BaO-Fe₂O₃-(0~50 mol%)B₂O₃ 擬三元系の 液相面と 973 K の等温状態図

佐 藤 博

山梨大学教育学部技術職業科教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 6 (1996), pp. 547-552

Liquidus Surface and Isothermal Section Diagram at 973 K in the BaO-Fe₂O₃-(0~50 mol%)B₂O₃ Pseudo-ternary System

Hiroshi Sato

Faculty of Education, Yamanashi University, Kofu

The isothermal section at 973 K and the liquidus surfaces of the phase diagram of the pseudo-ternary BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ system were determined in a composition range of less than 50 mol%B₂O₃ using the thermal analyses and X-ray diffraction. The liquidus surface which is in equilibrium with Fe₃O₄ spreads over a wide composition range, while that in equilibrium with BaO·6Fe₂O₃ is long and tapers to BaO·B₂O₃. The pseudo-ternary BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ compound does not exist in the composition range investigated. The ternary eutectic reaction is $L \rightarrow \text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, occurring at 1033 K at the composition 48 mol%BaO-19 mol%Fe₂O₃-33 mol%B₂O₃.

(Received August 28, 1995)

Keywords: phase diagram, barium ferrite, liquidus surface, BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ system, isothermal section

I. 緒 言

BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ および SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系において、これまでの研究によりアモルファス-結晶化法により微細な BaO·6Fe₂O₃ (SrO·6Fe₂O₃) が析出することがわかっている⁽¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。佐藤らは、SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系および BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系において単ロール法および水中急冷法により作製した試料を熱処理し、析出する結晶相の種類とその存在量との関係、SrO·6Fe₂O₃ および BaO·6Fe₂O₃ 生成の冷却速度、組成と磁性との関係を検討した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。また SrO·6Fe₂O₃ の成長過程を観察し、粒径と磁気的性質との関係を明確にした⁽¹⁵⁾。しかし磁石材料である BaO·6Fe₂O₃ を含め、この系における平衡相の組成域および温度域は明確ではない。状態図は材料特性を組織と関連させて考えるため、特にアモルファス-結晶化法による BaO·6Fe₂O₃ 磁石材料設計を考える場合にはもっとも重要である。前報⁽¹⁶⁾では SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系において、等温断面図と液相面状態図を作製した。BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 系も SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ 系と同様に、BaO-Fe₂O₃⁽¹⁷⁾ と BaO-B₂O₃ 擬二元系状態図⁽¹⁸⁾ および BaO·6Fe₂O₃ と平衡する液相面だけを模式的に示した図⁽¹⁹⁾はあるが、BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系状態図の報告はない。

そこで、本研究では BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系において、

B₂O₃ 濃度が 50 mol% 以下の広い組成範囲にわたる等温断面図と液相面状態図を熱分析と X 線回折により明らかにした。

II. 実 験 方 法

試料用試薬としては、市販の特級の BaCO₃、α-Fe₂O₃、H₃BO₃ を用いた。これらの試薬を所定の成分になるように調合、十分に混合した。その試料を白金のつば内に挿入し、1723 K で 2.7 ks 熔融し、鉄板上に鑄込んで測定試料とした。さらに試料を 973 K で 86.4 ks 熱処理した。作成した試料組成を **Fig. 1** に示す。同図には BaO-Fe₂O₃⁽¹⁷⁾ および BaO-B₂O₃ 擬二元系の状態図⁽¹⁸⁾ も示してある。

BaO·6Fe₂O₃-BaO·B₂O₃ 擬二元系の断面を A 断面、B₂O₃ 濃度が 13.8 mol% 一定の (BaO)_{0.862}·(B₂O₃)_{0.138}-(Fe₂O₃)_{0.862}·(B₂O₃)_{0.138} 擬二元系の断面を B 断面、BaO·6Fe₂O₃-3BaO·B₂O₃ 擬二元系の断面を C 断面、2BaO·Fe₂O₃-B₂O₃ 擬二元系の断面を D 断面、3BaO·Fe₂O₃-B₂O₃ 擬二元系の断面を E 断面、BaO·Fe₂O₃-3BaO·B₂O₃ 擬二元系の断面を F 断面、BaO·Fe₂O₃-BaO·B₂O₃ 擬二元系の断面を G 断面、BaO·Fe₂O₃-B₂O₃ 擬二元系の断面を H 断面、BaO 濃度が 20.0 mol% 一定の (BaO)_{0.80}·(B₂O₃)_{0.20}-(Fe₂O₃)_{0.80}·(B₂O₃)_{0.20} 擬二元系の断面を I 断面、Fe₂O₃ 濃度が 10.0 mol% 一定の (BaO)_{0.90}·(Fe₂O₃)_{0.10}-(B₂O₃)_{0.90}·(Fe₂O₃)_{0.10} 擬二元系の断面

Fig. 1 Compositions in the pseudo-ternary $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system.

をJ断面とした。

液相面と 973 K の平衡状態図は、熱分析および示差熱分析(DTA)と X 線回折によって作成した。DTA は試作した炭化珪素炉を用いて行った。試料量は約 10×10^{-3} kg, 昇温(降温)速度 0.17 K/s の設定で、標準試料に Al_2O_3 を用いて空気中で測定した。熱分析方法は、前報⁽¹⁶⁾と同じである。すなわち各成分につき試料の熱分析および DTA 測定を繰り返し、液相点温度を測定した。

化合物の同定には、DTA に基づいて種々の熱処理を施した試料の X 線回折の結果を基にして行った。特に BaO あるいは Fe_2O_3 の濃度が高い領域で初相がわからない場合に、凝固途中で試料をダブルロール装置により急冷し、初相を決定した。3BaO· Fe_2O_3 , 2BaO· Fe_2O_3 , BaO·6 Fe_2O_3 , 3BaO· B_2O_3 , BaO· B_2O_3 , BaO·2 B_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 は X 線回折の結果から JCPDS Powder diffraction file により確認した。X 線回折測定試料は粒度を 50 μm 程度に粉碎した。使用した X 線

は $\text{CuK}\alpha$ で、加圧電圧 40 kV, 電流 30 mA で行った。

III. 実験結果および考察

1. 973 K の等温平衡状態図

X 線回折の結果を基に B_2O_3 濃度が 50 mol% 以下の 973 K 等温断面図を作成した。その結果を Fig. 2 に示す。 Fe_2O_3 -BaO· B_2O_3 -3BaO· B_2O_3 -2BaO· Fe_2O_3 で囲まれた組成域は以下の三相の 4 つの組成域からなっている。

2. 断面の状態図

熱分析と X 線回折の結果を基にそれぞれ擬二元系断面の

Fig. 2 Isothermal section at 973 K of the phase equilibrium diagram of the pseudo-ternary BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ system.

状態図を作成した。各擬二元系の共晶点が直接測定できない場合は、実験で得られた液相点を結び 2 つの液相線を外挿することにより決定した。また X 線回折により同定した各相の強度比から存在量を推定し、共晶点決定の参考にした。さらに測定点が少ない断面では、他の断面からの液相線を外挿し、三元系の液相面を作成する際に、矛盾が生じないように擬二元系の液相線の形(曲線の形状)と液相線の頂点を決定した。

Fig. 3 に BaO·6Fe₂O₃-BaO·B₂O₃ 擬二元系の断面(A 断面)を示す。図中の○印は DTA あるいは熱分析による測定点である。(Fe₃O₄+L), (BaO·B₂O₃+L) の各相領域が存在している。ここで L は液相を示す。41.9 mol%BaO-19.4 mol%Fe₂O₃-38.7 mol%B₂O₃ 組成で 1185±10 K の BaO·B₂O₃ と BaO·6Fe₂O₃ の共晶が存在する。

Fig. 4 に B₂O₃ 濃度が 13.8 mol% 一定の (BaO)_{0.862}·(B₂O₃)_{0.138}-(Fe₂O₃)_{0.862}·(B₂O₃)_{0.138} 擬二元系の断面(B 断面)を示す。(Fe₃O₄+L), (BaO·6Fe₂O₃+L), (BaO·Fe₂O₃+L), (2BaO·Fe₂O₃+L), (BaO+L) の各相領域が存在している。40.7 mol%BaO-45.5 mol%Fe₂O₃-13.8 mol%B₂O₃ 組成で 1424±10 K の BaO·Fe₂O₃ と BaO·6Fe₂O₃ の共晶, 57.2 mol%BaO-29.0 mol%Fe₂O₃-13.8 mol%B₂O₃ 組成で 1373±10 K の 2BaO·Fe₂O₃ と BaO·Fe₂O₃ の共晶, 68.2 mol%BaO-18.0 mol%Fe₂O₃-13.8 mol%B₂O₃ 組成で 1406±10 K の BaO と 2BaO·Fe₂O₃ の共晶が三つ存在する。

Fig. 5 に BaO·6Fe₂O₃-3BaO·B₂O₃ 擬二元系の断面(C 断面)を示す。(BaO·6Fe₂O₃+L), (BaO·Fe₂O₃+L), (3BaO·B₂O₃+L) の各相領域が存在している。36.8 mol%BaO-54.0 mol%Fe₂O₃-9.2 mol%B₂O₃ 組成で 1413±10 K の BaO·Fe₂O₃ と BaO·6Fe₂O₃ の共晶と 55.7 mol%BaO-33.0 mol%Fe₂O₃-15.3 mol%B₂O₃ 組成で 1331±10 K の 3BaO·Fe₂O₃ と BaO·Fe₂O₃ の共晶が二つ存在する。

Fig. 6 に 2BaO·Fe₂O₃-B₂O₃ 擬二元系の断面(D 断面)を示す。(BaO·6Fe₂O₃+L), (3BaO·B₂O₃+L), (2BaO·Fe₂O₃+L) の各相領域が存在している。46.9 mol%BaO-23.1 mol%Fe₂O₃-30.0 mol%B₂O₃ 組成で 1101±10 K の 3BaO·B₂O₃ と BaO·6Fe₂O₃ の共晶と 57.6 mol%BaO-28.6 mol%Fe₂O₃-

Fig. 3 BaO·6Fe₂O₃-BaO·B₂O₃ section of the phase diagram. (A section)

Fig. 4 (BaO)_{0.862}·(B₂O₃)_{0.138}-B₂O₃ of the phase diagram. (B section)

Fig. 5 BaO·6Fe₂O₃-3BaO·B₂O₃ of the phase diagram. (C section)

13.8 mol%B₂O₃ 組成で 1373±10 K の 2BaO·Fe₂O₃ と 3BaO·B₂O₃ の共晶が二つ存在する。

Fig. 7 に 3BaO·Fe₂O₃-B₂O₃ 擬二元系の断面(E 断面)を示す。(BaO·B₂O₃+L), (3BaO·B₂O₃+L), (2BaO·Fe₂O₃+L) の各相領域が存在している。50.0 mol%BaO-16.7 mol%

Fig. 6 $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ section of the phase diagram. (D section)

Fig. 8 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ section of the phase diagram. (F section)

Fig. 7 $3\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ section of the phase diagram. (E section)

Fig. 9 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ section of the phase diagram. (G section)

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-33.3 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1087 ± 10 K の $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ と $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ の共晶と $21.5 \text{ mol}\%\text{BaO-64.5 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-14.0 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1420 ± 10 K の $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ の共晶が二つ存在する。点線は未確定であり、この領域に共晶点がある可能性がある。

Fig. 8 に $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 擬二元系の断面(F断面)を示す。($\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$), ($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$), ($3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 + \text{L}$) の各相領域が存在している。 $56.5 \text{ mol}\%\text{BaO-37.0 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-6.5 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1528 ± 10 K の $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の共晶と $64.0 \text{ mol}\%\text{BaO-22.0 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-14.0 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1425 ± 10 K の $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ の共晶が二つ存在する。

Fig. 9 に $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 擬二元系の断面(G断面)を示す。($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$), ($3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 + \text{L}$), ($\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 + \text{L}$) の各相領域が存在している。 $50.0 \text{ mol}\%\text{BaO-34.0 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-16.0 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1343 ± 10 K の $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ と $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の共晶と $50.0 \text{ mol}\%\text{BaO-16.7 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-33.3 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1087 ± 10 K の $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ と $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ の共晶が二つ存在する。

Fig. 10 に $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 擬二元系の断面(H断面)を示す。($\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$), ($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$) の各相領域が存

Fig. 10 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ section of the phase diagram. (H section)

在している。 $42.0 \text{ mol}\%\text{BaO-42.0 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-14.0 mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 組成で 1443 ± 10 K の $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の共晶が存在する。

Fig. 11 に B_2O_3 濃度が $20.0 \text{ mol}\%$ 一定の $(\text{BaO})_{0.80}\cdot(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.20}\text{-(Fe}_2\text{O}_3)_{0.80}\cdot(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 擬二元系の断面(I断面)を示す。($\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$), ($3\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L}$) の各相領域が存在している。 $48.0 \text{ mol}\%\text{BaO-32.0 mol}\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-20.0 mol}\%$

B₂O₃ 組成で 1350±10 K の 3BaO·Fe₂O₃ と BaO·6Fe₂O₃ の共晶が存在する。点線は未確定であり、この領域に共晶点がある可能性がある。

Fig. 12 に Fe₂O₃ 濃度が 10 mol% 一定の (BaO)_{0.90}·(Fe₂O₃)_{0.10}-(B₂O₃)_{0.90}-(Fe₂O₃)_{0.10} 擬二元系の断面(J断面)を示す。(BaO·B₂O₃+L), (3BaO·B₂O₃+L)の各相領域が存在している。45.0 mol%BaO-10.0 mol%Fe₂O₃-35.0 mol%B₂O₃ 組成で 1123±10 K の 3BaO·B₂O₃ と BaO·B₂O₃ の共晶が存在する。

3. BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系の液相面

Fig. 3~12 を基に BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系の液相面を作成した。**Fig. 13** に B₂O₃ 濃度が 50 mol%以下の BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系の液相面を示す。この組成域では、BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系化合物は存在しなかった。L₁~L₉ では以下のような反応がおこっている。

e₁~e₄, E₁, p₁ 点では以下のような相変化がおこっている。ただし e₁, e₂, p₁ は Batti⁽¹⁷⁾の値, e₃, e₄ は Levin と Ugrinic⁽¹⁸⁾の値を示した。

本実験組成領域には三元共晶は一つあり、その三元共晶点

Fig. 11 (BaO)_{0.80}·(B₂O₃)_{0.20}-(Fe₂O₃)_{0.80}·(B₂O₃)_{0.20} section of the phase diagram. (I section)

Fig. 12 (BaO)_{0.90}·(Fe₂O₃)_{0.10}-(B₂O₃)_{0.90}·(Fe₂O₃)_{0.10} section of the phase diagram. (J section)

Fig. 13 Phase diagram of the pseudo-ternary BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ system, showing liquidus surface.

Fig. 14 Phase diagram for the pseudo-ternary BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ system, showing isotherms of the liquidus surface.

(E₁)はBaO·6Fe₂O₃, BaO·B₂O₃, 3BaO·B₂O₃から成る共晶である。その組成は48 mol%BaO-19 mol%Fe₂O₃-33 mol%B₂O₃組成である。R₁~R₃は、本実験で得られた変態点である。R₁は(BaO+3BaO·B₂O₃+2BaO·Fe₂O₃+L)が、R₂は(3BaO·B₂O₃+2BaO·Fe₂O₃+BaO·Fe₂O₃+L)が、R₃(3BaO·B₂O₃+BaO·Fe₂O₃+BaO·6Fe₂O₃+L)が共存する。すなわち、

R₁: 1501 ± 10 K

R₂: 1373 ± 10 K

R₃: 1313 ± 10 K

となる。

Fe₃O₄と平衡する液相面とBaO·6Fe₂O₃と平衡する液相面が、BaO·B₂O₃側に拡っている。またFe₃O₄と平衡する液相面は広範囲に拡っており、BaO·6Fe₂O₃と平衡する液相面は、BaO·B₂O₃に向かって細長くなっている。BaO·6Fe₂O₃と平衡する液相面は、Haberey⁽¹⁹⁾の模式図とほぼ同様な結果となっている。

Fig. 14に液相面の等温度線を示す。Fe₃O₄と平衡する液相面およびBaO·6Fe₂O₃と平衡する液相面はB₂O₃濃度が増加するにつれ低くなる。BaO·B₂O₃, BaO·Fe₂O₃および2BaO·Fe₂O₃と平衡する液相面は、ゆるやかな温度勾配になっているが、3BaO·B₂O₃と平衡する液相面は温度勾配が大きくなっている。

IV. 結 言

本研究は、B₂O₃濃度が50 mol%以下のBaO-Fe₂O₃-B₂O₃擬三元系において、等温断面図と液相面図を得た。この組成域では、BaO, Fe₂O₃, B₂O₃から成る擬三元系化合物は得ら

れなかった。また、この組成域には三元共晶は一つあり、その三元共晶点での相変化は、L→BaO·6Fe₂O₃+BaO·B₂O₃+3BaO·B₂O₃(1033 K, 48 mol%BaO-19 mol%Fe₂O₃-33 mol%B₂O₃)であった。

本研究は財団法人日本科学協会の笹川科学研究助成によって行われたことを記し、ここに謝意を表す。

文 献

- (1) 谷川秀夫・田中広吉：大阪工業技術試験所季報，**15**(1964)，285.
- (2) B. T. Shirk and W. R. Buessem: J. Amer. Ceram. Soc., **53**(1970), 192.
- (3) D. V. Ratnam and W. P. Buessem: IEEE Trans. Magn., **MAG-6**(1970), 610.
- (4) D. V. Ratnam and W. P. Buessem: J. Appl. Phys., **43**(1972), 1291.
- (5) B. T. Shirk and W. P. Buessem: IEEE Transactions. on Magnetism **MAG-7**(1971), 659.
- (6) O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama: Trans. Mag, **MAG-18**(1982), 1122.
- (7) 井戸 忠：エレクトロニク・セラミックス，冬号，(1985)，49.
- (8) O. Kubo, T. Tdo, H. Yokoyama and Y. Koike: J. Appl. Phys., **57**(1985), 4280.
- (9) T. Fujiwara: IEEE Trans. Magn., **MAG-21**(1985), 1480.
- (10) T. Tdo, O. Kubo and H. Yokoyama: IEEE Trans. Magn., **MAG-21**(1985), 704.
- (11) K. Oda, T. Yoshio and K. O-oka: J. Materials Science Letters, **4**(1985), 876.
- (12) K. Oda, T. Yoshio and K. O-oka: J. Materials Science Letters, **3**(1984), 1007.
- (13) 佐藤 博，梅田高照，木村康夫：日本金属学会誌，**54**(1990)，101.
- (14) 佐藤 博，梅田高照：日本金属学会誌，**55**(1991)，92.
- (15) 佐藤 博，梅田高照：日本金属学会誌，**56**(1993)，832.
- (16) 佐藤 博：日本金属学会誌，**59**(1995)，593.
- (17) P. Batti: Ann. Chim., **50**(1960)，1461.
- (18) Ernest M. Levin and George M. Ugrinic: J. Research Natl. Bur. Standards., **51**(1953)，RP2430.
- (19) F. Haberey: IEEE Trans. Mag., **MAG-23**(1987)，29.