研 究

ZnO-Fe₂O₃ フェライトにおける α -Fe₂O₃析出相の挙動*

貝田翔二**・磯部満郎**・北村道雄**・三田洋二***

Shoji Kaida, Mitsuo Isobe, Michio Kitamura and Yoji Mita : Behaviour of α -Fe₂O₃ Precipitation in ZnO-Fe₂O₃ Ferrites.

A study was carried out to obtain a detailed knowledge about the precipitation process of the Fe₂O₃ phase in a series of sintered zinc ferrites containing excess Fe₂O₃ and B₂O₃ additives. In the specimen containing excess Fe₂O₃, the precipitation of Fe₂O₃ with Widman shape was observed in the crystal grains. The precipitation of Fe₂O₃, however, along the grain boundary and in voids was observed in the specimen containing B₂O₃.

The cause of such anomalous change in microstructure was discussed in connection with the mobility of Fe atoms.

(Received May 1, 1972)

I 結 言

従来析出の現象については時効硬化合金の特性改善等に関して詳しい研究が行なわれている。酸化物多結晶材料で粒界への析出とそれらの電磁気特性との対比の研究¹⁾も見られる。筆者等は粒界析出をする場合としない場合、何がその要因となるかに興味を持ち研究を行なっている。本稿では結晶中の原子の易動度を増す目的でB₂O₃を添加し、その際の析出相の変化につき報告する。従来の研究文献によると、V.S. Stubican and Rustumroy²⁾等はマグネシア-アルミナ系からの析出につき調べた。この母相よりマグネシオフェライトが析出するときは、析出は粒界またはボイドに起こり、コランダムが析出するときは、均一に析出するのを見出した。G.W. Grooves and M.E. Fine³⁾等は酸化マグネシウム中から析出するマグネシオフェライトについて調べた。この場合には、100 Å以下の細かい粒子が均一析出しているのを見出した。R.E. Carter, W.L. Roth, and C.A. Julien⁴⁾等はマンガン-亜鉛フェライトの過酸化により析出するFe₂O₃と母相との配向関係を調べた。母相スピネルとヘマタイトは酸素の最密充填面を共有するように整合しているのを見い出された。筆者等はZnO-Fe₂O₃系に過剰のFe₂O₃を加え結晶粒内へFe₂O₃を析出させ、このとき更にB₂O₃を添加すると、析出相が粒界やボイドへ優先的に析出す

る現象を見い出した。この析出相の移動過程を明らかにするために主として金属顕微鏡により観察を行ない、相の識別はX線ディフラクトメーター、元素の分布はマイクロアナライザーにより行なった。

II 試 料

フェライトを用いて析出の実験を行なうに際して亜鉛フェライトを採用し、余分の複雑さを避けた。亜鉛フェライトは酸素圧の影響を受けにくく、またMn等を含むフェライトは価数変化に対して酸素圧の影響が考えられる。実験は三段階に分けて行ない、実験1で析出相の観察に適した形状の析出を生じる母相フェライトのモル比を決定し、実験2でこの析出相の形状変化に最も効果的なB₂O₃の添加量を決定した。更に実験3では最適量のB₂O₃を含む試料の高温度での状態を調べるために水中への急冷を行なった。いずれの試料も計量後ボールミルで10時間湿式混合を行なった。すべての実験で、温度勾配は昇温、降温とも100(°C/hr)とし、1300°Cで2時間保持した。雰囲気は空気とした。

実験1 ZnO+xFe₂O₃

xの値はモル表示で1.1, 1.3, 1.5, 1.7と変化させた。

実験2 ZnO+1.3Fe₂O₃+yB₂O₃

実験1の結果x=1.3の試料組成が観察に適しているので、この組成に種々の量のB₂O₃を添加した。yはモル表示で0.1, 0.3, 0.5と変化させた。

* 昭和46年5月本協会春季大会(東京)にて発表

** 早稲田大学電気工学科大学院

*** 早稲田大学理工学部電気工学科教授

Fig. 1

実験3 $\text{ZnO}+1.3\text{Fe}_2\text{O}_3+0.3\text{B}_2\text{O}_3$

前回までの実験で観察に適したモル比がわかったので、上記の組成の試料を Fig. 1 の温度プログラムにより水中への急冷実験を行なった。急冷は1300°Cより100°Cごとに400°Cまで行ない、特に必要と思われる温度範囲では20°C間隔で行なった。

III 実験結果

III-1 実験1の結果

フェライトからの Fe_2O_3 の析出についての研究^{5,6)}は2, 3行なわれている。それによるとかなり過剰の、たとえば ZnO と Fe_2O_3 のモル比で1:2の組成で空気中では1250°C近辺よりすでに析出が認められている。筆者等の組成の試料では1300°Cで2時間保った後水中へ急冷するとX線的には均一な亜鉛フェライトのピークを示したので、一応1300°Cで過剰の Fe_2O_3 は固溶したものと見なし、室温へ徐冷して Photo. 1 に示す様に Widmanstätten 構造⁴⁾を得た。図中の白く見える線条が Fe_2O_3 であり、母相の粒内に析出しているのが見られる。

III-2 実験2の結果

Photo. 1 に示された実験1の組成の試料を焼結後、その中央に B_2O_3 粉末を載せ1300°Cに再加熱した。研摩後の試料の表面写真を Photo. 2 に示す。中央部では B_2O_3 との反応が激しく析出物は少し丸みを帯びて別の独立した相として存在する。反応が弱かったと見られる試料外周部で粒界析出相が見られる。このことから B_2O_3 による析出相の粒界移動には最適値が存在することがわかる。実験2により B_2O_3 の最適値は0.3モルであることがわかった。Photo. 3 には B_2O_3 を0.1モルと0.3モル添加した試料の表面写真を示す。なおこの混合相はX線ディフラクトメーターにより調べられ、すべてのピークは亜鉛フェライトとヘマタイトのものであることがわかった。Photo. 4, Fig. 2 はこの試料をX線マイクロアナライザーで調べたものであり、X線ディフラクトメー

Photo. 1 Microstructure of $\text{ZnO}+1.3\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintered at 1300°C for 2 hours in air. ($\times 240$)

ターとの対応が見られる。

III-3 実験3の結果

Photo. 4 の B_2O_3 を0.3モル含む網状析出をする試料について各温度からの水中急冷を行なった。各温度から急冷した試料は相当のバラつきを示し温度ではっきりと決る析出形態というものをつかむのはなかなか困難であった。1100°Cより急冷した試料では粒界への析出が見い出される部分もある。しかしX線回折では微量の相はバックランド中に隠れて検出されない。1000°Cより急冷した試料では、はっきりとしたボイドへの析出が見られる(Photo. 5)。更に900°C近辺に温度が下がると、一度ボイドへ集まっていた析出相が粒界に流出するのが観察された(Photo. 6)。流出相の形状は丸みを帯びており、

Photo. 2 Infiltration test (a)~(d), from center to edge. ($\times 400$)

Photo. 3 Microstructure of (a) ZnO+1.3Fe₂O₃+0.1B₂O₃
(b) ZnO+1.3Fe₂O₃+0.3B₂O₃ sintered at 1300°C
for 2 hours in air. ($\times 300$)

Photo. 4 Zn distribution by E.P.M.A.

Fig. 2 Zn distribution (A) and Fe distribution (B) by E.P.M.A.

この時点で液相が生じているのがわかる。800°C 近辺になると、ほぼ粒界への流出が終わり更に均一化が起り始めるのが見られる (Photo. 7)。

IV 考 察

IV-1 Widmanstätten 構造

B₂O₃ 無添加の試料の析出形状は、いわゆる Widman-

Photo. 5 Microstructure of quenched sample from 1000°C. ($\times 100$)

stätten 構造をしている。この構造は結晶中の原子の易動度が小さい時に結晶の持つ自由エネルギーを低下するために析出を行ない境界面をつくることによる自由エネルギーの増加分を低下させるため、同一の酸素配列の原子面を共有すると考えられている。立方晶の ZnFe₂O₄ の {111} 面と菱面体晶の Fe₂O₃⁷⁾ の {0001} 面とは同一の酸素の最密充填配列を持つが、この六方対称面内にある酸素イオン間の距離はフェライトの方が少し大きく、室温でのずれ具合は約3%位と報告されており⁹⁾、このミスマッチによる歪みエネルギーが存在するものと思われる。今回 1300°C で焼結した試料は次のように考えられる。1300°C では約3%と言われているミスマッチが問題でなくなり過剰の Fe₂O₃ はスピネル中へ固溶する。試料の過剰分はスピネルの化学量論値に対して 0.3 モルであり、前述の文献⁹⁾ の場合より過飽和度が小さいと考えられる

Photo. 6 Microstructure of quenched sample from 800°C. ($\times 300$)

Photo. 7 Microstructure of quenched sample from 800°C. ($\times 400$)

ので析出は1250°Cより下で起こるだろうと想像される。析出する温度が下がり Fe 原子の易動度が充分でないときは、Fe 原子の濃度のゆらぎが起こってもあまり遠距離まで拡散できない。ある程度の数の原子が集合してできた胚芽の中、臨界核の大きさを越えたものだけが次々と近距離を拡散してくる Fe 原子をのみ込んで成長してゆく⁸⁾。粒内の析出相の間隔から Fe 原子の拡散距離を推定すると約10~20 μ である。ある程度成長した核は配向結合によりエネルギーの安定化を計っていることも考え合わせると、結晶粒内を動き得ず粒内の析出相として観察されるものと思われる。

N-2 B₂O₃ の効果

B₂O₃を添加するとき900°C近辺の低温で液相状態が観察されることから考えると亜鉛フェライトが固相線に交わる1050°C⁹⁾では十分に Fe 原子の易動度が大きいことが考えられる。それで過飽和の Fe 原子は粒界まで拡散

して、核を作るものと思われる。1000°Cのデータ-Photo. 5ではボイドへの析出が見られているが、更に900°C近辺に温度が低下すると逆にボイドよりの流出が見られこの段階で粒界へと液相が食い込んでいく。この点に関して詳細はわかっていない。フェライトに B₂O₃を少量添加した際 B 原子が結晶粒界に存在する可能性の他に結晶格子中に侵入型もしくは置換型として存在する可能性もあり、これらの点についてもはっきりしたことは不明である。

V 謝 辞

本研究を進めるにあたって暖いご理解と多大のご支持を賜った同大理工学部電気工学科電気材料研究室の三田洋二教授に心より感謝致します。更に本研究の進行に伴い必要文献をご教授下さいました同大理工学部資源工学科の原田教授に感謝致します。また同大電気工学科電気材料研究室の宮本正章氏並びに伊集院八郎氏更に本研究実験当時ご助力をいただきました児新毅氏、伊藤文雄氏、古谷支氏に感謝致します。

文 献

- 1) 明石雅夫：粉体および粉末冶金，8 (1961)，102.
- 2) V.S. Stubican and Rustumroy：J. Phys. Chem. Solids., 26 (1965)，1293.
- 3) G.W. Groves and M.E. Fine：J. Appl. Phys., 35 (1964)，3587.
- 4) R.E. Carter, W.L. Roth and C. A. Julien：J. Amer. Ceram. Soc., 42, (1959)，533.
- 5) 森，岡崎：National Tech. Rep., 5 (1959)，158.
- 6) 久島，天沼：日本鉱業会誌., 72 (1956)，81.
- 7) Pauling, L. and S.B. Hendricks：J. Am. Chem. Soc., 47, (1925)，781.
- 8) I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov：J. Phys. Chem. Solids., 19, (1961)，35.
- 9) 貝田，児新，三田他：粉体粉末冶金 昭和43年度春季大会講演概要集 p. 80.