- 8) I.B. Grey and J. Ward, *J. Solid State Chem.*, **1**, 300-07 (1973).
- 9) A. Navrotsky, *Am. Mineral.*, **60**, 249-56 (1975).
- 10) J.D. Dunitz and L.E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 318-23 (1957).
- 11) D.S. McClure, *J. Phys. Chem. Solids.*, **3**, 311-17 (1957).
- 12) G. Blasse, Philips Res. Rep. Suppl., Thesis University of Leiden, April (1964).
- 13) A. Navrotsky and O.J. Kleppa, *J. inorg. nucl. Chem.*, **29**, 2701-14 (1967).
- 14) B. Brežný and A. Muan, *J. inorg. nucl. Chem.*, **31**, 649-55 (1969).
- 15) O.S. DuMont, H. Brokopf and K. Burkhardt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **295**, 7-35 (1958).
- 16) 大塚 淳, 窯協, **73**, 170-80 (1965).
- 17) 大塚 淳, 窯協, **81**, 49-63 (1973).
- 18) 山口悟郎, 宮部久子, 工化, **63**, 18-21 (1960).
- 19) 大塚 淳, 中村 博, 窯協, **85**, 286-94 (1977).
- 20) D. Reinen, *Mh. Chem.*, **96**, 730-39 (1965).
- 21) O.S. DuMont and D. Grimm, *Mh. Chem.*, **96**, 921-31 (1965).
- 22) 黒谷寿雄, 化学と工業, **15**, 1132-41 (1962).
- 23) O.S. DuMont, H. Gossling and H. Brokopf, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **300**, 159-74 (1959).
- 24) O.S. DuMont, A. Lulé and D. Reinen, *Ber. Bunsenges.*, **69**, 76-82 (1965).
- 25) D. Reinen, *Ber. Bunsenges.*, **69**, 82-87 (1965).
- 26) O.S. DuMont and H. Kasper, *Mh. Chem.*, **95**, 1433-49 (1964).
- 27) 大塚 淳, 中村 博, 窯協, **85**, 17-24 (1977).
- 28) 大塚 淳, 窯協, **73**, 196-206 (1965).
- 29) 大矢 豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 第19回窯業基礎討論会, 講演要旨集, p. 93 (1981).
- 30) O.S. DuMont and D. Reinen, *Z. Elektrochem.*, **63**, 978-87 (1959).
- 31) D. Reinen and O.S. DuMont, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **312**, 121-34 (1961).
- 32) 大塚 淳, 島田秀一, 窯協, **84**, 360-72 (1976).

 論文・Paper

融液の一方向凝固による配向性 $\text{Ba}_2(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 多結晶体の製造

小久保 正・北村 啓治

(京都大学 化学研究所)

2 BaO・1.4 ZnO・0.6 FeO・6 Fe₂O₃ 1 mol に対し, 2 BaO・4 ZnO・4 B₂O₃ を 0.3 mol 添加した組成のバッチを 1470°C で 2 時間溶融し, その間 30 分おきに 3 回かくはんし, 冷却固化したものを融液凝固のための出発物質とした. この出発物質を白金・ロジウム るつぼに入れ, るつぼ上面を 1450°C に下面を 1300°C に加熱して, 出発物質を底に近い約 5 mm の部分だけ残し, それより上の部分を溶融し, そのまま 10 時間保った後, るつぼ上面及び下面の温度をともに 5°C/h の速度で降下させて, 下に残っていた出発物質を種子結晶として, 融液を 50°C/cm の温度こう配下で, 1 mm/h の速度で, 下から上に向け一方向に凝固した. その結果, 直径 1~3 mm の Ba₂(Zn, Fe²⁺)₂Fe₁₂O₂₂ 柱状晶が凝固進行方向に平行に伸び, その磁化の容易な <100> 方向が凝固進行方向に並んだ, 見掛け気孔率 0.3% のち密な凝固物が得られた. この凝固物の凝固進行方向の透磁率は, 同組成の無秩序な結晶粒子からなる焼結体のそれよりかなり高かった. しかし, それは従来報告された単結晶の c 面に平行な方向の値に比べると低かった.

凝固物の微細構造と凝固条件の関係, 並びに凝固物の磁氣的性質と微細構造の関係を考察した.

(1981 年 7 月 16 日受付)

Preparation of Grain-oriented Ba₂(Zn, Fe²⁺)₂Fe₁₂O₂₂ Ceramics by Unidirectional Solidification of Their Melts

Tadashi KOKUBO and Keiji KITAMURA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)
(Gokasho, Uji-shi 611)

A batch mixture of the nominal composition $2\text{BaO}\cdot 1.4\text{ZnO}\cdot 0.6\text{FeO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.3(2\text{BaO}\cdot 4\text{ZnO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3)$ (Table 1) was melted in a Pt 10 Rh crucible at 1470°C for 2 h. During melting, the melt was stirred with a Pt spatula every 30 min. The crucible was then taken out of the furnace and allowed to cool naturally. The polycrystalline ingot obtained in the crucible was remelted, except its lowest part 5 mm thick, in the temperature gradient furnace by keeping the temperatures of its top and bottom at 1450°C and 1300°C , respectively (Fig. 1). After 10 h, the both temperatures were lowered at the same rate of $5^\circ\text{C}/\text{h}$ to solidify the melt upwards at a rate of 1 mm/h. The lowest part of the ingot left unmolten acted as seed crystals. The thermal gradient in the melt was kept at $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ during solidification. The resultant ingot was composed of many $\text{Ba}_2(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ columnar crystals 1~3 mm in diameter elongated with its $\langle 100 \rangle$ direction parallel to its solidification direction (Figs. 2 and 4, Table 2). A thin glassy film formed at the grain boundaries of the columnar crystals relieved effectively by its viscous flow the thermal stresses caused by a large difference in thermal expansion between a - and c -axis, thus suppressing the formation of microcracks in the ingot (Figs. 5 and 6). The apparent porosity of the ingot achieved was 0.3% (Table 3). The permeability of the ingot in its solidification direction was higher than that of a sintered ceramic of the same composition, but lower than that of $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ single crystal in its c -plane (ref. 7). Attempt to prepare the ingots of the compositions $2\text{BaO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $2\text{BaO}\cdot 1.4\text{ZnO}\cdot 0.6\text{FeO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ by the same method as described above proved abortive, because many microcracks were formed in their resultant ingots (Tables 2 and 3).

[Received July 16, 1981]

Key-words: Unidirectional solidification, $\text{Ba}_2(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, Hexagonal ferrite, Grain orientation, Magnetic properties

1. 緒 言

融液を適当な条件の下で一方向に凝固すると、特定の結晶学的方向を一方向にそろえた多数の柱状晶からなる配向性多結晶体が得られる^{1)~4)}。一方、一般式 $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me: Mg, Mn, Fe, Zn など) で表される Y 型六方晶フェライトは、 c 軸方向には磁化しにくい、 c 面内の種々の方向には磁化しやすい、著しい磁気異方性を示すので、 c 面に平行な方向での透磁率が高く、しかも、その透磁率が高周波域まで低下しない特徴を有する⁵⁾。したがって、この結晶の c 面に平行な方向、例えば $\langle 100 \rangle$ 方向を一方向にそろえた結晶粒子からなる多結晶体も低周波域から高周波域まで高い透磁率を示すと考えられる。この種の配向性多結晶体は、先に、液体中に懸濁させた結晶粉末を回転磁場下で沈降させ、沈降したものを加熱焼結する方法などによって製造する試み⁶⁾ がなされたが、いまだあまり透磁率の高いものは得られていない。

そこで、本研究では、この種の配向性多結晶体を、融液の一方向凝固法によって製造することを試み、融液の組成並びに凝固条件と凝固物の微細構造の関係、及び凝

固物の微細構造と磁気的性質の関係などについて調べた。以下にその結果を報告する。実験には、Y 型六方晶フェライトの中で、その磁気的性質が比較よく調べられている $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 結晶⁷⁾ の組成を選んだ。この結晶の融点付近の相平衡関係はいまだ報告されていない。

2. 実験方法

2.1 融液の凝固

融液の一方向凝固に用いる出発物質の組成としては、表 1 に示すように、 $2\text{BaO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Zn}_2\text{Y})$ 、この組成の ZnO の一部を FeO で置換した $2\text{BaO}\cdot 1.4\text{ZnO}\cdot 0.6\text{FeO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y})$ 及びこの組成 1 mol に対し $2\text{BaO}\cdot 4\text{ZnO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ を 0.3 mol 添加した組成 $(\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y} + 0.3\text{G})$ を選んだ。これらの組成の出発物質 160 g に相当するバッチを化学薬品の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、ZnO、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 及び B_2O_3 を用いて調製し、それらを次のように処理して、融液の一方向凝固に用いる出発物質とした。

i) 焼 結 法

上記バッチを容量 50 ml の白金ロジウムるつぼ (直径

Table 1. Compositions and their liquidus temperatures.

Symbol	Nominal composition	Batch composition (mol %)					Liquidus temperature ($^\circ\text{C}$)
		$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ZnO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	B_2O_3	
Zn_2Y	$2\text{BaO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	20.0	20.0	0	60.0	0	1350
$\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y}$	$2\text{BaO}\cdot 1.4\text{ZnO}\cdot 0.6\text{FeO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	21.3	14.9	6.4	57.4	0	1350
$\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y} + 0.3\text{G}$	$2\text{BaO}\cdot 1.4\text{ZnO}\cdot 0.6\text{FeO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.3(2\text{BaO}\cdot 4\text{ZnO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3)$	21.2	15.7	6.2	55.7	1.2	1330

44 mm, 深さ 47 mm) に詰め, 白金のふたをして, SiC 発熱体電気炉中で室温から 1250°C まで 300°C/h の速度で昇温し, 1250°C で 2 時間保持して焼結させた. これをその後電源を切った炉内で自然に冷却させ, 100 メッシュ以下の粒度に粉碎して出発物質とした.

ii) 溶 融 法

上記バッチを焼結法の場合と同じ白金ロジウムつぼに入れ, SiC 発熱体電気炉中で 1470°C で 2 時間溶融し, その間 30 分おきに 3 回融液を白金棒によりかくはんした. その後, 融液をつぼに入れたまま炉外で自然に冷却固化させ, 得られた塊状多結晶体をそのまま出発物質とした.

以上のようにして得られた出発物質を上記と同じ白金ロジウムつぼに入れ, 白金板のふたをし, その端を折り曲げて密閉した. このつぼを図 1 に示す SiC 発熱体電気炉中に置き, その周囲を底から高さ 30 mm の所まで耐火断熱材 (イソライト, LBK-30) で囲んだ. 電気炉上部及び下部の発熱体の通電量を別々に制御し, つぼ上面及び下面をそれぞれ出発物質の液相温度より 100~110°C 高い温度及び 40~50°C 低い温度 (それぞれ図 1 の熱電対 c 及び h で測定) まで加熱した. その結果出発物質は底に近い厚さ約 5 mm の部分だけ溶けずに残り, それより上の部分は完全に溶融した. そのまま 1 あるいは 10 時間保った後, つぼ上面及び下面の温度をともに 5° あるいは 10°C/h の速度で降下させ, 下に残っていた出発物質を種子結晶として, 融液を 50°C/cm の温度こう配下で, 1 あるいは 2 mm/h の速度で下から上に向け一方に凝固させた. 出発物質の液相温度は, それらの示差熱分析を 10°C/min の昇温速度で行い, 最も高い温度に観察された吸熱ピークの位置よりあらかじめ求めておいた. それらの液相温度を表 1 に示す. 上記

Fig. 1. Temperature-gradient furnace used for unidirectional solidification of melts.

a : Seed crystal, b : Melt, c, g and h : Thermocouple, d : Pt-Rh crucible, e : Refractory, f and i : SiC heating element

の融液中の温度こう配及び融液の凝固速度は, 先に報告した PbTiO₃ 組成の場合⁴⁾と同様にして求めた.

得られた凝固物はコアドリルを用いて直径 27 mm, 高さ約 20 mm の円柱状試料として切り出した.

2.2 凝固物の微細構造の観察

上記円柱状試料を凝固進行方向に平行あるいは垂直に切断し, 切断面を酸化セリウム粉末で光学研磨した後, 肉眼及び反射顕微鏡で観察し, 析出結晶相の形, 大きさ及び空けきの存在状態などを調べた.

上記円柱状試料の一部を粉碎し, その粉末試料の X 線回折分析を Cu K α 線を用いて行い, 析出結晶相を同定した. この際粉碎した試料をそのまま試料ホルダーに詰めると, 結晶粉末が配向する傾向を示したので, これをまず加熱軟化したレークサイドセメントと混ぜあわせ, その混合物を冷却固化させた後粉碎し, 得られた粉末を試料ホルダーに詰めた.

一方, 凝固物中に析出した Y 型六方晶フェライトの配向度を調べるために, 上記円柱状試料を種子結晶表面より種々の距離の所で凝固進行方向に垂直に切断し, その切断面の X 線回折分析を行った. 得られた X 線回折図から Lotgering⁵⁾ にならい, 次式で与えられる配向度因子 $F(110)$ を求め, この因子で Y 相の配向度を表した.

$$F(110) = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

$$P = \frac{I(110)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

ここで $I(110)$ は Y 相の (110) 面の X 線回折強度, $\sum I(hkl)$ は回折角 $2\theta = 20 \sim 65^\circ$ の範囲に観察される Y 相のすべての回折線の回折強度の和である. P 及び P_0 はそれぞれ切断面及び粉末試料について (2) 式で定義される量である.

2.3 凝固物の気孔率の測定

上記円柱状試料を種子結晶表面より 12~14 mm の距離のところで, 凝固進行方向に垂直に切断して得られた直径 27 mm, 厚さ 2 mm の円板状試料について, そのかさ密度及び見掛け気孔率を, アルキメデス法により浸液にトルエンを用いて測定した. 次にこの円板状試料を粉碎し, その真密度をピクノメーター法により浸液にエタノールを用いて測定した. こうして得られたかさ密度と真密度から凝固物の真気孔率を算出した.

2.4 凝固物の熱膨張の測定

凝固物中のき裂の生成原因を調べるために, 凝固物中に析出した Y 相の各結晶学的軸方向の熱膨張を, 高温 X 線回折法により室温から 700°C の温度域で測定した. 試料には凝固物を 200 メッシュ以下の粒度に粉碎したものをし, Pt 粉末を内部標準試料とした.

一方同じ目的で, 凝固物の凝固進行方向及びそれに垂直な方向の熱膨張を, 押棒式熱膨張計 (TMA-30 型,

島津製作所製)により、室温から 700°C の温度域で測定した。試料には上記円柱状試料の、種子結晶表面より 10~16 mm の距離のところから切り出した、6×6×6 mm の大きさの立方体を用いた。

2.5 凝固物の磁気的性質の測定

上記円柱状試料の種子結晶表面より 10~14 mm の距離のところから 4×4×2 mm の大きさの板状試料を、板面が凝固進行方向に平行になるように切り出し、その凝固進行方向及びそれに垂直な方向の磁化曲線を振動試料型磁力計 (VSM-III 型、東英工業製) により求めた。比較のため、溶融法で作った出発物質を 200 メッシュ以下の粒度に粉碎し、その粉末を加圧成形した後 1250°C で 2 時間焼結して得た。無秩序な結晶粒子からなる多結晶体についても、その磁化曲線を同様に求めてみた。

上記円柱状試料の種子結晶表面より 1~16 mm の距離のところから、凝固進行方向あるいはそれに垂直な方向に長い 2×2×15 mm の大きさの角柱状試料をそれぞれ 4 本切り出し、それらの両端を 45° に切り落とし、レークサイドセメントではり合わせ、それぞれ額縁状に組み立てた。これらの額縁状試料にビニールテープを巻き、更にその上に 0.5 mmφ のエナメル導線を巻きつけてコイルとした。巻数は凝固進行方向に長い試料を用いた場合には 40 回、それに垂直な方向に長い試料を用いた場合には 60 回とした。

これらのコイルの、周波数 5~60 MHz における同調容量 C_X と実効抵抗 R_X をシェアリングブリッジ (R_X メータ Type 250 A, Boonton Radio Co. 製) を用いて測定し、これらの値から各周波数における透磁率 μ' 及び磁気損失 μ'' を次式⁹⁾により算出した。

$$L_X = \frac{1}{C_X \omega^2} \quad (3)$$

$$G_X = \frac{1}{R_X} \quad (4)$$

$$L' = \frac{L_X}{1 + (G_X \omega L_X)^2} \quad (5)$$

$$L'' = \frac{G_X \omega L_X^2}{1 + (G_X \omega L_X)^2} - \frac{R_{dc}}{\omega} \quad (6)$$

$$L_0 = \frac{4 \pi n^2 A}{l} \times 10^{-9} \quad (7)$$

$$\mu' = L' / L_0 \quad (8)$$

$$\mu'' = L'' / L_0 \quad (9)$$

ここで ω は角周波数、 R_{dc} は巻線の直流抵抗 (Ω)、 n はコイルの巻数、 A は試料の断面積 (cm^2)、 l は平均磁路長 (cm) である。 R_{dc} はダブルブリッジ (Type 2769, 横河電機製) により測定した。

比較のため、先に記した無秩序な結晶粒子からなる焼結体についても同様の測定を行った。この場合のコイルの巻数は 60 回とした。また、凝固物の凝固進行方向に垂直な方向については、上記円柱状試料から、外径 10

mm、内径 6 mm、厚さ 2.65 mm のリング状試料を凝固進行方向に垂直に切り出し、0.18 mmφ のエナメル導線を 41 回巻きつけて、同様の測定も行った。この場合には L_0 を求めるために (7) 式の代わりに次式を用いた。

$$L_0 = \frac{4 \pi n^2 A}{D} \times 10^{-9} \quad (10)$$

ここで、 D はリング状試料の平均直径 (cm) である。

3. 結果と考察

3.1 凝固物の微細構造

焼結法で調製した Zn_2Y 組成の出発物質を 1 あるいは 10 時間溶融した後、1 あるいは 2 mm/h の速度で一方方向凝固し、また溶融法で調製した表 1 の 3 種の組成の出発物質を 10 時間溶融した後 1 mm/h の速度で一方方向凝固する (表 2) と、いずれの場合も、図 2 に示すように、底に近い厚さ約 5 mm の部分が溶けずに残った出発物質層で、それより上の厚さ約 17 mm の部分が、凝固物層であるような試料が得られた。凝固物層は凝固進行方向に伸びた径 1~3 mm の多数の柱状晶からなっていた。これらの凝固物の 1) 析出結晶相の種類、2) その配向性並びに 3) 凝固物の密度と、出発物質の組成、その調製方法並びに融液の凝固条件などとの関係は次のとおりであった。

3.1.1 析出結晶相の種類

溶融法で調製した Zn_2Y 組成の出発物質を 10 時間溶融した後 1 mm/h の速度で一方方向凝固して得られた試料 ((Zn_2Y)) の、粉末 X 線回折図を図 3 (A) に示す。この

Fig. 2. Longitudinal section of $(\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y})$ ingot (see Table 2). The arrow indicates the interface between seed crystals and solidified crystals.

Table 2. Crystalline phases precipitated in the ingots and their orientations.

Ingot	Composition	Starting material	Melting time	Solidification rate	Crystalline phase	Orientation degree $F(110)$ of Y crystal
(Zn ₂ Y-1)	Zn ₂ Y	Sintered	1 h	2 mm/h	Y*, ZnFe ₂ O ₄ etc	-**
(Zn ₂ Y-2)	Zn ₂ Y	Sintered	10	2	Y*, ZnFe ₂ O ₄ etc	0.96
(Zn ₂ Y-3)	Zn ₂ Y	Sintered	10	1	Y*, ZnFe ₂ O ₄ etc	0.98
(Zn ₂ Y)	Zn ₂ Y	Fused	10	1	Y*, ZnFe ₂ O ₄ etc	0.97
(Zn _{1.4} Fe _{0.6} Y)	Zn _{1.4} Fe _{0.6} Y	Fused	10	1	Y*	0.95
(Zn _{1.4} Fe _{0.6} Y+0.3G)	Zn _{1.4} Fe _{0.6} Y+0.3G	Fused	10	1	Y*	0.98

* Y; Ba₂(Zn, Fe²⁺)₂Fe₁₂O₂₂

** -; not examined since the specimen was fragile.

凝固物及びその他の凝固物中に検出された結晶相の種類をまとめて表2に示す。表2から明らかなように、Zn₂Y組成の出発物質を用いた場合には出発物質の調製法や融液の溶融、凝固条件にかかわらず、Y相だけでなく、少量のZnFe₂O₄や同定できない結晶相も析出した。しかし、Fe²⁺イオンを含むZn_{1.4}Fe_{0.6}Y及びZn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G組成の出発物質を用いた場合にはY相だけが析出した。Y相のX線回折ピークの位置はいずれの凝固物の場合も先に報告されたBa₂Zn₂Fe₁₂O₂₂結晶の回折ピーク¹⁰⁾からいくらかずれていた。これらの結果より、凝固物中のY相の組成はいずれの凝固物の場合もBa₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ではなく、そのZn²⁺イオンの一部がFe²⁺イオンで置換されたBa₂(Zn, Fe²⁺)₂Fe₁₂O₂₂であろうと推定される。Fe²⁺イオンを含まないZn₂Y組成の出発物質を用いた場合にも、Ba(Zn, Fe²⁺)₂Fe₁₂O₂₂組成のY相が析出したのは、出発物質を調製する際、あるいは融液を凝固する際に、高温でバッチ中のFe³⁺イオンの一部がFe²⁺イオンに還元されたためであろう。またこの場合に、Y相以外の結晶相も析出したのは、上記の還元の結果、融液の組成がY相の組成からいくらかずれたためであると考えられる。更に、Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G組成の出発物質を用いた場合に、融液の組成がY相の組成からずれているにもかかわらずY相だけしか析出なかったのは、Y相以外の成分がガラス化したためであると考えられる。

3.1.2 Y相の配向性

(Zn₂Y)凝固物の種子結晶表面から14 mmの距離のところにおける凝固進行方向に垂直な断面のX線回折図を図3(B)に示す。この凝固物及びその他の凝固物について、種子結晶表面から14 mmの距離のところで、Y相の配向度因子 $F(110)$ を調べた結果を、表2にまとめて示す。図3(B)及び表2から明らかなように、Y相はいずれの凝固物中においてもその(110)面を凝固進行方向に垂直にして、すなわち磁化の容易な<100>方向を凝固進行方向に平行にしてほとんど完全に配向していた。

(Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G)凝固物について、種子結晶表面から種々の距離のところでY相の配向度因子 $F(110)$ を調べた結果を図4に示す。図4から、Y相の配向度は種子結晶表面からの距離が大きくなるにつれて増大し、その

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of powder (A) and a transverse section (B) of (Zn₂Y) ingot.

Indexed peaks: Y phase

o: ZnFe₂O₄

x: unidentified phase

Fig. 4. Variation of orientation degree $F(110)$ of Y phase in (Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G) ingot with distance from the seed crystals.

距離が10 mm以上の部分では0.95以上のほぼ一定の高い値を示すことが分る。この結果より、凝固物中のY相の配向は次のようにして形成されたと考えられる。

凝固の最初の段階では、個々の種子結晶が、その結晶特有の成長しやすい結晶学的方向に向けて伸長する。種子結晶の向きは無秩序であるので、それらの伸長方向も凝固進行方向に対して無秩序である。しかし、凝固が進

行するにつれ、やがて伸長方向を凝固進行方向以外の方向に向けた結晶は周囲の結晶に衝突してその伸長を止める。そして伸長方向を凝固進行方向に向けた結晶だけがいつまでも伸長を続け、やがてこれらの結晶だけになる。

Y相の配向がこのようなして形成されたとすると、Y相はその〈100〉方向に最も成長しやすかったと推定される。

3.1.3 凝固物のち密度

表2の凝固物の、種子結晶表面から14 mmの距離のところにおける、凝固進行方向に垂直な切断面の反射顕微鏡写真を図5に示す。(Zn₂Y-1)凝固物は円柱状気孔を多く含むので、もろく、反射顕微鏡観察用の研磨試料

を調製することができなかった。この結果及び図5(A)～(B)より、焼結法で調製したZn₂Y組成の出発物質を用いた場合には、凝固物中に凝固進行方向に平行に伸びた多数の円柱状気孔が認められ、それらの数や大きさは、融液の溶融時間が短いほど、また凝固速度が大きいくほど増加することが分る。しかし、同じ組成の場合でも溶融法で調製した出発物質を用いた場合には、凝固物中にほとんど円柱状気孔が認められない(図5(C))。

この原因は、次のように説明される。先にも記したようにZn₂Y組成の出発物質の場合には、高温でバッチ中のFe³⁺イオンの一部がFe²⁺イオンに還元される。そうすると、それに伴ってバッチ中のO²⁻イオンの一部がO₂ガスとして放出されるはずである。このO₂ガス

A

B

C

D

E

Fig. 5. Optical micrographs of transverse sections of the ingots.

- (A) (Zn₂Y-2),
- (B) (Zn₂Y-3),
- (C) (Zn₂Y),
- (D) (Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y),
- (E) (Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G)

の放出は、出発物質を調製するためのバッチの焼結処理や溶融処理の段階から始まるであろう。しかし、出発物質を焼結法で調製した場合には、その焼結処理の段階での O_2 ガスの放出が十分でなく、その放出は、その後の出発物質を溶融し、更に凝固する段階まで続くであろう。その結果この場合には、これらの放出された O_2 ガスにより凝固物中に円柱状気孔が形成されたと考えられる。これに対し、出発物質を溶融法で調製した場合には、その溶融処理の段階ですでに O_2 ガスの放出が終了し、その結果、この場合には凝固物中に円柱状気孔が形成されなかったと考えられる。

溶融法で調製した Zn_2Y 組成の出発物質を用いた場合には、凝固物中に、円柱状気孔は認められなかったが、結晶境界に多数のき裂が認められた (図5 (C))。これらのき裂は、図5 (C)~(E) より明らかなように、出発物質の組成を $Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y$ にすると、更に増加し、 $Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$ にするとほとんど認められなくなった。これらの3種の凝固物の気孔率を2.3節に記した方法により測定した結果を表3に示す。真密度測定のために利用できた粉末試料の量が少なかったため、真気孔率を精度よく求めることができなかったが、それらは見掛け気孔率にほぼ等しいようであった。表3から明らかなように、凝固物の見掛け気孔率は、上記の微細構造から予想されるとおり、 $Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y$ 組成の場合に最も大

きく1.2%で、 $Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$ 組成の場合に最も小さく0.3%であった。

上記のき裂の生成原因、及びその量が上記のように組成により変化した原因を調べるために ($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y$) 凝固物中に析出したY相の各結晶学的軸方向の熱膨張、及び ($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$) 凝固物の凝固進行方向及びそれに垂直な方向の熱膨張を調べた結果を図6に示す。図6から求めた、Y相のa軸及びc軸方向の15~700°Cにおける平均熱膨張係数はそれぞれ $97 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 及び $68 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であった。両者の差はかなり大きい。一方、先にも記したように、表2の凝固物中においては、Y相がその<100>方向を凝固進行方向に平行に並べて析出していた。したがってその<100>方向に垂直な<001>及び<210>方向は凝固進行方向に垂直な面内に無秩序に分布していることになる。<001>及び<210>方向の熱膨張係数はそれぞれc軸及びa軸方向の熱膨張に等しい。このように熱膨張係数の著しく異なる方向が凝固進行方向に垂直な面内に無秩序に分布していると、凝固物が凝固温度から室温まで冷却される過程で、柱状晶間に大きな熱応力を生じる。したがって、上記の凝固物中のき裂はこのような熱応力によって生じたものと考えられる。

そのき裂が Zn_2Y の場合に比較的少なく、 $Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$ の場合に更に少なかったのは、熱応力が前者の場合にはY相の結晶境界に析出した別の相の微細な結晶粒子により、また後者の場合にはY相の結晶境界に生成したガラス相の粘性流動により緩和されたためであると考えられる。 ($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$) 凝固物中のY相の境界にガラス相が存在することは、図6の同凝固物の熱膨張曲線上に軟化変形が認められ、その軟化変形が凝固進行方向に平行な方向においてよりも、それに垂直な方向において大きいことから明らかである。

3.2 凝固物の磁気的性質

($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$) 凝固物の凝固進行方向及びそれに垂直な方向の磁化曲線を図7に示す。図7には比較のために同じ組成の無秩序な結晶粒子からなる焼結体の磁化曲線も示した。図7より、同凝固物の凝固進行方向の磁化は、凝固進行方向に垂直な方向の磁化や焼結体のそれに比べ、かなり低い磁場で飽和値に達することが分る。この結果は、同凝固物の凝固進行方向には、Y相の磁化の容易な<100>方向が平行に並んでいることから容易に理解できる。

同じ凝固物の凝固進行方向及びそれに垂直な方向の5~60 MHzの周波数における μ' 及び μ'' を額縁状試料を用いて測定した結果を図8に示す。図8には比較のため、同じ組成の焼結体の μ' 及び μ'' を額縁状試料を用いて測定した結果、及び上記凝固物の凝固進行方向に垂直な方向の μ' 及び μ'' をリング状試料を用いて測定した結果も示してある。一般に μ' 及び μ'' の測定にはリ

Table 3. Porosity of ingots.

Ingot	Apparent porosity	True porosity
(Zn_2Y)	0.6 %	=1 %
($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y$)	1.2	>1
($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$)	0.3	<1

Fig. 6. Thermal expansions of Y phase precipitated in ($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y$) ingot (a and c) and those of ($Zn_{1.4}Fe_{0.6}Y+0.3G$) ingot (// and ⊥).

a : Along a-axis, c : Along c-axis,
// : Along solidification direction,
⊥ : Perpendicular to solidification direction.

Fig. 7. Magnetization curves of $(\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y}+0.3\text{G})$ ingot and sintered material with same composition.

// : Along solidification direction,
 ⊥ : Perpendicular to solidification direction,
 ○ : Sintered material.

ング状試料が用いられ、その場合の方が、額縁状試料を用いる場合より誤差が小さい。それにもかかわらず、本研究で額縁状試料を主に用いたのは、上記のような配向構造の凝固物の場合には、構造上その凝固進行方向の μ' 及び μ'' をリング状試料によって測定することが不可能だからである。図 8 の凝固進行方向に垂直な方向の μ' の測定結果によれば、額縁状試料を用いて得られた μ' はリング状試料を用いて得られた μ' に比べ、いくらか大きいことが明らかである。ただし、このような形状効果は他の試料についても同様にみられることであろう。したがって、図 8 より、上記凝固物の凝固進行方向の μ' はそれに垂直な方向の μ' や無秩序な焼結体のそれに比べかなり大きいことが分る。この結果も、同凝固物の凝固進行方向には、Y 相の磁化の容易な $\langle 100 \rangle$ 方向が平行に並んでいることから容易に理解できる。ただし、同凝固物の凝固進行方向の μ' は、10 MHz において 23 程度で、 $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 単結晶の c 面内に予想される値 $1300^{27)}$ や、実際に $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{1.98}\text{Fe}_{0.02})\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 単結晶の c 面内に測定された値 $300^{27)}$ に比べるとかなり小さい。

この原因としては、上記の凝固物中の Y 相が多量の Fe^{2+} イオンを含んでいること²⁷⁾、特殊な分域構造を有すること²⁷⁾ 及び凝固進行方向の μ' を測定するのに用いた額縁状試料が Y 相の配向度のかなり低い、種子結晶に近い部分も含んでいたことなどが考えられるが、詳細は不明である。

一方、 $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{1.98}\text{Fe}_{0.02})\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 単結晶は、100 MHz 以上の高い周波数域に回転磁化共鳴吸収を示すと報告されているが、上記凝固物の μ'' は図 8 から明らかなように、いずれの方向においても、10 MHz 付近のかなり低い周波数域から増加した。この原因としては、うず電

Fig. 8. Permeability μ' (—) and magnetic loss μ'' (---) of $(\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Y}+0.3\text{G})$ ingot and its sintered material as a function of frequency.

○ : Along solidification direction,
 △ : Perpendicular to solidification direction,
 ▲ : Perpendicular to solidification direction,
 □ : Sintered material.
 ○△□ : Measured with square frame-shaped specimen,
 ▲ : Measured with ring-shaped specimen.

流、緩和及び磁壁移動共鳴などによる損失が考えられる¹¹⁾が、詳細は不明である。

謝 辞 本研究の遂行に当たっては、京都大学 化学研究所 田代 仁名誉教授より有益な助言を頂いた。磁気的性質の測定に当たっては、京都大学 化学研究所の小泉直一、坂東尚周、池田靖訓、岩内幸蔵の各氏にお世話になった。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **85**, 501 (1977).
- 2) S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 591 (1979).
- 3) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **88**, 128 (1980).
- 4) 小久保 正, 種井平吉, 小島浩一, 窯協, **89**, 507 (1981).
- 5) R.S. Tebble and D.J. Craik, "Magnetic Materials", Wiley-Interscience, London (1969) p. 364-67 and 614-19.
- 6) A.L. Stuijt and H.P.J. Wijn, *Philips' Techn. Rev.*, **19**, 209 (1957/58); 七条裕三, 佐藤 斉 "フェライト" 日刊工業新聞社 (1959) p. 107-09 に所載.

- 7) J. Verweel, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1111 (1967).
- 8) F.K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 111 (1959).
- 9) K. Iwauchi, N. Koizumi, M. Kiyama and Y. Bando, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **54**, 255 (1976).
- 10) "Powder Diffraction File" Card No. 25-1193, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1975).
- 11) R.S. Tebble and D.J. Craik, "Magnetic Materials" Wiley-Interscience, London (1969) p. 592.

論文・Paper

水熱条件下における $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 系固溶体の 結晶化に及ぼす鉱化剤の効果

谷 英治・吉村 昌弘・宗宮 重行

(東京工業大学 工業材料研究所)

共沈法により得たジルコニア・セリア固溶体 (Cs.s.) を 100 MPa, 600°C, 2~72 時間の条件で水熱処理した場合の結晶化過程及びそれに及ぼす鉱化剤の効果を検討した。鉱化剤として再蒸留水, アルカリ金属 (Li, Na, K) のフッ化物, 塩化物, シュウ化物, 炭酸塩, 硝酸塩, 硫酸塩, 水酸化物水溶液を用いた。

水熱処理後の生成相は, 単斜晶ジルコニア相 (m- ZrO_2 s.s.), セリア相 (CeO_2 s.s.), ZrO_2 に富む固溶体 (C_1 s.s.) であり, それらの各相の結晶子径及び C_1 s.s. の生成の有無は主に鉱化剤における陰イオンの種類に依存していた。

フッ化物, 炭酸塩, 水酸化物等は, m- ZrO_2 s.s. の結晶子を CeO_2 s.s. より増大させた。塩化物, シュウ化物, 硫酸塩では, CeO_2 s.s. の結晶子を m- ZrO_2 s.s. より増大させた。再蒸留水, 硝酸塩では m- ZrO_2 s.s. 及び CeO_2 s.s. の結晶子径をあまり増大しなかった。また, 塩化物及びシュウ化物では, m- ZrO_2 s.s. と CeO_2 s.s. に加えて C_1 s.s. を生成した。

各鉱化剤により効果が異なるのは, Cs.s. の結晶化機構が, 溶解析出機構と再配列機構に依存しており, フッ化物, 炭酸塩, 水酸化物等では溶解析出機構, 塩化物, シュウ化物では再配列機構が主に寄与していた。

(1981 年 7 月 18 日受付)

Effect of Mineralizers on the Crystallization of the Solid Solutions in the System $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ under Hydrothermal Conditions

Eiji TANI, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials and Department
of Materials Science, Tokyo Institute of Technology
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227)

The process of the crystallization of the solid solutions in the system $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ were studied under hydrothermal conditions. Samples prepared by coprecipitation method were treated under 100 MPa at 600°C for 2~72 h using distilled water or the solution of alkaline metal (Li, Na, K) fluorides, chlorides, bromides, carbonates, nitrates, sulfates, or hydroxides as mineralizers.

Monoclinic zirconia (m- ZrO_2 s.s.), ceria (CeO_2 s.s.), and/or ZrO_2 -rich solid solution (C_1 s.s.) phases were produced by the hydrothermal treatments of coprecipitated samples. The crystallite size of these phases and the production of C_1 s.s. depended on the species of anions used as the mineralizer.

The crystallite of m- ZrO_2 s.s. was grown larger than that of CeO_2 s.s. in the solution of fluorides, carbonates, or hydroxides. The crystallite of CeO_2 s.s. was grown larger than that of m- ZrO_2 s.s. in the solution of chlorides, bromides, or sulfates. The crystallite of m-