- 16) A.E. Owen, *The Glass Industry* **48** [11] 637-42, 58; [12] 695-99 (1967).
- 17) G.S. Snow, *J. Electrochem. Soc.* **115** [4] 437-38 (1968).
- 18) G.L. Sewell, *Phys. Rev.* **129** [2] 597-608 (1963).
- 19) H. Fröhlich, "Theory of Dielectrics", Oxford at the Clarendon Press (1958).
フレリッヒ, 永宮ほか訳, "誘電体論" 吉岡書店 (1963).
- 20) T. Allersma and J.D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.* **47** [4] 1406-09 (1967).
- 21) H.R. Killias, *Phys. Letters* **20** [1] 5-6 (1966).
- 22) J.M. Stevels, "The Electrical Properties of Glass", *Handbuch der Physik* Vol. 20, p. 351 Springer-Verlag, Berlin (1957).
- 23) R.J. Charles, *J. Appl. Phys.* **32** [6] 1115-1126 (1961).
- 24) A.E. Owen, "Electric Conduction and Dielectric Relaxation in Glass", *Progress in Ceramic Science*, Vol. 3, p. 78 Pergamon (1963).
- 25) J.O. Isard, *Proc. Instn. Elect. Engrs.* 109 B, Sulp., **22**, 440-47 (1961).
- 26) G.W. Anderson, *J. Appl. Phys.* **39** [3] 1634-38 (1968).
- 27) A.I. Gubanov, "Quantum Electron Theory of Amorphous Conductor", Consultants Bureau, New York (1965).
- 28) 斎藤省吾, 宗像元介, 第2回窯業基礎討論会講演集 44-48 (1964).
(8/5/1968 受付)

硫酸アルミニウムの熱分解によるアルミナの生成過程*

加藤修三・伊賀武雄・佐野資郎・石井英一

(名古屋工業技術試験所)

Formation Process of Alumina by Thermal Decomposition of Aluminum Sulfate

By

Shūzō KATŌ, Takeo IGA, Shirō SANO and Eiichi ISHII

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya)

Thermal decomposition of aluminum sulfate into α -alumina was investigated by D.T.A., T.G.A., X-ray analysis and electron microscopic observation.

The results obtained were as follow:

Aluminum sulfate melted in its own water of crystallization when heated, and high viscous solution was obtained. This solution evaporated vigorously above 100°C. Bubble formation was observed because of difficulty in releasing water vapor due to high viscosity of the solution. Then the skeleton particles composed of the network of thin film layers were formed. They were decomposed to γ -alumina keeping this shape. The γ -alumina consisted of very fine particles. A remarkable grain growth was observed together with transition to α -form. The transition initiated from a part of a skeleton particle with a rapid rate. From this fact, the rate controlling process may be the nucleation.

It was confirmed by the electron diffraction that the inside of the skeleton particle showed a high orientation because the transition and grain growth proceeded from one or a few nuclei.

[Received Sept. 3, 1968]

1. ま え が き

活性の大きな粉体の調製法には通常熱分解,あるいは還元法が用いられる。酸化物粉体の場合には主として塩の熱分解によって製造しているが,塩の種類によってえられる粉体の性質たとえば焼結性などは非常に差があ

る。これはできた粉体の形態,粒径およびその分布,格子欠陥の状態などが異なるためと思われる。これらの差の生ずる原因としては分解過程における物理的,化学的变化,たとえばもとの塩の結晶格子と一定の方位関係を保ったままの分解,分解過程の途中での中間結晶相の析出,熔融する場合などがあげられる。

硫酸アルミニウムを熱分解してえられる α -アルミナの粒子の形は特殊な形骸粒子であり,それに由来するいろいろな性質も他のアルミナと異なってくる。

* 既報のアルミナの焼結に及ぼす金属酸化物の影響(窯協 **72** [11-1] 204 (1964)),アルミナの表面粒成長に及ぼす金属酸化物の影響(窯協 **74** [3] 61 (1966))をそれぞれアルミナの焼結に関する研究(第1報),(第2報)として,本報をその(第3報)とする。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the materials by thermal decomposition of aluminum sulfate at several temperatures.

われわれは硫酸アルミニウムを分解してえられるアルミナが他のアルミナよりよい焼結性を示すことを見出したので、その原因を追求する研究の一環として、まず粉末の生成過程を調べ、ここに報告する。

2. 実験方法と結果

2.1 使用原料

原料は片山化学製試薬一級硫酸アルミニウムをもちいた。使用原料のX線回折図を図-1 a に示す。* 印をつけた回折線は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ であるが、残りの線については同定できなかった。ASTM カードには多数の含水硫酸アルミニウムが記載されているが、該当する化合物は見出されない。入荷時期の異なる原料についてもX線回折図に変化は認められなかった。

2.2 熱天秤、示差熱分析

含水硫酸アルミニウムは硫酸鉄¹⁾の場合と同様、加熱によって含有する結晶水に融解し、一時的に融液状態になる。このとき融液の粘性は高く、発生ガス（水蒸気）の離脱が困難であり、そのため脱水を終了した試料は多孔質の塊状である。この変化のようすを知るために熱天秤、示差熱分析を用いて追跡した。昇温速度はいずれも約 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ である。結果を図-2 に示す。脱水は二段に分かれ、重量減曲線、示差熱分析曲線とも比較的变化は少ない。重量減曲線から第一の脱水は15分子に相当し、第二段の脱水は3分子に相当することがわかった。また第一の脱水を終了した試料を途中で取り出してみたところ、すでに多孔質塊状であった。

885°C の吸熱と 1280°C の発熱はそれぞれ無水硫酸アルミニウムの分解と γ - α 転移によるものである。

2.3 X線回折

熱分解過程、転移過程で生ずる物質の同定を粉末X線

Fig. 2. DTA and TGA curves for aluminum sulfate.

回折法を用いて行なった。図-1 a~f にその結果を示す。b と c は熱天秤測定装置によって昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した試料であるが、 1000°C 以上で加熱処理した試料 (d~f) は焼結炉による分解、仮焼を経たものである（加熱速度は $3.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ）。第一段の脱水を終了した硫酸アルミニウムははっきりした回折線を示さず、僅かに低角度に18水塩の回折線の痕跡が認められる程度である（図-1 b）。

第二段の脱水を終了した試料は無水硫酸アルミニウムのみの回折線を示す（図-1 c）。無水硫酸アルミニウムは 800°C 前後で分解し、 γ -アルミナを生ずる（図-1 d）。この γ -アルミナはベーマイトを 500°C で分解してえられる γ -アルミナ²⁾ と同じである。 γ -アルミナの α 型への転移は 1100°C ぐらいから認められ、 1200°C 近くまで α 型と γ 型が共存する（図-1 e）。そして 1200°C で完全に α -アルミナになる（図-1 f）。なお、転移温度が示差熱分析の結果と異なるのは昇温速度その他の加熱条件が異なっているためであろう。

2.4 電子線回折

形骸粒子内部での配向性をしらべるために γ -アルミナと α -アルミナの制限視野電子線回折を行なった。用

Fig. 3. Electron diffraction patterns for the α and γ -alumina by thermal decomposition of aluminum sulfate.

いた電子顕微鏡は明石製作所 TRS-50 E1 である。

試料の大きさは数十 μ 程度の薄膜状であるので電子線が面に垂直に入射するように、試料を分散させた水滴をあらかじめ用意したコロジオン膜上にのせ、乾燥させたものを用いた。試料を分散させる際、超音波を用いると形骸粒子を破壊することがわかったので、試験管を手で振って分散させるだけにした。

γ -アルミナの回折像は視野をどれだけ絞ってもリングとなり、 N -パタンは認められない (図-3 (a))。

α -アルミナの回折像は図-3 (b) のように大部分は N -パタンの重視したものであるが、中には 図-3 (c), (d) のように重複しないパタンもえられる。視野を絞ることによりきれいな回折像がえられても、視野を広げるにつれて乱れてくることもしばしばある (図-3 (e))。

粒子の成長方向を知るために N -パタンの指数づけを行なった。カメラ長を補正するために試料に金を蒸着するとパタンが不明瞭になる。そこで別個に金蒸着膜だけの回折像をとり、それからカメラ長を概算した。 N -パタンについてはスポット間の間隔と点列間の角度を測定し、その両方から最も短い間隔を持つ点列と、その次に短い間隔を持つ点列の方向をそれぞれ確認した。確認にはステレオ投影図を用いたが、この方法は unnecessary 計算の手間が省け、しかも直観的であるので見落としもなく特殊な場合を除いて既知物質の指数づけには簡便な方法であると思われる。その結果、入射電子線に平行な晶帯軸

は各試料間で一定せず、粒子の成長方向の間に一定の関係は見られなかった。約 20 の試料について行なった指数づけの結果をステレオ投影図上に表わしたものを図-4 に掲げる。 γ 型と α 型の共存する試料についても回折を

Fig. 4. Combination of indices appeared in electron diffraction pattern for the α -alumina by thermal decomposition of aluminum sulfate (Combination of indices drawn by solid line between individual indices appeared as N -patterns).

行なったが、これにも特別な結晶方位関係は認められなかった。

2.5 電子顕微鏡観察

前節で述べたように超音波を用いて分散させると形骸粒子が破壊されるので、おもにフリカケ法によって観察試料を作製した。

γ -アルミナは数十 $\text{\AA}$ の微細な粒子の集合した薄膜状形骸粒子であり、中には単一粒子層からできているものも認められた (図-5 (a))。

γ - α 転移は形骸粒子内の一部から進行し、急激な内部粒子の成長を伴う (図-5 (b))。また 転移途中にある

粒子も多数観察したが、形骸粒子内部の核の発生は一ないし数ヶ程度でほとんど1ヶの核から進行していた。これは核生成速度に比較して転移速度の大きいことを意味している。

α -アルミナの粒子も形骸結晶の外形を保ち、転移後も変化しない。転移直後の内部粒子の大きさと形は転移前の形骸粒子の厚さに影響をうける。図-5 (c) は薄いとき、図-5 (d) は厚い場合を示す。

しかしほとんどの粒子が厚み方向には粒子が一重ないし数重の程度の薄膜状形骸粒子であり、形状もまゆ形粒子の連結した特徴のある形をしている (図-5 (e), (f))。

(a)

(d)

(b)

(e)

(c)

(f)

Fig. 5. Electron microphotographs for the alumina by thermal decomposition of aluminum sulfate at several temperatures.

3. 考 察

3.1 熱分解過程

アルミナ・セラミック用原料としては通常、バイヤー法アルミナあるいはこれを溶融して作った溶融アルミナが使用される。これらアルミナは分散させると角ばった塊状の単一粒子となる。これに対し硫酸アルミニウムを熱分解してえられた α -アルミナはこれらとまったく異なり、図-5 (c)~(f) に見られるように特殊な薄膜状の形骸粒子より成る。そこでまずこの形態の生成する過程について考察することにする。

薄膜状の形骸粒子は第一段の脱水が終了した時にはすでに生成していることは光学顕微鏡で確認した。したがってこの形骸粒子は第一段の脱水反応の時にできたものである。その生成の原因としては分解溶融時の液の性質によると考えられる。融解した含水硫酸アルミニウムは液の粘性が高く、発生ガスの脱出が妨害されることをさきに述べた。そのため多くの泡が発生し、発泡したままの状態分解が進行する。薄膜状形骸粒子が生成するのは脱水時の液の粘性が泡を生成し、泡をつぶさないで脱水するのに都合のよい状態にあるためと考えられる。

第一段の脱水後の状態がすでに多孔質塊状であるのはそのためである。

ここで生じた形骸粒子の形は α -アルミナにいたるまで変化しない。

また第一段の脱水後のX線回折図(図-1 b)よりこの脱水物は脱水が不完全で無定形物質(3分子の水を含む硫酸アルミニウムをそのように仮定した場合)と結晶質(脱水前のもの)の混合物ではないかとの疑いがあるが、この脱水温度 200°C に約 5 時間保持しても回折図は変わらないのでその可能性は少ないであろう。

無水硫酸アルミニウムは 800°C 前後で分解し、 γ -アルミナを生ずるが、この反応は非常に遅い。ここでは詳しく調べなかったが γ -アルミナの核がどのような形で発生するのか興味のあるところである。生じた γ -アルミナはそれぞれもとの形骸粒子に応じて厚みが変わり、それが転移後の α -アルミナにまで影響する。また γ -アルミナの単一粒子層の厚みは数十 Å であるが、生じたばかりの薄膜状粒子あるいは無水硫酸アルミニウムの粒子の厚みよりも分解して除去された物質の分だけ薄くなっていると考えられる。生じた γ -アルミナの内部粒子は非常に微細であるが、加熱により転移までに僅かに粒成長する。

3.2 転移過程

熱分解によって生じた γ -アルミナは微細な粒子からなる形骸粒子であるが転移により著しい粒成長を示す。

示差熱分析によれば約 1280°C で α -アルミナに転移する。しかし昇温速度 3.3°C/min で 1200°C まで煅焼したものはほぼ完全に α 化していることがX線回折で確

かめられる(図-1 f)。この差は昇温速度の違いによるものであろう。電顕観察によれば転移したブロックと転移しないブロックとは形骸粒子が単位となっている。そのことと転移が形骸粒子の一部から進行していることから核生成速度が転移を律速していると考えられる。いったん転移した核が発生すると転移が早く進行するが、これは内部粒子の成長を伴う転移であるためであらう。すなわち、この時の γ -および α -アルミナの内部粒子の粒径の差は大きく、これが結晶化学的自由エネルギーの差のほかに表面エネルギーの大きな差をもたらし、内部粒子の成長(この場合には転移を意味する)に寄与すると考えられる。

図-5 の写真に見られるような形骸粒子の形態は金属粉の還元生成の際に観察されているが、その生成の理由として、分解して生じた粒子が再び焼結してまゆ型連結状になると考えられている。しかしこのアルミナの場合、いわゆる焼結ではなく転移時の内部粒子の成長によってこのような形態が生じたことは明らかである。また1ないし数ヶの核から転移が進行していることから、結晶方位に高い配向性が期待される。生じたばかりの α -アルミナの電子回折像はスポットがきちんと整列していないのが多く、単結晶あるいは双晶という可能性は小さいが、部分的な狭い範囲の回折像はきちんと整列したスポットがあらわれており、高い配向性を持っていることが認められる。個々の形骸粒子の成長方向が特定の結晶方位でないのは成長方向の決定が薄膜粒子の方向と最初に発生した転移した核の結晶方位との関係にのみに支配されるためであらう。

なお、その後の加熱処理による変化については内部粒子の成長のため電子線が容易に透過せず回折像をうるのが困難であったので調べていないが、大きな変化はないと思われる。

4. 総 括

硫酸アルミニウムが分解して α -アルミナが生成する過程を熱天秤、示差熱分析、X線および電子顕微鏡を用いて追跡した。その結果、つぎの過程を経て α -アルミナが生成することが明らかとなった。

硫酸アルミニウムは加熱していくとまず自己の結晶水に溶解し、粘性の高い液となる。100°C 前後から水蒸気の発生が盛んとなるが高粘性のために離脱が困難で発泡体の様相を示すようになる。このとき形成された形骸粒子が α -アルミナ生成まで継続する。生成した形骸粒子は発泡体に特有の薄膜状である。この形状のまま脱水し、分解して γ -アルミナが生成する。この γ -アルミナは径約数十 Å の微細な内部粒子から成っているが、転移とともに著しい粒成長を示す。 α 型への転移は形骸粒子の一部から進み、その速度は大きい。このことから核

生成が転移の律速となっているものと考えられる。電子線回折により形骸粒子内の内部では高い配向性が認められたが、これは1~数個の核から転移、粒成長するためと思われる。転移したアルミナの粒子はまゆ型連結性の形骸粒子である。この形態は続報で考察する予定であるが、焼結性のよいことと関係があるものと考えられる。

なお本報告に校閲を頂き、適切なる御教示を賜った名古屋大

学斎藤教授、ならびに研究を行なうに当り御鞭撻を賜った名古屋工業技術試験所第5部奥田課長に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 久保輝一郎, 谷口雅男, 白崎信一, 工化誌 **64** [2] 256-261 (1961).
- 2) R. Tertian and D. Papée, *Journal de Chimie Physique et de Physicochimie Biologique* **55**, 341-53 (1958).

(9/3/1968 受付)

融剤法による Rutile (TiO_2) 単結晶の育成

菅 井 徳 行・長 谷 川 修 三

(東北大学電気通信研究所)

Crystal Growth of Rutile (TiO_2) by Flux Method

By

Tokukō SUGAI and Shuzo HASEGAWA

(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai)

Single crystals of rutile (TiO_2) were grown from several fluxes. The good results were obtained with $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ flux systems. Using $\text{Li}_2\text{O}-m\text{MoO}_3$ fluxes, the habit and color of growing crystals vary with the amount of MoO_3 , which bring with it single crystals comparatively large in size. They vary continuously in form and color, from needle-like transparent crystal to prism-like and short-prism-like, black or opaque crystals.

The growth experiments were carried out by slow-cooling method, temperature of growth being 1250°C to 800°C and cooling rate with 7°C/hr . The grown crystals obtained in such a method have needle-like habit 15 to 20 mm in length elongated to c -axis and prism-like 1.5 mm in diameter and 10 mm in length, both being comparatively large in size and transparent free from inclusions.

The solubility of rutile was measured from 1000° to 1300°C in $\text{Li}_2\text{O}-2\text{MoO}_3$ solvent, and also flux composition was varied from $m=1$ to $m=3$ at constant temperature 1150°C . The solubility was found to slightly increased dependent on MoO_3 content. The dependence on temperature was found to almost linearly increased ranging from 1200° to 1300°C .

[Received Sept. 9, 1968]

1. 緒 言

ルチル (TiO_2 , 金紅石) は元来高誘電物質として評価されてきたものであるが、近年における固体物理学の発展にともない、その物性が幅広く調べられるにいたった。特に電氣的、光學的性質の特異性等から、最近は数多くの研究者の注目をあつめている物質であるが^{1)~4)}、その単結晶の育成は Flame Fusion 法 (Verneuil method) によってなされているにすぎない。この方法ではかなりの大きさを持つボウル (boule) が短時間に得られる利点をもつ一方、所要の方位、品質の単結晶が得難い。最近では Flame Fusion 法によらない育成法について種々な試みがなされるようになった。

溶融点が比較的高いこと、高温で還元され易いことなどから Berkes ら⁵⁾、および Anikin ら⁶⁾は $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のいわゆる硼砂 (Borax) を用いた融剤法による育成を行ない、また Anikin らは気相法、水熱法による育成を試みた。

一般に溶融塩からの育成法は所要の晶癖、および方位をもつ自形の単結晶を得る手段として有効、かつ比較的簡便な方法であるが、Borax 系を融剤に用いた Berkes, Anikin らの得た結晶はいずれも c 軸方向に極端に長い針状晶で、しかも c 軸方向の長さが最大 3~4 mm 程度の小さな結晶にすぎない。融剤法で育成したルチルは一般に c 軸方向への成長速度が大きく、ほとんどの場合針