

低結晶性酸化マグネシウムと遷移アルミナを原料とした メカノケミカル反応によるスピネルの合成

芦田 利文, 小屋 貴嗣, 高橋 祐介

Mechanochemical synthesis of spinel powder using low-crystalline magnesia and transition aluminas

Toshifumi ASHIDA, Takashi KOYA and Yusuke TAKAHASHI

Mechanochemical routes for synthesis of spinel(MgAl_2O_4) from low-crystalline magnesia, which was made by pyrolysis of basic magnesium carbonate, and transition aluminas, γ - and χ -alumina, were investigated. The mixture of low-crystalline magnesia and γ -alumina after milling 24 hours were calcined at temperatures from 600 to 1000 °C. The calcination shows that spinel is synthesized above 700 °C with small amount of magnesia. Calcination of the mixture of low-crystalline magnesia and χ -alumina after milling 24 hours shows that spinel is synthesized above 700 °C without magnesia. More exothermic reactions to spinel were observed from differential thermal analysis curves by using χ -alumina as starting material than by using γ -alumina. Spinel was formed by mechanochemical process at room temperature when low-crystalline magnesia and χ -alumina was used as starting materials, where gel of mica seems to work as reaction intermediate.

Key words: mechanochemical process, spinel, low-crystalline magnesia, transition alumina

1. 緒言

スピネル(MgAl_2O_4)は、熱的、化学的に安定であることから、高品位耐火煉瓦として幅広く用いられてきた。さらに近年は、湿度センサーなどその機能にも注目されている。しかしながら、スピネルの焼結体を得るためには、スピネルの密度が原料であるマグネシア(MgO)やアルミナ(Al_2O_3)よりも低いことから、反応焼結の手法は用いることができないため、一度スピネル粒子を合成した上で、再度熱処理して焼結体を作成するプロセスが一般的である。マグネシアとアルミナを混合してスピネルを得るためには、1300 °C以上の高温が必要となるが、私達は結晶性 MgO とアルミナの低

結晶相である遷移アルミナを一定時間混合粉碎することにより、スピネルの生成温度が 1000 °C以下に低下することを報告した¹⁾。これまでに、低温でスピネルを生成し、スピネル粉末の焼結性を向上させることを目的として、共沈法^{2),3)}、凍結乾燥法^{4),5)}、アルコキシド法^{6),7)}等の様々な合成方法が検討されている。一方、メカノケミカル反応を利用する混合粉碎では、含水塩やアルコキシドなどを用いないため、焼結原料粉末とスピネルとの密度差が小さく、反応焼結のための原料の作成には有利であると考えられる。

2004年に Domanski 達によって遷移アルミナの一つである γ -アルミナと MgO を出発原料として混合

粉碎することによりメカノケミカル反応を誘起させ、スピネルが合成できることが報告された⁸⁾。既報では同様な実験を試みたが、メカノケミカル反応だけで焼結原料として使用できるようなスピネルを合成することは難しく熱処理が必要となった。また、1000℃の熱処理によっても原料のMgOは数パーセント残存していた。これらは、長時間の粉碎によってもMgOの結晶性を十分に低下させることができないため、MgOの反応性が低いことが原因であると考えられた。

酸化マグネシウムには、通常の結晶性の良い岩塩型のMgO(重質MgO)の他に塩基性炭酸マグネシウムなどの塩を熱分解して得られる結晶性の低いMgO(軽質MgO以下低結晶性MgOと呼称する)があることが知られている。既報においてMgOの結晶性が、粉碎によって十分に低下しないことが反応阻害の原因とすれば、低結晶性MgOを用いることによって、メカノケミカル反応が進行することが予想される。本研究では軽質MgOと欠陥スピネル型構造の γ -アルミナおよび遷移アルミナの中でも結晶性の低い χ -アルミナとを混合粉碎し、1000℃以下の熱処理によるスピネルの生成、並びにメカノケミカル反応による室温でのスピネルの生成について検討した。

2. 実験方法

出発原料の γ -アルミナ、 χ -アルミナは、既報に基づきboehmite (AlOOH) およびgibbsite (Al(OH)₃)をそれぞれ焼成して合成した¹⁾。低結晶性MgOは、塩基性炭酸マグネシウム (Mg₃(OH)₂(CO₃)₂)を550℃で3時間焼成し合成した。合成条件は、生成物のTG測定により脱水に伴う重量減少が終了する温度に基づき決定した。合成した γ -アルミナ、 χ -アルミナ、低結晶性MgOの粉末X線回折図をfig. 1に示す。

低結晶性MgOと γ -アルミナ、および χ -アルミナは、それぞれスピネル組成となる様に1:1のモル比で混合した。粉碎には遊星ボールミル (CMT Co. PM-100)を用いた。内容器(45 mL)、粉碎用ボール(9φ)はタンングステンカーバイド製である。混合した試料5gをボール10個と共に入れ、大気雰囲気、400 rpmで所定の時間(最大192時間)粉碎した。粉碎中は24時間までは、サンプリング毎(2,4,6,12,24時間毎)に、24時間以上は24時間毎に、壁面に貼り付いた試料をそぎ落とし、均一に粉碎が進行するように注意した。

加熱処理には、試料を15φ×2~5mmのペレットに成形し、電気炉を用いて600-1000℃で24時間焼成した。

生成物の同定には粉末X線回折法(Rigaku

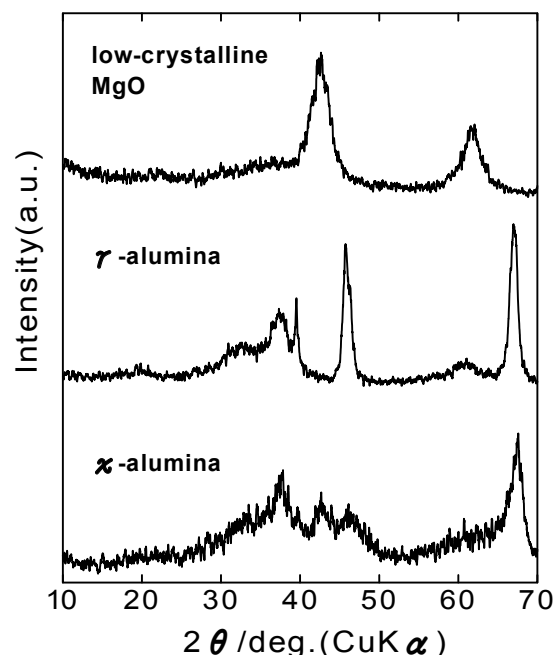


Fig. 1 XRD profiles of starting materials, χ -alumina, γ -alumina, and low-crystalline MgO. All diffraction lines were indicated as single phases of each material.

Rint2000)を用いた。測定条件は、Cu 対陰極、電圧36 kV、電流50 mA、 $2\theta=10\sim70^\circ$ 、走査速度 $4^\circ/\text{min}$ である。試料への容器材料の混合は、蛍光X線分析により調べた。スピネルの生成による熱変化は示差熱分析装置(島津 DTA-50)により測定した。

3. 結果と考察

3.1 低結晶性MgOと γ -アルミナを24時間粉碎した試料の加熱による生成物

低結晶性MgOと γ -アルミナを24時間粉碎混合した後に、600℃から1000℃まで24時間焼成した結果をfig. 2に示す。600℃の焼成では、原料粉末とほとんど変化がなく、低結晶性MgOと γ -アルミの混合物が主成分と考えられる。スピネルの主要な回折線は、 γ -アルミナの回折線と近い位置にあるのではっきりしないが、 γ -アルミナ回折線のスピネルの回折線側にやや広がりが見られるため、スピネルが生成している可能性はあるが、その生成量は少ないと考えられる。

700℃の焼成では、酸化マグネシウムの回折線が鋭くなった。これは低結晶性MgOが結晶化しているためと考えられる。ただし、結晶性のMgOと比較すると、その半値幅は大きく結晶性は低い。スピネルの回折線の位置には、主要なピークの他に中程度の強度の回折線の位置にも小さなピークが見られ、スピネルが

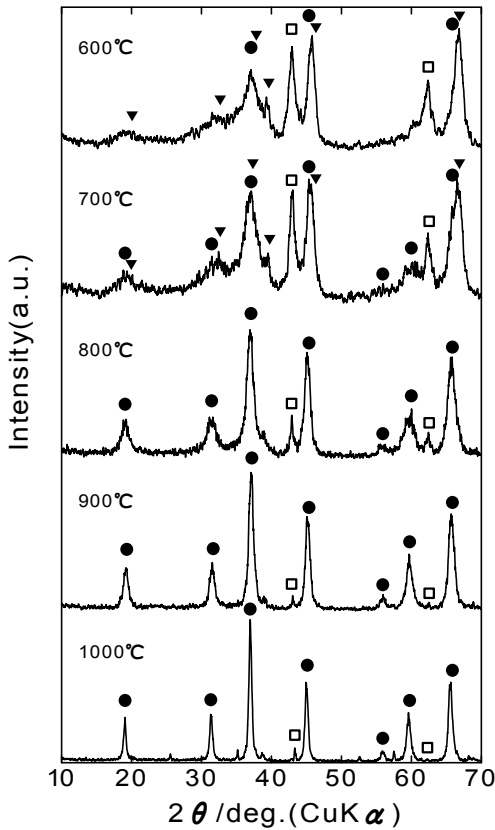


Fig. 2 XRD profiles of products made by calcination from 600 °C to 1000 °C for 24hr. Starting materials were mixtures of low-crystalline MgO and γ -alumina after mixing for 24 hr. Marks are ●:spinel($MgAl_2O_4$), □:MgO, and ▼: γ -alumina.

生成していると考えられる。

800 °Cの焼成では、はっきりとスピネルの生成が確認され、一方、MgOの回折線は鋭くなったが強度は低下した。これは焼成温度が上がったことにより、スピネルの生成とMgOの結晶化が平行して進行しているためと考えられる。900 °C、1000 °Cの熱処理でスピネルの回折線は鋭くなり、相対的にMgOの回折線の強度は低下したが、1000 °Cでも消失しなかった。

結晶質MgOと γ -アルミナをメカノケミカル混合し焼成した結果と比較すると、スピネルの生成温度は結晶性MgOを用いた時と比較して低下しなかった。一方、1000 °CにおけるMgOの残存量は明らかに低下した。以上のことから、低結晶性MgOと γ -アルミナを用いた場合でも、600 °C以下でスピネルを生成するようなメカノケミカル反応が、結晶性MgOを用いた場合と比較して粉碎混合中に著しく進行しているとは考

えにくい。一方、より高温では、Mg、あるいはAlの拡散によりスピネルの結晶子が成長するため、低結晶性MgOを用いることが、スピネルの生成を容易にしていると考えられる

3.2 低結晶性MgOと α -アルミナを24時間粉碎した試料の加熱による生成物

低結晶性MgOと α -アルミナを24時間メカノケミカル粉碎した後に、600 °Cから1000 °Cまで24時間焼成した結果をfig. 3に示す。

600 °Cの焼成で、スピネルの主要な回折線の位置にピークの盛り上がりが見られ、スピネルが生成していると考えられる。しかしながら、MgOの回折線も残存しやや鋭くなり、MgOの結晶化と平行してスピネルが生成していると考えられる。

700 °Cの焼成では、はっきりとスピネルが確認され、MgOの回折線は弱く小さくなった。回折線の広がりか

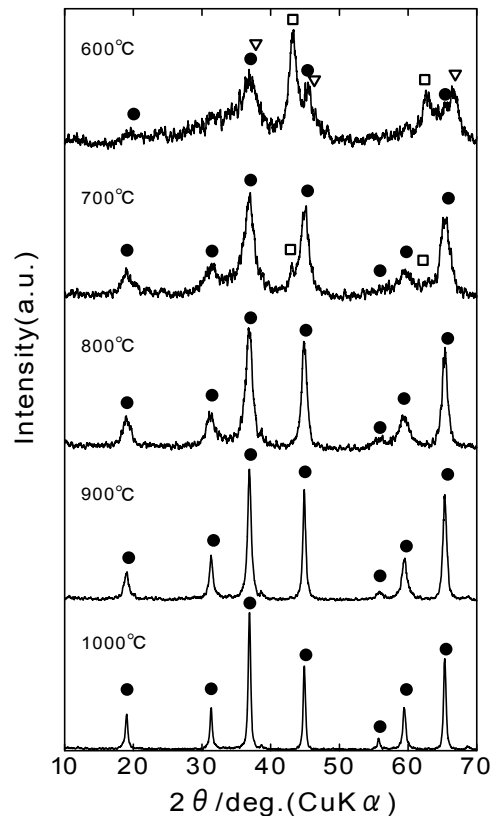


Fig. 3 XRD profiles of products made by calcination from 600 °C to 1000 °C for 24hr. Starting materials were mixtures of low-crystalline MgO and α -alumina after mixing for 24 hr. Marks are ●:spinel($MgAl_2O_4$), □:MgO, and ▼: α -alumina.

ら、生成したスピネルの結晶性は低く、結晶子が小さいと考えられる。また、粉末 X 線回折からははっきりとはわからないが、バックグラウンドの強度がやや高いことから、非晶質物質が含まれていると予想される。

800 °C の焼成では、ほぼスピネルの単一相となった。900 °C、1000 °C と焼成温度を上げることにより、スピネルの結晶性は向上し、スピネル粒子が成長していると考えられる。

γ -アルミナを原料に用いた場合と比較すると、 χ -アルミナでは 600 °C 以下にスピネルの生成温度が低下しており、混合粉碎によりメカノケミカル反応が進行していると考えられる。一方、800 °C 以上のスピネルの結晶性の変化については、原子の拡散が主体となるため、 γ -アルミナと χ -アルミナを用いることによる差はほとんど見られなかった。

3.3 スピネルの生成過程の示差熱分析

加熱に伴うスピネルの生成反応の過程を、熱的に検討するため、粉碎混合した試料の示差熱分析 (DTA) を実施した。スピネルの生成速度が遅いため、通常の昇温走査法では、900 °C までの加熱においても熱変化を捉えることができず、また加熱後の試料を粉末 X 線回折測定したところ、スピネルはほとんど生成していなかった。そこで、700 °C および 800 °C の一定温度で 16 時間保ち、その間の示差熱の変化を測定した。なお、16 時間と設定したのは装置の制限による。

Figure 4 に各試料 20.0mg を 1 分間 10°C で昇温し、700 °C および 800 °C で 16 時間保った場合の示差熱変化を示す。各グラフの縦軸は熱電対からの出力差を示しており、0.6 mV と同じ幅である。800 °C のベースラインはほとんど水平であり、示差熱変化がなく、16 時間安定に温度が保たれていることを示している。

低結晶性 MgO と γ -アルミナを 24 時間粉碎した試料の 700 °C における示差熱変化 (a) は、大きくはないが緩やかにプラス側、すなわち発熱側に変化していることがわかる。これは、スピネルの生成による発熱反応に起因すると考えられる。加熱温度を 800 °C とすると (b)、発熱を示す示差熱変化は大きくなり 700 °C よりもスピネルの生成が急速に進んでいると考えられる。これは、fig. 2 の粉末 X 線回折から得られた結果と一致している。

低結晶性 MgO と χ -アルミナを 24 時間粉碎した試料の 700°C における示差熱変化は (c)、 γ -アルミナを用いた場合と同様にプラス側に変化した。また、その変化幅は γ -アルミナを用いた場合に比べて大きくなった。これは、fig. 2, fig. 3 に見られる様に、スピネルの生成量が χ -アルミナを用いた場合の方が大きく

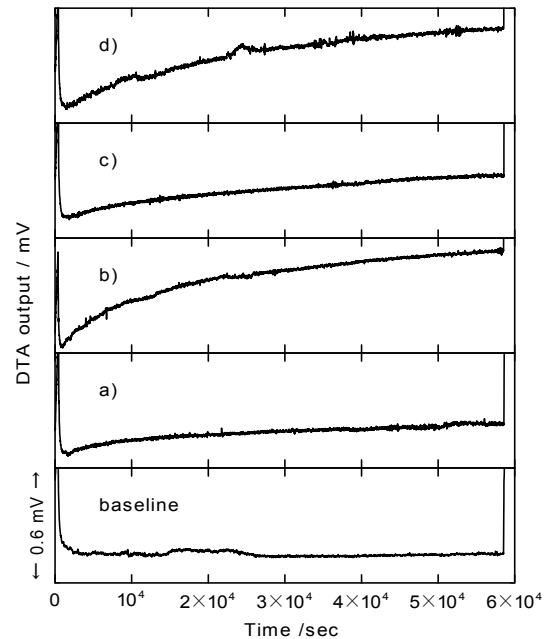


Fig. 4 DTA curves of samples after mixing for 24hr.

All samples were heated at 10 °C /min to designed temperature, and holded at the temperature for 16 hr.

Baseline was taken at 800 °C.

- a) DTA curve of mixture of low-crystalline MgO and γ -alumina at 700 °C.
- b) DTA curve of mixture of low-crystalline MgO and γ -alumina at 800 °C.
- c) DTA curve of mixture of low-crystalline MgO and χ -alumina at 700 °C.
- d) DTA curve of mixture of low-crystalline MgO and χ -alumina at 800 °C.

なっていることに対応している。800 °C では示差熱の変化は 700 °C よりも大きくなったが (d)、800 °C においては γ -アルミナを用いた場合と大きな差はなかった。

以上のことから、粉末 X 線回折結果と同様に、 χ -アルミナと γ -アルミナを用いた場合の相違は、700 °C 以下におけるスピネルの生成にあり、800 °C 以上では原子拡散が主となるため χ -アルミナと γ -アルミナとの間に差が見られなくなることが確認された。

3.4 室温におけるメカノケミカル反応によるスピネルの生成

Figure 5 に長時間粉碎した場合の試料の粉末 X 線

回折図を示す。低結晶性 MgO と γ -アルミナを 110 時間粉碎したが、回折線はややブロードになったものの新たな生成物は見られなかった (a)。これは、結晶性 MgO と γ -アルミナを粉碎した場合と同様である¹⁾。一方、低結晶性 MgO と χ -アルミナを粉碎した場合、24 時間では変化が見られなかったが、96 時間、192 時間粉碎するとスピネルの主要なピークが現れ、室温のメカノケミカル反応によりスピネルが生成したと考えられる。また、96 時間粉碎した試料では MgO とアルミナゲルを低温で水熱処理した際に生成するとされる結晶性の低い雲母 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に帰属する回折線が観察された。さらに、この回折線は、192 時間の粉碎では小さくなり消失し、逆にスピネルの回折線は大きくなった。

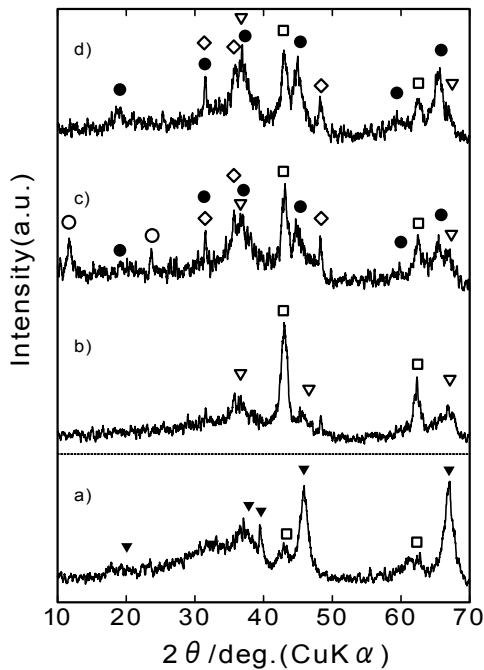


Fig.5 XRD profiles of samples after mixing for long period.

- a) mixture of low-crystalline MgO and γ -alumina after milling for 110 hr.
 b) mixture of low-crystalline MgO and χ -alumina after milling for 24 hr.
 c) mixture of low-crystalline MgO and χ -alumina after milling for 96 hr.
 d) mixture of low-crystalline MgO and χ -alumina after milling for 196 hr.

Marks indicate ● : spinel, ○ : $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, □ : MgO, ▼ : γ -alumina, ▽ : χ -alumina, and ◇ : WC.

400 °C 付近でスピネル粒子を合成するプロセスとして、層状化合物で雲母と類似性のあるハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) を経由するプロセスが報告されている⁹⁾。今回のメカノケミカル反応においても、96 時間、192 時間の混合粉碎で生成したスピネルは、結晶性の低い中間物質である $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を経由して生成したのではないかと推察される。この物質に含有される水分は、粉碎を大気雰囲気で行ったため、大気中の水蒸気が吸着して試料に取り込まれたもの、さらに壁面に付着した試料をそぎ落とすため 24 時間ごとにポットを開封したことからの水分の吸着が促進されたものと考えられる。

既報において結晶性 MgO と χ -アルミナとの混合物を粉碎した場合にも、強度は弱いが生スピネルの生成が確認された¹⁾。今回の結果から、MgO と χ -アルミナが直接反応したのではなく、粉碎により結晶性が低下した一部の MgO と χ -アルミナが反応し、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が生成し、この物質を經由してスピネルが生成したのではないかと考えられる。すなわち、メカノケミカル反応でスピネルを得るためには、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を經由する必要がある。メカノケミカル反応で $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が生成するためには χ -アルミナをアルミニウム源として用いる必要があるのではないかと考えられる。これは、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は層状化合物であるため、層状物質である gibbsite を熱分解して得られる χ -アルミナの結晶構造との類似性によるものではないかと考えられる。逆に、このことはスピネルの類似構造である欠陥スピネル構造を持つ γ -アルミナを用いても、メカノケミカル反応ではスピネルが生成しなかった原因と考えられる。

なお、直接メカノケミカル反応には影響を与えていないと考えられるが、長時間粉碎においても容器材料である WC の試料への混入は、結晶性 MgO を用いる場合に比べて低結晶性 MgO を用いた方が少なかった。これは、低結晶性物質を原料に用いることにより、ボールや壁面への試料の付着が多くなり、直接ボール同士、ボールと壁面が接触することが低減されたためと考えられる。

4. 結論

スピネル焼結体の原料作成のプロセスとして、低結晶性 MgO と遷移アルミナを粉碎混合した試料について、加熱によるスピネルへの転移を検討した。その結果、

- 1) 遷移アルミナに γ -アルミナを用いた場合、低結晶性 MgO を原料とすると反応性は向上し、スピネルの

生成温度は低下したが、1000 °Cの焼成でも MgO が残存した。

2) 遷移アルミナに γ -アルミナを用いた場合、低結晶性 MgO を原料とすると反応性は向上し、700°C以上の焼成で、ほとんど MgO は残存しなかった。

3) DTA 測定から、スピネルの生成は遷移アルミナの種類により影響されるが、結晶子の成長については遷移アルミナの種類に依らなかった。

4) 低結晶性 MgO と γ -アルミナを原料に用いると、焼成することなく 192 時間の粉碎混合処理により、メカノケミカル反応によってスピネルが生成した。この場合反応中間物質として、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を経由していると考えられる。

参考文献

- 1 : 福山謙二, 芦田利文, 沖本恭子, 池上宏樹, 近畿大学工学部研究報告, No.43, 37-42(2009)
- 2 : R. J. Bratton, Am. Ceram. Soc. Bull., 48, 759(1969)
- 3 : S. Hokazono, K. Manako and A. Kato, Br. Ceram. Trans. J., 91, 77(1992)
- 4 : 中川善兵衛, 浜野健也, 阪口美喜夫, 神崎修三, 窯業協会誌, 90, 312(1982)
- 5 : C. T. Wahg, L. S. Lin and S. J. Yang, J. Ceram. Soc., 75, 2240(1992)
- 6 : M. Sugiura and O. Kamigaito, J. Ceram. Soc. Jpn., 92, 606(1984)
- 7 : 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)
- 8 : D. Domaski, G. Urretavizcaya, F. J. Castro and F. C. Gennari, J. Am. Ceram. Soc., 87 [11] 2020-2024(2004)
- 9 : 日比野俊行, 綱島群, 第 49 回粘土科学討論会講演要旨集, 78-79, (1999)