4. 結 論

結果をまとめるとつぎのようである。

1) 密度 99%, 粒径 60μ の $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成の Ni-Zn フェライト焼結体を $11\text{ kg/cm}^2\cdot\text{min}$ の荷重速度で圧縮変形させた時の brittle-ductile 遷移温度は、ほぼ 1200°C であった。

2) 1400°C 以上の圧縮変形で、結晶粒子内に単一粗大すべり線、 60° や 120° すべり系、およびそれらのすべり系の交叉、波状すべり線などが観察された。

3) マーカー線の off-set による観察の限りでは、結晶粒界すべりをはっきりと観察することはむずかしかった。一方、圧縮変形中に結晶粒界は、結晶粒界に垂直な方向への移動をおこし、それによって結晶粒界の平面性が失われる場合があった。また、粒界に corrugation, folding などが観察され、これらがすべて、粒界すべりもさまたげているようであった。

4) 粒界の近傍では、転位の運動による変形がかなり活発で、しかも転位による歪が緩和されないうで残っていることから、粒界近傍には、変形後かなりの歪がのこっているであろうことが考えられた。

- 345-54 (1966).
- 2) T.G. Langdon and J.A. Pask, *ibid.* **54** [5] 240-46 (1971).
- 3) A.H. Heuer, D.L. Sellers and W.H. Rhodes, *ibid.* **52** [9] 468-74 (1969).
- 4) 西川友三, 池田昭雄, 窯協 **78** [8] 256-63 (1970).
- 5) 西川友三, 池田昭雄, 三原敏弘, 粉体および粉末冶金 **13** [2] 54-59 (1966).
- 6) 西川友三, 中島久彰, 石田 徹, 梅屋 薫, 窯協 **79**, 209-16 (1971).
- 7) 西川友三, 西田俊彦, 岩本憲三, 庄門博志, 上井 勲, 窯協 **81**, 203-10 (1973).
- 8) W.W. Kriegel and H. Palmour, *Materials Science Research Vol. 1*. Plenum Press, New York p. 193 (1966).
- 9) S.M. Copley and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **43** [12] 636-42 (1965).
- 10) R. von Meises, *Z. angew. Meth. Mech.* **8**, 161-85 (1928).
- 11) M.A. Adams and G.T. Murray, *J. Appl. Phys.* **33** [6] 2126-31 (1962).
- 12) L.E. Poteat and C.S. Yust, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [8] 410-14 (1966).
- 13) R.B. Day and R.J. Stokes, *ibid.* **47** [10] 493-503 (1964).
- 14) R.B. Day and R.J. Stokes, *ibid.* **49** [2] 72-80 (1966).

文 献

(10/8/1975 受付)

- 1) R.B. Day, R.J. Stoke, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [7]

論文・Paper

TiO₂ を含む珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトル

中 村 崇*・杉之原幸夫**・柳ヶ瀬 勉***

(*九州大学 大学院, **九州工業大学 金属工学科,)
 (**九州大学 工学部 材料開発工学科)

Infrared Absorption Spectra of Silicate Glasses Containing TiO₂

By

Takashi NAKAMURA*, Yukio SUGINOHARA** and Tsutomu YANAGASE***

(* Graduate School, Kyushu University,
 ** Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology,
 *** Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University)

Infrared absorption spectra of some silicate glasses containing TiO₂ were measured in the range of $400\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ by KBr pellet method. In this paper the absorption band in the range of $890\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ due to the stretching vibration (ν_s) of Si-O tetrahedron is mainly discussed, because this absorption band is considered to reflect the polymerization state of tetrahedral SiO₄⁴⁻ anion. The results indicate that the absorption peak tends to shift to lower wave number until 930 cm^{-1} , when TiO₂ is added to the glasses showing the peak at higher wave number than 930 cm^{-1} . On the other hand the shift of absorption peak to higher wave number is observed when TiO₂ is added to the silicate glasses having the peak at lower wave number than

930 cm^{-1} . Addition of TiO_2 to the glasses having the peak around 930 cm^{-1} gives little effect on the peak shift.

It may be concluded that the Ti ion has a role of cation as a network modifier in SiO_2 rich glasses, whereas the TiO_2 tends to act as an acidic oxide for the glasses poor in SiO_2 content.

For example the following equations will be presented.

[Received October 27, 1975]

1. 緒 言

TiO_2 を含む種々のガラス、セラミックは実用材料として広く使用されている。 TiO_2 は酸化物ガラス中で N. W. F., N. W. M., 両方の役割を果し、 Al_2O_3 , Fe_2O_3 と同様両性酸化物と考えられている。今回は TiO_2 を含む珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトルを測定し、 TiO_2 の珪酸塩ガラスの構造に対する影響を考察した。

珪酸塩ガラス中における TiO_2 の挙動については現在までに多くの報告がなされている。Turnbull ら¹⁾ は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラスの密度、モル屈折を測定し、その結果を酸素配位数既知の結晶化合物の値と比較し、ガラス中の Ti イオンは酸素 6 配位であると述べている。同様に、Trap²⁾ は Invert-glass を考え ($\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$)- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラスにおいては、 TiO_2 がすべて N. W. M. の位置に入るとしている。Tarte³⁾ によると $2 \text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ において Ti イオンは 4 配位で存在し、その赤外線吸収スペクトルのピークは 700~800 cm^{-1} にあるとしている。Rao は $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラスの種々の物性値を測定し⁴⁾、Ti イオンは 4 配位、6 配位で存在し主に酸性が強い領域で 4 配位が多く、塩基性の強い領域で 6 配位が多くなるとしている。また $\text{TiO}_2\text{-RO}$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルより⁵⁾ K_2O , Rb_2O , $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$ 系は安定なガラスを形成し Li_2O , $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ 系はガラスを形成しないとしている。しかし、この赤外線吸収スペクトルの結果は後に Marfels⁶⁾ が指摘したように CO_3^{2-} , OH^- の振動によると考えられるピークが大きく見られ、純粋な Ti-O 結合による振動のピークは正確に確認できなかったと考えられる。Marfels⁶⁾ も赤外線吸収スペクトル、その他の実験より、 Rb_2O , $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$ 系ガラスでその構成単位に TiO_4 , TiO_3 , TiO_6 , 等陰イオンを考え、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークを計算し、実測値との比較を行い良い一致を見た。R. Roy⁷⁾ らは BaO-TiO_2 系において、 BaTiO_3 をガラス化し、結晶化した BaTiO_3 のスペクトルと比較し、ガラス化した試料では 4 配位が増加しているとしている。

このように Ti イオンはそれ自身がガラスを形成し、 TiO_4 , TiO_6 , またそれらの混合状態で存在し、珪酸塩ガラス中においても同様な状態であると考えられる。本実験では、このような Ti イオンが Si-O のネットワーク

にどのような影響をおよぼすかについて検討を加えた。

2. 実 験

実験に用いた試料のうち Na_2O , CaO , BaO は炭酸塩の特級試薬を PbO , SiO_2 , TiO_2 , ZnO は特級試薬を用いた。これらの試料をそれぞれ目的の組成になるように精確に秤量し、乳鉢で良く混合、それぞれの融点に応じた温度で熔融攪拌後、白金皿へ流出し急冷ガラス化試料とした。白金皿へ流出しガラス化しない試料、または融点が高い試料は白金-ロジウム 30% の線をフィラメントとしたホットフィラメント法⁸⁾ で作製した。ホットフィラメント法とは白金-ロジウム合金をフィラメントとして使い、電流を通し高温まで加熱、試料を熔融するもので赤外線吸収スペクトルの試料のように数 mg 単位のものを作る場合に便利な方法で、特にガラス化が困難な試料について有効である。これらの方法で作った試料を島津 IR-27 G を用い KBr 錠法により波数 1400~400 cm^{-1} の間で測定を行った。

3. 結果ならびに考察

SiO_2 を含む試料の赤外線吸収スペクトルにおいて、1100~890 cm^{-1} に現われる Si-O bond の ν_3 伸縮振動に基づく吸収帯の帰属については種々の説がある。たとえば珪酸塩鉱物に関して Saksena⁹⁾ は多くの天然産鉱物の赤外線吸収スペクトルを検討し珪酸陰イオンの型を分類し計算値と実測値の比較を行っており、P. E. Jellyman¹⁰⁾ らは種々の珪酸塩ガラスを赤外反射により測定し、9 μ に現われるピークを Si-O 結合、10~11 μ に現われるピークを Si-O⁻ 結合によるものとしている。また Florinskaya ら¹¹⁾ は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系において ν_3 振動が分裂するのは高珪酸と高アルカリの珪酸塩ガラスにより構成されているとしている。一方、著者らは、種々の 2 元系珪酸塩ガラスについての吸収スペクトルの測定結果から、890 cm^{-1} にピークを有する吸収帯は SiO_4^{4-} , 930 cm^{-1} は $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, 970 cm^{-1} はリング状珪酸イオン、1020 cm^{-1} は discrete 陰イオン、1065 cm^{-1} は立体鼓状巨大陰イオン、1100 cm^{-1} は 3 次元の無限大ネットワーク陰イオンに起因すると推論し、重合度の大きい陰イオン種ほど高波数側にピークを有する吸収帯を与えることを認

Fig. 1. Infrared absorption spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses ($\text{CaO/SiO}_2=1$).

Fig. 2. Infrared absorption spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses ($\text{CaO/SiO}_2=2/3$).

め、すでに報告している¹³⁾。したがって、本報における吸収ピークの移動 (ν_3 振動の波数の変化) についての考察は、すべて上述の関係を基にして行うことにした。

図 1~4 は、融体の電気伝導度^{13), 14)} や密度¹⁵⁾ がすでに測定されている $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系および $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系の急冷ガラス化試料の赤外線吸収スペクトルを示したものである。図 1 はモル比 (以下組成についてはすべてモル比で表わす) $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ に TiO_2 を添加した場合の結果で、2 元素の Si-O による吸収ピークは 930 cm^{-1} と 1020 cm^{-1} に存在し、 TiO_2 を添加するとピークの位置はほとんど変化せず、 930 cm^{-1} の吸

Fig. 3. Infrared absorption spectra of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses ($\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=2/3$).

Fig. 4. Infrared absorption spectra of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses ($\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=15/85$).

収ピークの大きさがだんだん大きくなっているが、 TiO_2 の珪酸陰イオンに対する影響は余り大きくないと思われる。 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$ の場合の結果を図 2 に示す。図 1 の結果とほぼ同じであるが、前述の結果より 930 cm^{-1} のピーク強度の増大の仕方が激しく SiO_2 が多い組成ではよりモディファイアーとして作用すると考えられる。

つぎに、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ に関しては、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$ の組成に TiO_2 を添加した場合図 3 のように、 Si-O bond による吸収ピークは 930 cm^{-1} と 1065 cm^{-1} に存在し、 TiO_2 を添加していくと CaO 系の場合と同様に吸収ピークの位置は変化せず 930 cm^{-1} のピークが大き

くなっている。したがって、この組成においてもわずかにモディファイアーとして働いていると考えられる。ここでより酸性領域での影響を見るために、本実験で改めて $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 15 : 85$ の組成に TiO_2 を添加した試料について測定を行った。結果を 図 4 に示す。2元系の吸収ピークは 1065 cm^{-1} と高波数にあるが、 TiO_2 を添加すると低波数側へ移行し、30 mol% TiO_2 を添加した試料では 1050 cm^{-1} と 950 cm^{-1} に吸収ピークが存在する。これは明らかに TiO_2 により珪酸陰イオンの重合度が低下しているものと推定できる。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系においても SiO_2 が多い組成で、 TiO_2 はより

モディファイアー的に作用していると考えられる。

図 5 に $\text{BaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$ の組成に TiO_2 を添加した場合の結果を示す。 TiO_2 を添加していくと、 1020 cm^{-1} のピークは消え 930 cm^{-1} のピークとなる。この組成においても一部の Ti イオンが N.W.M. の役割を果たしていると考えられる。 $\text{BaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 7$ の組成に TiO_2 を添加した時の結果を 図 6 に示す。 $\text{BaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$ の場合より TiO_2 の組成に対する吸収ピークの移行が大きく SiO_2 量が多くなり珪酸塩が酸性になれば、珪酸陰イオン構造に影響を及ぼす Ti イオンの量が増加することを暗示している。

Fig. 5. Infrared absorption spectra of $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glasses ($\text{BaO}/\text{SiO}_2=2/3$).

Fig. 7. Infrared absorption spectra of $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glasses ($\text{PbO}/\text{SiO}_2=1$).

Fig. 6. Infrared absorption spectra of $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glasses ($\text{BaO}/\text{SiO}_2=3/7$).

Fig. 8. Infrared absorption spectra of $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glasses ($\text{PbO}/\text{SiO}_2=3/2$).

つぎに、より重合度の小さい珪酸陰イオン種に対する影響を見るため PbO-SiO₂ 系に TiO₂ を添加した系列の実験を行った。PbO : SiO₂ = 1 : 1 に TiO₂ を添加した時の結果を図 7 に示す。2 元系の吸収ピークは 980 cm⁻¹ に存在し、TiO₂ を添加すると 930 cm⁻¹ まで低波数側へ移行していく。PbO 系においてもこの組成では Ti イオンの一部は N. W. M. として作用する。PbO : SiO₂ = 3 : 2 に TiO₂ を添加した場合の結果を図 8 に示す。2 元系の吸収ピークが 930 cm⁻¹ に存在し、TiO₂ を添加しても吸収ピークの位置の移行は見られない。この組成に対しては Ti イオンは珪酸陰イオンに対しほと

Fig. 9. Infrared absorption spectra of PbO-SiO₂-TiO₂ glasses (PbO/SiO₂=7/3).

Fig. 10. Infrared absorption spectra of ZnO-SiO₂-TiO₂ glasses (ZnO/SiO₂=55/45, 3/2).

んど影響を与えないと考えられる。図 9 に示す PbO : SiO₂ = 7 : 3 では、珪酸陰イオンの形は SiO₄⁴⁻、いわゆる monomer であり、赤外線吸収スペクトルのピークも 890 cm⁻¹ に存在し、930 cm⁻¹ より低波数側にある。これに TiO₂ を添加していくと、高波数側へ移行し、30 mol% TiO₂ を添加した試料では 910 cm⁻¹ に吸収ピークがある。このことは SiO₄⁴⁻ の形の珪酸陰イオンの一部が重合し、Si₂O₇⁶⁻ の形へ移行していることを意味している。

ZnO : SiO₂ = 55 : 45 および 3 : 2 の組成に TiO₂ を添加した場合の結果を図 10 に示す。TiO₂ を添加しても PbO : SiO₂ = 3 : 2 と同様に吸収ピークの位置はほとんど変化なく、ZnO-SiO₂ 系もこの組成では珪酸陰イオンに対してほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

Ti-O bond による吸収が 800 cm⁻¹ 以下にあると考えられるが、Si-O bond による吸収が 400~600 cm⁻¹ に存在するために重なり、吸収ピークとして確められなかった。また、本実験の試料は空気中で作製したので、Ti³⁺ の存在は非常に少ない¹⁶⁾と推定され Ti イオンはすべて 4 価で存在すると考えた。

以上、TiO₂ を含む珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトルの結果をまとめると、珪酸陰イオンに対する TiO₂ の効果として Si₂O₇⁶⁻ の形より重合度の高い陰イオンに対してはモディファイア的に、またそれより重合度の低い SiO₄⁴⁻ の形の陰イオンに対しては重合させる方向へ働く作用をしていると考えられる。陰イオンの反応式で書けば、一例として次式のように表わすことができる。

SiO₂ が多い組成では

SiO₂ が少ない組成では

つまり (1) 式では Ti イオンが陽イオンとして働き、モディファイアーとなり、(2) 式では TiO₂ は TiO₃²⁻ 等の陰イオンを構成し、酸素を消費することにより珪酸陰イオンを重合させる事を示している。

前述したように、ガラス状態と近似的に同じ構造を持つと考えられる融体の電気伝導度、密度を測定すると、上に述べた考え方で良くそれらの物性値の変化を説明できる^{13)~15)}。このことから TiO₂ は酸性が強い領域では N.W.M., 塩基性が強い領域では N.W.F. の働きをするものと考えられるが、赤外線吸収スペクトルの結果だけで定量的な考察を行うのは困難であり、さらにその他の物性値の測定が必要と思われる。

4. 結 言

TiO₂ を含む 3 元系珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトルを測定し、つぎの結論を得た。

本実験の組成範囲では TiO_2 を添加すると, Si-O bond による ν 伸縮振動の波数は 930 cm^{-1} へ収斂する. したがって, TiO_2 は SiO_2 が多い酸性領域では N.W.M. として働き, SiO_2 が少ない塩基性領域では珪酸陰イオンを重合させ, Ti イオン自身も陰イオン団を作ると考えられる.

文 献

- 1) R.C. Torndahl and W.G. Lawrence, *J. Am. Ceram. Soc.* **35** [2] 48-53 (1952).
- 2) J.L. Trap and J.M. Stevels, *Phys. Chem. Glasses* **1** [4] 107-18 (1960).
- 3) P. Tarte, *Nature* **191**, 1002-03 (1961).
- 4) B.V.J. Rao, *Phys. Chem. Glasses* **4** [1] 22-34 (1963).
- 5) B.V.J. Rao, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [9] 455-63 (1964).
- 6) H. Marfels, *Glastech. Ber.* **42** [5] 161-75 (1969).
- 7) P.T. Sarjeant and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**

- [1] 57-58 (1969).
- 8) G. Derge, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 1480-89 (1967).
- 9) B.D. Saksena, *Trans. Farad. Soc.* **57** Part 2 242 (1961).
- 10) P.E. Jellyman and J.P. Procter, *J. Soc. Glass Tech.* **39**, 173 T (1955).
- 11) V.A. Florinskaya and R.S. Pechenkina, *J. Structural Chem.* **4** [6] 783 (1963).
- 12) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉, 伊藤 尚, 溶融塩 **12** [1] 151-61.
- 13) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉, 日本金属学会誌 **38** [7] 658-62 (1974).
- 14) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉, 日本金属学会誌 **39** [1] 48-52 (1975).
- 15) 森永健次, 伊藤恒男, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉, 日本金属学会誌 **38** [11] 1065-70 (1974).
- 16) 吉田哲郎, 新井一正, 橋本忠治, 岡田有次, 窯協 **81** [4] 139-48 (1973).

(10/27/1975 受付)

論文・Paper

HCrO_2 を種子結晶とした CrO_3 熱分解による CrO_2 の合成

清水紀夫・柳田博明*・橋本甲四郎

(千葉工業大学 工業化学科, *東京大学 工学部)

Synthesis of CrO_2 from Decomposition of CrO_3 with HCrO_2 Seed Crystals

By

Tadao SHIMIZU, Hiroaki YANAGIDA* and Koshiro HASHIMOTO

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology,
* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo)

The effects of HCrO_2 seed crystals were investigated in the hydrothermal synthesis of chromium dioxide from chromic anhydride.

Dissociation sequence of CrO_3 in a closed vessel was $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{liquid} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{undetermined phase} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$, while with HCrO_2 seed crystals the sequence being $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$.

It may be concluded that the seed crystals HCrO_2 supply nuclei for the formation of CrO_2 crystals from liquid CrO_3 . The CrO_2 crystals thus obtained were acicular with the length of $0.1 \sim 0.2\ \mu$.

[Received November 6, 1975]

1. 緒 言

CrO_2 は酸化物強磁性体として古くから知られており最近では熱磁気現象等で興味をもたれている物質である.

しかし磁性材料として考えるとき単磁区粒子で針状でしかも粒径が小さく揃っている必要があり, 工業的合成法としては比較的むずかしい. そのため実用化されたのは