CS₂ ガス硫化反応による γ -Pr₂S₃ および γ -Nd₂S₃ 粉末の合成とその焼結

平井 伸治¹ 鈴木 邦彦^{1,*} 嶋 影和宜¹ 西村 聡之²
上村 揚一郎² 三 友 護²

¹室蘭工業大学工学部材料物性工学科

²物質・材料研究機構物質研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 1 (2003), pp. 15-21

© 2003 The Japan Institute of Metals

Preparations of γ -Pr₂S₃ and γ -Nd₂S₃ Powders by Sulfurization of Pr₆O₁₁ and Nd₂O₃ Powders Using CS₂ Gas, and Their Sintering

Shinji Hirai¹, Kunihiko Suzuki^{1,*}, Kazuyoshi Shimakage¹, Satoyuki Nishimura²,
Yoichiro Uemura² and Mamoru Mitomo²

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

²Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044

In the synthesis of α -Pr₂S₃ via the sulfurization of Pr₆O₁₁ powder using CS₂ gas, PrS_{1.7}, Pr₄O₇ and Pr₂O₂S were formed as intermediate products. At sulfurization temperatures above 1123 K, Pr₂O₂S was formed in the initial stage of reaction, and β -Pr₂S₃ and α -Pr₂S₃ were formed for a shorter period of time at higher temperature instead of Pr₂O₂S. In the synthesis of α -Nd₂S₃ via the sulfurization of Nd₂O₃ powder using CS₂ gas, only Nd₂O₂S formed as an intermediate product was formed in the initial stage of reaction, and β -Nd₂S₃ and α -Nd₂S₃ were also formed for a shorter period of time at temperatures of 1073 K or higher. β -Pr₂S₃ and β -Nd₂S₃ were also thought to be oxysulfides having a limiting composition of Pr₁₀S₁₄O and Nd₁₀S₁₄O, respectively.

Next, the synthetic powders were sintered by the pressureless sintering technique. When the synthetic powder of α -Pr₂S₃ having a trace of residual β -Pr₂S₃ containing a low amount of oxygen was sintered, the compact of γ -Pr₂S₃ having a trace of residual β -Pr₂S₃ was formed at the sintering temperature of 1973 K. On the other hand, when the synthetic powder of the same α -Pr₂S₃ containing a high amount of oxygen was sintered, the single-phase β -Pr₂S₃ compact was formed at the same sintering temperature. Phase transformation of β -Pr₂S₃ to γ -Pr₂S₃ progressed preferentially with a decrease in the oxygen content of synthetic powder. In the sintering of synthetic powder of α -Nd₂S₃ having a trace of residual β -Nd₂S₃, a synthetic powder containing a low amount of oxygen was used. As a result, a single phase of γ -Nd₂S₃ could be prepared by sintering at 1673 K for 3.6 ks.

In hot-pressed sintering, the densification behavior of γ -Pr₂S₃ and γ -Nd₂S₃ powder prepared by the pressureless sintering and subsequent milling were also examined. The sintering kinetics could be explained by a grain boundary-diffusion mechanism that had an apparent activation energy of 247 kJ·mol⁻¹ in γ -Pr₂S₃ and 347 kJ·mol⁻¹ in γ -Nd₂S₃.

(Received July 31, 2002; Accepted November 5, 2002)

Keywords: sulfurization, praseodymium (III) sesquisulfide, neodymium (III) sesquisulfide, pressureless sintering, oxygen content, phase transformation, hot-pressed sintering, densification behavior

1. 緒 言

ランタノイド二元系硫化物においては、硫黄の価数は常に 2 価であるが、ランタノイド元素 (以下 Ln) は最外殻軌道に 4 個の電子を供給できる。そのため、これらの原子間には LnS, Ln₂S₃, Ln₅S₇, Ln₃S₄, LnS₂ 組成の二元系硫化物が存在する。中でも三硫化物 (Ln₂S₃) は、熱力学的な安定性の他に、高融点を有するものが多く、融点が Al₂O₃ の 2323 K を超えるものでも 2368 ± 30 K¹⁾ の La₂S₃, 2163²⁾ ~ 2333 K¹⁾ の

Ce₂S₃, 2473 K¹⁾ の Nd₂S₃ がある。Brewer ら³⁾ は、Ce₂S₃ と Ce₃S₅ の間の非化学両論組成の硫化物を金属溶解用耐火材料に応用するために各種金属の溶解実験を行い、Al, Ti などの活性金属の他、Be, Te, Ti, Sn, Zn に対して良質の鋳塊が得られ、熔融金属のるつぼ表面への付着が少なく、るつぼから鋳塊の取り出しが容易であることを確認した。また、Ce から Nd までの Ln₂S₃ は、低温で安定な斜方晶の α 相から温度の上昇に連れて正方晶の β 相へ、さらに高温では β 相から立方晶の γ 相へと不可逆的に相変態を起こす。このうち γ 相は、Th₃P₄ 型の体心立方格子の半導体であり、La, Ce, Pr, Nd, Sm の順に 2.66, 2.06 ~ 2.24, 2.20 ~ 2.68, 2.12 ~ 2.67, 2.48 ~ 3.67 eV のエネルギー・ギャップ⁴⁾ が報告されている。また、これらの半導体の中にはゼーベック係数が大きい

* 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

ものがあり、 γ - La_2S_3 については 1273 K において $0.75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ の熱電指数⁵⁾、 γ - Ce_2S_3 については 1373 K で $0.38 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ の熱電指数⁶⁾を始めとする熱電特性が幾つか報告されている。その他、 γ 相の Ln_2S_3 については粉末の色が、La では黄、Ce は赤、Pr は緑、Nd は薄緑、Sm は茶、Gd は紫、Tb は薄黄、Dy は橙と色彩が鮮やかなものが多く、各々の色彩は大気中 623 K 以下の温度であれば安定で、しかも紫外線の下で退色しないことからプラスチックや塗料の顔料として利用しようとする報告⁷⁾もある。しかし、これらの幅広い用途が期待される Ln_2S_3 粉末を研究用に入手しようとすると、その粉末が不純物として酸素を含み易いため、用途に見合った純度や粒径のものを入手することが難しいことから、多くの研究が合成から始まっている。

Pr_2S_3 および Nd_2S_3 については、これまでに次の方法により合成されている。 Pr_6O_{11} を出発原料に用いた方法では、 H_2S ガスを用いた 1593 K、86.4 ks の硫化により γ - Pr_2S_3 が合成されている⁸⁾。また、同じ H_2S ガス硫化において硫化温度を下げる目的で、Pr や Nd の硝酸塩を熱分解させることにより合成された反応性に富む PrO_x や Nd_2O_3 粉末を出発原料に用いた 1273~1473 K における硫化も報告⁹⁾されている。さらに、 H_2S ガス硫化法以外の方法では、 $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸塩を出発原料に用いた S_2 - N_2 混合ガス中 1273 K における炭素還元法¹⁰⁾や CS_2 - N_2 混合ガス中 1173 K で硫化する方法¹¹⁾が報告され、いずれも X 線的に α - Nd_2S_3 単相が合成されているが、不純物として炭素を多く含むため、 H_2 - N_2 混合ガス、 H_2S ガスまたは NH_3 ガス中高温加熱による脱炭処理による合成が報告¹²⁾されている。その他、金属と硫黄との直接の反応に化学輸送法を応用し、温度勾配を設けた封管中で、高温側に置いた Pr 金属と低温側に輸送された硫黄との間の緩やかな反応を利用した Pr_2S_3 の合成法¹³⁾がある。単結晶の合成も試みられ、封管中で NaCl のフラックスの存在の下で、 $\text{PrClH}_{0.67}$ と硫黄を 1123 K にて 1 週間にわたって反応させることにより単結晶の α - Pr_2S_3 も合成¹⁴⁾されている。

筆者らは既報¹⁵⁾において従来の報告にある H_2S ガスを用いた合成法に代わり、ガスの取り扱いが容易で、硫化温度の低下が期待される CS_2 ガス硫化法により CeO_2 粉末から Ce_2S_3 粉末を合成してきた。その結果、従来の H_2S ガス硫化法では 1473 K 以上の高温を要していたが、 CS_2 ガス硫化法では 973 K の硫化温度において、酸素含有量が 1.3 mass% の X 線的単相の α - Ce_2S_3 を合成することができた。さらにこの粉末を真空加熱により β 化した後、1973 K にてホットプレス焼結することにより、酸素含有量が 0.6 mass% の γ - Ce_2S_3 単相の焼結体を得ることができた。

本研究では、既報¹⁵⁾の Ce_2S_3 の合成・焼結に引き続き、 Pr_2S_3 および Nd_2S_3 の合成においても Pr_6O_{11} や Nd_2O_3 を出発原料に用いた CS_2 ガス硫化法を試み、最初に α - Pr_2S_3 、 α - Nd_2S_3 の生成過程について検討した。続いて、各々の合成粉末の常圧焼結による γ 単相の生成を試み、 γ 化に及ぼす合成粉末中に含まれる酸素含有量や焼結温度の影響について検討した。さらに、 γ 単相化した粉末をホットプレス焼結し、その焼結体の初期緻密化過程における速度解析を行った。

2. 実験方法

2.1 α - Pr_2S_3 および α - Nd_2S_3 粉末の合成

出発原料には、平均粒径 7.5 μm 、純度 99.9 mass% の Pr_6O_{11} 粉末(阿南化成㈱製)および平均粒径 16 μm 、純度 99.9 mass% の Nd_2O_3 粉末(阿南化成㈱製)を用いた。なお、 Pr_6O_{11} より Pr_2O_3 を用いた方が Pr_2S_3 の生成が容易であると推定されるが、 Pr_2O_3 が市販されていないため Pr^{3+} と Pr^{4+} の酸化物の混合体と考えられている Pr_6O_{11} を用いた。合成実験は既報¹⁵⁾に準じ、出発原料を入れた石英ボートを反応管内に挿入し、高純度 Ar 雰囲気中にて所定温度に達した時点で、 CS_2 溶液中から気化させた CS_2 ガスを搬送ガスに Ar を用いて反応管内に導入することにより行った。合成粉末は各反応生成物の生成過程を、X 線回折($\text{CuK}\alpha$, 60 kV, 40 mA)による Si を内部標準試料とした相対回折強度(I/I_0)を用いて評価した。

2.2 γ - Pr_2S_3 および γ - Nd_2S_3 の合成

ホットプレス法による焼結実験の前に、 γ - Pr_2S_3 および γ - Nd_2S_3 単相の合成粉末を得るために常圧焼結を行った。硫化実験により合成された粉末を用い、各々 20 MPa の加圧力を加えることにより作製したグリーンタプレットを、BN を被覆した $\phi 15 \text{ mm}$ の黒鉛製ジグ中で $< 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で、 $0.167 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の昇温速度で昇温し、1633 K 以上の温度において 0~3.6 ks 加熱した。

2.3 ホットプレス焼結体の初期緻密化過程における速度解析

XRD により γ - Pr_2S_3 および γ - Nd_2S_3 単相が確認された焼結体を Ar ガス雰囲気中にてメノウ乳鉢を用いて粉碎・分級し、-250 mesh の粉末のみをホットプレス焼結に供した。その焼結は、20 MPa の加圧力を加えることにより作製した γ - Pr_2S_3 および γ - Nd_2S_3 単相のグリーンタプレットを、BN を被覆した $\phi 10 \text{ mm}$ の黒鉛製ジグ中で $< 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で 20 MPa の圧力を加えながら $0.083 \sim 0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定の昇温速度で加熱し、1973 K にて 2.7 ks 保持する方法により行った。昇温中は差動変位計を用いて収縮率を測定した後、収縮率を相対密度に変換し、式(1)¹⁶⁾の粒界拡散律速式を用いた速度解析により、 γ - Pr_2S_3 および γ - Nd_2S_3 焼結体の初期緻密化過程における見掛けの活性化エネルギーを求めた。

$$\ln(T\dot{T}(d\rho/dT)) = -Q/RT + \ln[f(\rho)] + \ln A - 4 \ln d \quad (1)$$
ここで、 T : 温度(K)、 $\dot{T}$: 昇温速度、 $d\rho/dT$: 緻密化速度、 R : 気体定数、 Q : 見掛けの活性化エネルギー($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 $f(\rho)$ 、 A : 定数、 d : 粒径(μm)とする。なお、焼結過程における粒径変化の観察は、相対密度が 80~100% の所定の密度で昇温を中断し、その試料断面の SEM 観察により行った。

3. 結果および考察

3.1 硫化反応の化学式

Fig. 1 には、Barin ら¹⁷⁻²⁹⁾の集録した熱力学データから求

めた Pr₆O₁₁ や Nd₂O₃ の CS₂ および H₂S ガスを用いた硫化反応の標準自由エネルギー (ΔG°) の温度依存性を示す。図中の式 (2) および式 (3) の CeO₂ の硫化反応と同様に, Pr₆O₁₁ の硫化は H₂S ガスを用いた式 (4) と CS₂ ガスを用いた場合の式 (5), Nd₂O₃ の硫化では H₂S ガスを用いた場合の式 (7) と CS₂ ガスを用いた場合の式 (8) を各々比較すると, いずれの温度においても ΔG° の負の値が大きいので, H₂S ガス硫化と比べて CS₂ ガスによる硫化温度の低下が期待される。

3.2 α -Pr₂S₃ の合成

硫化反応生成物の回折強度を Si を内部標準試料とした相対回折強度で整理し, 硫化時間を 3.6 ks 一定とした場合の各硫化反応生成物の硫化温度依存性を Fig. 2 に示す。823 K までの低温の場合, Pr₄O₇ と Pr₂O₂S の生成が認められ, さらに 873 K を超えると Ring ら³⁰⁾ によって Pr と S を 1273 K にて 307.8 ks の長時間直接反応させることにより合成されている正方晶の PrS_{1.7} が生成し始めた。また, 1023 K 以上の高温では Pr₄O₇ と PrS_{1.7} は完全に消滅し, 高温ほど Pr₂O₂S の相対回折強度は減少し, α -Pr₂S₃ と Pr₁₀S₁₄O が増加する傾向が認められた。これに対して 28.8 ks の硫化では, 973 K 以上で PrS_{1.7} が消滅し, 1273 K では Pr₂O₂S も消滅し, Pr₁₀S₁₄O を含む α -Pr₂S₃ が得られた。Pr₁₀S₁₄O は, 酸素を固溶限まで固溶する正方晶の β 相³¹⁾ であることから, いずれの硫化時間でも 973 K 以上で β 相が生成したことは, α -Pr₂S₃ から β -Pr₂S₃ への変態温度が 1198 ± 75 K であるという従来の報告¹⁾ と比べて, かなりの低温から β -Pr₂S₃ の生成が確認されたことになる。

次に, 1123 K と 1273 K の硫化温度を一定とした場合の各硫化反応生成物の硫化時間依存性を Fig. 3 に示す。1123 K の場合, 反応初期から生成が確認された Pr₂O₂S は時間の経過と共に減少し, その後 57.6 ks の長時間後には消滅し, α -Pr₂S₃ と β -Pr₂S₃ (Pr₁₀S₁₄O) のみの生成となった。これに対して高温の 1273 K では, Pr₂O₂S はさらに短時間で減少・消滅し, 14.4 ks で α -Pr₂S₃ と β -Pr₂S₃ のみが得られ

Fig. 1 The temperature dependences of the standard free-energy changes (ΔG°) for the sulfurization reactions of Pr₆O₁₁ and Nd₂O₃ using CS₂ or H₂S gas.

た。つまり, 反応初期から生成が確認された Pr₂O₂S は高温ほど短時間で消滅し, 代わって α -Pr₂S₃ が生成し始める傾向を示した。また, いずれの温度の場合も, α -Pr₂S₃ に比べて β -Pr₂S₃ の方が短時間で最初に生成する傾向が見られた。

以上の生成過程をまとめると, 出発原料の Pr₆O₁₁ が Pr³⁺ と Pr⁴⁺ の酸化物であるため中間生成物として Pr₄O₇, Pr₂O₂S, PrS_{1.7} を経て Pr₂S₃ が生成することが判明した。硫化温度が 823 K までの低温では Pr₆O₁₁ (4PrO₂·Pr₂O₃) から Pr₄O₇ (2PrO₂·Pr₂O₃) を経て Pr₂O₂S までの反応, 873~923 K の中間の温度では Pr₄O₇ を経て Pr₂O₂S または PrS_{1.7} までの反応, 973~1073 K の高温では Pr₄O₇ と Pr₂O₂S を経て α -

Fig. 2 The temperature dependences of relative intensities of reaction products formed by sulfurization of Pr₆O₁₁ for 3.6 ks.

Fig. 3 Relationship between relative intensities of reaction products formed by sulfurization of Pr₆O₁₁ and sulfurizing time at (a) 1123 K and (b) 1273 K.

Table 1 Chemical compositions of α -Pr₂S₃ and α -Nd₂S₃ powders synthesized.

Synthetic powders	Sulfurization conditions	Chemical compositions (mass%)				
		Pr	Nd	S	O	C
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃)	1123 K for 56.4 ks	74.8		24.0	0.45	0.06
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃)	1273 K for 1.8 ks	74.6		24.6	0.52	0.02
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃)	1273 K for 14.4 ks	74.4		24.5	0.27	0.14
α -Nd ₂ S ₃ (+ β -Nd ₂ S ₃)	1173 K for 57.6 ks	74.9	24.1	0.29	0.59	
α -Nd ₂ S ₃ (+ β -Nd ₂ S ₃)	1273 K for 28.8 ks	74.6	23.9	0.25	0.32	
α -Nd ₂ S ₃ (+ β -Nd ₂ S ₃)	1273 K for 57.6 ks	73.8	24.8	0.25	1.80	

Pr₂S₃ までの反応が進むことが確認された。さらに、1123 K 以上の高温では Pr₂O₂S の生成後、酸素を固溶限まで固溶した β 相の Pr₁₀S₁₄O が生成し、最後に α -Pr₂S₃ の生成が確認された。 β 相の Pr₁₀S₁₄O から α -Pr₂S₃ の生成は、1198 ± 75 K¹⁾ 以下の α -Pr₂S₃ が安定な硫化温度において β 相が生成していることから、その炭素還元により α -Pr₂S₃ が生成したものと推定される。

Fig. 3 の 1123 K と 1273 K の硫化温度において α -Pr₂S₃ と β -Pr₂S₃ の混合相となった試料について化学分析を行ったところ、Table 1 に示すように硫化時間が長時間ほど酸素含有量が減少する傾向を示した。また、炭素含有量については高温で長時間の硫化ほど CS₂ の熱分解によりその含有量が増加する傾向を示した。従来の CeO₂ の CS₂ ガスを用いた 973 K における 28.8 ks の硫化の場合、X 線的に α -Ce₂S₃ 単相であっても酸素含有量が 1.3 mass%¹⁵⁾であったことから、それに比べると β 相の Pr₁₀S₁₄O が残留する α -Pr₂S₃ であるにも係らず硫化温度が高いことに起因して酸素含有量がかなり抑えられたと考えられる。

3.3 α -Nd₂S₃ の合成

硫化時間を一定とし、硫化反応生成物の硫化温度依存性を調べた結果を Fig. 4 に示す。硫化時間が 3.6 ks の場合、873 K の硫化では硫化物の生成は認められず、973 K 付近において未反応の Nd₂O₃ は消滅し、923 K で生成した Nd₂O₂S は、その後高温ほど減少した。また、 α -Nd₂S₃ は 923 K から生成が認められ、酸素を固溶限まで固溶した β 相でもある Nd₁₀S₁₄O ($a=15.0380$, $c=19.9646$, $c/a=1.3276$ ³¹⁾) に至っては 1173 K の温度付近からわずかに生成が確認された。従来報告されている 1325 ± 50 K の α -Nd₂S₃ から β -Nd₂S₃ への変態温度¹⁾と比べ、かなり低い温度において β 相の生成が確認された。なお、硫化時間が 14.4 ks の長時間の硫化でも、各々の生成物の挙動は 3.6 ks の場合と同じで、また、最も高温の 1273 K の硫化においても Nd₂O₂S の残留が確認された。

次に、1073 K と 1273 K の硫化温度を一定とした場合の各硫化反応生成物の硫化時間依存性を Fig. 5 に示す。1073 K の場合、反応初期に確認された Nd₂O₂S は、時間の経過と共に緩やかに減少し、一方、 α -Nd₂S₃ は緩やかに増加した。これに対して高温の 1273 K の場合、反応初期に確認された Nd₂O₂S は、その後減少し、1073 K では見られなかった β -

Fig. 4 The temperature dependences of relative intensities of reaction products formed by sulfurization of Nd₂O₃ for 3.6 ks. Fig. 5 Relationship between relative intensities of reaction products formed by sulfurization of Nd₂O₃ and sulfurization time at (a) 1073 K and (b) 1273 K.

Nd₂S₃ と α -Nd₂S₃ が短時間で生成し、57.6 ks 後には微量の β -Nd₂S₃ が残留する α -Nd₂S₃ が得られた。また、Fig. 3 の α -Pr₂S₃ の生成と同様に、最初の短時間で β -Nd₂S₃ が生成した後に α -Nd₂S₃ が生成する傾向が見られ、このことから一部の α -Nd₂S₃ の生成が、 β -Nd₂S₃ の炭素還元によるものと推察された。

以上の結果をまとめると、出発原料の Nd₂O₃ と最終生成物が Nd³⁺ の化合物であるため、中間生成物が Nd₂O₂S のみの単純な生成過程により、硫化温度が 973 K までの中間の温度では Nd₂O₃ から Nd₂O₂S までの反応、1073 K 以上の高

温では Nd₂O₂S を経て β -Nd₂S₃, さらに α -Nd₂S₃ までの反応が進むものと推定される。

今回合成した微量の β -Nd₂S₃ が残留した α -Nd₂S₃ の化学分析結果を Table 1 に併記すると, 微量の β -Pr₂S₃ が残留した α -Pr₂S₃ の合成粉末と比べると, 同じ硫化温度にも係わらず 1273 K, 28.8 ks の硫化の場合, 酸素と炭素の含有量が最も減少したのに対し, 長時間の硫化では CS₂ の熱分解によって炭素が増加し, 1173 K の低温の硫化では酸素が増加する傾向を示した。

3.4 常圧焼結による γ -Pr₂S₃ の生成

1273 K, 14.4 ks の硫化により合成した酸素含有量が 0.27 mass% で X 線的に微量の β -Pr₂S₃ を含む α -Pr₂S₃ (以下, 低酸素 α -Pr₂S₃) および 1123 K, 56.4 ks の硫化により合成した酸素含有量が 0.45 mass% で β -Pr₂S₃ を含む α -Pr₂S₃ (以下, 高酸素 α -Pr₂S₃) を用いて常圧焼結を行った。焼結温度に到達してからの保持時間は 1.8 ks とした。これらの合成粉末および常圧焼結体の X 線回折結果を Fig. 6 に示す。低酸素 α -Pr₂S₃ を用いた場合, 1873 K の焼結では β -Pr₂S₃ (Pr₁₀S₁₄O) の残留が見られ, γ 単相は生成されなかったが, Fig. 6(d) の 1973 K では, わずかに β -Pr₂S₃ が残留した γ 相が得られた。一方, 高酸素 α -Pr₂S₃ では, Fig. 6(b) に示した同じ 1973 K の焼結でも β -Pr₂S₃ 単相であり, γ 相の生成は確認されなかった。 β -Pr₂S₃ から γ -Pr₂S₃ への変態温度は, 低酸素 α -Pr₂S₃ を用いた焼結実験から 1873 K から 1973 K の間と推測することが出来るが, 従来の報告の 1573 ± 200 K¹⁾ の最高温度よりもかなり高い温度であった。なお, β -Pr₂S₃ 単相は, 同じ高酸素 α -Pr₂S₃ の 1373 K における焼結によっても生成が確認されたが, 低酸素 α -Pr₂S₃ を同温度において焼結しても α -Pr₂S₃ が残留し, β -Pr₂S₃ 単相は生成されなかった。以上の結果から, β 相の生成は α -Pr₂S₃ の酸素含有量に依存し, 酸素が β 相を安定化することが示唆された。

また, 低酸素 α -Pr₂S₃ を 2023 K の高温で焼結し, 焼結保持時間を 0.9 ks から 2.7 ks の範囲で増加させた場合, β -Pr₂S₃ は焼結時間が長時間ほど減少し, 代わって γ -Pr₂S₃ が生成する傾向を示した。そして, 2.7 ks の焼結保持時間において γ -Pr₂S₃ 単相の焼結体が得られた。高温の焼結による β -Pr₂S₃ の消滅は, CS₂ の熱分解によって生成した炭素による β -Pr₂S₃ の炭素還元, あるいは β -Pr₂S₃ 自身の熱分解によるものと推定される。

Table 2 には, 焼結体の化学分析結果を示す。同じ低酸素 α -Pr₂S₃ の合成粉末を用いた場合, 高温で焼結した方が酸素含有量が低下し, 2023 K の焼結では 0.15 mass% まで減少した。また, 高酸素 α -Pr₂S₃ の場合でも, 同じ 2023 K の焼結では X 線的にわずかに β -Pr₂S₃ が残留していたものの, 酸素含有量は減少する傾向を示した。

3.5 常圧焼結による γ -Nd₂S₃ の生成

1273 K, 28.8 ks の硫化により合成した酸素含有量が 0.25 mass% の X 線的に微量の β -Nd₂S₃ を含む α -Nd₂S₃ を用いて, 常圧焼結を行った。その結果, 1633 K で 0 ks 保持の焼結では X 線的に β -Nd₂S₃ (Nd₁₀S₁₄O) 単相が得られ, 60 K 高

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (a) a synthetic powder containing a high amount of oxygen surfurized at 1123 K for 28.8 ks, (b) a compact sintered using (a) at 1973 K for 1.8 ks, (c) a synthetic powder containing a low amount of oxygen surfurized at 1273 K for 14.4 ks and (d) a compact sintered using (c) at 1973 K for 1.8 ks.

Table 2 Chemical compositions of γ -Pr₂S₃ and γ -Nd₂S₃ compacts sintered.

Starting materials (Oxygen impurity (mass%))	Sintering conditions	Chemical compositions (mass%)				
		Pr	Nd	S	O	C
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃) (0.27)	1723 K for 2.7 ks under 20 MPa	74.4		24.5	0.30	0.06
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃) (0.27)	1873 K for 0 ks under 20 MPa	74.4		24.7	0.23	0.04
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃) (0.27)	1873 K for 1.8 ks under 20 MPa	74.8		24.6	0.35	0.06
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃) (0.27)	1973 K for 2.7 ks under 20 MPa	74.6		24.7	0.23	0.04
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃) (0.27)	2023 K for 1.8 ks under 20 MPa	74.4		25.1	0.15	0.28
α -Pr ₂ S ₃ (+ β -Pr ₂ S ₃) (0.52)	2023 K for 2.7 ks under 20 MPa	74.6		24.9	0.22	0.08
α -Nd ₂ S ₃ (+ β -Nd ₂ S ₃) (0.25)	1673 K for 3.6 ks under 20 MPa		74.8	24.2	0.21	0.29

温の 1693 K, 0 ks の焼結では X 線的に微量の β -Nd₂S₃ が残留した γ -Nd₂S₃ 混合相が生成したのに対し, 40 K 高温の 1673 K でも 3.6 ks 保持した焼結では γ -Nd₂S₃ 単相を得ることができた。すなわち, β -Pr₂S₃ (Pr₁₀S₁₄O) から γ -Pr₂S₃ への変態が焼結保持時間に依存していたのと同様に, β -Nd₂S₃ から γ -Nd₂S₃ への変態にも保持時間依存性が確認された。また, 同じ温度の 1673 K において 2.7 ks の焼結を Nd₂O₂S

Fig. 7 Changes in the relative densities of (a) Pr_2S_3 and (b) Nd_2S_3 compacts with temperature at various constant heating rates.

を含む $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ を用いて行くと、 $\beta\text{-Nd}_2\text{S}_3$ 単相が得られたことから、 Pr_2S_3 の場合と同様に β 相の生成が $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ の酸素含有量に依存し、酸素が β 相を安定化することが示唆された。なお、 $\beta\text{-Nd}_2\text{S}_3$ から $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ への相変態温度は、1633 K と 1693 K との間付近と推測することが出来るが、この温度が従来の報告にある $1573 \pm 200 \text{ K}^{(1)}$ の範囲内であることが確認された。

X 線的に $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ 単相が得られた 1673 K で 3.6 k 保持した焼結体の化学分析の結果、Table 2 に併記したように $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ と比べて低い焼結温度にも係わらず酸素含有量は 0.21 mass% と低い値であった。

3.6 $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ および $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ のホットプレス焼結と速度解析

X 線単相の酸素含有量が 0.27 mass% の $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ および 0.23 mass% の $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ を用いて一定の昇温速度におけるホットプレス焼結を行い、各々の焼結体の初期緻密化過程における速度解析を行った。J. Wang らによる式(1)¹⁶⁾の適用には、焼結体の粒径が一定であることが必要条件であるため、最初に所定の相対密度で昇温を中断し、その粒径を観察した。その結果、 $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ の場合では相対密度が 94%、 $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ では 92% までは粒成長が行われないことが確認されたので、これらの相対密度範囲内で速度解析を行うことにした。Fig. 7(a) および (b) には、各々の昇温速度における相対密度の温度依存性を示す。各々の相対密度において、測定した昇温速度の数だけ緻密化速度 (dp/dT) が求まるので、それ

Fig. 8 Temperature dependence of $\ln(T \times \dot{T} \times dp/dT)$ at various relative densities of Pr_2S_3 and Nd_2S_3 compacts.

を式(1)に代入し、温度依存性で表すと Fig. 8(a) および (b) に示すように $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ 、 $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ のいずれの場合も直線関係が成立した。これらの Arrhenius プロットから見掛けの活性化エネルギーを計算すると、 $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ の場合は $247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ の場合は $347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られた。これらの焼結の素過程としては、体積拡散、表面拡散、粒界拡散、蒸発・凝縮、塑性流動、粒界移動の各過程が考えられるが、式(1)が適用されたことと、 $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ の融点 2068 K や $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ の融点 $2473 \text{ K}^{(1)}$ よりもかなり低い温度から粒成長することなしに焼結が進行したことから、 Si_3N_4 、 SiC 、 Al_2O_3 の焼結の他、すでに $382 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の見掛けの活性化エネルギーが得られた $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ の焼結と同様に $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ および $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ の焼結の律速過程は粒界拡散律速であると推定される。

4. 結 言

Pr_6O_{11} および Nd_2O_3 粉末の CS_2 ガス硫化により $\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$ および $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ 粉末を合成し、続いて合成粉末から各々 $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ および $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ 単相を生成するため常圧焼結を行い、さらに γ 単相の常圧焼結体を粉碎した粉末を各々ホットプレス焼結する際の初期緻密化過程における速度解析を行った。得られた結果は次のように要約される。

(1) Pr_6O_{11} 粉末の CS_2 ガス硫化では、中間生成物として Pr_4O_7 、 $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{PrS}_{1.7}$ が確認された。その生成過程は、硫化温度が 823 K までの低温では Pr_6O_{11} から Pr_4O_7 を経て $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ が生成し、873~923 K の中間の温度では Pr_4O_7 、 $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ を経て $\text{PrS}_{1.7}$ が生成、973~1073 K の高温では

Pr₄O₇, Pr₂O₂S を経て α -Pr₂S₃ が生成し、さらに 1123~1173 K の高温では Pr₂O₂S を経た後、従来の報告¹⁾にある α 相が安定な硫化温度にも係わらず β 相である Pr₁₀O₁₄S を経て α -Pr₂S₃ が生成した。

(2) Nd₂O₃ 粉末の CS₂ ガス硫化では、中間生成物として Nd₂O₂S のみが確認された。その生成過程は、硫化温度が 973 K までは Nd₂O₃ から Nd₂O₂S が生成し、1073~1273 K の高温では Nd₂O₂S を経た後、従来の報告¹⁾にある α 相が安定な硫化温度にも係わらず β 相である Nd₁₀S₁₄O を経て α -Nd₂S₃ が生成した。

(3) α -Pr₂S₃ 合成粉末の焼結保持時間を 1.8 ks とした常圧焼結では、焼結温度が 1973 K の場合、酸素含有量が 0.27 mass% の低酸素 α -Pr₂S₃ を用いると β 相が残留した γ 相が生成され、0.45 mass% の高酸素 α -Pr₂S₃ では従来の報告¹⁾にある γ 相が安定な焼結温度にも係わらず β 単相が得られた。また、1373 K の低温の焼結では、低酸素 α -Pr₂S₃ を用いた場合は α 相が残留した β 相が得られ、高酸素 α -Pr₂S₃ を用いる β 単相が生成された。つまり、 β 相の生成が α -Pr₂S₃ の酸素含有量に依存し、酸素が β 相を安定化することが示唆された。なお、低酸素 α -Pr₂S₃ を 2023 K で焼結保持時間を 2.7 ks とした焼結を行うと γ 単相が得られた。

(4) 酸素含有量が 0.25 mass% の低酸素 α -Nd₂S₃ 粉末を用いた常圧焼結では、1633 K の焼結では β -Nd₂S₃ 単相が生成され、1693 K の焼結では β 相が残留した γ 相が得られたのに対し、1673 K で 3.6 ks 保持した焼結では γ -Nd₂S₃ 単相を得ることができた。すなわち、 β -Nd₂S₃ から γ -Nd₂S₃ への生成においては焼結時間依存性が確認された。

(5) X 線の単相の γ -Pr₂S₃ および γ -Nd₂S₃ を用いて一定の昇温速度におけるホットプレス焼結を行い、初期緻密化過程における速度解析を行った。いずれの初期緻密化過程も粒子拡散律速式が適用され、これらの Arrhenius プロットから γ -Pr₂S₃ の場合は 247 kJ·mol⁻¹, γ -Nd₂S₃ の場合は 347 kJ·mol⁻¹ の見掛けの活性化エネルギーが得られた。

文 献

- 1) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard and M. Patrie: Bull. Soc. Chem. France (1960) 221-228.
- 2) E. Eastman, L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles and N. Lofgren: J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 2248-2250.
- 3) E. Eastman, L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles and N. Lofgren: J. Am. Ceram. Soc. **34** (1951) 128-134.
- 4) V. Samsonov and V. Drozdova: *Sulfide*, (Metallurgiya, Moscow, 1972) pp. 163.
- 5) T. Takeshita, K. Gschneidner, Jr. and B. Beaudry: J. Appl. Phys. **57** (1985) 4633-4637.
- 6) R. Miller and R. Ure, Jr.: *Energy Conversion for Space Power, Space Power Systems*, Progress in Astronautics and Rocketry, ed. by N. Snyder, (Academic Press, N.Y. 1961) pp. 27-51.
- 7) P. Maestro and D. Huguenin: J. Alloys Compd. **225** (1995) 520-528.
- 8) C. Smith and McCarthy: JCPDS 27-481 (1977).
- 9) C. Vaughan-Forster and W. White: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 273-276.
- 10) N. Sato, M. Odori, M. Skrobian, M. Saito, T. Fujino and N. Masuko: J. Min. Mat. Proc. Inst. Japan **110** (1994) 869-874.
- 11) M. Skrobian, M. Sato and T. Fujino: J. Alloys Compd. **210** (1994) 291-297.
- 12) N. Sato, T. Darjaa, K. Yamada, T. Fujino and Y. Waseda: J. Min. Mat. Proc. Inst. Japan **114** (1994) 971-976.
- 13) A. Sleight and C. Prewitt: Inorg. Chem. **7** (1968) 2282-2288.
- 14) T. Schlied and F. Lissner: Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **51** (1996) 733-738.
- 15) S. Hirai, K. Shimakage, Y. Saitou, T. Nishimura, Y. Uemura and M. Mitomo: J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 145-151.
- 16) J. Wang and R. Raj: J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 1172-1175.
- 17) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 116.
- 18) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 162.
- 19) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 162-163.
- 20) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 166.
- 21) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 325.
- 22) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 574.
- 23) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1973) pp. 656.
- 24) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1977) pp. 160.
- 25) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1977) pp. 162.
- 26) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1977) pp. 295.
- 27) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1977) pp. 454.
- 28) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1977) pp. 545.
- 29) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, (Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1977) pp. 547.
- 30) S. Ring and M. Tecotzky: Inorganic Chemistry **3** (1964) 182-185.
- 31) T. Schleid and F. Lissner: J. Less-Common Met. **175** (1991) 309-319.