CaCO₃ と SiO₂ の 固 体 反 応

柿 谷 悟・藤 坂 正 良

(大 阪 市 立 大 学 理 工 学 部)
(大 阪 窯 業 セ メ ン ト 株 式 会 社 研 究 所)

Solid Phase Reaction between Calcium Carbonate and Silica

By Satoru KAKITANI and Masayoshi FUJISAKA

(Osaka City University, Osaka Yogyo Cement Co. Ltd.)

In order to build up a background to the relative difficulty for burning the different raw materials in cement production the solid phase reactions between SiO₂ and either CaCO₃ or BaCO₃ at the temperatures ranging 500°~800°C were studied by measuring the amount of CO₂ liberated during the reaction. Then, applying the figures so obtained into the Jander's equation for solid phase reaction the authors have tried to work out the rate constants as well as the activation energies. However, it was found out that there were many examples which failed to fit in the equation, probably, due to the additional CO₂ liberated by simple thermal dissociation of the carbonates.

On the other hand, W.E.S. Turner et al. have suggested the acceleration of thermal dissociation of CaCO₃ when it was mixed with the powder of silica or of pure gold. The same trend was confirmed to exist also in the case of BaCO₃.

Furthermore, the investigation of X-ray diffraction pattern has revealed that the reaction products of CaCO₃ and SiO₂ obtained by heating at 700°C in air for 242 hours was not wollastonite (β CaO·SiO₂) but larnite (β 2 CaO·SiO₂).

緒 言

CaCO₃ と SiO₂ の固体反応については、古くからまた多数の学者によって実験が行われており、熱力学的な計算や、理論的な取扱も多くなされてきている。1910 年 J.W. Cobb¹⁾ は CaCO₃ と SiO₂ の混合試料を 500°~1400°C に加熱して、その反応生成物について調べ、反応は約 800°C で始まることを報告している。1912 年には V.M. Goldschmidt²⁾ が CaCO₃ と SiO₂ とにより CaSiO₃ の生成する変成作用に当たっての温度-圧力条件に關した知識を導き出しているが、A. Danielsson³⁾ は 1950 年に修正された熱力学的数値を用いて、この反応の熱力学的な問題を再吟味し、1 気圧の CO₂ の下では自由エネルギーの変化が 280°C 以上で珪灰石 (CaSiO₃) の生成に有利であることを見出している。また 1940 年 N.L. Bowen⁴⁾ の論文には理論的に珪質石灰岩や苦灰岩の変成作用との関連性について述べている。1931 年 W. Jander と E. Hoffmann⁵⁾ は 1927 年に W. Jander⁶⁾ が導き出した反応速度の式を用いて主として BaCO₃ と SiO₂ の反応速度を計算し、速度定数および活性化エネルギーを算出している。1932 年 W.E.S. Turner⁷⁾ らは CaCO₃ (方解石) と SiO₂ (石英) の粉体をモル比で 1:1, 1:2, 1:3 の 3 種類に混合した各試料と CaCO₃ のみをそれぞれ 700°, 750°, 800°C に加熱し、発生する CO₂ の量を測定した結果、SiO₂ の混在によって、CaCO₃ の熱解離が促進され、さらに SiO₂ の

混合比を増すと一層熱解離が増大すること、また SiO₂ のかわりに珪線石や純金の粉末を混合しても同様に CaCO₃ の熱解離が促進されることを報告している。最近、小松和蔵⁸⁾ は固体粒子間の反応は、その接触点から始まり反応速度はこの点の数に比例するものとして拡散および表面律速の場合について速度式を導出して

いる。他面、CaCO₃ と SiO₂ の相互反応はセメント、耐火物その他の窯業品の製造および製鉄過程の主体をなすものであって、工業的にもこの反応の進行状態について詳細な検討が必要であり、また特に比較的低温におけるこの系の反応は、接触鉱床その他における珪灰石の生成機構と関連して地質学的にも大きな意義があるものと考えられる。

そこで、まず W. Jander と E. Hoffmann の行った実験に倣って、CaCO₃ と SiO₂ および BaCO₃ と SiO₂ の反応速度定数および活性化エネルギーを求めため数多くの実験を行ったが、W.E.S. Turner らが指摘した CaCO₃ の熱解離が SiO₂ や金粒子の混在によって大きくなることを再確認する結果となった。かつて W. Jander と E. Hoffmann が速度定数および活性化エネルギーを求めた実験は BaCO₃-SiO₂ 系に関するものであるが、BaCO₃ に純金粒子を混じた場合にも発生する CO₂ が多くなり、BaCO₃ の熱解離を促進するものと考えられ、さらに W. Jander と E. Hoffmann が行ったと類似の方法によって得た焼

成物に関して詳細なX線の検討の結果では、予期した珪灰石の生成は認められず、ラルン石(β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)の生成が確認された。

I. 実験装置と準備

まず W. Jander と E. Hoffmann の使用した実験装置に倣って Fig. 1 に示すような装置を組立てた。

Fig.1 Schematic representation of apparatus.

実験に供した CaCO_3 および BaCO_3 には Merck 社の製品, SiO_2 には特級の非晶質珪酸および選別したオッタワ石英砂の粉末を用い, 0.088~0.044 mm の標準篩を通した。なお試料は 120°C で2時間乾燥して湿分を除いた。金粒子は純度 99.9% のものを 44μ 以下と 88μ 以下の2つに分けて使用した。

混合試料をつくるには、まず所期のモル比に秤量した試料にエチルアルコールまたはアセトンを滴下して湿式でよく混和した後、電気乾燥器に入れて揮発性液体を完全に駆逐する。このようにして調整した混合試料 0.1 g 又は 0.2 g を秤量して内径 0.7 cm, 深さ 1.3 cm の白金皿に入れ、Fig. 1 に示してある電気炉の (S) の部分の先端に吊し、気圧はあらかじめ実験を行い、発生する CO_2 の容積から適当であると解った気圧に定め、電気炉の温度を調節して所定温度に安定後、コック (S) を廻して試料皿を石英管 (Q) の中に落下させ、反応の進行と共に発生する CO_2 の容積を (M_1) の目盛り付ガラス管で読みとる。この場合発生する CO_2 の容積変化を気圧一定のもとで測る目的で、(M_1), (M_2) の水銀柱の高さが常に同一の高さを保つように水銀溜 (M_3) を上下に操作しながら CO_2 の容積を読みとった。気圧は水銀圧力計 (D) で読みとり、 CO_2 の温度は (M_1), (M_2) を取り囲む水柱 (W) の温度を

測って知り、標準状態 (0°C , 1 気圧) の CO_2 の容積に換算した。

また反応生成物は偏光顕微鏡と理学電機製作の X 線回折計数装置によって検討した。

II. 実験結果

A) CO_2 の容積の測定 Fig.1 に示した実験装置を用いて、種々の混合比における CaCO_3 と SiO_2 , BaCO_3 と SiO_2 及び BaCO_3 と純金粒子の混合試料に

Fig.2 (a) The rate of decomposition of calcium carbonate at various temperatures in air (663 mmHg)

Fig.2 (b) The rate of decomposition of calcium carbonate in presence of quartz at various temperatures in air (663 mmHg).

ついて、それぞれ所定の温度のもとに発生する CO_2 の容積を測定し、これを CaCO_3 および BaCO_3 が完全熱分解したときの容積に対する百分率 (%) であらわした。

(1) CaCO_3 のみ、または CaCO_3 と SiO_2 の混合試料を 0.1 g 秤量し、663 mmHg の気圧のもとで発生する CO_2 の容積を測定。

Fig. 2 (a) は CaCO_3 を 700°, 765°, 785°, 805°C お

Fig. 3 (a) The rate of decomposition of barium carbonate in presence of quartz at various temperatures in air (517 mmHg), (grain size of quartz=0.088~0.044 mm).

Fig. 3 (b) The rate of decomposition of barium carbonate in presence of quartz at various temperatures in air (517 mmHg), (grain size of quartz < 0.025 mm).

よび 830°C に加熱したとき、Fig. 2 (b) は CaCO_3 : SiO_2 (石英)=2 : 1 のモル比に混合した試料を 765°, 785°, 805°C および 830°C の各温度に加熱したとき、経過時間に伴う熱分解 (%) を示したものである。

830°C と 805°C の場合は SiO_2 が混在しても熱分解にあまり違いがないが、785°C と 765°C では SiO_2 が混在する場合に、熱分解が目立って大きい。

(2) BaCO_3 と SiO_2 の混合試料を 0.2 g 秤量し、517 mmHg のもとで発生する CO_2 の容積を測定。

W. Jander と E. Hoffmann は CaCO_3 より比較的に熱に対して安定な(熱分解温度の高い) BaCO_3 を用いて、 SiO_2 との固体反応によって発生する CO_2 を測って反応速度を論じているので、ここでも CaCO_3 の場合と同様に BaCO_3 に対する SiO_2 (石英粒子)の影響を検討した。

Fig. 3 (a) は BaCO_3 : SiO_2 (石英の粒径 0.088~0.044 mm)=1 : 3 モル比の混合試料を 750°, 800°C および 900°C に加熱したとき、Fig. 3 (b) は BaCO_3 : SiO_2 (石英の粒径 0.025 mm 以下)=1 : 3 モル比の混合試料を 700°, 750°C および 800°C に加熱したときの BaCO_3 の熱分解 (%) と時間との関係を示したものである。Fig. 3 の両図より BaCO_3 に混ざる SiO_2 (石英)の粒径を小さくすると BaCO_3 の熱分解が非常に大きくなることが明らかである。

(3) CaCO_3 と金粒子の混合試料を 0.1 g 秤量し、613 mmHg の気圧のもとで発生する CO_2 の容積を測定。

(A) : $2\text{CaCO}_3 + \text{Au}$ (grain size of gold < 0.044 mm),
(B) : CaCO_3

Fig. 4 The rate of decomposition of barium carbonate in presence of gold grain at 700°C in air (663 mmHg)

Fig. 4 中の A 曲線は CaCO_3 : Gold (金の粒径は 0.044 mm 以下)=2 : 1 モル比の混合試料を、また B 曲線は比較のために CaCO_3 のみを、それぞれ 700°C に加熱したとき経過時間に伴う熱分解 (%) の変化を示したものである。この図から金粒子の混在において CaCO_3 の熱分解が大いに促進されることが明らかである。

(4) BaCO_3 と金粒子の混合試料を 0.2 g 秤量し、

517 mmHg の気圧のもとで発生する CO_2 の容積を測定.

Fig. 5 The rate of decomposition of barium carbonate in presence of gold grain at 850°C in air (517 mmHg).

Fig. 5 中の A 曲線は BaCO_3 : Gold (金の粒径は 0.044 mm 以下) = 1 : 3 モル比の混合試料. B 曲線は BaCO_3 : Gold (金の粒径は 0.088 mm 以下) = 1 : 3 モル比の混合試料. C 曲線は比較のために BaCO_3 のみをそれぞれ 850°C に加熱したときの時間と熱分解(%)との関係を示したものである. この図より明らかなことは BaCO_3 に SiO_2 を混じた場合ほど顕著ではないが, 金粒子を混じてもやはり BaCO_3 の熱分解が大きいに促進されることである.

B) X線回折による焼成物の検討

(1) CaCO_3 : SiO_2 (非晶質珪酸) = 2 : 1 モル比の混合試料.

Fig. 6 は CaCO_3 : SiO_2 (非晶質珪酸) = 2 : 1 モル比の混合試料を 663 mmHg の気圧中で 550°C , 680°C , 720°C , 785°C の各温度で 30 分焼成した試料の X 線回折図を示したものである.

(a) (550°C 加熱の試料) の回折図では CaCO_3 の回折線のみが強く, CaO および他の反応生成物の回折線と思われるものは明瞭でない.

(b) (680°C) になると CaO の回折線が割合に明瞭にできるが, その他のものはまだ明瞭でない.

(c) (720°C) も CaO の線ははっきりしているが, その他は明瞭でない.

(d) (785°C) では CaO の回折線の外に $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の線が認められる.

Fig. 6 X-ray diffraction diagrams of mixture $[2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 (\text{amorphous silica})]$ heated at various temperatures ($550^\circ, 680^\circ, 720^\circ, 785^\circ\text{C}$) in air (663 mmHg) for 30 minutes.

この時の X 線の使用条件は, $\text{Cu K}\alpha$, 35 kV, 15 mA, Divergence slit; 1° , Receiving slit; 0.1 mm, 1° , Scale factor; 4, Time constant; 8 seconds, Scanning speed; $1^\circ 2\theta$ per minute, Chart speed; 1 cm per minute である.

(2) CaCO_3 : SiO_2 (石英) = 2 : 1 モル比の混合試料.

Fig. 7(a) は CaCO_3 : SiO_2 (石英) = 2 : 1 モル比の混合試料を焼成前にとった X 線回折図である.

(b) は上記の試料を 663 mmHg の気圧中で 60 分, 750°C に加熱したものの回折図である.

(c) はなお念のために (b) の試料を X 線の発生条

Fig.7 X-ray diffraction diagrams of mixture $[2 \text{ Ca CO}_3 + \text{SiO}_2 (\text{quartz})]$ preheated and heated at 750°C in air (663 mmHg) for 60 minutes.

件を変えてとった図である。

(a), (b) のときの X 線発生条件は, $\text{CuK}\alpha$, 35 kV 15 mA, Div. slit; 1° , Rec. slit; 0.1 mm, 1° , Scale factor; 4, Time constant; 8 seconds, scan. speed; $1^\circ/\text{min.}$, chart speed; 1 cm/min. であり, (c) のときの条件は $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 18 mA, Div. slit; 2° , Rec. slit; 0.2 mm, 2° , scale factor; 4, Time constant; 8 seconds, scan. speed; $1^\circ/\text{min.}$, chart speed; 1 cm/min. である。

Fig. 6 と Fig. 7 に示されてある回折線のうち CaCO_3 と SiO_2 以外のものについて比較のため Table 1 にまとめた。

Table 1 より明らかなように, Fig. 5, Fig. 6 の場合, いずれも反応生成物は $\beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ である。

(3) $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$ (石英) = 1 : 1 モル比の混合試料。

$\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$ (石英の粒径 0.017 mm 以下) = 1 : 1 モル比の混合試料を空気中 $700^\circ\text{C} \pm 10^\circ$ のシリコ

Table 1

$\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$ (amorphous silica) = 2 : 1 663 mmHg, 785°C , 30 minutes	Peak d(Å)	$\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$ (quartz) = 2 : 1 663 mmHg, 750°C , 60 minutes Peak d(Å)
A 2.27 $\text{CaO}, \beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	A' 2.77 $\text{CaO}, \beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
B 2.717 $\beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	B' 2.701 $\beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
C 2.411 $\text{CaO}, \beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C' 2.611 $\beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
D 2.199 $\beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	D' 2.409 $\text{CaO}, \beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
	E' 2.196 $\beta 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	

鉱物の同定には Bogue の著書の値を参照した。⁹⁾

ニット電気炉中に 242 時間放置し, 1, 2, 5, 11, 23, 47, 71, 95, 119, 146, 170, 218, 242 時間後に取出した試料についてふたたび X 線回折によって調べた。

14 個の試料より 1 時間, 5 時間, 14 時間, 242 時

Fig.8 Variation of X-ray diffraction diagrams of mixture $[\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 (\text{quartz})]$ heated at 700°C in air for various times (1, 5, 146, 242 hours). 間後に取り出した 4 個を選んで Fig. 8 に示した。(a)

は 30 分後に取出した試料の回折図で CaCO_3 と SiO_2 (石英) 線以外に CaO の線が現われているがまだ外の生成物と思われる線はでていない。(b) は 5 時間後に取出した試料の回折図で CaO 以外にはじめて $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の回折線が認められるようになった。(c) は 146 時間後に取出した試料の回折図で $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の回折線がかなり強くなり、(d) に示す 242 時間後の試料ではなお一層 $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の線が顕著になり、 $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の結晶が生長しているものと思われる。

c)・焼成物の顕微鏡観察 $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (石英) = 1:1 モル比の混合試料を 700°C で 242 時間焼成し適当な時期に一部ずつ取出した前記の試料を顕微鏡下で観察した。1 時間後に取出した試料では、 SiO_2 (石英) 以外に CaCO_3 の分解してできた CaO が若干認められる程度である。5 時間後に取出した試料になると CaO の量を増し、反応生成物を明確に見分けることは困難であるが、少し粉体間の膠着が認められる。146 時間後の試料になると CaCO_3 は消滅してほとんどすべて CaO になり、粉体は大部分膠着している。242 時間後では CaCO_3 は完全に CaO になっており、反応生成物らしきものもあるが明瞭に鏡下で区別することが困難である。粉体は若干集合し膠着している。

III. 実験結果の考察

まず、 CaCO_3 と SiO_2 の比較的低温における固体反応の反応速度を究明する目的で、W. Jander と E. Hoffmann の実験に倣い、Jander の反応速度の式を使って実際に実験値を用いて計算を行ったのであるが、Jander の反応速度式では説明できない結果が出たために、その原因を探究するのに行った実験の方が主体をなすに至った。

ところで、かつて J.W. Cobb は $\text{CaCO}_3+\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaCO}_3+\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3+10\text{SiO}_2$ の混合物を $500^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ に加熱し、焼成物を $1\text{N}\cdot\text{HCl}$ および 5% の Na_2CO_3 溶液で抽出し、可溶性の珪酸を定量して、両者の化学反応は約 800°C で始まり、両者の混合割合には無関係にまず $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成することを指摘しているし、また W.E.S. Turner らは CaCO_3 (方解石) および SiO_2 (石英) の粉末を $\text{CaCO}_3+\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3+2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3+3\text{SiO}_2$ の割合に、又 CaCO_3+Au 、 CaCO_3+2Au 、 CaCO_3+3Au の混合試料をつくり、 700° 、 750° 、 800°C の各温度で加熱して発生する CO_2 の容積を測定し、その焼成物を顕微鏡下で観察してもほとんど反応生成物が認められないところから、 SiO_2 (石英) や金の粉末は CaCO_3 の熱解離を促進する触媒的な作用をなすものであること、また比較

的高温で長時間加熱した混合試料は顕微鏡下でごく微細な反応生成物が認められ、これを醋酸、塩酸-炭酸ソーダの溶液で処理すると溶液中に珪酸が溶出し、反応生成物として $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ らしきものが生成していると報告しているので、今一度ここに W. Jander と E. Hoffmann の行った BaCO_3 と SiO_2 との固体反応の実験を検討したところ、 BaCO_3 も CaCO_3 と同様に金の粒子の混在によって CO_2 の発生が非常に多くなり、これは BaCO_3 の熱解離が促進される結果と考えられ、 $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (石英) = 2:1 の混合試料を 750°C で 60 分加熱して生成されるものは $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ であり、 $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ (石英) = 1:1 の混合試料を 700°C で 242 時間加熱し、その間における中間的生成物について X 線回折によって調べたけれどもいずれも $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で 1180°C 以下で安定な $\beta\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Wollastonite, Triclinic) の生成を認めることが出来なかった。しかし $800^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ で CaSiO_3 の組成のガラスを加熱することによって $\beta\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が得られるだろうという記載¹⁰⁾はある。 CaCO_3 と SiO_2 の混合物を 700°C 前後で 30~60 分加熱し、固体反応によって $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成しても顕微鏡観察および X 線回折の結果からすると、反応生成物の $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は極く僅かで SiO_2 はほとんど減少しておらず、それに対して CaCO_3 は多量に分解して CaO になっているのが確認されるので、発生する CO_2 は固体反応による CO_2 よりも大部分が熱解離に基づくのであると考える方がよいと思う。

結 言

以上の実験結果より、W. Jander と E. Hoffmann の行った実験は熱解離に基づく CO_2 をも同時に測定していたことになり、また CaCO_3 と SiO_2 の混合物を 700°C 前後の比較的低温で 30~60 分加熱したのでは $\beta\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Wollastonite) は生成されなくて $\beta\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成し、実際には熱力学的に安定して存在し得ると考えられる反応方程式の通りには反応が進行しないことが明らかとなった。

すでに W.E.S. Turner らが CaCO_3 の熱解離は金粒子によっても促進されることを指摘しているのであるが、 BaCO_3 もやはり SiO_2 や金の粒子によって熱解離が促進され、特に不活性体である金粒子が固体の CaCO_3 のみならず BaCO_3 の分解に影響を及ぼすことも実証された。

殊に固体反応においては、液体や気体の反応とは大いに趣を異にし、反応が複雑でまた反応の模様が時間と共に非常に変化するので、反応生成物について十分な検討を経なければ、反応速度に関する計算や理論的な取扱いには過誤を招く危険性のあるものと判断され

る。

最後に、本研究の遂行にあたり、大阪市立大学岩津潤教授に終始御鞭撻賜りました。なお本研究に関しては、広島大学教授梅垣嘉治博士に種々御指導いただきその上本稿の御校閲を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本論文は昭和 32 年 6 月 14 日、大阪倶楽部で開かれた窯業協会関西支部例会における講演である。

参 考 文 献

- 1) J.W. Cobb, *J. Soc. Chem. Ind.*, **26**, 250-59 (1910)
- 2) B.H. Mason, "Principles of Geochemistry" (1952)
- 3) A. Danielsson, *Geochim. Cosmochim. Acta*,

- 1, 55-69 (1950)
 - 4) N.L. Bowen, *J. Geology*, **48** [3] 225-74 (1940)
 - 5) W. Jander und E. Hoffmann, *Z. Anorg. U. Allg. Chem.*, **200**, 245-56 (1931)
 - 6) W. Jander, *Z. Anorg. U. Allg. Chem.*, **161**, 1-30 (1927)
 - 7) W. Maskill, G.H. Whiting and W.E.S. Turner, *J. Soc. Glass Technology*, **16**, 94-110 (1932)
 - 8) 小松和蔵, 日誌, **74** [8] 601-608 (1953)
 - 9) R.H. Bogue, "The Chemistry of Portland Cement" 2nd ed. (1955)
 - 10) W.E. Ford, "Danas Textbook of Mineralogy" 4th ed. (1932)
- (2/8/58 受付, 4/9/58 再受付)

高誘電率磁器中の超音波伝播速度と 弾性常数の温度依存性

岡 崎 清・河 野 隆 介

(防衛大学)

Temperature Dependence of Elastic Constants and the Velocity of Propagation of Ultrasonic Waves in High Permittivity Ceramics

By KIYOSHI OKAZAKI and RYUSUKE KÖNO

(Defence Academy, Japan)

In order to work out the elastic constants and their temperature dependence of high-permittivity ceramics the velocity of propagations of ultrasonic waves were studied using the rotating method which measures the angles of total reflection of insident beam by rotating the specimen. From the results the velocities of transvers and longitudinal waves and thus the elastic constants may be worked out.

The following measurements were carried out :

(1) The velocities of longitudinal and transvers waves of the frequency of 5 MC in Barium Titanate were measured at the temperatures between 10° and 140°C. From the values obtained the temperature dependency of Young's modulus, Poisson's ratio, Lamé's constant, bulk modulus, and compressibility were worked out. The measurements were extended to a binary system, BaTiO₃-BaSnO₃.

(2) The same measurements were carried out with TiO₂, CaTiO₃, NiSnO₃, CuZrO₃, etc., with a result that the velocities in TiO₂ and various titanates were in the range of 7000~9000 m/sec.

(3) The elastic constants of Barium Titanates showed the slight fluctuations according to the method of preparing the specimens, which probes that this simple method is accurate enough to detect such small differences.

The present method seems to be very convenient for the measurement of elastic constants of other ceramic materials whose mechanical properties are important for practical use.

緒 言

BaTiO₃ 系磁器は電気音響変成器として広く用いられているが、この弾性的性質を明らかにすることは工学的応用の見地から重要なことである。BaTiO₃ 磁器のヤング率については、分極した磁器の共振周波数から、比較的簡単に求められるが、異方性を考慮に入れ

ると、厳密には相当困難になる¹⁾。さらにポアソン比の測定には特殊の形状の試料を準備しなければならないので不便である。分極しない全く等方性と考えられる BaTiO₃ 磁器中の超音波伝播速度（縦波と横波）を測定すれば、ヤング率、ポアソン比、圧縮率等の弾性常数はすべて求められ、磁器の力学的性質を知る上