総 説

希土類複合酸化物および固溶体の合成と相平衡*

吉 村 昌 弘**

Masahiro Yoshimura: Syntheses and Phase Equilibria of Oxide Compounds and Solid Solutions Based on Rare Earth Oxides.

The formation and phase stability of the intermediate compounds and solid solutions in binary systems R_2O_3 -other oxides (R =Rare earth) were reviewed and discussed from the ionic point of view: ionic scale parameter of field strength, lattice energy and site self-potentials in every sublattices.

The intermediate compounds and their phase relations were summarized in the series of systems R_2O_3 - WO_3 . Equilibrium phase diagrams for La_2O_3 , Nd_2O_3 and Y_2O_3 were revised from previously reported ones.

In fluorite-related phases of R_3TaO_7 , the smaller R ions led to the formation of the more disordered and higher symmetric phases.

The phase diagrams of the solid solutions in the systems ZrO_2 - CeO_2 , or- Y_2O_3 , were also reviewed from the point of view of stable and metastable equilibria. The metastability seems to be caused by extremely slow diffusion of cation and fast diffusion of anion, and by martensitic phase transformation, in the fluorite-related phases.

The formation and stability of high-valence state of cations in the B-site of the perovskite lattice ABO_3 were explained by the contribution of deep site self-potential at the B-site in this perovskite lattice.

(Received July 29, 1987)

I はじめに

希土類複合酸化物や固溶体は、 ZrO_2 との固溶体が強靱性セラミックとして、また蛍光体やレーザー、フェライトなどの機能性セラミックスとして、さらに最近見出された高温超伝導セラミックまでと非常に多岐にわたる物性と用途を持っている。これは一つには希土類イオンが比較的大きな塩基性の陽イオンであり、多くの他の陽イオンと組合せて、結晶化学的にも多種多様な組成と構造を取りうることに起因している。本稿ではまず希土類イオンの特性をのべ、それと関連させて一連の希土類複合酸化物や固溶体の合成と相平衡について概説する。

II 希土類イオンの特性

酸化物やフッ化物などの物質は、それらの性質をイオン結合の尺度で表すことができるので、これらの物質を構成している各陽イオンのイオン性をパラメーターとしておくことと便利である。各イオンに対するイオン性のパラメーターは、電荷と大きさの比 Ze/r_c で表示されることが多い。これはイオン性結晶 $M^{2+}(X^{2-})_n$, $n=|Z_1/Z_2|$ において、生成自由エネルギーの大部分（常温常圧では95%以上）を占める静電的格子エネルギー (U) が次式で表されることに関係している¹⁾。

$$U = N_0 M (Z_1 Z_2 e^2 / r) \quad \dots\dots(1)$$

N_0 : アボガドロ数, M : マーデルング定数, e : 電荷
 r : イオン間距離。

すなわち、イオン性結晶では、イオン間距離

$$r = r_a + r_c \quad \dots\dots(2)$$

r_a : 陰イオン半径, r_c : 陽イオン半径

と電荷数（原子価） Z_1, Z_2 との比が重要な因子なのである。

Diezel²⁾ はこのような静電的パラメーターとして、次式の電場強度 (Field Strength, FS) を各酸化物に適用することを提案している。

$$FS = Z_1 / r^2 = Z_1 / (r_a + r_c)^2 \quad \dots\dots(3)$$

ここで分母に r^2 を用いたのは、その方がスケールとして見やすいためであろうと思われる。

Fig.1 は酸化物における FS スケールを示す³⁾。ここではイオン間距離として、6 配位（特に小さな陽イオンでは 4 配位）の陽イオン半径と、6 配位の酸素イオン半径 ($r_o = 1.40 \text{ \AA}$) を加えている。したがって配位数が変わればこれらの値は変化する。例えば希土類イオン $La \sim Lu$ は多くの酸化物中で 6 配位よりもむしろ 7~8 配位を取ることが多い。したがって Fig.1 のスケールで、希土類イオンの FS 値はより小さく見つもられ、 Fe^{2+} や Mg^{2+} よりもむしろ小さくなると考えられる。この FS スケールで小さい方が塩基性、大きい方が酸性の酸化物に対応するので、希土類イオンの塩基性の程度も Fe^{2+} や Mg^{2+} より強く、 Sr^{2+} や Ca^{2+} と同程度であることが予想され、実際上もそうであることが多い。

これらの酸化物同士が擬二元系をつくる場合には、

* 第25回（昭和61年度）研究功績賞受賞，昭和62年6月本協会春季大会にて発表，昭和62年7月29日受理。

** 東京工業大学工業材料研究所，〒227 横浜市緑区長津田町4259。

Fig. 1 FS scale, ionic field strength after Diezel (1942)²⁰, for various cations in oxides.
(IV): 4 Coordination, Others: 6 Coordination

FS の差の大きい組合せがより大きな静電的エネルギー利得につながる。すなわち複合酸化物（中間化合物）ができるならば、その生成エンタルピーが大きいことに対応する。一例として RFeO_3 の生成反応

の場合で見ると、 ΔH^0 は La から Tb にかけて 110.1 kcal/mol から 94.2 kcal/mol へと減少することが報告されている⁴。一方、FS の差がほとんどない場合には完全固溶体が生成しやすいことになる。ハロゲン化物における $\Delta\text{FS} = |\text{FS}(\text{A}) - \text{FS}(\text{B})|$ の値とそれから予想され

Table 1 Cation field strength difference (ΔFS) and predicted phase relations for binary chloride systems Roy (1977)¹¹.

Type of phase relations	ΔFS ($\text{e}/\text{\AA}^2$)
Complete crystalline solution	0 ~ 0.02
Exsolving crystalline solution	0.02 ~ 0.05
Simple eutectic	0.05 ~ 0.10
One intermediate compound	0.10 ~ 0.175
2 to 3 intermediate compounds	0.175 ~ 0.225
many compounds	> 0.225

Fig. 2 Relation between ΔFS and number of intermediate compounds in the binary oxide systems: 1 for each congruent melting compound, while 0.5 for each incongruent melting compound.

る A-B 二元系の状態図の形は Roy¹¹ によれば、Table 1 のようである。また Fig. 2 は 160 個の酸化物 2 元系における中間化合物の数と ΔFS の関係を示したものの⁵¹ で、上述のイオンモデルの適合性が良く示されているといえよう。

III $\text{R}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 系における複合酸化物と相平衡

上述したように希土類 (R) イオンはアルカリ土類イオンと並んで代表的な塩基性イオンであり、La から Lu まで化学的性質の類似した一連のイオンである。一方、 WO_3 は酸性酸化物であるので、この一連の系は ΔFS が連続的に変わる好例とみなすことができる。著者はかつてこれらの系を再検討したことがあるので、それらの結果を述べる。

Fig. 3 は $\text{R}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 系にある一連の複合酸化物の組成を示している。R イオンが小さくなるにつれ FS は大き

Fig. 3 Composition and crystal structure of intermediate compounds in the system $\text{R}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.

○: Confirmed by the author

△: Reported previously, not studied by the author

×: Reported previously, not identified by the author

くなり WO_3 との差 (ΔFS) は小さくなる。これに対応して中間化合物 (複合酸化物) の数は La における 7 個から Lu における 4 個, Sc では 2 個まで少なくなっている。ここで○印は我々によって確認された化合物, △印は他の研究者による結果, ×印は報告されてはいるがその存在が疑わしい化合物である。

各化合物相について概説すると, $\text{R}_2\text{O}_3/\text{WO}_3=3/1$ 化合物 (R_6WO_{12} あるいは $3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ ⁹⁾ は $\text{R}=\text{La}-\text{Gd}$ においては, 1400°C 以上の高温でのみ存在する螢石型関連相であるが, Tb 以降では安定相として存在し, $\text{R}\bar{3}\text{C}$ の菱面体に歪んだ螢石関連構造を取る。5/2相 ($\text{R}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$) は La, Ce ではパイロクロア ($\text{Fd } 3\text{m}$) 類似の秩序相として, Pr 以降では歪んだパイロクロア類似の構造を取る相とみなされている。パイロクロア ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) と考えると $\text{R}_2[\text{R}_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_7]$ と表され, B 位置において R^{3+} と W^{6+} が 2 : 1 の秩序配列を取る可能性がある。7/4相 ($\text{R}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$) はやはり螢石関連相で, 粉末 X 線回折図形は一応擬菱面体格子で指数付けができる。3/2相 ($\text{R}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$) は La~Nd にのみ生成する単斜晶⁷⁾ である。これらの相は, 一連の $\text{M}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4, 6, 8$) 系列に属する螢石関連の秩序相とみなすことができるが, 結晶構造の詳細は調べられていない。1/1相 (R_2WO_6) は La を除けばいずれも単斜晶で, Ce~Dy では $\text{C}2/c$, Ho~Lu では $\text{P}2_1/\text{m}$ または $\text{P}2_1/\text{m}$ の空間群を示す。1400°C 以上の高温では正方晶に相変態し, また固相反応や融解

物のアニールで, 準安定と思われる斜方晶も生成する⁸⁾。 La_2WO_6 は特異な一連の層状構造を示すという報告がある。7/8相 ($\text{R}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$) は La, Ce に見出され, 粉末 X 線図形は斜方で指数付けされたが詳細は不明である⁹⁾。2/3相 ($\text{R}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$) はフラックス法あるいは水熱法によって La, Pr, Nd について単結晶が得られ, 構造解析もなされているが⁹⁾, 固相反応や融解では決して生成しないので準安定相である可能性が高い。1/2相 ($\text{R}_2\text{W}_2\text{O}_9$)¹⁰⁾ は, La だけが構造不明であるが, Ce~Gd では単斜晶 ($\text{P}2_1/\text{c}$) であることがわかっている。この相は 1000°C 以上で立方晶に相変態することが見出された。1/3相 ($\text{R}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$) は¹¹⁾, $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ と表されるタングステン酸塩で, La~Dy では単斜晶 $\text{C}2/c$, Ho 以降では斜方晶 Pnca であり, 途中の Gd~Y では低温で $\text{C}2/c$, 高温で Pnca となる。La~Eu には別の高温相があるという報告¹¹⁾ もあったが, 反証もありまだ確定していない。1/4.4相は我々がはじめて見出し, 2/9相とした¹²⁾ が, その後の研究で $1/4.4(\text{R}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81})$ と組成が決定された¹³⁾。La~Nd において生成し, 斜方晶 Pbcn の単位格子を持っている。Sm においてもこの相があるという最近の報告があるが, 我々の研究では生成せず, また以前に発表された Chang¹⁴⁾ の状態図にも認められていない。

以上のように $\text{R}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系の化合物は多種多様で, 構造はおろかその組成や存在すら定かでない相も多い。したがってこれらの系の相平衡には未知の点や問題点が多々残されている¹⁵⁾。以下にいくつかの例を示す。

Fig. 4 は著者らによる $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系状態図である¹⁶⁾。ここでは固相反応および融解試料のアニールによって各相を確認し, 1800°C 以上の液相線, 共融および共析温度

Fig. 4 Phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ Yoshimura et al. (1977)¹⁶⁾.

Fig. 5 Phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ Ivanova et al. (1970)¹⁷⁾.

は太陽炉を用いた熱分析の結果および高温 X 線による直接観察で決定している。また低温側は DTA により融解温度および相変態温度を測定した。この図は以前に報告されていた Ivanova ら¹⁷⁾ の状態図 (Fig.5) とは著しく異なっている。まず Fig.5 では 1/4.4 相が抜けている。1/2 相と 1/3 相に関しては良く一致しているが、7/8 相と 1/1 相は固溶体であるかの如く示されており、5/2 相と 3/1 相の違い (秩序化に伴う小さな超格子線の変化) を区別していない。また 3/2 相も広い固溶域がある様に推定している。しかしながら、前述した ΔFS の議論から見てもこれら中間化合物が広い固溶域を持つ、すなわち La と W の無秩序置換が起こることは極めて考えにくい。実際、著者らの結果ではこれの中間相の格子定数の変動はほとんど検出されず、これらの中間相はそれぞれ特定の化学量論比を持つ Line phase であると考えられる。かなりの高温では固溶体が存在するらしく、 La_2O_3 の高温相、H 相および X 相は固溶域がある。しかしこれらの高温相は、non-quenchable (融解物の超急冷でも A 相+3/1 相になる) であるため¹⁸⁾ より詳しい検討はかなり困難である。

Fig.6 は著者ら¹⁸⁾ による Nd_2O_3 - WO_3 系の WO_3 側の状態図である。1/3 相および 1/2 相の挙動は以前の Rode と Karpov¹⁹⁾ の結果と良く一致している。しかし彼らは、1/4.4 相を見落しており、また 7/4 相および 5/2 相をそれぞれ 2/1 相および 3/1 相としている。1980 年に Razgon ら²⁰⁾ が 1/4.4 相を新相として報告し、 Nd_2O_3 ・

$4WO_3$ 組成を持つと推定したが、再検討の結果はやはり Fig.6 のように 1/4.4 組成であった。この相は La~Nd において固相反応でも融解反応でも必ず生成するのであるが、 Pr_2O_3 - W - O_2 系をしらべた Belyaev と Voropanov の結果²¹⁾ にもこの相が欠落している。彼らの結果には 3/2 相も抜けており、また 3/1 相と 5/2 相の混同もあるようである。

Y_2O_3 - WO_3 系では、古く Fig.7 が報告されていた²²⁾。その後 1/3 相および 1/1 相の存在は確認されたが、その他の相は栗林らにより Fig.8 の状態図²³⁾ のようにまとめられた。3/1 相および 5/2 相は固溶域を持たないが、高温では連続の蛍石型固溶体を作るようである。Fig.7 で 9/4 相および 15/8 相と称された相はそれぞれ、5/2 相および 7/4 相であることがわかった。また低温で生成する X 相は β - Y_2WO_6 (Fig.8 では β -YW と表示される高温正方晶相) と Y_2O_3 の混合物であること、および 1/1 相にはこの他に ϵ 相 (高温斜方晶, $P2_12_12_1$)、 α' 相 (低温単斜晶, $P2_1/m$ または $P2_1/m$) さらに準安定相らしい α 相 (単斜晶, $C2/c$) があることが明らかとなった。

このように多くの複雑な組成や構造を取る中間化合物が存在する系では、報告されている相やそれらの状態図にもかなりの不確かさが存在することが多いので、参照するには必ず原典をしらべ、平衡が達成されているかをはじめ、実験方法やデータ数、さらにそれらの確からしさを吟味する必要がある。特に比較的低温の固相反応な

Fig. 6 Phase diagram of the system Nd_2O_3 - WO_3 (WO_3 -rich side), Yoshimura et al. (1984)¹⁸⁾.

Fig. 7 Phase diagram of the system Y_2O_3 - WO_3 , Borchardt (1963)²²⁾.

Fig. 8 Phase diagram of the system $Y_2O_3-WO_3$ Kuribayashi et al. (1980)²³⁾.

×: DTA ★: High temperature X-ray
Others: Quenching

どでは、反応の途中に、拡散しやすい成分に支配される相がまず生成したり²³⁾、高温相や準安定相が生成したりすることがあるので充分な注意が必要である。

IV $R_2O_3-Ta_2O_5$ 系の複合酸化物^{24,25)}

この一連の系にも $R_2O_3/Ta_2O_5=3/1, 1/1$ および $1/3$ の中間化合物があり、 $3/1$ 相は R_3TaO_7 と表される蛍石関連相である。この相は R_2O_3 と Ta_2O_5 の混合物の $1400^\circ C$, 96 h の焼成あるいはアニール、および $1700^\circ C$, 4h の焼成あるいはアニールで同一の生成相を与える。つまり平衡が達成できる。この R_3TaO_7 の融点(凝固点)は La の $1936^\circ C$ から Yb の $2482^\circ C$ まで R イオンの大きさが小さくなるにつれて上昇する²⁶⁾。この一連の R_3TaO_7 相では R イオンの大きさによって秩序-無秩序の程度が変わり相変化が生じる (Fig. 9)。粉末 X 線回折によれば²⁴⁾、小さい Yb や Er では R^{3+} と Ta^{5+} が無秩序配列となり、 $[R_3, Ta][O_{7/4}\square_{1/4}]$ と表される蛍石構造を取っているとみなされる。ここで $[\]$ は無秩序配列している副格子を表す、すなわち $[O_{7/4}\square_{1/4}]$ は陰イオン副格子で $7/4$ 個の O^{2-} と $1/4$ 個の酸素格子欠陥が統計的に分布していることを意味する。R=Ho では、陽イオンの副格子に一部分秩序化が起こり、 $Ho_2[Ho, Ta]$

Fig. 9 Formation regions of fluorite-related phases in R_3TaO_7 with ionic radii of R^{3+} ions and treated temperatures.

S.P.: Solidification points, S1: W1 type pseudo-cubic, S2: W2 type pseudo-cubic, P: Pyrochlore type cubic, F: Fluorite type cubic, W1: Weberite type orthorhombic (S.G. Cmc21), W2: Weberite type orthorhombic (S.G. C2221)

O_7 で表されるパイロクロア相となり、Dy およびそれより大きいイオンでは秩序配列と共に格子が歪み²⁸⁾、斜方晶のウェバライト相 (R_3TaO_7)、Pr や La ではさらに歪んだ別種の斜方晶が生成する。これらの生成相の変化は冷却速度にも依存し、融体から超急冷すると無秩序化が助長され、少しずつ高対称性の相の生成が認められる²⁷⁾。これに対応して超急冷試料では焼成試料よりわずかではあるが格子が膨張していることが認められる (Fig. 10)。

粉末 X 線回折によれば上述ようになるが、Fig. 1 に示す FS スケールによれば R^{3+} と Ta^{5+} はかなり差があるから、無秩序化が起こるとすればエントロピー項

Fig. 10 Unit cell volumes for R_3TaO_7 phases with the ionic radii of R^{3+} ions²⁴⁾.

●: Phases obtained by rapid quenching
△: Phases obtained by heating at $1700^\circ C$ for 4 hr
W1: Weberite (S.G. Cmc21)
W2: Weberite (S.G. C2221)
S2: W2-type pseudo-cubic
P: Pyrochlore, F: Fluorite

の寄与の大きい高温状態でのみに限られるであろうと思われる。この観点から我々は Yb_3TaO_7 の単結晶をフローティングゾーン法で作製し構造解析を行った²⁸⁾。この研究は現在も継続中であるが、ワイゼンベルグ写真に螢石型 ($\text{Fm } 3\text{m}$) では禁制の反射が見られ、 Yb と Ta がそれぞれ立方体の面心と角の位置に秩序配列している $\text{Pm } 3\text{m}$ 型格子の方が R 値が 0.07 とはるかに小さくなった。すなわち、小さな Yb^{3+} イオンでも Ta^{5+} とは秩序化する傾向にあることが明らかとなった。

V ZrO_2 -希土類酸化物系固溶体の生成と相平衡

ジルコニアは近年特に部分安定化ジルコニアなどの強靱性セラミックスとして注目を集めている。ジルコニアの強靱性は準安定の正方晶がより安定度の高い単斜晶にマルテンサイト的に応力誘起変態することによって考えられている。したがって、これら強靱性ジルコニアの作製およびその挙動の解明には、ジルコニア固溶体系の状態図が最も基本的なデータである。状態図に関しては固体電解質の観点からを含めて、以前から多くの研究がなされてきた。しかしながら、それらは相互に不一致点が多く、決して確立された平衡状態図とはいえない状況にある²⁹⁾。ここでは著者らの研究を基にして、ジルコニア系状態図の現状と問題点²⁹⁾ について概説する。

ZrO_2 - CeO_2 系では FS の差が小さいので高温では連続固溶体をつくる。この系の状態図は従来 Fig. 11 のようにいくつか報告され²⁹⁾、1400~1700°C の温度域では良く一致しているが、それ以下では不一致が目立っていた。著者らは水熱反応を利用してこの系の反応を促進させ平

Fig. 12 Equilibrium phase diagram of the system ZrO_2 - CeO_2 , Tani et al. (1983)³⁰⁾.

衡状態を確認した³⁰⁾。すなわち、高温焼成試料、酸化物混合物および共沈試料から同一の生成相が得られ、しかも経時変化がないこと、および 1400°C における相関係が水熱法によっても固相法による結果と同一であり、水熱法で用いた種々の溶液は反応速度に影響するだけで最終生成物には影響しないことも確かめた。これらの結果は Fig. 12³⁰⁾ のようになり、正方晶固溶体は 1050 ± 50°C で共析点を持ち、単斜晶と立方晶とに分解すること、および 1000°C 以下の固溶域は著しく狭いことが確かめられた。このような結果は正則溶体モデルに基づく熱化学計算から推定される相境界とも整合し、この状態図が熱化学的にも妥当であることを示している。

しかしながら、通常の固相反応では種々の中間状態が実現し平衡が達成されないことが多い。例えば、混合酸化物から出発すると固溶域が狭く、逆に混合状態の良い共沈物や非晶質から出発すると広い固溶域が見られる。これは拡散が不十分なためであり、高温焼成試料を 1200°C 以下でアニールしても、一週間程度では実質上変化が起らず、高温状態がそのまま凍結されてしまうこともある。Fig. 11 で低温部の固溶限が温度に依存しないかのように見えるのも正にこれが原因である。

これに加えて、正方晶⇌単斜晶の変態時にも準安定状態が生じる。すなわち、通常の冷却では陽イオンの拡散が凍結されてしまうので、1050°C の正方晶の共析分解はほとんど起こらずに、準安定相のまま冷却される。さらに冷却され、正方⇌単斜のマルテンサイト温度で単斜晶に変態する。この単斜晶は正方晶の組成をそのまま保持した準安定な単斜晶であり、加熱すればオーステナイト温度で正方晶に戻る。このようなヒステリシスを示

Fig. 11 Phase diagrams of the system ZrO_2 - CeO_2 ^{29), 30)}.

- A: Duwez and Odell (1950)
- B: Longo et al. (1972)
- C: Negas et al. (1976)
- D: Yoshimura and Bowen (1977) Calculated
- E: Rouanet (1968)

Table 2 Diffusion of ions in Ca-stabilized ZrO_2 ²⁹⁾

Species	Temp. (°C)	Diffusion Coefficient (cm ² /s)	Diffusion time, t*	
			1 μm	10 Å
O^{2-} ion	1800	1×10^{-3}	1×10^{-3} s	1×10^{-9} s
	1200	7×10^{-7}	1.4×10^{-2} s	1.4×10^{-8} s
	600	1×10^{-9}	10 s	10^{-5} s
Zr^{4+} ion	1800	7×10^{-12}	23 min	1.4×10^{-3} s
	1200	1×10^{-16}	120 day	10 s
	600	$< 10^{-20}$	$> 10^7$ day	> 10 day

* Calculated from $x \approx \sqrt{Dt}$

す可逆的な相変態温度を Fig. 11 ではあたかも正方晶と単斜晶の二相領域を経る相境界のように記述している。これらの結果は DTA, 熱膨張測定などの動的測定に依っているが, このような測定にかかるような短時間では拡散は全く無視できるほど小さく, 組成変化を伴う相変化や共析反応は起こりえない。例えば, 拡散定数から $x = \sqrt{Dt}$ によって, 距離 (x) を拡散するのに要する時間 (t) を求めてみると, Table 2 のように 600°C の Zr^{4+} イオンは 1 μm で 10⁷ 日, 10 Å でも 240 時間かかることになる。一方, O^{2-} イオンの拡散は極めて容易であり, 600°C では陰イオン副格子内をほとんど自由に動き回っているといえ, 逆にこれを凍結するのは困難である。このようにジルコニア固溶体格子では陽イオン副格子と陰イオン副格子の性格が極端に異なっているので, 平衡達成までの加熱プロセスはもちろん, それを室温にもたらす冷却プロセスも充分制御されなければならない。

ZrO_2 - Y_2O_3 系は実用上も重要であり, 最も多くの報告があるがそれらの間の不一致もまた著しい。Fig. 13 は最近の主な報告をまとめたものであるが, Y_2O_3 側にお

Fig. 13 Phase diagram of the system ZrO_2 - Y_2O_3 .
 - - - Scott (1977)³²⁾ Pascual & Duran (1983)³⁴⁾ — Stubican et al. (1978)³³⁾
 ○-○ Jayaratna et al. (1984)³¹⁾

いて我々³¹⁾ と Scott³²⁾ の結果が一致しているだけで他の報告とは全く異なっている。この原因は主に出発原料の混合状態と試料作製時の熱履歴, 特に最高加熱温度が異なることに起因するようである。我々の 1600°C の結果は, 共沈物の固相反応 (低温からの接近) と融解物のアニール (高温からの接近) が一致したことから相平衡が達成されているとみなしうが, 1400°C 以下では両者は一致しなかった。他の研究者達の結果は, 高温焼成物のアニールだけの結果に基づいており, 相平衡が確認されているとはいえないようである。

ZrO_2 側は強靱性ジルコニアの観点から, 最近多くの状態図が発表されている。しかしながらそれらは Fig. 14 のようにやはり不一致が目立つ。これらの中では Scott の結果が引用されることが多いが, 最近, 吉川と須藤³⁸⁾ はこの系に逆行溶解度の可能性とスピノーダル分解があることを指摘している。著者はこの系の状態図に以下の疑問点を持っている。

- (1) 2000°C 以上の相境界は妥当か? 1900~2300°C の固溶体相の挙動を実測したデータはない。
- (2) 正方晶の共析点は本当に 500°C 付近にあるのか? 共析反応であるのなら拡散による組成変化が起こるはずであるが, そのような組成変化は実際に見出されることがない。正方晶⇌単斜晶の相変態は DTA, 熱膨張などの動的測定によってのみ観測されているが, それならば前述の ZrO_2 - CeO_2 系と同様にマルテンサイト変態温度を示しているのではないか?
- (3) 単斜晶の固溶限は低温でも約 2 mol% もあるのか?

Fig. 14 Phase diagram of the system ZrO_2 - Y_2O_3 (ZrO_2 -rich side).

- Scott (1975)³²⁾
 - - - Stubican (1985)³³⁾
 Pascual (1983)³⁴⁾
 — Lange (1982)³⁵⁾
 - - - Ruh (1984)³⁶⁾
 Heuer (1984)³⁷⁾
 ===== Suto (1985)³⁸⁾

Y_2O_3 を多量に固溶した単斜晶は安定相ではなく、正方晶が無拡散的に変態した準安定相ではないのか？

- (4)立方晶（無秩序固溶体）が室温あるいはそれ以下まで安定域を持ちうるのか？ 動力学的に凍結されているだけではないのか？

著者らは、この系を水熱法³⁹⁾ および融解・超急冷⁴⁰⁾ などを用いて再検討しているが、Fig. 14 では説明のできない現象もいくつか観察されており、この状態図はまだ検討中の段階にあると考えている。

以上のようにジルコニア系固溶体を含む状態図には多くの問題点が残っているが、それらをまとめると、

- (1)低温 (<1200°C)での相平衡の達成が困難である。これは主に陽イオン副格子が動きにくいためであるが、一方、
- (2)高温状態を急冷し難い、のも特色である。これは陰イオン副格子が動きやすいこととマルテンサイト変態があることに依っている。
- この他実験実施上の困難さとして
- (3)2000°C 以上の酸化雰囲気中での測定が難しい、
- (4)単結晶が得にくい。などの点があり、さらに
- (5)蛍石関連相では部分秩序相や歪んだ格子を持つ相ができやすいが、これらを粉末 X 線などで正確に同定するのは難しいことである。

これらの原因から、種々の準安定状態が生成しやすく、それらと平衡状態との区別がまた難しいのである。例えば、 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系などでは、蛍石相が低温で秩序化を起こし菱面体晶になるが、それらは陽イオン副格子は無秩序のまま、陰イオン副格子だけが秩序化しているといわれている⁴¹⁾。とすれば、これらの相は準安定相であると思われるがそれを実証することは極めて難しい。

VI ペロブスカイト型希土類複合酸化物と格子内ポテンシャル

希土類複合酸化物には、前述した RFeO_3 をはじめペロブスカイト構造を取る化合物が多くある。これは R^{3+} イオンが大きく、酸素イオンと最密充填 (12配位) を取りうるほどであることに依っている。ペロブスカイト酸化物 (ABO_3) 格子では、

(1)A イオンがB イオンより充分大きいという幾何学的要請と電荷の要請 (2)A の原子価とB の原子価の和が6になる。が必要であるといわれているが⁴²⁾、これに加えて (3)B の原子価がA の原子価より等しいか大きい。という条件を付加しておいた方がよい⁴³⁾。この第3の条件はペロブスカイト格子の静電的 (クーロン) ポテンシャルに関係している。

複数の副格子から成る結晶格子においては、格子エネルギー (U) は各格子点の静電的自己位置ポテンシャル (ϕ_j) を用いれば次式で与えられる。

$$U = -N_0 e^2 \sum \frac{q_j p_j \phi_j}{2k} \quad \dots\dots(5)$$

N_0 : アボガドロ数, e : 電荷, q : 原子価, p : 単位格子内に含まれる j 点の頻度, ϕ_j : j 格子点の自己位置ポテンシャル ($\text{\AA}^{-1}$ 単位表示), k : 単位格子当りの分子数, である。

(1)式で示したように格子エネルギーはマードルング定数と関係し、

$$U = -N_0 e^2 (M_a/a) \quad \dots\dots(6)$$

と表される。ここで M_a は a を基準長さとするマードルング定数である。(5)および(6)式から

$$M_a = -a \sum q_j p_j \phi_j / 2k \quad \dots\dots(7)$$

となる。

すなわち、この ϕ_j によってどの格子位置のポテンシャルがマードルング (静電的) エネルギーに大きく貢献しているかを表すことができる。

ペロブスカイト (ABO_3) 格子では、A-B イオンの原子価の組合せが3-3, 2-4, 1-5, 0-6になるにつれてマードルング定数が急増する (Fig. 15)。これに対応して ϕ_B (B イオン位置におけるポテンシャル, 陽イオン位置におけるポテンシャルは負の値となる。) の値が増大している。これに反して ϕ_A の値は小さくなる。すなわちペロブスカイト格子では、A の原子価が小さく B の原子価が大きい組合せの方が静電的に大きなエネルギーを持ち、それには B 副格子が大きく寄与している。言い換えれば、B-O の結合が A-O の結合よりはるかに強固であることに対応している。

以上の議論は、ペロブスカイト格子を作ることによって大きな静電的エネルギーの利得があり、それに B 副格子の寄与が大きいということもできる。例えば

Fig. 15 Site self-potential and Madelung constant for an ideal perovskite lattice ABO_3 with $a=3.881 \text{ \AA}$.

Fig. 16 Site self-potential changes of every sites, ϕ_{La} , ϕ_M and ϕ_O , in the lattices in the formation of $LaMO_3$ perovskites from $La_2O_3 + M_2O_3$.

の反応について見ると、Fig.16 のようにペロブスカイト生成に際し、La 位置では損失、O 位置では La_2O_3 からは利得、 M_2O_3 からは損失であるのに対し、M 位置では常に大きな利得になっている。もちろんこの反応全体のエネルギー変化は利得であり⁴⁰、例えば格子エネルギーで見ると $U_{LaMO_3} - \frac{1}{2}(U_{La_2O_3} + U_{Al_2O_3}) = 3905 - \frac{1}{2}(3386 + 4354) = 35[\text{kcal/mol}]$ となるが、これに B イオンの寄与（すなわち ϕ_B の深さ）が大きいことがペロブスカイト格子の特色なのである。

ϕ が深いことは、そこに高原子価イオンが入ることで、より大きな静電エネルギーの利得につながることを意味するので、この利得がイオン化エネルギーなどの損失を補償することができ、単一化合物中では取りにくい高原子価状態（時として異常原子価と称されることもある）がペロブスカイトの B 格子点で実現することになる。この例が $LaNi^{3+}O_3$ や $LaCo^{3+}O_3$ あるいは $SrFe^{4+}O_3$ などであり、B イオンが希土類の場合として、 $BaTb^{4+}O_3$ や $SrPr^{4+}O_3$ が、 TbO_2 や PrO_2 が不安定な PO_2 -T 条件下で存在しうること知られている⁴⁹。

このような各副格子における格子位置ポテンシャルは、酸化や還元に対する原子価の安定性に関係するばかりでなく、各格子位置での欠陥生成の難易度、あるいは欠陥の移動しやすさにも関係する。ただし、移動に関しては格子位置のポテンシャルよりも格子間位置（鞍部）のポ

テンシャルが直接に関係するはずである。

最近注目を集めている超伝導セラミックス $Ba_2YCu_3O_7$ もペロブスカイト関連構造であり、この中の Cu の原子価状態および酸素の欠陥構造を考える場合にも、各格子点のポテンシャルを考えるこのような静電ポテンシャルモデルは第一近似として重要であると考えられる。ただし、現実のイオンは点電荷ではなく、また共有結合性をも持っているので、具体的な数値を求めたり、定量的な議論に適用するには多くの補正が必要であろう。

Ⅶ おわりに

セラミックスなどのうち酸化物、ハロゲン化物などは主にイオン結合から成る物質であり、その熱的、化学的安定性は、それらを構成するイオンの特性によって整理できる。本稿では希土類元素が塩基性イオンとなることから、イオンモデルに基づいて、電場強度、格子エネルギーなどにより複合酸化物あるいは固溶体の生成およびその相安定性を概説した。イオンモデルは結晶化学と熱力学とを結びつける一つのモデルであり、点電荷と 100%イオン性を仮定している。しかしながら現実の結晶内では 100%イオン性ということはいずれ必ず共有性も混在している。したがってイオンは点でも球でもなく、結合の相手や格子の対称性などによって方位依存性を持つ曲面からなる立体と考えるべきである。これらをすべて補正項として考慮することはイオンモデルの域を超えることになる。しかしながら、本稿で述べたように、イオンモデルによる議論は、それらの補正を無視しているにもかかわらず、多くのイオン性化合物や固溶体において一連の原則や一定の傾向を示していることが重要なのである。個々の化合物の構造や物性を議論する前に、定性的ではあっても、まず一連の傾向を把握しておくが必要であることを強調しておきたい。本稿がこのような観点を理解する一助とでもなれば幸甚である。

本研究への道を開いて下さった佐多敏之教授（現在、熊本工業大学）はじめ諸先生、諸先輩の方々および研究の過程で御協力いただいた関係者各位に心から御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., **60** [7-8] (1977), 350.
- 2) A. Diezel: Z. Elektrochem., **48** [1] (1942), 9.
- 3) 佐多, 宗宮, 吉村:「レア・アース—その物性と応用」, 技報堂 1980, pp. 78-87.
- 4) T. Katsura, T. Sekine, K. Kitayama and T. Sugihara: J. Solid State Chem., **23** (1978), 43.
- 5) J. S. Berkes and R. Roy: Z. Kristallogr., **131** (1970), 60.
- 6) M. Yoshimura, A. Rouanet and F. Sibieude: High Temp.-High Press., **7** (1975), 227.
- 7) M. Yoshimura: J. Am. Ceram. Soc., **60** (1977), 77.
- 8) M. Yoshimura, F. Sibieude, A. Rouanet and M. Foex: Rev. Int. Htes Temp. Réfract., **12** (1975), 215.

- 9) L. Yu. Quarchenko, T. M. Polyanskaya and P. V. Klevtsov: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **6** (1970), 1720.
- 10) M. Yoshimura and A. Rouanet: *Mater. Res. Bull.*, **11** (1976), 151.
- 11) K. Nassau, H. Levinstein and G. M. Loiacono: *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965), 1806.
- 12) 吉村, 佐多, 中村: *日化誌*, (1973), 2287.
- 13) M. Yoshimura, H. Morikawa and M. Miyake: *Mater. Res. Bull.*, **10** (1975), 1221.
- 14) L. L. Y. Chang, M. G. Scroger and B. Philips: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28** (1966), 1179.
- 15) M. Yoshimura, F. Sibieude, A. Rouanet and M. Foex: *J. Solid State Chem.*, **16** (1976), 219.
- 16) M. Yoshimura, J. Coutures and M. Foex: *J. Mater. Sci.*, **12** (1977), 415.
- 17) M. M. Ivanova, G. M. Balagina and E. Ya. Rode: *Inorg. Mater. (USSR)*, **6** (1970), 803.
- 18) 吉村, 山口, 宗宮: *窯協誌*, **92** (1984), 425.
- 19) E. Ya Rode and V. N. Karpov: *Inorg. Mater. (USSR)*, **2** (1966), 590.
- 20) E. S. Razgon, I. V. Shakhno, T. I. Bel'skaya, E. M. Avzhieva and L. R. Portugal'skaya: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **25** (1980), 821.
- 21) I. N. Belyaev and L. A. Voropanova: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **19** (1974), 1857.
- 22) H. J. Borchardt: *Inorg. Chem.*, **2** (1963), 170.
- 23) K. Kuribayashi, M. Yoshimura, T. Ohta and T. Sato: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1980), 644.
- 24) 吉村, 横川, 宗宮: *日化誌*, [12] (1986), 1721.
- 25) Y. Yokogawa, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *Mater. Res. Bull.* 投稿中.
- 26) M. Yoshimura, Y. Yokogawa and S. Sōmiya: *J. Mater. Sci. Letters*, **5** (1986), 1022.
- 27) 吉村, 横川, 宗宮: *窯協誌*, **93** (1985), 593.
- 28) M. Yoshimura, Y. Yokogawa and S. Sōmiya: *Solid State Ionics*, 投稿中.
- 29) 宗宮, 吉村: 「ジルコニアセラミックス 2」 宗宮・吉村編, 内田老鶴圃 (1984), 149.
- 30) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983), 506.
- 31) M. Jayaratna, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), c-240.
- 32) H. G. Scott: *J. Mater. Sci.*, **12** (1977), 311, 及び **10** (1975), 1527.
- 33) V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978), 17.
- 34) C. Pascual and P. Duran: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983), 23.
- 35) F. F. Lange: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 225.
- 36) R. Ruh, K. S. Mazdhyasni, P. G. Valentine and H. O. Bielstein: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), c-190.
- 37) A. H. Heuer and M. Rühle: 「Advances in Ceramics Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II」 Ed. N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc. (1986), 1.
- 38) 吉川, 須藤: *日本金属学会誌* **50** (1986), 113.
- 39) M. Yoshimura, T. Hiuga and S. Sōmiya: *J. Cryst. Growth*, **71** (1985), 277.
- 40) 野間, 吉村, 加藤, 芝田, 瀬戸, 宗宮: 「ジルコニアセラミックス 6」, 宗宮, 吉村編, 内田老鶴圃 (1986), 1.
- 41) R. Ruh, H. J. Garret, R. F. Domagala and V. A. Patel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1970), 399.
- 42) F. S. Galasso: "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds", Pergamon Press, New York (1969).
- 43) M. Yoshimura, T. Nakamura and T. Sata: *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **120** (1974), 14.
- 44) 中村: 「セラミックスと熱」, 技報堂 (1985), 151.