Cr₂O₃-TiO₂ 系における高指数結晶学的シェア相の 透過型電子顕微鏡観察

神谷 純生・吉村 昌弘・宗宮 重行

(東京工業大学 工業材料研究所)

Cr₂O₃-TiO₂ 系に存在する高指数 CS 相を透過型電子顕微鏡によって観察した。1390°C, Cr₂O₃ 13.7~24.1 wt% 組成領域において高指数 CS 面の方位は Cr₂O₃ 量の減少とともに (121)_r (r はルチル副格子を示す) より (5,12,7)_r まで変化し、それに伴い CS 面の間隔は 12.9 Å より 18.2 Å へと増加した。Cr₂O₃ 7.5~13.7 wt% 組成領域では (5,12,7)_r CS 相はルチル固溶体と共存し、また (121)_r CS 相の上端成分はこれまで X 線的にその存在が考えられていた $n=9(\text{Cr}_2\text{Ti}_7\text{O}_{17})$ ではなく、 $n=8(\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15})$ であった。一定組成試料において、個々の結晶片によって、CS 相の構造は、わずかず異なるものも検出され、通常単一の CS 相からなる均質なバルク試料を得ることは困難であった。しかし個々の結晶片は観察視野内で等間隔に配列する CS 面を含み、ほぼ均質な構造を有していた。またルチル構造を母体にした結晶学的シェア操作を基本にして、高指数 CS 面の構造モデルを考察した結果、(5,12,7)_r CS 面は直線状ではなく、むしろ CS 面に沿って折れ曲がった構造であることが示唆された。

(1980 年 7 月 16 日受付)

Electron Microscopic Observations for the High-index Crystallographic Shear Phases in the System Cr₂O₃-TiO₂

Sumio KAMIYA, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227

Electron diffraction and lattice image observations have been applied to study the high-index crystallographic shear (CS) phases derived from rutile-type structure in the system Cr₂O₃-TiO₂. At 1390°C, there existed many CS phases where the orientation of the CS planes continuously changed from (121)_r to (5,12,7)_r and the spacing of CS planes increased from 12.9 Å to 18.2 Å according to the decrease of Cr₂O₃ contents in the range of 13.7~24.1 wt% Cr₂O₃. The high-index (5,12,7)_r CS phase coexisted with rutile solid solution in the range of 7.5~13.7 wt% Cr₂O₃. The highest end member of (121)_r CS phase appeared to be Cr₂Ti₆O₁₅ instead of Cr₂Ti₇O₁₇ which was previously regarded as a member of (121)_r CS phase by X-ray diffraction analysis. The crystals had ordered features with equal spaced CS planes within each fragment, whereas the structures of high-index CS phases were slightly different from one fragment to another obtained from a bulk specimen with constant composition.

The structural model for (5,12,7)_r CS plane was presented on the basis of the structural units for (011)_r and (121)_r boundaries and it seemed that (5,12,7)_r CS plane had zig-zag feature rather than straight line along CS plane.

[Received July 16, 1980]

Key-words : Cr₂O₃-TiO₂, Shear structure, Crystallographic shear, Phase relations

1. 緒 言

既に著者らは Cr₂O₃-TiO₂ 系の空气中 1250°~1765°C における相関係を明らかにし、系内には一般式が Cr₂Ti_{n-2}O_{2n-1} (n=6,7,8) で示される同族系列酸化物の

存在することを確認するとともに、それらの安定温度領域を決定した^{1)~3)}。更に透過型電子顕微鏡観察によってこれらの同族系列酸化物がルチルの (121) 面に平行な結晶学的シェア (CS) 面を有する (121)_r CS 相であるこ

とを示した⁴⁾。一方、ルチル固溶体と $(121)_r$ CS 相との間には一連の相が存在し、それらの X 線粉末回折図形には超格子線と思われる多くの回折線が観察され、かつ回折線の位置は Cr_2O_3 量の変化とともに連続的に変化していた。しかしながら、X 線粉末回折法ではこれらの相の構造、あるいは組成に対するわずかな構造の変化を詳細に検出することは困難であった。これに対して制限視野電子線回折法は、通常が多結晶性試料からでもミクロンオーダーの個々の単結晶の回折像を得ることが可能であるために、こうした相の解析に有力な手法となりうる。

Gibb ら⁵⁾は Cr_2O_3 1.9~24.1 wt% の組成試料を 1300°C で加熱後、空気中に取り出して冷却した試料を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、 $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ で示され、 $n=8, 9, 10, 11$ の $(121)_r$ CS 相及び $(121)_r$ と $(132)_r$ の中間の指数を有する CS 相が認められたと報告した。一方、Philp ら⁶⁾は Cr_2O_3 1.9~21.7 wt% の組成試料を白金のカプセル中に封入して 1300°C で加熱後、空気中で冷却した試料を透過型電子顕微鏡で観察し、 $(121)_r$ CS 相の上端成分は $n=11$ ではなく、 $n=8$ であること、また Cr_2O_3 量の減少とともに CS 面の方位を $(121)_r$ から $(253)_r$ へと変化させる高指数 CS 相の存在することを明らかにした。同時に、 $(121)_r$ 以外の高指数 CS 面は、Gibb らの用いた $[2\bar{1}0]_r$ 、 $[\bar{1}01]_r$ 及び $[012]_r$ 晶帯中には存在しないため、高指数 CS 相の構造を検討する上で、 $[1\bar{1}1]_r$ 晶帯からの電子線回折像が不可欠であることを強調した。これらの高指数 CS 相は Ti-O 系に存在する高指数 CS 相^{7,8)}と同様の構造を有し、一般式は $\text{M}_n\text{O}_{2n-p}$ (M は金属、 n, p は整数)、CS 面の指数は $(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r$ (p, q は整数)で示された。種々の指数を有する CS 相が検出されており、陽イオンに対する陰イオンの組成比が変化することから、これらの CS 面は“回転シア面”(Swinging shear planes)⁹⁾、またこうした高指数 CS 相からなる一連の相は、“連続規則固溶体相”(Continuous ordered solid solution)と称されている。

しかしながら、Gibb ら、あるいは Philp らの透過型電子顕微鏡観察は主として 1300°C で加熱処理した試料に対してなされたものであり、更に高温で処理した試料の検討はなされていない。既に著者らのこれまでの関係の研究から、Philp らの報告した高指数 CS 相と思われる一連の相が、1420°C までは安定に存在することが明らかとなっているので、本研究では更に透過型電子顕微鏡を用い、1300°C 以上で加熱、急冷した試料を観察した結果、高指数 CS 相に関して知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

出発物質は関東化学社製特級試薬アナターゼ型 TiO_2 及び Cr_2O_3 酸化物粉末を用いた。出発物質中に含まれる水分その他の揮発成分を除去するために各酸化物を同素体を敷いたアルミナるつぼ中で 600°C において 12 時間仮焼後、室温まで冷却し Cr_2O_3 7.5~24.1 wt% の種々の組成比になるようにひょう量した。次に特級試薬のメタノールを用いてこれらの酸化物をめのう乳鉢中で数時間混合し、乾燥させて粉末混合試料を得た。これを 200 MPa の等方加圧成形法により 8mmφ×5mm のペレットとした。加熱時におけるペレット表面からの Cr_2O_3 の蒸発に伴う組成の変化を避けるために、ペレットを白金のるつぼ中に入れ、更に周囲を同一組成の粉末で包んだ。1390°C で 24 時間加熱後、るつぼを冷水中へ落下させ、試料を急冷した。

2.2 X線粉末回折法

急冷した試料ペレットの表面を炭化ケイ素質研磨紙で数 mm 除去し、数分間ペレットを超音波洗浄した後、ペレットの中心部から採取した試料をめのう乳鉢中で粉碎して X 線粉末回折法の試料とした。X 線粉末回折法には黒鉛分光結晶によって単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、回転対陰極型 X 線回折装置(理学電機社製 RU-200)を使用した。

2.3 透過型電子顕微鏡観察

急冷した試料ペレットの中心部より採取した試料を特級試薬のブタノールを用いてめのう乳鉢中で砕いて懸濁液をつくり、これをマイクログリッド¹⁰⁾を張った銅メッシュ上に滴下し自然乾燥して観察用試料とした。観察には傾斜装置を備えた日立製作所製 H-TEM 700 透過型電子顕微鏡を用いた。薄片結晶の回折像を観察しながら、傾斜及び回転操作を行い、入射電子線と $[1\bar{1}1]_r$ 晶帯軸とが平行になった後、電子線回折像及び格子像を写真撮影した。

2.4 CS 面の指数 $(hkl)_r$ の決定

ルチル構造から誘導される高指数 CS 相、 $\text{M}_n\text{O}_{2n-p}$ の CS 面の指数は $(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r = (p, 2p+q, p+q)_r$ で与えられ、これらの高指数 CS 面は $[1\bar{1}1]_r$ 晶帯中に存在する。したがって高指数 CS 相の構造を検討するためには、 $[1\bar{1}1]_r$ 電子線回折像を得る必要がある。これらの回折像において、 $(hkl)_r$ CS 面はルチルの逆格子ベクトル $g(hkl)_r$ に沿った超格子スポットを与えるが、それらはルチルの副格子点近傍から遠ざかるにつれて強度は減少し、すべてを観察することはできない。そこで本研究では CS 面の指数を決定するために、Philp らの用いた方法に従った。すなわち図 1 に示したように逆格子ベクトル $g(hkl)_r$ が 121_r 及び 011_r の各逆格子点を結ぶ線分を内分する比 p' ($=p/q=n/m$) を実測し

Fig. 1. Schematic drawing of $[1\bar{1}1]_r$ zone axis diffraction pattern after Philp et al.⁶⁾ The index of CS plane is given by $(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r$, $p' = p/q = n/m$.

た。内分比 p' の測定は得られた回折像を拡大して行い、誤差は p' が 2.5~10 に対して 3~8% であった。

2.5 M_nO_{2n-p} における n 値及び CS 面の間隔

D_{sp} の測定

高指数 CS 相の $[1\bar{1}1]_r$ 電子線回折像において、ルチル副格子の 011_r 反射は共通の強いスポットとして観察される。一方、著者らが既に報告したように $(121)_r$ CS 相である $Cr_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$ ($n=6, 7, 8$) の d_{100} を格子定数より求めるとそれぞれ、 $2.498 \text{ \AA}$ ($n=6$), $2.498 \text{ \AA}$ ($n=7$) 及び $2.497 \text{ \AA}$ ($n=8$) となり一定であった⁴⁾。 $(121)_r$ CS 相の 100 反射はルチルの 011_r 反射に等価であるから、ルチル副格子の d_{011_r} が高指数 CS 相においても変化しないと仮定するならば、Philp らが示したように

$$^* d_{011_r} = 2.498 \text{ \AA} \text{ を内部標準として } g$$

$(hkl)_r$ に沿って隣接するスポット

の間隔を実測し、CS 面の間隔 D_{sp}

を求めることが可能である。こうし

て求めた D_{sp} 値の測定誤差は 1%

以内であった。またルチル構造より

誘導される CS 相の構造モデルに従

えば、 D_{sp} 値は $D_{sp} = d_{hkl_r} \times (n - \alpha)$

で与えられる。ここで α は CS 面

を生成させるための変位ベクトル

$1/2[0\bar{1}1]_r$ の CS 面に対する垂直成

分であり、内積 $(0, -1/2, 1/2)_r \cdot$

$(p, 2p+q, p+q)_r = -p/2$ より $\alpha =$

$p/2$ となる。しかし実際の構造では

CS 面内に位置する 8 面体相互の反

発効果によって D_{sp} 値は理想構造

での値よりも大きくなるものと考え

られる。この理想構造からの D_{sp}

値のずれは高指数 CS 相において

明らかではないので、本研究では

$(121)_r$ CS 相の格子定数より求めた

α 値 0.378⁴⁾ と理想構造での値 0.5

Fig. 2. $[1\bar{1}1]_r$ zone axis diffraction

patterns for various highindex

CS phases. (a) $(121)_r$ CS, $p' =$

∞ , $D_{sp} = 12.9 \text{ \AA}$, (b) $(13, 27, 14)_r$

CS, $p' = 13.0$, $D_{sp} = 12.9 \text{ \AA}$, (c)

$(9, 19, 10)_r$ CS, $p' = 9.0$, $D_{sp} = 13.1$

$\text{\AA}$, (d) $(8, 17, 9)_r$ CS, $p' = 8.0$, D_{sp}

$= 13.5 \text{ \AA}$, (e) $(6, 13, 7)_r$ CS, $p' =$

6.0 , $D_{sp} = 16.7 \text{ \AA}$, (f) $(3, 7, 4)_r$ CS,

$p' = 3.0$, $D_{sp} = 17.9 \text{ \AA}$, (g) $(5, 12,$

$7)_r$ CS, $p' = 2.5$, $D_{sp} = 18.2 \text{ \AA}$,

(h) Rutile.

との比 0.756 を高指数 CS 相に適用し、 $D_{sp}=d_{hkl_r} \times (n-p/2 \times 0.756)$ とした。したがって $n=D_{sp}/d_{hkl_r}+p/2 \times 0.756$ となるので、実測した D_{sp} 値より n 値を見積もることが可能である。

3. 結果及び考察

3.1 観 察

図 2 は 1390°C で加熱後、急冷した試料より得られた高指数 CS 相の $[1\bar{1}1]_r$ 電子線回折像の例を示したものである。超格子スポットの配列は (a) に示した $g(121_r)$ より (b) $g(13, 27, 14_r)$, (c) $g(9, 19, 10_r)$, (d) $g(8, 17, 9_r)$, (e) $g(6, 13, 7_r)$ (f) $g(3, 7, 4_r)$ を経て (g) $g(5, 12, 7_r)$ に沿った方向へと変化している。すなわち Cr_2O_3 量の減少に伴い CS 面の方位は $(121)_r$ から $(5, 12, 7)_r$ へと変化し、また CS 面の間隔は 12.9 Å から 18.2 Å へと増加した。Philp らは 1300°C において CS 面が $(121)_r$ より $(253)_r$ まで変化することを報告したが、本研究

では 1390°C で調製した試料中に $p'=2.0$ すなわち $(253)_r$ CS 相は検出されず、 p' の最小値は 2.5 であった。また $(5, 12, 7)_r$ CS 相は Cr_2O_3 7.5~13.7 wt% 組成領域ではルチル固溶体と共存していた。したがって高指数 CS 相の存在領域、言い換えれば CS 面の回転する組成領域は 1300°C より 1390°C へと温度が上昇するにつれて縮小することが明らかとなった。これは著者らが既に明らかにした相関係の TiO_2 に富んだ組成領域で、 Cr_2O_3 量が減少するにつれてルチル相の出現する境界線が、温度の上昇に伴い Cr_2O_3 側へとずれる傾向と一致している。また従来、X 線的にその存在が考えられていた $n=9$ の $(121)_r$ CS 相、すなわち $\text{Cr}_2\text{Ti}_7\text{O}_{17}$ ⁽¹¹⁾ は、1390°C で加熱、急冷した試料中には認められなかった。したがって、1300°C における Philp らの結果と同様に、1390°C においても $(121)_r$ CS 相の上端成分は $n=8$ 、すなわち $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ であると結論できる。Philp らは Cr_2O_3 21.4 wt% ($\approx \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{TiO}_2$) 組成試料を 1300°C で加熱後、15 時間で室温までゆっくりと冷却した試料中に $n=8, 9, 10$ の $(121)_r$ CS 相が検出されたと報告している。これまで 1250°C 以下における相関係は明らかにされていないので、Philp らのこうした報告は、 $n \geq 9$ の $(121)_r$ CS 相が 1250°C 以下で平衡相として存

Fig. 3. Typical lattice images for high-index CS phases and corresponding $[1\bar{1}1]_r$ zone axis diffraction patterns, (a) $p'=2.7$, $D_{sp}=18.2 \text{ Å}$ and (b) $p'=2.5$, $D_{sp}=20.7 \text{ Å}$. Indices refer to rutile subcell.

在しうることを示唆するもので、 Cr_2O_3 - TiO_2 系の低温領域における相関係を理解する上で重要と思われる。

表 1 は Cr_2O_3 13.7 wt% 組成試料から検出された高指数 CS 相をまとめたものであるが、 p' 及び D_{sp} 値は観察した個々の結晶片によってわずかに異なり、通常単一の CS 相からなる均質なバルク試料を得ることは困難であった。しかしながら、各結晶片は図 3 に示したように観察視野内でほぼ等間隔に配列した CS 面からなる格子像を与えていること、また得られた電子線回折像のスポットは一般に鮮明であったことから、個々の結晶片は均質な構造を有するものと考えられる。したがってバルク試料が不均質であったのは、わずかに異なる構造を有する高指数 CS 相の組成差が極めて小さいために、生成相に微小偏析が生じたか、あるいは粒界を通しての陽イオンの拡散が、個々の粒内での構造の秩序化よりも相対的に遅いためと考えられる。更に長時間の加熱処理に伴う微構造の変化を観察することによってこの点は明らかになるであろう。

Cr_2O_3 13.7~24.1 wt% 組成領域には図 2 に示したほかに更に多くの高指数 CS 相が検出されたが、それらの構造は組成とともに変化し、いわゆる 2 相共存領域は認められなかった。したがってこれらの高指数 CS 相は、

Table 1. High-index CS phases detected in the specimen with the composition of 13.7 Cr₂O₃ wt% heated at 1390°C for 24 h.

p'	D _{sp}	p	q	(h,k,l) _r	n
(obs.)	(obs.)	(fit)			(assigned)
2.8	18.16 Å	14	5	(14,33,19)	189
2.5	17.83	5	2	(5,12, 7)	68
2.5	18.03	5	2	(5,12, 7)	68
3.2	18.27	16	5	(16,37,21)	231
2.7	18.10	19	7	(19,45,26)	257
3.1	18.15	3	1	(3, 7, 4)	40
2.9	17.65	3	1	(3, 7, 4)	39
3.0	17.94	3	1	(3, 7, 4)	40
2.6	17.95	13	5	(13,31,18)	176

ある組成に対応した唯一の構造を有するものと考えられ、Andersonの提唱した“組成適応型構造”¹²⁾(Infinitely adaptive structures)¹³⁾を示す一つの具体例であると思われる。本研究では、均質なバルク試料を得ることはできなかったが、もし組成の異なる多くの単結晶を合成し、化学分析によってそれらの組成が決められ、かつ電子顕微鏡による試料の均質性が確認されるならば、各組成に対応した最も安定な高指数CS相が決定できるはずであり、更にCS面の方位と間隔が組成に対していかなる関係にあるかを明らかにすることが可能であろう。しかしながら、Cr₂O₃-TiO₂系のような3元系において、Ti-O系あるいはV-O系と同様の制御された条件下で単結晶を得た報告はなく、今後の研究が望まれる。

3.2 (5,12,7)_r CS面の構造モデル

ルチル構造に対する幾何学的な結晶学的シェア操作はBursillら⁹⁾によって示されている。すなわち、ルチル構造において酸素面を引きぬくことなく単に母格子を1/2[011]_rだけ互いにずらすと(011)_r反位相境界面(Anti-phase boundary)が生成し、また(121)_r面に沿って酸素面を引きぬき、次に生じた酸素面の間隙を埋めるために同様に母格子を1/2[011]_rずらすことによって(121)_rCS面が生成する。図4はルチルの(100)_r層を例にとり、(011)_r反位相境界面及び(121)_rCS面を示したものであるが、これらに対して同一の原子面を1/2[111]_r変位させて積み重ねることによって3次元的な(011)_r反位相境界面及び(121)_rCS面が構成される。これらの構成単位を(100)_r層内に位置する8面体で示すと、図5のように、(121)_rCS面の構成単位は(011)_r反位相境界面の構成単位に更に8面体をつかえたものとなっている。ここで図5(a)及び(b)の各構成単位をそれぞれ(／)及び(△)で記号化するならば、(5,12,7)_rCS面の指数は(5,12,7)_r=(5(121)_r+2(011)_r)で与えられるのでその構造は5個の(△)と2個の(／)の

Fig. 4. Structural models of (a) (011)_r APB and (b) (121)_r CS plane on (100)_r layer.

Fig. 5. (a) Structural unit for (011)_r APB in (100)_r plane. (b) Structural unit for (121)_r CS plane in (100)_r plane.

Fig. 6. Three possible arrangements of (121)_r CS and (011)_r APB structural units along (5,12,7)_r CS plane on (100)_r layer showing only metal positions.

繰り返しになると考えられる。したがって(5,12,7)_rCS面に対して(△)と(／)の三つの可能な配列様式を(100)_r層内に位置する金属のみで表示すると図6のよ

Fig. 7. Structural models for $(5,12,7)_r$ CS plane shown by octahedra in $(100)_r$ layer which are projected along (a) $[100]_r$ and (b) $[1\bar{1}1]_r$ directions.

Fig. 8. (a) Lattice image of $(5,12,7)_r$ CS phase with $D_{sp}=18.2 \text{ \AA}$ suggesting waving features along CS planes. (b) Corresponding $[1\bar{1}1]_r$ zone axis diffraction pattern. Indices refer to rutile-subcell.

うになるであろう。また図6(c)に対応する $(5,12,7)_r$ CS面の構造モデルを $[100]_r$ 及び $[1\bar{1}1]_r$ 方向より投影すると図7になる。これらの構造モデルに従えば、 $(5,12,7)_r$ CS面は本来、直線というよりはむしろ、 (Δ)

と $(/)$ の配列様式によって折れ曲がった構造になるであろう。図8に示した格子像写真において、結晶片のエッジ近傍には試料を砕いた際に生じたと思われる損傷が認められるが、損傷を受けていない領域を詳細に観察すると、うねったCS面が見られる。これは $(5,12,7)_r$ CS面の折れ曲がった構造モデルに対応するものと考えられる。また構成単位 (Δ) では構成単位 $(/)$ よりも8面体が一つ多いので、定性的に考えれば、 (Δ) 内での8面体相互の反発力は $(/)$ 内よりも大きいであろう。したがってCS面内において、 (Δ) はひずみを生じ、一方、 $(/)$ はそのひずみを緩和するように作用するものと考えられるので、図6の三つの構造モデルのうち、 (Δ) と $(/)$ がCS面に沿ってより均等に配列した(c)が最も安定な構造に対応すると思われる。図8の格子像では、分解能の限界からCS面に沿った (Δ) と $(/)$ の配列様式は明らかではないが、更に高分解能の格子像観察を行えば、 $(5,12,7)_r$ CS面に対して図6(c)の構造モデルが適用できるか否か判断できるであろう。

4. 総括

Cr_2O_3 7.5~24.1 wt% の組成試料を 1390°C で加熱、急冷した後、透過型電子顕微鏡で観察した結果、以下の知見を得た。

(1) Cr_2O_3 13.7~24.1 wt% 組成領域において、高指数CS相のCS面の方位は Cr_2O_3 量が減少するにつれて $(121)_r$ より $(5,12,7)_r$ まで変化し、それに伴いCS面の間隔は $12.9 \text{ \AA}$ より $18.2 \text{ \AA}$ へと増加した。

(2) $(5,12,7)_r$ CS相は Cr_2O_3 7.5~13.7 wt% において、ルチル固溶体と共存し、また $(121)_r$ CS相の上端成分は $n=8$ 、すなわち $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ であった。

(3) 一定組成試料中の個々の結晶片によって、わずかず異なる構造をもったCS相が検出され、均質なバルク試料を得ることは困難であったが、個々の結晶片は等間隔に配列するCS面からなる均質な構造を有していた。

(4) 高指数CS面は直線状というよりはむしろ、 $(011)_r$ 及び $(121)_r$ の各構成単位の配列様式によって、折れ曲がった構造であることが示唆された。

謝 辞 名古屋大学 工学部 平野真一助教授並びに東京工業大学 工学部 長倉繁麿教授には有益な助言を賜ったので謝意を表します。

文 献

- 1) K. Anzai, S. Hirano and S. Sōmiya, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, No. 120, 35-55 (1974).
- 2) S. Sōmiya, S. Hirano and S. Kamiya, *J. Solid State*

- Chem.*, **25**, 273-84 (1978).
- 3) S. Sōmiya, M. Yoshimura, S. Kamiya and S. Itoh, *Science of Ceramics* 10, in press (1980).
 - 4) S. Kamiya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1303-12 (1980).
 - 5) R.M. Gibb and J.S. Anderson, *J. Solid State Chem.*, **4**, 379-90 (1972).
 - 6) D.K. Philp and L.A. Bursill, *J. Solid State Chem.*, **10**, 357-70 (1974).
 - 7) L.A. Bursill, B.G. Hyde and D.K. Philp, *Phil. Mag.*, **23**, 1501-13 (1971).
 - 8) L.A. Bursill and B.G. Hyde, *Prog. Solid State Chem.*, Vol. 7, ed. by Reiss and J.O. McCaldin (1972) p. 177-253.
 - 9) L.A. Bursill, N.B.S. Special Publication 364, *Solid State Chem.*, Proceeding of 5th Materials Research Symposium, 727-43 (1972).
 - 10) J.R. Gannon and R.J.D. Tilley, *J. Microsc.*, **106**, 59-61 (1975).
 - 11) S. Andersson, A. Sundholm and A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 989-97 (1959).
 - 12) 森本信男, 化学, **29**, 392-96 (1974).
 - 13) J.S. Anderson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1107-15 (1973).

論文・Paper

凍結乾燥硫酸塩の熱分解によるスピネル (MgAl_2O_4) の生成過程

服部豪夫・毛利純一
(千葉大学 工学部 工業化学科)

易焼結性微粉末調製法の一つとして凍結乾燥法が試みられ、興味ある結果が報告されている。本報告はスピネル組成比の硫酸マグネシウム水溶液と硫酸アルミニウム水溶液の混合溶液を凍結乾燥し、得られた塩の熱分解挙動を DTA, TG, 及び X 線回折法により検討したものである。その結果、混合水溶液の凍結乾燥塩は非晶質の $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と結晶質の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ の混合物であると考えられた。この凍結塩を加熱すると、結晶性の硫酸アルミニウム 17 水塩は結晶性無水硫酸塩を経たのち、非晶質のアルミナを生成した。一方、非晶質の硫酸マグネシウム 6 水塩は非晶質の無水塩となり、その後いったん結晶化したのち分解し、非晶質のマグネシアを生成した。この非晶質マグネシアの一部はそのとき既に生成していた非晶質のアルミナと直ちに反応してスピネルを生成させた。このとき反応しなかったマグネシアはその後結晶化した。以上のようにスピネルの生成は低温での生成と高温での生成という 2 段階の生成過程から成っていることが分った。(1980 年 7 月 23 日受付)

Formation Processes of Spinel (MgAl_2O_4) by a Thermal Decomposition of a Freeze-Dried Sulfate

Takeo HATTORI and Jun-ichi MOHRI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University)
1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi 260

The freeze-dried salt was prepared from the mixed solution of magnesium and aluminum sulfates in composition of spinel. The thermal decomposition processes of the resultant salt were studied with DTA, TG and X-ray powder diffraction methods, and the formation processes of spinel were discussed.

The results obtained were as follows:

(1) The salt seemed to be composed of the mixture of two compounds of $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, in which magnesium sulfate was amorphous and aluminum sulfate crystalline.

(2) On heating the freeze-dried salt, the crystalline $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ decomposed to a