

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2016AM0020 実験課題名(Title of experiment) Mn フェライト粒子の結晶の精密構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 安賀 康二 所属(Affiliation) パウダーテック株式会社 市場開発部	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA BL-20 実施日(Date of Experiment) 2016 年 12 月 15 日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>製造工程の僅かな違いにより、磁気特性の異なるフェライトが出来る場合がある点に注目し、この原因を究明することで、フェライト粒子の品質向上や、新たな制御因子の検討に繋がれると考えられる。</p> <p>今回は、マンガンフェライト粒子($MnFe_2O_4$) について、製造現場レベルに直結した系統的な構造解析を実施することを目的とし、主に製造工程(脱バインダー、焼成条件など)の違いによってもたらされる室温状態での結晶構造、磁気構造の違いを調査した。</p> <p>なお、事前に同一サンプルを X 線回折実験にて測定を行い、X 線回折実験によって得られたデータを Rietveld 解析し、試料の結晶性の確認や初期の構造解析を行った。この結果と比較しながら中性子回折を実施し、Mn, Fe 位置占有率解析や磁気構造解析を検討した。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>マンガンフェライト粒子($MnFe_2O_4$)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・脱バインダー工程の酸素濃度条件別サンプル(2 水準) ・焼成工程の焼成雰囲気別サンプル(2 水準) ・焼成温度変更品(低温・中温・高温の 3 水準) 計 12 点 <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>準備したマンガンフェライト粉末 12 種類を、バナジウム製標準試料セルに封印し、ロボットにて試料交換しながら、室温・大気圧下にて回折実験を実施する。</p> <p>(BS bank, double frame, 125kW 運転、測定時間は約 30 分/試料、合計 6 時間)</p>

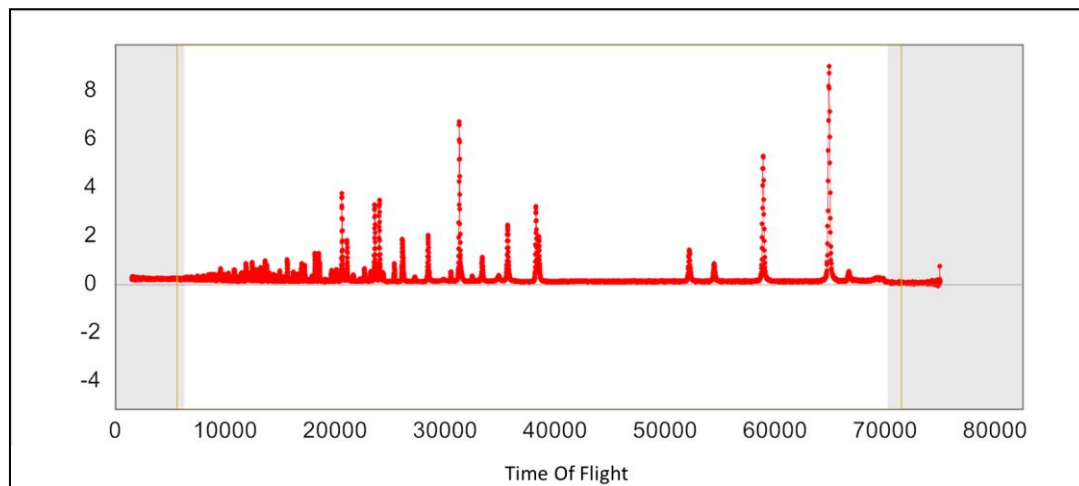
3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

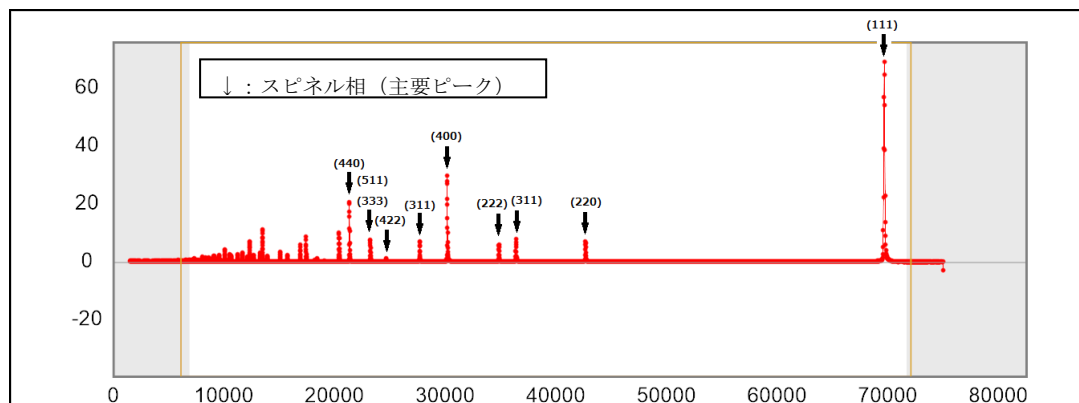
それぞれのサンプルについては、以後の解析に必要と思われる強度が溜まるまで、測定を行った（125kW 運転にて、event counts ~70M counts）。

以下に、同原料を用いた、焼成雰囲気別サンプル2点の測定結果を示す（①大気雰囲気、②酸素濃度制御雰囲気）

① 大気雰囲気焼成サンプル



② 酸素濃度制御雰囲気焼成サンプル



上記結果において、酸素濃度制御雰囲気焼成サンプルはマンガンフェライトの存在を示すスピネル相が確認されるが、大気雰囲気焼成サンプルについては、スピネル相はほとんど確認されず、原料由来の酸化物相（酸化鉄・酸化マンガン）が確認され、事前に測定した XRD 測定結果と合致する結果となった。

マンガンフェライトの構造解析として、上記②のサンプルに対し、Z-rietveld を用いた検討を実施した。

マンガンフェライトはフェリ磁性体であり、相転移温度 $T_c = 572 \text{ K}$ 以下では核散乱ピーク位置に磁気散乱ピークが重なるため、ピーク位置についてのみ精密化を行ったところ、格子定数は $a = 8.5194 \text{ \AA}$ となった。この値は過去文献 (Physical Review Vol. 104 (1956) 331) において報告されている格子定数 $a = 8.517 \text{ \AA}$ と良く一致している。今後、まずは過去文献において報告されている磁気構造因子が非常に小さく T_c 以下でもほぼ核散乱の寄与からなるピーク（具体的な指数は(311), (400), (511), (440) など）に着目し、それらのピークの強度解析を行い、Mn, Fe 位置占有率および酸素位置を調べる予定である。また、脱バインダーや焼成温度による、Mn フェライト生成への影響について、解析していく予定である。

4. 結論(Conclusions)

今回の実験で得られたマンガンフェライトの中性子回折データについては、相転移温度以下の測定データであるため、核散乱ピークに磁気散乱ピークが重なっており、正確に Mn, Fe 位置占有率解析や磁気構造解析を行うのが難しい状況である。Z-rietveld の磁気構造解析機能について利用講習を受けた後に、詳細な解析を行いたい。詳細な解析のための条件等を今後模索していく予定であるが、追加の実験として、今回試験に用いたサンプルを利用して、磁気散乱を除外することができる高温帯による中性子回折試験を先行して行い、Mn, Fe 位置占有率解析等を進めていければと考えている。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

化学的量論比のマンガフェライトについては過去に研究はなされている。しかしながら MLF を使った実験はなされておらず、最新の装置である MLF で測定したデータを解析・公開することで過去の研究のアップデートが図れるため学術的な意義も大いにあると思われる。

また、本実験データは、茨城大学の研究用データとしても提供されるため、教育的な見地からも意義があるものと思われる。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
特許	特許公報	2017年12月頃 (6か月以内)

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)論文発表及び学会発表等を行うには少なくともあと1回の実験が必要で次回の課題終了以降に発表を予定している。

具体的には今回の実験では常温で実験を実施しており、スピネル相起因の磁気散乱によるピークも観察された。次回の課題では高温による実験を実施することで磁気散乱起因のピークの消失を確認することで一連の実験の精度を高めたうえで論文発表及び学会発表等を行いたい。