Osaka University Knowledge Archive

Title	アルカリ土フェライトの結晶化学的研究
Author(s)	金丸, 文一
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28662
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【30】

氏　名・(本籍)	金　丸　文　一（かなまるふみかず）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　448　号
学位授与の日付	昭和38年9月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**アルカリ土フェライトの結晶化学的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 桐山　良一　(副査) 教授 関　集三　教授 角戸　正夫

論文内容の要旨

アルカリ土炭酸塩と α- ヘマタイトを反応物質として作られるアルカリ土フェライトの生成過程をX線回折法によって研究した。各混合試料の固相反応は，$BaCO_3$, $SrCO_3$ の空気中における分解温度よりもはるかに低い550°～600°C の温度で開始される。$BaCO_3$-α-Fe_2O_3 系ではその温度で $BaFe_2O_4$ がただちに形成され始めるが，$SrCO_3$-α-Fe_2O_3 系では，800°C 以下の温度で $SrFeO_{3-\delta}$ が優先的に形成される。$BaFe_2O_4$ は850°C 以下の温度範囲では斜方晶系であるが，それ以上の温度範囲では六方晶系に転移する。$BaFe_2O_4$ の生成反応では $(1-\sqrt{1-z})=Kt$（z：フエライト生成率）の反応速度式が最もよく実験結果を説明するが，$SrFeO_{3-\delta}$ の生成反応では $(1-\sqrt{1-z})^2=Kt$ がよりよい近似式である。$SrFeO_{3-\delta}$ は立方最密充塡の構造をもっていること，また，Fe イオンの一部は Fe^{4+} の状態に酸化されることなどから，Oイオン等の生成層を通しての拡散が反応速度を律していると考えられる。

$BaFe_2O_4$ の構造は FeO_4 四面体の頂点共有からなる三次元網目とその隙間に入っている Ba イオンとから形成されるが，$BaFeO_{3-\delta}$ や $BaFe_{12}O_{19}$ 等に比較してすき間の多い構造である。Ba イオンの一部は比較的低温での水熱作用によって溶出し，その結果二つの結晶相が得られる。その中の一つは（Ⅰ相）150°～250°Cの温度範囲で得られるもので，おそらく六方晶系であろうと考えられる。他の一つは（Ⅱ相）250°C以上の温度で現われる結晶相で，溶解過程を伴い結晶性がよい。この相は BaO-$2Fe_2O_3$ に近い化学組成を持ち，そのX線回折図形は直六方晶系として説明される。Ⅱ相を加熱すると $BaFe_2O_4$ と $BaFe_{12}O_{19}$ に分解するが，途中500°～800°C の温度範囲でX線的に非晶質の状態が現われる。

各アルカリ土フエライトはモノフエライトの領域で，それぞれことなった構造をもっている。それらの間では，ほとんど固溶体を形成しないが，中間生成物として，$Ba(Sr_{1-x}Ca_x)Fe_4O_8$ で表わされる六方晶系の結晶相が得られた。固溶体の格子定数は連続的に変化するが，c 軸の変化は a 軸に比較して大きい。また（001）回折線が現われ，その強度は Ca の量に比例して増す。それらのことから，固溶体は $BaFe_2O_4$

類似の構造をもちしかも c 軸に沿って Ba と Sr, Ca の規則配列をとっていることが推論される。AFe_2O_4 の Fe を他の3価の金属イオンで置換する試みを $BaFe_2O_4$, $CaFe_2O_4$ について行なった。$Ba(Al_{1-x}Fe_x)_2O_4$ では $x \leq 0.95$ の範囲で六方晶系の固溶体が得られる。a 軸は x に比例して増加するが，c 軸では $x \geq 0.6$ の領域で減少する。一方 $BaFe_2O_4$ は偽六方晶系でX線回折線の一部に分裂が見られ，また超格子に対応すると考えられる回折線が現われる。$CaFe_2O_4$ と β-$CaCr_2O_4$ の間には1020°C以上の温度に加熱することによって，全成分にわたって固溶体が形成される。$Ca(Cr_xFe_{1-x})_2O_4$ は斜方晶系で，$x \leq 9.6$ のものは室温強磁性を示す。キューリー点は x の増加とともに低下する。

$A(Fe_xTi_{1-x})O_{3-\delta}$ はペロブスカイト型の構造をもつ。それらの電気伝導性は x の増加につれてよくなるが，主として Fe^{4+} にもとずくもので，焼成条件，結晶構造によって影響を受けやすい。$Ba(Fe_xTi_{1-x})O_{3-\delta}$ は面共有の TiO_6 八面体をもつ六方 $BaTiO_3$ 型構造であるが，この八面体位置は Fe^{3+}, Ti^{3+} 等によって優先的にしめられる。その結果，Ba 系では，Sr 系に比較して電導度が低く，また，$Ba(Fe_{1.5}Ti_{0.85})O_{3-\delta}$ は真空中加熱を行なうことによって伝導度が増す。$2SrO \cdot Fe_2O_3$ と $1.5\,SrO \cdot Fe_2O_3$ の結晶化学的な関係をX線回折法と電気測定から研究した。

論文の審査結果の要旨

アルカリ土フェライトの結晶化学的研究と題する主論文の内容は5部からなる。アルカリ土フェライトの焼成反応，それの水熱反応，固溶体の結晶化学，フェライトクロマイトの生成条件，オルソフェライト固溶体の結晶構造と導電性質に分けて，これまでのフェライトの研究分野で残されていたアルカリ土モノフェライト，オルソフェライトの結晶化学をまとめる試みを行ない，新しいいろいろの事実を見出した結果を報文としたものである。

生成反応を論ずるにあたって，固相反応としての近似理論を適用し，結晶構造により，固相反応の機構が異なる事実が Ba および Sr のモノフェライトについて見出された。また，フェライトの水熱処理条件も検討され，構造による難易の点も明らかにされた。アルカリ土を置換する固溶系の結晶構造を調べ，Ca, Sr, Ba を端成分とする三元状態図を作成し，結晶構造型の安定不安定の限度を論ずる基礎資料を確立した。

また，フェライトの Fe の代りに Cr あるいは Ti を置換固溶した系をつくり，この電気伝導の測定を行なって，いわゆる異常原子価あるいはペリトリド化合物における電気伝導機構を結晶化学の立場から解釈し得る端緒を与えた。

このように，きわめて精力的に多くの混晶試料をつくり，これのX線回折，とくに高温における回折実験を行ない，相決定を確実なものにするとともに，ある相では構造の解析をも行なって，これまでわからなかった多くの事実を明らかにすることに成功した。

関連ある参考論文4篇とともに合せて，本論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認められる。