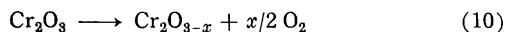


ら(9)式の分解速度が遅いものと考えられる。図7の定温減量曲線の最初の急速な立上りは、むしろ



による酸素素で起こり、後半の緩慢な直線部分が(9)式の酸素供給が不足の場合と考えられる。このことは酸化クロム添加率のきわめて大きいときに酸化窒素収率が90%以上となり、反応終

了温度も450°Cまで低下することから支持される。クロム酸ナトリウムと $\text{Cr}_2\text{O}_{3-x}$ との両固相の共存がどの領域で可能であるか興味深い今後の研究にまちたい。

(昭和41年4月2日、日本化学会第19年会一部発表)

終りに臨み実験に終始協力された北川勝彦君に謝意を表する。

## 酸化イットリウム-酸化アルミニウム系の液相線

(昭和41年6月10日受理)

野口 哲男・水野 正雄<sup>\*1</sup>

ヘリオスタット式太陽炉を用い、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の各組成の冷却曲線より凝固点を測定し液相線を求めた。温度測定は、鏡面反射法により輝度温度と0.65 $\mu$ における分光反射率を求めて、分光放射率と真温度を算出した。

太陽炉による溶融試料では、37.5 mol%, 50 mol%, 66.7 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  組成で  $3 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , および  $2 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の単一相を得、前二者の格子定数はそれぞれ  $a_0 = 12.010 \pm 0.005 \text{ \AA}$  および  $a_0 = 5.180 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7.370 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.328 \pm 0.006 \text{ \AA}$  であった。

液相線は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  40~60 mol% 組成の間でゆるやかなピークを示し、また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $3 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$  間の共晶点および  $\text{Y}_2\text{O}_3$  側の組成では既発表の結果と異なった傾向を示し、これらの結果に基づいて  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  系の平衡状態図を推定した。

### 1 緒 言

ランタニド属金属酸化物とアルミナの2成分系については現在までに多くの研究がなされ、ガーネット型、ペロブスカイト型等数種の化合物の生成に関する報告がある。中でも  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系については  $3 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , および  $2 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の三種類の化合物の存在が知られ、それらの結晶構造はそれぞれ立方<sup>1)</sup>, 斜方<sup>2)</sup>および単斜晶<sup>3)</sup>系に属し、平衡状態においては  $3 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$  と  $2 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は安定相であるが、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は準安定相<sup>4)</sup>として報告されている。またこの系の平衡状態図については Schneider<sup>5)</sup>, Olds<sup>6)</sup>, および Toropov<sup>7)</sup> らの研究があるが、その液相線については十分な結論が得られていない。

著者らはさきに太陽炉を用い、溶融試料表面の鏡面反射を利用してその輝度温度と分光反射率を測定し、これより真温度を求める方法により、冷却曲線から凝固点を求めた結果について報告<sup>8)</sup>したが、この方法によって  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の液相線の測定を行ない、急冷試料の組成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

#### 2.1 試料の調整

測定に用いた試料の中、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は大明化学製アンモニウムミョウバン(99.9%)を1000°Cに焼成し、さらに1200°Cに2時間焼成して $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ としたものを原料とした。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ は三徳金属工業製(99%)および仏 Pechiney-Saint-Gobain 社製(99.9%)の2種類を用いた。この系の溶融試料塊は硬度が高く砕砕溶融の操作を繰り返すことにより不純物の混入が懸念されたので試料の調整はつぎの方法によって行ない、温度測定のさいに試料の測定位置の変更と測定回数の増加により試料の組成が均質であるか否かも併せて検討した。すなわち試料は所定の割合に配合し、メノウ乳鉢で十分混合して乾式成形したものを電気炉により白金皿(20% Rhを含む)上で1400°Cに2時間焼成し、さらに粉碎後1600°C、2時間焼成、粉碎の操作を行なったものを乾式成形により4000 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて6×6×30 mmの角柱に成形して温度測定試料とした。

#### 2.2 実験方法

太陽炉による試料の溶融と温度測定および凝固点の測定法については先に報告したので詳細は省略するが、試料を大気中で溶融後、輝度温度計により試料表面における鏡面反射を利用して分光反射率を測定するとともに、試料の冷却曲線を測定して凝固点の輝度温度を求めた。太陽炉の焦点における太陽像すなわち溶融面の直径は約6 mmであるが、輝度温度計の分解能は試料表面上の面積で0.25 mm $\phi$ としたので、試料の組成が均一でない凝固点温度の測定精度に影響を及ぼす。これらの点を考慮して冷却曲線を求める場合には、太陽像の内部で周辺部を避けて数点にわたり測定を行なうとともに、試料を回転あるいは上下して溶融部位を3回変更し同様の測定を行なった。一つの測定点については

\*1 Tetsuo NOGUCHI, Masao MIZUNO 工業技術院名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

- 1) H. S. Yoder, M. L. Keith, *Am. Mineralogist*, 36, 519 (1951).
- 2) R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 58, 75 (1957).
- 3) J. W. Reed, A. B. Chase, *Acta. Cryst.*, 15, 812 (1962).
- 4) I. Warshaw, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 434 (1959).
- 5) S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 65 A, 345 (1961).
- 6) E. M. Leive, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, "Phase Diagram for Ceramists", Fig. 311 (1964).
- 7) N. A. Toropov, I. A. Bondari, F. Y. Galokov, K. S. Nikogosyan, N. V. Ninigradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 7, 1158 (1964).
- 8) 野口, 水野, 小塚, 工化, 69, 1705 (1966).

3回の測定を行なってその平均値を求めた。

また分光放射率の測定では、凝固の現象の認められる近辺では同一輝度温度において数回の測定を行なうとともに、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における分光放射率の値を算出した。

凝固点の真温度は分光放射率より求めた  $0.65\mu$  における分光放射率と輝度温度より算出した。測定に用いた輝度温度計の測定精度は  $3000^{\circ}\text{K}$  で  $\pm 10^{\circ}\text{K}$ 、 $2000^{\circ}\text{K}$  で  $\pm 5^{\circ}\text{K}$  であり、計器の読み取り誤差を含めて  $2000^{\circ}\text{K}$  で  $\pm 15^{\circ}\text{K}$  と考えてよい<sup>\*2</sup>。

冷却試料の X 線回折では、同定には理学電機自記 X 線回折計 Geigerflex SG-2 型を、高温 X 線回折には島津自記 X 線回折計 GX-3 型および試料加熱装置 HX-II 型を用い、格子定数の測定には理学電機 Geigerflex SG-7 型を用いた。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 試料の冷却曲線

太陽炉で溶融した試料を熱平衡<sup>\*3</sup>に達せしめた後、シャッターの急速な閉鎖により急冷してその冷却曲線を二現象ブラウン管オシロスコープに取りつけたポラロイドカメラで撮影して求め

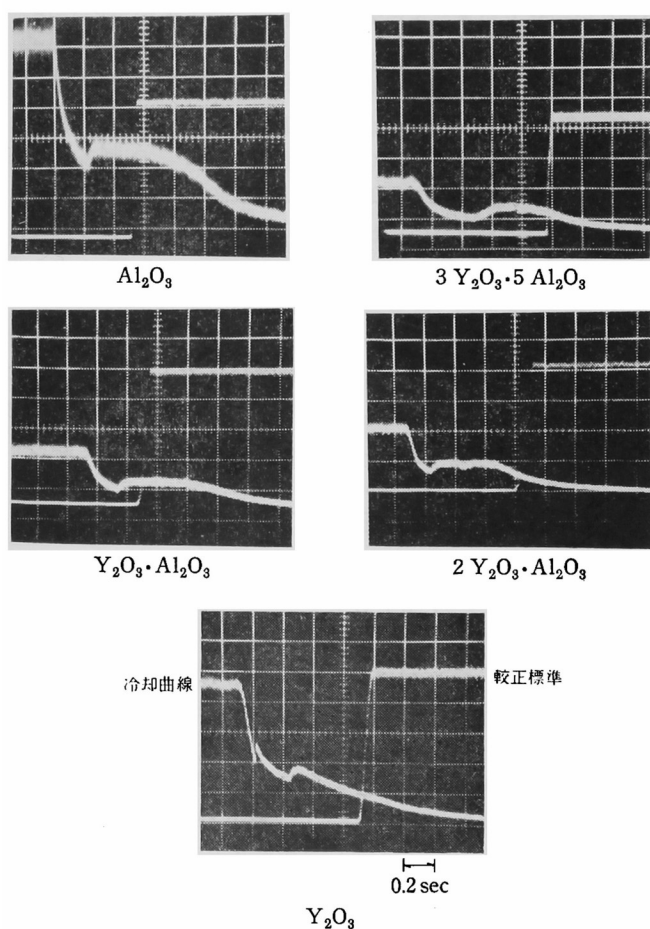


図1  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系化合物の冷却曲線オシログラム

<sup>\*2</sup> 工業技術院計量研究所において標準電球を用いて行なった検定の結果は  $3000^{\circ}\text{K}$  において  $\pm 7^{\circ}\text{K}$  の精度を有することが明らかとなった(高田, 伊藤, 野口, 小塚, 応用物理学会第 27 回予稿集, p.302)。ここではポラロイドカメラで撮影して得られる冷却曲線の読み取り精度を  $\pm 10^{\circ}\text{K}$  と考えて上記の値を採用した。

<sup>\*3</sup> 溶融後熱平衡に達するのは数秒以内である。

た。測定例を図1に示す。写真にみるように冷却速度が非常に大きく、約  $1800^{\circ}/\text{sec}$  以上である。したがって凝固が非平衡状態において進むものと考えられるので、単純な金属酸化物の場合も含めて多成分系の酸化物試料の冷却曲線の解析には慎重な注意を必要とする。すなわち多くの場合、単味酸化物は過冷却現象を伴って凝固のための発熱ピークが明瞭に観察されるが、2成分系以上の複雑な組成では固溶体、化合物等を生成し、これらの影響と、液相線近辺における各組成の安定性が凝固点の測定に与える影響を考慮せねばならぬと共に、冷却曲線において認められる現象が何を意味するかを十分考察しないと誤った結論を導く恐れがある。

太陽炉の焦点における太陽像すなわち試料の加熱面の内側では温度勾配が存在するので、冷却の進行に伴ない温度の低い太陽像の周囲から中心に向かって凝固が進む。したがってここで測定される凝固点の輝度温度とは厳密に言えば測定点を凝固面が通過する瞬間の測定点の輝度温度を示すことになる。凝固点については、輝度温度計の接眼レンズを通して観測される溶融、凝固の現象と、温度計に接続した記録電圧計による測定結果を、オシログラムによる測定データと照合すれば確認できる。固相において現われる発熱ピークは、転移、化学反応等を示すものと考えられるが、前者のように主として拡散による場合では、冷却が急速なため高い測定精度を期待することは難しいであろう。さらに固相における発熱現象では仮にその輝度温度がえられても分光放射率が求められないと真温度は算出できない。

太陽炉により求めた  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系の各配合組成の代表的な冷却曲線を示したものが図2である。横軸の時間はすべての試料について共通であるが、輝度温度の方は測定のさいの較正基準が異なる場合や、オシロスコープの感度を変更した場合があるので、それらの傾向のみを示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{Y}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  はそれぞれ過冷却に続いて平坦な発熱ピークを示しているが、10 および 24 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  組成および 85 mol% 以上の組成ではさらに固相における発熱ピークを示し、特に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  は顕著にその傾向を示している。また冷却開始点より過冷却に至るまでの彎曲部の見られる組成は液相における分光放射率の変化を示している。

#### 3.2 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の凝固点

各種の配合試料について太陽像の内部の測定点を変更し、かつ

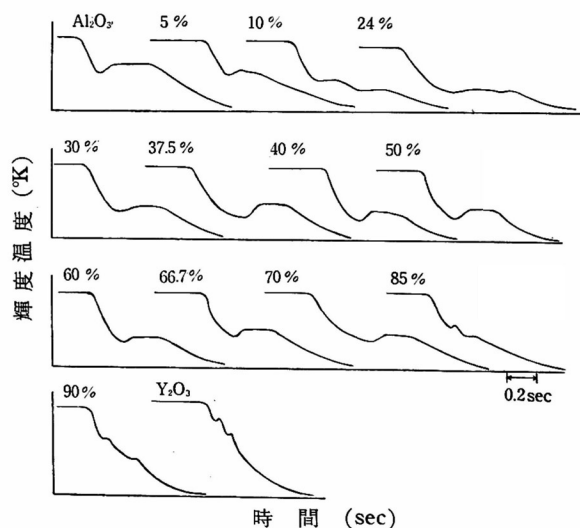


図2  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系の冷却曲線

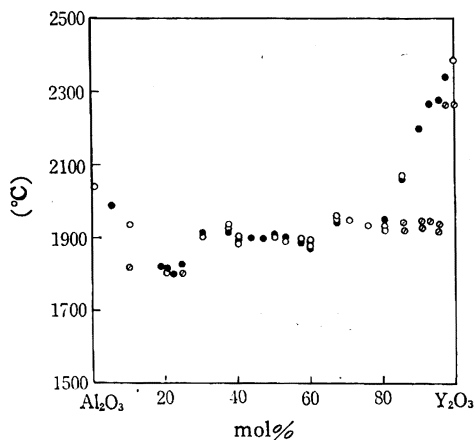


図3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の凝固点

○: 99% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使用, ●: 99.9% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使用, ◐: 第2次発熱点

加熱温度とオシロスコープの掃引速度を変化させた場合の冷却曲線より求めた凝固点の測定値6~12個の平均値を図3に示す。各測定値は温度計の測定精度以内でよく一致し、それらの値を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より37.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成に至るまでの傾向は既に発表されたものとほぼ同様で、共晶点が22.5%組成に移動しており、Toropovらの結果とよく一致している。

37.5%より66.7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の間の組成では従来発表された液相線とまったく異なり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量40%より60%の間においてゆるやかなピークを示している。さらに70%を過ぎてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が増すと既報の結果とは異なり、固相線と推定されるものとランタニド属酸化物特有の固相における転移点<sup>9)</sup>が現われる。こ

表1 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の凝固点と分光放射率

組成 (mol%)		凝固点 ±15°C	凝固点における 分光放射率 (0.65μ)	第2次発熱点の 温度 (°C)	備 考
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
100	—	2038	0.96		
95	5	1975	0.97		
90	10	1923	0.97	1819	
82	18	1818	0.95		
80	20	1813	0.94		
77.5	22.5	1793	0.96		Toropov の測定値 1760°C
76	24	1820	0.95	1796	
70	30	1898	0.93		
62.5	37.5	1913	0.96		1930°C ±20°C (3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) garnet
60	40	1884	0.97		
57	43	1889	0.97		
53	47	1884	0.96		
50	50	1890	0.96		1835°C (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) perovskite)
47	53	1881	0.97		
43	57	1878	0.95		
40	60	1861	0.97		
33.3	66.7	1948	0.96		2020°C ±20°C (2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
30	70	1941	0.93		
25	75	1933	0.93		
20	80	1934	0.96		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72 mol% 1940°C
15	85	2062	0.94		
10	90	2195	0.95		
7.5	92.5	2261	0.96		
5	95	2274	0.93		
2.5	97.5	2347	0.91		
—	100	2375	0.94		

れらの測定値において使用原料のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の純度の影響はさほど大きくない。分光放射率を含めたこれらの測定結果の平均値を表1に掲げる。3種類の化合物の凝固点についてはWarshawおよびOldsらの融点の測定値と数十度の差が見られるが、既報の測定精度が1800°C以上において±50°Cあるいは記載がないので比較の対称となし難い。またToropovらの測定は高温顕微鏡を用い、Welch型加熱装置<sup>10)</sup>を用いて行なわれたもので、測定精度と加熱雰囲気との点について著者らの実験と異なるものと推定されるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成を除けばほぼ近い結果が得られた。

なお分光放射率については各組成の液体構造となんらかの関連を有するものと推定されるが、試みに試料の組成ごとにその値をプロットすると図4に示すような結果が得られた。これらの値の示す意義は非常に複雑な因子を含んでいるため、今のところ明確にできないが、組成の変化する点や特に共晶点のところで極大値を示す傾向は興味深い。

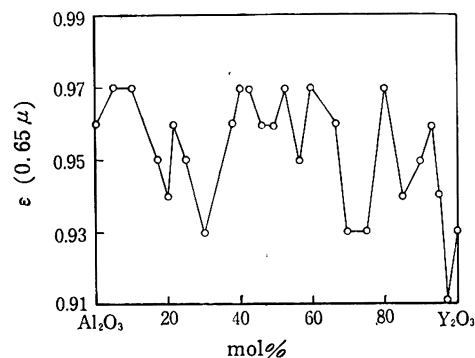


図4 凝固点における分光放射率の組成による変化

### 3.3 各組成のX線回折

各配合組成の試料を1400°C、2時間加熱したもの、さらにこの試料を1600°C、2時間加熱したものと、後者を太陽炉により溶融

表2 各種の加熱試料のX線回折

組 成 (mol%)		加 熱 条 件		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400°C, 2 hr	1600°C, 2 hr	太陽炉溶融試料
100	—	A	A	A
90	10	Y M P G A	G A	G A
80	20	Y M P G A	G A	G A
75	25	Y M P G A	G A	G A
70	30	Y M P G A	G A	G A
62.5	37.5	Y M P G A	P G A	G
60	40	Y M P G A	P G A	P G
57	43	Y M P G A	P G	P G
53	47	Y M P G	M P G	P G
50	50	Y M P G	M P G	P
47	53	Y M P G	M P G	M P
43	57	Y M P G	M P G	M P
40	60	Y M P G	M P	M P
33.3	66.7	Y M P	Y M	M
30	70	Y M	Y M	Y M
25	75	Y M	Y M	Y M
20	80	Y M	Y M	Y M
15	85	Y M	Y M	Y M
10	90	Y M	Y M	Y M
7.5	92.5	Y M	Y M	Y M
5	95	Y M	Y M	Y M
2.5	97.5	Y M	Y M	Y M
—	100	Y	Y	Y

Y: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M: 2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, G: 3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10) J. H. Welch, *J. Sci. Instr.*, 31, 458 (1954).

9) T. Noguchi and M. Mizuno, *J. Solar Energy*, 投稿中, "Freezing Points of Lanthanide Oxides Measured with a Solar Furnace",

し熱平衡に達せしめた後急速に冷却した試料<sup>\*4</sup>のX線回折結果を表2に示す。

X線回折に用いた加熱試料では 99.9% の  $Y_2O_3$  のみを配合し、回折にはすべて粉末試料を用いた。この表から各組成の試料の加熱条件の変化による生成化合物の差異と反応の進行する過程をみることができる。

### 3.3.1 熔融試料の回折結果

太陽炉で熔融後急冷した試料のX線回折結果を検討するにさいし注意すべきことは、前項で述べたようにすべての組成が必ずしも液相線上の状態で凍結されていないことで、固相線もしくは転移点を通過した組成となったものも存在すると考えられる。Duwez ら<sup>11)</sup>はレンズ式太陽炉を用いて行なった  $ZrO_2$ - $ThO_2$  系の相平衡の研究において急速な冷却により固溶体の場合は凍結できるものと推定しているが、Foex<sup>12)</sup>の太陽炉による  $Cr_2O_3$ - $La_2O_3$  系の液相線の測定では固相線をも示す結果が得られている。これらの点については急冷試料の組成、種類等が異なるので一概に論ずることはできないが、冷却曲線が得られれば冷却の過程を推定する手掛りが得られる。なお両者の実験における冷却速度は本実験のそれに比し数倍～数十倍遅いものと推定される。

$Al_2O_3$  側の試料では、 $Al_2O_3$  の質量吸収係数が  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  の約半分程度であり、吸収などのために  $Al_2O_3$  の回折線の強度が低く観察されるが、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  は 5 mol%  $Y_2O_3$  組成ではほとんど認められず、10% 組成からその生成が認められる。また  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、および  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  の単一相はそれぞれ 37.5%, 50%, 66.7%  $Y_2O_3$  組成においてのみ見出された。熔融試料の中  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  はその存在領域が他の化合物より広く 50% より  $Y_2O_3$  側に至る間を占めている。

**3.3.2 1600°C および 1400°C 加熱試料** 1600°C, 2 時間加熱した試料では熔融試料のような単一相が認められず常に二相あるいは三相共存しており、3 種類の化合物および  $Y_2O_3$  の存在領域が熔融試料のそれより広がっている。1400°C, 2 時間の加熱試料では  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  および未反応の  $Y_2O_3$  がほとんど全系にわたって存在するのが認められ、中ら<sup>13)</sup>の指摘したようにこの系の反応機構はかなり複雑であることが予想される。

**3.3.3 溶融合合物の格子定数と回折結果**  $Al_2O_3$  より  $Y_2O_3$  含有量 30 mol% までの組成について、 $Al_2O_3$  の (330) および (0410) の回折線を用い、内部標準としてシリコンを用いて  $2\theta$  1/8° min の走査速度で測定を行なった格子定数の変化は図5に示す通りで、 $c_0$  はほとんど変化がないが  $a_0$  が 10%  $Y_2O_3$  組成まで収縮し、以後ほぼ一定となる。この収縮の原因については目下検討中であるが、1600°C で加熱した試料では 5%  $Y_2O_3$  組成まで  $a_0$  および  $c_0$  がともに収縮し、その後飽和に達している。偏光顕微鏡を用い浸液法により  $Al_2O_3$  の  $Z'$  (通常光) で測定した屈折率  $\omega$  の値<sup>\*5</sup>もこれらの傾向と一致し、熔融試料では  $Al_2O_3$  の 1.771 より 10% 組成の 1.788 まで増加し以後一定となる。1600°C 焼

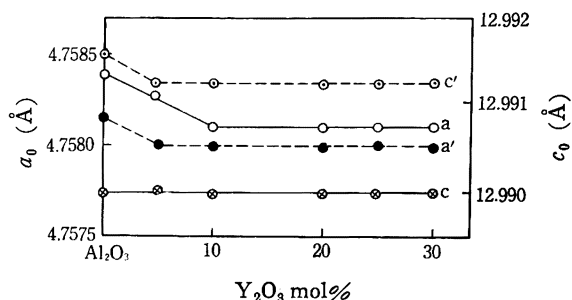


図5  $Al_2O_3$  の格子定数

$a, c$  は太陽炉熔融試料,  $a', c'$  は 1600°C, 2 hr 焼成試料を示す

成試料では 1.771 より 5% 組成の 1.778 まで増加し以後同じ値を示している。したがって、これらの結果を併せて熔融試料の  $Al_2O_3$  に対する  $Y_2O_3$  の固溶限界は 10% と考えられ、1600°C の場合は約 5% の組成と推定される。

つぎに  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ , および  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  の単一相のX線回折結果を既発表の数値と併せて表3および表4に示す。格子定数は内部標準としてシリコンを用い  $2\theta$  1/8° min で、回折データは  $2\theta$  1/4° min の走査速度で求めた。 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  の格子定数は (444) および (640) の回折線を用いて測定したが、Keith および Roy ら<sup>15)</sup>の測定値とほぼ同じで、本実験の試料が熔融後急冷されたものであり、Roy らの試料もストリップ炉を用いて 1900°C より急冷したものであることから回折結果の一致を示すものと考えられるが、1500°C 前後で長時間加熱合成したものの<sup>13,14)</sup>のそれよりやや大きい。また  $Y_2O_3$  含有量 10% より 47% までの組成において 12.008~12.016 Å の値を示し、測定精度以内でほとんど変化がないと言ってよい。さらに各組成中の  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  の立方晶の屈折率も一定で  $n=1.832 \pm 0.002$  であった。すなわち  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  の固溶体は存在しないと考えられる。

$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  の格子定数は (040), (022) および (200) の回折線を用いて測定したが、Roth<sup>2)</sup>の値にはほぼ近く、その差は熔融試料と 1500°C, 3 時間の加熱処理条件の差異等によるものであろう。40 mol%  $Y_2O_3$  組成から 60% 組成の領域における  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  の格子定数の測定値は  $a_0=5.177 \sim 5.184$  Å,  $b_0=7.369 \sim 7.374$  Å,  $c_0=5.321 \sim 5.329$  Å の値を示し、測定精度以内でほとんど変化が認められず、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  の固溶体も存在しないものと考えられる。

$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  については、Schneider<sup>5)</sup> および Warshaw ら<sup>4)</sup>は立方格子の歪んだものとしたが、Reed ら<sup>3)</sup>が火焰溶融法により合成した単結晶につき求めた格子定数を掲げた。熔融試料の回

表3  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  系化合物の格子定数

$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$	$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$	$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$
$a_0=12.010 \pm 0.005$ Å	$a_0=5.180 \pm 0.006$ Å $b_0=7.370 \pm 0.004$ Å $c_0=5.328 \pm 0.006$ Å	
Gilleo & Geller <sup>14)</sup> $a_0=12.003 \pm 0.004$ Å 中, 竹中, 関谷, 野田 <sup>13)</sup> $a_0=12.004 \pm 0.006$ Å Keith & Roy <sup>15)</sup> $a_0=12.01 \pm 0.02$ Å	Roth <sup>2)</sup> $a_0=5.176 \pm 0.001$ Å $b_0=7.355 \pm 0.001$ Å $c_0=5.307 \pm 0.001$ Å	Reed & Chase <sup>3)</sup> $a_0=7.373$ $b_0=10.467$ $c_0=11.211$ $\beta=108.53^\circ$ (標準偏差 <0.01%)

\*4 熔融試料の加熱開始後熔融冷却に至るまでの時間は約 10 秒以内である。

11) P. Duwez, E. Loh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 321 (1957).

12) M. Foex, Conference on Thermal Imaging Technique, Boston, Oct. (1962).

13) 中, 竹中, 関谷, 野田, 工化, 69, 1112 (1966).

\*5 測定誤差は  $\pm 0.002$  である。

14) M. A. Gilleo, S. Geller, *Phys. Rev.*, 110, 73 (1958).

15) M. L. Keith, R. Roy, *Am. Mineralogist*, 39, 1 (1954).

表 4  $Y_2O_3-Al_2O_3$  系化合物の X 線回折結果

$3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$				Keith & Roy <sup>13)</sup>	
<i>hkl</i>	太陽炉溶融試料				
	<i>d</i> 計算値	<i>d</i> 実測値	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
211	4.90	4.90	38	4.89	35
220	4.25	4.25	9	4.24	10
321	3.21	3.21	24	3.21	20
400	3.00	3.00	44	3.00	30
420	2.686	2.685	100	2.69	100
422	2.451	2.449	25	2.45	25
431	2.355	2.353	9	2.36	5
521	2.193	2.191	30	2.19	30
440	2.123	2.122	7	2.13	5
611	1.948	1.947	31	1.952	30
631	1.771	1.770	4	1.772	2
444	1.733	1.732	16	1.734	25
640	1.665	1.665	39	1.666	40
633	1.634	1.634	11	1.635	10
642	1.605	1.604	30	1.608	35
651	1.525	1.524	5	1.528	5
800	1.501	1.500	16	1.503	15

$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$				Roth <sup>2)</sup>	
<i>hkl</i>	太陽炉溶融試料				
	<i>d</i> 計算値	<i>d</i> 実測値	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
110	4.24	4.24	3	4.23	11
101	3.71	3.72	58	3.70	34
020	3.69	3.69	29	3.68	22
111	3.32	3.32	29	3.31	23
002	2.66	2.67	38	2.65	24
121	2.616	2.618	100	2.61	100
200	2.590	2.592	40	2.59	32
012	2.505	2.508	15	2.50	12
102	—	—	—	2.38	5
211	2.222	2.250	13	2.220	8
022	2.158	2.161	29	2.154	21
220	2.119	2.119	37	2.082	9
131	2.049	2.051	9	2.048	9
122	1.993	1.993	3	—	—
221	1.969	1.969	3	—	—
202	1.857	1.857	62	1.854	26
040	1.843	1.842	27	1.843	21
032	1.806	1.803	27	1.799	14
141	1.651	1.659	5	1.651	10

$2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$				Warshaw & Roy <sup>4)</sup>	
太陽炉溶融試料		Schneider & Roth <sup>5)</sup>			
<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
7.46	12	7.41	63	7.46	10
5.28	6	5.26	16	5.28	3
4.71	33	4.69	100	4.71	22
4.55	5	4.54	16	—	—
3.71	6	3.705	19	3.71	7
3.33	34	3.326	100	3.33	33
3.012	100	3.011	100	3.01	100
2.916	85	2.908	100	2.91	94
—	—	2.884	47	—	—
2.618	11	2.615	48	2.62	17
2.560	11	2.559	64	2.56	10
2.529	11	2.538	29	2.53	10
2.526	9	2.523	61	—	—
2.489	9	2.486	21	—	—
2.474	9	2.470	39	—	—
2.468	9	2.454	37	2.46	9
2.293	10	2.291	43	2.29	7
2.276	8	2.274	28	2.27	7
2.132	2	2.129	12	—	—
2.092	4	2.090	13	2.07	22
2.067	27	2.063	87	2.06	12
2.049	10	2.046	41	—	—
1.985	4	1.981	16	—	—
1.947	4	1.945	15	—	—
—	—	1.9163	12	—	—
1.905	4	1.9027	16	—	—
1.843	16	1.8426	80	1.843	18
1.831	17	1.8298	85	1.828	20
1.817	16	1.8164	81	1.816	19
1.795	7	1.7921	32	1.793	7
1.734	13	1.7317	32	1.732	10
1.726	11	1.7235	61	1.722	13
1.719	11	—	—	1.716	13
1.714	4	—	—	1.711	8
1.629	5	1.6279	27	—	—
1.625	4	1.6236	20	—	—
1.614	6	1.6126	23	—	—
1.577	10	1.5759	41	1.575	9
1.573	10	1.5661	45	—	—
1.562	23	1.5621	60	1.561	12
1.552	8	1.5504	44	1.551	7
1.506	7	1.5065	32	—	—
1.4854	6	1.4847	27	1.484	4
1.4815	3	1.4809	24	—	—
1.4545	3	1.4541	15	—	—
1.4378	5	1.4379	23	1.436	4
1.3857	4	1.3850	15	—	—
1.3091	3	—	—	—	—
1.1980	5	—	—	—	—

折図形は Warshaw らの値とよく一致しているが、Reed らの値を求めた単結晶の組成の不明な点と回折図形が非常に複雑であるため指数の決定はできなかった。 $Y_2O_3$  含有量 80% 以上の組成では  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  および  $Y_2O_3$  がともに複雑な回折図形を示し、特に  $2\theta$  が  $130^\circ$  以上では回折ピークの重なりが多く、格子定数の変化を求めることができなかった。またこれより低い回折角では精定誤差による変動が大きく、 $Y_2O_3$  の (622), (440) 等の回折線を用いた場合、一致した結果がえられず、 $Y_2O_3$  側の固溶限界を決定することは困難であった。

**3・3・4 高温 X 線回折結果**  $3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ,  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  組成の試料を溶融したものおよび配合生試料と、 $Y_2O_3$  含有量 20, 40, 60, 80 mol% 組成の配合生試料を試料加熱装置により 500, 800, 1000, 1200°C に加熱して回折を行なった。昇温速度は 30°C/min, 回折角は  $2\theta = 25 \sim 36^\circ$ , 所定温度に到達後 5 分間保持して後回折を行ない、scale factor 400 cps, time constant 2.5 sec, scan speed  $2\theta 1^\circ/\text{min}$ , chart speed 1 cm/min である。

溶融試料の中、 $3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$  と  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  は変化を示さないが、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  は 1200°C において分解し始め、 $3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$  と  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  の生成を示した。

生試料の加熱結果は表 5 に示すように  $3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  および  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  組成ではそれぞれ 1000, 800, 1200°C でそれらの化合物の生成を示している。 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  と  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  組成ではそれらの生成開始温度において互いに共存している。ただしこの表では、未反応の  $Al_2O_3$  と  $Y_2O_3$  がすべての試料に存在するのでこれらは省略した。また降温時および冷却後の組成は 1200°C におけるものと同一である。各組成におけるこれら 3 種類の化合物の生成温度には差が見られるが、これらの化合物の生成の難易と安定性の関連を直接見出すことは難しい。

表 5 配合生試料の高温 X 線回折結果

$Y_2O_3$ 含有量 (%)	加 熱 温 度		
	800°C	1000°C	1200°C
20			GM
37.5		G	GMP
40		GMP	GMP
50	MP	MP	GMP
60	MP	MP	MP
66.7			MP
80			M

G:  $3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$ , P:  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ , M:  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$

### 3・4 溶融試料の重量変化と分析

試料を太陽炉の焦点で照射加熱するさい、シャッターを開いて試料が溶融するまでの時間は普通 2~3 秒であるが、試料により発泡する場合は溶融面が安定するまでさらに数秒を要する。オックスコープにより輝度温度の変化を観察すると、一般に溶融後熱平衡に達するのは数秒であるが、本実験においてはそのまま約 5 秒保持して冷却曲線の測定を行なった。1 回の測定は約 10 秒以内に終了するが、試料の溶融面一つについて少なくとも 10 回以上の測定を行なうことになるので、このような高温において試料の蒸発、昇華等による重量変化および組成の変化が考えられ、これらの点について検討した。

**3・4・1 試料の重量変化** 代表的な組成として  $Al_2O_3$ ,  $3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ,  $2 Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  および  $Y_2O_3$  を選び、これらの温度測定用棒状試料を 1700°C で 3 時間焼成したものと、こ

表 6 溶融試料の重量変化

試料組成	1700°C, 3hr 焼成後の重量(g)	溶融後の重量(g)	差(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4116	1.4111	-0.04
3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8222	2.8214	-0.03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6614	2.6608	-0.02
2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4379	2.4370	-0.04
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5194	2.5182	-0.05

れを太陽炉によりそれぞれの凝固点より 100~150°C 高い温度において 10 分間, 8 rpm の回転速度で回転しながら保持した場合についての重量変化は表 6 に示すとおりである。

温度測定時の加熱時間からみて溶融による重量変化は非常にわずかで、試料組成の蒸発等による損失はほとんど無視できると考えてよい。

3.4.2 溶融試料の化学分析 つぎに溶融による各組成の化学成分の変化を検討するため、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 10, 37.5, 50, 66.7 および 90 mol% 組成の溶融物について化学分析を行ない、試料中の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を定量した。

試料約 50 mg を白金ルツボに精秤し、約 10 倍量の炭酸ナトリウム-無水ホウ砂 (4:1) 混合融剤を加え、電気炉中で 1000°C, 2 時間加熱溶融した後、溶融塊を塩酸に溶解して試料溶液とした。試料はトリエタノールアミンで pH を 7 に調整後、BT 指示薬を添加し、EDTA 滴定を行なった。呈色は赤より青に変化し、EDTA 0.01 mol 溶液 1 ml の力価は約 1.1290 mg Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相当する。分析結果は表 7 に示すとおりで、残量を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考えれば、これらの溶融試料の組成の変動は約 0.2 mol% 以下で非常にわずかである。

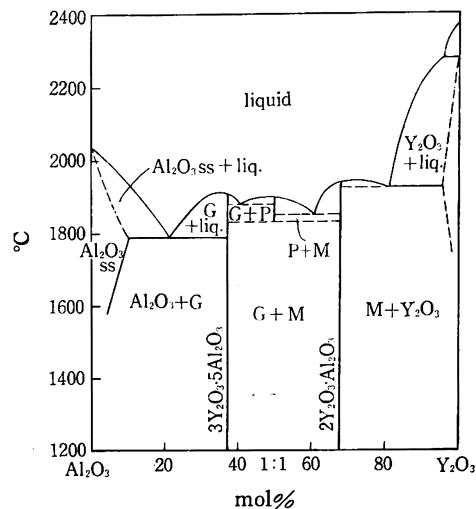
表 7 溶融試料の化学分析

試料名	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量		mol%	差 (mol%)
	理論値 (%)	分析値 (%)		
Y10	19.76	20.10	10.2	+0.2
3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.06	56.98	37.4	-0.1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.89	69.03	50.1	+0.1
2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.61	81.49	66.5	-0.2
Y90	95.22	95.12	99.8	-0.2

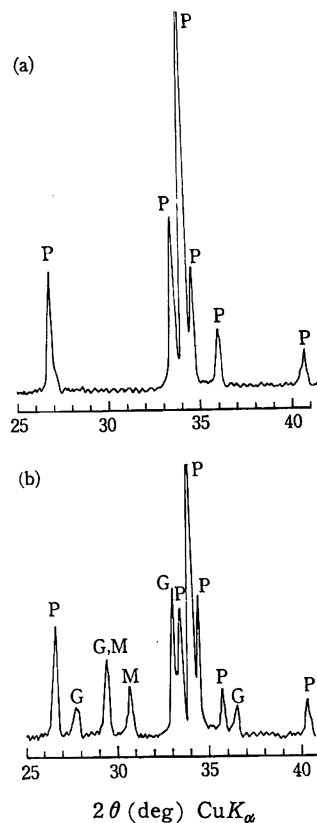
#### 4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の液相線

以上の実験結果をまとめて Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の液相線を求め、平衡状態図を推定したものを図 6 に示す。この系において 40~60 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成間の傾向より Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は安定性の低い化合物と考えられる。また溶融試料を 1600°C, 20 時間加熱した場合、3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は変化がみられず、一応安定であるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は分解して他の 2 種類の化合物の存在を示した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶融試料および分解後の X 線回折図を図 7 に掲げる。このように Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の安定領域は 1600°C 以上とみられ、Toropov らの結果を併せて図 6 のように示した。しかしながら Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成の冷却曲線および急冷試料の X 線回折結果よりみて、Toropov らの提案したように液相線近辺で分解し 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成するとは考え難い。

さらに Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については X 線回折により固溶限界を求められなかったため、冷却曲線測定の結果を基として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高温における転移および固相線と固溶限界を推定した。これらの諸点および

図 6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の平衡状態図

G: garnet, P: perovskite, M: monoclinic 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

図 7 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折図

(a): 太陽炉溶融試料, (b): 溶融後 1600°C, 2 hr 加熱したもの

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成の高温における挙動については今後さらに詳細な実験を必要とするものと考えられる。

(本実験結果の一部は昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会において講演)

屈折率の測定と化学分析には当所林 宏技官の協力を得たことをここに記して感謝したい。また本研究に対し助言をいただいた名古屋大学野田稲吉教授ならびに中 重治助教授に深く感謝の意を表する。