論文・Paper

Si-SiO₂ 系混合粉末の窒化により得られる Si₂ON₂ 繊維状組織に及ぼす Si/SiO₂ 比, 添加物 (Mg, Cu) の影響

東 伸 行・山 田 留

(名古屋工業技術試験所)

Si, SiO₂, Mg 及び Cu の配合組成比を変えた混合粉末成形体を窒素中 1470°C まで加熱し重量と体積変化を調べ反応過程を比較検討した。更に組成比の異なる成形体の内部組織及び生成相の検討を行い、次の結果を得た。

(1) 成形体の重量及び体積は Si/SiO₂ モル比により著しく異なる。すなわち、Si/SiO₂=5 と増した粉末成形体の重量及び体積は顕著に増大した。その成形体は表層部から内部にかけて一様にふくらみ、Si₂ON₂ 繊維状組織の生成が認められた。Si/SiO₂=2.2 の成形体内部では、かさ(嵩)の多いマトリックス溶融体が生成し、その周辺の空けき部分には Mg-シリケート系ガラスと Si₂ON₂ の混合相が繊維状に生成した。Si/SiO₂=1 と小さいとき、その内層部はち密な焼結体となった。

(2) 液相に対する窒素溶解量は Si/SiO₂ 比を増すほど増加し、反応温度の上昇及び反応時間の経過とともに増大した。すなわち、Si/SiO₂=5 の Si リッチになった液滴への窒素溶解量は Si/SiO₂=1 のシリカリッチとなるそれに比べて大きい値を示した。

(3) Mg 添加量の少ない場合、成形体内部では微細な繊維状組織が溶融体周りの間げきの随所に認められた。一方、Mg 添加量の多いとき、マトリックス溶融体及び Si-Mg 合金にはそれぞれ Si₂ON₂ 結晶の析出が認められたが、繊維状組織の生成は著しく減少した。

(4) Cu 添加量による生成相への影響は認められない。しかし、Cu 添加量を増したとき成形体はふくらみ Mg-シリケート系ガラスと Si₂ON₂ との混合相とみられる繊維状組織が認められた。

(1980年1月9日受付)

Effects of Si/SiO₂ Molar Ratio and Additives (Mg and Cu) on the Formation of the Si₂ON₂ Fibers Obtained by the Nitridation of Silicon-Silica Powder Compacts

Nobuyuki AZUMA and Tomeru YAMADA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

Mixed powder compacts of Si, SiO₂, Mg and Cu with various compositions were heated up to 1470°C in nitrogen atmosphere.

Detailed examination of the texture and the phases present in the fired compacts revealed the following results.

(1) The weight and the volume increase of the compacts were promoted with the increase of Si/SiO₂ molar ratio. When the Si/SiO₂ ratio was equal to 5.0, uniform swelling of the compacts was recognized associated with the formation of fibrous Si₂ON₂. When the Si/SiO₂ ratio was 2.2, fibrous mixtures of Mg-silicate glass and Si₂ON₂ were formed within the open space around the bulky matrix melts. When the molar ratio of Si/SiO₂ equal unity, the core of the compacts appeared to be dense sintered body.

(2) The solubility of nitrogen gas into the liquid phase increased with the Si/SiO₂ ratio, and also increased with the elevated firing temperature and with the prolonged firing duration.

(3) When a slight amount of Mg-additive was mixed, fine Si_2ON_2 fibers were formed in the open space around the matrix melts. When the amount of Mg-additive was further increased, Si_2ON_2 crystals were grown from the matrix melts and Si-Mg alloy, respectively, and the amount of the fibrous Si_2ON_2 was remarkably decreased.

(4) The variation in the amount of Cu-additive showed little effect on the phases formed during firing. When the amount of Cu-additive increased, the swelling of the compacts was observed and the fibrous mixtures of Mg-silicate glass and Si_2ON_2 were formed.

[Received January 9, 1980]

Key-words : Silicon-Silica powder compact, Swell, Si/SiO₂ molar ratio, Mg and Cu additives, Nitrogen solubility, Si_2ON_2 fiber

1. 緒 言

Si_2ON_2 は窒化物と酸化物を折衷したような化合物であり、耐熱性、耐酸化性に優れた材料である。著者らは、耐熱又は断熱材料として期待される繊維状 Si_2ON_2 の開発を目標に実験を進め、先に Si と SiO₂ に Mg 及び Cu, Fe, Mn, Ni 等を添加した粉末成形体を加熱窒化し、 Si_2ON_2 針状結晶を生成させる方法を見いだした^{1),2)}。その生成過程において Cu の添加量及び反応温度を高め、原料成形体の 30 wt% の割合で繊維状組織を得た³⁾。しかし、生成した Si_2ON_2 繊維状組織はいずれも成形体の表層部のみ密集し生成するが、その内部には固い焼結体が存在する。したがって繊維状組織の生成率を上げるには限界があると考えられた。

本報告は、繊維状組織の収率を更に高めるために前報³⁾とは原料配合比を変えた実験を行い、成形体内部にも繊維状組織を生成させる条件の探索を目的とした。すなわち、Si/SiO₂ 値、Mg 及び Cu の混合比を変えた試料の各加熱温度における重量並びに体積変化を調べ、それらの反応過程を比較検討した。更に配合組成比の異なる窒化物の各種成形体とその内部組織及び生成相についても併せて考察した。

2. 実 験

2.1 原料と加熱処理

Si と Cu の粒度はともに 10~30 μm を用いた。なお SiO₂ は市販特級試薬の粒度 1~30 μm をそのまま用いた。本報では、Mg 粉末 300~700 μm を磁製乳鉢で磨砕後ふるい分け、粒度を細かくそろえた 74~149 μm と

し実験の都度調製した。試料の配合は表 1 に示すように SiO₂ に対し Si, Mg, Cu のモル比を変えて混合した。なお、試料 S-2 は前報³⁾と同じ組成とした。試料の成形及び図 1~図 4 中にあわせ示す加熱温度条件は前報³⁾と同様とした。すなわち、乾粉のまま成形した 7 mm ϕ $\times$ 約 10 mm h の圧粉体を窒素ふん囲気中 1470°C に到達させた。その際、試料は 1200°, 1400°, 1430°, 1450°, 1470°C 到達直後、また 1470°C においては 1/6, 1/2, 1, 2, 3 h の各時間保持後直ちに低温度に移し放冷後引き出し、各粉末成形体の加熱による変化を調べた。

2.2 試料の加熱による重量及び体積変化の測定

試料の重量及び体積変化の測定は前報³⁾同様に行った。重量は試料の反応前後の重量を量り変化率を求めた。体積の測定には 3 mm ϕ $\times$ 約 5 mm h の圧粉成形体を用いて行った。反応処理後の試料の体積はいずれも 5 wt% のパラフィン溶液を溶かしたトルエン溶液を吹き付けた後アルキメデス法で求めた。

2.3 液相中の窒素量の測定

Si/SiO₂ 比を変えた成形体内部の液相の生成過程における窒素溶解量を測定した。試料粉末 50 mg をニッケル製のつばに量りとり水酸化ナトリウム約 5 g 加えてニッケル製反応容器中で 500°~600°C に加熱、試料を分解する。窒化ケイ素はアルカリに溶解しアンモニアを発生する⁴⁾。流出するアンモニアは 0.1 N 塩酸標準溶液中に導き吸収させ、アリザリン S を指示薬として 0.1 N 水酸化ナトリウム標準溶液で逆滴定し液相中の窒素溶解量を求めた。

2.4 成形体の内部組織と生成相

表 1 より SiO₂ を基に Si, Mg, Cu のモル比を変えた粉末成形体を 1470°C, 3 h 加熱窒化し試料とした。試料はすべてエポキシ系接着剤 (アラルダイト) にて固化した。かさの大きくなる試料は先にシアノアクリレート接着剤 (アロンアルファ 201) を含浸、一夜放置後アラルダイトにて固化、薄片とし偏光顕微鏡で内部組織を観察した。なお、生成相を検討する試料は成形体の表層部をはく離除去し、元の成形体の 1/4 重量とした中心部のみを微粉砕し粉末 X 線を行い検出された鉱物について回折

Table 1. Sample conditions.

Sample No.	Starting composition (mole ratio)			
	Si	SiO ₂	Mg	Cu
S-1 (a)	1	1	0.3	0.006
S-2 (b)	2.2	1	0.3	0.006
S-3 (c)	5	1	0.3	0.006
M-1 (d)	2.2	1	0.1	0.006
M-2 (e)	2.2	1	0.6	0.006
C-1 (f)	2.2	1	0.3	0.001
C-2 (g)	2.2	1	0.3	0.012

は少なく、1470°C、0.5 h 保持でピークを示すがその後減少した。体積変化も M-2 の方が早くから始まるが 1470°C、3 h では M-1 とほぼ同じ値となる。

Cu 添加の少ない C-1 では反応の始まりは遅く重量変化は少ない。体積変化も他試料と比較し際立って少な

く、1470°C に到達後すぐに一定値を示した。Cu 添加の多い C-2 の重量は 1470°C、1 h 保持まで速やかに増加するが、それ以降は一転して減少する。体積は Cu 添加量の増加とともに増大の傾向を示した。

3.2 成形体内部の生成相

図 5 に Si/SiO₂ 比を 1, 2.2, 5 と変え、1470°C、3 h に昇温保持した成形体内部の粉末 X 線回折パターンを示した。Si/SiO₂=1 ではクリストバライト、頑火輝石などシリケート相のほか、 α -石英と Si が残留し、 α -及び β -Si₃N₄ と Si₂ON₂ の回折線が認められた。この場合、Si₂ON₂ の回折強度は弱くブロードとなっている。Si/SiO₂=2.2 ではシリケート相は消滅し、Si₂ON₂ の回折強度は増加した。そのほか α -石英と多くの Si が残留し、 α -及び β -Si₃N₄ が認められた。Si/SiO₂=5 では Si/SiO₂ 比が Si₂ON₂ の生成反応に対応する値の 3 より Si 量が多くなるため α -石英は消滅するが、過剰の Si と Si₂ON₂、 α -及び β -Si₃N₄ の回折線が認められた。

図 6 に Si/SiO₂ 比を 2.2 の一定とし、Mg と Cu の混合比を変えた試片の粉末 X 線パターンを示した。M-1

Fig. 4. Volume change of various powder compacts by the heat treatment.

Si/SiO₂=2.2

- : Mg 0.1 Cu 0.006 (M-1) ● : Mg 0.6 Cu 0.006 (M-2)
◆ : Mg 0.3 Cu 0.001 (C-1) ◆ : Mg 0.3 Cu 0.012 (C-2)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the fired compacts (inner part) prepared with different conditions.

O : Si₂ON₂, α -S : α -Si₃N₄, β -S : β -Si₃N₄

S : Si, Q : α -quartz, C : Cristobalite

E : Enstatite

(a) S-1 (Si/SiO₂=1)

(b) S-2 (Si/SiO₂=2.2)

(c) S-3 (Si/SiO₂=5)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of fired compacts (inner part) prepared with different conditions.

O : Si₂ON₂, α -S : α -Si₃N₄, β -S : β -Si₃N₄

S : Si, α -Q : α -quartz, C : Cristobalite

E : Enstatite

(d) M-1 Si/SiO₂=2.2 { Mg 0.1
Cu 0.006

(e) M-2 Si/SiO₂=2.2 { Mg 0.6
Cu 0.006

(f) C-1 Si/SiO₂=2.2 { Mg 0.3
Cu 0.001

(g) C-2 Si/SiO₂=2.2 { Mg 0.3
Cu 0.012

ではわずかなクリストパライトと多くの Si が残留し、 α -及び β - Si_3N_4 と Si_2ON_2 の回折線が認められた。M-2 では Si_2ON_2 の強い回折線と Si のみわずかに認められた。C-1 と C-2 の場合、Cu 添加量と生成相に関係はなく Si_2ON_2 と α -及び β - Si_3N_4 が Si、 α -石英とともに認められた。

3.3 成形体の内部組織

Si/SiO₂ 比, Mg 及び Cu の混合比を変えて 1470°C, 3h 保持後の成形体中心部の組織を顕微鏡薄片で観察し、図 7 (a)~(e) に例示した。なお、試料 C-1, C-2 は結晶組織に著しい特徴が認められないため写真は割愛した。S-1(a) ではシリケート相と未反応 Si と α -石英が密な組織を形成し、微細な Si_2ON_2 の析出が層状に認められた。S-2(b) ではかさの多いマトリックス溶融体が分散して生成し、その周辺、つまり通気空げき部には半溶融の乱れた繊維状組織が多く観察された。S-3(c) では Si_2ON_2 繊維状組織はところどころに溶融体を伴って観察された。M-1(d) では短い繊維状組織と直交ニコル下で黒く未反応の集合体が認められる。M-2(e) のマトリックス中には Si_2ON_2 の結晶の析出が認められる。一方、塊状の Si-Mg 合金より太く短い Si_2ON_2 結晶の析

出が観察され、繊維状組織の生成は少ない。C-1 の場合、 Si_2ON_2 微結晶がガラス相に分散して認められる。C-2 の場合にはガラス相を多く伴った半溶融の Si_2ON_2 繊維状組織がマトリックス溶融体とともに観察された。

3.4 液相への窒素溶解量

表 2 に Si/SiO₂ 比を変え 1450°, 1470° 及び 1470°C, 15 min 加熱保持の過程で液相に溶解する窒素の測定値を示した。液相への窒素溶解量は Si/SiO₂ 値の増すほど多くなり、反応温度の上昇と反応時間の経過に伴いその相違は顕著となる。

3.5 繊維状組織の生成状態

Si/SiO₂ 比, Mg 及び Cu の混合比を変え、窒素中 1470°C, 3h 加熱後に成形体表層部に得られる長い針状あるいは短い繊維状を示す結晶の長さ成形体に対する

Table 2. Solubilities of nitrogen in liquid phase.

Sample No.	Si/SiO ₂ value	1450°C	1470°C Wt (%)	(15min) 1470°C
S-1	1	1.04	1.05	1.43
S-2	2.2	1.42	1.57	3.43
S-3	5	1.49	1.85	5.00

Fig. 7. Optical microphotograph of the thin-section of the fired compacts (crossed nicols), heat treated at 1470°C for 3h.

O: Si_2ON_2 , M: Mg-Si alloy, Q: α -quartz
S: Si, A: Matrix melt, U: Unreaction part
(a) S-1 (Si/SiO₂=1)
(b) S-2 (Si/SiO₂=2.2)
(c) S-3 (Si/SiO₂=5)
(d) M-1 (Si/SiO₂=2.2, Mg=0.1, Cu=0.006)
(e) M-2 (Si/SiO₂=2.2, Mg=0.6, Cu=0.006)

Table 3. Results of fiber size and yield.

Sample No.	Maximum of needle crystal length (mm)	Fibers yield for fired compacts (Wt %)
S-1 (a)	2-3	20
S-2 (b)	2-3	30
S-3 (c)	1	95
M-1 (d)	1	85
M-2 (e)	1-1.5	35
C-1 (f)	0.03-0.05	15
C-2 (g)	1-1.5	25

繊維状組織の生成割合を表3に示した。S-1及びS-2試料の表層部には2~3mm程度の針状結晶が繊維状組織とともに観察された。また、M-2、C-1及びC-2試料の表層部にも前の二者に比べ短い針状及び繊維状組織が認められた。しかし、それらの成形体の表層部と内部の組織には相違が認められた。すなわち、S-1とC-1試料の内層部はかろうじて粉碎できる程度に固い焼結体となっているが、S-2、M-2試料の内層部分は多孔質となり、C-2試料では虫ピンを優に貫通し得る程度となる。S-3、M-1試料の場合には表層部に比べ中心部の繊維状結晶は短くなり溶融体を伴う傾向はあったが、成形体全体にわたって同様な繊維状組織の生成が認められた。

4. 考 察

Si-SiO₂系粉末成形体からSi₂ON₂を生成するには以下の反応⁹⁾によることが考えられた。

すなわち、(1)式により生成したSiO(g)は(2)式でN₂とともにSiメルトと反応してSi₂ON₂を生成すると考えられる。鈴木ら⁹⁾はケイ素とケイ酸の各種モル比に調整した圧粉体を窒化し、Si/SiO₂比が1ではクリストバライト、Si/SiO₂比が理論値の3では酸窒化ケイ素の生成が著しくなると報告した。また、Colquhounら⁷⁾の1350°CにおけるSi-N-O系の平衡状態図、更に猪股ら⁸⁾の1630~1730°Cの温度域におけるSi-N₂-O₂系の安定相はともに酸素分圧の上昇につれてSi(Si₃N₄)→Si₂ON₂→SiO₂へと変化すると述べられている。本実験では、出発原料組成のうちSi/SiO₂比に関連し生成するとみられるSiO(g)とSiよりなるメルトとのバランスにより成形体内部の生成相が替って現れることが予想された。また、窒素ふん囲気中の酸素導入にはSi原料にSiO₂を添加することにより行い得る⁹⁾といわれており、本実験においてSi/SiO₂比を変えたとき反応系における酸素分圧が変化し、成形体の生成相及び内部組織も変わり得ると考えられた。

Si/SiO₂=1の場合、反応(1)式の段階でSiOの揮発は盛んとなり反応系外に飛散する。一方、成形体内部に

発生したSiOはSi、SiO₂粒子の周辺に生成したMg-Cu-Siからなる低融点のマグネシウムシリケート液相(以下にm.s.系液相と記す)に溶け込みクリストバライト、頑火輝石相として析出し、未反応Siとα-石英、更にSi₂ON₂、α-及びβ-Si₃N₄とともに密な組織(図7(a))を形成する。これと同様にシリカリッチなMg含有ガラスメルトは結晶化してクリストバライト、頑火輝石とともにSi₂ON₂あるいはSi₃N₄の析出が猪股ら¹⁰⁾により述べられている。そこでSi/SiO₂=1の成形体内部組織の生成過程を推測すると図1の重量変化から1470°C、2h保持後より急激な減少が認められ、また、図2の体積増加はS-2、S-3の場合に比べ遅く現れ、かつ小さい。これらの現象は、反応の開始とともに速やかに形成されるシリカリッチな液相を通してSi-SiO₂反応が行われるためSiOの揮発挙動は遅く現れる。更に成形体内部ではSi、SiO₂粒子間に満たされたシリカリッチな液相はシリケート相に変化し、焼結も進行するであろう。このため成形体内部へのN₂の侵入は妨げられ、Si₂ON₂繊維状組織の生成は抑制されると考えられた。

Si/SiO₂=2.2では、Si/SiO₂=1の場合よりSiOの生成は少ないが成形体内部ではm.s.系液相に溶け込むとみられる。

したがって、その液相を介したSi-SiO₂反応は1470°C保持後の重量及び体積変化の挙動より幾分抑制されるものと考えられる。また、同様に液相に対する窒素の溶解度も成形体内部組織の形成に大きな影響を与えると考えられた。図7(b)から成形体内部ではかさ(嵩)の多いマトリックス溶融体がところどころに存在し、その周辺の通気空げき部分には半溶融の繊維状組織が生成した。モル比2.2の場合Si、SiO₂粒子は成形体内部でm.s.系液相と反応しマトリックス溶融体となるがSiOにより発泡し溶融体の空げき部分が增多するため窒素は流通しやすくなると思われる。その結果、溶融体の通気空げき部分に面したSi濃度の少ない組成領域の液滴にSiOとN₂が溶け込み生成したとみられる酸窒化ケイ素とMg-シリケート系ガラスの混合相、つまりマトリックス溶融体とSi₂ON₂繊維状組織との“中間体”と考えることができよう。なお、成形体の中心部では塊状溶融体の割合が多くなる傾向が認められる。図5(b)に示すX線回折図よりSiは(a)、(c)に比べ強い回折線が検出されたが、Siは小球体となりMg-シリケート組成の皮膜あるいはSi₂ON₂の析出などにより包み込まれ残留したためと考えられた。Si/SiO₂=2.2の場合、同条件ながら成形体の体積は前報⁹⁾の2倍から本報では5倍へと増大しその内部は3.5節に述べた溶融体の周りに繊維状組織の分散した多孔質な組織が得られた。その理由として本報ではMg粒度を細かくそろえたため反応性が向上し、Mg-Cu-Siの様な液相反応が進行したためと考えられた。

Si/SiO₂=5 の 1470°C 到達時の成形体内部では、Si の小球体とシリカリッチな溶融体が認められるが反応の経過とともにマトリックス溶融体が形成され、溶融体表面部の液滴から Si₂ON₂ 繊維状組織がランダムに突き出すように生長する。溶融体の体積は反応時間に対応して次第に消費され小さくなりその数も減少する。これは溶融体表面部より一部 SiO が揮発するが、溶融体内部においては Si₂ON₂ の生成により随所に SiO を導く空けきができ、その部分より SiO は溶融体表面の液滴にまで供給され、溶解-析出過程を経て繊維状組織が生長すると考えられる。なお、残存する溶融体内部に黒く Si が認められるがこれは Si が冷却の過程で析出したためと考えられた。Si/SiO₂=5 の Si-SiO₂ 反応は、1430°C 付近より 1470°C、1 h まで盛んとなり、成形体の重量と体積はほぼ一致して増加し、Si/SiO₂=1 及び 2.2 と比較して著しく増大した。このことは成形体表面部と内部ともに一様な反応が起こっていることを示唆するものである。更に引き続き重量が増加現象を示すのは Si₂ON₂ より比重の大きい α -及び β -Si₃N₄ の生成のためと考えられた。

Mg 添加が少ない (M-1) 場合にはクリストパライトの部分的な析出と一方では Si 過剰の液滴から生成したとみられる微細な繊維状組織が溶融体の空けきの随所に認められる (図 7 (d))。これは m.s. 系液相の生成が少ないため Si-SiO₂ 反応が不均一となる反面、Si-SiO₂-N₂ の緩やかな反応の行われたことが重量変化の挙動からも推測された。

Mg 添加を多く (M-2) すると重量変化にみられるように反応開始は低温側に移行し、SiO の逸散によるとみられる減少が観測された。成形体内部のマトリックス溶融体の全面に Si₂ON₂ の析出がみられ (図 7 (e))、また X 線回折結果からも Si₂ON₂ の強い回折線が認められた (図 6 (e))。これは液相反応の証拠を示している。しかし、一方では塊状の Si-Mg 合金の周囲には太く短い Si₂ON₂ 結晶が観察されている。

これは Mg 量の多い Si-Mg 合金と Cu の 3 成分より溶解作用が低温度で急速に進み塊状に形成された合金より析出したとみられる。したがって、シリカリッチ溶融体と低融点合金の残存にみられる不均一な反応の進行が暗示される。以上の結果から、Mg 量の多い場合、低融点液相の生成に伴う急激な Si-SiO₂ 反応と、Si-Mg 合金の形成による反応の不均一のため Si₂ON₂ 繊維状組織の生成は少なかったものとみられる。

Cu は Mg と反応して低融点合金を形成する⁹⁾ため Cu 単独では効果的に作用しない。元井ら¹⁰⁾によるシリカの炭素還元窒化の際 Cu の顕著な触媒作用は認められていない。Cu 添加の多い (C-2) 成形体の 1470°C、1 h 以降の急激な重量減少は、Cu-m.s. 系組成の液相を介した

Si-SiO₂ 反応の遅延に伴う SiO の揮発挙動のためと考えられる。体積の増加は M-2 と同様に観察され、その内層部には半溶融の曲がりくねった繊維状組織がマトリックス溶融体とともに認められた。この繊維状組織の詳細について明らかではないが、Cu 量の多い Mg-シリケート系ガラスと Si₂ON₂ との混合相と考えられる。

高温の N₂ ふん囲気で加熱した液相とガラスメルトは冷却したとき、ともに N₂ を含有する¹²⁾。そこで Si/SiO₂ 比を変えた試料について液相の生成過程における窒素の溶解度を測定し、その相違を比較検討した。その結果、液相への窒素溶解量は Si/SiO₂ 値が大きくなるほど増大し、反応温度の上昇及び反応時間の経過に対応して増加した。Mulfinger¹³⁾ は、ガラスメルト中に 3 wt% の炭素を加えたときの窒素溶解量は酸素ふん囲気中のガラスメルトに対して 4 けた以上、N₂+H₂ 混合ふん囲気中のそれに比べて 2 けた以上の値を報告した。このことはガラスメルト中に固相の炭素 (還元剤) が存在すると窒素溶解度の増すことを示唆している。

本実験の結果によれば、Si/SiO₂=5 における Si 過剰な組成のマトリックス溶融体上に形成される Si リッチになった液滴への窒素溶解量は、Si/SiO₂=1 の m.s. 系液相に SiO が過剰に溶解込みシリカリッチとなった液滴のそれに比べて上述と同様に増大することが裏付けられた。

以上を総合すると Si/SiO₂=5 と Si を過剰に添加したとき、成形体はよくふくらみ、その内部においても分散した溶融体上の液滴に SiO 及び N₂ が効果的に溶解込み Si₂ON₂ 繊維状組織が生成すると考察された。

5. 総 括

Si, SiO₂, Mg 及び Cu の配合組成比を変えた混合粉末の成形体を窒素中 1470°C に加熱し重量と体積変化を調べ反応過程を比較検討した。更に組成比の異なる成形体の内部組織及び生成相の検討を行い、次の結果を得た。

(1) 成形体の重量及び体積は Si/SiO₂ 比により著しく異なる。なかでも Si/SiO₂=5 と増したとき、粉末成形体の重量及び体積には顕著な増大が認められた。そのとき成形体は表面部から内部にかけて一様にふくらみ、Si₂ON₂ 繊維状組織の生成が認められた。一方、Si/SiO₂=1 と小さいときには粉末成形体の重量は減少し、体積変化も少なくその内層部は密な焼結体となった。

(2) Si/SiO₂=2.2 の成形体内部では、かさの多いマトリックス溶融体が生成し、その周辺の通気空けき部分には Mg-シリケート系ガラスと Si₂ON₂ の混合相が繊維状に生成した。

(3) 液相に対する窒素溶解量は Si/SiO₂ 値を増すほど多くなり反応温度の上昇及び反応時間の経過とともに

増大した。すなわち、 $\text{Si}/\text{SiO}_2=5$ ではマトリックス上の Si リッチになった液滴への窒素溶解量は大きな値が得られた。これに対し $\text{Si}/\text{SiO}_2=1$ では m.s. 系液相は速やかにシリカリッチとなるため窒素溶解量は少なく、次第にシリケート相が形成されるため成形体内部への窒化は充分に進行しなかった。

(4) Mg 添加量を少なくすると成形体内部の溶融体周りの空げき部分には微細な繊維状組織が認められた。Mg の添加量を多くするとマトリックス溶融体には Si_2ON_2 結晶の析出が認められ、一方では Si-Mg 合金より析出した Si_2ON_2 結晶が観察されたが繊維状組織の生成は少なかった。

(5) Cu 添加量に起因する生成相への影響は認められない。しかし、Cu 添加量を増したとき成形体はふくらみ Cu-Mg-シリケート系ガラスと Si_2ON_2 との混合相とみられる曲がりくねった繊維状組織が認められた。

謝 辞 本研究に対し助言をいただいた当所、奥田博第5部長に厚く感謝します。

文 献

- 1) 東 伸行, 山田 留, 林 宏, 窯協, **86**, 20-27 (1978).
- 2) 東 伸行, 山田 留, 林 宏, 日本特許, 昭 54-951279.
- 3) 東 伸行, 山田 留, 桑原千三, 窯協, **86**, 547-54 (1978).
- 4) 成田貴一, 日化, **79**, 1964-66 (1958).
- 5) I.Ya. Guzuman et al., *Ogneupory*, **35** [3] 41-46 (1970).
- 6) 鈴木弘茂, 保坂卓男, 窯協, **75**, 111-19 (1967).
- 7) I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson and K.H. Jack, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 207-27 (1973).
- 8) 猪股吉三, 窯協, **82**, 522-26 (1974).
- 9) 上垣外修己, 豊田中研 R & D レビュー, **12**, 34-60 (1977).
- 10) 猪股吉三, 長谷川安利, 松山辰夫, 窯協, **85**, 29-31 (1977).
- 11) 元井操一郎, 佐々木伸一, 窯協, **85**, 537-42 (1977).
- 12) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1145-58 (1976).
- 13) H.O. Mulfinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 462-67 (1966).