



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	珪化バリウムの製造に就て
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke; 安藤, 卓雄 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 68-74
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40513
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_68-74.pdf



珪化バリウムの製造に就て

平社敬之助

安藤卓雄

栗原二郎

(May 16, 1952)

On the Production of Bariumsilicide

Keinosuke HIRAKOSO, Takuo ANDO

and Jiro KURIHARA.

Bariumsilicide was prepared by the reaction between barium peroxide and silicon powder at high temperature. The maximum barium content and yield as metallic mass were obtained when the weight ratio of barium peroxide to silicon was from 4:1 to 3:1. As the reaction is occurred explosively in a moment, it is probably more effective to preheat the charge by suitable temperature. Metallic mass produced is contained from 50 to 60% Ba and little affected by moisture in the air on account of including free silicon in bariumsilicide.

目 次

1. 緒 言	68
2. 実験装置及び実験方法	69
3. 実験結果	69
4. 珪化バリウム生成に関する理論的考察	73
5. 結 論	73

1. 緒 言

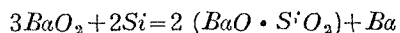
バリウムの鑛石としての重晶石は現在日本における生産の大部分が北海道で産出されるが、その殆んどがリトホン、その他諸薬品の製造に用いられている現状である。そしてバリウムの金属的価値としてはあまり考慮されていないが、近來漸次この方面も開拓せられゲッター及び他金属への添加金属として重要性を持つて來た。わが國においても三谷氏及び水野氏等の Pb -

Ca-Ba 合金に関する研究が行われている。

バリウムの製錬方法としては鹽化物を熔融電解する電気化學的方法と、酸化物を眞空蒸溜により還元する化學的方法が存在するが、酸素、水素、窒素等との結合力の極めて大きいことが困難を加える原因となつている。このために他金屬への添加金屬として利用される場合は主として熔融電解が利用されるが、これに對し化學的な方法によつても安定なるバリウムの母合金を製造し、これを利用し得れば好都合であろう。著者等はこの意味において珪素を用いるゴールドシュミット法によりバリウムの酸化物を還元し、安定なるバリウム合金を得んとしたものである。

2. 實驗装置及び實驗方法

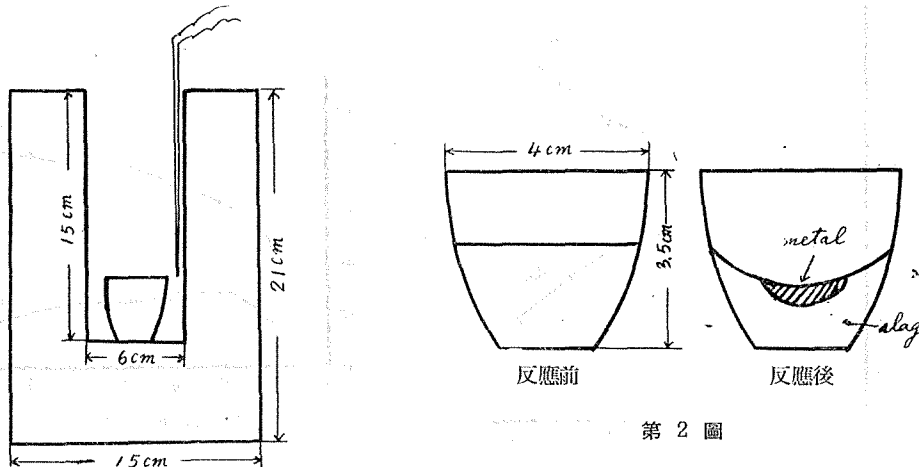
試料は市販の過酸化バリウム (77.58%*Ba*) 及び珪素 (91.16%*Si*, 7.69%*Fe*) を 100メッシュ以上に粉碎したものを、適當に配合せしめて磁製ルツボに入れ、一定溫度に保たれた電気爐に入れて反應せしめる。(第1圖) 反應式は



しかしバリウムは酸化し易く、過剰の珪素を加えることによつて珪化バリウムとして安定な合金を得る。

反應後得られる合金は第2圖の如くルツボの上部に集りスラッグは底部にたまる。而も反應激烈な時はルツボの上部の方は破壊されて飛散されてしまう。

行つた實驗は還元劑として珪素を用いたが、なおアルミニウム或はアルミニウム+珪素を用いた場合には金屬がスラッグ中に細かく包含されて塊狀に得難いので適當な合金を造るに不利であり、本研究には珪素を主體として行つた。試料は過酸化バリウム20grに對して珪素量を4grより10grの範圍に變化した場合の配合の影響、更にこれが爐温の影響を如何に受けるかを調べた。一方反應は數分以内に爆發的に進行するため、反應前の豫熱溫度の影響を調べる目的



第 2 圖

第 1 圖

で珪素の粒度を種々變化し, 自然發火を防止して後30分間以上充分爐温と等しくなるまで加温して少量のマグネシウムにより點火してみた。

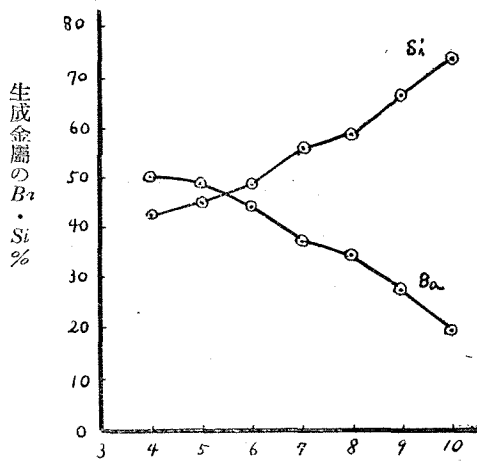
3. 實驗結果

過酸化バリウムに珪素粉末を混じ, これを一定温度の爐中に入れると短時間で爆発的な反應を起し, 非常に高温度に達する。バリウムの高含有量の金屬を得ること, 及び收率を高める目的で最初爐温を1000°C一定とし種々配合を變化した實驗を行つたが, その結果は第1表に示した如くである。第3圖はこの分析結果を圖示したものであるが, 圖より明らかな如く添加珪素量の減少と共にバリウム含有量は増加するが, 漸次一定の値に近づき, 更に珪素量の減少のする時は塊状の金屬は得難くなる。その收率は第4圖に圖示した。

一方完全にスラッグ化された部分を分析してみた結果は69.62%から76.65%BaOであり, 全てが前記の反應式に示した如く $BaO \cdot SiO_2$ のスラッグが主成分となつており, 金屬えのバリウムの收率の低いことはある程度止むを得ない。

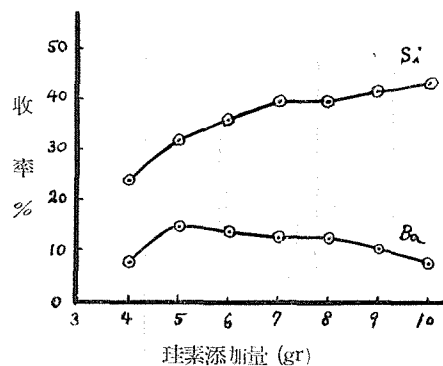
第 1 表

過酸化バリウム gr	珪 素 gr	金屬生成量 gr	分 析 値		
			Ba %	Si %	Fe %
18	4	2.0	50.08	42.94	5.86
〃	5	4.0	48.92	45.12	5.72
〃	6	4.0	44.11	48.71	6.51
〃	7	4.5	36.99	56.41	6.03
〃	8	4.8	34.52	58.63	5.80
〃	9	5.1	27.27	66.30	6.01
〃	10	5.3	19.14	73.60	6.27



珪素添加量 (gr)

第 3 圖



第 4 圖

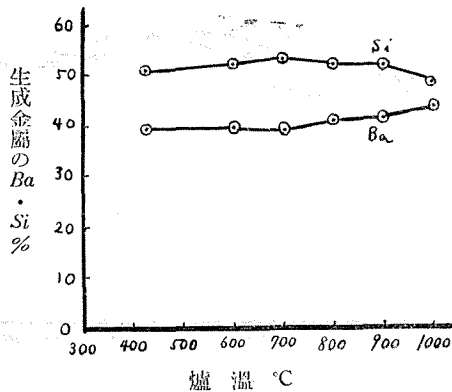
又温度による影響を調べる目的で過酸化バリウム及び珪素の重量比を 3:1 のものを採用し種々の爐温を變化した場合の結果を示したのが第 2 表である。反應は自然發火により短時間に起るために明確な爐温の影響が表われて來ない。ただ第 5 圖の如く高温度でやゝバリウム量が増加する。第 6 圖の收率の點でも同様に影響は少いが、幾分上昇した結果を示している。

次に岡本氏のテルミット法の研究より反應前の豫熱温度の影響を顧慮してみた。前記の實驗より 100メツシユ以上に珪素を粉碎して用いる時は短時間で自然着火されるので充分豫熱することが出來ない。このため 20~50, 50~100, 100~200メツシユの 3 種類に粒度を分け、温度を 600°C 一定とし、爐に入れてから約 30 分間加熱して充分豫熱された後マグネシウムで點火したが、第 3 表に結果を示す。但し 100~200メツシユのものは數分間で反應を起すので豫熱効果はない。第 7 圖の如く結果は豫熱されたものが總體的に上昇しバリウムは最高 60% 程度になつてゐる。

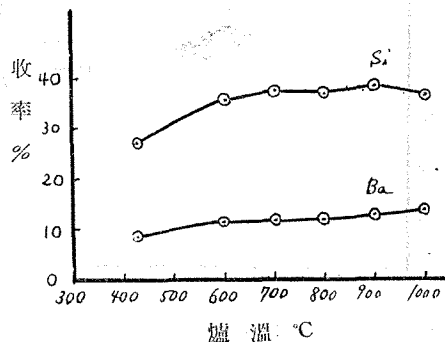
一方重量比 20:5 のものにより温度を變化した場合には第 4 表及び第 8 圖に示した如き結果を興え温度による影響が豫熱することにより明確に表われて來る。700°C 附近で低下して來るのは過酸化バリウムが分解して酸素を放出して自然着火を起すためである。しかし收率の點では前記實驗同様最高でバリウム 15% 程度であり特に優れた結果は見出せなかつた。

第 2 表

過酸化バリウム /珪素	温 度 °C	金屬生成量 gr	分 析 値		
			Ba %	Si %	Fe %
18/6	425	2.9	39.59	51.07	6.83
〃	600	3.7	40.02	52.49	5.98
〃	700	3.8	39.26	53.76	5.78
〃	800	3.8	41.43	52.07	6.30
〃	900	4.0	41.52	52.04	5.84
〃	1000	4.0	44.11	48.71	6.51



第 5 圖



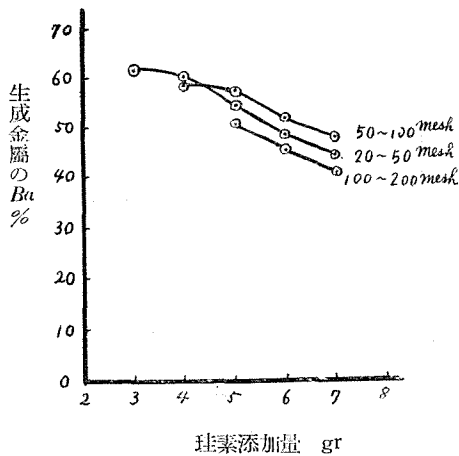
第 6 圖

第 3 表

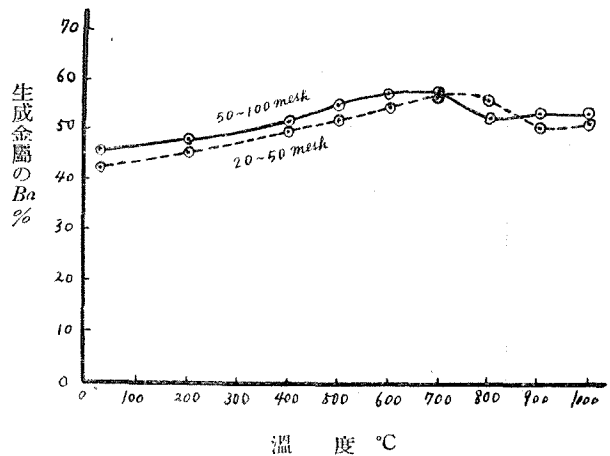
過酸化バリウム gr	珪素 gr	生成金属の Ba %		
		20~50mesh	50~100mesh	100~200mesh
20	3	61.72	—	—
〃	4	60.41	58.50	—
〃	5	54.66	57.42	50.92
〃	6	48.98	52.08	45.99
〃	7	44.84	48.60	41.34

第 4 表

過酸化バリウム / 珪素	温度 °C	生成金属の Ba %	
		20 ~ 50 mesh	50 ~ 100 mesh
20/5	25	42.23	46.06
〃	200	45.71	48.26
〃	400	50.01	51.41
〃	500	52.13	54.97
〃	600	54.66	57.42
〃	700	57.25	57.58
〃	800	56.15	52.86
〃	900	50.68	53.91
〃	1000	51.72	53.62



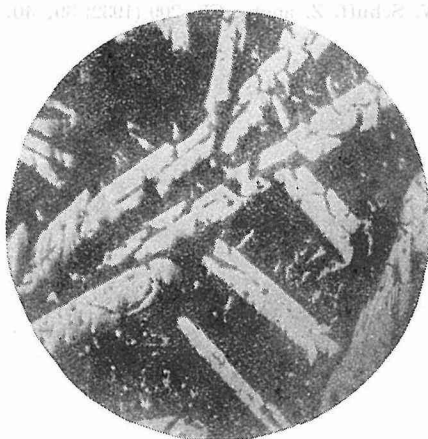
第 7 圖



第 8 圖

4. 珪化バリウム生成に関する理論的考察

配合を変化して行つた実験の第3圖及び第4圖より明らかなように添加珪素量が増加するに従つて生成合金中のSi%は増加し、その收率は上昇して来る。これは生成された珪化バリウム中に free Si が混入し、これが増加するためと思われ第9圖の顕微鏡組織からも確認される。第9圖は生成金属を充分研磨後水浸したもので、腐蝕された珪化バリウムの他に free Si が白く表われている。L. Wöhler, W. Schuff⁽⁴⁾ によると Ba_2Si_2 , $BaSi_2$, $BaSi_3$, Ba_xSi_y の存在を述べているが、実験により生成された金属は $BaSi_2 \sim BaSi_3$ に free Si が混入したものと思う。 $BaSi_2$ は空中の濕氣に對してもひどく不安定であるにかかわらず生成金属は比較的安定な性質を持つているのは free Si の影響であらう。



× 50

第9圖

次に反應に對する爐温の影響は第5圖に示した如く僅少に過ぎないのは反應が短時間で起るため、ただ高温になる程試料全體にわたつて一樣に反應すること、及び反應終了後の冷却速度が遅いため完全にガスを放出して金属の集合状態を幾分か良くするに止まる。このため粒度をわけて實驗を行い反應前の豫熱温度の影響を調べたわけであるが第7圖、第9圖の如く明らかに影響が表われている。

しかし總括的に見て收率が低いことは、テルミット法などの最も大きい欠點であると共に、この實驗においても大きな難點であつた。

5. 結 論

- (1) 過酸化バリウムと珪素粉末を用いゴールドシュミット法を利用することによつて珪化バリウムを製造することが出来、バリウムの最高含有量は50~60%であつた。
- (2) 過酸化バリウムと珪素粉末の重量比は4:1~3:1が最も良好で、これはバリウム含有量丈

でなく収率の點も顧慮した結果である。珪素は合金中え約40%入り, 後の残りは反應に消費されたが, バリウムは最高15%程度で, スラッグ生成上から止む得なかつた。

(3) 温度の影響は充分豫熱することによつて明確に表われバリウム品位を高める結果となる。

(4) 生成された合金は珪化バリウム中に free の Si を含み, 空中の濕氣に對して相當安定性を與える原因となつてゐる。

参考文献

- (1) 三谷裕康, 日本金屬學會誌, A-14 (1950), NO. 8
- (2) 水野昂一, 若生敏夫, 美濃部輝吉, 日本金屬學會 昭和26年春期大會
- (3) 岡本正三, 依田連平, 日本金屬學會誌 12 (1948), 7-12
- (4) L. Wöhler, W. Schuff, Z. anorg. Ch. 209 (1932) 39, 40, 52