

# 遷移アルミナを用いたメカノケミカル反応によるスピネルおよび ムライトの合成

福山謙二, 芦田利文, 沖本恭子, 池上宏樹

## Mechanochemical synthesis of spinel and mullite powder using transition alumina

Kenji FUKUYAMA, Toshifumi ASHIDA, Kyoko OKIMOTO and Hiroki IKEGAMI

Mechanochemical route for synthesis of spinel( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) and mullite( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) from several types of transition alumina were investigated. Spinel was mechanochemically synthesized without calcination, when the mixture of  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO was ground for 192 h with a planetary ball mill. When the other types of transition alumina,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  and  $\kappa$ -alumina, were used as raw materials, no formation of spinel was observed only by mechanochemical process. By using the mixture ground for 24 hr, however, formation temperature of spinel decreased below 900 °C. On the other hand, no formation of mullite was observed in mechanochemical treatment by using the mixture of any type of transition aluminas and silica as a raw material. Calcination above 1000°C caused the ground mixture to form mullite.

Keyword: Mechanochemical, spinel, mullite, transition alumina, silica, grind, calcination

### 1. 緒言

水酸化物の脱水により得られる酸化アルミニウムには、多くの準安定的な結晶形があり、それらは遷移アルミナと

総称されている。遷移アルミナは、出発物質や熱分解温度などにより結晶構造がそれぞれ異なると考えられている (Fig.1, Table1)。遷移アルミナを大別するとBoehmiteを

近畿大学大学院システム工学研究科  
近畿大学工学部生物化学工学科

Graduate School of Systems Engineering,  
Kinki University  
Department of Biotechnology and  
Chemistry, Faculty of Engineering,  
Kinki University

出発原料とし酸素がfcc格子をとる $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ 型に, またGibbsiteを出発物質とし酸素がhcp格子をとる $\chi$ ,  $\kappa$ 型に分類される。

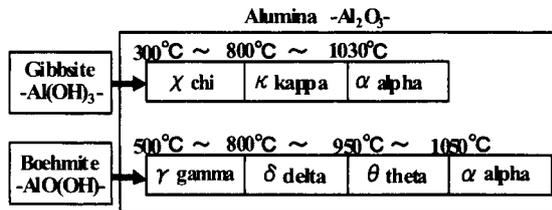


Fig.1 Synthetic condition of transition alumina and alpha alumina.

Table1 Feature of transition alumina and alpha alumina.

酸素の構造	hcp: $\chi$ , $\kappa$ , $\alpha$	fcc: $\gamma$ , $\delta$ , $\theta$
結晶性	悪い: $\chi$ , $\gamma$ , $\delta$	良い: $\kappa$ , $\theta$ , $\alpha$
安定性	準安定: $\chi$ , $\kappa$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\theta$	安定: $\alpha$

2004年にDomanskiらによって,  $\gamma$ アルミナと酸化マグネシウムを混合粉碎することで, ナノサイズのスピネル粒子が合成できることが報告された<sup>2)</sup>. スピネル( $MgAl_2O_4$ )は, 高い融点を有し, 熱的および化学的に安定な化合物であるため, 耐火物や各種高温構造材料として利用されている. 工業的に用いられるスピネルはほとんどが合成品であり, 従来の合成法では, 1600°Cという高温の焼成が必要であるため, より低温での合成が望まれている. そのため, 共沈法, 凍結乾燥法, アルコキッド法等によるスピネル粉末の合成に関する研究が盛んに行われている<sup>3)</sup>.

一方, ムライトは磁器の中心成分で, 炉の壁面などの耐火材料として利用されている. 組成式は $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \sim 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ であり, 代表的なムライトは $Al_6Si_2O_{13}$ と $Al_2SiO_5$ の2種類である. また, 高温強度が強いことから, 高純度のムライトは次世代高温構造材料として期待されている.

代表的な製造法としては, カオリン粘土およびアルミナ( $Al_2O_3$ )を原料とし, 1570~1650°Cで焼成する方法がある. また, 微粒子ムライトの製造法としてゾル・ゲル法, アルコキッド法, 噴霧熱分解法, 水熱合成法などがある. しかし, 上記した方法により製造した微粒子ムライトは, その製造に煩雑な工程を含むことから, 不純物の混入を完全に抑制することができず, また, 高温での焼成を必要とす

ることから, 不純物を含むシリカが高温でガラス相を形成し, 強度低下を引き起こすという欠点が報告された.

以上の観点から, ムライトの製造方法では, アルカリ金属酸化物の混入を回避してガラス相の生成を抑制すること及び, より低温で焼成し高純度のムライトを得ることが重要である.

本研究では, 遷移アルミナを高温耐熱材料であるスピネル, ムライトの出発原料として用い, さらにメカノケミカル処理を導入することにより, 焼成によらないスピネル, ムライトの合成, および焼成した場合には合成温度を低下させることを検討した.

## 2. 実験方法

### 2.1 Boehmite及び遷移アルミナの合成

Fig.2にBoehmiteと遷移アルミナの最適合成条件を示す.

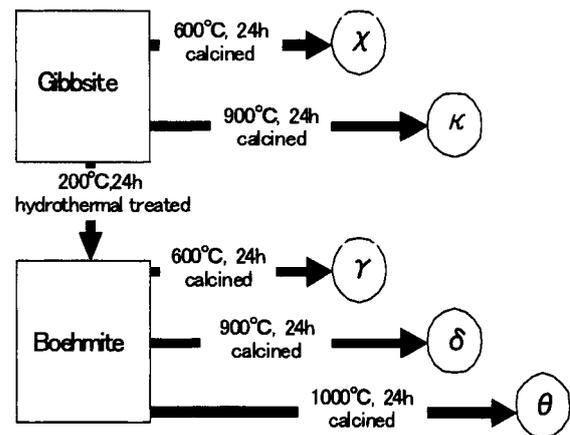


Fig2 Synthetic condition of transition alumina.

Gibbsite[ $Al(OH)_3$ ]を内容積100mLのテフロン製オートクレイブに入れ, 乾燥機を用いて200°Cで24時間水熱処理しBoehmite[ $AlO(OH)$ ]を合成した.

次にGibbsiteを600°C, および900°Cで24時間焼成して $\chi$ アルミナ,  $\kappa$ アルミナをそれぞれ合成した. また, Boehmiteを600°C, 900°C, および1000°Cで24時間焼成して $\gamma$ アルミナ,  $\delta$ アルミナ,  $\theta$ アルミナをそれぞれ合成した.

### 2.2 混合および粉碎処理

### 2.2.1 遷移アルミナ-MgOの粉砕

粉砕には遊星ボールミル(CMT Co. PM-100)を用いた。 $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ アルミナと, Mg源として試薬粉末MgO(ナカライ 特級)を1:1のモル比で混合した。粉砕条件は試料-15g, ポット-WC製, ボール-WC製(直径9mm, 10個), 粉砕方式-乾式, 雰囲気-大気中, 回転速度-400rpm, 粉砕時間-最大192時間とし, 所定の時間でサンプリングした。

### 2.2.2 $\gamma$ , $\chi$ アルミナ-SiO<sub>2</sub>の粉砕

$\gamma$ ,  $\chi$ アルミナと, Si源として結晶性の高い石英(和光純薬 特級)または非晶質性シリカ(ワコーゲル Q-23)とを, それぞれ3:2のモル比で混合した。粉砕条件は試料-10g, ポット-WC製, ボール-WC製(直径9mm, 10個), 粉砕方式-乾式, 雰囲気-大気中, 回転速度-400rpm, 粉砕時間-最大72時間とし, 所定の時間でサンプリングした。

### 2.3 焼成および同定

遷移アルミナとMgOを混合し24時間粉砕処理をした試料を15φ×10mmのペレット状に成型し, 電気炉を用いて600℃~900℃で焼成し, 粉砕後のスピネルの生成温度を検討した。一方,  $\gamma$ ,  $\chi$ アルミナとSiO<sub>2</sub>を粉砕後, 試料を同様なペレット状に成型し, 900~1300℃で焼成し, 粉砕後のムライトの生成温度を検討した。

生成物は, 粉末X線回折法(株式会社リガク RINT2000)により同定した。測定条件は走査範囲- $2\theta$ ° = 10~80°, 対陰極-Cu, 電圧-36kV, 電流-50mA, scan speed-4°/minとした。また, 試料への粉砕器材料の混入は, 蛍光X線分析法(JEOL JSX-3222)により調べた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 遷移アルミナとMgOの混合粉砕及び焼成

Fig.3, およびFig.4に $\gamma$ アルミナとMgOの混合物,  $\chi$ アルミナとMgOの混合物の粉砕時間による粉末X線回折結果をそれぞれ示す。どちらの試料においても24時間粉砕では, 出発物質のピークがブロードになっていたが, 遷移

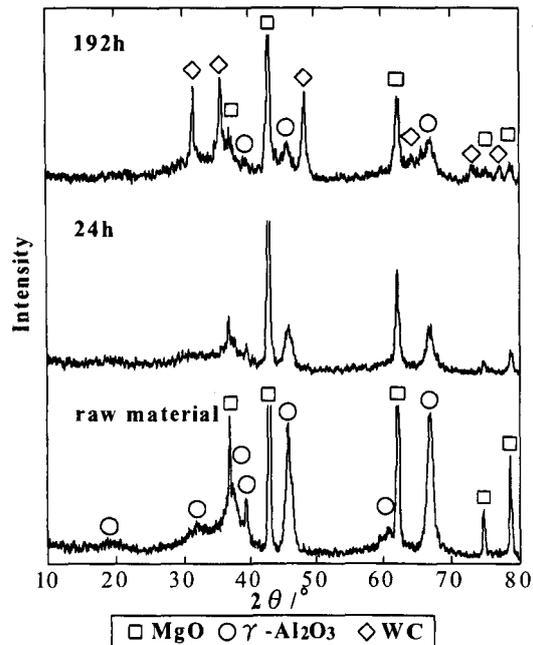


Fig.3 XRD patterns of raw and ground mixtures of  $\gamma$ -alumina and MgO. The durations of grinding are 24 h and 192 h.

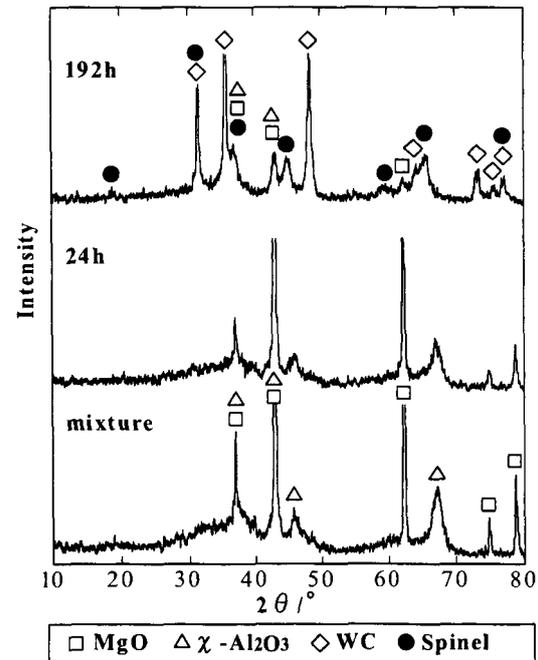


Fig.4 XRD patterns of raw and ground mixtures of  $\chi$ -alumina and MgO. The durations of grinding are 24h and 192 h.

アルミナとMgOのピーク以外は確認できなかった。

さらに, 192時間粉砕した結果,  $\chi$ アルミナとMgOの混合物では, スピネルに対応する位置に新たなピークが確認された(Fig.4)。一方,  $\gamma$ アルミナとMgOの混合物ではスピネルに対応する位置にピークは確認されなかった。ま

た、192時間の粉碎では、粉末X線回折図にはWCのピークがはっきり確認され、蛍光X線分析結果から、粉碎器の材質であるWCが約20%混合したと見積もられた。

その他の $\delta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ アルミナとMgOとの混合試料についても、192時間の粉碎でスピネルの生成は確認されなかった。

Domanskiらは、 $\gamma$ アルミナとMgOとの60時間の粉碎処理により、メカノケミカル反応が誘起されスピネルが生成したことを報告しているが、今回の遊星ボールミルを用いた実験では、 $\gamma$ アルミナとMgOの粉碎ではスピネルが生成せず、 $\chi$ アルミナとMgOとを192時間粉碎した場合に、スピネルが生成した。これは、Domanskiらは、磁気によりボールを壁面に押しつけ粉碎効率を向上させるボールミルを用いていることに加え、 $\gamma$ アルミナをGibbsiteの熱分解により合成しているために、原料に $\chi$ アルミナが含まれていたのではないかと考えられる。

24時間以上の粉碎では、WCの混入が多くなったため、24時間粉碎後の試料を用い、焼成によるスピネルの生成を検討した。Fig.5, Fig.6に700°C、900°Cで焼成した試料の粉末X線回折結果を示す。また、Table 2に各遷移アルミナを用いて粉碎後に焼成した場合の生成物をまとめて示した。なお、比較のために、各遷移アルミナとMgOとを通常の乳鉢混合した上で同様に焼成したが、900°Cの焼成においてもスピネルが生成しないことを確認した。

Table2 Result calcined (transition alumina+MgO)

grinding time	starting material	600°C	700°C	800°C	900°C
24h	$\gamma$ +MgO	×	△	○	○
	$\chi$ +MgO	×	×	△	△
	$\delta$ +MgO	×	△	○	○
	$\theta$ +MgO	×	△	△	○
	$\kappa$ +MgO	×	×	△	△

○: spinel and MgO, △: spinel and starting material, ×: unreacted

この結果から、酸素がfcc格子をとる $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ アルミナにおいては、未反応の出発原料のピークも残っているものの、700°Cでスピネルが生成することが確認された。さらに、900°Cの焼成では未反応のMgOのピークが残っているも

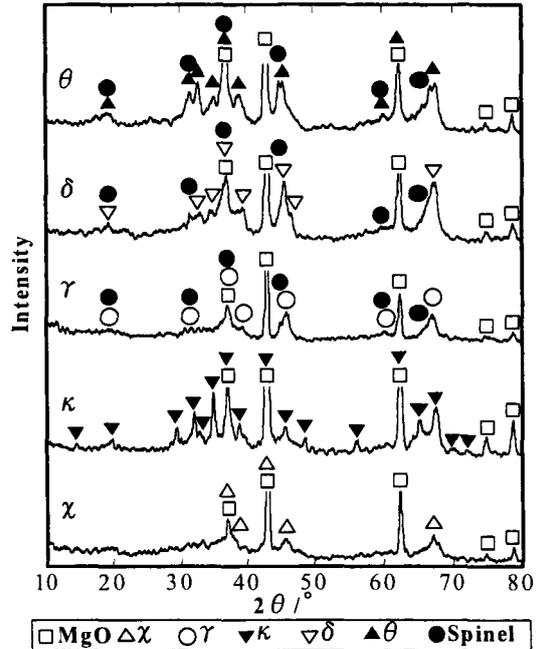


Fig.5 XRD patterns of transition aluminas-MgO calcined for 24h at 700°C after ground for 24h.

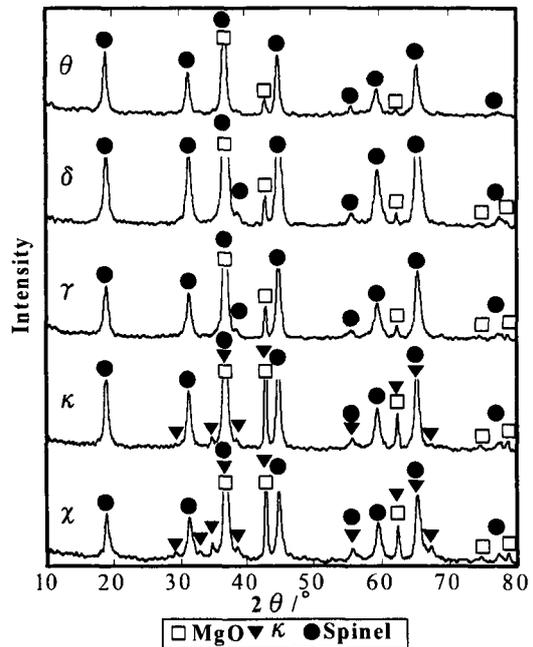


Fig.6 XRD patterns of transition aluminas-MgO calcined for 24h at 900°C after ground for 24h.

の小さくなり、さらにアルミナのピークは消失した。これは、アルミナが優先的に消費されたということではなく、MgOに比べて結晶性が低かったため粉末X線回折では確認できないくらい強度が弱くなったためと考えられる。

一方、酸素がhcp格子をとる $\chi$ 、 $\kappa$ アルミナについては700°Cではスピネルのピークは確認できなかった。800°C、900°Cの焼成ではスピネルのピークが確認されたが、未反

応のMgOおよびアルミナのピークも見られた。

以上をまとめると、最も結晶性の低い遷移アルミナである $\chi$ アルミナを用い192時間粉砕した場合にのみスピネルが焼成によらずメカノケミカル反応で生成することが確認された。さらに24時間の粉砕結果と比較すると、192時間の粉砕では $\chi$ アルミナだけでなくMgOの結晶性も大きく低下した。これは、スピネルへのメカノケミカル反応には、試料全体の結晶性が低くなりエネルギー的に高い状態となる必要があるためと考えられる。この場合、スピネルと結晶構造が類似している $\gamma$ アルミナではなく、結晶構造が異なる $\chi$ アルミナでメカノケミカル反応が進行したことから、試料の結晶構造の類似性よりも、試料全体の非晶質性の方が優先すると推察される。ただし、メカノケミカル反応でスピネルが生成しなかった $\chi$ アルミナ以外の遷移アルミナについても、800°Cの焼成でスピネルが生成したことから、粉砕による結晶性の低下により、スピネルへの転移が促進されていると判断される。

また、焼成処理した場合には、酸素の配列がfccであり結晶構造が類似している $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ アルミナの方が $\chi$ 、 $\kappa$ アルミナよりスピネルへの転移が容易である傾向も見られた。これは、焼成した場合には、試料全体の非晶質性に加えて、アルミナへのMgイオンの拡散の寄与が大きくなるため、結晶構造が類似しているアルミナを用いた場合に、より低い温度でスピネルが生成したと考えられる。

### 3.2 $\gamma$ 、 $\chi$ アルミナとSiO<sub>2</sub>の混合粉砕及び焼成

粉末X線回折から最大72時間までの粉砕ではどの試料においても、メカノケミカル反応によるムライトの生成は確認されなかった。しかしながら、粉砕時間とともにピークがブロードになっており、原料の結晶性が低下していることは確認された。

粉砕のみではムライトが生成しなかったが、1000°C以上の焼成で、ムライトの生成が確認された。Table 3に粉砕時間、原料試料および焼成温度の影響と生成物との関係を示した。Table 3より、24時間粉砕により、 $\gamma$ アルミナと石英を原料に用いた場合に、1100°Cでムライトが生成した。また、 $\chi$ アルミナと非晶質シリカを原料に用いた場合には、

1200°Cでムライトが生成した。どちらの場合も、未反応の原料が残存しており、粉砕が24時間では不十分であると考えられる。なお、スピネルに比べて高温で焼成しているために、未反応の $\gamma$ アルミナは、 $\delta$ アルミナ、 $\theta$ アルミナあるいは $\alpha$ アルミナへ、 $\chi$ アルミナは $\alpha$ アルミナへ、石英はクリストバライトへと転移した。非晶質シリカから石英への転移は見られなかった。

Table 3 Results of calcinations of  $\gamma$ ,  $\chi$ -alumina + SiO<sub>2</sub> at temperatures from 1000 to 1300 °C.

milling time	starting material	1000	1100	1200	1300
24h	$\gamma$ +quartz	×	$\Delta$ ?	$\Delta$	$\Delta$
	$\gamma$ +amorphous	×	×	×	$\Delta$
	$\chi$ +quartz	×	×	×	×
	$\chi$ +amorphous	×	×	$\Delta$	$\Delta$
48h	$\gamma$ +quartz	×	×	$\Delta$	$\Delta$
	$\gamma$ +amorphous	$\Delta$	○	○	○
	$\chi$ +quartz	×	×	×	$\Delta$
	$\chi$ +amorphous	×	×	○	○
72h	$\gamma$ +quartz	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
	$\gamma$ +amorphous	$\Delta$	○	○	○
	$\chi$ +quartz	×	○	○	○
	$\chi$ +amorphous	○	○	○	○

○:mullite  $\Delta$ :mullite and starting material ×:unreacted

粉砕時間を48時間にすると、 $\gamma$ アルミナと石英では、生成温度が変わらなかったが、 $\gamma$ アルミナと非晶質シリカを原料に用いた場合には、生成温度が1000°Cまで低下し、さらに1100°Cでほぼ単一相のムライトとなった。また $\chi$ アルミナと非晶質シリカを原料にした場合、1200°C以上ではほぼ単一相のムライトとなった

粉砕時間を72時間とすると、 $\gamma$ アルミナを用いた場合には、48時間の粉砕と大きな違いは見られなかった。一方、 $\chi$ アルミナを用いた場合には、石英との粉砕では1100°C、非晶質シリカとの粉砕では1000°C以上で、ほぼ単一相のムライトとなった。

スピネルに比較して、結晶構造に遷移アルミナとの類似性のないムライトでは、生成に1000°C以上の高温が必要となる傾向が見られた。また、粉砕処理により十分に試料の反応性が向上していない場合、 $\gamma$ アルミナは1100°C以上で、 $\chi$ アルミナは1000°C以上で、安定相である $\alpha$ アルミナへと転移した。 $\alpha$ アルミナへと転移すると、 $\alpha$ アルミナは

安定性が高いため、ムライトが生成するためには、より高温の熱処理が必要となり、1300°Cの焼成でも未反応原料が残存したと考えられる。γアルミナと石英とを原料に用いた場合、72時間粉碎においても未反応原料が残存しているのは、γアルミナと石英との反応速度が遅く、γアルミナのαアルミナへの転移が急速に進行するからと考えられる。γアルミナと非晶質シリカを用いた場合には、ほぼ均一に粉碎され、非晶質シリカとの反応速度も速いため48時間以上の粉碎で、1100°C以上の焼成によりムライトの単一相となったと考えられる。

一方、χアルミナはγアルミナよりも低温でαアルミナへと転移する。そのため、48時間以下の粉碎では試料が十分に活性化せず、ムライトの生成よりもαアルミナへの転移が優先され、γアルミナよりもムライトが生成しにくい傾向が見られていると考えられる。しかしながら、72時間の粉碎ではより反応性が向上するため、αアルミナへの転移よりもムライトの生成が優先し、石英を原料に用いた場合には1100°C以上、非晶質シリカを原料に用いた場合には1000°C以上でほぼムライトの単一相が得られたものと考えられる。

#### 4. 結論

遷移アルミナを原料に用いたメカノケミカル反応により、遷移アルミナと結晶構造に類似性があるスピネルと類似性がないムライトとを合成することを検討した。その結果、以下の知見が得られた。

スピネルの場合、

(1) 室温ではχアルミナとMgOとを192時間粉碎した場合に、メカノケミカル反応が誘起され、スピネルが生成することが確認された。これは、χアルミナの結晶性が、遷移アルミナの中でも低く活性が高いからと考えられる。

(2) 24時間粉碎後の試料を焼成処理すると、γ、δ、θアルミナとMgOを原料に用いた場合は、700°Cでスピネルが生成した。さらに900°Cの焼成では遷移アルミナのピークが消失した。一方、χ、κアルミナについては700°Cではスピネルのピークは確認できなかった。800°C以上の焼成でスピネルが生成することが確認されたが、900°Cの焼

成でも遷移アルミナ、MgOが多量に残存した。これは、焼成においては、Mgイオンの拡散の寄与が大きくなり、欠陥スピネル構造をとるγ、δおよび酸素がfcc構造をとるθアルミナの方が、スピネルの生成に有利であったためと考えられる。

ムライトの場合、

(3) 室温では72時間までの粉碎によって、ムライトは生成しなかった。

(4) 焼成処理すると、48時間以下の粉碎では、γアルミナを用いることにより1000°Cでムライトが生成したが、未反応原料が残った。一方、χアルミナは72時間粉碎すると、石英を用いた場合には1100°C、非晶質シリカを用いた場合には、1000°Cで、ほぼムライトの単一相となった。

#### 5. 参考文献

- 1) K. Wefers and C. Misra, "Oxides and Hydroxides of Aluminum", ALCOA Technical Paper No. 19, ALCOA Laboratories, (1987)
- 2) D. Domaski, G. Urretavizcaya, F.J. Castro and F.C. Gennari, J.Am.Ceram.Soc., 87 [11] 2020-2024(2004)
- 3) H. Shiomi, K. Ogawa, K. Okamoto, T. Shiono, S. Okumura, M. Kamitani and M. Kitamura, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol.50, No.6, 634-638(2001)