——一般論文——

硫酸塩固溶体から合成された高反応性 NiAl₂O₄
スピネルの部分還元反応

(2001年8月23日受理)

大門啓志*・磯部敏宏・引地康夫・太田敏孝

Al₂(SO₄)₃-NiSO₄系硫酸塩固溶体の加熱分解によって生成した高反応性のNiAl₂O₄スピネルの部分還元反応について調べた。マイクロ波を用いた水溶液の急速な乾固によって、NiSO₄が固溶した無水Al₂(SO₄)₃が生成した。Ni²⁺イオンは65 mol% (NiSO₄/(NiSO₄+Al₂(SO₄)₃))までの広い範囲にわたって無水硫酸アルミニウムの結晶格子に固溶する。この無水硫酸塩は900℃で分解してスピネル、酸化ニッケル、 η -アルミナを生成した。Ni含有率で約20 mol%から50 mol% (NiO/(NiO+Al₂O₃))の範囲で、ほかの結晶相が共存することなく、スピネルの格子定数は直線的に変化した。スピネル粉末の圧密体を炭素粉末中に埋め込み、加熱して部分還元した。700℃までの加熱で、NiOがスピネルから分離して、スピネル中のアルミナの高濃度化をもたらした。NiOならびにスピネルと共存する状態で、800℃以上で金属Niが生成した。スピネルの格子定数は、スピネル中のNi含有量の減少とともに小さくなった。1200℃まではNiO、金属Niならびにスピネルが共存したが、1300℃での加熱により、 α -アルミナ/金属Ni複合体が生成した。

1 緒 言

高純度アルミナの高じん性化、耐熱衝撃性の向上を実現する方法の一つとして、金属(特にニッケル)との複合化が試みられている^{1)~3)}。セラミックスと金属の複合化を困難にする最も大きな要因は、両者の間の真密度の差が非常に大きいことである。このため、ボールミルなどを用いた機械的な混合方法では、十分に均質な混合物を得ることはきわめて困難である。Sekinoらは、アルミナ粉末に水溶性の硝酸ニッケルを混合し、熱分解ならびに還元反応の後、ホットプレスすることにより、微細な金属ニッケル粒子が分散した高密度なアルミナ系複合体を得た²⁾。他方、ColinらはNiAl₂O₄スピネルの部分還元反応によって、酸化物マトリックス中に金属ニッケル包含物を形成できることを報告している⁴⁾。Üstündagらはこの部分還元反応を応用することにより、アルミナ/ニッケル複合体の微組織制御が可能になると報告している⁵⁾。

上記の部分還元反応は、生成するセラミックス/金属微粒子複合体の均一な微組織の形成を容易にするものとして注目される。しかし、ホットプレスを用いなくて実際の製造工程に応用するには、次の課題が解決されなければならない。第一に、還元反応前のスピネルは超微粒子からなる粉末状態でなければならない。通常、スピネルは二価の陽イオンの酸化物粉末とアルミナ粉末の機械的な混合物から合成するが、融点に近い高温まで加熱する必要がある。このため、生成物は粗大な粒子からなる塊状とな

る。第二に、還元焼成の方法としては耐火物工業でよく用いられる炭素に包み込む方法が最も実用的と考えられる。したがって、この方法での部分還元反応過程を詳しく検討する必要がある。

硫酸アルミニウムの加熱分解により、反応性、焼結性に優れたアルミナ粉末が得られることが知られている⁶⁾。最近、無水硫酸アルミニウムに性質の異なる陽イオンが大量に固溶する幾つかの例が報告されている^{7)~9)}。例えば、Mg²⁺イオンはMgAl₂O₄スピネルにはほぼ対応する量まで固溶すること、この硫酸塩固溶体の加熱分解により容易にMgAl₂O₄スピネルが生成することが報告されている⁸⁾。Ni²⁺イオンは、Mg²⁺イオンと同じく無水硫酸アルミニウムに固溶し、加熱分解によって容易にNiO-Al₂O₃系スピネルを生成すると思われる。また、本実験によって比表面積の大きな粉体を得られると予想されるが、このことは部分還元反応の速度を十分に促進すると考えられる。

本研究では、まず、無水硫酸アルミニウムへのNi²⁺イオンの固溶を調べ、次に、硫酸塩固溶体の加熱分解によるNiO-Al₂O₃系スピネルの生成、さらに、化学量論組成NiAl₂O₄スピネルの還元焼成によるアルミナ/金属ニッケル複合体の生成過程を検討した。

2 実験方法

所定比の特級含水硫酸アルミニウム(Al₂(SO₄)₃・14-18H₂O、林純薬工業)と特級含水硫酸ニッケル(NiSO₄・6H₂O、キシダ化学)を水溶液の状態に混合し、マイクロ波加熱装置(高周波最大出力1.4 kW)を用いて乾固するまで加熱(<200℃)した後、電気

名古屋工業大学材料工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of anhydrous sulfates precipitated from mixtures of aqueous solutions of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and NiSO_4 by rapidly drying using microwave heating. Symbols are ● for anhydrous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ◆ for anhydrous NiSO_4 .

炉にて 400°C , 1 時間加熱して完全に無水物とした。本実験で用いた含水硫酸アルミニウムは加熱により融解し、融液が発泡しながら脱水が進行し、固化した。得られた無水物は気泡を大量に含んだ塊状となっていたので、アルミナ乳鉢にてほぐし、粉末状とした。さらに、 900°C , 4 時間加熱して脱硫を行った後、この粉末を成形圧 100 MPa 一軸プレスで直径 16 mm の円板状に成形し、ふた付のアルミナるつぼ中にて、ショ糖を炭化して得た粉末状炭素に包んだ状態で各温度で 1 時間還元焼成を行った。なお、化学組成は $(\text{NiO})/(\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ から算出される mol% で表す。

粉末 X 線回折(リガク RAD-B)にて生成相の同定ならびに格子定数を測定した。無水硫酸アルミニウムについては、(012), (113), (104), (024) 反射の回折角, $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スピネル固溶体については、(220), (311), (400), (511) 反射の回折角をそれぞれにステップ走査法によって精密に測定し、純度 99.999% の Si 粉末を内部標準として回折角の補正を行い、最小自乗法によって格子定数を求めた。

3 結果と考察

3.1 無水硫酸アルミニウムへの Ni^{2+} イオンの固溶

硫酸アルミニウムと硫酸ニッケルの混合水溶液から得られた無水物の粉末 X 線回折図を Fig. 1 に示す。硫酸ニッケルの含有量が 60 mol% までのときには、無水硫酸アルミニウムの回折線のみが認められた。硫酸ニッケルの含有量の増大に伴い、結晶性の

Fig. 2 Lattice constants for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - NiSO_4 solid solutions of the anhydrous aluminum sulfate. Symbols are ◆ for a_0 and ▲ for c_0 .

低下を示す回折線の半値幅の増大と同時に、回折角が低角側へ移動する傾向が認められた。このことは、無水硫酸アルミニウムへの Ni^{2+} イオンの固溶を示している。硫酸ニッケル含有量 80 mol% では、明瞭な無水硫酸ニッケルの回折線が現れた。硫酸ニッケル含有量の増加に伴う無水硫酸アルミニウムの格子定数変化を Fig. 2 に示す。65 mol% 付近までの広い組成範囲にわたって格子定数が連続的に変化することが明らかである。これは、 NiAl_2O_4 スピネルの化学量論組成での Ni 含有量よりも多量の Ni が硫酸アルミニウムに固溶することを示している。硫酸マグネシウムにかかわる同様の固溶については、 MgAl_2O_4 スピネルの化学量論組成付近までであった⁸⁾。ニッケルについては、さらに大量の固溶が可能であることが明らかとなった。この固溶体における結晶軸の a 軸, c 軸は共に複雑な変化を示している。組成変化に対する a 軸の変化率は、始めは小さく、つぎに次第に大きくなり、30–65 mol% の範囲では直線に近い変化を示す。c 軸については、20 mol% まではほとんど変化が認められないのに対して、30 mol% 以上で収縮し、さらに、65 mol% まで加速的な変化をする。このような現象は、硫酸マグネシウムの固溶についても同様であった⁸⁾。 Al^{3+} イオン 2 個に対して、二価の陽イオンが 3 個置き換わることによって引き起こされる結晶格子体積の膨張が個々の結晶軸の複雑な変化をもたらすものと考えられる。

3.2 熱分解ならびに NiAl_2O_4 スピネル固溶体の生成

本実験で得られた硫酸塩固溶体の熱てんびん曲線を Fig. 3 に示す。硫酸アルミニウム単体では、脱硫開始温度が約 820°C であるのに対して、硫酸ニッケルを 20 mol% 含む固溶体では、約 780°C に低下した。さらに硫酸ニッケルの含有量が多い 40 mol%, 60 mol% では、どちらも脱硫開始温度は 760°C であった。硫酸マグネシウムとの固溶体の場合では、明瞭に二段に分かれ、一段目の脱硫のときに硫酸マグネシウムと η -アルミナが生成し、二段目の脱硫のときに Mg-スピネル固溶体が生成することが報告されている⁸⁾。本実験では、 Ni^{2+} イオンの固溶により、熱分解開始温度の低下は起こったが、脱硫が二段に分かれることは

Fig. 3 Thermogravimetric curves for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - NiSO_4 solid solutions of the anhydrous aluminum sulfate. (a): Pure $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (b): 20 mol% NiSO_4 , (c): 40 mol% NiSO_4 , (d): 60 mol% NiSO_4

なかった。

本実験で調製された硫酸塩無水物を 900 °C, 4 時間加熱分解することによって得られた酸化物粉末の X 線回折図を Fig. 4 に示す。硫酸アルミニウム固溶体の加熱分解によって, η -アルミナ, スピネル, 酸化ニッケル(NiO)が生成した。 η -アルミナとスピネルは, 粉末 X 線回折図が非常に良く似ており, この二相は類似した結晶構造を持つと考えられている¹⁰⁾。 η -アルミナの存在は, 回折角 39.4°でのブロードな回折線の存在により確認することができる。Ni 20 mol%以上では, この回折線は認められなかった。スピネルの組成範囲の下限は, Ni 20 mol%に近いものと考えられる。また, Ni 50 mol%まではスピネルの回折線のみが認められ, 回折角は Ni 含有量の増加とともに低角側へシフトした。Ni 60 mol%以上では, スピネル相のほかに, 酸化ニッケルが認められた。

加熱分解によって生成したスピネル相の格子定数の測定結果を Fig. 5 に示す。Ni 含有量が 50 mol%を越える部分では, 格子定数に変化は認められなかった。Ni 20 mol%から 50 mol%までの化学組成と格子定数との間には良い直線性が示された。この範囲では連続的に組成を変化させながらスピネル相としての結晶構造を保っていることが明らかである。Ni 含有量が少ない 20 mol%以下での格子定数の実測値は, スピネル固溶域での組成-格子定数直線の延長線上の値よりも小さい値となった。この領域では, Ni 20 mol%のスピネルと η -アルミナの二相が共存する。共存する二相は類似構造であり, 回折線の分離ができないので, 回折角の測定値は二相の中間値となり, このような結果となる。NiO- α - Al_2O_3 系相平衡状態については, Phillips らによって相平衡状態図が提出されている¹¹⁾。その後, Eirefaie らは, ニッケルスピネル固溶体の化学量論組成(NiAl_2O_4)からアルミナ側への固溶限界を, 1000 °C でニッケル比($\text{NiO}/(\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$)で 44.0 mol%, 1920 °C で 28.5 mol%であるとしている¹²⁾。一般に, 固溶範囲は高温になるほど広がる。本実験では, 900 °C で Ni 系スピネルが生成しており, その固溶範囲はニッケル比で 20 mol%付近まで広がっている。このことは, Mg 系スピネルについての前報⁸⁾

Fig. 4 Powder X-ray diffraction patterns of the oxides produced by thermal decomposition of anhydrous sulfates of NiSO_4 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. (a): Pure Al_2O_3 , (b): 10 mol% NiO, (c): 20 mol% NiO, (d): 40 mol% NiO, (e): 50 mol% NiO, (f): 60 mol% NiO, (g): 70 mol% NiO. Symbols are ● for spinel, ◆ for η - Al_2O_3 , ○ for NiO.

Fig. 5 Lattice constants for NiAl_2O_4 - Al_2O_3 spinel solid solutions formed by thermal decomposition of anhydrous sulfates of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - NiSO_4 .

Fig. 6 Powder X-ray diffraction patterns of samples heated at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C, (e) 1200 °C and (f) 1300 °C under the reduced condition enclosed by a carbon prepared from sugar. Symbols are ● for spinel (NiAl_2O_4), ○ for NiO, ▲ for Ni metal and △ for α -alumina (Al_2O_3).

と同様に、本実験で生成したNi系スピネル固溶体も準安定相であることを示している。このように、広い組成範囲の固溶体を合成できることは、還元焼成による複合体中の金属の含有量を調節する上で、重要である。

3.3 還元焼成による金属ニッケルの生成

NiAl_2O_4 化学量論組成のスピネルを炭素粉末中で還元焼成して得られた粉末のX線回折図をFig. 6に示す。焼成温度500 °Cでは、きわめて微量の酸化ニッケルが生成しているが、焼成温度600 °Cでもほとんど変化は認められなかった。酸化ニッケルの回折強度は、焼成温度700 °Cから増大し始め、900 °C処理物において最も強かった。金属ニッケルは、800 °Cから認められ、900 °Cから1000 °Cの間で急激に増大した。一方、酸化ニッケルおよび金属ニッケルの増加とともにスピネルの回折強度が低下し、回折線の半値幅は増大した。また、処理温度の上昇に伴って、回折角が高角側へシフトする傾向が認められた。最後に、1300 °Cでの熱処理により、金属ニッケルと共存した状態で、 α -アルミナへの相転移が起こった。

NiAl_2O_4 化学量論組成のスピネル相を粉末炭素中で加熱処理したときの格子定数変化をFig. 7に示す。500 °C, 600 °Cで還元焼成したスピネルの格子定数は、硫酸塩固溶体の熱分解によって生成した直後のスピネル相よりも少し小さい値であった。Fig. 6で示されているように、700 °Cから酸化ニッケルが増加し始める

Fig. 7 The lattice constants of the NiAl_2O_4 - Al_2O_3 spinel solid solutions contained in the sample heated at various temperatures under a reduced condition enclosed by a carbon prepared from sugar.

が、スピネルの格子定数は小さくなり始めた。この格子定数変化は、酸化ニッケルおよび金属ニッケルの増加がほぼ終了する1000 °Cまで続いた。その後の格子定数の変化はごくわずかであった。このように、ニッケル成分の分離とスピネルの格子定数の変化との間には密接な関連が存在している。本実験では、Ni系スピネルが崩壊してニッケル成分の分離とともに η -アルミナが生成しても、分離前のNi系スピネルと識別することは困難である。しかし、大気圧下でのNi-Al-O三成分系では、相律により、平衡状態で特定の4種類の相が共存するのはただ一つの温度で可能であり、その温度の上と下ではそれぞれに組み合わせの異なる3種類以下の相のみが共存できる。このような相変化は、1300 °C処理物で初めて認められた。Fig. 6で明らかにように、1300 °C処理物では、スピネル相と同時に酸化ニッケルも消失して、 α -アルミナと金属ニッケルのみが認められた。これらの実験事実と考察により、1200 °C以下の温度での還元焼成処理物では、ニッケル成分の分離以外のスピネルの分解は起こっていないものと考えられる。このときの格子定数は、Fig. 5でのスピネルの組成-格子定数直線を外挿してみると、Niが約3 mol%のものに相当している。

本実験で得られた NiAl_2O_4 化学量論スピネル粉末の窒素ガス吸着により求められた比表面積は、約47 m^2/g であった。これを一次粒子径に換算すると14 nmに相当する。また、部分還元反応により生成した金属ニッケルの見かけの結晶子径は、1000 °C処理物で約21 nm、1300 °C処理物で約60 nmであった。本実験では、金属ニッケルは生成するとともに粒径が速やかに増大することが明らかである。

4 総 括

無水硫酸アルミニウムへの Ni^{2+} イオンの固溶と加熱分解、還元焼成を行うことにより、以下のことが明らかとなった。

(1) 無水硫酸アルミニウムには, 65 mol%までのNi²⁺ イオンが固溶した. 化学組成の変化に伴う格子定数変化は, Mg²⁺ イオンのときと同様に, 複雑な変化を示した.

(2) 熱てんびん測定では, 無水硫酸アルミニウムへのNi²⁺ イオンの固溶により熱分解開始温度が純粋な無水硫酸アルミニウムのときの820 °Cから硫酸ニッケル40 mol%のときの740 °Cへ低下した. 熱分解は1段階のみで終了した.

(3) 硫酸塩固溶体の熱分解によって, η -アルミナ, スピネル, 酸化ニッケルが生成した. Ni²⁺ イオンが約20–50 mol%の範囲でスピネル単一相が生成した. この範囲よりもNi²⁺ イオンが少ないところでは, スピネルと η -アルミナが共存し, 多いところでは, 酸化ニッケル(NiO)がスピネルと共存した.

(4) 還元焼成により, Ni含有スピネルから酸化ニッケルが始めに分離, 析出した. 700 °C以上でスピネルの顕著な減少が認められ, 800 °Cから金属ニッケルの生成が認められた.

(5) スピネルからのニッケルの分離に伴って, スピネルの格子定数は連続的に小さくなった. 1200 °Cまでは, スピネル, 酸化ニッケル, 金属ニッケルの共存状態であったが, 1300 °Cでは,

金属ニッケルと α -アルミナのみとなった.

- 1) W. H. Tuan, R. Brook, *J. Eur. Cer. Soc.*, **6**, 31(1990).
- 2) T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1139(1997).
- 3) W. G. Fahrenholtz, D. T. Ellerby, R. E. Loehman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1279(2000).
- 4) F. Colin, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **5**, 267(1968).
- 5) E. Üstündag, R. Subramanian, R. Dieckmann, S. L. Sass, *Acta Metal. Mater.*, **43**, 383(1995).
- 6) 土田 猛, 近藤政昭, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日化, **1974**, 1443.
- 7) 大門啓志, 引地康夫, 村上春彦, 松永浩司, 山田正次, 日本セラミックス協会学術論文誌, **109**, 41(1999).
- 8) 大門啓志, 林 一樹, 松原孝至, 引地康夫, 太田敏孝, 日化, **2000**, 433.
- 9) 大門啓志, 富松裕貴, 引地康夫, 太田敏孝, 日化, **2000**, 657.
- 10) 山口悟郎, 化学と工業, **17**, 1326(1964).
- 11) B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 579(1963).
- 12) F. A. Eirefaie, W. W. Schmeltzer, *Oxid. Mat.*, **15**, 495(1981).

Partial Reduction of Reactive NiAl₂O₄ Spinel Prepared from a Sulfate Solid Solution

Keiji DAIMON*, Toshihiro ISOBE, Yasuo HIKICHI and Toshitaka OTA

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology;
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555 Japan

Partial reduction of highly reactive NiAl₂O₄ spinel was investigated concerning with the raw spinel powder prepared by thermal decomposition of Al₂(SO₄)₃-NiSO₄ solid solutions. Solid solution of Al₂(SO₄)₃ with NiSO₄ was prepared from mixed aqueous solutions by a rapid dry using micro wave heating. The Ni²⁺ ion is soluble in the anhydrous aluminum sulfate crystal lattice over a wide range up to 65 mol % of (NiSO₄)/(NiSO₄+Al₂(SO₄)₃). The anhydrous sulfate thermally decomposed to form the crystalline phases of spinel, η -Al₂O₃ and NiO at 900 °C. The lattice parameter of the spinel changed linearly with the Ni content ranging from about 20 mol% to 50 mol% of (NiO)/(NiO+Al₂O₃) without any other crystalline phases coexisted. The compacted NiAl₂O₄ spinel powder buried in a carbon powder was heated to partially reduce. On heating up to 700 °C the NiO segregated from the spinel leading to its enrichment in Al₂O₃. Metal Ni appeared above 800 °C, coexisting with the NiO and the spinel. The lattice parameter of the spinel decreased with decreasing the content of Ni in the spinel. The α -Al₂O₃/Ni composite was formed after heating at 1300 °C, while three phases of the NiO, the metal Ni and the spinel were coexisted until heating at 1200 °C.

~~~~~