β-アルミナに関する研究 (第 5 報)

MgO-Al₂O₃ 系に於ける合成試験

(Untersuchungen über den β-Korund (5~6), Synthese im System MgO-Al₂O₃)

Von

Saori Kato u. Toshiyoshi Yamauchi

加藤 左 織・山 内 俊 吉

I. 緒 言

曩に著者等は第 4 報に於てアルミナ中に曹達又は加里が存在する場合に生成する β-アルミナの合成試験を行ひ α-Al₂O₃ を含まない 100% β-Al₂O₃ の物理的化學的諸性状を検討し更に夫等の結果を綜合して β-Al₂O₃ の形態を相律的に説明した。其結果 Na₂O 又は K₂O を Al₂O₃ に添加して得られる 100% β-Al₂O₃ は夫々 Na₂O·12 Al₂O₃ 又は K₂O·12 Al₂O₃ の化學式を示す化合物である事が明瞭となつた。次に β-Al₂O₃ の生成に關與する成分として Na₂O 及び K₂O 以外に考へられてゐるものにアルカリ土類特に MgO 及 CaO があるが之等兩成分による β-Al₂O₃ の生成には從來非常な疑問が抱かれてゐる様である。故に本報に於ては MgO による β-Al₂O₃ の存否を検すると共に存在する場合に於けるその β-Al₂O₃ (以下便宜上 Magnesia β-Al₂O₃ と呼稱す) の諸性状並にそれとさきの Soda β-Al₂O₃ 及 Kali β-Al₂O₃ との差異等に就て検討を加へる事とした。

そもそも β-Al₂O₃ は G. A. Rankin & H. E. Merwin による CaO-Al₂O₃-MgO 三成分系に關する研究 (Amer. Chem. Soc., 1916, 568~588) に於て最初に發見されたものであつて熔融アルミナを徐冷する際偶發的に生成するが 0.5% の MgO がその生成を助長する事を述べてより諸研究者の異常な關心を惹くに至つたものである。之に對し最近秋山柱一氏 (工化昭 14, (11), 830~835) は MgO の存在は β-Al₂O₃ を生成せずしてむしろ Zeta Al₂O₃ を生成しその MgO 量は 3~7% で有效なる事を述べられた。今 Rankin & Merwin による MgO-Al₂O₃ 系の状態圖を示すと第 1 圖の如く

第 1 圖

であるが此際 β-Al₂O₃ が生成する場合の關係は第 1 a 圖の様である。

界域	第 1 圖 相	第 1 a 圖 相
I	〔融 液〕	〔融 液〕
II	〔ペリクレーズ〕 + 〔融液〕	〔スピネル〕 + 〔融液〕
III	〔スピネル〕 + 〔融液〕	〔β-Al ₂ O ₃ 固溶體〕 + 〔融液〕
IV	〔スピネル固溶體〕 + 〔融液〕	〔β-Al ₂ O ₃ 固溶體〕
V	〔α-Al ₂ O ₃ 〕 + 〔融液〕	〔スピネル〕 + 〔β-Al ₂ O ₃ 〕
VI	〔ペリクレーズ〕 + 〔スピネル〕	
VII	〔スピネル固溶體〕	
VIII	〔スピネル固溶體〕 + 〔α-Al ₂ O ₃ 〕	

即ち MgO-Al₂O₃ 系に於ては唯一つの化合物 MgO·Al₂O₃ (Spinel) が存在するがこの MgO·Al₂O₃-α-Al₂O₃ の間の關係は充分明かでない。しかし MgO·Al₂O₃ と Al₂O₃ とが固溶する事は或程度證明されてゐる所でその限度は MgO 7~7.5% 迄可能であると言はれてゐる。第 1 a 圖の β-Al₂O₃ が生成する場合の状態圖に就ても Rankin 及 Merwin は明確な記述を避けて居り β-Al₂O₃ と α-Al₂O₃ との關係を明かにする事は非常に困難であると述べてゐる。

以上の如く Magnesia β-Al₂O₃ に對する研究指針は從來の文獻によりては殆ど得られない状態であつて Magnesia β-Al₂O₃ 中に入り込む MgO 量等も全く不明であるが假りに Magnesia β-Al₂O₃ が存在するものとすればその生成に關與する MgO の量は MgO·Al₂O₃ 中の MgO 量即ち 28.34% よりは少い事は言ひ得ると思ふ。何故ならば MgO·Al₂O₃ より高苦土領域に於ける相は第 1 圖の状態圖に示される如く殆ど明らかされて居り又かゝる高苦土領域に於ける β-Al₂O₃ の存在は到底は考へ得られないからである。故に著者等は MgO を 0.5~28.34% の範囲内に於て Al₂O₃ に添加した多數の調合物を焼成しその焼成物に就て諸試験を行つて所謂 β-Al₂O₃ の生成の有無及び其諸性状を検する事とした。

II. 試料の調製

試料調製に用ひられた試薬は Al₂O₃ に對しては前報と同じく觸媒用の極めて純度の高い合成水酸化アルミニウムを用ひ MgO に對してはカルバウム社製の水酸化マグネシウムを用ひたが之等の試薬中には Na₂O 及 K₂O は全く存在してゐなかつた。Al₂O₃ が γ-Al₂O₃ として存在する場合 MgO と反應し易い事が言はれて居るが此點より本實驗試薬として用ひた水酸化アルミニウムの如き活性に富むものは合成試薬として最も適當してゐるものと思はれる。之等の試薬の化學成分を示せば次の第 1 表の様である。

第1表 調合試薬の化学成分

試薬名	化学成分	灼熱減量 (1000°C 減量) (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	アルカリ
水酸化アルミニウム		38.44	0.06	61.47	0.01	0.02	痕跡	無
水酸化マグネシウム		30.94	—	—	0.02	痕跡	69.04	無

即ち水酸化アルミニウムは未乾燥状態にて Al₂O₃ 61.47% を含み他の不純物は極めて少量であるが乾燥物は可なり吸湿性を示すため試料の秤量1時間前より大型時計皿に薄く擴げ空中に放置して充分空気中の湿分を吸収せしめたものを調合に用いた。又水酸化マグネシウムに対しても念の爲め同様な事を行つた。第1表は其際の湿分を含めた分析結果である。水酸化アルミニウムは極めて微細な粉末であるが水酸化マグネシウムは豫め瑪瑙乳鉢中にて細磨し 4900 目篩全通程度として置いた。次に各試薬の調合割合を示せば第2表の如くである。

第2表 試薬調合割合

試料番號	基本調合割合(%)		Al ₂ O ₃ : MgO (モル比)	試薬調合割合(%)		試薬調合割合(%)	
	Al ₂ O ₃	MgO		Al(OH) ₃	Mg(OH)Al(OH) ₂	Mg(OH) ₂	
M. 1	99.5	0.5	78.72	161.87	0.72	99.56	0.44
M. 2	99	1	39.16	161.05	1.45	99.11	0.89
M. 3	98	2	19.38	159.43	2.90	98.21	1.79
M. 4	96	4	9.49	156.17	5.79	96.43	3.57
M. 5	94	6	6.20	152.92	8.69	94.62	5.38
M. 6	92	8	4.55	149.67	11.59	92.81	7.19
M. 7	90	10	3.56	146.41	14.48	91.00	9.00
M. 8	85	15	2.24	138.28	21.73	86.42	13.58
M. 9	80	20	1.53	130.14	28.97	81.79	18.21
M. 10	75	25	1.19	122.01	36.21	77.11	22.89
M. A	71.66	28.34	1	116.58	41.05	73.96	26.04

即ち Al₂O₃ に対する MgO の添加量は 0.5~28.34% の範囲内に於て 11 種の調合を行ひ第1圖の MgO・Al₂O₃・Al₂O₃ 系の各濃度を成可く細かくとる事に努めた。之等の調合はビーカー中で行ひ加水してスラリー状となし充分攪拌混合を行ひ次に湯煎鍋上にて攪拌しつつ大部分の水分を蒸發せしめ後時計皿にて蔽ひ電気乾燥器中で 105°~110°C に2時間乾燥した。かゝる乾燥物は前報に於ける調合試料と同様に其焼成試験に移す時は各試薬の劇しい分解により試料が著しく飛散消失する傾向があるので之等の乾燥物を更に分析用磁製坩堝に移し蓋を施しブンゼンバーナーにて最初は極めて小焰にて飛散を認めざる様注意しつつ加熱し内容物が全く沸騰状態の發泡が止む迄行ひ次で約 30 分間強熱(950°C 位)して豫備焼成を行つた。

之等の試料には約 5% のトラガントゴム末を加へた後充分に細磨混合し更に噴霧器を以て少量の蒸溜水を加へその約 5g 附近をとり鋼鐵型を用ひて 200 kg/cm² の成形壓にて 1.5×1.5×1.0 cm の薄い角板を成形した。次で各成形供試體は 105~110°C に1時間乾燥した後焼成試験に移したが焼成温度は 1600°C 及 1800°C の2種とした。即ち 1600°C 焼成の場合はクリプトール電気爐により行ひ各試験體は純アルミナを以て作つた受板上に置いて爐中に裝置し 1000°C 迄は毎分 7°C それ以上は毎分 5°C の加熱速度を以て温度を上げ 1600°C に2時間保つた。

之等の焼成試料は後に示す如く醋酸洗滌によりかなりの MgO が溶出し化合不充分と認めたので次に之等の 1600°C 焼成試料を更にタンマン爐により 1800°C に30分間宛焼成した。之等兩焼成に於ては共に前報にて行つたと同様の方法を以て酸化雰囲気となし冷却は爐中に放冷した。各試験體は清浄なダイヤモンドモータ及瑪瑙乳

鉢にて微粉碎しデシケーター中に保存した。

III. 試料の精製

以上の各焼成試料中に存在する物質として考へられるものは MgO・Al₂O₃, MgO・Al₂O₃・MgO 固溶體, 遊離 MgO, α-Al₂O₃ 及び場合によりは β-Al₂O₃ である。しかし從來報告せられた處によれば MgO・Al₂O₃ の各種の酸に対する溶解度は極めて僅かであつて殆ど不溶解と見做して差支へない程度である。又 α-Al₂O₃ も同様安定である。ただ遊離の MgO のみは醋酸に可溶であると言はれてゐる。(MgO+2 CH₃COOH→Mg(CH₃COO)₂+H₂O) 尙實驗によるに 1800°C 位に焼成せる MgO は前報に於て行つた様な 6 N 鹽酸で 60°C 1 時間處理によつては完全に溶解しなかつた。

従つて以上の各焼成試料は前報の Soda β-Al₂O₃ 又は Kali β-Al₂O₃ の合成試験に於けるが如く鹽酸處理により簡単に β-Al₂O₃ のみを得る事は困難である。故に本實驗に於ては各焼成試料を醋酸を以て處理して遊離の苦土を除きその残渣の試料に就て諸性状をしらべて見たがそれに対しては先づ豫備試験として遊離マグネシヤ(1800°C に焼成された)を溶解せしめるが β-Al₂O₃ は溶解せしめない様な醋酸洗滌の温度及濃度を決定する必要がある。

(1) 醋酸處理温度及濃度の決定: 試料としては先づ合成試験に用ひたカールバウム社製水酸化マグネシウムをとりさきに述べたと全く同様にして 1800°C に焼成し 4900 目篩全通程度に微粉碎した。この焼成マグネシヤの一定量(2g 附近)を正確に3個のエrlenmeyer フラスコ中に秤取し次で之に局方 30% 醋酸を稀釋して 5%, 7%, 10% にした水溶液 100cc を加へ逆流冷却管を附して恒温槽中で 70°C に1時間振盪しつつ温めた。處理後残渣を認めたものは参考のため濾過水洗した後濾紙共乾燥し更に重量既知の磁製坩堝中で焼灼し、冷後秤量した。この醋酸處理による重量の變化(溶解量)を示せば第3表の様である。

第3表 醋酸溶液に対する焼成苦土の溶解量(處理温度 70°C)

醋酸濃度 (%)	試料秤取量 (g)	處理後の重量 (g)	重量減少 (g)	溶解率 (%)
5	2.0483	0.7630	1.2853	62.75
7	2.0396	0.3830	1.6566	81.22
10	2.0502	0.0000	2.0502	100.00

即ち溶解試験の結果醋酸 5% 及 7% の場合はフラスコ中に多少の不溶解残渣を認めたが 10% 醋酸の場合は完全に溶解した。

次に β-Al₂O₃ 試料としてさきに著者等がしらべた某社の人造研磨材中に析出した β 晶の純粹部分をとりその微粉末(4900 目篩通過)を同様 10% 醋酸にて處理した。其結果 β 晶はいさゝかの重量變化も示さず 10% 醋酸に対しては全く不溶解である事を知つた。尙は参考のため 15% 及 20% 醋酸にて處理を行つて見た處 15% 醋酸に対しても同様不溶解であるが 20% 醋酸に対しては濾液中に僅かの Al₂O₃ の溶出を見た。

(2) 焼成試料の醋酸洗滌: 以上の豫備試験により遊離苦土を溶解ししかも β-アルミナを溶解せしめない様な醋酸の濃度は 10% でありその處理温度は 70°C にすればよい事が判つたので次に 1600°C 及 1800°C 兩焼成の各試料を豫備試験に於けると同様の操作を以て稀醋酸洗滌を行つた。洗滌に當つては豫め試料を精密に秤量し置き醋酸處理後それらの濾液中に溶出した MgO を化学分析によりて定量して醋酸處理後の各試料の化学成分を求めて見た。其結果は第4表に示す様である。

即ち以上の結果を見るに 1600°C 焼成試料はすべて醋酸處理により多少のマグネシヤを溶解し遊離苦土の存在を示す様であつて未だ

第4表 醋酸處理による溶出苦土量並に處理後の化學成分

試料 番號	1600°C 燒成試料					1800°C 燒成試料		
	處理前の 化學成分(%)		溶 出		處理後の化 學成分	溶 出		處理後の化 學成分
	Al ₂ O ₃	MgO	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)		MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	
M. 1	99.5	0.5	0.18	99.68	0.32	痕跡	99.50	0.50
M. 2	99	1	0.22	99.22	0.78	"	99.00	1.00
M. 3	98	2	0.24	98.24	1.76	"	98.00	2.00
M. 4	96	4	0.99	96.96	3.04	0.18	96.17	3.83
M. 5	94	6	0.74	94.70	5.30	0.38	94.36	5.64
M. 6	92	8	1.16	93.08	6.92	0.26	92.24	7.76
M. 7	90	10	2.01	91.85	8.15	痕跡	90.00	10.00
M. 8	85	15	1.81	86.57	13.43	"	85.00	15.00
M. 9	80	20	2.36	81.93	18.07	無	80.00	20.00
M.10	75	25	1.47	76.12	23.88	"	75.00	25.00
M. A	71.66	28.34	2.18	73.26	26.74	"	71.66	28.34

完全平衡に達しないが之等の試料を更に 1800°C に燒成した大半の試料は殆どマグネシアの溶解を示さず二三の試料に於て極めて僅かの溶出を認めるに過ぎない。即ち 1600°C 燒成試料を 1800°C に再燒成する事により Al₂O₃ に對する MgO の反應は著しく進行し殆ど完全平衡状態に達する。以上の如く 1600°C 燒成試料は醋酸による溶出苦土の定量結果より各試料共反應不充分な事を認めたのみで後に行ふ鏡檢其他諸試験の結果に於ても燒成温度による差異等特に取上げて論ず可き點も無いので以下の記述を省略し 1800°C に再燒成した試料に就てのみ述べる事とした。

IV. 各合成試料の比重測定

1800°C 燒成試料の醋酸洗滌物に就て次に比重を測定して見た。測定はピクノメータ法により行ひ真空脱泡に依つた。結果は第5表に示したが各比重値は 4°C の水に對する値である。又化學成分と比重との關係を參考迄に第2圖に示して見た。

第5表 各合成試料の眞比重測定結果

試料番號	化 學 成 分 (%)		比 重
	Al ₂ O ₃	MgO	
M. 1	99.50	0.50	3.97
M. 2	99.00	1.00	3.96
M. 3	98.00	2.00	3.95
M. 4	96.17	3.83	3.92
M. 5	94.36	5.64	3.88
M. 6	92.24	7.76	3.83
M. 7	90.00	10.00	3.77
M. 8	85.00	15.00	3.70
M. 9	80.00	20.00	3.64
M.10	75.00	25.00	3.59
M. A	71.66	28.34	3.56

即ち最も Al₂O₃ に富む M. 1 は 3.97 を示しさきに著者等が測定した水酸化アルミニウムを 1600°C に燒成した α -Al₂O₃ の比重 3.98 に近似するが Al₂O₃ に MgO が加はるに従つて次第に比重値は低下し MgO·Al₂O₃ に相當する試料にて 3.56 となる。此値は G. L. Clark, A. Ally & A. E. Badger (Am. Jour. Sci., 1931, 22, 539~546) が MgO·Al₂O₃ に就て X 線的に求めた比重 3.548 に殆ど一致する。而して之等の比重値はいづれもさきに行つた Soda β -Al₂O₃ 又は Kali β -Al₂O₃ の比重 3.26~3.34 より遙かに高い結果を示した。

第2圖 各燒成試料の化學成分と比重との關係

V. 要 旨

(1) Na₂O-Al₂O₃ 及 K₂O-Al₂O₃ 兩系に於ける β -Al₂O₃ の合成試験に引續き MgO-Al₂O₃ 系に於ける β -Al₂O₃ の存否及存在する場合に於けるその Magnesia β -Al₂O₃ の諸性状を檢討した。

(2) 本報にては先づ試料の調製を行ひその化學成分及比重等をしらべたが調製原料として極めて純度の高い觸媒用合成水酸化アルミニウムとカールバウム社製水酸化マグネシウムとを用ひ Al₂O₃ に對して MgO を 0.5~28.34% の範圍内で 11 種の割合を定めその様な化學組成になる様に原料を調合した。各調合試料は 1600° 及 1800°C に燒成した。

(3) 之等の燒成試料中より遊離苦土を除去するため微粉碎試料を稀醋酸で洗つた。其結果 1600°C 燒成試料中よりは若干の MgO の溶出を見たが 1800°C 燒成試料中には殆ど遊離苦土は存在してゐなかつた。斯の如く 1600°C 燒成試料は反應不充分であると共に他の諸試験結果よりも特異性が認められなかつたので以下の記述を省略する事とした。

(4) 1800°C 燒成試料の醋酸洗滌物の化學成分及比重を檢討した。