

γ-アルミナの変態について

李 海 洙・一 色 貞 文

まえがき

アルミナ (酸化アルミニウム Al_2O_3) には性質の違いいくつかの種類があって、その性質に応じて工業的に広く利用されている。たとえばアルミナの水化物を適度の温度で焼成すると、著しい吸湿性を示すのでその性質を利用して乾燥剤に、あるものは触媒作用があるので触媒¹⁾、またモース 9 度という硬度を持つものがあるのでそれは研磨材として²⁾、その他、耐火材、電気の絶縁用材³⁾、サファイア、スピネルなど人造宝石の製造等々⁴⁾ 広く用いられている。さらに近年に至っては窯業の目覚ましい発展に伴いアルミナの結晶性とその性質に注目され、適当な結合剤を使用しアルミナを焼結して、ち密でしかも硬い強じんな焼物を得るための研究が盛んになっている^{5), 6), 7), 8)}。こうした研究の成果は、これまでの超硬合金工具の性能に代るべきアルミナのセラミックス工具への進歩をもたらした¹⁰⁾。以上述べたようにアルミナの需要とその用途は日に日に増大する傾向にあるが、いまなおアルミナ本体に関する研究には多くの問題を残しており、特にアルミナの相変態とその機構について研究者の注意を引いている。

従来の研究経過

次にこれまでなされてきたアルミナ相変態の研究を歴史的な観点から考察してみることにする。その前にアルミナ水化物の表示法が各研究者によってまちまちなので便宜上それを分類しておく。

A 3 水化アルミナ

- 1) 3 水化 α-アルミナまたはギブサイト (gibbsite)
- 2) 3 水化 β-アルミナまたはバイヤライト (bayerite)

B 1 水化アルミナ

- 1) 1 水化 α-アルミナまたはベーマイト (boehmite)
- 2) 1 水化 β-アルミナまたはダイアスポア (diaspor)

1939 年秋山氏¹¹⁾ はアルミナ水化物について熱変態の実験を行ない、その過程には α-, β-, γ-, ε- の相変態が存在することを確認すると同時に、 CaCO_3 、 LiCO_3 、 K_2CO_3 および Na_2CO_3 の添加が相変態に及ぼす影響等を調べた。そうして γ-アルミナは、塩化アルミニウムとア

ンモニアから作ったアルミナ水化物を、500~1,100°C に加熱した場合得られ、β-アルミナは石灰を 1% 以上、ε-アルミナは MgO または Li_2O を約 2% 以上もしくは K_2O を 3% 以上を含む場合に得られるものであり、そのいずれもアルミナ変態の一つだと報告している。

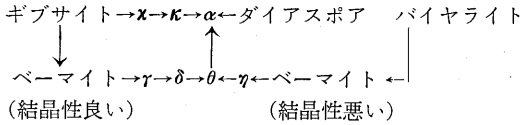
1945 年と 1949 年に Jellinek ら^{12), 13)} は 3 水化アルミナを焼成して得たという γ-アルミナと、硝酸アルミニウムをアンモニア水で沈殿させて作ったアルミナゲルを焼成して得た γ-アルミナとを X 線的に解析した結果、γ-アルミナは 800~1,000°C の温度範囲で焼成して行くと、結晶性が良くなると共に結晶粒も増大することを小角散乱法を用いて結論した。また一方 Brill¹⁴⁾ および Hägg¹⁵⁾ らが γ-アルミナの結晶構造をスピネル型の立方格子と考えていたのに対し、この実験では格子常数 $a=8.48\text{Å}$ の単純な立方格子と仮定して求めた密度の理論値と実測値が良く一致したので、γ-アルミナの結晶構造は上述の単純な立方格子をもつのではないかといっている。以上のようにこれまでの γ-アルミナについては多論多説でその変態にはまだ多くの未解決部分があった。

その後 1950 年 Stumpf ら¹⁶⁾ は水化アルミナの熱変態を研究して、これまで γ-アルミナ相と称していた領域には、まだわかっていなかった別の相変態があることを確め、アルミナ水化物の熱変態には 7 種の変態すなわち α-, γ-, η-, δ-, θ-, κ- および α'-アルミナ変態があるという画期的な結果を発表して、この研究分野に大きな影響を与えた。その結果次のような系列で各アルミナ水化物は終局の変態 α'-アルミナに移行することを結論した。

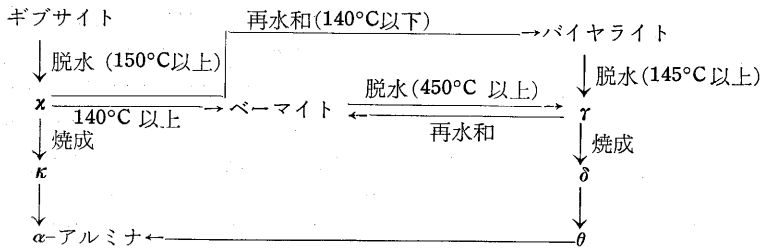
- 1) ギブサイト→ベーマイト→α→γ→κ→θ→α'.
- 2) バイヤライト→ベーマイト→η→θ→α'.
- 3) ベーマイト→γ→δ→θ→α'.
- 4) ダイアスポア→α'.

そしてこの変態系列中 α-, γ-, および η-変態の X 線回折縞は、常にボケた巾の広い線の現われるのが特徴で、その成因は結晶粒の細かさによるものだろうと述べている。さらに 1951 年に Thibon ら¹⁷⁾ は Stumpf らの研究結果を再確認した。

その後 Brown ら¹⁸⁾ はギブサイトの熱分解による変態を研究して、他のアルミナ水化合物よりもいっそう複雑な変態を持っていることを明らかにし、そして次に示すような各アルミナ水化物の変態系列を提示した。



この研究ではギブサイトの一部は 200~300°C の間でベーマイトに分解し 330°C あたりではベーマイトに分解しなかったギブサイトが突然 x-アルミナに分解する。それからは独自の変態過程に従って α-アルミナへ変態すると結論している。だがこの二つの過程で変態する因子がなんであるかはわかっていなかったようである。一方ダイアスポアとバイヤライトは Stumpf らの報告と同一の変態系列であるがバイヤライトからのベーマイトはギブサイトからのベーマイトより結晶性が悪いと報告している。続いて Day ら¹⁹⁾ はギブサイトとバイヤライトの変態を研究して次のような変態系列を提示した。



この図から明らかなように、これまでの研究とは多少違った結果になっている。特にバイヤライトは γ-変態を経て δ-変態に達するという点と、x-変態が 140°C 以下の温度でバイヤライトに再水和し 140°C 以上ではベーマイトに再水和するという結果を得たことは注目に値する。

なおこの一連の研究結果に対しギブサイト、バイヤライト、ベーマイトはいずれも 800°C で γ-アルミナに変態し、それからは共に同一結晶系を持つ中間過程 β_1, β_2 という変態を経て α-アルミナに達するという違った見解を述べた研究者²⁰⁾ もいる。そうしてここでの表示は Stumpf らのはと異なっているが本報では Stumpf らの表示法をとった。

以上のような考察からわかるように Stumpf ら以前の研究者は相変態をずっと簡単な分類でその性状および結晶構造を論じていたように思える。Stumpf ら以後に至ってようやく γ-アルミナ相を他の相と区別することができ、その生成条件もわかるようになってきた。しかしまだまだ多くの問題を残している。そのことは第 1 表に示すように何人かの研究者によって報告された γ-アルミナの格子面間隔 d の実測値の相異からも十分理解できる。また

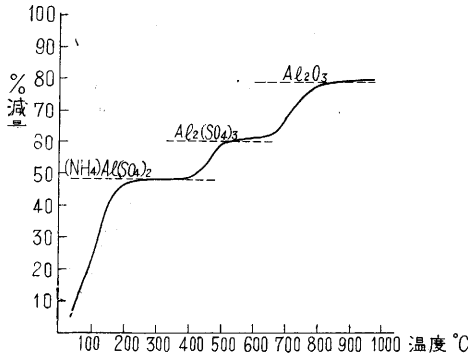
Stumpf, Brown らの提出したバイヤライトの変態系列と Day らの提出した変態系列に違いのあることは、なお多くの研究実験の必要性を暗示しているといえよう、著者らはこうした考察を基礎にまず γ-アルミナに注意を傾けてみた。

岡田氏ら²¹⁾ はアルミナ水化物以外の化合物すなわちアンモニウムミョウバンの熱分解から γ-アルミナ単相を得ている。一方アルミナ水化物からの γ-アルミナ単相はベーマイトを焼成して得られることが何人かの研究者によって明らかにされたが、Day らはバイヤライトを焼成しても得られることを示した。そのいずれにせよ

第 1 表

秋山 (1)	Jelinek (2)	Stumpf	Brown	Day (3)	岡田
d (Å) 強度	d (Å) 強度	d (Å) 強度	d (Å) 強度	d (Å) 強度	d (Å) 強度
2.67 W	2.48 W	2.75 VW	4.50 W	4.54 W	4.15 M
2.42 W	2.33 VW	2.43 M	2.77 VW	2.79 VW	2.71 MW
2.26 W	2.14 VW	2.29 ₅ S	2.41 M	2.38 ₈ MS	2.42 M
2.09 VW	1.97 S	2.20 VVW	2.28 M	2.27 ₇ M	1.98 S
1.99 S	1.54 VW	2.09 ?	2.20 VVW	1.98 ₂ S	1.55 M
1.94 W	1.40 VS	2.00 S	2.09 ?	1.51 ₃ VW	1.40 S
1.71 M	1.23	1.96 ₅ M	1.98 MS	1.39 ₄ VS	
1.53 M	1.15	1.55 VW	1.95 M	1.22 VW	
1.39 VS	1.04	1.40 ₃ S	1.53 MW	1.13 ₉ W	
1.28 W		1.14 ₉ W	1.40 M	1.02 VW	
1.13 W		1.03 ?	1.39 S	0.98 ₅ VW	
		1.00 VW		0.91 ?	
				0.88 ₄ VW	
				0.83 ₂ ?	
				0.80 ₇ W	

ただし W: Weak V: Very S: Strong M: Medium
 (1): アルミナ水化物 1,100°C に 1 時間加熱したものを例示した¹¹⁾。
 (2): 硝酸アルミニウムの溶液をアンモニア水で沈殿させて作った試料を 800°C あたり 21 時間加熱したものである。なお d=1.40Å の線強度を 100 として他の線強度をその相対比で表わしていたものを W, V, S, M の表示法で書きかえた。
 (3): d=1.39₄Å の線強度を 10 として他の線強度をその相対比で表わしていたものを W, V, S, M に書きかえた。



第 1 図 アンモニウムミョウバンの熱分解曲線

アンモニウムミョウバンとアルミナ水化物からの γ -アルミナの生成条件を比較するとここに一つの疑問が生じてくる。すなわちアルミナ水化物は熱分解過程で水分を放出して γ -アルミナの変態に移行するのに対し、アンモニウムミョウバンは低温で結晶水を離水した後、硫酸アンモニウムを放出して無水硫酸アルミニウムとなり、それから SO_2 および SO_3 を放出して γ -アルミナに変態するというのである。すると両者は分解過程を全く異にして γ -アルミナに達しているということになる。このように違った分解過程で得たにもかかわらず各研究者は両者を同一の γ -アルミナとして扱っていることは不審に思える。

またアルミナ相変態に移行する前に水分を分解することなく α -アルミナ以外の相には多かれ少なかれ水分を残置させていることを灼熱減量の実験²²⁾や脱水機構の温圧の測定²³⁾から報告されている。そうしてこの水分が結晶構造の成因であるか否かはまだ明らかにされていないが、De Boer と Houben¹⁸⁾ がアルミナ水化物からの γ -アルミナ中に含まれる水分を結晶の成分として考え、 γ -アルミナは HAl_2O_5 の偽スピネル (Pseudo-Spinel) 構造をなしているかも知れないとほのめかしたことは興味がある。このことから推察されるようにアルミナ水化物の焼成過程で残留する水分が単なる結晶水としての結合でなく、より強い別の結合形式を取っているものとするなら、焼成で得られる終局の変態 α -アルミナに至るまでに生ずる他の変態は、残留水分に依存しているのではないかと考えられる。これに対しアンモニウムミョウバンは無水硫酸アルミニウムに達し SO_2 および SO_3 を放出して γ, κ 変態を経て α -アルミナに移行するが、この時アルミナ水化物と同様に γ, κ -アルミナには一定量の水分を残置させているのか否かは、それに関する報告が見当らなかったのではわからない。もし硫酸基を残置させているとすれば、変態の過程はアルミナ水化物の場合と違うわけで、その結果両者の γ -アルミナは完全に同一な変態でないか、あるいは別の変態であるかも知れない。そのためこの点を明らかにしたく二、三の点について考察し

てみることにした。これは γ -アルミナを正確に捕える一つの手がかりになると思う。その結果を次に示す。

γ -アルミナについての二、三の検討

著者らが用いた試料は次のようにして得た。まず純度 99.99% のアルミ

第 2 表 ベーマイト

試料番号	処理温度	処理時間
B-1	100°C	1 時間
B-2	300	"
B-3	400	"
B-4	500	"
B-5	700	"
B-6	800	"
B-7	850	"
B-8	900	"
B-9	1000	"
B-10	1000	3.5 "
B-11	1000	6 "
B-12	1100	1 "
B-13	1100	3 "
B-14	1150	1 "

ニウム板を苛性ソーダ溶液で溶解し、それを塩酸で中和沈殿させた。その沈殿物をろ過し数回水洗した後 100°C で離水させてベーマイトを得た。アンモニウムミョウバンは市販品を用いた。この試料を一定量ずつ取って開放された電気炉中で第 2 表および第 3 表に示すような処理温度と処理時間で焼成し、それを $\text{CuK}\alpha$ の特性 X 線で回折写真を撮り γ -アルミナの変態状況を追求した。これを写真 1, 2 に示す。これからもわかるようにベーマイトは 400°C あたりで γ -アルミナとして特徴ある d がそれぞれ 2.40, 1.99, 1.40 Å のボケた巾広い回折線

第 3 表 アンモニウムミョウバン

試料番号	処理温度	処理時間
A-1	0°C	1 時間
A-2	200	"
A-3	300	"
A-4	400	"
A-5	500	"
A-6	600	"
A-7	650	"
A-8	700	"
A-9	750	"
A-10	800	"
A-11	900	"
A-12	1000	"
A-13	1100	"
A-14	1125	"
A-15	1150	"
A-16	1180	"
A-17	1200	"
A-18	1250	"

が現われ始め γ -アルミナへの変態を示し、さらに加熱温度を上昇させて行くと 1,000°C 3 時間加熱で Stumpf らのいう δ -アルミナらしき変態を示した。アンモニウムミョウバンは 750°C あたりでいったん無定形となりそれから γ -アルミナへの変態に移行した。岡田氏らは 800~810°C で γ -アルミナに変態したと報告している。なお加熱温度の上昇と共に 1,125°C 一時間加熱で κ -アルミナに変態し始めたと思われるような回折線が現われた。これら二つの γ -アルミナの回折写真を比較してみると回折濃度の濃い d 2.40, 1.99 および 1.40 Å の線位置は両者とも同じであったが、その線は試料を皆同一条件で

第 4 表

1 水化 α -アルミナ 900°C	アンモニウムミョウバン 900°C
d (Å) 強度	d (Å) 強度
4.72 VW	4.50 ₆ VVW
2.74 ₆ VVW	2.77 VW
2.40 MS	2.41 ₇ MS
2.29 ?	2.29 W
1.98 ₅ S	1.99 S
1.52 ₈ ?	1.53 VVW
1.39 ₈ VS	1.40 VS
1.22 ??	1.22 VVW
1.44 ?	1.14 VW
1.03 VVW	1.03 W
0.99 ?	0.99 VVW
0.88 ₅ VVW	0.88 ₁ W

また一方アンモニウムミョウバンの
は1.14, 1.03, 0.99
および 0.88 Å の
回折線を現わした
にもかかわらずペ
ーマイトからは
ほとんど見分けの
つかないものであ
った。これをより
正確に比較するた
め同じ試料を自動
記録式X線分析装
置を使用して分析

してみた。その結果を第2図に、またそれより測定した d の値を第4表に示す。なお第2図の中にアンモニウムミョウバンの α -アルミナ変態した試料のX線分析記録結果の一部を示したが、それは線巾を比較するためである。この結果からも上述したボケの差がわかると思う。もしこのボケの程度が結晶粒の大きさによるものとするれば^{13), 14)}ペーマイトから得た γ -アルミナはアンモニウムミョウバンから得た γ -アルミナよりも結晶粒が細かいことが推察できる。また両者の γ 相領域で加熱温度を上昇させて行くとボケた回折線はある限界内でだんだん尖鋭化して行くことが推察された。これは加熱温度の上昇と共に両者の結晶粒は徐々に発達することを暗示している。なお回折線のボケはただ結晶粒度にのみ関係するものではなく他の原因による場合もあることを付記しておこう。さらにここで第2図に示した、自動記録式X線分析装置

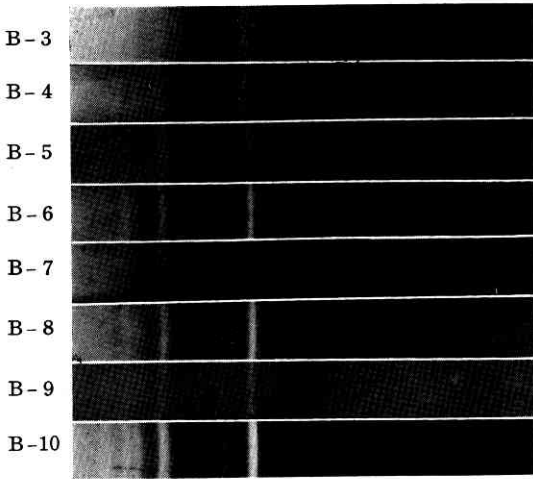


写真 1

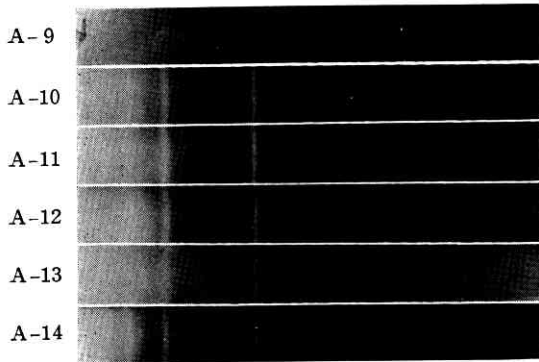
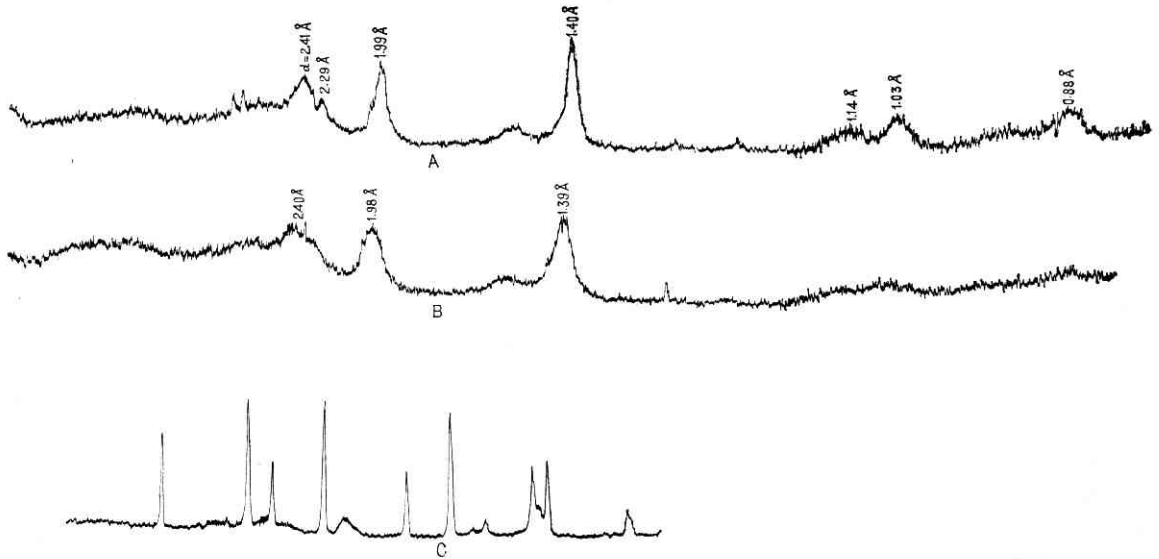


写真 2

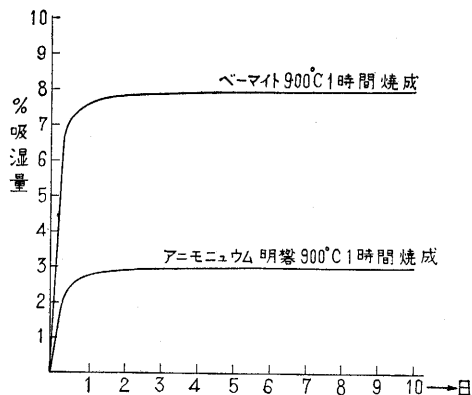
撮影したにもかかわらずペーマイトのはアンモニウムミョウバンのそれよりもボケのひどい回折線を現わした。



(A) アンモニウムミョウバンからの γ -アルミナ (B) 1 水化 α -アルミナからの γ -アルミナ
(C) アンモニウムミョウバン 1, 200°C で焼成して得た α -アルミナでまだ他の相を混在している

第 2 図 自動記録式X線分析装置による分析結果

による分析結果を考察してみよう。アンモニウムミョウバンからの γ -アルミナおよびペーマイトからの γ -アルミナは 900°C でそれぞれ一時間焼成したものである。だがアンモニウムミョウバンからの γ -アルミナの分析で得た 2.40\AA の回折線は 2.29\AA の線と分離していることがわかる。また $1.14, 1.03, 0.99$ および 0.88\AA に相当する線はペーマイトからの γ -アルミナでは不明瞭で正確に判定することは困難である。



第 3 図

また γ -アルミナは吸湿性が高いことが知られていることから両者の吸湿性を調べてそれを比較してみた。その結果を第 3 図に示す。この実験はペーマイトとアルミニウムミョウバンを 900°C で一時間それぞれ焼成しそれを直接大気中に放置してその吸湿量を単位時間ごとに測定した。そうしてその百分率を時間に対して図示したものが第 3 図である。その結果両者は数時間内で吸湿量はほぼ飽和に達し、その後微量の吸湿量を示しながら 4 日以後には吸湿を示さなかった。その吸湿の傾向は両者同じであったが、アンモニウムミョウバンからの γ -アルミナの飽和値はだいたい 3% でペーマイトからの γ -アルミナはだいたい 8% であった。この吸湿性が変態機構の相違にもとづく結晶粒の表面積の大小に依存するものと考えらるれば、この実験結果からも上に述べた結晶粒の違いが推察される。

以上のような差異のあることが本実験によって認められたが、これだけで両者は違う変態のものだと一概に考えることは困難なことであって今後なお引続き種々の条

件下で実験を行ない、また熱変態の細部をより究明してから結論すべきだと思う。なぜなら今日まだアルミナ変態機構に関しては不明の点が多く、その研究報告は研究者によってまちまちであるからである。最後に本実験で得たペーマイトからの γ -アルミナの d の測定値が Stumpf らの報告した γ -アルミナよりも γ -アルミナの測定値に大変良く一致していたことを付言しておこう。

あ と が き

本実験を遂行するに当っていろいろと協力された当研究室の山沢富雄、川島信夫、本間禎一の諸君に厚く御礼申上げ、また同時に種々のご援助を賜わった理学電機製作所に深く感謝する。(1958. 10. 1)

文 献

- 1) Francisc Frary, Ind. End. Chem. **30**. 129(1946)
- 2) 山 口, 窯業協会誌 **62**. 34(1954)
- 3) 山 木, 窯業協会誌 **61**. 419(1953)
- 4) 広 瀬, 工業化学雑誌 **59**. 1244(1956)
- 5) W. J. S. Mothers. etal, J. Am. Cera. Soc., **37**. 588(1954)
- 6) R. L. Coble, etal, J. Am. Cera. Soc., **39**. 377(1956)
- 7) Harold, P. etal, J. Am. Cera. Soc., **39**. 337(1956)
- 8) Inan B. etal, J. Am. Cera. Soc., **40**. 134(1957)
- 9) Inan B. etal, J. Am. Cera. Soc., **40**. 20(1957)
- 10) 山 内, 窯業協会誌 **65**. 301(1957)
- 11) 秋 山, 工業化学雑誌 **42**. 830(1939)
- 12) Jellineke, M. H. etal, Ind, Eng. Chem., **37**. 158(1945)
- 13) " " Ind. Eng. Chem., **41**. 2259(1949)
- 14) Brill. R. Z. Krist **83**. 323(1932)
- 15) G. Hägg. etal, Z. Phys. Chem., **B 29**. 88(1950)
- 16) H. C. Stumpf etal, Ind. Eng. Chem., **42**. 1398(1950)
- 17) H. Thibon, etal, Soc. Chim. France, 384 (1951)
- 18) J. F. Brown, etal, J. Chem. Soc., 84(1953)
- 19) M. K. B. Day, etal, J. Phys. Chem., **57**. 946(1953)
- 20) 舟 木, 工業化学雑誌 **56**. 53(1953)
- 21) 岡 田, 工業化学雑誌 **59**. 1301(1956)
- 22) 内 田, 窯業協会誌 **46**. 365(1941)
- 23) H. B. Weiser, etal, J. Phys. Chem., **36**. 3010(1932)

