to that by means of L-L method⁹⁾ but the sample at 600°C from G-L method is more amorphous than that from L-L method.

4. Conclusion

A formation mechanism for ultrafine particle was discussed as that the solubility of Al^{3+} in liquid film decreases abruptly by absorbing the NH_3 gas, so that the generated high supersaturation ratio for $\text{Al}(\text{OH})_3$ induces the increasing nucleation rate up to its limit.

The equation for the particle volume was conducted under the condition of high supersaturated state.

The remarkable weight loss in vacuum thermogravimetry curve at 280°C is due to the narrow temperature range for sublimation of impurity. This implies the difference of formation mechanism.

The mole number of water content in am-

orphous aluminum hydroxide was nearly 3 to alumina, so that the formula is $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

The structure at 600°C in a vacuum was more amorphous than that from L-L method.

References

- 1) P.W. Schmid and W.O. Milligan, *J. Electronmicroscopy*, **10**, 238 (1961).
- 2) B.E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803 (1973).
- 3) M. Takase and T. Sata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 506 (1978).
- 4) S. Hatta, "Shin Kagaku Koza" Vol. 8, Nikkan Kogyo Shinbunsha, (1957) Chapter 4, p. 4.
- 5) Nippon Kagaku Kai, "Kagaku Binran" Maruzen Inc., (1975) p. 800.
- 6) A.C. Zettlemoyer, "Nucleation" Marcel Dekker Inc., New York, (1969) p. 240.
- 7) Nippon Kagaku Kai, "Shin Jikken Kagaku Koza" 1, (1), Maruzen Inc., (1975). p. 307.
- 8) K. Sakamoto, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **67**, C 114 (1959).
- 9) M. Takase and T. Sata, *Report of Res. Lab. of Eng. Mater., Tokyo Institute of Technology*, **4**, 75 (1979)

論文・Paper

水和チタン酸カリウム繊維と 水酸化バリウムの水熱反応

清水紀夫・柳田博明*・堀 正芳・橋本甲四郎・西川泰男**

(千葉工業大学 工業化学科
* 東京大学 工学部 工業化学科
** 九州耐火煉瓦 (株))

メタチタン酸バリウム (BaTiO_3) 繊維を水和チタン酸カリウム繊維と水酸化バリウムを水熱反応させて合成することができた。メタチタン酸バリウムの生成率は、水酸化バリウムの濃度と反応温度に影響された。メタチタン酸バリウム繊維の長さはおおよそ 50~100 μm で *c* 軸方向に生長していると考えられる。

(1979年1月9日受付)

Hydrothermal Reaction between the Hydrous Potassium Titanate Fibers and Barium Hydroxide

Tadao SHIMIZU, Hiroaki YANAGIDA*, Masayoshi HORI,
Koshiro HASHIMOTO and Yasuo NISHIKAWA**

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Narashino-shi 275
* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
Bunkyo-ku 113
** Kyushu Refractories Co., Ltd., Bizen-shi 705)

Barium metatitanate fibers (BaTiO_3) were synthesized from hydrous potassium titanate

fibers ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) from a hydrothermal reaction with barium hydroxide. The yield of barium metatitanate was dependent on the concentration of barium hydroxide and temperature of reaction. The barium metatitanate fibers were elongated along *c*-axis and about 50 to 100 μm in length.

[Received January 9, 1979]

Key-words : Alkali titanate, Mineral fiber, Barium titanate, Hydrothermal

1. 緒 言

チタン酸カリウム繊維は優れた熱的、化学的性質を有する人工鉱物繊維である。チタン酸カリウム繊維には六チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$)、四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2$)、水和チタン酸カリウム ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、非結晶質チタン酸カリウムが報告されている。また合成方法によって得られる相が異なる^{1)~9)}。このうち水和チタン酸カリウム繊維は著者らが開発した KDC (Kneading-Drying-Calcination) 法でのみ得られる新しい相である^{10)~12)}。この水和チタン酸カリウム繊維が反応性に富むことに着目し、繊維状の酸化チタン源と考えた。水和チタン酸カリウム繊維をバリウムを含む溶液と水熱条件下で反応させることを試みたところ、繊維状を損なわずにバリウムと反応させることができ、繊維状チタン酸バリウム (BaTiO_3) を合成することに成功した。

チタン酸バリウムは重要な電子材料の一つであり、半導体セラミックス、誘電体セラミックスなどその利用分野は広い。もし繊維状チタン酸バリウムが容易に、安価に、しかも大量に合成できれば、その成形性や方向性の面が注目され、新しい材料として期待されるであろう。

2. 実 験

2.1 出発原料

酸化チタン源として用いた水和チタン酸カリウム繊維は KDC 法で作ったものである。すなわち、二酸化チタンと無水炭酸カリウムを水で混練し、乾燥後、焼成して得られた水和チタン酸カリウム繊維 ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を 80°C で乾燥させたものを用いた。水和チタン酸カリウム繊維の X 線回折パターンは図 1-a に示すようなものであり、その形状は図 2 に示すようなものであった。

バリウム源としては水酸化バリウム ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) を用いた。低濃度の場合は水溶液として高濃度の場合は溶解度の関係で一部固体のまま用いた。

2.2 実験方法

反応容器はハステロイ製モレー型オートクレーブで内容積 23 ml のものであった。水和チタン酸カリウム繊維の使用量は 1 回 2 g とした。充てん率は 60% と一定にした。そのため反応温度が高いほど圧力は高くなった。反応容器は所定温度に保たれた電気炉中へ投入した。この時、所定温度にもどるのに約 1 時間を要した。反応時間は所定温度に達してから時間とした。所定時間反応

Fig. 1. The X-ray powder diffraction patterns ($\text{Cu K}\alpha$).

a : Hydrous potassium titanate ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

b : Barium metatitanate (BaTiO_3).

Fig. 2. The hydrous potassium titanate fibers were used for the starting materials.

させた後、反応容器を電気炉より取り出し、流水にて急冷した。試料を反応容器より取り出し純水にて充分洗浄後、 80°C で一昼夜乾燥させて測定試料とした。

水酸化バリウムの濃度は 0.05, 0.1, 0.5, 1 モル濃度について行った。この時反応時間は 20 時間一定とした。また時間変化についても行った。

2.3 試料の定性と定量

反応後の試料は一部のう乳鉢で良く粉碎して粉末 X 線回折 ($\text{Cu K}\alpha$) により測定を行い、定性及び定量を行った。定性はチタン酸バリウム以外は自家データと比較した。チタン酸バリウムは ASTM カード 5-0626 の

Fig. 3. Change of the ratio of hydrous potassium titanate (●), potassium tetratitanate (■) and potassium hexatitanate (▲) with temperature of reaction in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 0.05 M Ba(OH)₂.

B.T. Swansom らのデータと比較した。

定量はX線回折ピークの面積を求めて、それぞれの検量線より求めた。標準試料としては水和チタン酸カリウムの場合出発原料をそのまま使用し、 $d=10.896$ Åの最強ピークを用いて定量した。六チタン酸カリウム及び四チタン酸カリウムの場合は自家製の最も信頼性のある試料を用い、六チタン酸カリウムは $d=7.681$ Åの最強ピーク、四チタン酸カリウムは $d=8.66$ Åの最強ピークを用いて定量した。チタン酸バリウムの場合は信頼性の高い電子材料用のものを入手し、その $d=2.838$ Åと 2.825 Åの最強ピークを用いて定量を行った。なお、定量法の性格上、10%程度の誤差は存在するものと考えられる。

また、同時に未粉碎試料の顕微鏡観察も行った。

3. 結果及び考察

3.1 0.05 モル濃度水酸化バリウム

反応処理溶液として 0.05 モル濃度の水酸化バリウム溶液を用い、反応時間を 20 時間一定とし、処理温度を 150° から 550°C まで 50°C 間隔で変化させた時の反応相の変化を図 3 にまとめて示した。

この結果より、全温度域でチタン酸バリウムは生成しなかった。

出発原料である水和チタン酸カリウム ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) は低温側で未反応のまま残存するが、350°C 以上では一応全部反応して消滅した。

また、水熱条件下ではあまり安定でなく、その上、出発原料の $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 比から考えても当然でにくい四チタン酸カリウムが 250°~350°C の間で存在した。更に水和チタン酸カリウムを水酸化カリウム溶液で処理した場

合には四チタン酸カリウムが生成しないことを考え合わせると水酸化バリウムの存在が四チタン酸カリウムを安定化していることが分り、注目される。

処理温度が高くなると当然ながらチタン酸カリウム中最も安定な相と考えられる、六チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$) の生成量が増大し、500°C 以上では 100% 六チタン酸カリウムとなる。

更に、200°~400°C の間では結晶相の合計量が定量誤差を考慮しても少なすぎ、非結晶質相の存在が認められた。

3.2 0.1 モル濃度水酸化バリウム

前述した 0.05 モル濃度の場合と同様に 0.1 モル濃度の水酸化バリウムで処理したときの結果を図 4 にまとめた。

これから分るように、この濃度でもチタン酸バリウムの生成は認められなかった。出発原料である水和チタン酸カリウムの未反応で残存する量が 0.05 モル濃度の場合に比べかなり少なかった。しかし反面他の相の生成量が増大しているわけでもない。このことは、すなわちバリウム濃度が高くなると水和チタン酸カリウムから非結晶質相への転移が促進されることを意味していると思われる。

四チタン酸カリウムの生成温度範囲及び生成量は 0.05 モル濃度の場合と比べほとんど差異は認められなかった。

六チタン酸カリウムは高温側で 0.05 モル濃度の場合に比べその生成量がほぼ半分であった。しかも生成量は一定化する傾向を示した。また結晶相の合計量の不足より、非結晶質相の存在が認められた。これらのことより水酸化バリウムの濃度が増すと非結晶質相が安定化され

Fig. 4. Change of the ratio of hydrous potassium titanate (●), potassium tetratitanate (■) and potassium hexatitanate (▲) with temperature of reaction in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 0.1 M Ba(OH)₂.

て、六チタン酸カリウムの生成が抑制されると考えられる。

3.3 0.5 モル濃度水酸化バリウム

水酸化バリウムの濃度を更に高くして、0.5 モル濃度で処理した結果を図 5 にまとめた。

この結果より、全温度域でチタン酸バリウム (BaTiO_3) の生成が認められ、その生成量はほぼ一定であることが分った。前節までの結果と比べると、本反応系ではチタン酸バリウムの生成は水酸化バリウム濃度に依存することが分った。

水和チタン酸カリウムの未反応残存量が更に少なくなり、しかも六チタン酸カリウムの生成量が抑制されていた。このことは一連の結果と傾向が一致する。そして水和チタン酸カリウムと六チタン酸カリウムの両相が存在している低温側と高温側ではやはり非結晶質相が存在していた。これらの結果は水酸化バリウム濃度が高くなるほど、非結晶質相が安定化し、出発原料の水和チタン酸カリウムの非結晶質相への転移を促進し、六チタン酸カリウムの生成を抑制するとする 0.1 モル濃度での判断を更に裏付けるものである。

四チタン酸カリウムはかなり安定となる。特に 0.05, 0.1 モル濃度の場合と比較するとその存在温度範囲が高温側へ移行し、その生成量が増大することが注目された。また、四チタン酸カリウム生成量が多い所では非結晶質相の存在がほとんど認められなかった。これらのことは、水酸化バリウムがカリウムイオンの溶出に大きな影響力を持っていることを示していると思われる。

3.4 1 モル濃度水酸化バリウム

更に水酸化バリウムの濃度を増して、1 モル濃度にした場合の結果を図 6 にまとめた。

Fig. 5. Change of the ratio of hydrous potassium titanate (●), potassium tetratitanate (■), potassium hexatitanate (▲) and barium metatitanate (○) with temperature of reaction in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 0.5 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Fig. 6. Change of the ratio of potassium tetratitanate (■) and barium metatitanate (○) with temperature of reaction in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

チタン酸バリウムは全温度域で生成し、それ以外に 300°~450°C の間で四チタン酸カリウムのみが共存した。

水和チタン酸カリウムの非結晶質への転移反応は未反応物が認められないことから、水酸化バリウムの濃度が増すことにより更に促進されたと考えられる。

四チタン酸カリウムはかなり安定で、存在温度範囲も 0.5 モル濃度の場合と同様に高温側へ移行していた。

低温側では結晶相はチタン酸バリウムのみであるが非結晶質相がかなり多量に存在していることが認められた。

チタン酸バリウムは温度が高くなるほど生成量が増大する傾向にあり、500°C では 100% チタン酸バリウムになった。このことよりチタン酸バリウムの生成及び生成量は水酸化バリウムの濃度に大きく依存し、高温ほど生成量が多いことが判明した。

3.5 繊維状チタン酸バリウム

前節で述べた水酸化バリウム濃度 1 モル濃度で、500°C で 20 時間反応させて得られた、X線回折で 100% チタ

Fig. 7. The barium metatitanate fibers were synthesized from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ at 500°C for 20 h.

ン酸バリウムと確認できた試料を光学顕微鏡により観察したところ、図7に示すように出発原料の水和チタン酸カリウム繊維形状を維持した、繊維長 50 μm 程度の繊維状チタン酸バリウムであることが判明した。またこのものを粉砕して得られた粉末の X 線回折パターン ($\text{Cu K}\alpha$) を図 1-b に示した。試料の色は灰白色であった。

未粉砕の試料をできるだけ配向するようにして測定した X 線回折パターンの $2\theta=45^\circ$ 付近の (002) 面と (200) 面の隣り合った二つのピークの形より、繊維状チタン酸バリウムは繊維長方向に c 軸が一致すると推定される。このように方向性のある繊維状チタン酸バリウムはその方向性や成形性を生かすことにより新しい材料として期待できるものと思われる。

3.6 反応時間変化

水酸化バリウムの濃度で出現する相の数の多い 0.5 モル濃度とチタン酸バリウム単独相になりやすい 1 モル濃度の場合を選び、その反応温度 450°C における反応時間変化を調べた。結果を図8と図9に示した。

両図の結果より、四チタン酸カリウムの生成量は水酸

Fig. 8. Change of the ratio of potassium tetatitanate (■), potassium hexatitanate (▲) and barium metatitanate (○) with time in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 0.5 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ at 450°C.

Fig. 9. Change of the ratio of potassium tetatitanate (■) and barium metatitanate (○) with time in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ at 450°C.

化バリウムの濃度と反応温度のみに依存し、反応時間には関係なく一定値となる ことが分った。その生成量は 0.5 モル濃度の場合ほぼ 20% であり、1 モル濃度の場合ほぼ 10% であった。このことより通常水とチタン酸カリウムは、中間の相を通らず直接四チタン酸カリウムへ転移するものと考えられる。

六チタン酸カリウムとチタン酸バリウムは時間とともに生成量が増大する傾向が認められる。このことは六チタン酸カリウムもチタン酸バリウムも非結晶質相より生成することを意味しているものと思われる。

したがってチタン酸バリウムを得るためには反応時間が長いほうが良いことが判明した。

3.7 反応機構

前節まで述べた結果を基にまとめた反応機構の模式図を図10に示した。

水とチタン酸カリウム ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) のバリウムイオン存在下での水熱反応は、出発原料の繊維形状が維持されることから考えて、溶解析出反応ではなく固体内部、あるいは固体と液体若しくは熱水との間で起こるイオン交換反応が主体であると考えられる。

まず、水とチタン酸カリウムはAとBの反応を同時に起こすと考えられる。すなわち、Aの反応は四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2$) への転移反応である。反応系全体を考えると、四チタン酸カリウムを生成するためにはカリウムの絶対量が不足している状態にもかかわらず四チタン酸カリウムが生成すること、また水とチタン酸カリウムと四チタン酸カリウムとは結晶構造が比較的近いと推定されることなどを考え合わせると、バリウムイオンがカリウムイオンの固体外への溶出反応に作用して、それを抑制するため、四チタン酸カリウムが生成されると考えられる。したがって、四チタン酸カリウムの生成量はバリウムイオンの濃度に影響されるわけである。そしてバリウムイオン濃度に最適値を持っていると考えられる。

Bの反応は水とチタン酸カリウムより非結晶質相へ転移する反応である。この反応はバリウムイオンの濃度が高いほど促進されるものと考えられる。

Fig. 10. The hydrothermal reaction scheme for barium metatitanate formation from the hydrous potassium titanate fibers.

AとBの反応の比率はバリウムイオンの濃度と反応温度により決定されると考えられる。

また一方、非結晶質相はDの反応により、六チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 6 TiO_3$) に転移する。この反応は固体の脱カリウム反応と考えられ、一般に最も起こりやすい反応と考えられる。したがってバリウムイオン濃度が高いときは抑制されるが、バリウムイオン濃度が低いときには最も優勢な反応と考えられる。

また、四チタン酸カリウムから直接六チタン酸カリウムへの転移反応Cが特に反応温度の高い場合考えられるが、実験の結果をみると四チタン酸カリウムの生成量の増減に六チタン酸カリウムの生成量が必ずしも連動していないことから、四チタン酸カリウムから六チタン酸カリウムへ直接に転移するのではなく、Eの反応を通じて、一度非結晶質相を経て六チタン酸カリウムになると考えられる。

更に、非結晶質相はFの反応によりチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) をも生成する。この反応はカリウムイオンとバリウムイオンの交換反応と考えられる。したがって、AやBやDの反応に比べ遅い反応であると考えられ、同様にバリウムイオン濃度に影響される反応であると思われる。

4. 総 括

水和チタン酸カリウム繊維と水酸化バリウムを水熱条件下で反応させると、カリウムイオンとバリウムイオン

の交換反応が起こり、繊維形状を維持したままでチタン酸バリウムを合成することができた。

得られたチタン酸バリウム繊維はc軸方向に繊維長を持っていると考えられる。

合成には水酸化バリウムの濃度が最も影響し、温度にも影響された。

繊維状チタン酸バリウムの最適合成条件は、水酸化バリウム濃度が1モル濃度、処理温度500°C、反応時間20時間であった。

文 献

- 1) A.J. Eastale and D.J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487 (1972).
- 2) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯協, **83**, 305 (1975).
- 3) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯協, **84**, 36 (1976).
- 4) 清水紀夫, 森田徹紀, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **85**, 189 (1977).
- 5) K.L. Berry 他, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 231 (1960).
- 6) Plumley and Orr, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1289 (1961).
- 7) H.C. Dresdner and M.J. Buerger, *Z. Krist.*, **117**, 117 (1962).
- 8) 武藤文夫, 山梨大学工学部研究報告, **25**, 95 (1974).
- 9) 藤本良規, 泉 富士夫, 大坂俊明, 渡辺 遵, 窯協, **85**, 475 (1977).
- 10) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **86**, 339 (1978).
- 11) 清水紀夫, 柳田博明, 堀 正芳, 橋本甲四郎, 窯協, **86**, 430 (1978).
- 12) 清水紀夫, 柳田博明, 堀 正芳, 橋本甲四郎, 西川泰男, 窯協, **87**, 273 (1979).

論文・Paper

ケイ砂とアルミニウムから製造した窒化物の熱間 加圧焼結に及ぼすステアタイト混入の影響

梅林正気・小林和夫・出田泰司*

(九州工業技術試験所)
* 九州産業大学

ケイ砂とアルミニウム粉末から得た窒化物を、焼成体のまま (A 試料), ステアタイト製振動ボールミルで30分粉碎した試料 (B 試料) 及び180分粉碎した試料 (C 試料) に分け、1600°C~1880°C, 100~400 kg/cm² の圧力下で熱間加圧焼結を試み、焼結挙動、生成相及び組織を調べステアタイト混入の影響を調べた。混入ステアタイトは約1200°Cまでで $\alpha-Al_2O_3$ と反応しコーゼライトとなり、約1470°C以上で液相となった。そのため、B 試料からの焼結体は200 kg/cm² の圧力下、1700°C以上で、C 試料からの焼結体は1600°C以上で密な焼結体となった。一方、A 試料は焼結中、液相の生成は認められなかった。そのため、A 試料から密な焼結体を得るためには、加熱温度1830°C、加圧力400 kg/cm²を要した。焼結機構としては、B 及び C 試料はコーゼライト