TiO₂ を含む溶融珪酸塩の粘度

中村 崇* 森永健次** 柳ヶ瀬 勉**

Takashi Nakamura, Kenji Morinaga and Tsutomu Yanagase: The Viscosity of the Molten Silicate Containing TiO₂. The viscosity in the (alkali oxides and alkaline earth oxides)-SiO₂-TiO₂ system and in the PbO-SiO₂-TiO₂ system was measured by a crucible-rotating method. In the melts (RO, R₂O) : SiO₂ = 7 : 6, the viscosity decreased with the addition of TiO₂. The results of this viscosity and the electrical conductivity obtained in the previous work suggest that 4 co-ordinated Ti ions having the titanate anions are isolated, and will not link the silicate anions like Al₂O₃ in the silicate melts.

In the PbO-SiO₂-TiO₂ system, when the molar ratio of PbO/SiO₂ = 1, the viscosity also decreased with increasing TiO₂, but it increased when PbO/SiO₂ = 7/3. It may be considered that the Pb²⁺ ions which have a role of network modifier in silicate decrease and result in a higher polymerization state of silicate anions, as 4 co-ordinated Ti ions increase in the melt having the composition PbO/SiO₂ = 7/3. The existence of 4 or 6 co-ordinated Ti ions in silicate glasses was determined by measurement of far-infrared spectra in the range of 20000~70000 cm⁻¹.

(Received June 24, 1977)

I. 緒 言

TiO₂ はそのイオン半径等により、溶融珪酸塩中で酸素 4, 6 配位をとり、酸性的にも塩基性的にも働く、いわゆる中性酸化物と考えられている。

著者らも現在までに TiO₂ を含む溶融珪酸塩の電気伝導度およびそれらのガラス化試料の赤外線吸収スペクトルの測定を行ない、TiO₂ の中性酸化物的挙動を明らかにしてきた^{(1)~(3)}。今回は TiO₂ の珪酸陰イオンに及ぼす影響をより詳細に検討するため陰イオンの構造に敏感な物性値、粘度の測定を行なった。

TiO₂ を含む溶融珪酸塩の粘度は Endell⁽⁴⁾⁽⁵⁾, Hoffman⁽⁶⁾, Schenk⁽⁷⁾, Froberg⁽⁸⁾ 等により報告されているが、その溶融状態における構造について考察を行なったものは少ない。

本報告では、以前電導度を報告した 35(RO, R₂O)-30 SiO₂-35 TiO₂ と組成を一定とし、R (アルカリ金属、アルカリ土類金属) を変化させた系列と、融点が低く、2 元系で珪酸陰イオン種が組成により大きく変化すると考えられる PbO-SiO₂-TiO₂ 3 元系の粘度を測定し、また急冷ガラス化試料の遠赤外線吸収スペクトルを波数 20000~70000 cm⁻¹ の間で測定し、本実験での粘性及び以前測定した電気伝導度の結果と比較検討した。

II. 実 験

1. 試 料

(RO, R₂O)-SiO₂-TiO₂ 系では以前電導度を測定した系

列, (RO, R₂O) : SiO₂ : TiO₂ = 35 : 30 : 35 (モル比) の組成で R = Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K として実験を行なった。

PbO-SiO₂-TiO₂ 系では Ti イオンの低 SiO₂ 側での挙動を見るために PbO/SiO₂ = 1 より低 SiO₂ 側で、主に PbO/SiO₂ の組成比を一定とし TiO₂ を添加した系列について実験を行なった。PbO-SiO₂-TiO₂ 系の試料組成図を Fig.1 に示す。図中の番号は試料番号を示す。

Fig.1 Compositions of melt (mol%).

試料合成用の試薬としてアルカリ、アルカリ土類金属酸化物についてはすべて特級の炭酸塩、PbO, SiO₂, TiO₂ はそれぞれ特級試薬を使用した。これらの試薬を目的の組成に秤量し、乳鉢で十分混合、シリコニット炉を用い空气中で溶解、水冷した白金皿へ流出し測定用の試料とした。特

* 九州大学大学院、現在：九州工業大学金属工学科 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州大学工学部材料開発工学科 (Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

に Na, Li, K, および Pb の酸化物を含む試料は酸化物の蒸気圧が高いので十分注意し低温で熔融した。

2. 粘 度

粘度の測定に関しては種々の方法があるが、本実験ではルツボ回転法を用いた。内円筒、外円筒の間に生ずる力を差動トランスを用い電気信号として検出した。

炉は棒状シリコニット発熱体を使用した。回転外円筒、および内円筒ともに Pt-30% Rh 合金を使用し、ルツボの回転数は 60 r.p.m. であった。なお、測定法の詳細は文献⁽⁹⁾を参照されたい。

3. 遠赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルと同様に急冷ガラス化した試料を 0.5~2.0 mg 採取し、200 mg の KBr 粉末と良く混合し約 10² Mg/m² の圧力で成型した錠剤を日本電子 IR-F により、波数 20000~70000 m⁻¹ の範囲で測定を行なった。使用した装置の cell box は十分乾燥されており水分の影響は非常に少く、また使用した KBr は 30000 m⁻¹ まではいよい透過率を示し、本測定範囲の遠赤外線領域では KBr も使用できると考えられる。

III. 結 果

1. (RO, R₂O)-SiO₂-TiO₂ 系

Fig.2 に RO-SiO₂-TiO₂ 系における $\ln \eta$ と $1/T$ の関係を示す。CaO と BaO 系の試料は 1673~1823 K, MgO と SrO 系は 1773~1823 K の温度範囲で直線関係を示したのでこれより粘度に関する見掛けの活性化エネルギーを求めた。RO 系ではほぼ同程度の活性化エネルギーを示し約 100 kJ/mol となった。MgO, SrO, BaO を含む試料では測定誤差内で粘度は一致しており、CaO 系のみ多少低い値を示した。R₂O-SiO₂-TiO₂ 系での $\ln \eta$ と $1/T$ の関係を Fig.3 に示す。RO 系同様 $\ln \eta$ と $1/T$ は直線関係を示した。これより求めた見掛けの活性化エネルギーは Li₂O, Na₂O 系で約 65 kJ/mol, K₂O 系で 100 kJ/mol であった。R₂O 系ではこれら 3 系の間にはっきり差が生じ Li₂O 系が一番粘度が低く、Na₂O, K₂O と粘度が増加している。

Fig.2 Dependence of viscosity on temperature in the 35 RO-30 SiO₂-35 TiO₂ system.

Fig.3 Dependence of viscosity on temperature in the 35 R₂O-30 SiO₂-35 TiO₂ system.

2. PbO-SiO₂-TiO₂ 系

Fig.4~6 に PbO/SiO₂ の比を一定とし TiO₂ を添加していった系列についての $\ln \eta$ と $1/T$ の関係を示す。

Fig.4 は PbO/SiO₂=1 の場合の結果で、Fig.1 の組成図中の試料番号を直線の右上に示している。PbO/SiO₂=1

Fig.4 Dependence of viscosity on temperature in the PbO-SiO₂-TiO₂ system (PbO/SiO₂=1).

Fig.5 Dependence of viscosity on temperature in the PbO-SiO₂-TiO₂ system (PbO/SiO₂=3/2).

Fig. 6 Dependence of viscosity on temperature in the PbO-SiO₂-TiO₂ system (PbO/SiO₂=7/3).

に TiO₂ を添加してゆくと粘度が低下することがわかる (但し, TiO₂ を添加すると試料の融点が増加するため全組成にわたって実測値による比較はできなかった)。

Fig. 5 は PbO/SiO₂=3/2 の場合で外挿値による比較では TiO₂ の添加により 1423 K では, ほとんど粘度の変化が認められなかった。

Fig. 6 は PbO/SiO₂=7/3 の結果で, TiO₂ を添加することにより粘度は上昇した。

これらの結果より求めた見掛けの粘性流動の活性化エネルギーは約 90~40 kJ/mol となり, TiO₂ の添加により減少する傾向を示した。

3. 遠赤外線吸収スペクトル

Tarte⁽¹⁰⁾ によると, Ti-O 結合による吸収は 50000~70000 m⁻¹ に現われ, 4 配位 Ti イオンの吸収ピークの方が高波数側へ現われると報告されている。そこで, 4 配位化合物として 2 BaO·TiO₂, 6 配位化合物として 2 SrO·TiO₂ を固体反応で作製しスペクトルの測定を行なった。2 BaO·TiO₂ は 70000 m⁻¹ (遠赤外線吸収スペクトルの測定では 70000 m⁻¹ までなのでピークとして確かめられなかった) に, 2 SrO·TiO₂ は 57000 m⁻¹ に主ピークを示し, どちらも 35000 m⁻¹ 付近にもピークを示した。このように遠赤外領域で Ti-O 結合による吸収が現われることが明らかとなったので, PbO/SiO₂=1 に TiO₂ を添加した系列に対し遠赤外線吸収スペクトルを測定した。

Fig. 7 Far-infrared absorption spectra of the PbO-SiO₂-TiO₂ glasses (PbO/SiO₂=1).

Fig. 7 にその結果を示す。TiO₂ を含まない試料では 47500 m⁻¹ に吸収が存在し, TiO₂ を添加するに従って, その吸収ピークがはっきりしなくなり 30000 m⁻¹ 以上で幅広い吸収が見られる。これは 55000 m⁻¹ 以上で Ti-O 結合による吸収が増加したため Si-O 結合の ν₁ 振動による 47500 m⁻¹ の吸収ピークと重なったためと推定できる。

IV. 考 察

以前の報告で^{(1)~(3)}, TiO₂ を含む溶融珪酸塩の電気伝導度の測定より, TiO₂ は珪酸塩中で酸素 4 配位をとり酸性的に, 6 配位をとり塩基性的に働き, その量比は珪酸塩の塩基の強弱により変化し, 酸性が強い領域では 6 配位の Ti イオンが, 塩基の強い領域では 4 配位の Ti イオンが増加し, 6 配位 Ti イオンは電導に寄与すると推定した。

粘性に関して, Hoffman ら⁽⁶⁾ はナトリウム珪酸塩について SiO₂ を TiO₂ で置換した時の粘性低下の割合を他の酸化物 ZrO₂ (6 配位) や GeO₂ (4~6 配位) の場合と比較し, 4 配位と 6 配位の中間の効果を持つとし, Na₂O-SiO₂⁽⁴⁾, CaO-SiO₂⁽⁵⁾⁽⁷⁾ 系に TiO₂ を添加すると粘度が減少するという報告があるが, 構造と結びつけた議論は少ない。

1. (RO, R₂O)-SiO₂-TiO₂ 系の粘度

Fig. 2 の結果によると, CaO 系がわずかに低い値を示し, 他の MgO, SrO, BaO 系はほとんど同じ値を示した。Bockris ら⁽¹¹⁾ によると, RO-SiO₂ 2 元系で RO/SiO₂=1, 1873 K で粘度は CaO 2.50, BaO 2.80, MgO 3.16, SrO 3.18 (10⁻¹ Pa.s) となっており, CaO 系が一番低い値を示している。また本系と同組成 (RO/SiO₂) 比を持つ 2 元系ではないが, Bockris らの値と本測定結果と比較すると, TiO₂ を添加することにより粘度は減少することが明らかになった。これは他の測定結果と一致している⁽⁵⁾⁽⁷⁾。以前測定した電気伝導度の結果によると⁽³⁾ 同温度で, BaO < SrO < CaO < MgO となっており, 粘度の結果と対応していない。これは本系において, 電導度と粘性の機構が同一でなく対応していないことを示している。電導度は Ti イオンの配位数の変化が大きく作用するが, 粘度には影響が少ないと推定される。

Ti イオンは酸素 4 配位をとり陰イオンとなっても Si と置換せず Al 陰イオンのように珪酸陰イオンを結びつけるような作用をせず, Ti 陰イオンとして独立して存在するため融体中に珪酸陰イオンより小さな unit が形成された結果となり, 粘度を低下させる働きを示し, 酸素 6 配位をとれば一部珪酸陰イオンのネットワーク構造を切断し, 粘性を低下させると考えられる。このように Ti イオンが RO/SiO₂=1 付近の組成までは 4 配位, 6 配位どちらをとっても粘度は減少すると考えられる。

R₂O 系では Fig. 3 の結果によると, Li₂O < Na₂O < K₂O とはっきり差が生じ, 以前測定した電導度の結果とまったく逆転している。また同一 R₂O/SiO₂ 比の 2 元系との比較

では RO 系同様 TiO₂ を添加することによりかなり粘度が低下していると考えられる。R₂O 系で、Li₂O, Na₂O, K₂O とはつきり差が生じたのは、本来 SiO₂ との 2 元系において、同一組成、温度で大きな差があるためと考えられる。以上のように TiO₂ を含む熔融珪酸塩では他の珪酸塩系と異なり、電導度と粘度は必ずしも対応せず、RO, R₂O/SiO₂=1 の組成附近に TiO₂ を添加すれば粘度は減少する。

2. PbO-SiO₂-TiO₂ 系の粘度

TiO₂ の添加の影響を見るため PbO/SiO₂ の組成比を一定とし TiO₂ を添加していった場合の粘度の変化を Fig. 8 に示す。図中 () を示したのは実測できなかったで、温度に対する外挿より求めた値を示している。

Fig. 8 Changes in viscosity with TiO₂ content.

PbO/SiO₂=1 に TiO₂ を添加すると、TiO₂ が増加するに従い粘度は低下している。PbO₂/SiO₂=3/2 では TiO₂ の添加により最初わずかに低下するが、その後はほとんど変化していない。PbO/SiO₂=7/3 では TiO₂ を添加することで粘度が上昇している。

PbO/SiO₂=1 の組成附近では前述した RO, R₂O 系と同様の理由で TiO₂ の添加により粘度が減少し、PbO/SiO₂=7/3 と SiO₂ が減少し、融体の塩基が強くなると、陰イオンとして働く TiO₂ が増加するため粘度が上昇すると考えられる。これは以前報告した本系のガラス化試料の赤外線吸収スペクトルの結果⁽¹²⁾と良い一致を示している。

PbO/SiO₂=1 に TiO₂ を添加した場合、珪酸陰イオンの重合状態を示す⁽¹³⁾と考えられる Si-O 結合による ν₃ 伸縮振動の吸収ピークは低波数側へ移行し、重合度が低下していることを示し、PbO/SiO₂=3/2 ではほとんど変化せず、PbO/SiO₂=7/3 では TiO₂ の添加によりわずかに高波数側へ移行している。これは PbO/SiO₂=7/3 では TiO₂ 添加のため SiO₄⁴⁻ 陰イオンが重合し Si₂O₇⁶⁻ を生じていることを示している。このように PbO/SiO₂=7/3 の組成で SiO₄⁴⁻ の陰イオンの一部が重合するのは、本組成に添加された TiO₂ が陰イオンを作り易いためにモディファイアーの

PbO を消費するためと考えられる。以上のことを反応式で表わすと例えば次のように示される。

Fig. 9 に 1327 K における PbO 50 mol% 一定で SiO₂ と TiO₂ を置換していった場合の粘度変化および SiO₂ 30, 40 mol% 一定で PbO と TiO₂ を置換していった場合の粘度変化を示す。PbO 50 mol% 一定で、TiO₂ 10 mol% まで SiO₂ と換置すると急激に粘度は低下するが、なお TiO₂ が増加しても粘度の低下はゆるやかとなり、SiO₂ が減少し TiO₂ が増加すれば TiO₂ は陰イオンの働く可能性を示している。

SiO₂ 一定では、PbO の代りに TiO₂ が増加すると粘度は上昇し TiO₂ は PbO ほどモディファイアーとして作用しておらず、中性的な役割を果たしている。

本実験より得られた 1327 K での等粘度曲線を Fig. 10 に示す。本測定範囲では、10 mol% 以下で PbO/SiO₂ の比が 1 以上では PbO 程度に粘度を低下させ、PbO/SiO₂=7/3 付近で陰イオンの作用が強くなり、TiO₂ 10 mol% 以上では PbO/SiO₂ のモル比により一定となる傾向を示している。

Fig. 9 Changes in viscosity with TiO₂ content.

Fig. 10 Iso-viscosity coefficient lines of the PbO-SiO₂-TiO₂ system at 1327 K (10⁻¹Pa.s).

3. 遠赤外線吸収スペクトル

Fig.7の結果はTi-O結合による吸収のためと考えられるが、はっきりと確認できない。そこで測定の際、referenceに試料側と同じSi-O結合を持つ試料を添加し、Si-O結合による吸収の効果を相殺してやるとTi-O結合による吸収が明らかになると考えられる。

reference側に試料と同じPbO/SiO₂比の2元系ガラス化試料を添加し遠赤外線吸収スペクトルを測定した。Fig.11にその一例を示す。これはPbO/SiO₂=1にTiO₂20 mol%添加した試料の結果でreferenceはPbO/SiO₂=1のガラスである。referenceに添加するガラス量が増加していくと、56000 m⁻¹に吸収ピークを示すようになる。もちろん添加するガラス量により全体のスペクトルは変化するので、この方法によりTiイオンの酸素配位数の定量的な考察はできない。現段階では、測定する試料と同じ程度の重合度を示す組成の2元系試料を測定試料中のSiO₂量と同一になるようreferenceに添加するのが最適と考えられる。

以上の方法でSi-O結合による吸収を除いて測定したPbO/SiO₂=1にTiO₂を添加していった系列の遠赤外線吸収スペクトルをFig.12に示す。TiO₂の添加により56000 m⁻¹に吸収ピークが現われる。前にも示したがTarte⁽¹⁰⁾によると56000 m⁻¹は酸素6配位Tiイオンによる吸収ピークとされており、本実験でもTiの酸素6配位化合物

である2SrO·TiO₂結晶では57000 m⁻¹に吸収ピークが存在している。したがって、TiO₂の添加により現われる56000 m⁻¹のピークは6配位Tiイオンによるものと考えられる。同様に4配位Tiイオンによる70000 m⁻¹附近の吸収も認められるが、測定範囲が70000 m⁻¹で切れるためはっきりピークとして確認できなかった。本実験では酸素6配位、4配位の量的な変化については確認できなかったが、それらの吸収スペクトルの存在は明らかとなった。

V. 結 言

35(RO, R₂O)-30 SiO₂-35 TiO₂, R = Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K および PbO-SiO₂-TiO₂ 系の粘度、また一部 PbO-SiO₂-TiO₂ 系ガラスの遠赤外線吸収スペクトルを測定し次の事が明らかになった。

(1) RO-SiO₂-TiO₂ 系では同一組成(35-30-35)で、アルカリ土類金属の種類を変化させても粘度の値は大差なく、CaO系のみ多少低い値を示した。R₂O系ではLi, Na, Kの順で低い粘度を示し、アルカリ、アルカリ土類金属酸化物の珪酸塩でRO/SiO₂=1よりSiO₂側ではTiO₂を添加することにより粘度は減少する。

(2) PbO-SiO₂-TiO₂ 系で重合度の高いPbO/SiO₂=1にTiO₂を添加すると粘度は減少し、PbO/SiO₂=7/3では粘度が上昇する。TiO₂は酸性の強い領域で、モディファイア的に、塩基性の強い領域でネットワークフォーマー的に作用する。

(3) 遠赤外線吸収スペクトルにより、酸素4,6配位のTiイオンの存在が確かめられた。

文 献

- (1) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **38**(1974), 658.
- (2) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **39**(1975), 48.
- (3) 楠田泰敏, 中村 崇, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41**(1977), 160.
- (4) K.Endell and H.Hellbrügge: Angew.Chem., **53**(1940), 271.
- (5) K.Endell and G.Buinkman: Stahl und Eisen., **59**(1939), 1319.
- (6) L.C.Hoffman, T.A.Kupinski, R.L.Thakur and W.A.Weyl: J.Soc.Glass.Technol., **36**(1952), 196.
- (7) H.Schenk and M.G.Frohberg: Arch.Eisenhüttenw., **33**(1961), 421.
- (8) M.G.Frohberg and R.Weber: Arch.Eisenhüttenw., **36**(1965), 477.
- (9) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1047.
- (10) P.Tarte: Nature, **191**(1961), 1002.
- (11) J.O'M.Bockris, J.D.Mackenzie and J.A.Kitchener: Trans.Faraday, Soc., **51**(1955), 1737.
- (12) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 窯業協会誌, **84**(1976), 293.
- (13) T.Yanagase and Y.Suginohara: Trans.JIM, **11**(1970), 271.

Fig.11 Change of far-infrared absorption spectra with the weight of reference in 2 PbO-2 SiO₂-TiO₂ glass.

Fig.12 Far-infrared absorption spectra of PbO-SiO₂-TiO₂ glasses (PbO/SiO₂=1).