HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	融剤（K2O-B2O3系）蒸発法によるチタン酸カリ繊維の合成
Author(s)	斎藤，肇；田草川，信雄
Citation	北海道大學工學部研究報告，37，19-25
Issue Date	1965-06-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40761
Type	departmental bulletin paper
File Information	37_19-26.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

融剤 (K_2O-B_2O_3 系) 蒸発法による チタン酸カリ繊維の合成

斎藤　肇*
田草川信雄

Synthesis of Fibrous Potassium Titante by Flux (K_2O–B_2O_3 System) Evaporation Method

Hajime SAITO
Nobuo TAKUSAGAWA

Abstract

Fibrous potassium titanate ($K_2Ti_6O_{13}$) was precipitated from solution by the evaporation of flux (K_2O–B_2O_3 system). Non fibrous potassium titanate was prepared by the reaction of potassium carbonate with anatase mixed in a molar ratio of 1 : 6 and heated for one hour at 1450°C. After the non fibrous potassium titanate was melted in the flux with a chemical composition of $3\,K_2\,0.5\,B_2O_3$ in a temperature ranging from 1050° to 1100°C and further with the weight ratio range of crystal to flux from 1 : 30 to 3 : 1, the flux was evaporated at the same temperature.

As a result, long fibrous crystals were obtained at 1050°C for the shorter reaction times in the presence of a decrease of weight ratio of crystal to flux within a range of 1 : 5 to 1 : 1. Fibrous crystals with a maximal length of 1 cm and a mean length of 0.45 mm were precipitated after 2 hrs. at 1050°C. (Pillar-shaped crystals showed a tendency to precipitate at 1100°C owing to the large evaporating rate.) The evaporating rate of flux for a constant reaction time was miminal in the ratio of 1 : 1 and decreased with the increase of reaction time in spite of the fact that the rate was constant in the first reaction period. This may be attributed to the increase of viscosity in melting owing to the evaporation of a larger amount of potassium oxide as compared with boron oxide. The chemical composition of flux showed a lower content of potassium oxide with a decreasing rate and finally approached the constant of $3\,K_2\,0.8\,B_2O_3$ after the flux was evaporated for 8 hrs. at 1050°C.

1. 緒　　言

石綿状鉱物繊維の一つである繊維状チタン酸カリの中で，$K_2Ti_6O_{13}$ の化学組成をもつものは，もっとも繊維としての性質にすぐれ，熱絶縁性もよく，比重は小さく，圧縮変形に対する

* 応用化学教室第五講座

復元力をもち，かつ耐薬品性をもつと云はれている。この合成は，水熱法では Gier[1]，滝[2]，橋本[3]らによって行なわれ，溶融法では Berry[4]，斎藤[5]らによって行なわれてきた。溶融法では，Berry は固相反応によってえられた非繊維状（針状）チタン酸カリを，K_2CO_3，KCl，KF などの単独または混合融剤中に溶解した後，冷却して繊維状晶を析出させ，著者らは非繊維状晶を KCl，KF 混合融剤中に一定温度で溶解後，融剤を蒸発する方法によって合成した。しかしこの方法では混合融剤の腐蝕性と価格の点では充分満足できるものではない。本報では，以上の点を考慮して K_2O-B_2O_3 系融剤を使用した場合について，合成の可能性を検討した結果を報告する。

2. 実　　験

2·1 アナターゼの生成

舟木ら[6]の研究を参照して，四塩化チタン 10 gr. に対し水 100 cc.，濃硫酸 3 gr. を加え，温浴中で 2 時間加水分解して β-チタン酸を沈澱させた。これを濾別，風乾した後，650°～700 °C で 20～24 時間焼成したもののX線回折線を Fig. 1 に示した。

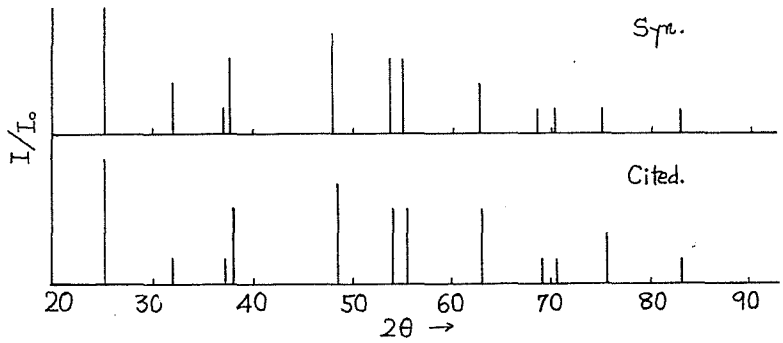

Fig. 1. X-ray Diffraction Data of Synthetic and Cited Anatase

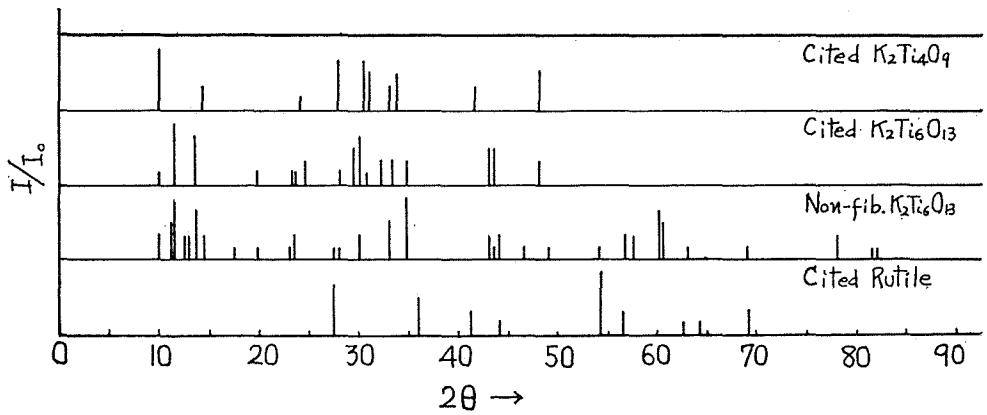

Fig. 2. X-ray Diffraction Data of Syn. Non-fib. $K_2Ti_6O_{13}$

Fig. 1 からアナターゼの生成を確認したが，えられたアナターゼの 1000°C における減量は 1% 以下であった。

2·2　非繊維状晶の生成

すでに報告した最適条件[5]によって，炭酸カリとアナターゼのモル比 1:6 の混合物を白金ルツボ中で 1450°C に 1 時間保持して固相反応を行なった。反応終了後，反応物はアルカリのなくなるまで水洗し乾燥した。えられた非繊維状（針状）晶の X 線回折線を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 から，生成物は僅かのルチルおよび $K_2Ti_4O_9$ 結晶を含んでいるが，針状の $K_2Ti_6O_{13}$ 結晶であった。

2·3　K_2O-B_2O_3 系融剤と非繊維状晶の重量比と結晶析出状態

K_2O–B_2O_3 系の状態図[7]を Fig. 3 に示した。

状態図から，この系には 787°C と 770°C の二つの共融点がある。この共融点の温度にはあまり差がないので，本実験では粘度の低い側の 3 K_2O·5 B_2O_3 組成のものを融剤とし，処理温度は KCl–KF 系についての最適温度[5] 1050°C をえらんだ。

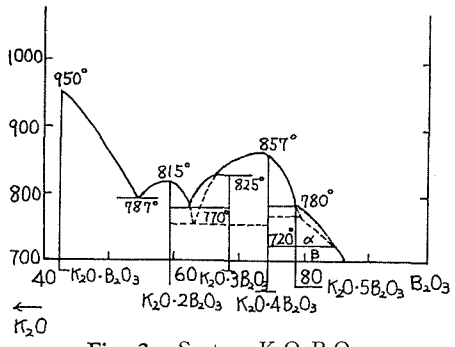

Fig. 3. System K_2O–B_2O_3

この混合融剤を半径 1.5 cm，蒸発面積 7 cm^2 の白金ルツボ中に非繊維状晶との合量が 3 gr. と

Table 1. Effects of Weight Ratio of Flux to Raw Materials and Flux Evaporating Time on Crystallization at 1050°C

Flux Raw Materials (wt.)	Time (hrs)	Mean Length (mm)	Mean Width (μ)	Evaporated Amount (%)	Observation
30	8	—	—	—	no crystal separated
20	4	—	—	—	do.
10	6.5	—	—	32.1	do.
5	8.5	a few micron	—	30.8	needle-shape crystal
〃	15.5	0.03–0.04	a few micron	43.9	do.
〃	22.5	0.12–0.15	—	50.8	do. max. 0.8 mm
〃	24.5	—	—	53.2	micro-crystal, $K_2Ti_6O_{13}$ (X-ray)
3	1	—	—	4.72	no crystal separated
〃	2	—	—	8.37	do.
〃	12	—	—	33.9	micro-crystal, pillar-shaped crystal
2.5	1	0.03	—	—	needle-shaped crystal
〃	2	0.06	—	7.80	do.
2	1	0.08–0.12	3–4	4.21	micro-crystal
1	2	0.4–0.5	7–8	5.23	pillar-shaped, fibrous crystal $K_2Ti_6O_{13}$ (X-ray), max. 10 mm, in length, 30–40 μ in width
1/2	1	0.4–0.5	7–8	7.41	do. pillar-shaped crystal increased, max. 2–3 mm in length, 30–40 μ in width
1/3	1	0.2	50	7.06	pillar-shaped crystal

なるように，非繊維状晶と融剤の重量比 1 : 30～3 : 1 の割合に入れ，1050°C で一定時間保持して非繊維状晶を溶解し，融剤を蒸発した後，結晶析出状態を肉眼および顕微鏡観察により，また析出結晶は水洗して融剤を分離し X 線回折により検討した結果を Table 1 に示した。

この結果，融剤と非繊維状晶の重量比が 30 : 1～10 : 1 までの間は，比較的長時間保持しても結晶は生成せず，また未溶解の非繊維状晶も存在しない。これは非繊維状晶の溶解量が不足で融剤が過剰にすぎるためである。重量比が 5 : 1～1 : 1 間では，その比が小さくなるにしたがって短時間に長繊維が析出する。その比が 1 : 1 のとき 2 時間保持では最長 1 cm，平均 0.4～0.5 mm の繊維を生成し，この比がさらに小さくなると逆に長繊維はえられにくくなる。これは非繊維状晶の融剤えのこの温度における飽和溶解量以下であっても，非繊維状晶の増加と共に溶解速度は減少し，溶解速度に比して蒸発速度が大きすぎるためであると考えられる。また，比が 5 : 1 のとき，保持時間 8 時間以上で結晶が析出し，24 時間までは漸次結晶は大きくなるが，それ以上では微晶となる。一方，融剤は溶融後直ちに空冷したものは白色結晶集合体となるが，一定時間保持後空冷したときは完全なガラス状態となる。以上から考えて，融剤は蒸発時に組成変化をおこし，長時間保持では融点も上昇し粘度も増加して，非繊維状晶の溶解速度および析出結晶の生長速度の減少により長繊維を析出しにくくなるものと考えられる。えられた

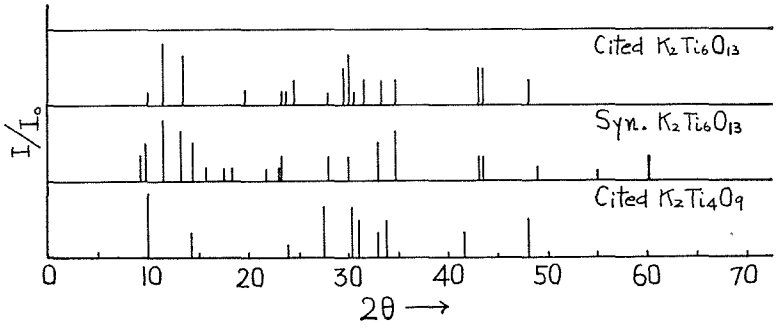

Fig. 4. X-ray Diffraction Data of Syn. Fibrous $K_2Ti_6O_{13}$

維繊状晶の X 線回折線を Fig. 4 に示したが，ほとんどは $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維で僅かの $K_2Ti_4O_9$ 結晶を混合していた。

2·4 融剤の蒸発速度と組成変化

以上から，この融剤の蒸発法によって繊維の生成は可能であるが，融剤の蒸発速度および組成変化が結晶生成におよぼす影響を知るために，これらについて検討した。すなわち，3 K_2O·5 B_2O_3 組成の融剤 0.65 gr. を半径 0.734 cm，表面積 1.69 cm^2 の白金ルツボ中で，1000°，1050°，1100° および 1150°C の温度条件下に保持して蒸発量を求め，一方，一定時間保持後の融剤中の K_2O 量を Kolthoff[8] の方法により定量した。すなわち，融剤中の B_2O_3 をフツ化水素酸で BF_3 として揮散させた後，K_2O を過塩素酸により $KClO_4$ として沈澱させ定量した。これらの結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

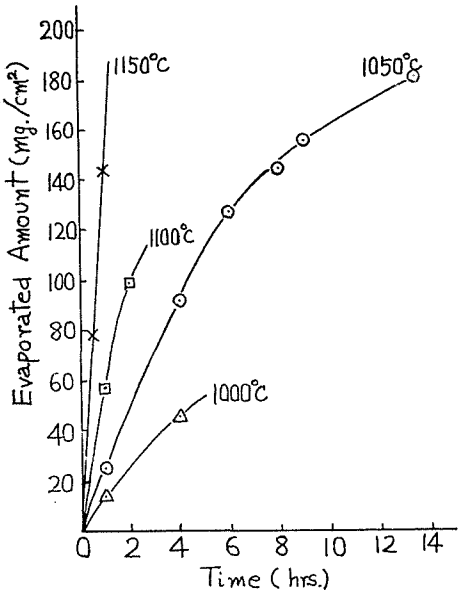

Fig. 5. Time Dependence of Evaporated Amount of Flux

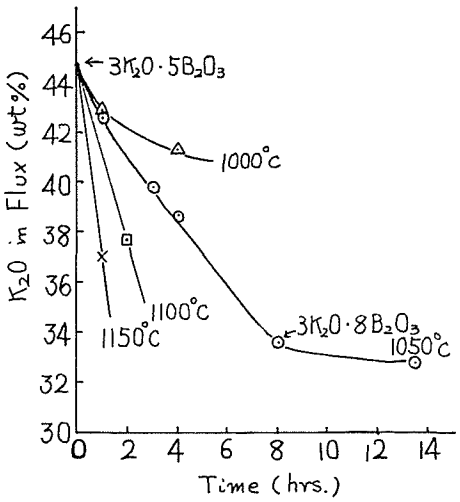

Fig. 6. Time Dependence of Composition Change of Flux

この結果，蒸発初期においては，融剤は一定速度で蒸発するが，次第にその速度は減少する。一方，融剤組成中の K_2O 量は B_2O_3 量に比して次第に少なくなり，1050°C では 5 時間位まではその変化率はほぼ一定であるが，以後は K_2O の蒸発量は次第に小さくなり，K_2O 量が 34% 以後の変化は非常に小さい。この組成は $3K_2O \cdot 8B_2O_3$ 附近であった。これらから，この蒸発機構が表面蒸発律速であるとすれば，蒸発表面積は一定であることから，蒸発速度の減少は溶融量の減少によると考えられるが，実際には融剤の組成変化が大きいために拡散の影響が大きいものと考えられる。このことを融剤の粘度変化から考察するために，K_2O-B_2O_3 系の粘度曲線を Fig. 7 に示した。

これから，B_2O_3 に K_2O を増加させると粘度は低下するが，さらに増加により逆に粘度が増加して，12～13 mol % 附近では粘度は最大となり，以後は K_2O の増加にしたがって小さくなる。この粘度の最大となる組成附近は，B_2O_3 系ガラスの蓄積域と切断域の限界と考えられる。

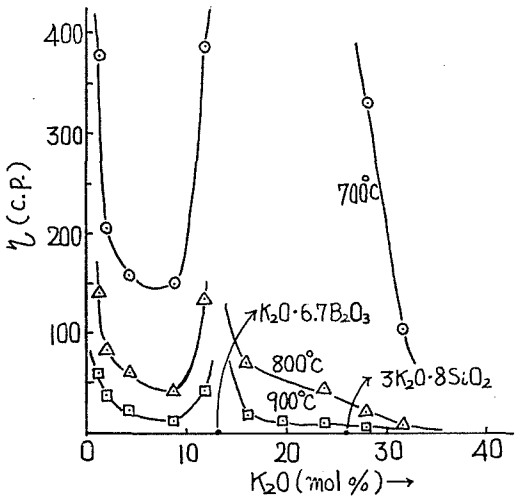

Fig. 7. Viscocity of System K_2O-B_2O_3

この実験の組成変化から考えると，3 K_2O·8 B_2O_3 組成附近からの変動は非常に小さいが，これは K_2O 27 mol % 附近である。このことは Fig. 7 からは 1050°C ではこの組成附近ですでに粘度の変化の比較的大きい領域に入っていると予想されるので，蒸発は拡散の影響が大きいことが予測され，これが蒸発速度の減少に影響しているものと思われる。

2·5 温度の結晶化えの影響

2·3 と同一方法で 1100°C の温度をえらび，このとき融剤と非繊維状晶の比を 3 : 1～1 : 2 の範囲に変化させた結果を Table 2 に示した。

Table 2. Effect of Weight Ratio of Flux to Raw Materials on Crystallization at 1100°C

Flux/R. M. (wt.)	Mean Length (mm)	Mean Width (μ)	Evaporated Amount (%)	Observation
3/1	—	—	7.88	no crystal separated
2/1	—	—	6.29	micro-crystal
1/1	0.8	120	5.18	pillar-shaped crystal, max. 2 mm in length
1/2	0.1-0.2	70	8.45	pillar-shaped crystal, 15-20 μ in width, a few crystal precipitated

この結果，1100°C においても，1050°C より蒸発量は大きいが，比 1 : 1 のときもっとも長繊維がえられる。しかしこのときは，1050°C の場合に比して一般に繊維は太く柱状晶となりやすい傾向がある。これはこの結晶の繊維軸方向の生長速度に適する蒸発速度以上となると，軸に垂直方向の生長速度が相対的に大きくなることによると考えられ，1100°C の温度は蒸発速度が大きすぎて繊維状晶の生成には適当でないように考えられる。つぎに 1050°C と 1100°C の両温度における融剤蒸発量と，融剤と非繊維状晶の重量比の関係を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 と Table 1 および Table 2 から，好結果のえられた条件は蒸発量が小さい比の処であることがわかる。比が大きいときは前述のような理由で細繊維がえられにくいが，比が非常に小さくなると非繊維状晶の溶解速度が小さくかつ均質な溶融体がえられにくくなり，部分的に粘度がかえって小さい部分を生じ，蒸発速度はかえって大きくなり，同様の理由で柱状晶が析出したものと考えられる。

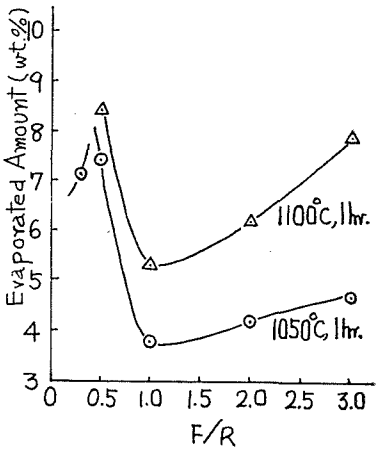

Fig. 8. Evaporated Amount vs. Weight Ratio of Flux to Raw Materials

3. 結　　論

K_2O–B_2O_3 系融剤を用い蒸発法によってチタン酸カ

リ繊維を合成するときの可能性について実験を行なってつぎの結果をえた。

1. K_2O-B_2O_3 系状態図から考えて，$3K_2O \cdot 5B_2O_3$ 組成のものを使用したが，一定温度下で溶剤を蒸発するにつれて組成変化がおこる。この組成変化は $3K_2O \cdot 8B_2O_3$ 組成附近から変化は小さくなるが，これは融剤の粘度の増加によるものである。したがって，この融剤を用いるときは比較的短時間に合成可能な条件が適当である。

2. 処理温度が高いほど当然蒸発量は大きいが，このとき蒸発速度が大きすぎる温度で合成を行なうと，繊維軸に垂直な方向の生長速度が大きくなって柱状晶を生成しやすくなる。この実験では，1050°C またはそれ以下の温度で比較的蒸発速度のおそい温度条件が適当である。

3. 融剤と非繊維状晶の比は，大きすぎると蒸発量が大きく，かつ溶解量も大きいため短時間に長繊維はえられにくく，また小さすぎると溶解量および溶解速度も小さいため溶融体の不均質性を生じて蒸発量がかえって大きくなり長繊維はえられにくい。この実験条件下では重量比 1:1 附近が好結果がえられる。

4. この実験条件範囲内では，温度 1050°C，融剤と非繊維状晶の重量比 1:1 の条件下で 5 mm/hr. までの生長速度で繊維状晶を生成することが可能であった。

文　献

1) Gier, T. E.: U. S. P. 2, 833, 620 (1958).
2) 滝　貞男・田中桂子: 工化, **66**, 417 (1963-4).
3) 橋本甲四郎・柳田博明・菅谷和博: 日本化学会第 17 年会講演.
4) Berry, K. L.: U. S. P. 2, 841, 470 (1958).
5) 斎藤　肇・田草川信雄: 工化, **67**, 297 (1964-2).
6) 舟木好右衛門・佐伯雄造: 工化, **59**, 1291 (1956-11).
7) Rollet, A. P.: Compt. rend., **200**, 1764 (1953).
8) Kolthoff, I. M.: Sandell, E. B.: Textbook of Quantitative Inorg. Analysis, p. 398.

附記: この研究は昭和 39 年 9 月日本化学会北海道支部大会で講演した。また，実験に協力された山田栄一君に謝意を表する。　(昭和 40 年 1 月)