X線光電子分光法によるCaO-SiO₂-TiO₂珪酸塩 ガラスの構造解析

山根 政博* 金子 泰成**
溝口 数一* 杉之原 幸夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 8 (1984), pp. 808-812

Study on the Structural Analysis of CaO-SiO₂-TiO₂ Glasses
by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Masahiro Yamane*, Yasunari Kaneko**, Kazuichi Mizoguchi*
and Yukio Suginothara*

In a previous paper, three kinds of oxygen, i.e. O⁰, O⁻ and O²⁻ in binary silicate glasses were analyzed quantitatively by using XPS. In the present paper, the effect of TiO₂ on the silicate structure was investigated for CaO-SiO₂-TiO₂ glasses in the same way as analyzed previously. It was found that the O1s spectra obtained by XPS was able to be separated into four kinds of oxygen ions spectram according to specification for binding state of oxygen ions, that is, Si-O-Si, Si-O...Ca²⁺, Si-O-Ti (or Si-O...Ti⁴⁺) and Ti-O...Ca²⁺. The rate for existence of these oxygen ions analyzed from the O1s spectra was in good agreement with the distribution of oxygen ions, which was calculated from the existence ratio of tetrahedrally coordinated Ti⁴⁺ ion (Ti₍₄₎) to octahedrally coordinated Ti⁴⁺ ion (Ti₍₆₎) with reference to the results of electrical conductivity measurement of CaO-SiO₂-TiO₂ melts.

From the results of the above analysis, the behaviour of TiO₂ was explained in the range of three compositions as follows:

(1) In the case of CaO/SiO₂=1, Ti₍₄₎ existed at the same ratio as Ti₍₆₎. It means that TiO₂ added to the CaO-SiO₂ system did not act as network former or modifier on the silicate anions but existed as titanate ions having Ti-O...Ti⁴⁺ bond.

(2) In the case of CaO/SiO₂<1, it was found that the amount of Ti₍₆₎ was more than that of Ti₍₄₎ and the excess Ti₍₆₎ acted as a network modifier on the silicate anions.

(3) In the case of CaO/SiO₂>1, the amount of Ti₍₄₎ became larger than that of Ti₍₆₎, and the excess Ti₍₄₎ constituted titanate anions and made Ti-O...Ca²⁺ bond.

(Received February 23, 1984)

Keywords: photoelectron spectra, lime-silica-titania glasses, state analysis of titanium ion, structural analysis

I. 緒 言

製錬反応, エレクトロスラグ溶接あるいはエレクトロスラグ再溶解などの高温融体反応におけるスラグ物性の重要性は広く認められているが, スラグは一般に網目形成酸化物(SiO₂)と網目修飾酸化物(Na₂O, K₂O, CaO など)と中性あるいは両性酸化物(Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃)とから構成されている。網目形成酸化物と網目修飾酸化物との相互作用については比較的明らかにされているが, 中性あるいは両性酸化物との相互作用については諸説があり, いまだ決定的な結論が出されていない。

本報では, すでに報告した R₂O-SiO₂-TiO₂ (R=Na, K) 系⁽¹⁾に引き続き, XPS を用いて CaO-SiO₂-TiO₂ 系におけ

る TiO₂ の挙動について検討する。本系については比較的多くの物性値測定結果の報告があり, 電導度については, 森⁽²⁾, 佐藤と坂上⁽³⁾や森永ら⁽⁴⁾によって, 粘性については Schenk と Froberg⁽⁵⁾, Froberg と Weber⁽⁶⁾によって報告されている。分光学的研究についてみると, R₂O-SiO₂-TiO₂ 系 (R=アルカリ金属) では赤外分光, ラマン分光, ケイ光 X 線分光など種々の方法で多くの研究がなされているが, 本測定系に限ってみると中村らが⁽⁷⁾ TiO₂ の作用について検討を行なっている程度である。また Na₂O-SiO₂-TiO₂ 系については, 草開と白石⁽⁸⁾が赤外分光法とラマン分光法を併用して, 広い組成範囲にわたって測定を行ない, 測定組成内においては TiO₂ はすべて網目修飾酸化物として作用すると報告している。Furukawa と White⁽⁹⁾

* 九州工業大学金属工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 大光炉材株式会社 (Research and Development Laboratory, Taiko Refractory Co. Kitakyushu)

は、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 系ガラスとその熱処理した試料のラマンスペクトルを測定し、 $x < 0.3$ の領域では TiO_4 イオンとなり網目形成イオンとして存在し、 $x > 0.3$ の領域では酸素を 6 配位する Ti イオンとチタン酸イオン間の会合がおこり、したがって Ti のまわりの酸素配位数の平均は 4 と 6 の間になり、 $x = 1.0$ においては相分離すると報告している。現段階においては、シリケートに対する TiO_2 の作用としては両性あるいは希釈剤的(珪酸陰イオンとは結合せずチタン酸イオンとして別々に混在している)挙動をすると広く認められているが、 Ti^{4+} イオンの修飾イオンとしての効果や網目形成イオンとしての効果およびその組成との関係については統一した見解はない。

II. 実験方法

1. 試料の作成

試料の調整にあたっては、すべて市販の特級試薬 SiO_2 、 TiO_2 および CaCO_3 を使用した。各試薬を目的組成に、秤量し、乳鉢で十分に混合し、白金ルツボを用いて所定温度に保持した電気炉中で熔融撹拌した後、ルツボ外水冷あるいは水銀中に急冷してガラス試料を得た。

熔融温度は各試料とも液相線から 100 K 以上 200 K 以下とし、ガラス化の認定は X 線回折および赤外線吸収スペクトルの測定により行なった。また作成した試料組成については Table 1 に示す。得られたガラス試料は、直径 6 mm、厚さ 2 mm に成形し、測定用試料とした。

Table 1 Distribution of oxygen ions in CaO-SiO₂-TiO₂ glasses.

A : values analyzed from the O1s XPS spectra

B : values calculated using the 4 coordinated Ti^{4+} ions/6 coordinated Ti^{4+} ions with reference to the result of electrical conductivity measurement of CaO-SiO₂-TiO₂ melts.

Composition (mol%)			Distribution of oxygen ions(%)					
			O ⁰		O ⁻ + Ti-O-... Ti ⁴⁺		Si-O ⁻ ... Ti ⁴⁺	
			A	B	A	B	A	B
CaO	SiO ₂	TiO ₂						
40	60	0	47.6	50.0	52.4	50.0	—	—
38	57	5	45.0	45.8	51.0	52.0	4.0	2.2
36	54	10	41.9	41.7	53.0	53.9	4.5	4.4
34	51	15	38.3	37.9	54.7	56.0	6.9	6.1
32	48	20	35.5	34.3	57.3	58.1	7.2	7.6
50	50	0	35.0	33.3	65.0	66.7	—	—
45	45	10	30.4	29.0	69.6	71.0	—	—
40	40	20	25.6	25.0	74.4	75.0	—	—
35	35	30	22.9	21.2	77.1	78.8	—	—
30	30	40	16.6	17.6	83.4	82.4	—	—
CaO	SiO ₂	TiO ₂	O ⁰		O ⁻ + Ti-O-... Ti ⁴⁺		Ti-O-... Ca ²⁺	
			A	B	A	B	A	B
54	36	10	19.0	14.8	77.5	80.3	3.5	4.9
48	32	20	15.9	14.8	76.7	76.8	7.4	8.4

2. 装置および測定方法

ESCA 測定装置は DU PONT 650B で、励起 X 線源は Mg ターゲットを 8 kV, 31 mA の条件で用い、装置内の真空度は測定中は 1.1×10^{-5} Pa 以下に保持した。結合エネルギーの基準値としては、 $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 eV $\approx$ 134.6 $\times 10^{-19}$ J) および $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.0 eV $\approx$ 1493.2 $\times 10^{-19}$ J) 内殻電子の結合エネルギー値を用いた。試料表面の清浄化にはアルゴンイオンエッチングを用いた。この方法を用いる場合の問題点やその対策については前報⁽¹⁰⁾に報告しているので省略する。帯電補正は金蒸着法およびコンタミネーションの C1s スペクトルを基準とする方法を併用して行なった。

3. 解析方法

著者らは光電子分光法をスラグの構造解析に応用して種々の興味ある知見を報告してきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。2 元系ケイ酸塩の場合は、その中に存在する 3 種類の酸素イオン(O⁰: 架橋酸素, O⁻: 非架橋酸素, O²⁻: 自由酸素)の O1s 結合エネルギー間に差があることを利用して、それら酸素イオンの存在割合を定量することはできた。しかし、試料が 3 元、4 元の多元系となり、特に両性酸化物が添加されると、試料中に存在する酸素イオンの種類も非常に多くなり、現時点では、それら酸素イオンのすべてを、分離定量することは非常に困難である。そこで、本報告では、従来報告されている物性値の測定結果などを参考にしてある構造モデルを想定し、その構造モデルを構成している各酸素イオンの量を算出し、実測した O1s スペクトルからの解析値とをそれぞれ比較検討することにした。

また、O1s スペクトルの解析には、ガウス関数を用いて各スペクトルの分離定量を行なった。なお、電算機は九州大学計算センターの FACOM-M200 を使用した。

III. 測定結果ならびに考察

前報⁽¹⁾では $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ (R=Na, K) 系における TiO_2 の挙動について検討した結果、 TiO_2 は草開⁽⁸⁾が報告しているように珪酸陰イオンに対してほとんどが修飾酸化物として作用していると考えられるよりも、 TiO_2 は Si-O-Si の bond 切断にはほとんど作用せず、酸素 4 配位した TiO_4 イオンは、Ti-O-Ti の網目を形成するが、酸素を 6 配位した $\text{Ti}_{(6)}^{4+}$ イオンは Ti-O-Ti の bond を切断し、Ba や Ca のチタン酸塩と同様に Ti のチタン酸塩を形成し、珪酸陰イオンとは別々に存在していると仮定したモデルの方に、O1s スペクトルの解析結果が一致することを報告した。

本報で取り扱った CaO-SiO₂-TiO₂ 系については、緒言でも述べたように、かなり多くの物性値測定の報告があり、また、筆者の一人は、以前に、本系について電導度、密度および赤外線吸収スペクトルの測定結果から、詳細に考察を行なっているため、それらの結果を参考として、特に詳細な解析を試みた。

CaO と SiO₂ のモル比 (CaO/SiO₂) が $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ および $\frac{3}{2}$ 組

成の珪酸塩に TiO_2 を添加した系の O1s スペクトル曲線の測定結果を Fig.1~3 に示す。その結果, $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2/3$ に TiO_2 を添加した系で一番明瞭にわかるように, TiO_2 添加量が増加するにつれて, O^- イオンの O1s 電子の結合エネルギーに起因する低結合エネルギー側のピーク面積が増大し, それに対応して O^0 イオンに起因する高結合エネルギー側のピークが減少することから, あたかも TiO_2 が修飾酸化物として作用しているような結果を示している。

本測定で実測された O1s スペクトル曲線を解析し, 各種酸素イオンを定量するためには, 各酸素イオンの O1s 軌道電子の結合エネルギー値を決定する必要がある。本系

Fig.1 Variation of O1s XPS spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=2/3$, TiO_2 0~20 mol%)

Fig.2 Variation of O1s XPS spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1/1$, TiO_2 0~40 mol%)

Fig.3 Variation of O1s XPS spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=3/2$, TiO_2 10~20 mol%)

に存在する可能性のある各酸素イオンの結合形態を考えてみると, Si-O-Si , $\text{Si-O}\cdots\text{Ca}^{2+}$, Ti-O-Ti , $\text{Ti-O}\cdots\text{Ca}^{2+}$ および Si-O-Ti が考えられる。さらに Ti イオンは酸素を 4 配位, 6 配位するものを考慮しなければならないが, これほど多くの種類の酸素イオンに解析することは, 現時点では無理である。それで第 1 近似として, 次に述べるように整理統合した。Si-O-Si 結合の酸素すなわち O^0 イオンは, 修飾酸化物が増加するにしたがって, 532.9 eV ($\approx 853.8 \times 10^{-19}$ J) から 532.4 eV ($\approx 853.0 \times 10^{-19}$ J) へケミカルシフトすること, および O^- ($\text{Si-O}\cdots\text{Ca}^{2+}$) イオンの O1s 結合エネルギーは約 530.6 eV ($\approx 850.1 \times 10^{-19}$ J) であることはすでに報告⁽¹⁰⁾した。Ti-O 結合に関しては, 酸素を 4 配位する Ti, 6 配位する Ti イオンに結合する酸素の O1s 結合エネルギー間には差があると思われるが, 明確な報告はなく, 酸素 4 配位, 6 配位 Ti の混合であるといわれているアナターゼも 6 配位 Ti とされているルチルの O1s スペクトルの形状とほとんど差はなく, 結合エネルギー値は約 530.3 eV ($\approx 849.6 \times 10^{-19}$ J) であり, 半値幅も両者とも約 2.0 eV ($\approx 3.2 \times 10^{-19}$ J) と差が認められないことから, これら O1s 電子の結合エネルギー差は小さいものと思われる。それで Ti-O-Ti 結合の O1s 結合エネルギー値は, 両者とも約 530.3 eV ($\approx 849.6 \times 10^{-19}$ J) であるとする, 前述 O^- イオンのエネルギー値と非常に近いものとなるため, ここでは一つのスペクトルに統合し, 合成された結合エネルギー値を約 530.5 eV ($\approx 849.9 \times 10^{-19}$ J), 半値幅を 2.0~2.3 eV ($3.2 \times 10^{-19} \sim 3.7 \times 10^{-19}$ J) の範囲にある一つのスペクトルで近似した。さらに, $\text{Si-O}\cdots\text{Ti}^{4+}$ や $\text{Ti-O}\cdots\text{Me}^{2+}$ 結合の O1s 電子の結合エネルギー値に関しては, すでに報告⁽¹¹⁾したように, ほとんどが $\text{Si-O}\cdots\text{Me}^{2+}$ 結合で構成されていると思われる多くの $2\text{MeO}\cdot\text{SiO}_2$ 珪酸塩結晶の O1s 電子の結合エネルギーを測定した結果, SiO_2 単体の O1s 電子の結合エネルギー値と, MeO 化合物の O1s 結合エネルギー値のほぼ中間の結合エネルギー値を持つことが確認された。

それで、Si-O...Ti⁴⁺ 結合の O1s 電子の結合エネルギーは、Si-O-Si 結合の O1s 結合エネルギー値と Ti-O-Ti 結合の O1s 結合エネルギー値のほぼ中間の 531.2~531.6 eV ($\approx 851.0 \times 10^{-19} \sim 851.7 \times 10^{-19}$ J) の間に存在すると推定し、Ti-O...Ca²⁺ 結合の酸素も同様にして 529.4 eV ($\approx 848.2 \times 10^{-19}$ J) 付近に存在すると仮定し、O1s スペクトルの先験値として使用した。

まず、前報 Na₂O-SiO₂-TiO₂ 系⁽¹⁾の解析法と全く同様に TiO₂ がすべて希釈剂的に作用するとして、モル比 CaO/SiO₂= $\frac{1}{2}$ の組成の珪酸塩に TiO₂ を添加した系列の解析を行なった。すなわち、O⁰ と O⁻ (Ti-O-Ti 結合を含む) の 2 つのスペクトルで、測定した O1s スペクトルを解析し、その結果を Table 1 に示す。表中の B 項の計算値と解析値はよく一致していることがわかる。ここで 40CaO·40SiO₂·20TiO₂ 組成を例に表中 B 項に示した計算値の求め方を示す。試料 1 モル中の全酸素数は、

$$0.4N + 0.4N \times 2 + 0.2N \times 2 = 1.6N \quad (N: \text{アボガドロ数})$$

Ca²⁺ イオンに結合している O⁻ イオン数は

$$0.4N \times 2 = 0.8N$$

Ti-O-Ti 結合酸素は TiO₂ が希釈剂的に存在していると仮定しているので

$$0.2N \times 2 = 0.4N$$

したがって、O⁻ (Ti-O...Ti⁴⁺ 結合を含む) イオンの割合は $\{(0.4N + 0.8N) / 1.6N\} \times 100 = 75.0 (\%)$

となる。

次にモル比 CaO/SiO₂= $\frac{2}{3}$ 組成の珪酸塩の系列について、CaO/SiO₂=1 の系列と同様に解析を行なったが、得られた O⁰ イオンの値が常に計算によって得られた値より小さいことが明らかとなった。

そこで森永⁽⁴⁾や楠田⁽¹³⁾の、中性点の考え方をを用いて解析を行なった。すなわち、CaO-SiO₂ 系の中性点は CaO/SiO₂ 比約 1 の点に存在し、その組成では、TiO₂ は酸素 4 配位 Ti と 6 配位 Ti イオンは同量存在し、Ti₍₆₎·Ti₍₄₎O₄ の形態のチタン酸塩を形成し、CaO/SiO₂ 比が 1 より小さくなると 6 配位 Ti が増加し、その比が 1 より大になれば 4 配位 Ti イオンが増加し、それら Ti イオンの存在割合は Fig. 4 のように変化すると仮定する。すると CaO/SiO₂= $\frac{2}{3}$ の系列においては酸素 6 配位 Ti イオンが存在する割合 Ti₍₆₎/(Ti₍₆₎+Ti₍₄₎) は 0.6-0.001x (ただし、x は TiO₂ mol%) となる。例えば、36CaO·54SiO₂·10TiO₂ 組成では、4.1 mol の TiO₂ が酸素 4 配位 Ti として、5.9 mol の TiO₂ が 6 配位 Ti イオンとして挙動する。ここで Ti₍₆₎·Ti₍₄₎O₄ の形態のチタン酸を形成するに必要な Ti₍₆₎/Ti₍₄₎ 比は 1 であるので、本組成では、5.9-4.1=1.8 mol の Ti₍₆₎ イオンが過剰となり、この Ti₍₆₎ イオンが Si-O-Si 結合を切断し、Si-O...Ti⁴⁺ 結合を形成すると仮定し、O1s スペクトルを解析すると、Table 1 中に示したように計算値と解析値とがかなり良く一致することがわかった。

モル比 CaO/SiO₂= $\frac{3}{2}$ の組成に TiO₂ を添加した系列に

Fig. 4 Estimated distribution of Ti⁴⁺ (oct.) and (tet.) in the CaO-SiO₂-TiO₂ system. (Morinaga⁽⁴⁾)

おいては、TiO₂ を CaO/SiO₂= $\frac{1}{2}$ の系と同様にすべて希釈剂的に作用するとして O1s スペクトルの解析を行なうと、Si-O-Si 結合の O⁰ イオンの解析値が常に計算値よりもかなり多く検出される結果が得られた。ここで、前述の系と同様に森永⁽⁴⁾や楠田⁽¹³⁾の報告を考慮して解析を行なってみた。この系においては 6 配位 Ti イオンの割合は Fig. 4 より Ti₍₆₎/(Ti₍₆₎+Ti₍₄₎) = 0.4+0.001x (x は TiO₂ mol%) で表わすことができ、Ti₍₆₎·Ti₍₄₎O₄ の形のチタン酸イオンが形成されると、過剰の 4 配位 Ti イオンが存在することになる。この過剰の Ti イオンが Ca²⁺ イオンと結合すると仮定して解析を行なった結果、Table 1 に示すように計算値と実測値とはかなりよく一致する結果が得られた。

ここで、48CaO·32SiO₂·20TiO₂ を例に、計算値の算出法を述べる。本組成では、8.4 mol の TiO₂ が酸素 6 配位の Ti イオンとして、11.6 mol の TiO₂ が酸素 4 配位 Ti イオンとして挙動し、3.2 mol の 4 配位 Ti イオンが過剰に存在している。そこで試料 1 mol 中の全酸素数は

$$0.48N + 0.32N \times 2 + 0.2N \times 2 = 1.52N$$

0.064N の Ca²⁺ が酸素 4 配位 Ti イオンと結合するので、O⁻ イオン数 (Ti-O...Ti⁴⁺ 結合を含む) は

$$(0.48 - 0.064) \cdot N \times 2 + 0.168N \times 2 = 1.168N$$

となり、その存在割合は

$$(1.168N / 1.52N) \times 100 = 76.8 (\%)$$

となる。また、Ti-O...Ca²⁺ 結合数は

$$0.064N \times 2 = 0.128N$$

存在し、その割合は

$$(0.128N / 1.52N) \times 100 = 8.4 \%$$

である。

このように本測定系においては、中性点の考え方をを用いると、広い組成範囲にわたって、比較的解析値と計算値がよい一致を示すことが明らかとなったが、問題点となるチタネートイオンの分布や形態およびその挙動については、これ以上詳しい議論をすることはできない。

なお、比較のために TiO_2 のほとんどすべてが修飾酸化物として作用すると仮定した場合、試料中に存在する各酸素イオンの割合を算出してみた。例えば $36\text{CaO} \cdot 54\text{SiO}_2 \cdot 10\text{TiO}_2$ 組成では、全酸素数は

$$0.36N + 0.54N \times 2 + 0.1N \times 2 = 1.64N$$

Ca^{2+} イオンと結合する O^- イオン数は

$$0.36N \times 2 = 0.72N$$

Ti^{4+} イオンと結合する O^- イオン数は

$$0.1N \times 4 = 0.4N$$

Si-O-Si 結合の O^0 イオン数は

$$1.64N - (0.72 + 0.4)N = 0.52N$$

となり、各酸素イオンの存在割合は、それぞれ、43.9%、24.4% および 31.7% となり、本組成での $\text{O}1s$ スペクトルを解析した O^0 の存在割合は約 42% という値が得られ、両者の値には約 10% の差が認められた。そこでさらに TiO_2 含有量が多い $32\text{CaO} \cdot 48\text{SiO}_2 \cdot 20\text{TiO}_2$ 組成について同様の計算を行ない比較すると、 TiO_2 がすべて修飾酸化物として作用したと仮定すると O^0 イオンの存在量は 14.9% となるが、同組成の $\text{O}1s$ スペクトルからの O^0 イオンの解析値は約 36% であり、両者の値には前例よりも大きな差が認められた。その他の組成についても同様の解析を行なった結果、 TiO_2 の含有量が多くなるほど、 TiO_2 がすべて修飾酸化物として作用するとして求めた O^0 イオン量とスペクトルの解析より求めた O^0 イオンの差が大きくなる結果が得られ、本測定範囲内においては TiO_2 がすべて修飾酸化物として作用する可能性はないと結論される。

一方、 $\text{Si}2p$ スペクトルのケミカルシフトが SiO_4 4 面体の重合度に相関性のあることを著者らはすでに報告⁽²⁾しており、本系の測定結果を Fig. 5 に示す。測定誤差 $\pm 0.2 \text{ eV}$ ($\approx 0.32 \times 10^{-19} \text{ J}$) を考慮すると、 $\text{Si}2p$ スペクトルの結合エネルギー値には、ほとんど差は認められず、ケイ酸陰イオンの形態は、 TiO_2 添加によってほとんど影響を受けていないと推定できる。

Fig. 5 $\text{Si}2p$ binding energy (eV) of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glasses. ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

IV. 結 言

$\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ システム系ガラス試料に光電子分光分析を用い、 $\text{O}1s$ 軌道電子の結合エネルギーの観測結果から、 $\text{O}1s$ スペクトルを、 Si-O-Si , $\text{Si-O}^-\cdots\text{Ca}^{2+}$, Si-O-Ti (あるいは $\text{Si-O}^-\cdots\text{Ti}^{4+}$)、および $\text{Ti-O}^-\cdots\text{Ca}^{2+}$ 結合をする各種酸素イオンに解析し、各酸素イオンの存在割合を算出した。その結果、添加した TiO_2 のほとんどすべてが修飾酸化物として作用すると仮定して計算した酸素イオンの存在割合とは一致しなかった。しかし、珪酸塩に対する TiO_2 の作用を、次に述べるモデルを用いて計算した各酸素イオンの存在割合とは、非常によく一致することがわかった。

(1) モル比 $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ の組成では、添加した TiO_2 の半分が酸素を 4 配位する Ti イオンとなり、残り半分が酸素を 6 配位した Ti イオンとして存在し、 TiO_2 は Si-O-Si 結合を切断することなく、 $\text{Ti-O}^-\cdots\text{Ti}^{4+}$ 結合を持つチタン酸イオンとして独立に存在する。

(2) モル比 $\text{CaO/SiO}_2 < 1$ の組成では、酸素を 6 配位する Ti イオン ($\text{Ti}_{(6)}$) が増加し、酸素を 4 配位する Ti イオン ($\text{Ti}_{(4)}$) よりも過剰となり、その過剰に存在する $\text{Ti}_{(6)}$ イオンが修飾酸化物として作用し Si-O-Si 結合を切断する。

(3) 逆にモル比 $\text{CaO/SiO}_2 > 1$ の組成範囲では、 $\text{Ti}_{(4)}$ イオンが $\text{Ti}_{(6)}$ イオンよりも過剰となり、過剰な $\text{Ti}_{(4)}$ イオンは Ca^{2+} イオンと $\text{Ti-O}^-\cdots\text{Ca}^{2+}$ イオン結合を作る。

以上のモデルが全面的に正しいか、否かをここで断定することは出来ないが、珪酸陰イオンに対して、測定組成範囲内では修飾作用をする TiO_2 はかなり少なく、ほとんどが珪酸陰イオンとは結合せず、チタン酸イオンと Ti^{4+} イオンの集団として独立して存在しているものと推定出来る。

文 献

- (1) 金子泰成, 山根政博, 杉之原幸夫: 窯業協会誌, **89**(1981), 599.
- (2) 森 一美: 鉄と鋼, **46**(1960), 144.
- (3) 佐藤良吉, 坂上六郎: 電気化学, **26**(1958), 569.
- (4) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **38**(1974), 658.
- (5) H. Schenk and M.G. Froberg: Arch. Eisenhüttenw., **33**(1961), 421.
- (6) M.G. Froberg and R. Weber: Arch. Eisenhüttenw., **36**(1965), 477.
- (7) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 窯業協会誌, **84**(1976), 293.
- (8) 草間清志, 白石 裕: 日本金属学会誌, **45**(1981), 259.
- (9) T. Furukawa and W.B. White: Phys. Chem. Glasses, **20**(1979), 69.
- (10) 佐々木豊重, 川口将徳, 山根政博, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **45**(1981), 790.
- (11) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **41**(1977), 375.
- (12) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **42**(1978), 285.
- (13) 楠田泰敏, 中村 崇, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41**(1977), 160.