

チタン酸アルミニウムの高温における結晶構造

(日本大学大学院総合基礎科学研究科) ○中村優里亜, 藤森裕基

【序】チタン酸アルミニウム(Al_2TiO_5)は、低熱膨張かつ熱衝撃耐性の高いセラミックス材料の一つである。室温および 600°C における粉末 X 線回折(XRD)実験から、結晶構造は斜方晶系 $Cmcm$ であり、熱膨張に異方性を持つことが知られている[1,2]。また、空气中 $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ で酸化アルミニウム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)と二酸化チタン(TiO_2)に分解することも知られている[3-7]。しかし、高温における物性変化や分解メカニズムに関する詳細な研究はほとんど行われていない。そこで本研究では結晶構造の温度依存性や分解に関する知見を得ることを目的とし、 Al_2TiO_5 の室温から 1200°C における XRD 測定を行った。

【実験】 Al_2TiO_5 の合性には固相反応法を用いた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (STREM CHEMICALS 社製、99+%)と TiO_2 { Rutile 型(4%Anatase 含む)、和光社製、99.9%} をモル比 1 : 1 でエタノール中で湿式混合した後、 100°C で 24 時間乾燥させた。この混合物を高圧下でペレット状に成形し、電気炉を用いて 1500°C で 2 時間焼結した。室温で粉碎・混合・成形し、再び 1500°C で 2 時間焼結した。XRD 測定は RIGAKU 社製 RINT-2500 用い、室温から 1200°C まで、 200°C 毎に測定した。測定は 0.02°C ごとに 2 秒間積算を行い、セルには Al_2O_3 セルを用いた。格子定数や原子位置の決定は RIETAN-2000 を用いた Rietveld 解析により行った。

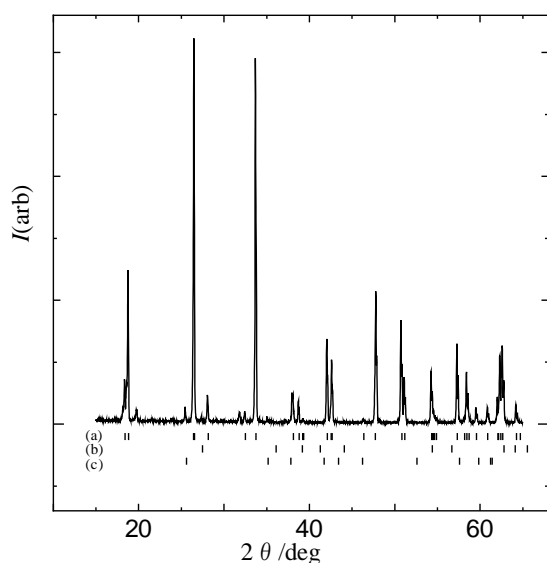


Fig. 1. XRD pattern of Al_2TiO_5 at room temperature. (a), (b), and (c) represent the XRD patterns of Al_2TiO_5 , TiO_2 , and Al_2O_3 , respectively.

【結果・考察】Fig. 1 は本研究で合成した Al_2TiO_5 の室温 XRD 測定によって得られた回折パターンを示す。回折パターンの下部に Al_2TiO_5 (a)、 TiO_2 (b)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c)の回折位置をそれぞれ示した。原料である TiO_2 、

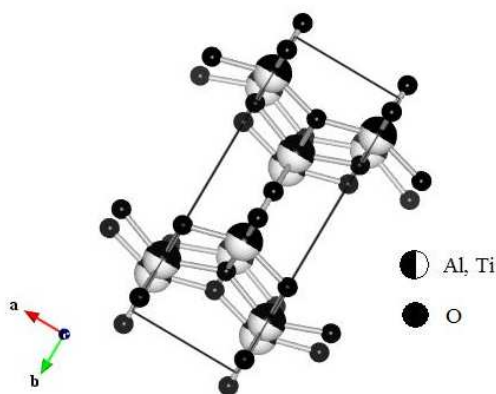


Fig. 2. Crystalline structure of Al_2TiO_5 .

α - Al_2O_3 による回折ピークは観測されず、 Al_2TiO_5 が合成できたことを示している。得られた格子定数は $a = 0.3594 \text{ nm}$ 、 $b = 0.9432 \text{ nm}$ 、 $c = 0.9639 \text{ nm}$ であり、Morosin らにより得られた結果[1]と一致した。Fig. 2 は本解析により得られた結晶構造を c 軸方向から見た図を示す。 b 、 c 軸方向には Al 、 Ti の歪んだ八面体が繋がり、 a 軸方向には隙間が存在する構造である。200、400、600、800、1000、1200 $^\circ\text{C}$ においても同様の測定を行った。Fig. 3 は高温 XRD 測定結果から Rietveld 解析によって得られた格子定数の温度依存性を示す。図中の●が a 軸、■が b 軸、▲が c 軸の結果である。温度上昇に伴い a 軸は収縮し、 b 、 c 軸は膨張することが見出された。 a 、 b 、 c の線膨張率 α はそれぞれ、 -1.7×10^{-5} 、 9.1×10^{-7} 、 $1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、であった。温度の上昇に伴い、 bc 面内で膨張がおこり、 a 軸方向にある隙間が押しつぶされるために、 a 軸が収縮するのではないかと考えられる。800 $^\circ\text{C}$ 以上では、 Al_2TiO_5 の分解が始まった。分解生成物は XRD 測定の結果から原料である TiO_2 、 α - Al_2O_3 であることが同定された。Fig. 4 は得られた格子定数の値から計算した単位格子体積の温度変化を示す。 Al_2TiO_5 では格子定数の温度依存性に異方性があるが、単位格子体積は温度上昇に伴い膨張することが見出された。最小二乗法により得られた体積膨張率 β は $2.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。

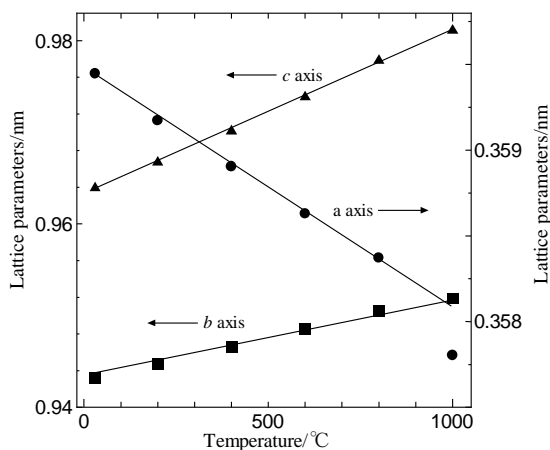


Fig. 3. Temperature dependences of the lattice parameters, a , b , and c .

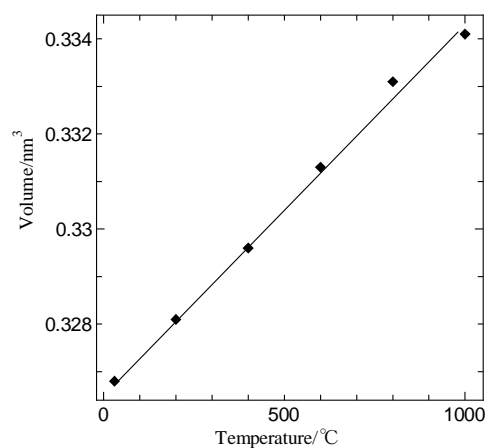


Fig. 4. Temperature dependence of the unit cell volume.

【謝辞】 XRD 測定にご協力いただいた日本大学大学院総合基礎科学研究科の橋本拓也教授に感謝いたします。

【参考文献】 [1] B. Morosin, R.W. Lynch, Acta Crystallogr. B28 (1972) 1040. [2] A.E. Austin, C.M. Schwartz, Acta Crystallogr. 6 (1953) 812. [3] H. A. J. Thomas, R. Stevens, Br. Ceram Trans. J. 88 (1989) 144. [4] G. Tilloca, J. Mater. Sci. 26 (1991) 2809. [5] E. Kato, K. Daimon, Y. Kobayashi, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 355. [6] R. W. Grimes, J. Pilling, J. Mater. Sci. 29 (1994) 2245. [7] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 69.