



シュードブルッカイト構造セラミックスの解析

大矢 豊、水野 貴允
岐阜大学工学部

1. 背景と研究目的

シュードブルッカイト構造を有するチタン酸アルミニウムは熱膨張の異方性が大きく焼成の冷却時に粒界亀裂が発生し、焼成体の熱膨張は小さくなるが強度は低下する。低熱膨張を保ったまま強度を向上させるために、液相焼結を利用して柱状粒子を分散した焼成体を作製した。これらの焼成体ではアルミナとチタニアの組成をわずかに変えるだけで液相が生成する場合としない場合がある。この液相に由来する結晶相を放射光を用いて同定した。

シュードブルッカイト構造を有するチタン酸アルミニウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸鉄について構造を MEM によって解析し歪んだ構造とそれによるイオン間の電子分布についての関連を検討して、熱膨張異方性や構造安定性の違いに対する知見を得ることを目的とした実験を行った。

2. 実験内容

ルチルとコランダムをモル比で 1:1.06、1:1.01、1:1、1.01:1、1.06:1 に秤量し MgO と LaO_{1.5} を各 1 モル%混合して原料とした。これを 100 MPa で CIP 成形し 1500 °C 2 時間焼成した。これを粉砕し直径 0.3 mm のリンデマンガラスキャピラリーに充填して、17.707 eV の放射光で測定した。

ルチルとコランダムの当モル混合試料、ルチルと酸化マグネシウムの当モル試料、ルチルと酸化鉄の焼成体を粉砕し、同様のガラスキャピラリーに充填して同様に測定した。チタン酸アルミニウムについては石英ガラスキャピラリーに充填し、600 °C までの温度で同様の測定を行った。

3. 結果および考察

チタニアとアルミナの組成を変えた焼成体では、チタニアが過剰であると液相焼結する。放射光によって結晶相を詳細に調べた結果、いずれの組成でもチタン酸アルミニウムの他に LaTi₂Al₉O₁₉ とコランダムが生成していたが、チタニア過剰組成ではこの他にルチルと La₄Ti₉O₂₄ が生成しており、この二つの成分の共融によって 1450 °C で液相が生成したものと結論できた。

チタン酸アルミニウムの電子分布の MEM 解析を行った。この構造の化学式を Al₂TiO₅ とした場合、歪んだ 2 種類、3 個の八面体中に Ti⁴⁺ と 2 個の Al³⁺ がほぼランダムに入っていることが分かっている。チタン酸アルミニウムの解析結果を Fig.1 に示す。この構造は非常に歪んでおり、4c サイトの O1 イオンによって二つの八面体が“引っ張られて”いるようになっている。さらに歪んだ八面体中にイオンが存在することから、イオン間距離が短い二つの陽イオンと O2 イオン間に若干の電子の共有があることが明らかになった。この様な歪んだ構造がシュードブルッカイト構造チタン酸の熱膨張異方性の差の原因となることが考えられ、現在 Fe₂TiO₅ および MgTi₂O₅、加熱時の Al₂TiO₅ の MEM 解析を進めているところである。

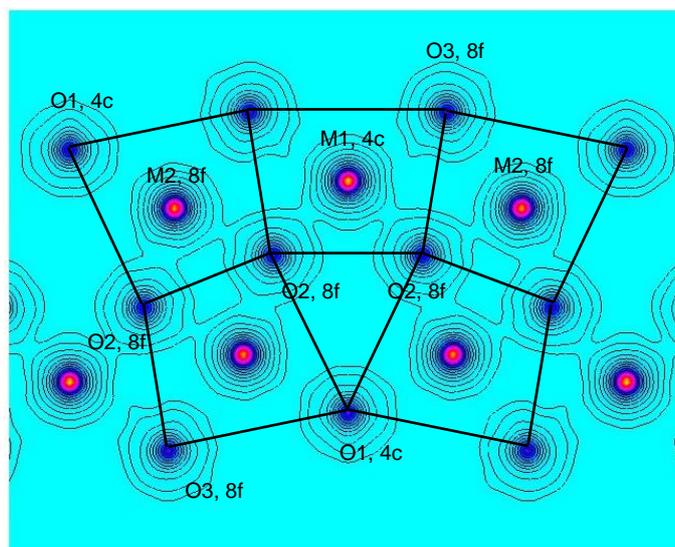


Fig. 1 Isoelectron density mapping of Al₂TiO₅