

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2019年3月14日
課題番号(Project No.) 2018AM0012 実験課題名(Title of experiment) Mn フェライト粒子の高温相結晶の精密構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 石井 一隆 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) 2018年12月13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.

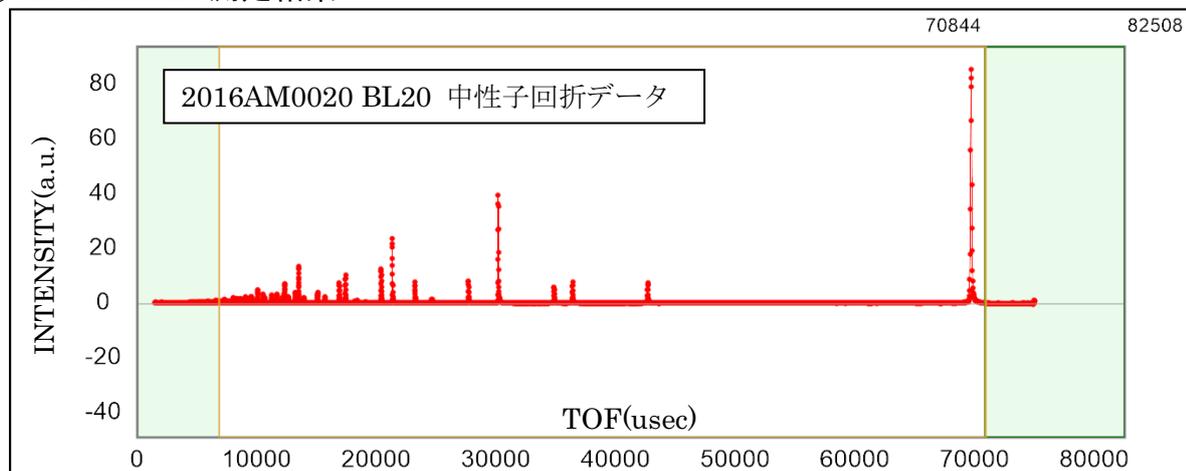
1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>製造工程の僅かな違いにより、磁気特性の異なるフェライトが出来る場合がある点に注目し、この原因を究明することで、フェライト粒子の品質向上や、新たな制御因子の発見に繋がることを期待して本研究はスタートした。2016AM0020 課題において BL20 を利用して、自社製造の Mn フェライト粒子の室温における回折データを取得し、磁気構造解析・精密格子ひずみ解析・Mn, Fe 位置占有率解析、などを試みた。しかしながら、相転移温度以下の測定データであるため、核散乱ピークに磁気散乱ピークが重なっており、正確に Mn, Fe 位置占有率解析や磁気構造解析を行うのが難しい状況であった。そこで、今回の申請では、Mn フェライトの高温常磁性相で回折データを取得し、Z-Rietveld の結晶構造解析によって格子定数、Mn, Fe 位置占有率などを確定し、現在行っている構造解析に役立てたいと考える。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>マンガンフェライト粒子($MnFe_2O_4$) 1点 (2016AM0020 課題で用いた、最も標準的な製造工程にて作製されたサンプル)</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>準備したマンガンフェライト($MnFe_2O_4$)粉末1種類を、標準試料セル(バナジウム製 内径 9.8mm、高さ 50mm)に封入してバナジウム炉に取り付け、室温(フェリ磁性相)および 400°C(常磁性相)にて回折実験を実施する。</p> <p>(BS bank, double frame, 500kW 運転、測定時間は約 10 分/試料) (試験時間: 試料取り付け(2 時間)、室温実験・昇温・高温実験(4 時間)で合計 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。）

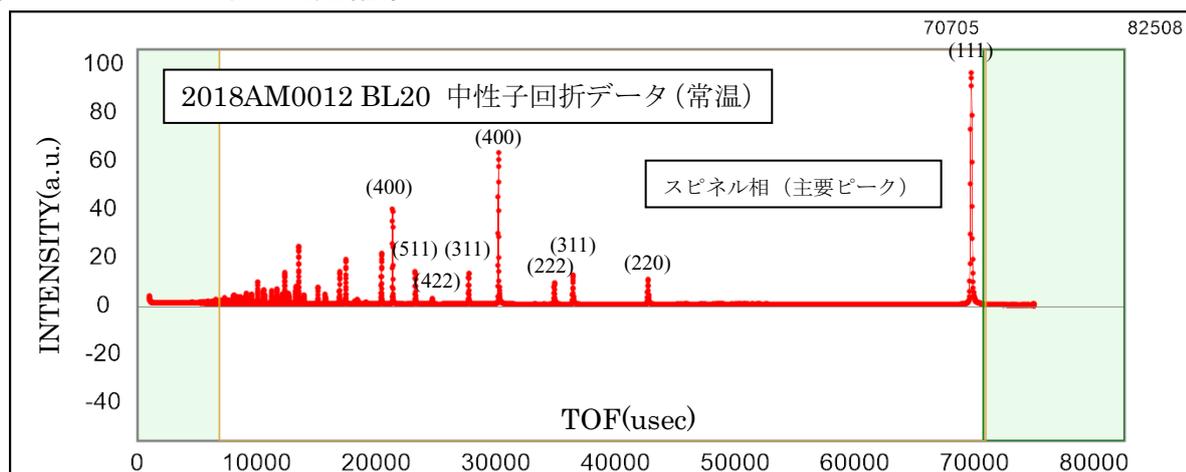
Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

初めに、課題番号「2016AM0020」【Mn フェライト粒子の結晶の精密構造解析】にて使用した Mn フェライト粒子($MnFe_2O_4$)と同ロット品を用いて、常温における中性子回折データを取得した。

① 2016AM0020 測定結果



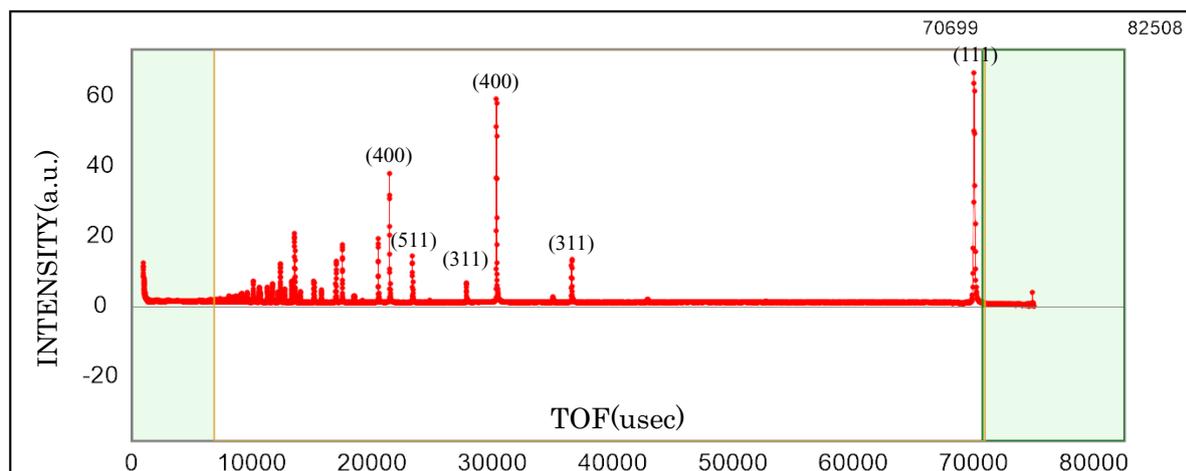
② 2018AM0012 常温測定結果



上記結果において、今回常温で測定したデータについては、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、ピーク位置・ピーク比等についても、2016AM0020 で同サンプルを測定した結果と合致している。(マンガンフェライトはフェリ磁性体であり、相転移温度 $T_c=572K$ 以下(常温)で測定したデータについては、フェリ磁性相として、核散乱ピーク位置に磁気散乱ピークが重なった状態のデータが得られている。)

続いて、マンガンフェライトの常磁性相での測定を実施するために、バナジウム炉を用いてサンプルを 673K まで昇温させ、温度を保持した状態で解析に必要なとされる強度がたまるまで、測定を実施した。(500kW 運転にて、 $\sim 1.0M$ counts)

③ 2018AM0012 高温(673K)測定結果



②の常温測定結果と、③の高温(673K)測定結果を比較すると、其々のピーク位置は近似しているが、特定のピーク強度が著しく減少している様子が確認される(マンガンフェライトのスピネル相のうち、(220), (222), (422)等)。常温と高温測定で大きく変化していないピークを観察すると、其々が過去文献(Physical Review Vol.104(1956)331)において、マンガンフェライトの磁気構造因子が非常に小さく、ほぼ核散乱の寄与からなるピーク((311), (400), (511), (440)等)と合致していることから、常磁性相として磁気散乱ピークを減少させた測定結果を得られていると推察される。

2016AM0020 課題にて得られた回折データについては、製造条件の違いによって旨くフィッティングできない場合や、16d サイトや 8a サイトの Mn, Fe 席占有率が初期値からほぼ反転する様な結果も出ており、原因が特定できていない状況ではあるが、今回の実験データを踏まえ、Z-Rietveld の結晶構造解析によって、常磁性相の格子定数・Mn, Fe 位置占有率などを確定し、過去取得した回折データの解析を進めていく予定である。

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、相転移温度以上の測定により、常磁性相の核散乱ピークを得られていると考えられる。

過去の 2016AM0020 課題においては、製造工程の異なる多数のマンガンフェライトを測定したが、フェリ磁性相の回折により解析が困難であった。今回得られたデータにより、16d サイトや 8a サイトの Mn, Fe 占有率を決定して、それを固定値として利用することにより、過去測定した各サンプルの解析を進め、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究明していく予定である。

なお、本テーマについては引き続き茨城大学と産学連携の上、検討を進める予定である。