論文特集「無機材料の化学」

(日本化学会誌, 1981, (9), p. 1391~1395)

© 1981 The Chemical Society of Japan

フラックス法によるフェライト粉体の生成機構

(1981 年 4 月 3 日 受理)

高橋 達也・茂串 典子・木村 敏夫・山口 喬*

Li_2SO_4 - Na_2SO_4 系のフラックス存在下で生成する Zn-, Mg- および Ni-フェライト粉体の形および大きさに与える原料, フラックス量, 加熱温度および加熱時間の影響を調べた。フラックスはフェライト生成速度を大きくし, 固相反応より低温でフェライト化が完了する。原料の相対的溶解速度によって生成機構は二つに分けられる。ZnO, MgO および粒径の小さい NiO の場合, 原料の Fe_2O_3 粒子に似た形状のフェライト粒子が得られた。粒径の大きい NiO の場合, フラックスの液相から析出したと推定される晶癖のあるフェライト粒子が得られた。フラックス中におけるフェライト粒子の成長過程は, フェライトの種類により相違が認められた。フェライトの成長面は (111) であった。化学量論組成より Fe_2O_3 が過剰のとき成長速度は小さく, 逆に MO が過剰のとき成長速度は大きくなった。

1 緒 言

フェライトの生成方法には多くの種類があり, フラックスを用いる方法はその一つである¹⁾。これは固相反応に比較して低温で短時間に反応を完了できる有利な方法である。硫酸塩はフェライト生成反応に適したフラックスであり, 約 600°C 以上で溶解するため, この温度まで反応温度を低くすることが可能である。硫酸塩は不揮発性であり, 1200°C 程度でも安定な液相である。硫酸塩は水溶性のため後処理が容易である。原料およびフラックスを簡単に混合しても, 組成および形状の均一性の高い粉体を得られる。

フラックスを用いて得られる Ni-フェライト粉体とその生成機構をまとめた報告につづき²⁾³⁾, フラックスを用いて得られる Zn-, Mg- および Ni-フェライト粉体とその生成機構およびフラックス中での酸化物の挙動をここに報告する。

2 実 験

原料の Fe_2O_3 , ZnO および NiO(II) は, 特級試薬を用いた。MgO および NiO(I) は, それぞれ特級試薬の塩基性炭酸マグネシウムおよび炭酸ニッケル(II)をそれぞれ 700°C および 600°C で 1 時間加熱して得た。原料の SEM 写真を図 1 に示す。フェライトの化学量論組成に原料酸化物を秤量し, フラックスを加え, 電動メノウ乳ばちで 30 分混合した。フラックスとして特級試薬の Na_2SO_4 と $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた。フラックスの組成は, 36.5

mol% Na_2SO_4 である。フラックスと酸化物の割合をフラックス量 F とし, つぎのように定義する。

$$F = [\text{硫酸塩の全モル数}] / [\text{酸化物の全モル数}]$$

混合物を白金ルツボに入れ, 所定温度で所定時間加熱したのち空冷した。混合物中のフラックスをイオン交換水で SO_4^{2-} イオンがなくなるまで洗い去った。 SO_4^{2-} イオンの検出には $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 1 SEMs of raw materials

(a) : Fe_2O_3 (0.2 μm), (b) : ZnO (0.3 μm),
(c) : MgO (0.03 μm), (d) : NiO(I) (0.03 μm), (e) : NiO(II) (1.0 μm)

The average particle size was determined by SEM.

慶応義塾大学理工学部応用化学科, 223 横浜市港北区日吉

- 1) D. G. Wickham, Proc. 1st International Conference on Ferrites, 105, July 1970.
- 2) T. Kimura, T. Takahashi, T. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.*, 15, 1491(1980).
- 3) T. Kimura, T. Takahashi, T. Yamaguchi, Proc. 3rd International Conference on Ferrites, Sept. 1980 (in print).

Fig. 2 Effect of temperature on the ferrite formation, heated for 1 h

Solid lines : In flux, Dashed lines : Without flux

□, ■ : ZnO, △, ▲ : MgO, ○, ● : NiO(I)

溶液を用いた。

X線回折 ($\text{FeK}\alpha$) でフェライト (220) と未反応の Fe_2O_3 (104) により反応率 α を求めた。粒子の形および大きさは、SEM により測定した。フラックスおよび混合物中のフラックスの凝固点を DTA により測定した。

3 結 果

3.1 フラックスを用いたフェライト生成反応

図2に Fe_2O_3 と NiO(I) , ZnO または MgO の反応の反応率と加熱温度の関係をフラックスを用いた場合 (実線) と用いない場合 (破線) について示す。フラックスを用いない場合, MgO , ZnO , NiO(I) の順に反応性が高くなるのがわかる。フラックスを用いた場合も反応性の順序に変化はない。しかし、酸化物による反応性にはほとんど差異がなくなっており、いずれも 700°C , 1時間の加熱でフェライト生成反応は完了している。フラックスを用いると固相反応より 150°C 程度低温でフェライト粉体を得られることがわかる。

図3に Fe_2O_3 と NiO(I) , ZnO または MgO の反応における反応率とフラックス量の関係を示す。いずれの場合も、フラックス量の増加にともなって反応率は単調に増加する傾向を示している。 650°C , 1時間の加熱において NiO(I) で $F=0.8$, ZnO および MgO で $F=1.6$ 以上で反応は完結する。

フラックスを用いて得られたフェライト粉体の SEM 写真を図4に示す。 700°C 加熱で得られた Zn -フェライト粉体は、原料の Fe_2O_3 の形状と似ている。 MgO および NiO(I) から得られたフェライトも同様な形状であった。 900°C の加熱で得られた Zn -フェライト粉体は、 700°C で得られたものより粒径が大きいが、これに対して、 MgO および NiO(I) から得られたフェライトでは、 700°C と 900°C では粉体の形および大きさの相違は認められなかった。なお、得られるフェライト粉体の形および大きさには、フラックス量の影響はいずれの場合にも認められなかった。

フラックスを用いた場合に得られるフェライトの組成は、原料の配合組成がたまたたてており、 Na^+ イオンの混入は 200 ppm 以下であることがわかった。また、加熱処理による酸化物の損失は小さかった。混合物のうち Fe_2O_3 を化学量論組成より過剰にすると、得られるフェライトの粒径は小さく、 Fe_2O_3 を少なくすると

Fig. 3 Effect of flux amount on the fraction reacted, heated at 650°C for 1 h

□ : ZnO, △ : MgO, ○ : NiO(I)

Fig. 4 SEMs of powders obtained from mixture of Fe_2O_3 and ZnO , heated at 700°C (a) and 900°C (b) for 1 h with $F=0.8$

Ferrite formation is completed in each case.

Fig. 5 SEMs of Zn -ferrite powders (b) and (d) obtained from Fe_2O_3 (a) and (c), respectively (900°C , 1 h, $F=0.8$)

(a) : Primary particle $0.4\ \mu\text{m}$, secondary particle $10\ \mu\text{m}$

(c) : Planer particle $12\ \mu\text{m}$

得られるフェライトの粒径は大きくなった。フェライト生成反応が完了するまでは、得られるフェライト粉体の形および大きさは加熱時間の影響を受けないことがわかった。

3.2 粉体特性の影響

粉体特性の異なる Fe_2O_3 を用いた場合のフェライト生成反応を図5に示す。凝集した球状の Fe_2O_3 (a) と ZnO の反応により、球状に凝集した Zn -フェライト (b) が得られた。六角板状の

Table 1 Liquidus temperature of flux and flux-oxide mixtures by DTA

Materials	Flux	+Fe ₂ O ₃	+ZnO	+NiO(II)	+ZnFe ₂ O ₄	+NiFe ₂ O ₄
Liquidus temperature (°C)	598	598	598	596	592	597
Flux : 0.365 Na ₂ SO ₄ -0.635 Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O.

Fig. 6 SEMs of powder (b) obtained from ZnO (a) and Fe₂O₃ ($F=0.8$ at 900°C for 1 h) and powder (d) obtained from MgO (c) and Fe₂O₃ ($F=0.8$ at 700°C for 1 h)

In each case ferrite formation is complete.

(a) : Primary particle 4.4 μm

(c) : Primary particle 1.2 μm

Fe₂O₃(c) と ZnO の反応により、六角板状の Zn-フェライト (d) が得られた。いずれの場合も原料の Fe₂O₃ の形状をとどめたフェライト粉体得られることがわかる。Fe₂O₃(c) の六角の面は (0001)_{hex.} であり、これから得られた Zn-フェライト (d) の六角の面は、(111)_{cub.} であることが、X 線回折および電子線回折により確かめられた。また、Fe₂O₃(a) または (c) を MgO または NiO(I) と反応させたところ、ZnO の場合と同様に、球状または板状の Mg- または Ni-フェライトが得られた。

粉体特性の異なる MO を用いたフェライト生成反応を図 6 に示す。特級試薬の塩基性炭酸亜鉛を 1300°C、1 時間熱分解して ZnO (a) を得た。MgO にフラックスを加え $F=1.6$ とし、1200°C、1 時間加熱し粒成長させ MgO (c) を得た。ZnO (a) または MgO (c) と Fe₂O₃ を反応させ得られたフェライト粉体 (b) または (d) の粒径は、原料の ZnO または MgO のそれより小さく、原料の MO の形状をとどめていない。反応性および得られたフェライト粉体の特性は、3.1 の結果と同様であった。

3.3 フラックス中での酸化物の挙動

Fe₂O₃, ZnO, MgO または NiO(II) をそれぞれフラックス中で加熱して得られた粉体を図 7 に示す。いずれの酸化物もフラックスの存在により成長がいちじるしくなることがわかる。よって、いずれの酸化物もフラックスに溶解することが予想される。フラックス 10 g を白金ルツボに入れ、900°C にたもつと無色透明な液体となった。これに 1 mg の NiO を加え、よくかきまぜたが NiO は溶解したようすは認められなかった。ここで用いたフラックスへの酸化物の溶解度はきわめて小さいものと推定される。

酸化物のフラックスへの溶解度を知るため、DTA によって凝

Fig. 7 SEMs showing the growth of raw material powders, heated at 900°C for 18 h with $F=1.6$

(a) : Fe₂O₃ 1.0 μm , (b) : ZnO 1.1 μm ,

(c) : MgO 0.8 μm , (d) : NiO(II) 2.0 μm

Fig. 8 SEMs of powders obtained from mixture of NiO and Fe₂O₃ with $F=0.8$ at 900°C

(a) : NiO(I); 1 h

(b) : NiO(I), 18 h

(c) : NiO(I), 168 h

(d) : [NiO(I)+Fe₂O₃ at 700°C for 1 h]+[NiO(II)+Fe₂O₃ at 900°C for 18 h], 1 h

固点を測定した。その結果を表 1 に示す。Fe₂O₃ および ZnO は、フラックスの凝固点を降下させていないことから、溶解度はいちじるしく小さいことが予想される。NiO(II) はわずかに溶解すると予想される。Zn-フェライトは原料の Fe₂O₃ および ZnO よりも凝固点降下が大きく、単独の成分酸化物よりはフラックスへの溶解度が大きいものと推定される。しかし、Ni-フェライトは原料酸化物と同程度の凝固点降下であることから、フラックスへの溶解度も原料酸化物と同程度と考えられる。

Ni-フェライトのフラックス中での粒成長過程を図 8 に示す。Fe₂O₃ と NiO(I) の反応によって得られるフェライト粒子 (a)

は Fe_2O_3 の形状をとどめている。加熱時間を長くすると約 $1\ \mu\text{m}$ の正八面体の粒子 (b) が生成する。さらに加熱をつづけると、 Fe_2O_3 の形状をとどめて生成したフェライト粒子はすべて消失し、約 $5\ \mu\text{m}$ の正八面体もしくはそれが球形化した粒子 (c) に成長している。これは、 Fe_2O_3 と $\text{NiO}(\text{II})$ の反応において、フェライト生成反応が進行している間は、晶癖のある粒子が生成し、生成反応が完了したのち、粒子が球形化するのに対応している。

Fe_2O_3 と $\text{NiO}(\text{II})$ の反応によって得られた球形化した Ni-フェライト粒子に Fe_2O_3 と $\text{NiO}(\text{I})$ の反応によって得られた Fe_2O_3 の形状をとどめた Ni-フェライト粒子を加え、フラックス中で加熱したところ、粒成長した晶癖のある粒子 (d) が得られた。よってフラックス中における Ni-フェライトの粒子は、供給源が存在する間、正八面体の形状に成長し、フェライトの供給がなくなると球形化が起こる。その供給源は、 Fe_2O_3 と $\text{NiO}(\text{I})$ の反応では Fe_2O_3 の形状をとどめた粒径の小さいフェライト粒子であり、 Fe_2O_3 と $\text{NiO}(\text{II})$ の反応では原料の Fe_2O_3 および $\text{NiO}(\text{II})$ である。

4 考 察

4.1 フェライト生成機構

フラックスを用いて得られるフェライトの形および大きさは、原料酸化物の相対的粒度によって支配されていると考えられる。原料酸化物の相対的粒度は、フラックスへの相対的溶解速度に対応するものと仮定し、結果を図 9 に示した場合にわけて説明する。

機構 1: MO より Fe_2O_3 の方が相対的粒度が大きい場合である。フラックスへの溶解速度は、 Fe_2O_3 より MO の方が大きいと考えられる。これは、ZnO, MgO および $\text{NiO}(\text{I})$ を用いた結果に対応する。MO がフラックスに溶解し、フラックス中を拡散し原料酸化物の Fe_2O_3 表面にフェライトを生成する。生成したフェライト層中を M^{2+} が拡散し、フェライト層が成長する。この過程は、固相反応と同じであるが、フラックスが介在することにより接触面積が増大し、反応速度が大きくなる。反応の初期段階で Fe_2O_3 の表面にフェライト層が形成されると、 Fe_2O_3 のフラックスへの溶解は抑えられ、その結果、最終的に得られるフェライトは原料酸化物の Fe_2O_3 の形状をとどめた粒子となる。よって、原料酸化物の相対的粒度が適当であれば、ZnO, MgO または NiO からでも原料の Fe_2O_3 とほぼ等しい形状と大きさのフェライトが得られる。また、 Fe_2O_3 の形状を制御できれば、所望の形状のフェライトを得ることができる。このフェライトの生成過程では、

Fig. 9 Models for ferrite formation in the presence of flux

Relative dissolution rates of oxides into flux :

(1) ; $R_{\text{Fe}_2\text{O}_3} < R_{\text{MO}}$, (2) ; $R_{\text{Fe}_2\text{O}_3} > R_{\text{MO}}$

加熱温度およびフラックス量のフェライト粒子の形および大きさに与える影響は小さい。

機構 2: MO より Fe_2O_3 の方が相対的粒度が大きくない場合である。フラックスへの溶解速度は MO よりも Fe_2O_3 の方が大きいと考えられる。これは、 $\text{NiO}(\text{II})$ を用いた結果に対応する。溶解したフラックスに Fe_2O_3 および MO が溶解し、フラックスからフェライトが析出するものと考えられる。液相からフェライトが析出するため、晶癖をもつ粒子となる。生成するフェライト粒子は原料酸化物の形状をとどめない。フェライトの粒径は、加熱温度、加熱時間およびフラックス量の影響を受ける。

NiO と Fe_2O_3 の組み合わせでは、二つの酸化物の相対的粒度によって機構 1 および 2 が観察された。ZnO および MgO では図 6 に示したように原料の粒径を大きくしても反応機構は機構 2 にならず機構 1 であった。このことを確かめるため、ZnO または Fe_2O_3 の焼結体と Fe_2O_3 または ZnO をそれぞれフラックスを用いて反応させた。反応後の焼結体の断面の SEM 写真と特性 X 線写真を図 10 に示す。ZnO の焼結体は、 Fe_2O_3 より相対的粒度がいちじるしく大きいにもかかわらず、表面にフェライトは生成していない。反応後の ZnO の焼結体の表面は粒界が明らかになり、溶解したことがわかった。晶癖のあるフェライト粉体は生成しなかった。 Fe_2O_3 の焼結体では、表面にフェライトが層状に生成している。同様に、 $\text{NiO}(\text{II})$ の焼結体を Fe_2O_3 と反応させたところ、 NiO の焼結体の表面にフェライトは生成しなかった。得られたフェライト粉体は晶癖のある粒径の大きい粒子であった。

以上から、フェライト生成で機構 1 および 2 になるのは、 NiO だけであり、ZnO および MgO は、相対的粒度が大きくても機構 1 になることがわかる。これは、Ni-フェライトのフラックスの凝固点降下は小さく、Zn-フェライトは大きいことから裏づけられるものと考えられる。

機構 1 において、フェライト生成が Fe_2O_3 表面から起こることを確かめるため、 Fe_2O_3 を成形し、ZnO とフラックスの混合物中

Fig. 10 EPMA of cross-sections of sintered ZnO and Fe_2O_3 heated at 900°C for 18 h in [flux+ Fe_2O_3] and [flux+ZnO] respectively

(a), (d) : SEM, (b), (e) : ZnK_α images, (c), (f) : FeK_α images

Fig. 11 SEM of the cross-sections of Fe_2O_3 powder compact heated in the $[\text{ZnO}+\text{flux}]$ at 700°C for 18 h

に入れ加熱して得られた試料の断面を図 11 に示す。中央の晶癖のある粒子からなる厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の層が Zn-フェライトである。 Fe_2O_3 と ZnO の界面つまり Fe_2O_3 の成形体の表面から内部に向かってフェライトが生成している。フェライト粒子に晶癖が生じたのは、 Fe_2O_3 と ZnO の局在により、ZnO の供給速度が小さいためである。このことは、成形体の表面から内部へ向かうほど Zn-フェライトの粒径が大きくなっていることからわかる⁴⁾。

4.2 フラックス中でのフェライト粒子の成長

フラックス中において、Mg-および Ni-フェライト粒子は、図 8-(a), (b) および (c) の過程で成長する。混合物のうち Fe_2O_3 を化学量論組成より過剰にすると、正八面体粒子の数が減少し、その粒径は大きくなる。逆に、 Fe_2O_3 を少なくすると、正八面体粒子の数が増加し、その粒径は小さくなる。Zn-フェライト粒子は、Mg- および Ni-フェライトに比較してフラックス中で均一に成長する。混合物のうち Fe_2O_3 を化学量論組成より過剰にすると Zn-フェライト粒子はほとんど成長しない。逆に、 Fe_2O_3 を少

4) R. E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 116(1961).

なくすると、均一に成長する。フラックスを用いて、CdO と Fe_2O_3 を反応させ得られた Cd-フェライトの成長過程は、Zn-フェライトと同じ挙動を示した。ところが、図 11 のように Fe_2O_3 と ZnO を局在させ、ZnO の供給速度を抑制させた場合、晶癖をもつ Zn-フェライト粒子が得られた。

フラックス中におけるフェライト粒子の成長過程は、フェライトの種類によって異なる。しかし、物質移動の速度が抑制されると、いずれのフェライトでも $(111)_{\text{cub}}$ からなる晶癖をもつ粒子が生成する。

5 結 論

Li_2SO_4 - Na_2SO_4 系のフラックスを用いることにより、容易な混合方法および後処理で低温で短時間にフェライトを生成できる。

フラックスを用いて得られるフェライト粉体の性状は、原料酸化物の性状によって影響される。生成機構は、原料酸化物のフラックスへの相対的溶解速度から二つに分類できた。MO の方が溶解速度が大きいとき、 Fe_2O_3 の形状をとどめたフェライト粉体得られる。 Fe_2O_3 の相対的溶解速度が大きくなってくると、液相から析出したと考えられる晶癖のあるフェライト粉体得られる。Zn- および Mg-フェライトの生成機構は、原料酸化物の粒度にかかわらず前者であり、Ni-フェライトの場合は、原料酸化物の粒度によって生成機構が異なる。フラックスを用いると Fe_2O_3 の形状をとどめたフェライト粉体得られることを利用して、所望の性状のフェライト粉体得られる。

フラックス中におけるフェライト粉体は、化学量論組成よりも Fe_2O_3 が過剰のとき成長速度が小さくなり、MO が過剰のとき成長速度が大きくなる。フェライト粒子は、供給源があるとき正八面体粒子の形状に成長し、供給源の消失したのち球形化が生ずる。

Special Articles on

Chemistry of Inorganic Materials

Formation Mechanism of Ferrite Powders in Flux

Tatsuya TAKAHASHI, Noriko MOGUSHI, Toshio KIMURA
and Takashi YAMAGUCHI*

Faculty of Engineering, Keio University; Hiyoshi,
Kohoku-ku, Yokohama-shi 223 Japan

Ferrite formation has been studied in the presence of binary sulfate flux between 600°C and 900°C . Techniques employed are X-ray diffraction analysis, SEM and EPMA.

Mixtures of $0.365\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ - $0.635\ \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and constituent oxides [$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MO}$ (M: Zn, Mg, Ni)] having various particulate characteristics were heated in a Pt crucible at desired time-temperature conditions, followed by dissolving-out of flux with distilled water.

The flux lowered the temperature of ferrite formation by approximately 150 degrees regardless of the chemical species of MO (Fig. 2). Morphology of ferrite powders so obtained depended on the relative particle sizes of the starting oxides; the combination of large Fe_2O_3 and small MO particles yielded ferrite powders which retained the shapes of the original Fe_2O_3 particles (Fig. 5). Size reversal of the oxides, however, yielded ferrite powders with well-developed (111) planes (Fig. 8). Two possible mechanisms have been proposed comprising with the relative dissolution rates of oxides into flux and they were confirmed by the experiments using sintered and compacted bodies of constituent oxides.