論文・Paper

KDC 法による四チタン酸カリウム繊維の水和[†]

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))

KDC 法によって得られる四チタン酸カリウム繊維は水と反応して水和チタン酸カリウム繊維 ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) となる。この水和チタン酸カリウム繊維は更に水と反応して、カリウムを溶出し、ついに水和酸化チタンとなる。水和チタン酸カリウム ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) と水和酸化チタンの間にはX線回折パターンの特徴より、五つの水和チタン酸カリウム相を分類区別することができた。そのうち単独相と考えられるのは $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比が約 7, 9, 10 の3相であった。

また水和酸化チタンには酸化カリウムを 5~1% 含んでいるため、カリウムにより安定化されていると考えられる。

(1979年2月13日受付)

Hydration of Potassium Tetratitanate Fiber by the KDC Process

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)

The potassium tetratitanate fibers produced from the KDC process between titanium dioxide and potassium carbonate, were firstly converted into the hydrous potassium titanate fibers ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) by leaching with water.

The potassium ions were further extracted, and hydrous potassium titanate was converted into the hydrous titania fibers containing 1 to 5 per cent potassium oxide by weight.

Five different phases were distinguished between the hydrous potassium titanate and the hydrous titania by characteristic of X-ray powder diffraction patterns. Three phases among them were new phases of hydrous potassium titanate with potassium hepta-, nona- and deca-titanate, respectively. All the phases were found in fiber forms.

[Received February 13, 1979]

Key-words: Alkali titanate, Mineral fiber

1. 緒 言

チタン酸カリウム繊維は新しい人工鉱物繊維材料である。その化学的、物理的、熱的性質の優れた点から、各分野での利用が期待されている。チタン酸カリウム繊維には四チタン酸カリウム、六チタン酸カリウム、水和チタン酸カリウム、非結晶質チタン酸カリウムの4種が知られている。

またチタン酸カリウムの合成法としては水熱合成法、フラックス法、焼成法、熔融法、KDC (Kneading-

Drying-Calcination) 法などが提案されている^{1)~13)}。

KDC 法は著者らが開発した合成方法でチタン酸カリウム繊維の合成法としては工業的に優れた方法と考えられる。またこの方法でのみ上述の水和チタン酸カリウム繊維相が得られる。

著者らは KDC 法により得られる四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2$) が水と反応しやすく水和チタン酸カリウム ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を生成することを報告した。この水和チタン酸カリウムは、カリウムの溶出しやすい条件下では、更に変化することを見いだしたので報告する。

[†] 本報を“チタン酸アルカリ繊維の合成に関する研究”第9報とする。

2. 実 験

2.1 出発原料と KDC 法

用いた試薬はキシダ化学社製特級試薬の二酸化チタン（ルチル 89% とアナターゼ 11% の混合物）と無水炭酸カリウムであった。

二酸化チタンと無水炭酸カリウムを K_2O 対 TiO_2 モル比が 1 対 3 になるようにひょう量し、らいかい機でよく混合した後、ステンレス製ボールに移し、混合物に 25 wt% の水を加えてペーストになるまで良く混練した。ペーストを約 200 ml の自家製ニッケルるつぽに流し込み、るつぽごと 60°C で 48 時間乾燥させた後、電気炉

にて 1000°C で焼成した。焼成後るつぽごと空気中に取り出し急冷した。焼成物は発泡体であり、上面には“Fur-fiber”が生成していた。“Fur-fiber”を取り除いた発泡体を用いて水和処理を行った。この発泡体は四チタン酸カリウムと酸化カリウムが主体のガラスマトリックスよりなっていた。

2.2 水和操作

KDC 法で得られた発泡体 100 g を用いこれを 1000 ml の純水（イオン交換水、pH 6.0）中に漬け、時々かくはんしながら室温で放置し、4 日ごとにデカンテーションを行った。この時上澄み液の pH 及び必要があれば

Fig. 1. The X-ray powder diffraction patterns when potassium tetratitanate by the KDC reaction at 1000°C for 100 h was treated with water.

a: Potassium tetratitanate, b: X_I ($2 K_2O \cdot 11 TiO_2 \cdot 3 H_2O$), d: X_{II} , f: X_{III} , i: X_{IV} , l: X_V , n: X_{VI} .

Fig. 2. The X-ray powder diffraction patterns of the hydrous phases obtained from potassium tetratitanate by the KDC reaction at 1000°C for 100 h and 20 h.

t: X_{VII} .

試料を一部採取した。採取した試料は手早く洗浄、汙過し80°Cで一昼夜乾燥させた後、X線回折測定用試料、化学分析、顕微鏡観察に用いた。また同様に純水の代わりに0.1 N 塩酸水溶液を用いた場合についても検討した。

2.3 X線回折と化学分析

試料の一部をめのう乳鉢で良く粉碎して粉末X線回折(Cu K α)測定を行った。測定範囲は充分特徴が現れるので 2θ が 20° 以下とした。

化学分析は試料を加熱脱水した後、ひょう量し硫酸アンモニウムと良く混合した。この混合物へ濃硫酸を加えて加熱分解した後、希釈して、カリウムは炎光分光分析により定量した。チタニウムは過酸化水素により発色させ比色分析法により定量した。水の量は白金容器を用い900°Cで1時間焼成して強熱減量として求めた。また焼成後の試料のX線回折測定を行い、相変化を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 100 時間焼成物の水和

K $_2$ O/TiO $_2$ モル比を1/3に調合した炭酸カリウムと二酸化チタン混合物のKDC法による100時間焼成物(100g)をpH 6.0の純水(1000ml)中に漬け時々かくはんしながら、4日ごとにデカンテーションを行い、水和処理を行った。その時の処理時間による繊維の粉末X線回折(Cu K α)パターンは 2θ が 20° 以下の変化をまとめたのが図1と図2である。

図1のa(以下1-aのように略記)は焼成物で水和処理前のものであり、発泡体を粉碎したものである。このものは粉末X線回折によれば四チタン酸カリウムであった。

焼成物を純水に漬けると直ちに水和反応が起こり、前報¹²⁾でX相と呼び詳しいX線回折データ等を報告した基本的水和チタン酸カリウムと考えられる2K $_2$ O $\cdot$ 11TiO $_2$ $\cdot$ 3H $_2$ Oとなった。これは1-bに示したように 2θ が 8.1° と 12.4° に特徴ピークをもつ。このものはデカンテーションを行わなければかなり安定である。しかし、デカンテーションを行い上澄み液をとりかえるとカリウムの溶出が進み、X線回折パターンに変化が起こる。この基本の相を便宜上X $_I$ 相と呼ぶ。以下、X線回折パターンに特徴あるものに便宜上番号を付け区別した。またこれらの相の詳細が不明のため、一応単独相として扱ったが、混合相や準安定相も含まれている可能性がある。

X $_I$ 相からカリウムが溶出すると $2\theta=9.1^\circ$ にピークが現れ、 $2\theta=8.1^\circ$ と 12.4° のピークが小さくなってゆき、1-dに示すように12日目(3回目のデカンテーション)で、 $2\theta=8.1^\circ$ と 9.1° のピークがほぼ同じ強度を示す相となった。この相をX $_II$ 相と呼ぶ。

更に水和反応が進むと $2\theta=8.1^\circ$ のピークが消滅してゆき、 $2\theta=15.4^\circ$ のピークの発達が目立ってきて、1-f

に示すようなパターンの相に20日目(5回目のデカンテーション)でなった。この相をX $_III$ 相と呼ぶ。

X $_III$ 相の水和反応が進むと特徴ピークである $2\theta=9.1^\circ$ のピークが高角度側へ移動を始めた。また $2\theta=15.4^\circ$ のピークが低角度側へ移動を始めた。60日目(15回目のデカンテーション)で1-iのように、 $2\theta=10.0^\circ$ に達した。この相をX $_IV$ 相と呼ぶ。

更にピークの高角度側への移動は続き、 $2\theta=11.0^\circ$ で極限に達した。この相は1-lに示すように100日目(25回目のデカンテーション)で得られた。これをX $_V$ 相と呼ぶ。

更に反応が進むと1-mに示すように一度 $2\theta=11.0^\circ$ のピークがブロード化して消滅し、低角度側の $2\theta=10.0^\circ$ に再びピークが現れてきた。また $2\theta=12.8^\circ$ の第2ピークも完全に消えてしまい、1-nに示すようなパターンになった。この相は164日目(41回目のデカンテーション)で得られる相でX $_VI$ 相と呼ぶ。

更に反応が進むと $2\theta=11.4^\circ$ にピークが出現し、 $2\theta=10.0^\circ$ のピークがブロード化し始めた(2-o, p)。更に、 $2\theta=8.5^\circ$, 9.5° , 14.1° , 17.2° などに多数のピークが出現してきて、240日目(60回目のデカンテーション)で2-tに示すようなパターンとなった。これをX $_VII$ 相と呼ぶ。

このようにKDC法によって得られる四チタン酸カリウムは複雑な水和過程をたどることが判明した。そして水和過程で得られるもののうちX線回折パターンの特徴より、一応7相を区別した。

KDC法の焼成時間が200時間のものについても水和過程を同様に調べたが、反応初期段階がやや遅くなるだけでほとんど100時間焼成の場合と差がなかった。したがって100時間以上の焼成時間の差はあまり水和過程に影響しないことが分った。

3.2 20 時間焼成物の水和

3.1節と同一の水和処理条件、操作により、原料のKDC法による焼成時間が20時間のもののX線回折パターンをまとめて図3に示した。なお水和過程の後期は100時間焼成の場合と同一であったので省略し、図2と共用した。

焼成物を水につけて最初に現れるものは3-bに示すように100時間焼成の場合と同じで2K $_2$ O $\cdot$ 11TiO $_2$ $\cdot$ 2H $_2$ O相(X $_I$ 相)であった。100時間焼成の場合との差は結晶性が劣る点だけである。

更に水和反応が進むと100時間焼成の場合と異なり、3-c~fに示すように結晶性が悪くなり、X $_II$, X $_III$ 相が明確に現れてこない。しかし、32日目(8回目のデカンテーション)頃より、3-gに示すように結晶性も良くなり、100時間焼成の場合とほとんど同じとなり、それ以後の変化はほとんど一致した。すなわち、60日目(15

Fig. 3. The X-ray powder diffraction patterns, when potassium tetratitanate by the KDC reaction at 1000°C for 20 h was treated with water.

Fig. 4. pH of the supernatant solution, when the solids (100 g) were immersed into water (1000 ml, pH 6.0) and repeated decantation.

- : The KDC reaction at 1000°C for 100 h.
- : The KDC reaction at 1000°C for 20 h.

回目のデカンテーション (3-i) で X_{IV} 相, 100 日目 (25 回目のデカンテーション (3-l)) で X_V 相, 164 日目 (41 回目のデカンテーション (3-n)) で X_{VI} 相, 240 日目 (60 回目のデカンテーション (2-t)) で X_{VII} 相がそれぞれ得られた。

また, 10 時間焼成についても同様の実験を行ったが, 初期の結晶性の悪い期間がやや長いこと以外はほぼ 20 時間焼成の場合と同一の変化をたどった。すなわち, 10 時間焼成も 20 時間焼成も水和過程に対しては大きな差を示さないことが判明した。

以上のことより, KDC 法の焼成時間の水和過程に対する影響は 20 時間と 100 時間というような長短の場合に現れ, 特に水和過程の初期段階 (X_I 相と X_{IV} 相の間) にその差が現れることが判明した。そして焼成時間の長いもののほうが明りような水和過程を示すことも分った。

3.3 上澄み液の pH 変化

100 時間焼成物と 20 時間焼成物の水和処理過程での上澄み液の pH を測定してまとめた pH 変化曲線が図 4 である。デカンテーション操作の性質上, 多少ばらつきが生ずると考えられる。なお用いた純水の pH は前述したように 6.0 であった。

1 回目のデカンテーション (4 日目) では 100 時間焼成の場合も 20 時間焼成の場合も pH 12.9 で同一であった。しかし, デカンテーションが進むにつれて両者に差が生じてきた。そして, 7 回目のデカンテーション (28 日目) 頃から再び差がなくなり, 12 回目のデカンテーション (48 日目) 頃から再び両者に差が生じその差は大きくなった。しかし, 31 回目のデカンテーション (124 日目) 頃から再び両者に差がなくなり, 55 回目のデカンテーション (220 日目) より純水と同一の pH 6.0 となった。

一般的にみて, pH 曲線の安定性からして, 100 時間焼成のもののほうが 20 時間焼成のものに比べカリウムの溶出が安定していると考えられる。また pH 曲線の示す面積が溶出カリウムの量に比例するとすれば, 20 時間焼成物のほうがカリウムの溶出量が多いことが判明した。特に X_V 相が出現する付近での差が目立った。これらの原因については現段階では不明である。

また KDC 法の焼成条件が同じであれば, 水和処理条件が異なっても上澄み液の pH で生成相が決定できた。

3.4 塩酸水溶液による水和

純水による処理の場合と同じように, 100 時間焼成物を作り, 純水に代えて 0.1 N 塩酸水溶液を用いてデカンテーション処理を行って得られた結果を図 5 に示した。

4日目(1回目のデカンテーション)では上澄み液のpHが11.7で、5-aに示すような複雑な結晶性の悪いパターンを示した。同様に12日目(3回目のデカンテーション)上澄み液のpH 2.4まで複雑な結晶性の悪いパターン(5-c)を示した。16日目(4回目のデカンテーション)上澄み液のpH 1.8頃より結晶性の良い相が出現した。この相は安定で以後変わらなかった。上澄み液は20日目(5回目のデカンテーション)以後塩酸水溶液と同じpH 1.3となった。この相の代表的パターンは5-eで28日目(7回目のデカンテーション)で得られるものであった。このパターンと2-tのパターンとを比較すれば分るように、ピークの強度比には多少の差が認められるが基本的には同一の相である。すなわち X_{III} 相である。

以上のことより、塩酸水溶液で処理すると反応が速くなりすぎるためか、 X_I 相から X_{III} 相までの水和チタン

酸カリウム相は出現せずいきなり X_{III} 相が安定することが判明した。

また、20時間焼成物についても同様の実験を行ったが、初期の結晶性の悪い相がより結晶性が悪くなる程度で、ほとんど100時間の場合と同じであった。すなわち塩酸水溶液による処理の場合、焼成時間による差は純水による処理の場合より水和過程の差として現れなかった。

3.5 各相について

X_I 相から X_{III} 相までの相は必ずしも単独相とは考えられないが、粉末X線回折パターンに特徴があり、分類しておいたほうが取り扱い上便利のため一応独立した相として扱った。

いずれの相も上澄み液より分離し、洗浄、汙過、乾燥させたものは空气中で安定であった。各相の TiO_2/K_2O モル比、強熱減量、900°Cで1時間焼成後の相について表1にまとめた。なお分析値は各相5回以上行ったもののうち、最も信頼性が高いと思われる値を用いた。

Fig. 5. The X-ray powder diffraction patterns, when potassium tetratitanate by the KDC reaction at 1000°C for 100 h was treated with 0.1 N HCl.

Fig. 6. Hydrated potassium titanate fibers and hydrated titania fibers.
a : X_I ($2 K_2O \cdot 11 TiO_2 \cdot 3 H_2O$), b : X_V ,
c : X_{III} (hydrated titania).

Table 1. Chemical composition and transformation by heating of the phases of hydrous potassium titanate and hydrous titania.

Phase	X _I	X _{II}	X _{III}	X _{IV}	X _V	X _{VI}	X _{VII}
TiO ₂ /K ₂ O	5.4	5.8	7.2	8.2	9.0	9.8	20.0
Ig. loss (%)	4.7	5.0	5.6	6.2	6.1	6.6	7.9
Heating at 900°C for 1 h	H	H	H	H>A	H·A	A>H	A

H : Potassium hexa-titanate.

A : Anatase.

各相の顕微鏡写真は図6に示した。用いた試料はすべて100時間焼成物から得られたものであった。

X_I相：この相については前報¹²⁾に詳しくX線回折データ、IRデータ、比重等を報告した。前報まで単にX相と呼んでいたものと同一のもので、これらの相の中では最も調べられている相である。この相はKDC法により得られる四チタン酸カリウムを水と反応させると必ず最初に現れる相である。その四チタン酸カリウムのKDC法合成条件（例えば焼成時間、焼成温度等）に関係なくできることより、水和チタン酸カリウム繊維の基本的相であると考えられる。したがって、最も得やすい相である。実験式は $2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で比重 3.14 g/cm^3 である。示差熱分析によれば 110°C と 130°C で2段に脱水し、 1100°C で六チタン酸カリウムに変化することが知られている（焼成時間が長ければ 900°C でも六チタン酸カリウムとなる（表1参照））。

この相はpH13程度の強アルカリ性溶液中では安定であるが、デカンテーションを行うとカリウムの溶出が起こる。

X_{II}相：X_I相から脱カリウムが起こって出現する相である。 $2\theta=8.1^\circ$ と 9.1° のダブルットのピークが特徴である。したがって次の相であるX_{III}相とX_I相の混合相とも考えられる相である。また $2\theta=8.1^\circ$ と 9.1° のピーク強度が同じ3-dのパターンはむしろ特殊で、一般にはどちらかの強度が強いのが普通である。存在域は狭い。表1から分るようにTiO₂/K₂Oモル比は6に近く、 900°C で焼成すると六チタン酸カリウムとなった。強熱減量は5.0%であった。

X_{III}相：X_{II}相の $2\theta=8.1^\circ$ ピークが完全に消滅し、 $2\theta=9.1^\circ$ のピークのみとなった時の相である。 15.4° にも特徴ピークを持つ。TiO₂/K₂Oモル比はほぼ7であった。強熱減量は5.6%であった。 900°C で焼成すると六チタン酸カリウムとなった。

X_{IV}相：X_{III}相の特徴ピークである $2\theta=9.1^\circ$ のピークが水和反応が進むにつれて高角度側へ移動していつて、 10.0° に達した時の相である。したがってX_{III}相からの連続相と考えられる。TiO₂/K₂Oモル比はほぼ8であり、強熱減量は6.2%であった。 900°C で焼成すると

六チタン酸カリウムと少量のアナターゼになった。

X_V相：X_{IV}相の $2\theta=10.0^\circ$ のピークが更に高角度側へ移動し、限界である 11.0° に達した時の相である。他に 12.8° にも特徴ピークを持つ。この相はpH曲線からみて、組成にかなりの幅があると考えられる。またX_{III}相、X_{IV}相、X_V相は連続相であるとも考えられる。TiO₂/K₂Oモル比は9であり、強熱減量は6.1%であった。 900°C で焼成すると六チタン酸カリウムとアナターゼがほぼ同程度生成した。

X_{VI}相：X_V相の特徴ピークである $2\theta=11.0^\circ$ のピークが消滅し、再び 10.0° のピークのみになる相である。この相の出現の時だけ、最強ピークの移動傾向が異なり低角度側へ移動することが注目される。TiO₂/K₂Oモル比はほぼ10で強熱減量は6.6%であった。 900°C で焼成するとアナターゼと少量の六チタン酸カリウムになった。

X_{VII}相：X_{VI}相のピークである $2\theta=10.0^\circ$ のピークが消滅し、 $2\theta=11.4^\circ$ を最強ピークとして、 8.5° 、 9.5° 、 14.1° 、 17.2° 、 17.9° などに多くのピークを示す複雑な相である。X線回折パターンが複雑なため混合相であるとも考えられる。またTiO₂/K₂Oモル比が20と非常に大きかった（K₂O含有量で表せば約5%）。更に塩酸処理でも出現し、その場合のK₂O量は更に少なく1%程度であった。このようにこの相の組成には作り方により幅があることも判明した。 900°C で焼成するとアナターゼのみになることを考え合わせると、X_{VII}相はカリウムを含む水和酸化チタンであると考えるのが妥当である。なおカリウムを本実験条件内では完全に溶出させることは不可能であった。したがって、カリウムがX_{VII}相の安定化剤としての役割をもっている可能性も考えられる。

以上のことより、X_{II}相よりX_{VI}相まではX_I相からカリウムが溶出することにより生成する水和チタン酸カリウム相であり、X_I相、X_{III}相、X_V相、X_{VI}相は単独な相である可能性が大である。

またX_{III}相はカリウムを含む水和酸化チタン相で他と区別される。

図6の顕微鏡写真から分るように、X_I相よりX_{III}相にいくにしたがって繊維の径が細くなっていく傾向が認められる。このことより、四チタン酸カリウムの構造は基本的に酸素-チタン結合の層状構造間にカリウム層を持つ構造と考えれば、水和が層状間に存在するカリウムとの間に進み、層のはく離が起こって細くなると推定される。

3.6 水和反応

以上述べてきた結果を基に水和反応を考えてみた。

KDC法によって得られる発泡体が四チタン酸カリウムと酸化カリウムを主体としたマトリックスから構成されていると考え、次のようなことが考えられる。

KDC 法による焼成は生成した四チタン酸カリウムがマトリックスにとりかこまれているため四チタン酸カリウムにとってソフトな焼成法と考えられる。それに対し焼成法(粉末状で焼成する方法)によれば、生成した四チタン酸カリウムが空気と接触しているため、表面からのカリウムの揮発が起こり、表面でのカリウム濃度が低下するため、四チタン酸カリウムにとってハードな焼成法になっていると考えられる。この理由により、焼成法で得られた四チタン酸カリウムは水和しないのに対し、KDC 法により得た四チタン酸カリウムは容易に水和するものと考えられる。

X_I 相の生成には KDC 法の合成条件があまり影響しないことより、 X_I 相は四チタン酸カリウム結晶のマトリックスと接している付近のカリウム、別な言い方をすれば四チタン酸カリウム結晶の表面に近いカリウムが関与してできる水和チタン酸カリウム相であると考えられ他の相と生成機構が異なると思われる。

X_{II} 相 $\sim$ X_{III} 相の生成機構は X_I 相からの脱カリウム反応によると考えられる。また、焼成時間の差が水和の初期の相(X_{II} 相, X_{III} 相)に強く現れること、塩酸水溶液では X_{III} 相しか出現しないことなどを考え合わせると、 X_I 相が TiO_2 8 面体による層状構造を持ち、その TiO_2 8 面体層状間に存在するカリウムの層に反応性の差が存在するものと考えられる。その反応性の差が多量の相の存在を可能にしているものと考えられる。更に X_{II} 相 $\sim$ X_{III} 相に相当する基本構造の焼成時間における生成反応は X_{III} 相から X_{II} 相に向かって平衡に達していくことが推定される。

4. 総 括

KDC 法によって得られる四チタン酸カリウムは水と反応して水和チタン酸カリウム ($2 K_2O \cdot 11 TiO_2 \cdot 3 H_2O$) となる。この水和チタン酸カリウムは更に水と反応して、カリウムを溶出し水和酸化チタンとなる。水和チタン酸カリウム ($2 K_2O \cdot 11 TiO_2 \cdot 3 H_2O$) と水和酸化チタンの間に X 線回折パターンの特徴により五つの水和チタン酸カリウム相を分類した。そのうち単独相と考えられるのは TiO_2/K_2O モル比が約 7, 9, 10 の 3 相であった。

また水酸化チタンは酸化カリウムを 5~1% 含み、カリウムにより安定化されていると考えられる。

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) 藤木良規, 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**, 273-75 (1979).
- 13) 清水紀夫, 柳田博明, 堀 正芳, 橋本甲四郎, 西川泰男, 窯協, **87**, 500-05 (1979).

論文・Paper

光弾性定数とガラス構造との関連性

横 田 良 助

(長岡技術科学大学 材料開発工学課程)

石英ガラス, $5 Na_2O \cdot 95 GeO_2$ ガラス, $Ca(PO_3)_2$ ガラス, ソーダ石灰ガラス及びバイレックスガラスの光弾性定数(以下 B と略す)を測定した。石英ガラスの B がソーダ石灰ガラスの B の 1.33 倍であることは Weyl 説では説明できない。石英ガラスでは主として SiO_4 4 面体の 6 員環からなり、環内には透き間がある。この構造への、圧縮において共有する角頂の結合角が変化する変形によって透き間を埋める変形が起こり、これが B を正で大きくしているとして、 B への寄与に対する新しい機構を提案した。 GeO_2 , $5 Na_2O \cdot 95 GeO_2$ ガラスも同様である。ホウ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラスでは tetraborate 群及び diborate 群の透き間のある構造があつて、圧縮によってこれらの群の透き間を埋める変形が生じて B が正で大きくなるのである。 $Ca(PO_3)_2$ ガラスやソーダ