



Title	非晶質希土類複合酸化物に関する研究
Author(s)	央戸, 統悦
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1905
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士學位論文

非晶質希土類複合酸化物に関する研究

矢 戸 統 悦

昭和 53 年

()

非晶質希土類複合酸化物

に関する研究

奥戸統悦

目 次

	緒言	1
第1章	予備考察	6
1.1	非晶質	6
1.2	高速急冷法による非晶質合成 に関する研究	8
1.2.1	金属, 合金系非晶質	12
1.2.2	酸化物系非晶質	16
第2章	急冷装置および高速急冷装置 の開発	25
2.1	金属, 合金用高速急冷装置	25
2.2	酸化物系非晶質合成用急冷装 置および高速急冷装置の開発	29
2.3	冷却速度の評価	41

第3章	急冷装置による新しい希土類 複合酸化物の合成	46
3.1	実験方法	46
3.1.1	試料の合成	46
3.1.2	X線粉末回折測定	47
3.1.3	化学分析	49
3.2	実験結果および考察	49
3.3	結論	67

第4章	高速急冷法による高融点希土 類複合酸化物非晶質の合成	70
4.1	実験方法	71
4.1.1	試料の合成	71
4.1.2	偏光顕微鏡観察	73
4.1.3	透過電子顕微鏡観察	73
4.1.4	X線粉末回折測定	73
4.1.5	熱分析	74
4.1.6	磁気測定	75
4.1.7	化学分析	77

4.2	実験結果	78
4.2.1	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系	78
4.2.2	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系	116
4.2.3	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系	126
4.2.4	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系	142
4.2.5	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系	154
4.2.6	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系	165
4.3	考察	170
4.4	結論	189

第5章	高速急冷法による希土類三元 ホウ化物非晶質の合成	196
5.1	実験方法	196
5.1.1	試料の合成	196
5.1.2	示差熱分析	198
5.1.3	X線粉末回折測定	198
5.1.4	硬度測定	199
5.1.5	電気抵抗測定	200

緒言

近年材料科学および基礎科学の分野で非晶質の研究が盛んに行なわれており酸化物系、カルコージェン元素系、金属および合金系に関する多数の研究報告がなされている。

酸化物系を対象とした研究は特に古くから行なわれてきたがそのほとんどは B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 などの網目形成酸化物 (Network formers, NWF) を骨格とするものである。

ところで最近 Stanworth は単一酸化物の非晶質化の難易の程度を酸化物を構成する陽性元素の原子半径および電気陰性度と関連づけて考察しているが、その中で希土類酸化物 (Ln_2O_3) は最も非晶質化の困難な酸化物として位置づけられている。

希土類元素とは周期律表上第Ⅲ亜族に属する原子番号が 57 の La から 71 の Lu までの

いわゆるランタニド系列の15元素である。希土類元素の原子半径や陽イオン半径はいわゆるランタニド収縮則に従って連続的に変化することが知られている。また希土類元素の物理的性質は主として4f軌道の電子の充填度に特徴づけられ光学的、磁氣的にすぐれた性質を示す希土類化合物が多数見出されている。

著者は新しい材料開発の見地から、特に非晶質の得難い希土類酸化物を含む複合酸化物系を非晶質化の対象とした。ここで対象とした複合酸化物系はNWFを含まず極めて高融点であるため通常の方法では決して非晶質化できないものである。このため著者は高速急冷法による非晶質化を計画した。金属および合金系の高速急冷法による非晶質化の研究が最近盛んに行なわれておりこのための高速急冷装置が多数開発されている。しかし高融点酸化物を高速急冷して非晶質化する研究はまだ緒についたばかりであり装置もほとんど開発されていないのが現状である。

本研究の目的はまず高融点酸化物を非晶質化するのに適した高速急冷装置を開発し、これまで非晶質化が困難とされていた希土類複合酸化物系の非晶質を得ることである。希土類複合酸化物系の非晶質化範囲および得られた非晶質を加熱した際の結晶化過程に伴う相変化も希土類元素のイオン半径および相手の陽性元素のイオン半径に注目し結晶化学的に調べる。

まず第1章において本論文全体の理解を深める目的で予備考察を行なう。

第2章では本研究を行なう目的で開発したアークプラズマ炎あるいはレーザー光を試料の溶融熱源とする1種類の急冷装置および3種類の高速急冷装置について述べ、これらの装置の冷却速度を検討する。

第3章では $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系溶融体を約 $10^3\text{ }^\circ\text{C sec}^{-1}$ で急冷することにより得られた結果について述べる。この冷却速度では非晶質化は達成できないが、固相反応で得られていない

新しい化合物が得られた。これらの化合物の結晶構造を明らかにし更に高温における相関係について述べる。

第4章では約 $10^6 \sim 10^7$ および約 $10^7 \sim 10^8$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ の高速急冷条件下で $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ の6種類の希土類複合酸化物系で非晶質を得た結果について述べる。まず非晶質化範囲について述べ、更に非晶質の結晶化過程を示差熱分析, X線回折, 電子顕微鏡観察により調べた結果について示す。更に結晶化過程で観測された新しい準安定相の結晶構造を明らかにする。 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では結晶化過程を温度に対する磁化の変化の面からも調べたのでその結果について述べる。この章の最後において6種類の希土類複合酸化物系の非晶質化範囲, 得られた非晶質の結晶化過程を希土類元素のイオン半径および相手の陽性元素のイオン半径との関連から考察する。

更に第5章では酸化物以外の系として, や

はり非晶質化の困難な希土類三元ホウ化物を選び約 $10^7 \sim 10^8$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ で高速急冷することにより得られた結果について述べる。非晶質の結晶化過程を示差熱分析，X線回折，硬度測定，電気伝導度測定により調べた結果について述べる。

最後に第6章で本実験全体の結果を総括する。

第 1 章 予備考察

1.1 非晶質

溶融法によりガラスが得られる化合物は表 1-1 に示すように多数知られている⁽¹⁾。更に最近では非溶融法による新しいガラスも得られている^{(2)~(5)}。1945年の ASTM (American Society for Testing and Materials) の定義によれば、「ガラスとは無機化合物を均一に溶融し結晶の晶出なしに冷却固化させたものであり、固くてもろく割った場合に貝殻状割れ目の観察されるもの」とある。当時ガラスとは網目形成酸化物を主成分とするものであった。この定義がなされてから 30 年以上経過した今日では高速急冷法により金属や合金の非晶質も得られるに至っている。従って現在ではより幅広い観点から非晶質状態を定義する必要が

表 1-1 溶融を経てガラスの得られる元素および化合物の例⁽¹⁾

元素または化合物	物質例
元 素	S, Se, Te, P など
酸 化 物	P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 など
硫 化 物	Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Sb などの硫化物
セレン化物	Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te などのセレン化物
テルル化物	Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Ge などのテルル化物
ハロゲン化物	BeF_2 , AlF_3 , $ZnCl_2$, $AgCl$, PbI_2 など
硝 酸 塩	KNO_3 - $Mg(NO_3)_2$ など
炭 酸 塩	K_2CO_3 - $MgCO_3$ など
硫 酸 塩	Tl_2SO_4 , $KHSO_4$ など
リン 酸 塩	} 多 数 例
ホウ 酸 塩	
ケイ 酸 塩	

生じてきている。

本論文では以下の5つの条件を満足するものを非晶質と定義した。

- 1) 目で見て透明であり結晶相による白濁のないこと,
- 2) 偏光顕微鏡像が光学的等方性を示すこと,
- 3) 電子顕微鏡明視野像に析出物, 粒界などの結晶質相による像の認められないこと,
- 4) 電子線回折像, X線回折像がハロー像であること,
- 5) DTA測定で, 結晶化による明瞭な発熱ピークの存在すること,

1.2 高速急冷法による非晶質合成に関する研究

種々の化合物間には非晶質化し易さの程度において順位が存在する。P.T. Sargeant and

R. Roy⁽⁶⁾ によれば以下が非晶質を形成し易い化合物の条件である。

- 1) 融点が高いこと,
 - 2) 拡散種の体積が大きいこと,
 - 3) 融点における粘性が大であること,
- 更に外的条件として,
- 4) 溶融体を高速で冷却すること,
- が非晶質形成を助長することになる。1)~3)の条件はいずれも化合物を構成する原子および分子間の化学結合力に関係しており、^{(7)~(11)}溶融体を冷却する際の結晶化速度に影響を及ぼす。

融点 T_m よりわずかに低温の過冷却液体の結晶化速度はその温度での粘度 η に逆比例することが知られている。 T_m における η が大きいほど結晶化し難く非晶質形成に有利である。例えば極めて非晶質化し易い網目形成酸化物 (NWF) と極めて非晶質化し難い網目修飾酸化物 (NWM) の $\eta - T_m/T$ の関係は図 1-1 のようである⁽¹²⁾。Condon⁽¹³⁾ は溶融体を冷却して

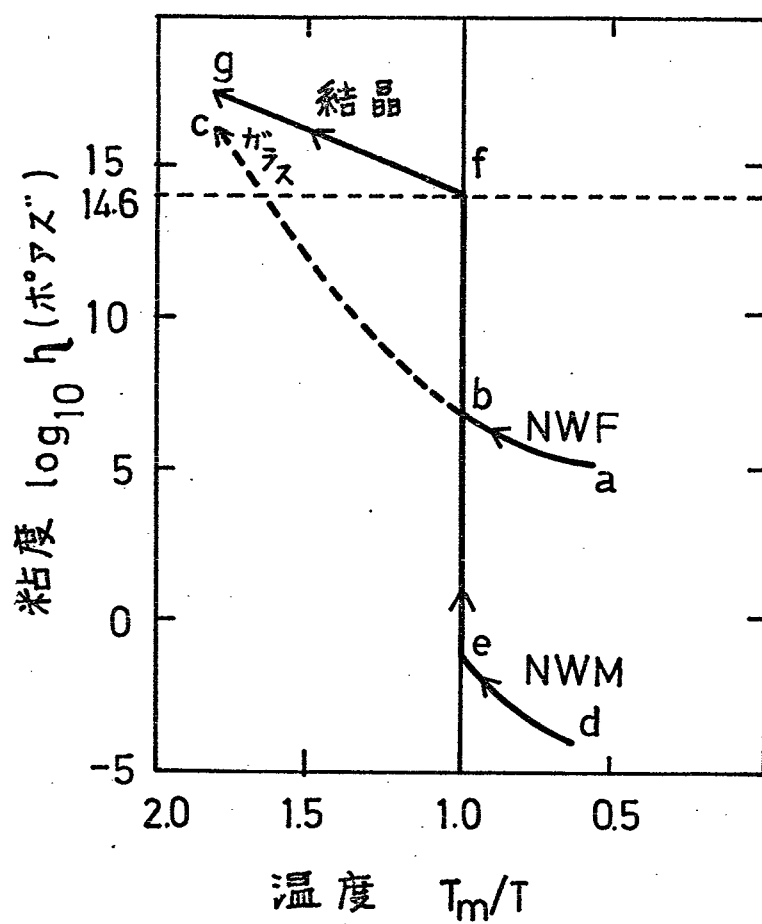


図1-1 NWF および NWM の粘度—温度曲線⁽¹²⁾

いく過程で粘度が $10^{14.6}$ ポイズを越えた物質を固体とすると定義したがこの値を図 1-1 に示す。この場合の固体には結晶質固体と非晶質固体とが含まれる。ところで図 1-1 よりわかるとおり NWF の場合溶融体を冷却していくと粘度は $a \rightarrow b \rightarrow c$ の曲線上を変化して過冷却状態となり自由エネルギーが凍結されて非晶質が得られる。しかし NWM の場合粘度は $d \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow g$ のように $T_m/T = 1.0$ を境に不連続に変化して結晶化する。

ところで NWM のように結晶化速度が大きい物質の場合でもこれを上回る冷却速度で溶融体を冷却すれば原理的には非晶質化が可能となるはずである。すなわち液体—固体の遷移温度で粘度が不連続に変化しないように充分な高速で冷却し過冷却状態を得るわけである。これは既に述べた P. T. Sargeant and R. Roy が示した非晶質化の 4 条件のうちの外的条件の冷却速度を極端に大きくすることである。

本研究はこのような高速急冷の考えに基づ

く非晶質合成に関するものである。本研究で扱う希土類複合酸化物系はいずれも NWF を含まない系であり溶融体の粘度が極めて低く、従って高速急冷法による非晶質化を計画した。

高速急冷法による非晶質合成の研究は金属、合金系の方が先行しており酸化物系への適用は比較的新しい。高速急冷法に関するこれまでの研究の経過と現状を要約して述べる。

1.2.1 金属および合金系非晶質

物質を高温から冷却する方法として気体を吹きつける方法や液体中へ投入する方法があるがこれらの方法では冷却速度は $10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以下である。この桁の冷却速度では非晶質化可能な系および組成は限られる。これ以上の冷却速度を得るためには高速急冷のための装置を設計する必要がある。金属、合金系用の高速急冷装置の開発、改良は 1960～1970 年の間になされほぼ完成した。ローラー法⁽⁴⁾,

ピストン・アンビル法⁽¹⁵⁾、GUN (スプラット)
法⁽¹⁶⁾、回転円筒法⁽¹⁷⁾、トーション・カタパルト法⁽¹⁸⁾
などの装置がある。これらの装置は試料を溶
融する部分と、溶融した試料を高速急冷する
部分とから成り立っている。電熱線や高周波
誘導加熱用コイルを用いて試料を溶融しこれ
を金属板上に吹きつける方法、2枚の金属板
で挟み込む方法、金属製の二本のローラーで
絞り出す方法などがとられている。得られる
試料の厚さは各方法により異なるが $0.5 \sim 100$
 μm である。また冷却速度は $10^5 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$
である。冷却速度は基本的には冷却用金属板
の種類、金属板と溶融試料の接触性、出来上
りの試料の厚さに左右される⁽¹⁹⁾。冷却速度の測
定方法としては冷却板に熱電対を取りつける
方法⁽²⁰⁾、高速度カメラを用いる方法⁽²⁰⁾、Cu-Zr 共
晶合金などを高速急冷し凝固組織を電子顕微
鏡観察し二次デンドライトの間隔から求める
方法⁽²¹⁾ などがある。高速急冷装置の構成およ
び冷却速度の算定に関しては第2章で述べる。

1960 年に P. Duwez⁽²²⁾ らが Au-Si 共晶合金融液を GUN 法により高速急冷し非晶質化したのを最初として、その後金属、合金系の多数の非晶質化例が報告されている。これらを表 1-2⁽²³⁾ に示す。表 1-2 からわかるとおり高速急冷で非晶質状態が得られるのは遷移金属あるいは貴金属の合金、金属-半金属 (~20 原子%) の組合せの合金の場合が多い。多くの場合これら合金の非晶質化範囲は状態図上の共晶組成に一致している。金属、合金非晶質に関する構造および熱的、電気的、磁氣的、力学的性質の研究が行なわれてきている^{(24)~(28)}。また組成の違いあるいは冷却速度の違いにより非晶質が得られない場合でも固溶限の拡大(過飽和固溶体)⁽²⁹⁾ や準安定相の形成^{(30), (31)} などの興味ある結果が報告されてきている。

結晶質の金属、合金の諸特性がほぼ解明されつつある現在、非晶質の金属や合金を得その性質を調べることに多数の研究者の努力が傾けられている。

表1-2 高速急冷法で非晶質化する金属,合金系

金属または合金系	非晶質化範囲(原子%)
Ge, Te, B	pure
$\text{Mn}_{100-x}\text{Si}_x$	23 ~ 28
$\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$	33 ~ 78
$\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$	8.6 ~ 26.2
$\text{Ni}_{100-x}\text{Ta}_x$	35 ~ 45
$\text{Pd}_{100-x}\text{Ge}_x$	18 ~ 20
$\text{Pd}_{100-x}\text{Si}_x$	15 ~ 23
$\text{Pd}_x\text{Au}_y\text{Si}_z$	$x = 68 \sim 81$ $y = 4 \sim 12$ $z = 15 \sim 20$
$\text{Au}_{100-x}\text{Si}_x$	18.6 ~ 30
$\text{Fe}_x\text{P}_y\text{C}_z$	$x = 75 \sim 81$ $y = 10 \sim 16$ $z = 5 \sim 9$
$\text{Pt}_{100-x}\text{Ge}_x$	17 ~ 30

1.2.2 酸化物系非晶質

酸化物系へ高速急冷法を適用した研究例を表 1-3 に示す。まず P.T. Sarjeant and R. Roy⁽³²⁾ は単一酸化物の高速急冷を試みた。高速急冷装置として GUN などを用い、冷却用基板として普通のガラス板、石英ガラス板、白金薄板その他を用いた。冷却速度の正確な記述はないが最も速度の大きい GUN 法では $10^6 \sim 10^7$ °C·sec⁻¹ に達すると思われる。彼らは各種の酸化物の中で V_2O_5 , TeO_2 , MoO_3 および WO_3 の非晶質を得、また新しい準安定相 δ - Ta_2O_5 (Ta_2O_5 の高温相) を得た。彼らは更に複合酸化物系として $MgO-Al_2O_3$ 系を GUN 法により高速急冷した⁽³³⁾。この結果非晶質形成はなかったが 0~80 モル% MgO の広い組成領域でスピネル相が観測された。これまで 45 モル% MgO までがスピネル相の固溶限界とされており、これを越えるとペリクレーズ相が現れ

表1-3 酸化物系の高速急冷に関する実験例

酸化物	高速急冷装置 (冷却速度 : $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$)	発表者	発表年	文献
MoO_3 , WO_3 , TeO_2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{TiO}_2$	Splat($10^6 \sim 10^7$ possible)	P.T.Sarjeant and R.Roy	1967 ~	32, 33, 34
Ln_2O_3 — Al_2O_3 Ga_2O_3 TiO_2 他	Plasma·impact($10^6 \sim 10^7$) Laser·impact($10^7 \sim 10^8$)	著者	1973 ~	著者発表論文 1 ~ 14
$\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Splat($10^6 \sim 10^8$)	P.Kantor	1973	35
$\text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$	Roller(10^5)	T.Suzuki and A.M.Anthony	1974	36
$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$	Piston·Anvil(10^5)	M.Foex	1975	37
$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	Piston·Anvil(10^5)	M.Yoshimura	1977	38

ることが知られている⁽³⁹⁾ことから，高速急冷によりスピネル相の固溶限の拡大が確認された。彼らはこの他に $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系⁽³⁴⁾をスプラット法により高速急冷して TiO_2 38~87モル%の領域で非晶質を得た。 TiO_2 50モル%の非晶質の赤外線吸収スペクトルを測定したところ Ti^{4+} には6配位の他に4配位の状態があることがわかったと報告している。

P. Kantorら⁽³⁵⁾はGUN法(冷却速度： $10^7 \sim 10^8$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$)により $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ ， $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ の5つの系で非晶質を得，非晶質化領域を報告した。T. Suzuki and A.M. Anthony⁽³⁶⁾はローラー法(冷却速度： 10^5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$)を用いて $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ， $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ その他50に余る二元酸化物系の非晶質化の可否を調べた。正確な非晶質化範囲は調べなかった。彼らは複合酸化物系の陽イオン同士の半径比が大きいときおよび陽イオンの平均酸素配位数の大きいとき非晶質化が容易であるとしてい

る。特に希土類元素に関係した論文として、M. Foex ら⁽³⁷⁾は CeO_2 30モル% - La_2O_3 70モル%より成る複合酸化物をピストン・アンビル法（冷却速度： $10^5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ ）により高速急冷した。非晶質化は達成できなかったが得られた試料は熱的、機械的歪を受けて出発時の結晶相とは異なった。得られた試料を空气中で $1500\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した結果、六方晶系を有する新しい化合物相が現れたとしている。M. Yoshimura ら⁽³⁸⁾は La_2O_3 - WO_3 系をピストン・アンビル法により高速急冷した。 WO_3 が約 70~85モル%のとき非晶質が得られるとしている。

以上酸化物系を対象とした高速急冷の研究例を述べてきた。金属、合金系の分野に比較して約 10年遅れて研究が始められたこともあり現在高融点複合酸化物系の非晶質化範囲が調べられている段階である。得られた非晶質の物性に関してはまだほとんど発表されていない。特に希土類元素を含む複合酸化物系を

対象とした研究例は少なく，相手の酸化物も非晶質形成能の大きい WO_3 などに限られている。

著者は 1972 年に酸化物系の高速急冷に関する実験に着手した。まず高融点酸化物を急冷するのに適した装置を 1 種類，高速急冷するのに適した装置を 3 種類独自に開発した。前述のように多数の研究者達の努力により金属，合金系非晶質合成用の高速急冷装置が開発されてきている。著者らの開発した急冷装置および高速急冷装置の基本的構造は金属，合金系の場合と同じであるが高融点酸化物を対象とするための溶融方法を最も創意工夫した。これまでの P. Duwez らの方法^{(14)~(18)}では黒鉛や高融点金属の容器に試料を設置してこれを抵抗加熱して溶融している。これらの方法では試料が融解するまでに時間がかかること，融液の対流が生じにくく均質な試料が得られにくいこと，容器からの不純物の混入が大であること，高融点化合物を溶融できないなどの

問題があつた。著者は試料を溶融する熱源として瞬間的に 1500°C 以上の高温が得られるアルゴン・アーケプラズマ炎および炭酸ガス・レーザー光を用いた。効率的に水冷されたアンビル上に試料を設置して溶融する方法をとつた。この結果、短時間にしかも不純物の混入が少なく高融点酸化物を溶融することが可能となつた。高速急冷部分にはローラー、ピストン・アンビルを用いた。1種類の急冷装置と3種類の高速急冷装置を使い分けることにより $\sim 10^3$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ から $\sim 10^8$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ の冷却速度を任意に選択できるようにした。

これらの装置のうち特に $10^6 \sim 10^8$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ の冷却速度を有する高速急冷装置を用いて Ln_2O_3 - Al_2O_3 , Ln_2O_3 - Ga_2O_3 , Ln_2O_3 - Fe_2O_3 , Ln_2O_3 - TiO_2 , Ln_2O_3 - Nb_2O_5 , Ln_2O_3 - Ta_2O_5 の6種類の希土類複合酸化物系で非晶質を得た。これらの系は網目形成酸化物, NWF を含まない系である。

本論文ではまず高融点酸化物系の非晶質化

に適した高速急冷装置の開発について述べる。
更にこれらの装置を用いることにより得られ
る希土類複合酸化物系非晶質の非晶質化範囲、
非晶質の結晶化過程を非晶質を構成する希土
類元素および相手の陽性元素のイオン半径比
に注目して調べる。

- (1) R.H. Doremus: Glass Sci., 12, John Wiley & Sons (1973).
- (2) H. Dislich: Angew. Chem., 83, 428 (1971).
- (3) K. Kamiya, S. Sakka and I. Yamanaka: Proc. 10th Int. Conf. Glass, 13, 44 (1974).
- (4) W. Primak: Phys. Rev., 110, 1240 (1958).
- (5) P.S. De carli and J.C. Jamieson: J. Chem. Phys., 31, 1675 (1959).
- (6) P.T. Sarjeant and R. Roy: Mat. Res. Bull., 3, 265 (1968).
- (7) W.H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- (8) A. Dietzel: Z. Elektrochemie, 48, 8 (1942).
- (9) J.E. Stanworth: J. Soc. Glass Tech., 30, 56 (1946).
- (10) K.H. Sun: J. Am. Ceram. Soc., 30, 277 (1947).
- (11) 今岡稔:「窯協誌」 69, 282 (1961)
- (12) D. Turnbull and M.H. Cohen: Modern Aspects of the Vitreous State, I(J.D. Mackenzie ed.) 38, Butterworths (1960).
- (13) E.U. Condon: Am. J. Phys., 22, 43 (1954).
- (14) H.S. Chen and C.E. Miller: Rev. Sci. Instrum., 41, 1237 (1970).
- (15) P. Pietrokowsky: Rev. Sci. Instrum., 34, 334 (1963).
- (16) P. Duwez and R.H. Willens: Trans. AIME 227, 362 (1963).
- (17) R. Pond, Jr and R. Maddin: Trans. AIME 245, 2475 (1969).
- (18) R. Roberge and H. Herman: Mat. Sci. Eng., 3, 62 (1968/69).
- (19) R.C. Ruhl: Mat. Sci. Eng., 1, 313 (1967).
- (20) P. Predecki: A.W. Mullendore and N.J. Grent: Trans AIME 233, 1581 (1965).
- (21) V.K. Sarin and N.J. Grant: Met Trans., 3, 875 (1972).
- (22) W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez: Nature, 187, 869 (1960).

- (23) S. Takayama: J. Mat. Sci., 11, 164 (1976).
- (24) P. Duwez: Trans. ASM., 60, 607 (1967).
- (25) T. Masumoto and R. Maddin: Mat. Sci. Eng., 19, 1 (1975).
- (26) Y. Waseda, H. Okazaki, and T. Masumoto: J. Mat. Sci., 12, 1927 (1977).
- (27) 長谷川龍介: 固体物理, 5, 63 (1970)
- (28) Proceedings of the International Symposium on Amorphous Magnetism (Ed. by H.O. Hooper and A.M. de Graaf) p.443 (1973).
- (29) S. Nagakura, S. Toyama and S. Oketani: Acta Meta., 14, 73 (1966).
- (30) C. Suryanarayana, J. Less-Common Metals, 35, 347 (1974).
- (31) H. Jones: Rep. Prog. Phys., 36, 1425 (1973).
- (32) P.T. Sarjeant and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., 50, No.10, 500 (1967).
- (33) P.T. Sarjeant and R. Roy: J. Appl. Phys., 38, No.11, 4540 (1967).
- (34) P.T. Sarjeant and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., 52, No.1, 57 (1969).
- (35) P. Kantor, A. Revcolevschi, and R. Collongues: J. Mat. Sci., 8, 1359 (1973).
- (36) T. Suzuki and A.M. Anthony: Mat. Res. Bull. 9, 745 (1974).
- (37) M. Foex, F. Sibieude, A. Rouanet and D. Hernandez: J. Mat. Sci., 10, 1255 (1975).
- (38) M. Yoshimura, J. Coutures and M. Foex: J. Mat. Sci., 12, 415 (1977).
- (39) A.M. Alper, R.N. McNally, P.G. Ribbe, and R.C. Doman: J. Am. Ceram. Soc., 45, No.6, 264 (1962).

第 2 章 急冷装置および高速急冷装置の開発

高融点酸化物非晶質を得る目的で開発した 1 種類の急冷装置および 3 種類の高速急冷装置について述べ、冷却速度の検討を行なった。

2.1 金属，合金用高速急冷装置

溶融体を高速急冷して非晶質化する装置に関する報告はいくつかなされているがこれらはいずれも金属または合金の非晶質を得る目的で開発されたものである。これらに関して簡単にふれておく。まず Roller 法⁽¹⁾における装置の概略を図 2-1 に示す。図 2-1 からわかるとおり高速 (~ 3000 rpm) で回転する 2 本のローラー間に溶融試料を落下させ板状の非晶質金属として紋り出すものである。この装置

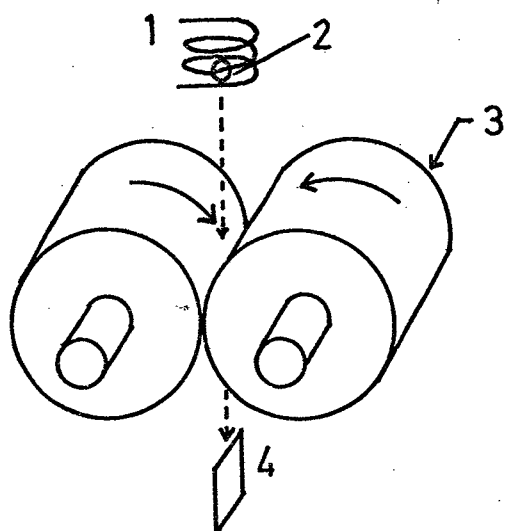


図 2.1 Roller 装置

- 1 ヒーター
- 2 試料
- 3 ローラー
- 4 非晶質合金

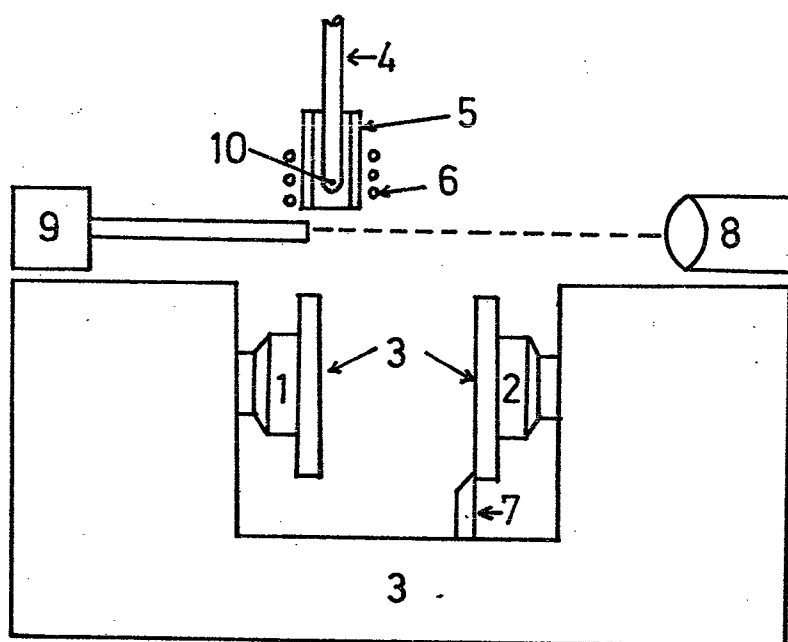


図 2.2 Piston-Anvil 装置

- 1 アンビル(固定)
- 2 ピストン(移動)
- 3 銅製支持台
- 4 透明石英管
- 5 サセフタ
- 6 高周波ワークコイル
- 7 ストッパー
- 8 光源
- 9 光電セル
- 10 試料

の冷却速度は $\sim 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ とされている。次に図 2-2 に Piston-Anvil 法⁽²⁾ における装置を示す。底部に小さい穴のある透明石英管 4 中に試料 10 を入れサセフタ 5 を介して高周波誘導加熱し 4 の上端より気圧をかけ溶融試料を落下させる。8, 9 間の光路を溶融試料が通過する時光電セル出力が、遅延回路の組み込まれたストッパー 7 を動作させピストン 2 がアンビル 1 を打撃し両者間に溶融試料を挟み込み冷却するものである。この装置の冷却速度は $10^6 \sim 10^7 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ とされている。図 2-3 は GUN 法⁽³⁾ (Splat 法ともいう) における装置である。7 の位置の試料を高周波誘導加熱により溶融したのち高圧室 1 にヘリウムガスを送り込み約 60 気圧でマイラー膜 2 を破り液体試料を約 $360 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ の速度で銅板の上に打ち出すものである。この装置の冷却速度は $10^6 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ とされている。

以上述べた 3 種類の装置を用いることにより各種の金属または合金の非晶質を得ること

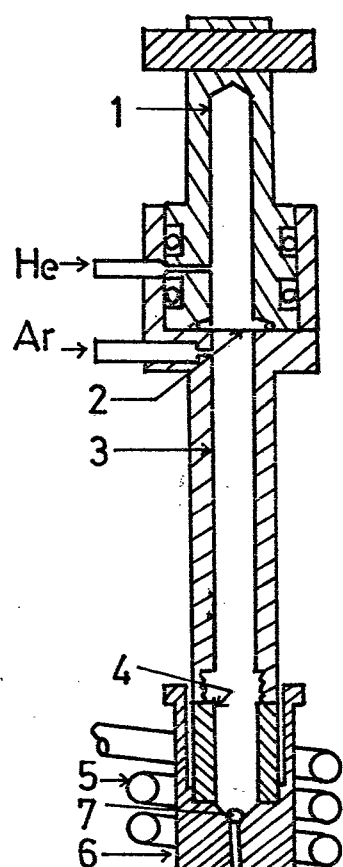


図2・3

GUN 装置

- 1 高圧室
- 2 マイラー膜
- 3 低圧室
- 4 タンタル管
- 5 高周波コイル
- 6 グラファイトるつぼ
- 7 試料

ができる。しかし研究対象とされてきた金属または合金の融点は一様に低い。例えば Au-Si 系⁽⁴⁾、Pd-Si 系⁽⁵⁾における共晶組成はこれまで述べてきたいずれの装置でも非晶質化が可能であるが前者の共晶温度(融点)は 370°C 、後者では 760°C といずれも比較的低温である。

2.2 酸化物系非晶質合成用急冷装置および高速急冷装置の開発

本研究では高融点複合酸化物(融点 $1400^{\circ}\sim 2000^{\circ}\text{C}$)を非晶質化することを目的としているため独自の装置を開発した。装置の開発に当り最も注意したのは加熱源であり瞬間的に高温あるいは超高温の得られるアークプラズマ炎あるいは炭酸ガスレーザー光を用いた。これらの熱源を本研究のような実験に用いるのは新しい試みである。試料支持台は効率的に水冷された銅ブロックで統一した。開発した1種類の急冷装置および3種類的高速急冷

装置について以下に述べる。

まず Plasma-quenching 装置を図 2-4 に示す。試料台 7 は効率的に水冷された銅ブロックとし熱源として リンデ社製 LPS 15/50 H 型 (容量 8 kVA) アークプラズマ発生装置を使用した。ノズルに供給する インナーガスとしては アルゴンガスを, シールドガスとしては 4% 水素入り アルゴンガスを用いた。アークプラズマ発生装置の直流電流設定ダイヤルを操作することにより $1000^{\circ}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度を設定できる。試料は溶融状態では表面張力により完全に球状となりアークプラズマ炎中で回転する。このような状態で電源を切り水冷された試料台の吸熱作用により試料の急冷を行なうものである。従って最終的に得られる試料は球体 (2~3 mm 径) である。光高温計, 熱電対を用いることにより本装置の冷却速度を実測したところ $\sim 10^3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ であった。

図 2-5 は Plasma-roller quenching 装置である。既に述べた如く金属, 合金系において非

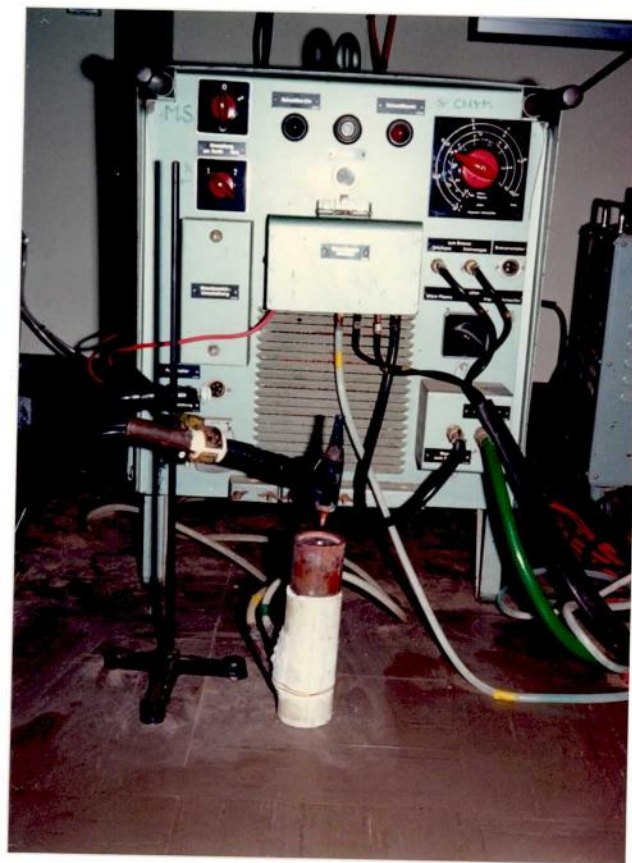
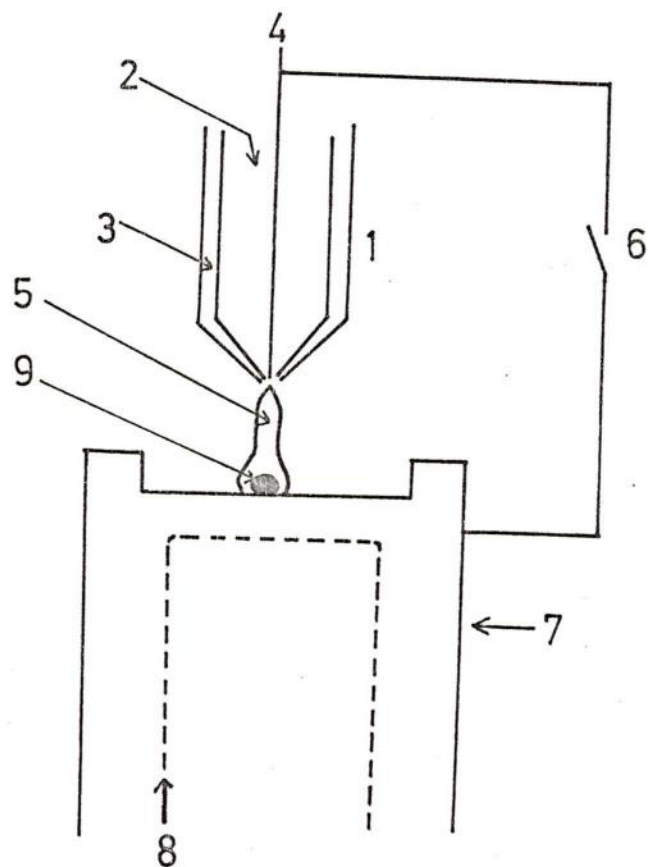


図 2.4 Plasma quenching 装置

- | | |
|---------------|------------|
| 1 プラズマ ノズル | 6 電源スイッチ |
| 2 インナー ガス | 7 銅製試料台(+) |
| 3 シールド ガス | 8 冷却水 |
| 4 タングステン電極(-) | 9 試料 |
| 5 プラズマ フレーム | |

晶質合成用として高速回転するローラーを用いる方法は確立されているがここに示す装置は高融点酸化物非晶質を合成するためのものである。二本のローラーは銅製でその径は50 mmあり、向い合せに任意(5~100 kg)の圧力が加えられるようになっていて、回転速度は50~5000 rpmの範囲で変化させることができる。熱源としてエバラ社のPCW-100E型プラズマ発生装置(容量10 kVA)を使用した。加熱に際して1000°~3000°cの範囲で温度を設定できる。水冷された銅製試料支持台4,4'の中心部の逆円錐状くぼみの銅ハース2の中に試料1を置いたのちプラズマトーチ3により熔融する。ストッパー5を解放しスプリング6の力により一方の試料支持台4を矢印方向へ引き熔融試料を高速回転している銅製ローラー7に巻き込み冷却しリボン状試料として受皿8上に落す。本装置により得られる試料は幅約5 mm, 厚さ約10 μ m, 長さ約100 mmのリボン体である。本装置の冷却速

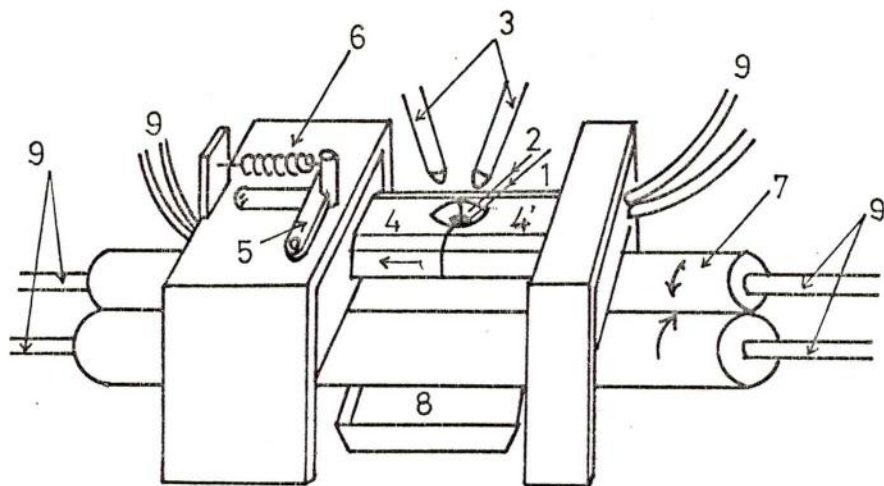
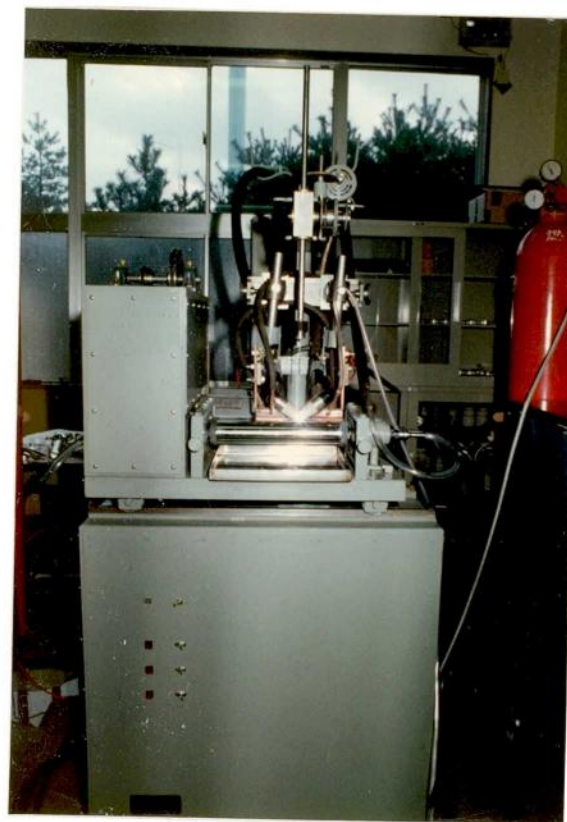


図 2-5 Plasma-roller quenching 装置

- 1 試料ペレット
- 2 銅ハース
- 3 プラズマ ノズル
- 4 銅製 試料支持台(移動)
- 4' 銅製 試料支持台(固定)
- 5 ストッパー
- 6 スプリング
- 7 銅製 ロール
- 8 受皿
- 9 冷却水



度は次のように算出した⁽¹⁾。下式で求まる冷却速度は厳密な値ではなく，ここでは析の見積りを目的とした。

$$T = \Delta T / \Delta t \approx (T_t - T_g) / \Delta t \quad (\text{式2.1})$$

ここで，

T_t : 試料溶融温度 ($^{\circ}\text{C}$)

T_g : ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)

Δt : 液体試料とローラーの接触時間 (Sec.)

例えば $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ を試料とした場合，直径 50 mm のローラーを用いて 3000 rpm で回転させた時 10 mm 長のリボン状試料が得られた。

$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ の融点は 1300°C であり得られた非晶質のガラス転移温度は DTA 測定の結果 680°C であった。従って，

$$T \approx (1400 - 680) / 1.3 \times 10^{-3} = 5.5 \times 10^5 (^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}^{-1})$$

となる。このように本装置の冷却速度はそれほど高くないので非晶質化できる酸化物系は限られる。しかし一度に大量の非晶質が得られる特徴がある。

図 2-6 は Plasma-impact quenching 装置である。試料支持台 4 は水冷された銅製ブロックであり熱源はリンデ社の LPS 15/50 H 型アーケプラズマ発生装置を使用した。加熱温度は $1000^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$ の間に設定できる。図中 2 は銅製ピストンを, 3 は銅製アンビルを示す。打撃の原動力は 5 のスプリングの力である。6 のストッパーは電磁リレーに接続しておりスイッチで動作する。プラズマトーチ 1 により加熱され $1 \sim 2 \text{ mm}$ 径に球状化した試料 9 をピストン 2 により矢印方向へ打撃しアンビル 3 との間に挟み込み冷却する。この装置により得られる試料は短軸約 5 mm , 長軸約 10 mm の楕円形で厚さ約 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の薄片である。本装置の冷却速度の桁を前述の(式 2-1)を用いて見積った。本装置の場合 Δt はピストンに

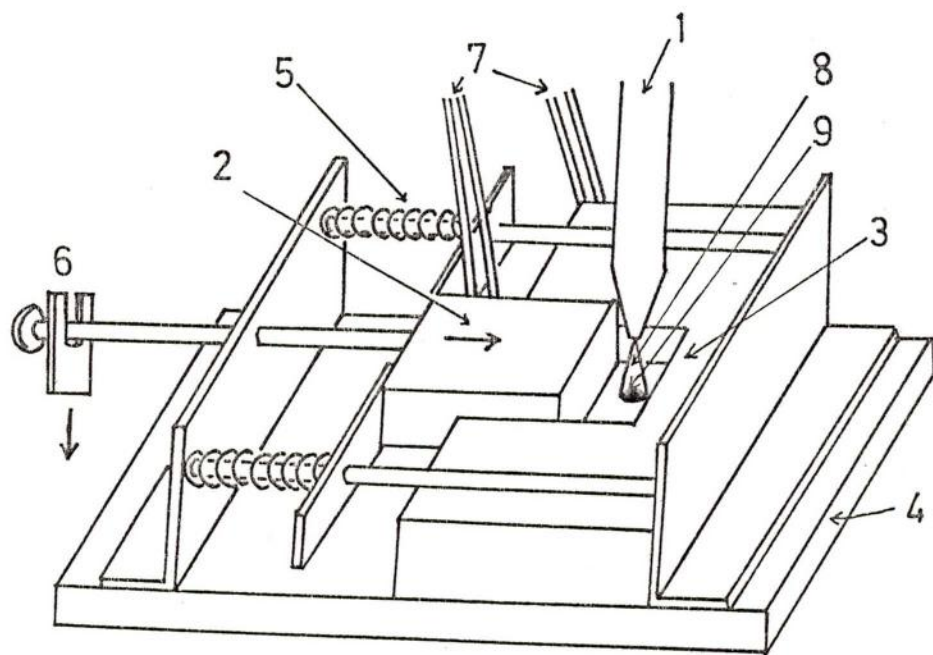


図 2.6 Plasma-impact quenching 装置

- 1 プラズマ ノズル
- 2 ピストン
- 3 アンビル
- 4 試料支持台
- 5 スプリング
- 6 ストッパー
- 7 冷却水
- 8 プラズマ炎
- 9 試料



より溶融試料が移動しアンビルに打撃されるまでに要する時間を示す。アンビルから 5 mm 離れた位置に試料を設置して溶融後 $100 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ の速度でアンビルにピストンを打撃する場合 $\Delta t = 5 \times 10^{-5} \text{ sec}$ である。やはり $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ を試料の例にとると冷却速度は、

$$T \approx (1400 - 680) / 5 \times 10^{-5} = 1.4 \times 10^7 (^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1})$$

となる。本装置においては 1 回ごとの操作で得られる試料の量は少ないが冷却速度が大きいために多種の酸化物系を非晶質化できる。

図 2-7 は Laser-impact quenching 装置である。試料台は水冷された銅製ブロックでありアンビル 5 を兼ねている。熱源として炭酸ガスレーザー光 (波長 $10.6 \mu\text{m}$) を用いた。レーザー光 1 をゲルマニウムレンズ 2 で収束焦光させ試料 12 を溶融後ピストン 5 で打撃しアンビル 6 との間に挟み込み冷却するものである。本体はのぞき窓付きのバルジヤー型鋼製

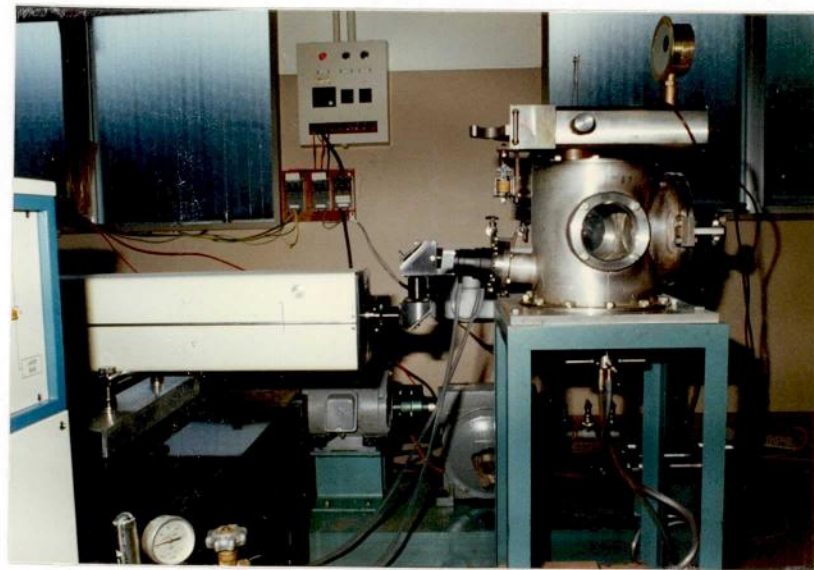
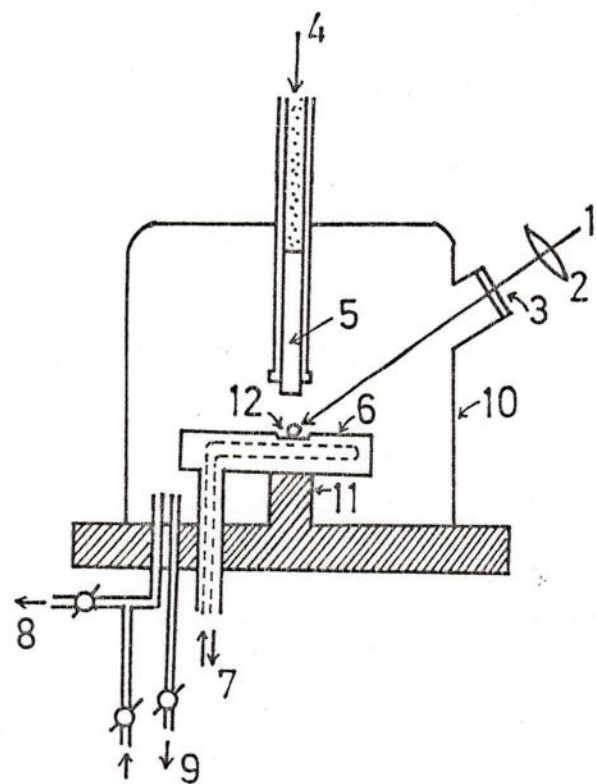


図 2.7 Laser-impact quenching 装置

- | | |
|-------------|------------|
| 1 レーザー光 | 7 冷却水 |
| 2 ケルマニウムレンズ | 8 真空引口 |
| 3 ケルマニウム窓 | 9 不活性ガス |
| 4 空気圧 | 10 鋼製容器 |
| 5 ピストン | 11 アンビル支持台 |
| 6 アンビル | 12 試料 |

容器であり必要に応じ 8,9 の真空系を通じて容器内を不活性ガスで満たすことができる。炭酸ガスレーザー発振装置は日本電子株式会社に製造を依頼した。封入ガスとして $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (1:2:7 のモル比) を用いており発振出力 250 W, 発振波長 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ の連続発振型である。250 W のものは日本電子にとって 1 号機であった。放電維持電圧 (12~20 kV), 放電電流 (20~75 mA) を加減することにより $1000^{\circ}\sim 3500^{\circ}\text{C}$ の温度を任意に設定できる。光束径は 14 mm あり, 水冷装置のついたゲルマニウムレンズ 2 を用いて収束させた。ゲルマニウムを用いたのは純度が高く耐湿性, 熱的・機械的強度にすぐれている点を考慮したためである。 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ のレーザー光に対するゲルマニウムレンズ (1.6 mm 厚さ) の透過率は 44%, 反射率は 39%, 他が吸収である⁽⁶⁾。試料支持台兼アンビルに銅を使用したのは熱伝導度が高く冷却効率の良いことおよび $10.6\text{ }\mu\text{m}$ のレーザー光をほぼ 100% 反射しエネルギー吸収が

ないこと⁽⁷⁾を考慮したためである。本装置を用いることにより得られる試料は約20mm径の円盤状であり厚さは1~10 μ mである。アンビル上の1mm径のNd₂O₃·5Nb₂O₅試料を熔融後、100m·sec⁻¹でピストン打撃した場合を例にとり冷却速度の桁を見積った。この結果本装置の冷却速度は 7.2×10^7 °C·sec⁻¹となり10⁸の桁に近い値となった。本装置の冷却速度は著者らの開発した装置の中で最も大きい。本装置を用いることにより数多くの酸化物系の非晶質化が達成できる。また容器内をガス置換できるので酸化物系以外に硼化物、炭化物、窒化物、珪化物などの高融点化合物を対象とした非晶質化の研究に用いることができる。

以上高融点酸化物非晶質を得る目的で新たに開発した1種類の急冷装置(冷却速度:~10³°C·sec⁻¹)および3種類の高速度急冷装置(冷却速度:~10⁵, 10⁶~10⁷, 10⁷~10⁸°C·sec⁻¹)について詳しく述べた。これらの装置と既に報告されている金属または合金非晶質化用の装置の

特性を表 2-1 に示す。

2.3 冷却速度の評価

ところでこれらの装置の性能のうち最も本質的であるのは冷却速度である。表 2-1 に示すとおり著者の開発した装置以外では GUN 装置の冷却速度が $10^6 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ と幅はあるものの大きい。一般に、非晶質の断面積を一定とすれば伝熱の速さは試料の厚さに逆比例するので厚い試料ほど冷却効率が悪くなる。GUN の装置を用いて得られる非晶質の厚さは部分により $1 \sim 100 \mu\text{m}$ と幅があるが最も薄い試料部分では冷却速度 $\sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ が可能とみられる。P.T. Sarjeant and R. Roy⁽⁸⁾ は改良を加えた GUN 装置を用いて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を高速急冷した結果 $\alpha, \gamma, \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASTM card X ray No. 10-173, 10-425, 16-394) の混合相となつたと報告している。著者は表 2-1 に示した各装置を用いて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高速急冷実験を

表 2-1 非晶質合成用冷却装置と冷却速度

図 No.	冷却装置	冷却速度 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$)	備 考
2.1	Roller	$\sim 10^5$	参考文献 (1)
2.2	Piston-Anvil	$10^6 \sim 10^7$	(2)
2.3	"GUN"	$10^6 \sim 10^8$	(3)
2.4	Plasma-quenching	$\sim 10^3$	本 研 究
2.5	Plasma-roller quenching	$\sim 10^5$	
2.6	Plasma-impact quenching	$10^6 \sim 10^7$	
2.7	Laser-impact quenching	$10^7 \sim 10^8$	

表 2-2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の急冷実験結果

冷却装置	冷却速度 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$)	冷却後 アルミナ結晶系	試料外観	備考
GUN (Splat).	$10^6 \sim 10^8$	$\alpha + \gamma + \delta$	—	参考文献(8)
Plasma-quenching	$\sim 10^3$	α 単相	白色球状	本研究
Plasma-roller quenching	$\sim 10^5$	$\alpha + \gamma$	白色薄膜	
Plasma-impact quenching	$10^6 \sim 10^7$	γ 単相	半透明薄膜	
Laser-impact quenching	$10^7 \sim 10^8$	γ 単相	半透明薄膜	

行なった。この結果を表2-2に示す。表2-2よりわかるとおり冷却速度が $\sim 10^3$ の桁では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が、 $\sim 10^5$ では $\alpha, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が、 $10^6 \sim 10^8$ では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が得られた。すなわち十分な高速急冷条件下では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が単相として得られることがわかった。(9) また最近A. RevcolevschiはNiO-CaO共晶組成酸化物をPiston and Anvil装置(熱源は太陽光)を用いて高速急冷した凝固組織を電子顕微鏡観察し二次デンドライトの間隔から冷却速度を算出した結果 $2.6 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ であつたとしている。

以上の結果を総合すると著者の開発した装置のうち特にLaser-impact quenching装置およびPlasma-impact quenching装置の冷却速度は既に報告されている金属、合金系非晶質化用の装置の冷却速度に比較して劣らないものであることがわかった。

参 考 文 献

- (1) H.S. Chen and C.E. Miller: Rev. Sci. Instrum., 41, 1237 (1970)
- (2) P. Pietrokovsky: Rev. Sci. Instrum., 34, 334 (1963)
- (3) P. Duwez and R.H. Willens: Trans. AIME 227, 362 (1963)
- (4) M. Hansen: "Constitution of Binally Alloys", Mc Graw-Hill, P.103 (1958)
- (5) P.P. Elliott: "Constitution of Binally Alloys", Mc Graw-Hill, P.730 (1965)
- (6) D.E. McCarthy: Appl. Opt., 2, 591 (1963)
- (7) 工 藤 恵 栄 : 分光学的基礎物性図表, 共立, P、424 (1972)
- (8) P.T. Sarjeant and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., 50, 500 (1967)
- (9) A. Revcolevschi: J. Mat. Sci., 11, 563 (1976)

第3章 急冷装置による新しい希土類複合酸化物の合成

本研究の目的は高速急冷装置を開発して非晶質化の困難な希土類複合酸化物の非晶質を合成することにある。ここでは高速急冷装置を用いた結果について述べる前にまず冷却速度が上記装置に比べて低い急冷装置（冷却速度： $\sim 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ ）を用いた実験結果について述べる。 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ 系を急冷の対象とした。 Ln_2O_3 および Al_2O_3 は共に融点が高く高温でも分解や蒸発が起らず安定であるのでこの系を選んだ。

3.1 実験方法

3.1.1 試料の合成

出発原料として純度 99.9 % 以上, 粒度 325 メッシュ以下の Ln_2O_3 および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を空气中 800 °C で仮焼した後用いた。各種のモル比に秤量した Ln_2O_3 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合粉末を 4000 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力で成型し直径 5 mm, 厚さ 1 mm のペレットにした後抵抗炉にて大気中 1200 °C 5 時間加熱して焼結した。次に焼結体を第 2 章で述べた Plasma-quenching 装置 (図 2.4) の試料台上に設置した。焼結体をアルゴンアーケプラズマ炎にて約 10 秒間熔融し完全な球状 (2 ~ 3 mm 径) とした後電源を切り水冷された試料台からの吸熱作用で急冷 (冷却速度: $\sim 10^3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$) した。

3.1.2 X 線粉末回折測定

試料をメノウ乳鉢にて粉碎した微粉末を X 線粉末回折に用いた。半径 114.6 mm の Debye-Scherrer カメラによる回折写真および波高分析器付き NaI(Tl) シンチレーションカウンタ

を使用したディフラクトメーターによる回折図形とから結晶相の同定を行なった。回折角度の補正のために 99.999% Si 微粉末を使用した。ターゲットに銅を用い Ni フィルターを透過した $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 固有 X 線を使用した。波長は $K\alpha_1 = 1.54051 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1.54433 \text{ \AA}$ である。

未知の相の結晶構造の同定に際してはまず Hull-Davy のチャートを用いて主な回折線の指数付けを行なった。次に全ての回折線の指数に対して $\sin^2\theta$ と h , k , l の関係式を用いる直接法を適用して格子定数 a , c を求めた。⁽¹⁾ 例えば六方晶系では、

$$\sin^2\theta = a(h^2 + hk + k^2) + cl^2 \quad (\text{式 3.1})$$

の関係式を用いて観測した θ に対する $\sin^2\theta$ と既に図表から求めた h , k , l の値を当てはめて a と c を求めた。正確な格子定数の値は Nelson-Riley 関数 $(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta})$ を横軸として縦軸に格子定数をプロットし最小自乗法で θ を 90°

に外挿することにより求めた。

3.1.3 化学分析

化学分析は日本イットリウム株式会社・分析室およびアグネ技術センターへ依頼した。化学分析は蛍光X線法で行ない湿式分析法による分析値を参考とした。分析値の相対誤差は0.5%以内であった。

3.2 実験結果および考察

各種のモル比に調合した $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 混合粉末の焼結体を Plasma-quenching 装置により熔融後急冷した。この結果 $\sim 10^3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ の冷却速度ではいかなる組成においても非晶質体は得られなかった。しかしこの急冷条件下では $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ および Sm の軽希土元素で Ln_2O_3 と Al_2O_3 のモル比が1:7~1:9付近に未知の化合物が出現することがわかった。未

知の化合物は $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ の化学式をもつ複合酸化物と推定された。これらの化合物は普通の固相反応では得られず、プラズマ溶融後に $\sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ 近傍の桁で急冷することにより得られるものであることがわかった。以下にこれら未知の化合物に関して述べる。

$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ および Sm において $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:5 \sim 1:10$ の範囲でモル比を細分して試料を調合し、溶融後急冷した後 X 線粉末回折し結晶構造の同定を行なった。得られた試料は未知の相と LnAlO_3 相の混合物であった。

未知の相は $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:7 \sim 1:9$ のとき多量に存在した。一例として $\text{Ln} = \text{Nd}$ の場合を図 3-1 に示す。図 3-1(1) は $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:9$ のモル比の焼結体を前述の条件で溶融後急冷したものの X 線粉末回折図形であるが未知の相と共に NdAlO_3 相 (P) が観測される。 NdAlO_3 相はペロブスカイト型化合物であり結晶構造の対象性が良いため少量混入しても回折図形には明確に現れる。図 3-1(1) の X 線粉末回折

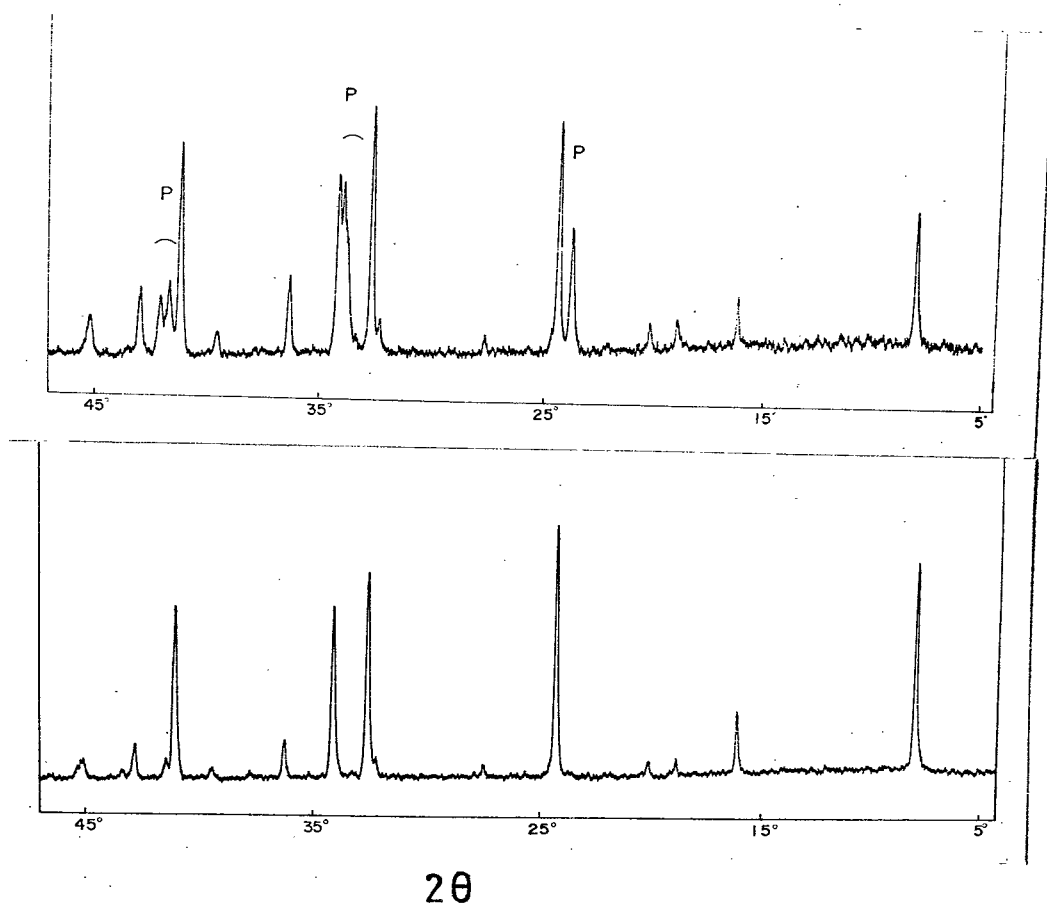


図 3-1 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で 観測された未知相

- (1) 急冷したままの状態では P 相 (NdAlO_3) が共存している。
- (2) 化学処理して P 相を消去し未知相のみとしたもの。

に用いた試料中の NdAlO_3 相の存在割合は後述する熱濃リン酸に対する単位時間当りの溶解量から逆算して 25 重量%以下であると思われる。しかしゆずかであつても未知の相の正確な結晶系の同定および化学式の決定に際して NdAlO_3 相が共存することは不都合である。両者の混合相から未知の相のみを取り出す必要がある。熱濃リン酸を用いた化学処理により未知の相のみとし得ることがわかつた。その方法の概略を図 3-2 に示す。図 3-2 では $\text{Ln} = \text{Nd}$ を例にとり説明したが $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ および Sm の場合も同様である。図 3-2 の内容を以下 (1) ~ (3) で詳しく述べる。

(1) 粉碎後ふるいがけし 325 メッシュ以下とした粉末試料(未知の相と NdAlO_3 相の混合物)を 2g 秤量し白金るつぼ中に入れ濃リン酸 40 ml を加え電気炉中 220°C , 1 時間加熱した。るつぼの内容物物はガラス棒で時々攪拌した。濃リン酸を希釈して用いたり加熱温度を

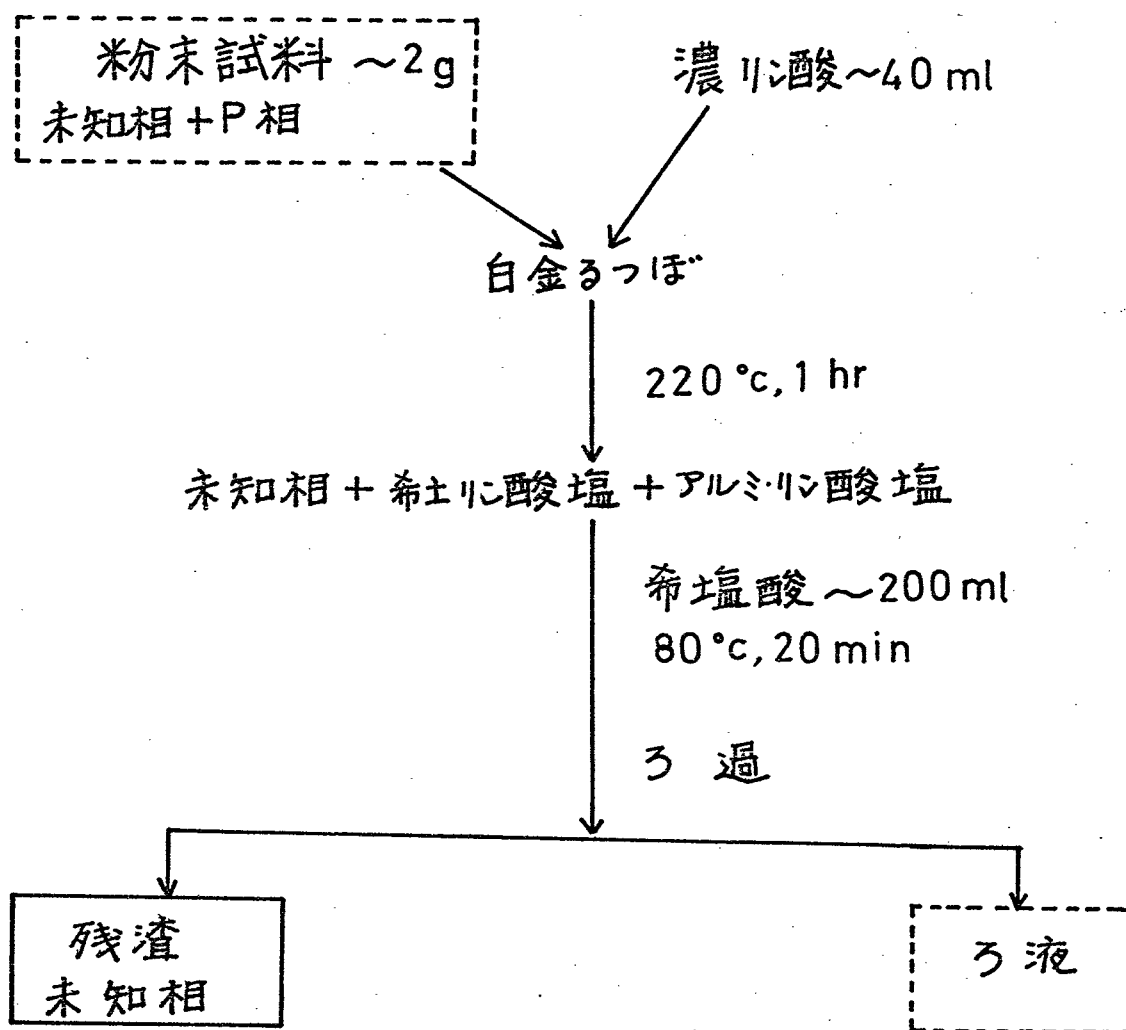
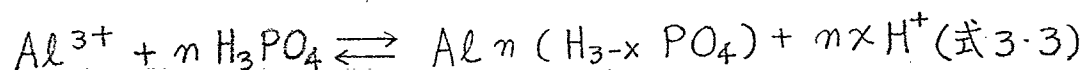
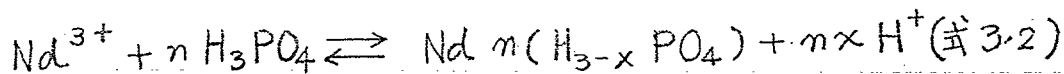


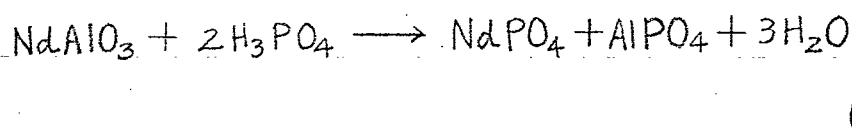
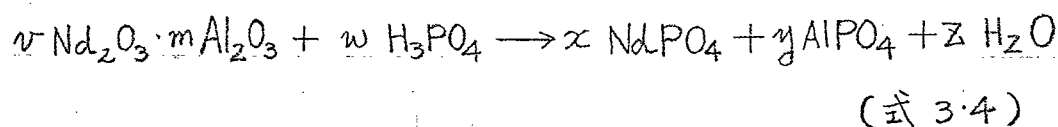
図 3.2 未知相を取り出すための化学処理

低くしたりすると試料の溶解速度は低下した。また加熱温度が高過ぎると突沸を起した。220℃に加熱した状態で濃リン酸は適度に脱水縮合反応を継続した。リン酸⁽²⁾は高濃度で得られ不揮発性であるので上記のように加熱できる利点がある。リン酸にNd-Al-O系化合物を溶解する反応は吸熱反応であり加熱することは有利である。加熱の過程でリン酸は脱水縮合しポリリン酸となり一種のキレート剤として作用するとみられる。この結果陽イオンが一段と捕捉され易い状態となり以下の反応式、



の反応系は右へ移動しNd-Al-O系化合物が順次溶解すると考えられる。220℃の加熱下で Nd^{3+} , Al^{3+} に対して配位するのが H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} のいずれであるのかなどの複雑な議論は避け、熱濃リン酸と試料粉末($\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3$)

+ 微量 NdAlO_3) の反応を単純化して以下に示す。



未知の相 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3$ は (式 3.4) により一部リン酸に溶解するが絶対量が多いためにほとんどは未反応のまま残留する。一方 NdAlO_3 相はわずかにしか存在しないので (式 3.5) によりリン酸に完全に溶解する。

(2) (1) の処理を終えたるつぼの内容物は分子量の大きなポリリン酸の生成のために全体が粘性の高い液体となりそのまゝろ過を行なうことは困難であつた。このためろつぼ内に 6N HCl 約 200 cc を加え 80°C で 20 分加熱しポリリン酸を解重合させた。

(3) (1), (2) の処理を終えたものを規格 G-3 のガラスフィルターでろ過し得られた沈殿を良く水洗した。最後にエタノールで洗浄し乾燥器中で乾燥した。

以上 (1) ~ (3) の処理により得られた試料を X 線粉末回折した結果を図 3-1 (2) に示す。図から明らかなように未知の相は単相となった。

次に上記の手順で取り出した未知の相の結晶構造を X 線粉末回折法により求めた。その結果この化合物は格子定数 $a = 5.552 \text{ \AA}$, $c = 21.950 \text{ \AA}$ の六方晶構造を有することがわかった。また化学分析の結果ではこの化合物は $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8.14 \text{ Al}_2\text{O}_3$ の化学式を有することがわかった。 $\text{Ln} = \text{La}$, Pr および Sm における未知の化合物に関しても同様の実験を行ない結晶系、格子定数および化学式を求めた。その結果これらの化合物は全て六方晶系に属し $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot (7 \text{ or } 8) \text{ Al}_2\text{O}_3$ の化学式をもつことがわかった。

表 3-1 新しく得られた β アルミナ 型化合物の化学式 および 格子定数

化学式	格 子 定 数 (六方晶)		
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6.96 \text{Al}_2\text{O}_3$	5.549	22.060	3.975
$\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 7.00 \text{Al}_2\text{O}_3$	5.555	22.000	3.960
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8.14 \text{Al}_2\text{O}_3$	5.552	21.970	3.957
$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 6.80 \text{Al}_2\text{O}_3$	5.536	21.950	3.965

表3.2 新しく得られた化合物の $d_{obs.}$ と $d_{cal.}$ の比較

hkl	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6.96\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 7.00\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8.14\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 6.80\text{Al}_2\text{O}_3$	
	dobs.	dcal.	dobs.	dcal.	dobs.	dcal.	dobs.	dcal.
002	11.08	11.03	11.02	11.00	11.00	10.99	10.99	10.98
004	5.523	5.515	5.504	5.500	5.471	5.493	5.470	5.488
101	4.709	4.696	4.699	4.700	4.718	4.969	4.701	4.684
102	4.411	4.406	4.406	4.408	4.404	4.404	4.408	4.393
103	4.040	4.023	4.023	4.023	4.012	4.019	4.010	4.010
006	3.680	3.677	3.670	3.667	3.649	3.662	3.656	3.658
105	3.258	3.250	3.248	3.247	3.272	3.243	3.243	3.238
110	2.773	2.775	2.777	2.778	2.771	2.776	2.779	2.768
008	2.754	2.758	2.751	2.750	2.742	2.746	2.745	2.744
112	2.696	2.691	2.692	2.693	2.688	2.691	2.695	2.684
107	2.637	2.635	2.633	2.631	2.624	2.628	2.628	2.624
114	2.486	2.479	2.480	2.479	2.473	2.477	2.479	2.471
203	2.286	2.284	2.285	2.286	2.284	2.284	2.283	2.278
0010	{ 2.205	2.206	{ 2.202	2.200		2.197		2.195
204		2.203		2.204	{ 2.196	2.202	{ 2.198	2.197
116	—	2.215	—	2.214		2.212		2.207
109	2.185	2.184	2.179	2.179	2.171	2.177	—	2.174
205	2.114	2.110	2.112	2.111	2.112	2.109	2.109	2.104
206	{ 2.015	2.011	{ 2.013	2.011	{ 2.012	2.009	{ 2.001	2.005
1010		2.006		2.001		1.998		1.996
0011	1.987	2.005	—	2.000	—	1.997	—	1.995
1011	1.851	1.851	1.846	1.847	1.850	1.844	1.842	1.842
0012	1.838	1.838	—	1.833	—	1.831	—	1.829
1110	{ 1.728	1.727	—	1.725	—	1.723	{ 1.721	1.720
124		1.725	—	1.726	—	1.725		1.721
209	{ 1.717	1.716	{ 1.715	1.715	1.718	1.713	{ 1.715	1.710
1012		1.717		1.713	1.711	1.711		1.709
030	1.600	1.602	1.604	1.604	1.604	1.602	1.605	1.598
217	{ 1.576	1.574	1.575	1.574	1.571	1.572	{ 1.574	1.569
0014		1.576	1.570	1.571	1.567	1.569		1.568
304	{ 1.542	1.538	{ 1.539	1.539	{ 1.540	1.538	{ 1.535	1.534
2011		1.540		1.538		1.536		1.534
1014	1.498	1.497	1.493	1.494	1.491	1.492	—	1.490
1015	1.406	1.406	1.405	1.403	1.400	1.401	1.400	1.400
220	1.390	1.387	1.391	1.389	1.392	1.388	1.384	1.384
0016	1.379	1.379	1.374	1.375	1.372	1.373	—	1.372
2014	1.318	1.318	1.316	1.316	{ 1.317	1.314	{ 1.316	1.312
1016	—	1.325	—	1.322		1.320		1.319
228	1.239	1.239	1.241	1.240	1.239	1.239	1.239	1.236
1116	1.235	1.235	1.231	1.232	—	1.231	—	1.229
0018	1.229	1.226	1.222	1.222	1.226	1.221	1.220	1.219
1018	{ 1.187	1.188	{ 1.186	1.185	{ 1.184	1.183	{ 1.183	1.182
403		1.186		1.187		1.186		1.183
405	1.161	1.159	1.160	1.160	1.160	1.159	1.157	1.156

表 3.1 に得られた結果をまとめて示した。また表 3.2 にこれら化合物の格子面間距離 d_{obs} 値および d_{cal} 値を比較して示した。 d_{obs} 値と d_{cal} 値は回折角度の低角から高角にわたリ良く一致した。図 3.3 は Ln 元素の 3 価の陽イオン半径⁽³⁾と化合物の単位格子容積の関係を示したものである。図よりこれら化合物中に占める Ln 元素間のいわゆるランタニド収縮が単位格子の大きさに強く反映されることがわかった。これらの化合物は六方晶系に属し β -アルミナ型化合物の一種と考えられる。

いわゆる β -アルミナは $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ の組成を有し六方晶系であり c 軸方向にスピネル構造のブロックとブロックの間に $[NaO]^-$ 層が周期的に入った構造をもつ⁽⁴⁾。これまでの研究では Na_2O と Al_2O_3 のモル比が $1:5 \sim 1:11$ の範囲にわたって類似の結晶相の存在が報告されており $1:9 \sim 1:11$ は β 相⁽⁵⁾, $1:7$ が β' 相⁽⁶⁾, $1:5$ が β'' 相⁽⁶⁾として記述されている。 $Ln_2O_3-Al_2O_3$ 系でも β -アルミナ化合物が報告されている。⁽⁷⁾

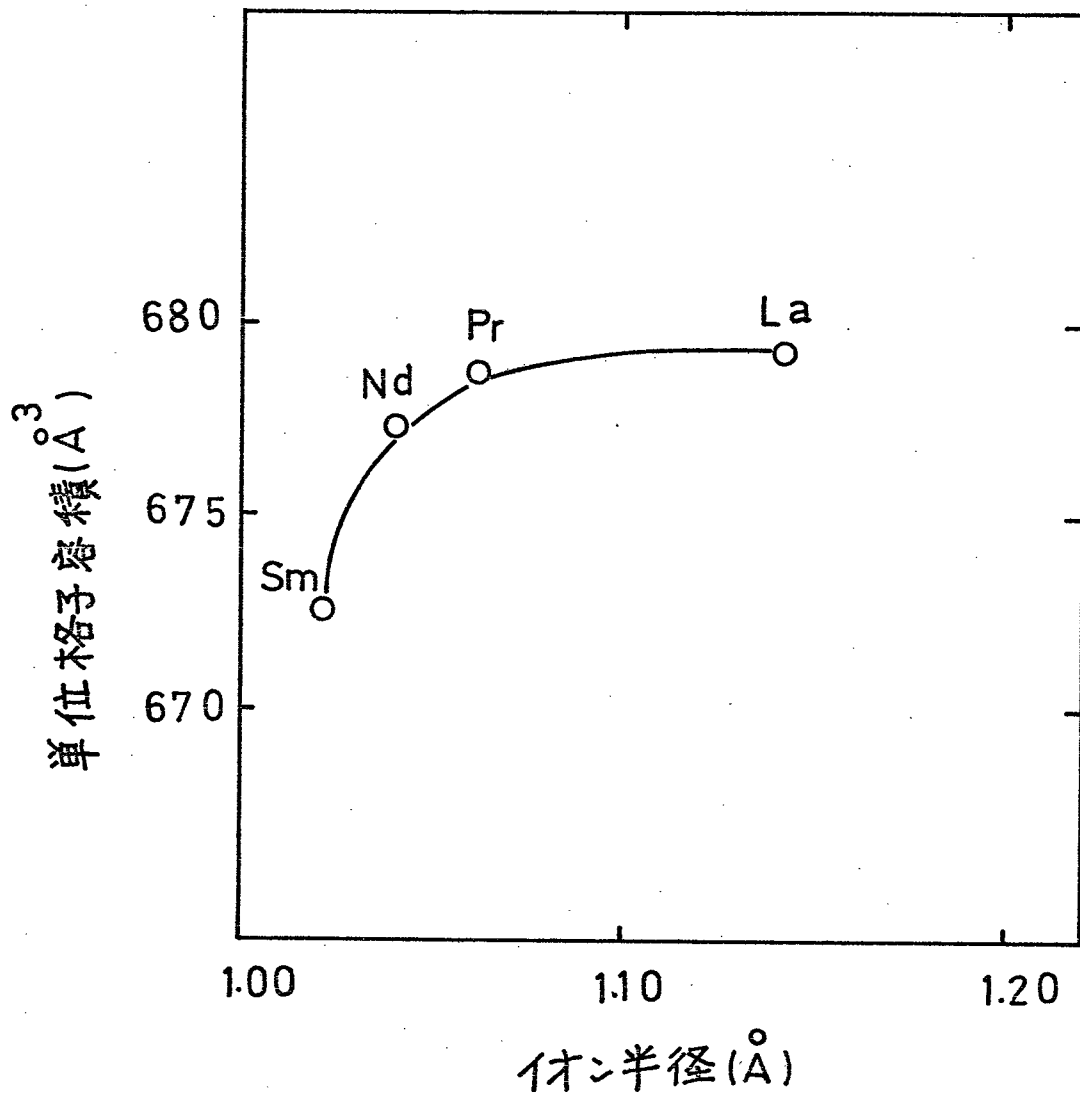


図3.3 β -アルミナ型化合物の単位格子容積と
Ln 元素のイオン半径 (3価, 6配位) の関係

この系では $L_n = \text{La, Ce, Pr}$ および Nd に $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁸⁾ 化合物, $L_n = \text{Eu}$ に $\text{EuO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁹⁾ 化合物が報告されている。これ以外の L_n 元素では β -アルミナ型化合物は報告されていない。⁽¹⁰⁾ 著者の研究で新たに $L_n = \text{La, Pr}$ および Sm に $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物, $L_n = \text{Nd}$ に $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が見出された。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ が良く似た構造を有すると同様に $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Ln}_2\text{O}_3 (7 \text{ or } 8) \text{Al}_2\text{O}_3$ の構造は類似した。表 3.3 に各種 β -アルミナ型化合物(六方晶系)の格子定数を示す。また表 3.4 に $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹¹⁾ の μ 値および回折強度を比較して示した。

図 3.4 は β -アルミナ型構造を有する化合物中の Al^{3+} の相手の陽イオンのイオン半径に注目した図である。図中白丸は本実験により得られた化合物である。 M が L_n 元素の場合は軽希土の極く限られたイオン半径領域でしか β -アルミナ型構造をとり得ないことがわかった。

表3.3 各種 β アルミナ型化合物の格子定数
(○ 本実験)

化合物	結晶系	格子定数	
		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	六方晶 ↑ ↓	5.592	22.61
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$		5.592	22.71
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$		5.601	33.95
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$		5.556	22.030
○ $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$		5.549	22.061
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$		—	—
○ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$		5.552	21.970

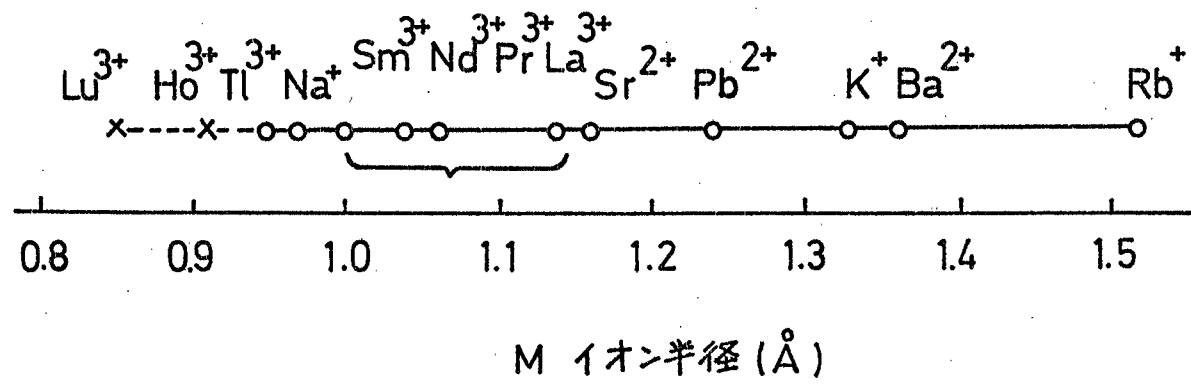


図 34 β-アルミナ中に占めるMの陽イオン半径
 β-アルミナ: MAl_xO_y ($x=5\sim 22$, $y=8\sim 34$),
 Al^{3+} のイオン半径は 0.51Å である。

次に本研究で得られた β -アルミナ型化合物は急冷条件下で合成されているので空气中加熱した場合安定かどうかについて調べた。化合物を 1500°C , 20 時間空气中加熱した後徐冷し X 線粉末回折を行なった結果について述べる。 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ においては熱処理の前後で相変化は認められなかった。 $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ では加熱の結果 LnAlO_3 相 (P) と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の 2 相となった。 $\text{Ln}=\text{Nd}$ の例を図 3.5 に示す。以上のように $\text{Ln}=\text{La}$ の場合は常温安定相, $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd および Sm の場合は高温相であることがわかった。

ところで本研究と類似した研究に フラズマジェットを使用した超電導体の合成例がある。^(12, 13) 例えば $\text{Mo}_2\text{C}_{1-x}$, $\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ などの化合物が挙げられるがこれらはいずれも常温において準安定な相である。この場合フラズマジェットが単なる溶融源としてのみでなく本章のように急冷の作用も果しているものと解釈される。

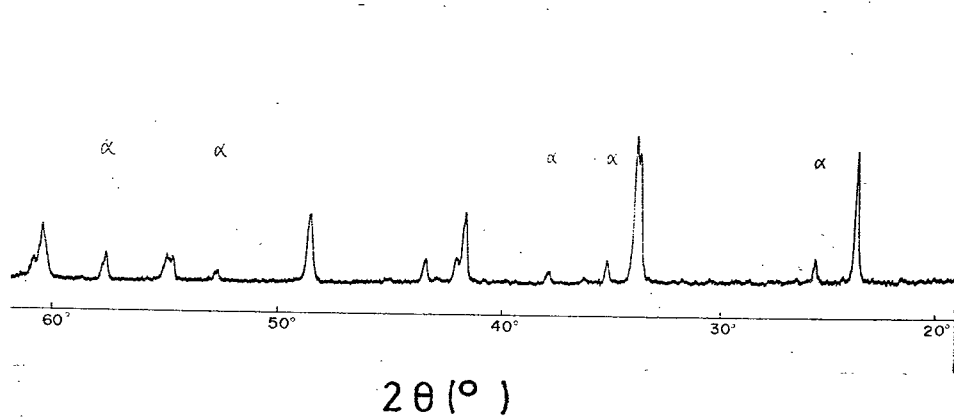


図 35 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の熱処理後の相変化
 1500°C, 20hr 加熱

α : α-アルミナ相

無印 : ペロフスカイト相

以上のように Ln_2O_3 - Al_2O_3 系酸化物を溶融後 $\sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ で急冷した場合には非晶質は得られなかった。しかし軽希土の 4 元素で固相反応で得られない相を合成できた。この程度の急冷の手法は新化合物の合成や高温の状態図の詳細な研究などに適するものと思われる。

3-3 結論

1. Ln_2O_3 - Al_2O_3 系酸化物を Plasma-quenching 装置により溶融後急冷 (冷却速度: $\sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$) した結果軽希土の La, Pr, Nd および Sm の 4 元素に未知の相が観測された。
2. 未知の相はペロブスカイト型の LnAlO_3 相を伴った。熱濃リン酸処理により未知の相を単相とした。
3. 未知の相は X 線粉末回折の結果六方晶構造を有しその格子定数はいずれも $a \doteq 5.5 \text{ \AA}$, $c \doteq 22 \text{ \AA}$ の値をとり β アルミナの一様であることがわかった。化学分析の結果これら

の化合物は $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の化学
式を有した。

4. 希土類元素の陽イオン半径に注目すると
これらの化合物の格子定数間にはランタノ
イド収縮の影響が認められた。

5. $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は常温安定相, $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は高温相
であることがわかった。

参 考 文 献

- (1) H. Lipson and H. Steeple: "Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns, "Mac millan, P.125 (1968)
- (2) 田 山,池 野,小 林: リン酸塩の化学と利用,化学工業社,P. 3 (1969)
- (3) 桐 山 良 一: 構造無機化学 I, P. 283 (1964)
- (4) N.F.M. Henry and K. Lonsdale: "International Tables for X-ray Crystallography I, The KYNOCH Press, P.304 (1969)
- (5) C.A. Beevers and M.A.S. Ross: Z. Krist., 97, 57 (1937)
- (6) G. Yamaguchi and K. Suzuki: Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 93 (1968)
- (7) R.S. Roth and S. Hasko: J. Amer. Ceram. Soc., 41, 146 (1958)
- (8) I.A. Bondar and N.V. Vinogradova: Izv. An. SSSR, Ser. Khim., 785 (1964)
- (9) J.C. Achard and L. Albert: Compt. rend., 262, c, March 28, 1066 (1969)
- (10) N.A. Toropov et. al: Izv. An. SSSR, Ser. Khim., No.7, 1158 (1964)
- (11) N.A. Godina and E.K. Keler: Izv. An. SSSR. Ser. Khim., 1, 24 (1966)
- (12) V. Sadagapan and H.C. Gatos: J. Phys. Chem. Solids, 27, 235 (1966)
- (13) M. Moss et. al: Appl. Phys. Lett., 5, No.6, 120 (1964)

第4章 高速急冷法による高融点希土類複合 酸化物非晶質の合成

従来非晶質化が困難とされていた各種の高融点希土類複合酸化物 (Ln-M-O) を二種類の高速急冷装置 (冷却速度: 約 $10^6 \sim 10^7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ および約 $10^7 \sim 10^8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$) を用いて非晶質化を試みた。ここで対象とした系は Ln-M-O 中の M が Al , Ga , Fe , Ti , Nb , Ta の6種類である。まず Ln-Al-O のように M を固定して Ln 元素の違いによる非晶質化範囲, 結晶化過程の違いを調べた。また別に Gd-M-O のように Ln 元素を固定して M の種類を上記の6種類の元素 (荷数が異なる典型元素あるいは遷移元素) に変化させたときの非晶質化範囲, 結晶化過程を調べた。

4-1 実験方法

4-1-1 試料の合成

出発原料として粒度 325 メッシュ以下の Ln_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 および Ta_2O_5 試薬を空气中 800 °C で仮焼したものを用了。これらの試薬の化学純度を表 4-1 に示す。各種のモル比に秤量した Ln_2O_3 と他の酸化物の混合粉末を $4000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力で成型し直径 5 mm, 厚さ 1 mm のペレットにした後大気中 1200 °C, 5 時間加熱して焼結した。次に焼結体を熔融後高速急冷し非晶質化を試みた。用了装置は Plasma-impact quenching 装置, Laser-impact quenching 装置である。これらの装置については既に第 2 章で述べた。試料熔融時の温度測定は消失フィラメント型光高温計により行ないその精度は 2000 °C において $\pm 50^\circ\text{C}$ であつた。

表 4.1 原料試薬の純度

試 薬	純度 wt. %	主な不純物 wt. %
La_2O_3	99.998	0.002 Pr
CeO_2	99.95	0.05 (La + Pr + Nd)
Pr_6O_{11}	99.9	0.1 (Ce + Nd)
Nd_2O_3	99.9	0.1 (Pr + Sm)
Sm_2O_3	99.9	0.1 (Nd + Gd + Eu)
Eu_2O_3	99.8	0.2 (Sm + Gd + Nd)
Gd_2O_3	99.9	0.1 (Sm + Eu + Tb)
Tb_4O_7	99.9	0.1 (Gd + Dy + Y)
Dy_2O_3	99.9	0.1 (Ho + Y)
Ho_2O_3	99.9	0.1 (Er + Dy)
Er_2O_3	99.9	0.1 (Ho + Tm)
Tm_2O_3	99.9	0.1 (Er + Yb + Lu)
Yb_2O_3	99.9	0.1 (Tm + Lu + Er)
Lu_2O_3	99.9	0.1 (Yb + Tm)
Al_2O_3	99.995+	less than 0.005 (Fe + others)
Ga_2O_3	99.9+	less than 0.1 (Ge + In + others)
Fe_2O_3	99.95+	less than 0.05 (Cu + Zn + others)
TiO_2	99.95+	less than 0.05 (Pb + Fe + As + others)
Ta_2O_5	99.8+	less than 0.2 (Nb + others)
Nb_2O_5	99.8+	less than 0.2 (Ta + others)

4-1-2 偏光顕微鏡観察

得られた試料が非晶質か結晶質かを判定する方法の一つとして偏光顕微鏡を用いた。使用した装置はオリンパス POM 型であった。試料を直交ニコル間に置いてコノスコープ観察を行ない試料ステージを $0 \sim 360^\circ$ 回転し顕微鏡像のコントラストの変化の有無を調べた。

4-1-3 透過電子顕微鏡観察

非晶質の同定および結晶化過程を調べる目的で透過型電子顕微鏡を用いた。使用した装置は JEM-200A 型であった。薄片試料を粉末化した後 200 kV の加速電圧で直接観察し明視野像、回折像を撮影した。

4-1-4 X線粉末回折測定

非晶質の同定および非晶質の結晶化過程に

伴なう相変化をX線粉末回折法により調べた。
X線粉末回折図の解析方法は第3章3-1-2で述べたとおりである。

4-1-5 熱分析

非晶質の結晶化過程をDTAにより調べた。
使用した装置は理学電機ミクロ TG-DTA 高温型である。粉末状にした試料約10mgを精秤して測定に用いた。標準試料として α - Al_2O_3 粉末を用いた。試料皿は直径5mm, 高さ3mm, 厚さ0.2mmの白金皿を使用した。試料部分にアルゴンガスを流しながら $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で室温から 1300°C まで昇温を行ない最高温度に到達すると同時に同じ速度で降温し室温まで冷却した。ガラス転移温度(T_g), 結晶化温度(T_c)は BaCO_3 , SrCO_3 , Na_2MnO_4 および Na_2SO_4 標準試薬の既知転移温度または融解温度により補正した⁽¹⁾。温度測定の誤差は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内であった。結晶化熱(ΔH_c)は上記

標準試薬の既知転移熱または融解熱により補正して求めた⁽¹⁾。

4-1-6 磁気測定

Gd-Fe-O 系では，得られた非晶質の結晶化過程に伴う磁化の変化を調べた。測定は Faraday 法を改良した広根式磁気天秤を用いて行なった。下式により磁化を求めた。

$$F \propto \sim \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right) \quad (\text{式 4-1})$$

F: 試料の受ける力

$\left(\frac{\partial H}{\partial z} \right)$: 磁場勾配

μ : 磁化

磁場中の試料が受ける力 (F) の絶対値の補正は化学天秤の分銅の質量 (1g の分銅が 980 dyne に相当する) をもとにして行なった。

磁場は垂直方向に大きな磁場勾配をつくるの

に適したポールピースを有する電磁石により得た。試料は磁場勾配の極大の点すなわち $(\frac{\partial^2 H}{\partial z^2})=0$ となる位置に設置した。磁場勾配の極大の位置は Ni を標準試料として調べた。用いた Ni は ジョンソンマッセイ社製 Code 890 (20°C の磁化: $54.39 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)⁽²⁾ である。最適試料位置で磁場 10 kG を与えた場合の磁場勾配は $1.240 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。磁化の温度変化の測定は液体窒素温度から 800°C の範囲で行なつた。液体窒素温度から室温までの昇温は液体窒素の蒸発による自然昇温であり室温以上の加熱は無誘導巻白金ヒータによつた。室温と 800°C の間の昇降温は $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で行なつた。温度は石英ガラス製試料保護管の内側で試料容器に近い個所にプラチネル熱電対を設けて測定した⁽³⁾。温度測定誤差は液体窒素温度で $\pm 2^\circ\text{C}$, 800°C で $\pm 1^\circ\text{C}$ であつた。試料の重量, 位置, 形状および磁場電流の設定などによる磁化の測定値の誤差は $\pm 2\%$ 以内であつた。

4-1-7 化学分析

必要に応じて非晶質試料の化学分析を行なった。化学分析の方法は第3章 3-1-3 で述べたとおりである。

4-2 実験結果

4-2-1 $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系

Ln_2O_3 の相手として Al_2O_3 を選びる元酸化物系の非晶質化の研究を行なった。 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成で Ln の種類 (La ~ Lu, Y) および x の値を変化させて焼結体を作製しこれらを粉碎して直径約 1mm の細片とした。焼結体細片を Plasma-impact quenching 装置および Laser-impact quenching 装置を用いて熔融後高速急冷し非晶質化を試みた。得られた試料は Ln 元素による特色ある色 (例えば $\text{Ln} = \text{Nd}$ の場合は青紫色) を示し可視光に対して透明なもの, 半透明なもの, 不透明なものに区分できた。透明な試料に対しては偏光顕微鏡観察, 電子顕微鏡観察, X線回折を行ない非晶質の同定を行なった。非晶質の同定条件は第1章 1-1 で既に述べた。半透明, 不透明試料に対してはX線回折法で結晶相の同定を行なった。

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の焼結体を Laser-impact quenching 装置により高速急冷して得た試料 ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Lu}, \text{Y}$) を図4-1に示す。図4-1に示した試料はいずれも前述の非晶質としての5つの条件を満足するものであった。例えば $\text{Ln} = \text{La}$ の $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 高速急冷試料を偏光顕微鏡の直交ニコル間に置いてコノスコープ観察を行ない試料ステージを $0 \sim 360^\circ$ 回転したが顕微鏡像のコントラストに変化がなく光学的等方体であった。この様子を図4-2に示す。図4-2の(a)に対して(b)は試料ステージを 60° 回転したものである。同様に図4-3に $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 高速急冷試料の電子顕微鏡写真を示す。透過電子顕微鏡像(a)には結晶粒界等の結晶状態を示す像は観測されず、電子線回折像(b)は非晶質によるハロー像であった。この試料のX線回折像(ピンホール写真)は図4-4に示すようにハロー像であった。更にこの試料のDTA測定では 899°C , 1047°C および 1208°C の温度で結晶化による明瞭な発

La	Ce	Pr	Nd	Sm
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Er	Tm	Yb	Lu	Y

図 4-1 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Lu}, \text{Y}$) 非晶質

(a)

(b)

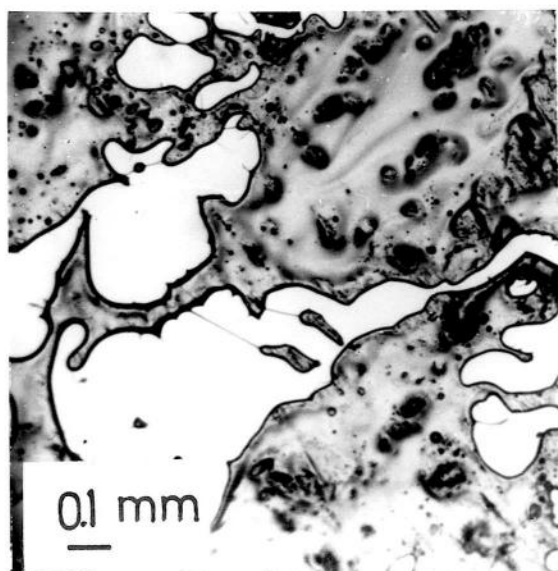
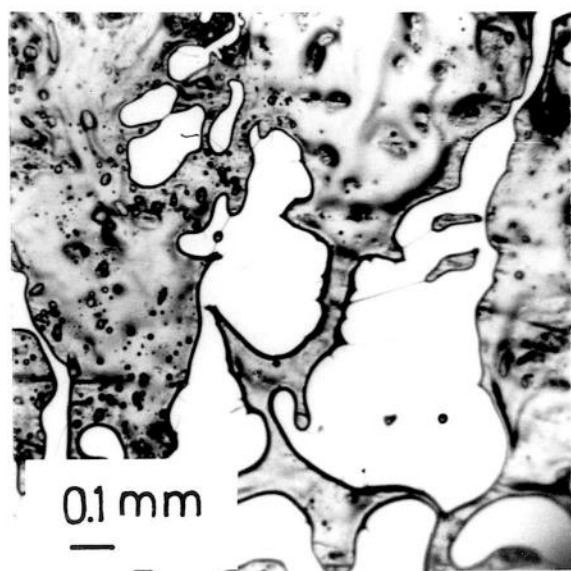


図4-2 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の偏光顕微鏡観察結果
(a)を 60° 回転したのが(b)

(a)

(b)

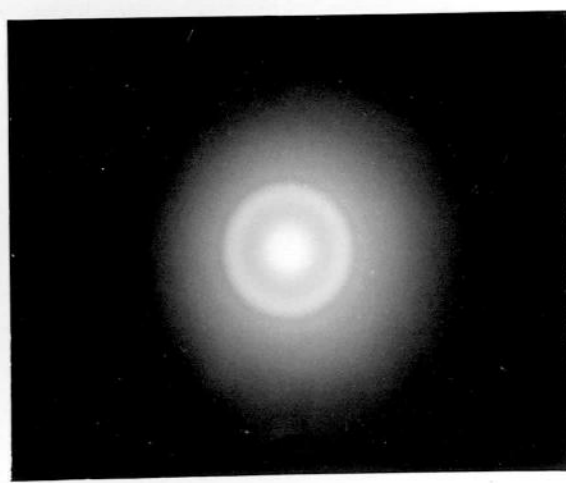
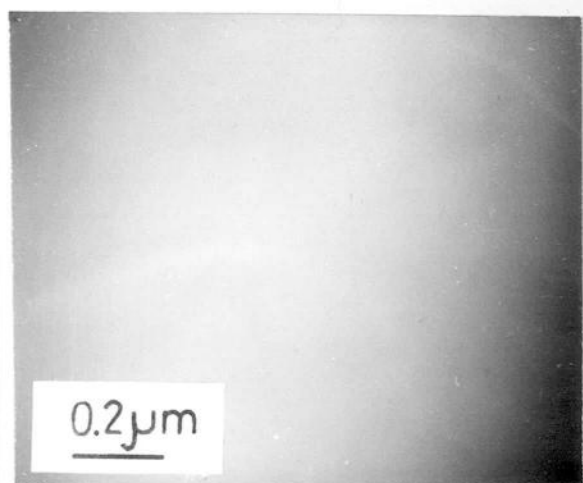


図4-3 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の電子顕微鏡観察結果
(a)明視野像, (b)電子線回折像
加速電圧 200 kV

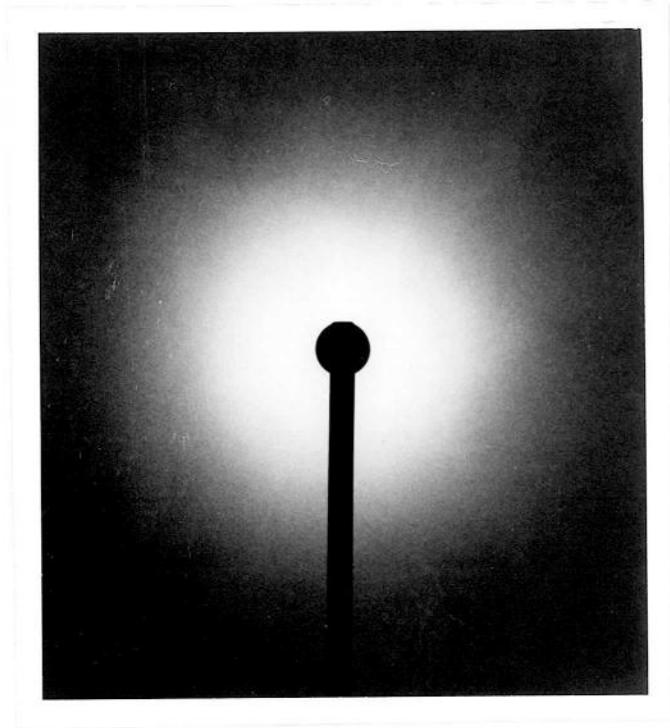


図4-4 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質のX線ピンホール写真

熱ピーク（後述，図4-6）が観測された。以上の観測結果から $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 高速急冷試料を非晶質と同定した。図4-1の $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Lu}, \text{Y}$) 高速急冷試料は $\text{Ln} = \text{La}$ と同様全て非晶質と同定された。

$\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系高速急冷試料を調べたところ Plasma-impact quenching 装置では $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の x が $0.1 < x < 10$ (Ln : 全希土元素) で非晶質が得られた。一方 Laser-impact quenching 装置を用いた時には x が $0.1 < x < 11$ (Ln : 全希土元素) で非晶質が得られた。以下 Laser-impact quenching 装置により得られた結果について述べる。

x が $0.1 < x < 11$ の組成の時全ての Ln 元素および Y について非晶質が得られた。軽希土，中希土および重希土元素の代表として La , Gd , Yb を選りこれらの酸化物とアルミナとの系で非晶質の得られる組成領域を状態図(4)~(6)と共に図4-5に示す。 $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系ではいずれの Ln 元素の場合も状態図上の Al_2O_3 側の共

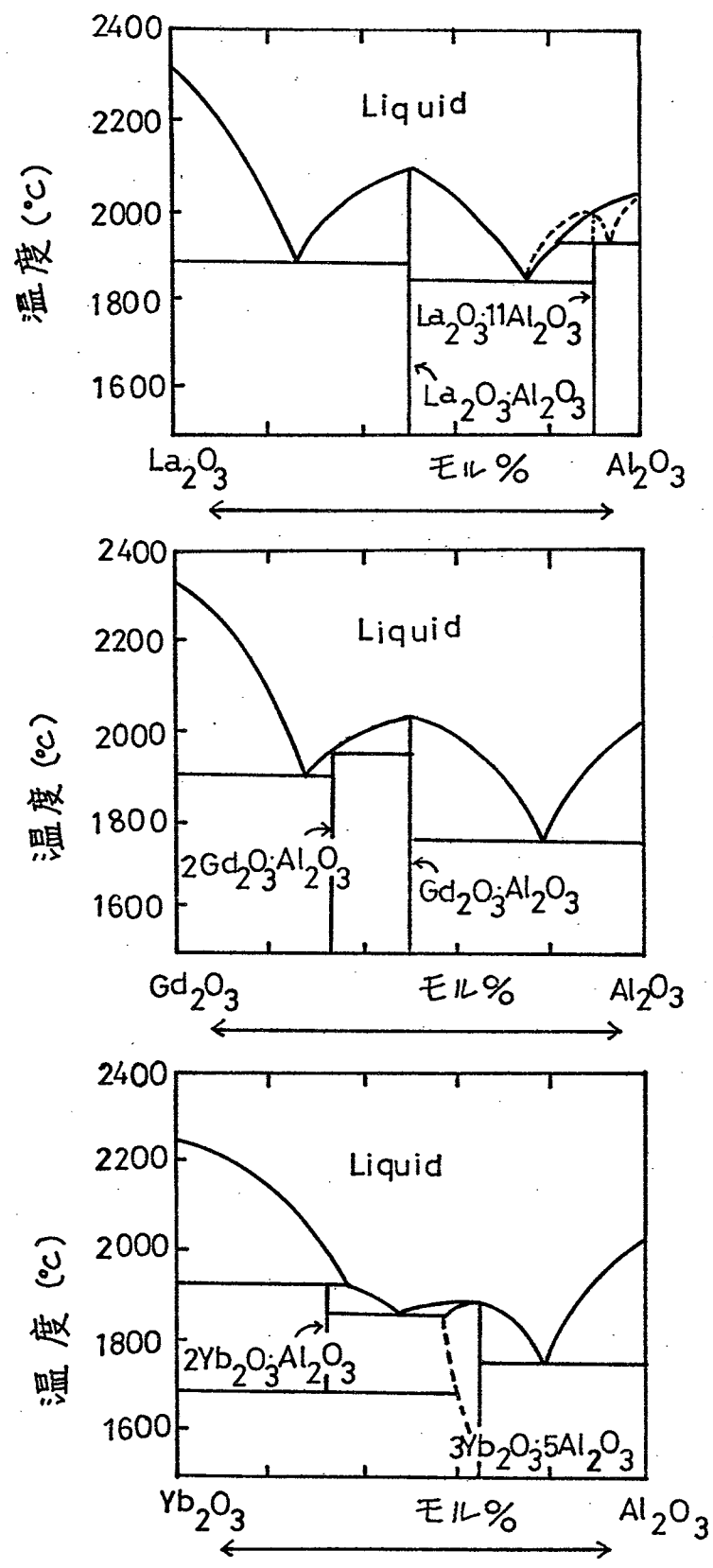


図4-5 Ln_2O_3 - Al_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$)系状態図
および非晶質化領域(←→)

晶点付近の組成すなわち $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:4 \sim 1:8$ 付近で最も非晶質が得易いことが判明した。

例えば Ln_2O_3 と Al_2O_3 のモル比が 1:1 のように共晶組成から大きくはずれた場合に非晶質を合成するためには (1) 非晶質化しようとする焼結体の直径が 1 mm 以下であること, (2) レーザー光の強度が出力で 150 ~ 200 W であること, (3) レーザー光による試料溶融時間が 10 秒以上であること, (4) ピストンとアンビルの接触面が鏡面仕上げされており両者が完全に平行であること, (5) ピストンの下降速度が $80 \sim 100 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ であることなどの条件が必要となる。

これに対して $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:4 \sim 1:8$ の共晶点付近の組成では (1) 焼結体の直径は 1 ~ 2 mm, (2) レーザー光の出力 100 ~ 150 W, (3) レーザー光による溶融時間 5 ~ 10 秒で良い。ただしこの場合でも先の (4), (5) の条件はそのまま必要とされる。このように共晶点付近の組成の方がゆるい条件で非晶質化できた。共晶点付近の組成は他の領域の組成に比較して融点か

低いことと溶融体の粘性が高いことにより非晶質化し易いものとみられる^{(7),(8)}。

従って $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系非晶質の Ln 元素の違いによる結晶化過程を調べるために組成を最も非晶質化し易い $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ として Ln の種類を La~Lu, Y の間で変化させて 15 種類の非晶質を合成した。得られた非晶質を一定の昇温速度 ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) で加熱して結晶化過程を DTA 測定した。

この結果 Ln の種類の違いにより昇温過程で 3~6 本の発熱ピークが観測された。ほとんどの Ln 元素の場合最初の発熱ピークが最も大きかった。重希土元素では発熱ピークの本数が多く結晶化過程がより複雑であることが示唆された。ガラス転移点 (T_g) は明瞭には観測されなかった。非晶質を加熱する過程での DTA 発熱ピーク本数, 観測される結晶質相などにより $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の DTA 曲線は 3 種類に区分できた。代表例として $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb}$ を選ぶ DTA 曲線を図 4-6 に示す。

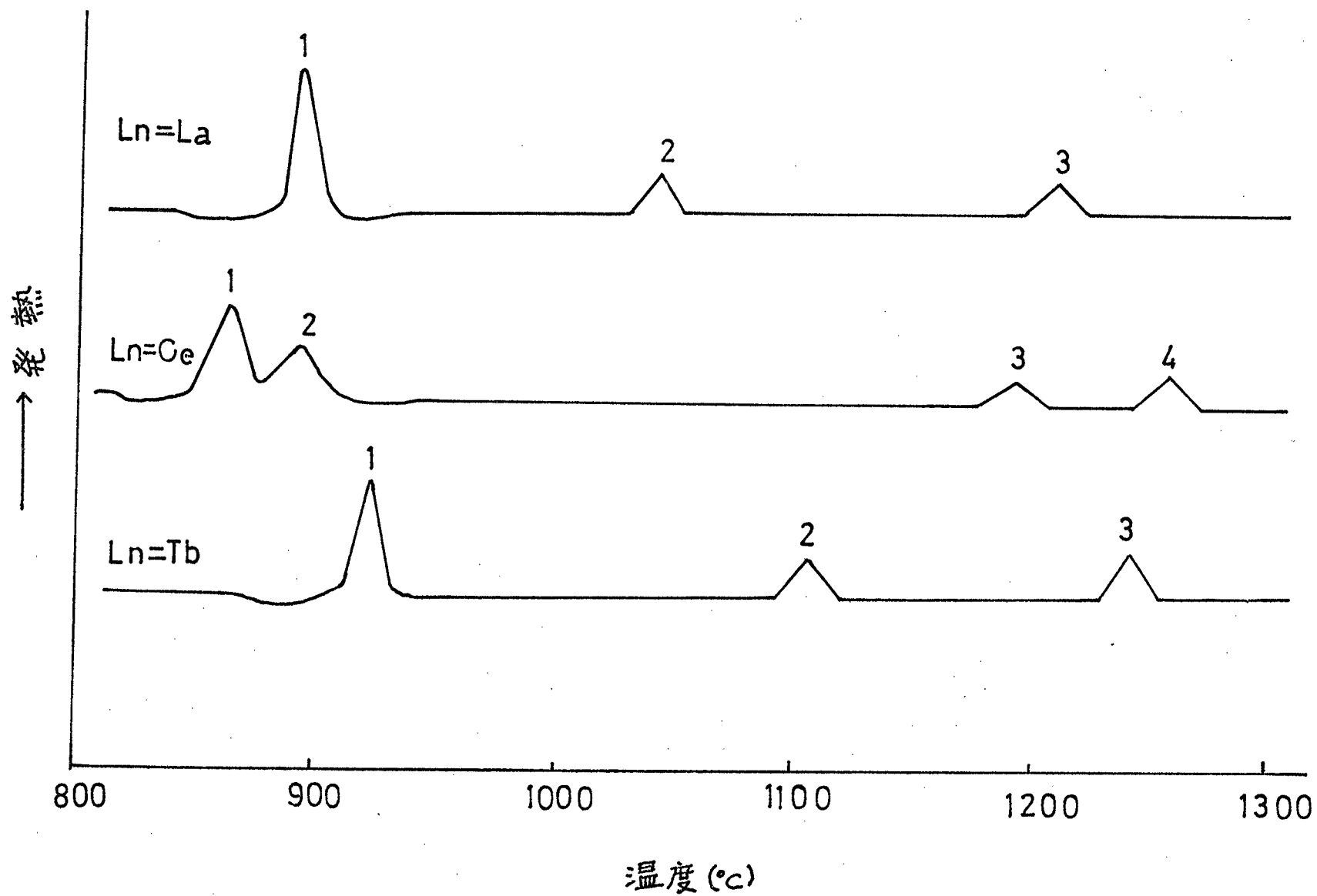


図4.6 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質のDTA測定結果

次に DTA 測定で発熱ピークが観測される毎に試料を取り出し X 線回折法, X 線ホーホル写真撮影, 電子顕微鏡観察により結晶化の過程を調べた。Ln=La, Ce, Tb を代表例として得られた結果について述べる。

(1) $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質

DTA 測定で 3 本の発熱ピークが観測された。第 1 の発熱ピークが観測された直後の温度, 920°C まで加熱した後室温まで冷却した試料を X 線回折した結果まだハロー像であった。すなわち DTA 測定で発熱ピーク (3 本中最大) が観測されたにもかかわらず何らの結晶相も同定されなかった。電子顕微鏡による明視野像では結晶相を示す粒界などは認められず電子線回折像はハロー像であった。第 1 の発熱ピークは核形成に起因すると思われた。DTA 測定で第 2 の発熱ピークが観測された直後の温度, 1070°C まで加熱した試料を X 線回折した結

果パロフスカイト相が認められた。更にDTA測定で第3の発熱ピークの観測された後の温度、 1300°C まで加熱した試料ではパロフスカイト相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の2相が認められた。軽希土から中希土にかけての Ln のうち Pr , Nd , Sm , Eu および Gd の場合も $\text{Ln}=\text{La}$ と同様の結晶化過程をとった。ただしこの中で Ln が Pr と Sm の場合は発熱ピークが4本現れた。 $\text{Ln}=\text{Pr}$ および Sm の時第3発熱ピークの現れた直後の温度まで加熱した試料をX線回折した結果パロフスカイト相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が観測された。同様に第4の発熱ピークの現れた直後の温度まで加熱した試料をX線回折したが上の結果と同じであった。 $\text{Ln}=\text{Pr}$ および Sm は第4発熱ピークを無視して $\text{Ln}=\text{La}$ と同じ結晶化過程をとるとして分類できた。

(2) $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質

DTA測定で4本の発熱ピークが観測された。

このうち第1, 第2 発熱ピークは重複していて分離して解析することが不可能なのです。これら2本の発熱ピークが観測された後の温度, 920°C まで加熱した試料の相変化をX線回折により調べた。この結果結晶質相を示す回折像は得られず核形成の段階と思われた。第3 発熱ピークの観測された後の温度, 1200°C では CeO_2 相が認められ第4 発熱ピークの観測された後の温度, 1300°C では CeO_2 相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の2相が認められた。このように $\text{CeO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質を加熱した結果最終相として CeO_2 相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が現れた。 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図は Al_2O_3 60 モル % の組成に融点の極小値をもつ全率固溶型であり他の $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のように複合酸化物が存在しない⁽⁹⁾。状態図の違いが結晶化過程の違いに影響したものとみられる。

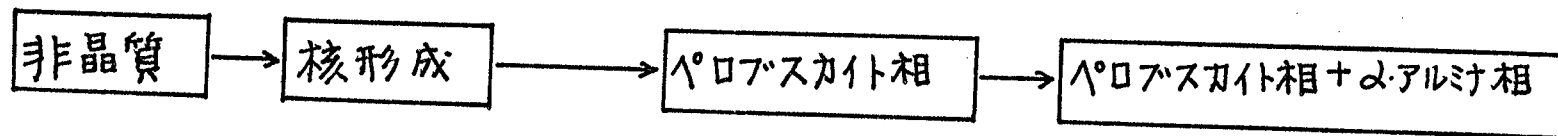
(3) $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質

DTA 測定の結果3本の発熱ピークが観測さ

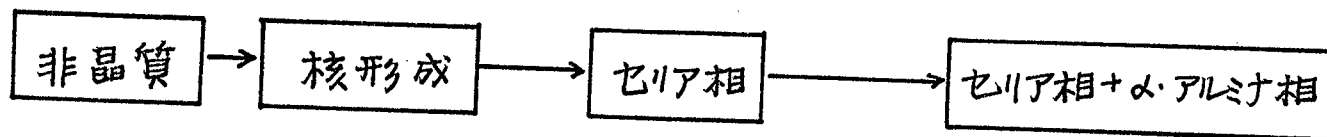
れた。第1の発熱ピークが観測された直後の温度、 950°C まで加熱した試料をX線回折した結果ハロー像であった。第2発熱ピーク後、 1130°C まで加熱した試料ではガーネット相と新しい準安定相の γ 相が共存した。準安定相のX線回折ピークは3本しか現れず結晶構造解析は不可能であった。第3発熱ピーク後、 1300°C ではガーネット相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の γ 相となった。この段階で準安定相はガーネット相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相に分解したとみられる。 $\text{La}=\text{Dy}$ も同様な結晶化過程をとった。更に $\text{La}=\text{Ho}$, Er , Tm , Yb , Lu および Y では発熱ピークが4~6本現れたが結晶化過程は $\text{La}=\text{Tb}$ と同じに区分できた。

(1)~(3)により得られた結果を図4-7にまとめて示す。図4-7は $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質をアルゴン気流中 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で 1300°C まで加熱しこの温度で保持することなく室温まで冷却し結晶化させた結果である。この条件で非晶

$\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Gd} \text{ (Ce を除く)}$



$\text{Ln} = \text{Ce}$



$\text{Ln} = \text{Tb} \sim \text{Lu}, \text{および } \gamma$

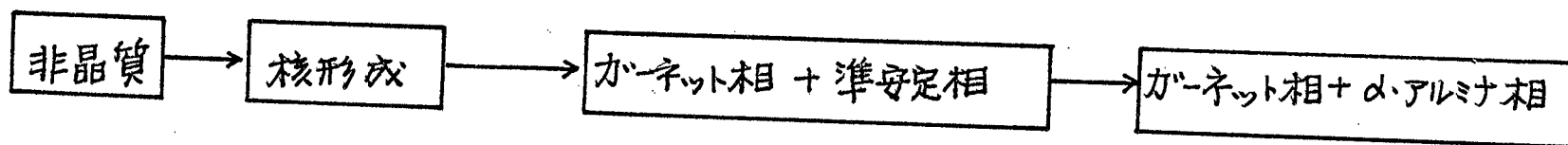


図 4.7 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程

質の結晶化が十分行なわれ熱力学的安定相に至ったかどうかを確認する目的で非晶質試料を空气中で 1300°C , 10時間加熱した。この結果を表 4-2 に示す。表 4-2 には熱処理後の相と熱処理前後の色調変化を示した。表 4-2 に示す如く熱力学的安定相は L_m が La から Gd の間 (Ce を除く) では パロフスカイト型の L_mAlO_3 相と $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 相の混合相, $L_m = Ce$ では CeO_2 相と $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 相の混合相, L_m が $Tb \sim Lu, Y$ のときは ガーネット型の $L_mAl_5O_{12}$ 相と $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 相の二相となった。得られた熱力学的安定相は図 4-7 に示した最終相と一致した。

次に DTA 曲線の発熱ピークの面積から結晶化熱を測定した。得られた結果を表 4-3 に示す。表 4-3 中の熱量は $L_{n\frac{2}{35}}Al_{12\frac{12}{35}}O_{21\frac{21}{35}}$ を 1 モルとしたときの値である。例えば $L_m = La$ の場合は 899°C , 1047°C , 1208°C に発熱ピークが観測されこれらの結晶化熱の和は $2.05\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。他の L_m 元素のときも結晶化熱の和は $2\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 前後であった。

表4-2 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の熱処理 (1300°C , 10時間) の
前後における色調変化と結晶化により出現する相

Ln-Al-O	非晶質の色	熱処理後試料の色	熱処理後の相
La-Al-O	colorless	opal	P + α
Ce-Al-O	colorless	opaque, pale brown	$\text{CeO}_2 + \alpha$
Pr-Al-O	pale green	opaque, pale green	↑
Nd-Al-O	pale blue	opaque, pale blue	
Sm-Al-O	pale brown	opal	P + α
Eu-Al-O	straw yellow	opal	↓
Gd-Al-O	colorless	opal	
Tb-Al-O	colorless	opal	↑
Dy-Al-O	colorless	opal	
Ho-Al-O	colorless	opal	↓
Er-Al-O	pale pink	opaque, pale pink	
Tm-Al-O	colorless	opal	G + α
Yb-Al-O	pale orange	opal	↓
Lu-Al-O	colorless	opal	
Y-Al-O	colorless	opal	

表4-3 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の熱的性質

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質	結晶化温度			$T_{\text{c max}} (^{\circ}\text{C})$		
	結晶化熱			$\Delta H_{\text{c}} (\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$		
La	899	1047	1208			
	1.55	0.33	0.17			
Ce	846	891	1185	1260		
	1.04	0.48	0.05	0.29		
Pr	897	1032	1200	1260		
	1.04	0.31	0.32	0.08		
Nd	910	1062	1203			
	1.47	0.27	0.07			
Sm	906	1062	1193	1275		
	1.69	0.33	0.06	0.20		
Eu	903	910	1101			
	1.01	0.53	0.34			
Gd	922	1101	1248			
	1.74	0.57	0.97			
Tb	918	1099	1236			
	1.50	0.59	0.72			
Dy	920	1101	1200			
	1.56	0.25	0.32			
Ho	906	924	1101	1194		
	0.03	1.66	0.29	0.26		
Er	906	928	1008	1032	1104	1182
	0.02	1.93	0.02	0.03	0.32	0.20
Tm	903	925	984	1035	1102	1182
	0.06	1.81	0.02	0.06	0.19	0.32
Yb	904	930	1035	1092	1183	
	0.07	1.70	0.11	0.13	0.49	
Lu	912	933	1031	1086	1176	
	0.02	1.83	0.06	0.06	0.37	
Y	929	1037	1092	1188		
	1.91	0.02	0.40	0.23		

これまでの結果は組成を $L_nO_3 \cdot 6Al_2O_3$ に固定して L_n 元素の種類を変化させて結晶化過程の違いを調べたものである。

次に L_n を Gd に固定して Al_2O_3 濃度 (x) を 6.0 からずらした場合結晶化過程にどのような変化が現れるかを DTA 測定, X 線回折測定, 電子顕微鏡観察により調べた。 L_n として Gd を選んだのは以下の理由による。非常に短い半減期で壊変していて単離の不可能な Pm を除くとランタニドは 14 元素存在する。ランタニド系列の最初と最後の元素である La と Lu の原子番号, 原子の基底状態における実測電子配置,⁽¹⁰⁾ 原子半径⁽¹¹⁾, 3 価の陽イオン半径⁽¹²⁾ を比較すると 57-71, $5d^1 6s^2 - 4f^{14} 5d^1 6s^2$, $1.885 \text{ \AA} - 1.752 \text{ \AA}$, $1.061 \text{ \AA} - 0.848 \text{ \AA}$ のごとくである。Gd は上の諸特性がランタニドのほぼ中間に位置する元素である。従って L_n 元素の代表として Gd を選び $Gd_2O_3 \cdot xAl_2O_3$ の x を変化させて非晶質を合成し結晶化過程を調べることにした。共晶組成から Al_2O_3 濃度の低い側にずれた組成

$x=5/3$, 共晶組成から Al_2O_3 濃度の高い側にずれた組成の $x=4, 6$ の非晶質を合成した。これらの組成を状態図⁽⁵⁾と共に図4-8に示す。

上記の Al_2O_3 濃度の異なる3種類の非晶質の DTA 曲線を図4-9に示す。 $x=5/3, 4, 6$ の組成でそれぞれ1本, 2本, 3本の発熱ピークが観測された。

次に DTA 測定結果から結晶化温度, 結晶化熱を調べた。得られた結果を表4-4に示す。表4-4からわかるとおり3種類の組成の非晶質の結晶化温度, $T_{c\max}$ (°C) すなわち DTA 測定で最初の発熱ピークの現れる温度は状態図の液相線温度, T_l (°C) と密接に関係した。例えば $x=4$ の組成では $T_l=1790^\circ\text{C}$, $T_{c\max}=910^\circ\text{C}$ であつた。一方 $x=5/3$ の組成では $T_l=1950^\circ\text{C}$, $T_{c\max}=937^\circ\text{C}$ であつた。このように T_l が高いとき $T_{c\max}$ も高かつた。

次に DTA 曲線に発熱ピークが現れる毎に試料の相変化を調べた。各試料に対して X 線ヒンホール写真撮影, X 線粉末回折, 電子顕微

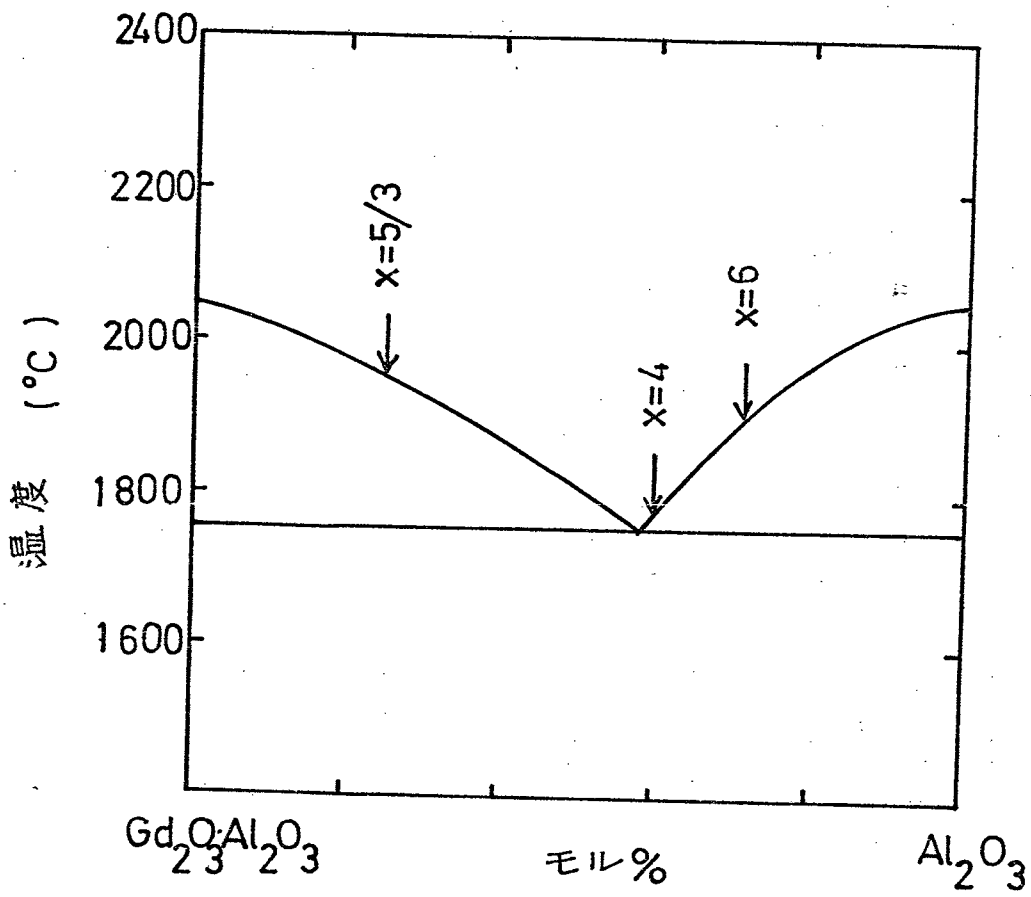


図 4-8 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=5/3, 4, 6$) 非晶質
の組成と状態図との関係

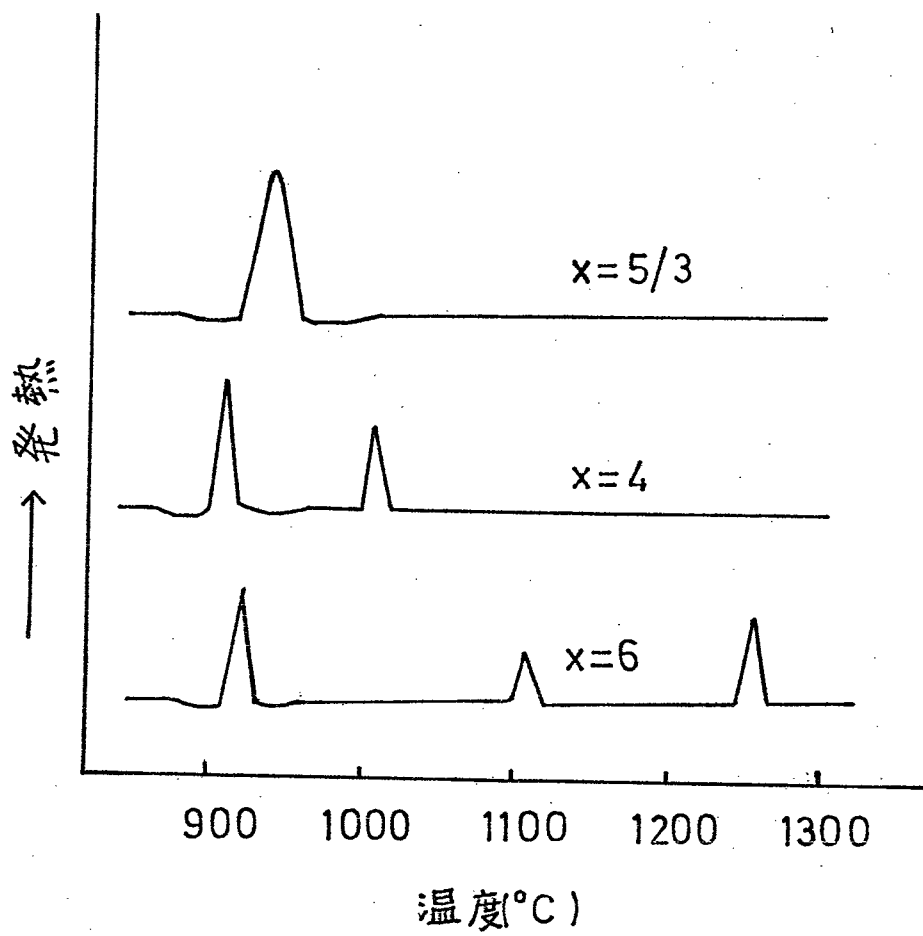


図 4.9 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の DTA 測定結果

表4.4 $Gd_2O_3 \cdot xAl_2O_3$ 非晶質の熱的性質

$Gd_2O_3 \cdot xAl_2O_3$ 非晶質	状態図液相線温度 $T_l (^\circ C)$	結晶化温度	$T_{c_{max}} (^\circ C)$	
		結晶化熱	$\Delta H_c (Kcal \cdot mol^{-1})$	
$x = 4$	1790	910	1007	
		1.33	0.71	
6	1920	922	1101	1248
		1.74	0.57	0.97
5/3	1950	937		
		3.70		

鏡觀察を行なった。非晶質の熱処理条件に対応する X 線ピンホール写真, 電子顕微鏡写真の図番号を表 4-5 に示す。

まず X 線ピンホール写真について述べる。

図 4-10(1)~(3) は $Gd_2O_3 \cdot 5/3 Al_2O_3$ 非晶質の結晶化過程に関するものである。熱処理なしの試料では完全なハロー像(1)であつた。DTA 測定で発熱ピークの観測された後の温度, $975^{\circ}C$ まで加熱した試料には(2)に示すように明瞭な結晶相が観測された。(2)は $1300^{\circ}C$ まで加熱を続けた試料の像(3)とほとんど変らなかつた。

従つて $x=5/3$ の組成の非晶質では DTA 測定で発熱ピークが現れると同時にほとんど結晶化が終つてしまうことがわかつた。(2)の結晶相はカーネット相であつた。結晶化に伴う X 線粉末回折図形を図 4-12 に示す。

ところで $Ln_2O_3-Al_2O_3$ 系の固相反応では Ln が Tb (原子番号順で Gd の次の元素) から $Lu^{(13)}$ までおよび $Y^{(14)}$ のときカーネット相の存在が報告されているか $Ln=Gd$ では報告されてお

表4.5 $Gd_2O_3 \cdot xAl_2O_3$ 非晶質の熱処理条件と X線ピンホール写真番号, 電子顕微鏡写真番号

組成	熱処理条件*	図番号	
		X線ピンホール写真	電子顕微鏡写真
$x = 5/3$	熱処理なし	4-10 (1)	4-11 (1)
	975°C	(2)	(2)
	1300°C	(3)	(3)
$x = 4$	熱処理なし	(4)	(4)
	925°C	(5)	(5)
	1300°C	(6)	(6)
$x = 6$	熱処理なし	(7)	(7)
	950°C	(8)	(8)
	1125°C	(9)	(9)
	1300°C	(10)	(10)

* 昇温速度: $10^\circ C \cdot min^{-1}$, 目的温度に到達と同時に冷却

$x=5/3$

(1)

 $x=4$

(4)



(2)



(5)



(3)



(6)

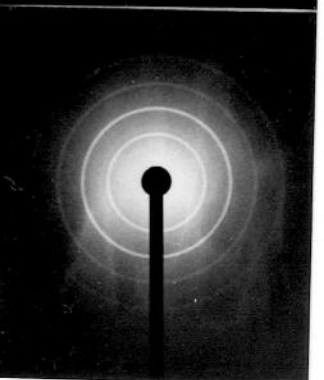


図 4-10 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程
の X 線デビュール写真

x=6

(7)

(8)

(9)

(10)

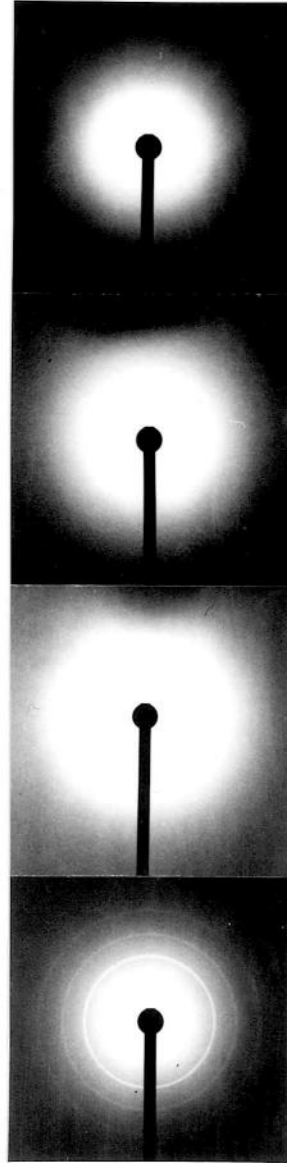
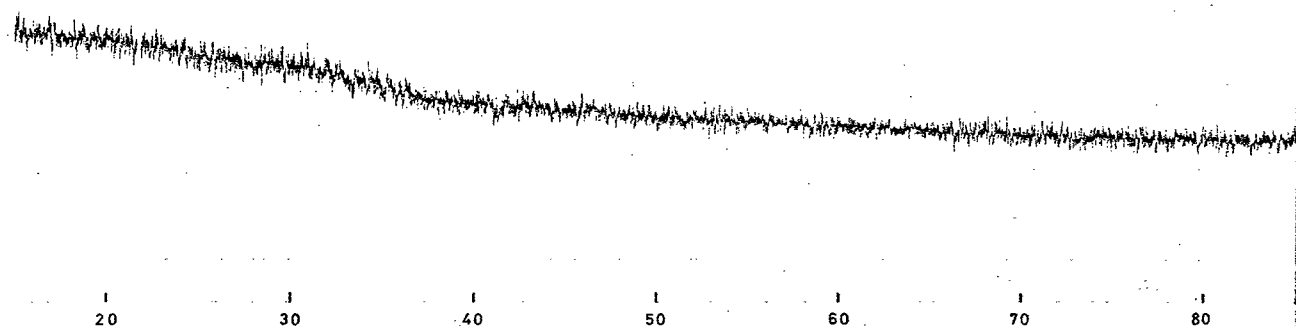
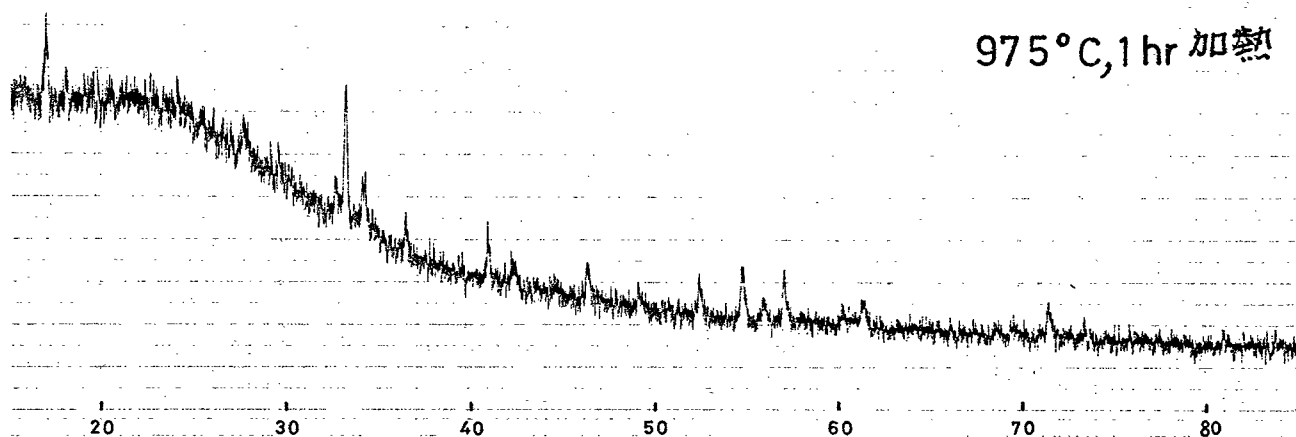


図 4-10 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程
 のX線ピンホール写真

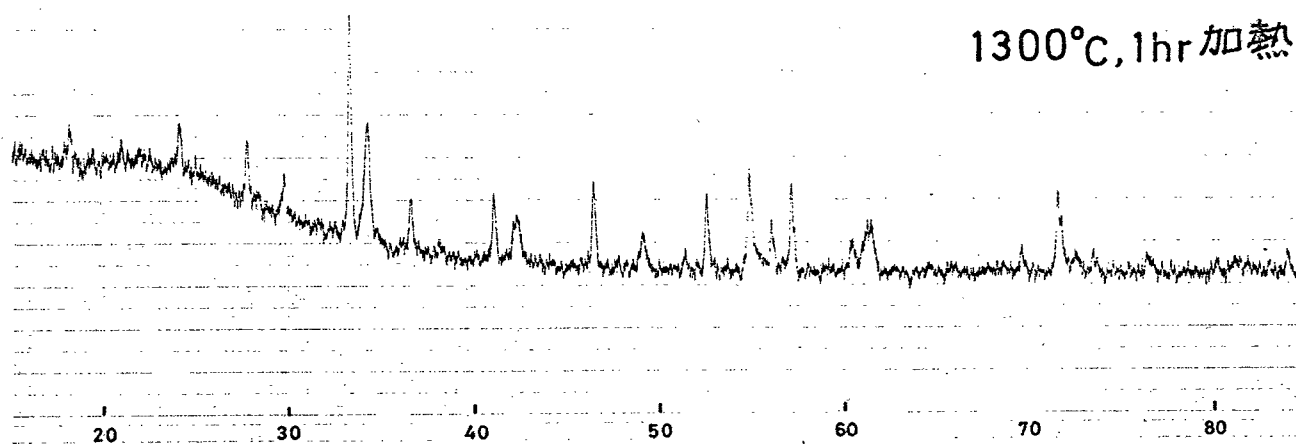
非晶質



975°C, 1hr 加熱



1300°C, 1hr 加熱



1500°C, 1hr 加熱

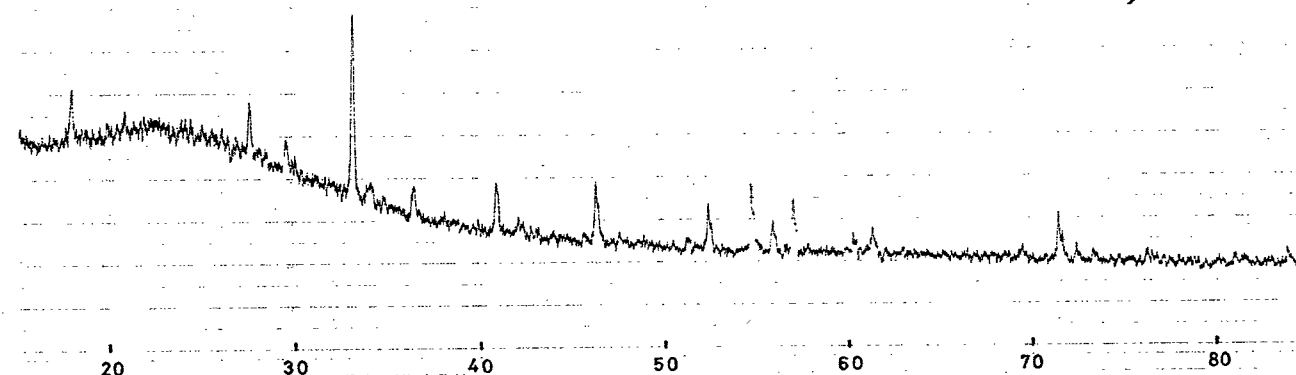


図 4-12 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程

の X 線粉末回折図形

らず実際に $Gd_2O_3-Al_2O_3$ 系状態図にはガーネット相は示されていない。 $Gd_3Al_5O_{12}$ (カドリニウム・アルミニウム・ガーネット) はこれまで $PbO-PbF_2$ をフラックスとするフラックス法により合成されてきた⁽¹⁵⁾。本実験の結果 $Gd_2O_3-Al_2O_3$ 系でガーネット組成の非晶質を合成しこれを昇温加熱していくと $Gd_3Al_5O_{12}$ 相が得られることがわかった。結晶構造解析の結果 $Gd_3Al_5O_{12}$ 相は立方晶系で格子定数 $a=12.111 \pm 0.005 \text{ \AA}$ を有することがわかった。 d_{obs} と d_{cal} の値の比較および観測ピーク強度は表4-6に示したとおりである。このガーネット相は空气中 1500°C , 24 時間加熱した結果 $GdAlO_3$ 相と $\alpha-Al_2O_3$ 相に分解した。

次に図4-10 (4)~(6) すなわち $x=4$ の組成の非晶質の結晶化過程のX線ピンホール写真について述べる。(4)は熱処理なしのものであり完全なハロー像であった。(5)はDTA 第1発熱ピーク後の 925°C まで加熱した試料によるものであるが(4)と大差なく結晶化は起っており

表4-6 $Gd_2O_3 \cdot 5/3 Al_2O_3$ 非晶質の加熱により現れたガーネット相
(立方晶系)の $d_{obs.}$ と $d_{cal.}$ の比較

hkl	$d_{cal.} [Å]$	$d_{obs.} [Å]$	$I_{obs.}$
211	4.944	4.950	m
220	4.282	4.284	w
321	3.237	3.240	w
400	3.028	3.029	m
420	2.708	2.711	vs
422	2.472	2.470	s
521	2.211	2.213	m
440	2.141	2.144	vw
611, 532	1.965	1.966	m
444	1.748	1.750	m
640	1.679	1.679	m
721, 633	1.648	1.649	vw
642	1.618	1.617	m
732, 651	1.538	1.541	vw
800	1.514	1.516	w
840	1.354	1.352	w
842	1.321	1.324	m
921, 761	1.306	1.307	vw
664	1.291	1.290	vw
<u>1031</u>	1.155	1.155	w
<u>1040</u> , 864	1.124	1.124	m
<u>1121</u> , <u>1051</u>	1.079	1.080	w
880	1.070	1.069	w
<u>1244</u>	0.9129	0.9127	w
<u>1260</u> , <u>1084</u>	0.9027	0.9024	w
<u>1440</u> , <u>1282</u>	0.8318	0.8318	w
<u>1442</u> , <u>1266</u>	0.8240	0.8240	w

ず核形成の段階であることが示唆された。(6) は DTA 第 2 発熱ピークの後の 1300°C まで加熱した試料によるものでありパロフスカイト相が現れた。この試料を X 線粉末回折法で測定したところパロフスカイト相の他にわずかに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が同定された。

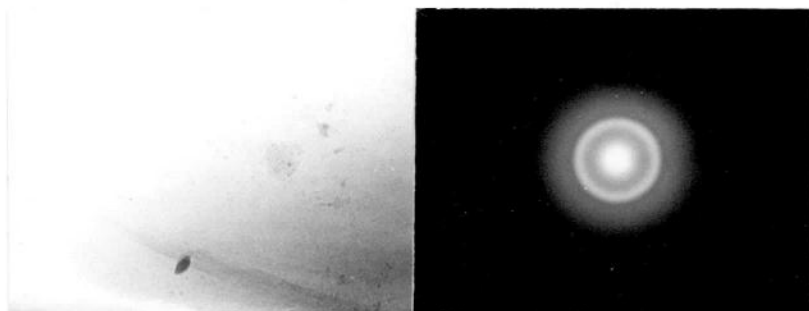
次いで図 4-10 (7)~(10) すなわち $x=6$ の組成の非晶質について得られた結果について述べる。X 線ピンホール写真によれば DTA 測定で第 1 の発熱ピークの観測された後の 950°C まで加熱した試料および第 2 の発熱ピークの観測された後の 1125°C まで加熱した試料のいずれもハロー像であつた。第 3 の発熱ピークの観測された後の温度、 1300°C 加熱試料ではパロフスカイト相による明瞭な回折リングが現れた。この試料を X 線粉末回折法で測定したところパロフスカイト相の他にわずかに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が同定された。

同様にして $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程を電子顕微鏡を用いてより微視的に観察し

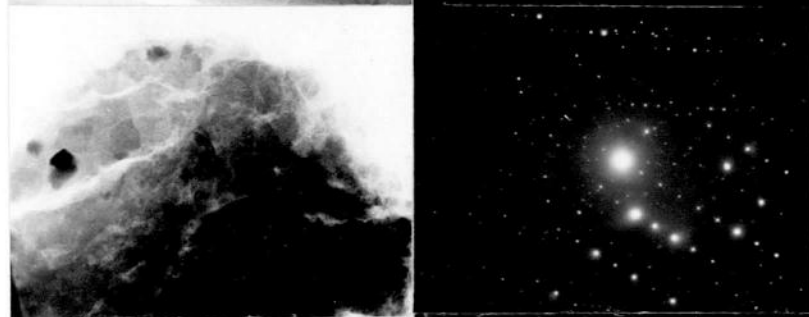
た。図4-11 (1)~(3)は $x = 5/3$ (ガーネット組成)について得られた結果である。(1)は加熱前の非晶質で電子線回折像はハロー像であり明視野像には粒界等の結晶相の特徴は認められなかった。(2)は非晶質をDTA測定で発熱ピーク(1本のみ)が観測された後の 975°C まで加熱した試料である。電子線回折像には結晶相による回折斑点がみられ明視野像には析出結晶粒子が認められた。(3)は非晶質を 1300°C まで加熱した試料であり電子線回折像、明視野像共に結晶相の成長を示すものであった。電子線による回折斑点は $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相によるものであった。

図4-11 (4)~(6)は $x = 4$ の組成の非晶質に関するものである。(4)は加熱前の非晶質であり電子線回折像、明視野像共に非晶質状態を示した。(5)はDTA測定で第1の発熱ピークの観測された後の 925°C まで加熱した試料であり電子線回折像は非晶質に近い。このときの明視野像も非晶質状態とほとんど変わらなかった。

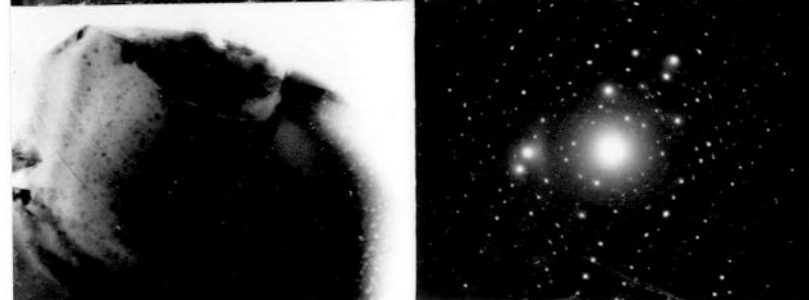
(1)



(2)



(3)



—
0.2 μ

図 4-11 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5/3\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程
の電子顕微鏡写真

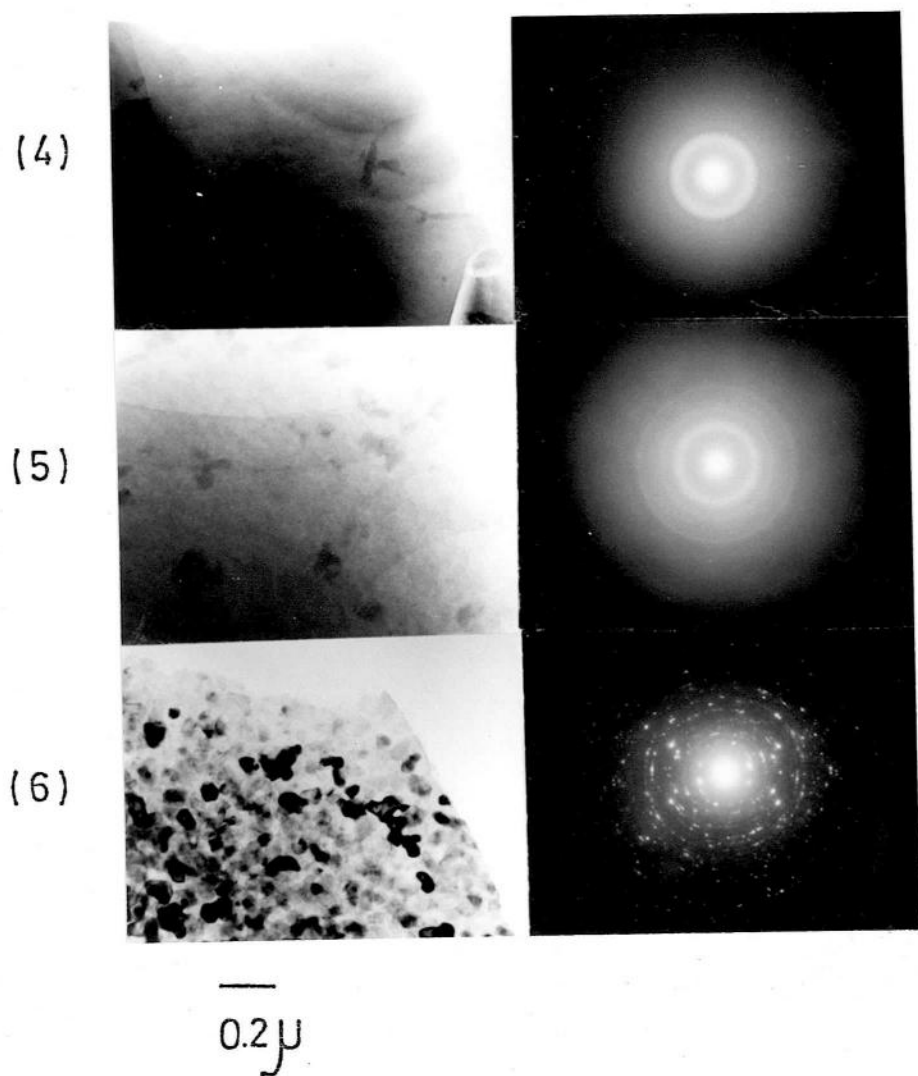


図 4.11 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程
の電子顕微鏡写真

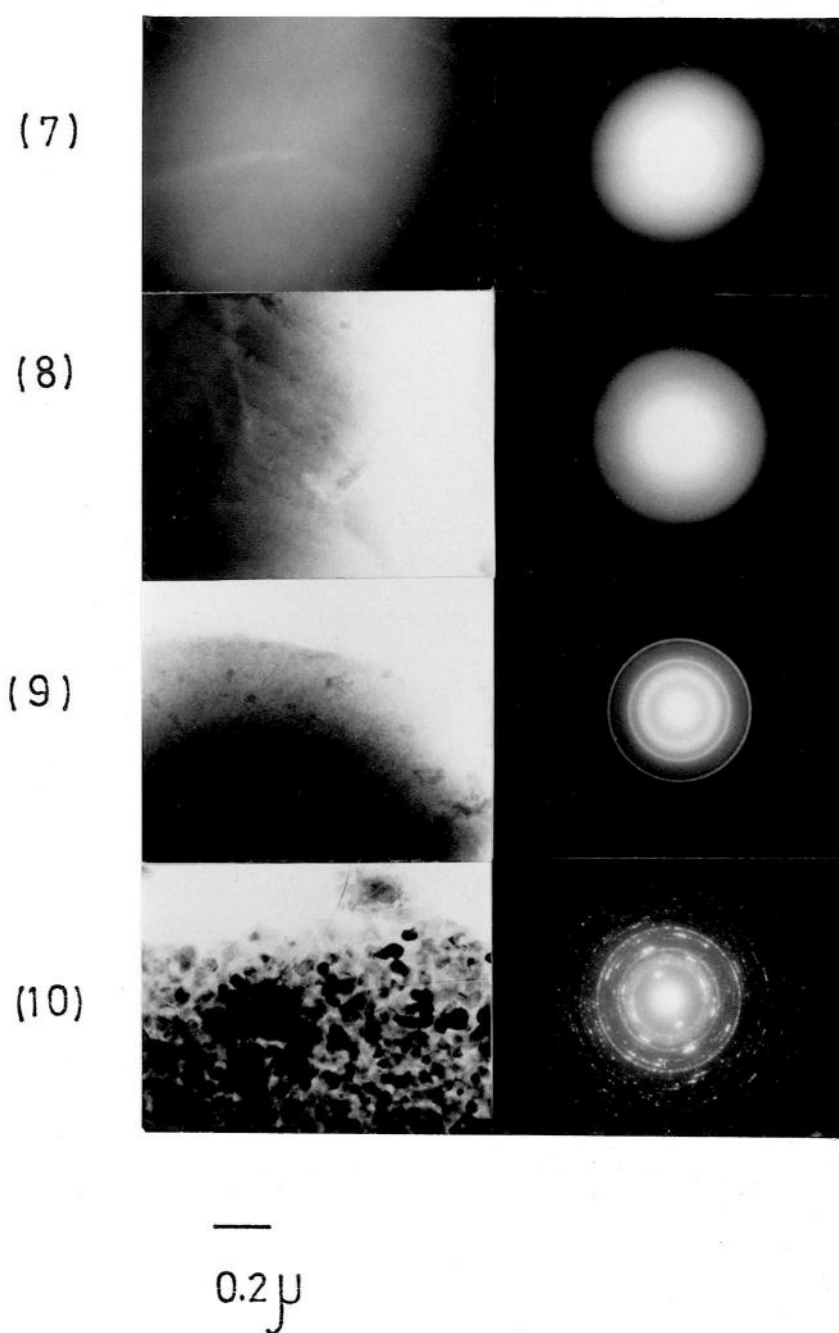


図 4-11 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程
の電子顕微鏡写真

この段階は核形成を意味するものと思われる。

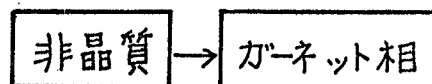
(6) は DTA 測定で第 2 の発熱ピークの後の 1300°C まで加熱した試料であり電子線回折像、明視野像共に結晶相の成長を示した。電子線回折リングは GdAlO_3 相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の 2 相のものであった。

図 4.11 (7)~(10) は $x=6$ の組成の非晶質に関するものである。(7) は加熱前の非晶質であり電子線回折像、明視野像共に非晶質状態を示した。(8) は DTA 測定、第 1 の発熱ピークの後の 950°C まで加熱した試料である。電子線回折像は試料のほとんどが非晶質状態であることを示しているが微粒子の析出による回折斑点が認められた。この試料の明視野像は非晶質状態(7)とほとんど変わらない。この段階では核形成がなされているものと思われる。(9) は DTA 測定で第 2 の発熱ピークの観測された後の 1125°C まで加熱した試料であり電子線回折像および明視野像は結晶粒の揃った超微粒子の析出物によるものであった。電子線回折

リングは $GdAlO_3$ 相を示した。(10)はDTA測定で第3の発熱ピークの観測された後の 1300°C まで加熱した試料であり電子線回折像、明視野像共に結晶相の成長を示した。電子線回折リングは $GdAlO_3$ 相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相によるものであった。

$Gd_2O_3 \cdot x Al_2O_3$ 組成の Al_2O_3 濃度 (x) を $5/3, 4, 6$ に変化させて非晶質を合成し結晶化過程を調べた。得られた結果を要約して図4-13に示す。共晶組成から Al_2O_3 濃度の低い側へずれた $Gd_2O_3 \cdot 5/3 Al_2O_3$ 非晶質の結晶化は直接的であり結晶化後の相は通常の固相反応では得られない $Gd_3Al_5O_{12}$ 相であった。共晶組成より Al_2O_3 に富んだ組成の $Gd_2O_3 \cdot 4 Al_2O_3$, $Gd_2O_3 \cdot 6 Al_2O_3$ 非晶質の結晶化過程は複雑であり結晶化後の相はペロブスカイト相と $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 相の混合相であった。

$$x=5/3$$



$$x=4$$



$$x=6$$

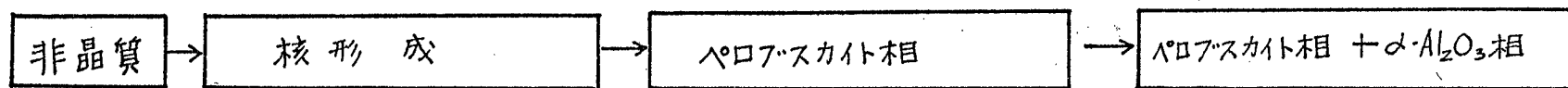


図 4.13 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質の結晶化過程

4-2-2 $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Ga}_2\text{O}_3$ 式中の Ln の種類 ($\text{La} \sim \text{Lu}, \text{Y}$) および x の値を変化させて焼結体を作製しこれを Laser-impact quenching 装置を用いて溶融後高速急冷した。得られた試料は Ln 元素による特徴ある色 (例えば $\text{Ln} = \text{Pr}$ の場合淡緑色) を示した。

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Ga}_2\text{O}_3$ 組成式において Ln 元素が Pr , Nd , Sm , Eu および Gd のときすなわち La と Ce を除く軽希土から中希土にかけての 5 元素で非晶質が得られた。また x が $1 < x < 8$ のときに非晶質が得られた。 Ln 元素が上記 5 元素以外の場合例えば軽希土の La および重希土の Ho の場合には $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Ga}_2\text{O}_3$ 組成式中の x をどのように変化させても単相として非晶質相は得られなかった。例えば $x = 5/3$ の $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ および $3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 組成の急冷試料は乳白色半透明体であつた。偏光顕微

鏡觀察の結果これらの試料は、透明で光学的に等方性を有する非晶質相中に不透明な結晶質相が析出して存在するものであることがわかった。X線粉末回折の結果析出結晶相は $\text{LaGaO}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ であつた。Ln = Nd, Gd の場合を例にとり非晶質の得られる組成範囲を状態図⁽⁶⁾と共に図4-14に示す。

次に組成を $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ に固定し Ln の種類を Pr から Gd まで変えて5種類の非晶質を合成した。得られた非晶質を一定速度で加熱して結晶化過程が Ln の種類によりどのように異なるかを DTA 測定および X 線粉末回折により調べた。

まず得られた非晶質の DTA 測定結果について述べる。図4-15に DTA 曲線を示す。昇温過程では Ln の違いにより 1~3本の発熱ピークが観測された。Ln = Pr において第1の発熱ピークが現れる温度より約 30°C 低温でベースラインの吸熱側への屈曲が認められた。これはガラス転移点 (T_g) を示していると思われる。

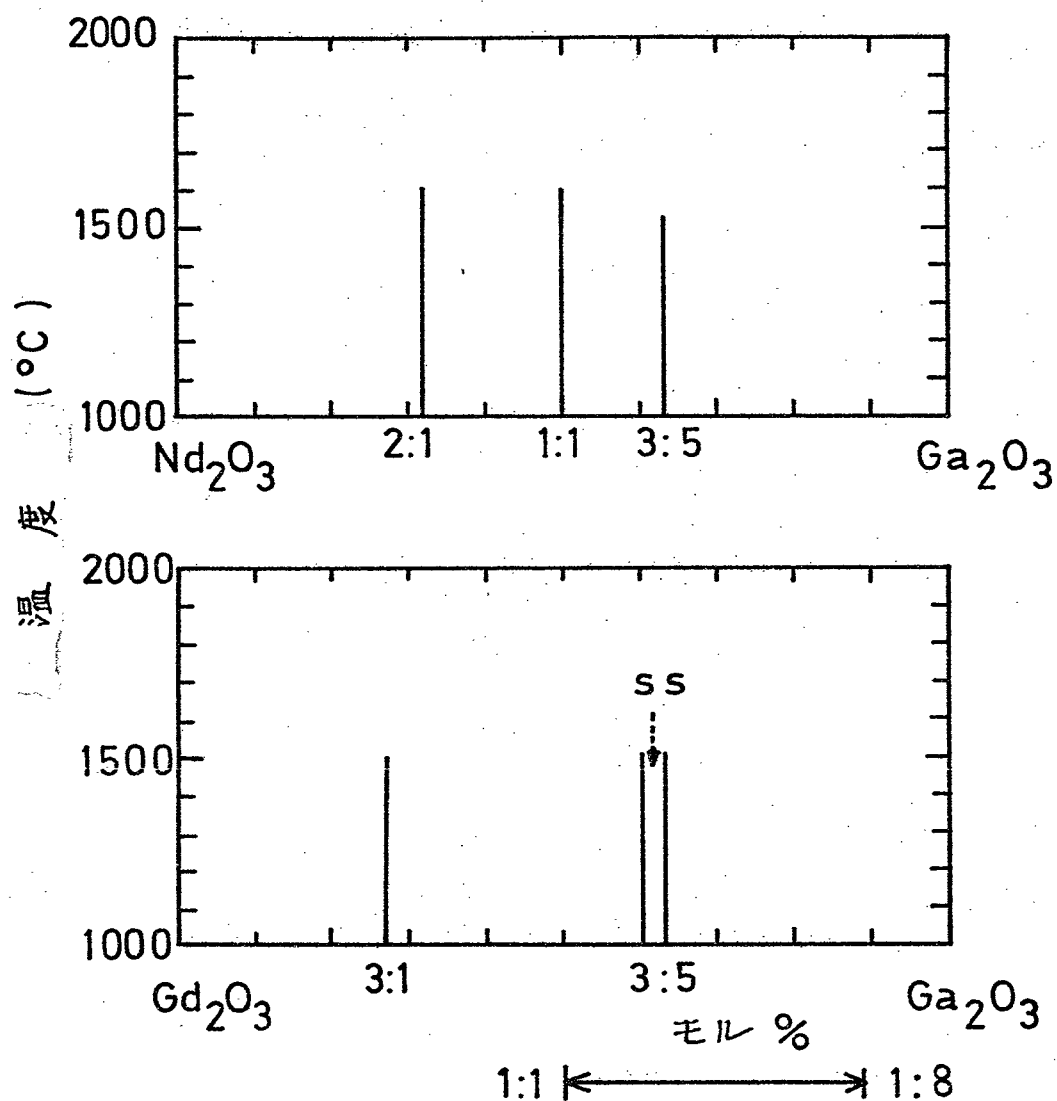


図4-14 Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}$ および Gd) - Ga_2O_3 系状態図
と非晶質の得られる領域($\longleftrightarrow$)

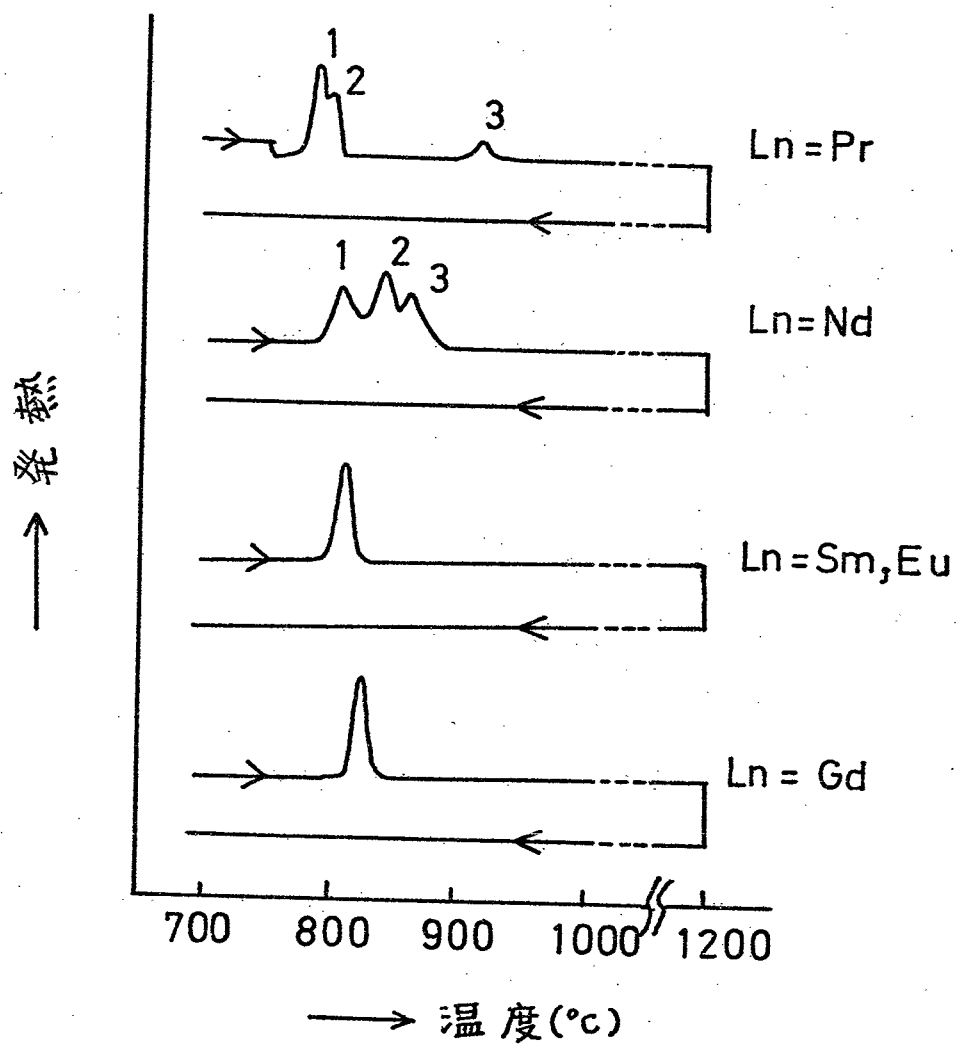


図 4.15 $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 非晶質の DTA 曲線

$L_n = P_r$ 以外ではこの屈曲は明瞭には現れなかった。降温過程においては発熱および吸熱ピークのいずれも観測されなかった。

次に DTA の第 1 発熱ピークの面積から結晶化熱を測定した。得られた結果を表 4-7 に示す。表からわかるとおり結晶化熱は $1.8 \sim 3.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であつた。

次いで結晶化過程をより詳細に知る目的で DTA 曲線に発熱ピークが現れる毎に DTA 装置から試料を取り出し X 線回折を行ない相の変化を調べた。得られた結果を以下に述べる。

(1) $3\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 非晶質

DTA 曲線に 3 本の発熱ピークが観測されたがこのうち第 1 発熱ピークと第 2 発熱ピークは重複した。このため第 1 発熱ピークに対応する X 線回折用試料は取り出せなかったが第 1 ピークは X 線回折で検知できない程の微細な粒径の結晶相の析出する核形成の段階を示

表4-7 $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 非晶質の熱的性質

$3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 非晶質	ガラス転移温度 T_g (°C)	結晶化開始温度 T_{c_i} (°C)	結晶化熱 ΔH_c kcal·mol ⁻¹
Ln = Pr	735	771	2.04
Nd	—	789	1.80
Sm	—	801	3.05
Eu	—	801	3.40
Gd	—	810	3.02

していると思われる。第2発熱ピークが現れた直後の温度(800℃)では新しい相が単相で出現した。新しい相の結晶構造解析を行なったところ正方晶系を有し格子定数 $a=12.99\text{\AA}$, $c=4.000\text{\AA}$ であることがわかった。 $d_{obs.}$ と $d_{cal.}$ の比較, 観測ピーク強度を表4-8に示す。次に第3の発熱ピークの現れた直後の温度(1000℃)では熱力学的安定相の $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ となった。

(2) $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 非晶質

DTA測定で3本の発熱ピークが重複して観測された。第1発熱ピークと第2発熱ピークの現れた中間の温度(800℃)ではX線回折では明瞭な結晶相は観測されなかった。第1発熱ピークは核形成によるとみられる。第2の発熱ピークの現れた直後の温度(835℃)では新しい相に一部 $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相が混った。新しい相は $\text{Ln}=\text{Pr}$ の場合と同様正方晶系であり

表 4.8

$3\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ 非晶質の加熱により現れた
準安定相の $d_{\text{obs.}}$ と $d_{\text{cal.}}$ の比較

hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$
101	3.823	3.818	VW
410	3.150	3.151	W
301	2.940	2.938	VS
420	2.912	2.907	VS
430	2.589	2.598	W
401	2.522	2.521	W
002	1.993	2.000	VW
700	1.855	1.856	VW
460	1.803	1.801	VW
252	1.548	1.540	m

格子定数 $a = 12.96 \text{ \AA}$, $c = 3.992 \text{ \AA}$ を有すること
 がわかった。第3の発熱ピークの現れた後
 の温度 (900°C) では熱力学的安定相 $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$
 となった。

(3) $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ および Gd) 非
 晶質

いずれも DTA 測定で発熱ピークは1本しか
 観測されなかった。発熱ピークの現れた直後
 の温度ではいずれも熱力学的安定相 (例えば
 $\text{Ln} = \text{Sm}$ のときには $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) が単相とし
 て得られた。

以上 (1)~(3) の結果から $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} =$
 $\text{Pr} \sim \text{Gd}$) 非晶質の結晶化過程は図 4-16 のよ
 うに整理できた

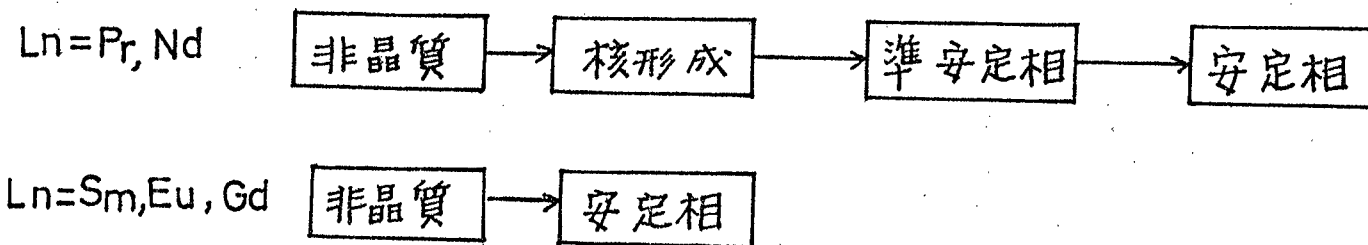


図 4.16 $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Ln=Pr~Gd) 非晶質の結晶化過程

4-2-3 $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系

4-2-1, 4-2-2 では Ln_2O_3 の相手としてコランダム型酸化物の中から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を選
びスル酸化物系の非晶質化の研究を行なった
結果について述べた。ここではコランダム型
酸化物の中から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を選び Ln_2O_3 との系
で非晶質化を行ないその結晶化過程を DTA 測
定, X線回折により調べた。 $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に
は LnFeO_3 , $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ などの磁氣的に興味あ
る化合物が存在している。この系の非晶質の
結晶化過程を温度に対する磁化の変化の面か
ら調べた。

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成の焼結体を Plasma-
impact quenching 装置により高速急冷したが
どの Ln 元素, どの組成 (x) でも非晶質は得ら
れなかった。しかし Laser-impact quenching
装置を用いた結果 Ln が Sm, Eu および Gd,
x が $1 < x < 4$ で非晶質が得られた。非晶質は

全て黒色であり可視光に対して不透明であつた。従つて偏光顕微鏡による透過観察が不可能なので非晶質か否かの判定はX線回折法により行なつた。 L_n がSm, EuおよびGd以外ではどの組成(x)に対しても高速急冷で得られた物質は非晶質相と結晶質相の混合体であつた。例えば軽希土元素のLa, 重希土元素のHoの場合 $L_n_2O_3 \cdot xFe_2O_3$ において $x=1$ とすると両者ともオルソフェライト相 (L_nFeO_3)⁽¹⁷⁾ が析出した。非晶質の得られる組成範囲を $L_n = Gd$ を例にとり状態図と共に図4-17に示す。ここではI. Warshaw and R. Roy⁽¹⁸⁾ による $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ 系状態図を引用したがこの系の特に $GdFeO_3-Fe_2O_3$ の領域についてはH.J. Van Hook⁽²¹⁾ が詳細な研究を行なつてゐる。

次に組成をカーネット組成 $3L_n_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ に固定し L_n がSm, Eu, Gdの3種類の焼結体を作製した。X線回折の結果焼結体はカーネット型構造⁽¹⁹⁾を示した。焼結体をLaser-impact quenching装置により非晶質化し、得られた非

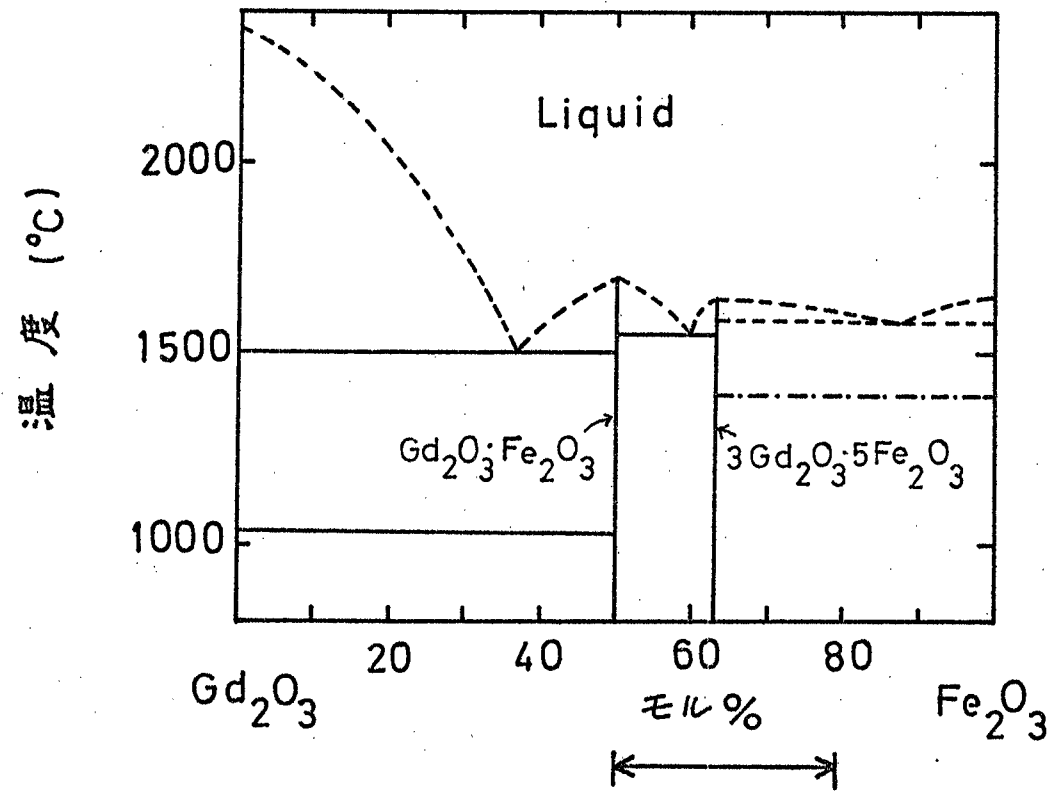


図 4.17 Gd_2O_3 - Fe_2O_3 系状態図と非晶質の
得られる領域 ($\longleftrightarrow$)

晶質を一定速度で加熱し結晶化過程を DTA 測定および X 線回折法により調べた。Ln が Sm, Eu, Gd のいずれの場合も結晶化過程は同じであつたので以下に $\text{Ln}=\text{Gd}$ の結果を例にとり述べる $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ を非晶質化させた試料を $50\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ のアルゴン気流中で $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で室温から 1300°C で昇降温し DTA 測定を行なつた。この結果昇温過程で 1 本の発熱ピークが観測された。ガラス転移点は明瞭には観測されなかつた。また降温過程では DTA 曲線に吸、発熱ピークは観測されなかつた。結晶化開始温度 (T_{c_0}) および結晶化熱の測定値を表 4-9 に示す。結晶化開始温度 (T_{c_0}) は Ln が重希土になるにつれて高くなつた。

次に DTA 曲線に発熱ピークが現れる前後の試料の X 線粉末回折測定を行なつた。この結果 DTA 発熱ピークの現れる前では非晶質特有のハロー像が観測されピークの後ではオルソフェライト相が単相で出現した。ガーネット

表 4-9 $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 非晶質の熱的性質

$3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 非晶質	結晶化開始温度 $T_{c_i} (^{\circ}\text{C})$	結晶化熱 $\Delta H_c \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ln = Sm	564	1.90
Eu	598	2.07
Gd	610	1.85

ト組成を有する焼結体を溶融の後高速急冷して得られた非晶質を加熱した後では状態図ではガーネット相が現れるはずであるが実験結果ではオルソフェライト相であつた。この原因を調べるために大気中でDTA測定を行なつた。この結果発熱ピークの現れる温度はアルゴン気流中の場合より約 100°C 高温側へずれた。図4-18にアルゴン気流中(a)および大気中(b)のDTA測定結果を示す。大気中のDTA測定で発熱ピークの観測される前後の試料の相をX線回折法で調べた結果発熱ピークの観測される前では非晶質特有のハロー像でありピークの後ではガーネット相であつた。このようにガーネット型結晶相を溶融・高速急冷して得た非晶質をアルゴン気流中で加熱するとオルソフェライト相が現れ大気中で加熱するとガーネット相が現れた。更にアルゴン気流中の加熱で現れたオルソフェライト相を大気中で 1300°C , 5時間加熱した結果ガーネット相に変化した。これらの結果をまとめて図4-19

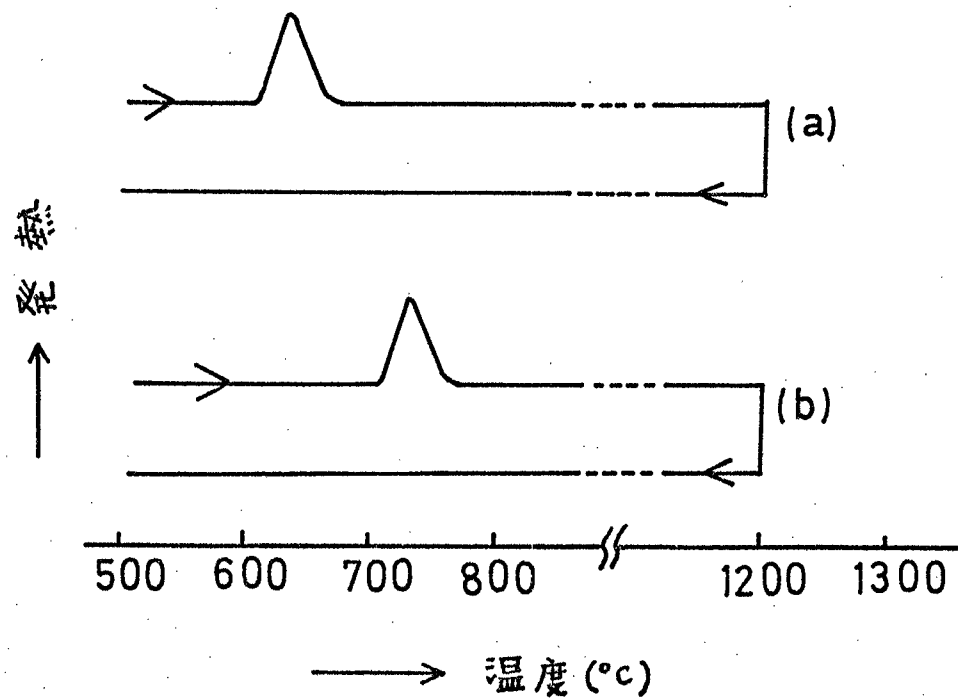


図 4.18 GIG 非晶質の DTA 曲線
 (a) アルゴン気流中, (b) 大気中 測定

に示す。

オルソフェライト相とガーネット相は状態図上で接近して存在している。ガーネット相を大気圧下で高温に加熱した場合 $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-\delta}$ のように酸素が化学量論組成よりずれた化合物となりオルソフェライト型構造を示すことが Gd-Fe-O 系について指摘されている⁽²⁰⁾。また一定酸素分圧下においてガーネット相が高温でオルソフェライト相と液相の共存した相となることが Y-Fe-O 系について指摘されている⁽²¹⁾。本実験の場合焼結反応で得たガーネット結晶相をレーザー光により溶融の後高速急冷しているので高温で酸素の欠損した融液が室温で凍結される。このため非晶質の結晶化過程および出現する結晶相が非酸化性雰囲気下と酸化性雰囲気下で異なったものと思われる。これらの点の確認のために化学分析を行った。この結果非晶質の化学組成は $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-\delta}$ ($\delta \approx 1$) でありまた Fe 元素の約 20% が Fe^{2+} であった。さらに非晶質をアルゴン気流中で結晶

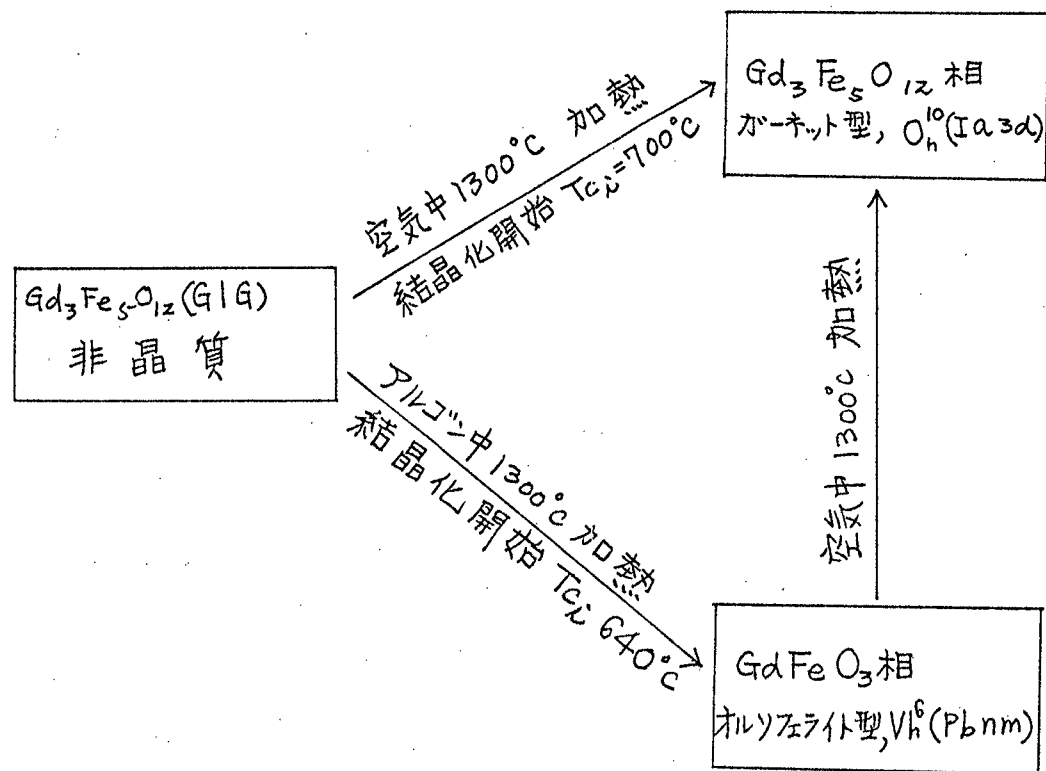


図 4.19 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} (\text{GIG})$ 非晶質の加熱時の雰囲気と現れる結晶相の関係

化させた後の化学組成は $Gd_3Fe_5O_{12-\delta}$ ($\delta=1$)
 のまま変化せず大気中で結晶化させた後の化
 学組成は $Gd_3Fe_5O_{12}$ ($\delta=0$) となった。化学分
 析の結果から非晶質は酸素の一部が欠損し化
 学量論組成からずれたものであることがわか
 った。このような酸素の欠損は 4-2-1 の Ln_2O_3 -
 Al_2O_3 系, 4-2-2 の Ln_2O_3 - Ga_2O_3 系で得られた非
 晶質の化学分析では認められなかったことで
 ある。これは Ln_2O_3 の相手として選んだ3種
 類のコランダム型酸化物 $\alpha-Al_2O_3$, $\alpha-Ga_2O_3$,
 $\alpha-Fe_2O_3$ のうち前二者が融点で分解せず溶融
 するのに対して $\alpha-Fe_2O_3$ は加熱により一部
 が二価の鉄に還元されるほど不安定であるこ
 とに原因するとみられる 例えば $\alpha-Al_2O_3$ が
 融点直下の $2000^\circ C$ で $1.357 \times 10^{-57} \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$
 の解離圧しか示さないのに対して $\alpha-Fe_2O_3$ は
 $1200^\circ C$ で $1.224 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の解離圧を
 示す。 $\alpha-Fe_2O_3$ の解離は $1350^\circ C$ 以上で更に
 顕著となる。⁽²²⁾ $Ln_3Fe_5O_{12}$ 結晶 ($Ln=Sm, Eu, Gd$)
 を非晶質化させその結晶化過程を DTA, X線

回折で調べた結果について述べた。ここでは $Ln = Gd$ を例にとったが $Ln = Sm$ および Eu についても同様の結果が得られた。

ところで Gd は Ln 元素中において磁気モーメントが大きい方に属し $Gd_3Fe_5O_{12}$ 結晶 (カドリウム鉄ガーネット, GIG) は典型的な Compensation 型フェリ磁性体であることが知られている。従って GIG を非晶質化した物質は磁氣的性質の面で興味をもたれる。特に GIG を非晶質化させて得たものはこれまでに述べてきた如く酸素が欠損し一部 Fe^{2+} を含むものであるからその磁氣的性質も特異であることが予想された。

非晶質の結晶化に伴なう温度—磁化の変化を液体窒素温度 ($77^\circ K$) から $1073^\circ K$ までヘリウムガス雰囲気下で測定した。測定の詳細な条件は 4-1-6 に記したとおりである。得られた結果を図 4-20 に示す。曲線 (A) は非晶質の加熱過程での磁化の温度変化である。曲線 (A) からわかるとおり加熱前の非晶質は $800^\circ K$ まで

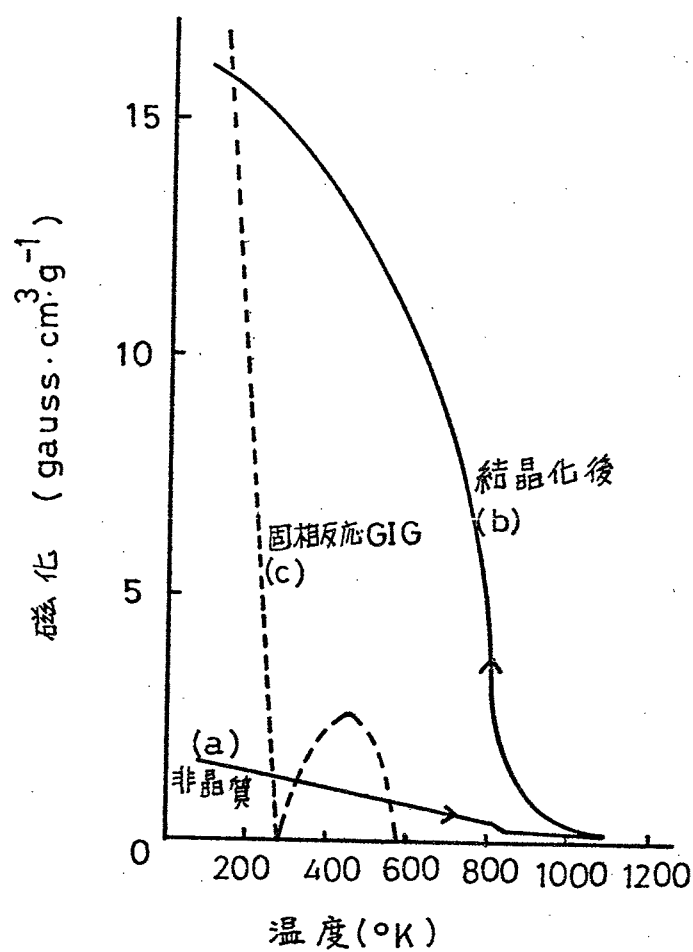


図 4-20 GIG 非晶質加熱時の温度-磁化曲線

の加熱では常磁性体的な挙動を示すことがわかった。しかし非晶質の室温における磁化は $1.5 \text{ gauss} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ でありこの値は普通の常磁性物質の場合より2桁ほど大きい。曲線(B)は非晶質を 1073°K まで加熱し結晶化させた試料の冷却過程における温度—磁化曲線である。このような条件で1度加熱と冷却を行なった試料について更に加熱—冷却を繰り返して温度—磁化曲線を測定した結果曲線(B)に一致した。⁽²³⁾ 参考のため通常の固相反応により得られる GIG 結晶の温度—磁化曲線を破線(C)で示した。

GIG はガーネット構造で単位胞が8分子 (160 個のイオン) で組立てられている。

Gd, Fe, O の結晶学的原子配置を表4-10に示す。Feイオンは全て+3 価であり2つの結晶学的位置を占める。すなわち単位胞中40個の Fe^{3+} の24 個は24c位置を, 16 個は16a位置を占める。GIG は加熱していくと(1) Feの平均的モーメントの減少が起り2つの副格子

表4-10 GIGの結晶学的原子配置

Gd : (24c)	$\pm (1/8 \ 0 \ 1/4 ; 5/8 \ 0 \ 1/4) ; \text{tr} ; \text{B.C.}$
Fe(1) : (16a)	$000 ; 1/4 \ 1/4 \ 1/4 ; \text{B.C.}; \text{F.C.}$
Fe(2) : (24d)	$\pm (3/8 \ 0 \ 1/4 ; 7/8 \ 0 \ 1/4) ; \text{tr} ; \text{B.C.}$
O : (96h)	$\pm (xyz \quad x + 1/2, 1/2 - y, \bar{z} ;$ $\bar{x}, y + 1/2, 1/2 - z ; \quad 1/2 - x, \bar{y}, z + 1/2 ;$ $y + 1/4, x + 1/4, z + 1/4 ; y + 3/4, 1/4 - x, 3/4 - z ;$ $3/4 - y, x + 3/4, 1/4 - z, 1/4 - y, 3/4 - x, z + 3/4) ; \text{tr} ; \text{B.C.}$

の磁化が等しくなり全体の磁化の消失する補償温度 (290°K) に至り、(2) 副格子の磁化の大小関係の反転が起り、(3) 再び自発磁化が現れネール温度 (564°K) で消失するという (1)~(3) の磁気的变化を示す。従って図 4-20 (c) の曲線は Gd 位置の副格子と Fe 位置 ($24a$ と $16c$) の副格子との磁化の温度変化の差を示している。曲線 (B) と曲線 (C) の比較から非晶質を非酸化性雰囲気 (この場合ヘリウムガス) 中で加熱結晶化させて得た結晶相 (オルソフェライト構造) の磁化の値は室温以上の温度領域では普通の固相反応により得られる結晶相の磁化の値よりも常に大きくまたキュリー点も 850°K と高いことがわかった。加熱前の非晶質は普通の磁石に吸引されなかったが結晶化後の試料は吸引され強磁性体的であった。

このように GIG を非晶質化したものをヘリウムガス中で結晶化させた試料と通常の固相反応により得られる GIG 結晶の温度-磁化曲線は異なつた。非晶質をヘリウムガス中で結

晶化させた試料は前述のように酸素が欠損していること、 Fe^{3+} に混じって一部に Fe^{2+} が存在すること、オルソフェライト構造を示すことなどの特徴をもつ。一オ固相反応 GIG では酸素の欠損はなく、鉄イオンは全て Fe^{3+} であり、カーネット構造である。これらの違いにより温度—磁化曲線の相異が現れたものと思われる。

4-2-4 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x \text{TiO}_2$ 式中の Ln の種類 ($\text{La} \sim \text{Lu}, \text{Y}$) および x の値を変化させて焼結体を作製しこれを Laser impact quenching 装置を用いて溶融後急冷した。得られた試料は茶褐色をしており可視光に対して透明なもの、半透明なもの、不透明なものに区分できた。透明な試料は X 線回折の結果結晶質の混入のない非晶質であった。

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x \text{TiO}_2$ の組成式において Ln 元素が $\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ の 8 元素で非晶質が得られた。 $\text{Ln} = \text{La}$ の場合を例にとり非晶質の得られる組成範囲を状態図⁽²⁴⁾と共に図 4-21 に示す。状態図からわかるとおりこの系には $x \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{TiO}_2$ ⁽²⁵⁾ 組成付近に融点の最も低い共晶点が存在する。組成を $x \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{TiO}_2$ に固定し Ln の種類を非晶質の得られた La から Tb まで変えて 8 種類の非晶質を合成した。得ら

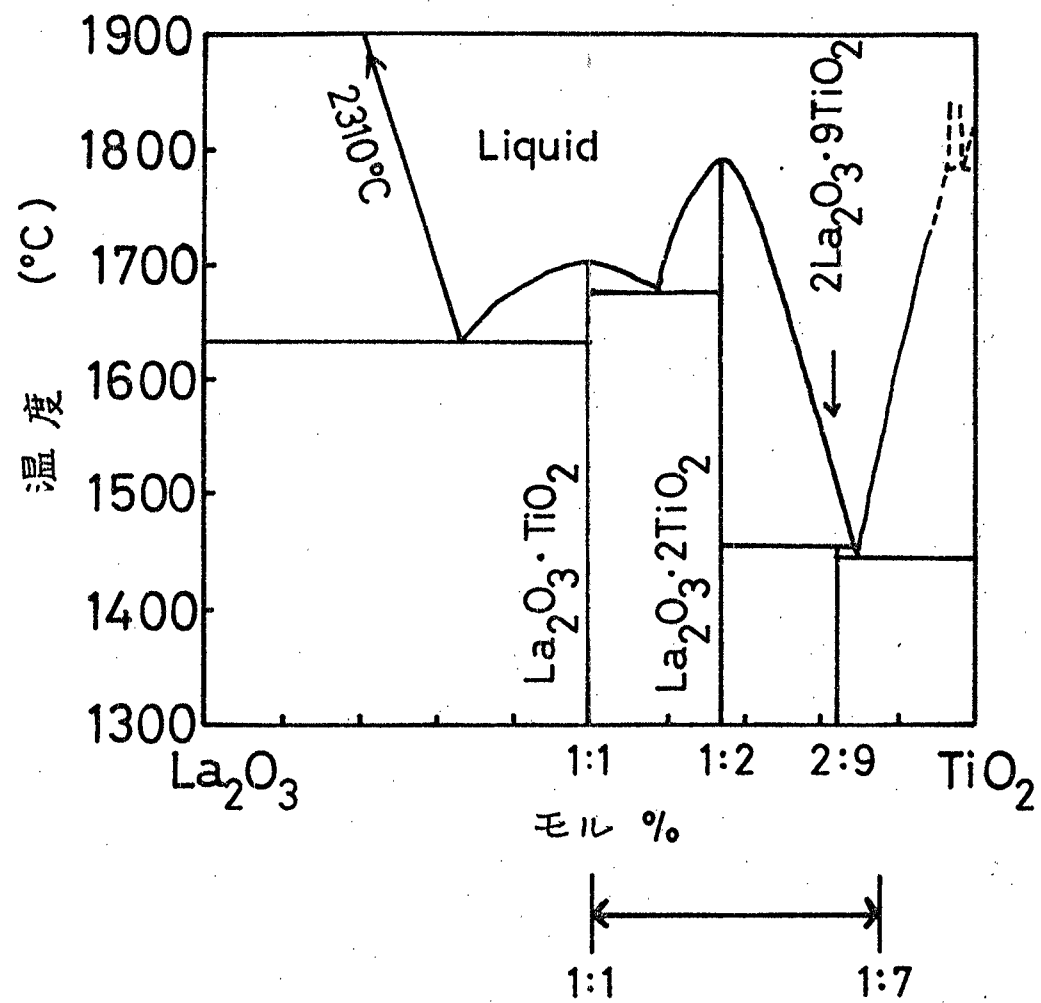


図 4-21 La_2O_3 - TiO_2 系状態図および非晶質の
得られる領域($\longleftrightarrow$)

れた非晶質を一定速度で加熱し結晶化過程が Ln の種類によりどのように異なるかを DTA 測定および X 線粉末回折により調べた。

まず得られた非晶質の DTA 測定結果について述べる。図 4-22 に DTA 曲線を示す。昇温過程では $Ln = Ce, Sm, Eu, Gd, Tb$ において 1 本の発熱ピークが観測され $Ln = La, Pr, Nd$ において 2 本の発熱ピークが観測された。 $Ln = Ce, Sm$ の発熱ピークは対称性が悪かった。全ての試料について最初の発熱ピークが現れる温度より約 $30^{\circ}C$ 低温で DTA 曲線のベースラインが吸熱側に屈曲した。全試料とも降温過程では DTA 曲線に発熱、吸熱ピークいずれも現れなかった。

次に DTA の発熱ピークの面積から結晶化熱を測定した。 $Ln = La \sim Tb$ の各々の結果を表 4-11 に示す。発熱ピークが 2 本現れる試料もあるが第 1 の発熱ピークに注目すると結晶化熱は $0.4 \sim 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であつた。

次いで結晶化過程を詳細に知る目的で DTA 曲線に発熱ピークが現れる毎に DTA 装置から

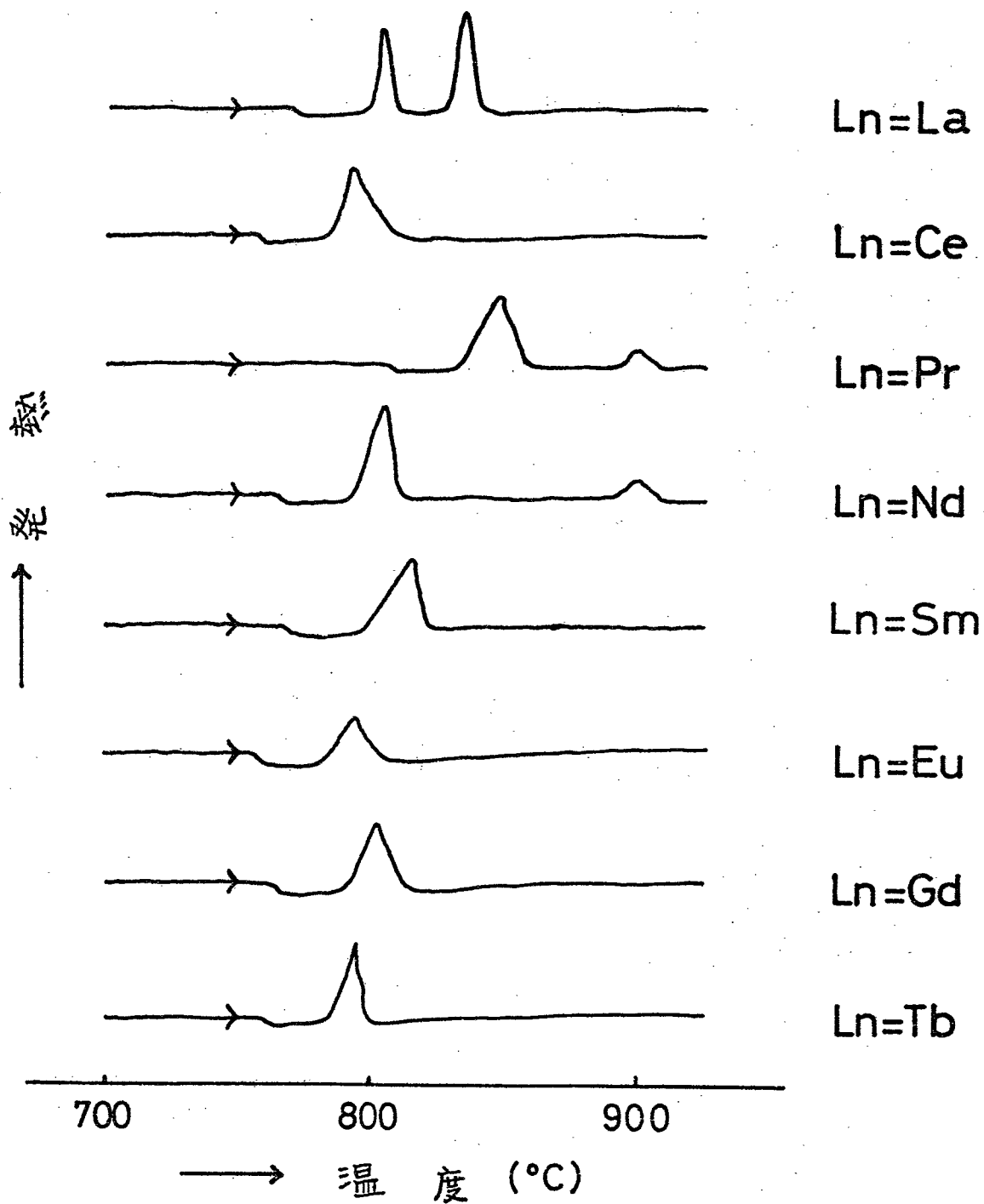


図 4-22 $ZLn_2O_3 \cdot 9TiO_2$ 非晶質のDTA曲線

表4-11 $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ 非晶質の熱的性質

$2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ 非晶質	ガラス転移温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化温度 T_c max ($^{\circ}\text{C}$)	
		結晶化熱 ΔH_c ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
Ln = La	772	807	837
		0.39	0.65
Ce	760	792	—
		1.31	—
Pr	810	849	900
		1.10	0.10
Nd	765	807	900
		1.38	0.24
Sm	765	816	—
		1.29	—
Eu	755	795	—
		0.59	—
Gd	765	804	—
		1.08	—
Tb	765	795	—
		1.11	—

試料を取り出し X 線粉末回折を行ない相の変化を調べた。この結果を以下に述べる。

(1) $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 非晶質

DTA にて第 1 発熱ピークの現れる以前の温度では試料は X 線回折により典型的ハロー像を示すが第 1 発熱ピークの現れた直後の温度 (例えば $\text{Ln}=\text{La}$ の場合 815°C) まで加熱した場合いずれも新しい相が単相で出現した。これらの相は固相反応およびアーケ溶解反応のいずれでも現れない相であった。これらの新しい相の結晶構造解析を行なった結果六方晶系を有することがわかった。これらの相の格子定数を表 4-12 に示す。また表 4-13 に $\text{Ln}=\text{La}$ の場合を例にとり $d_{\text{obs.}}$ と $d_{\text{cal.}}$ の値の比較および観測強度を示す。次に図 4-23 にこれらの化合物の単位格子容積と Ln 元素の 3 価の陽イオン半径 (6 配位) の関係を示した。図より Ln イオンのランタノイド収縮が単位格子容

表 412 $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Ta}_2\text{O}_5$ 非晶質の加熱により
現れた準安定相(六方晶系)の格子定数

Ln	格子定数		
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
La	9.410	6.477	0.688
Pr	9.335	6.444	0.690
Nd	9.329	6.431	0.689

表413 $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ 非晶質の加熱過程で現れた
準安定相の $d_{\text{obs.}}$ と $d_{\text{cal.}}$ の比較

hkl	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$
201	3.449	3.449	VS
002	3.233	3.238	VS
202	2.538	2.535	M
310	2.254	2.260	VVW
221	2.198	2.211	VVW
320	1.870	1.870	VW
402	1.724	1.724	VW
004	1.619	1.619	VW
501	1.583	1.581	VVW
420	1.540	1.540	VW

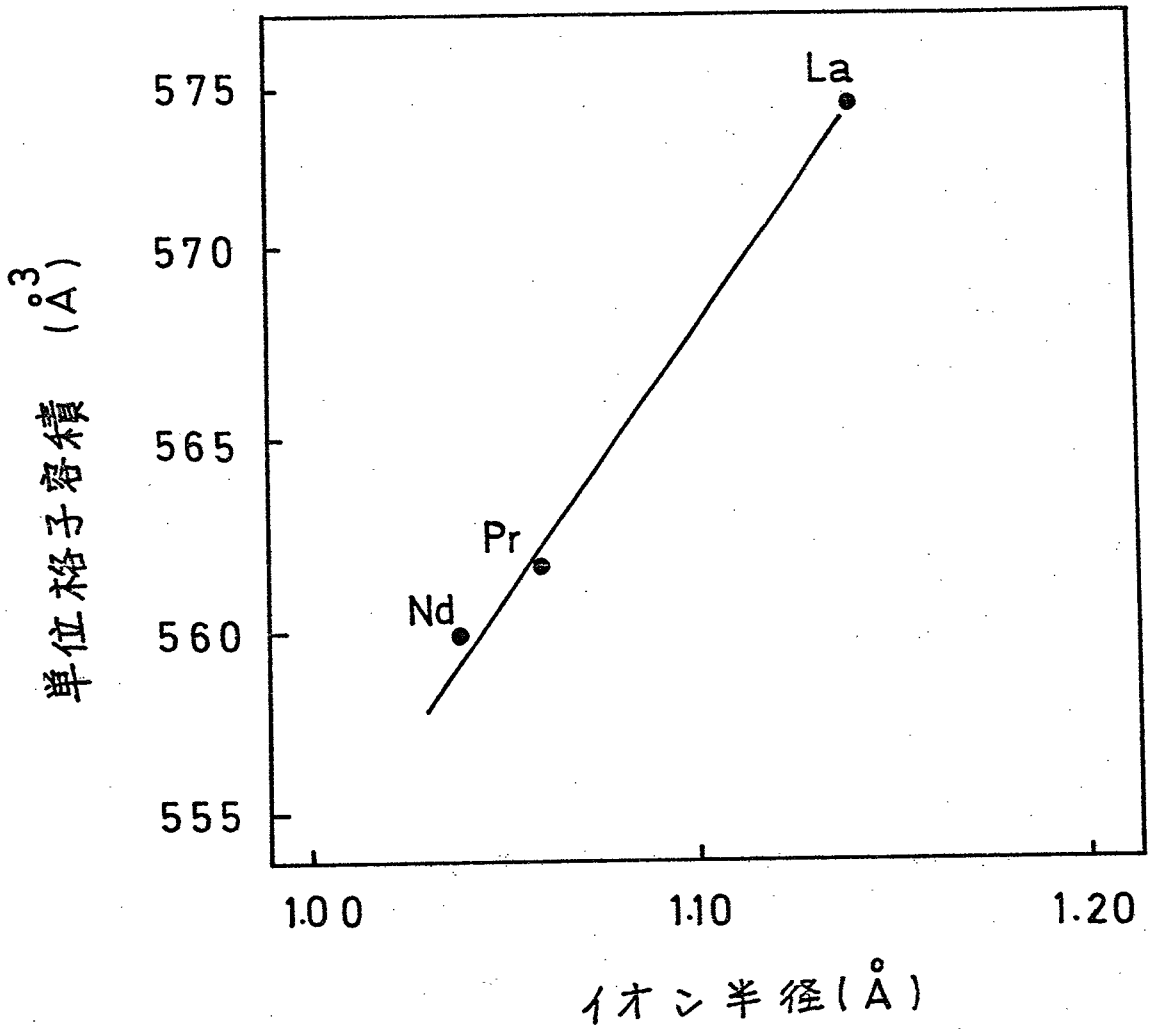


図4-23 $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ 非晶質 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) の加熱により出現した準安定相の単位格子容積と Ln^{3+} (6配位) イオン半径の関係

積の大きさに強く反映されることがわかった。

$L_n = La, Pr, Nd$ 非晶質の場合 DTA で第 2 の発熱ピークの現れた後の温度 (例えば $L_n = La$ の場合は 850°C) では既知の安定相 $2L_nO_3 \cdot 9TiO_2$ となることがわかった。

これらの結果から $2L_nO_3 \cdot 9TiO_2$ ($L_n = La, Pr, Nd$) 非晶質の結晶化過程は, DTA 第 1 発熱ピークの現れる温度で新しい準安定相が形成され次に第 2 発熱ピークの現れる温度で準安定相が熱力学的安定相に移行するものであることがわかった。

(2) $2L_nO_3 \cdot 9TiO_2$ ($L_n = Ce, Sm, Eu, Gd, Tb$)
非晶質

この場合発熱ピークは 1 本しか現れなかった。ピークの現れた直後の温度で熱力学的安定相が観測された。従ってこれらの非晶質では準安定相の形成なしに直接熱力学的安定相が出現する結晶化過程をとることがわかった。

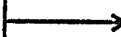
以上述べた (1), (2) の結果から $2\text{L}_m\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$
($\text{L}_m = \text{La} \sim \text{Tb}$) 非晶質の結晶化過程は図4-24の
ように要約できた。図4-24からわかるとおり
 L_m の種類によって 2 種類の異なった結晶化過
程をとることがわかった。

$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$

非晶質



準安定相



安定相

$\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$

非晶質



安定相

図 4.24 $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ 非晶質の結晶化過程

4-2-5 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系

Laser-impact quenching 装置を用いることにより $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$ の組成で Ln が La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd で x が $1 < x < 7$ のときに非晶質が得られた。得られた非晶質は全て茶褐色で可視光に対して透明であった。

$\text{Ln}=\text{La}$ の場合を例にとり非晶質の得られる組成範囲を状態図⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾と共に図4-25に示す。状態図より $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$ の $x=3 \sim 7$ の組成にかけて共晶が存在する。共晶組成範囲の一点の $\text{Ln}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ に組成を固定して Ln を La から Gd まで変えて 7 種類の非晶質を合成した。得られた非晶質を一定速度で加熱して結晶化過程を DTA および X 線粉末回折により調べた。

まず得られた非晶質の DTA 測定を行なった。図4-26に $\text{Ln}=\text{La}$ の場合の DTA 曲線を示す。昇温過程で 3 本の発熱ピークが観察された。

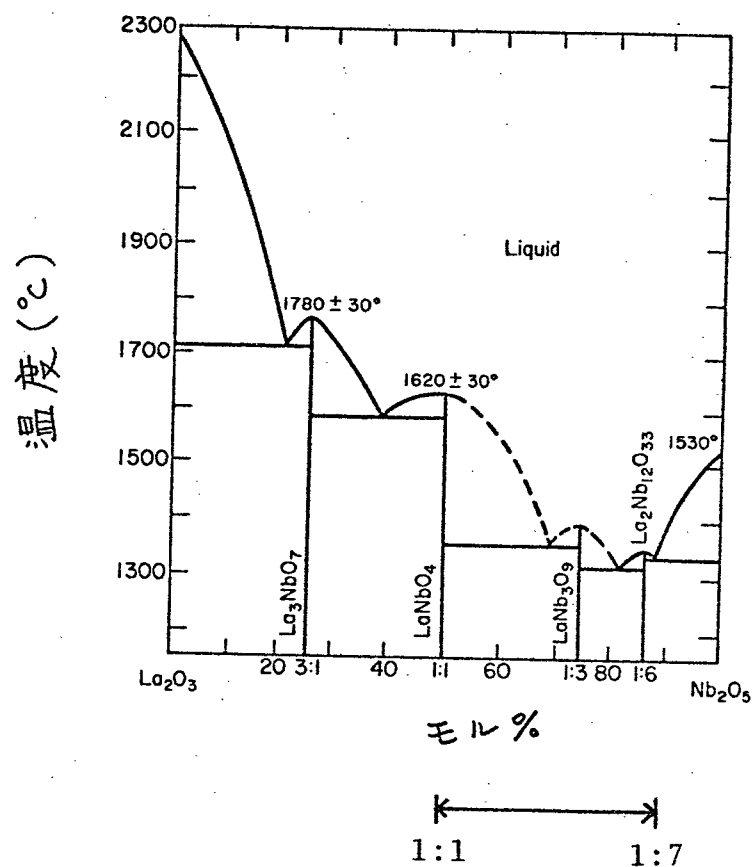


図 4.25 La_2O_3 - Nb_2O_5 系状態図および
非晶質の得られる領域 (←→)

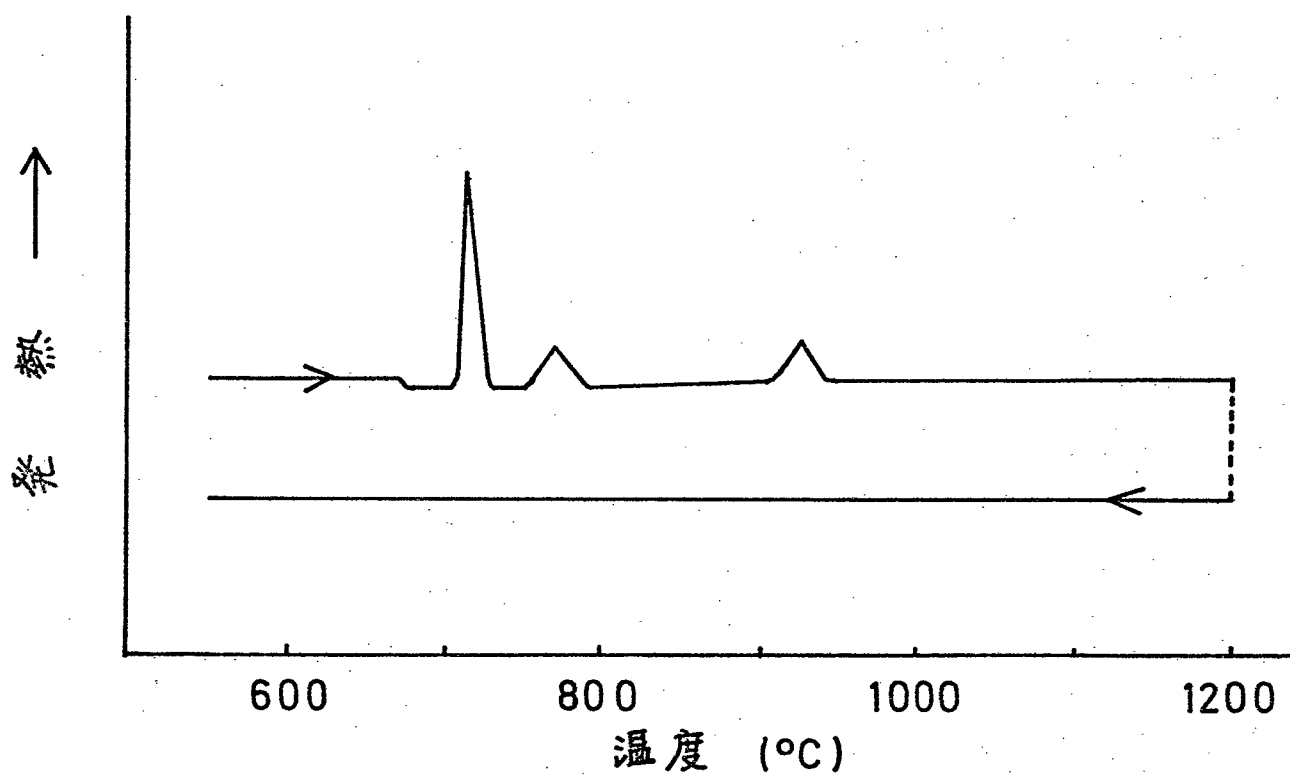


図 4-26 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質の DTA 曲線

第1の発熱ピークの現れる温度より約30℃低温でDTA曲線のベースラインが吸熱側に屈曲した。降温過程ではDTA曲線に発熱、吸熱ピークいずれも現れなかった。 L_n がCe~Gdにおいても昇温過程でこの発熱ピークが観測され $L_n=La$ と類似の結果が得られた。

次にDTA発熱ピークの面積から結晶化熱を測定した。 $L_n=La\sim Gd$ の各々の結果を表4-14に示す。どの L_n 元素でも第1発熱ピークの面積が最も大きく $0.4\sim 1\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ の結晶化熱に相当した。

次いで $L_n_2O_3\cdot 5Nb_2O_5$ 非晶質の結晶化過程の相変化を調べる目的で $L_n=La\sim Gd$ 全試料についてDTA曲線に発熱ピークが現れる毎にDTA装置から試料を取り出しX線回折を行なった。まずDTA測定で第1の発熱ピークが現れる以前の温度では非晶質特有のハロー像が得られ、第1の発熱ピークの現れた直後の温度では $L_n=La\sim Gd$ 全てにおいて新しい相(準安定相)が出現した。結晶構造解析の結

表 4-14 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質の熱的性質

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質	ガラス転移温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化温度 T_c max ($^{\circ}\text{C}$) 結晶化熱 ΔH_c ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)		
Ln = La	687	714	771	992
		0.97	0.42	0.51
Ce	675	705	759	942
		0.87	0.34	0.83
Pr	675	705	771	942
		0.77	0.25	0.60
Nd	684	705	777	930
		0.38	0.07	0.25
Sm	672	705	771	924
		0.73	0.45	0.10
Eu	678	699	756	924
		0.77	0.54	0.35
Gd	684	708	744	924
		0.45	0.07	0.03

果準安定相は六方晶系を有することがわかった。格子定数を表 4-15 に示す。また表 4-16 に $L_n=La$ の場合の準安定相の $d_{obs.}$ と $d_{cal.}$ の比較および観測強度を示す。図 4-27 は横軸に L_n 元素の 3 価の陽イオン半径 (6 配位) をとり縦軸にこれら六方晶系準安定相の格子定数を取り互いの関係をプロットしたものである。特に格子定数 a にランタノイド収縮の影響が強く現れた。また図 4-27 からわかるとあり L_n が Ce と Eu のとき格子定数の値が直線から除れた。これは Eu が比較的還元を受け易い元素であるためにレーザー光加熱で一部 Eu^{2+} が形成されたためである。 L_n が Ce の場合も陽電荷の減少があった。⁽²⁸⁾ これらは蛍光 X 線分析により確認された。

次に DTA で第 2 の発熱ピークの現れた直後の相を調べた。この結果準安定相と既知熱力学的安定相の混合相であることがわかった。例えば $L_n=La$ の場合六方晶系準安定相と熱力学的安定相 $La_2O_3 \cdot 5Nb_2O_5$ (斜方晶系) の混

表 4-15 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質の加熱により現れた
準安定相の結晶系および格子定数

Ln - Nb - O 非晶質	準安定相の 結晶系	格子定数		
		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
La - Nb - O	↑ 六 方 晶 ↓	7.400	4.240	0.573
Ce - Nb - O		7.928	4.503	0.568
Pr - Nb - O		7.325	4.234	0.578
Nd - Nb - O		7.300	4.207	0.576
Sm - Nb - O		7.288	4.210	0.578
Eu - Nb - O		7.370	4.300	0.583
Gd - Nb - O		7.244	4.245	0.586

表 4-16 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質の加熱により現れた
準安定相の $d_{\text{obs.}}$ と $d_{\text{cal.}}$ の比較, 観測強度値

hkl	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	I/I_1
110	3.705	3.700	60
200	3.195	3.204	100
111	2.777	2.788	20
002	2.120	2.120	20
220	1.850	1.850	50
400	1.601	1.602	30
320	1.470	1.470	20
420	1.212	1.211	20

格子定数

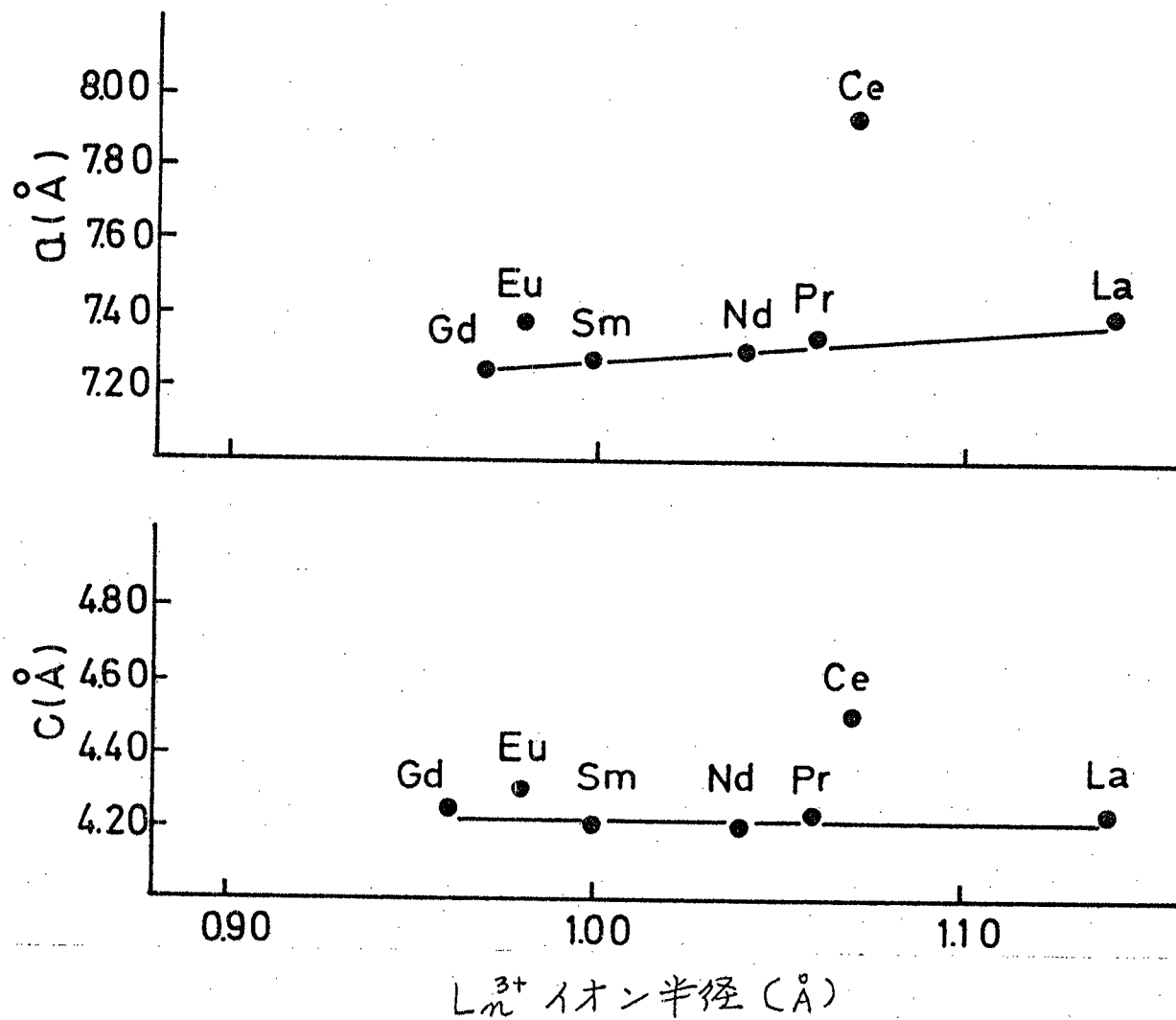


図4-27 $L_n_2O_3 \cdot 5Nb_2O_5$ 非晶質 ($L_n = La \sim Gd$) の加熱により出現した準安定相の格子定数と L_n^{3+} (6 配位) のイオン半径の関係

合相であつた。第3の発熱ピークの後では熱力学的安定相単相となることがわかった。

以上の結果から $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質の結晶化過程は図4-28のように要約できた。つまり非晶質相 A は加熱により分相し準安定相 M と未知相 U となる。U は微細な結晶質相と思われるが粒子径が小さ過ぎて X 線回折では明瞭な結晶相として検出できなかった。次いで昇温を続けると M は安定相の S となり同時に U は M となった。更に昇温すると全体が安定相の S となった。

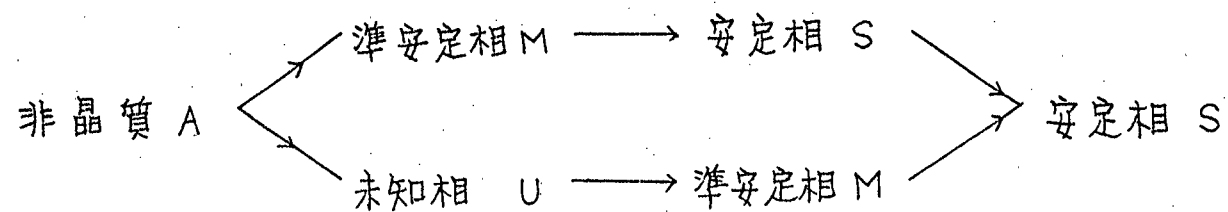


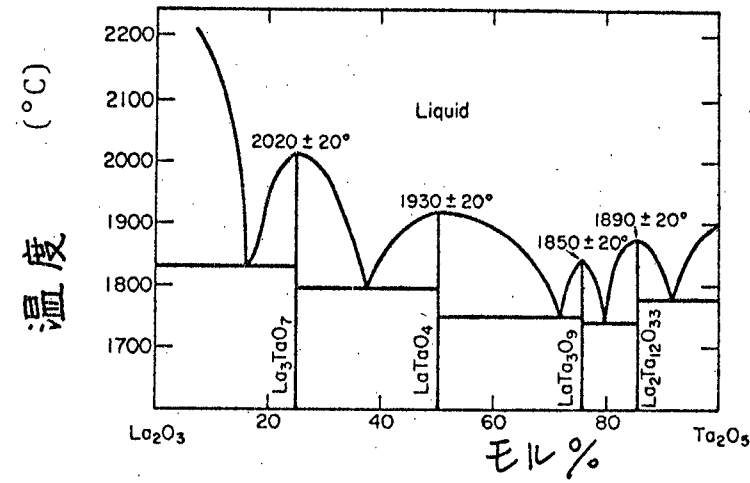
図 4.28 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質 ($\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Gd}$) の結晶化過程

4-2-6 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系

Laser-impact quenching 装置を用いることにより $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ta}_2\text{O}_5$ の組成で Ln が La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd で x が $1 < x < 7$ のときに非晶質が得られた。得られた非晶質は全て茶褐色であり可視光に対して透明であった。

$\text{Ln}=\text{La}$ の場合を例にとり非晶質の得られる組成範囲を状態図⁽²⁹⁾と共に図4-29に示す。状態図を参考にして共晶組成 $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ に組成を固定し Ln を La から Gd まで変えて 7 種類の非晶質を合成した。得られた非晶質を一定速度で加熱して結晶化過程を DTA 測定および X 線粉末回折法により調べた。

まず DTA 測定結果について述べる。図4-30に $\text{Ln}=\text{La}$ の場合の DTA 曲線を示す。昇温過程で 1 本の発熱ピークが観測された。これより約 30°C 低温にベースラインの吸熱側への屈曲が認められた。降温過程では DTA 曲線に吸発



$\longleftrightarrow$
 1:1 1:7

図4.29 La_2O_3 - Ta_2O_5 系状態図および
 非晶質の得られる領域($\longleftrightarrow$)

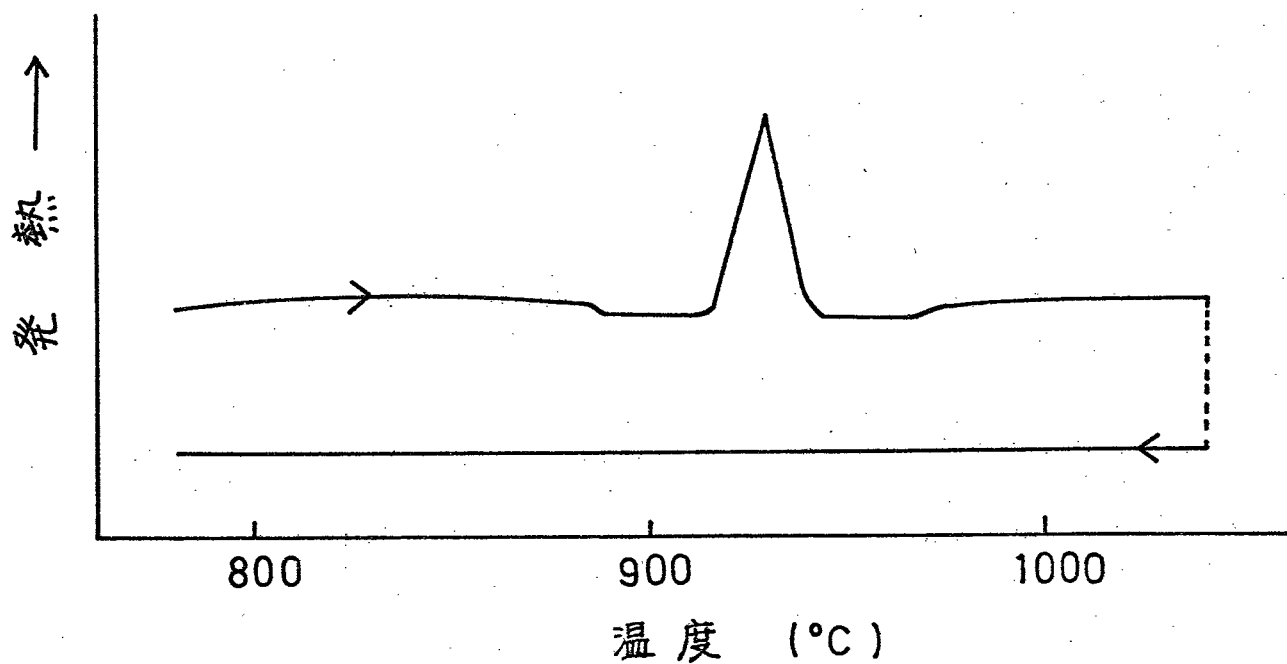


図 4-30 $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ 非晶質の DTA 曲線

熱ピークのいずれも観測されなかった。 L_n 元素が La 以外の Ce ~ Gd においても昇温過程で 1 本の発熱ピークのみが観測された。

次に DTA の発熱ピークの面積から結晶化熱を測定した。 $L_n = \text{La} \sim \text{Gd}$ の各々の結果を表 4-17 に示す。表 4-17 からわかるとおり非晶質の結晶化熱は $0.2 \sim 2.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

次に DTA 曲線に発熱ピークが現れる前後の試料の X 線粉末回折測定を行なった。この結果いずれの L_n 元素でも DTA 発熱ピークの現れる前では非晶質特有のハロー像が観測されピークの後では熱力学的安定相 ($L_n = \text{La}$ では LaTaO_4 相と LaTa_3O_9 相の二相) が観測された。

以上のように $3L_n\text{O}_3 \cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ 非晶質は準安定相の形成なしに直接熱力学的安定相が現れる結晶化過程をとることがわかった。

表 4-17 $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ 非晶質の熱的性質

$3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ 非晶質	ガラス転移温度 T_g (°C)	結晶化温度 T_{max}^c (°C)
		結晶化熱 ΔH_c (kcal·mol ⁻¹)
Ln = La	886	930
		0.98
Ce	865	910
		1.38
Pr	877	921
		2.55
Nd	862	906
		0.22
Sm	866	910
		0.40
Eu	855	900
		2.50
Gd	871	916
		1.00

4-3 考察

非晶質化が困難とされていた6種類の高融点希土類複合酸化物を高速急冷装置を用いて非晶質化した。非晶質化領域、結晶化過程の観測結果に基づいて6種類の系全体を通じて考察を行なう。

酸化物はガラス形成能に注目すると(1)網目形成酸化物(NWF), (2)網目修飾酸化物(NWM) (3) NWFとNWMとか平衡関係で共存する中間酸化物(IM)の3種類に区分できる。これまでに Zachariazen⁽³⁰⁾, Dietzel⁽³¹⁾, Stanworth⁽³²⁾, Sun⁽³³⁾, 今岡⁽³⁴⁾らによりガラス形成理論が提唱されている。これらの理論によれば陽イオンがNWFとなるかNWMとなるかは陽イオンと酸素イオンとのイオン半径比, 酸素配位数, 陽イオンの電気陰性度, 陽イオンの単結合の強さなどによって決まる。

Stanworth⁽³²⁾は特に酸化物をイオン結合性の

割合とガラス形成能の關係に注目して分類した。この結果を表4-18に示す。表4-18の数値は酸化物の陽性原子(M)と酸素原子(O)の電気陰性度の差 $X_O - X_M$ を求めた後 $\{1 - \exp(-\frac{1}{4}|X_O - X_M|)\} \times 100$ ⁽³⁵⁾ の式によって計算した値である。表4-18に示すとおりイオン結合性40~50%のものはNWF, イオン結合性70%以上のものはNWM, イオン結合性50~70%のものはIMとなる傾向が強い。これはイオン結合性の割合が酸化物の結合角の分布の大小(結合角の自由度)および結合の方向性に影響するためとされている。表4-18によれば本実験で用いた酸化物のうち Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 はIMとして Ln_2O_3 はNWMとして区分される。

ところでNWFは単独でガラス化するがそれに近いガラス形成能をもち一般に溶融体は形の大きい錯イオンを形成⁽³⁶⁾し融点における粘性は大(ポアズ単位でNWMの $10^5 \sim 10^8$ 倍)である。温度が低下するとこの錯イオンは互い

表4-18 各種酸化物のイオン結合性(%)

酸化物	イオン結合性(%)	分類
P_2O_5	39	網目形成酸化物 (network formers, NWF)
B_2O_3	43	
As_2O_5	43	
Sb_2O_5	47	
SiO_2	51	
GeO_2	51	中間酸化物 (intermediates, IM)
SnO_2	51	
BeO	63	
ZrO_2	67	
Fe_2O_3	51	
Ga_2O_3	59	
Nb_2O_5	59	
Al_2O_3	63	
TiO_2	63	
Ta_2O_5	63	
MgO	73	網目修飾酸化物 (network modifiers, NWM)
CaO	79	
Li_2O	79	
BaO	82	
Na_2O	82	
Rb_2O	84	
K_2O	84	
Cs_2O	86	
Lu_2O_3	73	
Y_2O_3	73	
La_2O_3	76	

に結がっついて更に大きい錯イオンを形成するので粘性は極めて大となる。本章で対象とした酸化物はいずれも NWF を含すす更に NWM として区分される Ln_2O_3 を多量に含むことから溶融体の粘性は低い。図4-31に溶融体の冷却過程での体積の温度変化を示す。NWFを含む溶融体の場合は粘性が高いのでゆるい冷却条件でも $a \rightarrow b \rightarrow e \rightarrow f$ の線上をたどり非晶質(この場合ガラス)が得られる。例えば SiO_2 を NWF とする普通の珪酸塩ガラスを合成する場合の冷却速度は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ で充分である。これに対して本章で扱った酸化物系は前述のように極めて粘性が低いので通常の冷却条件では図4-31の $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ の線上をたどり結晶相が現れてしまう。これらの系を非晶質化するには図4-31のb点(凝固点)からe点(ガラス転移点), すなわち初晶析出域から溶融体の粘性流動が停止する温度の範囲を特に高速急冷条件で通過して結晶の析出のないようにしなければならない。このため冷

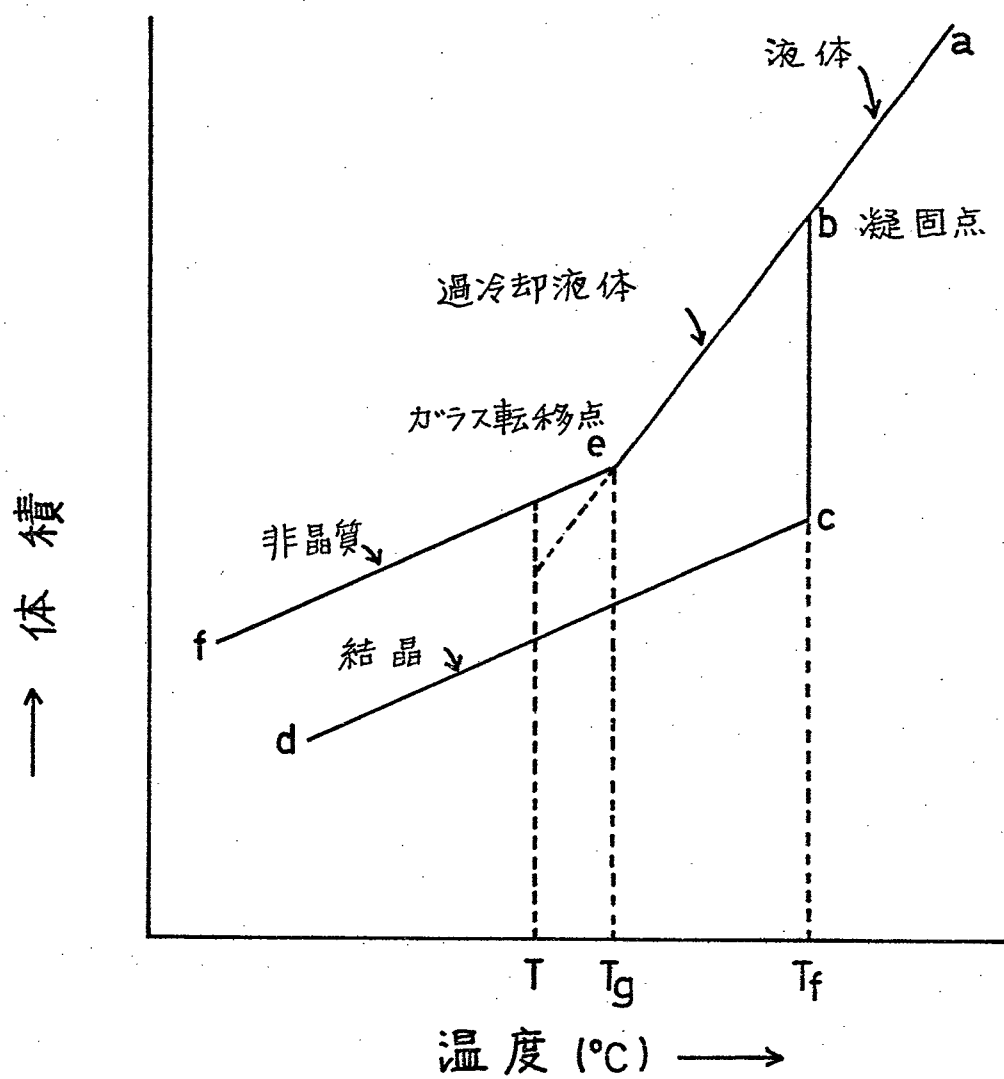


図 4-31 体積-温度 関係模式図

却速度約 $10^6 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ を必要とした。

表 4-19 に本章で扱った系の冷却速度と非晶質化領域の関係を示す。表 4-19 より $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系にみられるように Plasma-impact quenching 装置に対して Laser-impact quenching 装置を用いた方が非晶質の得られる組成範囲が広がることがわかった。しかし非晶質の得られる Ln の種類までが増えることはなかった。表 4-19 の特に Ln-Fe-O 系の例に注目すると複合酸化物の系および組成を定めるときこれを非晶質化するためにはある臨界値を越えた冷却速度が必要とされることがわかる。P. T. Sarjeant and R. Roy⁽³⁷⁾ は非晶質形成に必要な冷却速度を以下の様に提唱している。

表 4-19 冷却速度と非晶質化領域の関係

希土類複合酸化物系	冷却速度 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$	非晶質化領域	
		Ln	x
$\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$	$10^6 \sim 10^7$	La - - Gd - - Lu, Y	$0.1 < x < 10$
	$10^7 \sim 10^8$	La - - Gd - - Lu, Y	$0.1 < x < 11$
$\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$	$10^6 \sim 10^7$	Pr - - Sm - - Gd	$1 < x < 7$
	$10^7 \sim 10^8$	Pr - - Sm - - Gd	$1 < x < 8$
$\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$	$10^6 \sim 10^7$	—	—
	$10^7 \sim 10^8$	Sm, Eu, Gd	$1 < x < 4$
$\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot x\text{TiO}_2$	$10^7 \sim 10^8$	La - - Sm - - Tb	$1 < x < 7$
$\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$	$10^7 \sim 10^8$	La - - Nd - - Gd	$1 < x < 7$
$\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot x\text{Ta}_2\text{O}_5$	$10^7 \sim 10^8$	La - - Nd - - Gd	$3 < x < 7$

$$N_g = \log \left[\frac{R \cdot a^3 \cdot \eta}{k \cdot T_m^2} \right] + 5.70 \quad (\text{式 4.2})$$

N_g : ガラス数 (無次元数)

R : 冷却速度

a : 拡散種の体積

η : 融点における粘度

k : ホルツマン定数

T_m : 融点

非晶質化しようとする化合物を溶融しその融液を上式の N_g が正になる速度で冷却すると非晶質が得られるとしている。上式を基にして算出された非晶質化には要する冷却速度を図4-32に示す。本章で扱った酸化物系は図4-32の会合液体 (Associated liquids) に区分でき T_m における粘度は $10^{-1} \sim 10^2$ ポアズである。更に複合酸化物の融点が $1800 \sim 2300^\circ\text{K}$ の範囲にあるので最も右側の直線が問題とされる。図4-32の説明に従うと今 $R = 10^8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ を与える

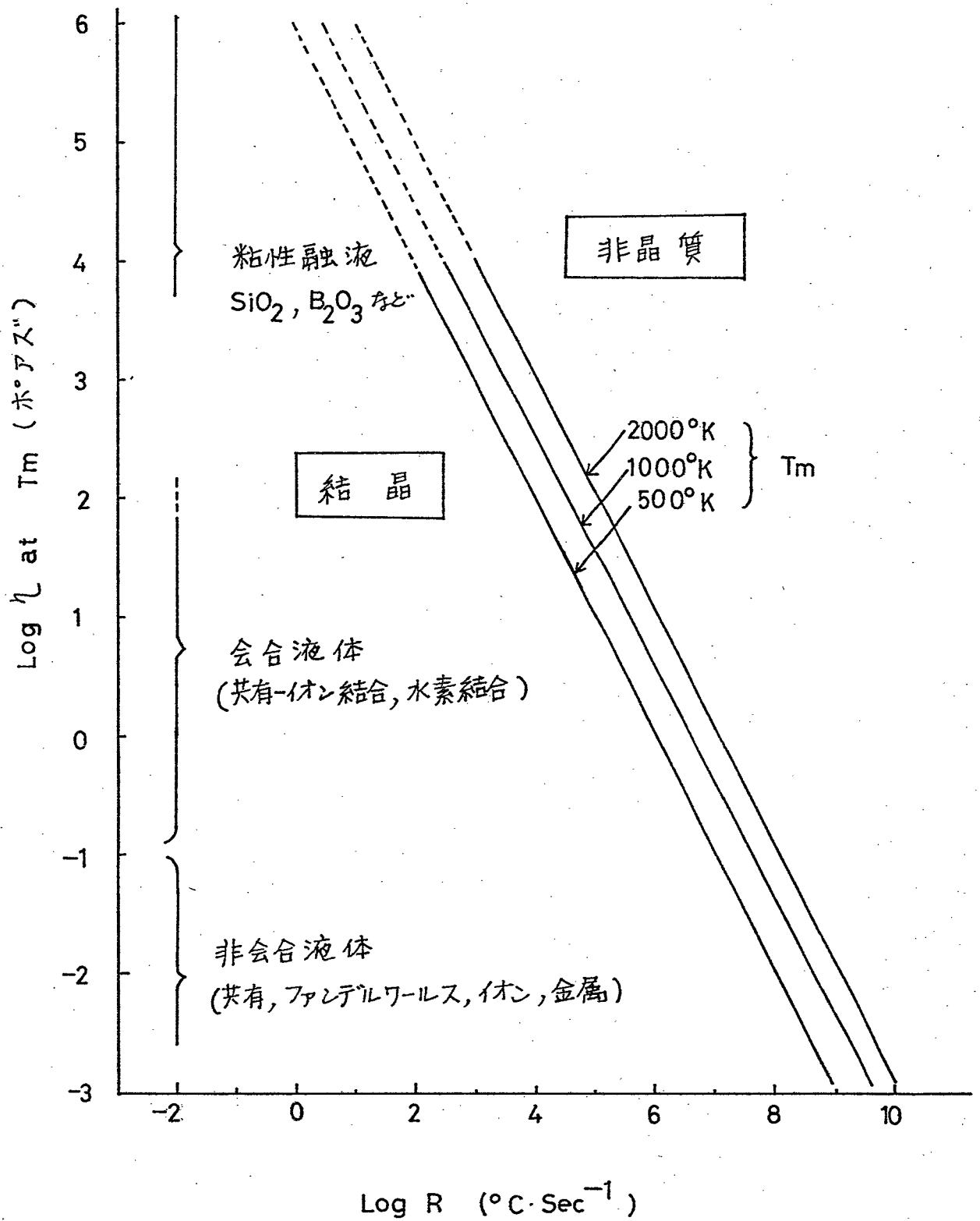


図 4-32 各種化合物の非晶質化に必要とされる冷却速度, R

と会合液体のほぼ全部を非晶質化できる。しかし $R = 10^7 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ では T_m における粘度が 1 ポアズ以上, $R = 10^6 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ では同様に粘度が $10^{3/2}$ ポアズ以上は要である。

本章で扱った 6 つの系のうち $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では $R = 10^6 \sim 10^7 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ で非晶質が得られず $R = 10^7 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ で非晶質が得られた。従ってこの系の非晶質化に必要な臨界冷却速度 (Critical cooling rate) R_c はほぼ $10^7 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ とみられ, 他の 5 つの系に比較して 1 桁大きい値を必要とした。 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では Fe_2O_3 が非晶質骨格を形成するとみられるが Fe^{3+} の一部が Fe^{2+} に還元されていることが実験の結果わかった。陽イオン-酸素イオン間の静電氣的引力を $z \cdot Z / a^2$ (Z : 陽イオンの荷数, a : 両イオン間の距離) として計算すると Fe^{3+} では 1.57, Fe^{2+} では 0.87 の値が得られその値が大きいほどガラス形成能が大きい。⁽³³⁾

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では Fe^{2+} の生成が粘性を低下させ非晶質形成を困難にしているとみられる。

表4-19に示したとおり本章の実験結果では非晶質の得られる x の領域(モル比)は各々の系ともほぼ $1 < x < 7$ の範囲に集中した。これは状態図で Ln_2O_3 の相手方の酸化物に富んだ共晶組成付近の領域であつた。 Ln_2O_3 はNWMであり本質的にNWFとなり難いから Ln_2O_3 の相手方の中間酸化物(IM)が高速急冷条件下でNWF的に作用し非晶質骨格を形成する。このような理由により状態図で Ln_2O_3 の相手方の酸化物に富んだ領域 $1 < x < 7$ で非晶質が得られたものと思われる。 $1 < x < 7$ の組成は共晶点を中心にした組成であり他の領域に比較して融点が高いことと溶融体の粘性が高いことなども非晶質形成に有利に作用している。

またNWFに対するNWMの量を次第に増していきガラス骨格の網目を寸断していく場合を考えると1次元的な鎖状構造がガラス骨格の連続構造としての存続限界と考えられる。この時のガラス化範囲の限界組成すなわちNWM

側のモル比の限界は特に注目されるがこの値は計算，実測の両面からほぼ $\text{NWM}:\text{NWF}=1:1$ とされている。⁽³⁸⁾ 本章で扱った系では Ln_2O_3 が NWM と考えられるので Ln_2O_3 側の組成の限界が網目構造の存続限界と考えられる。実験結果では $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Ln}_2\text{O}_3$ の相手方酸化物 = 1:1 (モル比) に限界が認められた。すなわちこれ以上 Ln_2O_3 のモル比を増すと非晶質中に結晶相が析出した。しかし $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系では非晶質化領域が 0.1 < x < 11 と非常に広い。この理由として Al^{3+} のイオン半径が小さいこと (表 4-20)， Al^{3+} が O^{2-} に対して 4, 6 両配位とることができこのうち特に 4 配位は非晶質骨格形成に有利であることなどが挙げられる。またこの系では Ln_2O_3 を単純に NWM として考えず Ln^{3+} の非晶質骨格への一部参加を想定しないと広い非晶質化範囲が説明できない。⁽³⁹⁾

表 4-21 に本章で得られた 6 つの系の非晶質の結晶化過程を示す。直接熱力学的安定相が現れる系と準安定相を経た後熱力学的安定相

表4-20 本実験に關係ある陽イオンのイオン半径その他の性質

陽イオン	イオン半径 (Å)	O ²⁻ イオンに対する イオン半径比
La ³⁺	1.14	0.81
Ce ³⁺	1.07	0.76
Pr ³⁺	1.06	0.76
Nd ³⁺	1.04	0.74
Sm ³⁺	1.00	0.71
Eu ³⁺	0.98	0.70
Gd ³⁺	0.97	0.69
Tb ³⁺	0.93	0.66
Dy ³⁺	0.92	0.66
Ho ³⁺	0.91	0.65
Er ³⁺	0.89	0.64
Tm ³⁺	0.87	0.62
Yb ³⁺	0.86	0.61
Lu ³⁺	0.85	0.61
Y ³⁺	0.92	0.66
Al ³⁺	0.51	0.36
Ga ³⁺	0.99	0.71
Fe ³⁺	0.64	0.46
Ti ⁴⁺	0.68	0.49
Nb ⁵⁺	0.69	0.49
Ta ⁵⁺	0.68	0.49

表4-21 希土類複合酸化物非晶質の結晶化過程

- 1) $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd); 非晶質 $\rightarrow$ 核形成 $\rightarrow$ パロアスカイト相 $\rightarrow$ パロアスカイト相 + α - Al_2O_3 相
 - 2) $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ln=Ce) ; 非晶質 $\rightarrow$ 核形成 $\rightarrow$ CeO_2 相 $\rightarrow$ CeO_2 相 + α - Al_2O_3 相
 - 3) $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y); 非晶質 $\rightarrow$ 核形成 $\rightarrow$ カネネット相 + 準安定相 $\rightarrow$ カネネット相 + α - Al_2O_3 相
 - 4) $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Ln=Sm, Eu, Gd)
 - 5) $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln=Sm, Eu, Gd)
 - 6) $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ (Ln=Ce, Sm, Eu, Gd, Tb)
 - 7) $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Ln=La ~ Gd)
- } 非晶質 $\rightarrow$ 安定相
-
- 8) $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$ (Ln=La, Pr, Nd); 非晶質 $\rightarrow$ 準安定相 $\rightarrow$ 安定相
 - 9) $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Ln=Pr, Nd) ; 非晶質 $\rightarrow$ 核形成 $\rightarrow$ 準安定相 $\rightarrow$ 安定相
 - 10) $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Ln=La ~ Gd) ;
- 非晶質 $\begin{cases} \rightarrow \text{準安定相} \rightarrow \text{安定相} \rightarrow \text{安定相} \\ \rightarrow \text{未知相} \rightarrow \text{準安定相} \end{cases}$

が現れる系に大別できた。

次いで L_n 元素 ($La \sim Lu, Y$) と M 元素 (Al, Ga, Fe, Ti, Nb, Ta) の間の陽イオン半径比を基にして非晶質の得られる領域を調べた。得られた結果を図4-33に示す。

図4-33より非晶質の得られる系 (□および▨) は L_n イオンと M イオンの陽イオン半径比が $1.37 \sim 2.24$ の領域であつた。またこの中心領域の陽イオン半径比 $1.43 \sim 1.82$ で得られた非晶質を加熱した結果準安定相が得られる系 (▨) が多かった。この領域のとき特に非晶質の原子配列の乱れ具合が大きく、非晶質を再加熱した場合に漸進的に結晶化が起るために準安定相が観測されるものと思われる。陽イオン半径比が 1.37 より小さい値すなわち L_n と M の陽イオン半径が接近し過ぎると非晶質は得られなかった。 L_n イオンの半径がより小さくなる (重希土側へ向う) と NWM としての機能が低下することが考えられる。

非晶質の結晶化熱と融解熱の関係を調べた。

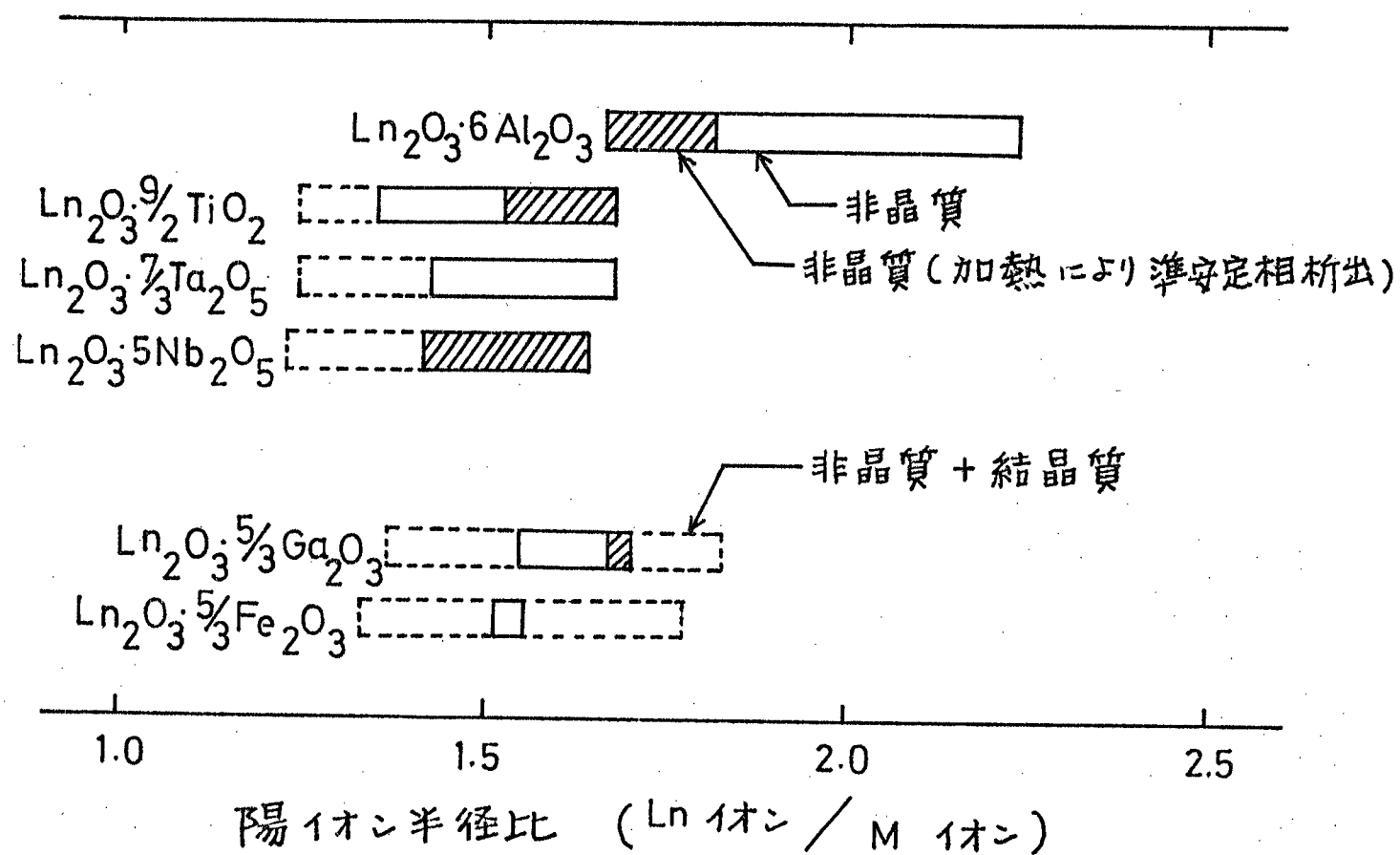


図 4.33 希土類複合酸化物系の陽イオン半径比と非晶質化の関係

非晶質と同一組成の結晶の融解熱のデータは今のところ報告されていないので近似的に非晶質の結晶化熱と非晶質を構成する酸化物の融解熱との間で熱量の比較を行なった。非晶質の結晶化熱を表4-22に、非晶質を構成する酸化物の融解熱を表4-23に示す。非晶質の結晶化熱と非晶質を構成する酸化物の融解熱は近い値を示した。

表4-22 Ln-M-O系非晶質の結晶化熱

非晶質	状態図 $T_g(^{\circ}\text{C})$	結晶化熱 $\Delta H_c(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{La}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	2000	2.05
$\text{Pr}_2\text{O}_3\cdot \frac{5}{3}\text{Ga}_2\text{O}_3$	—	2.04
$\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot \frac{5}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3$	1650	1.85
$\text{La}_2\text{O}_3\cdot \frac{9}{2}\text{TiO}_2$	1460	1.04
$\text{La}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	1367	1.90
$\text{La}_2\text{O}_3\cdot \frac{7}{3}\text{Ta}_2\text{O}_5$	1750	0.98

表 4.23 原料酸化物の融解熱

酸化物	融点 T_m (°C)	融解熱 ΔH_m (kcal·mol ⁻¹)
La_2O_3	2315	3.59
Nd_2O_3	2272*	4.40
Y_2O_3	2410	5.00
Al_2O_3	2043	5.20
Ga_2O_3	1795	4.40
Fe_3O_4	1318	4.71
TiO_2	1840	5.33
Nb_2O_5	1496	4.00
Ta_2O_5	1872	2.29

* He 中測定, 他は大気中測定

4-4 結論

1. Plasma-impact quenching 装置 (冷却速度, 約 $10^6 \sim 10^7 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$) あるいは Laser-impact quenching 装置 (冷却速度, 約 $10^7 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$) により $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{TiO}_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Ta}_2\text{O}_5$ の 6 種類の希土類複合酸化物系で非晶質が得られた。これらは NWF を含まない系である。

2. 非晶質の得られる組成 (x) は各々の系を通じて $1 < x < 7$ の範囲に集中した。これは状態図上で Ln_2O_3 の相手の酸化物に富んだ共晶組成領域であつた。 x が上の範囲のとき軽希土から中希土 (Gd または Tb) にかけての Ln 元素で非晶質が得られた。

3. 6種類の複合酸化物系の非晶質を一定速度で加熱して L_n および相手の金属元素の種類による結晶化過程の違いを調べたところ (1) 直接熱力学的安定相が出現する系, (2) 準安定相を経て熱力学的安定相に至る系に大別できた。

4. 結晶化過程で現れた準安定相はいずれも新しく得られた相でありこれらの結晶系および格子定数を定めた。 L_n 元素のイオン半径に注目すると準安定相の格子定数間にはランタナイド収縮の影響が認められた。

5. $Gd_2O_3 \cdot x Al_2O_3$ ($x = 5/3, 4, 6$) の3種類の非晶質を合成し加熱したところ Al_2O_3 濃度 (x) の違いにより結晶化過程が変化した。状態図の液相線温度の高い組成の非晶質の結晶化開始温度は高かった。状態図で Al_2O_3 濃度が高く共晶点に近い組成の非晶質の結晶化過程は漸進的であった。 $x = 5/3$ の組成

の非晶質を 975°C 以上に加熱することによりが一ネット相(立方晶系 $a = 12.111 \text{ \AA}$)が得られた。

6. $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系で得られた非晶質の結晶化過程は非酸化性雰囲気下および酸化性雰囲気下で異なった。GIG 結晶相を非晶質化したものの結晶化過程に伴う温度-磁化曲線をヘリウムガス中で測定した結果加熱過程では常磁性体的に挙動し結晶化後は強磁性体的に挙動することがわかった。

7. 非晶質の結晶化熱は各々の非晶質を構成する酸化物の融解熱に近い値を示した。

8. 全ての非晶質は 500°C を越えるガラス転移温度および結晶化開始温度を有しており室温で安定に存在した。

9. L_n と相手の M イオンの陽イオン半径比に注目すると 1.37 ~ 2.24 の領域で非晶質が得られた。更に陽イオン半径比が 1.43 ~ 1.82 の領域で得られた非晶質を加熱したとき多くの場合準安定相が出現した。

10. 従来のガラス形成理論上の中間酸化物 (IM) は高速急冷条件下では細目形成酸化物 (NWF) として作用し非晶質の骨格となり得ることが示された。

参 考 文 献

- (1) 化学便覧 基礎編 II 7章, 715 (1966), 丸 善
- (2) LANDOLT-BÖRNSTEIN, II Band 9 Teil, Magnetische Eigenschaften I, 1-17
- (3) 松 井, 近 角, 西 尾: 固体物理, 9, No. 4, 201 (1974)
- (4) I.A. Bondar and N.V. Vinogradova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., No.5, 785 (1964)
- (5) P.P. Budnikov, V.I. Kushakovskii, and V.S. Belevantsev: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 165 [5], 1077 (1965)
- (6) I.A. Bondar and N.A. Toropov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., No.2, 213 (1966)
- (7) 斎 藤, 川 合: 鉄と鋼, 38, 81 (1952)
- (8) H. Rawson, "Inorganic Glass Forming Systems "Academic Press London and New York, 1967
- (9) H. Von Wartenberg and K. Eckhardt: Part VIII, Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 232, 184 (1937)
- (10) B.B. Cunningham, "Rare Earth Research", E.V. Kleber, Ed., pp.127-30, The Macmillan Company, New York, 1961
- (11) K.W. Herrmann, A.H. Daane, and F.H. Spedding: AEC, ISC-702 (August 1955)
- (12) D.H. Templeton and C.H. Dauben: J. Am. Chem. Soc., 76, 5237 (1954)
- (13) S.J. Schneider, R.S. Roth, and J.L. Waring: J. Research Natl. Bur. Stand., 65 A[4], 364 (1961)

- (14) L.E. Olds and H.E. Otto: Private Communication, Dec. 27, 1961
- (15) T. Manabe and K. Egashira: Mat. Res. Bull., 6, 1167 (1971)
- (16) S.J. Schneider, R.S. Roth, and J.L. Waring: J. Res. Natl. Bur. Stand., 65A[4], 365 (1961)
- (17) A. Ruggiero and R. Ferro: Gazz. Chim. Ital., 85, 892 (1955)
- (18) I. Warshaw and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., 42, No.9, 434 (1959)
- (19) G.P. Espinosa: J. Chem. Phys., 37, 2344 (1962)
- (20) S. Yajima, K. Okamura, and T. Matsuzawa: Chem. Lett., 投稿中
- (21) H.J. Van Hook: J. Am. Ceram. Soc., 5, No.8, 369 (1962)
- (22) サムソノフ監修 酸化物便覧第2章, 日ソ通信社 (1970)
- (23) P. Pauthernet: Ann. Phys., 3, 424 (1958)
- (24) J.B. Mac Chensney and H.A. Sauer: J. Am. Ceram. Soc., 45, No.9, 416 (1962)
- (25) T.F. Limar et. al: Izv, An. SSSR, Neorg. Mat., 10, No.10, 1826 (1974)
- (26) N.A. Godina, E.P. Sabchenko, and E.K. Keler: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 178, 1324 (1968)
- (27) V.K. Trunov and L.M. Kovba: Russ. J. Inorg. Chem., 11, No.10, 1298 (1966)
- (28) B.G. Hyde and L. Eyring, "Proceedings of the 4 th Conference on Rare Earths Research", GORDON AND BREACH Science Publishers pp.654-656 (1966)

- (29) N.S. Afonskii and M. Neiman: Izv. An. SSSR, Neorg. Mater., 3, No.7, 1280 (1967)
- (30) W. H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932)
- (31) A. Dietzel: Z. Elektrochemie, 48, 8 (1942)
- (32) J.E. Stanworth: J. Soc. Glass Tech., 30, 56 (1946)
- (33) K.H. Sun: J. Am. Ceram. Soc., 30, 277 (1947)
- (34) 今岡 稔: 窯 協誌 , 69 , 282 (1961)
- (35) 小泉正夫 訳 化学結合論 , 85 (1964) 共立
- (36) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, Inc., New York-London, p.150 (1963)
- (37) P.T. Sarjeant and R. Roy: Mat. Res. Bull., 3, 265 (1968)
- (38) J.M. Steveles "Pregress in the Theory of the Physical Properties of Glass (1948)
- (39) G.J. Bair: J. Am. Ceram. Soc., 19, 339 (1936)

第5章 高速急冷法による希土類三元ホウ化合物非晶質の合成

前章では非晶質化の困難な希土類複合酸化物の非晶質化を行なった。本章では同様に非晶質化の困難な希土類ホウ化合物の中から YCo_2B_2 を選り高速急冷による非晶質化を試みた。非晶質の結晶化過程を DTA 測定, X 線粉末回折測定, 電気抵抗測定, 硬度測定により調べた。

5-1 実験方法

5-1-1 試料の合成

出発原料としてチップ状 Y および Co, 更に結晶性 B の粉末を用いた。これらの化学純度および主な不純物を表 5-1(1) に示した。Y, Co, B を原子比で 1:2:2 (全量 10g) になるように秤量した後高純度 Ar 雰囲気中で溶解した。

表 5-1 化学分析結果

(1)

出発原料	純度 wt. %	不純物 wt. %
Y	99.9	0.1 (C + Fe + others)
Co	99.99	0.01 (Ni + C + Fe + others)
B	99.9	0.1 (Si + Fe + others)

(2)

試 料	化学分析値 at. %		
	Y	Co	B
アーク溶解 YCo_2B_2	19.4	40.1	40.5
非晶質 YCo_2B_2	18.5	40.5	41.0
結晶化後 YCo_2B_2	18.7	40.4	40.9

溶解を3回繰り返して均質な YCo_2B_2 化合物を合成した。直径約 2 mm に砕いた YCo_2B_2 を Laser-impact quenching 装置のアンビル上に設置し容器内をアルゴン置換した。試料をレーザー光により溶融した後ピストンで打撃し高速急冷（冷却速度約 $10^7 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）した。

5-1-2 示差熱分析

非晶質の結晶化過程を DTA により調べた。測定方法および測定結果の解析方法は第4章の 4-1-7 で述べたとおりである。

5-1-3 X線粉末回折測定

非晶質の同定および非晶質の結晶化過程に伴う相の変化を X線粉末回折測定により調べた。Fe $K\alpha_1 = 1.9360 \text{ \AA}$, Fe $K\alpha_2 = 1.9399 \text{ \AA}$ の固有 X線を使用した。X線粉末回折図形の解析は第3章の 3-1-2 で述べた方法で行なった。

5-1-4 硬度測定

非晶質の結晶化過程に伴う硬度の変化をマイクロビッカース硬度を測定することにより調べた。頂角(θ) = 136° のダイヤモンド角錐を圧子として用いた。ビッカース硬度数は次式で用いた。

$$H_V = \frac{2P \sin \theta/2}{d^2} \quad (\text{式 5-1})$$

荷重 P を 100 g に設定し圧痕のくぼみの径 d を測定してビッカース硬度数を求めた。一試料について 10 個所で測定を行ない測定値の最大値と最小値を除いた後平均値を求めた。装置は AKASHI ミクロビッカース硬度計を用いた。

5-1-5 電気抵抗測定

非晶質の結晶化過程に伴う電気抵抗値の変化を調べた。試料として幅5mm, 長さ10mm, 厚さ10 μ mの非晶質片を用いた。電気抵抗値の測定は4端子法により行なった。導線として直径0.5mmの銀線を用い試料と導線の接着にはデュポン社のNo.4817銀ペーストを用いた。アルゴン気流中10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ の昇温速度で900 $^{\circ}$ Cまで試料を加熱しこの後同じ速度で降温し電気抵抗測定を行なった。昇温および降温を3回繰り返して測定を行なった。電気抵抗測定配線図を図5-1に示す。

5-2 実験結果および考察

種々の特徴ある物性をもつ超硬耐熱材料として希土類三元ホウ化物の基礎的研究が行なわれている⁽¹⁾。著者らは既に L_n -Co-B三元系の

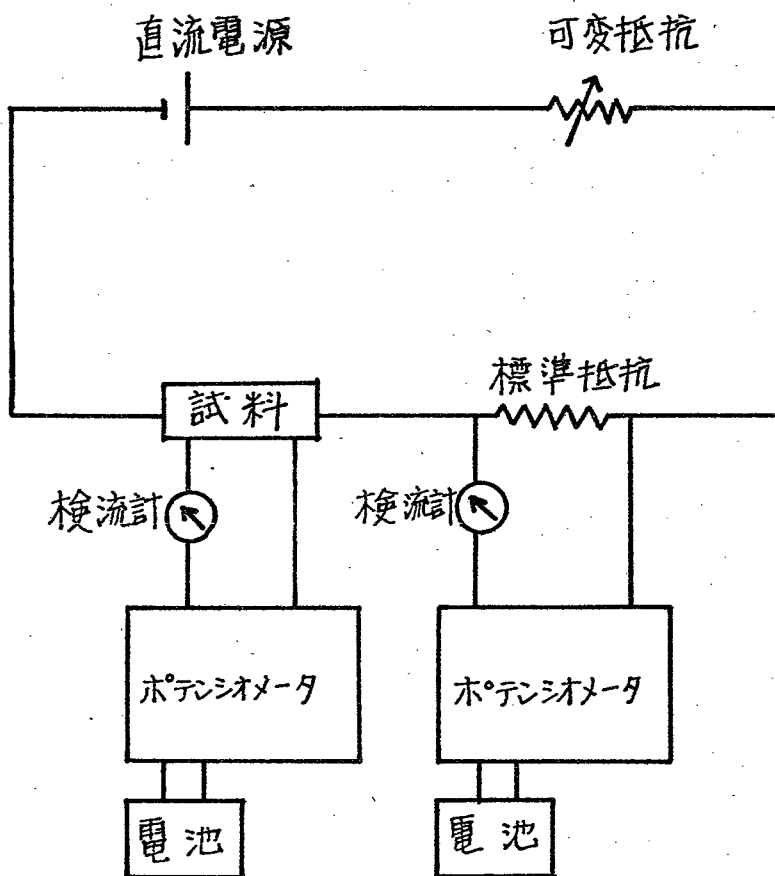


図5-1 電気抵抗値測定配線図

状態図の研究を行ないこの系に新化合物 LnCo_2B_2 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ および Y) を見出しこれらの化合物の結晶学的性質について報告した。⁽²⁾⁽³⁾ これら三元ホウ化物の中から YCo_2B_2 を選り非晶質化を試みた。 YCo_2B_2 を Laser-impact quenching 装置を用いてアルゴン雰囲気中で熔融後急冷した。得られた試料は直径約 10 mm, 厚さ 1~10 μm の金属光沢をした薄片であり X 線粉末回折の結果ハロー像を示した。

まず図 5-2 に YCo_2B_2 非晶質の DTA 曲線を示す。DTA 測定はアルゴン気流中で行ない昇温および降温の速度は $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ であった。図からわかるとおり昇温過程で 4 本の発熱ピーク, (a)~(d) が観測された。このうち (a) と (b) の一部, (c) と (d) の一部が重複した。降温過程では発熱・吸熱ピークのいずれも観測されなかった。

次に DTA 曲線の発熱ピークの面積から結晶化熱を測定した。表 5-2 に 4 本の発熱ピークの熱量を示した。

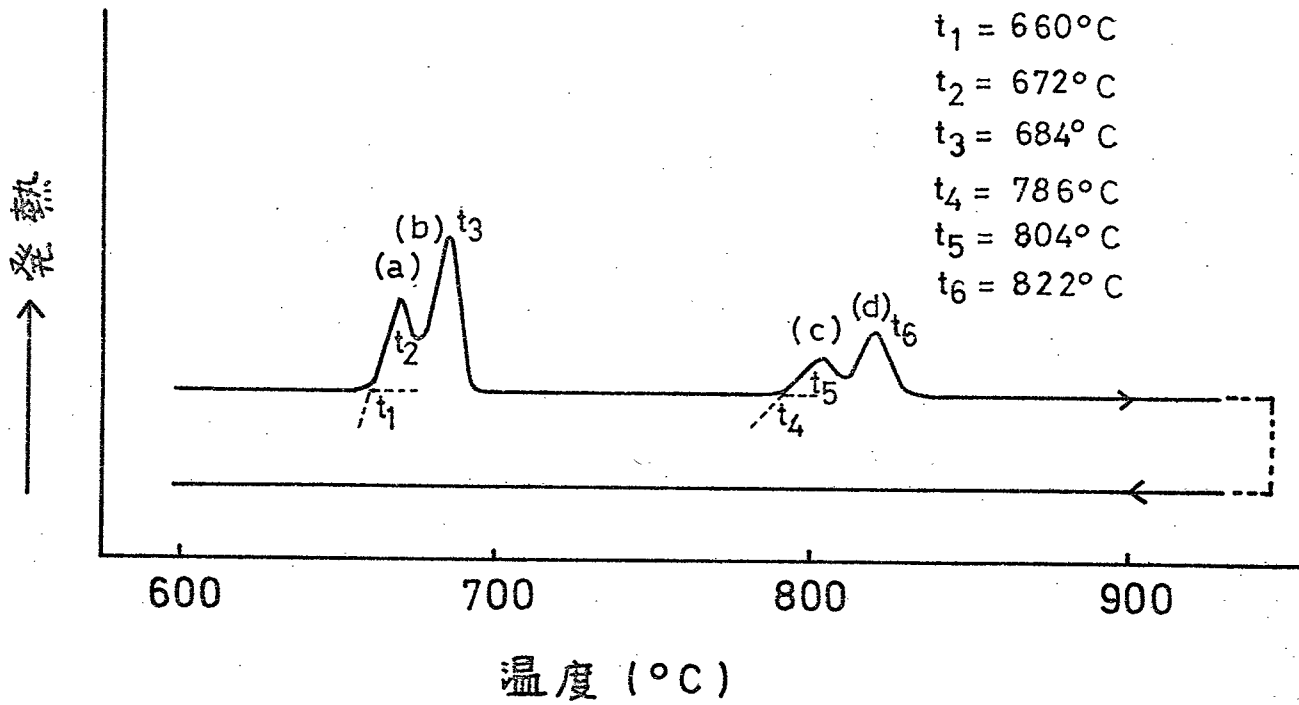


図 5-2 YCo_2B_2 非晶質のDTA曲線

表5.2 YCo_2B_2 非晶質の結晶化熱

発熱ピーク	結晶化熱 $\Delta H_c (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
(a)	1.47
(b)	1.81
(c)	0.47
(d)	1.09

これらの合計熱量は $4.84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ でありこの値は例えば Splat-quenching により合成された $\text{Pd}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 非晶質の結晶化熱 $1.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Pd}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}\text{Si}_{0.20}$ 非晶質の結晶化熱 $1.12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4) に比較して大きい値であった。

次に結晶化過程を詳細に知る目的で DTA 曲線に発熱ピークが現れる毎に試料を取り出して X 線粉末回折を行ない相の変化を調べた。試料を 675°C まで加熱した後取り出して X 線粉末回折した結果結晶相による回折ピークは

現れなかった。同様に試料を 695°C まで加熱した結果幅広いピークが観測された。このピークは準安定相によるものであつたが本数が少ないために構造解析は不可能であつた。 810°C まで加熱した結果準安定相と共に安定相の YCo_2B_2 相が出現した。更に 830°C まで加熱した結果準安定相のピークは消え YCo_2B_2 のピークのみとなつた。

Y-Co-B 3元状態図で 800°C では YCo_2B_2 は YB_2 , YCo_2 , YCo_3B_2 , YCo_4B_4 と平衡関係にあるが⁽³⁾ これらの相は現れなかった。 YCo_2B_2 の非晶質と結晶化後の化学分析値を表5-1(2)に示すが両者にはほとんど差が認められない。従つて YCo_2B_2 を非晶質化した後更に熱処理した場合 YCo_2B_2 相が再び全体を占めることがわかつた。

次に YCo_2B_2 非晶質の結晶化過程での硬度変化を調べた。非晶質をアルゴン中 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で目的の温度まで加熱した後室温まで冷却し硬度を測定した。得られた結果を

図 5-3 に示す。DTA 曲線において発熱ピーク (a), (b) と (c), (d) の現れる温度を境として硬度の飛躍が認められた。加熱前, 700°C 加熱, 840°C 加熱における試料の硬度は 1452, 1590, $1930\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ であり結晶化が進むにつれて値が増加した。このように YCo_2B_2 非晶質の結晶化過程と硬度の変化とは密接に関係した。

次に YCo_2B_2 非晶質の結晶化過程に伴う電気抵抗値の変化を測定した。非晶質を Ar 中 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で 900°C まで加熱しこの後同じ速度で室温まで冷却し電気抵抗値の変化を測定した。この結果を図 5-4 に示す。昇温過程 (A) において電気抵抗値は $T_7 (660^{\circ}\text{C})$ までほとんど変化しなかった。 T_7 において電気抵抗値は下降を始めたがこの温度は図 5-2 の DTA 曲線において一部重複する二本の発熱ピーク (a), (b) の出始めの温度と一致した。電気抵抗値は途中から上向いたが $T_8 (770^{\circ}\text{C})$ で再び下降を始めた。この温度は DTA 曲線で一部重複する二本の発熱ピーク (c), (d) の出始めの温

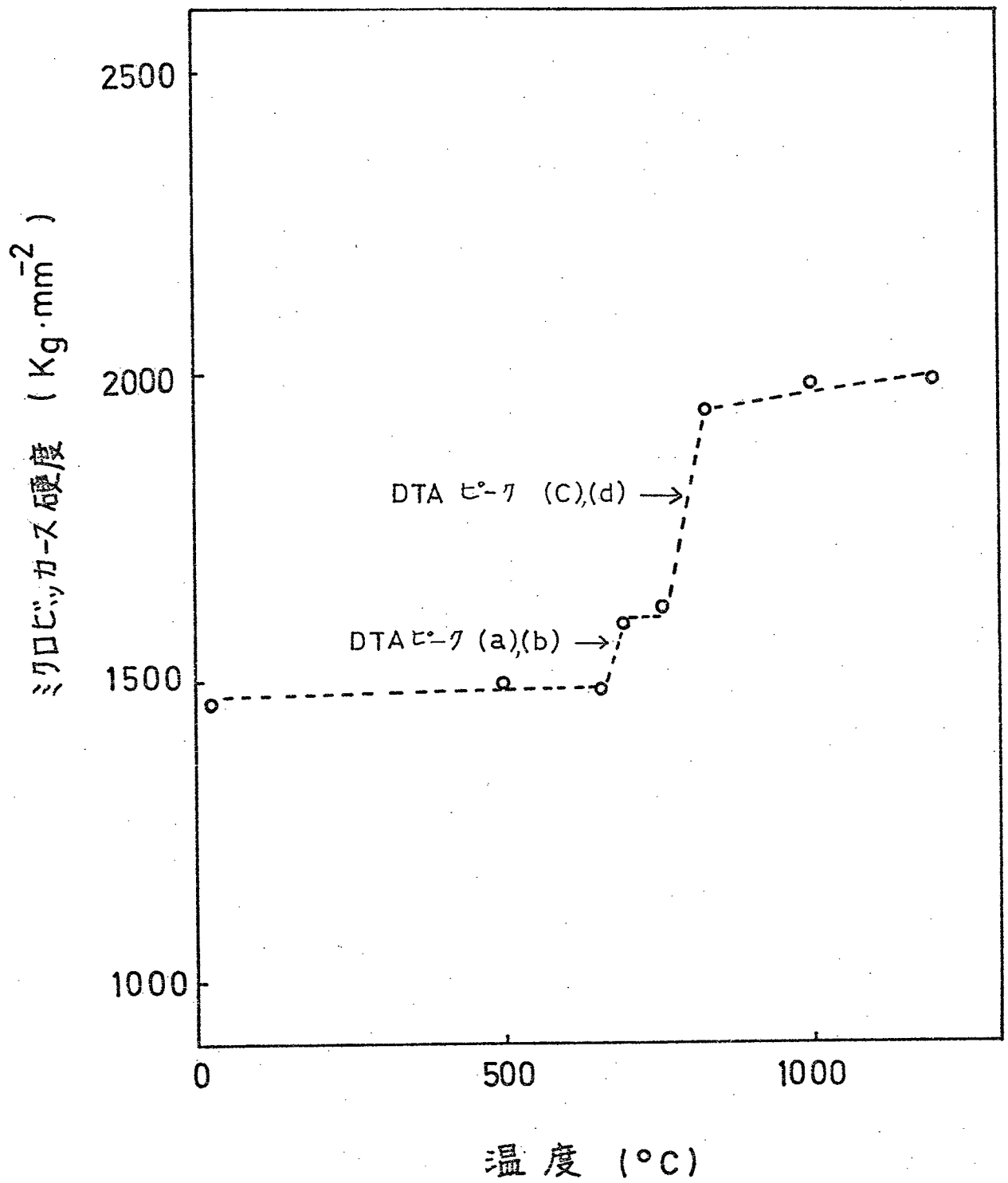


図 5-3 YCo_2B_2 非晶質の熱処理による硬度値変化

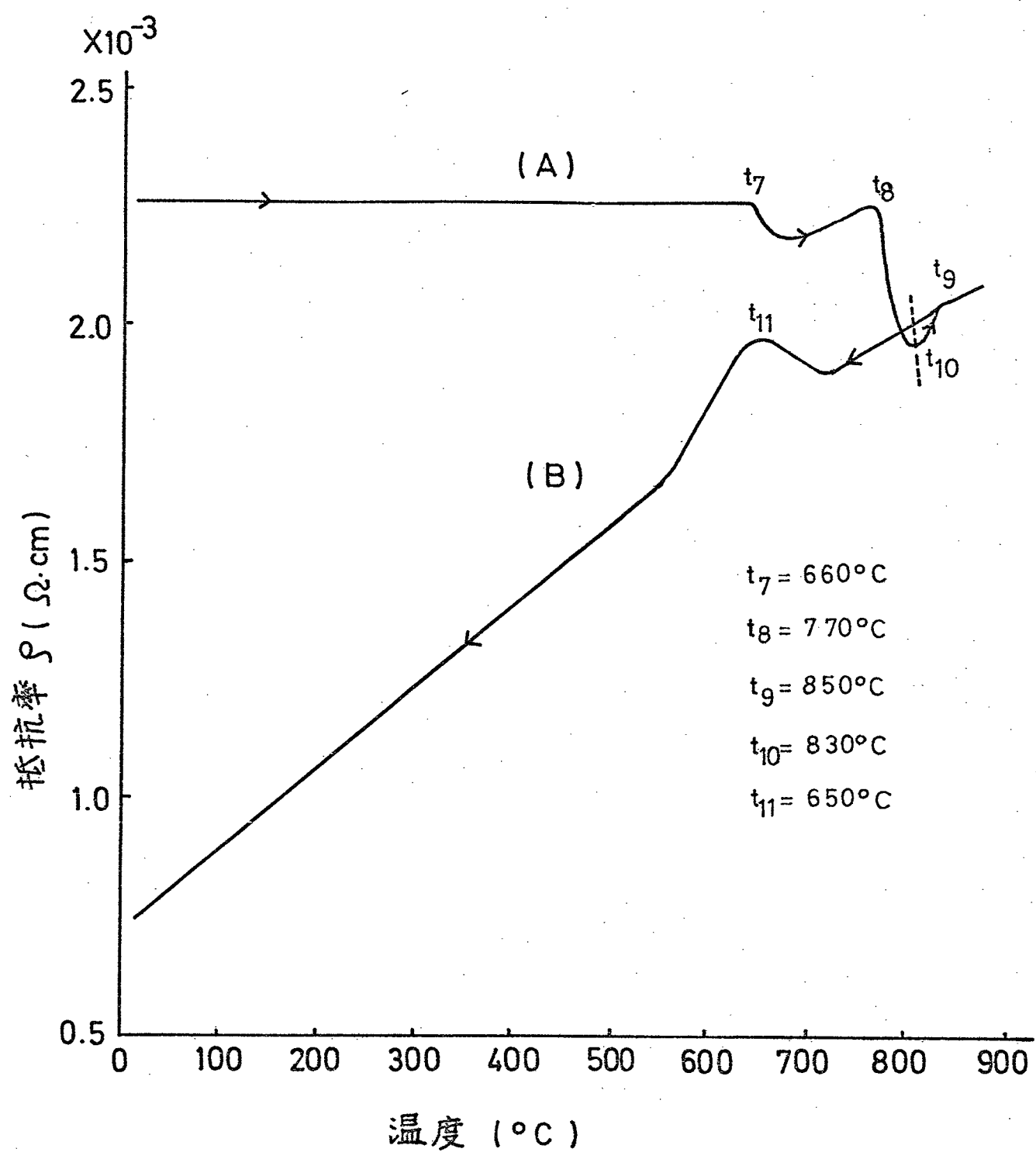


図 5-4 YCo_2B_2 非晶質の結晶化に伴う電気抵抗値の変化

度と一致した。この後電気抵抗値は更に上向き T_9 (850°C) 以後ではほぼ直線的に増加した。降温過程(B)においては T_{11} (650°C) を中心に幅広いピークが生じた。昇温と降温を3回繰り返した結果このピークは消失した。比較のためにアーク溶解により合成した YCo_2B_2 化合物の温度—電気抵抗値曲線を求めた結果図5-4(B)にほぼ重なる曲線が得られたが T_{11} (650°C) に相当するピークは観測されなかった。このピークは非晶質を加熱して結晶化させたものの冷却過程でのみ現れ加熱—冷却を繰り返す事により消滅したので熱処理による緩和過程を示すものと思われた。また興味のもたれるのは昇温過程で T_{10} (830°C) の電気抵抗値が冷却過程での同じ温度における電気抵抗値を下回っている(図中破線上)ことである。一般に同一温度では非晶質あるいは準安定相の電気抵抗値は熱力学的安定相の電気抵抗値より大きいが局部的とはいえこうした概念と反対の現象が観測された。⁽⁶⁾

これより述べてきた測定結果を総合して判断すると YCo_2B_2 の結晶化過程は以下のように考えられる

- (1) $660^{\circ}C$ 以下では非晶質である。
- (2) $660 \sim 677^{\circ}C$ で短範囲の原子の配列が始まり分相⁽⁷⁾が起る。
- (3) $678 \sim 785^{\circ}C$ で YCo_2B_2 からずれた組成の部分に準安定相が析出する。
- (4) $786 \sim 810^{\circ}C$ において YCo_2B_2 に近い組成の部分から YCo_2B_2 相が析出する。
- (5) $810^{\circ}C$ 以上で準安定相が安定相の YCo_2B_2 に移行し全体が YCo_2B_2 相となる。

5-3 結論

1. 希土類三元ホウ化物 YCo_2B_2 を Laser-impact quenching 装置 (冷却速度約 $10^7 \sim 10^8^{\circ}C \cdot sec^{-1}$) を用いて非晶質化した。
2. YCo_2B_2 非晶質を DTA 測定したところ昇温

過程で4本の発熱ピークが観測された。
結晶化熱は $4.84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

3. YCo_2B_2 非晶質を一定速度で加熱した結果
硬度は DTA 測定で発熱ピークの現れる温
度で急躍的に高まることわかった。

YCo_2B_2 非晶質および完全に結晶化した
 YCo_2B_2 のマイクロビッカース硬度値はそれ
ぞれ $1452 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$, $1930 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ で
あった。

4. YCo_2B_2 非晶質を一定速度で昇温加熱した
結果電気抵抗値は DTA 測定で発熱ピーク
の現れる温度で急激に変化した。 YCo_2B_2
非晶質, 完全に結晶化した YCo_2B_2 の電気
抵抗値はそれぞれ $2.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,
 $0.75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

5. YCo_2B_2 非晶質の結晶化過程は分相や準安
定相の出現を伴ないながら安定相に至る
複雑なものであることが示された。

参 考 文 献

- (1) Yu. B. Kuz'ma, S.I. Svarichevskaya, and V.N. Fomenko:
Izv. An. SSSR, Neorg. Mat., 9, No.9, 1542 (1973)
- (2) K. Niihara, T. Shishido, and S. Yajima: Bull. Chem. Soc.
Japan, 44, No.11, 3214 (1971)
- (3) K. Niihara, T. Shishido, and S. Yajima: Bull. Chem. Soc.
Japan, 46, No.4, 1137 (1973)
- (4) H.S. Chen and D. Turnbull: Acta. Metall., 17, 1021 (1969)
- (5) C. Suryanarayana: J. Less-Common Metals, 35, 347 (1974)
- (6) T. Masumoto and R. Maddin: Acta. Metall., 19, 725 (1971)
- (7) 守 屋 喜 郎: 無機材料の科学, P、 167, 誠文堂新光社

第6章 総括

非晶質化の非常に困難な高融点希土類複合酸化物系を高速急冷法により非晶質化した。各々の系の非晶質化領域、非晶質の結晶化過程の違いを主として希土類元素のイオン半径の規則的变化に注目して研究した。

まず第1章において本論文全体の理解を深める目的で予備考察を行なった。最初に非晶質の定義を行ない次いで溶融法による非晶質の合成法について触れ高速急冷による非晶質合成法の位置づけを行なった。また高速急冷法による非晶質合成の研究の現状を金属および合金系、酸化物系に区分して検討した。

第2章においては高融点酸化物の非晶質化の目的で開発した1種類の急冷装置および3種類の高速度急冷装置について述べた。この結果特にレーザー光を熱源とする Laser-impact quenching 装置は約 $10^7 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ の冷却速

度を有し非晶質化の能力がすぐれていることがわかった。

第3章では $L_nO_3-Al_2O_3$ 系の熔融体を^約 10^3 $^{\circ}C \cdot sec^{-1}$ の冷却速度で急冷して得た結果について述べた。この冷却速度では非晶質は得られなかったが固相反応で得られない新しい化合物相が得られた。これらの化合物は $La_2O_3 \cdot 7Al_2O_3$, $Pr_2O_3 \cdot 7Al_2O_3$, $Nd_2O_3 \cdot 8Al_2O_3$ および $Sm_2O_3 \cdot 7Al_2O_3$ の化学式で示され六方晶系 (β -アルミナ型) 構造を有した。これらの化合物の格子定数間にはランタナイド収縮の影響が認められた。

$La_2O_3 \cdot 7Al_2O_3$ は常温安定相であり $Pr_2O_3 \cdot 7Al_2O_3$, $Nd_2O_3 \cdot 8Al_2O_3$, $Sm_2O_3 \cdot 7Al_2O_3$ は高温相であった。

第4章では約 $10^6 \sim 10^7$, 約 $10^7 \sim 10^8$ $^{\circ}C \cdot sec^{-1}$ の高速急冷条件下で L_n-Al-O , L_n-Ga-O , L_n-Fe-O , L_n-Ti-O , L_n-Nb-O , L_n-Ta-O の6種類の L_n-M-O 系で非晶質を得た結果について述べた。高速急冷条件下では中間酸化物(IM) が網目形成酸化物(NWF)的に作用し非晶質の骨格を形成することが示唆された。 L_nO_3 と

Ln_2O_3 の相手の酸化物のモル比が $1:1 \sim 1:7$ で、
 軽希土から中希土にかけての Ln 元素のとき
 非晶質が得られることがわかった。この領域
 は溶融体の粘性，構成酸化物の非晶質形成能
 に注目すると理解できた。6種類の $\text{Ln}-\text{M}-\text{O}$
 系において Ln と M の陽イオン半径比が $1.37 \sim$
 1.24 の領域で非晶質が得られ更に $1.43 \sim 1.82$
 の領域で得られた非晶質を加熱して結晶化さ
 せたとき準安定相の出現を伴う傾向が強い
 ことがわかった。このことから Ln イオンが
 NWM として作用するときイオン半径が非晶
 質化の度合いに影響を与えることが示唆され
 た。

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9/2 \text{TiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ および Nd) 非
 晶質の結晶化過程で現れた準安定相は新しく
 得られた相であり構造解析の結果六方晶系を
 有することが明らかとなった。同様に $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot$
 $5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Gd}$) 非晶質の加熱で新たに
 六方晶系準安定相が、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5/3 \text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)
 非晶質の加熱で新たに正方晶系準安定相が得

られた。準安定相の格子定数間にはランタナイド収縮の影響が認められた。

$Gd_2O_3 \cdot 5/3 Al_2O_3$ 組成の非晶質の加熱により GdAg 相が得られた。この相は通常の固相反応では得られない相である。

6 種類の $Ln-M-O$ 系で得られた非晶質の結晶化熱は非晶質を構成する酸化物の融解熱に近い値であることがわかった。

$Ln_2O_3 \cdot 5/3 Fe_2O_3$ 非晶質を非酸化性雰囲気下で加熱した結果オルソフェライト相が現れ、酸化性雰囲気下で加熱した結果カーネット相が現れた。GIG を非晶質化したものの温度-磁化曲線を測定したところ加熱過程では常磁性体的、結晶化後は強磁性体的に挙動することが示された。

第5章では酸化物以外の系でやはり非晶質化の困難な希土類ホウ化物の中から著者らが合成した新しい化合物 YCo_2B_2 を選び冷却速度約 $10^7 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}^{-1}$ の高速急冷で非晶質化した。得られた非晶質の結晶化過程を硬度および電

気伝導度との関連から調べた。非晶質を加熱した結果DTA測定で発熱ピークの現れる温度において硬度および電気伝導度の値の急躍が認められた。

謝辞

本研究は東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設で行なわれた。本研究を御指導下され、終始御激励いただきました施設長矢島聖使教授に心から御礼申し上げます。

特に本研究の遂行にあたり御懇篤な御指導と御助言を賜わりました大阪大学工学部佐野忠雄教授に深く感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり有益なる御助言を賜わりました大阪大学工学部塩川二郎教授、井本正介教授、森田善一郎教授に謝意を表します。

更に本研究に対し終始有意義な御教示をいただきました岡村清人助教授に心から感謝申し上げます。

また本研究の当初から並々ならぬ御指導と御協力を賜わりました東北大学金属材料研究所平井敏雄教授、武居文彦教授および両研究室の皆様深く感謝申し上げます。

(219)

最後に本研究の全搬にわたり御教示と御助力を戴きました茅野秀夫助教授を始め材料照射部門および材料試験炉利用施設研究室の皆様に心より御礼申し上げます。

発 表 論 文

本論文に関連ある発表論文は以下のとおりである。

1. Unusual glass formation in the Al-Nd-O system
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 741 (1973)
2. Glass formation in the Ln-Al-O system (Ln : Lanthanoid and yttrium elements)
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 1327 (1973)
3. Synthesis of lanthanoid aluminates (β -Al₂O₃ type) using arc plasma flame
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 1331 (1973)
4. Crystallization of an amorphous oxide in La-Nb-O system
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 221 (1974)
5. Crystallization of 3Ln₂O₃·5Ga₂O₃ glasses
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 545 (1974)

6. $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass obtained by rapid quenching apparatus using laser beam
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 1531 (1974)
7. Amorphous phase in yttrium-cobalt-boron system
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Chem. Lett., 1227 (1975)
8. Formation of unusual glasses based on Ln_2O_3
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Proceedings of the 11th rare earth research conference
568 (1974) Michigan
9. Unusual glass formation in the Ln-Al-O system
S. Yajima, K. Okamura, and T. Shishido
Programs of the 11th rare earth research conference,
(L-6), 1, (1974), Michigan
10. 高融点セラミックスの非晶質化
矢島, 岡村, 宍戸
東北大学材料試験炉施設共同利用報告書, 3, 202 (1974)

11. Ln-M-O glasses obtained by rapid quenching using a laser beam
T. Shishido, K. Okamura, and S. Yajima
J. Mat. Scie., (in press)
12. The $Gd_3Al_5O_{12}$ phase obtained by the crystallization of the amorphous $Gd_2O_3 \cdot 5/3Al_2O_3$
T. Shishido, K. Okamura, and S. Yajima
J. Am. Ceram. Soc., (to be submitted)
13. Crystallization process of Gd-Al-O system
T. Shishido
J. Mat. Scie., (to be submitted)
14. Ln-Al-O glass obtained by rapid quenching method
T. Shishido, K. Okamura, and S. Yajima
J. Mat. Scie., (to be submitted)
15. The glass of gadolinium garnet compounds (GdAG, GGG, GIG)
T. Shishido, K. Okamura, and S. Yajima
J. Mat. Scie., (to be submitted)

その他の発表論文は以下のとおりである。

16. The crystal data of ternary rare earth borides, RCO_2B_2
K. Niihara, T. Shishido, and S. Yajima
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, No.4, 1137 (1973)
17. A ternary rare earth boride with a ThCr_2Si_2 -type structure
K. Niihara, T. Shishido, and S. Yajima
Bull. Chem. Soc. Japan, 44, No.11, 3214 (1971)
18. The nonstoichiometry of gadolinium ditelluride
K. Niihara, T. Shishido, and S. Yajima
Bull. Chem. Soc. Japan, 45, No.4, 1239 (1972)
19. UO_2 および CaF_2 単結晶の作製
矢島, 青木, 穴戸, 三浦
東北大学金属材料研究所技術報告書, 1, 28 (1969)
20. UC単結晶の作製
高橋, 小野, 穴戸
東北大学金属材料研究所技術報告書, 1, 33 (1969)
21. 高融点酸化物単結晶の作製
矢島, 穴戸, 武居
東北大学金属材料研究所技術報告書, 6, 9 (1974)

22. 鉄、クロム 焼結合金におけるポリカルボシランの添加効果
矢島, 穴戸, 茅野, 天野, 東口
粉体および粉末冶金, 24, 67 (1977)
23. Organometallic polymer used in powder metallurgy
S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, Y. Higashiguchi and
T. Amano
J. Mat. Scie., 12, 1834 (1977)
24. SiC bodies sintered with three-dimensional cross-linked
polycarbosilane
S. Yajima, T. Shishido, and K. Okamura
Am. Ceram. Soc. Bull., 56, No.12, 1060 (1977)
25. Heat-resistant Fe-Cr alloy with polycarbosilane as binder
S. Yajima, T. Shishido, and H. Kayano
Nature, 264, No.5583, 237 (1976)
26. SiC sintered bodies with three-dimensional polycarbosilane
as binder
S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori,
and J. Hayashi
Nature, 264, No.5583, 238 (1976)
27. SiC and Si₃N₄ sintered bodies with new borodiphenylsiloxane
polymers as binder
S. Yajima, T. Shishido, and M. Hamano
Nature, 266, No.5602, 522 (1977)

