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

状の晶癖を呈する傾向にあるが、著者らは約 20 種類にも及ぶいろいろな無機塩類を融剤とした育成実験を試みた結果、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系融剤において、この系を構成する MoO_3 の成分量を変化させることにより、針状晶以外の晶癖をもった、しかも比較的大きな単結晶を育成することができること、すなわち融剤を構成する成分中の MoO_3 の量により成長結晶の晶癖を再現性よく制御できることを見出した^{7),8)}。同様な現象は $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系融剤の場合にもみられるが $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系の場合ほど顕著ではない。

また $\text{KF}-\text{Li}_2\text{MoO}_4$, Na_3AlF_6 融剤の場合は無色透明

の針状晶が得られ、 $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系融剤ではしばしば双晶による V 字形や三角板状の結晶が得られる。

以下は、主として $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系融剤を用いた育成実験、およびこの系に対するルチルの溶解度についての測定結果について述べ、また、さらに他の融剤系を用いた場合の実験とその結果について簡単に述べる。

2. 各種融剤による育成実験

いろいろな無機塩類に対するルチルの溶解度、およびそれに類する資料は Anikin らによって若干与えられてはいるが、ごく一部のものに限られており、かつそれら

Table 1. Experimental data for crystal growth of rutile by flux method.

Flux	Charge (M.%)	Temperature		Grown crystal			
		range (°C)	cooling rate (°C/hr)	color	habit	size (mm)	
KF-LiF	{KF	23	1200~ 900	7	pale brown transparent	needle	3
	{LiF	70					
	{TiO ₂	7					
KF-LiF	{KF	70	1200~ 990	10	colorless transparent	needle	3
	{LiF	23					
	{TiO ₂	7					
KF-Li ₂ MoO ₄	{2-KF	45	1200~ 850	8	colorless transparent	needle	3
	{Li ₂ MoO ₄	40					
	{TiO ₂	15					
PbF ₂ -PbCl ₂	{PbF ₂	45	1200~ 900	7	grey transparent	needle	2
	{PbCl ₂	40					
	{TiO ₂	15					
Na ₃ AlF ₆	{Na ₃ AlF ₆	90	1250~1070	5	colorless transparent	needle	4
	{TiO ₂	10					
Li ₂ MoO ₄	{Li ₂ MoO ₄	80	1250~ 855	5	pale yellow transparent	needle	10
	{TiO ₂	20					
Li ₂ O-2 MoO ₃	{Li ₂ MoO ₄ }	80	1200~ 970	12	dark brown translucent	prism	8
	{MoO ₃ }	20					
Na ₂ MoO ₄	{Na ₂ MoO ₄	85	1190~ 900	8	pale grey translucent	needle	2
	{TiO ₂	15					
Na ₂ O-3 MoO ₃	{Na ₂ MoO ₄ }	85	1190~ 690	5~20	black opaque	short prism	3
	{2-MoO ₃ }	15					
Na ₂ O-4 MoO ₃	{Na ₂ MoO ₄ }	75	1190~ 900	8	black opaque	thick plate	3
	{3-MoO ₃ }	25					
K ₂ O-3 MoO ₃	{K ₂ MoO ₄ }	80	1190~ 800	10	black opaque	needle	3
	{2-MoO ₃ }	20					
Li ₂ O-V ₂ O ₅	{LiVO ₃	80	1200~ 800	5	reddish-brown opaque	needle	4
	{TiO ₂	20					
Na ₂ O-3 V ₂ O ₅	{NaVO ₃ }	80	1190~ 800	10	reddish-brown opaque	needle	3
	{2-V ₂ O ₅ }	20					
K ₂ O-2 V ₂ O ₅	{KVO ₃ }	90	1190~ 800	10	reddish-brown opaque	needle	4
	{V ₂ O ₅ }	10					
Na ₂ O-3 B ₂ O ₃	{Na ₂ B ₃ O ₇ }	80	1200~ 970	12	pale grey transparent	needle	4
	{B ₂ O ₃ }	20					
Na ₂ O-4 B ₂ O ₃	{Na ₂ B ₃ O ₇ }	80	1250~ 855	5	grey translucent	needle	3
	{2-B ₂ O ₃ }	20

Fig. 1. Crystal forms of rutile grown by flux method.

によって育成された結晶はほとんど針状晶のみである。我々は主としてアルカリ金属酸化物と酸化モリブデン系、または酸化バナジウム系についての予備実験を行ない成長結晶の晶癖、色相および溶解量等結晶育成のための基礎的な資料とした。

各種融剤を用いて行なった育成実験とその結果の概略を表-1 に示した。生成結晶は c 軸方向に伸びた針状ないし柱状結晶で測角の結果 m (110), s (111), e (110), a (100) 面が認められた。これらの結晶図を図-1 に示した。

結晶は肉眼的に無色～黒色不透明まであり、有色のものの薄片は yellow, green～brown の著しい多色性を示す。

図-2 は $\text{Na}_2\text{O}-3\text{MoO}_3$ の融剤から得られた代表的な短柱状の単結晶の一例である。一般には c 軸方向に著しく伸びた針状晶で図-3 (A), (B) が

Fig. 2. Single crystal of rutile grown from $\text{Na}_2\text{O}-3\text{MoO}_3$ flux ($\times 10$).

図-4 は $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系

融剤を用いた場合の (110) 面を双晶面とする V 字晶および三角板状晶である。

一般に融剤法による単結晶育成の場合、融剤の種類によって成長結晶の晶癖が変わり得ることはよく知られていることであるが、ルチルの場合は $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系融剤を除いてはほとんどが c 軸方向に長い針状晶が得られるのみである。また一般に灰白色、暗黒色に着色する傾向がみられるが、この現象は酸素欠乏によることよりもむしろ原料の純度、および溶液から混入する不純物成分によるものと考えられる。このことは用いた融剤の種類によって着色の度合(色の濃淡)や種類が異なること、および無色透明に成長し得る融剤も存在することなどからも明らかである。

(A) : Grown from KF-LiF flux ($\times 6$)

(B) : Grown from Borax ($\times 6$)

Fig. 3. Acicular crystals of rutile.

3. モリブデン酸リチウム系融剤による実験

3.1 溶解度の測定

無機塩類を融剤とした結晶育成においては育成しようとする結晶系と融剤系との状態図、あるいはそれに関連する資料が完備されていることがのぞましいが、一般には判っていない場合が多い。この実験では $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ の融剤系、および融剤 (Li_2MoO_4)- TiO_2 系に関してその液相線を求めるために示差熱分析による実験を行なった。さらに融剤系に対する TiO_2 の溶解量を温度を変数として重量減法により測定し、結晶育成の場合における育成条件を決定するための資料とした。

融剤として用いられる $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$ 系の相図はすでに F. Hoermann⁹⁾ によって 1928 年に調べられてお

Fig. 4. Twin crystals of rutile grown from $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ fluxes ($\times 12$).

Fig. 5. Phase diagram estimated from DTA data.

り、ここでは簡単に示差熱分析 (D.T.A.) のみによって液相線の調査を行なった。その結果共融点がほぼ 540°C 付近に認められ Hoermann の結果と比較的よい一致をみた。さらに $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-TiO}_2$ 系について行なった実験結果を図-5 に示したが、両者は共融関係にありその共融点はほぼ 535°C に存在する。この実験に用いた装置は理学電機製自動記録式示差熱天秤分析装置で D.T.A. と同時に重量変化も測定、記録した。測定条件を表-2 に示した。

Table 2. Experimental condition for D.T.A.

standard specimen	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
atmosphere	in air
sample container	Pt ($6\phi \times 15\text{ mm}$)
quantity of sample	200 mg
thermocouple	Pt-PtRh 13%, 0.3ϕ
D.T.A. sensitivity	$\pm 100\ \mu\text{V}$
heating (cooling) rate	$5^\circ\text{C}/\text{min}$

融剤系を $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ とし温度を変化させた場合の溶解量の変化、および温度を一定とし、融剤の構成成分を変化させた場合の溶解量の変化について調べた。その結果を図-6 と図-7 に示した。測定方法は、融剤の揮散による減量を防ぐために密封することのできる白金坩堝 (30 ml) に所要の融剤 30 g、試料として TiO_2 単結晶を 5 g 充填した後、所定温度に到達している電気炉中に静置し一定温度に 10 時間保持した後、炉出して急冷させた。融剤は熱 NaOH 溶液にて処理して流出させ TiO_2 のみを抽出しさらに熱希硝酸と熱 NaOH 溶液で交互に処理して洗滌乾燥後に秤量し、その重量減により溶解度を算出した。一定温度に保持する時間は 10 時間としたが、この程度の時間で攪拌を与えなくとも溶液はほぼ飽和することは実験により確かめている。

試料の調製は D.T.A. 測定の場合も同様であるが、原料としての炭酸リチウム (Li_2CO_3)、三酸化モリブデン (MoO_3) はいずれも関東化学製、試薬特級品を用いてい

Fig. 6. Solubility curve of rutile for $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ flux.

Fig. 7. Solubility variation curve vs. flux composition at 1150°C.

る。 TiO_2 は D.T.A. の場合は同上製、試薬特級二酸化チタンを用いたが、溶解度測定の場合は融剤法で育成した粒状単結晶の中から包有物のない良質のものを選び、さらに粒径を揃えるために 9~20 メッシュに篩分けしたものを試料として用いた。融剤の構成は Li_2CO_3 と MoO_3 とを十分に乾燥させた後、等モルに秤量し機械的に混合させ 600°C で数時間熱処理をすることにより Li_2MoO_4 を製し、これを基材として所要量の MoO_3 を加え融剤として用いた。

図-6~7 の結果から、融剤系 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$) に対する TiO_2 の溶解度は 1000~1150°C の温度領域においては溶解度の差は非常に小さいが、1200°C 以上の温度ではかなり大きく変化する。従って 1150°C 以下の育成温度では徐冷法を用いた場合、大きな結晶は得難いものと考えられる。また、融剤成分中の MoO_3 の量の増加に従い、溶解度は少しずつ高くなる傾向にある。しかしながら図-7 には示していないが、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ 以上に

MoO₃ 成分量が増加すると溶解度は徐々に低下する現象にあるために、Li₂O-MoO₃ 系における TiO₂ の溶解度は、Li₂O-2 MoO₃~Li₂O-3 MoO₃ の範囲が最も溶解度の高い領域にあると考えられる。

3.2 結晶育成

Li₂O-MoO₃ 系を融剤とした結晶育成は既に bromelite (BeO)¹⁰⁾, beryl (Be₃Al₂Si₆O₁₈)¹¹⁾, および zircon (ZrSiO₄), phenacite (Be₂SiO₄)¹²⁾ などに用いられており、融剤としては比較的良好に知られているものであるために、これらの実験資料をもとに結晶育成は自然発生核を徐冷により成長させるいわゆる一般的な徐冷法によって行なった。使用した電気炉は炭化珪素発熱体を外周に配置してこれに常時通電し、その内側にカンタル A-1 線を炉芯管に巻きつけたものを設置し制御用の熱源とした管状炉であり、温度検出は Pt-Pt/Rh 13% 熱電対により行っている。温度制御とプログラムは大倉電気製 EC-61 型を使用した PID 方式によって行なった。

出発原料として用いる Li₂CO₃, MoO₃, および TiO₂ はすべて前項と同じ関東化学製試薬特級品であり、融剤は Li₂MoO₄ を基材とし、それに 25 mol% 間隔で MoO₃ を添加して Li₂MoO₄(*m*=1)→Li₂MoO₄·2 MoO₃(*m*=3) までの範囲のものを融剤として用いた。これらの融剤と原料 (TiO₂) との混合比、および育成条件とその結果の概略を表-3 に示した。所要の量比に混合した融剤、および原料を 30 ml 白金坩堝に充填*し緊密に蓋をする。1 回の充填量は約 80 g となる。MoO₃ 系融剤は 1000°C 以上の高温において若干の蒸発性をもってはいるが、1 回の実験操作による蒸発量は、できるだけ緊密に蓋をすることにより約 3 wt% 以内に抑えることができた。

実験は育成条件による成長結晶の変化を調べるため

Table 3. Data for crystal growth of rutile from Li₂O-*m*MoO₃ fluxes.

Flux composition	Charge (M.%)	Grown crystals		
		Color	Habit	Size (mm)
<i>m</i> -1	{flux 85 TiO ₂ 15}	colorless transparent	needle	15 (to <i>c</i> -axis)
<i>m</i> -1.25	{flux 80 TiO ₂ 20}	pale yellow transparent	needle	10 (<i>c</i>) 0.5 (to <i>a</i> -axis)
<i>m</i> -1.5	{flux 80 TiO ₂ 20}	dark green transparent	prism	8-10 (<i>c</i>) 1 (<i>a</i>)
<i>m</i> -1.75	{flux 75 TiO ₂ 25}	dark brown translucent	prism	10 (<i>c</i>) 1.5 (<i>a</i>)
<i>m</i> -2	{flux 75 TiO ₂ 25}	dark brown opaque	prism	8 (<i>c</i>) 1.5-2 (<i>a</i>)
<i>m</i> -2.25	{flux 75 TiO ₂ 25}	black opaque	short prism	8 (<i>c</i>) 2 (<i>a</i>)
<i>m</i> -2.5	{flux 75 TiO ₂ 25}	black opaque	short-prism thick-plate	1.5×1.5×5 1×4×7
<i>m</i> -2.75	{flux 75 TiO ₂ 25}	black opaque	thick-plate grain	1×2×3 1×1×1
<i>m</i> -3	{flux 75 TiO ₂ 25}	black opaque	grain	1×1×1

* 溶融させながら充填する方法によった。これにより生原料充填の場合の約 2.5 倍に相当する充填量が得られ相対的に大きな結晶を育成することが出来る結果となる。

に、融剤成分 (Li₂MoO₄·MoO₃) と徐冷速度 (7°C/hr) を一定にして育成温度 (soaking temperature) のみを変えた場合と、表-3 に示したように育成温度を 1250°C、徐冷速度を 7°C/hr と一定にして融剤の構成成分のみを変化させた場合の 2 種類について行なった。いずれの場合も所定温度において融剤に原料を充分とかし込むためにその温度で 5 時間保持した後に徐冷を開始した。徐冷速度は成長速度に応じて決められるべきであるが、この場合では 7°C/hr が実験的に決定した最適の徐冷速度である。徐冷は 800°C まで続けた後、自然放冷を行なう。

Fig. 8. Prismatic rutile crystals grown from the bottom of the crucible.

(flux : Li₂MoO₄) (×3)

坩堝からの結晶抽出は、熱 NaOH 水溶液、および熱希 HNO₃ を用いて交互に処理することにより比較的容易にできる。坩堝内における結晶成長の状態の代表例を図-8 に示したが、一般に坩堝底部から上部へ向け針状あるいは柱状の結晶として成長する。

4. 結果と考察

4.1 成長結晶

一般にルチルは *c* 軸方向への成長速度が大きく針状の晶癖を呈する場合が多い。表-3 で示した条件で育成した結晶を *c* 軸方向の長さで融剤成分中の MoO₃ の量との関係として示したものが図-9 であるが、MoO₃ の量の増加と共に *c* 軸方向の成長が抑制され、逆に *a* 軸方向の成長が大きくなる傾向がみられる。便宜上、これらを晶癖によって区別すれば、針状結晶 (1~1.25 MoO₃)、柱状結晶 (1.5~2 MoO₃)、短柱状結晶 (2.25~2.5 MoO₃)、および厚板状、粒状結晶 (2.75~3 MoO₃) の 4 種に分類することができる。3 MoO₃ 以上に MoO₃ 成分が増加すると溶解度が低下し、微粒状の結晶となる。このように成長結晶の晶癖は融剤に含有する MoO₃ の量と共に連続的に変化しているが、それらの代表的な例を図-10 に示した。このような傾向は Na₂O-MoO₃ 系の場合にもみられるが、Li₂O-MoO₃ 系の場合ほど顕著に

Fig. 9. Average length to c -axis of crystal vs flux composition. (temperature : 1250°C)

Fig. 11. Relation between growth temperature and average length to c -axis of crystals. (flux : $\text{Li}_2\text{O}-2\text{MoO}_3$)

Fluxes : A, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3(\times 3)$; B, $\text{Li}_2\text{O}-1.25\text{MoO}_3(\times 3)$; C, $\text{Li}_2\text{O}-1.50\text{MoO}_3(\times 3)$;
D, $\text{Li}_2\text{O}-1.75\text{MoO}_3(\times 3)$; E, $\text{Li}_2\text{O}-2.0\text{MoO}_3(\times 5)$; F, $\text{Li}_2\text{O}-2.25\text{MoO}_3(\times 5)$

Fig. 10. Variation of crystal habit with composition. (growth temperature : 1250°C)

はあらわれない。

成長結晶の晶癖を変え得る因子としては融剤の種類の外に育成条件、特に育成温度が考えられるために融剤の構成成分を $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3 (\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7)$ とし、育成温度 (soaking temperature) を変化させた実験を行ない、その結果を図-11 に育成温度と c 軸方向の長さとの関係として示した。さらにこの実験により坩堝内での核発生の位置が育成温度によってかなりよく規制されること、すなわち同一成分の融剤を用いても育成温度が異なると核発生位置ならびに晶癖にも変化をきたす。例えば $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ を用いた場合の育成温度-核発生位置-晶癖の三者の関係は模式的に図-12 に示される。この図は例えば、育成温度 1150°C 以下では坩堝内部Bの部分に細粒状の多核発生がおこなわれ、育成温度 $1200^\circ\sim 1250^\circ\text{C}$ の場合には底部のDに針状あるいは柱状晶が晶出することを示している。この実験では育成温度を除く他の条件を一定にしてあるために徐冷速度による関係は詳かでないが、徐冷速度を変化させることによっても晶癖、その他は相当影響を受けるものと考えられる。

Region: A—large needle-like crystals. (at growth temperature above 1270°C), B—grain crystals. (at temperature below 1150°C), C—short-prism-like and/or thick plate. (at temperature around 1200°C), D—needle-like and prism-like crystals. (at temperature around 1250°C)

Fig. 12. Schematic arrangement of grown rutile crystals in the crucible. (flux: $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)

4.2 色と不純物

晶癖の場合と同様に融剤中の MoO_3 成分量の増加に従い成長結晶への着色がみられる。すなわち無色～極淡黄色透明 (1 MoO_3)、淡緑色透明 ($\sim 1.5 \text{ MoO}_3$)、黒褐色不透明 ($\sim 2 \text{ MoO}_3$) から黒色不透明 ($\sim 3 \text{ MoO}_3$) と連続的に色の濃度が変化している。この着色は酸素ガス中における熱処理によってもほとんど変化を認めることができないところから、酸素欠乏による着色と考えるよりも不純物として結晶内に入り得る可能性のある Mo 成分によるものと考えられ、各試料について Mo の定量を化学分析によって行なった。図-13 にその結果を示したが、Mo の含有量と色の濃淡との関係は必ずしも直線的な関係にはないが、Mo 量の少ないものは淡色、多いものは黒色となる傾向がある。このようなことから成長結晶に含有していると考えられる Mo 成分がルチルの格子定数に変化を与えているがどうかについて X 線

Fig. 13. Mo contents in rutile crystals growing from the fluxes with various composition of $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$.

Table 4. Lattice constant of rutile grown from varied flux composition.

Flux composition	a (Å)	c (Å)	c/a
$m-1$	4.592	2.959	0.644
$m-1.25$	4.595	2.960	0.644
$m-1.5$	4.598	2.962	0.644
$m-1.75$	4.595	2.962	0.644
$m-2$	4.592	2.960	0.644
$m-2.25$	4.592	2.960	0.644
$m-2.5$	4.587	2.959	0.645
$m-2.75$	4.592	2.957	0.644
$m-3$	4.595	2.962	0.644

粉末回折により調べた結果が表-4 であるが、格子定数への影響はほとんど認められない。おそらく Ti 原子に類似したイオン半径をもつ Mo が Ti 原子を置換して存在しているものと考えられる。

5. 総括

多くの融剤からルチル単結晶を育成することができたが、特に $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ 系を融剤とすることにより種々の晶癖をもつ単結晶を育成できることを見出した。

成長結晶の晶癖を決め得る因子はこの実験の場合、融剤に含まれる MoO_3 の量と育成温度であり、前者は主として溶液の粘性を左右し、また後者は粘性に加えて坩堝内での対流とも関連し原料 TiO_2 との比重の相違などと相俟って核発生位置を規制するはたらきをする。自然発生核を成長させる徐冷法のような核数制御の困難な育成法を用いる場合において、より大きな、かつ良質の単結晶を得るためには、多発する核が互に干渉し合うことなく、それぞれ成長でき得るだけの自由空間を与えておくことが必要であり、そのためには核発生位置が規制でき

得ることは非常に有利である。

一般に融剤法では不純物の混入が避けられない欠点のひとつになっており、ほとんどの融剤の場合にこれら不純物によるものと考えられる着色現象がみられるが、稀には Na_3AlF_6 (氷晶石) や $\text{KF-Li}_2\text{MoO}_4$ 系融剤の場合のようにほとんど無色透明に成長し得る場合もあり、これらは不純物の混入もかなり少ないものと考えられる。氷晶石は化学的に安定性があるために、薬品処理によつての結晶抽出が困難で徐冷法による育成には適さないが、育成方法 (例えば種子を用いる方法)¹³⁾ などについて検討することにより無色透明な単結晶を育成できる可能性も考えられる。

$\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ 系融剤の場合には Mo が不純物として存在していることが明らかであるが、このような不純物がルチルの持つ物理的性質、特に電気的性質にどのような影響を与えるかについては今後さらに検討を要する問題である。

本実験を遂行するにあたり御懇切な御指導をいただいた東京電機大学大原儀作教授、化学分析に御協力いただいた東北大学理学部今野弘氏、および実験に御協力いただいた同 吉田毅氏に謝意を表します。

文 献

- 1) H.P.R. Frederikse, *J. Appl. Phys. (suppl)* **32**, 2211 (1961).
- 2) P.F. Chester, *J. Appl. Phys.* **32**, 2233 (1961).
- 3) R.K. Kirby, *J. Res. N.B.S. (A. Phys. and Chem.)* **71 A**, 363 (1967).
- 4) J.P. Wittle, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 193 (1966).
- 5) J.S. Berkes, W.B. White and R. Roy, *J. Appl. Phys.* **36**, 3276 (1965).
- 6) I.N. Anikin, I.I. Naumova and G.V. Rumyantseva, *Soviet Phys.-Crystallography*, **10**, 172 (1965).
- 7) 菅井徳行, 長谷川修三, 大原儀作, 第12回人工鉱物討論会講演要旨集 (1967).
- 8) T. Sugai, S. Hasegawa and G. Ohara, *Jap. J. Appl. Phys.* **6**, 901 (1967).
- 9) E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society (1964) p. 92.
- 10) R.A. Lefever, A.B. Chase and L.F. Sobon, *Am. Mineral.* **47**, 1450 (1962).
- 11) a) H.W. Newkirk and D.K. Smith, *Am. Mineral.* **50**, 44 (1965).
b) S.B. Austerman, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 6 (1963).
- 12) A.A. Ballmann and R.A. Laudise, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 130 (1965).
- 13) 住吉義博, 竹田幸男, 野田稲吉, 第12回人工鉱物討論会講演要旨集 (1967). (9/9/1968 受付)

ノート・Note

Note・ノート

単結晶酸化鉄とマグネシアの反応

田賀井秀夫・岩井津一・井関孝善

(東京工業大学, 工業材料研究所)

Topotactic Reaction of Single Crystals of Iron Oxides with Magnesia

By

Hideo TAGAI, Shin-ichi IWAI and Takayoshi ISEKI

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

1. 緒 言

酸化鉄は温度と酸素分圧の影響を受け、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO}$ の変化をする。この酸化鉄間の酸化還元にとりもなう変化の結晶学的研究は、この反応が鉄の酸化腐蝕や製鉄プロセスにおける鉄鉱石の還元等に深く関係しているもので古くからなされている。我国においては古く遠藤勝次郎¹⁾ が単結晶X線回折を用いて行なった研究があり、J.O. Edström²⁾ による酸化鉄の還元反応速度論的研究を含め、この反応についての報告は極めて多い。し

かし単結晶酸化鉄にマグネシアを反応させ、それを結晶学的に論じたものはあまりない。本報ではスピネル構造を有する磁鉄鉱 Fe_3O_4 と、菱面体晶系の鏡鉄鉱 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用い、これら酸化鉄とマグネシアとからマグネシオフェライトを生成する反応における Topotaxy を、単結晶X線回折により比較検討した。

2. 実験方法

酸化鉄単結晶はいずれも天然産のもので、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は