論文・Paper

Al-Ti 混合硫酸塩溶液からの共沈物の水熱条件下における結晶化

服部豪夫・伏井康人・毛利純一・吉村昌弘*・宗宮重行*

(千葉大学 工学部 工業化学科)
(*東京工業大学 工業材料研究所)

硫酸アルミニウムを硫酸チタンの混合溶液から水酸化アンモニウムで沈殿させた Al-Ti 共沈水和物を出発物質に用い、これを水熱条件下 (温度 100°~700°C, 圧力 10 MPa 及び 100 MPa, 反応時間 0~72 h) で処理して、その生成結晶を調べた。100 MPa, 24 h の場合、100°~400°C でペーサイトとアナターゼが結晶化した。ペーサイトは 500°C でコランダムに変化した。アナターゼからルチルへの変化が明確になるのは 650°C 以上であった。10 MPa, 24 h の場合、チタニア端成分では 100°~700°C でアナターゼのみが同定された。アルミナ端成分は、100°~300°C でペーサイトが、400°~500°C ではアルミナ-硫酸アンモニウム化合物が、600°~700°C ではコランダムが結晶化した。共沈水和物を水酸化ナトリウム 0.2~10 wt% 溶液で洗浄すると、500°C, 100 MPa, 24 h の処理により、ナトリウム-チタニア化合物が生成した。同様に水酸化リチウム溶液を使って処理するとリチウム-チタニア化合物を得た。本実験条件ではアルミナとチタニアの化合物は生成せず、チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) はアナターゼとコランダムに分解した。 (1984年4月11日受付)

Hydrothermal Crystallization of Co-precipitated
Hydrous Oxides from Al-Ti Sulfate SolutionTakeo HATTORI, Yasuhito FUSHII, Jun-ichi MOHRI,
Masahiro YOSHIMURA* and Shigeyuki SŌMIYA*

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Engineering, Chiba University
1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi 260
*Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology)

Hydrothermal crystallization of Al-Ti hydrous oxides with the ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 1$ co-precipitated from a sulfate solution containing constituent ions by ammonium hydroxide was studied between 100° and 700°C, at 10 and 100 MPa, for 0-72 h. When treated at 100 MPa for 24 h, boehmite and anatase crystallized at 100°-400°C. Boehmite changed to corundum at 500°C, while anatase changed to rutile at 650°C. Treatment of co-precipitates at 10 MPa for 24 h yielded only anatase as for titania between 100°C and 700°C, while alumina component crystallized as boehmite at 100°-300°C, alumina-ammonium-sulfate hydroxide compounds at 400°-500°C, and corundum at 600°-700°C, respectively. When the co-precipitated hydrous oxides were washed with 0.2-10 wt% sodium hydroxide solution, sodium titanate was formed by treatment at 500°C and 100 MPa for 24 h. Similarly, the hydrothermal treatment with lithium hydroxide solution yielded lithia-titania compounds. Under the hydrothermal conditions studied, no intermediate compounds between alumina and titania were produced. Moreover, aluminum titanate (Al_2TiO_5) synthesized in air was decomposed into anatase and corundum under the same conditions.

[Received April 11, 1984]

Key-words : Hydrothermal crystallization, Al-Ti hydrous oxides, Rutile, Anatase, Corundum, Boehmite

1. 緒 言

アルミナ-チタニア系材料は、耐火物、熱交換器材料、研磨剤等への応用例がある。特にこの系の化合物であるチタン酸アルミニウムは高融点、低熱膨張率のため耐熱

衝撃性に優れている点が注目されている。

アルミナ-チタニア系の研究は、Langら¹⁾が状態図を定めて以来多くの報告がある。我が国でも、野口ら²⁾、永廣ら³⁾、加藤ら⁴⁾、浜野ら⁵⁾により、主にチタン酸アル

ミニウムの合成や焼結の研究がなされてきた。これら固相法を用いた研究のほかに、近年は気相法を用いた報告例もあり、Gani ら⁶⁾や加藤ら⁷⁾はハロゲン化物を気相中で酸化してアルミナ-チタニア系微粉体を得ている。

均一混合粉体は、これら気相法や共沈法のほかに水熱法によっても合成することができる。合金と高温高压水とを反応させる水熱酸化法によりアルミナ-ジルコニア^{8),9)}、アルミナ-ハフニア¹⁰⁾の混合微粉体が生成されている。このほかに、出発物質に非晶質や低結晶性沈殿を用いる水熱結晶化法^{11),12)}がある。この方法では比較的低温において結晶性の非凝集性粉体が得られ、粒度分布や結晶の形態等を制御できる特色がある¹³⁾。

水熱条件下でのアルミナやチタニア単独の挙動については多数の報告がある。例えばアルミナでは Laubengayer ら¹⁴⁾、Cooke ら¹⁵⁾、Ervin ら¹⁶⁾、Roy ら¹⁷⁾、Newsome ら¹⁸⁾、Druzhinina¹⁹⁾、Kennedy²⁰⁾、Torkar ら²¹⁾によって α - Al_2O_3 、Reactive α - Al_2O_3 や Autoclave γ - Al_2O_3 などの準安定相を含む各相の生成領域が定められている。チタニアに関しても太田、斎藤ら^{22)~24)}の一連の研究のほか井本ら²⁵⁾、泉²⁶⁾、藤木ら²⁷⁾がアナターゼ、ルチル、ブルッカイト各相の生成や結晶成長について報告している。しかし水熱条件下におけるアルミナ-チタニア系の報告例はほとんどない。本研究の目的はアルミナ-チタニア系非晶質共沈水合物を水熱条件下で結晶化させ、アルミナ-チタニア混合微粉体の生成を検討することである。

2. 実験

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18 \text{H}_2\text{O}$ (試薬特級*) 1.0 M 溶液と硫酸チタン (試薬*) 1.7 M 硫酸溶液を酸化物換算で 1:1 に混合した。過剰の水酸化アンモニウム (試薬特級*) 25 wt % 溶液に、この混合溶液を加えて生じた沈殿を 90°C で 58 日間乾燥させて共沈試料とした。これを水又は水酸化ナトリウム 0.2~10 wt % 溶液で洗浄し、120°C で 1 日乾燥した試料あるいはアークイメージ炉で溶融して粉碎した試料も出発物質とした。

水熱処理の条件は、温度 100~700°C、圧力 10 又は 100 MPa 反応時間 0~72 h であった。試料は水や水酸化リチウム 6 及び 17 wt % 溶液、フッ化ナトリウム 4 wt % 溶液、水酸化アンモニウム 25 wt % 溶液とともに金容器中に溶封して压力容器に入れ、压力容器に水を注入後加熱加圧した。装置は日機装製水熱合成装置 THP-A II 型を用い、温度は压力容器外側の、金容器上部と底部位置のプラチネル熱電対で測定した。所定時間の反応後、压力容器は水に浸して急冷し、生成物を金容器から洗い出して、そのまま 120°C で乾燥した。

出発試料及び生成物は粉末 X 線回折法によって相の

同定、定量分析、結晶子径を測定した。測定には理学電機製ロータフレックス RU-200 X を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線でカーボンモノクロメーターを用いた。定量分析と結晶子径測定ではペーマイト (120)、コランダム (024)、アナターゼ (101) と (200)、ルチル (110) の各反射面を 0.02° 間隔で各々 10~80 s の定時計測を行った。

定量分析ではペーマイト、コランダム、アナターゼ、ルチルをそれぞれ所定の割合で混合し検量線を作った。結晶子径測定では標準物質として二酸化ケイ素 (和光純薬工業最純) を用いて各ピークの真の回折線プロファイルを求め²⁸⁾、その積分幅から決定した。

また、出発試料や生成物は日本電子製 JSM-T 200 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて粒子の大きさや形状等を観察し、SED 880 エネルギー分散分析装置を用いて生成相の元素分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 生成相に及ぼす温度の影響

共沈試料は X 線的には非晶質である (図 1)。これを 100~700°C、100 MPa 下において水熱処理して生成相に及ぼす温度の影響を調べた。

試料中のアルミナ成分は 100~400°C ではペーマイトとして結晶化したが、500°C 以上では、これが消失してコランダムが生成していた (図 2)。チタニア成分は

Fig. 1. X-ray powder patterns of the products by hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at various temperatures, under 100 MPa, for 24 h (Starting materials and samples after hydrothermal crystallization were washed by water, and dried at 120°C)

* 和光純薬工業(株)

Fig. 2. X-ray peak intensities of the products by hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at various temperatures, under 100 MPa, for 24 h.

Fig. 3. Relationship between crystallite size and temperature of hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) under 100 MPa, for 24 h.

Fig. 4. Aggregated boehmite and anatase crystals crystallized hydrothermally from co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at 300°C, under 100 MPa, for 24 h.

600°Cまでアナターゼとして結晶化し、650°Cからはルチルへと変化した。このためアルミナ-チタニア両成分を含む化合物は700°Cまでの範囲では生成しなかった。

これらの生成物の結晶子径の測定を行って各相の結晶

Fig. 5. Boehmite crystals crystallized hydrothermally from co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at 400°C, under 100 MPa, for 24 h.

Fig. 6. Corundum crystals crystallized hydrothermally from co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at 700°C, under 100 MPa, for 24 h.

化温度を調べた (図3)。結晶子が急速に成長する温度はベーマイトで300°C以上、アナターゼで400°C以上、コランダムで500°C、ルチルでは600°Cまでであった。

図4に示すように300°C以下の温度で処理した試料では大きな凝集粒子が多く、1次粒子を見分けるのは困難であった。しかし400°Cになると、幅0.2~0.4 μm、長さ1 μm程度の大きさが比較的そろっているベーマイトの柱状結晶が見られた (図5)。X線による平均結晶子径も400°Cでは測定限界 (150 nm程度) 以上に成長していた。

500°C以上ではアルミナ成分は六角板状のコランダム粒子となった。この板状粒子は更に環状の集合粒子を形成しているものが多く、大きさは700°Cの場合で1~10 μm程度であるが (図6)、中には凝集して数十 μmの大きさになっているものもあった。

佐藤ら²⁹⁾はベーマイトが空気中での加熱によって脱水し500~1200°Cにおける種々の中間相 (γ -, δ -, θ -) を経て、1300°Cでコランダムの単一相へ変わることを報告している。また、吉村ら³⁰⁾はアルミニウム金属粉末を100 MPa, 500~700°C, 3 h, 密封系において水熱酸化すると、コランダムとともに $\alpha_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成すると

報告している。しかし、本研究ではこれらの中間相は確認されなかったことからペーマイトは直接コランダムへと変化したものと考えられる。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察ではチタニア成分は明確な自形をもった粒子として観察されなかった。しかし 400°C の試料 (図 5) を EDS で元素分析するとアルミニウムとチタンが検出されるので柱状のペーマイト結晶間に微細なアナターゼ粒子が分布しているものと考えられる。また、500°C 以上で処理した試料中にも EDS の点分析によってチタンのみが検出される部分は見られなかったことから、チタニアは高温でも凝集が阻害されていると思われる。これはアルミナ成分とチタニア成分の結晶化温度のずれと共沈試料中の硫酸アンモニウムの存在が原因と考えられる。

結晶相を占める各生成相のモル比を求めた定量分析の結果 (図 7), 400°C まではペーマイトとアナターゼが見られアナターゼの割合が次第に増加し、500°C 以上ではアナターゼがルチルに変化している様子が分る。低温でペーマイトの比率が高いのは、アナターゼより低い温度で結晶化するためである。この温度差は図 3 の結晶子径の測定結果より約 100°C であった。共沈試料中のアルミナ成分とチタニア成分は分子レベルで混合していると考えられるので、ペーマイトが先に結晶化するとその結晶間にチタニア成分が分布することになる。そのため、SEM や EDS で確認できるほど大きな粒子や凝集体の成長が困難であったと考えられる。

Fig. 7. Relationship between mole ratio and temperature of hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at various temperatures, under 100 MPa, for 24 h.

一方、黒崎ら³¹⁾は、四塩化チタンを原料とした場合、硫酸アンモニウムの添加によって未発達のアナターゼ結晶が生成したと報告している。また、舟木ら³²⁾は、硫酸ナトリウム溶液中で生成したチタニア粒子は均一で丸味を帯びた微粒子となることを電子顕微鏡によって観察している。したがって本研究では、共沈試料中に含まれる硫酸アンモニウムによりチタニア成分の結晶化が抑制されてアルミナ成分中に分散したことも考えられる。

硫酸アンモニウムがこの系に及ぼす影響には、アナターゼからルチルへの相変化の抑制もある。舟木ら³³⁾は、四塩化チタンの加水分解の際に硫酸アンモニウムを添加するとルチルの生成に顕著な抑制作用を見だしている。また、泉²⁶⁾はチタンエトキシドを純水中で加水分解した無定形チタン酸を 350°C, 49 MPa, 70 h の水熱条件下で結晶化させたときの生成相は、溶液の pH と用いる酸の種類によって決まり、硫酸を用いるとルチルは 0.005 から 0.5 mol/l の領域で生成すると報告している。

本研究では 100 MPa, 24 h の水熱条件下において 500°C よりアナターゼからルチルへの相変化が始まり、650°C 以上で明確になった。しかし、700°C, 150 MPa, 72 h にしても少量のアナターゼが残存していた。藤木²⁷⁾はテトラインプロポキシドを加水分解した非晶質チタニア水和物を水熱条件下で結晶化させた際に 380°C, 98 MPa でもアナターゼはルチルに相転移して行くと報告している。泉や藤木の結果に比べ、本研究のアナターゼ、ルチル間の相変化が高温になっているのは共沈試料中に副生した硫酸アンモニウムが相変化を抑制した結果と思われる。

3.2 生成相に及ぼす圧力の影響

100~700°C, 10 MPa, 24 h の水熱条件下で共沈試料を結晶化させた。生成結晶の量比を調べるため生成相ごとの回折線の強度を測定し図 8 にその結果を示す。

アルミナ成分は圧力 100 MPa の場合と同様に、300°C まではペーマイトとして、600°C 以上ではコラン

Fig. 8. X-ray peak intensities of the products by hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at various temperatures, under 10 MPa, for 24 h.

Fig. 9. X-ray powder patterns of the products by hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) under 10 MPa, for 24 h.

ダムとして結晶化している。しかし、400°C、及び500°Cではこの両者とは異なる回折図形を示す生成物が現れていた。これは共沈試料中の硫酸アンモニウムがアルミナ成分と反応して化合物を形成したものと考えられる。

このアルミナ-硫酸アンモニウム-水和物の生成温度範囲を50°Cごとに調べると、この化合物には450°C以下で生成する低温相Xと、450°C以上で生成する高温相Yがあった(図9)。Y相は $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ³⁴⁾の回折図形とはほぼ一致した。Yは550°Cではコランダムと $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変わっているが、両者の回折線はブロードで強度も弱い。これは複塩Yの分解反応による非晶質化の過程が存在しているためと思われる。

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ は虎谷ら¹⁰⁾がアルミニウム金属片を100 MPa、3 hの条件で水熱酸化すると、400°Cでペーマイト、コランダムとともに、500°Cでコランダム、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ とともに生成したと報告しているが、本研究では550°C、10 MPa、24 hにおいてのみコランダムとともに現れた。Ervinら¹⁶⁾、Krischnerら²¹⁾の報告をGitzenがまとめたアルミナ-水系の状態図³⁵⁾によれば圧力10 MPa下では320~400°CでReactive $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、400°C以上ではAutoclave $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成領域である。これらの準安定相の生成領域はX相、Y相が生成し、非晶質化されて $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、更にコランダムへと変化していく水熱条件と一致するので反応性に富んだこれらの準安定相が硫酸アンモニウムと化合物を作り、これが分解する過程で $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生じたと考えられる。

一方、チタニア成分は700°Cまでアナターゼのみが結晶化し、ルチルの生成は認められなかった。これも圧力100 MPaの場合とは異なる点であった。しかし、

Osborn³⁶⁾の報告したチタニア-水系でアナターゼからルチルへの変化は、0.7 MPa程度より高压では圧力による影響は小さい。したがって圧力10 MPaの実験でルチルが生成しなかったのは、この場合は金容器に封入する液体の充てん率が低い(500°C以上では数%程度)ことによる影響が考えられる。アナターゼからルチルへの相変化が溶解析出機構ならば十分な溶媒のないかぎり変化は困難だからである。

3.3 結晶化の時間依存性

500°C、100 MPa、0~24 hの水熱条件で共沈試料を結晶化させて反応時間の影響を調べた(図10)。チタニア成分は温度が500°Cに達したとき既にアナターゼとして結晶化が始まっていたが、アルミナ成分は、まずペーマイトとして結晶化し、1時間後にはすべてコランダムとなっていた。また、両成分は4時間後にはほぼ結晶化

Fig. 10. Time dependence in hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) at 500°C, under 100 MPa.

は完了するが、その後 20 時間にわたりわずかではあるが結晶化が進行していた。したがって、少なくとも水熱結晶化の初期の段階においてはアルミナ成分は、ベーマイトを経てコランダムになると考えられるが、両相の共存が見られないことからこの変化は非常に速やかに進行するものといえる。

更に、200°C、100 MPa、の水熱条件で 0~24 h の水熱結晶化を行ったところ、アルミナ成分はベーマイト、チタニア成分はアナターゼとして結晶化が進行したことから、この両相は、非晶質相から直接に生成することが確認された。

3.4 共沈試料の洗浄処理による影響

共沈試料中に含まれる硫酸アンモニウムの影響を調べるため、共沈試料を蒸留水やアルカリ溶液で洗浄した後水熱処理を行った。

共沈試料を水で洗浄して濾過後 120°C で 1 日乾燥させ、これを 500°C、100 MPa、24 h の条件で処理すると

洗浄していない場合と同様コランダムとアナターゼが生成した。しかし、10 MPa、24 h の条件にすると 400°C では、洗浄前の試料を用いた場合に比べ、X 相が減少し、ベーマイトが現れた (図 11)。500°C では Y 相 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が現れなくなり、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ のブロードな回折線と、28~29° 付近の強度の弱い回折線がこれに代わった。これより硫酸アンモニウムはこの条件においては主にアルミナ成分の挙動に大きな影響を与えることが分った。

共沈試料を水酸化ナトリウム 0.2 wt % 溶液で洗浄して 500°C、100 MPa、24 h で水熱結晶化させると、洗浄していない場合と同様アナターゼとコランダムが生成した。しかし、1 wt % あるいは 10 wt % 溶液で洗浄した場合は pH が約 14 まで上がり、生成物はあまり結晶性のよくない粉末 X 線回折図形を与えた (図 12)。これは Bayer ら³⁷⁾が報告した $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ³⁸⁾と考えられる。アルミナ成分を含む結晶性生成物が見られないのはアル

Fig. 11. Effect of washing with H_2O to co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) on hydrothermal crystallization at 400°, 500°C, under 10 MPa, for 24 h.

Fig. 12. Effect of washing with NaOH solutions to co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) on hydrothermal crystallization at 500°C, under 100 MPa, for 24 h.

Fig. 13. Hydrothermal crystallization of co-precipitated Al-Ti hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) with LiOH solution at 300°, 500°C, under 100 MPa, for 24 h.

Fig. 14. Lithium-titanium-oxide crystals crystallized hydrothermally from hydrous oxides (including $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) with 17.2 wt% LiOH solution at 500°C, under 100 MPa, for 24 h.

ミン酸イオンとして溶解したためと思われる。

次に、水酸化リチウム 6 wt % 溶液を加えて 500°C, 100 MPa, 24 h で共沈試料を水熱結晶化させると、アナターゼ、コランダムとともに、 $\text{CuK}\alpha$ の $2\theta=18.5^\circ$ 付近に強い回折線を持つ Z_1 相が現れた (図 13)。この相の回折線の幾つかは 8 wt % 溶液を用いて 300°C で結晶させたときにもアナターゼやペーマイトとともに出現した。更に、水酸化リチウムの濃度を 17.2 wt % にして 500°C で結晶化させた場合にもこの Z_1 相は見られるが、アナターゼやコランダムに代わって結晶性の悪い回折線を示す Z_2 相が加わっている。これらの相 (Z_1 , Z_2) はリチウム-チタン-酸化物と思われるが同定はできなかった。SEM 観察では、この 500°C の試料は板状の粒子であった (図 14)。 Z_1 相の回折線で 18.5° にだけ鋭く強いものが現れるのはこの形状による粒子の配向も考えられる。

一方、水酸化アンモニウム 25 wt % 溶液を加えて 500°C, 100 MPa, 24 h で結晶化した場合、水を用い

た場合と同じくコランダムとアナターゼしか生成しなかった。またアルミナ成分が反応しやすい状態にあると思われる 400°C, 10 MPa, 24 h の水熱条件下でフッ化ナトリウム 4 wt % 溶液を用いて、水で洗浄した試料を結晶化させても水を用いた場合と同じであった。したがって、この条件下でアルミナやチタニアの挙動に影響するのは塩基性溶液中のナトリウムやリチウムのような陽イオンであろう。

3.5 水熱条件下におけるチタン酸アルミニウムの分解

チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) はアルミナ-チタニア系唯一の中間化合物であるが、常圧下では 1250°C 以上でのみ安定相であり空气中 800°~1200°C でコランダムとルチルに分解する³⁹⁾。

本研究でも複合酸化物は生成しておらず、チタン酸アルミニウムが水熱条件下では安定でなく、アルミナとチタニアに分解することを示唆している。これを確認するために共沈試料をアークイメージ炉で融解して合成したチタン酸アルミニウムを水熱処理した。

500°C, 100 MPa, 24 h で処理するとチタン酸アルミニウムは完全に分解してコランダムとアナターゼとなった。すなわちチタン酸アルミニウムは水熱条件下でも安定ではないことが分ったが、ルチルではなくアナターゼが生成している点が空气中の分解と異なっている。水熱条件下でルチルがアナターゼに変化することはこれまで報告がほとんどなく、本研究でも観察されていないのでアナターゼはチタン酸アルミニウムから直接生成したと思われる。

4. 総 括

アルミニウム-チタン混合硫酸塩溶液からの共沈水合物に水熱結晶化法を適用してその生成物を調べ、混合微

粉体の生成を検討した。

(1) 圧力 100 MPa 下においては、ペーマイトが 100°~400°C, コランダムは 500°C 以上で生成し、アナターゼは 500°C 以上でルチルへ変化していく。

(2) 圧力 10 MPa 下においては、ペーマイトが 100°~300°C, コランダムは 600°C 以上で生成し、400°~500°C では硫酸アンモニウムとアルミナの化合物、550°C では結晶性の悪いコランダムと χ - Al_2O_3 が生成する。

(3) アナターゼ, ペーマイトは非晶質から結晶化し、ルチルはアナターゼから、コランダムはペーマイトから生成する。

(4) アルミナ-チタニア系の水熱結晶化では、用いる鉱化剤溶液によってアルミナやチタニア以外の化合物が生成する。

(5) 本実験の条件下においては、アルミナ-チタニア複合酸化物は認められず、チタン酸アルミニウムは分解することが分った。

謝 辞 X線粉末解析について東京工業大学工業材料研究所(現在, 名古屋工業大学窯業技術研究施設)の虎谷秀穂博士より御助言を頂いた。また, 本研究の費用の一部は文部省科学研究費特定研究(No. 57116006)によったのでここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. M. Lang, C. L. Filmore and L. H. Maxwell, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **48**, 298-312 (1952).
- 2) 前田 稔, 水野正雄, 野口長次, 名工試報告, **5**, 620-23 (1956).
- 3) 永廣彰夫, 御代健次郎, 旭硝子研報告, **3**, 148-55 (1953).
- 4) 加藤悦朗, 加藤隆治, 大門啓志, 第 20 回窯業基礎討論会要旨集, A 2-06 (1982).
- 5) 大矢 豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, **91**, 289-97 (1983).
- 6) M. S. Gani and R. McPherson, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1915-25 (1980).
- 7) 徳永幸男, 陶山容子, 加藤昭夫, 日化, 1982, 1758-62.
- 8) 吉村昌弘, 菊川信也, 宗宮重行, 窯協, **91**, 182-88 (1983).
- 9) S. Sōmiya, M. Yoshimura and S. Kikugawa, "Preparation of Zirconia-Alumina Fine Powders by Hydrothermal Oxidations of Zr-Al Alloys", Proceeding the 19th University Conference on Ceramic Science, Emergent Process Methods for High Technology Ceramics, Nov. 8-10 1982, North Carolina State University, Raleigh, N.C., Materials Science Research Vol. 17, 155-66, Ed. R. F. Davis, H. Palmour III and R. L. Porter, Plenum Pub., New York (1984).
- 10) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Preparation of Fine Al_2O_3 - HfO_2 Mixed Powders by Hydrothermal Oxidation", Proceeding 2nd International Conference on the Science and Technology of Zirconia, Stuttgart, June 21-23, 1983, Science of Ceramics Vol. 11, Ed. N. Claussen, the American Ceramic Society, in press.
- 11) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-181 (1981).
- 12) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 11-14 (1983).
- 13) 宗宮重行, "ジルコニアセラミックス I", 内田老鶴圃 (1983) p. 1-19.
- 14) A. W. Laubengayer and R. S. Weisz, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 247-50 (1943).
- 15) P. W. Cooke and J. N. Haresnape, *Trans. Farad. Soc.*, **43**, 395-98 (1947).
- 16) G. Ervin and E. F. Osborn, *J. Geol.*, **59**, 381-94 (1951).
- 17) R. Roy and E. F. Osborn, *Am. Mineralogist*, **39**, 853-55 (1954).
- 18) J. W. Newsome, H. W. Heiser, A. S. Russell and H. C. Stumpf, "Alumina Properties, Tech. Paper No. 10" (Second Revision) Aluminum Co. of America (1960).
- 19) N. K. Druzhinina, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **88**, 133-34 (1953).
- 20) G. C. Kennedy, *Am. J. Sci.*, **257**, 563-73 (1959).
- 21) K. Torkar and H. Krischner, *Mh. Chem.*, **91**, 764-73 (1960).
- 22) 太田敏孝, 山井 巖, 斎藤 肇, 窯協, **87**, 375-82 (1979).
- 23) 太田敏孝, 山井 巖, 斎藤 肇, 窯協, **87**, 512-19 (1979).
- 24) 太田敏孝, 山井 巖, 斎藤 肇, 窯協, **88**, 460-68 (1980).
- 25) 井本文夫, 金子正治, 工化, **74**, 591-97 (1971).
- 26) 泉 富士夫, "水熱条件下におけるルチルとアナターゼの晶出", 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第 19 号 (1979) p. 4-12.
- 27) 藤木良規, "酸素分圧制御下におけるアナターゼの水熱合成と相転移", 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第 19 号 (1979) p. 12-18.
- 28) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 653-57 (1983).
- 29) 佐藤太一, 小沢房治, 生駒修治, 真空理工ジョーナル, **8**, 10-16 (1979).
- 30) 吉村昌弘, 菊川信也, 宗宮重行, 粉体及び粉末冶金, **30**, 207-10 (1983).
- 31) 黒崎章人, 岡崎 進, 日化, 1976, 1816-21.
- 32) 舟木好右衛門, 佐伯雄造, 工化, **59**, 1297-1300 (1956).
- 33) 舟木好右衛門, 佐伯雄造, 工化, **59**, 1295-97 (1956).
- 34) JCPDS File No. 7-22.
- 35) "Alumina as a Ceramic Material", Ed. W. H. Gitzen, Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio (1970) p. 22.
- 36) E. F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 147-51 (1953).
- 37) G. Bayer, O. W. Flörke, W. Hoffmann and H. J. Scheel, *Glastechn. Ber.*, **39**, 242-61 (1966).
- 38) JCPDS File No. 19-1249.
- 39) 浜野健也, 耐火物, **27**, 520-27 (1975).