研 究

テルミット法による鉄-フェライト混合粉の作製および磁気特性

平塚 信之, 遠田 博美, 藤田 実
小林 秀彦, 三田村 孝

埼玉大学工学部, 〒338 浦和市下大久保255.

**Preparation of Mixtures of Irons and Ferrites by Thermite Method
and Their Magnetic Properties**

Nobuyuki Hiratsuka, Hiromi Toda, Minoru Fujita
Hidehiko Kobayashi and Takashi Mitamura

Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa 338.

Received July 22, 1992

Ferromagnetic composites which contained iron and iron zinc ferrite($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) were prepared by the Thermite method, and their crystal phases and magnetic properties were investigated. The mixtures of $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio of 0.3–2.0 were sintered between 400°C and 800°C for 1 hr in argon gas, and then were quenched.

The samples that were sintered between 450°C and 500°C had a large amount of a spinel phase($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). When the samples were sintered between 550°C and 700°C, the spinel phase was decreased by the thermal decomposition: non magnetic oxides, FeO and ZnO were formed. Iron powders were formed by the sintering at 800°C or above. The spinel phase was formed when $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with molar ratio less than 1 was sintered at 500°C for 1hr in argon gas. The sample whose molar ratio of 0.35 had the magnetization of 85 emu/g and the coercive force of 0.11 kOe. The synthesized fine particles were sperical in shape and their diameters were in the range of 0.3 to 0.6 μm . The future work is to make ferromagnetic materials which coexist irons and spinel ferrites without non magnetic oxides.

1 はじめに

フェライトは高い電気抵抗率と優れた耐摩耗性を有するが、飽和磁化値が小さい。一方、金属磁性材料は飽和磁化値が大きい。したがって、フェライトと金属磁性材料を複合すると両者の長所を兼ね備えた高飽和磁化値および高抵抗率の材料になる可能性がある。上

述のような複合材料を作製する試みは杉本等により報告されている。¹⁾ すなわち、金属材料としてカルボニル鉄粉を、そして酸化物材料として各種のスピネル型フェライト粉末をそれぞれ混合し、2mmHgの減圧中で焼成することにより、両者間の反応の進行が少ない焼結体を得ることができた。その一例として、カルボニル

鉄粉およびマグネタイトを重量比1:3に混合し、900℃で15分焼成して、飽和磁束密度が8780Gauss, 抵抗率が $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ の複合材料を作製した。これらの特性は飽和磁束密度がフェライトよりも大きく、かつ、抵抗率も金属よりも1桁以上大きくなった。

またメカノフュージョン装置を使用し、センダスト粒子のまわりにニッケル銅亜鉛フェライトをコーティングした。これを短時間焼結して複合粒子を作製する試みも報告された。²⁾ さらに $\text{Fe}_4\text{N}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の多層化による複合磁性膜の報告もある。³⁾

本研究は磁性金属および磁性酸化物が共存する複合材料をテルミット法を応用して作製した。すなわち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とZnを組み合わせてアルゴンガス中で反応させると、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から酸素が離脱し、Feが生成するとともに、その反応により生じた酸化亜鉛と酸化鉄が化合して鉄亜鉛フェライトを作製するものである。これらの合成法および磁気特性について報告する。

2 実験方法

出発原料には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末(純度:99.9%, 平均粒子径:1 μm)とZn粉末(純度:99.9%, 粒度:-200メッシュ)を用いた。めのう乳鉢で所定モル比($\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3=0.3\sim 2$)の粉末を十分混合した後、アルミナボートに充填した。図1は反応装置の概略図を示す。石英製反応管に出発原料を充填したアルミナボートを入れ、十分に

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus for making of fine magnetic powders by the Thermite method.

(1) : Cylinder (Ar), (2) : Flowmeter, (3) : CaCl_2 tube, (4) : Activated Cu, (5) : Zeolite tube, (6) : Hg Manometer, (7) : Reaction tube, (8) : Electric furnace, (9) : Thermometer, (10) : Temp. controller, (11) : Sample and reaction boat, (12) : Receiver, (13) : Scrubbing bottle, (14) : Water-jet pump, (15) : Vacuum pump

アルゴンガスで置換した。あらかじめ所定温度(400℃~800℃)に加熱した横型電気炉中へ石英製反応管を入れ、アルゴンガス流通(200 cm^3/min)下で1~3時間加熱した後、石英製反応管を水で急冷した。温度の測定はクロメル-アルメル熱電対で行い、PID型温度コントローラにより $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。

各加熱条件で生成した生成物中の結晶相の生成量は粉末法X線回折(XRD)装置を用い、金属ケイ素を内部標準試料としてSi(111), $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (311), FeO(200), ZnO(100)および $\alpha\text{-Fe}$ (110)面の回折ピーク強度値をそれぞれ求め、Si(111)面の回折ピーク強度を基準にした相対強度値から算出した。合成した亜鉛鉄フェライト粉末の形態、粒子径および分散状態の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。また、磁気的性質は室温での振動試料型磁力計(VSM)により測定した。

3 実験結果および検討

図2はX線強度比から求めた各化合物の存在量の焼成温度依存性を示す。

なる反応を想定して Znと Fe_2O_3 とのモル比を0.75に一定して実験を行った。Znの融点が420℃であるため、400℃の反応では、Znが残存し、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ が生成する。しかし、Feはごく少量しか生成しない。450℃以上の反

Fig. 2 Relative X-ray diffraction intensity of products as a function of heating temperature ranging 400 to 800℃ for 1 hr in argon gas and $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio=0.75.

○: $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (311), ●: ZnO (100), ●: Zn (100), △: $\alpha\text{-Fe}$ (110), ▲: FeO (200), ▲: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (104)

応ではZnおよび Fe_2O_3 は存在せず、両者が反応している。
 450℃～500℃で焼成すると多量の $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ とともに
 Feも生成する。550℃～700℃までの焼成温度ではスピ
 ネル型酸化物およびFeがそれぞれ分解し、FeOの生成量
 が増大する。800℃での焼成によりFeO量も増大するが
 Fe生成量が著しく増大する。

図3は生成物の磁化の焼成温度依存性を示す。参考の
 ために強磁性を示す $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ およびFeの生成量も示
 す。450℃～500℃で焼成した試料の磁化値(■)は50
 ～60 emu/gとなる。これは $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ およびFeの生成
 量の増大と対応している。2つの強磁性体が存在するの
 に磁化値が大きくないのは不純物が混在するためである。
 不純物を完全に取り除く事が困難であるため、現
 状では強磁性体の正味の磁化値は評価できない。

図4は磁性酸化物の格子定数の焼成温度依存性を示す。
 400℃の反応で生成したスピネル型フェライトはその
 格子定数が8.396 Åであり、 Fe_3O_4 の格子定数、8.39 Å⁴⁾
 にはほぼ等しい。反応温度が高くなるにしたがい格子定
 数はほぼ直線的に増大し、500℃で生成した磁性酸化物
 の格子定数は8.406 Åになる。 ZnFe_2O_4 の格子定数が
 8.44 Å⁴⁾であることおよび Vegardの経験則が成り立
 ったと仮定すると、図に示した格子定数の増大は Fe_3O_4
 の中にZnイオンが反応温度の上昇とともに固溶すること
 を示唆する。すなわち、Znの還元力によって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 が還元され、 Fe_3O_4 が生成し、その次に酸化したZnイ
 オンがスピネル構造中に固溶すると考えられる。

Fig. 3 Magnetization and relative intensity of
 products as a function of heating temperature.
 ■: magnetization, ○: $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, △: Fe (110)

図5はZn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ モル比に対する相対的な各生成相
 を示す。すべての試料はアルゴンガス流通下、10℃/min
 の昇温速度で500℃、1時間加熱した後急冷した。各生
 成相はZn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ モル比により著しく変化する。すな
 わち、Zn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ モル比が1以下では $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の生
 成量が多く、Feの生成量は少ない。特にモル比が0.3～
 0.5の範囲では $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ が優先的に生成する。固溶し
 ていないFeOおよびZnOの酸化物も存在する。しかしZn
 / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が1以上ではスピネル相は還元され分解し、

Fig. 4 Dependence of lattice constants on heating
 temperature ranging 400 to 600°C for spinel-type
 oxides.

Fig. 5 Relative X-ray diffraction intensity of
 products as a function of Zn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio.
 ○: $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (311), ●: ZnO (100), ●: Zn (100),
 △: Fe (110), ▲: FeO (200), ▲: Fe_2O_3 (104)

その生成量は著しく減少する。これに対し α -FeおよびZnOの生成量が増大する。以上のことから、 α -Fe₂O₃はZnにより、まずFe₃O₄に還元され、Zn/ α -Fe₂O₃モル比の増大、すなわち、還元力の増大により α -Fe₂O₃の還元が促進され、Zn_xFe_{3-x}O₄の他に α -Feも生成した。

図6は磁化値のZn/ α -Fe₂O₃モル比依存性を示す。Zn/ α -Fe₂O₃モル比0.3~0.5において磁化値が大きく、モル比が0.35の時に85 emu/gの磁化値を示す。また保磁力は0.11kOeであった。この磁化が発生するのは図5に示したように主にZn_xFe_{3-x}O₄に因る。Zn/ α -Fe₂O₃モル比が1以上になると磁化値の大きなFeの生成により磁化値が増大するはずであるが、非磁性物の混在により、増大しない。非磁性物が生成せず、FeとZn_xFe_{3-x}O₄が生成するように作製条件を検討するのが今後の課題である。

図7は得られた微粒子粉末のSEM写真を示す。粒子径は0.3~0.6 μ mで比較的球形状で均一性がよい。この均一な微粒子が得られることは、Znにより α -Fe₂O₃の酸素が奪われるときに α -Fe₂O₃粒子が微細化されたことによる。このテルミット法は均一な微粒子を得る上で優れた方法である。

4 まとめ

テルミット法を用いて強磁性を示すFeおよびZn_xFe_{3-x}O₄混合粉末を作製した。すなわち、Zn/ α -Fe₂O₃の

Fig. 6 Dependence of magnetization on Zn/ α -Fe₂O₃ molar ratio.

モル比が0.3~2.0の原料を十分に混合し、石英製反応管に入れ十分にアルゴンガスで置換した。アルゴンガス流通下で400℃~800℃で1~3時間焼成後急冷した。これらの試料の生成相および磁気特性を調べた。450℃~500℃で焼成すると、多量のZn_xFe_{3-x}O₄が生成した。550℃~700℃で焼成するとスピネル型酸化物およびFeが共に分解し、FeOの生成量が増大した。800℃以上の焼成ではFeの生成量が増大した。450℃~500℃焼成した試料の磁化値は50~60 emu/gであった。

Zn/ α -Fe₂O₃モル比が1以下ではZn_xFe_{3-x}O₄相が主に生成した。モル比が0.35の試料の磁化値は85 emu/g、保磁力は0.11kOeであった。モル比が1以上ではスピネル相は分解しその生成量は著しく減少した。しかしFeの生成量が増大した。

作製した粉末は粒子径が0.3~0.6 μ mで比較的球形状をしており均一であった。非磁性酸化物の生成量を減少することが今後の課題である。

文 献

- 1) 杉本光男, 平塚信之, 藤田実: 日本応用磁気学会誌, 2 (1980) 89.
- 2) 茂呂英治, 宮内泰治, 森輝夫: 粉体粉末冶金協会平成3年度秋季大会講演概要集 (1991) 52.
- 3) 平塚信之, 福井重充, 藤田実, 杉本光男: 粉体および粉末冶金, 3 (1991) 335.
- 4) 近角聡信: "強磁性体の物理 (上)", 裳華房, (1978) 222.

Fig. 7 SEM photograph of fine powders synthesized at 500℃ for 3 hrs in argon gas.