

Y₂O₃-Nb₂O₅ 系の固相反応

堀田 憲康・松下 泰彦・松尾 重友

(新潟大学 工学部)

相対密度の異なる2種の Y₂O₃ 焼結体 (70%, 95%) と Nb₂O₅ 焼結体とを重ね合わせて、2種の拡散対とし、1275~1350°C で加熱して Y₂O₃-Nb₂O₅ 系固相反応を調べた。

その境界面に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線回折及び熱膨張率測定することにより次のような結果を得た。

Y₂O₃ 層と Nb₂O₅ 層の境界面において Y₂O₃·Nb₂O₅ なる反応層が生成する。これは Y₂O₃ 中への Nb₂O₅ の一方拡散に起因するものである。この拡散反応の活性化エネルギーは 70%Y₂O₃ で 150 kcal/mol, 95%Y₂O₃ で 200 kcal/mol となった。また 1350°C では反応層中に 50~55 mol% 範囲での濃度勾配が認められた。反応層と Nb₂O₅ 層は、はく離したが、これは熱膨張率の差によることが判明した。

(1977年3月31日 受付)

Solid State Reaction between Y₂O₃ and Nb₂O₅

Noriyasu HOTTA, Yasuhiko MATSUSHITA and Shigetomo MATSUO

(Faculty of Engineering, Niigata University, Nagaoka-shi, 941)

Solid state reactions between sintered Y₂O₃ and Nb₂O₅ have been studied from 1275°C to 1350°C, in which two kinds of sintered Y₂O₃, 70 and 95% dense, were employed. Techniques used were electron microscopy, EPMA, X-ray diffraction and dilatometry.

A layer of Y₂O₃·Nb₂O₅ formed at the Y₂O₃-Nb₂O₅ interface, of which growth was controlled by the one-way diffusion of Nb₂O₅ across the product layer. The apparent activation energies of the diffusion for 70% and 95% dense Y₂O₃ are 150 and 200 kcal/mol, respectively.

EPMA of 1350°C-specimen showed the concentration gradient of Nb across the reaction layer ranging from 50 to 55 mol% of Nb₂O₅ increasing towards the Y₂O₃·Nb₂O₅-Nb₂O₅ interface. The observed separation of diffusion couples is probably due to the difference of thermal expansion coefficients between the product and Nb₂O₅. [Received March 31, 1977]

1. 緒 言

セラミックスと金属体との接着に関してはそれぞれの目的により多くの研究が行われている。これらの一つとして、酸化イットリウム (Y₂O₃) 焼結体とニオブウム (Nb) 金属との封着は Y₂O₃ と Nb との熱膨張係数が近似しており、比較的溶着しやすい組み合わせであろうと期待される。ちなみに Y₂O₃ の膨張係数は (7.0~8.0) × 10⁻⁶/°C (25~1400°C)¹⁾, Nb は (7.1~7.8) × 10⁻⁶/°C (25~1000°C)²⁾ である。

しかし Nb は酸化に弱く^{3),4)}, 溶着時の加熱温度で表面部に五酸化ニオブウム (Nb₂O₅) の酸化層を形成しがちである。この酸化層が以後の封着過程に及ぼす影響を調べるために Nb₂O₅ と Y₂O₃ との固相反応を追求した。ちなみに従来の Y₂O₃-Nb₂O₅ 系の報告は少なくはない

が、ほとんど粉体間反応に関するもので^{5)~9)}, 界面反応の報文は見あたらない。

当研究では別個に作製した Y₂O₃ 焼結体と Nb₂O₅ 焼結体を重ね合わせて拡散対とし、接触界面に生ずる反応層の生成過程を検討した。

2. 実 験

2.1 拡散対試料の作製

Y₂O₃ 焼結体として相対密度 70% 及び 95% の2種類を用いた。このためには、平均粒径 0.5 μm, 純度 99.9% の Y₂O₃ 粉末を 1.2 t/cm² の圧力で 8φ×12 mm の形状に成形し、相対密度 70% のものは 1375°C で4時間の焼結、相対密度 95% のものは 1500°C, 30分, 310 kg/cm² の圧力でホットプレス焼結した。また Nb₂O₅

焼結体としては相対密度 95% のものを用いた。これは平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 、純度 99.9% の Nb_2O_5 粉末を 3 t/cm^2 の圧力で $8 \phi \times 12 \text{ mm}$ の形状に成形した後、 1375°C で 4 時間焼結した。

これらの焼結体をそれぞれ重ね合わせて拡散対とするため、そ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 $13 \mu\text{m}$ 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 Y_2O_3 焼結体をのせ、その上に Nb_2O_5 焼結体を重ね、さら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 Y_2O_3 及び Nb_2O_5 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、相対密度の異なる 2 種の組合わせの拡散対を大気中、 25°C 間隔の $1275 \sim 1350^\circ\text{C}$ の 4 段階の温度でそれぞれ 0.5, 1, 2, 4, 8 時間の 5 とおりの反応時間で加熱し、計 40 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。相対密度 70% の Y_2O_3 焼結体と相対密度 95% の Nb_2O_5 焼結体とを組合わせた拡散対について、その重ね合わせ境界面に径 $10 \mu\text{m}$ の白金線をはさみ、 1325°C で 2 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。

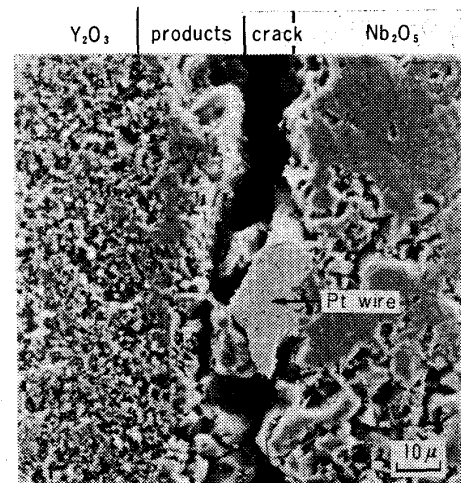
なお、X線回折で反応層の組成を確認するために、 Y_2O_3 粉末と Nb_2O_5 粉末とを 2.5 mol% 間隔に 40~60 mol% の範囲で計 9 種の混合粉末を別途調製し、 1350°C で 4 時間加熱したものの X線回折像を拡散対試料での反応層の回折像と比較した。

また、反応層、 Y_2O_3 及び Nb_2O_5 の熱膨張率測定を行い、熱膨張差の境界面に及ぼす影響についても検討した。

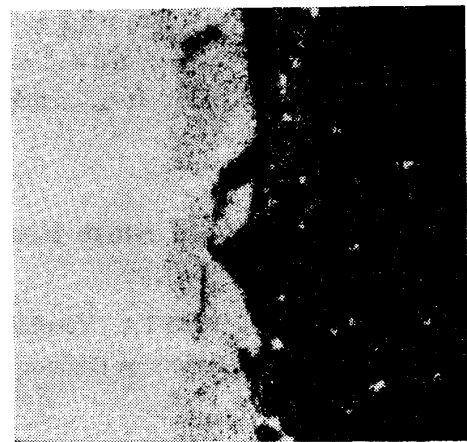
3. 実験結果と考察

3.1 反応の進行方向

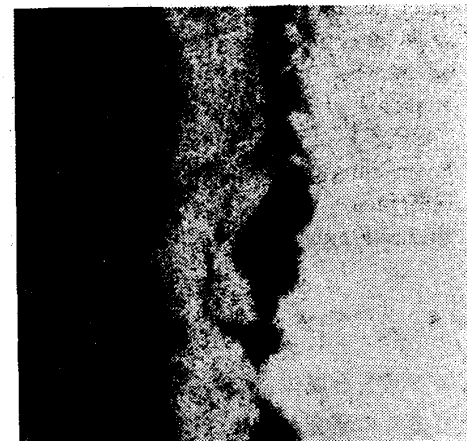
図 1 に加熱反応後の拡散対試料の X線マイクロアナライザーによる分析結果を示す。Pt 線マーカーは Nb_2O_5 層と反応層との間にある。すなわち反応層は Nb_2O_5 、 Y_2O_3 の始めの境界を基準として Y_2O_3 層側に成長している。これから Nb_2O_5 が Y_2O_3 中に一方拡散するもの



(A) absorbed electron image



(B) X-ray image of Y



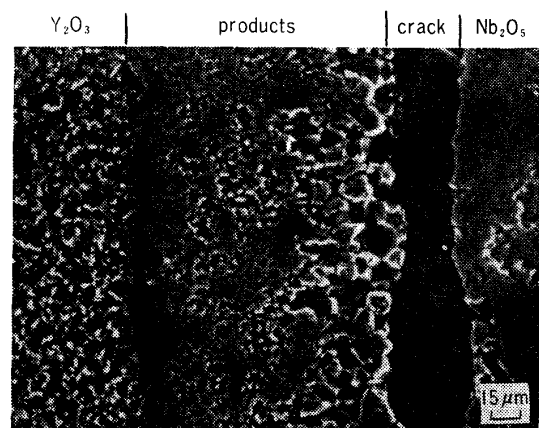
(C) X-ray image of Nb

Fig. 1. Absorbed electron image and X-ray images of the specimen heated at 1325°C for 2 h (relative density of Y_2O_3 ; 70%).

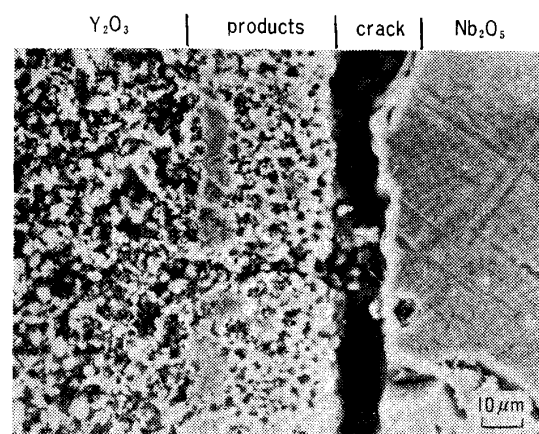
と推察される。なお、拡散が Nb_2O_5 分子あるいは Nb^{5+} イオンとして起こるかは不明である。

3.2 電子顕微鏡による境界面の観察

加熱後の 40 個の拡散対試料はいずれも白色の Y_2O_3 層と黄色の Nb_2O_5 層との間に白色のち密な反応層が観察された。図 2 に一例として相対密度 70% の Y_2O_3 焼結



(A)



(B)

Fig. 2. Scanning electron photomicrographs of the specimens (A) heated at 1300°C for 4 h and (B) heated at 1350°C for 4 h (relative density of Y_2O_3 ; 70%).

体と組合せた拡散対試料を 1300°C 及び 1350°C で 4 時間加熱反応した後の電子顕微鏡写真を示す。反応層と Nb_2O_5 層は、はく離していたが、このはく離現象は加熱温度の高いほど、加熱時間の長いほど、また Y_2O_3 焼結体密度の小さいほど著しかった。換言すると反応層が厚いほど著しい。なお 1300°C の加熱試料においては Y_2O_3 層との境界近くになるほど粒成長が著しい。このような現象は $MgO-Al_2O_3$ 系において MgO が Al_2O_3 へ拡散して、 $MgAl_2O_4$ が生成する場合にも、 Al_2O_3 側に寄った箇所ほど粒成長が著しいと報告されている¹⁰⁾。一方 1350°C の加熱試料では Y_2O_3 層との境界付近より、 Nb_2O_5 層側に向うほど粒成長が著しい。

3.3 反応層の X 線マイクロアナライザー分析

反応層をさらに確認するため、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、Y と Nb の濃度分布を調べた。相対密度 70% の Y_2O_3 焼結体及び 95% の Y_2O_3 焼結体で生成した反応層はともに同じ Nb 濃度を有していた。一例として図 3 に相対密度 70% の Y_2O_3 焼結体と組合せた拡散対試料を 1350°C で 4 時間加熱したものを示す。Nb 元素の

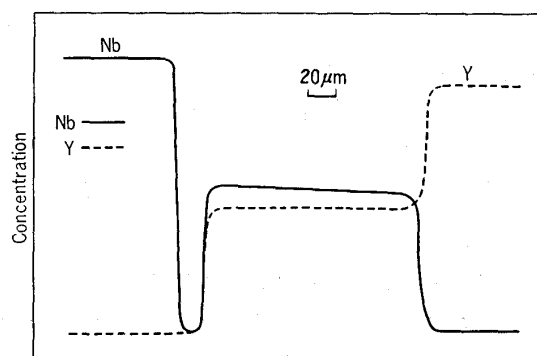
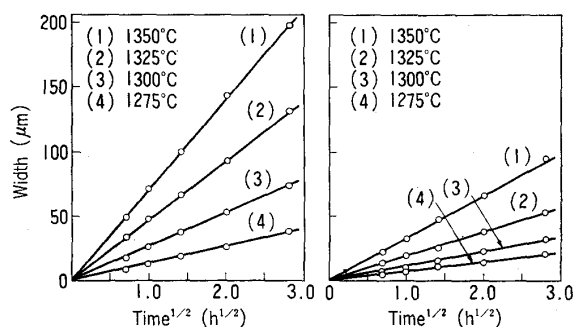


Fig. 3. Concentration distributions of Y and Nb in the specimen heated at 1350°C for 4 h (relative density of Y_2O_3 ; 70%).

分布に関しては Nb_2O_5 層側から Y_2O_3 層側に向って 55~50 mol% の範囲で濃度勾配があった。しかし 1300°C では Nb 濃度勾配は認められなかった。先に 3.2 項で述べたように、図 2 (B) の反応層中で Y_2O_3 層側より Nb_2O_5 層側に向って粒成長に差が認められた現象は、ここで述べたわずか 55~50 mol% の Nb 元素の含有差が寄与しているとも考えられる。

次いで反応層の幅を X 線マイクロアナライザー線分析により求め、この反応層の生成過程を検討した。反応層幅 (x) の増加は加熱温度により傾斜は異なるものの、時間 (t) の平方根に対し直線関係にあった。これらの関係を図 4 に示す。このことより $Y_2O_3-Nb_2O_5$ 系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。また図 4 (A), (B) において、 Y_2O_3 の密度値を異にする 2 種の拡散対試料群を比較すると、反応時間に対する反応層幅の増加量は Y_2O_3 焼結体相対密度が 95% のものの方が 70% のものよりも小になった。次に、 $x^2 = 2 D_{Nb} t$ 式 (x : 拡散距離, D_{Nb} : 見掛けの拡散係数, t : 反応時間) に基づいて加熱温度別の各種試料の見掛けの拡散係数 D_{Nb} を算出した、図 4 (A), (B) のいずれの試料でも、この D_{Nb} の対数値と絶対温度の逆数 ($\log D_{Nb}$ 対 $1/T$) とは直線関係となった。これより活性化エネルギーを求めた。相対密度 70% の Y_2O_3 焼結体と組合せ



(A) relative density of Y_2O_3 ; 70% (B) relative density of Y_2O_3 ; 95%

Fig. 4. Width of the reaction products vs. square root of firing time.

た拡散対試料では約 150 kcal/mol, また相対密度 95% の Y_2O_3 焼結体と組合わせた試料は約 200 kcal/mol であった. なお, Y_2O_3 焼結体密度の小なるものが Nb 拡散の活性化エネルギーが小になるのは表面拡散, 粒界拡散による促進拡散が関与しているものと思われる.

3.4 X 線回折による反応生成層の解析

加熱後得られた計 40 個の試料の境界面に生成する反応層をはく離面より Y_2O_3 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ったが, すべて同一回折像が得られた. すなわち反応層はき裂部から Y_2O_3 層に至るまでどの部分もほぼ同一の $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ 相であり, 既報の混合系研究論文の $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ の回折像⁸⁾ (単斜晶) と一致していた. また図 2 で示した, 反応層からはく離れた Nb_2O_5 層の回折像は, Nb_2O_5 層の中央部の箇所における回折像と一致していた.

3.5 X 線回折による反応層組成の確認

先の 2.4 項で述べた 9 種の混合粉末の回折像のうち, Y_2O_3 (45 mol%) - Nb_2O_5 (55 mol%) 組成試料と Y_2O_3 (50 mol%) - Nb_2O_5 (50 mol%) 組成試料とはほぼ同一回折像であり, とともに Y_2O_3 及び Nb_2O_5 相は認められず, 拡散対試料で得られた反応層の回折像と一致した. なお回折強度が 3 番目に大きい回折角を測定すると, 2θ (Cu $K\alpha$) = 47.75° (55 mol% Nb_2O_5) と 2θ (Cu $K\alpha$) = 47.85° (50 mol% Nb_2O_5) となり, $2\theta = 0.10^\circ$ の差があった. すなわち Nb_2O_5 成分の 55 mol% 組成の方が面間隔が大きな値である. このことは $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ が $1350^\circ C$ では Nb_2O_5 成分を約 5 mol% 範囲まで固溶するものと考えられ, 前述の X 線マイクロアナライザー線分析による反応層内における Nb_2O_5 組成の 50~55 mol% の範囲での濃度変化と対応している.

3.6 熱膨張率測定

前項 3.2 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 $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$, Y_2O_3 及び Nb_2O_5 の熱膨張率を押棒式示差熱膨張計で測定した. なお $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ 試料は Y_2O_3 粉末と Nb_2O_5 粉末の等モル混合組成の圧粉体を $1350^\circ C$ で 4 時間焼結したものであり, Y_2O_3 と Nb_2O_5 試料は拡散対試料に用いたのと同じのものである. また熱膨張率の算出は石英ガラス標準試料の熱膨張を Sosman¹¹⁾ の値を基準として求めた. これらの測定結果を図 5 に示す. 室温から $1000^\circ C$ における Nb_2O_5 の熱膨張率は $0.6 \times 10^{-6}/^\circ C$ であり, 石英と同様通常の酸化物に比較して小さかった. しかし Y_2O_3 と $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ の熱膨張率は両者ほぼ近似しており, 約 $9 \times 10^{-6}/^\circ C$ であった. すなわち反応層に相当する $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ と Nb_2O_5 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反応層と Nb_2O_5 層との境界面ではく離するものと思われる.

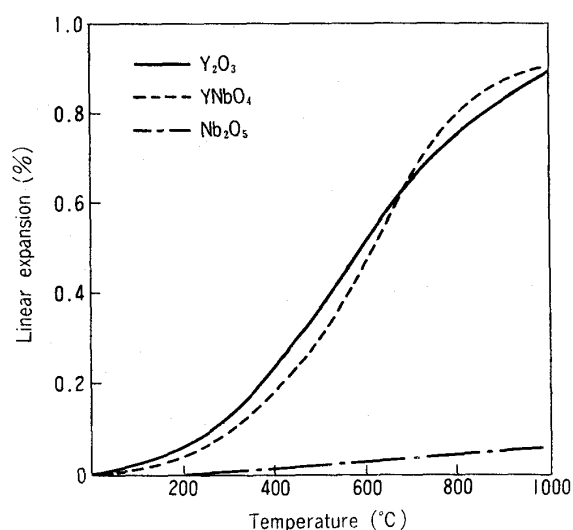


Fig. 5. Linear thermal expansion of Y_2O_3 , $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ and Nb_2O_5 .

4. 結 言

以上, Y_2O_3 - Nb_2O_5 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討した結果を下記にまとめる.

- (1) Y_2O_3 層と Nb_2O_5 層の境界面に $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ なる反応層が生成する.
- (2) マーカー法によると反応層はマーカーの Y_2O_3 側にあり, 反応の進行方向は Y_2O_3 中への Nb_2O_5 の一方拡散である.
- (3) 反応層幅は反応時間の平方根に比例することより拡散律速の反応である.
- (4) $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ は Y_2O_3 とほぼ等しい熱膨張率 ($9 \times 10^{-6}/^\circ C$) を有し, Nb_2O_5 の熱膨張率 ($0.6 \times 10^{-6}/^\circ C$) と差異がある. この熱膨張差により反応層と Y_2O_3 層は良く密着し, 反応層と Nb_2O_5 層ははく離したものと推定される.
- (5) 反応層内において, $1350^\circ C$ では Nb_2O_5 成分は 5 mol% の範囲で緩慢な濃度勾配を有している.
- (6) 反応層のはく離界面付近での粒成長は 5 mol% 範囲内での Nb_2O_5 成分変化が寄与しているものと思われる.

当論文の一部は先に第 15 回窯業基礎討論会 (昭和 52 年 1 月) にて発表した. なお本研究に供した Y_2O_3 粉末及び Nb_2O_5 粉末は信越化学工業 (株) より寄贈を受けたものである. 記して深謝する.

文 献

- 1) C.E. Curtis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 274-78 (1975).
- 2) 依田連平, 日本金属学会報, **3**, 347-57 (1964).
- 3) 依田連平, 日本金属学会報, **3**, 415-31 (1964).
- 4) 高塩治男, 窯協, **80**, 163-74 (1972).
- 5) M.A. Saveléva, S.S. Polotkin, I.V. Shakhno, V.E. Plyushchev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **4**, 2141-45 (1968).
- 6) I.A. Bonder, L.N. Koroleve, N.A. Toropov, *Izv.*

- Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **5**, 1730-33 (1969).
- 7) L.M. Belyaev, F.I. Dmitrieva, N.M. Melankholin, A.A. Popova, L.V. Soboleva, *Kristallografiya*, **14**, 359-63 (1969).
- 8) Gregory McCarthy *J. Acta Crystallogr.*, Sect. B, **27**, 2285-86 (1971).
- 9) I.A. Bonder, M.G. Degen, L.N. Koroleva, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **7**, 2215-17 (1971).
- 10) R.E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 116-20 (1961).
- 11) R.B. Sosman, "The Properties of Silica", Chemical Catalog Co., New York (1927) p. 363.

論文・Paper

シラスガラスの炭素還元法によって得られる窒化物**

島田欣二・福重安雄・平田好洋

(鹿児島大学 工学部 応用化学科)

シラスから分離した火山ガラス(v.g. と略す)とカーボンブラック(C と略す)との混合物を、1300~1450°C, 1~10 時間窒素気流中で反応させて得られた生成物は、 Si_2ON_2^* , β' - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , AlN 及び β -SiC であった。 β' - Si_3N_4 は Si_3N_4 -AlN \cdot Al $_2$ O $_3$ 系の固溶体であり、 Si_2ON_2^* は Si_2ON_2 と同様な構造を有する Si_3N_4 -AlN-SiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$ 系の固溶体である。

C/v.g. (重量比)=0.2 では Si_2ON_2^* が、C/v.g.=0.3 では Si_2ON_2^* と β' - Si_3N_4 の両相が主として得られる。C/v.g.=0.4~0.5 ではおもに β' - Si_3N_4 が、C/v.g.=1 以上では β' - Si_3N_4 と α - Si_3N_4 の両相が得られる。そして C/v.g. 値と反応時間の増加にしたがい、全窒化ケイ素中に占める α - Si_3N_4 の重量分率が増加した。

β' - Si_3N_4 は火山ガラスから Si_2ON_2^* を経由して生成したと、また α - Si_3N_4 は火山ガラスがカーボンの還元作用を受けて主に気相反応によって生成したと考えられる。(1977 年5月4日受付)

Nitrides Formed by Reducing Process of the Shirasu Glass with Carbon

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE and Yoshihiro HIRATA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Kagoshima-shi, 890)

The mixtures of silicious volcanic glass (shorten as v.g., 74.76%SiO $_2$, 13.36%Al $_2$ O $_3$, 0.60%Fe $_2$ O $_3$, 1.73%CaO, 0.69%MgO, 4.00%Na $_2$ O, 3.27%K $_2$ O, 0.61%lg. loss) separated from the original Shirasu and carbon black (shorten as C) were heated at temperatures from 1300 to 1450°C for 1 to 10 h under N $_2$ gas flow. As the reaction products, Si_2ON_2^* , β' - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , AlN and β -SiC were observed. Si_2ON_2^* and β' - Si_3N_4 are solid solutions appeared in the system of Si_3N_4 -AlN-SiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$.

The kinds of reaction products and their amounts were altered according to C/v.g. value, reaction temperature, reaction time and impurities. Each of Si_2ON_2^* , β' - Si_3N_4 and α - Si_3N_4 was mainly formed in a range of C/v.g. value, 0.2~0.3, 0.3~1 and above 1, respectively. Relative amounts of α - Si_3N_4 were increased with increasing C/v.g. value.

The nitridation of the volcanic glass by reducing process with carbon is induced below 1300°C and this temperature is lower than that of pure silica. β' - Si_3N_4 is considered to be formed via Si_2ON_2^* from the volcanic glass but α - Si_3N_4 is accounted to be formed through vapour phase by the reaction between the volcanic glass and carbon under N $_2$ atmosphere.

[Received May 4, 1977]

1. 緒 言

南九州に広く分布する火山噴出物の一種であるシラス

** シラスの工業的利用に関する研究 (第14報)
Studies on the Industrial Application of Shirasu (Report 14)

の工業的利用の一環として、シラス中より火山ガラス¹⁾を発泡体として分離し、これにカーボンブラックを加え、窒素気流中で反応させることにより窒化物を合成する基礎的実験を行った。本報告は、火山ガラスが約75%の