論文・Paper

Al₂O₃-Ho₂O₃ 及び Al₂O₃-Er₂O₃ 系の高温状態図

水 野 正 雄

(名古屋工業技術試験所)

ヘリオスタット式太陽炉を用いて試料を溶融後急冷し、その冷却曲線から試料の凝固点を求め、Al₂O₃-Ho₂O₃ 及び Al₂O₃-Er₂O₃ 系の液相線を決定した。溶融後急冷した試料についてX線回折及び化学分析を行い生成相を調べた。

ガーネット構造の 3 Ho₂O₃·5 Al₂O₃, 3 Er₂O₃·5 Al₂O₃, ペロブスカイト構造の HoAlO₃, ErAlO₃ 及び単斜型の 2 Ho₂O₃·Al₂O₃, 2 Er₂O₃·Al₂O₃ の単一相は、1600°C に加熱処理した試料と溶融後急冷した試料のいずれにも観察された。

溶融後急冷して得られた3種の化合物の凝固点は、

3 Ho₂O₃·5 Al₂O₃ : 1950±20°C ErAlO₃ : 1963±20°C

3 Er₂O₃·5 Al₂O₃ : 1961±20°C 2 Ho₂O₃·Al₂O₃ : 1975±20°C

HoAlO₃ : 1980±20°C 2 Er₂O₃·Al₂O₃ : 1990±20°C

であった。

これらの化合物は高温X線回折を行った結果、結晶転移は認められず安定相である。

Al₂O₃-Ho₂O₃ 系における共晶点は、Ho₂O₃ が 19 mol% (1780°C), 42.5 mol% (1930°C), 60 mol% (1910°C) 及び 78 mol% (1885°C) 組成で認められた。

Al₂O₃-Er₂O₃ 系では、Er₂O₃ が 18 mol% (1810°C), 42.5 mol% (1930°C), 57 mol% (1920°C) 及び 80 mol% (1880°C) 組成で認められた。

Ho₂O₃ 及び Er₂O₃ の冷却曲線は、冷却の過程において凝固点以下での固相における構造変化を示す発熱ピークが認められた。

これらの結果から、Al₂O₃-Ho₂O₃ 及び Al₂O₃-Er₂O₃ 系に対する高温平衡状態図を推定した。

(1978 年 11 月 18 日受付)

Phase Diagrams of the Systems Al₂O₃-Ho₂O₃ and Al₂O₃-Er₂O₃ at High Temperatures

Masao MIZUNO

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya-shi 462)

In the phase diagram studies on the Al₂O₃-Ln₂O₃ systems, liquidus and eutectic temperatures of Al₂O₃-Ho₂O₃ and Al₂O₃-Er₂O₃ systems were measured from the cooling curves of specimens by the specular reflection method with a heliostat-type solar furnace. Quenched specimens from the melt were examined by X-ray diffractometry and chemical analysis.

Single phases of garnet type 3 Ho₂O₃·5 Al₂O₃ and 3 Er₂O₃·5 Al₂O₃, perovskite type HoAlO₃ and ErAlO₃, and monoclinic 2 Ho₂O₃·Al₂O₃ and 2 Er₂O₃·Al₂O₃ were observed when the mixtures with the corresponding stoichiometric composition were heated at 1600°C in an electric resistance furnace, and also when the specimen were cooled after fusion in the solar furnace.

Solidification point of three compounds for each system were as follows:

3 Ho₂O₃·5 Al₂O₃ : 1950±20°C ErAlO₃ : 1963±20°C

3 Er₂O₃·5 Al₂O₃ : 1961±20°C 2 Ho₂O₃·Al₂O₃ : 1975±20°C

HoAlO₃ : 1980±20°C 2 Er₂O₃·Al₂O₃ : 1990±20°C

All of the above compounds appeared to be stable phase, because they showed no phase transition in the repeated heating and cooling cycles.

The Al_2O_3 - Ho_2O_3 system shows four eutectics points were found at 1780°C, 1930°C, 1910°C and 1885°C at 19, 42.5, 60 and 78 mol% of Ho_2O_3 composition, respectively.

In the Al_2O_3 - Er_2O_3 system, four eutectics points were found at 1810°C, 1930°C, 1920°C and 1880°C at 18, 42.5, 57 and 80 mol% of Er_2O_3 composition, respectively.

Each cooling curve of Ho_2O_3 and Er_2O_3 showed three and two exothermic peaks, respectively, corresponding to solid state phase transformations as well as solidification point.

High temperature phase diagrams for Al_2O_3 - Ho_2O_3 and Al_2O_3 - Er_2O_3 systems were presented.

[Received November 18, 1978]

Key-words : High temperature phase diagram, Rare earth oxide, Ho_2O_3 - Al_2O_3 system, Er_2O_3 - Al_2O_3 system

1. 緒 言

Al_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}$) 系については, $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成のガーネット構造, LnAlO_3 組成のペロブスカイト構造¹⁾及び $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の単斜晶系²⁾の化合物の存在が知られているが, 化合物の生成領域, 安定性及び平衡関係などについてはほとんど明らかにされていない。

この研究では, Al_2O_3 - Ho_2O_3 , Al_2O_3 - Er_2O_3 系の固相反応による化合物の生成について研究し, 更に高温平衡状態図を作製するために, 電気炉を使用して試料の加熱変化を求め, また, ヘリオスタット式 2kW 太陽炉を用いて試料を熔融後急冷し, その冷却曲線から試料の凝固点を求めるとともに急冷試料の組成について検討を加えた結果について述べる。

2. 実験方法

本実験に使用した試料は, Al_2O_3 (三津和化学薬品製, 99.99%) を空气中で 1200°C, 2 時間仮焼したものと同社製 Ho_2O_3 及び Er_2O_3 (99.9%) を用いた。各試料は所定の割合に配合し, めのう乳鉢で十分混合したのち加圧成形機を用いて 1000 kg/cm² の圧力で乾式成形した。成形試料は白金皿 (20% Rh を含む) に入れて電気炉中で 1300°C, 30 時間加熱し, これを粉砕した後再成形したものを 1600°C で 5 時間加熱したのち, 直ちに炉外に取り出し冷却した。更に, これを微粉砕し, 再び 4000 kg/cm² の圧力を加えて 6×6×30 mm の角棒に成形して熔融及び温度測定試料とした。

太陽炉による試料の熔融と温度測定及び凝固点の測定法については既に報告³⁾したので詳細は省略するが, まず太陽炉により, 成形した試料の表面を深度 3~4 mm まで熔融し, 熔融表面を光電子増倍管を内蔵した輝度温度計で観察し, 放物面鏡の前面に取り付けたベネシアンブラインド型のシャッターの開閉により温度を調節しながら, 試料熔融面の鏡面反射を利用して分光放射率を測定するとともに, シャッターの急激な閉鎖にともなって出現する冷却過程を 2 現象ブラウン管オシロスコープ上に取り付

けたカメラで撮影した。別にオシロスコープ上に温度校正用のタングステンランプ (0.65 μm における輝度温度計の校正値 $3243 \pm 7 \text{ K}$) の出力を記録させ, これと測定した冷却曲線上の凝固点における出力を比較して, Planck の式から真温度を算出した。計算に必要な分光放射率は凝固点での値を用いるべきであるが, 試料が凝固した時に鏡面反射面が乱反射面となり, 鏡面反射を利用しての分光放射率の測定が困難になるため, 凝固の認められる付近で数回の測定を行うとともに, 入射光量調節用シャッターを用いて加熱温度の変化による反射率の増減を調べて, 凝固点付近における分光放射率の値を算出したものを用いた。

凝固点測定に際しては, 太陽像の動径方向に放射束密

Fig. 1. Cooling curve of the composition in the Al_2O_3 - Ln_2O_3 system ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}$).

A : Solidification point.

B, C : Exothermic peaks.

Table 1 (a). Liquidus temperatures data of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ system.

Composition (mol%)		Solidification point	Spectral emissivity	Second exothermic peak
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ho}_2\text{O}_3$		($\pm 20^\circ\text{C}$)	(at $0.65\ \mu\text{m}$)	($^\circ\text{C}$)
100	0	2071	0.96	
95	5	1955	0.88	1760
90	10	1915	0.86	1780
85	15	1830	0.87	1783
80	20	1800	0.84	1780
75	25	1850	0.89	1795
70	30	1887	0.86	
65	35	1935	0.89	
62.5	37.5	1950	0.86	
60	40	1940	0.88	
57.5	42.5	1930	0.83	
55	45	1950	0.83	1930
50	50	1980	0.83	
47.5	52.5	1970	0.87	
45	55	1950	0.86	1915
42.5	57.5	1920	0.86	1910
40	60	1910	0.86	
35	65	1945	0.86	1915
33.3	66.6	1975	0.86	
30	70	1965	0.84	1890
25	75	1918	0.85	1885
23	78	1885	0.86	
20	80	1941	0.86	1880
15	85	2050	0.85	1890
10	90	2145	0.85	2050
5	95	2232	0.84	2100
0	100	2382	0.85	2225

Fig. 2 (a). Solidification point data in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ system. The exothermic peaks in solid state are responsible for the phase transformation of the compounds.

Table 1 (b). Liquidus temperatures data of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ system.

Composition (mol%)		Solidification point	Spectral emissivity	Second exothermic peak
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Er}_2\text{O}_3$		($\pm 20^\circ\text{C}$)	(at $0.65\ \mu\text{m}$)	($^\circ\text{C}$)
100	0	2071	0.96	
95	5	2019	0.89	1790
90	10	1950	0.87	1810
85	15	1878	0.90	1815
82	18	1810	0.90	
80	20	1835	0.88	1810
75	25	1890	0.86	1815
70	30	1930	0.87	1820
65	35	1950	0.87	
62.5	37.5	1960	0.87	
60	40	1950	0.85	
57.5	42.5	1930	0.87	
55	45	1945	0.89	1930
52.5	47.5	1960	0.87	
50	50	1963	0.87	
47.5	52.5	1955	0.83	1920
45	55	1935	0.83	
43	57	1920	0.84	
40	60	1950	0.83	1920
35	65	1985	0.85	1925
33.3	66.6	1990	0.84	
30	70	1980	0.91	1885
25	75	1950	0.88	1885
20	80	1880	0.86	
15	85	2077	0.83	1880
10	90	2170	0.85	1885
5	95	2260	0.87	
0	100	2392	0.84	2255

Fig. 2 (b). Solidification point data in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ system. The exothermic peaks in solid state are responsible for the phase transformation of the compounds.

Table 2. Transformation temperature of lanthanoid oxides.

Compound	Solidification point ($\pm 20^\circ\text{C}$)	H $\rightarrow$ B	B $\rightarrow$ C	H $\rightarrow$ C
Ho ₂ O ₃	2382	2225 2240*	2160 2180*	
Er ₂ O ₃	2392	—	—	2255 2250*

H : Hexagonal (high temperature form).
B : Monoclinic.
C : Cubic (low temperature form).
* : Reference 5).

度のこう配が生ずるので、太陽像の周辺部は避け、中心に近い箇所を温度の測定点とした。また試料の同じ箇所

における測定は 2~3 回以上にとどめ、更に測定するときは新しい部分について行った。測定に用いた輝度温度計の測定精度は 3000K において $\pm 26\text{ K}$ である。

溶融試料の化学組成を検討するため、まず試料を炭酸ソーダとホウ砂 (4 : 1) の混合融剤を用い白金のつぼ中で溶融し、冷却後溶融した塊を塩酸に溶解して試料溶液を調製した。酸化アルミニウムは EDTA キレート滴定で定量を行い、酸化ホルミウム及び酸化エルビウムは原子吸光分析法により Ho に対して $4104\text{ \AA}$ 、Er に対して $4008\text{ \AA}$ を分析線として定量を行った。

加熱処理を行った試料及び溶融後急冷した試料の生成相を調べるため、理学電機製自記 X 線回折装置を用い、粉末法により $\text{Cu K}\alpha$ 線、 35 kV - 15 mA 、走査速度 $1\sim 2^\circ/\text{min}$ の測定条件で行った。また生成化合物については、シリコン (純度 99.999%) を内部標準として用い格子定数の測定を行った。更に化合物の高温挙動を同社製超高温 X 線回折装置を用いて調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 Al_2O_3 - Ho_2O_3 , Al_2O_3 -

Er_2O_3 系の凝固点

各試料の凝固点の輝度温度は冷却曲線から算出した。ブラウン管オシロスコープに記録した冷却曲線の代表例を図 1 に示した。

Table 3. Chemical analysis of quenched specimens from the melt.

Sample	Al_2O_3 content		Al_2O_3 content		Difference
	(theoretical)	(determined)	(theoretical)	(determined)	
	(wt%)	(wt%)	(mol%)	(mol%)	
Ho ₂ O ₃ 95	83.68	84.96	95.44	0.44	
Ho ₂ O ₃ 62.5	31.02	31.33	62.84	0.34	
Ho ₂ O ₃ 50	21.25	21.19	49.92	-0.08	
Ho ₂ O ₃ 33.3	11.89	12.33	34.26	0.96	
Ho ₂ O ₃ 10	2.91	3.22	10.97	0.97	
Er ₂ O ₃ 95	83.51	84.95	95.50	0.50	
Er ₂ O ₃ 62.5	30.76	30.86	62.62	0.12	
Er ₂ O ₃ 50	21.04	21.64	50.89	0.89	
Er ₂ O ₃ 33.3	11.76	12.00	33.86	0.56	
Er ₂ O ₃ 10	2.88	2.77	9.67	-0.33	

Table 4. X-ray powder diffraction data of the quenched specimens from the melt in the Al_2O_3 - Ln_2O_3 system.

System	Composition (mol%)		Phases present after quenching										
			Heating in air			Melting in air							
	Al ₂ O ₃ : Ln ₂ O ₃	1300°C, 30 h		1600°C, 5 h									
Al ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃	70	30	α	G	P	Ho	α	G	α	G			
	65	35	α	G	P	Ho	α	G	α	G			
	62.5	37.5		G	P	Ho		G		G			
	60	40		G	P	Ho		G	P	G	P		
	55	45		G	P	Ho		G	P	G	P		
	50	50		G	P	Ho		P		P			
	45	55		G	P	Ho		P	M	Ho*	P	M*	
	40	60			P	Ho		P*	M	Ho	P*	M	
	35	65			P	Ho			M	Ho		M	
	33.3	66.6			P	Ho			M	Ho(M)**		M	
	30	70			P	Ho			M	Ho		M	Ho*
	25	75			P	Ho			M	Ho		M	Ho
20	80			P	Ho			M	Ho		M	Ho	
Al ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃	70	30	α	G	P	Er	α*	G		α*	G		
	65	35	α	G	P	Er		G			G		
	62.5	37.5	α	G	P	Er		G			G		
	60	40	α	G	P	Er		G	P		G	P*	
	55	45	α	G	P	Er		G	P		G	P	
	50	50		G	P	Er		P			P		
	45	55		G	P	Er		P	M		P	M*	
	40	60		G	P	Er		P	M		P	M	
	35	65		G	P	Er		P	M	Er*		P*	M
	33.3	66.6		G	P	Er			M	Er(M)**		M	
	30	70		G	P	Er			M	Er		M	Er*
	25	75		G	P	Er			M	Er		M	Er
20	80		G	P	Er			M	Er		M	Er	

α : Al_2O_3 (hexagonal). G : $3\text{ Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ Al}_2\text{O}_3$ (cubic).
P : LnAlO_3 (orthorhombic). M : $2\text{ Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (monoclinic).
Ho, Er : Ln_2O_3 (cubic). * : Very very small.
** : 1600°C, 20 h.

Al_2O_3 , $3\text{ Ho}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ Al}_2\text{O}_3$, $3\text{ Er}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ Al}_2\text{O}_3$, HoAlO_3 , ErAlO_3 及び $2\text{ Ho}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{ Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の各化合物の冷却曲線には、冷却の進行に伴い過冷却現象が現れ、続いて凝固による発熱現象が観察された。一方、

Ho₂O₃ 及び Er₂O₃ の冷却曲線は、冷却の過程において凝固と固相における構造変化を示す発熱ピークが認められた。固相での発熱ピークは、Ho₂O₃ においては高温型の六方晶系 (H) から単斜晶系 (B) への転移及び単斜晶系から低温型の立方晶系 (C) への転移によるもので、Er₂O₃ では高温型六方晶系 (H) から低温型立方晶系 (C) への転移によるものである⁹⁾。固相における発熱ピークは、特に Ho₂O₃ 及び Er₂O₃ の多い組成で顕著に観察されているが、他の組成も凝固後に微弱な発熱ピークが認められた。

表 1(a), (b) に冷却曲線の測定から求めた凝固点及び第 2 次発熱点 (共晶及び転移点) の平均値を分光放射率とともに示した。これらの値を図 2(a), (b) に示した。更に、表 2 はこれによって求めた Ho₂O₃ 及び Er₂O₃ の固相における結晶転移温度である。

3.2 溶融試料の組成

溶融した試料について化学組成を検討するため、Ho₂O₃ 及び Er₂O₃ 配合量、5, 37.5, 50, 66.6 及び 90 mol% 組成試料のものについて定量した。

分析に用いた溶融試料は非常に分離溶解が困難であり、したがって Al₂O₃, Ho₂O₃ 及び Er₂O₃ について定量を行い総量を 100% として計算した。分析結果は表 3 に Al₂O₃ 組成のみ示したが、これらの溶融試料の化学組成の変動は、Al₂O₃-Ho₂O₃ 系で約 0.97 mol%, Al₂O₃-

Er₂O₃ 系では 0.89 mol% 以下である。

3.3 各試料の X 線回折

各種組成の配合試料を電気炉を用いて所定の温度に加熱処理した場合と、更にこれらの試料を太陽炉により溶融後急冷したものの X 線回折結果を表 4 に示した。また

Table 5 (b). Powder X-ray diffraction of orthorhombic LnAlO₃ (Cu K_α radiation λ₁ = 1.5405 Å).

HoAlO ₃			ErAlO ₃			h	k	l
d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀			
3.706	3.708	100	3.702	3.704	100	1	1	0
3.683	3.701	50	3.675	3.684	45	0	0	2
3.313	3.315	35	3.308	3.309	30	1	1	1
2.656	2.654	30	2.661	2.660	25	0	2	0
2.617	2.619	95	2.610	2.612	80	1	1	2
2.591	2.591	40	2.580	2.579	35	2	0	0
2.500	2.498	15	2.501	2.502	20	0	2	1
2.222	2.221	10	2.212	2.214	10	2	1	1
	2.227			2.217		1	0	3
2.157	2.157	25	2.155	2.156	30	0	2	2
2.120	2.122	25	2.112	2.113	20	2	0	2
2.053	2.054	5	2.046	2.047	5	1	1	3
1.855	1.854	50	1.852	1.852	40	2	2	0
1.851	1.850	15	1.842	1.842	15	0	0	4
	1.807			1.804		0	2	3
1.800	1.798	20	1.797	1.796	25	2	2	1
	1.693			1.687		2	1	3
1.681	1.682	2	1.674	1.675	2	3	0	1
1.657	1.656	25	1.650	1.649	10	1	1	4
	1.643			1.636		3	1	0
1.636	1.633	20	1.636	1.635	25	1	3	1
1.604	1.603	3	1.597	1.598	3	3	1	1
1.527	1.525	15	1.527	1.526	10	1	3	2
	1.518			1.514		0	2	4
	1.505			1.499		2	0	4
1.501	1.501	35	1.496	1.496	30	3	1	2
1.481	1.482	3	1.478	1.478	5	2	2	3
1.386	1.385	5	1.385	1.385	6	1	3	3
	1.375			1.369		1	1	5
	1.367			1.362		3	1	3
1.326	1.327	2		1.330	2	0	4	0
1.308	1.309	10	1.308	1.306	10	2	2	4
	1.306			1.309		0	4	1
1.300	1.295		1.298	1.290	3	4	0	0
						0	2	5
	1.286		1.289	1.288	2	1	4	0
	1.257		1.257	1.256	2	2	3	3
1.248	1.249	2	1.251	1.250	2	0	4	2
						1	3	4
	1.241		1.235	1.236	3	4	1	1
	1.234			1.228		0	0	6
1.217	1.219	5	1.217	1.218	10	3	3	1
	1.181		1.181	1.182	2	2	4	0
1.172	1.172	5	1.168	1.170	5	3	3	2
1.171	1.165	10	1.168	1.167	10	2	4	1
						1	1	6
1.164	1.164	10	1.160	1.161	10	4	2	0
1.156	1.157	5	1.153	1.153	5	2	2	5

Table 5 (a). Powder X-ray diffraction of cubic 3 Ln₂O₃·5 Al₂O₃ (Cu K_α radiation λ₁ = 1.5405 Å).

3 Ho ₂ O ₃ ·5 Al ₂ O ₃			3 Er ₂ O ₃ ·5 Al ₂ O ₃			h	k	l
d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀			
4.893	4.899	45	4.899	4.897	45	2	1	1
4.240	4.243	15	4.243	4.247	20	2	2	0
3.205	3.207	40	3.206	3.206	50	3	2	1
2.997	3.000	30	2.999	2.999	30	4	0	0
2.683	2.683	100	2.682	2.682	100	4	2	0
2.449	2.449	25	2.448	2.448	35	4	2	2
2.352	2.354	7	2.353	2.352	5	5	1	0
2.192	2.191	35	2.189	2.190	40	5	2	1
2.122	2.121	10	2.120	2.120	10	4	4	0
1.948	1.947	40	1.945	1.946	45	6	1	1
1.898	1.897	5	1.896	1.896	5	6	2	0
1.770	1.769	5	1.768	1.768	10	6	3	1
1.734	1.732	20	1.730	1.731	20	4	4	4
1.665	1.664	40	1.663	1.663	35	6	4	0
1.634	1.633	10	1.632	1.632	25	7	2	1
1.605	1.604	24	1.602	1.603	45	6	4	2
1.525	1.524	5	1.522	1.523	10	7	3	2
1.501	1.500	10	1.498	1.499	15	8	0	0
1.445	1.445	2	1.442	1.443	3	8	2	1
			1.357	1.358	3	7	5	2
1.343	1.342	15	1.340	1.341	7	8	4	0
1.308	1.309	25	1.308	1.309	30	8	4	2
1.293	1.294	5	1.293	1.293	7	9	2	1

これから格子定数を求め、各相の固溶領域の有無について検討した。

Table 5 (c). Powder X-ray diffraction of monoclinic $2\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu K_α radiation $\lambda=1.5418\text{ \AA}$).

$2\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			$2\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			h	k	l
d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0			
7.430	7.433	30	7.375	7.381	35	0	1	1
5.261	5.264	10	5.243	5.241	15	0	0	2
4.701	4.705	60	4.670	4.667	85	0	1	2
	4.547			4.524		0	2	1
						1	1	2
3.714	3.716	10	3.692	3.691	10	0	2	2
3.326	3.328	40	3.314	3.312	50	0	1	3
3.010	3.007	95	2.996	2.998	95	2	2	1
2.919	2.917	100	2.900	2.895	100	0	2	3
						0	3	2
2.883	2.880	15	2.878	2.880	25	2	1	3
						2	2	0
2.626	2.624	20	2.602	2.599	20	0	4	0
2.554	2.550	10	2.549	2.549	25	2	0	2
2.548	2.546	15	2.513	2.517	30	0	4	1
						2	0	4
2.480	2.478	5	2.475	2.475	10	2	1	2
	2.477		2.460	2.458	20	0	3	3
						1	2	3
2.454	2.458	7	2.445	2.444	10	2	3	2
						2	1	4
2.292	2.289	8	2.280	2.279	10	2	3	1
2.276	2.275	8	2.263	2.263	10	2	3	3
2.134	2.134	4	2.120	2.121	4	2	4	1
						3	0	1
	2.092		2.077	2.079	7	2	4	0
						2	4	2
2.065	2.062	30	2.050	2.054	50	2	3	2
						0	1	5
2.047	2.046	10	2.037	2.034	15	2	3	4
1.978	1.982	4	1.974	1.971		2	4	1
	1.974		1.962	1.960	5	2	4	3
1.945	1.949	3	1.938	1.932	5	0	5	2
1.904	1.905	4	1.897	1.892	3	1	4	4
1.834	1.829	20	1.822	1.819	30	2	4	2
1.820	1.818	35	1.809	1.806	28	2	4	4
1.810	1.808	20	1.808	1.804	35	2	1	4
1.795	1.794	10	1.784	1.783	10	2	1	6
						2	5	0
1.731	1.731	7	1.725	1.723	10	0	1	6
1.725	1.722	13	1.705	1.709	20	2	5	1
						2	5	3
1.622	1.619	7	1.617	1.616	10	4	1	1
						2	3	4
1.615	1.613	7	1.606	1.604	15	2	3	6
	1.599			1.596		4	1	5
1.580	1.575	10	1.566	1.566	20	2	6	1
						2	1	5
1.560	1.556	18	1.556	1.554	25	4	2	1
						4	3	0
						0	6	3
1.549	1.547	15	1.542	1.543	15	4	2	4
						4	2	5

電気炉を用いて加熱したもの及び溶融後急冷した試料から、いずれもガーネット型、立方晶系構造の $3\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $3\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ と、ペロプスカイト型、斜方晶系構造の HoAlO_3 及び ErAlO_3 の単一相がそれぞれ認められた。更に、 $2\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の単斜型化合物が観察された。これらの化合物は、高温X線回折測定の結果再加熱を行っても結晶転移は認められず安定相であった。

溶融後急冷して得られた各化合物のX線回折による強度比、 d 値及び面指数を表5の (a), (b), (c) に、格子定数を表6に示した。

更に化合物の固溶領域を調べた結果、格子定数の変化は測定誤差範囲内であり、これらの固溶領域は存在しない。

Table 6. Crystal structure of quenched specimens.

Compound	Structure	Lattice parameters ($\text{\AA}$)			
		a_0	b_0	c_0	β
$3\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Cubic	12.000			
$3\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Cubic	11.994			
$\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthorhombic	5.182	5.309	7.402	
$\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Orthorhombic	5.160	5.320	7.368	
$2\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Monoclinic	7.341	10.496	11.112	108.65
$2\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Monoclinic	7.341	10.396	11.058	108.58

Table 7 (a). Characteristics of the Al_2O_3 - Ho_2O_3 system.

	Composition Ho_2O_3 (mol%)	Solidification point ($^\circ\text{C}$)
Al_2O_3		2071
Al_2O_3 - $3\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	19.0	1780 (eutectic)
$3\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	37.5	1950
$3\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ - HoAlO_3	42.5	1930 (eutectic)
HoAlO_3	50.0	1980
HoAlO_3 - $2\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	60.0	1910 (eutectic)
$2\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	66.6	1975
$2\text{Ho}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - Ho_2O_3	78.0	1885 (eutectic)
Ho_2O_3		2382

Table 7 (b). Characteristics of the Al_2O_3 - Er_2O_3 system.

	Composition Er_2O_3 (mol%)	Solidification point ($^\circ\text{C}$)
Al_2O_3		2071
Al_2O_3 - $3\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	18.0	1810 (eutectic)
$3\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	37.5	1960
$3\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ - ErAlO_3	42.5	1930 (eutectic)
ErAlO_3	50.0	1963
ErAlO_3 - $2\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	57.0	1920 (eutectic)
$2\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	66.6	1990
$2\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - Er_2O_3	80.0	1880 (eutectic)
Er_2O_3		2392

Fig. 3 (a). Tentative phase diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ at high temperatures in air.

Fig. 3 (b). Tentative phase diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ at high temperatures in air.

いものと思われる。

3.4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 系の相平衡図

表 7(a), (b) に化合物の組成と凝固点, 共晶点を示した。

Al_2O_3 , $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}$), LnAlO_3 , $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び Ln_2O_3 の冷却曲線は, 既に発表^{6)~9)}した化合物及び Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) の冷却曲線の場合と同様に明りように観察され, 共晶点は, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LnAlO}_3$, $\text{LnAlO}_3\text{-}2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ の間にそれぞれ認められた。

以上の実験結果に基づいて得られた高温平衡状態図を図 3(a), (b) に示した。

4. 総 括

太陽炉を用いて, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 系の凝固点を冷却曲線から求め, 熔融物の急冷試料について検討を行い, 以下の結果を得た。

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ 系: 加熱処理及び溶融後急冷した試料から, $3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, HoAlO_3 及び $2\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の単一相が認められた。これら化合物の凝固点は, それぞれ $1950 \pm 20^\circ\text{C}$, $1980 \pm 20^\circ\text{C}$ 及び $1975 \pm 20^\circ\text{C}$ であった。

この系における共晶点は Ho_2O_3 19 mol% (1780°C), 42.5 mol% (1930°C), 60 mol% (1910°C) 及び 78 mol% (1885°C) の各組成で認められた。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 系: 加熱処理及び溶融後急冷した試料から $3\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, ErAlO_3 及び $2\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の単一相が認められ, これら化合物の凝固点は, それぞれ $1961 \pm 20^\circ\text{C}$, $1963 \pm 20^\circ\text{C}$ 及び $1990 \pm 20^\circ\text{C}$ であった。

共晶点は, Er_2O_3 18 mol% (1810°C), 42.5 mol% (1930°C), 57 mol% (1920°C) 及び 80 mol% (1880°C) 組成である。

(3) これらの化合物は, 高温 X 線回折の結果によると加熱による結晶構造の転移は認められず安定相である。

(4) 化合物の冷却曲線には Al_2O_3 の場合と同様に, 凝固による発熱現象が明りように観察された。一方 Ho_2O_3 , Er_2O_3 の冷却曲線では, 冷却の過程において凝固点と固相における構造変化を示す発熱ピークが認められた。

(5) 溶融して得られたこの系の化合物について, 結晶系及び格子定数を決定した。 HoAlO_3 , $3\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ については Schneider ら¹⁾ 及び Brandle ら²⁾ が焼結法及び単結晶育成法によって得た値と近似する。

(6) これらの結果を基に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 系の高温平衡状態図を作製した。

謝 辞 化学分析には, 当所, 林 宏主任研究官の協力を得た。本研究に対し助言をいただいた東京工業大学工業材料研究所, 佐多敏之教授, 当所, 奥田 博第 5 部長, 野口哲男第 5 部 3 課長並びに 松野外男 主任研究官に対し厚く感謝の意を

表する。また、本研究に協力された大同工大、小島居茂樹、近藤勝美両氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) S.J. Schneider, R.S. Roth and J.L. Waring., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **65 A**, 345-74 (1961).
- 2) C.D. Brandle and H. Steinfink, *Inorg. Chem.*, **8**, 1320-24 (1969).
- 3) 野口哲男, 水野正雄, 小塚 健, 工化, **69**, 1705-09 (1966).
- 4) 山田豊章, 水野正雄, 関谷 忠, 野口哲男, 名工技試報告, **20**, 172-79 (1971).
- 5) M. Foex and J.P. Traverse, *Rev. Int. Hautes Temperature et Réfract.*, **3**, 429-53 (1966).
- 6) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 24-29(1977).
- 7) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 90-95(1977).
- 8) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 374-79(1977).
- 9) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 543-48(1977).
- 10) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **86**, 359-64(1978).

論文・Paper

フッ素金雲母-四ケイ素雲母固溶系の急冷法と示差熱分析法による検討

近藤 連一・大門 正機・浅賀喜与志・西川 直宏
北島 隼夫*・平尾 穂**

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科
* 信州大学 工学部 合成化学科 **信州大学 工学部 工業化学科)

フッ素金雲母 $[\text{KMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$ と四ケイ素雲母 $[\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$ 系での固溶体の結晶育成を目的とし、融解、結晶化状態などの熱的挙動を検討した。

固溶体は、その両端成分を混合、再熔融して合成し、この系が完全固溶系であることを確認した。融解、結晶化状態の実験は、試料を白金るつぼ中に密封して、急冷法と示差熱分析法で行った。二つの方法により得られた融点は、若干の違いがあったが、系全体の傾向は一致した。四ケイ素雲母の組成に近づくほど、固溶体の融点は低下し、結晶化の際の過冷却も余り起こさない。また固溶体では、端成分に比べ、広い温度幅にわたって、徐々に融解することが判明した。

得られた結果を参考にして、融液から固溶体の単結晶を得た。(1978年12月27日受付)

Studies on Fluor-phlogopite-Tetrasilic Mica Solid Solution System by Means of Quenching Technique and DTA

Renichi KONDO, Masaki DAIMON, Kiyoshi ASAGA, Tadahiro NISHIKAWA,
Kunio KITAJIMA* and Minoru HIRAO**

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)
* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano-shi 380
** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano-shi 380

Melting and crystallization behaviors were studied on the solid solution system of fluor-phlogopite $[\text{KMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$ and tetrasilic mica $[\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$. The solid solutions were synthesized by remelting the mixtures of two end members. And it was confirmed that complete series of solid solution isostructural with mica mineral were obtained.

Melting and crystallization behaviors were examined by quenching technique and DTA, after sealing the sample in a platinum crucible. Melting temperatures measured by two methods differed slightly, but indicated same tendency throughout the system. The melting temperature became lower with the increase in amount of tetrasilic mica, and solid solutions melted gradually over a wide temperature range compared with end members. The single crystals of solid solutions were obtained from melts by taking advantages of the above results.

[Received December 27, 1978]