線回折装置にかけた。その結果は図-1 のごとくである。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural spinels.

V-2 市販フェライト製品

またスピネル型フェライトからなると考えられる某社製品を天然産スピネルの場合と同様に X 線回折装置にか

けると図-2 のごとくである。

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a marketed Mn-Zn-ferrite.

V-3 目 砂

目砂として前述の種々の物質を用い、その上にフェライト試験片をのせ、15 時間焼成した結果を表-4 に示す。

Table 4. Stability of seat materials at various firing temperatures.

Materials	650°	800°	950°	1000°	1150°	1300°C
Fe	○	○	○	○	×	▲
FeO	○	×	×	×	×	▲
Fe ₃ O ₄	○	×	×	▲	▲	▲
Fe ₂ O ₃	○	×	×	▲	▲	▲
Al ₂ O ₃	○	○	○	○	○	○
ZrO ₂	○	○	×	○	▲	▲
SiO ₂	○	○	△	△	▲	▲

○ : stable, × : bind with furnace material, △ : bind with ferrite, ▲ : bind with ferrite and furnace material

この表から明らかなように、Al₂O₃ のみが少なくとも 1300°C まではフェライト並びに 炉材と反応しない。よって目砂として最適であることが認められた。

V-4 ZnO・Fe₂O₃ フェライト

X線回折線図は天然鉱物スピネル (図-1 参照) およ

Fig. 3. The structure of spinel.

Figure shows the comparison of the degree of crystallization at various firing conditions. The highest value is chosen as the standard, and others are indicated in percentage against the standard.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO・Fe₂O₃.

び市販品 (図-2 参照) と同型の原子格子を有していることを示した。この原子格子は文献⁸⁾ から立方晶系に属している。なお文献⁹⁾ によると四面体の位置 (図-3 参照) すなわち 8a に Zn⁺⁺ が存在し、八面体の位置すなわち 16d に Fe⁺⁺⁺ が存在する正スピネル構造と推定される。

測定結果、450°C ではフェライトの生成を見ないが、600°C では既に認められ、650°C の場合と異なるところはなかった。ただし本報告では 650°C 以上の場合のみについて記載する。

X線回折線図から判定するに、600°C という比較的低温度で ZnO・Fe₂O₃ のスピネルが形成され始め、すでに 650°C-15 時間焼成物では未反応物は少くなっている。これは ZnO の Fe₂O₃ 中への拡散¹⁰⁾、あるいは ZnO と Fe₂O₃ の相互拡散¹¹⁾ によって未反応物の減少したためである。

各温度の焼成物中での最高ピーク、すなわち 2θ = 35.20 (2.550 Å) について温度-時間の関係をかえて焼成した焼成物中の最高ピークの高さを 100 とし、これに対する他のもののピークを示すと表-5 のごとくである。

Table 5. Relative degrees of crystallization of Zn-ferrite in the relationship between firing temperature and time sustained.

2θ	650°C	800	950	1000	1150	1300
35.20	28	99	96	78	78	67
(2.550 Å)	7	20	100	94	90	67
15	36	92	83	71	76	34

Comparison is done only for maximum peaks.

る。また焼成温度-時間及び最高ピークの関係を図に表わすと図-4 のごとくである。これから明らかに 800°C 焼成物が最も結晶化度が高いことがわかる。

V-5 MnO・Fe₂O₃ フェライト

X線図から V-4 に述べたと同様にピークの高さを算出する。スピネル型構造を有することを最も明らかに認めることのできる回折線、すなわち 311 の強度中最大のものを 100 として、他の場合の強度を温度-時間の関係で示すと図-5 のごとくである。

これらの図表から考察すると、スピネル相が生成しはじめるのは 950°C 以上である。A. Muan & S. Sômiya¹²⁾ は MnO・Fe₂O₃ 組成の調合物でスピネル相の出現を 958°C で認めているから、この結果とよく一致する。

マンガン酸化物の温度の影響による変化に関しては Van Hook & Keith¹³⁾, Muan & Hahn¹⁴⁾, Hahn & Muan¹⁵⁾ の報告にもあるごとく、877°C までは Mn₂O₃ が安定で、その温度から 1160°C までの間に Mn₃O₄ となり、Mn₃O₄ は 1160°C で正方晶系から立方晶系へ変態するといわれている。本実験結果でもこのこととよく一致する。例えば 1000°C 以

The figure shows the comparison of the degree of crystallization at various firing conditions. The highest value is set as the standard, and others are given in percentage.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Mn-ferrite ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

上では不純物（例えば Mn_2O_3 等のごときもの）とみられる回折線が急速に消失し、その大部分がスピネル化したものとみなされるが、これも Muan & Sômiya¹²⁾ の報告にある相図とよく一致する。また本実験で認められた 1150°C , 15 時間焼成物にみられる double peak は F.C. Romeijn¹⁶⁾, Van Hook & Keith¹³⁾ の指摘している正方晶系から立方晶系への変態であると考えられる。

以上の諸文献から見て本実験のデータは充分信頼できるものと思う。従ってこれらの数値を今後発表する第2, 第3報の還元性雰囲気焼成における諸数値と比較するための標準の値として用いてさしつかえないと信ずる。

V-6 $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ フェライト

$\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ のX線解析の結果を前述の $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のそれと比較すると、これもまたスピネル構造をとることは明らかである。ただ Zn^{++} , Mn^{++} , Fe^{+++} が原子格子中で占める位置が問題である。すなわち 8a の位置に Fe^{+++} がぜんぜん入らない正ス

The degrees of crystallization are given in percentage against the standard of the maximum value.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Mn-Zn-ferrite ($\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$).

ピネル型と、8a の位置を Fe^{+++} で占める逆スピネル型との2種が考えられるからである。 $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が軟磁性材料中でも特に重要な理由は、この正逆両スピネル型の構造を共有することにより、例えばこのことによって包和磁気量が増加するためである¹⁷⁾。すなわち Zn^{++} は 8a の位置を占め、正スピネルとなる確率が非常に大である¹⁸⁾。 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ もこれに近い結晶構造をとるという研究報告²⁾ もされているが、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と複合フェライトを形成する場合には Mn^{++} と Fe^{+++} は選択的に 16d と 8a の位置を占めるものと推論できる¹⁷⁾。今X線回折線図から 600°C で $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ はスピネル構造をとり始め、 Mn_2O_3 が温度上昇と共に固溶してきて 950°C -15 時間焼成物では Mn_2O_3 が還元されて $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が形成され始めていると推定される¹⁴⁾

(図-6 の↓印参照)。しかし複合フェライトの場合、 Mn_2O_4 の変態は前に述べたように起こる可能性はあるようだが、極めて少ないのではないかと思う。何故なら $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ はすでに 800°C で形成されており、なお調査上 Fe_2O_3 は余分にあるから、 Mn_2O_4 が生成する前に Fe_2O_3 に Mn_2O_3 が固溶して直接 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を生ずるか、または Mn_2O_3 に Fe_2O_3 が固溶して $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を生ずるかのいずれかの反応が行われ、このようにして形成された $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ はすでに生成している $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ との間に $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生ずるからである¹⁹⁾。

VI. 総括

$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ のそれぞれのX線回折線図の強度から求めた焼成温度—焼成時間に対する結晶化度の関係を図-7 に示す。

$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ については既に述べたように、明らかに変態がおこっている。しかるに $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ には変態点は見られない。Wickham⁷⁾ のX線の研究によれば、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 600°C 程度で完全にスピネル型のフェライトになったと報告されているので、この温度以上少くとも 1300°C 以下で焼成された $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変態点が見られないのは当然である。

いずれのフェライトも図-7 から 1300°C ではピークの減少がみられる。これはシンタリングが起っていることを示すようである。フェライトの熔融温度は $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1590°C , $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1570°C となっている²⁰⁾。従ってあまり高温で焼成することは焼成歪曲を起こす恐れがあり、好ましくない。

前述のように $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 800°C に、 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1150°C でピークは最大となる (図-7 参照)。それ故に実

The degrees of crystallization are given in relative intensities, and the temperature indicates the maximum flat sustained value in which samples were treated.

Fig. 7. The variation of the "Degrees of Crystallization" of Zn-ferrite, Mn-ferrite and Mn-Zn-ferrite in firing temperature-time system.

用価値のある $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ フェライトを粉末焼成法で製造する場合、従来は焼成温度一時間の選定にあたり、主として収縮率および気孔率の減少を考慮していたようであるが、そのほかに焼成温度の低下、結晶の成長化に重点をおくべきで、さらに焼成時間の短縮、すなわち熱経済を考慮すべきであろう。

VII. 結 言

以上の諸実験の範囲では次の事項を結論し得る。

(1) $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の結晶化温度は低く、650°C で確実に結晶化を起し、800°C でその極大に達する。

(2) $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 調合物は 1150°C で、はじめて良好な結晶を生じるから、これ以上の焼成温度で焼結を行うべきである。

(3) $\text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ を製造するにはまず $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の結晶化および焼成収縮を考慮すべきであるから、(1)により 800°C でまず焼粉をつくり、次に MnCO_3 と Fe_2O_3 の等モル混合物を加え、(2)から 1150°C 以上で焼結すべきである。

(4) 焼結にあたり高温にすぎるとシンタリングを起こし、焼成収縮の大、弯曲等を生ずる結果、正確な寸法を要求されるフェライトとしては禁物である。

文 献

- 1) L. Néel. *Ann. Phys., Paris*, **3**, 137 (1948)
- 2) J. Hastings, L. Corliss. *Phys. Rev.*, **104**, 328 (1956)
- 3) J. Hastings, L. Corliss. *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 114 (1953)
- 4) L.P. Skolnik, S. Kondo, L.R. Lavine. *J. App. Phys.*, **29**, 198 (1958)
- 5) 武井武. フェライトの理論と応用, 48 (1960)
- 6) 山口, 武井. *Sci. Papers Inst. Phys. & Chem. Res.*, **53**, 207 (1959)
- 7) D.G. Wickham. *M.I.T. Tech. Rep.*, 89 (1954)
- 8) 久保輝一郎, 加藤誠軌. X 線回折による化学分析, 429 (1955)
- 9) 飯田修一. 物性物理学講座, **11** [下], 9 (1959)
- 10) 山口, 武井. *Sci. Papers Inst. Phys. & Chem. Res.*, **53**, 51 (1959)
- 11) R. Linder. *Z. Elektrochem.*, **59**, 967 (1955)
- 12) A. Muan, S. Sômiya. *Am. J. Sci.*, **260**, 230 (1962)
- 13) H.J. Van Hook, M.L. Keith. *Am. Mineralogist*, **43**, 69 (1958)
- 14) A. Muan, W.C. Hahn Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1826 (1959)
- 15) W.C. Hahn Jr., A. Muan. *Am. J. Sci.*, **258**, 66 (1960)
- 16) F.C. Romeijn. *Philips Res. Rep.*, **8**, 304 (1953)
- 17) E.W. Gorter. *Philips Res. Rep.*, **9**, 295, 321 (1954)
- 18) D.M. Grimes, E.F. Wesrum, *J. App. Phys.*, **29**, 324 (1958)
- 19) 武井武. フェライトの理論と応用, 70 (1960)
- 20) R.S. Weise. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 139 (1957)

(6/12/62 受付)

YF₃-PbF₂ 熔融塩浴によるイットリウム鉄ガーネット単結晶の製造

佐藤正雄・福田俊平

(東京工業大学工業材料研究所・東京電気化学工業株式会社中央研究所)

Preparation of Yttrium Iron Garnet Single Crystals in Molten YF₃-PbF₂ Solutions

By

Masao SATO* and Shumpei HUKUDA**

*Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology;

**Central Research Laboratory, TDK Electronics Co. Ltd. Tokyo