研究

Mn-Zn フェライトの生成反応に関する研究*

千葉 明**, 木村 修***

Akira Chiba and Osamu Kimura: Study on Formation of Manganese-Zinc Ferrites.

An investigation has been made to elucidate the formation processes of manganese-zinc ferrites in the course of firing of raw materials by X-ray diffraction analysis and measurements of DTA as well as thermogravimetry. When Fe_2O_3 , ZnO and MnO_2 were used as the starting materials, the formation of ZnMn_2O_4 proceeded preferentially at the early stage of firing in the range $580^\circ\sim 650^\circ\text{C}$. At temperatures of 650° to 710°C , the reaction for the formation of ZnFe_2O_4 was mainly conducted. The solid state reaction occurred among the formed ZnMn_2O_4 , ZnFe_2O_4 and remained Fe_2O_3 at $800^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$, and the stoichiometric $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was finally formed. It was also found that Mn_2O_3 is less reactive than MnO_2 , MnCO_3 and Mn_2O_3 for the formation of ZnMn_2O_4 and that Mn_3O_4 alone affords another formation process.

(Received February 16, 1983)

I 緒 言

Mn-Zn フェライトは高透磁率あるいは低損失の磁性材料として広く用いられており、その製造工程は通常周知のセラミック法によっている。即ち、マンガン、亜鉛及び鉄の酸化物粉末を混合して、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ で仮焼後、 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ で本焼成して製品としている。仮焼時の原料酸化物の反応する程度はその後の本焼成条件とともに、製品の最終焼結密度及び磁気的性質に重大な影響を及ぼすことが知られている。従って、Mn-Zn フェライトの生成過程を解明することは、製品の品質管理及び性能向上のために極めて重要である。他のフェライト、即ち Mn フェライト¹⁾ や Ni-Zn フェライト^{1,2)} についてはX線的研究によって、その生成過程が詳細に解明されているが、Mn-Zn フェライトについては十分には明らかにされていない。即ち、Zn を含む場合は Mn フェライト単体よりもスピネルの生成温度が低下するという研究³⁾、生成された Mn-Zn フェライトへの酸素分圧の影響に関する研究^{4,5)} などが報告されているのみである。従って、Mn-Zn フェライトの生成過程は Mn フェライトと Zn フェライトの生成過程から類推されている。ところが、これは酸化マンガ、酸化亜鉛及び酸化鉄の3元系反応から考察するのが当然と思われる。

Mn の原子価は原料からフェライト生成に至る過程で変化するので、原料として使用する原子価の異なる Mn 酸化物の種類によってもフェライト生成過程が変化する可能性がある。そこで、原料酸化物として、酸化マンガには MnO_2 , MnCO_3 , Mn_2O_3 及び Mn_3O_4 を用いた。また酸化鉄には Fe_2O_3 , 酸化亜鉛には ZnO を用いた。以

下、Mn 酸化物を MnO_x で表わすことにする。フェライトの生成は一般に $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ で終了するので、大気中 1400°C 以下で焼成した場合における $\text{MnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 及び ZnO-MnO_x なる各2元系の結晶相の変化をまず調べた。次に中間生成物相互間の反応を吟味した。最後に、 $\text{MnO}_x\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ なる3元系の相の変化を調べ、 $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成をもつ Mn-Zn フェライトが生成する機構を吟味した。

II 実験方法

原料酸化物として、純度99.5%以上の ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, MnCO_3 及び Mn_3O_4 を使用した。 1100°C 以下の温度で焼成する場合には、原料を秤量し、ボールミルで4時間湿式混合し、乾燥して焼成した。 1100°C 以上の高温で焼成する場合には、まず 1000°C で1時間仮焼した後に、ボールミルで4時間湿式粉碎し、乾燥させ、粘結剤を用いずに 0.15 GPa で成形したもの(1個当たり約2g)を焼成した。

原料の焼成にはタンマン管を用いて 10°C/min の昇温速度で加熱し、所定温度に加熱した後、ただちに炉外に取り出して急冷した。

試料中の結晶相を粉末X線回折($\text{FeK}\alpha$, Mn フィルター)によって調べた。また示差熱分析を行い、反応温度を求めた。さらに、加熱時の重量変化を連続的に測定し

* 昭和56年5月, 昭和56年10月本協会春, 秋季大会にて発表, 昭和58年2月16日受理。

** (株)鉄原, 〒102 千代田区富士見1-4-4

*** 足利工業大学電気工学科, 〒326 足利市大前町268

て、組成の変化を追跡した。示差熱分析 (DTA) 及び熱重量分析 (TG) における昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であった。

III 実験結果

得られた実験結果を原料酸化物 2 元系における反応、中間生成物相互間の反応、 $\text{ZnO}-\text{MnO}_x-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の 3 元系にそれぞれ分類して述べる。本報告では立方晶スピネル相を S.P., 正方晶を T と記した。

III-1 原料酸化物 2 元系における反応

(a) $\text{MnO}_x-\text{Fe}_2\text{O}_3(1:1)$ 系^{6,7,8,9)} これは MnFe_2O_4 が生成する反応系であり, Kedesdy ら¹⁾ と七条ら³⁾ の研究結果と同様な結果が得られた, 即ち, まず $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で Fe_2O_3 と Mn_2O_3 の固溶体が生成し, さらに, 1000°C 付近から Mn 酸化物を多量に含む S.P. が生成する。そして温度上昇とともにこの S.P. に Fe_2O_3 が固溶し, 1200°C 以上で MnFe_2O_4 が生成した。

(b) $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3(1:1)$ 系¹⁰⁾ ZnFe_2O_4 の生成する系である。Fig. 1(C) の DTA に示すように, ZnO と Fe_2O_3 は $650\sim 710^{\circ}\text{C}$ で反応して, S.P. の ZnFe_2O_4 が生成した¹²⁾。この反応温度は田崎ら²⁾, Kedesdy ら¹⁾ の 700°C 付近という値と一致する。

(c) $\text{ZnO}-\text{MnO}_x(1:2)$ 系¹¹⁾ Fig. 1(B) の DTA 及び Fig. 2(A) に示すように, ZnO と MnO_2 は ZnMn_2O_4 の生成温度より低い $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ で反応し, 正方晶の ZnMn_2O_4 が生成した。 MnO_2 の代わりに MnCO_3 や Mn_2O_3 を用いた場合も同様の挙動を示した。

これに対し, Mn_3O_4 を用いた場合ははるかに高温の $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で反応する。

なお, 1300°C 以上で ZnMn_2O_4 から ZnO が析出するのが見出された (Fig. 2-A)。

III-2 中間生成物相互間の反応

前述の各種原料の 2 元系の反応において, ZnFe_2O_4 と ZnMn_2O_4 とは比較的低温の $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ で生成するのに対し, MnFe_2O_4 ははるかに高温の 1000°C 以上で生成しはじめるのが見出された。従って, $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 1: DTA curves employed to determine the change of raw materials and the formation of compounds. (A); MnO_2 , (B); $\text{ZnO}-\text{MnO}_2(1:1)$, (C); $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3(1:1)$

Fig. 2 X-ray diffraction patterns at various temperatures as measured for (A) $\text{ZnO}-\text{MnO}_2(1:2)$ system and (B) $\text{ZnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4(1:2/3)$ system. Z; ZnO phase, M_1 ; Mn_2O_3 phase, M_2 ; Mn_3O_4 phase and T; ZnMn_2O_4 phase with tetragonal structure.

Fig. 3 X-ray spectra of starting material groups for the synthesis of Mn-Zn ferrite at various temperatures; (A) $\text{ZnMn}_2\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3(1:1)$ system, (B) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{MnO}_2(1:1)$ system, (C) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{MnO}_2(1:2)$ system and (D) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{ZnMn}_2\text{O}_4(1:1)$ system. M_1 ; Mn_2O_3 phase, M_2 ; Mn_3O_4 phase, F; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase, S; spinel phase, T; ZnMn_2O_4 phase with tetragonal structure, A; $2\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ phase with tetragonal structure and A'; tetragonal phase with unknown structure.

の生成を吟味する場合に $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-MnO}_x$ 及び $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ の3種類の反応系も考慮する必要が生じた。

(a) $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1:1)系 Fig. 3(A) に示すように、等モル比の ZnMn_2O_4 と Fe_2O_3 とは $700\sim 900^\circ\text{C}$ になると未反応物質は無くなり、図中に S 及び A' とし示した S.P. と立方晶 (T) の2相の混合物が形成される。重量分析によると、生成物の組成は $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ * であった。

(b) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-MnO}_x$ (1:1 及び 1:2)系 Fig. 3(B) に示すように、 ZnFe_2O_4 : MnO_x が 1:1 の場合は 900°C 以下で MnO_x の相が消滅し、S.P. 単相の物質が生成する。その組成は重量分析によれば、 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ に相当する。これに対し、 ZnFe_2O_4 : MnO_x が 1:2 の場合は、Fig. 3(C) に示すように、 1000°C 以上の高温でも MnO_x 相は残存している。しかし、 1200°C 以上になると MnO_x 相は消滅し、2の (a) の反応生成物と略々同一の物質が生成する。

(c) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnMn}_2\text{O}_4$ (1:1)系 Fig. 3(D) に示すように、等モル比の ZnFe_2O_4 と ZnMn_2O_4 とは 1150°C 以上で完全に反応し、正方晶 (T) の単一相 (図中に A で示す) の物質が生成した。この物質の組成は、 $2\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ に相当し、格子定数 $a_0=8.29\text{\AA}$, $c_0=8.68\text{\AA}$ の比較的立方晶に近い歪んだ S.P. の構造をもっている。七条ら¹²⁾ も高温からの急冷によって同様の立方晶を得ている。なお、この正方晶と Fig. 3(A) に示した A' の X 線回折図はほぼ同一であるので、これらは類似した物質であろうと推定される。

(d) $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:1)系 先の $\text{ZnMn}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の反応は比較的低温の $700\sim 900^\circ\text{C}$ で終結するので、この反応の生成物質である $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ system at 600°C and 900°C . Samples were heat-treated to each temperature at the rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air and then quenched. S is a spinel phase and A' indicates a tetragonal phase.

* 重量分析の精度は酸素の比率に換算して $\pm 1\%$ 程度であり、本研究においては原子価の不定比性までは考察の対象としていないので、Mn と O との組成比を整数比で示してある。

Fig. 5 Relative X-ray diffraction intensity of the phases formed in the course of firing at the rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air. (A); $\text{ZnO-MnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1:1:0.5) system, (B); $\text{ZnO-MnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1:1:1) system, (C); $\text{ZnO-MnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1:1:2) system and (D); $\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1:1/3:2) system.

$\cdot 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ と ZnFe_2O_4 が高温でどのような反応を行うか調査する必要がある。Fig. 4 に上記の2つの物質を等モル比で混合して熱処理した場合の結晶相の変化を示す。これによれば、 900°C 以上では S.P. のピークのダブルット及び T 相のピーク (Fig. 3 の A' に相当する) はなく、S.P. の単一相のみが認められる。この物質の組成は $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ に相当し、前述の ZnFe_2O_4 と MnO_x との等モル比の混合物の反応生成物と同一である。

III-3 $\text{ZnO-MnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系

Mn-Zn フェライトにおいて酸化鉄の比率を $\text{ZnO}:\text{MnO}_x:\text{Fe}_2\text{O}_3$ を 1:1:0.5~1:1:2 の範囲に変化させた時、この酸化鉄の含有量の差が反応過程にどのような影響を及ぼすかを調べた。また、Mn 酸化物の種類も変えた場合の影響も調べた。さらに、これらの混合物を加熱した時の各温度における反応物質の X 線回折相対強度の

変化を Fig. 5 に示す。

(a) $\text{ZnO-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(1:1:0.5)$ 系 酸化鉄の含有量が最も少ない0.5の場合は, Fig. 5(A) に示すように, 800°C 以下で酸化鉄相が消滅し, スピネル相と ZnMn_2O_4 の2つの相が共存するのが見出される。これは次のように説明される。まず, 600°C 付近で, ZnO と MnO_2 とが反応し, ZnMn_2O_4 を生じる (1-(c) の反応)。さらに, 700°C 付近で, ZnO と Fe_2O_3 とが反応し, ZnFe_2O_4 が形成される (1-(b) の反応)。この結果, Fe_2O_3 は殆んど消費されてしまうので, ZnMn_2O_4 と Fe_2O_3 との反応は実際上生じない。そして, 800°C 以上では, S.P. (主として ZnFe_2O_4) と ZnMn_2O_4 とが共存することとなる。そして, 最終的に全て $2\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ の組成 (Fig. 3(D) の A) となる。

(b) $\text{ZnO-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(1:1:1)$ 系 酸化鉄の量を (a) の2倍にした場合を Fig. 5(B) に示す。この場合には 900°C 以上で S.P. の単相となる。これは次のように説明される。やはり, 600°C 付近で ZnO と MnO_2 とが反応し, ZnMn_2O_4 を生じる。さらに, 700°C 付近で ZnO と Fe_2O_3 とが反応し, S.P. の ZnFe_2O_4 を形成し, この段階で ZnO が全て消滅する。しかし, この温度で ZnMn_2O_4 と共存する Fe_2O_3 との反応がはじまり, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ に相当する組成をもつスピネルが形成される (2-(a) の反応)。

一方では, この生成したスピネルと ZnFe_2O_4 との反応 (2-(d) の反応) もはじまり, 最終的に 900°C 付近で $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ の組成をもつ S.P. を生成して全ての反応が終結する。

(c) $\text{ZnO-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(1:1:2)$ 系 酸化鉄の添加量をさらに2倍にした場合について, Fig. 5(C) に示す。この混合物の組成は $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成の Mn-Zn フェライトに相当する。

この場合, 800°C までの反応過程は (b) の場合と同一で, $\text{ZnO}:\text{MnO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ が略々 $1:1:1$ の割合で反応し, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ の組成をもつ S.P. と原料の半分の Fe_2O_3 とが残存する。実際, X線回折定量分析によっても, Fe_2O_3 の絶対量は最初の約 $1/2$ に相当することを確認した。

以後の反応はこの S.P. に Fe_2O_3 が固溶して行く反応で, 1200°C で終結する。反応の最終生成物は $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成をもつ Mn-Zn フェライトである。

Mn 酸化物として, MnO_2 の代りに, MnCO_3 や Mn_2O_3 を使用した場合も同様な反応過程が観察された。

(d) $\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3(1:1/3:2)$ 系 Mn 酸化物に Mn_3O_4 を用いた場合には, 1(c) で述べたように ZnO との反応性が悪いので, 特に研究する必要がある。そこで 3(c) と同一組成の混合物についてその反応過程を調べた。Fig. 5(D) に示されるように, 700°C では Mn_3O_4

Fig. 6 A $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite formation diagram illustrated in the quasi-ternary system of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MnO}_x$. Shaded areas correspond to the spinel phase (S. P.) or the tetragonal phase (T) reported by Shichijo et al¹²⁾. d; $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, e; $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4$, f; $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$, g; $\text{ZnO}\cdot 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3$.

はほとんど反応せず, 逆にほとんど全ての ZnO は Fe_2O_3 と反応して ZnFe_2O_4 を生成する。 800°C でこの ZnFe_2O_4 が Mn_3O_4 と 2(b) に示した反応で反応し, 3(c) の場合と同一の組成 ($\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$) の S.P. を生成する。 Fe_2O_3 は原料の半分残存しているので, 以後の反応は 3 (c) と同一である。

七条ら³⁾の研究はこの反応と同一であり, スピネルの生成温度が 700°C となると報じている。

IV 考 察

Mn と Zn とが等比率の Mn-Zn フェライトの形成反応を Mn 原料の種類に従って分類した結果を Table 1 に示す。これを $\text{ZnO-MnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の擬3元系*に模式的に示したのが Fig. 6 である。この図の矢印の記号, I $\rightarrow$ IV 及び I' $\rightarrow$ III' は Table 1 に示した反応段階に対

Table 1 The formation reactions of Mn-Zn ferrite.

$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnCO}_3$ (Mn source)		Mn_3O_4 (Mn source)	
I	$\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ($580\sim 650^\circ\text{C}$)	—	—
II	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ($650\sim 710^\circ\text{C}$)	I'	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ($650\sim 710^\circ\text{C}$)
III	$\{\text{ZnMn}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3\} + \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ ($730\sim 800^\circ\text{C}$)	II'	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4$ ($730\sim 800^\circ\text{C}$)
IV & III'	$\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnO}\cdot\text{MnO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3, [\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ (1200°C)		

* 擬3元系という用語を用いたのは, MnO_x の x が変化するためである。

応している。また、出発原料の組成 (MnO_2 (又は $1/3 \text{Mn}_3\text{O}_4$): $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1:2$) 及び最終フェライトの組成 ($\text{Zn}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) は共に同一の点 (d) に示される。

(a) 原料 Mn 酸化物が MnO_2 , Mn_2O_3 , MnCO_3 の場合

(I) 最初に ZnO と MnO_x とが 600°C 付近で反応し, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4(a)$ が生成し, この段階で出発原料の A, B, C の 3 元混合物が A, B, C, (a) の 4 元の混合物に変化する。

(II) ついで, 残余の ZnO と Fe_2O_3 の 1 部とが反応し, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(b)$ が生成する。この段階では, A, (b), (a) の 3 元の混合物となる。

(III) さらに, 800°C 付近で全ての $\text{ZnMn}_2\text{O}_4(a)$ と 1 部の $\text{Fe}_2\text{O}_3(A)$ とが反応し, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2/3 \text{Mn}_3\text{O}_4(e)$ 付近の組成の物質が生成し, A, (b), (e) の 3 元の混合物となる。しかし, (e) は同温度で $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(b)$ と反応し, $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1/3 \text{Mn}_3\text{O}_4(f)$ の組成の S.P. を生成し, 結局, 全体は A, (f) の 2 元の混合物となる。この段階が, Fig. 5(C) の 800°C の反応段階に相当する。

(IV) 最後に, この (f) の S.P. に A の Fe_2O_3 が固溶して行き, S.P. の組成が (f) から (d) に移行して全体が単一の物質, 即ち, (d) の組成の Mn-Zn フェライトとなって反応が終結する。

(b) 原料 Mn 酸化物が Mn_3O_4 の場合

(I') この場合は ZnO と Mn_3O_4 との反応温度が高いので, 700°C で上記の (II) の反応が先に生じ, 全ての $\text{ZnO}(B)$ と 1 部の $\text{Fe}_2\text{O}_3(A)$ とが反応して $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(b)$ が生成し, A, (b), C の 3 元の混合物となる。

(II') ついで, 800°C 付近で $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(b)$ に全ての $\text{Mn}_3\text{O}_4(C)$ が反応して, (f) の組成の S.P. が生成し, 全体は A と (f) の 2 元の混合物となる。

(III') これは (a) における IV の反応と同一で, A と (f) とが反応して (d) の組成の Mn-Zn フェライトが形成されて反応が終結する。

これまで, $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成のフェライトの生成反応について考察して来たが, この組成に近い他の組成の Mn-Zn のフェライトの生成反応についても同様に推定することが可能である。一般にセラミックスの製造においては, 原料粉体の混合方法, 充填条件, 加熱条件, 粉体の粒度等が混合粉体の反応性に影響を及ぼすが, 特に粉体の粒度の影響が顕著である。従って, Mn-Zn フェライトの生成反応においても, 原料粉体の混合比が同一であっても, 粉体の粒度により反応性が若干異なるの

で, 多少の差異は生じる可能性はある。しかし, 以上述べたように, 原料 Mn の原子価が反応過程に重要な影響を及ぼすことは明らかである。

V 結 論

Mn-Zn フェライトの形成反応を調べるに当たって, 各種原料の 2 元系反応, 中間生成物間の反応及び原料 3 元系の反応過程を調べた。2 元系についてはすでに報告された結果と一致したが, $\text{ZnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$ 系の反応温度のみが他の $\text{ZnO}-\text{MnO}_x$ の反応温度より 200°C 以上高いことを見出した。従って, Mn-Zn フェライトの生成過程は Mn_3O_4 を原料に用いると, 他の Mn 酸化物を原料に用いた場合とは異なる過程をとることが判明した。さらに, 重量分析を用いて, 中間生成物及びその反応物質の組成を調べ, 一般にスピネル相とのみ総称されていた物質の組成が反応過程によって種々異なることを調べた。

最終的に, $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成の Mn-Zn フェライトの生成過程を, Mn 酸化物の種類によって分類し, これを擬 3 元系図上に表示した。その結果, 他の組成の Mn-Zn フェライトの生成反応もこの擬 3 元系図によって説明できる可能性が見出された。

謝 辞

本研究の遂行に当たって御援助賜りました足利工業大学出崎友也教授に感謝致します。

文 献

- 1) H. Kedesdy and A. Tauber: J. Metals, **9**(1957), 1140.
- 2) 田崎, 出石: 名工試報告, **11** (1962), 17.
- 3) 七条, 坪谷: 電通研成果報告, No. 1360 (1960).
- 4) J. M. Blank: J. Appl. Phys., **32** (1961), 378S.
- 5) P. I. Slick: Ferrites, Proceedings of ICF1, University of Tokyo Press, (1971), p. 81.
- 6) E.M. Levin, C. R. Robbins and H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Am. Ceram. Soc., Inc. (1964), p. 57.
- 7) ibid. (1969), p. 37.
- 8) E. M. Levin, and H. F. McMurdie: ibid. (1975), p. 42.
- 9) R. S. Roth, T. Negas, and L. P. Cook: ibid. (1981), p. 35.
- 10) T. Yamaguchi and T. Takei: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., **53** (1959), 207.
- 11) F. C. M. Driessens and G. D. Rieck: J. Inorg. Nucl. Chem., **28** (1966), 1593.
- 12) 七条, 坪谷, 森沢: 電通研成果報告, No. 1231 (1959).