

Fe₂TiO₅結晶のPbO-V₂O₅フラックス育成

大石修治*・米田寿之**・田草川信雄***

(平成5年10月29日受理)

Growth of Fe₂TiO₅ Crystals from PbO-V₂O₅ Flux

Shuji OISHI*, Toshiyuki YONEDA**, and Nobuo TAKUSAGAWA***

The growth of Fe₂TiO₅ crystals by slow cooling in the PbO-V₂O₅ flux is reported. The crystal growth was conducted by heating mixtures at 1100 °C for 10 h, followed by cooling to 400 °C at a rate of 5 °C/h⁻¹. Prismatic crystals of Fe₂TiO₅ were grown from PbO·V₂O₅ and 2PbO·V₂O₅ fluxes. The obtained Fe₂TiO₅ crystals were dark brown in color and had a metallic luster. The crystal sizes were dependent on the flux composition and solute content in mixture. The crystals up to 10.2×1.8 mm in size were grown from the high-temperature solution containing 20 mol% solute (Fe₂TiO₅) and 80 mol% flux (PbO·V₂O₅). The crystals grown from PbO·V₂O₅ flux had the form of eight-sided prism {100}, {010}, and {210} with end faces {001}. Rectangular prismatic crystals grown from 2PbO·V₂O₅ flux were bounded by {100}, {010}, and {101} faces. The lattice constants of grown crystals were a=9.74±0.03 Å, b=9.98±0.01 Å, and c=3.72±0.01 Å. The crystals had a density of 4.42±0.02 gcm⁻³. It was found that PbO·V₂O₅ was a suitable flux to grow Fe₂TiO₅ crystals. No crystals of Fe₂TiO₅ were grown in PbO·2V₂O₅ flux.

1. 緒 言

Fe₂TiO₅結晶は、天然に産し、ギイタチタン石 (Pseudobrookite) として知られている¹⁾。この結晶は、これまでにフラックス法²⁻⁵⁾、チョクラルスキー法⁶⁾およびCVT法^{7,8)}で育成されている。さきに、著者らはフローティングゾーン (FZ) 法でFe₂TiO₅結晶を育成した⁹⁾。今回は、フラックス法によるFe₂TiO₅結晶の育成を試みた。フラックス法の特長は、融点よりもはるかに低い温度で自形をもった結晶を育成できることである。そのフラックス法によるFe₂TiO₅結晶の育成では、今までに2PbO·V₂O₅^{2,3)}、2PbO·V₂O₅-SrO系⁴⁾およびK₂O-V₂O₅-SiO₂系⁵⁾フラックスが使用されている。しかし、生成した結晶の形態などの結晶化学的な検討は全くなされていない。

本研究の目的は、PbO-V₂O₅系フラックスの高温溶液を徐冷して、自形をもった良質の

* 物質工学科 助教授

** 大学院博士前期課程

*** 物質工学科 教授

Fe_2TiO_5 結晶を育成することである。結晶成長におよぼすフラックス組成の影響を検討し、生成した結晶の形態などを調べた。

2. 実 験

結晶育成の実験には、特級試薬の Fe_2O_3 、 TiO_2 (ルチル)、 PbO および V_2O_5 を用いた。 Fe_2O_3 と TiO_2 の等モル混合物を溶質とし、 $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{PbO}\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ 組成の混合物をそれぞれフラックスとした。溶質濃度が10, 20, 30および50 mol%となるように、溶質とフラックスを乾式混合した。容量30 cm^3 の白金るつぼの約90 vol%となるように調合物(約50~80 g)を充填した。それを電気炉に入れ、PID制御で最高温度1100°Cまで約50 °C h^{-1} の速度で加熱し、10時間保持した後、5 °C h^{-1} の速度で400°Cまで徐冷し、以後放冷した。るつぼ内で固化したフラックスを温希硝酸で溶解除去して、成長した結晶を取り出した。得た結晶を、色相や形態を観察した後に、粉末X線回折法によって同定した。結晶の大きいほうから20個の重量(W 値)を測定し、その平均値(W_{av} 値)を求めた。定方位X線回折法および面角の測定により、結晶面の指数を決めた。内部標準物質(ケイ素:99.9%)を用いた粉末X線回折線から、結晶の格子定数を測定した。さらに、ピクノメーター法で、室温における結晶の密度を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 結晶の育成

$\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ および $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスから、黒褐色で金属光沢をもった角柱状の結晶が生成した。これらの結晶の粉末X線回折線はギイタチタン石の文献値のそれ¹⁰⁾とよく一致したので、結晶を斜方晶の Fe_2TiO_5 と同定した。ところで、 Fe_2TiO_5 結晶は単斜晶に属するという報告^{4,5,11)}もある。単斜晶の Fe_2TiO_5 結晶の粉末X線回折図形では、面間隔が10.0と8.8 Åに回折線が現われることが特徴的である¹¹⁾。本研究で得た結晶の粉末X線回折図形にはそれらの回折線が全く現われなかったため、得た結晶を斜方晶の Fe_2TiO_5 とした。

$\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスから生成した典型的な Fe_2TiO_5 結晶を図1に示す。結晶の形態は八角柱状であり、最大結晶の大きさは10.2×1.8 mmであった。また、 $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスから生成した結晶の一例を図2に示す。結晶の形態は四角柱状であった。最大結晶の大きさは2.5×1.0 mmであった。

生成した結晶の平均重量と溶質濃度の関係を図3に示す。 $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスの場合、 W_{av} 値は溶質濃度10 mol%のとき 2.5×10^{-3} gであった。溶質濃度が増加して20 mol%に達すると、 W_{av} 値は3倍大きくなり、 7.5×10^{-3} gになった。さらに、溶質濃度が30 mol%になると、 W_{av} 値は 0.1×10^{-3} gとなり、著しく小さくなった。溶質濃度が50 mol%の場合には、長さ数十 μm 程度の微結晶が生成したが、 W_{av} 値は 0.1×10^{-3} g未満の小さな値であった。大きな結晶を育成するのに適した溶質濃度は、20 mol%であることがわかった。一方、 $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスで溶質濃度が10~30 mol%の場合の W_{av} 値は、 $(1.9\sim 2.1)\times 10^{-3}$ g程度であり、ほぼ一定であった。ただし、溶質濃度が増加して50 mol%になると、 $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスの場合と同様に、 W_{av} 値は 0.1×10^{-3} g未満であ

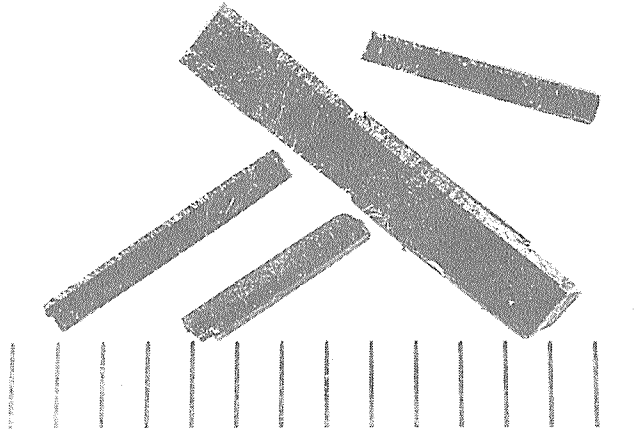


Fig. 1 Fe₂TiO₅ crystals grown from PbO·V₂O₅ flux (1 div. = 1 mm).

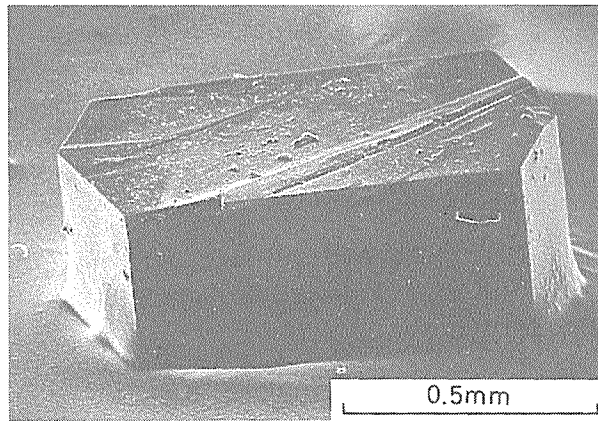


Fig. 2 Fe₂TiO₅ crystal grown from 2PbO·V₂O₅ flux.

った。PbO·V₂O₅フラックスを用い、溶質濃度を20 mol %とすれば、より大きなFe₂TiO₅結晶を育成できることがわかった。

ところで、PbO·2V₂O₅フラックスからも黒褐色で金属光沢をもった角柱状の結晶が生成した。この結晶は、粉末X線回折線がギイタチタン石の文献値のそれ¹⁰⁾と異なり、Fe₂TiO₅でないことがわかった。なお、この結晶の粉末X線回折線と一致するJCPDSデータは存在せず、結晶を同定できなかった。PbO·2V₂O₅フラックスからは、同定できない結晶だけが生成し、目的のFe₂TiO₅結晶は得られなかった。

以上のように、PbO·V₂O₅および2PbO·V₂O₅フラックスからFe₂TiO₅結晶を育成でき

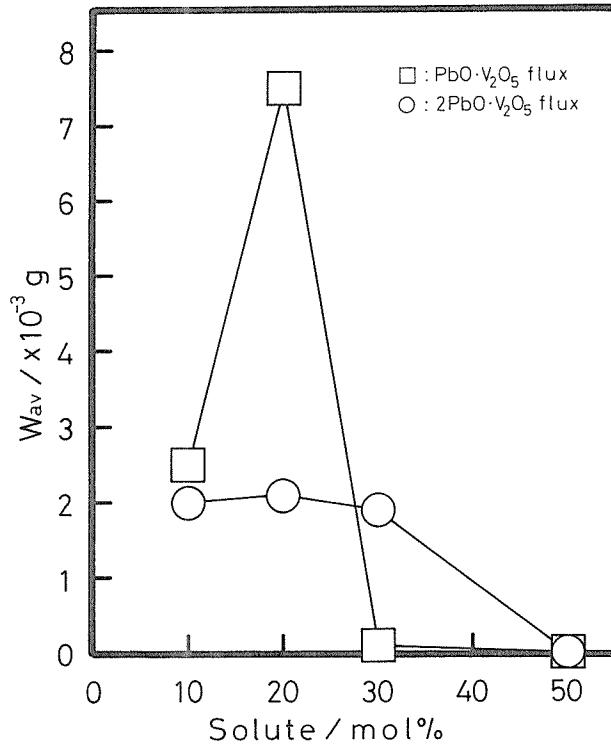


Fig. 3 Variation of W_{av} value of crystals with solute content in mixture.

ることがわかった。PbO·V₂O₅は、大きなFe₂TiO₅結晶を育成できるすぐれたフラックスであった。PbO·2V₂O₅フラックスからは、目的のFe₂TiO₅結晶が生成しなかった。

3. 2 結晶の検討

PbO·V₂O₅および2PbO·V₂O₅フラックスから生成した典型的な結晶の形態図を図4に示す。PbO·V₂O₅フラックスからは、図4(a)に示したような八角柱状の結晶が生成した。この結晶の大きな柱面を配向させたX線回折図形には(200)、(400)および(600)面の回折線だけが現われ、この柱面の指数を{100}と決定した。つぎに、{100}面に垂直な柱面を配向させた場合には(020)、(040)および(060)面の回折線だけが現われ、この柱面の指数は{010}であった。さらに、残った柱面と底面の指数をそれぞれ{210}と{001}とすると、表1に示すように、結晶の面角の測定値と計算値がよく一致した。したがって、PbO·V₂O₅フラックスから生成した八角柱状の結晶は、{100}、{010}、{210}および{001}面で囲まれていることがわかった。

2PbO·V₂O₅フラックスからは、図4(b)に示したような四角柱状の結晶が生成した。結晶の大きな柱面を配向させたX線回折図形から、柱面は{100}および{010}面であることがわかった。表1に示した面角の測定値と計算値により、結晶面の指数をそれぞれ

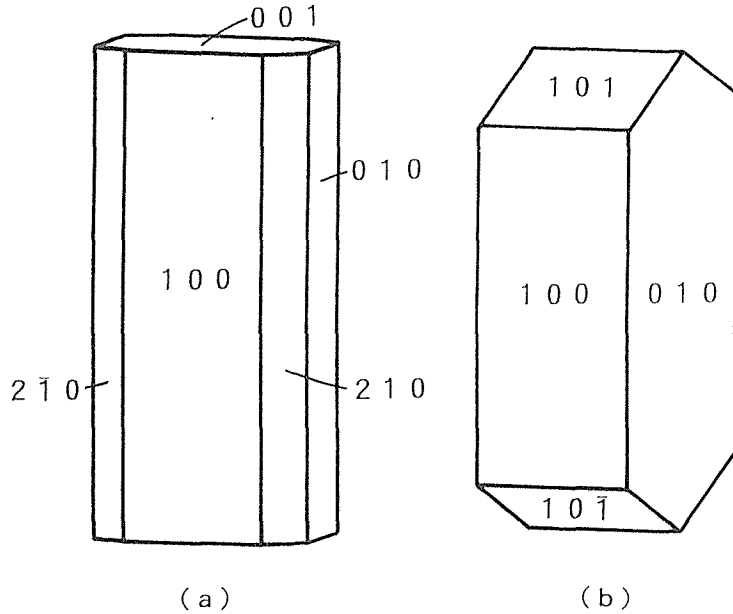


Fig. 4 Typical forms of Fe₂TiO₅ crystals grown from (a) PbO·V₂O₅ and (b) 2PbO·V₂O₅ fluxes.

Table 1 Experimental results of interfacial angle of Fe₂TiO₅ crystals grown from PbO·V₂O₅ and 2PbO·V₂O₅ fluxes.

Flux used	(h ₁ k ₁ l ₁) ∧ (h ₂ k ₂ l ₂)	Interfacial angle (°)	
		measured	calculated
PbO·V ₂ O ₅	(100) ∧ (010)	90±1	90.0
	(100) ∧ (210)	26±1	26.1
	(100) ∧ (001)	90±1	90.0
	(010) ∧ (210)	64±1	63.9
	(010) ∧ (001)	90±1	90.0
	(210) ∧ (001)	90±1	90.0
2PbO·V ₂ O ₅	(100) ∧ (010)	90±1	90.0
	(100) ∧ (101)	69±1	69.1
	(010) ∧ (101)	90±1	90.0
	(101) ∧ (101)	42±1	41.7

{100}, {010} および {101} と決定した。結晶は、柱面が {100} および {010} 面で、両端に屋根状の {101} 面をもつことがわかった。

生成した Fe₂TiO₅結晶の格子定数は、a=9.74±0.03Å, b=9.98±0.01Å および c=3.72±0.01Å であった。これらの値は、FZ法で育成した Fe₂TiO₅結晶の格子定数 (a=9.79±0.01Å, b=9.97±0.01Å および c=3.70±0.01Å)⁹⁾や文献値 (a=9.81Å, b=

9.95 Å, $c=3.73$ Å)¹⁰⁾とよく一致している。したがって、本研究で得た結晶中の鉄やチタンは、フラックスの構成元素である鉛やバナジウムでほとんど置換されていないと考えられる。

生成した Fe_2TiO_5 結晶の密度は、 $4.42 \pm 0.02 \text{ gcm}^{-3}$ であった。この値は、FZ法で育成した Fe_2TiO_5 結晶の密度 ($4.42 \pm 0.03 \text{ gcm}^{-3}$)⁹⁾ や本研究で測定した格子定数を用いた算定値 4.40 gcm^{-3} とよく一致した。したがって、本研究で育成した結晶は、フラックスインクルージョンをほとんど含有していないと考えられる。

以上のように、 $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ および $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ フラックスから生成した Fe_2TiO_5 結晶は、明瞭な自形をもち、良質であることがわかった。

4. 結 論

$\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ フラックス法によって、黒褐色で金属光沢をもった Fe_2TiO_5 結晶 (最大 $10.2 \times 1.8 \text{ mm}$) を育成した。 $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ は、良質で大きな Fe_2TiO_5 結晶を育成できるすぐれたフラックスであった。 $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ フラックスから生成した結晶の形態は、 $\{100\}$ 、 $\{010\}$ 、 $\{210\}$ および $\{001\}$ 面で囲まれた八角柱状であった。 $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ フラックスからは、 $\{100\}$ 、 $\{010\}$ および $\{101\}$ 面で囲まれた四角柱状の結晶が生成した。結晶の密度は $4.42 \pm 0.02 \text{ gcm}^{-3}$ 、格子定数は $a = 9.74 \pm 0.03 \text{ Å}$ 、 $b = 9.98 \pm 0.01 \text{ Å}$ および $c = 3.72 \pm 0.01 \text{ Å}$ であった。 $\text{PbO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ フラックスからは、目的の結晶が生成しなかった。

引 用 文 献

- 1) E. S. Dana, W. E. Ford, "A Textbook of Mineralogy", John Wiley & Sons, New York, Charles E Tuttle Company, Tokyo, (1972) p. 693.
- 2) B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **7**, 368 (1970).
- 3) G. Garton, S. H. Smith, B. M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 588 (1972).
- 4) M. Drofenik, L. Golic, D. Hanzel, V. Krasevec, A. Prodan, M. Bakker, D. Kolar, *J. Solid State Chem.*, **40**, 47 (1981).
- 5) M. Drofenik, D. Hanzel, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1457 (1982).
- 6) D. S. Ginley, R. J. Baughman, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 1539 (1976).
- 7) W. Piekarczyk, P. Peshev, A. Toshev, A. Pajaczkowska, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 587 (1978).
- 8) W. Piekarczyk, *J. Cryst. Growth*, **89**, 267 (1988).
- 9) 大石修治, 米田寿之, 田草川信雄, 信州大学工学部紀要, 第73号, 57 (1993).
- 10) JCPDS カード9-182.
- 11) M. Shiojiri, S. Sekimoto, T. Maeda, Y. Ikeda, K. Iwauchi, *Phys. Status Solidi A*, **84**, 55 (1984).