

＜研究紹介＞

フェライトとX線回折

工学部電子工学科杉本研究室 平 塚 信 之

1 はじめに

当研究室は電子基礎物性講座として酸化物磁性材料であるフェライトを中心とした電子材料の開発と応用およびその物性の研究を行っている。最近は新しい磁性材料の開発を主な課題としており、アモルファスフェライト、フェライトファイバー、サーメット型フェライトなどの研究を行っている。

新しい材料の開発を試みる時には作製した試料がどういう状態なのかを知る必要があり、その測定手段として当研究室はX線回折装置を大いに利用している。周知のようにX線回折法は、その操作が容易でありながら精度の良い測定ができるという点で結晶解析の極めて有効な手段である。したがって、当研究室は年間150件以上の試料を測定しており分析センター所属装置の大口利用者である。

そういう事情からであろうか編集委員会よりフェライトに関してX線回折を利用した研究分野の紹介を依頼された。

フェライトは加藤・武井両博士によって1932年に日本で初めて開発された磁性材料であり、その研究および開発の歴史も長くかつ蓄積も多い。したがって著者がフェライト研究においてX線回折がどのように活用され、有意義な結果を与え、どのような進歩をもたらしたかについては到底述べきれうとは思えない。しかし、フェライトの研究においてX線回折が重要な知見を研究者に与えており、大いに進歩をもたらしたことは確かであるので、著者が思いあたるフェライト研究とX線回折との接点のいくつかについて述べることにする。

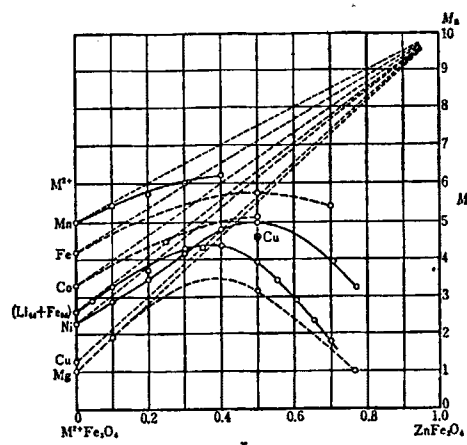
2 複合フェライトとX線回折

結晶構造の等しい2種類以上の同形化合物を任意の割合に固溶させると連続固溶体となる。2種

類以上のフェライトの固溶体を複合フェライトと呼ぶ。テレビ・ラジオなどに多く実用されているフェライトは複合フェライトが多い。その中でも重要なのはスピネル型フェライトに亜鉛フェライト(ZnFe_2O_4)を添加した場合である。

第1図に各種スピネル型フェライトに対する亜鉛フェライトの固溶による飽和磁化の変化を示す。

①② 図において点線で示したのが理論値であり、



第1図 各種フェライトに対する亜鉛フェライトの固溶による飽和磁化の変化

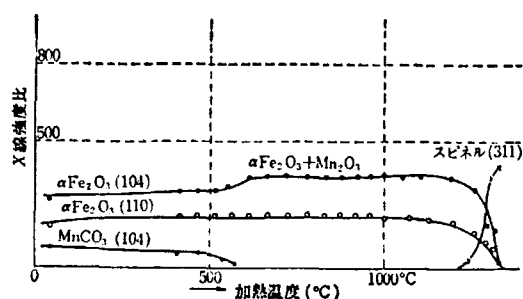
実線は実際に作製した試料の値である。図から明らかなように単体フェライトに亜鉛フェライトを固溶させると飽和磁化の増大した試料が得られる。亜鉛フェライト添加による飽和磁化の増大の原因の解明はVerwey等¹⁾によりX線回折像の強度測定からなされた。その結果、この飽和磁化の増大は次の理由によることが判明した。添加した Zn^{2+} イオンはスピネル構造の8a位置(A位置)を優先的に占めやすいのでA位置にある Fe^{3+} イオンが16d位置(B位置)に押し出される。飽和磁化の大きさはA位置とB位置にある磁性イオンの磁気モーメントの差によって決まるから、 Zn^{2+} イオンの増大とともに飽和磁化が増大する。なお、 ZnFe_2O_4 添加量が0.5以上になると飽和磁化がかえって減

少するが、この理由はここではふれない。

また格子定数の異なる2種類のフェライトからなる固溶体を作製すると、その格子定数は組成に応じて中間的な値をとり、相互の原子比に比例した変化を示す。これをVegardの法則という。したがって、2元系フェライトにおいて格子定数が規則的に変化するかどうかは連続固溶体であるかどうかの重要な目安となる。

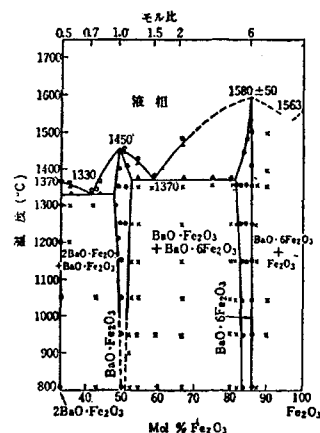
3 フェライト生成反応とX線回折

スピネル型フェライトは2価の遷移金属の酸化物あるいは炭酸塩と Fe_2O_3 を出発原料としてよく混合した後に成型した試料を焼成して作製する。第2図はマンガンフェライト(MnFe_2O_4)が生成する反応過程をX線回折を用いて調べたものである。³⁾ 図において、 MnCO_3 は約600℃で分解が



第2図 MnCO_3 と Fe_2O_3 の混合物を加熱する過程の相変化終わり、 Mn_2O_3 が出現する。600℃～1000℃の温度範囲では Mn_2O_3 と Fe_2O_3 の大部分は未反応の状態が存在する。そしてスピネル相は約1100℃から生成しはじめる。フェライト化反応は固相反応であり、出発原料の粒径や分散状態、成型圧力、加熱温度、雰囲気条件によってそのフェライトの生成過程は大いに異なる。これらのフェライトの生成過程のX線回折による研究は数多くなされている。⁴⁾

またフェライトを作製するにあたっては構成金属酸化物の組成とともに焼成温度における平衡状態図が大切である。第3図はバリウムフェライト(BaFe_2O_9)の作製技術上で重要な示唆を与えた有名な $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2元系平衡状態図である。⁶⁾ 図から明らかなように、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成する



第3図 $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2元系平衡状態図

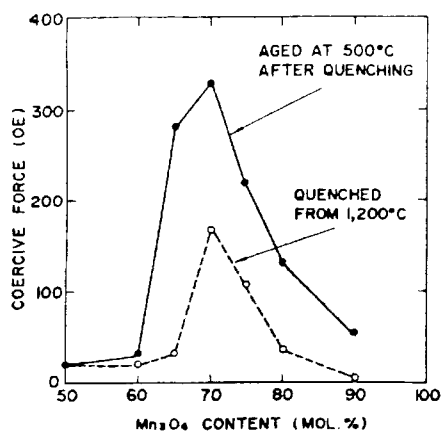
組成領域は非常にせばまっており、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe_2O_3 側には固溶液は認められず、逆に BaO 側には相当広い固溶範囲が認められる。これは興味深いことである。なぜならば実際にバリウムフェライトを製造する場合には BaO に対して5.5～6.0倍の Fe_2O_3 、すなわち、 BaO がやや多い組成範囲で製造すると磁気特性の優れたものができることと対応しているからである。

4 フェライトの磁気硬化とX線回折

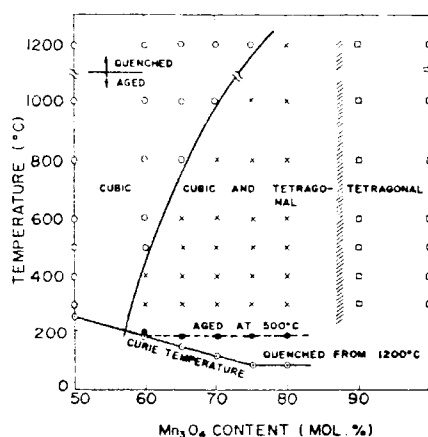
ここでいう磁気硬化とは高温から急冷した試料を低温で再加熱した時における保磁力の増大の現象のことである。合金磁石ではこの磁気硬化現象は数多く見い出されているがフェライトでは少ない。ここでは $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{Mn}_3\text{O}_4$ 系、 $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系について述べる。

a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{Mn}_3\text{O}_4$ 系

Mn_3O_4 を固溶した NiFe_2O_4 に現われる磁気硬化は著しい。すなわち、 Mn_3O_4 を60モル%以上固溶しているこの系の試料を1200℃で焼成後、徐冷するかあるいは急冷したものを500℃で再加熱すると保磁力が著しく増大する。第4図にこの結果を示す。⁷⁾ この現象の機構をX線回折と顕微鏡組織観察で解明を行った。 Mn_3O_4 含有量に対する各温度での結晶相の状態を第5図に示す。これは1200℃で3h加熱後、各温度まで徐冷し、



第4図 1200°Cから急冷した試料と急冷後再加熱した試料の保磁力の Mn_3O_4 含有量依存性

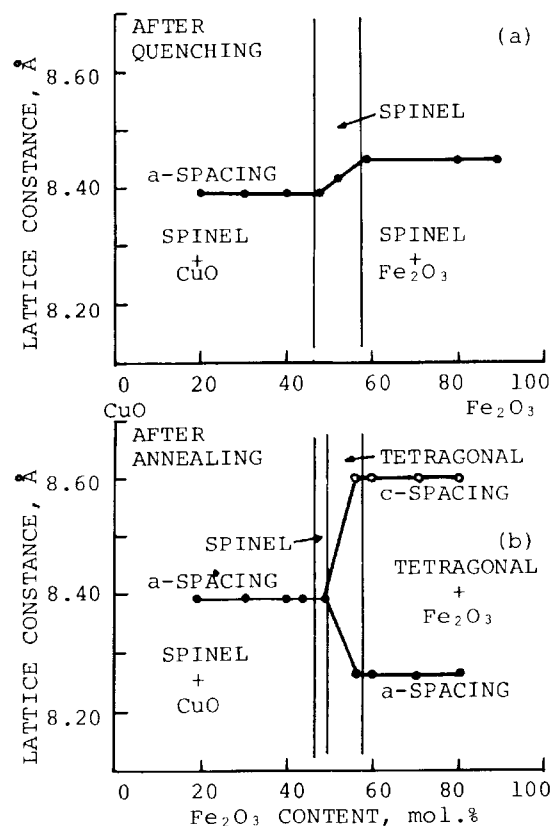


第5図 NiFe_2O_4 - Mn_3O_4 擬2元系における相図

その温度で5 h加熱してから急冷した試料についてのX線回折結果である。また高温X線回折の結果は500°Cで再加熱すると γ - Mn_2O_3 が析出することを示した。したがって、この磁気硬化が生じるのはフェライト中に γ - Mn_2O_3 が析出し、磁壁の移動を妨げることによると考えられる。

b) CuO - Fe_2O_3 系

CuO - Fe_2O_3 2元系において Fe_2O_3 過剰な銅フェライト(CuFe_2O_4)を1000°C~1050°Cで焼成後急冷し500°Cで再加熱すると Fe_2O_3 の含有量が55~70モル%の組成範囲で著しい磁気硬化が認められる。⁸⁾ 第6図に Fe_2O_3 含有量に対する格子定数の変化を示す。(a)は試料を1000°C~1050



第6図 急冷および再加熱した試料の Fe_2O_3 含有量に対する格子定数の変化

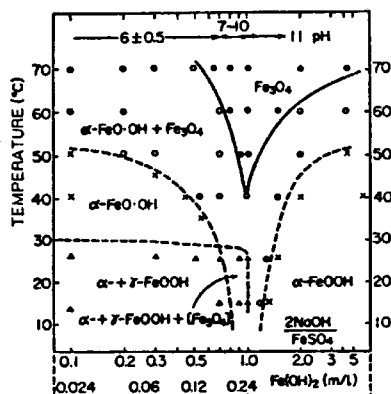
°Cで焼成後に急冷した場合である。(b)は急冷した試料を500°Cで再加熱した場合で Fe_2O_3 が55モル%以上の領域では試料が立方晶から正方晶に変態していることがわかる。しかし、立方晶から正方晶への変態をおこしても Fe_2O_3 の析出量の少ない時には大きな磁気硬化が起きない。したがって、 CuO - Fe_2O_3 系フェライトの磁気硬化の原因は立方晶から正方晶への変態が主ではなく、再加熱によって微細な Fe_2O_3 がスピネル相中に析出することによる。

5 湿式法によるフェライトの製法とX線回折

a) γ - Fe_2O_3 の作製条件

現在広範に使用されている磁気テープ用 γ - Fe_2O_3 の作製法の概略は次のとおりである。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に NaOH あるいは NH_4OH

を加えて生じた $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を空気で酸化すると針状形を有する微結晶の $\alpha\text{-FeOOH}$ ができる。この反応過程はPH、濃度、加熱温度など非常に作製要因が多いので適正な作製条件の決定は試料のX線回折により結晶相の検討が地道に行われていった。第7図は加熱反応温度とPHを変化させた時の $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成領域を示す。



第7図 NaOHと FeSO_4 混合液におけるPHと反応温度による共沈生成物の形成

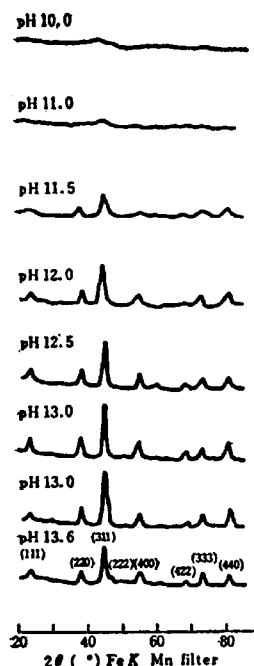
得られた $\alpha\text{-FeOOH}$ を H_2 中で還元すると黒色の Fe_3O_4 粉末を得る。これを注意しながら $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で空气中で酸化すると針状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の強磁性粉末が得られる。

b) 共沈法による各種フェライトの作製

スピネル型フェライトを水溶液中で作製する方法もある。これは金属イオンを含む水溶液を強アルカリ液に加えて共沈させてフェライトを製する。第8図は Mn^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの混合溶液を 100°C に保ったNaOH溶液中に激しく攪拌しながら加えて得た沈殿のX線回折像のPHによる変化を示す。¹⁰⁾ PH11でスピネル相の(311)の回折像がわずかに見られ、PHが高くなるにしたがいスピネル相が明確に認められる。マンガンフェライトの他にコバルト、銅、亜鉛などのフェライト、マンガン亜鉛、ニッケル亜鉛、銅亜鉛、コバルト鉄などの複合フェライトも作製されている。

6. おわりに

フェライトは電子工業材料として広範かつ多量に生産される段階にあり、その研究成果も基礎か



第8図 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} イオンの混合溶液から製られた沈殿のPHによるX線回折像の変化

ら応用まで膨大にある。この報文ではフェライトの研究・開発においてX線回折がどのように活用されてきたのかについてその一部を紹介した。

先程述べた相関係、化学平衡状態図などの基礎研究は言うまでもなく、新しいフェライトを開発しようとする研究も盛んに行われている。こうした研究を進めるにあたって今後ともX線回折は広く利用されるであろう。現在は非常に高度な情報を与えてくれる科学機器は多いが、X線回折装置は今後とも日常的に用いられる精度の良い基本的な測定装置となるであろう。

参考文献

- 1) E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann: J. Chem. Phys. 15 (1947) 174.
- 2) E. W. Gorter: Philips. Res. Rep. 9 (1954) 295, 321, 403
- 3) 七条・坪谷: 電気通信研究所成果報告, 第1360号 (1960)
- 4) H. Kedesdy, A. and A. Tauber: J. Metals. 9 (1957) 1140

- 5) D. Elwell, R. Parker and C. J. Tinsly: Solid State Comm 4 (1966) 67.
- 6) 五嶋・高田: 粉体および粉末冶金, 7 (1960) 35.
- 7) M. Sugimoto: IEEE Trans. on Mag.: 11 (1975) 1309.
- 8) 杉本・平塚・永井: 粉体粉末冶金協会 昭和 51 年春季大会講演概要集, P 110.
- 9) T. Takada and M. Kiyama: Proc. Int. Conf. on ferrites, Univ. of Tokyo Press. (1971) 69.
- 10) 佐藤・杉原・斎藤: 工化誌 65 (1962) 1748