マンガン-マグネシウムフェライト粉体のメカノケミストリー

(昭和 43 年 5 月 31 日 受理)

上 原 保 彦^{*1}

マンガン-マグネシウムフェライト粉体を湿式粉碎すると、メカノケミカルリアクションによってフェライト粒子表面に結合水を含んだ薄層が形成されるという現象を見出した。この結合水層の厚さは、粉碎時間、粒径に関係なくほぼ一定値を示した。湿式粉碎に伴う結合水層の生成はマグネシウムフェライト粉体にみられ、他のフェライト粉体、例えばマンガンフェライト粉体、亜鉛フェライト粉体、リチウムフェライト粉体などにはみられなかった。したがってマンガン-マグネシウムフェライト中のマグネシウム成分が結合水層生成に関係する。そしてこの現象は、 MgFe_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 MgCr_2O_4 などのようにスピネル構造を持ちマグネシウムを含んでいる化合物に起こることがわかった。

1 緒 言

粉体を摩砕すると、メカノケミカルリアクションによって粒子表面にバルクの性質と異なった表面層が形成されることが知られており、いくつかの報告がある。代表的な実験例としては、石英粉末を乾式摩砕すると粒子表面にベールビー層ができ、その厚さは粒径に関係なくほぼ一定値を示した例があり^{1,2)}、その他粘土鉱物^{3,4)}、酸化亜鉛粉末^{5,6)} などの例がある。しかしながらフェライト粉体についてはまだその例がない。

著者は、フェライト粉体の研究において、湿式粉碎したマンガン-マグネシウムフェライト粉体の熱天秤測定を行っていた過程において、後述のような減量曲線が得られた。この減量の成因をさらに追求した結果、湿式粉碎によってマンガン-マグネシウムフェライト粉体と水とが、メカノケミカルリアクションを起こし、フェライト粒子表面に結合水を含んだ薄層が形成されるという現象を見出した。そして、湿式粉碎したフェライト粉体につき、熱分析の他に X 線分析、粉体比表面積、粉体真比重、粉体磁気特性、酸溶解性などの測定も行ない、生成した結合水層について若干の検討を行なったので、以下これらの結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

マンガン-マグネシウムフェライトの原料を湿式混合後、900°C で 2 時間仮焼して合成した。

2.2 粉 碎

粉碎機は、三井三池製アトライター MS-IS 型を使用した。内容積 4.9 l の鉄製容器の中に、直径約 5 φ のスチールボール約 10,000 個、試料 800 g、水 800 ml を入れ、棒状の回転羽根を 240 rpm で回転して粉碎を行なった。粉碎時間としては、2, 4, 8 時間を選んだ。粉碎終了後、試料をロ過乾燥した。

*1 Yasuhiko UEHARA 日立製作所茂原工場：千葉県茂原市早野。

1) J. G. Giff, P. D. Ritchie, J. W. Sharpe, *J. Appl. Chem.*, 3, 213 (1953).

2) G. Nagelschmidt, R. L. Gordon, O. G. Griffin, *Nature*, 169, 539 (1952).

3) 高橋, 窯業協会誌, 67, 348 (1959).

4) H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 235, 245, 252 (1959).

5) 高橋, 粉体工学, 3, 284 (1966).

6) 高橋, 堤, セラミックス, 2, 99 (1967).

7) 平田, 橋詰, 横山, 工化, 59, 321 (1956).

2.3 測 定

粉体比表面積は窒素ガス吸着による BET 法で測定した。熱分析は理学電機自動記録式熱天秤で行なった。昇温速度は 400°C/hr とした。X 線分析は理学電機自動記録式 X 線回折装置 D-3 F 型で行なった。粉体真比重の測定は、2~3 g (精秤) の粉体試料を入れた比重ビン全体を 10^{-1} mmHg 以下の真空内に置き、界面活性剤ラビゾール B 80, 0.01% 水溶液を入れ、以後通常の測定操作どおり行なった。粉体磁気特性の測定は磁気天秤を使用し、飽和磁化 σ_s を測定した。酸溶解性の測定は、試料 1 g を精秤し、200 ml の三角フラスコに入れ、0.1 N 酢酸溶液を 100 ml 入れ、1 時間振とう機で振とう後液と試料とを遠心分離し、上澄液中のマグネシウム、鉄、マンガンの定量分析を行なった。

3 実験結果ならびに検討

3.1 熱分析

図 1 にアトライター粉碎機で 0, 2, 4, 8 時間粉碎した試料の熱天秤曲線を示した。粉碎 0 時間の試料では最初に物理吸着水の脱離による減量があるだけで 150°C 以上ではほとんど重量変化はない。一方、粉碎した試料では、いずれも 150°C 以上でかなりの減量があり、その減量は粉碎時間の長い試料ほど多く、その減量の様子は普通の結晶水の脱離や水酸化物の加熱分解とは異なり、平衡部分はみられず連続的に変化し、600°C 以上で少なくなる。このような 150°C 以上での減量を結合水によるものとみなせば、

図 1 湿式粉碎したマンガン-マグネシウムフェライト粉体の熱天秤曲線

1: 粉碎なし 2: 2 hr 3: 4 hr 4: 8 hr

8) 坂本, 窯協, 67, C 114 (1959).

9) 須藤, 下田, 西垣, 青木, 工化, 69, 119 (1966).

10) 久保, 工化, 64, 15 (1961).

この結合水はシリカゲル⁷⁾、 γ -アルミナ⁸⁾、粘土⁹⁾等の結合水と同様に種々の結合エネルギーで結合しているものと考えられる。

結合水はフェライト粉体と水との単なる化学反応によって生成されたものではない。それは、フェライト粉体を 100°C の沸騰水中で 8 時間煮沸した試料でも結合水は生成しなかったという別の実験から確認された。結局、結合水は粉砕に伴う機械的エネルギーによってフェライト粉体と水とがメカノケミカルリアクションを起こして生成したものと考えられた。

ここで、150~900°C までの結合水による減量 ΔW を気体吸着法から得られた比表面積 S_w で割って単位表面積当りの減量を求め、さらにこの量を単位表面積 100 Å² 当りの水酸基の数で表わすと、表 1 に示したように実に 45~47 個になる。この値は結晶学的にみた場合に表面のみに保持される OH 基の数の数倍の値にもなる。したがって結合水は、粒子表面のかなり内部までも入り込んでいることがわかる。

表 1 湿式粉砕したマンガンマグネシウムフェライト粉体の結合水の量、比表面積、100 Å² 当りの OH 基の数

試料 (粉砕時間) (hr)	150~900°C までの減量 ΔW (wt %)	比表面積 S_w (cm ² /g)	100 Å ² 当りの OH 基の数として (個/100 Å ²)
0	0	4.37×10^4	0
2	0.89	6.75 //	47
4	1.15	9.06 //	45
8	1.73	13.7 //	45

3.2 X線分析

熱分析の結果から、粉砕によって粒子表面に内部構造と異なる表面層が形成されたことがわかった。X線分析においては、粒子表面に生成した disordered lattice、すなわち粉体内部の正規の結晶構造に対して偏倚したものやまったく無定形の構造が検出される^{6,10)}。

図 2 に粉砕したフェライト粉体の X 線回折ピークを示した。粉砕時間とともに X 線回折強度は小さくなっている。X 線回折強度の大きさは粉末の粒度、充填状態によっても変わるはずであるので、一概に粒子表面の結晶構造によるものと考えるのは正しくは

図 2 粉砕試料の X 線回折ピーク
1: 粉砕なし 2: 2 hr 3: 4 hr 4: 8 hr

図 3 8 時間粉砕後加熱処理した試料の X 線回折ピーク
1: 加熱なし 2: 500°C 3: 700°C 4: 900°C

ないが、一応図 2 の結果から、粉砕によって粒子表面に結晶構造の乱れた層が形成されたことが考えられる。

図 3 に 8 時間粉砕後加熱処理した試料の X 線回折ピークを示した。結合水の脱離に伴って表面薄層は変化し、粉砕前の値に回復する。なお、いずれの試料も、格子定数、半価幅に変化はなかった。

3.3 粉体真比重

粉砕によって生じた表面薄層の比重が内部のフェライトの比重と異なれば粉体真比重は変化するはずである。そこで各試料の粉体真比重の測定を行なった。

粉砕時間と粉体真比重の関係は図 4 のとおりで、粉砕時間とともに粉体真比重は小さくなり、8 時間粉砕では約 3% 小さくなっている。この値は比重 4.5 のフェライト中に、比重 1.0 の水が 1.73% も入っていることから考えると妥当な値である。また、8 時間粉砕した試料を加熱処理すると、図 5 に示したように結合水のはぼ消滅した 700°C 付近では粉体真比重はほぼもとの値に回復する。

図 4 粉砕による粉体真比重の変化

図 5 8 時間粉砕した試料の加熱処理による粉体真比重の変化

このような粉砕に伴う比重の低下について、Ray (1922) はシルバーサンドを 15 時間粉砕したところ比重は 2.638 から 2.528 に低下し、結晶質の一部（かれらは 18 時間で 31% といっている）が非晶質に変わったことを見出しているし、また石英、酸化亜鉛の粉砕においても比重が低下した例がある⁶⁾。

以上のことから、湿式粉砕によって比重の若干小さい結合水層が粒子表面に生じ、加熱処理によってそれが消滅していくと考えられる。

3.4 粉体磁気特性

粉砕したフェライト粉体の飽和磁化を測定することによって、スピネル構造がどの程度破壊されているかの推定を行なった。

図 6 に粉砕時間と飽和磁化の関係を示したが、ほとんど変化はみられなかった。それゆえ結合水を含む乱れた層は粒子表面のごく薄い部分のみであるか、あるいは粉砕によってスピネル構造中の酸素イオンの一部が水酸イオンに変化しても、磁性にはほとんど影響がないことによるかである。なお、水酸化物からフェライトを合成する研究においても、 OH^- 置換と磁性との関係はまだ明らかにされていない。

図 6 粉砕による飽和磁化の変化

3.5 酸溶解性

粉砕によって粒子表面に格子不整を伴った弛緩部分が生成すれば、そこにある金属イオンの酸溶解性は異なるはずである。そこで各試料につき 0.1 N 酢酸に対する酸溶解性を調べた。

分析の結果、いずれの試料も、マグネシウムのみが検出され、鉄、マンガンは検出されなかった。これは西野、茂木¹¹⁾がマグネシウムフェライトでは 0.1~1.0 N 酢酸にはマグネシウムのみ溶出するという実験結果にあるように、マグネシウムフェライトの特異性によるものであろう。

図 7 に粉砕時間を変えた試料のマグネシウム溶出量を示した。粉砕時間の長い試料ほどマグネシウム溶出量は多い。ここで各試料のマグネシウム溶出量を気体吸着法から得られた粉体比表面積で割り、さらに単位表面積 $100 \text{ \AA}^2$ から溶出したマグネシウム原

図 7 粉砕試料のマグネシウム溶出量
0.1 N CH_3COOH 100 ml, 試料 1 g

図 8 粉砕試料の単位表面積 $100 \text{ \AA}^2$ から溶出したマグネシウム原子の数

子の個数を計算してプロットすると図 8 のようになる。粉砕した試料では粉砕しない試料よりも数倍も多く、しかも粉砕時間に関係なくほぼ一定値を示した。そしてそれらの値は、粉砕しない試料では結晶学的にみて粒子表面に露出しているマグネシウム原子の個数にはほぼ相当するが、粉砕した試料では粒子表面層の内部も含む部分から溶出していることになる。このように、粉砕された試料のマグネシウム溶出量が異常に多い理由は、恐らく粉砕によって粒子表面に格子不整を伴った弛緩部分が生成し、そこにあるマグネシウムが活性化されたものと考えられる。

4 考 察

マンガン-マグネシウムフェライト粉体を湿式粉砕すると、粉砕に伴う機械的エネルギーによってフェライトと水とがメカノケミカルリアクションを起こし、フェライト粒子表面に結合水層が形成されることがわかった。そして熱天秤による脱水量と気体吸着法による比表面積の結果から、この結合水層の厚さは、粉砕時間、粒径に関係なく、ほぼ一定値を示したことは興味ある現象である。

結合水は、シリカゲルなどのように粒子表面の OH 基のみによることも考えられるが、単位表面積 $100 \text{ \AA}^2$ 当りの OH 基の数に換算すると 45~47 個になることから、結晶学的にみて粒子表面の OH 基のみによると考えることはできない。すなわち図 9 にマグネシウムフェライトの構造模型を示したが、これを 3 次元に拡大し、各面から切り取って $100 \text{ \AA}^2$ の広さの面積に露出する酸素原子の数を調べると最大 13 個程度であり、この酸素原子の全部が

図 9 マグネシウムフェライトの構造模型

OH 基になったとしても 45~47 個なる値と比較して数分の 1 にしかない。それゆえ、水はスピネル構造中の酸素イオンに水酸イオンとして置換し、かなり深く浸入しているようである。ど

11) 西野、茂木、窯協, 68, 153 (1960).

のような形で置換しているかは明らかにできなかったが欠陥構造をとっているであろう。

それでは、マンガン-マグネシウムフェライト中のどの成分が結合水層生成に寄与しているだろうか。それを調べるためにマンガンフェライトおよびマグネシウムフェライトの原料を湿式混合後、マンガンフェライトは 1200°C で 2 時間、マグネシウムフェライトは 1350°C で 5 時間仮焼して合成し、それぞれボールミルで 20 時間湿式粉碎後、それぞれの試料の熱分析を行なった。その結果、図 10 に示したように結合水層の生成はマグネシウムフェライト粉体のみにみられ、マンガンフェライト粉体にはみられなかった。それゆえ、マンガン-マグネシウムフェライト中のマグネシウムが結合水層生成と密接な関係があることがわかった。マグネシウムのこのような性質は、本来酸化マグネシウムが水と反応し易い性質のあること、マグネシウムイオンはマンガニオン、鉄イオンに比べて陽イオンの水和性が著しく強いという結果ともよく一致する。

図 10 湿式粉碎したマンガンフェライト粉体およびマグネシウムフェライト粉体の熱天秤曲線

1: MnFe_2O_4 粉体 2: MgFe_2O_4 粉体

ここで、結合水層の生成がフェライト中に遊離している酸化マグネシウムと水との反応によっているのではなかろうかという疑問に対しては、

1: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO}$ による減量では、図 11 に示したような 300~400°C にかけて急激な減量があるのに対し、湿式粉碎した

図 11 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO}$ の熱天秤曲線

マンガン-マグネシウムフェライト粉体では図 1 に示したようにだらだらした変化を示し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO}$ にみられるような急激な変化はなかったこと。

2: Paradino ら¹²⁾の結果によると、マグネシウムフェライトでの酸化マグネシウムの固溶限界は 1000°C 以上では不変で全部固溶することが明らかにされており、著者がその条件を満たしている 1350°C で 5 時間仮焼して合成したマグネシウムフェライト粉体においても図 10 に示したように湿式粉碎による結合水層生成が認められたこと。

3: 本組成のマンガン-マグネシウムフェライトは酸化マグネシウムが遊離しない組成であること。

などの理由から、単にフェライト中に遊離している酸化マグネシウムと水との反応によるものではなく、フェライトのスピンル構造中のマグネシウムと水との反応によるものである。なお、前述のマグネシウムフェライト粉体、マンガンフェライト粉体以外のフェライト粉体、例えば亜鉛フェライト粉体、リチウムフェライト粉体などについても湿式粉碎に伴う結合水層生成の有無を確かめたが、これらのフェライト粉体には認められなかった。

図 12 湿式粉碎した MgCr_2O_4 粉体および MgAl_2O_4 粉体の熱天秤曲線

1: MgCr_2O_4 粉体 2: MgAl_2O_4 粉体

そこで、湿式粉碎によって結合水層が生成するのは、スピンル構造を持ちマグネシウムを含む化合物に起こることが考えられたので、それらの化合物のうち MgAl_2O_4 、 MgCr_2O_4 についても実験を行なった。 MgAl_2O_4 および MgCr_2O_4 の合成は、原料を湿式混合後 1500°C で 4 時間焼成して合成し、それを高アルミナ質磁器のボールミルで 30 時間湿式粉碎して作成した。この試料を熱分析したところ図 12 に示したように結合水の脱離による減量がみられた。以上の結果のように、湿式粉碎によって結合水層が生成するのは、 MgFe_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 MgCr_2O_4 などのようにスピンル構造を持ちマグネシウムを含んでいる化合物に起こることがわかった。

(1968 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演)

12) A. E. Paradino, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 183 (1960).