論文・Paper

BaO-TiO₂-Cr₂O₃ 系の新化合物

西野 忠・桜井 正

(武蔵工業大学)

BaO-TiO₂ 系化合物と Cr₂O₃ との反応において BaO-TiO₂-Cr₂O₃ 系の新しい 3 元化合物を見出し、その組成、生成機構について検討した。2 BaO・TiO₂(B₂T と略す)-Cr₂O₃ 系では、BaCrO₄ 最高生成率は 90% を示し、BaO・TiO₂(BT)-Cr₂O₃ 系においても BaCrO₄ の生成率は 80% が最高であった。これらの事実と、稀塩酸不溶残の X 線回折結果から BaO-TiO₂-Cr₂O₃ 系の新化合物生成が明らかとなった。この化合物の組成式を disappearing-phase 法によって検討したところ BaO・5 TiO₂・Cr₂O₃ で示され、格子定数 $a_0=7.11 \text{ \AA}$, $c_0=8.50 \text{ \AA}$ の正方晶系に帰属することが判明した。出発混合物、BaCO₃+5 TiO₂+Cr₂O₃ を空気中で加熱すると初期に BaCrO₄ を与え、続いて BaCrO₄-TiO₂ 反応により上記 3 元化合物が生成する機構が考えられた。また、この化合物は Cr₂O₃ を Fe₂O₃ で置換した化合物 BaO・5 TiO₂・Fe₂O₃ (正方晶 $a_0=7.14 \text{ \AA}$, $c_0=8.54 \text{ \AA}$) と同形で全域固溶を示した。

(10/16/1976 受付)

A New Compound in the System BaO-TiO₂-Cr₂O₃

Tadashi NISHINO and Tadashi SAKURAI

(Musashi Institute of Technology, Setagaya-ku, 158)

In order to elucidate the phase relation of pseudo-ternary system BaO-TiO₂-Cr₂O₃ in an oxydizing atmosphere, the reaction of BaO-TiO₂ compounds with Cr₂O₃ was investigated by chemical, thermal and X-ray diffractometric analyses.

Both of 2 BaO・TiO₂ and BaO・TiO₂ react with Cr₂O₃ to form BaCrO₄ as a product, the maximum values of the fractional formation to BaCrO₄ were 90 and 80% of theoretical, respectively, and the resulting TiO₂ was not detected in the process of the reaction, both of which indicated a new compound with about 1/5 of the molar ratio BaO/TiO₂ would be produced.

As a result of an investigation by the disappearing-phase method, it could be concluded that the new compound may be represented as BaO・5 TiO₂・Cr₂O₃ (tetragonal, $a_0=7.11 \text{ \AA}$, $c_0=8.50 \text{ \AA}$) isomorphous with BaO・5 TiO₂・Fe₂O₃ (tetragonal, $a_0=7.14 \text{ \AA}$, $c_0=8.54 \text{ \AA}$).

[Received October 16, 1976]

1. 緒 言

アルカリ土類酸化物を含む複酸化物、例えば CaO-SiO₂ や BaO-TiO₂ 系化合物はセメント、耐火物、エレクトロニクスセラミックスなどいわゆる窯業製品の主要構成鉱物として極めて重要であり、他方、上記系の反応は固体酸・塩基反応の考えも含めて固相間反応の速度や機構の研究材料として利用されてきた。

著者らは、Cr₂O₃ 共存下でのアルカリ土類炭酸塩およびアルカリ土類酸化物を含む 2~3 元系化合物の酸化雰囲気における熱的挙動を、供試固体の酸塩基性と関連さ

せながら考察し、得られた結果を逐次報告してきた¹⁾。

今回は、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 系固溶体と Cr₂O₃ との反応に先立って行った BaO-TiO₂ 系化合物と Cr₂O₃ との反応生成物の中に新化合物を見出したのでその組成、生成機構などについて報告したい。

2. 実験結果と考察

2.1 BT, B₂T および BT₄ の合成と Cr₂O₃ との反応^{*1}*1 B=BaO, T=TiO₂

目的化合物の合成には、出発原料にいずれもメルク社製の BaCO_3 (110°C), TiO_2 (1100°C) を用い、それぞれ精秤後混合して 500 kg/cm² の成形圧で錠剤を作り、1300°C で延べ 60 時間焼成した。かっこ内は出発原料の乾燥温度である。

合成した B_2T は H_2O の共存下では極めて不安定であり、例えば多湿空気浴中ではただちに BaCO_3 と BT に変質し、また、水中に投入すると数日後に $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , 無定形 TiO_2 に分解する。そのためその取扱いは十分注意した。なお、 BT_3 の合成も試みたが上記加熱条件下では BT_4 と BT の混合物であったため本報では触れないことにした。

合成した各試料は微粉砕後、X 線的にほぼ純粋であることを確かめたのち所定量の Cr_2O_3 を添加混合して反応に供した。混合試料の $\text{BaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ モル比は $2/1.25 (= 1.6)$ とした。この混合モル比を 2 以上にすると BaCrO_4 の他に $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ を与えるからである。

図 1 は $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系化合物と Cr_2O_3 との反応性を知るため BaCrO_4 生成率の加熱温度依存性をまとめたものであって各温度での保持時間は予備テストの結果から 3 時間とした。 BaCrO_4 生成率は、加熱試料を稀塩酸中に投入後溶出した Cr^{6+} イオンを $\text{KMnO}_4 \sim$ モール塩法で定量して算出した。

この図から判るように、 $\text{BT}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系でのクロムの酸化はほとんど起こらないが、 BT_2- , $\text{BT}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 両系では BaCrO_4 生成が比較的低温度から見られ、 BaCrO_4 生成率はいずれもほぼ 950°C 以上では一定になっている。そしてこのときの最高生成率の値は、 $\text{BT}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系で 80%, $\text{B}_2\text{T}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系で 90% であった。このように BaCrO_4 生成率が 100% 以下であることは、 BT , B_2T のそれぞれ 20, 10 モル% の BaO が別の化合物として残留することを示唆しており、事実、稀塩酸処理後の残渣に同定不能の化合物が余剰 Cr_2O_3 と共存していることが X 線分析から判った。また、同時に BaCrO_4 生成時に放出されるはずの TiO_2 は遊離状態として検出されなかった。これらの現象は同じ IV 族元素を含む複酸化物、例えば BaZrO_3 や SrZrO_3 の場合と異なっている。すなわち、 BaZrO_3 や SrZrO_3 は Cr_2O_3 共存下、1000°C 近くで数時間加熱すると最終的にはそれぞれのクロム酸塩の他に単斜晶 ZrO_2 が認められる²⁾。 $\text{BaSiO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系反応でも BaCrO_4 を与え無定形 SiO_2 を放出する³⁾。これらの事実と本実験結果とを比較考察すると、反応過程で放出されたはずの TiO_2 がその高い活性のためただちに BaCrO_4 と再結合したといえよう。 $\text{BT}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合物の示差熱天秤曲線は 670°C 付近で始まる増量を伴う発熱現象 (BaCrO_4 生成) に引続き 1100°C までの間に階段的形状 (図は省略) を示し上記の推論の妥当性を裏付けている。

Fig. 1. Temperature dependence on the reaction of Ba-titanates to yield BaCrO_4 .

このように、初期に生じた BaCrO_4 が放出 TiO_2 と 2 次的に反応して稀塩酸不溶の新化合物を形成したとすれば、図 1 の BaCrO_4 最高生成率から概算し新生相の Ba と Ti に関する組成比は BaO/TiO_2 モル比 = 1/5 に相当する。

2.2 新化合物の組成と生成

酸化雰囲気中での $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系相関係に関する報告は今のところ見当たらない。宗宮らは $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系化合物について報告しているが⁴⁾、新化合物はそのいずれにも該当しない。

いま、新化合物の組成をきめるため BaO/TiO_2 モル比を 1/5 付近に焦点を合わせた $\text{BaCO}_3-\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の各種混合物を作成し (表 1 参照)、空气中、1100°C、20 時間加熱して X 線分析し、いわゆる disappearing-phase 法で検討した。表 1 は、その結果をまとめたもので、これから判るように未知化合物の組成は $\text{BaO} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (試料 No. 5) で表わされる。以下この化合物を 151 と略記する。151 は稀塩酸に不溶で暗褐色を呈し、表 1 から理解されるように、比較的広い組成領域で安定的に存在している。

つぎに 151 のクロムの原子価が 3 であることの検証も

Table 1. Phase present in the system $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (1100°C 7 h).

No.	Initial composition (molar ratio)			Phases
	BaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	
1	1.0	6.0	1.0	151 ($\text{BaO} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), rutile
2	1.0	6.0	1.25	151, rutile
3	1.0	6.0	1.5	151, Cr_2O_3
4	1.0	5.0	0.75	151, BT_4 , rutile
5	1.0	5.0	1.0	151
6	1.0	5.0	1.25	151, Cr_2O_3
7	1.0	4.0	0.5	151, BT_4 , BT_3 (?)
8	1.0	4.0	0.75	151, BT_4 (?), BT_3 (?)
9	1.0	4.0	1.0	151, BaCrO_4

兼ね、その生成機構を検討する目的で混合物 $\text{BaCO}_3 + 5 \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ を酸化雰囲気中で加熱したときの相変化過程を熱分析、化学分析、X線分析、走査型電子顕微鏡観察などで調べた結果を述べよう。ここで用いた TiO_2 はメルク社製をあらかじめ 800°C 、6時間加熱乾燥したものでアナターゼ型であった。

熱分析は理学電機(株)製サーモフレックス 8021 および 8002 型を用いて行ったが、その一例を図2に示す。測定の結果、試料量、昇温速度、酸素分圧などにより曲線には多少の差異はあるが^{*}2、 1050°C までの温度域で

a) 緩慢で僅かな発熱を伴う減量過程

b) 比較的小さな吸熱を伴う減量過程

の2つの過程が明瞭に分離されて観測される。

a) は $550 \sim 750^\circ\text{C}$ で起こり、重量減、生成 BaCrO_4 の定量分析結果などから、反応式(1)で説明される。

上記反応が完結したのち暫くの間プラトー域が続く。これは用いた TiO_2 が予備乾燥したためその反応活性が低下したことによるものと考えた。BT- Cr_2O_3 系などの反応では遊離生成した TiO_2 がその高い活性度のため、a) b) 両反応はほぼ併発的に起こり図2に見られるようなプラトー域は認められない。

式(2)で表わされる151の生成は 950°C 付近で開始する。これが b) 過程に対応している。

続いて151の生成反応と関連して、同じ3種混合系試料を 200 ml/min の酸素ガスを流しながら $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ で加熱時間を変えた試料の BaCrO_4 生成率変化(I)、稀塩酸不溶残留物の特定のX線回折線強度の変化(II)を図3に示す。図2の生成開始温度とよく対応して、 800°C で100%の生成率を示した BaCrO_4 が式(2)反応により $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 域で急速に減少していることが判る。また、151の生成(式(2))が 1100°C 、5時間以上の加熱で完結している。

図3(II)からは、同様に $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ における Cr_2O_3 、 TiO_2 (アナターゼ)の顕著な減少およびこれと呼応して151の急激な生成が認められる。

以上が151の生成経路の説明であるが、式(1)の BaCrO_4 生成は151生成のための不可欠条件ではなく、クロムの酸化過程を経ずに151を得ることも可能である。例えば、混合試料 $\text{BaCO}_3 + 5 \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ を 1×10^{-2} Torr 程の減圧下で加熱しても反応は付加的に進み、図1のBT- Cr_2O_3 系試料の加熱物にも151が認められ、

^{*}2 例えば10気圧の酸素圧下で 950°C まで昇温すると151の生成量は極めて僅かである。

Fig. 2. Thermographs for the mixed powder of $\text{BaCO}_3 + 5 \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (500 mg, 5°C/min in O_2 stream).

Fig. 3. Effect of heating condition on the reaction of the mixture $\text{BaCO}_3 + 5 \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.
(I) Formation of BaCrO_4
(II) Phase present in residue after treatment with dil. HCl solution
●: $\text{BaO} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($d=3.19 \text{ \AA}$)
△: Cr_2O_3 ($d=2.66 \text{ \AA}$)
×: TiO_2 (anatase) ($d=3.53 \text{ \AA}$)

その生成機構は一樣ではない。

次に走査型電子顕微鏡観察による式(1)、(2)の反応過程について述べよう。

450°C
Fig. 4. 850°C
Fig. 5. 1150°C
Fig. 6. 1250°C for 6 h
Fig. 7.

Fig. 4~7. Scanning electron micrographs showing the formation process of $\text{BaO} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ during heating in air (starting mixture : $\text{BaCO}_3 + 5 \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

混合試料 $\text{BaCO}_3 + 5 \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ を図2に示した熱分析とほぼ同一の条件で加熱しながら所定の温度から急冷し JSM-U 3 型装置 (加速電圧 15 kV) で観察した. 写真の一部を図 4~7 に示す.

反応開始前 ($\sim 450^\circ\text{C}$) では, 図4に見られるように $3 \sim 5 \mu\text{m} \times 0.7 \mu\text{m}$ の柱状 BaCO_3 , 散在するほぼ $1 \mu\text{m}$ の Cr_2O_3 粒, 均質分散したほぼ $0.3 \mu\text{m}$ のアナターゼ型 TiO_2 微粒が認められる. これが $790 \sim 875^\circ\text{C}$ の加熱では最早 BaCO_3 粒子は見当らずその代りに BaCO_3 の形骸を残した BaCrO_4 ($4 \sim 7 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) が識別されるようになる. TiO_2 粒は依然としてそのまま残留する (図5). 生成 BaCrO_4 の形状から見て, BaCO_3 側への Cr_2O_3 の一方拡散が考えられよう.

ひきつづいて生起する 151 の生成反応は $1115 \sim 1180^\circ\text{C}$ で明瞭になり, 図6から判るように TiO_2 粒は完全に消

Table 2. X-ray powder diffraction data for $\text{BaO} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

(hkl)	$d_{\text{(obs.)}}$	$d_{\text{(calc.)}}$	I
101	5.71	5.45	8
200	3.56	3.56	30
120	3.19	3.18	100
003	2.84	2.83	10
220	2.52	2.51	5
113	2.47	2.47	50
130	2.25	2.25	40
203	2.22	2.22	40
104	2.03	2.04	10
114	1.97	1.957	8
223	1.88	1.880	30

失し, 先に示した写真と外観が一変して全体的に円味を帯びた約 $0.5 \mu\text{m}$ の球状粒子の集合となる. これらはいずれも生成 151 と推測される.

図7はこれをさらに 1250°C で6時間加熱して得た

151の外観で、結晶成長が著しくX線回折図形も K_{α_1, α_2} 線の分離が明瞭になってくる。

表2は151の回折線の指数付けをした結果を示し格子定数は $a_0=7.11 \text{ \AA}$, $c_0=8.50 \text{ \AA}$ の正方晶系に帰属することが判明した。

151と同形の化合物は Cr^{3+} イオンと Fe^{3+} イオン半径の近似性から Cr_2O_3 を Fe_2O_3 に置換することにより得られるはずである。いま、混合試料 $\text{BaCO}_3+5\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ を酸素気流中 1300°C で加熱すると結晶性は151に比べやや劣るが、全く類似のX線回折パターンを与え、 $a_0=7.14 \text{ \AA}$, $c_0=8.54 \text{ \AA}$ と計算された。また、同形の両化合物は全域で連続固溶体を形成することも付記するが、上記の事実からも151中のクロムが3価の原子

価状態で存在していることが裏付けられよう。

謝 辞 本研究に関し、岡山理科大学 中平光興教授の有益な助言を受けた。厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) 例えば西野, 工化誌, **66**, 314 (1963).
西野, 茂木, 工化誌, **66**, 407 (1963).
西野, 茂木, 工化誌, **69**, 374 (1966).
西野, 茂木, 西山, 工化誌, **69**, 622 (1966).
西野, 茂木, 桜井, 工化誌, **69**, 2338 (1966).
西野, 吉野, 工化誌, **70**, 1088 (1967).
西野, 桜井, 窯協, **75**, 259 (1967).
- 2) 西野, 桜井, 第13回窯業基礎討論会(大阪, 1975).
- 3) 西野, 窯業協会48年年会(東京, 1973).
- 4) K. Anzai, S. Hirano, S. Sōmiya, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, No. 120, 35 (1974).

論文・Papers

NaF- Al_2O_3 系における $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成

高 橋 武 彦・桑 原 勝 美

(名古屋大学 工学部 応用化学教室)

Al_2O_3 73.9~92.6 重量% (w/o) の領域における $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成を熱的, X線的に検討した。

1000°C , 3時間窒素気流中で焼成した試料は, (1) Al_2O_3 低組成域で $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaF, および Na_3AlF_6 の混合相, (2) Al_2O_3 86.7 w/o で $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単一相, (3) 高 Al_2O_3 組成域で $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合相であった。

示差熱曲線において $730\sim 780^\circ\text{C}$ で始まる発熱ピーク温度は Al_2O_3 組成増大とともに 780°C から 840°C へ上昇し, AlF_3 の昇華による重量減少率は Al_2O_3 含有量の増加に伴って減少した。発熱ピーク温度は $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成反応に相応することがX線回折により明らかとなった。

(10/25/1976 受付)

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Formation in the System NaF- Al_2O_3

Takehiko TAKAHASHI and Katsumi KUWABARA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya-shi, 464)

Formation of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ was investigated in the composition range of 73.9~92.6 weight percent (w/o) Al_2O_3 by the use of thermal and X-ray analyses.

Specimens fired at 1000°C for 3 h in flowing N_2 gas showed (1) mixed phases of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaF and Na_3AlF_6 at low Al_2O_3 region, (2) single phase of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 86.7 w/o Al_2O_3 , and (3) mixed phases of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at high Al_2O_3 region.

An exothermic peak point starting at $730\sim 780^\circ\text{C}$ in DTA curve ascended from 780 to 840°C and the weight loss due to the AlF_3 sublimation descended with the increase of Al_2O_3 content. The exothermic peak temperature was made clear to correspond to the reaction of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ formation by X-ray diffraction.

[Received October 25, 1976]