

氏 名	小 松 高 行 こ まつ たか ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 687 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	ESR and Mössbauer Studies of Precipitation Process of Ferrites from Silicate Glasses (ESR 及びメスバウアー効果による珪酸塩ガラスからのフェライト析出過程の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 曾 我 直 弘 教 授 田 代 仁 教 授 神 野 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は磁性イオンを含む珪酸塩ガラスの熱処理によるフェライト析出過程を電子スピン共鳴 (ESR) とメスバウアー効果の手法により実験的に調べ、磁性イオンのガラス中における状態及びフェライト析出過程における挙動を明らかにし、ガラス構造との関連を究明した結果をまとめたもので、緒言、5章、総括よりなっている。

緒言では、研究の目的と研究方針について述べている。

第1章では、ESR とメスバウアー効果の実験方法と実験から得られるパラメータを概説し、ESR の線幅と g 値はガラス中の遷移金属イオンの状態及びフェライト析出過程における磁性イオン間の相互作用の情報を与え、またメスバウアー効果のアイソマーシフト、四極子分裂、磁氣的超微細構造は磁性イオンのうち特に鉄イオンの位置の対称性、鉄と酸素間結合の性質、析出フェライトの磁氣的性質などの情報を与えることを述べている。

第2章では、 $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 組成のガラスと結晶、およびガラスの結晶化過程について、ESR とメスバウアー効果の測定を行った結果について述べている。まず、結晶化過程で g 値は変化しないが、 $g=2.0$ のピーク線幅が減少し、結晶化が充分進むと $g=4.3$ のピークは消失することを見出し、この変化を Fe^{3+} イオンの位置の状態分布と関係づけて説明している。またメスバウアースペクトルが結晶化過程で徐々にダブルレットからシングレットに変化することを見出し、この変化は Fe^{3+} イオンがガラス中のひずんだ対称性の悪い位置から結晶中の対称性の良い位置に移るためであると説明している。

第3章では、 NiFe_2O_4 が熱処理により析出する珪酸塩ガラスについて、結晶の析出過程を ESR を測定することにより詳細に追跡した結果を述べている。まず線幅と g 値が NiFe_2O_4 析出過程で大きく変化するが、ガラス転移温度付近での線幅の広がりや双極子-双極子相互作用を考慮して計算した線幅の広がりやと一致することを明らかにし、転移温度から結晶析出温度に至る領域での線幅の減少は、 NiFe_2O_4 結晶形成のための初期段階として、磁性イオン間に超交換相互作用が生じたためであり、この初期段階では孤立

した、あるいは極めて小さい $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{2+}$ 対のクラスターが形成されることを示している。また、結晶析出温度域での線幅の再度の増大は析出した NiFe_2O_4 粒子間に働く粒子間双極子相互作用によるものと推論している。

第4章では、珪酸塩ガラスから NiFe_2O_4 が析出する過程をメスbauer効果で追跡した結果を述べている。アイソマーシフトのガラス転移温度と結晶析出温度付近での減少から結晶析出過程に於て $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 結合の共有結合性が増加し、結合距離が減少すること、四極子分裂の減少から析出過程で Fe^{3+} イオンの位置の対称性が改良され、周囲のひずみが除かれることを見出している。また磁氣的超微細構造より内部磁場が析出 NiFe_2O_4 の粒径と共に増大すること、スピネル結晶の陽イオン4配位位置と6配位位置ではその値が異なること、粒径160Åの結晶はフェリ磁性であるが粒径128Åの結晶は超常磁性を示すことを見出している。さらに、メスbauerパラメータの温度依存性より Fe^{3+} イオンの振動状態を調べ、ガラス中の Fe^{3+} イオンのデバイ温度は結晶中より低いこと、熱処理試料中では Fe^{3+} イオンの振動状態に非調和性が存在することを示している。

第5章では、 NiFe_2O_4 結晶と同じくスピネル型フェライトである Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 および ZnFe_2O_4 、並びに、析出微粒子間の双極子相互作用の極めて弱い $\beta\text{-NaFeO}_2$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、および相互作用の極めて強い $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ などの結晶を珪酸塩ガラスから析出させる場合について実験を行なった結果について述べ、上述の NiFe_2O_4 結晶析出過程において行った ESR およびメスbauer効果の結果の解釈が妥当であることを示している。さらに、珪酸塩ガラスからのフェライトの析出し易さは $\text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 結晶の順になるが、この順序は M^{2+} イオンの八面体席選択エネルギーの大きさの順序と一致することを見出している。

総括では、結論として得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

磁性イオンを含む珪酸塩ガラスに適切な熱処理を施すとガラス中にフェライト微結晶を析出させることができ、これに関する多くの応用研究が行われているが、その析出機構に関する基礎的研究は極めて少ない。本論文は $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 組成のガラスおよび NiO と Fe_2O_3 を含む珪酸塩ガラスに熱処理を施す場合に、ガラスからフェライト結晶が析出する過程を、電子スピン共鳴 (ESR) およびメスbauer効果を測定することによって詳細に追跡し、ガラスおよび析出結晶中における鉄イオンの状態および析出過程における鉄イオンの挙動を明らかにするとともに、他の遷移金属を含むフェライト結晶のガラスからの析出傾向について検討した結果をまとめたもので、その主な成果は次の通りである。

(1) $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 組成のガラス中では Fe^{3+} イオンは対称性の悪い位置を占めているが、結晶析出過程に於てその周囲のひずみを取り除かれ、対称性が改良されること、ESR スペクトルの線幅にはガラス状態と結晶状態で差が現われるが、この差は理論的推定値にほぼ等しいことを見出している。

(2) NiO と Fe_2O_3 を含むガラスの ESR スペクトルの線幅が熱処理温度とともに変わることを見出し、ガラス転移温度付近では Ni^{2+} と Fe^{3+} 間の双極子-双極子相互作用が支配的であるが、結晶析出温度に近づくと磁性イオン間に超交換相互作用が現われ、さらに結晶析出温度を超えると、析出した NiFe_2O_4

結晶粒子間に粒子間双極子相互作用が現われることを示している。

(3) ガラス中の Fe^{3+} と O^{2-} 間の結合距離が NiFe_2O_4 結晶析出過程に於て減少し、共有結合性が増すこと、 $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ガラスの結晶化の場合と同じくガラス中に分散されている Fe^{3+} イオンの位置の対称性が結晶析出とともに改良されることを見出している。

(4) 析出結晶の磁氣的性質は粒径と密接な関係があり、128 Å の粒径で超常磁性が、160 Å の粒径でフェリ磁性が現われることを見出し、生成物の磁氣的特性をガラス中の結晶粒径制御により変えられることを示している。

(5) 珪酸塩ガラス中の Fe^{3+} イオンの振動状態と温度の関係を調べ、 Fe^{3+} イオンのデバイ温度がガラス中では析出結晶中よりも低いことを見出し、 Fe^{3+} と O^{2-} 間の結合力がガラス中では弱くなることを示している。

(6) Ni^{2+} 以外の磁性イオンを含むフェライト結晶をガラスから析出させる場合にもガラス中の Fe^{3+} の状態および結晶析出過程における Fe^{3+} の挙動は Ni^{2+} を含む場合と同じであること、珪酸塩ガラスからのフェライトの析出は $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 結晶の順に難しくなり、これは二価の磁性イオンの結晶中における八面体席選択エネルギーの順序と一致することを見出している。

以上要するに、本論文は磁性イオンを含む珪酸塩ガラスを熱処理することによりフェライト結晶を析出させる過程を基礎的に研究し、ガラス中に於ける磁性イオンの状態と挙動について多くの有益な知見を得たもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。