速 報

噴霧焙焼法による酸化物微粉末の製造*

山 崎 陽 太 郎**・佐 藤 実**

Yootaro Yamazaki and Minoru Satou: Preparation of Ceramic Powders by Spray Roasting Method

A new method preparing pure and homogeneous fine oxide powders was developed, and its detail was discussed.

Inflammable solution of nitrate dissolved in ethanol was sprayed into the refractory tube with compressed air and then ignited leading to the oxide powders. The products oxide powders were introduced to the scrubber through the cooling pipe in order to separate the powders from gaseous bodies.

By this method, NiO and CoFe_2O_4 powders were obtained and their particle size, crystallite size and magnetic properties were investigated and the effects of nitrate concentration of mixed solution on their properties were discussed.

Results were obtained as follows.

1) The mixture of large sphere particles (0.5-2.0 μ) and very fine crystallites (<200Å) were obtained. The ratio of large sphere particles to fine crystallites increased with the nitrate concentration of more than 0.014 mol/l.

2) The mean crystalline grain size calculated from line broadening of X-ray diffraction increased with the concentration of nitrate, from 430 Å at 0.0008 mol/l to 830 Å at 0.21 mol/l.

3) The coercive force of CoFe_2O_4 powders decreased rapidly with temperature, from 400 Oe at 30°C to 200 Oe at 100°C, and above 100°C the coercive force decreased monotonically. At room temperature the coercive force increased with decreasing grain size but above 100°C the relation was reversed.

(Received September 2, 1971)

I 概 要

セラミクス粉末は従来乾式法あるいは湿式法によって製造されているが、前者は固相反応を伴うため組成のばらつきが多く、後者は溶液中のアルカリ金属イオンによって生成物が汚染されるなどの欠点があり、電子通信材料として要求される高純度で組成の均一なセラミクス粉末をうるために各種の改良が試みられている。

これらの要求を満たす手法の一つとして、噴霧乾燥によるセラミクス粉末の合成法が報告されている¹⁾。噴霧乾燥法によれば生成物の純度と均一性の向上が期待できるが、大規模の噴霧乾燥装置が必要であり、また乾燥した金属塩を熱分解するために、これを再び加熱する必要があり、このさい粒子の焼結が進んで、最終的に粉末セラミクスをうるためには再度粉砕工程を経る必要が生ずる

など複雑な操作を要する欠点がある。

著者らは原料溶液として金属硝酸塩のエタノール溶液を用い、これを圧縮空気によって噴霧し、同時にこの噴霧体に点火して燃焼させ、硝酸塩を分解させることによって一挙に純度と均一性の良好なセラミクス微粉末をうる事ができた。このような噴霧焙焼法によって酸化ニッケルおよびコバルトフェライト粉末を製造し、その粒子形状、粒径およびX線的に求めた結晶粒径などを調べた。またコバルトフェライト粉末については磁気特性について検討し、保磁力の温度変化などについて測定した。特にこれらの諸特性と原料溶液の硝酸塩濃度との関係について調べた。

* 昭和46年5月、電気化学協会第38回大会(大阪)にて発表

** 東京工業大学工学部電気化学科、東京都目黒区大岡山2-12-1

II 実 験 法

酸化ニッケルを製造する際には原料溶液として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液を用いた。またコバルトフェライトを合成する際には $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 1:2 のモル比でエタノールに溶解したものを使用した。各試料についての硝酸塩の濃度を Table 1 に示す。原料溶液は添加した硝酸塩濃度が 1/2 mol/l 以上になるとはや安定に燃焼しなくなる。

Fig. 1 Spray roasting method.

Photo. 1 Electron micrographs of the oxide particles.

Table 1 Samples

Specimen	Mixed solution		Oxide	Crystal structure	Crystalline size A
	Salts	Concentration (mol/l)			
N	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.50	NiO	f.c.c. (NaCl-like)	—
C-1	$\begin{pmatrix} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \end{pmatrix}$	0.21	CoFe_2O_4	Spinel	830
C-2		0.014	CoFe_2O_4	Spinel	750
C-3		0.0030	CoFe_2O_4	Spinel	520
C-4		0.00080	CoFe_2O_4	Spinel	430
F	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.50	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Spinel Hematite	—

合成装置の略図を Fig. 1 に示す。本装置は噴霧装置、燃焼管部、捕集装置などから成っている。噴霧装置は先端を細くした 2 本のガラス管を黄銅板上に 90° 近辺の角度をとって固定したもので、圧縮空気用ならびに溶液用のノズルの内径はそれぞれ 0.3, 0.5 mm であり、空気圧力は 0.5 kg/cm² とした。炎の温度はノズルに近い部分では 500~700°C であり、炎の先の中心部分では 1300~1350°C、炎の表面では 1000°C であった。

得られた粉末生成物の X 線回折図からは、それぞれ酸化ニッケルあるいはスピネルのピークのみが認められた。また $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液 (0.50 mol/l) を原料としたときには、ヘマタイトとスピネル相とが共存する回折ピークが認められた。

コバルトフェライトについては原料溶液と生成物とについて、鉄とコバルトの組成比をキレート滴定法により求めたが、双方における組成比のずれは認められなかった。

Ⅲ 結果と考察

得られた粉末生成物の電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。酸化ニッケル粒子の場合には 0.5~2.0 μ の球状の粒子とともにきわめて微細な粒子とが観察された (Photo. 1 a)。この微粒子をさらに拡大してみると、その形状が直方体をなしていることから、これらは NiO の微結晶粒子であることが推定される (Photo. 1 b)。

コバルトフェライト粒子の場合には原料溶液濃度が 0.21, 0.014 mol/l の場合に球形粒子の割合が多く、0.0030, 0.00080 mol/l では微結晶粒子とこれらが凝集したとみられる無定形粒子の数が増加している (Photo. 1 c, d, e, f)。コバルトフェライトの粒子について X 線回折ピーク ($\text{CoK}\alpha$, $[311]$) の半値幅から平均結晶粒径を求めた結果を Table 1 に示す。結晶粒径は原料溶液濃度が低下すると減少する傾向を示し、とくに 0.014 mol/l と 0.0030 mol/l の間で大きく変わっている。これは電子顕微鏡像の観測より見られる球形粒子の数が、この範囲で急激に減少していることに対応している。生成粒子が球形となるためにはその合成過程で生成酸化物が融点以上の温度に加熱される必要がある。さらに球形粒子は原料溶液中の硝酸塩濃度が 0.014 mol/l 以上のときに多く見出されることから、エタノールが溶解硝酸根によって酸化されるさいの反応熱によって生成酸化物微粉の温度が上昇し、これらが融解して結晶粒径の大きな球状粒子となるものと推考される。

硝酸塩濃度が低い場合には反応熱による温度上昇が少ないため、微結晶粒子が単に凝集した塊状粒子ができても、これが再びこわれて微粒子となることが考えられる。また無定形の粒子団については、これらの微粒子が

Fig. 2 Effects of temperature on coercive force as a function of grain size.

捕集のさいに水中で再び凝集して生成されたものと思われる。

次にコバルトフェライト粉末の保磁力を Foner 型のマグネトメータにより室温からキュリー温度まで測定した。結果を Fig. 2 に示す。保磁力は室温から 100°C 付近までは温度の上昇に伴って 400 Oe から 200 Oe 程度まで急激に減少し、100°C 以上においては減少傾向は単調となり、キュリー温度に至る以前に保磁力値は消失する。その消失温度は粒径が小さいものほど低い値を示している。また各温度における粒径と保磁力の関係をみると、室温では粒径の小さい試料の保磁力が高く、100°C 以上の温度では逆に粒径の大きい試料の保磁力が高くなっている。

X 線的に得られた結晶粒径からみて、キュリー温度付近ではこれらの結晶粒子はすべて超常磁性を示すものと考えられ、温度の低下につれて結晶粒径の大きいものから順に通常のいわゆる単磁区粒子となり、その保磁力の増化に対して寄与するものと理解される。さらに温度が下がり、すべての結晶粒が通常の単磁区構造をとるようになると、粒径の小さいものほど高保磁力を示すので上述のような結果が得られたものと推考される。

Ⅳ 総 括

上述のように新規なセラミクス微粉末の製造法として採用した噴霧焙焼法によれば、製造装置は小型で済み、一工程によって純度と均一性のすぐれた微結晶粉末をうることができる。生成物の収率は捕集方法や吸引速度によっても異なるが、本実験の結果では 50% 程度であり、たとえば $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の 0.50 mol/l の溶液を用いて 20 min で 15 g の高純度の酸化ニッケル粉末が得られた。

本方式で複合酸化物を合成する場合にはその組成比を正確に定めるため、純金属を出発原料としてこれより混

合硝酸塩を作成するのがよい。

本実験の噴霧装置は試作の容易なきわめて簡単なものを用いたが、粒度のそろった液滴を噴霧できるように改良することによって、生成物の粒径やその他の均一性を一層改善しうることが可能であろう。また圧縮空気の代

わりに酸素気流を用いて噴霧した場合には生成物中の球形粒子の割合が増加する見込みも考えられる。

文 献

- 1) J.G.M. de Lau: Ceramic Bulletin, 49, (1970), 572.

ニ ュ ー ス

第 4 回粉末冶金国際会議講演募集について

- 日 時 : 1973年7月1日～6日
 会 場 : Queen Elizabeth Hotel (Montreal, Canada)
 主 催 : American Powder Metallurgy Institute Metal Powder Industries Federation 他
 後 援 : The National Science Foundation

下記主題の下に開催されますので奮ってお申込み下さい。

- I. Fundamentals
 - a. Sintering
 - b. Mechanical Deformation
 - II. Processes
 - a. Material and Labor Saving Through P/M
 - b. Pollution Prevention Through P/M
 - c. Powder Preparation and Characterization
 - d. Powder Consolidation Techniques
 - e. Forging P/M Preforms
 - III. Materials and Products
 - a. Aluminium Materials
 - b. Copper Materials
 - c. Ferrous Materials
 - d. P/M Refractory Materials and Applications
 - e. New P/M Materials
 - f. P/M Mill Shapes
 - g. P/M Properties and Testing
 - h. Non-Destructive Testing of P/M Parts
 - IV. Applications
 - a. Motor Vehicles
 - b. Mechanical and Fluid Power Transmission
 - c. Appliances
- ① 同会議に発表を希望される方は、4月25日までに題目とアブストラクト(400語程度)を下記へお送り下さい。
- ② 宛 先 : (〒606) 京都市左京区北白川追分町
 京都大学理学部化学教室金相学研究室
 可 知 祐 次 TEL 075(771)8111 内線 3237