Sr 系 フェ ラ イ ト に つ い て (第1報)*

渡 邊 浩**

Hiroshi Watanabe : On Sr-ferrites (1st Report). X ray powder photographs have been taken of samples of the system $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ and it is found that at least three phases are present in this system; one of them is of the hexagonal magnetoplumbite structure, which is strongly magnetic. Another one, corresponding to the composition of $0.7 \text{ SrO} \cdot 0.3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ is cubic, with its lattice constant equal to $3.86 \times n \text{ \AA}$, where n is an integer. This is not ferromagnetic at room temperature. The last phase, whose crystallographic symmetry is unknown, occurs at the composition SrOFe_2O_3 . The observed ferromagnetism seems to originate exclusively from the magnetoplumbite structure.

(Received June 4, 1954)

I. 緒 言

亜鐵酸鹽 $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$ (ferrite) の多くは cubic の spinel 型の結晶構造を有しているにかゝらず, alkali 土金屬および Pb の ferrite がこれと異なる結晶構造を有することは以前より知られている。しかしその詳しい知識はまだ餘り充分に得られていないのでこゝに $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ 系について X 線的ならびに磁氣的に調べてみることにした。

II. 試 料

試料は SrCO_3 と Fe_2O_3 の各微粉末を所要のモル比に混合したものを適當な溫度において燒結せしめて乾式法により作製した。 SrCO_3 は市販特級品を用い、 Fe_2O_3 は市販鹽化鐵を 1200° において燒結したものを用いた。試料燒結後の冷却はすべて爐外に取出して急冷した。

III. 測 定 結 果

1. 粉末 X 線 寫 眞

試料製作溫度が 1100° の場合には $\text{SrO:Fe}_2\text{O}_3=1:1$ * の粉末寫眞は Fig. 1 (a) に示すように主要な線は cubic で index 付けをすることが出来るが、強度の小さい線は必ずしもそうでない。 Fe_2O_3 の含量を SrO に比して増加せしめるときは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の線が次第に強く現われて来る。よつて 1100° においては SrOFe_2O_3 は主としてある cubic の相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合相である。

高溫 ($1200\sim 1300^\circ$) 燒結試料は $0.2 \text{ SrO} \cdot 0.8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ 附近の組成において單一相となり、これが六方晶の magnetoplumbite 構造⁽¹⁾であることを示している。(Fig. 1(b)) これに近い $0.15 \text{ SrO} \cdot 0.85 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ 附近の X 線寫眞 (Fig. 1

* 配合組成、以下全部然り、Fe の分析結果は Table 1 の如くである。

(1) V. Adelsköld, Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi 12 A (1935) No. 29. 1.

** 東北大學金屬材料研究所

* 1953 年 4 月および 1954 年 7 月物理學會磁氣分科會に發表。

(c) もほとんど同一の寫眞となつている。

$a=5.864 \text{ \AA}$, $c=23.03 \text{ \AA}$ を採用することにより, 尖鋭

Table 1 Mole percentages of Fe_2O_3 .

Specimen No.	1	2	3	4	5	6
Charge Analysis	90 90.1	85 87.4	80 81.9	70 72.8	50 52.2	30 28.0

Fig. 1 (1) X-ray powder patterns of $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. Δ : Lines of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Camera diameter 7 cm. Anticathode Fe. Radiation $\text{K}\alpha$. $\triangle$: Lines common to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and magnetoplumbite phase.

でない線以外には全部 index を付けることが出来る。これらの線の計算強度は Fig. 1 (d) および Table 2 に示す通りであり, 観測値とほぼ似た関係となつている。しかし多少の喰違ひは存在する。それは(d)圖に書込んである。

これらの組成よりも Fe_2O_3 の含量の多いときは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の線と一緒に混つて来る。(Fig. 1 (e)) 従つて 1200° では magnetoplumbite 相は $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:6$ がおよそ相限界であると思われる。

SrO の多い側では $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=0.7:0.3$ の組成で単相となることが明瞭となつた。(Fig. 1 (f)). これは cubic と考えることによって主要な線にはほぼ全部 index 付けることが出来るが, それは Table 3 に示してある。しかしこれ以外に極く強度の弱い線も幾つか存在するのでこの表に與えた格子常数が決定的なものであるとはいひ切れ

ない。 $n^*(101)\beta$ の線は $\text{FeK}\beta$ 線によるもので, Mn の filter を増すことにより強度を弱めることが出来る。

Fig. 1 (2) Δ : Lines of magnetoplumbite phase.

Fig. 1 (g)–(i) は $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=0.2:0.8$ と $0.7:0.3$ での間の各組成の X 線寫眞の結果を示し, その内(g), (h) は magnetoplumbite 相の線が優位を占め, (i), (j) は cubic の相の線が優位を占めているようである。特に(i)において Δ 印を附した線 (magnetoplumbite 構造に基因する。ただし格子は少し膨脹している)を除いた主要な線は上記 cubic を歪めた tetragonal lattice として index を付けられそうであるが, この寫眞のみではまだ不充分である。*(g), (h) は magnetoplumbite 相と (i) 相の混合相であると考えられる***。たとえば (g) の 36.0mm, 45.5 mm および 82.8 mm の線などは magnetoplumbite の線でなく, むしろ (i) 相の格子常数が組成によつて變化したものとして對應つけられる。以上を綜合すれば $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系には少くとも三つの相すなわち magnetoplumbite 相と cubic の相と, それを歪めた (i) 相とが存

* n は未定の整数。

** Adelsköld (文献(1)) は $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に tetragonal phase が存在するといつている。

*** (i) 相が單獨の相として得られないのはその相が高温でのみ安定なためであろうと解釋する。

在する. cubic の相の現れる組成は $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1$ の組成よりも SrO の多い側にある.

Table 2 Powder patterns of a Sr-ferrite 0.15 SrO 0.85 Fe_2O_3 . Anticathode: Fe. Radiation $\text{K}\alpha$: Camera diameter: 7 cm. Indices are given by assuming the magnetoplumbite structure with $a=5.864 \text{ \AA}$, $c=23.03 \text{ \AA}$.

No.	(hkl)	d	θ (cal)	S_{mm} (obs)	S_{mm} (cal)	Inten- sity (obs)	Inten- sity (cal)
1	106	3.03	18°23'	22.7	22.5	vw	0.3
2	110	2.93	19°15'	23.5	23.5	m	4.4
3	008	2.83	19°37'	24.0	24.0	w	1.5
4	107	2.76	20°30'	25.05	25.05	st	8.9
5	114	2.61	21°43'	26.5	26.5	st	10.0
6	200	2.54	22°23'	27.4	27.4	w	1.6
7	108	2.505	22°42'	27.7	27.7	w	1.3
8	203	2.41	23°39'	28.9	28.9	m	5.0
9	116	2.33	24°30'	29.95	29.95	w	0.7
10	205	2.22	25°46'	31.5	31.5	m	3.3
11	206	2.12	27°12'	33.2	33.2	m	2.1
12	207	2.01	28°46'	35.05	35.15	vw	1.0
13	1011	1.936	29°58'	36.5	36.6	vw	0.4
14	1110	1.811	32°17'	39.0	39.45	vw	0.2
15	209	1.803	32°26'	39.7	39.6	w	1.3
16	1012	1.794	32°39'	39.9	39.9	vw	0.8
17	210	1.706	34°32'	42.2	42.2	vw	0.9
18	300	1.693	34°50'	42.4	42.6	w	1.1
19	217	1.658	35°41'	43.5	43.6	m	5.8
20*	0014	1.646	36°59'	43.95	43.95	vw	1.9
21	304	1.624	36°33'	44.6	44.65	st	3.2
22	2011	1.615	36°47'	44.8	44.95	st	7.1
23*	1112	1.606	37°1'	45.2	45.2	w	0.5
24	2012	1.531	39°10'	47.85	47.85	w	1.1
25	220	1.466	41°17'	50.25	50.45	st	10.1
26	2013	1.453	41°43'	50.9	50.97	m	1.0
27	2111	1.415	43°6'	52.7	52.65	vw	0.5
28	2014	1.381	44°29'	54.2	54.35	m	3.0
29	228	1.307	47°43'	58.2	58.4	m	1.0
30	317	1.293	48°23'	58.9	58.9	m	3.3
31*	400	1.270	49°35'	60.55	60.6	w	0.2
32	403	1.252	50°34'	61.55	61.8	w	1.2
33*	1018	1.241	51°11'	62.55	62.55	w	0.6
34*	405	1.224	52°11'	63.7	63.75	w	1.9
35	406	1.205	53°22'	65.1	65.2	w	0.7
36	3110	1.202	53°34'	65.75	65.35	w	0.8
37	2115	1.200	53°41'		65.6		
38	2017	1.195	54°1'		66.0		
39	1118	1.170	55°38'	67.9	67.9	m	2.6
40	0020	1.152	57°5'	69.75	69.75	w	1.8
41*	409	1.137	58°16'	71.05	71.2	w	0.6
42*	325	1.129	58°56'	72.2	72.0	w	0.05
43	4010	1.112	60°25'	74.0	73.8	m	0.6
44	410	1.108	60°46'		74.2		
45	2117	1.107	60°52'		74.4		
46	327	1.098	61°42'	75.2	75.4	m	4.0
47	2214	1.094	62°14'	76.05	76.05	m	6.1
48	4011	1.088	62°46'	76.8	76.7	st	6.2
49	—	—	—	78.7	—	w	—
50	—	—	—	79.75	—	w	—
51	3018	1.021	71°19'	87.2	87.3	m	4.5
52	4014	1.005	74°11'	90.55	90.6	m	6.8

* Lines whose observed intensities are in disaccordance with those calculated.

2. 磁気測定の結果

磁気測定は電磁石と pendulum magnetometer とを用いて行つた. 測定磁場は 3960Oe である. 1100° 焼成の試料はすでに強磁性であるけれども, 高温焼成試料に比してその磁気は小さい. 1300° における焼結試料のキュリー温度および単位質量當りの磁気 (gauss) を組成に對

してとつたものを Fig. 2 に示す. これによれば強磁性は $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=0.6:0.4$ 附近より初まり, 0.2:0.8 附近にお

Table 3 Powder patterns of a Sr-ferrite, 0.7 SrO 0.3 Fe_2O_3 . Anticathode: Fe. Camera diameter: 7.0 cm.

No.	Inten- sity	S_{mm}	θ	d	* $\frac{1}{n}(hkl)$	* $\frac{1}{n} a A$
1	w	22.9	18°45'	$k\beta$	101	3.84
2	vst	25.35	20°45'	$k\alpha$	101	3.86
3	w	31.4	25°42'	"	111	3.86
4	st	36.6	29°59'	"	200	3.87
5	vw	41.45	33°56'	"	201	3.87
6	st	46.0	37°42'	"	211	3.87
7	st	55.0	45°01'	"	220	3.87
8	vw	59.5	48°42'	"	1.287 300 or 221	3.86
9	st	63.9	52°18'	"	301	3.87
10	w	68.5	56°04'	"	311	3.87
11	st	73.5	60°10'	"	222	3.86
12	vw	79.0	64°40'	"	320	3.86
13	vst	85.0	69°35'	"	321	3.86
						Mean 3.863

* n is an integer undetermined.

Fig. 2 Magnetization and Curie temperature vs composition curve of $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system, sintered at 1300°.

もほぼ同様の形状の曲線が得られた.

IV. 結果に對する考察

1100° 焼結試料の X 線の結果はそれが cubic と別の相との混合相であることを示している. このことは本質的には Hilpert および Lindner⁽²⁾が得ている結果と同じである. 別の相というのは $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ および magnetoplumbite

(2) S. Hilpert and A. Lindner, ZS. f. phys. Chem, 22 (1933), 395.

相である。従つて spinel ferrite と異り, Sr-ferrite の低
温焼結試料は $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比が 1:1 の組成におい

Fig. 3 Magnetization vs temperature curve
for 0.2 SrO 0.8 Fe_2O_3 , sintered at 1300°
for 3 hrs.

て単一相でなく, このものゝ強磁性は僅かに存在している
magnetoplumbite 相に起因しているが, 混合相であるた
めに磁気小さい。

磁気最大の 0.2 SrO, 0.8 Fe_2O_3 の組成の附近に現われ
る magnetoplumbite 構造は鑛石 $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が有して
いるものであり⁽³⁾, 六方晶系に属し Adelsköld⁽¹⁾ によつ
て構造決定がなされた。Adelsköld はまた $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
および $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ もこれと同型であることを示した。わ
れわれの試料 0.15 SrO 0.85 Fe_2O_3 は大凡 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
の組成に相當している。このものゝ磁気値は $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
に對する Went その他の人⁽⁴⁾ の測定結果に比して
小さいが, これは, この系の磁気は異方性が非常に強くわれ
われの用いた 3960 Oe 程度までの磁場ではまだ飽和に達して
いないためであると思われる。實際別な方法で作つた試料
で同じ焼成温度で同じ磁場における磁気値がより大きい
ものがあつたが, これは原料の相違に伴う化學的條件の相
違から生じた粒界の相違が主たる原因をなしているものと
思われる。同一條件で Ba 系 ferrite を作ると Sr 系 ferrite
とほぼ同じ値の磁気を有するものが得られる。この結果は
 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と X 線的にも磁氣的にも酷
似していることを物語っている。

SrO の多い側に現われる cubic の相は常温においては
非常に弱い磁性しか示さない。格子常数は $3.86 \times n \text{ \AA}$ で
あるが結晶構造は未定である。このものは以前, Hilpert
および Lindner が混合相の中に見出したものに相當して
いる。

Spinel ferrite 等の研究から明らかなように ferrite と
chromite, aluminate の結晶構造の間には示唆に富んだ

類似性がある。Sr 系 ferrite に對しては Sr-aluminate
がこれに相當する。その研究は Lagerqvist⁽⁵⁾ などによつ
てなされているが, その結果によれば $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系にお
いて $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成に cubic の相があらわれ, その
格子常数は 15.79 $\text{\AA}$ である。同様の構造はまた 3CaO
 $\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ にもあらわれるという。若し上記類似性を擴張する

Table 4

No.	Inten- sity	S_{mm}	θ	$\sin \theta$	$\left(\frac{2a}{\lambda}\right)^2 \sin^2 \theta^*$	$(hkl)^*$
14	vw	24.95	20°25'	0.349	31.0	—**
15	vw	28.25	23°8'	0.393	39.2	(432)
16	vw	33.05	27°3'	0.455	52.8	(641)
17	vw	53.2	43°32'	0.689	120.9	(110)(962)
18	vw	72.0	58°50'	0.856	186.9	(1333)
19	vw	83.0	67°56'	0.927	219.2	(1355)(1177)

* a is considered to be equal to 15.45 $\text{\AA}$.

** This line cannot be indexed, but it may be
the (107) line of the magnetoplumbite phase
contamination.

ならば Sr ferrite の場合の cubic の構造は $3\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
に現われ, その格子常数は 15.45 $\text{\AA}$ ($n=4$) ということに
なる。spinel ferrite と aluminate の比較において格子
常数が前者よりも後者が小さいのに比すれば今の場合とは
それと逆であるが, これはわれわれの試料が丁度 3SrO
 $\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成ではないことのためかも知れない。實際試
料 No. 6 (Table 1 参照) に認められる非常に弱い線を表
にすれば一應 $a=15.45 \text{ \AA}$ として index が付けられる。

V. 總 括

SrCO_3 および鹽化第二鐵を焼いて作つた Fe_2O_3 の混合
微粉末を空氣中 1100~1300° の温度範囲において焼結した
Sr 系 ferrite に關し得られた結論を要約すれば次の通り
である。

- (1) この系には少くも 3 つの獨立な相がある。
- (2) 第一の相はほぼ 0.2 SrO 0.8 Fe_2O_3 附近の組成に
現われ, magnetoplumbite 構造を有しその格子常数は
 $a=5.864 \text{ \AA}$, $c=23.03 \text{ \AA}$ であり, この系列中最高の磁気
を有し, $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ に類似する。
- (3) 第二の相は 0.7 SrO 0.3 Fe_2O_3 組成附近に現われ,
cubic であり, $a=3.86 \times n \text{ \AA}$ であり, n の値は 4 が尤
もらしい。このものは少くも常温において強磁性でない。
- (4) 第三の相は 0.5 SrO 0.5 Fe_2O_3 附近に現われ, 上
記 cubic の相に似た未知構造であるが焼結後急冷した試
料においても單獨相としては得られない。
- (5) 強磁性の組成範囲では X 線寫眞は magnetoplum-
bite 相の線が優位を占めるところから考えて, 強磁性は
該相にのみ起因するものであると結論する。キューリー温
度は 400~440° の範囲内にある。

終りに臨み本研究の費用の一部は文部省科學研究費(總
合研究, 代表者茅誠司教授)より支拂われたことを附記す
る。

(3) G. Aminoff, Geolo. Fören. Förhandl. Stockholm
47 (1925), 283.

(4) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and
G. W. Van Oosterhout, Philips Techn. Rev.
13 (1952), 1.

(5) K. Lagerqvist, S. Wallmark and A. Westgren,
Z. s. f. anorg. u. allg. Chem. 234 (1937), 1.