論文・Paper

炭素が存在する窒素ガス中でのケイ砂とアルミニウム の反応過程で生じる重量減少について

梅林正気・小林和夫・森光穂積・中村光徳*

(九州工業技術試験所)
*九州産業大学

ケイ砂とアルミニウム粉末の成形体を炭素の存在する窒素ガス中で 1500°C まで加熱し、1400°C 以上で著しい重量の減少を認めた。加熱中の重量の変化及び生成相の変化を調べ以下の結果を得た。窒素ガス中に存在する炭素は、窒素中の酸素を一酸化炭素として固定し酸素分圧を下げるのに極めて有効であった。1400°C 以上で認められた重量の減少は、ムライト、O' 相、X 相等の一酸化炭素による還元、及び窒化ケイ素と α -アルミナの反応による SiO(g) の生成によることが分った。1500°C における重量の減少速度は、放物線則によく適合した。具体的な律速段階は不明であるが、成形体中の pore structure が重量の減少速度に影響をもつことが明らかとなった。

(1978 年 11 月 8 日受付)

The Weight Loss in the Reaction Process between Siliceous Sand and Al in N_2 in a Presence of Carbon Material on Route of Gas Flow

Seiki UMEBAYASHI, Kazuo KOBAYASHI, Hozumi MORIMITU*
and Mitunori NAKAMURA*

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Tosu-shi 841)
* Kyushu Industrial University, Fukuoka-shi 813

The compacts of the mixture of siliceous sand and Al were heated in N_2 atmosphere in a presence of carbon material on the route of gas flow. The weight change of the compacts was measured by thermogravimetric apparatus from a room temperature to 1500°C, and the phases in the compacts at various stages of heating were analyzed by using X-ray diffraction technique.

Nitriding of Al took place above about 500°C and its reaction rate increased at the melting point of Al (660°C). The exothermic reaction of AlN formation induced the reaction between siliceous sand and Al to form Si and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ was formed in the compacts heated at the temperature range of 660° to 1200°C. Si reacted with N_2 to form $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ above 1100°C and 15 R-AlN was also formed in the compacts heated above 1300°C. Silica rich phases such as mullite, O' and X phases were observed in the compacts which did not contain enough Al to reduce silica in the siliceous sand.

With increasing temperature, weight loss was observed and became considerable above 1400°C. From the phase change in the compacts, the weight loss was considered to be mainly caused by the evaporation of SiO formed through the following reaction:

Mullite, O' phase and X phase disappeared from the compacts when they were heated at 1500°C for about 27 h. They were considered to be reduced by CO gas which was formed by the reaction between carbon material and oxygen present in N_2 as impurity.

The weight loss kinetics at 1500°C followed parabolic rate law. The pore structure of the compacts seemed to have effect on the permeability of the gas phases.

[Received November 8, 1978]

Key-words : Sialon, Siliceous sand, Al nitridation, Thermobalance

1. 緒 言

著者らは、先にケイ砂とアルミニウム粉末から、直接ち密なサイアロン焼結体を作る方法を見いだした¹⁾。この方法は、1400°~1500°Cでの窒化反応過程と、1600°C以上の高温下におけるち密化過程に分けることができる。1400°~1500°Cでの窒化反応の過程は、サイアロンの焼結性及び最終サイアロン製品の組成及び物性を左右する重要な過程である。それゆえ、著者らは先に、1500°Cまでの昇温中における、ケイ砂とアルミニウムの混合粉末の反応を調べ報告した²⁾。その実験において、焼成時の窒素ガス流量が少ない場合、又は、試料の成形圧が高い場合には、アルミノテルミット反応 ($3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$) によって生成したケイ素の窒化が著しく遅れた。このケイ素の窒化の遅れは、窒素ガス中に含まれる微量の酸素のために生成した酸化被膜が、窒素ガスの成形体内部への拡散を妨害することによるものと考えられた。そこで、著者らは、酸素のゲッターとして炭素を用いたところ、ケイ素の窒化の進行のほかに、約1400°C以上で著しい重量の減少を認めた。Jack³⁾はサイアロンの生成には重量の減少が伴うことを報告しており、この重量の減少はケイ砂とアルミニウムからのサイアロンの生成に関して重要な現象であると考えられる。

本報告は、炭素が存在する窒素ガス中でのケイ砂とアルミニウムの反応の過程で生じる重量減少の原因について、主として熱天びんを用いて調べ、前報²⁾の結果と比較して述べたものである。

2. 実 験

2.1 原 料

実験に用いたケイ砂 (インド産、粒度1 mm以下) 及び噴霧アルミニウム粉末 (福田金箔製、-200メッシュ) の化学組成を表1に示す。これらは前報²⁾で用いたものと同じものである。ケイ砂にアルミニウム粉末を40, 50及び60 wt%それぞれ添加し、アルミナボールミル中で20時間湿式 (*n*-ブチルアルコール) 混合粉碎した。この混合粉末を1 gひょう量し、金型ダイスを用い、400 kg/cm²の圧力下で直径10.5 mm、高さ約8 mmの円柱状に成形し、熱天びん用試料とした。更に、同上成形体を静水圧下で1000, 2000及び3000 kg/cm²で成形し、同じく熱天びん用試料とした。なお、成形体を1:1の塩酸で溶解し、アルミニウムの含有量を調べた

ところ、40, 50及び60 wt% アルミニウム添加に対し各々35.8 wt% ($\text{SiO}_2 : \text{Al} = 1 : 0.84 \text{ mol}$)、45.2 wt% ($1 : 1.88$)、56.0 wt% ($1 : 2.79$)であったが、本報告中ではアルミニウム添加量は40, 50及び60 wt%と記した。また、アルミニウム溶解後のケイ砂の粒度分布を光透過式粒度分布測定装置で測定したところ、50%平均粒度は9.5 μm であった。アルミニウムの粒度は、混合粉末の走査型電子顕微鏡写真から、ケイ砂の粒度とほぼ同じ程度に粉碎されたものと考えた。

Fig. 1. Thermogravimetric apparatus for weight change measurement.

1,13: Cooling water, 2,12: Outlet and inlet of gas, 3: Inner tube (high alumina or carbon), 4: Outer tube (high alumina), 5: Heater (LaCrO_3), 6,7: Thermocouple (Pt 6 Rh-Pt 30 Rh), 8: Specimen holder (high alumina), 9: Insulator, 10,11: Silica tube, 14: Electric furnace.

2.2 実験方法

図1に実験に用いた熱天びん装置を示す。電気炉部は、高温での対流による天びんのドリフトを防ぐために、内径40 mmのアルミナ管の内側に、内径20 mm、長さ800 mmの内管 (図1の(3))が入っている。本実験は、この内管を電極用黒鉛で製造し、酸素のゲッターとして用いた。比較のため用いた前報の結果は内管にアルミナ管を用いた場合のものである²⁾。炉内を回転式真空ポンプで約 10^{-2} Torrに引いたあと、超高純度窒素 (帝国酸素製 $[\text{O}_2] \approx 10 \text{ ppm}$) を送入した。この操作を3回繰り返して炉内を窒素ふん囲気にした後、昇温を開始し

Table 1. Chemical composition of siliceous sand and Al used as starting materials.

Siliceous sand							Aluminium				
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Ig. loss	Al	Si	Fe	Cu	Ni
99.9	0.018	0.0023	0.0031	0.0022	0.001	0.03	99.75	<0.07	<0.16	<0.05	<0.05

重量の変化を測定した。供給窒素ガス流量はほとんど 40 cc/min で行ったが、流量の影響をみる実験では、窒素ガスを炉内に封入し、一端を水閉した状態から、流量 70 cc/min まで変化させた。なお、窒素ガスは図 1 の (12) から入って管内を上方に流れ (2) より流出する。昇温速度は 5°C/min と一定にし、最高温度は 1500°C までとした。生成相の同定は、自動記録式 X 線回折装置を用い粉末法で以下の条件で行った (Cu K α , 35 kV-20 mA, スリット幅 1-1-0.6 mm, 黒鉛モノクロメーター使用)。温度又は保持時間による生成相の変化は、ケイ素 (111), β' -Si $_3$ N $_4$ (200), α -Al $_2$ O $_3$ (012), 窒化アルミニウム (100), アルミニウムオキシナイトライド (220) 及び 15 R-AlN (0015) 回折ピークの強度と、内部標準として 10 wt% 添加した沈降性炭酸カルシウム (試薬特級) の (101) 回折ピークの強度の比として測定した。

3. 結 果

3.1 1500°C まで昇温中の重量変化

アルミニウム添加量 40, 50 及び 60 wt%, 成形圧力 400 kg/cm 2 で成形した試料について、1500°C まで昇温中の重量変化を図 2 $^{2)}$ (内管にアルミナを用いた場合) と図 3 (内管に炭素を用いた場合) に示す。いずれも、窒素ガス流量 40 cc/min, 昇温速度 5°C/min で 1500°C

Fig. 2. Weight change of the compacts with temperature up to 1500°C in case of alumina tube.

Fig. 3. Weight change of the compacts with temperature up to 1500°C in case of carbon tube.

まで加熱し、その温度に 1 時間保持したものである。

アルミナ管を用いた場合は、アルミニウム添加量によって、重量変化曲線はやや異なるが、500°C 前後と約 1150°C 付近からの重量増の 2 段階に分けられる。昇温中の試料を各温度で取り出し、X 線回折により調べた結果 $^{2)}$, 約 500°C からアルミニウムの窒化が始まり、約 660°C でアルミニウムの窒化及びケイ砂とアルミニウムの間でテルミット反応が急速に進行し、第 1 段階ではケイ素, α -アルミナ及びアルミニウムオキシナイトライドが生成することが分った。第 2 段階では、ケイ素の窒化が始まっており、その窒化が始まる温度は、添加アルミニウム量が増すにつれて高温側に移行したが、いずれも 1150°C 以上で β' -Si $_3$ N $_4$ となった。アルミニウム及びケイ素の窒化による重量の増加量は 40, 50 及び 60 wt% のアルミニウム添加でいずれも、理論量の約 95% であった $^{2)}$ 。一方、内管に炭素管を用いた場合、アルミニウムの窒化が始まる温度、アルミノテルミット反応が始まる温度及びアルミニウムの窒化による重量増加量等、第 1 段階の重量増の現象は、内管にアルミナを用いた場合と比べほとんど変化は認められなかった。しかし、第 2 段階のケイ素の窒化が始まる温度は、いずれのアルミニ

Fig. 4. Schematic illustration of the deposits in the TG furnace in case of alumina tube (A) and in case of carbon tube (B).

1: High alumina tube, 2: Carbon tube, 3: High alumina tube, 4: Specimen, 5: Specimen holder (high alumina), 6: TG holder unit (high alumina), 7 and 8: Fibrous deposits.

ウム添加の場合も約 50°C 低い傾向を示した。更に、どのアルミニウム添加の場合も 1400°C 以上になると著しい重量の減少が観察された。1500°C、1 時間保持後の各試料の理論値に対する重量の増加率は、各々 33.4, 70.3 及び 78.1 であり、これらの値は内管にアルミナを用いた場合の約 95% と比較して著しく低い値であった。

3.2 電気炉内部の析出物

内管にアルミナを用いた場合、熱天びん炉内の析出物はほとんど認められなかったのに対し、炭素管を用いた場合は炭素管内部に多量の析出物が認められた。図 4 に重量減少の最も著しかった、40 wt% アルミニウムを添加した試料を 1500°C で 27 時間加熱した時の炭素管内の析出状況を模式的に示す。管内には二つの位置に析出物が観察された。すなわち、試料の直上に析出した繊維状析出物（図 4 の (7)）及び試料から約 5 cm 上方に析出した綿状析出物（図 4 の (8)）である。図 5 に各々の析出物の走査型電子顕微鏡写真を示す。繊維状の析出物 (7) は X 線回折の結果 α - Si_3N_4 であり、その先端にビーズが観察されることから、VLS 機構⁹⁾によって析出したものと考えられた。一方綿状の析出物 (8) は、X 線回折の結果 β - Si_3N_4 と β - SiC からなっていた。これらの析出物は、3.1 節での重量の減少に対応して、 $\text{SiO}(\text{g})$ が発生していることを示唆するものと考えられる。なお、これらの析出物の位置は、いずれも電気炉の均熱帯

Fig. 5. SEM image of the fibrous deposits in the carbon tube.

- 1: α - Si_3N_4 fibre with bead on top of it (deposit (7) in Fig. 4).
- 2: β - Si_3N_4 and β - SiC deposit (deposit (8) in Fig. 4).

に入っており、析出位置の間の温度差は極めて少ないと考えられる。

3.3 組成の変化について

図 6 は 1500°C まで昇温した時の試料を、各温度で取り出して調べた組成の変化を模式的に示したもので、3.1 節の図 2 に対応している。昇温時又は 1500°C までの各温度に短時間保持（約 1 時間以下）した場合は、炭素管を用いた場合でもほとんど組成の差はなかった。

Fig. 6. Variation of each phase with temperature for the specimen of 50 wt% Al addition. This figure shows the change of the relative intensity of each phase to the intensity of calcite which was added to the powdered specimen for X-ray diffraction at constant weight as internal standard.

$\text{CaCO}_3(101)$, $\text{Si}(111)$, β' - $\text{Si}_3\text{N}_4(200)$, α - $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$, $\text{AlN}(100)$, $\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(220)$, $15\text{R-AlN}(0015)$.

図 3 での重量が減少することに伴った試料中の組成の変化は、1200°C 以上の各温度に長時間（約 6 時間以上）保持することによって明らかとなった。すなわち表 2 に 50 wt% アルミニウム添加した試料を約 1200°C に 0 時間及び 27 時間保持した場合、40, 50, 60 wt% アルミニウム添加した試料を約 1500°C に 1 時間及び約 27 時間保持した場合の組成の変化を示す。試料中の各相の回折強度は 10 wt% 添加したカルサイトの (101) 回折ピークに対する相対強度として測定したので、表中の数字の変化は各相の量の変化に対応していると考えることができる。例えば、1200°C では、その温度に長時間保持することにより、試料中のケイ素及び α -アルミナが減少し、窒化アルミニウムの生成が著しかった。また、同上組成の試料を 1500°C で約 27 時間保持すると、 β' - Si_3N_4 及び α -アルミナが減少し 15 R-AlN の生成が著しかった。この場合、 α -アルミナの減少と比べて β' - Si_3N_4 の減少が著しいのが特徴であった。これらの傾向は、40 wt% 及び 60 wt% アルミニウムを添加した場合もほぼ同様であった。その他の組成の変化としては、40 wt% アルミニウムを添加し 1500°C に 1 時間加熱した試料中のムライト、O' 相及び X 相等の silica rich 相が同温度に約 27 時間保持することによって消滅することであった。

Table 2. Variation of the phases with keeping time at 1200°C for 50 wt%Al addition and at 1500°C for 40, 50 and 60 wt%Al addition in case of carbon tube. The numbers in the table represent X-ray intensity ratio of each phase to that of calcite which was added to the powdered specimen for X-ray diffraction at constant weight as internal standard.

Al addition (wt%)	Temp. (°C)	Time (h)	Phases								
			Si (111)	β' -Si ₃ N ₄ (200)	α -Al ₂ O ₃ (012)	15 R-AlN (0015)	AlN (100)	AlN·Al ₂ O ₃ (220)	3 Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ (220)	Si ₂ ON ₂ (200)	SiAlO ₂ N (102)
50	1214	0	66	1.2	18.4	—	7.4	7.0	—	—	—
50	1210	6	54	6.0	10.4	—	29.4	—	—	—	—
50	1504	1	—	61.0	34.6	4.4	—	—	—	—	—
50	1510	27	—	30.6	24.0	42.0	—	—	—	—	—
40	1480	1	—	37.0	29.1	—	—	—	10.0	5.5	18.5
40	1500	27	—	38.5	39.0	24.0	—	—	—	—	—
60	1506	1	—	23.8	50.8	33.3	—	—	—	—	—
60	1500	28	—	3.9	16.5	70.0	9.5	—	—	—	—

3.4 1500°C での重量減少速度に対する窒素流量，成形圧力及びアルミニウム添加量の影響

3.2 節及び 3.3 節の結果から，1500°C における重量の減少は主として β' -Si₃N₄ と α -アルミナが反応し 15 R-AlN 及び SiO(g) が生成することによるものと予想された．図 7，図 8 及び図 9 に 1500°C における重量の減少速度を窒素ガス流量，成形圧力及びアルミニウム添加量を変えて測定した結果を示す．図 3 の重量の減少の形

Fig. 9. Effect of Al addition on weight loss kinetics analyzed by Jander's equation.

から，重量の減少速度が放物線則に従うものと予想^{5), 6)}し，各図とも下記に示す Jander⁷⁾ の式を用いてプロットしてある．

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = kt$$

α : 反応率， t : 時間， k : 速度定数

ここで反応率 α は，測定した重量の減少量を計算で求めた各試料中の SiO 量で除したものをとった．図 7，図 8 では，窒素ガス流量が 0 cc/min の場合の初期を除き，いずれも良い直線が得られている．このことは，1500°C における重量の減少速度は放物線則に従うこと，すなわち反応相又は生成相の拡散が律速過程であることを示している^{5), 6)}．一方，図 9 のアルミニウム添加量の影響では，図 7，図 8 と同様に直線性が得られているが，40 wt% アルミニウムを添加した場合の重量減少速度は他の二試料よりも大であること，及び保持時間が約 12 時間以降では，重量の減少速度は放物線則からずれ，増加していることが特徴であった．

4. 考 察

ケイ砂とアルミニウムの混合粉末の成形体を窒素ガスの通路に炭素が存在する状態で，1500°C まで加熱した時，約 1400°C 以上で急速な重量の減少が生じた．この原因は，窒素ガス中に炭素が存在するための効果と，試

Fig. 7. Effect of N₂ gas flow rate on weight loss kinetics analyzed by Jander's equation.

Fig. 8. Effect of forming pressure on weight loss kinetics analyzed by Jander's equation.

料内部での反応によるものとが考えられた。以下各々について考察を試みる。

4.1 炭素の効果

加熱の際に固体状態で炭素が存在する効果は、窒素ガス中の酸素分圧を次式に従って減ずることにあると考えられる。

木島は⁹⁾、窒素ガス中の酸素化合物 species として、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 を考え、常に炭素が固相で存在する状態で加熱し各温度での酸素分圧を求め 1000 K で $p_{\text{O}_2} = 5.4 \times 10^{-81}$ atm, 1500 K で 1.4×10^{-23} atm, 2000 K で 3.3×10^{-19} atm なる値を報告している。すなわち、窒素ガス中に固相の炭素が存在すると窒素ガス中の平衡酸素分圧を下げるのに、非常に有効であることを示している。本実験での系内の平衡酸素分圧 (1500°C) も、用いた窒素中の酸素濃度から考え約 10^{-20} atm 以下になっているものと考えられる。この平衡酸素分圧は Wild らの平衡状態図⁹⁾では、窒化ケイ素の安定領域に入っている。これらのことから、窒素ガス中に炭素が存在することは、前報²⁾において認められた試料の表面の酸素被膜の生成を防ぎ、ケイ素の窒化を進行させるとともに、重量の減少に関連して次節に述べる反応の進行を可能にしているものと考えられる。

4.2 試料中での反応

昇温の過程で約 1400°C 以上で認められた重量の減少について考える。重量の減少は、昇温時には 1400°C 以上で認められたが 1200°C 以上での各温度に長時間保持することにより、既に生じている。これらの重量の減少は、3.4 節における試料中の組成の変化から猪股ら¹⁰⁾及び Messier ら¹¹⁾が報告した以下の反応によることが考えられた。

すなわち、約 1200°C 近辺では、ケイ素の窒化速度が遅いため主として (2) の反応によって重量の減少が進行すると考えられた。また 1500°C 近辺すなわち、ケイ素の窒化が昇温時に終了した段階では、重量の減少は主として (3) 式により進行し SiO(g) と窒化アルミニウムを生成するものと考えられた。(3) 式で生成した窒化アルミニウムは直ちに $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ と反応し 15R-AlN となり、安定したものと思われる。また、40% アルミニウムを添加した試料では、1500°C に 27 時間加熱することによりムライト、O' 相及び X 相が消滅した。これは窒素ガス中の酸素が (1) により CO ガスとして固定されるためムライト、O' 相及び X 相を構成する SiO_2 が SiO(g) として還元されるためと考えられた。したがって図 3 における 40% アルミニウムを添加した試料中で

の重量減少は (3) 式による重量の減少と上述の理由による重量減少が並行して生じているものと考えられた。

4.3 重量の減少速度について

3.4 節の結果から、1500°C における重量減少速度は放物線則に従うものと考えることができよう。しかし、現段階では具体的な律速段階は明らかでない。本実験の場合、重量の減少速度が窒素ガス流速及び成形圧力によって影響を受けることから、成形体内の pore structure は反応の進行にとって、重要な要因であると考えられる。例えば、同一試料の外周部と内部の組成の差を調べると、外周部の方が 15R-AlN の生成量が多いこと、また前報の実験²⁾で、ケイ素の窒化が外周部から同心円状に進行したことは、試料内の通気性が重要であることを示している。このことから、図 9 での 40% アルミニウムを添加した試料で約 12 時間以降でみられた重量の増加は、pore structure の変化に帰することができると考えている。

4.4 炉内の析出物について

熱天びん炉内には二つの位置に析出物が認められた。すなわち、試料の近辺に析出した $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及びそれより約 5 cm 上方に析出した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-SiC}$ の混合物である。これらの析出機構については、以下の反応を考えている¹²⁾。

すなわち、(2)、(3) 式又は silica rich 相の還元により生成した SiO(g) は、炭素管と反応して (5) 式により $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を生成するものと考えた。更に SiO は、(6) により $\beta\text{-SiC}$ を生成し、 $\beta\text{-SiC}$ は (7) 式により $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を生成したものと考えた。

5. ま と め

ケイ砂とアルミニウム粉末の成形体を炭素の存在する窒素ガス中で最高 1500°C まで加熱し、1400°C 以上で重量の減少を認めた。加熱中の重量の変化及び生成相の変化を調べ以下の結果を得た。

(1) 窒素中に存在する炭素は $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}$ の反応により窒素ガス中の酸素分圧を約 10^{-20} atm 以下に下げるとともに、酸素を一酸化炭素として固定する。そのため、アルミナ管を用いた場合生成した酸化被膜は、カーボン管を用いた場合は認められなかった。

(2) 1400°C 以上で認められた重量の減少は、試料中で以下の反応が進行し、 SiO(g) が生成するためと考えられた。

1) ムライト、O' 相及び X 相等の silica rich 相の一酸化炭素による還元。

2) 窒化ケイ素と α -アルミナの反応による SiO(g)

の生成.

(3) 1500°C における重量の減少速度は、放物線則によく適合した. 具体的な律速段階は不明であるが、試料中の pore structure が重量減少速度に、影響をもつことが明らかとなった.

(4) 炭素管の内部には、 α - Si_3N_4 繊維と β - Si_3N_4 及び β - SiC の混合物の析出が認められた. これらは重量の減少に伴って生成した $\text{SiO}(\text{g})$ が、炭素管と以下のように反応し生成したものと考えられた.

文 献

1) S. Umebayashi and K. Kobayashi, *Am. Ceram. Soc.*

Bull., **56**, 578-79 (1977).

2) 梅林正気, 小林和夫, 窯協, **86**, 449-57 (1978).

3) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).

4) R.S. Wagner and W.C. Ellis, *J. Appl. Phys.*, **4**, 89 (1964).

5) H.D. Batha and E.D. Whitney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 365-69 (1973).

6) D.R. Messier and P. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 480-85 (1973).

7) W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **16**, 1 (1927).

8) 木島, “無機材質研究所報告第13号”, 科学技術庁, (1972) p. 8-9.

9) S. Wild, P. Grieveson and K.H. Jack, *Special Ceramics*, **5**, 271-84 (1972).

10) 猪股吉三, 雪野 健, 和田寿璋, 窯協, **84**, 254 (1976).

11) D.R. Messier and G.E. Gazza, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 538-40 (1975).

13) 元井操一郎, 電化, **45**, 181-85 (1977).

論文・Paper

The Composition of Mullite Like Compound Appeared in Si-Al-O-N System

Yoshizo INOMATA, Akira ONO, Yasutoshi HASEGAWA
and Yoshiyuki YAJIMA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Niihari-gun 300-31)

Composition of the mullite like compound (often called as X-phase in Si-Al-O-N system) were studied by the following experiments.

(1) Correspondence between the composition of raw mixture and formed compound after hot-pressing the mixture at 1700°~1820°C.

(2) Analytical results of the X-phase with E.P.M.A. and wet chemical analysis.

(3) Correspondence between X-ray diffraction data collected with a “single” crystal of the X-phase and the analytical results.

From the results of those experiments, it was concluded that the X-phase has very close composition to that proposed by L.J. Gauckler et al., $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$. The atomic ratio, Al/Si was considered to be variable in a range, 1.0~1.8, but the ratio N/O was considered to be in fairly narrow range, 0.17~0.18 at about 1700°C. Typical compositional formula, $\text{Si}_5\text{Al}_7\text{O}_{18}\text{N}_3$ was proposed for the X-phase under fully occupied state.

[Received November 30, 1978]

Si-Al-O-N 系に現れるムライト様化合物の組成

猪股吉三・小野 晃・長谷川安利・矢島 祥行

(科学技術庁 無機材質研究所)

Si-Al-O-N 系に現れるムライト様化合物(この系でしばしば X 相と呼ばれる)の組成を次の実験により検討した.

(1) 原料組成とこれを 1700°~1820°C に加圧焼結して生成した化合物との対応.