

## Zn 還元テルミット法を用いた亜鉛鉄フェライトの粉末合成

小林秀彦・平塚信之\*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

\*埼玉大学工学部電気・電子工学科, 338 浦和市下大久保 255

Preparation of  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  Fine Powders by Thermite Method with Zn

Hidehiko KOBAYASHI, Nobuyuki HIRATSUKA\* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

\*Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received December 16, 1992; Accepted April 5, 1993]

A new technique for preparing  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  fine powders from  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and Zn in Ar using a spontaneous completion reaction in the thermite method has been proposed. Preparation conditions for the  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  fine powders were investigated by varying Zn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molar ratio and heating conditions under an Ar gas flow. The  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  fine powders of single phase were successfully prepared by firing the powder mixture of Zn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3=0.35$  (molar ratio) at  $500^\circ\text{C}$  for 1-10 h in Ar ( $200\text{ cm}^3/\text{min}$ ). The particle size of  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  powder prepared at  $500^\circ\text{C}$  for 3h was  $0.3\text{--}0.6\text{ }\mu\text{m}$ , and the powders showed nearly spherical in shape and little aggregation. The saturation magnetization and coercive force of the  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  powders were 97 emu/g and 0.11 kOe, respectively.

**Key-words:** Preparation,  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , Thermite method,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Zn, Argon gas

## 1. 緒 言

テルミット反応を用いた非酸化物の微粉末合成では、還元金属に由来する副生成物の混在が合成粉末の純度あるいはその除去操作に伴う合成プロセスの複雑化に関して問題となる。これらの問題を解決する一つの手段として、著者らは主生成物と副生成物の固液分離に酸洗と電気泳動電着を組み合わせた簡便な微粉末の回収法を確立した<sup>1)</sup>。

このような考え方は別に、著者らは反応によって得られるすべての生成物を有効に利用し、副生成物の除去操作を必要としないテルミット反応による粉末合成が可能であると考えた（以下、自己完結反応と呼ぶ）。このためには、出発原料の金属酸化物と活性金属の組み合わせを巧みに選択し、かつ粉末の生成過程を制御する必要がある。そこで本研究では、出発原料に金属酸化物として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を、また還元金属としては加熱温度で還元能力を比較的容易に制御できる Zn の組み合わせを選択し、この混合粉末を Ar ガス流通下で加熱することにより、軟磁性材料の亜鉛鉄フェライト ( $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) の粉末合成を試みた。その際の粉末合成に及ぼす Zn と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のモル比及び加熱条件の影響について検討するとともに、単一相の亜鉛鉄フェライト粉末の合成条件を調べた。

## 2. 実験方法

出発原料には、市販の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末（高純度化学研究所製、純度：99.9%，平均粒子径： $1\text{ }\mu\text{m}$ ）と Zn 粉末（高純度化学研究所製、純度：99.9%，粒度：200メッシュ以下）を用いた。めのう乳鉢で十分に混合した所定モル比 ( $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3=0.3\sim 2$ ) の混合粉末をアルミナボートに充填し、石英製反応管に入れ、十分に Ar ガスで置換した。あらかじめ所定の温度 ( $400\sim 800^\circ\text{C}$ ) に加熱しておいた横型電気炉内へ反応管を入れ、Ar ガス流通 ( $200\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 下で 1~10 h 加熱した後、反応管を水で急冷して生成粉末を得た。また、室温から  $2\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で所定温度まで昇温する加熱方法も用いた。

各加熱条件における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、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (311), FeO (200), ZnO (100) 及び  $\alpha\text{-Fe}$  (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、粒子径及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、亜鉛鉄フェライトの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. 結果及び考察

3.1 Ar ガス流通下での  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と Zn の反応

図 1 に、 $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比 = 0.75 に調製した混合粉末を Ar ガス流通 ( $200\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 下、 $400\sim 800^\circ\text{C}$  で 1 h 加熱した際に得られた生成物と加熱温度の関係を示す。出発原料の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と Zn は  $400^\circ\text{C}$  で一部残存していたが、Zn の融点 ( $419.6^\circ\text{C}$ <sup>2)</sup>) 以上の加熱温度では認められなかった。  $450^\circ\text{C}$  以上での生成物は  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , FeO,  $\alpha\text{-Fe}$  及び ZnO であり、これらの生成物の増加減少傾向は加熱温度の影響を顕著に受けており、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の生成量は  $450\sim 500^\circ\text{C}$  で最大値を示した後加熱温度の増加とともに急激に減少した。これに対応して、FeO の生成量は  $550^\circ\text{C}$  以上で、 $\alpha\text{-Fe}$  の生成量は  $800^\circ\text{C}$  で急激に増加した。

生成した  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の格子定数を調べたところ、 $400^\circ\text{C}$  で  $0.8396\text{ nm}$ 、 $500^\circ\text{C}$  で  $0.8401\text{ nm}$ 、 $600^\circ\text{C}$  で  $0.8406$

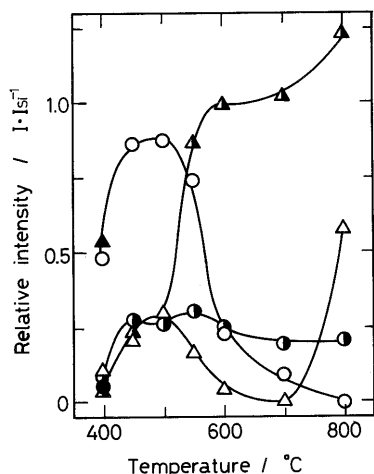


Fig. 1. Change in the relative XRD intensity of products as a function of heating temperature at the holding time of 1h in Ar and at Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio=0.75.

○  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , ● ZnO, ● Zn, △  $\alpha$ -Fe, ▲ FeO, ▲  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

nmであった。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の格子定数が0.8396 nm<sup>3</sup>、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の格子定数が0.8441 nm<sup>3</sup>であることを考慮すると、400°CではZnのほとんど固溶していないFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成し、加熱温度の上昇とともにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のスピンネル構造中へのZnの固溶量が増加することが分かった。

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のZnによる還元反応では、まずFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成し、加熱温度の上昇とともに $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 、FeO及び $\alpha$ -Feが並発的に生成する。 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ の生成反応は450~500°Cで優先的に起こるが、550°C以上になると生成した $Zn_xFe_{3-x}O_4$ の一部が $\alpha$ -Feにより分解されてFeOを生成するために、 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 及び $\alpha$ -Feの生成量は少なくなり、FeOの生成量が増加する。

そこで、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnの反応で $Zn_xFe_{3-x}O_4$ を優先的に生成させるために、加熱時の昇温速度を変化させた際の生成物を、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=0.75、Arガス流通(200 cm<sup>3</sup>/min)下で2~20°C/minの速度で室温から500°Cまで昇温した後1h保持して調べた。図2に昇温速度と生成物の関係を示す。昇温速度 $\leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$ では $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 、FeO及びZnOの生成割合はほとんど変化しなかったが、昇温速度 $> 10^\circ\text{C}/\text{min}$ では $Zn_xFe_{3-x}O_4$ の生成量は減少し、FeOの生成量が増加した。また、 $\alpha$ -Feの生成量は昇温速度の増大とともに緩やかに減少し、ZnOの生成量は昇温速度に影響されていなかった。このような昇温速度に対する各生成物の増加減少傾向から、Arガス流通下での $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnの反応では、Znの融点前後で生成したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のZnによる還元の進行を抑制することにより $Zn_xFe_{3-x}O_4$ が生成すると推測した。

### 3.2 Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比と加熱温度の関係

種々のZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比における $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnの反応による主たる生成物は、熱力学的な計算<sup>4)</sup>から、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の増加とともにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO→Feとなる。そこで、還元金属のZnの融点前後の400°Cと500°CでZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を変化させて生成物を調べた。

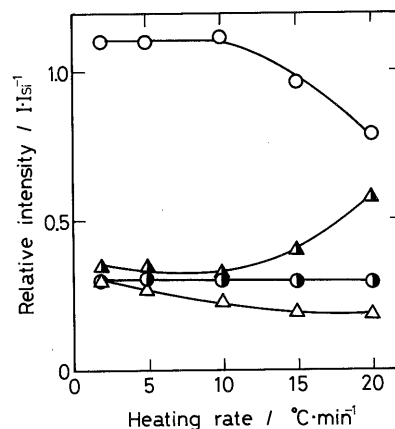


Fig. 2. Relationship between the relative XRD intensity of products and heating rate at Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio=0.75. Heating conditions: 500°C, 1h in Ar.

○  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , ● ZnO, △  $\alpha$ -Fe, ▲ FeO.

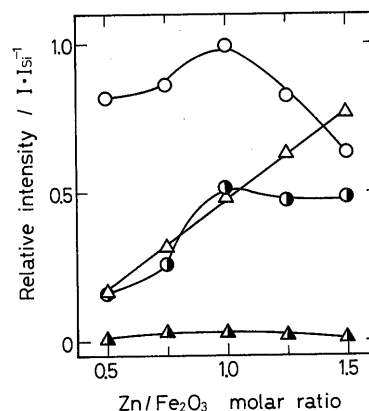


Fig. 3. Relationship between the relative XRD intensity of products and Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio.

Heating conditions: 400°C, 5h in Ar and heating rate=10°C/min.

○  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ , ● ZnO, △  $\alpha$ -Fe, ▲ FeO.

図3に、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=0.5~1.5、Arガス流通下で10°C/minの速度で室温から400°Cまで昇温した後、5h保持した際に得られた生成物とZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の関係を示す。 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ の生成量はZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比 $\leq 1$ で大きい、モル比の増加とともに減少した。また、 $\alpha$ -Feの生成量はZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比に対して単調な増加傾向を示し、FeOの生成量はZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比に関係なくほぼ一定値を示した。一方、生成した $Zn_xFe_{3-x}O_4$ の格子定数はZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の増加に対してほぼ直線的に増加し、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=0.5で0.8396 nm、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=1.5で0.8402 nmとなり、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の増加とともにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中へのZnの固溶量が増加していた。

図4に、Arガス流通下、10°C/minの昇温速度で500°C、1hの加熱条件を用いてZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を0.3~2.0の範囲で変化させた際の生成物とZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比の関係を示す。各生成物はZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比に顕著に影響され、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=0.3~0.5の範囲では $Zn_xFe_{3-x}O_4$ の生成量が大きく、Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比 $> 1$ の場合には $\alpha$ -Feの

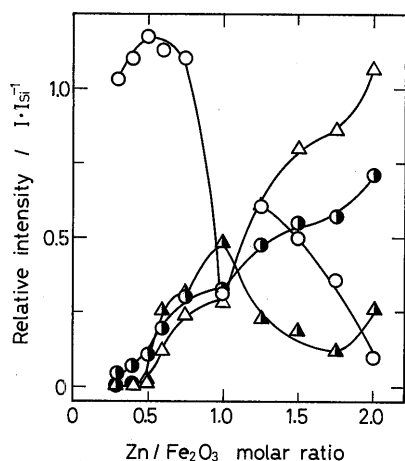


Fig. 4. Relationship between the relative XRD intensity of products and  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molar ratio. Heating conditions:  $500^\circ\text{C}$ , 1h in Ar and heating rate= $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  $\circ$   $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\bullet$   $\text{ZnO}$ ,  $\bullet$   $\text{Zn}$ ,  $\triangle$   $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\blacktriangle$   $\text{FeO}$ .

生成量が増加した。

種々の  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比における  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Zn}$  の反応では、熱力学的な計算から予想された  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  及び  $\alpha\text{-Fe}$  が生成し、 $400^\circ\text{C}$  及び  $500^\circ\text{C}$  とも  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比  $<1$  での主たる生成物は  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  であった。この  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の生成と並発的に  $\alpha\text{-Fe}$  も生成し、 $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比の増加とともに  $\alpha\text{-Fe}$  の生成反応が支配的に起こることが分かった。

### 3.3 単一相 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 微粉末の合成と特性

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Zn}$  の組み合わせを用いて自己完結反応を完成させて単一相の  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  微粉末を合成する際には、 $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比及び加熱条件の制御が重要な因子となる。また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{Zn}$  による還元反応で生成する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のスピネル構造中への  $\text{Zn}$  あるいは  $\text{ZnO}$  の固溶により  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  が得られることから、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応及び反応系内の雰囲気制御も重要となる。つまり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Zn}$  の組み合わせを用いた自己完結反応は不活性雰囲気で  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比及び加熱条件を制御し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応とスピネル構造中への  $\text{Zn}$  あるいは  $\text{ZnO}$  の固溶をバランスさせながら進行させることで可能となる。

そこで、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の生成反応が  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比  $=0.3\sim0.5$  の範囲で優先的に進行すること及び  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の生成量が  $450\sim500^\circ\text{C}$  で最大値を示すことを考慮して、 $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比  $=0.35$  として Ar ガス流通 ( $200\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 下、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度、 $500^\circ\text{C}$ ,  $1\sim10\text{ h}$  加熱の条件で  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の粉末合成を行ったところ、いずれの場合にもほぼ単一相の  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末が合成できた。その際に得られた X 線回折図の一例を図 5 に示す。

図 6 に、合成した  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の平均結晶子径及び飽和磁化値と加熱時間の関係を示す。加熱時間に対する  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の平均結晶子径は 5 h まで 50 nm 程度とほぼ一定であったが、10 h になると 76 nm と大きくなった。一方、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の飽和磁化値は加熱時間 3 h で最大となり、その後は減少傾向を示した。

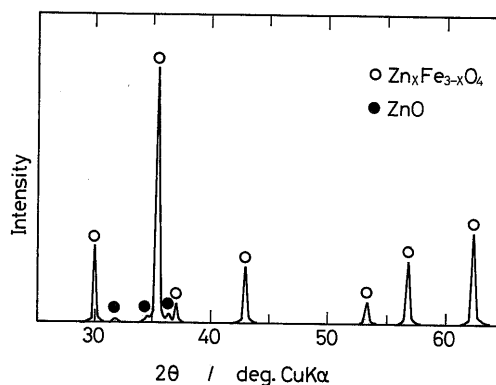


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of powders synthesized by heating the sample of  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molar ratio= $0.35$  at  $500^\circ\text{C}$  for 3h in Ar.

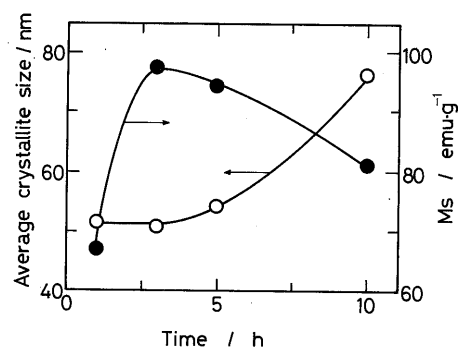


Fig. 6. Change in average crystallite size and magnetization as a function of heating time at  $500^\circ\text{C}$  in Ar and at  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molar ratio= $0.35$ .

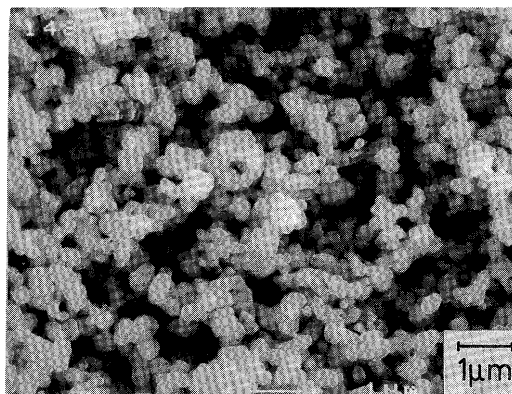


Fig. 7. Scanning electron micrograph of powders synthesized by heating the sample of  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molar ratio= $0.35$  at  $500^\circ\text{C}$  for 3h in Ar.

図 7 に  $\text{Zn}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比  $=0.35$  として Ar ガス流通 ( $200\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 下、 $500^\circ\text{C}$ , 3 h 加熱で合成した  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の SEM 写真を示す。粉末の粒子径は  $0.3\sim0.6\text{ }\mu\text{m}$  であり、比較的球形状の凝集の少ない微粒子であった。また、この  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の飽和磁化値は  $97\text{ emu/g}$  となり、保磁力は  $0.11\text{ kOe}$  であった。

#### 4. 結 言

出発原料に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と Zn の組み合わせを用いて, Ar ガス流通下で加熱することにより自己完結の反応を示す亜鉛鉄フェライトの粉末合成を試みた. その際に粉末合成に及ぼす Zn と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のモル比及び加熱条件の影響について検討するとともに, 単一相の亜鉛鉄フェライト粉末の合成条件を調べ, 次のような知見を得た.

(1) Ar ガス流通下での  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と Zn の反応では,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は Zn によりまず  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に還元され, 次いで  $\text{FeO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  及び  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  を並発的に生成するが, Zn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比の増加及び加熱温度の上昇とともに更に  $\alpha\text{-Fe}$  まで還元された.

(2) ほぼ単一相  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の合成条件は Zn/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  モル比 = 0.35, Ar ガス流通 (200 cm<sup>3</sup>/min) 下で

500°C, 1~10 h 加熱であった.

(3) 合成した  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の粒子径は 0.3~0.6  $\mu\text{m}$  であり, 比較的球形状で凝集の少ない微粒子であった. この  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  粉末の飽和磁化値は 97 emu/g となり, 保磁力は 0.11 kOe であった.

(1992年5月日本セラミックス協会年会で発表)

#### 文 献

- 1) 小林秀彦, 加藤巳幸, 三田村 孝, 表面技術, 42, 746-50 (1991).
- 2) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編改訂3版)”, 丸善 (1984) pp. 1-22.
- 3) 谷田勝俊, 北村 強, 東北大学選鉱製錬研究所報告, 40, 71-76 (1984).
- 4) Ihsan Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances”, VCH (1989).