



Title	水熱条件において合成したニッケルフェライトの構造分析
Author(s)	諸住, 高; Morozumi, Takashi; 藤井, 達陽 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 141, 183-191
Issue Date	1988-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42113
Type	departmental bulletin paper
File Information	141_183-192.pdf



水熱条件において合成したニッケルフェライト の構造分析

諸 住 高 藤 井 達 陽 *
小 崎 完 ** 大 橋 弘 士
(昭和63年 3 月31日受理)

Structural Analysis of Hydrothermally Synthesized Nickel Ferrite

Takashi MOROZUMI, Tatsuhiro FUJII, Tamotsu KOZAKI
and Hiroshi OHASHI
(Received March 31, 1988)

Abstract

Nickel ferrite was prepared by hydrothermal treatment of hydrolysis products of mixture of nickel chloride and ferric chloride solutions, and characterized by X-ray diffraction, SEM observation, and Mössbauer spectroscopy.

The samples, treated at 75°C for 96 hours, showed only a weak indication of a peak at the strongest position in the X-ray diffraction pattern of nickel ferrite. X-ray diffraction patterns showed nickel ferrite formation above 100°C.

Formation and growth of nickel ferrite particles was virtually complete within 24 hours at temperatures between 100 and 250°C. The average particle size was from 15 to 35 μm with a maximum from 100 to 200 μm . Below 150°C the particles were angular, after 72h at 200°C they were spherical, and after preparation for prolonged duration at higher temperatures they were platelike, due to cleavage. Since the patterns were quite similar to those of magnetite, nickel ferrite could not clearly identified by X-ray diffraction. Mössbauer spectroscopy, however, gave clear evidence of nickel ferrite at all temperatures above 100°C. This suggests the possibility of nickel ferrite formation through corrosion of Ni-containing steels in the environment of water coolant circuits of nuclear reactors.

1. 緒 言

ニッケルフェライトは発電用原子炉の水冷却回路中において発生し、マグネタイトなどの鉄酸化物とともに、クラッドの構成成分となっている。マグネタイトと比べ、化学除染剤の水溶液に

原子炉材料学講座

* 現在 株式会社ほくさん

** 現在 日本原子力研究所

対する溶解性が悪く、冷却回路の化学除染にあたって問題となる物質であるとされている。この物質は酸化ニッケルと酸化鉄の間の固相反応によってもつくられるが、その生成温度は700℃以上とも言われており、少なくとも、原子炉の冷却回路内の温度よりもはるかに高い温度となっている¹⁾。しかしながら、実際の原子炉から採取されるクラッド試料の中にその存在が認められており^{2,3)}、また、模擬条件での試験では200℃付近での発生が報告されている⁴⁾。このことは、水熱条件が何らかの促進効果をもたらしていることを示唆しているが、なお、この反応の詳細と機構については不明のことが多い。ニッケルフェライトの生成は、そもそも、ステンレス鋼のようなニッケルを含有する鋼の腐食が発端となっていることは疑いの余地がないが、この腐食反応の直接の生成物である鉄およびニッケルの水酸化物あるいはオキシ水酸化物が、このスピネル化合物の前駆物質になることも当然予想される。

本研究では、この反応経路の可能性を実証するため、ニッケルおよび鉄塩の加水分解生成物間の水熱反応によりこの物質が生成する条件を調べるとともに、メスバウア分光法等の諸方法により生成物の構造分析を行い、生成機構を探求するための基礎資料を得ることを意図した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

塩化ニッケルと塩化第二鉄の混合水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に添加することによって加水分解して得た生成物を、オートクレーブ内で脱酸素条件下で水熱処理する方法によって試料を調製した。5.9gの $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と13.5gの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を100mlの水に溶解し、さらにこの混合溶液を2.5mol/lのNaOH水溶液100mlに強くかき混ぜながら添加し、褐色の沈殿を得た。上澄み液に AgNO_3 溶液を加えて塩化物イオンが検出しなくなるまで、この沈殿を蒸留水により繰り返しデカンテーション水洗を行った。

水洗を終った試料は、テフロン製の試験管(270ml容)に入れ、それを完全に覆うに十分な量の水を加え、オートクレーブ中に入れた。さらに、試験管とオートクレーブの間には100ml程の水を満たした。オートクレーブには蓋をしてから、アルカリ性ピロガロール液で洗浄して酸素と二酸化炭素を除去した窒素ガスを12時間にわたって吹き込んで脱酸素した。この処置が終わったところで、オートクレーブの温度を100~250℃の所定値まであげ、12~96hの所定時間保持した。加熱処理後の試料は、空気乾燥器の中で80℃において12h以上保持して乾燥し、所定の特性試験までの間保存容器中に密封保存した。ただし、100℃以下の合成実験の場合には、オートクレーブの代りに所定温度の恒温槽に漬けた四ツ口ガラスフラスコを反応容器として使用した。

2.2 試料の構造分析

X線回折とメスバウア分光法により試料の構造分析を行い、外見観察には走査電子顕微鏡を使用した。

X線回折は、Co-K α 線とFeフィルターを用いて、加速電圧30kVおよび電流10mAで行った。メスバウア分光は、面積3.14cm²の窓にシリコングリース中に均一に分散させた酸化物試料50mgをマウントし、⁵⁷Coを線源として、室温において透過法により行った。異性体シフトはFeを基準として表示した。

走査電子顕微鏡観察は酸化物試料をドータイトで試料台に固定し、金を蒸着して行った。

3. 結 果

反応後の容器内の溶液の外観を見たところでは、加熱温度によって差異が認められた。200℃以上の温度に加熱した場合には、黒色生成物として沈殿し溶液中には残留物が無く、上澄みは無色透明であった。150℃以下の加熱温度の場合には、上澄み液の中には未反応物が残留しており、褐色を呈していた。沈殿物を X 線回折、走査電子顕微鏡観察およびメスバウァ分光測定により同定および構造解析を行い、次の諸事実を明らかにした。

3.1 X 線回折による生成物の同定

各種条件の水熱処理によって得た試料について X 線回折を行い、反応生成物の同定を試みた (Fig. 1)。

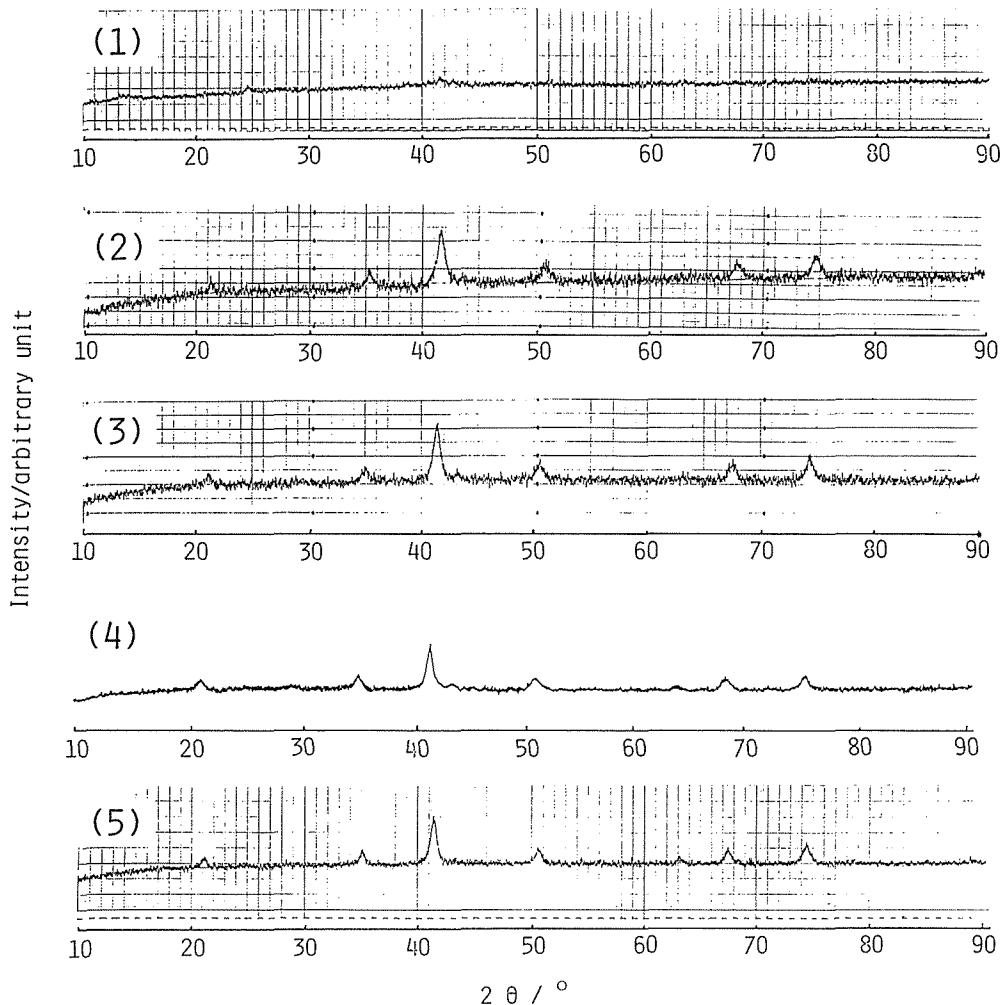


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples prepared by heating stoichiometric nickel and ferric hydroxide precipitates (1) at 75℃ for 96h; (2) 100℃, 24h; (3) 150℃, 24h; (4) 200℃, 48h; and (5) 250℃, 96h.

75℃の水中で24h水熱処理した試料は、水熱処理前の試料と同様に、ほとんど明瞭な回折ピークが見られず、96h処理の後やっと最強のピーク位置のところに痕跡的なピークが現われたに過ぎなかった。

これに対し、100℃以上250℃までの温度において加熱した試料では、いずれも、共通する位置に共通する強度の順位で明瞭な回折ピークを示した。どの温度でも、24hの加熱でピーク強度はほぼ一定のレベルに達しており、それ以上長時間の加熱を行ってもピーク強度の増大は僅かかほとんど見られなかった。フェライト化はこの時間内に事実上終了していることを示唆している。

ASTMカードのデータを参照すると、 NiFe_2O_4 は Fe_3O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と酸素原子の配置がほとんど同じであるために、主要な回折ピークの位置と強度の順位が良く似ており、一般的には、区別しにくい部類に入るが、子細に観察するとこれらにわずかな差異が見られる。また、(311)面間隔(0.2513~0.2536nm)から求めた格子定数は0.8335~0.8412nmの間にあり、これらの値は定比の Fe_3O_4 の格子定数よりもはるかに小さく、 NiFe_2O_4 のそれに極めて近い。これらの検討結果から、 NiFe_2O_4 が上記の温度域において生成していると推論した。

比較のため、塩化第一鉄と塩化第二鉄の混合水溶液をアルカリ中和して共沈させ、その沈殿物をオートクレーブ処理する実験を行ったが、共沈直後のその生成物中に Fe_3O_4 の回折線がわずかながらも現われており、250℃の水熱処理によってより明瞭なものとなった。この生成物の外見は、ニッケルフェライトのそれとは全く異なるものであった。ちなみに、 NiFe_2O_4 と Fe_3O_4 の識別は、最終的には、後述のメスバウアー分光測定によって可能である。

3.2 走査電子顕微鏡観察

75℃ないし250℃の種々の温度において種々の時間にわたって水熱処理した試料の形状、大きさなどの観察を走査電子顕微鏡によって行った結果、次のようなことが明らかになった。代表的な試料の走査電子顕微鏡写真をFig. 2に示す。

生成物は平均直径で15から35 μm の粉末状であった。勿論、粒径は広がった分布をもっており、最大径でみると100から200 μm までに達している。平均径でみると、例えば200℃の温度の場合、水熱処理の時間24hでほとんど一定の大きさにまでなっており、それ以上の時間をかけても粒子の成長はほとんど起こっていない(Fig. 3)。また、例えば24hというように、一定の処理時間をとってみると、温度が高くなるほど粒子が大きく成長する傾向が見られる(Fig. 4)。

粒径変化のほか粒子形状についてみると、次のような特異な変化がみられた。150℃以下の温度では、粒子は微細な角張った不規則な形をしているが、200℃では、角がとれて丸味をおびるようになり、72hの処理ではほとんどの粒子は球状になっていた。さらに、長時間の処理かまたはより高温度の処理をしたものは、この球状粒子がある特異の面でへき開して板状となるという形状変化がみられた。以上のようにニッケルフェライト粒子の形状はその成長の過程で複雑に変化することがわかったが、実機から採取される試料についてその点に注意して形状観察をすれば、そのニッケルフェライト試料が粒子成長のどのような段階にあるかを判断する有力な資料となり得る。

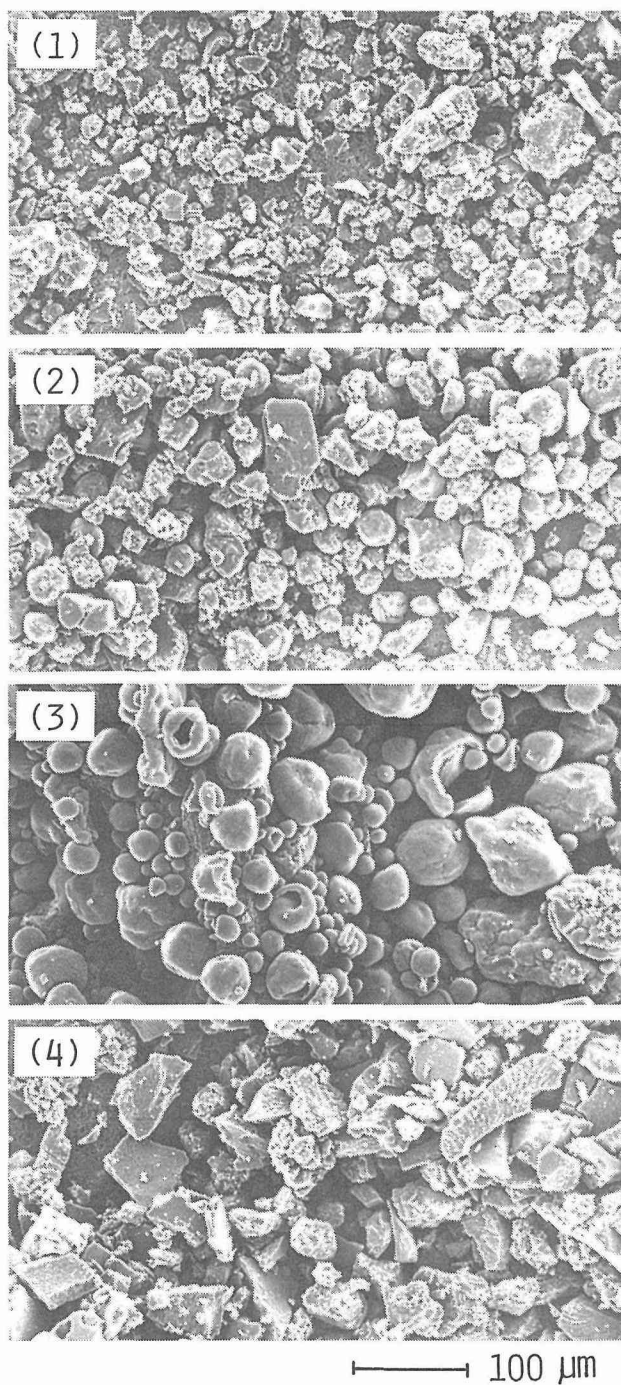


Fig. 2 Scanning electron micrographs of nickel ferrite prepared (1) at 150°C for 24h; (2) 200°C, 24h; (3) 200°C, 72h; and (4) 250°C, 24h.

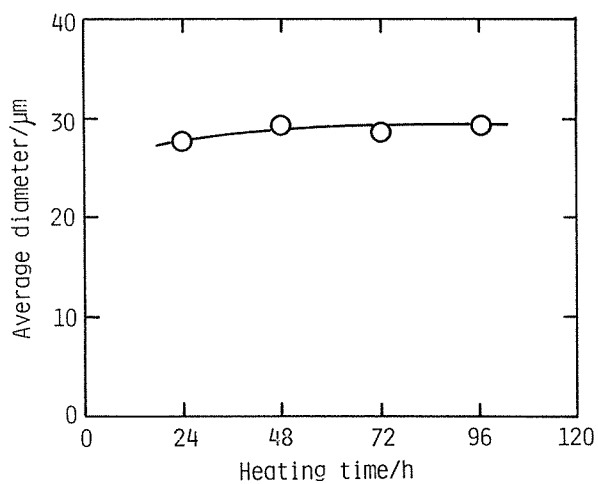


Fig. 3 Average particle size of nickel ferrite and heating time at 200°C.

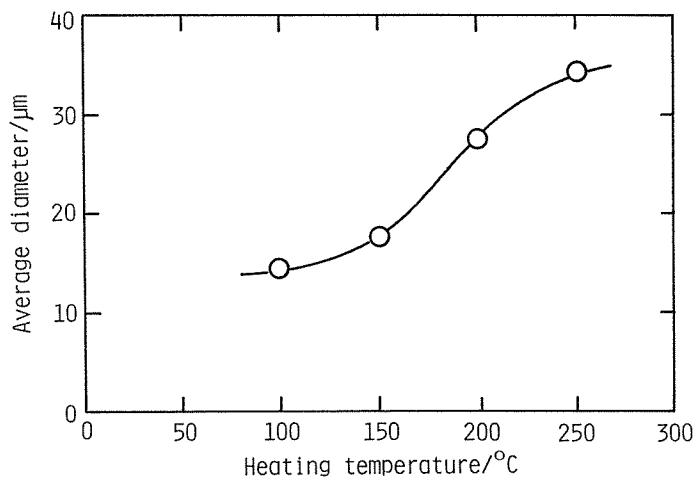


Fig. 4 Average particle size of nickel ferrite and heating temperature. Heating time 24h.

3.3 メスバウア分光測定の結果

Fig. 5は75℃から250℃までの4温度において調製した試料の透過法によるメスバウア分光スペクトルである。200℃および250℃処理の試料では、一見したところでは、6本1組のはっきりした磁気分裂型のスペクトルが得られているが、100℃以下の試料では磁気分裂型スペクトルの形は崩れるか消滅している。残っていても、各ピークの半値幅が増大して、裾のところで重なり合うようになり、結晶構造の乱れの影響を現わしている。75℃処理の試料の場合には、磁気分裂型のスペクトルは完全に消滅しており、その代わりに、2本1組の四極子分裂型のピークが中央の部

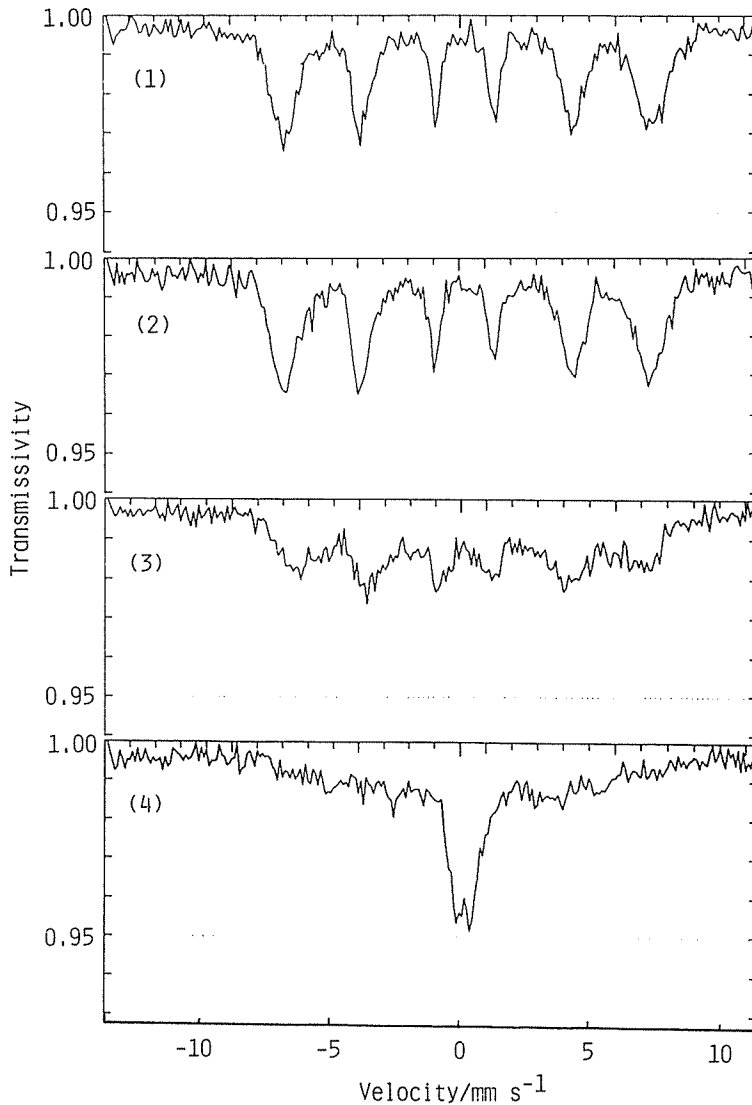


Fig. 5 Transmission Mössbauer spectra measured at room temperature for nickel ferrite prepared (1) at 250℃ for 96h; (2) 200℃, 72h; (3) 100℃, 24h; and (4) 75℃, 24h.

分に現われている。この常磁性はニッケルフェライト粒子、鉄の酸化物あるいは α -オキシ水酸化物の微細化（おそらく10nm程度の大きさ）による超常磁性化によるものか、 β -あるいは γ -オキシ水酸化鉄などの常磁性化合物の形成によるものである。このメスバウアスペクトルの詳細な解析が必要である。

上図の試料に対するメスバウアパラメータの値を Table 1 に示した。

Table 1 Mössbauer parameters of nickel ferrite determined from room temperature measurements.

Preparation		Isomer shift /mm s ⁻¹	Quadrupole splitting /mm s ⁻¹	Internal magnetic field/kOe
Temperature /°C	Time /h			
250	96	1) 0.22	-0.05	488
		2) 0.22	-0.05	461
200	72	1) 0.24	-0.05	488
		2) 0.22	-0.05	468
100	24	1) 0.34	0.00	463
		2) 0.35	0.14	398
75	24	0.17	0.54	

200°Cおよび250°C処理の試料では見かけ上6本1組の吸収スペクトルとなっているとしたが、スペクトルの半値幅がやや広過ぎるので、むしろ6本ピークが2組重なったものとみなした方がよい。マグネタイトの場合には、八面体位置のFe³⁺とFe²⁺の間に電子ホッピングと呼ばれる効果が起こり、電子ホッピングしている鉄イオンと、これに与れない八面体位置の残りの鉄イオンと四面体位置のFe³⁺が、異なったそれぞれ6本ずつの磁気分裂型のスペクトルを示し、一部重なり合うところもあって、見かけ上合計9本1組の吸収スペクトルが観測される。

ニッケルフェライトの場合には、四面体位置と八面体位置のそれぞれにFe³⁺が入っており、八面体位置のFe³⁺には電子ホッピングを生ずる鉄イオン対(Fe²⁺)が存在しないが、四面体位置と八面体位置ではFe³⁺の周囲の化学的環境にわずかな差異があり、それぞれが6本1組のスペクトルを与えるはずである。しかし、各位置のFe³⁺の周囲の化学的環境の差異はそれほど大きくはなく、見かけ上6本1組の吸収スペクトルとなる。このようなスペクトルの特徴的な差異によって、ニッケルフェライトとマグネタイトの区別がつけられる。酸素原子格子における原子配列の点から見ると、これらのスピネル化合物の結晶格子は γ -Fe₂O₃のそれに似ている。特に、ニッケルフェライトの内部磁場の値について、大きくても490kOeという γ -Fe₂O₃のそれに近い値が得られたことは十分うなずける。ちなみに、 α 型のヘマタイトの場合には520kOeと、これよりもかなり大きな値が見出されており、ニッケルフェライトはこれとかなり異なる内部磁場を持つことが分かった。Baumingerら⁵⁾はNiFe₂O₄のメスバウア吸収スペクトルを6本1組として解析しているが、RushとSegal⁶⁾は6本2組として解析している。しかし、いずれも高温において焼成して調製したNiFe₂O₄についての測定であって、水熱合成によって得られたNiFe₂O₄についての測定ではない。著者らは6本2組として解析してTable 1のメスバウアパラメータを得た。200°Cと250°Cの試料間には差異が見られず、100°Cの試料では内部磁場が200°Cと250°Cの試料の場合よりも低い。いずれの試料についても内部磁場はRushとSegalによって得られているものよりも低い。しかし、

試料の前歴によってメスバウアスペクトル上に差異が現れ得るので、試料の前歴とメスバウアパラメータとの対応についてはさらに詳細な検討が必要である。

超常磁性体の異性体シフトの値は 0.17mm s^{-1} 、また、四極子分裂の値は 0.54mm s^{-1} で、著者がオキシ水酸化鉄について得たものと同程度であった。

4. 考 察

Rummery と MacDonald⁷⁾により、298.16K から573.16K までの温度域における、NiO と α -Fe₂O₃ からニッケルフェライト NiFe₂O₄ を生成する反応の自由エネルギー変化を示す表式が次のように与えられている。

$$\Delta G^\circ = -15.38 + 14.53 \times 10^{-3} T \log T - 49.06 \times 10^{-3} T \quad [\text{kJ}]$$

これによると、 ΔG° はこの温度範囲で -19.29kJ から -20.53kJ までの間でわずかに変化するのみであり、常に負の値を持ち、NiFe₂O₄ が安定化学種であることを示している。したがって、773.16 K という高い温度でも、酸化ニッケルと酸化鉄の乾燥条件での固体反応によって、フェライトの生成を見ないことは、明らかに、熱力学的理由によるものではなく、鉄およびニッケルイオンの固体内相互拡散とか、フェライト結晶の成長などの諸過程にかかわる速度論的制約が強く働いている結果と考えると良からう。この反応の制約原因がどのようなものであるかについては、まだあまり明らかにされてはいない。

一方、本研究における水熱条件では、473.16K あるいはそれ以下の温度においてもニッケルフェライトの生成がみられたが、熱力学的には必然性をもつものである。問題は、何故、水熱条件が律速段階の制約を取り除くかということである。高温高压水中という特殊条件が、Ni イオンと Fe イオンの相互拡散、あるいは NiFe₂O₄ の結晶生成と成長を促すのか、ニッケルと鉄の水酸化物あるいはオキシ水酸化物の共沈を経て加熱脱水によりフェライト化するのに特に都合がよいのか、また他の何等かの要因が働くのか、種々の原因による可能性が考えられる。このうち、共沈を経て加熱脱水する過程は、原子炉冷却水回路のニッケル含有合金が腐食し、加水分解し、水熱作用により変成する過程を模擬するものとして、その成否が特に注目される。もし、このような過程が可能であるとすれば、実機の冷却水回路中でこの生成物が見出される事実の説明が可能であるばかりでなく、その反応機構を解明する有力な手がかりを与えてくれることとなる。今後、さらにこの点を検討する。

参 考 文 献

- 1) 田崎潤三, 出石豊彦: 名古屋工業技術試験所報告, 7, 833 (1958).
- 2) T. E. Rummery: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, BNES, London, p. 239 (1978).
- 3) Y. L. Sandler: Corrosion (NACE), 35, 205 (1979).
- 4) 加藤俊二, 原田一行, 和田邦久: 電力中央研究所報告, 283043 (1984).
- 5) R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, E. Segal: Phys. Rev., 122, 1447 (1961).
- 6) D. F. Rush, D. L. Segal: AERE-R 10521 (1982).
- 7) T. E. Rummery, D. D. MacDonald: J. Nucl. Mater., 55, 23 (1975).