

Fig. 12. Creep of vitrified wheel.

た(図12)。

4. 総括

砥粒、粒度、結合度を異にする各種重研削用レジノイド砥石片について4点支持の静的曲げ及び曲げクリープ試験を実施し、砥石間の差を明らかにした。

主な結果をまとめると次のようである。

(1) A, WA 砥石に比べジルコニア系砥石及び焼結高純度アルミナ砥石は同一ひずみに対する曲げ強さは高くなる。つまり弾性率は高くなる。

(2) 砥粒が細かいほど弾性率は高くなるが、伸びは多少低下する。また、結合度が高くなるにつれて弾性率は高くなるが、破断強さは必ずしも高くない。常温から

300°C までの昇温に伴い弾性率は直線的に低下する。

(3) 常温~200°C では一般的に砥石クリープは小さいが、300°C では急に大きくなる。A, WA 砥石に比べジルコニア系砥石や焼結高純度アルミナ SR 砥石は著しく高いクリープ抵抗を有する。

(4) クリープに及ぼす粒度の影響は概して小さいが、結合度は高いほどクリープは小さい。このことは曲げ試験結果の傾向とよく一致する。

謝辞 本実験の実施に当たり熱心に協力された本学学生角田伸二君並びにビトリファイド砥石片を御製造頂いたクレノートン(株)北村福男氏に感謝いたします。

文献

- 1) 山崎 保, 精機学会重研削専門委員会前刷(1980) p. 21.
- 2) 松尾哲夫, 松原欣二, 園田真治, 窯協, **89**, 494-500 (1981).
- 3) 松尾哲夫, 園田真治, 精密機械, **47**, 938-944 (1981).
- 4) T. Matsuo and S. Sonoda, *Annals of CIRP*, **29**, 221-24 (1980).
- 5) G. Reichenbach and L. Coes, Proc. Int. Grind. Conf., Pittsburgh (1972) p. 538.
- 6) 岡田昭次郎, 窯協, **85**, 32-37 (1977).
- 7) 松尾哲夫, 大島栄一, 衛藤敏章, 精密機械, **46**, 1403-08 (1980).
- 8) 牧 広, 島村昭治ほか, “複合材料技術集成”, 産業技術センター(1976) p. 231.

論文・Paper

Nb₂O₅ と Al₂O₃-Y₂O₃ 系化合物の固相反応

堀田憲康・斉藤夏風・松尾重友・松下 徹*

(新潟大学 工学部 化学工学科)
* 北海道大学 工学部 応用化学科

Nb₂O₅ 焼結体と3種類の Al₂O₃-Y₂O₃ 系化合物 (5 Al₂O₃·3 Y₂O₃, Al₂O₃·Y₂O₃, Al₂O₃·2 Y₂O₃) 焼結体を重ね合わせて拡散対とし、大気中、1250°~1325°C で加熱した。生成する反応層をX線マイクロアナライザー分析及びX線回折により測定し、Nb₂O₅ と Al₂O₃-Y₂O₃ 系化合物との固相反応を調べた。

Nb₂O₅ の Al₂O₃-Y₂O₃ 系化合物へ的一方拡散により、Al₂O₃·Nb₂O₅ 及び Y₂O₃·Nb₂O₅ が生成した。反応層内に生成した Al₂O₃·Nb₂O₅ は長球形、Y₂O₃·Nb₂O₅ は球形の形状をしており、各々の粒子は集合体として偏在していた。反応後、冷却に際して Nb₂O₅ 層と反応層の熱膨脹率の差により、それらの界面ではく離が起こった。反応層の厚化速度は $x^2 = 2 D_{Nb} t$ 式に従い、見掛けの活性化エネルギーは 90~95 kcal/mol であった。

(1982年6月16日受付)

Solid State Reaction between Nb_2O_5 and the Compounds in the System Al_2O_3 - Y_2O_3

Noriyasu HOTTA, Natsukaze SAITO, Shigetomo MATSUO and Toru MATSUSHITA*

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University
8050, Igarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-21
* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Solid state reactions between sintered Nb_2O_5 and three kinds of Al_2O_3 - Y_2O_3 compounds ($5 Al_2O_3 \cdot 3 Y_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot 2 Y_2O_3$) have been studied at the temperature range from 1250°C to 1325°C in air. The reaction product formed at the interface were examined by using EPMA and X-ray diffraction. The following results were obtained:

$Al_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ and $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ were formed by the one-way diffusion of Nb_2O_5 into the compounds in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 . The ellipsoidal particles of $Al_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ and the spherical particles of $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ were unevenly distributed with the aggregation state in the reaction layers. The observed separation of reaction couples was probably due to the difference of thermal expansion coefficients between the reaction products and Nb_2O_5 . The reaction rate " x " followed the parabolic law " $x^2 = 2 D_{Nb} t$ ", and the apparent activation energy was 90~95kcal/mol.

[Received June 16, 1982]

Key-words: Solid state reaction, Nb_2O_5 , Al_2O_3 - Y_2O_3 compounds, Reaction couple, Reaction rate

1. 緒 言

セラミックスと金属の接着に関してはそれぞれの目的により研究が行われている。この一つにアルミナ焼結体 (Al_2O_3) とニオブウム金属 (Nb) との接着, 例えば Al_2O_3 管に Nb 電極を封入する工業用途等がある^{1), 2)}。このための封着融剤 (接着剤) としては, Al_2O_3 を主成分とし, これに融点降下あるいは熱膨張率の調整の目的で各種の配合剤を添加して用いられている。この添加剤の一つに, Al_2O_3 及び Nb と熱膨張率の類似している Y_2O_3 がある。 Al_2O_3 に Y_2O_3 を添加して作製した封着融剤中に生成する化合物としては, $5 Al_2O_3 \cdot 3 Y_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 及び $Al_2O_3 \cdot 2 Y_2O_3$ の 3 種類が考えられる^{3), 4)}。

一方, 封入金属の Nb は酸化に弱く^{5), 6)}, 封着時の加熱温度によりその表面に五酸化ニオブウム (Nb_2O_5) の酸化層が形成される。この酸化層が Al_2O_3 - Y_2O_3 系封着剤中の化合物といかなる反応を行うかを追求した。

従来, Al_2O_3 - Y_2O_3 ^{3), 4)}, Al_2O_3 - Nb_2O_5 ^{7)~12)} 及び Y_2O_3 - Nb_2O_5 ^{13)~17)} 系等の 2 成分に関する報告は多くなされているが, Al_2O_3 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 3 成分に関する報告は見当たらない。また, 上記の 2 成分系に関する報告でもほとんどが粉体間反応についての報告で, 界面反応のものは少ない。

本論文では, 別個に作製した Nb_2O_5 焼結体と Al_2O_3 - Y_2O_3 系化合物焼結体を重ね合わせて拡散対とし, これを加熱した際に境界面に生成する反応生成物の生成過程及び反応の進行状況を調べた結果につき報告する。

2. 実 験

2.1 拡散対試料の作製

Nb_2O_5 焼結体は平均粒径 $0.8 \mu m$, 純度 99.9% の Nb_2O_5 粉末を $3 t/cm^2$ で $8 mm \phi \times 12 mm$ の形状に成形し, $1350^\circ C$ で 4 時間焼結して作製した。なお, この焼結体の相対密度は 90% であった。また, Al_2O_3 - Y_2O_3 系化合物焼結体は平均粒径 $2 \mu m$, 純度 99.7% の Al_2O_3 粉末と平均粒径 $0.5 \mu m$, 純度 99.9% の Y_2O_3 粉末を既報の化合物 ($5 Al_2O_3 \cdot 3 Y_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 及び $Al_2O_3 \cdot 2 Y_2O_3$) になるよう, それぞれのモル比率で混合し, $1500^\circ C$, 1 時間仮焼後, メノウ乳鉢で粉砕し, この粉末を $3 t/cm^2$ で $8 mm \phi \times 15 mm$ の円板状に成形し, $1700^\circ C$ で 1 時間焼結して作製した。このようにして得られた $5 Al_2O_3 \cdot 3 Y_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 及び $Al_2O_3 \cdot 2 Y_2O_3$ の焼結体の相対密度は各々, 78%, 80% 及び 86% であった。なお, 白金マーカ法に用いた焼結体のみは成形の際に円板表面の近くに, 表面に平行に径 $20 \mu m$ の白金線 (マーカ) を埋め込んで焼結した。焼結後の円板については, 800 番の耐水研磨紙 (研磨砥粒約 $9 \mu m$ SiC) で研磨 (マーカ法の焼結円板については, 白金線側の表面を白金線が表面に現れるまで研磨) し, この上に同じ研磨紙で研磨した Nb_2O_5 焼結体の表面を重ね合わせて拡散対とした。

2.2 拡散対試料の加熱反応

アルミナ製試料台上に白金板を敷いて, その上に拡散対を置き, 更にその上に白金板を敷いて荷重用アルミナ焼結体 (重さ 10 g) を載せ, 大気中で $1250^\circ C$, $1275^\circ C$,

1300°C, 1325°C の 4 段階の温度で、それぞれ 1, 2, 4, 8 時間の 4 とおりの反応時間で加熱した。なお、昇温過程中、反応層が生成しないようにするため、特に 1200°C 以上の温度範囲では急激昇温とし、10 分以内に所定の温度にした。

2.3 境界面に生成する反応層の解析

加熱後の拡散対試料の中心部を白金線に垂直な面で切断し、その切断面を 800 番の耐水研磨紙で研磨した後、X線マイクロアナライザー分析 (EPMA) 及び X線回折により反応層の観察、解析及び厚化速度の検討等を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 反応層の解析

加熱反応後の拡散対試料を EPMA 分析した結果の一例として、 Nb_2O_5 と $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ の拡散対試料の面分析結果を図 1 に示す。白金マーカーは Nb_2O_5 層と反応層の間に位置し、しかもこの層間ではく離が起こった。 Nb_2O_5 焼結体、反応層の成分 (後章参照) に近いと考えられる $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Nb}_2\text{O}_5$ 組成の 1325°C, 4 時間焼結体及び Al_2O_3 - Y_2O_3 系化合物焼結体の室温から 900°C までの熱膨張率を測定すると、前者は $6 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であるのに対して、後 2 者はいずれも約 $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ となり、 Nb_2O_5 焼結体のみが一けた低い値となった。し

たがって、上記のはく離は室温まで冷却する際に熱膨張率の差によって起こるものと推察される。また、マーカーの位置から、反応層は始めの境界を基準として、 $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 層側に成長していることが分った。このことから、 Nb_2O_5 が $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 中に一方拡散するものと思われる。このような反応層の成長方向は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ を用いた拡散対試料においても同じであった。図 1 (A) の 2 次電子像写真に示すように、反応層はち密になり、空げきが少ない。また、図 1 の (B), (C) 及び (D) の X線像写真に示すように、反応層中では Nb 元素がほぼ均一に分布しているが、Al と Y 元素が不均一に分布しているのが分る。

次に、反応進行方向に平行に線分析を行い、Nb, Al 及び Y の濃度分布を調べた。3 種類の Al_2O_3 - Y_2O_3 系化合物を用いた拡散対試料における反応層中の濃度プロファイルは類似していたので、例として、 $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ 組成の焼結体を用いた拡散対試料に対する線分析結果のみを、それぞれ図 2 及び 3 に示す。反応層中では Nb と Al, 及び Nb と Y 元素の存在する個所が交互に繰り返して存在していることが分る。このことから、 $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ を拡散対として用いた場合には、約 $10 \mu\text{m}$ 前後の幅で Nb_2O_5 - Al_2O_3 系及び Nb_2O_5 - Y_2O_3 系化合物が反応層中に共存しているものと思われる。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ を拡散対として用いた場合

も、この $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ にほぼ同じであった。しかし、 Al_2O_3 - Y_2O_3 系化合物中の Y_2O_3 成分が最も多い $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ を拡散対として用いた場合には、 Nb_2O_5 - Y_2O_3 系化合物幅は約 $20 \mu\text{m}$ と大きくなり、 Nb_2O_5 - Al_2O_3 系化合物幅は約 $5 \mu\text{m}$ と小さくなった。なお、 Al_2O_3 - Y_2O_3 系化合物層付近の反応層においては、 Nb_2O_5 - Al_2O_3 及び Nb_2O_5 - Y_2O_3 系化合物幅が小さくなっていった。これは、その個所の反応層がち密化過程であり、空げき等による測定値の変動によるものと思われる。また、これら生成化合物はそれぞれ別途に調製した $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 組成の特性 X線強度とほぼ一致した。また、はく離した反応層表面及びこの表面を研磨して現れた研磨面に対して X

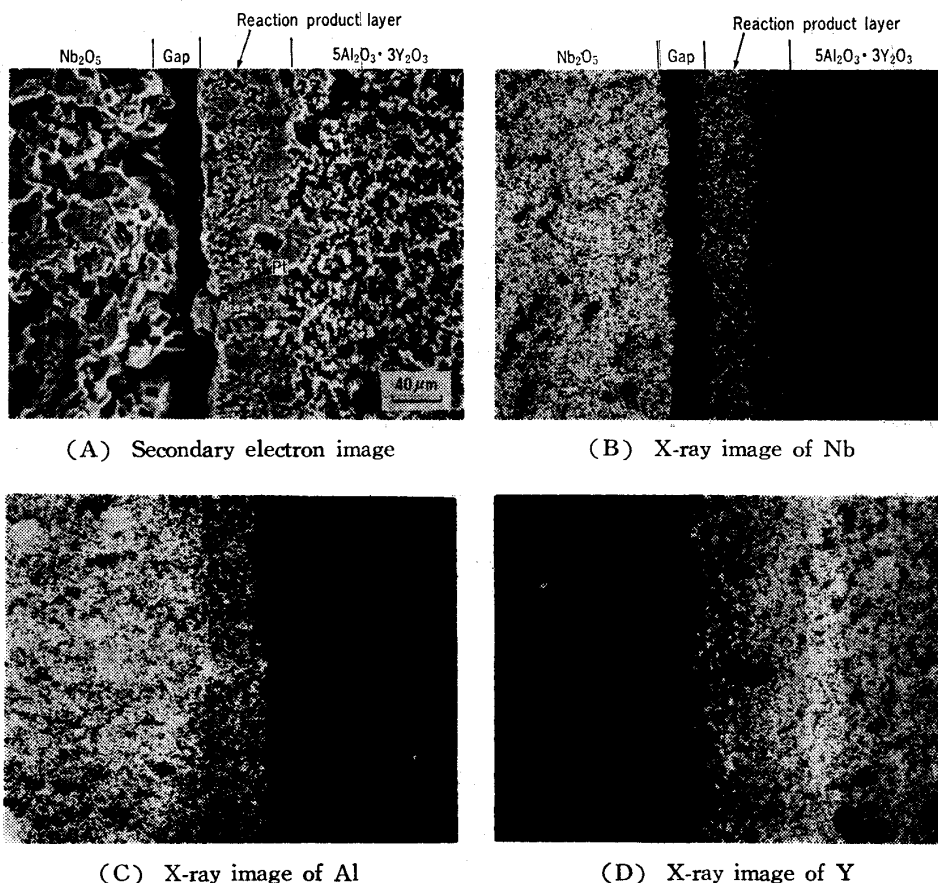


Fig. 1. Secondary electron image and X-ray images of Nb_2O_5 - $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ reaction couple heated at 1325°C for 4 h.

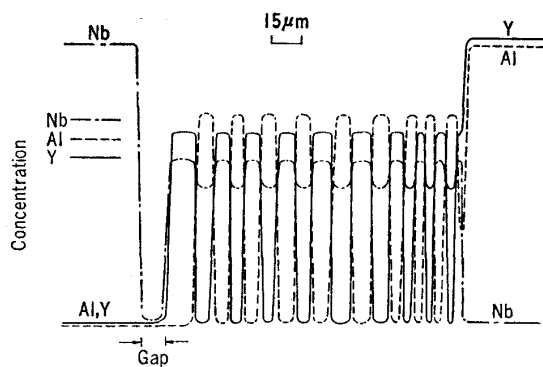


Fig. 2. Concentration distributions of Nb, Al and Y in the reaction product layer of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ reaction couple heated at 1325°C for 8 h.

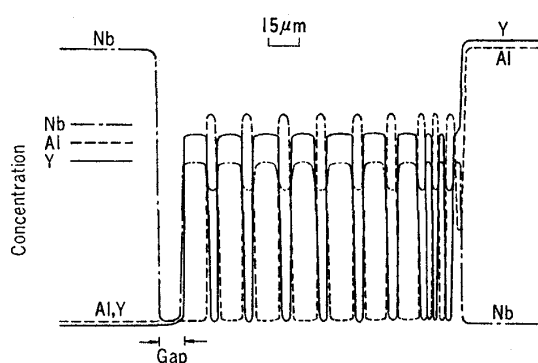
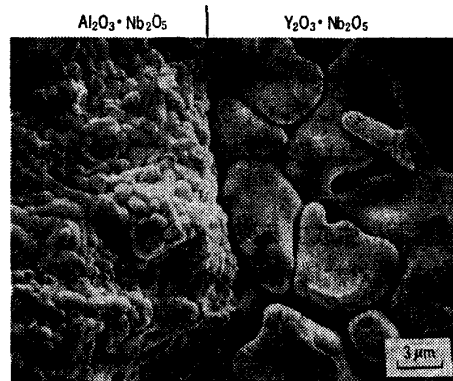
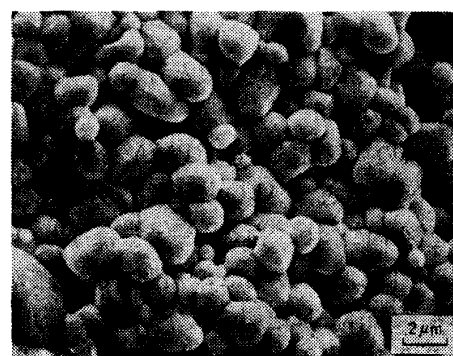


Fig. 3. Concentration distributions of Nb, Al and Y in the reaction product layer of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3$ reaction couple heated at 1325°C for 8 h.



(A) $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$



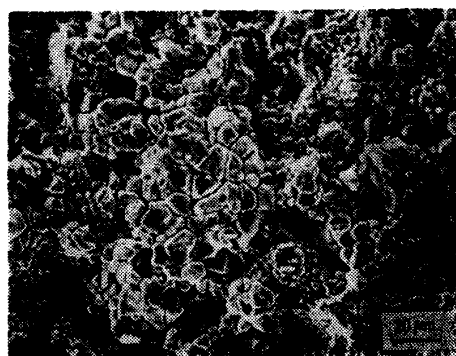
(B) $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$

Fig. 5. Secondary electron images of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ reaction couple heated at 1325°C for 8 h.

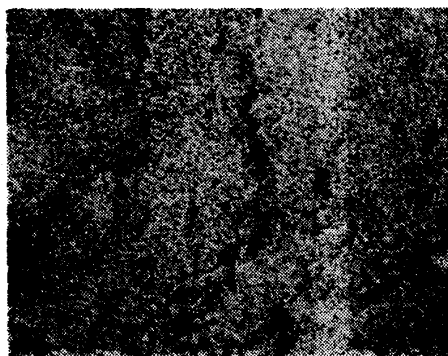
線回折を行うと、既報の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ ¹³⁾ と $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ ¹⁴⁾ の回折線のみが認められ、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

3成分系化合物及びそのほかの化合物の回折線は認められなかった。また、はく離れた、 Nb_2O_5 焼結体表面を X 線回折すると、 Nb_2O_5 の回折線のみしか認められなかった。

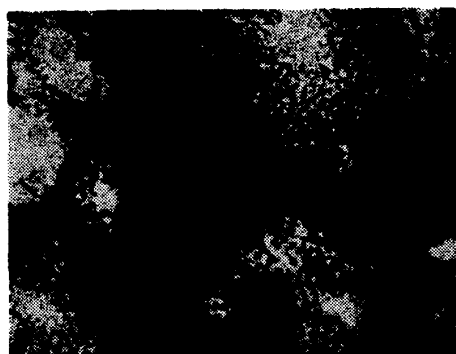
はく離れた反応層表面に存在する $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ の分布状態を更に詳しく調べるため、はく離表面の EPMA 面分布を行った。一例として、 Nb_2O_5 と $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ の拡散対に対する結果を図 4 に示す。空げき部に不鮮明な微粒子集合体が観察され、X 線像と対応させると、この部分は $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子集合体と推察される。また、比較的大きな $30\ \mu\text{m}$ の粒子から $3\ \mu\text{m}$ の微粒子まで粒径分布が広い鮮明な粒子は $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ であ



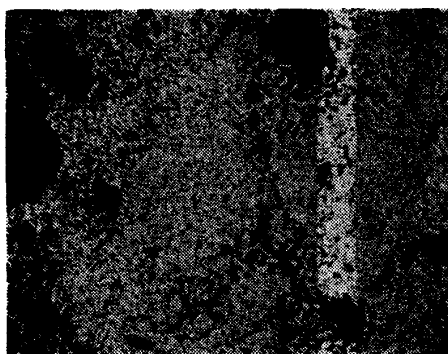
(A) Secondary electron image



(B) X-ray image of Nb



(C) X-ray image of Al



(D) X-ray image of Y

Fig. 4. Secondary electron image and X-ray images of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ reaction couple heated at 1325°C for 8 h.

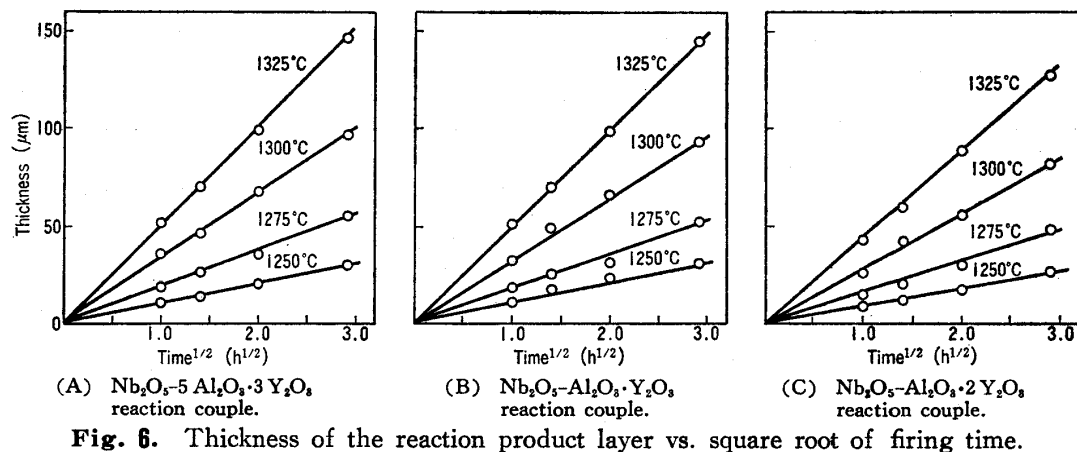


Fig. 6. Thickness of the reaction product layer vs. square root of firing time.

と思われる。更に、図4(A)の一部を拡大した2次電子像写真を図5に示す。図5の(A)は微細な $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子と粗大な $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子部、(B)は微細な $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子部である。 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子の形状は長球状で、粒径約 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ のものが多く観察され、 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子の形状はほぼ球形であった。なお、この $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ の多くは空けき部に生成し、また粒径が小さいことなどから、 Nb_2O_5 と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系化合物の固相反応においては、まず Nb_2O_5 と Y_2O_3 成分が反応し、次いでこの反応生成物の表面あるいは粒界に析出した Al_2O_3 成分が Nb_2O_5 と反応して $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ が生成するものと考えられる。

3.2 反応速度

各組成の拡散対の反応後の試料に対する EPMA 線分析結果 (例えば図2及び3) から反応層の厚さを求め、反応時間の平方根との関係を調べると図6に示すように、ほぼ直線関係となった。これらの関係から、 Nb_2O_5 と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系化合物の固相反応は通常の固体反応と同様、拡散律速であると考えられる。なお、図中の $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ の試料について、反応層の厚化速度を比較すると、 $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ はほぼ同じであり、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ は前2者に比較し、わずかではあるが小さくなった。前述(2.1節)のように、 $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ の焼結体の相対密度はそれぞれ78%、80%及び86%であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ が最も相対密度が大きかったことから、この相対密度差が上記厚化速度の差に影響を及ぼしているとも考えられる。ちなみに、著者らによる $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系¹⁰⁾及び $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系¹⁰⁾における先の報告では、被拡散側の焼結体の相対密度が大きいほど反応層の厚化速度が小さくなり、この場合と同じ傾向を示していた。

次に、 $x^2=2D_{\text{Nb}}t$ 式 (x : 拡散距離, D_{Nb} : 見掛けの拡散係数, t : 反応時間) に基づいて、図6の値から D_{Nb} を算出し、その対数値と絶対温度の逆数 ($\log D_{\text{Nb}}$ 対 $1/T$) との関係を探ると図7のように直線関係となった。この直線の傾斜から見掛けの活性化エネルギー

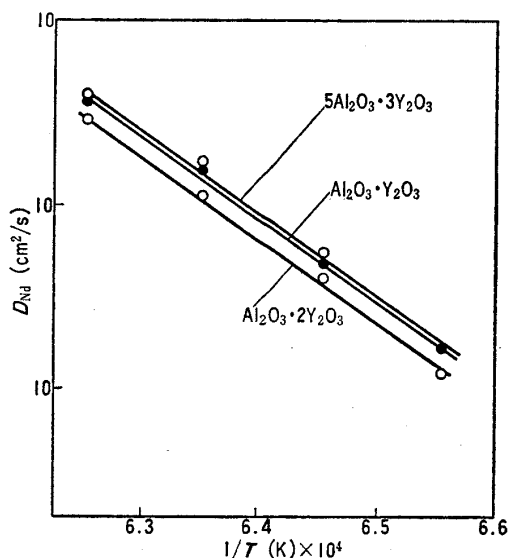


Fig. 7. Logarithmic plot of D_{Nb} against $1/T$.

を求めると、 $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3$ 試料では、それぞれ90、91及び95 kcal/mol となった。このように、各組成の拡散対試料の間に見掛けの活性化エネルギーは差が小さく、いずれも大きな値となったので、体積拡散が支配的で反応が進行すると考えられる。

4. 結 言

大気雰囲気中における Nb_2O_5 と3種類の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系化合物との固相反応について、その境界面に生成する反応層を検討し、以下の結論を得た。

(1) Nb_2O_5 層と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系化合物層の間の反応の進行方向は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系化合物中への Nb_2O_5 の一方拡散である。

(2) 反応後、冷却に際して Nb_2O_5 層と反応層の熱膨張率の差により、それらの界面ではく離が起こった。

(3) Nb_2O_5 層と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系化合物層間の反応層は $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ の共存相から成り立っている。

(4) 反応層内に生成した $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ は長球形、 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ はほぼ球形の形状をしており、各々の粒子は集合体として偏在している。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子

の径は $0.3\sim 3\ \mu\text{m}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子の径は $3\sim 30\ \mu\text{m}$ であり, 比較的広い粒径分布で存在する.

(5) 反応層の厚さは反応時間の平方根に比例することから拡散律速の反応である. この反応の見掛けの活性化エネルギーは $90\sim 95\ \text{kcal/mol}$ であり, 体積拡散が支配的である.

文 献

- 1) 高塩治男, 窯協, **80**, 163-74 (1972).
- 2) 大槻太郎, 高塩治男, 谷林正誠, 姉小路幸男, 落合俊彦, 東芝レビュー, **20**, 1133-35 (1965).
- 3) 水野正雄, 野口哲男, 名古屋工業技術試験所報告, **16**, 171-78 (1967).
- 4) 水野正雄, 野口哲男, 名古屋工業技術試験所報告, **16**, 210-16 (1967).
- 5) 依田連平, 日本金属学会報, **3**, 347-57 (1964).
- 6) 依田連平, 日本金属学会報, **3**, 415-31 (1964).
- 7) E.K. Müller and B.J. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 250-51 (1962).
- 8) G.K. Layden, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 506 (1963).
- 9) V.K. Trunov, L.M. Kovba and Z.Ya. Polshikova, *Zh. Neorg. Khim.*, **13**, 1494-99 (1968).
- 10) E.N. Isuprova, N.A. Godina and E.K. Keler, *Izu. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **6**, 1465-69(1970).
- 11) N.A. Toropov, N.F. Fedrov, I.F. Andreev and R.M. Kasparyan, *Izu. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **6**, 1718-19 (1970).
- 12) I.F. Fedorov, I.F. Andreev, R.M. Kasparyan and T.P. Smorodia, *Izu. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **7**, 643-47 (1971).
- 13) M.A. Saveléva, S.S. Polotkin, I.V. Shakhno and V.E. Plyushchev, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **4**, 2141-45 (1968).
- 14) I.A. Bonder, L.N. Koroleva and N.A. Toropov, *Izu. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **5**, 1730-33(1969).
- 15) L.M. Belyaev, F.I. Dmitrieva, N.M. Melankholin, A.A. Popova and L.V. Soboleva, *Kristallografiya*, **14**, 359-63 (1969).
- 16) G. McCarthy, *J. Acta Crystallogr., Sect. B*, **27**, 2285-86 (1971).
- 17) I.A. Bonder, M.G. Degen and L.N. Koroleva, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **7**, 2215-17 (1971).
- 18) 松尾重友, 堀田憲康, 大関英明, 窯協, **84**, 605-09 (1976).
- 19) 堀田憲康, 松下泰彦, 松尾重友, 窯協, **86**, 1-5 (1978).

論 文・Paper

Thermal Resistance of Buffer Layer in a Ceramic Wall of MHD Generation Channel

Osami NOMURA, Yoshihiro EBATA* and Kenichi HIJIKATA**

(Electrotechnical Laboratory
Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305
* Government Industrial Research Institute, Osaka
** Mitsubishi Metal Research Institute Co., Ltd.)

This paper discusses an MHD generation channel wall that is made of refractory ceramics. Authors have invented a channel wall that has buffer layers between wall elements and holders. This buffer layer has an important role for avoiding fracture of the element by thermal stress which occurs from restriction of thermal deformation of the element. A wall model is composed for obtaining the thermal resistance of the buffer layer. A buffer layer of the model is consisted to an adhesive layer and a buffer body. The adhesive layer is made of a copper plate, which is $0.3\ \text{mm}$ thick, and adhered to the element by Refractory Method. The adhesive layer is consisted to three layers, i.e., Cu, Cu_2O and CuO . These three layers seems to give rise to the thermal resistance. The buffer body is made of nickel wires of which radius is $0.4\ \text{mm}$ and purity is 99.7% . All of the nickel wires are assembled in one direction which is parallel to a center line of the element, and bundled all together. Occupation ratio of nickel is about 78% in a sectional area of the buffer body. One end of the buffer body is soldered to adhesive layer by silver solder and opposite end is soldered to holder by lead solder. An element of the model is made of magnesia ceramics of which purity is about 99.9% and porosity is about 3% . A holder of the model is made of copper block. Results are as follows:

- (1) Thermal resistance of the buffer layer is from 1.9 to $2.5\ \text{K}/(\text{W}/\text{cm}^2)$.
- (2) Thermal resistance of the adhesive layer is from 0.43 to $0.87\ \text{K}/(\text{W}/\text{cm}^2)$.