M₂O-TeO₂ (M = Li, Na and K) 系融体の密度および表面張力

春木慎一郎^{1,*1} 徳永博文^{1,*2} 助永壮平²
齊藤敬高² 中島邦彦²

¹九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 10 (2010), pp. 629-634

© 2010 The Japan Institute of Metals

Density and Surface Tension of M₂O-TeO₂ (M = Li, Na and K) Melts

Shinichiro Haruki^{1,*1}, Hirofumi Tokunaga^{1,*2}, Sohei Sukenaga²,
Noritaka Saito² and Kunihiro Nakashima²

¹Materials Process Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

The density and the surface tension of the binary tellurite melts, (M₂O-TeO₂ M = Li, Na and K) were measured. We investigated the thermal and compositional dependences of the properties.

It was found that the density and the surface tension of the binary tellurite melts decreased with increasing temperature and M₂O content.

The dependences of the density and the surface tension were attributed to the behavior of added cation and the structural change of melt. It was thought that the added cation intruded into the interspace of the complex tellurite anion, and molar volume decreased, when the radius of added cation was small. TeO₄ trigonal bipyramid changes to TeO₄⁻ trigonal bipyramid and TeO₃ trigonal pyramid with increasing temperature and M₂O content. We explained that the dependences of the density and the surface tension on the behavior of added cation and the structural change of melt.

(Received April 8, 2010; Accepted June 14, 2010)

Keywords: tellurite, density, surface tension, glass melt, melt structure

1. 緒 言

テルライト系ガラスは二酸化テルル(TeO₂)を主成分とするガラス系であり、比較的古くから知られている。1834年に Berzelius¹⁾ らによって初めて BaO-TeO₂ 系のガラス化が報告された後、Lehners らによる Na₂O-TeO₂ 系、K₂O-TeO₂ 系におけるガラス化の確認²⁾、Stanworth^{3,4)} らによる TeO₂ 系ガラスのガラス化領域の発表など、盛んに研究が行われ、物性や構造が明らかにされてきた。テルライト系ガラスの特長としては、低融点、低軟化温度、高密度、高熱膨張係数、高屈折率、高分散、高赤外透過率、高誘電率といったものが知られている^{3,5,6)}。

このような特長から、テルライト系ガラスは光機能性材料分野への応用が期待されている⁷⁻⁹⁾。そこで、本研究ではテ

ルライト融体の密度、表面張力の測定を行った。ガラス融体の密度、表面張力はガラスの製造プロセスの最適化に必要な不可欠な物性値である。

高温におけるガラス融体の密度は、ガラス溶融プロセスの解明にとって非常に重要である。溶融プロセスのシミュレーションにおいては高温融体の体膨張係数が重要なパラメーターであり、正確で精密な値が必要とされている。また、密度は表面張力や動粘度、熱拡散率といった他の物性値を計算するためにも必要となる¹⁰⁾。さらに、高温ガラス融体の構造を知るために重要となるモル体積や充填率¹¹⁾、熱膨張係数といった物性も密度の値から算出される。

一方、表面張力はガラス製造のプロセスおよび作業条件に指針を与える重要な物性であり、融体の均質性¹²⁾、融体中の泡の発生および除去¹³⁾、耐火物への浸食¹⁴⁾にも大きな影響を与える。また、表面張力の組成依存性や温度依存性からはその融体構造についての重要な情報を得ることができる¹⁰⁾。

このように、ガラス融体の密度、表面張力はガラス製造において重要な物性値であるが、テルライト系融体の密度、表

*1 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

*2 九州大学大学院生、現在：旭硝子㈱ (Graduate Student, Kyushu University, Present address: ASAHI GLASS CO. LTD.)

面張力に関する報告例はほとんど存在しないのが現状である。本研究では、二元系テルライト融体の密度および表面張力について測定を行い、融体物性値の組成依存性および温度依存性を明らかにし、さらに、得られたデータから、テルライト系融体の融体構造について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

本研究で密度および表面張力の測定を行ったガラス組成は $x\text{M}_2\text{O}-(100-x)\text{TeO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, x=0, 10, 20, 30$) (mol%) である。原料試薬として、特級試薬の TeO_2 (添川理化学製, 特級), Li_2CO_3 (和光純薬工業製, 一級), Na_2CO_3 (和光純薬工業製, 特級), K_2CO_3 (和光純薬工業製, 特級) を用いた。

原料試薬を熔融する際、テルライト系融体は白金、ニッケルなど数種類の金属製ルツボを侵すため、ルツボの材質としては金が最適であると Stanworth によって報告されている⁴⁾。そのため、本研究では試薬の熔融に Au ルツボを用いた。

原料試薬を所定の組成比となるように秤量-混合したものを Au ルツボに充填し、大気中にて 30 分熔融した。その後、銅板上に流し出して急冷し、得られた試料を粉碎して測定用試料とした。なお、熔融温度は組成に応じて 1073~1123 K とした。

2.2 高温融体の密度測定方法

高温ガラス融体の密度測定には、アルキメデス二球法^{15,16)}を用いた。アルキメデス二球法は、体積の異なる 2 つの白金球を融体中に浸漬させたとき、白金球にかかる浮力から密度を算出する方法である。二球を用いることで白金線(吊り線)にかかる融体の表面張力や付着物、上昇気流の影響を相殺できるため、精度の点で優れている。Fig. 1 に測定装置の

概略図を示す。

はじめに、密度が既知である蒸留水を用いて、大小 2 つの白金球(I), (II)の体積差を求めた。まず, Au ルツボ体積の約 8 割まで蒸留水を満たし, 温度計を用いて水温を測定し, 蒸留水の密度(ρ_w)を求めた。白金球(I)を電子天秤より吊り下げ, 蒸留水を入れた Au ルツボを台座に設置し, モーターにより徐々に上昇させ, 蒸留水の液面と白金球が接触した位置からさらに正確に台座を 20 mm 上昇させる。このとき白金球(I)の浮力によって生じた重量変化を 0.1 mg の単位まで読み取り, 浮力(B_I)を求める。これを白金球(II)についても同様に行い, 式(1)を用いて室温における白金球の体積差($V_I - V_{II}$)を求めた。

$$\rho = (B_I - B_{II}) / (V_I - V_{II}) \quad (1)$$

ここで, B_I : 白金球(I)に対する浮力, B_{II} : 白金球(II)に対する浮力, V_I : 白金球(I)の体積, V_{II} : 白金球(II)の体積, ρ : 液体の密度である。

次に, 高温融体測定試料を入れた Au ルツボを炉内に設置し, 1173 K まで昇温した後, 融体中に白金球を浸漬させて 20 min 保持した。その後, 蒸留水の場合と同様に白金球の浮力によって生じた重量変化を測定し, 白金球(I), (II)に対する浮力を求め, 式(1)から密度を算出した。

測定温度範囲は 1173 K を上限とし, 50 K 間隔で温度を下げながら, 各測定温度において約 20 min 保持した後に測定を行った。温度制御は炉内に設置した Pt6%Rh-Pt30%Rh 熱電対により行い, 測定はすべて大気中で行った。

本測定方法は室温における蒸留水の密度を用いて白金球の体積差を求めている。したがって高温下でその数値を用いるには白金球の熱膨張による影響を補正する必要がある。高温融体中における白金球の体積差($V_I - V_{II}$)は, 白金球の熱膨張係数(α)を用いて以下の式で表わされる。

$$V_I - V_{II} = (V_I - V_{II}) (1 + 3\alpha \Delta T) \quad (2)$$

式(1)および式(2)より, 高温融体の真の密度を求めた。

2.3 高温融体の表面張力測定方法

高温ガラス融体の表面張力測定には, リング引き上げ法¹⁷⁾を用いた。これは融体表面に対して平行に接触するリングを引き上げた際にリングに働く最大負荷荷重を測定し, 表面張力を求める手法である。装置の詳細は既に報告している¹⁸⁾。

測定試料 100 g (ルツボ容積の約 8 割) を Au ルツボに入れ, 表面張力測定用炉内の台座中央に設置し, 測定上限の 1173 K まで昇温した後, 測定を開始した。

各測定温度において試料融体を 20 min 保持した後, 台座を上昇させ, 融体とリングが接触し, 電位が変動した位置で一旦停止させた。その後, 融体表面がリングから離れる位置まで台座を下降させ, 出力される電位の最大値を記録した。各測定温度において, この操作を 10 回繰り返した。最大負荷荷重の測定は, すべて大気中に行い, ストレインゲージからの出力電位を記録した。

以上の手順で, 降温過程において 50 K の温度間隔で測定を行い, 表面張力増加に伴う繰り返し誤差が 0.3% 以上, もしくは出力される電位の明確な最大値が確認困難となる温度

Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus for density measurement.

まで測定を行った．そしてこの温度より 50 K 高い温度を測定温度下限とした．次にこの下限界から昇温する過程において同様の手順で再度測定を行った．降温・昇温過程における各測定温度にて 10 回，計 20 回測定した出力電位の平均値から，あらかじめ作成しておいた出力電位－荷重検量線を用いて最大負荷荷重 $W_{\max}$ を求めた．この値から式 (3) を用いて表面張力 γ を算出した．

$$\gamma = gSW_{\max}/4\pi R_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (3)$$

ここで g ：重力加速度， R_0 ：室温におけるリングの半径， α ：リングの熱膨張係数， ΔT ：測定温度と室温の差である．また， S は Harkins¹⁹⁾ らにより報告された，リングの肉厚やリングの内側と外側とのメニスカス形状の相違および試料の付着による影響を考慮した補正因子である．Harkins らは補正因子 S がリングの径と肉厚，最大負荷荷重および試料密度の関数として表わされることを報告している．本研究では全試料においての同一のリングを用いて測定しているので無次元の補正因子 S は，最大負荷荷重と試料密度の関係によって求めることができる．そこで表面張力が既知の熔融塩²⁰⁾ について最大負荷荷重を測定して求めた表面張力値 γ^* と文献値 γ_{cited} から $S = \gamma^*/\gamma_{\text{cited}}$ として算出した．得られた直線関係から補正因子 S を $W_{\max}/\rho$ の関数として次式のように決定した．

$$S = 0.772 + 0.255 \times 10 W_{\max} \rho \quad (4)$$

3. 結果および考察

3.1 密度

高温融体の密度測定結果を Fig. 2～4 に示す．いずれの組成においても温度の上昇にともない密度は直線的に減少することがわかった．これは温度上昇による分子の熱運動の活発化や，テルライト錯陰イオンの熱解離による重合度の低下によって充填率が下がったためと考えられる．

Fig. 5 に 1073 K における密度の組成変化を示す．アルカリ金属酸化物の添加量が増加するにつれて密度の値は減少する傾向を示した．これは添加した Li₂O, K₂O, Na₂O の分子量が TeO₂ よりも小さいためと考えられる．また，アルカリ金属は網目修飾元素として働くため，テルライト錯陰イオンの重合度が低下し，充填率が下がることも寄与していると考えられる．

ここで，添加酸化物の分子量の序列が K₂O > Na₂O > Li₂O であることから，M₂O-TeO₂ (M = Li, Na, K) 系の密度も K₂O-TeO₂ 系 > Na₂O-TeO₂ 系 > Li₂O-TeO₂ 系となると考えられる．ところが，実際には Fig. 5 に示したように Li₂O-TeO₂ 系 > Na₂O-TeO₂ 系 > K₂O-TeO₂ 系となり，陽イオン半径が大きいほど密度が低くなる傾向を示した．このことから，テルライト融体の密度は単純に分子量の加成性では決まらず，融体構造が大きく影響していると考えられる．

そこで，密度よりも構造を直接に反映するモル体積を以下の式により求めた．

$$V_m = \Sigma(n_i M_i / \rho) \quad (5)$$

n_i , M_i はそれぞれの成分のモル分率および分子量を表す．各組成の 1073 K におけるモル体積を Fig. 6 に示す．Li₂O-

Fig. 2 Temperature dependences of the density of Li₂O-TeO₂ binary melts.

Fig. 3 Temperature dependences of the density of Na₂O-TeO₂ binary melts.

Fig. 4 Temperature dependences of the density of K₂O-TeO₂ binary melts.

TeO₂ 系のモル体積は酸化物の添加にともなわずに減少するが，Na₂O-TeO₂ 系，K₂O-TeO₂ 系のモル体積は酸化物の添加とともに増加することがわかった．また，陽イオン

半径が大きい系ほどモル体積が大きくなった。

M_2O-TeO_2 ($M=Li, Na, K$) 系において、アルカリ金属酸化物は融体中で酸素を解離して網目修飾酸化物として作用する。このとき、陽イオン半径の小さい Li_2O-TeO_2 系では陽イオンがテルライト錯陰イオンの網目構造の空隙に収容され、融体中の空隙が減少したために、モル体積が減少したと考えられる (Fig. 7(a) 参照)。一方、 Na_2O-TeO_2 系、 K_2O-TeO_2 系では陽イオン半径が大きく、陽イオンが網目構造の

Fig. 5 Compositional change in the density of $xM_2O-(100-x)TeO_2$ ($M=Li, Na, K$) melts at 1073 K.

Fig. 6 Compositional change in the molar volume of $xM_2O-(100-x)TeO_2$ ($M=Li, Na, K$) melts at 1073 K.

Fig. 7 Structure schematic of M_2O-TeO_2 melts. (a) $M=Li$, (b) $M=K, Na$.

空隙に納まらないためモル体積が増加したと考えられる (Fig. 7(b) 参照)。

また、 SiO_2 系融体において、アルカリ金属酸化物の添加によってモル体積が増加することが明らかにされているが^{21,22}、これは網目修飾酸化物の働きにより重合度が減少し、融体中の空隙が増加したためと考えられる。テルライト融体においても、同様の変化が起これと考えられる。すなわち、陽イオン半径が大きい酸化物ほど陽イオン-酸素間引力が弱いために比較的酸素を解離しやすく、テルライト錯陰イオンの重合度を低下させる効果が高いため、充填率が大きく減少すると考えられる。そのため、陽イオン半径の大きい K_2O-TeO_2 系のモル体積は Na_2O-TeO_2 系よりも大きくなったと考えられる。

このような融体中の陽イオンの挙動の違いにより、添加酸化物の陽イオン半径が大きい場合ほどモル体積が大きく増加し、密度が低くなったと考えられる。

3.2 表面張力

Fig. 8~10 に M_2O-TeO_2 ($M=Li, Na, K$) 系の表面張力の

Fig. 8 Temperature dependences of the surface tension of Li_2O-TeO_2 binary melts.

Fig. 9 Temperature dependences of the surface tension of Na_2O-TeO_2 binary melts.

Fig. 10 Temperature dependences of the surface tension of K_2O - TeO_2 binary melts.

Fig. 11 Compositional change in the Surface tension of xM_2O -($100-x$) TeO_2 ($M=Li, Na, K$) melts at 1073 K.

温度依存性, Fig. 11 に M_2O - TeO_2 ($M=Li, Na, K$) 系の表面張力の組成依存性を示す. 酸化物融体の表面張力と温度の間には直線関係が成り立つことが知られているが^{18,21}), テルライト融体においても温度の上昇により粘度が直線的に減少した. また, いずれの組成においても, 酸化物添加量の増加に伴い表面張力が減少することがわかった. この傾向はテルライト融体の構造変化によるものと考えられる.

一般に温度が上昇すると, 融体表面の分子の熱運動が激しくなり, 分子間力が小さくなるために表面張力は減少することが知られている. しかしながら, SiO_2 系, B_2O_3 系などの重合度の高い融体の場合, 温度の上昇や網目修飾酸化物の添加に伴い, 網目構造が切断され, 不飽和結合である非架橋酸素が増加し, 単位面積あたりの過剰エネルギーが増えるために表面張力が増加すると考えられている^{10,18,23}). M_2O - TeO_2 系においても, アルカリ金属酸化物は融体中で網目修飾酸化物として作用し, 網目構造を切断する. また, 温度の上昇によっても網目構造が破壊され, 重合度が低下すると考えられ

Fig. 12 Basic structural units for tellurite crystals. (a) TeO_4 trigonal bipyramid, (b) TeO_4^- trigonal bipyramid with a non-bridging oxygen, (c) TeO_3 trigonal pyramid.

る. ところが, M_2O - TeO_2 系の表面張力は温度の上昇, 酸化物添加量の増加によって減少し, SiO_2 系とは逆の傾向を示した.

これは, テルライト融体の配位構造が, SiO_2 系と比べ, 複雑な変化を起こすためと考えられる. 一般にテルライト系ガラス中には基本的な構造単位として TeO_4 三方両錐と TeO_4^- 多面体および, TeO_3 三方錐が存在し, テルライトガラスは温度の上昇, 酸化物添加量の増加に伴い $TeO_4 \rightarrow TeO_4^- \rightarrow TeO_3$ の配位構造変化を起こすことが知られている^{24,25}) (Fig. 12 参照). テルライト融体においても, 温度上昇, 酸化物添加量の増加に伴って TeO_4 から TeO_4^- の構造変化により非架橋酸素が発生するが, 同時に TeO_4^- から TeO_3 への構造変化が起こる. この TeO_4^- から TeO_3 への変化はテルライト錯陰イオンの重合度をさらに低下させるが²⁶), このとき非架橋酸素は増加しない. そのため, テルライト融体においては非架橋酸素の増加が抑えられた状態で重合度が大きく低下したために, 表面張力が減少したと考えられる.

また, Fig. 11 から表面張力の値は 1073 K において Li_2O - TeO_2 系 $>$ Na_2O - TeO_2 系 $>$ K_2O - TeO_2 系となり, 添加酸化物のイオン半径が小さいほど, 表面張力が大きな値を示すことがわかった.

融体の表面張力は構成分子またはイオン相互の結合力と密接な関係にあると考えられる²²). King¹⁰) は各種酸化物の 1673 K における表面張力と酸化物の金属陽イオンのイオンポテンシャルとの関係を報告している. それによると, アルカリ金属酸化物の場合はイオンポテンシャルの増加とともに表面張力が增大するとしている. 表面張力の値は陽イオン-酸素間引力(イオンポテンシャルに相当)の値が大きいほど, つまり陽イオン半径が小さいほど, 高くなっており, King の傾向と一致する. すなわち, アルカリ金属酸化物は陽イオン-酸素間引力が弱いため, 結合している酸素を解離して陽イオンとなり, テルライト錯陰イオンは解離した酸素イオンによって重合度が低下すると考えられる. このとき, 陽イオン-酸素間引力が大きく, 陽イオンとテルライト錯陰イオンが強く結合している場合ほど, 表面張力が高くなっていると考えられる.

4. 結 言

テルライト系高温融体について密度および表面張力の測定

を行い、温度および添加酸化物の影響を調査した。その結果、以下に示す知見を得た。

(1) M_2O - TeO_2 系融体の密度は温度の上昇、酸化物添加量の増加にともなって減少した。

(2) M_2O - TeO_2 系融体の密度において加成性は成り立たず、添加酸化物のイオン半径が大きい系ほど、密度は低くなった。

(3) M_2O - TeO_2 系融体の表面張力は温度の上昇、酸化物添加量の増加にともなって減少した。これはテルライト系融体が $TeO_4 \rightarrow TeO_4^- \rightarrow TeO_3$ の配位構造変化を起こし、非架橋酸素の増加が抑えられるためと考えられる。

(4) M_2O - TeO_2 系融体の表面張力は陽イオン半径が小さく、陽イオン-酸素間引力が大きい系ほど、高くなった。

文 献

- 1) J. Berzelius: Ann. Phys. Chem. **32**(1834) 577.
- 2) W. Vogel: *Glass Chemistry*, 2nd ed., ch. 7, (Springer-Verlag, 1992).
- 3) J. E. Stanworth: Nature **169**(1952) 581.
- 4) J. E. Stanworth: J. Soc. Glass Technol. **38**(1954) 425.
- 5) J. S. Wang, E. M. Vogel and E. Snitzer: Opt. Mater. **3**(1994) 187.
- 6) V. Dimitrov and T. Komatsu: J. Non-Cryst. Solids **249**(1999) 160.
- 7) The Editorial Committee of the New Glass Hand Book: *The New Glass Handbook*, ch. 8, (Maruzen, 1991).
- 8) K. Hirao, S. Kishimoto, K. Tanaka, S. Tanabe and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids **139**(1992) 151.
- 9) K. Tanaka, A. Narasaki, K. Hirao and N. Soga: J. Non-Cryst. Solids **203**(1996) 49.
- 10) T. B. King: J. Soc. Glass Technol. **35**(1951) 241.
- 11) K. Morinaga, T. Itou, Y. Suginothara and T. Yanagase: J. Japan Inst. Metals **38** (1974) 1065.
- 12) W. B. Silverman: J. Am. Ceram. Soc. **25**(1942) 168.
- 13) M. C. Weinberg: Chem. Eng. Sci. **36**(1981) 137.
- 14) Z. Yu, K. Mukai, K. Kawasaki and I. Furusato: J. Ceram. Soc. Japan **101**(1993) 533.
- 15) K. Sekiya, K. Morinaga and T. Yanagase: J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi) **88**(1980) 367.
- 16) D. B. Dingwell: J. Am. Ceram. Soc. **74**(1991) 2718.
- 17) S. Sumita, K. Morinaga and T. Yanagase: J. Chem. Soc. Japan **6** (1982) 983.
- 18) H. Tokunaga, S. Ideguchi, F. Shimizu, N. Saito and K. Nakashima: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 445.
- 19) W. D. Harkins and H. F. Jordan: J. Am. Chem. Soc. **52**(1930) 1751.
- 20) The Committee of Youyuen: *Youyuenbusseiyou*, (Tokyokagakudoujin, 1963).
- 21) K. Ikeda, Y. Suginothara and T. Yanagase: J. Japan Inst. Metals **31**(1967) 547.
- 22) T. Itou, T. Yanagase and Y. Suginothara: Youyuen **8**(1965) 297.
- 23) C. Hwang: Dissertation, Kyushu University (2004).
- 24) S. Sakida, S. Hayakawa and T. Yoko: J. Non-Cryst. Solids **243** (1999) 13.
- 25) M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Kowada and H. Adachi: Phys. Chem. Glasses **35**(1994) 89.
- 26) N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata and S. Shibusawa: J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi) **86**(1978) 316.