論文・Paper

3 NaF·AlF₃-TiO₂ 系融体から晶出したブロンズの 化学組成, 形態, 光学的性質及び加熱変化

杉村 隆・大里 斉・山口 洋之*

(名古屋工業大学 無機材料工学科 *現在: 明智耐火煉瓦(株))

重量比にて 10 : 1 の 3 NaF·AlF₃ と TiO₂ の混合物を溶融したのち徐冷することにより, るつぽ底に粒状ブロンズの集合体が生じた.

著者らはユニバーサルステージを用いて Na₂O·Al₂O₃·10 TiO₂ なる結晶の光学的方位を測定した. 他の若干の光学的データは次のとおりである.

(+)2 V=57°, α=2.25, β=2.35, γ=2.50

多分, 傾斜分散 (ρ < ν) が存在する.

底面はひずんだ六角形であるが単斜の本質は容易に判明する. 普通 (001) で双晶している.

同じ混合物から晶出したブロンズの化学組成は冷却開始温度により変わる.

1400°C 以上ではブロンズはルチル, Na₂O·5 TiO₂ 及び未知の結晶に変化する. この時走査型電子顕微鏡にてルチルの錐面を見いだすことができた.

(1978 年 8 月 11 日受付)

The Chemical Composition, Morphology, Optical Properties and Thermal Change of Bronze Crystallized from 3 NaF·AlF₃-TiO₂ Melt

Takashi SUGIMURA, Hitoshi OSATO and Hiroshi YAMAGUCHI*

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology, Nagoya-shi 466)
*Present address: Akechi Taika Renga Co., Ltd., Ena-gun 509-77

By melting and slow cooling of the mixture (3 NaF·AlF₃-TiO₂, 10 : 1 weight ratio) an aggregate of granular bronzes was formed on the bottom of the crucible.

Using the universal stage, the authors measured the optic orientation of the crystal (Na₂O·Al₂O₃·10 TiO₂). Other optical data are as follows:

(+)2 V=57°, α=2.25, β=2.35, γ=2.50

Perhaps there is an inclined dispersion with ρ < ν.

The basal plane is a distorted hexagon and the monoclinic characters can be seen easily. Usually bronze twins on (001).

The chemical composition of the Bronze crystallized from the same mixture varies with the started cooling temperature. Above 1400°C bronze changes to rutile, Na₂O·5 TiO₂ and unknown crystals. Then using SEM, the authors were able to see the pyramidal faces of rutile.

[Received August 11, 1978]

Key-words: Na₂O·Al₂O₃·10 TiO₂, Bronze, Flux method, Optical properties, Universal stage, SEM, Thermal change

1. 緒 言

著者らはルチルのフラックス法による合成実験の一環として, 菅井¹⁾が指摘した氷晶石をフラックスとする実験を試みたが, 予想に反して粒状の透明な結晶を得, ブロンズであることが判明した.

ブロンズは G. Bayer ら²⁾により酸化物と NaNO₃ を用いて, 1000°C ないし 1250°C において 15 時間の処理で固体反応により合成され, Na₂O·Fe₂O₃·6 TiO₂ 組成の結晶についてその格子パラメーターが示されている. また G. Bayer ら³⁾は融体からの生成についても報告し

ている。更に S. Andersson らはブロンズの構造について論じている。しかしこれらはいずれも、生成物の形態や光学的性質については触れていない。

本論文では $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ タイプのブロンズについての形態と、前式の $x=1.33$ なるブロンズについての光学的性質につき報告し、あわせてかかるブロンズが高温度でルチルと他の結晶に分解することを報告する。

2. 実験方法

2.1 結晶の合成

結晶の合成には、特級試薬 TiO_2 と試薬氷晶石を所定の割合に混合し、その約 40 g を容量 50 ml の白金るつぼに入れ 1100°C で 1 時間加熱溶解した。次いで所定の温度の電気炉中に移し徐冷し、所定の温度に達したのち電源を切り炉中に放置した。

炉外に取り出したるつぼ内の固化物の表面には時に少量の針状晶が認められたが、本実験ではるつぼのまま 6 N の希硫酸中に浸して湯浴上で加熱し、このピーカーのまま超音波洗浄器で処理し再び湯浴上で加熱した。この操作を繰り返し、るつぼ底に密集する粒状晶を取り出した。以後これらの結晶を合成番号 1, 2 などに従ってそれぞれ CT-1, CT-2 のように呼ぶこととする。合成の条件を表 1 に示す。

2.2 成分分析

るつぼ底に密集して晶出した結晶はその外形からルチルとは異なり、EPMA で主成分を確かめた。また表 1 の各溶解物から晶出したもののうち若干について EPMA で定量を試みた。CT-3 について Ti と Al はそれぞれ酸化物として、Na は Na_2SO_4 の形で分離し、Fe はチオシアン酸鉄水溶液として比色法で定量した。

2.3 顕微鏡観察

2.1 節で得られた結晶を立体顕微鏡と偏光顕微鏡で観察した。結晶はほとんど完全な自形を呈しているが、双晶をなしていることが多く、干渉像は複雑になっている。しかし双晶面に平行に平滑な面が発達しているので、双晶面に平行に薄片を作ることにより単結晶についての光学的観察を行うことができた。なお微細な結晶には双晶

をなしていないものもあり、かかる結晶についても観察を行った。

すなわち、屈折率測定、光学的方位の決定、光軸角の測定、光軸分散現象の観察などを行った。このうち光学的方位の決定にはユニバーサルステージを使用した。

2.4 X 線解析

生成した結晶の粉末 X 線回折図形によりその同定を試みた。

大部分の結晶は双晶をなしているが、微細な単結晶も存在し、かかる単結晶のワイゼンベルグ及びプリセクションカメラによる写真像を基にして粉末 X 線回折図形により精密な格子定数を決定した。更にクレリッソ液を用い浮沈法によりその比重を測定し単位胞中の原子数を検討した。

また大部分を占める双晶体については、ワイゼンベルグカメラによる写真像により双晶面を決定した。

2.5 加熱変化

CT-7 を粉末とし 1150°C で 12 時間加熱したのち、更に 1200°C で 12 時間加熱した。このようにして 50°C の間隔で 1400°C まで加熱を繰り返し、各回ごとに相変化を X 線回折で追求した。また CT-3 の結晶粒を加熱してその表面生成物を走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 合成による生成物

合成実験に当たってはるつぼにふたを付けなかったのて成分の揮発が目立った。したがって表 1 にはあげられていないが、氷晶石と試薬 TiO_2 を重量比にて 10 : 1 の割合で混合したものを白金るつぼに入れ更にアルミナるつぼに収めて 1100°C で溶解したのち、この温度で 1 時間保持した。この時いったん炉より取り出して白金るつぼの重量を測定した。次いで電気炉中へ戻し速やかに 1100°C まで加熱し以後 $2.5^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で 800°C まで徐冷し、冷却後揮発量の検討を行った。るつぼの底部には白色の凝固塊があり、白金るつぼの縁とアルミナるつぼの外側（上部約 1/4 の部分）に白色の物質が付着していたので、これを取り除き、るつぼ底の凝固塊を含む白金るつぼの重量を測定し、徐冷開始前の重量との差を求めて揮発量と見なした。この場合は約 70% の揮発があったが、 1050°C から徐冷した場合は約 40% に止まった。

TiO_2 含有量の少ない場合（表 1 の 5 及び 6）では凝固塊の上層部に小さな針状の結晶が少量認められた。

反射測角器で測定した結果、この結晶の柱面間の面角はすべて 90° であった。また光学的には直消光正、屈折率、複屈折ともに著大である。結晶の伸長方向の周期は振動写真により $2.9 \text{ \AA}$ である。この結晶はルチルと考えられる。

しかし、これ以外の場合にはこのような針状の結晶は

Table 1. Conditions of bronze formation from $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-TiO}_2$ melt.

Melt No.	Mixing ratio (wt) $\text{Na}_3\text{AlF}_6 : \text{TiO}_2$	Cooling range ($^\circ\text{C}$)	Cooling rate ($^\circ\text{C}/\text{h}$)
1	5	1140~920	3.0
2	10	1100~960	3.0
3	10	1050~920	3.0
4	10	1050~850	2.8
5	20	1050~800	3.2
6	24	1050~810	2.5
7	10	1200~600	3.1

認められなかった。

1ないし7の実験では、いずれもつぼ底に粒状結晶が生成していたが、ほとんどの場合無色透明であり、まれに淡黄っ色を呈するものもあった。

典型的な結晶を図1に示す。大きな結晶は約1mmに成長し、すべて双晶をなす。

図2は図1の結晶を側面から見たもので凹入角は双晶による。双晶をしていない単結晶も存在するがそれらはいずれも極めて小さかった。

なお生成した結晶は図1に示す外形をなし0.5mm前後のものがどの系列においても一番多く、系列による生成結晶の粒度の差はほとんどなかった。

3.2 分析結果

EPMAによりこれらの結晶が Na_2O , Al_2O_3 , TiO_2 の3成分を主としていることが判明したので、CT-3のうち比較的大きなものを鏡下で選び出し化学分析した。その結果を表2に示す。

G. Bayer ら²⁾はブロンズの単位胞には16個のOが含まれ、 $Z=1$ であると述べているので、表2に示された分析結果をOの総数が16になるように整理すると $\text{Na}_{1.338}\text{Al}_{1.223}\text{Fe}_{0.051}\text{Ti}_{6.709}\text{O}_{16}$ である。Feは少量なのでAlに合算すると $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{TiO}_2$ に近い値になる。

Fig. 1. Typical crystal of bronze.

Fig. 2. The same crystal as in Fig. 1 but its lateral sight shows twinning.

Table 2. Chemical composition of bronze. (CT-3)

	(wt%)	(mol%)
TiO ₂	82.28	83.69
Al ₂ O ₃	9.68	7.63
Na ₂ O	6.47	8.35
Fe ₂ O ₃	0.65	0.32
Ig. loss	0.35	—
Total	99.43	99.99

次に生成した各結晶の化学組成を比較するために、CT-1, CT-2, CT-3, CT-4, CT-6をそれぞれ数個ずつ選び出しEPMAで定量を試みた。ただし、標準物質としては、Al, Tiにはそれぞれベルスーイ法で作られたコランダムとルチルを用い、Naには $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ を合成して用いた。測定条件は次のごとくである。

加速電圧：15 kV
試料吸収電流：0.015 μA
電子ビームスリット径：10 $\mu\phi$
カウント時間：10 s
測定箇所：10 点

Bence ら⁵⁾の方法で補正して得られた結果を表3に示す。

この値は必ずしも満足できるものではないが、生成し

Table 3. Chemical compositions of bronzes by EPMA analysis. (wt%)

Sample	CT-1	CT-2	CT-3	CT-4	CT-6
TiO ₂	80.43	85.06	84.96	94.52	84.30
Al ₂ O ₃	15.06	13.45	9.76	10.29	10.12
Na ₂ O	8.33	6.27	4.90	6.50	7.32
Total	103.82	104.78	99.62	111.31	101.74

Fig. 3. Variation of chemical composition of bronzes (by EPMA analysis). CT-1, CT-2, etc. are indicated as $\odot \rightarrow 1$, $\odot \rightarrow 2$, etc.

たブロンズのおおよその組成を示している。表3の値をmol%に換算して Na_2O , Al_2O_3 , TiO_2 よりなる成分系中における結晶の位置を図3中にて◎で示す。

表1と対比することにより、徐冷温度の上限が高い場合にはブロンズ中の TiO_2 量が少ないことが分る。

3.3 顕微鏡観察結果

結晶軸 a, b, c の方位関係は鏡下でその外形から容易に判明する。なお単結晶と双晶の形態については3.4節でその典型的なものを示す。

2.3節で述べた方法で得られた結晶(CT-3)の薄片について以下に観察結果を記す。

3.3.1 屈折率測定

この結晶は TiO_2 に富み高屈折率で一般の浸液では測定不能である。したがって本研究では日本地科学社製のS-Se系浸液(使用時はガラス)を用いた。この浸液の屈折率の精度は ± 0.01 とされており、低屈折率浸液の値は黄色光(589 nm)で示されているが2.50以上の浸液はその濃赤色と強分散のため赤色光(671 nm)で値が示され、測定に際しても赤色光で行うことが指示されている。したがって測定には手持ちの593 nm及び656 nmのフィルターを使用した。例えば α_{593} は593 nmのフィルターを使用して得られた α を示す。測定結果を次に記す。

$$\alpha_{593}=2.25, \beta_{593}=2.35, \gamma_{656}=2.50$$

3.3.2 光学的方位の決定

薄片のコノスコープ観察により $b=Y$ すなわち軸面が(010)であることが判明した。この薄片について4軸のユニバーサルステージで X と a のなす見掛けの角(約 20°)を測定したが、結晶の屈折率とユニバーサルステージの半球の屈折率(1.6197)との差が大なるため正確な X の方位を知ることは困難であった。したがって更にgrain thin sectionを使ってユニバーサルステージで X, Z の両弾性軸が薄片面内にある結晶を探し、その外形から $a \wedge X=17^\circ$ と決定した。

3.3.3 光軸角の測定

コノスコープ像にて光軸分散が認められたので、ユニバーサルステージで光軸の方位を決定するに当たっては593 nmのフィルターを用いて単色光で観察した。これにより得られた見掛け上の光軸の方位に対して結晶の屈折率 β とガラス半球の屈折率(1.6197)とを用いて補正し光軸が(001)面への垂線となす実角(11.5°)を求めた。これにより $Z \wedge \text{op. ax} \approx 28.5^\circ$ と測定された。

したがって本結晶は光学的2軸正号で $2V=57^\circ$ である。

3.3.4 光軸分散

白色光による(001)面のコノスコープ像で光軸点付近に光軸分散に応じた着色(光軸点から視野の中心へ向かう部分が青、反対方向へ向かう部分が赤)が見られ $\rho < \nu$

Fig. 4. Optic orientation of bronze.

である。本結晶は3.4節で示すごとく単斜晶系に属し、(010)が光軸面なので、他の一つの光軸は視野の外に出て観察できなかったが、傾斜型分散をするはずである。

ただし X, Z の分散は極めて小さく、本研究では確認できなかった。結晶軸と光学弾性軸及び光軸の方位関係を図4に示す。

3.4 X線解析結果

先に分析結果の項で述べたように、生成した結晶は各実験系列にて各々若干異なった組成を示したが、粉末X線回折図形はほとんど変化を示していなかったで、一例としてCT-3の回折図形を図5に示す。

これをG. Bayerら³⁾の報告した $\text{Na}_2\text{Ti}_2^{3+}\text{Ti}_6^{4+}\text{O}_{18}$ と比較するためその回折強度を表4に示す。

またCT-2中の単結晶について回転写真とワイゼンベルグ写真を撮りその結果として次のデータを得た。

$$a: 12.1 \text{ \AA}$$

$$b: 3.8 \text{ \AA}$$

$$c: 6.4 \text{ \AA}$$

$$\angle \beta: 107^\circ$$

この値を基にしてCT-2, CT-3についてシリコンを内部標準として粉末X線回折図を得た。測定条件は次のとおりである。

電圧及び電流: 40 kV, 20 mA

Target: Cu

Filter: Ni

Scanning speed: $1/4^\circ/\text{min}$

Chart speed: 10 mm/min

Time constant: 2 or 5 s

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of bronze (CT-3).

Table 4. Powder X-ray diffraction data.

CT-3		Na ₂ Ti ₂ ³⁺ Ti ₆ ⁴⁺ O ₁₆		
<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>
6.19	60	6.19	40	001
5.82	12	5.81	30	200
5.05	2			
3.72	15	3.73	40	201
3.59	100	3.65	100	110
3.14	15	3.14	100	$\bar{2}02$
3.08	100	3.09	80	002
2.99	30	3.02	60	111
		2.990	40	$\bar{4}01$
2.903	5	2.907	20	400
		2.729	40	310
2.698	22	2.711	40	$\bar{3}11$
2.521	6	2.517	10	$\bar{4}02$
		2.474	10	$\bar{1}12$
2.455	5	2.450	5	202
2.374	6	2.377	20	401
		2.324	5	311
		2.292	5	$\bar{3}12$
2.237	2	2.258	20	112
2.058	70	2.061	100	003
2.027	32	2.026	100	$\bar{6}01$
1.888	37	1.920	100	020
Cu K α		Monoclinic		
		<i>a</i>	12.17 Å	
		<i>b</i>	3.84 Å	
		<i>c</i>	6.47 Å	
		$\angle \beta$	107°03'	

Range : 400 or 2000 cps

 Slit { receiving : 0.15 mm
 scatter : 1°
 divergence : 1°

これにより 最小二乗法で得られた 格子定数を次に示す。

CT-2	CT-3
<i>a</i> 12.142±0.002 Å	12.136±0.004 Å
<i>b</i> 3.768±0.001 Å	3.768±0.001 Å
<i>c</i> 6.452±0.001 Å	6.451±0.001 Å
$\angle \beta$ 107°26'±0.6'	107°22'±0.6'

またワイゼンベルグカメラで用いた試料については、プリセッションカメラによる検討も行った結果消滅則は $h+k=2n+1$ のみであり、Bayer ら²⁾ が既に述べているように可能な空間群は *Cm*, *C2*, *C2/m* であることが分った。

既に述べているように、粒状品の大部分は双晶をなしているがその外形から (001) 面が双晶面と考えられた。

双晶体の *b* 軸回転ワイゼンベルグ写真を O 層について撮り、その結果を逆格子網面として表したものが図 6 であり、*c** に垂直な面すなわち (001) 面が双晶面であることが分る。なお単結晶及び双晶を作図したものが図 7

である。

Al と Ti の原子散乱因子の違いやイオン半径の違いから考えると Na₂O-Al₂O₃-TiO₂ 系ブロンズでは X 線回折ピークの強さと位置は組成によりある程度変化するものと考えたが、実際にはほとんど差がなかった。

クレリッシ液により浮沈法で測定された比重は、CT-2, CT-3, CT-4 についていずれも 3.80 であった。

これに対して 3.4 節で示された CT-3 の単位胞に、3.2 節で示された分子式 Na_{1.338}Al_{1.223}Fe_{0.051}Ti_{6.709}O₁₆ を適用して(ただし *Z*=1) 計算された値は 3.80 であった。

すなわち、CT-3 は単位胞中に 1 分子の Na_{1.338}Al_{1.223}Fe_{0.051}Ti_{6.709}O₁₆ を含むことになり、この式は G. Bayer ら²⁾ の示したブロンズの一般式 A_{*x*}B_{*y*}Ti_{8-*y*}O₁₆ (A=Na, B=Mg, Co, Ni, Zn, Al, Ti²⁺, Ti³⁺, Cr, Fe, Ga) に相当するものである。

Fig. 6 Reciprocal lattice of twinned bronze. **Fig. 7.** Appearance of single and twinned bronzes.

3.5 加熱変化

CT-7 及びその加熱後の X 線回折結果を図 8 に示す。すなわち、CT-7 はブロンズであるが、1150°C で 12 時間加熱することにより、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$ と考えられる結晶が析出した。この結晶のピークと考えられるものに図中では○印をつけた。この状態は 1350°C で 12 時間加熱した場合まで続くが、1400°C で 12 時間加熱するとこれらのピークは著しく弱まり、その代わりルチルが析出してきた。ただし、この他に不明結晶のピーク (×印を付す) も現れた。

また CT-3 をそのまま 12 時間で 1400°C まで加熱し、更に同温度で 12 時間保持したのち炉中より取り出してその表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図 9 に示す。

Fig. 8. Thermal change of bronze (CT-7).
A : CT-7, B : 1150°C, 12 h,
C : 1200°C, 12 h, D : 1250°C, 12 h,
E : 1300°C, 12 h, F : 1350°C, 12 h,
G : 1400°C, 12 h, ○ : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$,
× : Unknown crystals.

(a) はその全容を、(b) はこの結晶を加熱用の台として用いた白金板上から取り去った時白金板上に残っていた結晶を示し、ルチルの錐面が画面中央よりやや左下に見られる。

ブロンズから成分上析出可能と考えられる結晶には、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系結晶、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系結晶、 Al_2O_3 結晶及び TiO_2 の結晶であるが、ルチル及び $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$ 以外の同定はできなかった。

4. 総 括

重量比 10 : 1 の氷晶石と TiO_2 よりなる混合物を融解して生じたブロンズを主として研究した。徐冷速度はほとんどの場合 3°C/h であり徐冷は 1100°C 又は 1050°C より行った。特に TiO_2 に富む混合物では 1140°C より行った。生じた結晶の組成は徐冷開始の温度が高いほど TiO_2 が乏しいが X 線回折図形にはほとんど変化がなかった。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2$ (ただし Al_2O_3 の項には少量の

(a)

(b)

Fig. 9. Scanning electron micrograph of heat treated bronze.

(a) : CT-3, after heat treated at 1400°C, 12 h.
(b) : Rutile made by the above heat treatment.

Fe_2O_3 を合算している) について測定した結果, 結晶軸 b は光学弾性軸 Y に相当し, Z 軸は鈍角 β 内にあって c 軸と 35° をなす. $2V=57^\circ$ で光学的正号, 屈折率は $\alpha=2.25$, $\beta=2.35$, $\gamma=2.50$ である. ブロンズは (001) 面の発達した粒状晶でこの面で双晶をしているが, 薄片では双晶の一方のみの観察が可能となりコノスコープ像では 1 本の光軸が観察され, 光軸点付近は光軸分散のため着色する. この分散は傾斜型分散 ($\rho < v$) のはずである.

比重は実測値, 計算値ともに 3.80 であった.

ブロンズを加熱すると 1400°C 以上でルチルと $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$ 及び不明の結晶が生ずる.

謝 辞 本研究に当たり, 化学分析の御指導をいただいた元名古屋工業大学教授小玉数信氏に謝意を表します.

なお本報告は昭和 52 年 11 月に大阪大学で行われた第 22 回人工鉱物討論会における発表内容を骨子としたものである.

文 献

- 1) 菅井徳行, 長谷川修三, 窯協, **77**, 65-72 (1969).
- 2) G. Bayer and W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.*, **121**, 9-13 (1965).
- 3) G. Bayer, O.W. Flörke, W. Hoffmann and H.J. Scheel, *Glastechn. Ber.*, **39**, 242-61 (1966).
- 4) S. Andersson and A.D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 201-06 (1962).
- 5) A.E. Bence and A.L. Albee, *J. Geol.*, **76**, 382 (1968).

論文・Paper

CoO-MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ 系スピネル固溶体の生成と色

大 塚 淳・小 杉 理

(横浜国立大学 工学部)

新しいスピネル顔料開発の一環として, CoO-MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ 系につき, そのスピネル固溶体の生成と色調, 及びその陶磁器への適用を検討するために, 本実験を計画した. 各試料は, それぞれ酸化物を用い, 湿式で混合後, 1400°C で焼成した. X 線分析の結果, 各試料は, 単一スピネルであることが分った. 色調は, CoO を含まない系で, 茶及びオリーブ系の呈色, CoO を含む系では, 青緑及び暗い灰系の深い呈色が得られた. また, 色釉試験の結果から, 従来から使用されている石灰亜鉛釉及び石灰釉で, CoO を含まない系で, オリーブ及び茶の呈色, CoO を含む系では, 青緑及び暗い灰系の光沢のある深い呈色が得られた. 以上の実験結果から, CoO-MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ 系スピネル固溶体は, 陶磁器用顔料として, 十分に応用できることが分った.

(1978 年 8 月 30 日受付)

Formation and Color of the Spinel Solid Solution in CoO-MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ System

Atsushi OHTSUKA and Osamu KOSUGI

(Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama-shi 232)

This study was concerned with the formation and color development of the spinel solid solution in CoO-MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ system, and its application to colored glazes.

Specimens were prepared by calcining the oxide mixtures at 1400°C for 1 h. The formation of spinel solid solution was examined by X-ray diffraction, the color was discussed by measuring the spectral reflectance, and the stability of the spinel in glazes was tested.

The results were summarized as follows:

- (1) Formation of a continuous solid solution was confirmed by X-ray analysis.
- (2) As the amount of Cr^{3+} increased in MgO-Cr₂O₃-TiO₂ system, the color changed from white through leaf and grayish olive to beige, and absorption of Cr^{3+} shifted towards the short wavelength region.