

# フェライトのX線結晶学的研究

岩 本 和 郎\*

$\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  三成分系および  $\text{r}_2(\text{Fe}_1-y\text{Tiy})\text{O}_x$  系の色々の試料を成型加熱して固相反応をおこない各成分の結晶相を主としてX線回折により解析した。

$\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  三成分系では  $1,150^\circ\text{C}$  での焼成時における結晶がわかった。またこの系における融点を測定した結果有用な知見が得られた。

$\text{Sr}_2(\text{Fe}_1-y\text{Tiy})\text{O}_x$  系では固溶体を形成し、その構造は層状構造をなしチタン側は5層、鉄側は11層である事がわかった。またその構造も解析した。そして  $2\text{SrO}\cdot\text{TiO}$  の反応過程を測定し、 $800^\circ\text{C}$  で  $\text{SrTiO}_3$  が生成してそれ以上の高温で  $\text{Sr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{11}$  ができることがわかった。

## 1 緒 言

固溶体の研究には成分元素のイオン半径、電気陰性度、配位に対する指向性などと結晶構造などについての結晶化学的研究と磁気モーメント、原子価などの異なる元素を固溶して磁氣的性質（例えばフェライトなどの強磁性物質）や電氣的性質（例えばドナーレベルとか、アクセプターレベルを作るとか）などの物理的性質の変化の研究に分かれるがいずれも学問上、実用上非常に重要である。

本研究はアルカリ土類金属（バリウム、ストロンチウム）チタネートを中心として結晶化学的研究を行なったこれらの系の化合物の多くはバリウムまたはストロンチウムの酸素のパッキングを考えることによって結晶の骨格構造が導け、鉄あるいはチタンは酸素によって作られる6~4配位のすき間に入り比較的密な構造を作る。しかし  $\text{BaFeO}_4$ （トリチマイト型）や  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ （ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 型）などアルカリ土類金属イオンとの割合によってはすき間の多い結晶構造のものも現れる。特に後者の場合対応する  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  がペロブスカイト型構造から導ける密な構造なので、その密な結晶構造の差が何によって最も支配されるのか興味深い問題である。

鉄の固溶体系では鉄の酸化数の変化（+3~+4）が

結晶構造に影響する可能性がある。

鉄をクロムで置換すると特にクロムが+4 価以上になるような条件での反応において、鉄とクロムの遷移金属イオンの平均有効原子価と結晶構造の変化に興味深い関係が見られる。

一方  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  は  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{SrO}$  とのC軸方向に対する積み重ねと考えられる。この構造で鉄の固溶によって遷移金属イオンの有効原子価がそれにもなって積み重ねのようすにも影響されることか考えられよう。

$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  の  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{SrO}$  原子層の積み重ねの構造がいかなる反応過程を経て現れるかということを研究するのも上記の鉄-チタン系固溶体の積み重ねの様子の変化とも対応して興味ある問題である。

## 2 実 験 法

### 2.1 試料の作成

文析用純度の $\alpha$ -酸化鉄(III)、酸化第二クロム、酸化チタン、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムを原料として、おのおの所定のモル比に約30~40グラムになるように秤量したものをボールミルによって24時間湿式混合した。各混合試料は $90^\circ\text{C}$ 前後で乾燥し（一部試料は仮焼したのち粉碎した）3トンの加圧機で円板状に成型したのち種々の温度範囲で焼成した。焼成はシリコニット電気炉を用い、主として空気中で行なった。

\* 大阪税関分析室 大阪市港区3条通4-55

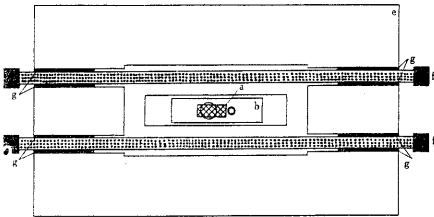
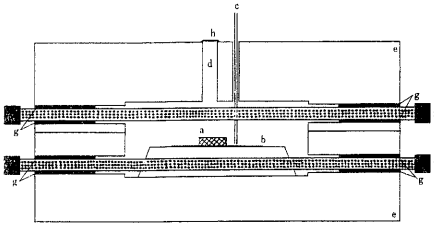


Fig. 1 融点測定用シリコニット電気炉

- a 試料 b 白金板 c 熱電対 d のぞき穴  
e 耐火煉瓦 f シリコニット g 石綿 h マイカ

## 2.2 測定法

反応生成物の結晶相の同定および解析には主として自記 X 線回折装置をもちいた。また反応過程を確認するために X 線試料加熱装置を用いた。X 線源には主として Co-K $\alpha$  線を使用した。また試料の融点を測定するため Fig.1 のようなシリコニット電気炉を作成して融点を測定した。

## 3 結果および考察

### 3.1.1 SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系

Fig.2 の各点における成分試料を作成して、おのこの温度で空気中約 6 時間焼成した試料を X 線で測定した結果 Table 1 に示すような結晶相と成分の関係が得られた。

Sr(Fe<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>)O<sub>3- $\delta$</sub>  系での y が 0.3 以下の範囲では立方晶系のペロブスカイト型構造が得られる。y が 0.3~0.4 の範囲で 1,150°C の時は少しくずれたペロブスカイト型構造と SrCrO<sub>4</sub> の二相とはなるが、1,250°C では立方ペロブスカイト型構造とアパタイト型構造の二相となった。y が 0.66~0.75 の範囲ではアパタイト型構造が現わ

Table 1 空気中での各成分の結晶相

| 試料番号 | 試料成分                                                                    | 焼成温度(°C) | 結晶相            |
|------|-------------------------------------------------------------------------|----------|----------------|
| 6 0  | Sr ( Fe <sub>9/10</sub> Cr <sub>1/10</sub> ) O <sub>x</sub>             | 1,150    | S.             |
| 6 1  | Sr ( Fe <sub>4/5</sub> Cr <sub>1/5</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | S.             |
| 6 2  | Sr ( Fe <sub>7/10</sub> Cr <sub>3/10</sub> ) O <sub>x</sub>             | 1,150    | S. C.          |
| 6 2  | Sr ( Fe <sub>7/10</sub> Cr <sub>3/10</sub> ) O <sub>x</sub>             | 1,250    | S. A.          |
| 6 3  | Sr ( Fe <sub>3/5</sub> Cr <sub>2/5</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | S. C.          |
| 6 3  | Sr ( Fe <sub>3/5</sub> Cr <sub>2/5</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,250    | S. A.          |
| 7    | Sr ( Fe <sub>1/3</sub> Cr <sub>2/3</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | A. F ( tr )    |
| 8    | Sr ( Fe <sub>2/7</sub> Cr <sub>5/7</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | A. F ( tr )    |
| 9    | Sr ( Fe <sub>1/4</sub> Cr <sub>3/4</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | A. F ( tr )    |
| 1 0  | Sr ( Fe <sub>2/9</sub> Cr <sub>7/9</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | A. C. F ( tr ) |
| 1 1  | Sr ( Fe <sub>1/5</sub> Cr <sub>4/5</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | A. C. F ( tr ) |
| 1 2  | Sr ( Fe <sub>1/6</sub> Cr <sub>5/6</sub> ) O <sub>x</sub>               | 1,150    | A. C. F ( tr ) |
| 4 1  | Sr Cr O <sub>x</sub>                                                    | 1,150    | C.             |
| 2 1  | Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>x</sub>                          | 1,200    | B.             |
| 2 4  | Sr <sub>3</sub> ( Fe <sub>1/2</sub> Cr <sub>1/2</sub> ) 2O <sub>x</sub> | 1,150    | A. C.          |
| 2 3  | Sr <sub>3</sub> ( Fe <sub>1/3</sub> Cr <sub>2/3</sub> ) 2O <sub>x</sub> | 1,150    | A. C.          |
| 2 2  | Sr <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>x</sub>                          | 1,150    | A. C.          |

| 試料番号 | 試 料 成 分                                                        | 焼成温度 (℃) | 結 晶 相       |
|------|----------------------------------------------------------------|----------|-------------|
| 1 9  | $\text{Sr}_2 \text{FeO}_x$                                     | 1,200    | B. D ( tr ) |
| 3 0  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{9/10} \text{Cr}_{1/10} ) \text{O}_x$ | 1,150    | B. E.       |
| 3 1  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{4/5} \text{Cr}_{1/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. E.       |
| 3 2  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{7/10} \text{Cr}_{3/10} ) \text{O}_x$ | 1,150    | B. E.       |
| 3 3  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{3/5} \text{Cr}_{2/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. E.       |
| 3 4  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{1/2} \text{Cr}_{1/2} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. E.       |
| 3 5  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{2/5} \text{Cr}_{3/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. E.       |
| 1 3  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{1/3} \text{Cr}_{2/3} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. E.       |
| 1 4  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{2/7} \text{Cr}_{5/7} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. E.       |
| 1 5  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{1/4} \text{Cr}_{3/4} ) \text{O}_x$   | 1,150    | E. B ( tr ) |
| 1 6  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{2/9} \text{Cr}_{7/9} ) \text{O}_x$   | 1,150    | E.          |
| 1 7  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{1/5} \text{Cr}_{4/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    | E.          |
| 1 8  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{1/6} \text{Cr}_{5/6} ) \text{O}_x$   | 1,150    | E.          |
| 3 6  | $\text{Sr}_2 ( \text{Fe}_{1/10} \text{Cr}_{9/10} ) \text{O}_x$ | 1,150    | E.          |
| 2 0  | $\text{Sr}_2 \text{CrO}_x$                                     | 1,150    | E.          |
| 4 2  | $\text{Sr}_3 \text{FeO}_x$                                     | 1,150    | B. D.       |
| 4 3  | $\text{Sr}_3 ( \text{Fe}_{4/5} \text{Cr}_{1/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    | B. D.       |
| 4 4  | $\text{Sr}_3 ( \text{Fe}_{3/5} \text{Cr}_{2/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    | } 分 解       |
| 4 5  | $\text{Sr}_3 ( \text{Fe}_{2/5} \text{Cr}_{3/5} ) \text{O}_x$   | 1,150    |             |
| 4 6  | $\text{Sr}_3 ( \text{Fe}_{1/5} \text{Cr}_{4/5} )$              | 1,150    |             |
| 4 7  | $\text{Sr}_3 \text{CrO}_x$                                     | 1,150    |             |

焼成時間 約 6 時間後急冷

A : アパタイト型

B :  $\text{Sr}_{11} \text{Fe}_8 \text{O}_x$

C :  $\text{SrCrO}_4$

D :  $\text{SrCO}_3$

E :  $\text{Sr}_2 \text{CrO}_x$

F :  $\text{SrO} \cdot 6 \text{Fe}_2 \text{O}_3$

S : ペロブスカイト型

tr : 痕 跡

れ,  $y$  が 0.78 以上の範囲ではアパタイト型と  $\text{SrCrO}_4$  の二相となった。以上の結果より  $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y)\text{O}_x$  系では  $y$  が 0.1~0.3 の範囲でペロブスカイト型固溶体を作る。ちょうど  $y$  が 0.33 の組成では  $1/3 \text{Cr}^{6+}$  と  $2/3 \text{Fe}^{2+}$  が有効原子価+4 を与えるのでペロブスカイト型の  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  の化学組成式を満足する。 $y$  が 0.3~0.4 の範囲では 1,150℃で不完全なプロブスカイト型と  $\text{SrCrO}_4$  を作る。また 1,250℃で焼成すると 6 配位の立方ペロブスカイト型と 4 配位のアパタイト型との混晶となった。クロムが 6 価であるのは反応過程で 1,000℃以下で  $\text{SrCrO}_4$  の結晶形が優先的に現れ, 実験した範囲での高温および雰囲気では固溶体が形成される場合でも容易に+3 には還元されないためであろう。したがって, クロムの固溶量にしたがって  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  における

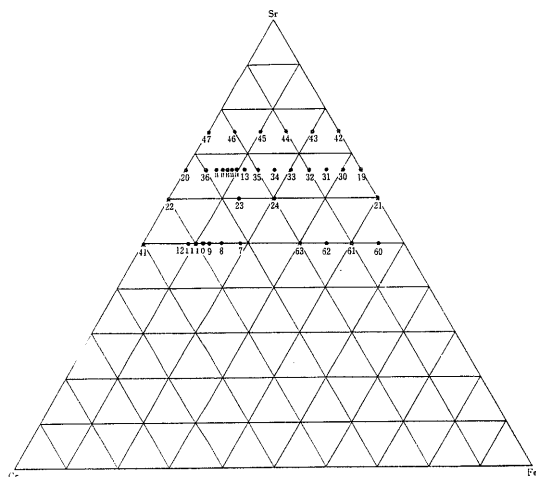
$\text{Fe}^{4+}$  は減少すると考えられる。

$Y$  が 0.4 以上になると有効原子価が+4 以上になるのでペロブスカイト型構造は現れがたくなる。 $y$  が 0.67 では  $1/3 \text{Fe}^{3+}$  と  $2/3 \text{Cr}^{6+}$  で有効原子価が+5 となり, アパタイト型の構造が優先的に現れるようになる。さらに  $y$  が 0.7 以上では有効原子価が+5 より大となり,  $\text{SrCrO}_4$  が現れるようになると考えられる。

$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_x$  系において  $y$  が 0 では後述する  $\text{Sr}_{11}\text{Fe}_8\text{O}_x$  ができており, また  $y$  が 0.5~1.0 の範囲では鉄が 4 配位のアパタイト型と  $\text{SrCrO}_4$  の二相となっている。

以上より  $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_x$  系では, ストロニウムが過剰となり, 固溶体を作らないことがわかる。

$\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Cr}_y)\text{O}_x$  では  $y$  が 0~0.75 の範囲では

Fig. 2 SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の成分図

Sr<sub>11</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>x</sub> と Sr<sub>2</sub>CrO<sub>x</sub> との混晶であったが、 $y$  が 0.78 ~ 1 の範囲では一相となり Sr<sub>2</sub>CrO<sub>x</sub> の骨格構造に鉄が固溶していると思われる。

また Sr<sub>2</sub>CrO<sub>x</sub> の結晶構造についてはすでに Dandall<sup>1)</sup> らによって行なわれているが、このデータとは一致していないので Dandall らの結晶構造とは異なった構造と考えられる。

Sr<sub>3</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> は 1,150°C で 6 時間焼成して急冷しても空气中で成型した状態に保つことができず分解して粉末状となる。

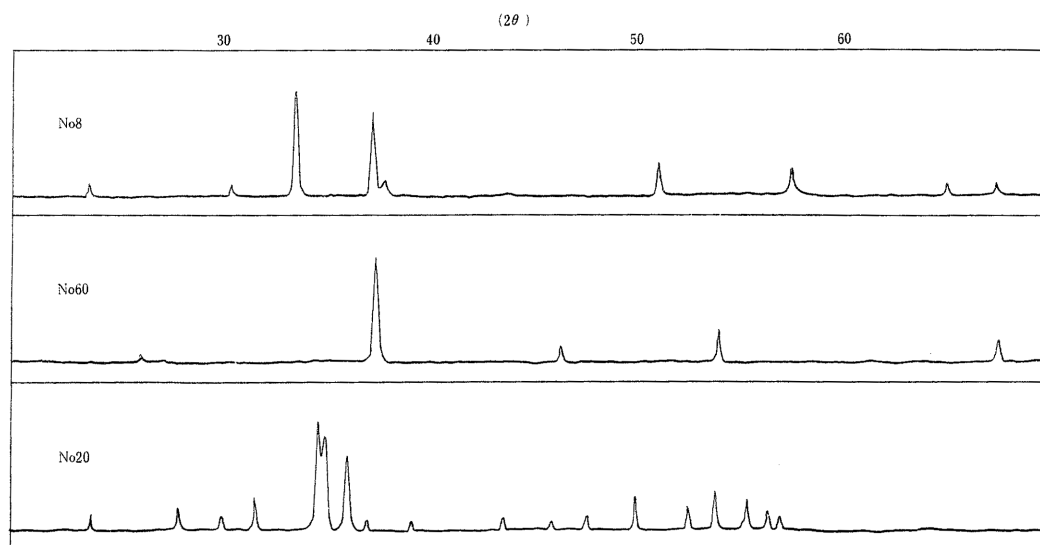
これはストロンチウムが過剰に存在するため高温において SrO となっていて、焼成後空气中の炭酸ガスを吸収して SrCO<sub>3</sub> を作るため分解すると思われる。

そして Fig. 3 はその代表的 X 線回折図形でアパタイト型である No. 8 Sr(Fe 2/7 Cr 5/7)O<sub>x</sub>、立方晶系のペロブスカイト型である No. 60 Sr(Fe<sub>9/10</sub>Cr<sub>1/10</sub>)O<sub>x</sub> そして No. 20 Sr<sub>2</sub>CrO<sub>x</sub>

の回折図形である。

### 3.1.2 融点測定

Fig. 2 の各点における成分試料を長方形に加圧成型して、融点測定用シリコニット電気炉に入れて上昇温した。

Fig. 3 SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系における代表的 X 線回折図

|        |                                                          |                            |
|--------|----------------------------------------------------------|----------------------------|
| No. 8  | Sr(Fe <sub>2/7</sub> Cr <sub>5/7</sub> )O <sub>x</sub>   | Co-K <sub>α</sub> Fe-フィルター |
| No. 60 | Sr(Fe <sub>9/10</sub> Cr <sub>1/10</sub> )O <sub>x</sub> |                            |
| No. 20 | Sr <sub>2</sub> CrO <sub>x</sub>                         |                            |

その結果は Fig 4 に示したが炉は 1,600°C が限界であったので、それ以上の融点の試料は測定できなかった。しかし Fig 4 に示すように SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の大体の融点に関する知識が得られた。

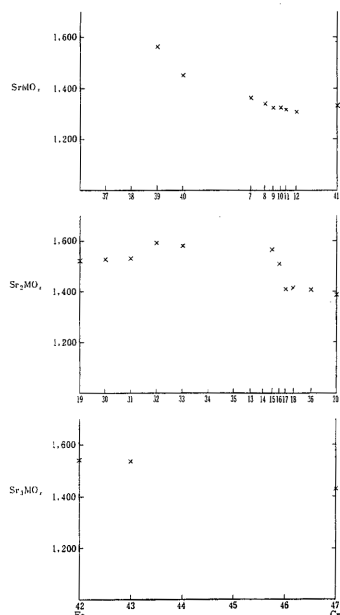


Fig 4 融点測定結果

この系ではクロムの範囲ではすべての組成比で融点が低くなる傾向がみとめられた。

Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)O<sub>4-δ</sub> では X が 0.5~0.7 近辺に融点の最大が存在するので、この辺に一つの結晶相が存在する可能性があるが、いまのところ新結晶相の存在は確認されていない。

Sr(Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)O<sub>4-δ</sub> では X が 0.3 以上ではペロブスカイト型の結晶相以外の結晶相が混在するので、融点が低下する。

### 3.2.1 Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> 系固溶体

Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> と Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> の固相反応を行った結果、Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> は固溶体を形成しなかったけれど、Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> については固溶体が形成された。Fig 5 は Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> 固溶体の X 線回折図形の一部である。

Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub><sup>2)</sup> と Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3)</sup> の構造に関してはそれらが SrO と SrTiO<sub>3</sub> の層状構造からなり、それぞれが Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は 4 層、Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 6 層で構成されていることが報告されている。

Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> の最強ピークは (103), Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は (105) で指数づけされている。Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

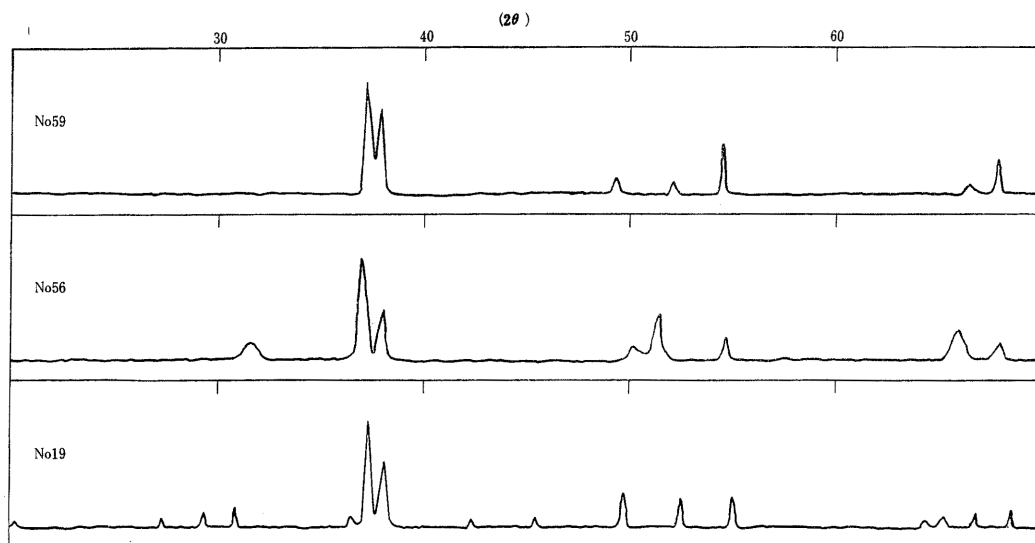


Fig 5 Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>)O<sub>x</sub> 固溶体系の X 線回折図

No 59 Sr<sub>2</sub>Ti<sub>11</sub>O<sub>x</sub> 1,200°C 29 時間 空気中後急冷

No 56 Sr<sub>2</sub>(Fe<sub>1/2</sub> Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>x</sub> Co-K α Ni-Filter

No 19 Sr<sub>2</sub>FeO<sub>x</sub>

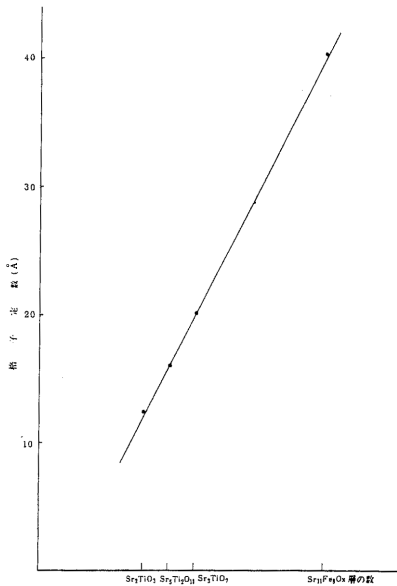


Fig 6 層状構造と C 軸関係

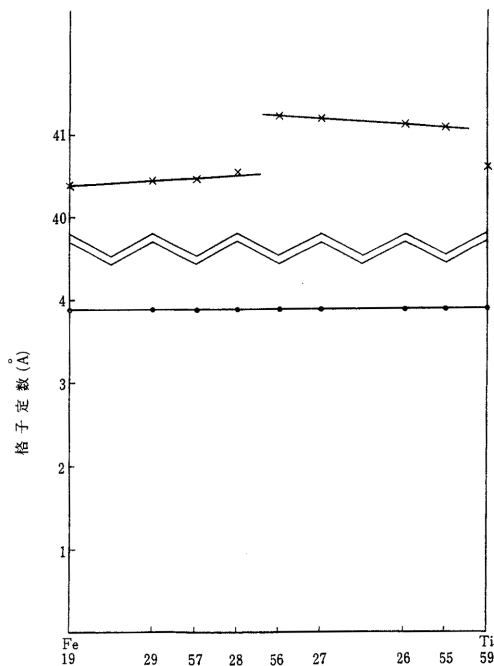


Fig 8  $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_x$  固溶体系の a 軸, c 軸の格子定数  
 ・ a 軸 (28, 57, 29, 19 は a/4)  
 × c 軸 (59, 55, 26, 27, 56 は 10c)

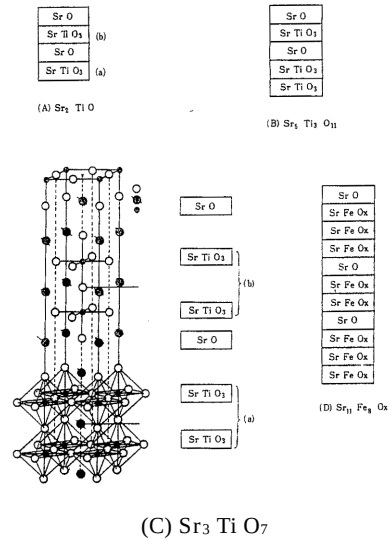


Fig 7 構造模型図

と  $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_x$  系固溶体の X 線回折図形の比較から後者でも層状構造を形成していることが推測される。前者の格子定数と  $(10l_1^*)$ ,  $(11l_2^*)$ ,  $(00l_3^*)$  の回折線の相対的な位置の比較から正方晶系として指数づけを行なった。チタン側では最強ピークを  $(104)$  で指数づけることができ、したがって 5 層であることがわかる。一方鉄側では  $(2,0,10)$  で指数づけできるが、この場合は  $(11l_2^*)$ ,  $(00l_3^*)$  の回折線の指数づけからみて 11 層であると考えの方がより妥当であるように思われる。

現に層の数と C 軸の関係をプロットしてみると Fig 6 に示すように直線関係が得られ、チタン側の構造は Fig 7 の (B) に示すような 5 層にまた鉄側の構造は Fig 7 の (D) に示すような 11 層の層状構造になっているとすると直線になる。また Fig 7 の (A) および (C) は  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4^{(2)}$  と  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7^{(3)}$  の構造である。

$\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_x$  固溶体の a 軸, C 軸と X の関係を Fig 8 に示した。これより a 軸に変化はなく一定であるが C 軸は y が 0.5 の所で変化しており、ここで積み重ねに変化があることがわかった。

Table 2 は正方晶系として指数づけした結果で d 値の実測値と計算値の比較と最強ピークを 100 としての強度比  $(I/I_0)$  とを示す。

$$\ast l_1 = n - 1 \quad l_2 = n \quad l_3 = 2(n - 1) \quad n \text{ は層の数}$$

Table 2  $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_x$  固溶体系の X 線回折データ

| №19 $\text{Sr}_2\text{FeO}_x$<br>a=7.74 Å c=4.038 Å |                  |                   |        | №29 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{\frac{4}{5}}\text{Ti}_{\frac{1}{5}})\text{O}_x$<br>a=7.76 Å c=4.044 Å |                  |                   |        |
|-----------------------------------------------------|------------------|-------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|--------|
| $I/I_0$                                             | d <sub>obs</sub> | d <sub>calc</sub> | h k l  | $I/I_0$                                                                                           | d <sub>obs</sub> | d <sub>calc</sub> | h k l  |
| 6                                                   | 5,076            | 5,068             | 113    | 8                                                                                                 | 5,076            | 5,083             | 113    |
| 4                                                   | 4,565            | 4,530             | 115    | 7                                                                                                 | 3,825            | 3,811             | 202    |
| 10                                                  | 3,811            | 3,800             | 202    | 12                                                                                                | 3,531            | SrCO <sub>3</sub> |        |
| 12                                                  | 3,531            | SrCO <sub>3</sub> |        | 10                                                                                                | 3,379            | 3,370             | 0,0,12 |
| 19                                                  | 3,368            | 3,365             | 0,0,12 | 100                                                                                               | 2,800            | 2,800             | 2,0,10 |
| 10                                                  | 2,864            | 2,866             | 1,1,12 | 54                                                                                                | 2,744            | 2,744             | 220    |
| 100                                                 | 2,793            | 2,793             | 2,0,10 | 5                                                                                                 | 2,531            | 2,528             | 0,0,16 |
| 60                                                  | 2,736            | 2,736             | 220    | 11                                                                                                | 2,320            | 2,317             | 2,0,14 |
| 12                                                  | 2,706            | 2,703             | 1,0,14 | 26                                                                                                | 2,128            | 2,129             | 2,1,15 |
| 10                                                  | 2,315            | 2,312             | 2,0,14 | 18                                                                                                | 2,024            | 2,022             | 0,0,20 |
| 32                                                  | 2,124            | 2,125             | 2,1,15 | 29                                                                                                | 1,940            | 1,940             | 400    |
| 26                                                  | 2,019            | 2,019             | 0,0,20 | 8                                                                                                 | 1,684            | 1,684             | 2,1,21 |
| 29                                                  | 1,934            | 1,934             | 400    | 10                                                                                                | 1,661            | 1,662             | 427    |
| 7                                                   | 1,915            | 1,915             | 403    | 11                                                                                                | 1,621            | 1,624             | 2,1,22 |
| 8                                                   | 1,680            | 1,681             | 2,1,21 | 21                                                                                                | 1,594            | 1,594             | 4,2,10 |
| 12                                                  | 1,657            | 1,657             | 427    |                                                                                                   |                  |                   |        |
| 17                                                  | 1,624            | 1,624             | 2,2,20 |                                                                                                   |                  |                   |        |
| 19                                                  | 1,590            | 1,590             | 4,2,10 |                                                                                                   |                  |                   |        |

| №57 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{\frac{7}{10}}\text{Ti}_{\frac{3}{10}})\text{O}_x$<br>a=7.76 Å c=4.045 Å |                  |                   |        | №28 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{\frac{3}{5}}\text{Ti}_{\frac{2}{5}})\text{O}_x$<br>a=7.77 Å c=4.052 Å |                  |                   |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|--------|
| $I/I_0$                                                                                             | d <sub>obs</sub> | d <sub>calc</sub> | h k l  | $I/I_0$                                                                                           | d <sub>obs</sub> | d <sub>calc</sub> | h k l  |
| 10                                                                                                  | 5,071            | 5,085             | 113    | 5                                                                                                 | 3,825            | 3,817             | 202    |
| 9                                                                                                   | 3,818            | 3,812             | 202    | 12                                                                                                | 3,525            | SrCO <sub>3</sub> |        |
| 14                                                                                                  | 3,525            | SrCO <sub>3</sub> |        | 21                                                                                                | 3,381            | 3,377             | 0,0,12 |
| 22                                                                                                  | 3,371            | 3,371             | 0,0,12 | 13                                                                                                | 2,914            | 2,895             | 0,0,14 |
| 11                                                                                                  | 2,950            | 2,938             | 209    | 19                                                                                                | 2,879            | 2,878             | 1,1,12 |
| 100                                                                                                 | 2,799            | 2,801             | 2,0,10 | 100                                                                                               | 2,807            | 2,805             | 2,0,10 |
| 43                                                                                                  | 2,742            | 2,745             | 220    | 50                                                                                                | 2,748            | 2,748             | 220    |
| 7                                                                                                   | 2,531            | 2,528             | 0,0,16 | 8                                                                                                 | 2,320            | 2,321             | 2,0,14 |
| 9                                                                                                   | 2,319            | 2,318             | 2,0,14 | 21                                                                                                | 2,130            | 2,133             | 2,1,15 |
| 23                                                                                                  | 2,129            | 2,130             | 2,1,15 | 31                                                                                                | 2,026            | 2,026             | 0,0,20 |
| 40                                                                                                  | 2,024            | 2,023             | 0,0,20 | 30                                                                                                | 1,943            | 1,943             | 400    |
| 25                                                                                                  | 1,942            | 1,941             | 400    | 10                                                                                                | 1,688            | 1,688             | 2,1,21 |
| 11                                                                                                  | 1,684            | 1,684             | 2,1,21 | 10                                                                                                | 1,665            | 1,665             | 427    |
| 10                                                                                                  | 1,662            | 1,663             | 427    | 13                                                                                                | 1,630            | 1,631             | 2,2,20 |
| 15                                                                                                  | 1,629            | 1,628             | 2,2,20 | 21                                                                                                | 1,598            | 1,597             | 4,2,10 |
| 19                                                                                                  | 1,596            | 1,596             | 4,2,10 |                                                                                                   |                  |                   |        |

| No. 56 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_4$<br>$a=3.89\text{\AA}$ $c=16.49\text{\AA}$ |                  |                   |         | No. 27 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})\text{O}_4$<br>$a=3.89\text{\AA}$ $c=16.47\text{\AA}$ |                  |                   |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------|
| $I/I_0$                                                                                                  | $d_{\text{obs}}$ | $d_{\text{calc}}$ | $h k i$ | $I/I_0$                                                                                                  | $d_{\text{obs}}$ | $d_{\text{calc}}$ | $h k i$ |
| 10                                                                                                       | 5,476            | 5,496             | 003     | 14                                                                                                       | 3,285            | 3,294             | 005     |
| 5                                                                                                        | 3,790            | 3,783             | 101     | 100                                                                                                      | 2,828            | 2,828             | 104     |
| 5                                                                                                        | 3,525            | 3,516             | 102     | 43                                                                                                       | 2,748            | 2,748             | 110     |
| 19                                                                                                       | 3,290            | 3,297             | 005     | 18                                                                                                       | 2,109            | 2,110             | 115     |
| 100                                                                                                      | 2,828            | 2,828             | 104     | 38                                                                                                       | 2,059            | 2,059             | 008     |
| 48                                                                                                       | 2,748            | 2,748             | 110     | 21                                                                                                       | 1,944            | 1,943             | 200     |
| 18                                                                                                       | 2,109            | 2,111             | 115     | 22                                                                                                       | 1,648            | 1,648             | 118     |
| 42                                                                                                       | 2,059            | 2,061             | 008     | 19                                                                                                       | 1,602            | 1,602             | 214     |
| 22                                                                                                       | 1,943            | 1,943             | 200     |                                                                                                          |                  |                   |         |
| 25                                                                                                       | 1,646            | 1,648             | 118     |                                                                                                          |                  |                   |         |
| 18                                                                                                       | 1,601            | 1,601             | 214     |                                                                                                          |                  |                   |         |

| No. 26 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_4$<br>$a=3.90\text{\AA}$ $c=16.45\text{\AA}$ |                  |                   |         | No. 55 $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1/10}\text{Ti}_{9/10})\text{O}_4$<br>$a=3.89\text{\AA}$ $c=16.44\text{\AA}$ |                  |                   |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------|
| $I/I_0$                                                                                                  | $d_{\text{obs}}$ | $d_{\text{calc}}$ | $h k i$ | $I/I_0$                                                                                                    | $d_{\text{obs}}$ | $d_{\text{calc}}$ | $h k i$ |
| 13                                                                                                       | 3,295            | 3,289             | 005     | 100                                                                                                        | 2,826            | 2,826             | 104     |
| 100                                                                                                      | 2,828            | 2,828             | 104     | 63                                                                                                         | 2,753            | 2,753             | 110     |
| 42                                                                                                       | 2,754            | 2,754             | 110     | 21                                                                                                         | 2,059            | 2,055             | 008     |
| 16                                                                                                       | 2,111            | 2,112             | 115     | 35                                                                                                         | 1,947            | 1,947             | 200     |
| 32                                                                                                       | 2,057            | 2,056             | 008     | 10                                                                                                         | 1,649            | 1,647             | 118     |
| 30                                                                                                       | 1,947            | 1,948             | 200     | 31                                                                                                         | 1,603            | 1,603             | 214     |
| 18                                                                                                       | 1,648            | 1,648             | 118     |                                                                                                            |                  |                   |         |
| 24                                                                                                       | 1,602            | 1,604             | 214     |                                                                                                            |                  |                   |         |

| No. 59 $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1.1}\text{O}_4$<br>$a=3.90\text{\AA}$ $c=16.23\text{\AA}$ |                  |                   |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------|
| $I/I_0$                                                                                 | $d_{\text{obs}}$ | $d_{\text{calc}}$ | $h k i$ |
| 100                                                                                     | 2,812            | 2,812             | 104     |
| 81                                                                                      | 2,757            | 2,757             | 110     |
| 15                                                                                      | 2,141            | 2,102             | 115     |
| 13                                                                                      | 2,030            | 2,029             | 008     |
| 48                                                                                      | 1,949            | 1,949             | 200     |
| 9                                                                                       | 1,635            | 1,634             | 118     |
| 34                                                                                      | 1,602            | 1,602             | 214     |

### 3.2.2 固溶体の反応過程

固溶体の反応過程を調べるために X 線試料加熱装置を使用して、 $2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$  について実験を行なった。反応は  $800^\circ\text{C}$  前後で開始し、まず立方プロブスカイト型  $\text{SrTiO}_3$  の回折線が現われる。さらに高温になって  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{SrO}$  の間に固相反応が行なわれる。初期では 1 の入っているピークはブロードであるが (hko) のピークはシャープである。高温になって始めて (001) などのピークがシャープになることから  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  など層状構造の結晶相の形成は  $\text{SrTiO}_3$  を母体として一種のトポタキシャルな固相反応によって行なわれている可能性がある。

以上の研究は 39 年度大学派遣研修として大阪大学産業科学研究所桐山研究室において行なったものの一部で



ある。

本研究に御指導いただいた大阪大学産業科学研究所  
の桐山教授を初め多くの方々に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) J.J.Randall, Jr.Lewis Katz & Roland Ward, J.Am.Chem.Soc., 79, 266(1957).
- 2) S.N.Ruddlesden & P. Popper, Acta Cryst., 10, 538(1957)
- 3) S.N.Ruddlesden & P. Popper, Acta Cryst., 11, 54(1958)

☆

## **X-Ray Crystallographic Study or Ferrite**

KAZURO IWAMOTO

(Osaka Customs Laboratory 4-55 Sanjo-dori, Minato-ku Osaka City.)

(Received Aug.19,1965)