珪酸塩熔融物から得られる磁性物質

田 代 仁・作 花 濟 夫・小 久 保 正

(京都大学化学研究所)

Magnetic Materials Obtained from Silicate Melts in the System Fe_2O_3 -MnO-Alkali Oxide- Al_2O_3 - SiO_2

By

Megumi TASHIRO, Sumio SAKKA and Tadashi KOKUBO

(Ceramic Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki City, Osaka)

Most commercial products of ferrites are made by firing preformed powder mixtures of raw materials. This conventional method, however, is not adapted for obtaining products of the special shapes such as fiber and film. In this study we undertook to examine the possibility of obtaining magnetic materials from melted silicates containing Fe_2O_3 and MnO and of forming the melts into desired shapes by the ordinary glass-forming technique.

The compositions of the melts studied were of 7.5~20% Fe_2O_3 , 7.5~20% MnO (or CoO and NiO), 0~5% Li_2O (or Na_2O and K_2O), 0~15% Al_2O_3 , and 55~70% SiO_2 (mole). The raw materials were ferrous oxalate, manganese dioxide, cobaltic oxide, nickel oxide, lithium-, sodium- and potassium carbonates, aluminium hydroxide and potter's flint powders. Their mixtures to yield about 50 gram of melts were heated in sintered-alumina crucibles in an electric furnace at temperatures from 1300° to 1400°C. Their melting behaviors and the workability of their melts into shapes of fiber or plate during cooling were investigated. X-ray diffraction analysis and magnetic measurement were made on materials quenched in air.

The results obtained are as follows:

1) The melts of the compositions, 7.5~15% Fe_2O_3 , 7.5~20% MnO, 0~5% Li_2O (or Na_2O and K_2O), 5~15% Al_2O_3 , 55~70% SiO_2 (mole) were fluid at temperatures 1300°~1400°C, and were able to be formed into desired shapes during cooling.

2) The intensity of magnetization of quenched specimens reached up to 18 gauss/g at the field of 10,000 oersteds. Magnetization increased with increasing the content of Fe_2O_3 or Fe_2O_3 +MnO, and decreased with increasing the content of Al_2O_3 . The specimens of high Fe_2O_3 content saturated magnetically at a fairly weak magnetic field whereas the specimens of Fe_2O_3 content less than 15 mole% did not saturate even at the field as strong as 5,000~10,000 oersteds. The followings are some examples of the composition which showed high magnetization and magnetic saturation at a weak magnetic field.

Compositions (mole)	Intensity of magnetization at 5,000~10,000 oersteds.
17.5 Fe_2O_3 •17.5 MnO•5 Li_2O •10 Al_2O_3 •50 SiO_2	18 gauss/g
20 Fe_2O_3 •10 MnO•5 Li_2O •10 Al_2O_3 •55 SiO_2	12.5 "
15 Fe_2O_3 •15 MnO•5 Na_2O •10 Al_2O_3 •55 SiO_2	8.5 "

3) Separation of fine crystallites of spinel-type ferrites was confirmed by X-ray analysis in some of quenched specimens containing high amount of Fe_2O_3 . The average size of the crystallites estimated from the broadening of X-ray diffraction peaks was 60~150 Å.

4) Reheating quenched specimen generally increased the intensity of magnetization and also accelerated magnetic saturation at weak magnetic field. [Received Nov. 1, 1963]

I. 緒 言

電気絶縁性の磁性材料としてアンテナコイルの磁芯、記憶素子などエレクトロニクスの各分野に広く使用されているフェライト製品はふつう原料粉末成形物の焼成によってつくられる。機器の小型化には薄膜状または繊維状の製品を使用するのがよいが、粉末成形物を焼成する

方法ではこのような形状のフェライト製品を簡単に製造することは困難である。薄膜状の製品には磁気録音テープのようにフェライト粉末をプラスチック膜に塗布したものがあるが、この方法でつくられたものは温度が高くなると変形をおこすおそれがある。

この報告はガラスのように薄膜状または繊維状に成形

できる磁性材料を得る可能性を見出すことを目的とし、酸化鉄と酸化マンガンと比較的多量に含む熔融物について、ガラスのように成形作業のできる組成範囲を求め、熔融物の冷却によって得られた材料の磁気的性質などを調べた結果を記したものである。

II. 実験方法

1. 試料の調製

実験は主として Fe_2O_3 - MnO - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 5成分系熔融物について行なったが、そのほか MnO の代わりに CoO または NiO を、またアルカリとして Li_2O の代わりに Na_2O または K_2O を含む組成についても調べた。実験に使用した組成(モル%)を表-1に示す。

Table 1. Compositions of melts investigated

Melts No. (Specimen No.)	Composition(mole%)					
	Fe_2O_3	MnO	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	
1	17.5	17.5	5	10	50	
2	15	15	5	10	55	
3	12.5	12.5	5	10	60	
4	10	10	5	10	65	
5	7.5	7.5	5	10	70	
6	20	10	5	10	55	
7	12.5	17.5	5	10	55	
8	10	20	5	10	55	
9	15	15	5	—	65	
10	15	15	5	5	60	
11	15	15	5	15	50	
12	15	15	—	10	60	
13	15	15	—	10	55	Na_2O 5
14	15	15	—	10	55	K_2O 5
15	15	—	5	10	55	CoO 15
16	15	—	5	10	55	NiO 15

表中 No. 1~No. 5 は Fe_2O_3 と MnO の比(モル)を一定にしてその合計量を変化したもの、No. 6~No. 8 は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ 比を変化したもの、No. 9~No. 11 は Al_2O_3 含有量の影響を調べるために SiO_2 を順次 Al_2O_3 で置換したもの、No. 12~No. 14 はアルカリの影響を調べるためのもの、No. 15 および No. 16 は MnO をそれぞれ CoO および NiO で置換したものである。

バッチ原料には蓆酸第一鉄、二酸化マンガン、酸化コバルト(Co_2O_3)、酸化ニッケル(Ni_2O_3)、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化アルミニウム、珪石粉を使用した。珪石粉は光学ガラス用、他は化学薬品を使用した。バッチは 50g の熔融物が得られるように調合し、アルミナ 坩堝(日本化学陶業製, SSA B1, 容量約 30 cc)に入れ、炭化珪素発熱体電気炉で $1350^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ で 2 時間加熱した。得られた熔融物は鉄板上に流し出して板状に成形し、徐冷したのち X 線分析および磁気的測定用の試料として使用した。

2. X 線分析

冷却試料中に析出している結晶の種類、析出結晶粒子の平均の大きさを調べるために X 線分析を行なった。このため自動記録式 X 線回折装置(島津製作所製)により

つぎの作動条件で回折図を作製した。

対 陰 極	鉄
フ ィ ル タ ー	マンガン
電 圧	25 kV
走 査 速 度	2°/min
ス リ ッ ト 幅	2 mm (発散)—0.2 mm (受光)

3. 磁気的測定

熔融物の冷却によって得られた試料の磁気的性質としては磁場の強さと試料の磁化の強さの関係を求めた。測定には磁気天秤を使用した。水平方向に相対した正負両磁極の中央部で垂直方向の磁場勾配が最大の位置に測定試料を吊し、垂直下方に引かれる力を上方の天秤で測定して、この力を磁化の値が既知の標準試料にはたらく力と比較する方法を用いた。標準試料としては純粋なニッケル粉末を使用し、試料の磁化の強さ σ を次式により求めた。

$$\sigma = \frac{f}{f_s} \cdot \frac{m_s}{m} \cdot \sigma_s$$

ここで、 f および f_s はそれぞれ測定試料 m g および標準試料 m_s g にはたらく力、 σ_s は標準試料として用いたニッケルの飽和磁化の値(20°C で 54.4 gauss/g)である。測定試料としては熔融物を鉄板状に流し上方より別の鉄板で押えて板状に成形し、つぎにそれを砕いて小塊としたものを使用した。試料の重量はそれぞれの試料の磁化の値によって適当に選んだが、だいたい 5 mg ~ 80 mg であった。

III. 実験結果

1. 熔融物の作業性

熔融物をガラスのように薄膜状、繊維状、その他特殊の形状に成形することができるためには、原料混合物が $1350^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ の加熱温度で流動性を有する熔融物となり、またこれを冷却したときに固化がゆっくりとおこる(粘度が次第に増す)ことが必要である。このような性質を定性的に表現するためにガラスの場合と同様作業性という言葉を用いることにする。作業性の良否を比較するために将来はたとえば熔融物の粘度の測定を行なって定量的に調べたいと考えているが、本研究では定性的に観察するにとどめた。表-2 に実験に使用した組成(表-1)の熔融物について作業性を観察した結果をまとめて示す。表-2 には後述の X 線分析の結果も記してある。表の作業性(Workability)の欄で“impossible”と記した組成は $1350^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で流動性のある熔融物とならないため成形が不可能なもの、“possible”と記した組成は流動性のある熔融物となり、それを板状に成形することが可能なもの、“good”と記した組成は“possible”と記したものよりさらに作業性が良くて板状に成形できるほか、坩堝中の熔融物中に石英ガラス棒を挿入してひき上げる操作を行なうことにより 10~20

Table 2. Workability of melts investigated and results of X-ray analysis for quenched specimens.

Melts No. (Specimen No.)	Workability*	X-ray analysis	
		Separated Crystals	Average size of crystallites, $D_{511}(\text{\AA})$
1	possible	Spinel	140
2	good	"	120
3	"	"	60
4	"	no peaks	no peaks
5	"		
6	possible	Spinel	120
7	good	"	60
8	"	very small peaks	
9	possible	Spinel	150
10	good	"	130
11	"	"	85
12	"	no peaks	no peaks
13	"		
14	"	Spinel	85
15	impossible	"	85
16	"	—	—

* Possibility to form the melts into a plate and a fiber.

possible: possible to form a plate

good: possible to form a plate and a fiber

μ の直径の繊維をつくるのが可能なものを表わす。

実験に使用した組成の大部分は流動性を有する均質な熔融物となったが、No. 2 の組成の中の MnO をそれぞれ NiO または CoO で置換して得られた No. 15 および No. 16 の 2 つの組成の原料混合物は適当な熔融物とならなかった。すなわち、No. 15 の組成では熔融温度で 2 相分離がおこって約 1/3 の部分が固形の塊まりとなって坩堝の底に残存し、No. 16 の組成では全体が熔融しないで固形のままであった。つぎに、流動性を有する熔融物となる組成の中では、 Fe_2O_3 と MnO の合計の含有量が多いもの (No. 1)、MnO の含有量が少なくとも Fe_2O_3 含有量が多いもの (No. 16)、 Al_2O_3 を含有しないもの (No. 9) などは固化が比較的急速におこり、したがって他の組成の熔融物にくらべて成形しにくい (繊維状にひきにくい) ことが確かめられた。

熔融物の冷却によって得られた試料は紫がかった黒色、または黒褐色で、ガラス状の光沢を有していた。No. 2、および No. 4 の試料を薄片 (20~50 μ 厚) に研磨して偏光顕微鏡 (拡大率 100 倍) で透過光により観察したが、この倍率では結晶粒子の存在は認められず、また薄片全体が光学的に等方性であった。No. 6 の試料は No. 2 および No. 4 と同程度の厚さに研磨したが、光を通さないで透過光による観察はできなかった。反射光でははっきりしたことはわからないが、とくに粒子として区別できるものは認められなかった。

2. X 線分析結果

図-1 に熔融物の冷却によって得られた試料の X 線回折図の例を示す。図-2 および 図-3 はそれぞれマグネタイト鉱物 (岡山県川上郡山宝鉱山産) および市販のマ

Fig. 1. Examples of X-ray diffraction patterns for quenched specimens.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern for natural magnetite mineral.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern for a commercial product of manganese ferrite ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

ンガンフェライト製品の粉末回折図である。図-1 からわかるように試料の回折図中のピークは一般にあまり鋭くなく、中には No. 3 および No. 12 の試料の回折図のようにほとんどピークの存在しないものもある。試料の回折図でピークの明瞭なもの (たとえば、No. 2 および No. 6 の試料) を天然マグネタイトおよびマンガンフェライトの回折図と比較すると、ピークの角度は多少

ずれているが、たがいによく似ていることがわかる。したがって、冷却試料中に析出している結晶はマグネタイトまたはマンガンフェライトと同じスピネル構造の結晶であることがわかる。スピネル構造の結晶以外の結晶によるピークはほとんど認められない。

スピネル構造の結晶のピークのうち (311) 面の反射によって生じるピークの拡がりから Scherrer の式¹⁾を

用い、析出粒子の平均粒径を計算したところ、これは熔融物の組成によって異なるが、冷却によって得られた試料ではだいたい 60~150 Å の範囲にあることがわかった。

X線分析の結果をまとめて表-2 に示す。表には結晶が十分析出しているかどうか、および (311) ピークの拡がりから求めた平均粒径が記してある。

3. 磁氣的性質

得られた試料について磁場を 3,500~10,800 oersted の範囲で変化したときの磁場の強さと磁化の強さの関係を求めた結果を図-4 に示す。図-4 a は Fe_2O_3 と MnO の含有量を変化した組成、図-4 b は Fe_2O_3 と MnO の含有量を一定に保ち、その他の成分の種類と量を変化した組成についての測定結果を示したものである。No. 4, No. 5 および No. 8 の試料については磁化の強さの測定を行なわなかったが、これらの試料は No. 3 および No. 7 の試料と同様予備的な試験で磁石にくっつかなかったことから考えて、その磁化の強さは No. 3 および No. 7 の試料のそれと同程度またはそれ以下であると思われる。図-4 a, b から組成と磁化の強さの関係についてつぎのことがわかる。すなわち、一般に、 Fe_2O_3 と MnO の合計の含有量の多い試料ほど磁化の強さの値が大きく、また Fe_2O_3 と MnO の合計量が一定であれば、 Fe_2O_3 の割合の多いものが磁化の強さの値が大きい。また、 Fe_2O_3 および MnO 以外の成分の影響については、アルカリが含まれていない組成の試料では磁化の値がきわめて小さいこと (No. 12)、 Al_2O_3 が含まれていない場合には磁化の値が大きいこと (No. 9) がわかる。

図-5 は No. 2 と No. 6 の 2 種の組成について磁化の強さの温度変化を示したものである。図からキュリー点を求めたところ、No. 2 では約 430°C、No. 6 では約 350°C であった。

Fig. 4. Magnetization vs field intensity for quenched specimens

Fig. 5 Temperature dependence of magnetization

4. 試料の再加熱の結果

熔融物の冷却によって得られた試料を再加熱したときにおける結晶相ならびに磁気的性質の変化の模様を調べるために No. 2 の試料をあらかじめ 800°C, 1000°C, 1100°C まで温度を上昇させておいた電気炉に入れて、各温度で1時間加熱した。各温度で加熱した試料のX線回折図および磁化曲線を 図-6 および 図-7

Table 3. Magnetic property and results of X-ray analysis for specimens subjected to heat treatment.

Melt No.	Reheating temperature	Magnetization (gauss/g)		Separated Crystals*	X-ray analysis		
		at 5,000 oersted	at 10,000 oersted		Peaks of the index(311) of spinel type crystal	Average size of crystallites	
							$d(\text{\AA})$
2	Before reheating	6.5	7.4	S	2.495	12	120
"	800°C	3.4	4.1	S,Q	2.475	43	160
"	1000°C	6.4	6.8	S,Q	2.480	54	310
"	1100°C	7.7	7.8	S,Q	2.505	70	330

* S: Spinel type crystal Q: Quartz

* S: Spinel type crystal Q: Quartz

S: peaks of spinel, Q: peaks of quartz

Fig. 6 X-ray diffraction patterns before and after reheating the quenched specimen No. 2

Fig. 7. Effect of reheating in air for 60 min on the magnetization of the specimen No. 2

に示す。これらの図には比較のために再加熱前の測定結果も記してある。図-6 から再加熱によってまず α 石英のピークに近いピーク (2θ が 33° 付近のピーク) が急に新しく現われ、つぎに加熱前の試料のX線図に認められたピーク (たとえば 2θ が 46° 付近のピーク) がより高く鋭くなるのがわかる。なお 2θ が 46° 付近のピークの 2θ 値は 800°C および 1000°C の加熱では加熱前にくらべて大きくなり、 1100°C の加熱では小さくなる。

図-7 の磁化曲線を比較すると、再加熱温度が低い場合 (800°C) には再加熱によりいったん磁化の強さが低下するが、再加熱温度が 800°C より高くなると磁化の強さはふたたび高くなり始め、 1100°C で加熱した試料の磁化の値は再加熱前の試料のそれよりかえって高いことがわかる。また、 1100°C で加熱した試料の磁化の強さはそれ以外の試料の磁化の強さにくらべて、測定磁場範囲内で、磁場の強さによる変化が少なく、低い磁場ですでに飽和がおこっている。表-3 は再加熱前後の試料についての磁気的性質の測定ならびにX線分析の結果をまとめて示したものである。

IV. 考 察

この研究では、得られた試料の磁気的性質として磁場の強さと磁化の強さの関係を調べたが、磁気天秤による測定の際、標準試料として使用した Ni 粉末が 3500 oersted 以下の磁場では飽和に達しないため測定ができず、したがって 3500 oersted 以上の磁場についての測定値しか求めている。

いま、熔融物の冷却によって得られた試料について 5000 oersted と 10,000 oersted の磁場における磁化の強さを比較すると (図-4 a), たとえば No. 1 の試料では磁化の値はほとんど同じ (5,000 oersted で 18.1 gauss/g, 10,000 oersted で 18.2 gauss/g) であるが、No. 2 の試料では 10,000 oersted における値は 5,000 oersted における値よりかなり大きい (5,000 oersted では 6.5 gauss/g, 10,000 oersted では 7.4 gauss/g), すなわち No. 1 の試料では 5,000 oersted の磁場ですでに磁気的に飽和しているのにたいして、No. 2 の試料は 5,000 oersted の磁場でまだ磁気的に飽和していない。

5,000 oersted 程度の磁場で磁氣的に飽和しない原因についてはさらに詳しい研究が必要であるが、試料が多少とも Superparamagnetic であるためではないかと考えられる。すなわち、試料中の強磁性粒子が非常に微細で単一磁区構造をもつために、磁場の中で熱的な平衡状態にあり、そのため試料は強い磁場の下でも飽和に達しないものと思われる。なお Superparamagnetic な試料では通常の強磁性体に見られるような履歴現象は見られないといわれているが²⁾、さきに記したようにわれわれの試料については 3,500 oersted 以下の低い磁場での測定を行なわなかったもので、履歴現象が存在するかどうかは明らかでない。しかし X 線的に求めた結晶粒子の大きさがきわめて小さい (60~150 Å, 表-2) ことから、われわれの試料のうちには Superparamagnetic なものがあると考えても差支えないだろう。佐藤ら³⁾は水溶液中で析出させたマンガンフェライト粒子は粒径が約 150 Å 以下になる Superparamagnetic になることを明らかにしている。

試料が Superparamagnetic であると、必然的に初透磁率は小さいので、大きい初透磁率を要求する軟磁性材料として好ましくない。そこで通常の強磁性をもたせるためには熔融物の化学組成を適当に選ぶか、または冷却試料を再加熱し、析出結晶粒子を大きくすることが必要である。化学組成を変化させて磁氣的に飽和しやすい試料を得るためには 図-4a からわかるように Fe_2O_3 の含有量または Fe_2O_3 と MnO の合計含有量を増すことが有効である。しかし一方、これらの成分が多いと熔融物の作業性が次第に悪くなるから、この点をも考慮して組成を選ぶことが必要である。

冷却によって得られた試料を再加熱すると、図-7 の磁化曲線からわかるように、加熱温度が高い場合 (たとえば 1100°C) には加熱前にくらべて試料は弱い磁場で飽和する。これは 表-3 に示した X 線回折結果からわかるように析出結晶粒子 (磁性粒子) が再加熱前にくらべて大きいためであろう。このように十分高い温度で再加熱すると試料の磁氣的性質は改善されるが、一方試料の表面組成の緻密さが失われて機械的強度の低下がおこる傾向が見受けられるので、まだ研究の余地がある。

V. 総 括

鉄とマンガンを含む珪酸塩熔融物の冷却によって磁性材料をつくり、磁性の測定および X 線分析を行なった結果、つぎのことがわかった。

1. Fe_2O_3 - MnO - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 5 成分系で、組成を適当に選ぶと、1350°~1400°C の加熱によって原料混合物は流動性を有し、ガラスのように冷却の際に種々の形状に成形することができる熔融物が得られる。成形した試料の 10,000 oersted における磁化の強さは 18 gauss/g までの範囲内にあった。

2. 熔融物の冷却によって得られた試料の磁氣的性質は組成中の Fe_2O_3 および MnO の含有量ばかりでなく、 Li_2O , Al_2O_3 などの含有量にも影響を受ける。磁化の値を大きくするためには、 Fe_2O_3 または $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の含有量を多くし、 Al_2O_3 の含有量を少なくすることが必要である。得られた試料の中には 5,000~10,000 oersted の磁場において磁氣的に飽和しないものもあった。

3. 得られた磁性材料中には X 線的にマグネタイトやマンガンフェライトに類似したスピネル型の微細な結晶の析出が認められる。析出結晶粒子の平均の大きさは X 線回折ピークの拡がりから 60~150 Å と推定される。

4. 熔融物の冷却によって得られた試料を高温 (たとえば 1100°C) まで再加熱すると加熱前に 5,000 oersted 以上の磁場で磁氣的に飽和しなかったものが早く飽和するようになる。これは強磁性結晶粒子が大きくなるためと考えられる。ただし、再加熱により試料は表面組織が緻密でなくなり、機械的強度が劣化するという欠点を有するので、この点を改良するための研究がさらに必要と思われる。

文 献

- 1) 日本化学会編, “実験化学講座 4, 固体物理化学” p 238, 丸善 (1956)
- 2) C.P. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30** [4] 120 S (1959)
- 3) 佐藤寿彦・杉原真・斎藤実, 工化誌, **65** [11] 1748 (1962)

本研究にあたり磁氣的測定に便宜をはかって下さり、また種々御討論下さった松下電器産業無線事業本部研究所の西川友三、柳瀬章両氏、ならびに実験に協力された京大化研田代研究室の玉城国造氏に感謝します。
(11/1/63 受付)

E R R A T A

窯協 71 [12] 216 (1963) 下から 21~22 行を次の通り訂正いたします。

い. Moor らによる硼酸塩系と平行して行われた若干の研究もあるが¹⁾、最近ではむしろこの種の研究は珪酸塩

窯協 72 [1] 10 (1964) 上から 2 行目本文中の式は下記の通り訂正いたします。

$$y = (x / \sqrt{4Dt}) + \mu \sqrt{Dt}$$