謝 辞 この研究を行うにあたり、 Si_3N_4 粉末の酸素含量を測定頂いた理化学研究所、野崎 正 理博、加圧焼結に関し、貴重なお気付きを頂いた当所、酒井利和 主任研究官ならびに走査型電子顕微鏡による試料破面の観察に協力頂いた、当所 堤正幸氏に誌上を借り深く感謝致します。

文 献

- 1) R.W. Rice and W.J. McDonough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [5-6] 264 (1975).
- 2) A. Ichinose and H. Einaga, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83** [9] 465-70 (1975).
- 3) Y. Oyama and O. Kamigaito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80** [8] 327-36 (1972).
- 4) K.H. Jack, "Sialons and related nitrogen ceramics" preprints in series symposium (Nov., 1975 in Tokyo)
- 5) L.J. Gauckler, H.L. Lukas and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [7-8] 346-47 (1975).
- 6) Y. Inomata, K. Yukino, T. Matsuyama and T. Wada, *Yogyo-Kyokai-Shi* be in preparation.
- 7) G. Deeley, J.M. Herbert and N.C. Moore, *Powder Met.*, **8**, 145-51 (1961).
- 8) A.J. Kiehle, L.K. Heung, P.J. Gielisse and T.J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [1-2] 17-20 (1975).
- 9) N. Clausen and C.P. Lahmann, *Powder Met. Int.*, **7** [3] 133-35 (1975).

(4/16/1976 受付)

論文・Paper

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系の固相反応

松尾 重友・堀田 憲康・大関 英明

(新潟大学 工学部)

Solid State Reaction between Al_2O_3 and Nb_2O_5

By

Shigetomo MATSUO, Noriyasu HOTTA and Hideaki OZEKI

(Faculty of Engineering, Niigata University)

Solid state reaction between a sintered disk of Al_2O_3 and a sintered disk of Nb_2O_5 was investigated. Closely joined couples of four different relative densities of Al_2O_3 (60, 70, 80 and 90%) with sintered disk of Nb_2O_5 were heated in Ar gas at the temperature between 1250°C and 1350°C.

Observation by an electron microscope, X-ray diffraction measurement, electron probe X-ray microanalysis and differential thermal analysis were used to analyse the reaction products between Al_2O_3 and Nb_2O_5 .

The following results were obtained.

- (1) Two kinds of the reaction layer were formed at the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ interface. The one was thicker of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, the other was thinner layer contained Al_2O_3 of 2~4 mol%. Due to the difference in thermal expansion between the two reaction layers, they cracked and came off each other by cooling.
- (2) An experiment with a Pt wire as a inert marker showed that the reaction process was a one-way transfer of Nb_2O_5 to Al_2O_3 .
- (3) Reaction layer thickness of the product increased parabolically with time in the temperature range 1250°C to 1350°C, and it showed that the reaction process was diffusion-control.
- (4) The reaction rates depended remarkably on the densities of sintered disks of Al_2O_3 . The larger the density of Al_2O_3 , the slower the reaction rate, because the volume diffusion played an important role in the reaction process. In the smaller density of Al_2O_3 , the densification of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ layer occurred remarkably at temperature above 1325°C, and the volume diffusion controlled the reaction rate. However, at temperature below 1325°C, the reaction process was affected remarkably both the surface and grain boundary diffusion.

[Received May 24, 1976]

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工業目的により多くの研究が行われている。これらの一つであるアルミナ焼結体(Al_2O_3)とニオブウム金属(Nb)との封着は Al_2O_3 と Nb との熱膨脹係数が近似しており、比較的熔着しやすい組合せであろうということから各所で試みられ、この封着技術の確立が望まれている。

しかし Nb は耐酸化性には弱く^{1)~3)}、熔着時の加熱温度でややもすると表面部に五酸化ニオブウム(Nb_2O_5)の酸化層を形成しがちである。この酸化層が以後の封着効果におよぼす影響を調べるべく、 Al_2O_3 との固相反応を追求した。ちなみに従来の Al_2O_3 - Nb_2O_5 系の報告は、両者の粉末混合相に関するもので^{4)~9)}、生成固溶体組成についても、また共融温度、共融組成についても報文により、まちまちの値が報告されていて確定的な記述がない。

当研究では Al_2O_3 焼結体、 Nb_2O_5 焼結体を別個に作製し、重ね合わせた拡散対とし、両者の反応を究明した。

2. 拡散対試料の作製

Al_2O_3 焼結体については相対密度 60, 70, 80, 90% の4種類のものを用いた。このためには、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度 99.7% の Al_2O_3 粉末を $2.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で $8\phi \times 9\text{mm}$ の形状に冷間加圧成形し、次いでそれぞれ、 1500°C 4時間、 1600°C 4時間、 1700°C 2時間、 1700°C 4時間の条件で加熱焼結して前述の各相対密度の試料を得た。また、 Nb_2O_5 焼結体については相対密度 90% 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、同じく $2.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で $8\phi \times 9\text{mm}$ の形状に冷間成形した後、 1350°C 4時間の加熱焼結を行ったものである。

これらの焼結体はそれぞれ重ね合わせて拡散対とするのであるから、接触面が緊密になるように焼結体端面を600番の耐水研磨紙(研磨砥粒約 $13\mu\text{m}$)で研磨し、平滑面とした。

3. 拡散対の加熱反応

前項で得られた相対密度の異なる4種の Al_2O_3 焼結体と Nb_2O_5 焼結体とを重ね合わせて拡散対とし、加熱反応させた。加熱状態の概略を図1に示す。すなわち、アルミナボート上に Al_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 Al_2O_3 ブロックをのせた。白金板は Nb_2O_5 焼結体と荷重用 Al_2O_3 ブロックとが拡散汚染するのを防止するためである。また荷重用 Al_2O_3 ブロックはただ単に実験拡散対試料を固定するための目的である。

Fig. 1. Schematic diagram of reaction couple in the specimen holder.

Fig. 2. Schematic diagram of preparation for Pt marker.

以上のようにして、純度 99.999% のアルゴンガス雰囲気炉で 25°C 間隔の $1250\sim 1350^\circ\text{C}$ の5段階の温度で、また 0.5, 1, 2, 4, 8時間の5種類の加熱時間で計100個の加熱拡散試料を得た。

4. 拡散進行方向の推察

後述の各種手段による反応過程を追求するに先立ち、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 いずれが拡散成分なのか、あるいは両成

Fig. 3. Scanning electron photomicrograph of the specimen heated at 1350°C 4h (relative density of Al_2O_3 ; 60%).

分の相互拡散なのかを確かめるべく、マーカー法実験を試みた。すなわち径 $80\ \mu\text{m}$ の白金線 (Pt) を挟んで相対密度 60% の Al_2O_3 焼結体と相対密度 90% の Nb_2O_5 焼結体を重ね合わせ、 1350°C 4 時間加熱を行い、反応生成層が Pt 線のいずれの側に生じるかを確かめた。実験に使用した $80\ \mu\text{m}$ の Pt 線はやや太めなので、これを図 2 のように Nb_2O_5 焼結体端面に溝を切って埋め込み、これを研磨、平滑境界面として Al_2O_3 焼結体と重ね合わせたのである。

反応生成層は図 3 に示すように、主として Pt 線より Al_2O_3 焼結体側に生じている。このことより Nb_2O_5 が Al_2O_3 中に拡散するものと推察する。もとより Nb_2O_5 拡散なのか Nb^{5+} のイオン拡散なのかは不明である。

5. 拡散過程の追究ならびに考察

3 項で詳述した計 100 個の加熱拡散試料を中心部で拡散方向に平行に切断し、その切断面を 600 番の耐水研磨紙 (研磨砥粒約 $13\ \mu\text{m}$) で研磨した後、拡散方向に沿って反応面に形成している各層を電子顕微鏡観察、X 線回折、X 線マイクロアナライザー分析、示差熱天秤により解析した。

5.1 走査型電子顕微鏡による拡散対境界面の観察

いずれの組み合わせの拡散対試料に関しても、また加熱条件の差異はあっても、反応後の試料断面は白色の Al_2O_3 層と灰色の Nb_2O_5 層との間に茶黒色の緻密な反応生成層が観察される。一例として図 4 に相対密度 70% の Al_2O_3 焼結体と組合わせた拡散対試料を 1325°C で 4 時間反応させた後の電子顕微鏡写真を示す。図中の (A) は Al_2O_3 層、(B) は反応生成層、(C) は Nb_2O_5 層である。(B) 層と (C) 層の中間黒色部分は反応生成層が Nb_2O_5 層から剝離した亀裂部であり、そこに試料製作時の埋込樹脂が侵入したものである。写真でも判るように、 Al_2O_3 層と反応生成層とは良く密着しているが、反応生成層と Nb_2O_5 層とは前述のように亀裂剝離の傾向がある。この剝離現象は拡散対試料の加熱温度の高いほど、また反応時間の長いほど著しくなっている。換言すると反応生成層の成長幅の大なるほど著しいのである。このことは Al_2O_3 層と反応生成層とは熱膨脹率が類似しているので密着性が良く、反応生成層と Nb_2O_5 層とは熱膨脹率に差異があり、冷却時の熱的歪応力が生じて剝離現象を来したものであると思われる。ちなみに Nb_2O_5 の熱膨脹率は通常のセラミックスに比較しその値は小さく、 $4.8 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ($25 \sim 900^\circ\text{C}$)¹⁰⁾ であり、また Al_2O_3 の熱膨脹率は $7.5 \sim 7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25 \sim 700^\circ\text{C}$)¹¹⁾ である。

また Al_2O_3 層においては、反応生成層境界面に近い箇所の組織も、反応境界面から離れている箇所の組織も同一組織で変化が認められなかった。しかし Nb_2O_5 層においては、反応境界面に近い箇所と遠く隔った箇所と

Fig. 4. Scanning electron photomicrograph of the specimen heated at 1325°C , for 4 h (relative density of Al_2O_3 ; 70%).

(a) Nb_2O_5 layer at reaction product side

(b) the central site of Nb_2O_5 layer

Fig. 5. Scanning electron photomicrographs of the Nb_2O_5 layer in Fig. 4.

では同一組織とは認め難かった。図 4 の Nb_2O_5 層を更に 4 倍に拡大して示したのが図 5 であるが、(a) は境界面に近い箇所の組織、(b) は境界面より離れた Nb_2O_5 層中央部の組織である。これらの写真より明らかなように、境界面では Nb_2O_5 の粒成長が著しい。この粒成長した Nb_2O_5 層幅は約 $10\ \mu\text{m}$ で、前述図 3 の反応生成層幅と比較してきわめて薄い層である。

一方この反応生成層の組織状態を加熱温度を変化させた試料 (3 項で既述した 5 段階の温度変化) について観察すると、温度の高くなる程反応生成層幅は大きくなって行くが、それと同時に反応生成層の緻密化も進行する。特に、相対密度 60, 70% の比較的低密度値の Al_2O_3 焼

結体と組合わせた拡散対試料にあっては、この緻密化の現象はより明確に観察される。

5.2 X線回折による反応生成層の解析

Al_2O_3 焼結体の密度値を変えたいずれの組合わせの拡散対試料に関して、本実験温度範囲の $1250\sim 1350^\circ\text{C}$ にては反応生成層のX線回折像はすべて同じであった。

このX線回折結果の一例として図6に相対密度60%の Al_2O_3 焼結体と組合わせた拡散対の 1350°C 4時間加熱したものについて回折像を示す。(1)は Al_2O_3 層、(2)は Nb_2O_5 層、(3)は前項図4(B)で示した反応生成層が図4(C)の Nb_2O_5 層から亀裂部を隔てて剝離した部分、(4)は上記亀裂部に近接した部分の Nb_2O_5 層の回折像である。これらの回折像を図4と対比して概念図で表わすと図7の矢印で示される箇所である。

反応生成層に関して言及すると、図7の概念図で(3)点から Al_2O_3 層方向に逐次研磨して反応生成層を消滅させつつ微小区分ごとに表面回折を行っていったが、すべて同一回折像しか得られなかった。すなわち反応生成層は亀裂部から Al_2O_3 層に至るまでどの部分も同一組成であり、先に混合系研究で発表された $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ の回折像⁴⁾と一致している。なおこの(4)の部分は前項(5.1)で図5に更に拡大して示した、 Nb_2O_5 の粒成長が大になっていると詳述した箇所なのである。この回折像は Nb_2O_5 とも $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ とも同定できない。既報の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系粉末混合焼結研究で発表された $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ ⁵⁾, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^{7)~9)}, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ ⁵⁾, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 49\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^{8),9)} にも一致しない。しかし $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 49\text{Nb}_2\text{O}_5$ の回折線から Nb_2O_5 成分の回折線を差引くと、この(4)の回折像と一致する。これらのX線回折結果については今後とも十分検討する余地が多分にあるものと思われる。

5.3 反応生成層のX線マイクロアナライザー分析

反応生成層をさらに確認すべく、おのおのの条件にて反応させた計100個の試料について拡散方向に平行にX線マイクロアナライザー線分析を行い、NbとAlの濃度分布を調べた。その結果の一例として図8に相対密度80%の Al_2O_3 焼結体と組合わせた拡散対試料を 1325°C 2時間加熱したものの結果を示す。図からNbおよびAlの濃度分布は Nb_2O_5 層から Al_2O_3 層に向かって反応生成層中、どの部分も殆ど濃度勾配を示さなかった。測定した100個の拡散対試料についてNbとAl原子の組成比を計算すると、 Nb_2O_5 成分は65~67 mol %, 従って Al_2O_3 成分は35~33 mol %で、2%ぐらいのばらつきをもってほぼ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ とみなしうる組成であった。

また、5.1項電子顕微鏡観察で既述した、反応生成層と Nb_2O_5 層との間の亀裂剝離部分の、 Nb_2O_5 層側で粒成長が著しかった箇所にこの線分析では2~4 mol %の

Fig. 6. X-ray diffraction patterns.

(1) Al_2O_3 site, (2) Nb_2O_5 site, (3) reaction products on Al_2O_3 side, (4) reaction products on Nb_2O_5 side.

Fig. 7. Schematic drawing of Fig. 4. for the measurement of X-ray diffraction method.

Fig. 8. Concentration distributions of Al and Nb in the specimen heated at 1325°C for 2 h (relative density of Al_2O_3 ; 80%).

Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 49\text{Nb}_2\text{O}_5\sim\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$) が分布していることが認められた。なお、この Al_2O_3 の低濃度分布層は前項(5.2)X線回折で述べたように、既報 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 49\text{Nb}_2\text{O}_5$ の回折線から Nb_2O_5 の回折線を差引いた回折像を示している箇所である。すなわちこの Al_2O_3 の低

濃度分布層は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 49 \text{Nb}_2\text{O}_5$ よりも Nb_2O_5 成分が少ない反応生成層であると思われる。この反応生成層は薄く、上記 1325°C 2時間の加熱条件では約 $10 \mu\text{m}$ 幅であり、それに比較し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応生成層は約 $80 \mu\text{m}$ 幅と大きな差が認められる。

なお、 Al_2O_3 成分を 2~4 mol % 含む反応生成層の幅を正確に判定するには Nb_2O_5 層との境界面が明確でないことから、ここでは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ 層の幅を X線マイクロアナライザー線分析により求め、この反応生成層の生成過程を検討した。まず $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応生成層幅の増加を反応時間との関係で調べた。その結果、密度値の異なる 4 種の Al_2O_3 焼結体と組合わせた各種の拡散対試料を $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$ の 5 段階の加熱温度の変化に対して反応生成層幅 (x) と反応時間 (t) の平方根との関係は直線関係であった。このことより Al_2O_3 - Nb_2O_5 系の固相反応は通常の固体反応と同様、拡散律速で反応が進行してゆくものと考えられる。また一例として図 9 に相対密度 60% Al_2O_3 焼結体と組合わせた拡散対と、同じく 90% Al_2O_3 焼結体と組合わせた 2 種の試料につき 1300°C および 1350°C にて加熱した後の上記関係図を示す。図において、前記 2 種の拡散対試料を比較すると、反応生成層の幅は Al_2O_3 焼結体の密度差に大きく依存し、 Al_2O_3 焼結体密度が大なるほど反応時間に対する反応生成層幅の増加量は小になっている。

次いで、 $x^2 = 6Dt$ 式 (x : 拡散距離, D : 拡散係数, t : 反応時間) に基づいて各加熱温度別の各種試料の拡散係数 D を算出し、この D の対数値を Al_2O_3 焼結体密度を因子とした絶対温度の逆数の関係として、 $\log D$ 対 $1/T$ を 2 時間加熱の場合を例として図 10 に示す。 Al_2O_3 焼結体密度が 60, 70% においては 1300°C 付近を境界として、その温度より高温側と低温側とは $\log D$ と $1/T$ との間に屈折点を有する 2 つの直線に分かれ、 Al_2O_3 焼結体密度が 90% になるとほぼ一つの直線関係となる。また 5.1 で記述した電子顕微鏡観察によると、 Al_2O_3 密度の小なる場合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応生成層は 1325°C 以上で緻密化が著しかった。また図 10 の直線の勾配をもとにアレニウス式より拡散反応の活性化エネルギーを求めてみると、相対密度 60, 70% の Al_2O_3 焼結体と組合わせた拡散対試料は 1325°C 以下で $35 \sim 40 \text{ kcal/mol}$ であった。またいずれの Al_2O_3 相対密度にても、 1325°C 以上で約 $95 \sim 110 \text{ kcal/mol}$ となった。このことより、 Al_2O_3 焼結体密度の小なる場合は 1325°C 以下の加熱温度で表面および粒境界拡散の影響があらわれ、 1325°C 以上の加熱温度では緻密化した反応生成層を介しての体積拡散が支配的になるものと思われる。また Al_2O_3 焼結体の密度が 90% と大になると全加熱温度領域にわたり体積拡散が支配的になっているものと考えられる。

Fig. 9. Width of the reaction products vs. square root of firing time.

(a) 60% Al_2O_3 , 1350°C , (b) 60% Al_2O_3 , 1300°C
(c) 90% Al_2O_3 , 1350°C , (d) 90% Al_2O_3 , 1300°C

Fig. 10. Logarithmic plot of D against $1/T$. (firing time; 2 h).

Fig. 11. Differential thermal analysis.

(1) reaction products, and (2) mixed powder of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 2$ (mol ratio).

5.4 反応生成層の示差熱分析

図 11 に $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ とみなされる反応生成層を採集した試料と $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 2$ mol 比の混合体

($\text{Nb}_2\text{O}_5=66.7 \text{ mol}\%$) を 1350°C 4 時間加熱焼結させた試料について示差熱天秤で測定した結果を示す。なお昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱したものである。反応生成層は約 1385°C の融点を有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5=1:2 \text{ mol}$ 比の混合体試料では約 1395°C の融点を有し、反応生成層の方が若干低い融点を有していた。また熔融後の試料はともに僅かに黄白色を呈す透明状になっており、ガラス状の外観を呈していた。なお反応生成層の融点が $\text{Nb}_2\text{O}_5=66.7 \text{ mol}\%$ 混合体と類似していることより、ほぼこの混合比に近い組成を有しているものと思われる。

次に茶黒色の反応生成層および灰色を呈していた Nb_2O_5 層を 1300°C にて空気中で再加熱すると両試料はともに黄白色に変化し、X線回折像は前記図 6 に示したものと何ら変化はみられなかった。またその時の重量変化もほとんど検知されない程度であった。このことは Ar ガス雰囲気では反応生成層および Nb_2O_5 層は表面にわずかな酸素欠陥を形成しているものと思われる。なお、既報の混合系に関して研究された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系の状態図⁵⁾⁻⁹⁾では共融組成が Nb_2O_5 73 mol% 以上であり、共融温度は 1425°C で、筆者らの得た上記の値との差異は Ar ガス雰囲気の影響に起因するのかが検討する必要がある。

6. 結 言

以上、Ar ガス雰囲気中における Al_2O_3 焼結体と Nb_2O_5 焼結体の固相反応について、その接触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) Al_2O_3 層と Nb_2O_5 層の接触境界面において二つの反応生成層が存在し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ が主な反応生成層であり、 Al_2O_3 成分を $2\sim 4 \text{ mol}\%$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 49\text{Nb}_2\text{O}_5\sim \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$) 含む反応生成層は微小である。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応生成層と Al_2O_3 成分を $2\sim 4 \text{ mol}\%$ 含む反応生成層の境界面では、この 2 層間における熱膨脹差に起因した熱応力により剝離する。

(3) マーカー法によると $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応生

成層は白金の Al_2O_3 側にあり、反応の進行方向は Al_2O_3 中への Nb_2O_5 の一方拡散が支配的である。

(4) $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ の反応生成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。

(5) 被拡散体なる Al_2O_3 の焼結体密度の変化は反応生成層の生成速度に大きな影響をおよぼし、 Al_2O_3 相対密度が大なるほど体積拡散が支配的で、反応生成層の生成速度は遅い。また Al_2O_3 相対密度 60,70% においては、反応生成層は 1325°C 以上で著しく緻密化し体積拡散が支配的であり、 1325°C 以下では表面および粒境界拡散の影響が認められる。

誌当論文の一部は先に第 14 回窯業基礎討論会(昭和 51 年 1 月)にて発表した。なお本研究に供した 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) 依田連平, 日本金属学会報, **3** [7] 347 (1964).
- 2) 依田連平, 日本金属学会報, **3** [8] 415 (1964).
- 3) 高塩治男, 窯協, **80** [4] 163 (1972).
- 4) E.K. Müller and B.J. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [5] 251 (1962).
- 5) G.K. Layden, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [10] 506 (1963).
- 6) Trunov V.K., Kovba L.M. and Polshchikova Z. Ya. *Zh. Neorg. Khim.*, **13** [6] 1494 (1968).
- 7) Isupova E.N., Godina N.A. and Keler E.K., *Izu Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, **6** [8] 1465 (1970).
- 8) Toropov N.A., Fedrov N.F., Andreev I.F. and Kasparyan R.M. *Izu. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, **6** [9] 1718 (1970).
- 9) Fedorov I.F., Andreev I.F., Kasparyan R.M. and Smorodia T.P., *Izu. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, **7** [4] 643 (1971).
- 10) W.R. Manning, O. Hunter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [7] 342 (1971).
- 11) 窯業協会編“窯業工学ハンドブック” 技報堂 (1974) p. 1263.

(5/24/1976 受付)