チタン酸アルミニウムの水素による還元について*

功刀雅長** 小西昭夫** 佐藤 健*** 高橋克明****

Reduction of Titanium Aluminate Heated in Reducing Atmosphere Containing Hydrogene

by

Masanaga KUNUGI, Akio KONISHI, Takeshi SATO

(Department of Industrial Chemistry, Kyoto University)

and Katsuaki TAKAHASHI

(Department of Industrial Chemistry, Okayama University)

The reduction of titanium aluminate ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) heated at 1500°C in various reducing atmospheres containing hydrogen has been studied.

The titanium aluminate is prepared by heating Al_2O_3 - TiO_2 compacts in air at 1650°C for four hours. For the identification of crystal structure in the specimens X-ray diffraction analysis is done with the Norelco type diffractometer, using $\text{Cu } K_\alpha$ radiation.

As shown in Fig. 4, X-ray patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ heated in different reducing atmospheres containing H_2 have shown observable shift in the (33'0) line and the evidence of α - Al_2O_3 . Under the condition of more stronger reducing atmosphere X-ray patterns show the formations of free Ti_2O_3 and α - Al_2O_3 .

These data lead to the following conclusion for the reduction of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$;
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \rightarrow (\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_3$.

(Received June 18, 1963)

1. 緒 言

Bunting¹⁾が報告した Al_2O_3 - TiO_2 系相律図によるとチタン酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) はこの系における唯一の化合物で、融点の高いこと熱膨張率の小さい点で注目をあびている耐火物である。しかしながらこの化合物は還元ふんい気においてはコランダムを遊離して不安定であるのが大きな欠陥とされている。

そこで、本研究は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の還元ふんい気での安定化をはかる基礎的な実験として、まずこの化合物の還元ふんい気における挙動を追求することとした。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ は斜方晶系に属し格子定数は $a=3.557$, $b=9.436$, $c=9.648 \text{ \AA}$ で密度 $=3.67$, 屈折率 $=1.975 \sim 2.015$, 融点 $=1860^\circ\text{C}$ ²⁾, 熱膨張率はある温度域では溶融石英よりも小さい。

なお、永広彰夫、御代健次郎は電融合成チタン酸アルミニウムの性質を研究し、電融ならびに一酸化炭素の還元状態ではコランダムを遊離して新化合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_{1.8}$ を生ずることを確認している。^{3)~5)}

また、最近における研究としては D.M. William⁶⁾ は、還元ふんい気における $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の挙動を調べたのではないが、アルミナとチタニアの混合物について水素還元ふんい気での Ti_2O_3 のアルミナへの固溶現象を究明している。

2. 試料の合成および実験装置

還元用試料の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ を合成するに先だって出発原料の種類、合成温度の差異が合成結果に及ぼす影響を調べた。

アルミナ原料としては α -アルミナ(粒度 $5 \sim 10 \mu$)、水酸化アルミニウム(粒度 $5 \sim 10 \mu$)の2種の粉末、チタニア原料としてアナターゼ(粒度 $0.2 \sim 0.4 \mu$)、アナターゼにルチルの混入したもの(粒度 $5 \sim 15 \mu$)、ルチル(粒度 $5 \sim 10 \mu$)の3種の粉末を使用した。これらの原料を組み合わせ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ のモル比が1/1になるように6種の混合物を作り、 1400°C までの示差熱分析を行なって反応性を調べた。この結果出発原料の差異による反応性の大差は認められなかったが、ピーク面積より α -アルミナとアナターゼ(一部ルチル)の混合物の反応性が若干大であった。

また、示差熱分析後のこれら試料についてX線的に

* 原稿受付 昭和38年6月18日

** 正員 京都大学工学部

*** 京都大学工学部

**** 正員 岡山大学工学部

も検討を加えた。装置は理学電機製ガイガーフレックス、測定条件は銅対陰極、ニッケルフィルター、30 KV、15 mA 1—1—0.1 スリット、時定数4であった。

これらの回折結果を Fig. 1 に示す。各試料とも α -アルミナ、ルチルのほかに新たに生じた $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の回折線を示している。この $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の合成結果でも α -アルミナとアナターゼ（一部ルチル）の混合物が若干まざっていた。

次に合成温度を求めるために、この混合物をシリコニット電気炉中で 1200, 1300, 1350, 1400°C の各温度に 1 時間空中焼成を行なった。これら焼成物の X 線回折図を Fig. 2 に示す。この図において 1200, 1300°C 1 時間焼成物にはコランダムとルチルの単独ピークのみ存在しているのが、1350°C 1 時間の焼成物では少量のコランダムとルチルを残すのみで、大部分は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に変化している。さらに、1400°C 1 時間の焼成物になると、この系の反応はほぼ終了したものと考えられる。

なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の合成を確認するため、この混合物を 1550°C 4 時間空中焼成を行なって焼成物の

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ compacts heated in air up to 1400°C

- (1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (Anatase)
- (2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (Anatase+Rutile)
- (3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (Rutile)
- (4) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{TiO}_2$ (Anatase)
- (5) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{TiO}_2$ (Anatase+Rutile)
- (6) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{TiO}_2$ (Rutile)

面間隔の決定を行なった。得られた回折図型はコランダムとルチルの存在を全く示さず $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 化の反応が完全に終了したものと考えられる。A.S.T.M. カード記載の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の面間隔と焼成物の面間隔との比較を Table 1 に示すが、両者はよい一致を示している。

これらの結果よりアルミナ原料として α -アルミナをチタニア原料としてアナターゼにルチルの混入したものを使用した。両原料の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ のモル比を 1/1 にした混合物を固相反応を早めるために、直径 25 mm 高さ 15 mm の円柱型に成形した後、シリコニット電気炉に入れて 1550°C 4 時間空中焼成を行ない

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (Anatase-rutile mixture) heated in air for one hour at four different temperature

Table 1 X-ray diffraction data for $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$

After A.S.T.M.	Exp. Data	After A.S.T.M.	Exp. Data
d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
—	5.22	—	1.787
—	4.81	1.690	1.687
4.72	4.72	1.609	1.605
3.36	3.36	1.581	1.578
2.66	2.66	—	1.571
2.36	2.36	1.55	1.550
2.14	2.145	1.522	1.520
2.11	2.117	1.487	1.488
1.901	1.901	—	1.481
1.796	1.798	1.452	1.449

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の還元用試料とした。なお、モル比 1/1 の試料では焼きしまりにくいので、さらに 2 モルのチタニアを加えて $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 = 1/3$ の試料も同じ条件で焼成し、X 線分析の結果 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ と遊離のルチルが存在することを確認できたので、同様に還元試料として以下の実験に供することとした。

本実験のために試作したシリコニット水素還元炉の概略図を Fig. 3 に示す。炉心管として HB 質燃焼管 ($35 \text{ mm}\phi \times 1000 \text{ mm}$) を用い、これを同質の $50 \text{ mm}\phi \times 1000 \text{ mm}$ の燃焼管に入れて二重管とした。外管の両端に硬質ガラスのキャップを取り付けて水冷し、炉心管を 6 本のシリコニット発熱体で取り囲み、温度の均一性を計った。炉内にはいる水素ガスはあらかじめピログロール、濃硫酸、苛性カリ、シリカゲル中をとって送りガスの流量は石けん膜流量計によって 600 cc/min とした。炉内中心部の温度は炉の上部より挿入した PtRh 6-PtRh 30 熱電対により補正に基づいて求めた。

3. 実験方法

前述のシリコニット水素還元炉を用いて試料の還元を行なったが、この場合還元の進行度はふんい気の水素の濃度、還元温度および還元時間によって当然影響されるものである。したがって、本実験では還元温度のみを 1500°C 一定とし、水素を窒素で適当な濃度に希釈したり、あるいは還元時間を変える方法によった。便宜上、これらの還元度合を弱還元、中還元、強還元と称し、それぞれにおける $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の挙動を調べ、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 還元物の再酸化過程についての実験も行なった。

4. 実験結果ならびに考察

(I) 弱還元の実験

還元試料中の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 = 1/3$ 、試料が全面から水素の均一拡散を受けるように炉内においた。還元条件は水素を窒素で 10 倍に希釈した気流中で 1500°C 30 分焼成とした。試料側面からの還元の影響を除くために焼成物より直径 10 mm、高さ 15 mm の円柱を切り出し、表面より中心までを 7 層に分けてそれぞれを X 線分析した。

Fig. 3 Schematic drawing of a siliconit reduction furnace

この回折図型のうち、 2θ の値 $32 \sim 37^\circ$ の部分に注目して見ると、還元の進行につれて遊離のコランダムは増加するが、遊離のルチルは逆に減少し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の回折線は次第にくずれていく。遊離のルチルの回折線強度が還元に伴って減少する事実よりルチルは還元されて Ti^{3+} の状態で $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ がコランダムに固溶したものと考えられる。しかしながら遊離のコランダムの面間隔には、ほとんど変化が認められぬので遊離のルチルは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に固溶して格子不整を生じたものと推定される。

(II) 中還元の実験

還元試料中の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 = 1/1$ 、還元条件は水素を窒素で 6 倍、3 倍に希釈したガスならびに水素のみの気流中で 1500°C 1 時間焼成とした。

これらの還元物はいずれも黒色を呈し、X 線回折図型の一部を Fig. 4 に示す。この図における $2\theta = 33.5^\circ$ 付近の回折線は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の (023) 面のもので、 $2\theta = 35^\circ$ 付近の回折線はコランダムの (104) 面の回折線である。この図より還元ガスの濃度が増すにつれて、はじめの試料には存在しなかった遊離のコランダムが次第に増加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の回折線強度は次第に減少しているのは明らかである。さらにこれらの回折線を精密測定すると、還元度が増すにつれて $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の面間隔は増大するが、コランダムの面間隔はほとんど変化せぬことが判明した。

以上の結果から $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ は還元されるにつれて格子中の Al^{3+} イオンを放出するのは明らかであるが、この場合、還元ふんい気であることから固溶するチタンは Ti^{3+} の状態であると考えられる。また、遊離したコランダムの面間隔が純粋のコランダムの面間隔と一致している事実より放出される際 Ti^{3+} を伴わない

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ heated at 1500°C under different reducing conditions

- (1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (2) Heated in $5\text{N}_2 + \text{H}_2$
(3) Heated in $2\text{N}_2 + \text{H}_2$ (4) Heated in H_2

ことが判明した。

(III) 強還元の実験

還元試料中の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=1/3$ 、還元条件は還元力を強めるために試料を黒鉛ボートに入れて水素のみの気流中で 1500°C 8時間焼成とした。また、別にチタニア単味も同じ条件で還元した。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=1/3$ の還元焼成物の中心部は黒色、外周部は紫色を呈して2層に分離したが、チタニア単味の還元焼成物は一様な紫色を呈した。

これらのX線回折図型を Fig. 5 に示す。中心の黒色部分はコランダムとアノソバイト ($\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) に相当する回折線からなっており、外周部の紫色部分は遊離のコランダムの回折線とチタニア単味の強還元によって生ずる Ti_2O_3 の回折線とからなっていることが判明した。

黒色部分については $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の還元物が格子中の Al^{3+} イオンをすべて放出してその格子点位置に Ti^{3+} を置換固溶させるとすれば、アノソバイトになると考えられる。

そこで得られた黒色部分の面間隔を A.S.T.M カード記載のアノソバイトならびに $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の面間隔と比較したが、強還元物の面間隔は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ よりもむしろアノソバイトに類似していた。また、紫色部分については Al^{3+} を遊離して生じたアノソバイトがさらに還元されて Ti_2O_3 に変化したものと考えられる。

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{TiO}_2$ and TiO_2 heated at 1500°C in H_2 for 8 hours

(IV) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 還元物の再酸化過程の実験

還元焼成した試料を空気中で再加熱すれば、酸化による変化がおこることは想像される。そこで2種の還元試料を用いて、これらの酸化過程を示差熱分析および熱天びん法により追跡した。

(i) 示差熱分析の結果 試料には $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ を 1500°C 20時間10倍に希釈した水素気流中で還元焼成したもの[A]および 1500°C 15時間水素中で還元焼成したもの[B]の2種を用いた。

使用した装置は島津製自記示差熱分析装置で炉の加熱速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、室温より 1000°C までの熱分析を行なった。

この結果を Fig. 6 に示す。この図より酸化反応は両試料とも 250°C 付近から始まり 700°C でほぼ完了していることがわかる。しかるに両試料とも 870°C 付近から 1000°C にかけて再度発熱反応がみられるが、これは何に起因するものであるかは明らかでない。

熱分析をおえた試料をX線分析したところ[A]試料においては少量の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ が存在するが、ほとんどルチルとコランダムに分離していた。[B]試料においては $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の存在が全く認められなかった。

(ii) 熱天びん法による結果 上の2試料を用いて熱天びんにより酸化増量を調べた。装置は先の示差熱分析装置に付加されたもので $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度とし、 1000°C まで測定した。

この結果を Fig. 7 に示す。酸化増量は[A]試料は

Fig. 6 Differential thermal analyses of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ samples

(A) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ Heated in $9\text{N}_2 + \text{H}_2$ at 1500°C
(B) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ Heated in H_2 at 1500°C

Fig. 7 Thermogravimetric analyses of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ samples

(A) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ heated in $9\text{N}_2 + \text{H}_2$ at 1500°C
(B) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ heated in H_2 at 1500°C