論文・Paper

Al₂O₃-Yb₂O₃ 系の高温状態図

水野正雄・野口哲男

(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熔融した後急冷し、その際の冷却曲線から試料の凝固点を求め、Al₂O₃-Yb₂O₃系の液相線を決定した。熔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3Yb₂O₃・5Al₂O₃の単一相は、1600°Cに加熱処理した試料と熔融後急冷した試料とに観察された。単斜型の2Yb₂O₃・Al₂O₃の単一相は、1700°Cに加熱処理した試料と熔融後急冷した試料のいずれにも認められた。

3Yb₂O₃・5Al₂O₃及び2Yb₂O₃・Al₂O₃の凝固点は、2000±20°C及び2002±20°Cであった。これら化合物の格子定数は、それぞれ $a_0=11.951\text{ \AA}$ 及び $a_0=7.278\text{ \AA}$ 、 $b_0=10.310\text{ \AA}$ 、 $c_0=11.040\text{ \AA}$ 、 $\beta=108.30^\circ$ であった。

これらの化合物は高温X線回折の結果、結晶転移は認められず安定相であった。

Al₂O₃-Yb₂O₃系における共晶点は、Yb₂O₃が18mol% (1845°C)、52.5mol% (1875°C)及び82mol% (1890°C)組成で認められた。

Al₂O₃、3Yb₂O₃・5Al₂O₃及び2Yb₂O₃・Al₂O₃の冷却曲線は冷却の進行に伴い過冷却現象が現れ、次いで凝固による発熱現象が明瞭に観察された。一方、Yb₂O₃の冷却曲線は、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2個の発熱ピークが認められた。

これらの結果から、Al₂O₃-Yb₂O₃系に対する高温平衡状態図を推定した。

(1979年7月12日受付)

Phase Diagram of the System Al₂O₃-Yb₂O₃ at High Temperatures

Masao MIZUNO and Tetsuo NOGUCHI

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

In the phase diagram studies on the Al₂O₃-Yb₂O₃ system, the liquidus and eutectic temperatures 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.

Garnet-type compound, 3Yb₂O₃・5Al₂O₃, was obtained as a single cubic phase by heating an α -Al₂O₃-Yb₂O₃ mixture of corresponding stoichiometry at 1600°C in an electric resistance furnace and also by crystallization from the melt in the solar furnace.

When the specimens of the 2Yb₂O₃・Al₂O₃ composition were quenched from 1700°C and from the melt, both specimens appeared to be the single phase with monoclinic structure.

The freezing points of 3Yb₂O₃・5Al₂O₃ and 2Yb₂O₃・Al₂O₃ were measured as 2000±20°C and 2002±20°C, respectively.

The lattice parameter of the garnet compound was $a_0=11.951\text{ \AA}$, and the parameters of the monoclinic phase were $a_0=7.278\text{ \AA}$, $b_0=10.310\text{ \AA}$, $c_0=11.040\text{ \AA}$ and $\beta=108.30^\circ$.

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

The phase diagram shows three eutectic points at 1845°C, 1875°C, and 1890°C with 18, 52.5, and 82mol% of Yb₂O₃ composition, respectively.

Each of cooling curves of Al₂O₃, 3Yb₂O₃・3Al₂O₃ and 2Yb₂O₃・Al₂O₃ showed a single exothermic peak which was assigned to solidification point, while Yb₂O₃ showed two exothermic peaks, corresponding to a solid state phase transformation as well as solidification

point.

A high temperature phase diagram for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system was presented.

[Received July 12, 1979]

Key-words : High temperature phase diagram, Rare-earth oxide, $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system

1. 緒 言

酸化アルミニウムと希土類金属酸化物の2成分系における複合酸化物については、現在まで多くの研究がある。しかし、これら化合物の生成過程及び安定性についての報告は極めて少ない。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系については、 $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成のガーネット構造及び $2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の単斜晶系の化合物の存在が知られている¹⁾。また、平衡状態図については Bondar ら²⁾の研究があるのみで、その液相線及び相の生成領域、安定性などについては十分な結論が得られていない。

この研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系の固相反応による化合物の生成と高温平衡状態図を推定するため、電気炉を使用して試料の固相における加熱変化を求め、更にヘリオスタット式 2kW 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るとともに急冷試料の組成を調べ、生成相の高温における挙動について検討を加えたので、その結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 使用原料

本実験に使用した原料は、 Al_2O_3 (三津和化学薬品製 99.99%) を空気中で 1200°C 、2時間仮焼したものと同社製 Yb_2O_3 (99.9%) 試薬である。

2.2 試料の成形

加熱処理試料は、 Al_2O_3 と Yb_2O_3 を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/cm^2 の圧力を加えて $6 \times 6 \times 30\text{ mm}$ の角柱に成形した。

太陽炉による溶融及び凝固点測定用試料は、 4000 kg/cm^2 の圧力を加えて成形した。

2.3 試料の加熱処理

試料の固相における相変化を調べるために、電気炉によって 1300°C 、30 時間保持した後炉外に取り出し急冷した。更に、これを粉砕し成形後 1600°C 、10 時間加熱し急冷した。そのほか 2:1 組成についてのみ 1600°C 、10 時間加熱した試料を粉砕、再成形し、 1700°C で 20 時間加熱した。加熱には、試料に不純物の混入を防ぐため受台に白金皿 (80%Pt-Rh) を使用した。加熱炉は炭化ケイ素質発熱体の横型管状炉を用い、 300°C/h の昇温速度で試料の焼成を行った。

更に太陽炉による凝固点の測定と溶融後急冷したときの相関係を求めるために 1600°C 、10 時間加熱した試料

を粉砕、再成形し、溶融した。溶融試料が熱平衡に達した後、シャッターの急速な閉鎖により急冷した。

2.4 凝固点の測定

太陽炉による試料の溶融と凝固点の測定法については既に報告^{3),4)}したので詳細は省略するが、まず成形した試料を深度約 3~4 mm まで太陽炉により溶融した後、放物面鏡の前面に取りつけたベネシアンプラインド型のシャッターを急激に閉じることによって太陽光線を遮断し、輝度温度計により冷却曲線を測定した。この輝度温度計は光電子増倍管を用い、温度計内に校正標準ランプ ($0.65\text{ }\mu\text{m}$ における輝度温度計の校正値 $3243 \pm 7\text{ K}$) を内蔵している。冷却曲線及び校正曲線は、輝度温度計よりの出力を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。

凝固点の真温度は冷却曲線と鏡面反射より得られた $0.65\text{ }\mu\text{m}$ における分光反射率より得た分光放射率より求めた。測定に用いた輝度温度計の測定精度は 3000 K において $\pm 26\text{ K}$ である⁵⁾。

2.5 溶融試料の組成

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、冷却後溶融した固まりを塩酸に溶解して試料溶液を調整した。酸化アルミニウムは EDTA キレート滴定で定量を行い、酸化イッテルビウムは原子吸光分析法により Yb に対して $3988\text{ }\text{\AA}$ を分析線として定量を行った。

2.6 加熱及び溶融急冷試料のX線回折

電気炉を用いて加熱処理を行った試料及び太陽炉で溶融後急冷した試料の生成相を調べるため、それらの粉砕試料につき理学電機製自記 X 線回折計 SG-2 型を用い、 $\text{Cu K}\alpha$ 線、 35 kV-15 mA 、走査速度 $1\sim 2^\circ/\text{min}$ の測定条件で X 線回折を行った。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 凝固点の測定

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。横軸の時間はすべての試料について共通であるが、縦軸の示す輝度温度は測定の際の校正標準が異なる場合やオシロスコープの感度を変更する場合

合があるので、それらの傾向のみを示した。試料の冷却速度は約 1800°C/s 以上である。

Al_2O_3 , $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の冷却曲線には、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。 Yb_2O_3 の冷却曲線は、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2個の特異な発熱ピークが認められた³⁾。固相での発熱ピークは高温型六方晶系 (H) から低温型六方晶系 (C) への転移によるものである⁶⁾。固相における発熱ピークは、特に Yb_2O_3 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に冷却曲線の測定から求めた凝固点及び分光放射率とともに第2次発熱点 (共晶点及び転移点) の平均値を示した。これらの値を図2に示す。

Yb_2O_3 の凝固点は文献による 2415°C⁶⁾, 2370°C⁷⁾ に、また、結晶転移温度は 2380°C⁶⁾ にほぼ近い値であった。

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、 Yb_2O_3 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。

Table 1. Solidification and phase transition temperatures and emissivity values of the Al_2O_3 - Yb_2O_3 system.

Composition (mol %)	Solidification point (°C).	Spectral emissivity at 0.65 μm .	Solid state phase transition temperature. (°C).
Al_2O_3 : Yb_2O_3	(± 20 °C)		
100	0	0.96	
95	5	0.87	
90	10	0.85	1850
85	15	0.84	1845
82	18	0.85	
80	20	0.86	1845
75	25	0.80	1850
70	30	0.82	1855
65	35	0.83	
62.5	37.5	0.87	
60	40	0.87	
57.5	42.5	0.83	1880
55	45	0.89	1875
52.5	47.5	0.88	1870
50	50	0.80	1875
47.5	52.5	0.81	
45	55	0.80	1875
40	60	0.85	1880
35	65	0.86	
33.3	66.6	0.86	
30	70	0.87	
25	75	0.85	1895
20	80	0.85	1890
18	82	0.85	
15	85	0.89	1890
10	90	0.86	1895
5	95	0.88	
0	100	0.83	2400

Table 2. Chemical analysis of quenched specimens from the melt.

Sample	Al_2O_3 content (theoretical) (mol %)	Al_2O_3 content (determined) (mol %)	Difference (mol %)
A 95 *	95.00	94.53	-0.47
$3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	62.50	62.84	0.34
$\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	50.00	50.67	0.67
$2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	33.30	34.18	0.88
A 10 **	10.00	10.89	0.89

* : Yb_2O_3 5 mol %. ** : Yb_2O_3 90 mol %
 Al_2O_3 95 Al_2O_3 10

Fig. 1. Cooling curve of the composition in the Al_2O_3 - Yb_2O_3 system.

A : Solidification point.

B : Exothermic peak.

Fig. 2. Solidification point and solid state phase transition temperatures in the Al_2O_3 - Yb_2O_3 system.

分析に用いた 溶融試料は 分離溶解が非常に困難であり、したがって Al_2O_3 及び Yb_2O_3 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 2 に Al_2O_3 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約 0.89 mol% 以下である。

3.3 各試料の X 線回折

各配合組成の試料を 1300°C, 30 時間加熱処理したものと、更に、これを粉砕し成形後 1600°C, 10 時間加熱処理したものと、後者を太陽炉により溶融後急速に冷却したものの X 線回折結果を表 3 に示す。

1300°C, 30 時間及び 1600°C, 10 時間の加熱処理した試料では、 Al_2O_3 90 から 25 mol% の範囲と、溶融後急冷したものでは Al_2O_3 90 から 35 mol% の範囲で、ガーネット型立方晶系構造の $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められた。また、1600°C, 10 時間の加熱処理及び溶融後急冷したものについて、それぞれ Al_2O_3 40 から 10 mol% 及び Al_2O_3 60 から 10 mol% の範囲で単斜型化合物の $2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が生成した。

ペロブスカイト型構造の YbAlO_3 は加熱及び溶融した試料のいずれにも存在しなかった。Garton ら⁹⁾ 及び Dernier ら⁹⁾ はフラックス法及び高温高压法で YbAlO_3 の単一相の生成を報告しているが、空气中、常圧での加熱処理では生成しないものと考えられる。これは Ln イオンが小さくなるにつれ YbAlO_3 は安定相ではなく

なって、ガーネット型の $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ や単斜型化合物の $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が安定相として存在するためと思われる¹⁰⁾。

3.3.1 $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$

3:5 組成の試料を 1600°C で 10 時間加熱処理したものと、溶融後急冷した場合に $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の単一相が観察された。この化合物の結晶構造は立方晶系であったが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。化合物の X 線回折から得られた強度比, d 値及び面指数を表 4 に示した。この化合物の格子定数は $a_0 = 11.951 \text{ \AA}$ で Schneider ら¹¹⁾ の $a_0 = 11.931 \text{ \AA}$ にほぼ近い値であった。更に、 $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ における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、化合物の固溶領域は存在しないものと考えられる。

3.3.2 $2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

2:1 組成の試料では、1300°C で 30 時間の加熱処理ではこの相は認められなかった。しかし、1600°C で 10 時間の加熱処理した試料からわずかに観察され、 $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び未反応の Yb_2O_3 と 3 相共存しているが、1700°C で 20 時間の加熱処理では単一相の生成が認め

Table 3. X-ray diffraction data of the Al_2O_3 - Yb_2O_3 system.

Composition (mol %)	Phases present after quenching				
	Heated in electric furnace in air		Melted by solar furnace in air		
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Yb}_2\text{O}_3$	1300 °C, 30 hr	1600 °C, 10 hr			
100	0	α	α	α	α
95	5	α	α	α	α
90	10	α G	α G	α G	α G
85	15	α G	α G	α G	α G
80	20	α G	α G	α^* G	α^* G
75	25	α G	α G	G	G
70	30	α G Yb	α^* G	G	G
65	35	α G Yb	G	G	G
62.5	37.5	α G Yb	G	G	G
60	40	α^* G Yb	G	Yb*	G M*
55	45	G Yb	G	Yb	G M
50	50	G Yb	G	Yb	G M
45	55	G Yb	G	Yb	G M
40	60	G Yb	G M*	Yb	G M
35	65	G Yb	G M	Yb	G* M
33.3	66.6	G Yb	G M	Yb	M
30	70	G Yb	G M	Yb	M Yb*
25	75	G Yb	G M	Yb	M Yb
20	80	Yb	M	Yb	M Yb
15	85	Yb	M	Yb	M Yb
10	90	Yb	M*	Yb	M* Yb
5	95	Yb	Yb	Yb	Yb
0	100	Yb	Yb	Yb	Yb

$\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hexagonal). G = $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (cubic).

M = $2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (monoclinic). Yb = Yb_2O_3 (cubic)

* = very very small.

Table 4. X-ray powder diffraction data of cubic $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu K_α radiation $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

d obs	d cal	1/I _o	h	k	l
4.879	4.879	50	2	1	1
4.225	4.225	25	2	2	0
3.192	3.194	50	3	2	1
2.987	2.988	40	4	0	0
2.671	2.672	100	4	2	0
2.439	2.439	30	4	2	2
2.344	2.344	4	5	1	0
2.181	2.182	40	5	2	1
2.112	2.113	10	4	4	0
1.937	1.939	50	6	1	1
1.889	1.890	5	6	2	0
1.760	1.762	10	6	3	1
1.725	1.725	20	4	4	4
1.656	1.657	35	6	4	0
1.626	1.626	20	7	2	1
1.596	1.597	30	6	4	2
1.517	1.518	10	7	3	2
1.493	1.494	20	8	0	0
1.437	1.439	3	8	2	1
1.352	1.353	4	7	5	2
1.335	1.336	6	8	4	0
1.303	1.304	25	8	4	2
1.288	1.289	10	9	2	1

られた。また、溶融後急冷によっても単一相が認められ、再加熱を行っても分解せず安定相であった。この化合物は単斜晶系に属し、X線回折によって得られた d 値及び面指数、強度比を表5に示した。また格子定数は $a_0=7.278 \text{ \AA}$, $b_0=10.310 \text{ \AA}$, $c_0=11.040 \text{ \AA}$, $\beta=108.30^\circ$

Table 5. X-ray powder diffraction data of monoclinic $2 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu K}\alpha$ radiation $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

d obs	d cal	I/I_0	h	k	l
7.346	7.350	40	0	1	1
5.237	5.241	10	0	0	2
4.668	4.672	70	0	1	2, 0 2 1
---	4.498		1	1	2
3.679	3.675	20	0	2	2
3.304	3.309	45	0	1	3
2.969	2.973	80	2	2	1
2.888	2.892	100	0	2	3, 0 3 2
2.857	2.860	15	2	1	3, 2 2 0
2.577	2.577	25	0	4	0
2.537	2.541	15	2	0	2
2.499	2.500	17	0	4	1, 2 0 4
---	2.467		2	1	2
2.450	2.450	13	0	3	3, 1 2 3
2.424	2.426	10	2	3	2, 2 1 4
2.265	2.265	8	2	3	1
2.245	2.245	8	2	3	3
2.099	2.108	8	3	0	1, 2 4 1
2.090	2.089	25	2	4	0, 2 4 2
2.048	2.043	8	2	3	2
2.024	2.021	8	2	3	4
---	1.958		2	4	1
---	1.945		2	4	3
---	1.919		0	5	2
---	1.881		1	4	4
1.811	1.809	25	2	4	2
---	1.797		2	4	4, 2 1 4
---	1.773		2	1	6, 2 5 0
1.719	1.722	18	0	1	6
1.697	1.701	10	2	5	1
1.690	1.693	15	2	5	3
1.614	1.615	7	2	3	4
1.602	1.600	7	4	1	1, 2 3 6
---	1.584		4	1	5
1.561	1.566	8	2	1	5
1.553	1.555	15	2	6	1, 4 2 1
1.541	1.542	15	4	3	0, 0 6 3
---	1.530	12	4	3	4, 4 2 5

Table 6. Solidification and eutectic points in the Al_2O_3 - Yb_2O_3 system.

Composition Yb_2O_3 (mol %)	Solidification point ($^\circ\text{C}$)
Al_2O_3	0. 2071
$\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	18.0 1845 (eutectic)
$3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	37.5 2000
$3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	52.5 1875 (eutectic)
$2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	66.6 2002
$2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$	82.0 1890 (eutectic)
Yb_2O_3	100.0 2403

Fig. 3. Tentative phase diagram of the system Al_2O_3 - Yb_2O_3 at high temperatures in air.

である。

この化合物について、Bondar ら²⁾は 1925°C 付近で溶融分解すると報告しているが、著者らが行った冷却曲線及び X 線回折結果よりみて $2 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の液相線近辺で溶融分解するとは考え難い。

3.4 Al_2O_3 - Yb_2O_3 系の相平衡図

表6に各化合物の凝固点、共晶点の温度及び組成を示した。

Al_2O_3 , $3 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $2 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び Yb_2O_3 の冷却曲線は、既に発表^{(1)~(8)}した化合物及び Ln_2O_3 の冷却曲線の場合と同様に明瞭に観察され、共晶点は $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $3 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $2 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ 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に示した。

4. 総 括

太陽炉を用いて Al_2O_3 - Yb_2O_3 系の凝固点を冷却曲線から求め、溶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) 加熱処理及び溶融後急冷した試料から $3 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 及び $2 \text{ Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $2000 \pm 20^\circ\text{C}$ 及び

2002±20°C であった。

共晶点は Yb_2O_3 18 mol% (1845°C), 52.5 mol% (1875°C) 及び 82 mol% (1890°C) 組成である。

(2) 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。

(3) 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ょうに観察された。一方 Yb_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。

(4) 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。3 $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ については、Schneider ら¹⁾が焼結法によって得た値と近似する。

(5) これらの結果を基に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系の高温平衡状態図を作成した。

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。

文 献

- 1) S.J. Schneider, R.S. Roth and J.L. Waring, *J. Res.*

Nat. Bur. Stad., **65 A**, 345-74 (1961).

- 2) I.A. Bondar and N.A. Toropov, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser-Khim.*, **2**, 212-17 (1966).
- 3) T. Noguchi, M. Mizuno and T. Kozuka, *J. Chem. Jpn., Chemical and Ind. Chem.*, **69**, 1705-09 (1966).
- 4) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 374-79 (1977).
- 5) 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).
- 6) M. Foex and J.P. Traverse., *Rev. Int. Hautes. Temperature et Réfract.*, **3**, 429-53 (1966).
- 7) S.G. Tresviatskij, L.M. Lopato, A.V. Shewchenko and A.E. Kushchewskij, *Colloques International*, [205] 245-53 (1971).
- 8) G. Garton and B.M. Wanklyn, *J. Cryst. Growth*, **1**, 164-67 (1967).
- 9) P.D. Dernier and R.C. Maines, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 433-40 (1971).
- 10) 佐多敏之, 吉村昌弘, セラミックス, **13**, 287-96 (1978).
- 11) 水野正雄, R. Berjoan, J.P. Coutures and M. Foex, 窯協, **82**, 631-36 (1974).
- 12) 水野正雄, R. Berjoan, J.P. Coutures and M. Foex, 窯協, **83**, 90-96 (1975).
- 13) 水野正雄, A. Rouanet, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **84**, 342-48 (1976).
- 14) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 24-29 (1977).
- 15) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 90-95 (1977).
- 16) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 543-64 (1977).
- 17) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **86**, 359-64 (1978).
- 18) 水野正雄, 窯協, **87**, 405-12 (1979).

論文・Paper

$\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ フォトクロミックガラスの 退色状態における暗電流と誘電緩和

山本和直・熊田 虔*・並河 洋*

(職業訓練大学校
* 電子技術総合研究所)

CdO を含む酸化物ガラスは、吸収端に相当する光子エネルギーをもつ光にさらされると、顕著な光伝導性を示す。このことから、暗中での電気伝導も電子的過程で生じることが期待される。このタイプのガラスの電気伝導の機構を知ることを目的として、47.5 $\text{CdO} \cdot 47.5 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{Na}_2\text{O}$ ガラスの電気伝導と誘電緩和を測定した。

バンド間遷移を仮定して電気伝導の活性化エネルギーから計算されるエネルギーギャップに比べて、オプティカルギャップははるかに大きかった。イオンの拡散運動によって生じ、電気伝導と密接に関連した誘電緩和が観察された。これらの結果とこのガラスが Na^+ イオンを含むことから、電気伝導は Na^+ イオンの輸送過程に起因すると結論される。

(1979年7月16日受付)