フラックス法によるチタン酸カリウム繊維の合成

藤 木 良 規・泉 富 士 夫

(科学技術庁 無機材質研究所)

チタン酸カリウム繊維が K_2MoO_4 及び K_2WO_4 フラックスを用いて効果的に育成できた。熔融塩の塩基性度は K_2O 成分と MoO_3 または WO_3 成分の配合比により制御され、それにより合成相を制御することができる。出発繊維組成を $(K_2O)_x \cdot TiO_2$ 式で表示すると、 K_2MoO_4 フラックスの場合 $K_2Ti_6O_{13}$ 単独相は $x \leq 1/6$ で、 K_2WO_4 フラックスの場合は $x \leq 1/7$ で合成できる。両フラックスともこの x 値より大きい場合は $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ の混合相繊維が生成し、 x 値の大きい程後者の量が多くなる。

反応初期は TiO_2 粒子が溶解することなく液相中の K_2O 成分と反応する固-液界面反応が優勢であるが、漸次、サイズ効果により溶解-析出反応に移行する。短繊維 (< 1 mm) の合成は前者の反応が重要で、比表面積の大きい TiO_2 粒子ほど反応活性であるが、長繊維の合成には後者の反応が重要で、高い過飽和度が維持できる徐冷法が最適であった。その結果、平均 5mm、最大 10 mm 程度の繊維が成長した。

(5/27/1976 受付)

Flux Growth of Potassium Titanate Fibers

Yoshinori FUJIKI and Fujio IZUMI

(National Institute for Researches in Inorganic Materials,
Niihari-gun, Ibaraki, 300-31)

Potassium titanate fibers were grown from the K_2O - TiO_2 system in fluxes of K_2MoO_4 and K_2WO_4 . The basicities of flux melts were controlled by adding K_2O as a basic component, and MoO_3 or WO_3 as an acid one.

When starting compositions are represented by the formula $(K_2O)_x \cdot TiO_2$, potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) in the form of colorless acicular crystals were usually synthesized with less than $x = 1/6$ in the K_2MoO_4 flux melt, and with less than $x = 1/7$ in the K_2WO_4 flux melt. Mixtures of potassium hexatitanate and tetratitanate ($K_2Ti_4O_9$) in the form of colorless bundle fibers were always obtained with more than these x values.

The solid-liquid interface reaction is predominant at the earlier stage of the flux reaction, followed by the recrystallization reaction at the later stage. Consequently, the growth rate and shape of short fibers at the earlier stage were markedly affected by the size of TiO_2 particles, and a supersaturation needs to be controlled to grow long fibers. Fibers of the mixed phase of $K_2Ti_6O_{13}$ and $K_2Ti_4O_9$ obtained by the slow-cooling method reached up to 5 mm in average length (maximum 10 mm).

[Received May 27, 1976]

1. 緒 言

チタン酸カリウム繊維は断熱性、耐化学性に優れ、さらに充填剤や分散剤を用いなくても成形や分散し易いために、断熱・耐火材、顔料、汙過材、触媒の担体、プラスチック補強材、セメントの複合材など非常に広い用途が期待されるので注目されている人工鉱物繊維である。

本物質は一般式 $K_2O \cdot n TiO_2$ で示され、 n は 1~6 ままで知られており、 $n = 6$ のものが最も高融点¹⁾ (1370°C $\pm$ 15°C) で優れた特性を示している。

合成には焼成法^{1)~3)}、熔融法^{4),5)}、フラックス法^{3)~9)}、水熱法^{1),10)~14)}があるが、繊維状とするにはフラックス法が水熱法が適している。フラックス法では KCl 単独

および KCl-KF 系フラックス^{3),6)}が工業的に、 $K_2O-B_2O_3$ 系および $K_2O-Na_2O-B_2O_3$ 系フラックス^{7),9)}が研究的に使用されている。

本報では従来のフラックス合成法を検討し、ハロゲン化合物より高溶媒能で低蒸気圧、硼酸塩類よりも低粘性で化学的易溶性があり、かつ高収率、大型繊維化の可能性をもつフラックスを探索した結果、タングステン酸塩類、モリブデン酸塩類がこの目的に非常に有効であることを見出したのでその合成条件について述べると共に反応機構についても考察を加えた。

2. 実 験

2.1 出発原料と実験方法

実験に用いた試薬は市販特級の結晶質二酸化チタン (ルチルとアナターゼ)、炭酸カリウム、無水モリブデン酸カリウム、無水タングステン酸カリウムである。なお用いたアナターゼには二種あり、一種は高結晶性試薬 (以下アナターゼ(I)) であり、他はチタン(IV) イソプロポキシドを加水分解して生成した非晶質二酸化チタン水和物 ($TiO_2 \cdot nH_2O$) を 100°C, 15 時間で脱水して得た微粒子低結晶性アナターゼ (以下アナターゼ(II)) である。

出発原料の繊維組成を表示するのに 1 mol の TiO_2 に対して加えた K_2O (実際には K_2CO_3) の mol 数を x として便宜的に $(K_2O)_x \cdot TiO_2$ 式を用いることにする。

合成方法は出発繊維組成として x を、1/6, 1/5, 1/4, 1/3 までを調合し、これらの調合物とフラックスとを種々モル百分率で混合し、100 ml 白金坩堝を用いてシリコニット電気炉で合成した。繊維状結晶の育成には一定温度保持法と徐冷法で検討し、徐冷速度は 4°C/h であった。反応はいずれも静置状態でいい攪拌しなかった。所定温度で所定時間反応後坩堝を取り出し大気中で放冷した。得られた繊維は冷水または温水でフラックスを溶解

除去し、水洗後 120°C で 10 時間以上乾燥させた。

2.2 繊維の同定、測定および観察

合成反応の前後で坩堝ごと秤量し、フラックスの蒸発量を求めた。合成繊維の収率は乾燥後の繊維を秤量し出発原料に対する重量割合から求めた。繊維の同定は粉末 X 線回折により行い、ASTM カード値^{1),15)}と比較した。繊維の観察は主に偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡で行い、繊維長の測定は偏光顕微鏡でマイクロメーターを用いて測定した。ただし、大形繊維については実体顕微鏡下で測定した。この測定には代表値の選択に問題があるが、ここでは一視野の中で認められる平均的な繊維と最大のものについて測定し、これを数視野について行いその平均値で表示した。

3. 結果及び考察

3.1 K_2MoO_4 フラックス

K_2MoO_4 フラックスを用いた一定温度下の合成で種々出発繊維組成に対する反応条件、反応相、平均繊維長の関係を表 1 に示す。この表の示す重要なことは反応相が繊維組成の K_2O , MoO_3 , TiO_2 成分の混合比により制御できることで、換言すれば熔融液の塩基性条件がこれらの成分の配合比により敏感に影響を受けて反応相を決定していることである。便宜的に出発繊維組成式 $\{(K_2O)_x \cdot TiO_2\}$ を用いれば、 x が 0~1/6 の範囲内に調合すると六チタン酸カリウム ($K_2Ti_6O_{13}$) の単独相が生成する。ただし、 $x=0$ の場合にはフラックスに対して TiO_2 が 35 mol% までで、40 mol% 以上ではルチル相と共存する。

次に繊維組成の x を 1/5 以上にして漸次 K_2O 成分を多く含むものに調合すれば、六チタン酸カリウムと一緒に四チタン酸カリウム ($K_2Ti_4O_9$) 相が生成してくる。すなわち TiO_2 に対して K_2O 成分が多くなるほど、換言すれば熔融液の塩基性度が高くなるほど四チタン酸カ

Table 1. Growth conditions and results by the isothermal method using K_2MoO_4 flux.

No.	Starting composition (mol%)	Flux (mol%)	Temperature (°C)	Duration (h)	Products*	Average size** (mm)
1	TiO_2 30	$K_2O \cdot MoO_3$ 70	1180	28	H	0.002×0.15 (0.01×0.25)
2	$(K_2O)_{1/7} \cdot TiO_2$ 30	$K_2O \cdot MoO_3$ 70	1180	40	H	0.003×0.35 (0.02×1.0)
3	$(K_2O)_{1/6} \cdot TiO_2$ 30	$K_2O \cdot MoO_3$ 70	1180	56	H	0.01×0.5 (0.02×1.0)
4	$(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$ 40	$K_2O \cdot MoO_3$ 60	1220	45	H	$0.0250 \times .6$ ($0.14 \times .0$)
5	$(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ 30	$K_2O \cdot 1.1 MoO_3$ 70	1180	41	H+R	0.02×0.35 (0.02×1.0)
6	$(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$ 30	$K_2O \cdot MoO_3$ 70	1180	50	H+T	0.003×0.2 (0.02×1.0)
7	$(K_2O)_{1/2} \cdot TiO_2$ 30	$K_2O \cdot MoO_3$ 70	1180	46	H+T	0.02×0.35 (0.05×1.0)
8	$(K_2O)_{1/2} \cdot TiO_2$ 30	$K_2O \cdot MoO_3$ 70	1180	65	H+T	0.2×5.0 (0.3×10.0)

* H : potassium hexatitanate, T : potassium tetratitanate, R : rutile

** It is shown as diameter $\times$ length; average diameter of bunchy fibers is shown for the mixed phase of H and T. Values in parentheses represent maximum size.

Table 2. Growth conditions and results by the isothermal method using K_2WO_4 flux.

No.	Starting composition (mol%)	Flux (mol%)	Temperature (°C)	Duration (h)	Products*	Average size** (mm)
1	TiO ₂ 20	K ₂ O·WO ₃ 80	1180	65	H	0.02×0.5 (0.02×1.0)
2	TiO ₂ 30	K ₂ O·WO ₃ 70	1180	47	H+R	0.01×0.25 (0.02×0.5)
3	(K ₂ O) _{1/7} ·TiO ₂ 30	K ₂ O·WO ₃ 70	1180	40	H	0.005×0.35 (0.01×0.6)
4	(K ₂ O) _{1/6} ·TiO ₂ 20	K ₂ O·WO ₃ 80	1180	48	H+T	0.01×0.35 (0.1×10.0)
5	(K ₂ O) _{1/6} ·TiO ₂ 30	K ₂ O·WO ₃ 70	1180	47	H+T	0.01×0.35 (0.02×0.5)
6	(K ₂ O) _{1/6} ·TiO ₂ 30	K ₂ O·1.05 WO ₃ 70	1180	46	H+T	0.01×0.35 (0.02×0.5)
7	(K ₂ O) _{1/6} ·TiO ₂ 30	K ₂ O·1.1 WO ₃ 70	1180	49	H+R	0.01×0.35 (0.02×1.5)
8	(K ₂ O) _{1/5} ·TiO ₂ 30	K ₂ O·WO ₃ 70	1180	65	H+T	0.02×0.35 (0.02×0.5)
9	(K ₂ O) _{1/4} ·TiO ₂ 30	K ₂ O·WO ₃ 70	1180	58	H+T	0.2×5.0 (0.3×10.0)

* H: potassium hexatitanate, T: potassium tetratitanate, R: rutile

** It is shown as diameter×length; average diameter of bunchy fibers is shown for the mixed phase of H and T. Values in parentheses represent maximum size.

リウム相の量が増大する傾向を示した。一方、出発繊維組成を $x=1/6$ に調合しても酸性成分として MoO_3 を K_2MoO_4 に 0.1 mol 数添加した熔融液中では六チタン酸カリウム相の他に TiO_2 (ルチル) 相が微量生成し、 MoO_3 成分の添加量の増加と共に熔融液の塩基性度が低下するので、これに伴って TiO_2 相が増大する傾向を示した。

フラックスの蒸発量は一般に温度、反応時間、組成、坩堝の蓋の状態などにより影響される。表 1 の全ての実験では蓋をしなかった結果、普通 1 wt% 前後で、最大でも 5 wt% 程度の非常に低い蒸発量を示した。これはフラックスの蒸気圧が低いのみならず、生成した繊維が比重差により熔融液の表面近くで成長し、蒸発防止の作用をしているためである。

繊維の生成状態は一般に六チタン酸カリウム単独相の場合は集合しないか、集合しても非常に粗密な毛せん状を示し、特に x が $1/6 \sim 1/7$ 付近ではそうであるが、 $x=0$ では比較的稠密な毛せん状集合体を示す量が多くなる。

一方、六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムの混合相の場合は x が $1/5$ から大きくなるほど稠密な集合状態を示す。これは TiO_2 成分に対して K_2O 成分が増大するほど、四チタン酸カリウム相の量が増大するが、この順序に従って繊維長がより長く、より細くなる。つまり繊維性がよくなるので集合体の稠密度が増大するものと考えられる。なお、 $x=1/3$ では繊維の稠密集合体中に六チタン酸カリウムの柱状結晶 (最大 1×20 mm) が数% 生成し、 $x=1/2$ では繊維性が著しく低下した。この $x=1/2$ の組成では明瞭ではないがさらに別相が生成したためと思われる。

また、 K_2MoO_4 フラックスの代りに K_2CO_3 と MoO_3 の等モル比混合物を用いても繊維合成のすべての結果は同じであった。

3.2 K_2WO_4 フラックス

K_2WO_4 フラックスを用いた一定温度下の合成で、種々出発繊維組成に対する反応条件、反応相、平均繊維長の関係を表 2 に示す。この表の示す重要なことは K_2MoO_4 と同様に反応相が出発組成の K_2O , WO_3 , TiO_2 成分の配合比の影響を敏感に受け、換言すれば熔融液の塩基性条件が反応相を決定していることである。しかし、出発組成と反応相の相関性は K_2MoO_4 の場合と異なるので注意を要する。出発繊維組成を $x=1/6$ の化学量論比に調合すれば K_2MoO_4 熔融液中では六チタン酸カリウム単独相だけが生成したが、本熔融液中では六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムが必ず共存する。これは生成相の量的割合から K_2MoO_4 の場合の $x=1/5$ にほぼ相当する。六チタン酸カリウム単独相を合成するためには出発組成の K_2O 成分を更に少なくし、 $x=1/7$ 以下にする必要がある。また、出発繊維組成として TiO_2 だけを用いても六チタン酸カリウムの単独相を合成することができる。この場合フラックスに対して TiO_2 成分が 30 mol% 以上になるとルチル相が共存する。これは TiO_2 成分の増加による塩基性度の低下に起因すると思われる。

一方、出発繊維組成を $x=1/6$ に調合しても酸性成分として WO_3 を余分に 0.1 mol 数以上添加した熔融液中では六チタン酸カリウム相の他にルチル相が生成し、 WO_3 の添加量に比例して増大すること、また、 $x=1/6$ のモル比よりも多くの K_2O 成分を添加するほど四チタン酸カリウム相が増大する傾向は K_2MoO_4 の場合と同様である。なお、フラックスの蒸発量、合成繊維の集合状態なども K_2MoO_4 の場合と同様な結果を示した。

以上の K_2MoO_4 と K_2WO_4 フラックスの比較から次のような興味あることがわかる。六チタン酸カリウム単独相は熔融液の適当な塩基性条件でのみ生成するという

事実からみると、上述の反応系の検討から K_2WO_4 フラックスの方が K_2MoO_4 よりも定性的に高い塩基性を示すことになる。これは酸化物として本質的に MoO_3 よりも WO_3 の方が塩基性度が高いことでよく説明できる¹⁶⁾。しかし、上述の TiO_2 だけを用いた場合のルチル相の出現について両フラックスを比較すると、 TiO_2 の mol 配合比が K_2WO_4 の方が低いにも拘わらずルチル相が出現しており、この点からみれば K_2WO_4 の方が低塩基性になるが、その詳細は現在不明である。

なお、両フラックスを用いて $K_2Ti_4O_{13}$ 単独相の合成を試みたが、いつも $K_2Ti_6O_{13}$ 相と共存し成功しなかった。

3.3 繊維合成の反応機構とその成長速度

前述のように K_2MoO_4 フラックスを用いて出発繊維組成を $x=1/6$ 、つまり $(K_2O)_{1/6} \cdot TiO_2$ に調合すれば合成相は六チタン酸カリウム単独相である。表 1 中の No. 3 がこれに相当し、この合成条件下で繊維長の反応時間依存性を調べた結果が図 1 中の A, B 曲線である。これらの曲線の示す重要なことは、約 25 時間迄の短時間内の成長率とそれよりも長時間での成長率に差を生じていることである。この理由は反応機構の相違によるものである。

短時間内で合成した繊維は大部分の繊維長が揃っているのが特長である。そして、収率は反応時間 5 時間でも 95% 以上であること、また後で詳述するように繊維の直径が原料二酸化チタンの粒径と明瞭な比例関係をもつこと、その上に種子効果がないことなどから、繊維合成の初期段階での主要な反応機構は固-液界面反応であろう。一般にフラックス法の結晶成長は溶解-析出反応であるが、本実験の初期段階では少なくとも固体の TiO_2 粉末の大部分は溶解することなく熔融液中の K_2O 成分と反応し、六チタン酸カリウムを生成するものと推定される。勿論、一部には僅かであるが溶解-析出反応も起っているであろう。反応時間が 20 時間以上になると、初生的に生成した六チタン酸カリウムの一部はフラックス中に溶解し析出して再結晶化する反応が優勢となり、この割合が反応時間に比例して多くなる。その結果、繊維の毛せん状集合体の他に良く成長した針状結晶が多くなり、さらに針状結晶も不規則集合体を呈してくる(図 2)。平均成長速度は約 0.02 mm/h、最大約 0.1 mm/h であった。

固-液界面反応と溶解-析出反応を区別することは容易でないが、少なくとも両反応の大きな相違は、前者の中に核形成過程がないことであり、そのために種子効果はない筈である。そこで別に乾燥系で合成した六チタン酸カリウムの粉末を用いた場合とルチルと炭酸カリウムの各粉末の混合物を用いた場合を 1200°C、5 時間の反応で比較したのが図 3 である。これから六チタン酸カリウムを出発原料に用いた場合は殆んど成長せず種子効果のないことがわかり、固-液界面反応を推定することができ

Fig. 1. Length of potassium titanate fibers grown at 1180°C for various reaction time in a K_2MoO_4 flux melt;

- curve-A : maximum length of potassium hexatitanate fibers,
- curve-B : average length of potassium hexatitanate fibers,
- curve-C : average length of the mixed fibers of potassium hexatitanate and tetratitanate.

Fig. 2. Potassium hexatitanate fibers grown at 1180°C for various reaction time in a K_2MoO_4 flux melt (curve-B in Fig. 1); (a) 5 h, (b) 23 h, (c) 120 h.

Fig. 3. No seed effect on the solid-liquid interface reaction is shown at the earlier stage in the flux reaction; (a) potassium hexatitanate fibers obtained at 1200°C for 5 h from the system $K_2Ti_6O_{13}$ - K_2MoO_4 , (b) potassium hexatitanate fibers grown at 1200°C for 5 h from the system TiO_2 - K_2O - K_2MoO_4 .

Fig. 4. The flux reaction scheme for potassium titanate formation from the system K_2O - TiO_2 - K_2MoO_4 (or K_2WO_4).

る。以上述べたチタン酸カリウム繊維の合成反応の概略を図4に示す。この図中のA反応が固-液界面反応、B及びC反応が溶解-析出反応に相当する。従って、拡散律速反応に基づく前者の反応速度は出発原料の二酸化チタンの反応活性、つまり比表面積に関係した微粒子性に大きく依存し、後者の反応は過飽和度が成長速度に大きな影響を与えることが予想されるが、これらについては短繊維及び長繊維の合成の項で詳しく述べる。

図1中のC曲線は K_2MoO_4 フラックスと $x=1/4$ の出発組成を用いて一定温度保持法(蒸発法)で合成した六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムの混合相繊維について、平均繊維長を示したものである。その代表的な繊維の集合状態を図5に示す。これから混合相の初期

Fig. 5. The mixed fibers grown at 1180°C for various reaction time in a K_2MoO_4 flux melt (curve-C in Fig. 1); (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 120 h.

の固-液界面反応は六チタン酸カリウム単独相の場合よりも優勢であるが、溶解-析出反応では劣ることがわかる。平均成長速度は約 0.003 mm/h であった。混合相がこのような条件下で成長しない理由は、繊維性がよいために熔融液表面で単独相よりも稠密な集合体をつくり、フラックス成分の蒸発を一層妨害するために過飽和度が小さく、殆んど平衡に近い状態になりやすいためと思われる。この結果は混合相の長繊維の育成には少なくとも蒸発法以外の育成方法を用いる必要があることを暗示している。

3.4 繊維性と集合形

六チタン酸カリウム単独相は、短繊維状-針状-柱状へと成長し、単なる大形結晶への育成では長繊維化は困難な挙動を示す。しかし、四チタン酸カリウム相が微量でも共存すると、既に述べたように集合状態が異なり繊維性が向上する。図6に集合状態の比較を示す。混合相は束状集合体、つまり先端が細く引き裂かれて簾状を呈するのが大きな特徴である。この種の集合体の中で両相を

Fig. 6. The mode of aggregation of potassium titanate fibers; (a) potassium hexatitanate fibers grown at 1220°C for 48 h in a K_2MoO_4 flux melt, (b) and (c) the mixed fibers of potassium hexatitanate and tetra-titanate grown at 1200°C for 26 h in a K_2MoO_4 flux melt (SEM-image).

区別することは困難である。

混合相で繊維性が向上する原因は、既に述べたように四チタン酸カリウム単独相の繊維を本フラックス中で合成できないので、その繊維状態が不明のため明らかでないが、集合状態の特徴を鉱物集合体の観点から推定すると次の二つの現象が考えられる。その一つとして結晶の成長過程における引き裂かれ現象の関与が推定される。この種の現象は天然鉱物にはよく知られており、ソーダ沸石や束沸石などにみられるように結晶の両端から裂開し、ひも状から束状に、そして最後には球顆状になる¹⁷⁾。この引き裂かれ現象の原因は明確ではないが、含有不純物の不規則分布や熱膨張係数の異方性、成長が非常に速

いことなどが原因であると言われている¹⁷⁾。本繊維の場合は少なくとも2相が接触集合して同時に成長することにより起こっているので、異相相互が固体介在物的作用をなしこの種の原因をなしているかも知れない。

一方、図6(c)のように裂開の方位に規則性があり、結晶学的劈開の可能性もある。これを六チタン酸カリウムと仮定すれば(100)面に平行に劈開しており、その構造¹⁸⁾からも説明はできる。一般に結晶劈開は外部応力により起こる現象であるが、ここでは成長過程で自発的に起こっている。その理由は不明であるが、異相集合体のまま成長するため、その成長状態の相違から相境界面の剝離及び異相介在などが劈開を誘発するものと考えられる。一度劈開すれば熔融液が対流で劈開中を流動することによっても促進され、とくに密度の大きい熔融液のためこの効果はありそうである。

いずれにしても、引き裂かれ現象か、自発劈開かを一義的に区別することは困難であるが、ここでは異相集合体であることが繊維性を向上させている。

3.5 短繊維の合成

六チタン酸カリウム単独相でも四チタン酸カリウムとの混合相でも1 mm以下の短繊維を主体に合成する場合は、前述のように生成初期段階の固-液界面反応が最も重要である。これは塩基性分の TiO_2 固体中への拡散律速反応であるから、 TiO_2 固体粉末の比表面積に関係した微粒子性の高いものほど反応活性となり反応速度を高めるであろう。従って TiO_2 の出発原料の相違からその情報を得ることができる。

まず、アナターゼ(II)、アナターゼ(I)、ルチルの3種類について5及び10時間の反応に対する平均繊維長の結果を図7に示す。反応10時間まではアナターゼ(II) > アナターゼ(I) > ルチルの順となった。各出発試料の反応活性程度を正確に知ることは困難であるが、簡単に固-液界面反応活性は試料の比表面積に関係した微粒子性に依存するとして、アナターゼ(I)とルチルの

Fig. 7. Length of potassium hexatitanate fibers grown at 1200°C for 5 and 10 h with a sequence of particle size of anatase(II) anatase(I), and rutile.

粒子径を SEM 像で比較した結果、前者は平均 $0.15 \mu\text{m}$ 、後者は平均 $0.6 \mu\text{m}$ であった。勿論、アナターゼ(II)はゲル状生成物のためいずれよりも小さい。従って、繊維長からみた反応速度は明らかに TiO_2 固体粒子径に依存している。図 8 に実際の繊維状態の比較を示すが、アナターゼ(II)の繊維が極めて細くて長いのは原料 TiO_2

Fig. 8. Potassium hexatitanate fibers grown at 1200°C for 5 h with various TiO_2 particle sizes; a) anatase(II), b) anatase(I), c) rutile

の粒径と密接に関係しており、固-液界面反応の特徴として良く説明ができる。

3.6 長繊維の育成

1 mm 以上の長繊維を育成するためには初期段階の固-液界面反応に続く溶解-析出反応効果を高めることが重要である。そのためには過飽和状態の制御が必要であり、最も簡単な技術的操作としては、徐冷法、蒸発法、温度差法がある。蒸発法はすでに述べたように、フラックスの蒸気圧が低いのみならず、熔融液と合成物の大きい比重差により生成繊維が熔融液表面をおおうために蒸発を防止するので効果が少ない(表 1~2 は一定温度下での反応のため蒸発法の結果としてみてもよい)。温度差法は本実験のように原料の充填度が大きいと効果は少ないが、ある程度小さいと有効であろう。そこで最も有効と思われる徐冷法による育成結果を表 3 に示す。長繊維化への最適組成条件は繊維性の項で述べたように六チタン酸カリウム相に僅か四チタン酸カリウム相が共存することである。同一組成条件では一定温度保持法(蒸発法)よりも同じ反応時間に対して数倍繊維を長くすることができる。しかし、六チタン酸カリウム単独相は徐冷法でも成長が遅い。その理由は四チタン酸カリウムより化学的に安定¹⁾なために溶解度が小さく、降温すると一層溶解-析出反応効果が減少するものと推定される。この場合には高温下での蒸発法か温度差法の方が有効である。結局、混合相繊維の徐冷法による溶解-析出反応効果が大きいのは、四チタン酸カリウムの溶解度が大きいと思われる(図 9)。

3.7 形態および格子定数

K_2MoO_4 及び K_2WO_4 フラックスから得られた六チタン酸カリウムの針状結晶は単結晶の X 線回折によれば b 軸方向に伸長し、良く発達した代表的六角柱面は $\{100\}$, $\{401\}$, $\{403\}$ などである。顕微鏡で観察すると、 b 軸方向への稜成長がその垂直方向よりも速いため、しばしば空洞が認められ、断熱性を高める一つの原因となっている。

粉末法 X 線回折から単斜晶系 C_2/m 空間群を用いて計

Table 3. Growth conditions and results by the slow cooling method using the fluxes of K_2MoO_4 and K_2WO_4 .

No.	Starting composition (mol%)	Flux (mol%)	Temperature High→Low ($^\circ\text{C}$)	Products*	External form	Average length** (mm)
1	$(\text{K}_2\text{O})_{1.6}\cdot\text{TiO}_2$ 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 960$	H	fiber	0.25 (0.5)
2	$(\text{K}_2\text{O})_{1.5}\cdot\text{TiO}_2$ 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 900$	H+T	bunchy fiber	5.0 (10.0)
3	$(\text{K}_2\text{O})_{1.4}\cdot\text{TiO}_2$ 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 950$	H+T	"	5.0 (10.0)
4	$(\text{K}_2\text{O})_{1.3}\cdot\text{TiO}_2$ 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 960$	H+T	"	2.0 (5.0)
5	TiO_2 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 970$	H+R	fiber	0.15 (0.4)
6	$(\text{K}_2\text{O})_{1.6}\cdot\text{TiO}_2$ 20	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ 80	$1200 \rightarrow 1000$	H+T	bunchy fiber	5.0 (10.0)
7	$(\text{K}_2\text{O})_{1.5}\cdot\text{TiO}_2$ 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 960$	H+T	"	3.0 (5.0)
8	$(\text{K}_2\text{O})_{1.4}\cdot\text{TiO}_2$ 30	$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ 70	$1200 \rightarrow 980$	H+T	"	5.0 (10.0)

* H : potassium hexatitanate, T : potassium tetratitanate, R : rutile

** Diameter of the bunchy fibers is very variable within less than 1/10 for the length.

Fig. 9. The mixed fibers of potassium hexatitanate and tetratitanate grown by the slow-cooling method; (a) in a K_2MoO_4 flux melt, (b) in a K_2WO_4 flux melt.

算した六チタン酸カリウムの格子定数，単位容積，計算密度を表 4 に示す。この表は単結晶から求めた既知値と比較⁹⁾しているが良好一致を示している。

4. 総 括

フラックス法によるチタン酸カリウム繊維の合成には K_2MoO_4 と K_2WO_4 がフラックスとして非常に適している。塩基性成分として K_2O ，酸性成分として MoO_3 ， WO_3 を添加することで熔融液の塩基性度を制御し，合成相を選択することができる。

出発繊維組成を $(K_2O)_x \cdot TiO_2$ 式で表わすとき， K_2MoO_4 の場合は $x=1/6$ 以下， K_2WO_4 では $x=1/7$ 以下で六チタン酸カリウム単独相繊維が生成し，これ以上では四チタン酸カリウムとの混合相繊維が生成する。

本熔融液中の合成反応は，初期段階で固-液界面反応が優先し，続いて溶解-析出反応が優勢となる。従って

Table 4. Lattice parameters of potassium hexatitanates.

Composition	Flux	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β	$V(\text{\AA}^3)$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
$K_2Ti_6O_{13}$	K_2MoO_4	15.623 ± 0.006	3.800 ± 0.001	9.159 ± 0.004	99.14 ± 0.01	536.7	3.548
$K_2Ti_6O_{13}$	K_2WO_4	15.634 ± 0.005	3.799 ± 0.001	9.148 ± 0.004	99.14 ± 0.01	536.4	3.551
$K_2Ti_6O_{13}^*$	melt growth	15.582 ± 0.006	3.82 ± 0.01	9.112 ± 0.001	99.76 ± 0.001	—	3.581
$K_2Ti_6O_{13}^{**}$	melt growth	15.60	3.80	9.13	99.6	—	3.58

* H. Cid-Dresdner and M.J. Buerger (1962)⁵⁾

** K.L. Berry et al. (1960)⁴⁾

短繊維の合成には前者の，長繊維の合成には後者の反応が重要である。

とくに溶解-析出反応による六チタン酸カリウム単独相繊維の育成にはできるだけ高温での蒸発法か温度差法が適し，四チタン酸カリウムとの混合相繊維の育成には徐冷法が最適である。

(本研究の一部は昭和 50 年第 20 回人工鉱物討論会で発表しました)。

文 献

- 1) E.K. Belyaev, et al., *Inorg. Mater.*, **10**, 395 (1974).
- 2) A.J. Eastale and D.J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487 (1972).
- 3) U.S.P. 3328117 (1967).
- 4) K.L. Berry, et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 231 (1960).
- 5) H. Cid-Dresdner and M.J. Buerger, *Z. Kristallogr.*, **117**, 411 (1962).
- 6) U.S.P. 2841470 (1958).
- 7) 斎藤肇，田草川信雄，*工化*，**67**, 297 (1964).
- 8) A.J. Eastale and D.J. Udy, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1171, (1973).
- 9) 斎藤肇，山井巖，横山光伯，第 19 回人工鉱物討論会講演要旨集，p. 71, (1974).
- 10) U.S.P. 2833620 (1958).
- 11) 武藤文夫，国富稔，*工化*，**65**, 1775 (1962).
- 12) 滝貞男，田中桂子，*工化*，**66**, 417 (1963).
- 13) 清水紀夫，橋本甲四郎，柳田博明，*窯協*，**83**, 305 (1975).
- 14) 清水紀夫，橋本甲四郎，柳田博明，*窯協*，**84**, 36 (1976).
- 15) A.L. Plumley and W.C. Orr, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1289 (1961).
- 16) A.M. Shams ElDin and A.A. ElHossary., *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 349 (1965).
- 17) D.P. Grigorev, "Ontogeny of Minerals", Israel Programme for Scientific Translations, Jerusalem (1965).