

Nb₂O₅-CaO 系の固相反応

堀田憲康・長谷川 実・前田博之・松尾重友

(新潟大学 工学部 化学工学科)

Nb₂O₅ 焼結体と CaO 焼結体とを重ね合わせて拡散対とし、Ar ガスふん囲気中 1150°~1300°C で加熱して Nb₂O₅-CaO 系固相反応を調べた。

生成する反応層を電子顕微鏡観察、X 線マイクロアナライザー分析、X 線回折及び熱膨張測定し、次のような結果を得た。

Nb₂O₅ 層と CaO 層の境界面において、1150°C と 1200°C の温度で CaO·Nb₂O₅, 2CaO·Nb₂O₅, 立方晶 3CaO·Nb₂O₅ と斜方晶系化合物 2 相共存する層、計 3 種類の反応層が生成し、1250°C と 1300°C の温度で CaO·Nb₂O₅, 2CaO·Nb₂O₅, 立方晶 3CaO·Nb₂O₅, 立方晶 3CaO·Nb₂O₅ と斜方晶系化合物 2 相共存する層、計 4 種類の反応層が生成した。これらは Nb₂O₅ 中への CaO の一方拡散により生じた。生成した反応層の幅の大きさは、2 相共存層 > 3CaO·Nb₂O₅ > 2CaO·Nb₂O₅ > CaO·Nb₂O₅ の順であった。この斜方晶系化合物は 4CaO·Nb₂O₅ よりも CaO 成分が多い組成を有していると考えられた。また 1150°~1300°C の温度ではこの斜方晶系化合物よりも CaO 成分の多い化合物は存在しなかった。

(1979 年 12 月 20 日受付)

Solid State Reaction between Nb₂O₅ and CaO

Noriyasu HOTTA, Minoru HASEGAWA, Hiroyuki MAEDA and Shigetomo MATSUO

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

Solid state reactions between sintered Nb₂O₅ and CaO have been studied in Ar at the temperature range from 1150°C to 1300°C. The reaction layers formed at the Nb₂O₅-CaO interface were examined by using electron microscopy, EPMA, X-ray diffraction and dilatometry. The following results were obtained.

At 1150°C and 1200°C, three layers (CaO·Nb₂O₅, 2CaO·Nb₂O₅ and a phase mixture of cubic 3CaO·Nb₂O₅ and orthorhombic compound) and at 1250°C and 1300°C, four layers (CaO·Nb₂O₅, 2CaO·Nb₂O₅, cubic 3CaO·Nb₂O₅ and a phase mixture of cubic 3CaO·Nb₂O₅ and orthorhombic compound) were formed. These results indicated that the one-way diffusion of CaO into Nb₂O₅ occurred. The order in width of the reaction layer was the phase mixture, cubic 3CaO·Nb₂O₅, 2CaO·Nb₂O₅ and CaO·Nb₂O₅. The orthorhombic compound was richer in CaO content than 4CaO·Nb₂O₅. No compound richer in CaO content than orthorhombic compound was found in the temperature range 1150°C to 1300°C.

[Received December 20, 1979]

Key-words: Niobium pentoxide (Nb₂O₅), Calcium oxide (CaO), Solid state reaction, Reaction layer, One-way diffusion, Interface

1. 緒 言

セラミックスと金属と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 (Al₂O₃) とニオブウム金属 (Nb) との接着がある。例えば Al₂O₃ 管に Nb 電極を封入する工業用途などがある^{1),2)}。このための封着融剤 (接着剤) としては、

Al₂O₃ を主成分とし、これに融点降下の目的で各種の配合剤を添加する。この添加剤の一つに CaO が考えられる。ちなみに、Al₂O₃-CaO 系は 1400°C 付近に最低融点を有している^{3),4)}。

一方、封入金属たる Nb は酸化に弱く^{5),6)}、封着時の加熱温度により五酸化ニオブウム (Nb₂O₅) の酸化層を

形成する。この酸化層が封着融剤の成分たる CaO といかなる反応を行うかを追求した。

従来の Nb₂O₅-CaO 系の報告はほとんど粉体間反応に関するもので^{7)~11)} 界面反応の報文は見当たらない。また、この粉体間反応の結果についても、CaO·Nb₂O₅, 2CaO·Nb₂O₅, 3CaO·Nb₂O₅ の3種類の生成と報じたり⁹⁾, 3CaO·Nb₂O₅ は生成せず 4CaO·Nb₂O₅ であるとしたり¹⁰⁾, まちまちの報告がなされている。

当研究では別個に作製した Nb₂O₅ 焼結体と CaO 焼結体を重ね合わせて拡散対とし、接触界面に生ずる各種反応物層の生成過程、及び反応の進行状況を観察した。またこれらの反応物層を、Nb₂O₅ 及び CaO 粉末混合物の反応による別途作製の生成物と比較し、各種反応層の化学組成について検討した。

2. 実験

2.1 拡散対試料の作製

Nb₂O₅ 焼結体は相対密度 90% のものを用いた。これは平均粒径 0.8 μm, 純度 99.9% の Nb₂O₅ 粉末を 3 t/cm² で 8 mm φ×12 mm の形状に成形し、1350°C で 4 時間焼結したものである。また CaO 焼結体は相対密度 65% のものを用いた。これは平均粒径 2 μm, 純度 98.0% (純正化学社製試薬特級) の CaO 粉末を同じく 3 t/cm² で 8 mm φ×12 mm の形状に成形し、1350°C で 4 時間焼結したものである。

これらの焼結体をそれぞれ重ね合わせて拡散対とした。なお、この接触が緊密になるように端面を粒度 600 番の耐水研磨紙 (研磨砥粒約 13 μm SiC) で研磨し、平滑面とした。

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隔てて CaO 焼結体をのせ、その上に Nb₂O₅ 焼結体を重ね合わせ、更に白金板を隔てて荷重用アルミナブロック (重さ 20 g) をのせた。白金板は CaO 及び Nb₂O₅ 焼結体が試料台及び荷重用ブロックから汚染するのを防止するためである。また荷重用ブロックはただ単に実験試料を固定するための目的である。

以上のようにして、組み合わせた拡散対試料を純度 99.999% のアルゴンふん囲気炉中、50°C 間隔の 1150°~1300°C の4段階の温度で、それぞれ 0.5, 1, 2, 4, 8 時間の5通りの反応時間で加熱し、計 20 個の試料を得た。

2.3 拡散方向の判定実験

本実験における拡散成分を知るためにマーカー法による実験を行った。Nb₂O₅ 焼結体と CaO 焼結体との重ね合わせ境界面に径 10 μm の白金線をはさんだ拡散対試料を 1300°C で 4 時間加熱し、反応層が白金線のいずれの側に生じるかを確かめた。

2.4 境界面に生成する反応層の解析

加熱後の拡散対を中心部で反応進行方向に平行に切断し、その切断面を 600 番の耐水研磨紙で研磨した後、電子顕微鏡観察、X線マイクロアナライザー分析及びX線回折により反応層の観察、解析を行った。なお、上記X線回折で得られた反応層の組成を確認するために、別途次のような実験を行った。すなわち、CaO 粉末と Nb₂O₅ 粉末とを、緒言に述べたように存在を報じられている CN, C₂N, C₃N, C₄N (C:CaO, N:Nb₂O₅) の組成を含め Nb₂O₅ 組成の 2.5 mol% 間隔の 0~55 mol 範囲で混合した。次いでアルゴンふん囲気中 1200%, 1300°C で各々 4 時間加熱し、得られた焼結試料についてX線回折を行った。このようにして得られたX線回折像と当実験での拡散生成層のX線回折像とを比較し、反応層の組成について検討した。

3. 実験結果と考察

3.1 反応の進行方向

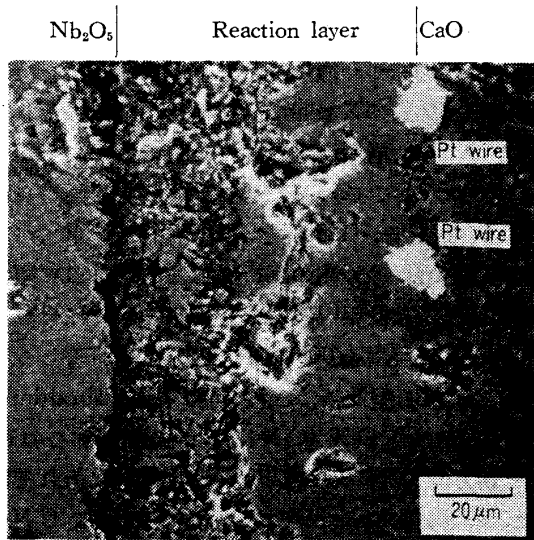
加熱反応後の拡散対試料のX線マイクロアナライザーによる分析結果を図 1 に示す。Pt 線マーカーは CaO 層と反応層との間にある。すなわち、反応層は Nb₂O₅, CaO の始めの境界を基準として Nb₂O₅ 層側に成長している。このことより、CaO が Nb₂O₅ 中に一方拡散するものと推察される。なお、拡散が CaO として、あるいは Ca²⁺ イオンとして起こるかは不明である。

3.2 電子顕微鏡による境界面の観察

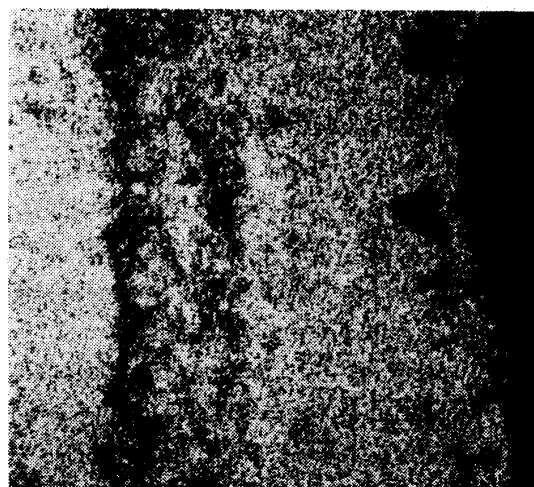
加熱後の 20 個の拡散対試料において、いずれも灰黒色の Nb₂O₅ 層と白色の CaO 層との間に、黄白色の反応層が観察された。この反応層は 1150°~1250°C の加熱温度では図 2 に一例として 1250°C, 4 時間反応の電子顕微鏡写真に示すように、1 種類の反応層を形成しているように見え、また反応層中に余りクラックが生じていない。しかし前の図 1 (a) に示したように 1300°C, 4 時間反応の試料では、Nb₂O₅ 層側の反応層が極めて空げきが多く、CaO 層側の反応層はち密となっており、結果として 2 種類の反応層が存在しているように見える。この 1300°C における空げきの多い反応層は隣接する Nb₂O₅ 層との熱膨張差に起因したひずみによるクラックの発生、あるいは反応層の結晶変態によるクラックの発生によるものとも考えられる。なお、いずれの拡散対試料においても Nb₂O₅ 層と反応層との間ではく離れたが、これも両層間の熱膨張差により、主に冷却中に生ずるものと思われる。このようなはく離現象は 1300°C になると、反応層と CaO 層との間でも生じやすくなった。

3.3 X線マイクロアナライザーによる反応層の分析

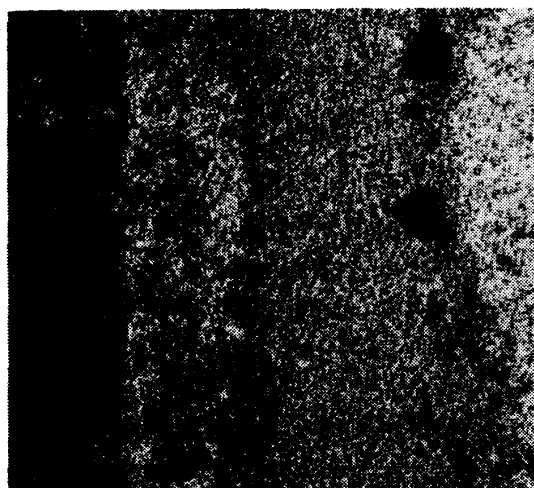
反応層を更に確認するため、各試料について反応進行方向に平行にX線マイクロアナライザー線分析を行い、



(A) Absorbed electron image



(B) X-ray image of Nb



(C) X-ray image of Ca

Fig. 1. Absorbed electron image and X-ray images of the specimen heated at 1300°C for 4 h.

Ca と Nb の濃度分布を調べた。CaO 層側から Nb₂O₅ 層側に向かってその濃度が階段状に減少し、それに対応して Nb の濃度が増加していた。なお、1150°C と 1200°C では 3 種類の反応層が生成しており、1250°C と

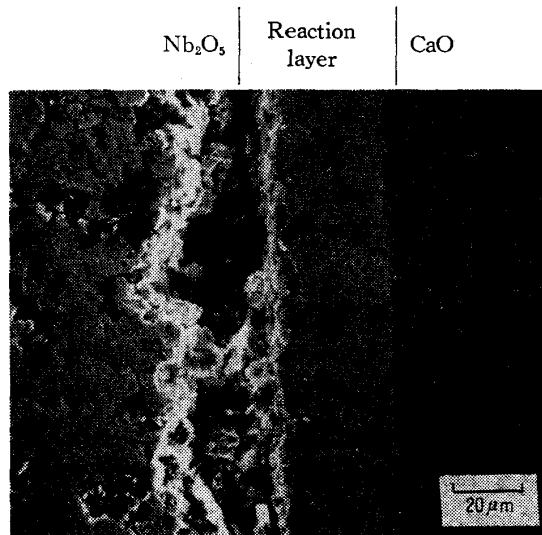


Fig. 2. Scanning electron photomicrograph of the specimen heated at 1250°C for 4 h.

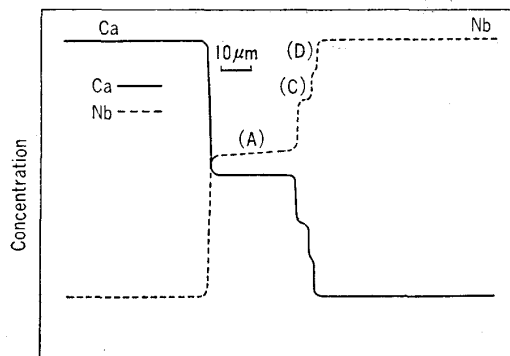


Fig. 3. Concentration of Nb and Ca in the specimen heated at 1200°C for 4 h.

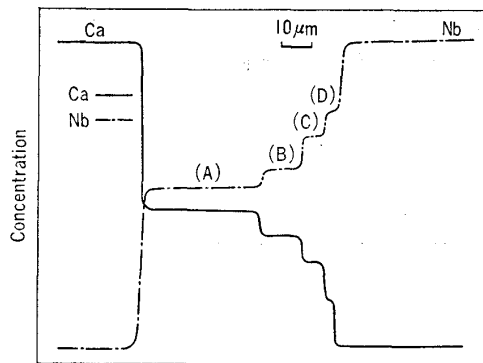


Fig. 4. Concentration distributions of Nb and Ca in the specimen at 1300°C for 4 h.

1300°C では 4 種類の反応層が生成していた。図 3 及び図 4 に例として、1200°C と 1300°C で各々 4 時間加熱した拡散対試料について示す。図中の (D) 層はいずれの加熱条件においても数 μm 程度と微小な層であった。また (C) 層も (D) 層同様微小な層であり、1300°C、8 時間加熱した試料においても 7 μm であった。これらに比較して、(A) 層及び 1250°C 以上で生成する (B) 層は厚い層であり、1300°C、8 時間加熱した試料では (A) 層は 55 μm、(B) 層は 18 μm であった。なお、標準の CN、C₂N、C₃N、C₄N 組成試料の原子濃度比より各層の

組成を求めると、(A) 層は C_4N 、(B) 層は C_3N 、(C) 層は C_2N 及び (D) 層は CN と各々ほぼ一致した。また (A) 層 (C_4N) 中における濃度こう配は、チャート上からの読みで 1~2% の誤差が考えられるが、3~5% で主に Nb 原子に多く認められた。しかし (B) 層 (C_3N) 中には Ca と Nb 原子ともに濃度こう配はほとんど認められなかった。

次いで各種反応層の幅を X 線マイクロアナライザー線分析により求め、これらの反応層の生成過程を検討した。反応層幅の増加は加熱温度により傾斜は異なるものの、時間の平方根に対しほぼ直線関係にあった。これらの関係を 1200°C 及び 1300°C におけるものを例として図 5 に示す。なお、(D) 層は微小であるので図中では省略した。このことより Nb_2O_5 -CaO 系の固相反応は通常の固相反応と同様、拡散律速であると考えられる。

3.4 X 線回折による反応層の解析

加熱後得られた計 20 個の試料の境界面に生成する反

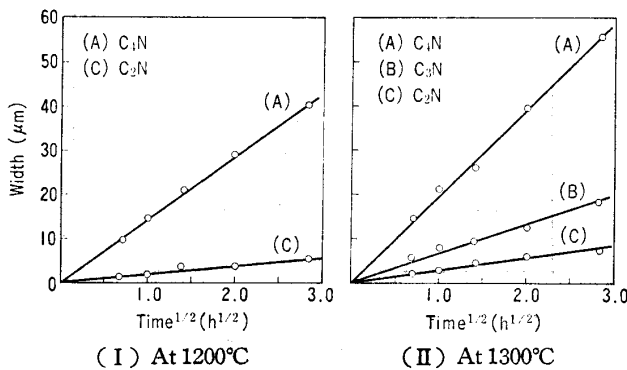


Fig. 5. Width of the reaction products vs. square root of firing time.

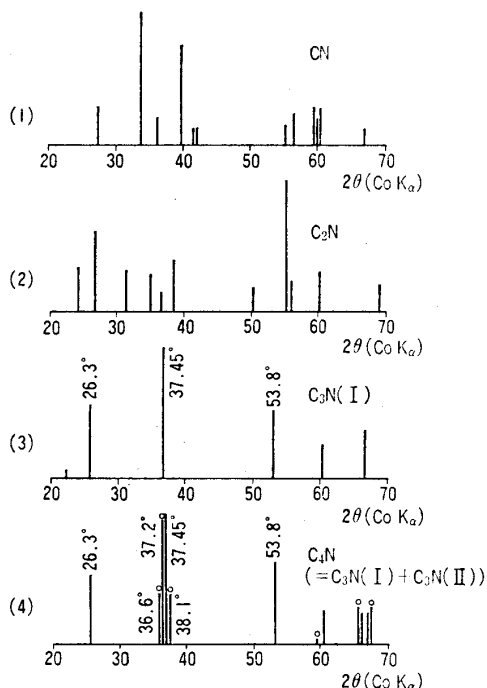


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of reaction products.

応層を Nb_2O_5 層からのはく離面から CaO 層方向に逐次研磨して除去しつつ微小区分ごとに表面回折を行い、計 4 種類の反応層の X 線回折像を得た。図 6 にそれらの回折像を Nb_2O_5 層側反応層からの順で示す。1150° と 1200°C では (1), (2), (4) 型で (3) 型は認められず計 3 種類の回折像、1250° と 1300°C では (1), (2), (3), (4) 型の計 4 種類の回折像であった。(1) 型及び (2) 型の回折像は既報¹¹⁾ の CN 及び C_2N にそれぞれ一致したが、ともに (002) 面の回折強度が著しく強く表れていた。(3) 型及び (4) 型の回折像は Ibrahim ら⁹⁾ の報告する立方晶 C_3N ($C_3N(I)$)、あるいはこの $C_3N(I)$ と斜方晶 C_3N ($C_3N(II)$) の共存型にそれぞれ一致した。一方、Jongejan¹⁰⁾ は $C_3N(I)$ 並びに $C_3N(II)$ は存在せず、これは立方晶 C_4N 及び斜方晶 C_4N であり、更に CaO と Nb_2O_5 を 3 対 1 のモル比で混合したものを 1250°~1350°C の温度範囲で加熱した場合には C_2N と立方晶 C_4N が生成すると報告している。

3.5 X 線回折による反応生成層の組成判定

前記報文^{7)~11)} におけるまぢまぢの報告について検討し、更に、本実験において得られた反応層の組成を決定すべく別途調製した各種組成の Nb_2O_5 -CaO 混合粉末 (Nb_2O_5 組成の 2.5 mol% 間隔で 0~55 mol% 範囲) を加熱反応したものについて X 線回折した。

1200°C、4 時間加熱では C_4N 組成は報文⁹⁾ の $C_3N(I)$ と $C_3N(II)$ が共存しており (図 6-4 型と同じ)、これより Nb_2O_5 成分が少なくなるにしたがい $C_3N(I)$ が減少し、逆に Nb_2O_5 成分が多くなるにしたがい $C_3N(I)$ が増大した。 C_3N 組成になると $C_3N(I)$ と $C_3N(II)$ に更に C_2N が共存するようになった。1300°C、4 時間加熱では C_4N 組成は 1200°C と同じく $C_3N(I)$ と $C_3N(II)$ の共存であり、 C_3N 組成は $C_3N(I)$ (図 6-3 型と同じ) だけであった。なお Nb_2O_5 成分の少ない 0~17.5 mol% 組成でも $C_3N(I)$ と $C_3N(II)$ が既に生成しており、また過剰 CaO 成分が残存し、 C_3N あるいは C_3N のような化合物は認められなかった。すなわち、Jongejan の報告¹⁰⁾ する立方晶 C_4N は存在しないことになる。また 1200°C から 1300°C に昇温すると $C_3N(II) + C_2N \rightarrow C_3N(I)$ なる反応が生じることよりも、 C_3N 及び C_4N 組成より CaO 成分の過剰型であると考えられる。ちなみに、この反応について DTA 分析を行ったが、反応が生じている傾向が見られるものの確認するに至らなかった。また $C_3N(I)$ 及び $C_3N(II)$ ⁹⁾ 型の回折ピークは組成変化に対して移動していなかった。これらの X 線回折結果を図 7 に、1200°C、1300°C のそれぞれについて、横軸に Nb_2O_5 の mol%、縦軸に粉末 X 線回折強度の任意目盛にして、組成による相の変化を示した。

以上のことより、3.3 節の拡散対試料における C_4N

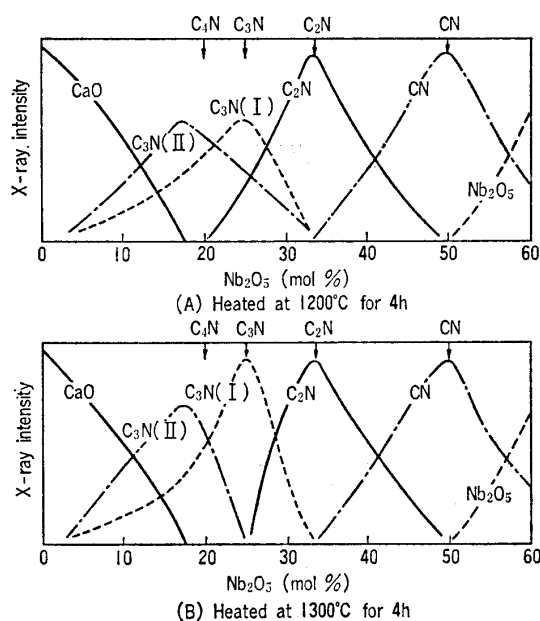


Fig. 7. Phase relations in Nb_2O_5 -CaO system.

組成を有する反応層(A層)は C_3N (I) と C_4N 組成に近い斜方晶系化合物の共存層であり、この層中における 3~5 at% の濃度こう配はこの化合物の生成量に依存したものである。また C_3N 組成層(B層)中において濃度こう配が認められないことも C_3N (I) の回折ピークの移動がないことに対応している。すなわち、この C_3N (II) 型化合物の生成は、生成した C_3N (立方晶) の空げき中に CaO が拡散すると結晶がひずみ、結果として C_4N 組成に近い斜方晶系化合物 (Jongejan の C_4N (III) 型¹⁰⁾) が形成されたものであると思われる。

3.6 熱膨張率測定

3.2 節で反応層と Nb_2O_5 層とはく離状態を2層間の熱膨張差に起因すると推察したが、これを確かめるために、各反応層組成、CaO 及び Nb_2O_5 の熱膨張率を示差熱膨張計で測定した。なお、上記反応層試料は CaO 粉末と Nb_2O_5 粉末を各々のモル組成に混合し、それらの圧粉体を 1300°C 、8 時間焼結したものであり、CaO 及び Nb_2O_5 試料は拡散対試料に用いたものと同一である。また熱膨張率の算出は石英ガラス標準試料の熱膨張を Sosman ら¹²⁾ の値を基準として求めた。室温から 900°C までの Nb_2O_5 の熱膨張率は $0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、CN は $6.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 C_2N は $11.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 C_3N は $11.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 C_4N 組成は $8.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 及び CaO は $13.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。すなわち、 Nb_2O_5 と CN とでは大きな熱膨張差があり、この差に起因して拡散対試料の Nb_2O_5 層と CN 層との境界面ではく離するものと思わ

れる。また加熱温度が高くなるほど、 C_4N 層と CaO 層とがはく離しやすくなるのは両者の熱膨張差はく離に寄与しているためと推察される。

4. 結 言

以上、Ar ガスふん囲気中における Nb_2O_5 -CaO 系の固相反応について、その境界面に生成する反応層を検出した結果を下記にまとめる。

(1) Nb_2O_5 層と CaO 層の境界面には、 1150°C と 1200°C で CN、 C_2N 、立方晶 C_3N と斜方晶系化合物 2 相共存する層、計 3 種類の反応層が生成し、 1250°C と 1300°C で CN、 C_2N 、立方晶 C_3N 、立方晶 C_3N と斜方晶系化合物 2 相共存する層、計 4 種類の反応層が生成する。

(2) マーカー法によると反応層はマーカーの Nb_2O_5 側にあり、反応の進行方向は Nb_2O_5 中への CaO の一方拡散である。

(3) 生成する反応層の大きさは、2 相共存層 $>$ C_3N $>$ C_2N $>$ CN の順である。

(4) この斜方晶系化合物は C_4N 組成より CaO の少し多い組成であり、また 1150°C ~ 1300°C の温度ではこの斜方晶系化合物より CaO が多い化合物は存在しない。

(5) 反応層界面ではく離は大きな熱膨張差に起因したものである。

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) F.M. Lea and C.H. Desch, "Phase Diagrams for Ceramists", Am. Ceram. Soc. (1964) Fig. 231.
- 4) R.W. Nurse, J.H. Welch and A.J. Majumdar, *ibid.*, (1975) Fig. 4308.
- 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) H.J. Goldschmidt, *Metallurgia*, **62**, 241 (1960).
- 8) M. Ibrahim, N.F.H. Bright and J.F. Rowland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 329-34 (1962).
- 9) V.G. Dneprova, T.N. Rezukhina and Ya. I. Gerasimov, *Dokl. Phys. Chem.*, **178**, 5-7 (1968).
- 10) A. Jongejan, *J. Less-Common Metals*, **19**, 193-202 (1969).
- 11) J.F. Rowland, N.F.H. Bright and A. Jongejan, *Advances in X-ray Analysis*, [2] 97-107 (1958).
- 12) R.B. Sosman, "The Properties of Silica", Chemical Catalog Co., New York (1927) p. 363.