

メカノケミカル処理した原料を用いたスピネル生成反応の熱分析

芦田 利文

Thermal analysis of formation of spinel from raw materials activated mechanochemically

Toshifumi ASHIDA

Mixture of low crystalline magnesia and α -alumina which was activated mechanochemically was measured from 700 °C to 900 °C by differential thermal analysis(DTA) with the view to investigation of process of spinel formation. Exothermic reaction of the formation was measured by isothermal heating at the temperatures. At all temperatures exothermic heat was observed for about 10000 seconds and after the reaction DTA curve changed linearly. Heat contents calculated from DTA curves increased with isothermal temperature from 700 to 850 °C. Decrease of heat at 900 °C indicated that reaction started below the isothermal temperature. When reaction ratios were evaluated from each heat contents, spinel reactions were analyzed by Kolmogorov-Avrami model. According to the Avrami's parameters, below 800 °C, reaction was dominated by one or two dimensional domain interface diffusion, whereas above 850 °C three dimensional diffusion became dominant.

Key words: mechanochemical process, thermal analysis, isothermal measurement

1. 緒言

既報¹⁾において、筆者は結晶性の低い MgO と遷移アルミナ(γ アルミナ, α アルミナ)を粉碎混合し、メカノケミカル反応により粉体の反応性を向上させれば、600°Cで24時間焼成するとスピネル(MgAl₂O₄)が生成し、800°C以上でほぼ単一相となることを報告した。MgO と Al₂O₃組成の混合物を焼成すると、通常1200°C以上必要な焼成温度が、大きく低下したことは、粒子形状の制御など今後のスピネルの合成プロセスを考える上で興味深い。報告の中で、示差走査型熱分析装置(DTA)を用いて熱分析手法により生成過程を検討したところ、通常の昇温法によっては反応速度が遅いた

め、スピネル生成に伴う熱変化が捉えられなかったが、所定の温度で16時間時間恒温測定をしたところ、スピネル生成によると思われる発熱の熱変化が捉えられていることが示唆された。スピネルの生成プロセスに関するより詳しい情報が得られれば、粒子径や形状などを制御するための情報として資すると思われる。

反応熱などの熱変化を分析する手法として、示差走査型熱量計(DSC)が広く用いられている。しかしながら、今回のスピネルの生成反応のように、600°C以上の高温まで測定できるDSCは数少なく、測定が困難である。今回の研究では、定量性を検討した上で、示差熱分析装置(DTA)を用いて反応過程を検討した。測

定には、軽質マグネシア（低結晶性 MgO）と遷移アルミナ（ γ -Al₂O₃）を 192 時間メカノケミカル反応させた試料を供した。この試料を DTA 装置により、700℃から 900℃までの所定の温度で 120 時間(5 日間)保持し、その間の熱変化を測定した。

2.実験方法

塩基性炭酸マグネシウムを熱分解し作成した軽質 MgO(低結晶性 MgO)と γ アルミナをモル比 1:1 のスピネル組成で混合し、遊星ボールミルを用いて 192 時間粉砕した。得られた混合試料の粉末 X 線回折図を図 1 に示す。図にみられるように、室温の粉砕により、スピネルがわずかに生成している。この試料を DTA 測定に供した。

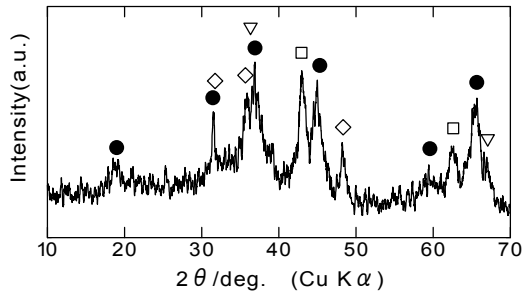
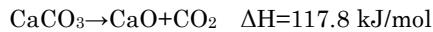
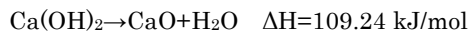


Fig.1 XRD profile of sample milling for 192hr.
●:spinel, □:MgO, ▽:γ-alumina, ◇:WC

示差走査型熱分析装置には、島津 DTA-50 を用いた。この装置の精度を、水酸化カルシウム並びに炭酸カルシウムの熱分解に伴う吸熱ピークの面積を用いて、熱量との関係により見積もった。ピーク面積は、時間に対する DTA 信号を積分して求めた（単位：mV.sec）。測定条件は、大気雰囲気、10℃/min の昇温条件とし、それぞれ 3 回ずつ測定して、平均値を更正に用いた。分解熱の値は、JANAF テーブル²⁾より、



を用いた。

反応温度は水酸化カルシウムの場合 450-470℃、炭酸カルシウムの場合 670-820℃と異なるが、ピーク面積(mV×秒)と反応熱(J)との更正係数の値は、それぞれ 20.66 J/mV.sec および 20.68 J/mV.sec とほぼ等しく、熱量の定量が可能であると判断した。

試料の DTA 測定では、試料容器に白金の皿を、基準物質側に α アルミナ 20mg を用いた。測定試料 20.0mg を大気雰囲気中で 700℃から 900℃の範囲で測定した。所定の温度まで、10℃/min で昇温し、所定の温度(700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃)で 120 時間(4.32×10⁵ sec)保持した。熱分析後の試料を回収し、Si 無反射板を用い粉末 X 線回折法により、反応後の試料の組成を確認した。

3.結果と考察

DTA 測定後の試料の粉末 X 線回折図を図 2 に示す。試料量が少ないためバックグラウンドの変動がやや高いが、どの温度で測定した試料についてもスピネルが主成分であることがわかる。既報の 24 時間電気炉で焼成処理した試料と比較すると、DTA 測定では 120 時間処理をしているため、800℃以下では回折線の強度が 24 時間熱処理したものよりも大きい。800℃以下では 24 時間後もスピネルの生成反応、ならびに結晶化が継続していると考えられる。

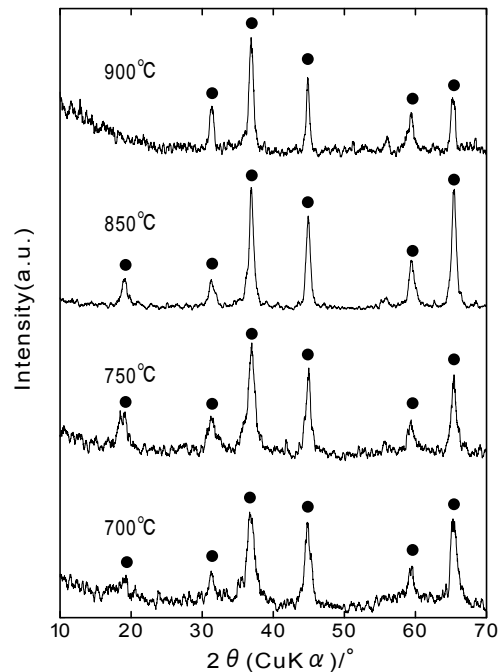


Fig.2 XRD profiles of samples after DTA measurements.
Figures of each profile indicate temperatures of isothermal DTA measurements. ●:spinel

図 3 に、10℃/min で昇温後 750℃で 120 時間恒温測定をした標準試料(α アルミナ)の DTA カーブを示す。横軸は経過時間であり、恒温測定直前の 700℃から恒温が終わり昇温に移行した後の 795℃までの範囲を示している。プログラムでは 750℃で恒温測定としているが、恒温開始時には 765℃まで上昇した後に、15 分後には 759℃で一定温度となった。開始時のオーバーシュート区間を含む平均温度は 759.6±0.6℃であった。図に示すように試料に相変化などの熱変化がない場合 DTA カーブはほぼ水平で、その変動幅は、オーバーシュートした温度が一定となり DTA カーブが水平に移行した恒温開始 15 分後から終了時までの間で標準偏差として 0.01 μ V 以下であった。メカノケミカル混合した試料の反応に起因した熱量による温度変化がこの変動幅以上であると測定可能と考えられる。

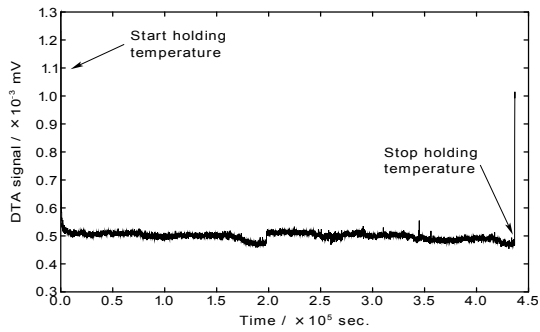


Fig.3 DTA curve of α -alumina.
Temperature is held at 750 °C. X-axis indicates duration from 700°C.

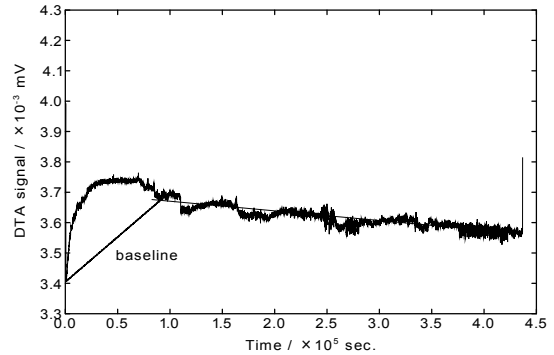


Fig.7 DTA curve of sample held at 800 °C for 120 hr.

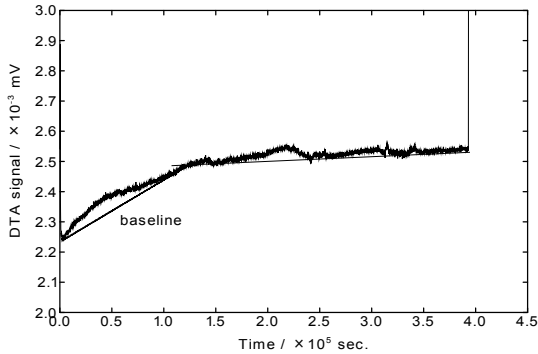


Fig.4 DTA curve of sample held at 700 °C for 100 hr.

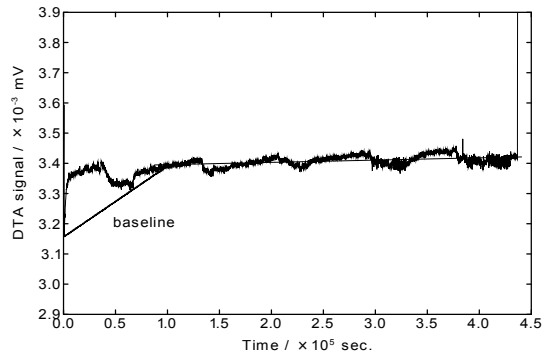


Fig.8 DTA curve of sample held at 800 °C for 120 hr.

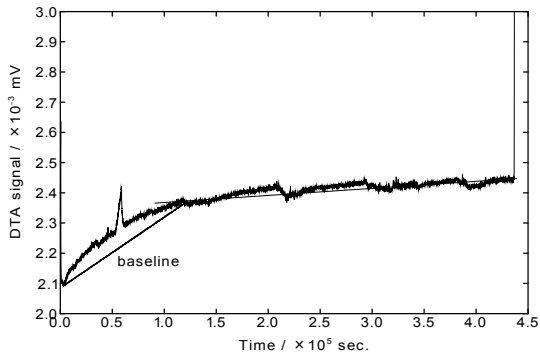


Fig.5 DTA curve of sample held at 750 °C for 120 hr.

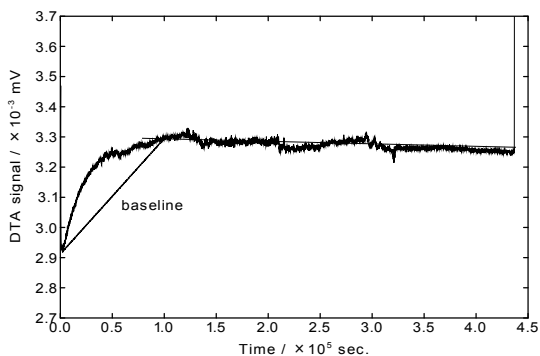
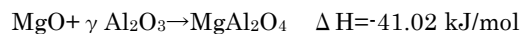
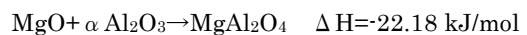


Fig.6 DTA curve of sample held at 800 °C for 120 hr.

図4から図8に各温度で測定した試料のDTA曲線を示す。なお、700 °Cの測定は、装置が不安定であったため100時間恒温測定したデータである。昇温過程から恒温過程に移行した際に、DTA信号は急激に減少する。この過程は標準試料を測定した場合と同様であり、その際の最下部の値は、反応前の試料のベースラインとなる位置と考えられる。標準試料の測定と測定試料の測定との間のベースラインの値の差異は、試料の熱容量差、あるいは試料表面からの放熱効率の差を表していると考えられる。

各試料ともに、恒温過程に入った瞬間のベースラインの位置から、約10000秒(～28時間)の間は緩やかに発熱を示す正の方向にDTA信号は移行した。結晶性のマグネシアと α アルミナおよび γ アルミナからスピネルへの反応エンタルピー(T=298 K)は、



とそれぞれ発熱反応となっている²⁾。今回の場合、低結晶性のマグネシアと、 γ アルミナと同程度がそれ以上に結晶性の低い α アルミナを用いていること、さらに粉砕によりXRD的には結晶性が出発原料よりも低下していることなどから、測定に用いた試料の内部エ

エネルギーはより高くなっていることが予想される。したがって、DTA 測定で得られた発熱側への DTA 曲線の移行は、スピネルの生成過程に対応していると考えられる。また、測定温度が高くなるとともに、発熱側への変動が大きくなっていることから、温度上昇とともにスピネルの生成量が増加していることに対応していると考えられる。

恒温測定初期にみられる発熱側への移行過程の後に、DTA 信号は直線的に変化した。理論的にはスピネル生成反応が終了すると、熱の発生がなくなるため DTA 信号は標準試料のようにほぼ水平になるはずであるが、傾きを持つ直線となった。これは、反応熱をほとんど伴わない変化、たとえば結晶成長などにより緩やかに結晶化が進行しているためではないかと推察される。また、標準試料に比べて DTA 信号に乱れがみられているのは、スピネルの生成反応は固相反応であるため、接触などの幾何的要因が反応の進行に影響し、不均一に反応が進行しているためと考えられる。この直線部における反応の割合は見積もることが難しく、また DTA 信号を見る限りそれほど多くないと仮定し、DTA 信号の直線部を直線近似し、直線からのずれの大きくなる点を初期の反応の終点と考え、各図に示すようにベースラインを描きその面積から、更正定数 20.66 J/mV.sec を用いて、各温度における反応熱を見積もった(表 1)。なお、750℃測定にみられる DTA 曲線上のピークは、何らかの不純物と考え、面積の算出からは取り除いた。

Table 1 Heat content calculated from DTA curve.

Temp. /°C	700	750	800	850	900
Duration /10 ³ sec	3.6-	2.9-	2.5-	1.0-	0.66-
	120	121	100	98	98
Heat /kJ/mol	510	808	1345	2140	1151

スピネル生成による発熱量に対応する面積は、850℃までは DTA 測定温度が高くなるにつれて大きくなった。このことはこの区間におけるスピネルの生成量と直接対応していると考えられる。一方、さらに高温の 900℃では熱量は減少した。これは、今回の解析では恒温過程に移行した直後の DTA 信号の最小位置、すなわち恒温後約 10~60 分後を反応開始点と考えているが、900℃で恒温した場合、900℃までの昇温過程ならびに恒温直後から開始点までの間に一定量の試料がスピネルへと転移しているため、発熱量が小さくなったと考えられる。熱量を換算したところ、どの試料についても大きな値となった。これは、粉砕に

よって試料に大きなエネルギーが蓄えられたためと考えられる。

試料の発熱量は、スピネルの生成量と対応しているため、発熱にともなう DTA のピーク面積を時間に対してプロットした(図 9)。図より、DTA の恒温温度を上昇させるとともに、立ち上がりが速くなり反応速度が上昇していることがわかる。

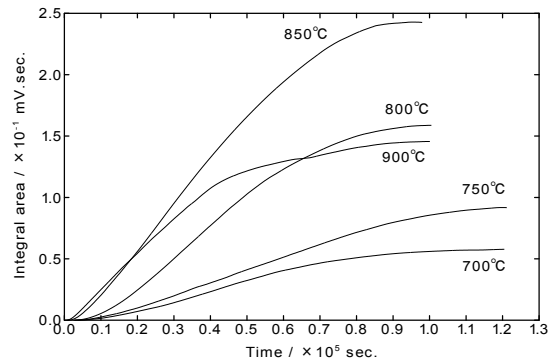


Fig.9 Change of areas of calorific heat of DTA curves with time. Samples are held at each temperature..

固相反応においても、1 次核発生と成長のモデルにより、多くの反応過程が説明できる³⁾。そこで、Kolmogorov-Avrami モデルにより、時間に対する DTA 曲線の面積の変化を解析した。ここでは、表 1 に示した各温度の最終的な面積が異なることから、積分終了時の面積がその温度における生成量と対応していると考え、積分終了時の面積で時間ごとの面積を規格化し、Avrami 式に適用した。Avrami 式は次のように書ける。

$$\frac{S(t)}{S_f} = 1 - \exp(-At^k) \quad (1)$$

t : 積分開始からの経過時間 秒

S(t) : t 秒後の積分面積

S_f : 積分終了時の面積

A : 活性化エネルギーに関連したパラメータ

k : Avrami のパラメータ (反応進行の次元に関連しているとされる)。

測定した面積から、A,k を決定するため(1)式を次のように変形した。なお S(t)/S_f を I と置いた

$$1 - I = \exp(-At^k)$$

$$\log_e(1 - I) = -At^k$$

$$\log_e(\log_e(1 - I)^{-1}) = \log_e A + k \log_e t \quad (2)$$

(2)式より横軸に log_e(t) 縦軸に log_e(log_e(1-I)⁻¹)を取ってプロットした(図 10)。なお曲線が重なるため、水

平方方向にずらしてプロットしている。これらの直線近似による傾きが Avrami のパラメータ k を、 y 切片が $\log_e A$ を示している。

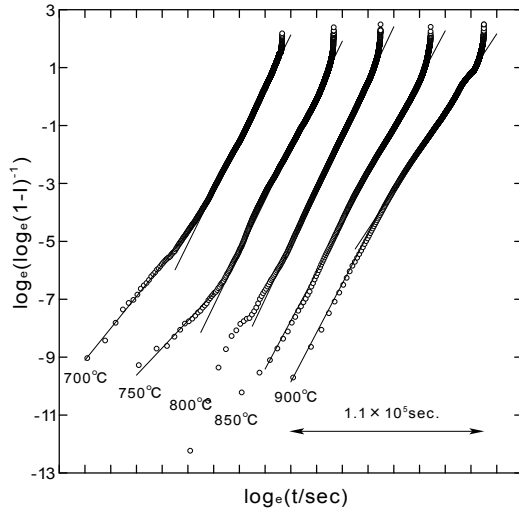


Fig.10 Avrami plot calculated from area of DTA curve.

この結果、800 °C、850 °C以外の生成量については、反応初期の 7000 sec 付近までとそれ以降とは、異なる直線で近似できることがわかった。図 10 から求められた A 、ならびに k の値を表 2 に示す。

Table 2 Avrami parameters calculated from DTA curves.

Temp. /°C	Initial region		Main region	
	$A/10^{-6}$	k	$A/10^{-9}$	k
700	1.37	1.10	3.40	1.80
750	1.53	0.940	2.00	1.83
800	---	---	1.76	1.88
850	---	---	19.4	1.62
900	0.059	1.70	799	1.35

Avrami のパラメータ k の値は、核生成機構、成長機構、ドメイン形状を表していると考えられる。反応を固相反応に一般的な不均一核生成によるモデルで考えると、700°C、750°Cでは反応初期には、Avrami のパラメータは 1 に近く、界面成長による 1 次元的な形状で成長していると推察される。スピネル相の成長は時間経過とともに Avrami のパラメータの値が 2 に近づき界面成長によるディスク状の成長へと移行していることが予想される。

800°Cでは、温度が高いため恒温前に界面の 1 次元

的な成長は終了しており、恒温過程でディスク状の成長が観測されたと考えられる。

さらに、850°C、900°Cでは、Avrami のパラメータは 1.5 に近づき、温度がさらに高くなり原子の拡散が容易になったため、ドメインの成長は界面成長から拡散による球状の形状へと変化しているのではないかと考えられる。このことは、900°Cの DTA 測定後の試料の粉末線回折図(図 2)では、スピネルの成長面と考えられる 440 回折線強度が低下し、標準的なスピネルの回折線強度 (JCPDS カード 21-1152) にまで低下していることとも符合している。

参考文献

1. 芦田 利文, 小屋 貴嗣, 高橋 祐介, 近畿大学工学部研究報告, No.46, 25-30(2012)
2. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.14, Suppl.1(1985)
3. 小岩 昌宏, あたりあ, vol.50, 55-62(2011)