高温真空中での LaCrO_3 の分解蒸発

笹 本 忠・佐 多 敏 之

(東京工業大学・工業材料研究所)

Vaporization of Lanthanum Chromite at High Temperature in Vacuum

By

Tadashi SASAMOTO and Toshiyuki SATA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Evaporations of chromic oxide and lanthanum oxide component from the sintered body of lanthanum chromite (LaCrO_3) were studied by means of both the target-collection method combined with the Knudsen-cell and the Langmuir free evaporation method at temperatures ranging from 1650° to 1900°C in vacuum.

The results obtained were as follows:

(1) The vapor pressure of chromic oxide component over the lanthanum chromite measured by the target-collection method was about one-fifth of that of pure chromic oxide, and the ratios of vapor pressures of lanthanum oxide component ($P_{\text{La}_2\text{O}_3}$) to chromic oxide component ($P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$) were 0.045–0.050.

(2) $P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ over LaCrO_3 measured by the Langmuir method was about 1/100 of that measured by the target-collection method mentioned above, and then the evaporation coefficient of Cr_2O_3 was determined as 0.01.

(3) The X-ray diffraction patterns of the surfaces of LaCrO_3 after the evaporations did not show those of mixtures of the usual lanthanum oxide and the chromic oxide and the chromic oxide. It was thus confirmed that the lanthanum oxide containing 2–3 mol% Cr_2O_3 formed on the surface turned into the C-type rare earth oxide (cubic) at 1900°C in vacuum and that the decomposition reaction proceeding at a boundary between the surface layer of La_2O_3 and the original part of LaCrO_3 was a rate-determining step for the evaporation rate.

[Received March 22, 1971]

1. 緒 言

最近, LaCrO_3 (lanthanum chromite) が発熱体や高温での導電材料として注目されているが, クロミア成分を含む材料の通性として, やはり高温でクロミア成分が蒸発して損耗をきたし, この材料の問題点の1つとなっている。しかしながら, LaCrO_3 の分解蒸発に関する報告は Anthony ら¹⁾による 1500°C での transpiration 法による結果があるのみである。そのほかにクロミアを含む多成分系化合物でも, 僅かに, Warshaw ら²⁾の $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系からのクロミアの蒸発, Rutman ら³⁾の質量分析計による MgCr_2O_4 からの蒸発種の研究および著者ら⁴⁾の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系固溶体からのクロミアの蒸発があるのみである。

LaCrO_3 は Geller⁵⁾ の構造解析によれば, 斜方晶系 ($a=5.477$, $b=5.514$, $c=7.755$ Å) に属するペロブスカイト型化合物であり, 酸化ランタンとクロミアの等量混合物を 1500°C 以上で数時間加熱することにより容易に

得ることができる。

この LaCrO_3 を高温真空中で分解させれば, クロミアは酸化ランタンに比較し数 10 倍も蒸発しやすいことから, (1) 式のようにクロミア成分が選択的に蒸発し, その結果, 図-1 の相図¹⁾から推定されるように, 1850°C 以下では表面層は LaCrO_3 と La_2O_3 との混合物となると考えられる。

(1) 式で, $\text{Cr}_2\text{O}_3^*(\text{g})$ と記したが, クロミア単味からの蒸発種を質量分析計で調べた結果ではこのような気体分子は存在せず, $\text{Cr}(\text{g})$, $\text{CrO}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ として $\text{O}(\text{g})$ とされている⁶⁾。

そしてさらに, 表面に生成した酸化ランタンの一部がつぎの (2) 式にしたがって, $\text{LaO}(\text{g})$ と $\text{O}(\text{g})$ に分解すると考えられる^{7), 8)}。

以上のような予想をもとに, 多成分からなる無機材料

Fig. 1. Phase diagram of the Cr_2O_3 - La_2O_3 system.

の蒸発現象に関する研究の一環として、 LaCrO_3 の蒸発をとりあげ、その蒸発過程を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

LaCrO_3 は等モル量の酸化ランタンとクロミア粉末をよく混合し、アルミナ坩堝に入れ、空气中で 1600°C 、1 時間加熱して作ったものである。この粉末状の LaCrO_3 を、さらに Langmuir 自由蒸発法での実験に便利のように $2^\circ/\text{cm}^2$ の圧力をかけて、 $12\text{ mm}\phi \times 2\text{ mm}$ 厚 (約 0.95 g) の円盤状に成形し、 1400°C で 4 時間、続いて真空中 1700°C で 5 分間焼結した。以下、これを試料 No. 1 と称する。Langmuir 法の実験には、このほかに、 200 kg/cm^2 の圧力をかけ、 1600°C で 20 分間保持して作ったホットプレス試料 ($10\text{ mm}\phi \times 2\text{ mm}$ 厚、約 0.75 g) をも使用した。これを試料 No. 2 とする。

Knudsen 流出法の試料としては、上に述べた試料 No. 2 を粉碎して、 $35\sim 100$ メッシュの粒度に揃えたものを 1 回の実験に約 200 mg 用いた。

これらの試料の高密度および見掛け孔率は表-1 のとおりである。

2.2 装置および実験方法

Langmuir 自由蒸発法での実験は、タングステン・ヒ

ーターを発熱体とした通常の真空電気炉中で行った。真空度は 1900°C に加熱中で約 10^{-5} mmHg であった。

試料と試料支持物質 (タングステン) との反応が予想されたので、図-2 に示すように、 LaCrO_3 で作ったキャップをタングステン線の先端にかぶせ、その上に試料をのせた。

Langmuir の自由蒸発条件で求めた蒸気圧 $P_L(\text{atm})$ は蒸発前後の重量減少をマイクロ電気天秤で測定し、次式の Langmuir 式より計算した。

$$P_L(\text{atm}) = \frac{G}{44.33} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \dots\dots(3)$$

ここで、 $G(\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec})$ は単位時間、単位面積当りの重量減少速度すなわち蒸発速度であり、 T は蒸発温度 ($^\circ\text{K}$)、 M は蒸発種の平均分子量である。 LaCrO_3 が (1)、(2) 式のように、あたかも酸化ランタンとクロミアとの混合物であるかのような蒸発挙動を示すならば、酸化ランタンあるいはクロミア成分に関する蒸気圧 $P_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 、 $P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ を求める際に M として、それぞれ酸化ランタンおよびクロミア単味から蒸発する蒸発種の平均分子量を適用することができる。酸化ランタンについては Goldstein ら¹⁰⁾ の結果を、またクロミアについては Grimley ら⁹⁾ の結果を引用して求めると、それぞれ平均分子量として 135.7 および 55.2 を得る。

Fig. 2. Schem of the sample-holder used in the experiment of the Langmuir free evaporation.

一方、ターゲット捕集法と Knudsen 流出法とを組合わせて平衡蒸気圧を求める実験方法については、既報⁴⁾に詳細に述べたので、ここでは要点のみを示す。

図-3 に示すようなタングステン製セルに試料を約 200 mg 秤りとり、 10^{-7} mmHg 程度の真空度まで排気する。昇温すると吸着ガスが出てきて真空度が一時下るので、 1300°C 付近で

Table 1. Bulk densities and apparent porosities of the samples.

Sample ^{*1}	Density calculated from X-ray data ⁹⁾ $\rho_X(\text{g/cm}^3)$	Bulk density $\rho_B(\text{g/cm}^3)$	$\rho_B/\rho_X \times 100$ (%)	Apparent porosity ^{*2} (%)	Color
No. 1	6.77	4.00	59.0	35.0	Yellowish green
No. 2	6.77	4.72	69.7	26.6	Green

^{*1} Sintering condition;

No. 1: sintered LaCrO_3 powder at 1400°C for 1 hr and then at 1700°C for 5 min in vacuum.

No. 2: hot-pressed La_2O_3 - Cr_2O_3 powder mixtures at 1600°C under 200 kg/cm^2 for 20 min.

^{*2} JIS R 2205, Open pores only.

2~30 分間排気した後、所定の温度に上げ保持する。蒸発による試料の重量減少を測定し、重量減少速度 (G) を求めると同時に、セルのオリフィスから流出する蒸発物を電極用超高純度黒鉛粉末で作ったターゲット (150 mg) に捕集し、これを試料電極に成形して、スパーク型固体用質量分析計 (JMS-01 M) にかけて蒸発物中の元素分析を行ない、次式から重量減少速度 (G) を求める。

$$G = \frac{1}{f \cdot \alpha_t \cdot dt \cdot a} \cdot \frac{(E_S/A_S)_{d=0}}{(E_X/A_X)_{d=0}} \cdot C_S \cdot \frac{I_S}{I_X} \cdot \frac{R_S}{R_X} \cdot \frac{M_X}{M_S} \cdot \frac{M_{X_2O_3}}{2 M_X} \cdot w_t \dots (4)$$

ここで、 f は全流出分子数のうち、ターゲットに達する分子数の割合で $D^{2+}/R_2 + D_2$ に等しく (図-3 参照)、 α_t は蒸発種の黒鉛ターゲットへの凝縮係数であるが、ここではそれらは分離せずに La_2O_3 および Cr_2O_3 の $f \cdot \alpha_t$ として、それぞれ 4.5×10^{-3} (表-2) および 6.6×10^{-4} を用いた。その他、

dt : 蒸発時間 (sec), a : オリフィスの断面積 (cm^2).

$(E_S)_{d=0}$, $(E_X)_{d=0}$: それぞれ内部標準元素 (S) および検出元素 (X) の乾板上での Seidel の黒化度 (d) が 0 になるときの露出量 (Coulomb).

A_S , A_X : 乾板上のスペクトル線の面積. 本実験では $A_S = A_X$ とした。

C_S : 内部標準元素の濃度. 0.56 ppm (atomic) の S_n を内部標準とした。

I_S , I_X : 内部標準元素および検出元素の同位体存在率 (%).

R_S , R_X : 相対感度. 実測の結果, $R_{Sn} = 1.0$ としたと

き, R_{Cr} および R_{La} はそれぞれ 1.7 および 0.32. M_S , M_X , $M_{X_2O_3}$: それぞれ、内部標準元素、検出元素および検出元素の酸化物 (Cr_2O_3 , La_2O_3) の原子量あるいは式量 (g).

w_t : 黒鉛ターゲットの重量。

このようにして重量減少から、また別に蒸発物の捕集量とから各々別個に G が求まり、この G を用いて、次式から平衡蒸気圧 P_K (添字 K は Knudsen 法で測定されたことを表わす) が算出される。

$$P_K (\text{atm}) = \frac{1}{44.33} \cdot \frac{G}{K} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \dots (5)$$

ここに、 K はオリフィスがある厚さをもつために生ずる channelling 効果にたいする補正因子 (Clausing 係数) で、本実験に用いたセルの K は 0.468 である。

3. 実験結果と考察

3.1 酸化ランタン単味の蒸発

酸化ランタンの蒸発過程については、すでに Ackermann ら⁷⁾により総説されており、蒸気圧についても Knudsen 流出法による測定結果^{7), 10), 11)}や蒸発種として $LaO(g)$ と $O(g)$ とを仮定して求めた熱力学的な計算結果¹²⁾もある。そこで装置の検定および 2.2 で述べたターゲットにたいする蒸発種の凝縮係数 (α_t) の測定をかねて、酸化ランタン単味の蒸気圧の測定を行なった。

測定結果を表-2 に、また蒸気圧の温度依存性を図-5 に示した。蒸気圧は Goldstein ら¹⁰⁾により測定された値の約 1/5 であり、むしろ Chandrasekharaiah¹²⁾の計算結果に近い。おそらく、Goldstein らの結果は、Ackermann ら⁷⁾も指摘しているように、2000°C 以上の高温であり、セル材料であるタングステンと試料との反応が無視できず見掛けの重量減少が実際よりも大きく観測され、蒸気圧が高めに測定されたものと思われる。

3.2 Knudsen 流出法による $LaCrO_3$ からの蒸発

3.2.1 ターゲット捕集法での結果 2.2 で述べた方法により 0.5 ppm の錫を内部標準として、ターゲットに捕集した蒸発物中の La および Cr 元素の定量分析を行なった。なお、検出に用いた同位体元素は $^{139}La(I_{La})$

1: graphite target 2: cooling water
3: shutter 4: orifice (0.65mmφ)
5: W-Knudsen cell 6: W-crucible
7: sample 8: W-heater

Fig. 3. Apparatus for measuring the equilibrium pressure by means of the target-collection method.

Table 2. Vapor pressures of lanthanum sesquioxide.

Temp. (°C)	Time (sec)	Weight loss $\Delta W_S(g)$	Rate of effusion (g/cm ² sec)	$P_{La_2O_3}$ (atm)	Amount of La_2O_3 deposited on the target $\Delta W_C(g)$	$f \cdot \alpha_f^*$
1800	3.6×10^4	8.8×10^{-5}	7.4×10^{-7}	1.4×10^{-7}	—	—
1800	3.6×10^4	6.9×10^{-5}	5.8×10^{-7}	1.1×10^{-7}	—	—
1850	1.8×10^4	8.4×10^{-5}	1.4×10^{-6}	2.6×10^{-7}	—	—
1900	1.1×10^4	1.3×10^{-4}	3.5×10^{-6}	6.8×10^{-7}	5.3×10^{-7}	4.2×10^{-3}
1900	1.1×10^4	1.1×10^{-4}	2.9×10^{-6}	5.7×10^{-7}	5.0×10^{-7}	4.8×10^{-3}
1950	7.2×10^3	1.5×10^{-4}	6.1×10^{-6}	1.2×10^{-7}	6.5×10^{-7}	4.5×10^{-3}

* $f \cdot \alpha_t = \Delta W_C / \Delta W_S$, f : fraction of the total vapor effusing from the Knudsen cell and intercepted by the target, α_t : condensation coefficient of the species evaporated from La_2O_3 for the graphite target.

Table 3. The Knudsen vapor pressures of Cr_2O_3 and La_2O_3 components over LaCrO_3 measured by the target-collection method

Temp. (°C)	Time (min)	$\frac{(E_{\text{Sn}})_{d=0}}{(E_{\text{Cr}})_{d=0}}$	Rate of effusion* (g/cm ² sec)	$(P_{\text{Cr}_2\text{O}_3})_{\text{K}}$ (atm)	$\frac{(E_{\text{Sn}})_{d=0}}{(E_{\text{La}})_{d=0}}$	Rate of effusion* (g/cm ² sec)	$(P_{\text{La}_2\text{O}_3})_{\text{K}}$ (atm)	$\frac{(P_{\text{La}_2\text{O}_3})_{\text{K}}}{(P_{\text{Cr}_2\text{O}_3})_{\text{K}}}$
1650	60	0.83	9.32×10^{-7}	2.65×10^{-7}	—	4.75×10^{-3}	1.35×10^{-8}	0.0509
"	80	0.75			—			
"	90	1.04			0.044			
"	120	1.03			0.036			
"	210	2.10	1.82×10^{-6}	5.25×10^{-7}	0.094	8.33×10^{-8}	2.40×10^{-8}	0.0457
1700	20	0.60			—			
"	60	1.35			0.060			
"	120	1.63			0.095			
"	210	4.10	4.35×10^{-6}	1.27×10^{-6}	0.165	2.07×10^{-7}	6.07×10^{-8}	0.0476
1750	20	1.40			—			
"	30	1.40			—			
"	65	3.10			0.170			
"	120	5.30	1.62×10^{-5}	4.80×10^{-6}	0.180	7.28×10^{-7}	2.15×10^{-7}	0.0448
"	180	7.50			0.340			
1800	20	3.30			—			
"	30	7.95			0.225			
"	60	10.3	1.62×10^{-5}	4.80×10^{-6}	0.380			
"	120	20.0			0.800			
"	180	33.1			1.05			

* Average values of the rate of effusion calculated from Eq. 4.

Fig. 4. Relation between $(E_{\text{Sn}})_{d=0}/(E_{\text{X}})_{d=0}$ and evaporation time. $(E_{\text{Sn}})_{d=0}$ and $(E_{\text{X}})_{d=0}$ are the value of E (exposure measured by the monitor electrode) at which the Seidel function of an isotope of the element (^{120}Sn =an inner standard, $\text{X} = ^{52}\text{Cr}$, ^{139}La) is zero.

$=0.999$) と ^{52}Cr ($I_{\text{Cr}}=0.8376$) であり, これ以外の元素, たとえば W 等は認められなかった。

^{52}Cr , ^{120}La および ^{139}La のスペクトル線の Seidel 黒化度 (d) が 0 になるときの露出量の比, $(E_{\text{Sn}}/E_{\text{Cr}})_{d=0}$

および $(E_{\text{Sn}}/E_{\text{La}})_{d=0}$ を表-3 に示した。また, これらの比の時間依存性を図-4 に示した。

図-4 をみると, 30~60 分までの初期においては捕集量が少量のため測定誤差が大きく, プロットがばらついているが, 後半になると蒸発量は時間に正比例するようになる。もちろん, さらに長時間蒸発を続ければ, 1 の項で述べたように, LaCrO_3 からクロミア成分が選択的に蒸発し, 表面に酸化ランタン層が生成してクロミア成分の離脱を抑制し, しだいにその蒸発速度は低下すると考えられる。しかしながら, 本実験での時間範囲内では, 蒸発量は高々 1% 程度であり, いわば蒸発初期の状態と考えられる。そのうえ, 後節で述べるように X 線マイクロ・アナライザーを用いた実験結果から LaCrO_3 の分解蒸発は表面反応律速であることが明らかになり, したがって Cr の拡散過程は無視できて, 後半の時間に正比例している部分 (図-4) においては (1), (2) 式の平衡が実現していると思なした。

Rutman ら³⁾の質量分析計を用いた研究によれば, MgCr_2O_4 からの蒸発種は純粋な MgO と Cr_2O_3 とから蒸発する蒸発種とはほぼ同じであることが明らかにされており, このことから類推して LaCrO_3 の場合にも La_2O_3 と Cr_2O_3 とに分けて考えることは十分に妥当性があると思われる。そこで, 検出された La および Cr 元素をそれぞれ La_2O_3 および Cr_2O_3 から蒸発したものと仮定し, (4), (5) 式を用いて LaCrO_3 中の酸化ランタン成分とクロミア成分とのセルからの流出速度および蒸気圧を計算した。結果を表-3 に, また蒸気圧の温度依存性を図-5 に示した。

図-5 から明らかなように, LaCrO_3 からのクロミア成分の蒸気圧は著者ら⁴⁾の測定した純クロミアの平衡蒸

1: $P_{Cr_2O_3}$ measured by the weight loss method.
2: $P_{Cr_2O_3}$ measured by the target-collection method.
3: $P_{La_2O_3}$ measured by the target-collection method.
4: Vapor pressure of pure La_2O_3 by the weight loss method.
5: $P_{Cr_2O_3}$ on sample No. 1 (Langmuir method).
6: $P_{Cr_2O_3}$ on sample No. 2 (Langmuir method).

Fig. 5. Temperature dependence of $P_{Cr_2O_3}$ and $P_{La_2O_3}$ over $LaCrO_3$. $P_{Cr_2O_3}$ and $P_{La_2O_3}$ are the vapor pressures of Cr_2O_3 and La_2O_3 components over $LaCrO_3$, respectively.

気圧の約 1/5 に低下している。もしも、 $LaCrO_3$ が La_2O_3 と Cr_2O_3 との理想的な固溶体であるとするならば、 $LaCrO_3$ からのクロミア成分の蒸気圧は Raoult 則に基づき純クロミアのその 1/2 になるはずであるが、

実際にはそれよりもさらに小さいということは、いうまでもなく化合物を作って安定化し、クロムの活動度が小さくなっていることを示している。

$LaCrO_3$ および Cr_2O_3 から蒸発するクロミア成分の蒸発熱をそれぞれ $\Delta H'_{Cr_2O_3}$ および $\Delta H_{Cr_2O_3}$ とし、つぎの (6), (7) 式を仮定すれば Hess の法則に基づき、 Cr_2O_3 と La_2O_3 からの $LaCrO_3$ の生成熱 ΔH_f が求まる。

(6), (7) より
 $1/2 Cr_2O_3(s) + 1/2 La_2O_3(s) \rightarrow LaCrO_3(s) + \Delta H_f \dots\dots\dots (8)$

$\Delta H_f = (\Delta H_{Cr_2O_3} - \Delta H'_{Cr_2O_3})/2 \dots\dots\dots (9)$

図-5 の蒸気圧のアレニウス・プロットの直線の勾配より、 $\Delta H_{Cr_2O_3}$ および $\Delta H'_{Cr_2O_3}$ を求めると、それぞれ、140 および 148 kcal/mol であり、(9) 式から ΔH_f として -4 kcal/mol を得る。ただし、この ΔH_f は $Cr_2O_3(s)$ あるいは $KaCrO_3(s)$ と平衡にある蒸発種が同じで、しかも、 $La_2O_3(s)$ が全く蒸発しないと仮定したときの値である。

3.2.2 重量減少から求めた蒸気圧 タングステン製 Knudsen セルの重量が約 16 g もあり、セルごと秤って試料の重量減少を測定することが困難であったので、セル内にさらに試料重量測定用のタングステン製の坩堝 (約 150 mg) をおき、その中に試料を入れた。試料の重量減少は (試料+坩堝) の重量減少から坩堝自身の重量減少を差し引いて求めた。この結果を表-4 に示した。

表-4 の最後の欄に坩堝自身の重量減少を記してあるが、試料の重量減少の半分にも達した。蒸発温度が高く

Table 4. The Knudsen vapor pressure of Cr_2O_3 component over $LaCrO_3$ calculated from the weight loss of $LaCrO_3$.

Temp. (°C)	Time (min)	Weight loss of $LaCrO_3$ $W_t(g)$	Weight loss of Cr_2O_3 comp ^{*1} . $W_{Cr_2O_3}(g)$	Rate of effusion of Cr_2O_3 comp ^{*1} . $G_{Cr_2O_3}(g/cm^2sec)$	$(P_{Cr_2O_3})_K$ (atm)	Weight loss of crucible (g)
1650	120	4.3×10^{-5}	4.0×10^{-5}	1.3×10^{-6}	3.6×10^{-7}	2×10^{-5}
"	210	6.5×10^{-5}	6.0×10^{-5}			2×10^{-5}
1700	60	9.6×10^{-5}	9.0×10^{-5}	3.6×10^{-6}	1.0×10^{-6}	4.0×10^{-5}
"	120	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}			6.0×10^{-5}
"	210	2.1×10^{-4}	2.0×10^{-4}	6.8×10^{-6}	2.0×10^{-6}	8.0×10^{-5}
1750	20	9.7×10^{-5}	9.0×10^{-5}			5.0×10^{-5}
"	40	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}			9.0×10^{-5}
"	65	2.1×10^{-4}	2.0×10^{-4}			1.2×10^{-5}
"	120	3.1×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.2×10^{-5}	6.6×10^{-6}	1.7×10^{-5}
"	180	4.0×10^{-4}	3.7×10^{-4}			2.0×10^{-5}
1800	20	1.9×10^{-4}	1.8×10^{-4}			1.1×10^{-4}
"	40	3.6×10^{-4}	3.4×10^{-4}			1.8×10^{-4}
"	60	5.2×10^{-4}	4.8×10^{-4}			2.4×10^{-4}
"	120	8.5×10^{-4}	7.9×10^{-4}			3.7×10^{-4}
"	180	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}			4.5×10^{-4}

*1 Calculated from Eq. 4.
*2 $G_{Cr_2O_3} = W_{Cr_2O_3}/a$. $W_{Cr_2O_3}$ is equal to the slope of $W_{Cr_2O_3}-t$ line in Fig. 6 and a is the orifice area, $3.32 \times 10^{-3} cm^2$.

なるにしたがって坩堝の重量減少が著しくなり、1800℃位になると試料と接触していた部分に侵蝕された跡が残るようになり、これ以上の温度になるとはや試料と坩堝とが融着し、取れなくなり、試料のみの重量減少が測定できなくなった。したがって、高温になるにつれてタングステン製坩堝との反応が活発になって、これを無視できなくなり、坩堝ごと秤った試料の重量減少は意味をなさなくなるので注意を要した。なお、坩堝の重量減少は蒸発気体、特に酸素との反応により WO_3 等の蒸発しやすい物質が生成したために生じたと思われる。

重量減少法だと蒸発物の組成が不明であるので、前項でのターゲット捕集法での結果である ($P_{La_2O_3}/P_{Cr_2O_3}$) 比 (表-3) を用いて、全重量減少 (ΔW_t) からクロミア成分の重量減少 ($\Delta W_{Cr_2O_3}$) をつぎのごとく推定した。

(5) 式から、 $G_{La_2O_3}$ と $G_{Cr_2O_3}$ との比をとれば、次式となる。

$$\frac{G_{La_2O_3}}{G_{Cr_2O_3}} = \frac{\Delta W_{La_2O_3}}{\Delta W_{Cr_2O_3}} = \left(\frac{\bar{M}_{La_2O_3}}{\bar{M}_{Cr_2O_3}} \right)^{1/3} \cdot \frac{P_{La_2O_3}}{P_{Cr_2O_3}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

一方、

$$\begin{aligned} \Delta W_{Cr_2O_3} &= \Delta W_t \cdot \left(\frac{\Delta W_{Cr_2O_3}}{\Delta W_{Cr_2O_3} + \Delta W_{La_2O_3}} \right) \\ &= \Delta W_t \cdot \left(\frac{1}{1 + \Delta W_{La_2O_3} / \Delta W_{Cr_2O_3}} \right) \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

(10) 式を (11) 式に代入すれば、

$$\begin{aligned} \Delta W_{Cr_2O_3} &= \Delta W_t \cdot \left(\frac{1}{1 + 1.56 P_{La_2O_3} / P_{Cr_2O_3}} \right) \\ &\approx 0.935 \cdot \Delta W_t \quad \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

となる。

Fig. 6. Relationship between $W_{Cr_2O_3}$ and time. $W_{Cr_2O_3}$ is the weight loss of Cr_2O_3 component during the Knudsen evaporation of $LaCrO_3$ and was calculated from Eq. 12.

(12) 式から求めた $\Delta W_{Cr_2O_3}$ の経時変化を図-6 に示した。ターゲット捕集法での結果と同様に、初期に著しい重量減少速度がみられ、その後しだいに時間の 1 次 に比例する傾向を示した。前項で述べた理由から、重量減少が時間に比例する後半での範囲から重量減少速度を求め、それを用いて蒸気圧の計算を行なった。結果を表-4 に示した。また、 $P_{Cr_2O_3}$ の温度依存性を図-5 に示してあるが、重量減少から求めた蒸気圧は、ターゲット法で求めたものよりいく分高めになったが、ほぼ良い一致をみた。

3.3 Langmuir 自由蒸発法による $LaCrO_3$ からの蒸発

3.3.1 重量減少と表面積の変化および蒸気圧 蒸発による $LaCrO_3$ の重量減少を表-5, 6 に示した。試料の全重量減少から (12) 式を仮定し、クロミア成分の重量減少 $\Delta W_{Cr_2O_3}$ を求めた。

No. 1, No. 2 試料とも、蒸発温度よりもかなり低い温度で焼結したものであるため、蒸発と平行して焼結が進み時々刻々表面積および気孔率に変化をきたした。この変化の様子は図-7 に示してある。したがって、表面積あたりの重量減少を求める際に、表面積として蒸発前の値を用いることはできない。そこで、図-7 から蒸発時間が 3 時間までは表面積の減少が直線的に変化するものと見なしてよいから、平均表面積 ($\bar{S}$) として蒸発前の表面積 (S_0) と蒸発後の表面積 (S) との相加平均 ($(S_0 + S)/2$) を用いた。蒸発時間が 3 時間を越すと、相加平均では偏差が大きくなるので、図-7 の図上積分から平均表面積を求めた。

この平均表面積を用いて算出した単位面積あたりのクロミア成分の重量減少量 $\Delta W_{Cr_2O_3}' (= \Delta W_{Cr_2O_3} / \bar{S})$ を表-5, 6 に、またそれらの時間依存性を図-8 に示した。重量減少は時間の 1 次 に比例している。プロットの中

S : Surface area during evaporation.
 S_0 : Initial surface area.
Samples: ——— No. 1, - - - - No. 2.

Fig. 7. Change in the surface area of sample during evaporation in vacuum.

Table 5. The Langmuir vapor pressures of Cr_2O_3 component over LaCrO_3 (sample No. 1).

Temp. (°C)	Time (min)	Change of surface area			Average surface area $\bar{S}$ (cm ²)	Weight loss of LaCrO_3 ΔW_L (mg)	Weight loss of Cr_2O_3 comp.*1 $\Delta W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (mg)	Weight loss in a unit area $\Delta W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}'$ (g/cm ²)	Rate of evap. of Cr_2O_3 comp.*2 (g/cm ² sec)	$P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (atm)
		Before evap. S_0 (cm ²)	After evap. S (cm ²)	S/S_0						
1700	30	3.08	3.03	0.984	3.06	0.82	0.76	0.25	7.8×10^{-8}	1.1×10^{-8}
"	60	3.12	3.06	0.986	3.09	0.67	0.62	0.20		
"	60	3.17	3.08	0.972	3.12	1.04	0.97	0.31		
"	100	2.10	2.92	0.943	3.01	1.35	1.26	0.42		
"	120	3.04	2.84	0.926	2.94	1.58	1.47	0.50		
"	180	3.05	2.82	0.926	2.94	2.99	2.79	0.95		
"	360	3.01	2.74	0.910	2.81	5.28	4.92	1.75	5.6×10^{-7}	7.7×10^{-8}
1800	10	3.12	3.09	0.992	3.11	1.28	1.20	0.386		
"	20	3.21	3.11	0.968	3.16	1.32	1.23	0.390		
"	30	3.10	2.97	0.958	3.04	3.53	3.30	1.09		
"	40	3.08	2.95	0.958	3.02	4.72	4.40	1.46		
"	60	3.01	2.88	0.956	2.95	7.01	6.55	2.22		
"	100	3.15	2.85	0.904	3.00	8.61	8.05	2.68		
"	120	3.28	2.84	0.865	3.06	11.23	10.5	3.43		
"	150	3.12	2.77	0.887	2.95	16.10	15.1	5.10		
"	240	3.10	2.60	0.840	2.36	15.3	14.3	6.05		
"	240	3.16	2.73	0.856	2.48	51.7	48.4	19.5	1.07×10^{-6}	1.50×10^{-7}
"	400	3.22	2.66	0.825	2.36	26.7	25.0	10.6		
1850	7	3.05	2.96	0.976	3.01	1.62	1.51	0.50		
"	10	3.14	3.07	0.978	3.11	2.42	2.24	0.72		
"	30	3.00	2.79	0.930	2.89	6.81	6.36	2.20		
"	60	3.08	2.83	0.920	2.97	10.5	9.83	3.31	3.21×10^{-6}	4.53×10^{-7}
"	120	3.17	2.68	0.845	2.93	34.2	31.9	10.9		
1900	4	3.21	2.06	0.952	3.14	3.00	2.80	0.892		
"	6	3.06	3.88	0.942	2.97	3.97	3.71	1.25		
"	8	2.92	2.72	0.933	2.82	9.21	8.62	3.05		
"	10	3.13	2.88	0.920	3.01	5.94	5.55	1.84		
"	20	3.25	2.96	0.910	3.11	8.61	8.05	2.59	—*3	—
"	30	3.11	2.74	0.880	2.46	10.0	9.35	3.80		
"	50	3.22	—	—	—	—*3	—	—		
"	60	3.06	2.50	0.817	2.78	—*3	—	—		

*1 Calculated from Eq. 12.

*2 Obtained from the slope of $W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}'-t$ line in Fig. 8.

*3 Could not be measured as the sample had been melted.

Table 6. The Langmuir vapor pressures of Cr_2O_3 component over LaCrO_3 (sample No. 2).

Temp. (°C)	Time (min)	Change of surface area			Average surface area $\bar{S}$ (cm ²)	Weight loss of LaCrO_3 ΔW_L (mg)	Weight loss of Cr_2O_3 comp.*1 $\Delta W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (mg)	Weight loss in a unit area $\Delta W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}'$ (mg/cm ²)	Rate of evap. of Cr_2O_3 comp.*2 (g/cm ² sec)	$P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (atm)
		Before evap. S_0 (cm ²)	After evap. S (cm ²)	S/S_0						
1700	120	1.88	1.87	0.976	1.88	0.73	0.68	0.36	5.67×10^{-8}	7.64×10^{-9}
"	180	1.95	1.85	0.947	1.90	1.22	1.14	0.600		
"	300	1.76	1.64	0.932	1.69	1.72	1.61	0.953		
1800	30	1.80	1.75	0.970	1.78	1.37	1.28	0.72	2.99×10^{-7}	4.12×10^{-8}
"	90	1.91	1.80	0.942	1.86	3.68	3.44	1.85		
"	120	1.95	1.79	0.920	1.87	5.40	5.05	2.70		
"	210	1.86	1.65	0.885	1.73	7.03	6.57	3.80		
1900	5	2.02	1.94	0.962	1.98	1.59	1.49	0.75	2.30×10^{-6}	3.25×10^{-7}
"	10	1.94	1.85	0.955	1.90	2.75	2.57	1.35		
"	10	1.80	1.71	0.950	1.75	3.93	3.68	2.10		
"	20	1.97	1.82	0.924	1.90	5.90	5.51	2.90		

*1 Calculated from Eq. 12.

*2 Obtained from the slope of $W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}'-t$ line in Fig. 8.

で、直線からかなりずれているものは、試料のヒビ割れ、欠損（特に角の部分で起りやすい）および試料支持物質である LaCrO_3 との反応（焼結）によりくっついてしまうことによる影響である。

図-8 の $\Delta W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}'-t$ 直線の勾配から、クロミア成分の蒸発速度を求め、(3) 式よりクロミア成分の Langmuir 蒸気圧、 $(P_{\text{Cr}_2\text{O}_3})_L$ を計算した。結果を表-5, 6 に、またその温度依存性を図-5 に示した。

3.2 に示した Knudsen 法で求めた蒸気圧、 $(P_{\text{Cr}_2\text{O}_3})_K$ を LaCrO_3 と平衡にあるクロミア成分の蒸気圧とすれば、 $(P_{\text{Cr}_2\text{O}_3})_L$ はほぼその 1/100 であり、見かけの蒸発係数、 α は $\alpha = P_L/P_K$ より 0.01 となる。

試料表面の色は蒸発の進行にともない、初めは白味を帯び、これは 1700°C では特に著しく、しだいに緑色が増し、暗緑色を経て黒色となる。 La_2O_3 - Cr_2O_3 系では La_2O_3 成分が増すにしたがって、クロミアの緑色が

$\Delta W'_{Cr_2O_3}$: Weight loss of Cr_2O_3 component per 1 cm^2 during the Langmuir evaporation of $LaCrO_3$ (calculated from Eq. 12.)

Samples: ——— No. 1, - - - - No. 2.

Fig. 8. Relationship between $W_{Cr_2O_3}'$ and time.

ら黒色へと変化するから、クロミア成分の蒸発にともない、しだいに黒くなることは当然であろう。しかし、最初に白味を帯びることは、表面にほとんど純粋な La_2O_3 が生成したと考えれば説明がつくが、クロミアが蒸発している最中ではこのようなことは考えにくく、またX線回折の結果でも La_2O_3 を明確に確認できず、今のところ不明である。

焼結条件の異なる No. 1 および No. 2 試料の蒸発現象を比較することにより、試料の状態の違いによる蒸発挙動の差がみられるはずである。予想したほどの大差ではなかったが、確かに、図-5 の蒸気圧に見られるように、No. 2 のホットプレス法で作った試料の方が僅かながら蒸気圧が低目になった。

材料物質の状態と蒸発挙動との関係を知ることは工業的にも、理論的に重要であり、本研究でも予備実験として種々な条件で $LaCrO_3$ 粉末を焼き、蒸気圧と気孔率との関係を求めることを試みた。しかしながら、それらは実験誤差内で一致してしまいホットプレスした試料以外は差が確認できなかった。これは蒸発実験中に焼結収縮が進み、気孔率が減少し、試料の最初の状態を少しくらい変えても、高温での蒸発に関してはほぼみな同じ状態になってしまうことに基因していると思われる。

3.3.2 蒸発後の表面の X 線回折 1. で述べたように、クロミア成分が選択的に蒸発し、表面は La_2O_3 と Cr_2O_3 との混合物になると考えられる。このことを確認する目的で、蒸発後の試料をそのままX線分析(Cu K_α 線, 30 kV, 10 mA, スリット系: $1^\circ-0.30-1^\circ$, 走査速度: $2^\circ/\text{min}$) にかけたところ、予想に反して 1700° , 1800°C (図-9 の (e)~(f)) では非常に複雑なパターンを示

し、ところどころに $LaCrO_3$ および La_2O_3 と思われるピークが認められるが、それ以外は今のところ同定できなかった。しかしながら、単なる La_2O_3 と $LaCrO_3$ との混合物ではないことは明らかである。蒸発時間の長短によるパターンの変化はほとんどみられないことから、表面層の蒸発後まもなく比較的安定なある構造(仮に α 型としておく)に変化してしまっているようである。

一方、 1900°C になると、(g), (h) にみられるように、 CaF_2 型に非常によく似た立方晶系のパターンを示した。この立方晶系物質が $LaCrO_3$ からクロミア成分が真空中で抜けるときにのみ生成するものかどうか調べるために、 $La_{2-x}Cr_xO_3$ ($x=0\sim 1$) を合成し、 1900°C で 20 分蒸発させたところ、図-9 の (i)~(k) にみられる

Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the surfaces of $LaCrO_3$ evaporated in vacuum.

ように、いずれの場合にも、特に純粋な La_2O_3 の場合においても立方晶系物質となった。

さて、この未知の立方晶系物質であるが、これは今までの稀土類酸化物に関する報告¹³⁾から類推して“C-type rare earth oxide” いわゆるC型と称するものであると推定される。このほかに pyrochlore 型も考えられるが、回折角 2θ (2 θ) 以下に回折線がみられなかったことからその可能性は薄い。

1800°C で 240 分間蒸発させてもC型は生成しないのに、1900°C ではほとんど時間を要せずにC型になることから、C型への転移速度は温度に強く依存していることが分かる。しかし、1900°C で 30 分間蒸発させた試料でも内部は LaCrO_3 のピークのみであり、単に温度効果のみではC型へは移行せず、真空という特殊な雰囲気相転移に何らかの作用を及ぼしたと考えられる。すなわち、高温真空中という環境のもとではじめて可能になったと思われる。この理由を考えてみると、真空中では一度表面から脱離した分子あるいは原子は再び戻ってくるのがなく、したがって種々な欠陥が非平衡的に生成し保存される確率が高いと思われる。たとえば、今の場合には、 $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_{3-\delta} + \delta V_o^\circ + \delta/2 \text{O}_2(g)$ なる式で平衡が右にずれて、酸素欠陥 (V_o°) の生成が容易となるであろう。このようなことから、一般的に、高温真空中では defect rich な対称性の高い構造が生じやすいことが頷ける。

C型は真空中で生じた準安定化合物と考えられ、適当な条件で焼戻しすることにより、A型 La_2O_3 (orthorhombic) あるいは LaCrO_3 になると考えられる。図-9の(1)がその処理の1例である。1900°C で4分加熱してC型を生成させた試料(図-9(g))を1350°C で10時間、空气中で焼戻したものである。あまり明確ではないが、1800°C での蒸発後のパターンに移行する傾向を示していることが分かる。このようなことから、根拠はあまりないが、完全に焼戻しを行なうことにより、C型 $\rightarrow \alpha$ 型(仮称) $\rightarrow$ A型へと転移するのではないかと想像される。

このように、A型 La_2O_3 から CaF_2 類似のC型 La_2O_3 へ転移したとすれば、そのC型構造は CaF_2 型のCaをLaにFの3/4をOに置きかえ、残りの1/4は酸素欠陥としてあきまに残した order または disorder の立方晶型構造ということになる¹⁰⁾。Foex ら¹⁰⁾によれば La_2O_3 は 2050°C 付近まではA型、2050°C から 2130°C まではA型とよく似たH型、2130°C から融点まではX型で存在しているといわれておりLaのようにイオン半径の大きい元素(Ahrensによれば1.14 Å)の酸化物の高温でのC型は報告されていない。

ここで問題となるのはC型の格子定数である。X線回折の結果から、C型を完全なる立方晶系と仮定し、(511)

のピークを用いて格子定数 a (C型化合物の格子定数は対称の関係から CaF_2 の格子の後の2倍にとってある)を求めたところ、 La_2O_3 単味の場合を含めて、 $a=11.16 \pm 0.020 \text{ \AA}$ であり、その蒸発前の Cr_2O_3 組成にたいする依存性はあまり認められなかった。桐山ら¹⁹⁾によれば、 La_2O_3 単味のC型の a は $11.40 \text{ \AA}$ であり、今回の実測値はそれよりかなり小さい。この小さくなった理由としてイオン半径の小さなCr (0.63 Å) がLaとdisorderに分布して格子定数を下げたことがまず考えられる。今、 $(\text{La}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})_2\text{O}_3$ が生成したとして(後に述べるように LaCrO_3 の蒸発後の表面層には2~3 mol% の Cr_2O_3 が残っている)、そのカチオンの平均半径を求めると、 $1.14 \times 0.97 + 0.63 \times 0.03 = 1.125 \text{ \AA}$ を得るが、この半径に相当するC型の a を推定すると $11.35 \text{ \AA}$ となり、実測値 11.16 よりもまだかなり大きく、残留しているCrの効果だけでは説明がつかない。この点、今後の検討を要する問題の一つである。

3.3.3 EPMA による試料内部のCrの濃度分布

表面層のC型は表面からどの位の深さまで生成し、またその中のCrの濃度分布はどのようにになっているかを知るために、蒸発後の試料断面をEPMAで線分析を行なった。その結果の1例を図-10に示した。

1900°C、60分蒸発させた試料では表面から約30 μ にわたり、また、1800°C、60分では8 μ にわたって2~3 mol% の Cr_2O_3 を含む La_2O_3 層が生成し、この層を越えるとほとんど未分解の LaCrO_3 層となる。試料内部

Fig. 10. EPMA of the cross section of LaCrO_3 evaporated in vacuum.

Fig. 11. Cr K_{α} emission image of the cross section of LaCrO_3 evaporated at 1900°C for 60 min in vacuum.

にはかなりの孔があり、それが原因となって強度のむらが見られるが、 La_2O_3 生成層と未分解 LaCrO_3 層の境界ははっきりと確認できる。この様子は図-11 の Cr K_{α} 線像によりさらにはっきりする。このほかの試料でも分解様式は全く同じで、ただ温度、時間によって Cr_2O_3 の低濃度層（蒸発条件によらず、いずれも 2~3 mol%）の厚さに長短がある点が異なるのみである。この表面層の Cr_2O_3 が La_2O_3 に固溶しているものであるか、あるいは蒸発途上で粒界、気孔などに捕えられているものであるかどうかは明らかではないが、先に述べた X 線回折の結果から格子定数にあまり影響を与えていないことは確かであるし、また遊離して Cr_2O_3 の形で存在していないことも確かである。

3.3.4 La_2O_3 および LaCrO_3 の DTA LaCrO_3 (perovskite 型) から C 型構造へと相転移する際に、熱の出入があるならば DTA によりそれが検出される可能性がある。その場合には、X 線回折の結果からみて、 1850°C 付近に温度上昇中に 1 度だけ不可逆的に観測されるであろう。佐多¹⁵⁾らにより開発された高温用 DTA を用いて、 2100°C までの DTA を行なった結果

Fig. 12. DTA curves of LaCrO_3 and La_2O_3 above 1400°C in He gas.

を図-12 に示した。 1550°C に可逆的なピークが現われたが、それ以上の高温では予想されたピークは検出できなかった。

LaCrO_3 は 290°C で rhombohedral-orthorhombic 転移が起こり、 1000°C で cubic perovskite になるとされているが¹⁶⁾、 1550°C でみられた吸熱ピークが何によるものが不明である。

また、 La_2O_3 の DTA の結果も同図に示してある。 $1890 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に可逆的な吸熱ピークが、また、 $2050 \pm 40^{\circ}\text{C}$ に温度の下降のときにのみ出現する吸熱ピークがみられた。しかしながら、いずれもこれらのピークの意味づけは現段階ではできておらず今のところ、熱分析で X 線回折の結果を支持するものは得られなかった。

3.4 蒸発過程の推測

以上の結果から、焼結体 LaCrO_3 の高温真空中での分解蒸発過程はつぎのように考えられる。

よく知られているように、 $2\text{LaCrO}_3(\text{固}) \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3(\text{固}) + \text{Cr}_2\text{O}_3^*(\text{気})$ のような固相分解反応が進行するためには、まず第 1 に $\text{LaCrO}_3(\text{固})$ の特定な個所に $\text{La}_2\text{O}_3(\text{固})$ の小核が発生し、その核がひずみエネルギーなどの適当なエネルギーに支えられて成長せねばならない。第 2 には分解により生成した気体、 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{気})$ が固相内を拡散して脱出しなければならない。その速度が遅ければ、反応は抑制される。

第 1 の核生成とその成長に関しては従来からよく研究されており、一定温度のもとでの反応時間 (t) とそれまでに分解した割合すなわち分解率 (α) との関係について 4 つの形に分類されている¹⁷⁾。したがって、この α - t 曲線を見ることによって、 LaCrO_3 の分解過程における律速過程が推測できるはずである。しかし、本研究の場合には蒸気圧の測定が主目的であったためにむしろ α の小さな範囲 (α は高: 1% 程度) で実験を行なったこと、また、もともと分解しにくい化合物であるために、 α を大きくするためには数十~数百時間も高温真空中に保たねばならなくて実験的に困難であったこと、また、炉内の汚れの心配であったことなど、これらの理由から α を大きくできなかった。 α が小さい場合には α - t の関係式はいずれも

$$\alpha = kt^n \dots \dots \dots (13)$$

の形となり、 α - t 曲線から分解機構を推定することはできない。

しかしながら、生成した La_2O_3 と LaCrO_3 との界面での分解が律速であるような界面反応律速を考えると、(13) 式の n は 1 となり、これは図-8 の時間依存性と一致しており、また図-11 の試料内部の Cr の濃度分布は拡散律速のときの分布型とは明らかに異なっており、やはり界面での反応が律速と考えるのが妥当である。

Garner¹⁸⁾ は固相反応において界面反応律速の場合に

は、分解過程における機構を液体の蒸発機構に類似するものと仮定し、蒸発熱 ($4H$) と蒸発分子の表面からの脱離の活性化エネルギー ($4E$) とがほぼ等しいと考えた。2 LaCrO_3 (固) $\rightarrow$ La_2O_3 (固) + Cr_2O_3^* (気) の反応において、反応は生成物である La_2O_3 (固) と未反応の LaCrO_3 (固) との界面面積によって支配され、さらにこの界面からの Cr_2O_3 (気) の脱離過程を考えれば、液体の蒸発とその類似性から LaCrO_3 の場合にも、Garner の仮定すなわち $4H \simeq 4E$ が予想される。Knudsen 法で測定された平衡蒸気圧の温度依存性 (図-5) から求められた $4H$ は 148 kcal/mol であり、Langmuir 法で求められた $4E$ (図-5) は 155.6 kcal/mol でほぼ両者は一致している。

一方、 Cr_2O_3^* (気) が脱離した後、生成した La_2O_3 は前述のように高温真空中では C 型あるいは α 型 (仮称) に転移する。しかし、 La_2O_3 成分の蒸気圧の温度依存性 (図-5 の③) には特に変曲点はみられず、この転移は蒸発現象にはあまり影響を与えていない。

4. 総 括

高温真空中 (1650°C 、 $\simeq 10^{-5}$ mmHg) での LaCrO_3 の蒸発を Langmuir 自由蒸発法および Knudsen セルを使用したターゲット捕集法で検討した。結果は以下の通りであった。

(1) ターゲット捕集法で測定された LaCrO_3 と平衡にあるクロミア成分の蒸気圧は純クロミアのその約 1/5 であった。また、クロミア成分の蒸気圧 ($P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$) と酸化ランタン成分の蒸気圧 ($P_{\text{La}_2\text{O}_3}$) との比 $P_{\text{La}_2\text{O}_3}/P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ は 0.045~0.051 であった。

(2) Langmuir 法で測定されたクロミア成分の蒸気圧はターゲット捕集法で測定した蒸気圧の約 1/100 で、蒸発係数として 0.01 を得た。

(3) 蒸発表面の X 線パターンは予想した LaCrO_3 と La_2O_3 との混合物のパターンを示さなかった。特に 1900°C では C 型稀土類元素酸化物構造 (立方晶系) と思われるパターンが得られた。

(4) 焼結体 LaCrO_3 の蒸発過程は EPMA による Cr 元素の濃度分布の測定などから界面反応が律速であることを推定した。すなわち、2~3 mol% の Cr_2O_3 を

含む La_2O_3 層が表面に生成し、これに未反応の LaCrO_3 層が相接して蒸発が進行することを見出した。

終りに、大阪工業技術試験所の浜野義光 (現在、京都セラミック (株))、小瀬三郎氏には LaCrO_3 試料を御恵与いただき、有益な御意見をいただきましたことにたいして感謝の意を表します。また、本研究には旭硝子工業技術奨励会研究費の御援助を得たことを付記します。

文 献

- 1) A.M. Anthony, G. Benezrzh, F. Cabannes, M. Faucher, M. Foex, Vutien Loc, D. Yerouchalmi, p. 214 Third International symposium on High Temperature Technology (Asilomar, California, 1967).
- 2) I. Warshaw, M. L. Keith, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 161 (1954).
- 3) D.S. Rutman, I.L. Schetnikova, E.I. Kelareva, G.A. Semenov, *Ogneupory* **33**, 40 (1968).
- 4) 笹本 忠, 佐多敏之, 工化 **74**, 578 (1971).
- 5) S. Geller, *Acta Cryst.* **10**, 243 (1957).
- 6) R.T. Grimley, R. Burns, M. Inghram, *J. Chem. Phys.* **34**, 664 (1961).
- 7) R.J. Ackermann, R.J. Thorn, *Progr. Ceramic Sci.* **1**, 39 (1961).
- 8) S.A. Shuchukarev, G.A. Semenov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **141**, 652 (1961).
- 9) Francis S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compound", Pergamon Press, Ltd., (1967) p. 147.
- 10) H.W. Goldstein, P.N. Salsh, D. White, *J. Phys. Chem.* **65**, 1400 (1963).
- 11) T.A. Milne, *Atomics International Report*, NAA-SR-2 124 (1957).
- 12) M.S. Chandrasekharaiah, "The Characterization of High-Temperature Vapors (Editor, J. L. Margrave)", John Wiley & Sons Inc., New York (1967) p. 459.
- 13) G. Brauer, "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, vol. 3 (Editor, LeRoy Eyring)", Pergamon Press (1968) p. 434.
- 14) M. Foex, *Z. anorg. allgem. Chem.* **337**, 313 (1965).
- 15) 佐多敏之, 高橋達雄, 窯協, **79** [2] 70-71 (1971).
- 16) M. Faucher, F. Cabannes, A.M. Anthony, *C.R.Acad. Sci.* **264 B** 1671 (1967).
- 17) P.W. Jacobs, F.C. Tompkins, "Chemistry of Solid State", Edited by W.E. Garner, Academic Press, Inc., New York (1955). p. 184.
- 18) W.E. Garner, *ibid*, p. 220.
- 19) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学 (I)", 共立出版 (昭 39-5), p. 132.

(3/22/1971 受付)