

原著論文

火炎溶融法による β - Al_2TiO_5 単結晶の育成

川南修一^{1,2,*}, 高橋真紀², 望月圭介², 安達信泰¹, 太田敏孝¹

¹名古屋工業大学先進セラミックス研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭が丘 10-6-29

²株式会社信光社, 247-0007 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷 2-4-1

Crystal Growth of β - Al_2TiO_5 by the Flame-Fusion Method

Shuichi KAWAMINAMI^{1,2,*}, Maki TAKAHASHI², Keisuke MOCHIZUKI², Nobuyasu ADACHI¹, Toshitaka OTA¹

¹Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

²Shinkosha Co., Ltd., 2-4-1 Kosugaya, Sakae-ku, Yokohama, Kanagawa 247-0007

Received October 7, 2013; E-mail: kawaminami@shinkosha.com

β - Al_2TiO_5 single crystals were grown by the Flame-Fusion Method (FFM). The grown crystal was build up with aggregate of needles directed parallel to the *c*-axis which equal to the growth direction. When crystal was grown in H_2 rich atmosphere, a secondary phase formed. In Al rich compositions, the secondary phase also formed. It might be an intermediate compound as $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ or $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$. On the contrary, in Ti rich compositions, viscosity of the melt was decreased and the melt on the top of boule was run down.

Key Words: Flame-Fusion Method, Al_2TiO_5 , Single Crystal, Al/Ti Ratio in Al_2O_3 - TiO_2 System, $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, Growth Direction

1. 緒言

チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) は耐火材として有用な材料であり, その合成や結晶構造などについて多くの研究がなされている[1-7]。 β - Al_2TiO_5 は斜方晶の擬ブルッカイト構造をとり, 熱膨張の異方性が大きく, *c* 軸方向(軸の取り方は JCPDS 41-0258 に準ずる)で負の熱膨張を示す[5-7]。その焼結体であるセラミックスは低熱膨張の耐熱衝撃性材料として工業的に利用されている[8,9]。しかし約 900 °C~1200 °C の温度で分解し Al_2O_3 と TiO_2 が生成することから, その分解を防止することが試みられている[10-16]。また Al_2TiO_5 - Al_2O_3 系の組成は, 共晶温度が約 1800 °C と高いことから, 耐火材料としても有望なため最近でもいくつかの研究がなされている[17-19]。このように β - Al_2TiO_5 結晶は, 異方性が大きく熱的に不安定であることから, 単結晶を育成したという報告はほとんどない。

火炎溶融法(Flame-Fusion Method, 以下『FFM』と略す。)は, 発明者の名からベルヌーイ法とも呼ばれており, 重要な結晶育成方法の一つである。百年以上も前に発明された方法で, 今日でも腕時計用サファイアをはじめとして, ルチル(TiO_2)やチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)などの結晶育成に利用されている。FFM はるつぽを必要としない, 装置が簡易である, 短時間で育成できる, 組成変更が容易であるなど, コスト面で優れた育成方法である。また FFM は結晶の冷却速度を早くすることが可能なため, β - Al_2TiO_5 を分解せずに冷却できる可能性がある。そこで本研究では, FFM により β - Al_2TiO_5 単結晶を育成することを試みた。

2. 実験

Fig.1 に FFM の概略図を示す。 γ - Al_2O_3 (99.99 %) とルチル型 TiO_2 (99.99 %) 粉末をボールミルで乾式混合し, メッシュパスし FFM 原料とした。一部の実験については原料粉末を

1300 °C, 10 h 仮焼し FFM 原料とした。これら原料粉末のゆるめ高密度をパウダテスタ(ホソカワミクロン製)にて測定した。FFM による育成は水素過剰の場合 H_2 : 15~25 LPM, O_2 : 5~10 LPM, 酸素過剰の場合 H_2 : 8~18 LPM, O_2 : 7~12 LPM の範囲でプログラムにてガス量を調整した。また結晶の引き下げ速度は $8 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ とした。通常の実験ではシードを使用せずチョッピング棒法[20]と呼んでいる, 原料を降り積もらせ円錐状になった頂点から結晶を成長させる方法で育成した(Fig.2)。

育成した結晶は X 線回折装置(RIGAKU Smart Lab)で成長方位, 格子定数等を測定した。格子定数は粉末法で Si を内

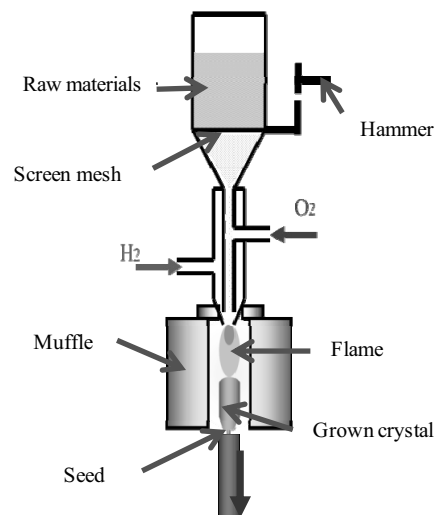


Fig.1 Schematic illustration of the Flame-Fusion Method.

部標準に用い、最小二乗法で算出した。

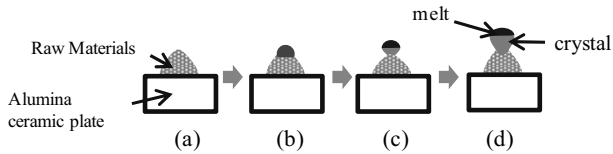


Fig.2 Schematic illustration of the "Chopping-Stob Method"; (a) the raw materials accumulate conically on alumina ceramic plate, (b) the top of the cone melts, (c) the top part crystallizes to form a seed, (d) crystal growth proceeds.

3. 実験結果および考察

3.1 原料粉末の仮焼および育成雰囲気の影響

Fig.3 に混合粉末と仮焼粉末を原料として、酸素リッチ雰囲気と水素リッチ雰囲気で育成した結晶の写真を示す。また Fig.4 に雰囲気を変更して育成した結晶の粉末 X 線回折データ (XRD) を示す。

FFM 原料として γ - Al_2O_3 と TiO_2 (ルチル) の混合粉末を使用した場合、 γ - Al_2O_3 原料の嵩密度は $0.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 TiO_2 原料は $0.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、FFM で原料を落下させる場合の組成変動の影響、融点の違いによる変動などが懸念されたため、原料混合後仮焼についても検討した。分解温度とされている $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ より少し高い $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 h 仮焼すると、 β - Al_2TiO_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 が検出され、 β - Al_2TiO_5 単一相にはなっていないが、粉体特性が大きく変化した。仮焼粉末の嵩密度は $1.61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、混合粉末の嵩密度 $0.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と比べ大きく、粒成長が進んでいた。そのため、原料の落下条件を大幅に変更する必要があった。

育成した結晶は O_2 過剰雰囲気の場合、混合粉末、仮焼粉末いずれの場合も単一相になっていて、仮焼の効果は特に見られなかった。したがって、以後の実験は混合粉末で実施した。

Fig.3 に示すように、育成した結晶はいずれも黒色をしていた。これは TiO_2 単結晶や SrTiO_3 単結晶の場合と同様、高温では Ti^{3+} が混在しているためと思われる。また水素過剰雰囲気では、燃焼炎は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の雰囲気となっていることから、育成中の酸素分圧はエリンガム図より 10^{-7} atm 程度と見積もれ、弱還元雰囲気であると考えられる。一方、酸素過剰雰囲気では、 O_2 と H_2O が共存する雰囲気中で O_2 分圧はおおよそ 0.2 atm であり大気中と同程度の酸素分圧であると考えられる。

酸素過剰雰囲気中で育成した場合には β - Al_2TiO_5 単一相であったが、水素過剰雰囲気中で育成した場合、第 2 相が確認された。この第 2 相のピークの一部は α - Al_2TiO_5 相 (JCPDS 18-0068) と一致していた。D. Goldberg ら [21] の相図によると α 相は β - Al_2TiO_5 の高温相である。S. Hoffmann ら [1,2] の研究によると、中間化合物である $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (ICDD 04-011-9466) や $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ (ICDD 04-011-8572) の存在が報告されていて、第 2 相のピークはこれらのピークとほとんど一致していた。しかしこれら Al リッチ相は主ピークの位置が近く、いずれであるかは明らかではない。さらに In-Ho Jung ら [17] による相図からは、 $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ よりもさらに Al リッチの Al_4TiO_8 相である可能性もあるが、 Al_4TiO_8 相については確認されていない。In-Ho Jung らの研究によると、酸素分圧が 10^{-7} atm の場合には Ti_2O_3 と TiO_2 の割合はおおよそ 1:9 であり、チタン酸化物の融点は低下し、 Al_2TiO_5 の融点も空気中では $1846 \text{ }^\circ\text{C}$ であるのが約 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ になるとしている。さらにこの時の融液からの

初晶はコランダム (α - Al_2O_3) になると報告している。そのためコランダムが先に析出し、コランダムと融液の反応により $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ または $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ が晶出することが考えられる。Fig.4 に示す水素過剰雰囲気中で育成した結晶の粉末 XRD において、第 2 相に加えわずかではあるが TiO_2 が生成していることから、第 2 相は高温相ではなく Al リッチの中間相であると考えられる。

結晶の上面を観察すると、酸素リッチ雰囲気中で育成した結晶は固化した部分に気泡が多く存在している。これに対し水素リッチ雰囲気中で育成した場合には、気泡は少なかった (Fig.3)。酸素リッチ雰囲気での育成では融液から時々気泡が出ているのが観察され、固化したときに泡が内包されたものと思われる。これに対し水素過剰雰囲気の育成では、析出した結晶と融液が共存する状態で固化するため泡の生成が少なくなったものと考えられる。

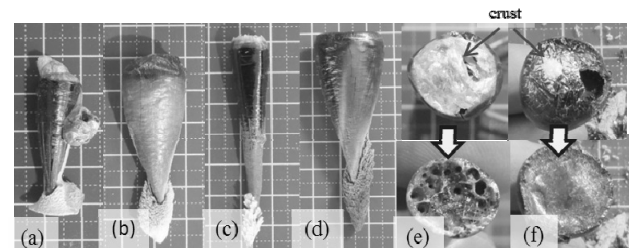


Fig.3 Crystals grown under various atmosphere and raw materials. (a) Grown in O_2 rich atmosphere using mixed powder, (b) grown in H_2 rich atmosphere using mixed powder, (c) grown in O_2 rich atmosphere using calcined powder, (d) grown in H_2 rich atmosphere using calcined powder, (e) grown in O_2 rich atmosphere using mixed powder, voids were seen in removed the crust, (f) grown in H_2 rich atmosphere using mixed powder, voids were less than O_2 rich boule.

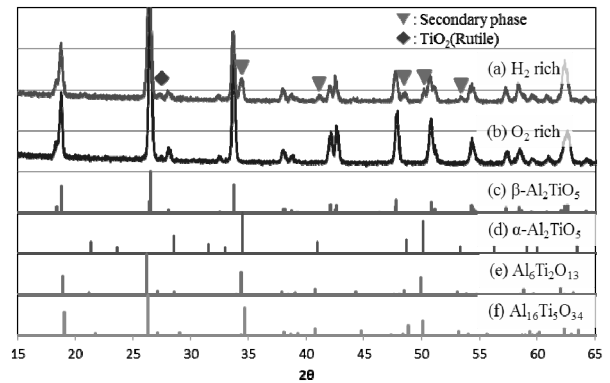


Fig.4 Powder XRD patterns, (a) grown in H_2 rich atmosphere, (b) grown in O_2 rich atmosphere, (c) β - Al_2TiO_5 , (d) α - Al_2TiO_5 , (e) $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ [1] and (f) $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ [1].

3.2 結晶のキャラクタリゼーション

育成した結晶について成長方位を調査した。Fig.5 に成長方向に平行と垂直な断面の XRD パターンを示す。成長方向に垂直な面では (002) のピークが、成長方向に平行な面では (240) のピークが確認された。成長方向に垂直な切断面における (002) のピークは分離していたが、これは少しチルトした面の反射によるものと考えられる。また成長方向に平行な面では、(240) 以外に、(430)、(250)、(200) 等が確認できた。以上のことから、結晶は c 軸と平行に成長しているが、結晶は

育成方向と平行に針状または柱状に破断し、劈開面は(240)面など様々な面があることがわかった。Fig.6 にそのイメージを示す。このような針状結晶の集合体となったのは、チョッピン棒法では結晶が最も成長しやすい方位に自由に成長していると考えられるが、核が複数生成するために少しずつ角度のずれた針状結晶が複数生成したものと考えられる。

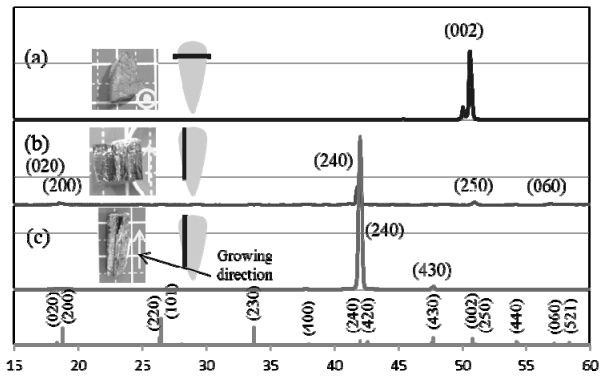


Fig.5 XRD patterns of cross-sectional surfaces, (a) cut surface perpendicular to growing direction, (b) and (c) fractured surfaces parallel to growing direction.

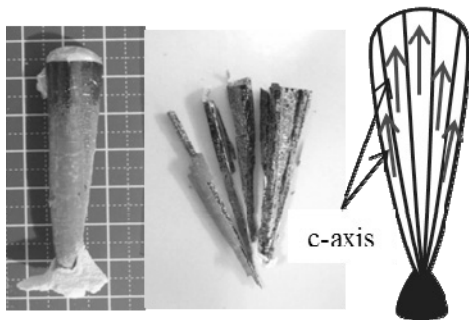


Fig.6 Image of crystal growth. Needle or pillar crystals were aggregated into bulk.

Fig.7 に示す破断面の写真から、内部に気泡やクラックが存在しているのがわかる。FFM では結晶上部に火炎が吹き付けられているためメルト層が形成されていて、 Al_2O_3 はその厚みが薄いのにに対し TiO_2 や SrTiO_3 は比較的メルト層が厚いことがわかっていて、 Al_2TiO_5 の場合も TiO_2 などと同様メルト層の厚みは比較的厚く、目視でメルト層から気泡がはじけるのが観察された。これはメルト内部からガスが排出されたものと考えられ、一部の気泡はメルト内部に閉じ込められたものと推察される。クラックは多数の針状又は柱状の結晶が少しずつ異なった角度で密集していて、 a 軸方向の熱膨張係数 ($9 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) と b 軸方向の熱膨張係数 ($18 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) も大きく異なることから[6]、冷却時にクラックが発生したものと考えられる。 H_2 過剰雰囲気中で育成した場合には内部の気泡は減少しているが、前述の通り固体と液体が共存する状態から固化したためであると考えられる。これは Fig.7(e) に示すように、 1600°C で熱処理すると白い部分と黒い部分のまだらな組織になり、これは第 2 相や界面から分解が起こったためであると考えられる。

育成した結晶をシードにして育成することも試みたが [Fig.7(f)], 単一のバルクは得られず、シードを使用しない場合と大差のない結晶の集合体であった。これはシードが複

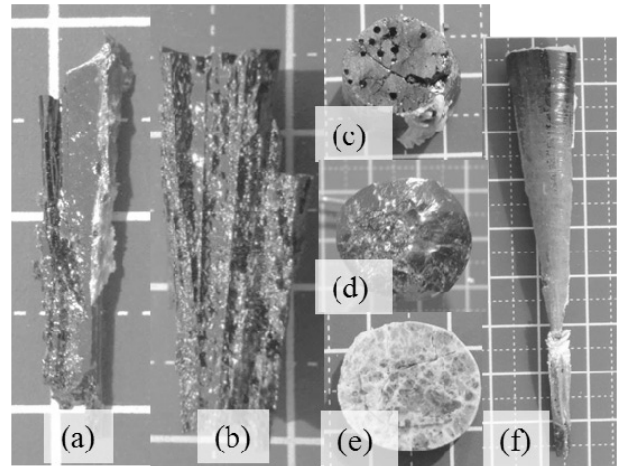


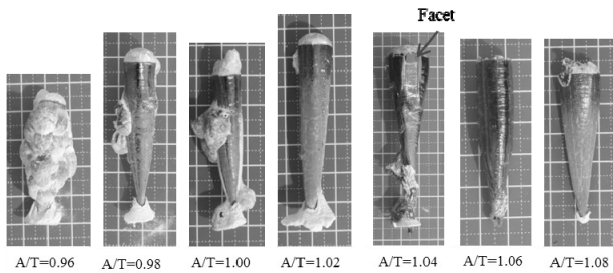
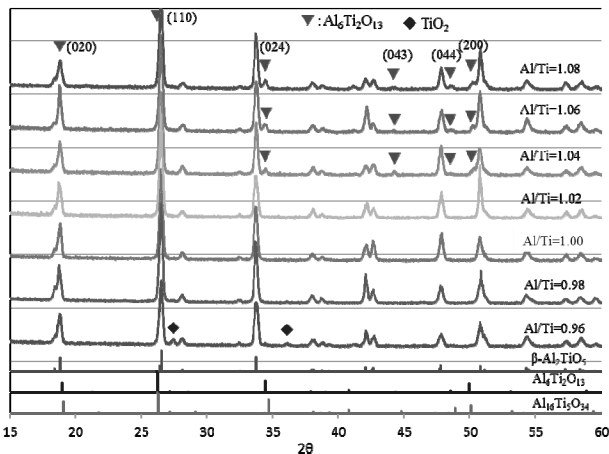
Fig.7 Fracture or cut surfaces and boules using seed crystal. (a) Fracture surfaces, cleavage were seen on (100) surface, (b) fracture surface, tilted pillar were grown in the middle of growing, (c) cross-sectional view (cut surface) grown in O_2 rich atmosphere, (d) cross-sectional view grown in H_2 rich atmosphere, (e) grown in H_2 rich atmosphere and annealed at 1600°C , 5h, in air, (f) boules using seed crystal.

数の結晶の集合体であること、メルト内部に気泡が多く存在しそこから新たな核が生成するためであると考えられる。このことは Fig.7(b) において、途中から少しチルトした結晶が成長している様子からも推察される。

3.3 Al/Ti 比を変更した結晶育成

Al/Ti 比を 0.96~1.08 まで変化させて酸素リッチ雰囲気中で結晶育成を試みた。育成した結晶を Fig.8 に、粉末の XRD パターンを Fig.9 に示す。Ti リッチの組成では、育成中にメルトが流れやすく結晶育成が困難であった。これは、相図 [1,9,17] からわかるように Ti リッチ側のメルトの融点は 1700°C と低いためであると考えられる。一方 Al リッチにした場合、育成中のメルトの流れが抑えられ、ファセット面を持つ結晶を育成することができた。しかし、Al/Ti = 1.04 より Al リッチの場合には、粉末 XRD において第 2 相が観察された。この第 2 相は水素過剰雰囲気中で育成した場合と同様、 $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 相 (JCPDS 18-0068) のピークと一致した。Al リッチの場合、酸素分圧が $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ であれば、共晶点は 1835°C で Al_2TiO_5 の融点である 1846°C とほとんど変わらない[17]。そのため育成中、結晶成長部のメルトは流れにくく、一見するとファセット面の出たバルク結晶が得られたように思われた。これは $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスを融液から生成した報告[18]と同様、複数の結晶相の混合物であると考えられる。

Al リッチで生成した第 2 相は、高温相といわれている α 相のピークと一致しているが、S. Hoffmann らが報告している [1,3] $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ のピークとも一致している。彼らの報告では $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ は $a = 0.3633$, $b = 0.9322$, $c = 1.249 \text{ nm}$ の斜方晶である。4 つの強度の高い XRD パターンのピークがあり、2 つ [格子定数より計算した (020) : $2\theta = 19.0$, (110) : $2\theta = 26.3$] は β 相の主ピークとほとんど重なっており、残り 2 つ [(024) : $2\theta = 34.5$, (200) : $2\theta = 50.2$] のピークは α 相としているメインピークと一致した。Fig.9 に $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (ICDD04-011-9446) および $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ (ICDD 04-011-8572) を示すが、第 2 相のピークとよく一致していることから、第 2 相は高温相である α 相ではなく、 $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ または $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ であると考えられる。

Fig.8 Al_2TiO_5 crystals grown at various Al/Ti ratios.Fig.9 Powder XRD patterns of crystals changed Al/Ti ratio. Miller indexes indicate $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (ICDD 04-011-9446).

Al/Ti 比を変えて育成した結晶の格子定数を各組成 2~3 試料ずつ測定した結果を Fig.10 に示す。b 軸の格子定数が Al リッチになるにつれ少し小さくなる傾向が見られたが、それ以外は Al/Ti 比による違いはほとんどなかった。これは Al/Ti 比が化学量論比からずれる場合には異相が生成するため、格子定数の大きな変化はなかったためと考えられる。Al/Ti 比を一元配置実験として分散分析により信頼区間を推定すると、Al/Ti = 1.00 の時、 $a = 0.9432 \pm 0.0006$ nm, $b = 0.9640 \pm 0.0002$ nm, $c = 0.3595 \pm 0.0002$ nm であった。JCPDS 41-0258 では、 $a = 0.9439$, $b = 0.9647$, $c = 0.3592$ であり、 a および b は JCPDS の値より少し小さく、逆に c は少し大きい結果であった。また Morosin らの報告[5]では $a = 0.9429$, $b = 0.9636$, $c = 0.3591$ であり、これと比較するとすべての軸で少し大きい値が近い値であった。しかし S. I. Norberg ら[4]の報告している $a = 0.9445$, $b = 0.9653$, $c = 0.3605$ と比べるといずれも少し小さい値であった。結晶が黒色をしており酸素欠損の影響で数値が異なっている可能性があるため同じ粉末を 700 °C 大気中でアニールして測定したところ、粉末は白色になったが、格子定数は変化しなかったことから、酸素欠損や Ti の価数による格子定数の違いではないと考えられる。今回測定した格子定数は中村らの報告 $a = 0.9432$, $b = 0.9639$, $c = 0.3594$ [6]と最も近い値であった。中村らは固相反応で作製した試料を粉末 X 線回折でリートベルト解析により求めているが、Norborg らはアークイメージ炉でメルト後固化した試料を単結晶構造解析による手法で求めており、試料作製、解析方法の違いにより結果が異なったものと考えられる。

3.4 熱処理による変化

育成した結晶は黒色で不透明であったため、無色化するための熱処理について検討した。分解温度より高い 1300 °C、

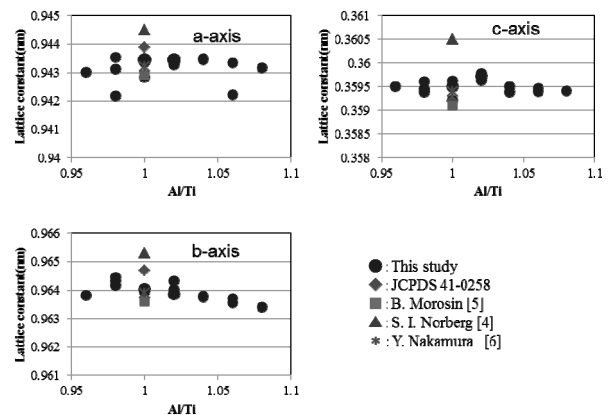


Fig.10 Lattice constant of grown crystals.

分解が予想される 1000 °C、および 800 °C で 120 h 熱処理した後の写真と粉末 X 線回折パターンを Fig.11 に示す。1300 °C では昇降温時に分解温度を通過するため表面が少し白くなっていたが、XRD でアルミナやルチルのピークは認められなかった。しかし黒色は抜けず、透明にはならなかった。1000 °C 処理の場合は、全体が白色になり XRD でアルミナとルチルのピークが認められ、 $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ のピークは消失し完全に分解していた。800 °C で処理した場合は、表面はわずかに白くなっていたが、透明化はごく先端部分などに限られ、XRD でアルミナ、ルチルは検出されなかった。800 °C においては、熱力学的に分解する温度であるが分解反応速度が遅く、ほとんど分解しなかったものと考えられる。これらの結果は、Fig.7(e) に示す第 2 相が混在している場合や粉末を 700 °C で処理すると白色化する結果と比べても、結晶内部への酸素拡散は進行が非常に遅いことが考えられる。

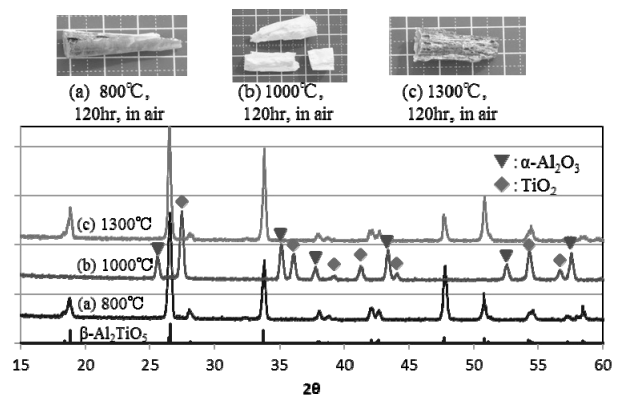


Fig.11 Heat treated boules and its powder XRD patterns.

4. 結論

$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 単結晶を FFM により育成した。 Al_2O_3 と TiO_2 の混合粉を原料として、酸化炎中で育成することにより、単一相の結晶を得ることができた。堆積した粉末から自由に成長させた場合、その成長方位は c 軸方向であり、育成方向と平行に劈開する針状結晶の集合体を得られた。原料の Al/Ti 比については、単一相が得られる組成範囲は Al/Ti = 0.98~1.02 に限定されていた。Ti リッチ組成では融液の融点が低くなり融液が流れやすく結晶育成が困難であった。一方、Al リッチ組成にした場合、外観上ファセットが見られるバルク形状に

なったが、 $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ または $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$ と考えられる異相が生成し、単一相が得られなかった。育成した $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ 単結晶の格子定数は、 a , b は JCPDS 41-0258 の数値より少し小さく、逆に c は少し大きな値であった。

References

- 1) S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2897.
- 2) S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, *J. Electroceram.*, **2006**, 16, 327.
- 3) S. T. Norberg, S. Hoffmann, M. Yoshimura, N. Ishizawa, *Acta Crystallogr.*, **2005**, C61, i35.
- 4) S. T. Norberg, N. Ishizawa, S. Hoffmann, M. Yoshimura, *Acta Crystallogr.*, **2005**, E61, 1160.
- 5) B. Morosin, R. W. Lynch, *Acta Crystallogr.*, **1972**, B28, 1040.
- 6) Y. Nakamura, Y. Fujimori, *Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science*, **2008**, 4P010.
- 7) R. D. Skala, D. Li, I. M. Low, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**, 29, 67.
- 8) I. J. Kim, L. J. Gauckler, *J. Ceram. Process. Res.*, **2008**, 9, 240.
- 9) I. J. Kim, *J. Ceram. Process. Res.*, **2010**, 11, 411.
- 10) E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1980**, 63, 355.
- 11) V. Buscaglia, P. Nanni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 2645.
- 12) S. Djambazov, D. Lepkova, I. Ivanov, *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 2521.
- 13) T. S. Liu, D. S. Perena, *J. Mater. Sci.*, **1998**, 33, 995.
- 14) R. W. Grimes, J. Pilling, *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 2245.
- 15) I. M. Low, D. Lawrence, R. I. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 2957.
- 16) I. M. Low, W. K. Pang, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **2013**, 49, 48.
- 17) I. H. Jung, G. Eriksson, P. Wu, A. Pelton, *ISIJ Int.*, **2009**, 49, 1290.
- 18) S. Abali, *J. Ceram. Process. Res.*, **2011**, 12, 21.
- 19) M. H. Berger, A. Sayir, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2008**, 28, 2411.
- 20) <http://jacg.gakushuin.ac.jp/jacg/>.
- 21) D. Goldberg, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **1968**, 5, 181.