β - Si_3N_4 — α - Si_3N_4 — $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 系の 1600°C 以上における安定関係と加熱変化

猪 股 吉 三
(科学技術庁 無機材質研究所)

Stability Relationship in the System of β - Si_3N_4 — α - Si_3N_4 — $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and their Structural Change by Heating above 1600°C

By

Yoshizo INOMATA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials)

Silicon nitride, Si_3N_4 and silicon oxynitride, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ are synthesized by nitriding highly pure and fine powder of silicon and silicon mixed with silica under atmospheric pressure of nitrogen in the range from 1400° to 1450°C. Heating experiments are performed with these samples in the range from 1530° to 1730°C in N_2 atmosphere of 1 atm, and the change of composition is studied by X-ray diffraction. Pressed pellet of powdered mixture of α - Si_3N_4 and SiO_2 shows a tendency to transform to β - Si_3N_4 by the heating. In these while, the formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ is observed together with large weight loss of the samples. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ changes to β - Si_3N_4 accompanying with the weight loss based on the evaporation of gas phase having nearly equal composition to SiO and nitrogen.

It is concluded from the results of experiments that the stable compound in the system, $\text{Si}-\text{N}_2$ (1 atm)— O_2 changes in the order, β - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ according to the partial pressure of oxygen being increased. α - Si_3N_4 is unstable under these conditions. It is also mentioned that the gas phase, SiO has an important role in the oxidation process of Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sintered articles at such elevated temperatures.

[Received October 27, 1973]

1. 緒 言

窒化珪素 (Si_3N_4)^{1)~6)} には 2 つの構造, α および β があ。この物質を合成する際、両者の生成割合は、合成方法⁷⁾、温度⁸⁾、雰囲気⁹⁾によって異なり、シリコン粉末を窒化して合成する場合には、シリコンの純度や添加物によってもかなり異なってくる^{6), 10)}。 α -形は、高温で β -形に転移する^{1), 6), 9)}ことから、長い間低温形と考えられてきたが、最近酸素の固溶が α -形を安定化するとする考え方⁹⁾も報告されている。

酸窒化珪素 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)^{12)~14)} については、Schumb ら¹⁵⁾ や Washburn¹⁶⁾ が加熱変化を調べ、Ryall ら¹⁷⁾ が、1400°~1500°C における熱的な安定性を調べている。しかしながら、加熱変化に関する結果は、細部が明瞭でない欠点があり、Ryall らの場合にも、 Si_3N_4 と SiO_2 との反応による $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の合成に明瞭な成功を示していない¹⁷⁾ ため、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の安定性に若干の疑問を残している。

このような現状をふまえ、ここでは $\text{Si}-\text{N}_2-\text{O}_2$ 系におけるこれらの化合物の安定関係を再確認すべく、1600°C 以上の高温域で、主として固相に着目しながら実験を行

なうこととした。固相を主として取り扱い、実験温度を 1600°C 以上としたのは、対象とする化合物の平衡酸素分圧が非常に低く、長時間にわたる気相中の酸素分圧の制御¹⁷⁾が困難であったためと、窒素中の酸素含量が 1 ppm 付近であれば、1600°C 以上の開放系であると、固相中の酸素は、 SiO に近い組成を有する揮発分として、加熱炉の高温部から低温部に移行することから、固相組成のみに着目しても、安定性の議論は可能であると判断したからである。

以下に述べる実験には、不純物の寄与によって結論が乱されないよう、原料には高純度なものをを用いている。

2. 実験および結果

2.1 原 料

実験に用いたシリコン微粉末は、気相熱分解によって得られた高純度化学研究所 (株) 製で、99.999% 以上の純度を有し、図-1(a) に示したように、2 μ 以下の微粒子を主とするものである。図-1(b) は、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の合成、その他に用いたシリカ微粉末の電子顕微鏡写真で、

(a)

(b)

Fig. 1. Electronmicrographs of raw silicon (a) and silica (b) prepared by C.V.D. method.

四塩化珪素と水蒸気との反応により、日本石英硝子(株)で合成されたものである。この微粉末は、主たる不純物として Na_2O および P_2O_5 をそれぞれ 20 ppm 程度含み、13.0% の強熱減量を除外して純度 99.995% 以上のものである。窒素ガスには、高純度液体窒素（定格値 $\text{O}_2 < 0.5 \text{ ppm}$, 露点 $< -60^\circ\text{C}$ ）のジュワから蒸発させたものをそのまま用いた。

2.2 Si_3N_4 および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の合成

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を主とする試料は、珪乳鉢中で、シリコン微粉末 2 g に蒸留水を 2～3 滴加えて湿らせ、金型を用いて、 400 kg/cm^2 で 15 mmφ の円柱状に成形し、乾燥後、一度に 10 個ずつの試料を高アルミナ質のボートにのせ、高アルミナ質炉心管を有する横形環状炉にそう入し、大気圧の窒素気流中で、炭化珪素質発熱体を用い、 1400°C まで 1.5°C/min で昇温し、この温度に 12 時間保持し、この温度から再び 0.4°C/min で昇温して 1420°C で 4 時間保持して放冷、調製した。これらの試料には、X線の未反応シリコンは認められなかった。

1; molybdenum lid having a hole for the pyrometry
2; molybdenum susceptor 3; silicon nitride crucible
4; sample 5; disk of silicon nitride 6; disk of alumina
Fig. 2. Inner construction of susceptor used for the synthesis of Si_3N_4 and the heating experiments.

X線回折による定量用の検量線の作成に使用した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を主とする試料は、200 メッシュ以下で、比較的粗粒分の多い⁹⁾ 99.999% 以上の純度を有するシリコン 2 g に、日産化学(株)製のシリカゾル ($\text{SiO}_2 \sim 30\%$, SiO_2 および水以外の成分 100 ppm 以下) をバインダーとして数滴加えて湿らせ¹⁰⁾、前記と同様にして成形、同じ条件で窒化、冷却の後、珪乳鉢で粉碎し、残留シリコンを弗酸と硝酸の 1:1 の混酸を用い除去して調製した。

先に述べた方法で主として α が、後者で β に富んだ試料が得られる理由は明瞭ではないが、前者では、低温でかなりの部分が窒化されるのに対し、粒径が粗いと窒化が主として高温で進行することと関係があるのであろう。

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を主とする試料は、シリコンとシリカの微粉末を、モル比で 3:1^{7),12)} および 2.5:1¹⁴⁾ の比率（以下には混合比 3 および 2.5 と記す）で混合したものを、以下のようにして窒化処理し、調製した。

シリコンとシリカの含量が 2 g になるよう両者を精秤し、珪乳鉢中で、特級アルコールを加えて湿式混合し、乾燥後、2～3 滴の蒸留水を加えて湿らせ、シリコン微粉末のみの場合と同じ条件で成形、乾燥の後、図-2 に示すような配置で、実験室で別途作成した窒化珪素坩堝中に試料を入れ、大気圧の窒素気流中で高周波により加熱し、窒化した。

1000°C まで約 20 分で昇温し、この温度から 10°C/min で 1450°C まで昇温、この温度に 3 時間保持して¹⁴⁾ 放冷した。試料表面の測温結果には、 1400°C 付近から 5 分間ほど、発熱反応による温度の上昇が記録されていたから、大部分の窒化は、 1400°C 付近で進行したようである。

この条件で作成した試料には、10～15% の収縮と、混合比 3 の場合、36.6%（理論値 38.8%）、2.5 の場合 34.1% の増量が認められた。いずれの混合比の試料にも、X線回折図形に遊離シリコンおよびクリストバライトの生成は認められなかった。シリカ原料を単独で、同

じ条件で加熱したもののX線回折図形には、クリストバライトの弱い反射が認められたので、合成試料中の余剰シリカは、量的に少量のためか $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に固溶^{15), 17)}しているかのいずれかであろう。

2.3 X線回折による組成分析

結果をなるべく定量的にとり扱うため、検量線を二次式で近似し、次の手法で組成を分析した。2.2項で得られた α - および β - Si_3N_4 を主とする試料（以下には、これらを α -SN, β -SN と記す）と、これらを 1:1 の重量比に精秤、混合したものの3試料について、それぞれ α -形の(201)および β -形の(101)の回折強度を $\text{CuK}\alpha$ を用い 2θ で 1° の範囲で積分計数し、計数範囲の両端で相当時間計数し平均したそれぞれのバックグラウンドを差し引いて、X線回折強度、 I_α および I_β を求める。強度比 $I_\alpha/(I_\alpha+I_\beta)$ を R_α とし、試料中の α -形の重量分率を $f(R_\alpha)$, α -SN および β -SN 中の α -形の含量をそれぞれ α_1 および α_2 とし、それらに対応する強度比を R_{α_1} および R_{α_2} , 等量混合試料のそれを R_α とすると、

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= A(R_{\alpha_1})^2 + B(R_{\alpha_1}) \\ \alpha_2 &= A(R_{\alpha_2})^2 + B(R_{\alpha_2}) \\ (\alpha_1 + \alpha_2)/2 &= A(R_\alpha)^2 + B(R_\alpha) \\ A + B &= 1\end{aligned}$$

$$\therefore f(0)=0, f(1)=1$$

式中の強度比 R_α は実測できるから、これらを解いて A, B を知ることができる。ここでは、 $A = -0.443^4$, $B = 1.443^4$ なる結果を得た。

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を含む場合は、前記したのと同時に、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の(110)の回折強度 I_{OX} を同時に計数した。検量線の作成には、混合比3の試料（以下にはこれを3.0-SON, 混合比2.5のものを2.5-SON と記す）と β -SN およびそれらを重量比で 1:1 に精秤、混合した試料を用いた。

3.0-SON の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ および β - Si_3N_4 の含有率を、重量分率で、それぞれ O_X および β_1 , β -SN 中の β -形の含有率を β_2 とし、 β -形の(101)の回折強度を 3.0-SON について I_{β_1} , β -SN について I_{β_2} とすれば、強度比 $I_{OX}/(I_{OX}+I_\beta)$ を R_{OX} として先と同様にして、

$$\begin{aligned}O_X/(O_X+\beta_1) &= C(R_{OX-1})^2 + D(R_{OX-1}) \\ O_X/(O_X+\beta_1+\beta_2) &= C(R_{OX-3})^2 + D(R_{OX-3}) \\ C + D &= 1 \\ O_X + \beta_1 + \alpha_1 &= 1\end{aligned}$$

式中の添字は、1が3.0-SON, 3が等量混合試料に対応する。 α_1 は、 O_X を無視して先に得られた結果を用いれば、 β_1 の関数として示すことができ、 R_{OX} と β_2 は既知であるから、これらの関係から C, D を求めることができる。ここでは、 $C = -0.600^4$, $D = 1.600^4$ なる結果を得た。以上の結果を用いてここに述べた三成分

Table 1. Composition of four standard samples calculated from the results of X-ray diffraction. (Only the crystalline phases being considered.)

Notation of sample	Weight percent of crystalline phases		
	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
β -SN	—	24.3	75.7
α -SN	—	96.3	3.7
3.0-SON*	95.4	3.0	1.6
2.5-SON*	97.6	1.6	0.8

* Index, 2.5 and 3.0 are molecular ratio, Si/SiO_2 of the starting mixtures.

から成る系の粉末X線回折による定量は可能である。

もっとも、ここでは、 β -形の含量を媒介として定量を考えたので、 β -形を含まない系については、同様な検量を別に考えなければならない。 α -SN, β -SN, 3.0-SON, および 2.5-SON の定量結果は、表-1 に示したようなものであった。この方法によると、ガラス相などは除外されて定量値が決まってしまう。

2.4 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の加熱変化

図-2 に示したのと同じ方法で、3.0-SON および 2.5-SON を大気圧の窒素気流中で 1530° , 1630° , 1730°C に加熱して認められた鉱物組成の変化を、測定された減量と共に表-2 に示す。3.0-SON は、 1730°C に8時間保

Table 2. Observed weight loss and the change of composition of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ after the heat treatment under N_2 atmosphere of 1 atm.

Sample	Temperature in ($^\circ\text{C}$)	Time in (h)	Weight loss in (%)	%wt of crystalline phases		
				$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
3.0-SON*	1730	0.5	11.2	95.7	1.9	2.3
	1730	2	40.4	63.2	1.5	35.3
	1730	8	59.6	0	0	100
	1630	2	8.4		N.D**	
	1630	8	30.9	77.5	2.4	20.1
	1530	8	4.7		N.D	
2.5-SON*	1730	0.5	13.4	97.3	0.6	2.1
	1730	2	45.9	68.3	0	31.7
	1730	8	65.0	0	0	100
	1630	2	12.1		N.D	
	1630	8	31.4	87.9	1.5	10.6
	1530	8	4.5		N.D	

* Initial composition is shown in Table 1.

** Composition is not calculated.

Table 3. Observed transformation of Si_3N_4 after the heat treatment in N_2 atmosphere of 1 atm.

Sample	Temperature in ($^\circ\text{C}$)	Time in (h)	Composition in (%)		Weight loss in (%)
			α -type	β -type	
Initial			95.5	4.5	
1	1730	8	0	100	1.61
2	1730	2	2.2	97.8	1.34
3	1730	1	60.6	39.4	1.25
4	1730	0.5	85.2	14.8	0.92
5	1630	8	88.5	11.5	0.95
6	1630	2	92.5	7.5	0.64

持すると 60% 近い減量を示して完全に β - Si_3N_4 に変化する。2.5-SON の場合は、さらに大きな減量を示すが、鉱物組成の変化は、両者とも同じである。

試料の破断面は、この変化が試料の外部から内部に向かって、比較的明瞭な境界を有しながら進行していることを示していた。3.0-SON は、再加熱によって収縮を示さなかったが、2.5-SON は 1~2% の収縮を示した。減量は 1530°C でも認められたが、わずかであったので、1630°C、2 時間加熱の試料と共に組成変化は計算しなかった。

2.5 α - Si_3N_4 の加熱変化

2.2 項で得られた α -SN を大気圧の窒素気流中で 1630°C および 1730°C に加熱して認められた転移の状況を、減量の測定結果と共に表-3 に示す。1630°C に比べ 1730°C では、この転移がかなり速やかに進行し、8 時間保持した試料は完全に β -形に変わってしまっている。表-3 に示した減量速度は、加熱時間と共に減少する傾向を示しており、転移は、減量値 1.2~1.3% 付近でかなり急速に進行していることが判る。

2.6 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - SiO_2 および Si_3N_4 - SiO_2 系の加熱変化

3.0-SON および α -SN 反応焼結体を珪乳鉢を用いて粉碎し、それぞれを SiO_2 とモル比で 1:1 に混合したもの（以下には、これらを 3.0-SON/SO および α -SN/SO と記す）を 2g ずつ、2.2 項で述べたのと同様にして蒸留水で湿らせ成形し、乾燥の後、大気圧の窒素気流中で 1630°C に加熱して認めた鉱物組成の変化を表-4 に示す。

いずれの試料にもかなりの減量が認められるが、 α -SN/SO に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成が、3.0-SON/SO に初期に存在した Si_3N_4 が消滅しているのが認められる。2.2 項で $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を合成した場合と同様、これらの試料のいずれにもクリストプライトからの反射は認められなかった。減量については、3.2 項で詳述する。

2.4 項から 2.6 項までに述べた結果は、この実験条件下であれば、実験に用いた雰囲気中に酸素が微量混入しており、これらの酸素によって試料の一部が酸化された

としても、温度が 1600°C 以上であると、酸化分は直ちに SiO のような形で炉内の低温部に移行してしまい、焼結体内部では試料が Si_3N_4 の場合、 Si_3N_4 との平衡酸素分圧に、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の場合、 Si_3N_4 と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の中間に位置する酸素分圧に、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - SiO_2 系では、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と SiO_2 との中間に位置する酸素分圧に、自律的に調整された準平衡条件が維持されることが期待できることを示している。

3. 考 察

3.1 α - Si_3N_4 の加熱変化

酸素の固溶が、 α - Si_3N_4 を熱的に安定化するという考え方は⁹⁾は少なくとも 1630°C 以上では成立しない。なぜなら、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の加熱変化の過程で生成するのが β -形であることと、 α -SN/SO にも 1630°C で、 α -形の減少と β -形の増量が $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成とともに観察されるからである。

表-3 によると、 $\alpha \rightarrow \beta$ の転移速度は、転移の初期に比べて中期に大きくなるようである。この転移に伴う減量には、転移速度によく対応した時間的な変化が観察されるから、この減量を構成する揮発分中の元素が転移の障害となっていることもあり得る。

減量と温度との関係が、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の場合に類似していることと、主たる不純物として考えられるのは、酸素であるから、この減量が後述するように、 SiO の組成で試料中の酸素の放出によって起ると仮定し、完全に β -形への転移を示した表-3 の試料 1 について、次項で述べる式に従い、飛散酸素量を計算すると、 α -形の初期重量の 0.5% なる値を得る。

Priest ら¹⁸⁾は気相熱分解によって合成した α - Si_3N_4 微結晶を、約 20 気圧の窒素雰囲気下で 1800°C に加熱して、 β -形への転移を認めなかったとしているから、ここに述べた結果とは異なるが、 $\alpha \rightarrow \beta$ の転移に、再結晶や、ここに述べたような不純物の放出が並行して起る必要があるとすれば、結果の違いも実験条件の相違および Priest らが用いた結晶（数値の記載がないが数十ミクロン程度と考えられる）に比べ、焼結体を構成する α -形は径がミクロン以下の繊維状で極めて微細である¹⁹⁾ などを考慮すれば説明できるであろう。

α -形が Si_3N_4 の低温安定形であるかどうかは別として、シリコン粉末の窒化に通常用いる 1400°C 以下の低温であると、反応過程での半強制的な酸素の固溶が α -形を生成させる⁹⁾ ことは充分考えられるが、もしそうだとすると、これは α -形が、 $\text{Si}-\text{N}_2-\text{O}_2$ 系の高温域で熱的に安定となることを保障するものではない。

3.2 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の加熱変化

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は開放条件下で加熱すると、1500°C 以上で確実に分解し、1600°C 以上では明らかに β - Si_3N_4 に変化

Table 4. Weight loss and the change of composition observed in two systems, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - SiO_2 and Si_3N_4 - SiO_2 after the heat treatment at 1630°C under N_2 atmosphere of 1 atm.

Sample*	Time of heating (h)	% wt of crystalline phases			Weight loss in (%)
		$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	
Initial α -SN**	0	0	96.3	3.7	—
α -SN/SO***	8	5.0	88.0	7.0	47.3
α -SN/SO	2	Tr.	95.5	4.5	22.2
Initial SON**	0	95.4	3.0	1.6	—
SON/SO	8	100	0	0	43.3
SON/SO	2	97.7	1.4	0.8	15.8

* Mole ratio of each mixture is unity.

** Same as the sample shown in Table 1.

*** SO corresponds to SiO_2 .

する傾向を示す。表-3 にみられる 3.0-SON を 1730°C に 8 時間加熱し、 β - Si_3N_4 に完全に变化させた試料の減量 59.6% は、次式により、酸素が SiO として飛散した場合の理論値、53.3% に近いから、この減量は SiO に近い組成を有する蒸気と窒素の飛散によってもたらされたものであるといえよう。この変化は次のように表わすことができる。

3.0-SON の酸素含量は、化学分析から 18.1% ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の理論値: 16.0%) であった。この酸素含量に対応してこの式から期待される理論的な減量 60.3% は、実測値 59.6% と良く一致している。

この反応が完全に終了していないが、表-4 の α -SN/SO を 8 時間加熱した場合にも、同じ傾向が表われている。

表-4 で 8 時間加熱した 3.0-SON/SO に初期に存在した Si_3N_4 が消滅している事実と、 α -SN/SO を加熱した場合に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が生成している事実は、1600°~1700°C 付近において、窒素 1 気圧下であると、各化合物に対応する平衡酸素分圧は、 β - Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_2 の順に高くなっていることを示しており、このような条件下で、 $\text{Si-N}_2\text{-O}_2$ 系の安定な固相は、酸素分圧が上昇するにつれて β - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ と変化することを示している。これまでの議論から、1600°C 以上において β -形と SiO_2 の間に α -形が位置を占めることはない。従来

なる反応によって $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を合成することは実験的にできないとされてきた^{14), 17)}が、表-4 に示した 1630°C の結果にはこれが認められる。ここでは、この反応の実現に高温を採用したことと、粒度の極めて細かいシリカを用いたことが貢献しているように思う。

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の分解に類似した現象は、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O-SiO}_2$ および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ 系にも認められるから、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ および Si_3N_4 焼結体の高温における酸化の機構を論ずる際には、巨視的には酸素分圧が十分に高くても、焼結体内部で、 SiO が関与した過程が考慮されるべきであることを示している。

4. 総 括

高純度なシリコンおよびシリカの微粉末を用い、窒化反応を経て Si_3N_4 および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を合成し、それらの加熱変化性状を、1630°~1730°C 窒素 ($\text{O}_2 < 0.5 \text{ ppm}$, 露点 $< -60^\circ\text{C}$) 1 気圧下で調べた。この実験条件下では、 α - Si_3N_4 は β -形への転移を示し、 SiO_2 が共存すれ

ば、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を生成すること、および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は、開放条件下での加熱で SiO に相当する揮発分と窒素とを同時に放出して β - Si_3N_4 に変化することを実験で示した。

これらの事実から、この温度域における $\text{Si-N}_2\text{-O}_2$ 系の熱的な安定相が、酸素分圧の増大と共に、 β - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ と変化することを結論した。この温度域で α - Si_3N_4 は不安定である。また、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ および Si_3N_4 焼結体の高温での酸化を論ずる場合には、酸化機構に SiO の介在を考慮する必要があることを指摘した。

謝 辞 この研究を行なうに当たり、貴重なお気付きを頂いた東京工業大学 鈴木弘茂教授に深く感謝し、化学分析を担当して下さった当所 一ノ瀬昭雄氏、実験に用いた高純度シリカ粉末およびシリカゾルを提供して下さった日本石英硝子(株)および富田薬品工業(株)ならびにシリカに関し助言を頂いた当所 広田和土主任研究官および電子顕微鏡を担当して下さった坂口幸助氏に紙上を借り、深く感謝します。

文 献

- 1) W.D. Forgeng, B.F. Decker, *Trans. Met. A.I.M.E.* **212**, 343 (1958).
- 2) P. Popper, S.N. Ruddlesden, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **60**, 603-26 (1961).
- 3) O. Borgen, H.M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1789 (1961).
- 4) S.N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **11**, 465-68 (1958).
- 5) D. Hardie, K.H. Jack, *Nature* **180**, 332-33 (1957).
- 6) 成瀬 亘, 野尻政春, 多田雅文, 日本金属学会誌 **35** [8] 731-38 (1971).
- 7) Г.В. Самсонов, “Неметаллические Нитриды” Москва (1969).
- 8) A.G. Evans, R.W. Davidge, *J. Mat. Sci.* **5**, 314-25 (1970).
- 9) S. Wild, P. Grieveson, K.H. Jack, “Special Ceramics 5”, Edited by P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent (1972) p. 271-87, 385-93.
- 10) H. Suzuki, *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology* **54**, 163-77 (1963).
- 11) E.T. Turkdogan, P.M. Bills, V.A. Tippet, *J. Appl. Chem.* **8**, 296-302 (1958).
- 12) C. Brosset, I. Idrestedt, *Nature* **201**, 1211 (1964).
- 13) C.A. Andersen, K. Keil, B. Mason, *Science* **146**, 256-57 (1964).
- 14) 鈴木弘茂, 保坂卓男, 窯協 **75** [4] 111-19 (1967).
- 15) W.C. Schumb, R.A. Lefever, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5882-84 (1954).
- 16) M.E. Washburn, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **46**, 667-71 (1967).
- 17) W.E. Ryall, A. Muan, *Science* **165**, 1363-64 (1969).
- 18) H.F. Priest, F.C. Burns, G.L. Priest, E.C. Skaar, *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 395 (1973).

(10/27/1973 受付)