β' -サイアロン加圧焼結体の酸化挙動

長谷川安利・広田和士・山根典子*・三友 護・鈴木弘茂**

(無機材質研究所
*東京都立工業技術センター 無機化学部
**東京工業大学 原子炉工学研究所)

$z=1\sim 4$ の β' -サイアロン加圧焼結体及び $z=2$ の常圧焼結 (SiO ガス分圧制御) サイアロンを市販の Si_3N_4 , SiO_2 , AlN 粉末で作製した。サイアロンの密度は 2.853 ($z=1$), 3.108 ($z=2$), 2.980 ($z=2$, RS), 3.095 ($z=3$) 及び 3.110 g/ml ($z=4$) であった。試料は 1200° 及び 1300°C の温度で、酸素ふん囲気中で 720 時間 (30 日) 酸化を行った後、重量増, X線回折, EPMA, SEM 及び光学顕微鏡で測定した。酸化による主成物はムライト及びクリストバライトで、焼結体内部気泡及び表面の酸化 (第 1 段階) を経て、比較的密な酸化膜面を形成する (第 2 段階)。重量増は第 1, 第 2 段階とも (時間)^{1/2} に比例して増加し、第 1, 第 2 段階の変節点は 168 時間 (7 日) 近辺に認められる。各段階における酸化割合は、酸化温度の上昇とともに増加する。重量増の順序は $\beta_1' > \beta_2' > \beta_3' > \beta_4'$ となり、反対に酸化膜厚は $\beta_1' < \beta_2' < \beta_3' < \beta_4'$ となる。

(1980 年 8 月 8 日受付)

Oxidation Behavior of Hot-pressed Sialon

Yasutoshi T. HASEGAWA, Kazushi HIROTA, Tsuneko YAMANE*,
Mamoru MITOMO and Hiroshige SUZUKI**

(National Institute for Researches in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun 305
*Department of Inorganic Chemistry, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center
**Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology)

Hot-pressed β' -sialon ($z=1\sim 4$) and reaction sintered β'_2 "balanced" sialon were prepared from commercial grade Si_3N_4 , SiO_2 and AlN powder. Densities of sialon were 2.853 ($z=1$), 3.108 ($z=2$), 2.980 ($z=2$, RS), 3.095 ($z=3$) and 3.110 g/ml ($z=4$). Specimens were oxidized in dry oxygen at temperature 1200° and 1300°C for up to 720 h (30 d), and characterized by measurements of weight gain, X-ray diffraction, EPMA, SEM and microscopy. The main oxidation products were mullite and cristobalite which formed around internal pores and surface (stage 1), and eventually as a relative dense oxidized layer (stage 2). The weight gain in each stage is proportional to (time)^{1/2} and erratic point between stage 1 and stage 2 appear at about 168 h (7 d). The rate of oxidation in each stage increases with increasing temperature. The weight gain of oxidized samples are as follows:

$$\beta_1' > \beta_2' > \beta_3' > \beta_4'$$

But the mean thickness of oxidized layer, as contrasted with the weight gain, are as follows:

$$\beta_1' < \beta_2' < \beta_3' < \beta_4'$$

[Received August 8, 1980]

Key-words : Sialon, Hot-pressing (RS $z=2$), Oxidation, Mullite, Oxidized layer

1. 緒 言

Si, Al, O 及び N の 4 成分から成る化合物, 固溶体は 1972 年に日本及び英国で、ほとんど同時に独立に研究発表され^{1),2)}, 以後サイアロン (sialon) と称されている³⁾。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の相図において^{4)~6)}, β' -sialon は Si_3N_4 と $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ を結ぶ線上

にあり, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 構造に Al, O 原子が固溶した物質である。サイアロンは優れた機械的, 熱的性質をもっており, また耐化学性も良好であり, Si_3N_4 , SiC 等とともに高温耐熱材料として今後の発展が期待されている物質である。またサイアロンは焼結助剤を添加しないで、比較的容易に高密度焼結体が得られる。最近では常圧焼結

(RS) でも SiO ガス分圧制御法によって極めて優れた特性(≡真比重)をもつサイアロンが得られるようになった^{9),10)}。しかしながらサイアロンの酸化に関する系統的かつ長期にわたる研究は現在のところほとんどなく、また酸化時間も比較的短い^{11)~14)}。

著者らは、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2$ 系サイアロン加圧焼結体 β' ($z=1\sim4$) 及び常圧焼結によって得られた $z=2$ のサイアロン供試体について、純酸素ふん囲気中で 24 時間 (1 d) から 720 時間 (30 d) にわたる酸化実験を行い、酸化による重量増と酸化膜の関係、酸化生成物及び酸化膜の性状について研究し、酸化の機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 原料

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は前報で記述した^{15),16)}、AME 社 (Advanced Materials Eng.) 製を、窒化アルミニウム (AlN) は東京芝浦電気社製 (Al 65.0, N 32.3, O 1.42, Si 0.13, Fe 0.14 wt%) を、ケイ素 (SiO_2) は和光純薬社製沈降製無水ケイ酸 (特級品) を使用した。出発原料の混合、粉碎は高純度めのう製ボールミルで各 1 時間行った。本酸化実験で用いた組成は下記反応式¹⁷⁾において、 $z=1, 2, 3, 4$ とした。混合、粉碎時のめのう製ボールミルからのシリカの混入はあらかじめブランクテストにより考慮してあり、混合、粉碎後の組成が所定のサイアロンになるようにした。

表 1 に混合組成を示した。

2.2 ホットプレス

上記で調製した混合粉末約 40 g をひょう量し、BN で被覆した内径 50 mmφ の黒鉛型に入れ、 N_2 ふん囲気中で 200 kg/cm² の圧力下で 1750°C に 1 時間保持し、 β' -サイアロンの加圧焼結体を得た。

Table 1. The mixing ratio of starting powder.

z	$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$	Si_3N_4	AlN	SiO_2 (mol)
1	$\text{Si}_5\text{Al}_1\text{O}_1\text{N}_7$	3	2	1
2	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$	2	4	2
3	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	1	6	3
4	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	0	8	4

Table 2. Bulk densities and porosities in sintered sialon.

z	bulk density d _{cal} ⁹⁾ (g/cm ³)	porosity (%)
1	2.853	9.46
2	3.108	0.13
2(R.S.)	2.980	4.24
3	3.095	-
4	3.110	3.045

2.3 焼結体の切断、研磨

加圧焼結後、試料を取り出し、#150 及び #600 のダイヤモンドホイールにて両面研磨し、厚みを約 1 mm とした。正確に寸法測定し、かさ比重の測定結果及び気孔率を表 2 に示した (表の中で $z=2$ のサイアロン (RS) は 1800°C, 1.4 時間, SiO ガス分圧制御下で常圧焼結したものを所定のサイズに切断、研磨したものである)。次いでダイヤモンドブレードで 10×10 mm のサイズに切断し、10×10×1 mm の供試体を製作した。各面を更に #1000 及び #2000 の SiC 粉末で研磨した後、アセトン及びアルコールにて超音波洗浄後、マイクロメーターで供試体のサイズを測定し、次いで減圧乾燥機で 80°C, 24 時間乾燥後、マイクロバランスで ±0.00001 g の精度でひょう量した。

2.4 酸化

高純度アルミナボートに、それぞれ計量した試料をのせ、SiC 加熱炉中のアルミナ反応管中にそう入し、乾燥した純酸素を 300 ml/min で流しながら、1200° 及び 1300°C に加熱、恒温に保持し、所定の時間 (24, 72, 168, 360 及び 720 h) 酸化した後、試料を取り出し、室温に冷却後マイクロバランスによる重量測定、X線回折による試料表面に生成した酸化膜の鉱物同定、次いで SEM による酸化膜表面及び破断面の性状観察後、試料をダイヤモンドカッターにより切断し、切断面を研磨した後光学顕微鏡による切断面 (特に酸化膜) の観察、次いで EPMA による酸化膜内の不純物分布を測定することによって、酸化膜厚を計測した。

$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ の $z=1, 2, 3, 4$ に相当する焼結体をそれぞれ $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3, \beta'_4$ とする。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸化による重量増及び酸化膜厚

図 1 に 1200°C, 図 2 に 1300°C における 24~720 h の酸化時間による重量増 (mg/cm²) を示した。1200° 及び 1300°C のいずれも重量増は β'_4 から β'_1 の順にしたがって増加している。特に β'_1 の重量増は β'_2 及び β'_3 に比し、増加量が大きい。

Fig. 1. Weight gain curves vs. oxidation time at 1200°C in dry oxygen.

一般に酸化による重量増は放物線則に従うとされる。

$$W^2 = K_p \cdot t \quad (2)$$

ただし、 K_p ：定数、 W ：酸化による重量増、 t ：酸化時間として、 $W-(t)^{1/2}$ の関係を図 3, 4 に示した。1200°C 及び 1300°C のいずれの場合も、酸化が単一拡散による律速でないことを示し、第 1 段階、第 2 段階（図の stage 1, stage 2）と区別して考えられる。第 1 段階は 1200°C 及び 1300°C のいずれの酸化も、酸化時間が 7 d 近辺、以後は第 2 段階といえる。第 1 段階では酸化による重量増が比較的多く、第 2 段階では微増である。従来

Fig. 2. Weight gain curves vs. oxidation time at 1300°C in dry oxygen.

Fig. 3. Weight gain vs. (oxidation time)^{1/2} at 1200°C in dry oxygen.

Fig. 4. Weight gain vs. (oxidation time)^{1/2} at 1300°C in dry oxygen.

の酸化に関する報告では、酸化の初期段階として急速な重量増があり、1200°C～1400°C 酸化時には 15～60 min 近辺に存在する¹⁴⁾とあるが、本研究では測定時間の関係から、この初期段階における重量増は無視した。第 1 段階、第 2 段階という“erratic”な酸化挙動に関しては前報¹⁶⁾にて記述したが、本研究にても同じ挙動が観察される。これは酸化が単一な拡散機構で進行しないことを意味している。第 1 段階と第 2 段階の酸化機構に関しては、SEM による酸化膜の表面、断面等の酸化時間による変化の観察及び光学顕微鏡による切断面の観察等によった考察を後述する。

酸化による酸化膜の生成時には、焼結体中の結晶粒界に存在する不純物が酸化膜に集積することは前述した^{15), 16)}。この不純物の集積を EPMA で測定することによって、容易に酸化膜の厚みを測定することが可能である。図 5, 6 にその測定結果を示す。重量増とは逆に、酸化温度 1200°C 及び 1300°C の場合において β_1' から β_4' の順に膜厚は増加している。この現象は次に示す酸

Fig. 5. Mean thickness of oxidized layer in β' -sialon (at 1200°C in dry oxygen) measured by EPMA.

Fig. 6. Mean thickness of oxidized layer in β' -sialon (at 1300°C in dry oxygen) measured by EPMA.

化反応式によって容易に理解できる(表3参照). 酸化によって生成するのが, ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), シリカ (SiO_2) 及び N_2 として, 反応式中のAからEまでの係数計算結果を表3に示した. $z=1\sim4$ までサイアロンの式量はほとんど一定であるから, 酸化前のサイアロン ($z=1\sim4$) のモル数を一定とし, 酸化によって生成したムライト及びシリカの生成重量を酸化膜重量として, 酸化による単位体積当たりの重量増 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \times 10\ \mu\text{m}$) 及び膜厚 ($\mu\text{m}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$) の計算結果を併記した.

実験結果と比較すると, 酸化による重量増の場合, β_1' は β_4' の1.529倍(計算値), 30d酸化の実測値は 1200°C で5.929倍, 1300°C で11.25倍となり, 実測値は計算値に比し, はるかに大きい. これの主たる原因の一つとして, 供試体の気孔率が考えられる. 初期酸化(図3, 4のstage 1)においては表面酸化と並行して, 焼結体内部に拡散した O_2 又は O^{2-} による内部気孔内表面の酸化が同時進行し, 見掛けの重量増加に寄与している. 図3, 4に示したstage 1の領域が, 焼結体内部気孔の同時酸化を意味し, stage 2では表面酸化のみの現象と考えれば, このギャップは説明できよう. β_1' から β_4' に至る酸化による重量増の結果は, Singhal らの酸化実験とも一致している¹¹⁾.

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の酸化膜厚¹⁵⁾, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ の酸化膜厚¹⁶⁾ に比し, サイアロンの酸化膜厚は, 最も厚い酸化膜厚をもつ β_2' (RS) で比較しても, 30d, 1300°C において $1/2\sim1/3$ 程度であり, 酸化による重量増とともに耐酸化性は優れている.

3.2 酸化生成物

表4にX線回折による試料表面に生成した酸化膜の生成物の同定結果と酸化温度と時間との関係を図7にムライト及びクリストパライトのX線回折ピークの比較強度と酸化時間, 温度についての

結果を示した. 表4の 1200°C の項に酸化前の供試体のX線回折結果を併記した. β_1' 加圧焼結体は未反応の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を若干量含むが, β_2' (痕跡程度の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を含む) から β_4' までの加圧焼結体はX線回折からもほぼ単相と考えられる.

Table 3. Oxidation reaction of sintered β' -sialon.

$$\text{A} \cdot (\text{Si}_{6-2} \cdot \text{Al}_z \cdot \text{O}_2 \cdot \text{N}_{8-2}) + \text{B} \cdot \text{O}_2 = \text{C} \cdot (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{D} \cdot \text{SiO}_2 + \text{E} \cdot \text{N}_2 \quad (3)$$

z	A	B	C	D	E (mol)	m.w. of sialon	weight gain ($\text{mg}/\text{cm}^2 \times 10\ \mu\text{m}$)	thickness ($\mu\text{m}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$)
1	12	71	2	64	42	281.5	0.572	17.48
2	12	54	4	40	36	282.4	0.459	21.79
3	12	45	6	24	30	279.3	0.421	23.75
4	12	36	8	8	24	280.2	0.374	26.74

Table 4. Minerals detected by X-ray diffraction on the surface of oxidized sample.

1) Oxidized at 1200°C

sample	time(d)	β -silicon nitride	mullite	cristobalite	X-phase	sialon
β_1'	0	VW	-	-	-	VS
	1	VW	Tr.	VW	-	VS
	3	VW	Tr.	W	-	VS
	7	VW	Tr.	W	-	S
	15	VW	VW	M	-	S
	30	VW	VW	M	-	M
β_2'	0	Tr.	-	-	-	VS
	1	Tr.	Tr.	-	-	VS
	3	Tr.	VW	-	-	VS
	7	Tr.	VW	Tr.	-	VS
	15	Tr.	VW	VW	-	VS
	30	Tr.	VW	VW	-	VS
β_3'	0	-	-	-	Tr.	VS
	1	-	VW	-	Tr.	VS
	3	-	VW	-	Tr.	VS
	7	-	VW	-	Tr.	VS
	15	-	VW	Tr.	Tr.	VS
	30	-	W	Tr.	Tr.	VS
β_4'	0	-	-	-	Tr.	VS
	1	-	VW	-	Tr.	VS
	3	-	VW	-	Tr.	VS
	7	-	W	-	Tr.	VS
	15	-	W	-	Tr.	VS
	30	-	M	-	Tr.	VS

2) oxidized at 1300°C

sample	time(d)	β -silicon nitride	mullite	cristobalite	X-phase	sialon
β_1'	1	VW	VW	VW	-	VS
	3	VW	VW	M	-	VS
	7	VW	VW	M	-	S
	15	VW	W	M	-	S
	30	VW	W	S	-	M
	30	Tr.	VW	Tr.	-	VS
β_2'	1	Tr.	VW	Tr.	-	VS
	3	Tr.	VW	Tr.	-	VS
	7	Tr.	W	Tr.	-	VS
	15	Tr.	W	Tr.	-	VS
	30	Tr.	W	VW	-	VS
	30	Tr.	W	VW	-	VS
β_2' (R.S.)	1	-	VW	Tr.	Tr.	VS
	3	-	VW	Tr.	Tr.	VS
	7	-	W	Tr.	Tr.	VS
	15	-	W	VW	Tr.	VS
	30	-	W	VW	Tr.	VS
	30	-	M	Tr.	Tr.	VS
β_3'	1	-	VW	Tr.	-	VS
	3	-	W	Tr.	-	VS
	7	-	W	Tr.	Tr.	VS
	15	-	W	Tr.	Tr.	VS
	30	-	M	Tr.	Tr.	VS
	30	-	M	Tr.	Tr.	VS
β_4'	1	-	W	-	-	VS
	3	-	W	-	-	VS
	7	-	M	-	-	S
	15	-	M	-	-	S
	30	-	M	-	-	S
	30	-	M	-	-	S

Fig. 7. Relative intensities of X-ray diffraction peaks of mullite and cristobalite.

1200°C の酸化では、未反応の β - Si_3N_4 を若干含む β_1' は酸化時間が増加するにしたがって、クリストバライトの生成量が増加するが、 β - Si_3N_4 を含まない単相の β_3' , β_4' になるにつれて、クリストバライトの生成量は減少し、主としてムライトが主成分になる傾向がある。 β_1' のクリストバライトの挙動は、 Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 酸化時のクリストバライトの挙動¹⁹⁾と同じ傾向を示し、酸化時間が 3 d 近辺までは急速にクリストバライトの X 線強度は増加し、以後 7 d 近辺まで減少後再び増加の傾向をたどる。1300°C 酸化時間でも同じ挙動を示す。これは酸化初期に供試体表面あるいは内部に存在する未反応の β - Si_3N_4 が下記反応によって、

SiO_2 が生成し、クリストバライトになる。一方、焼結体粒界層に存在する不純物は酸化膜に移動し、クリストバライトの一部はシリケートガラスになる。クリストバライトの生成速度に対して、不純物の酸化膜への集積によるシリケートガラス化の速度が 7 d 近辺で最大となり、酸化時間が更に増加すると、クリストバライトに対

Fig. 8. SEM observation of oxidized surface of β_2' (RS) "balanced" sialon at 1300°C.

するシリケートガラスの相対量が減少することを意味している。

一方、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系におけるムライトの生成温度¹⁹⁾から推定した場合、 1200°C の酸化温度で試料表面にムライトが生成する事実は、焼結体粒界層に存在する不純物の酸化膜への集積、その影響による反応生成温度の低下によってムライトが生成すると考えられる。(3)式からも明らかなように、 β_1' から β_4' になるにしたがってムライトの生成量は増加するが、クリストバライトは減少する。特に β_4' のX線回折結果ではクリストバライトの存在は認められなかった。

3.3 酸化膜の性状

3.3.1 SEMによる酸化膜の表面観察

酸化による試料表面の酸化膜表面形状の変化の一例を図8、9に示した。酸化による重量増で前述した第1段階と第2段階の酸化機構の変節点 (erratic behavior) が7d近辺であることを示したが、図8の表面形状を観察すると、1dから7dに至る酸化では、表面に無数のピットが散見される。これは(3)、(4)式に示した反応で生成した N_2 及び NO ガスが、主としてクリストバライ

ト、ムライト及びシリケートガラスからなる酸化膜内で気泡となり、表面に放出されたためのピットである。酸化の進行とともにピットは減少するが、ピットの孔径は増大の傾向にある。このピットを通じて、試料の表面酸化と同時に、焼結体内部の気孔内表面酸化が進行する(図3、4のstage 1)。7d以後、酸化膜表面のピットは急速に減少し、試料表面はわずかにピンホールのようなピットが散見される比較的平滑な面になる。この傾向は β_1' 及び β_2' (β_2' (RS)を含む)に共通して観察され、 β_3' から β_4' になるにしたがって、この現象は消失する(酸化生成物の主成分がほとんどムライトの場合)。

3.3.2 SEMによる酸化膜破断面の観察

図10にSEMによる酸化時間30dの酸化膜破断面の一例を示した。 β_1' は比較的密な層を形成しているが、 β_2' から β_4' に移行するにしたがって、酸化膜は次第に多孔質になっている。これは図7からも考察されるように、クリストバライトの生成量の大きい β_1' は、酸化の進行とともに焼結体粒界層中に存在する不純物(特に液相形成イオン)の酸化膜への集積により一部はシリケートガラスに変化する。このために酸化膜中のクリス

Fig. 9. SEM observation of oxidized surface of β_3' -sialon at 1300°C .

トパライト、ムライト等の結晶粒界に、このシリケートガラスが充てんし、ち密な相を形成する。一方 β_2' から β_4' に移行するにしたがい、クリストパライト生成量は減少し（必然的にシリケートガラスの生成も減少する）、比較的ポーラスな酸化層を形成する。

3.3.3 光学顕微鏡による酸化膜研磨面の観察

図 11 に酸化時間 30 d, 酸化温度 1300°C の酸化膜研磨面の光学顕微鏡による観察結果の一例を示した。SEM による破断面の観察結果と同じ傾向を示しており、 β_1' はシリケートガラスを比較的多量に含んだち密な酸化層を形成しており、2~15 μm 程度の気泡群が散見される。 β_2' (RS) は 10~15 μm 程度の気泡が散見されるが、比較的ち密な層を形成している。 β_3' から β_4' になるにしたがってガラス相は減少し、微細な結晶群の集合層になっている。以上の現象は、X線回折及び SEM による表面及び破断面の観察からも説明できよう。1200°C において、 β_1' は数 μm 以下の微細気泡がわずかに散見されるほかは、ち密な酸化層を形成している。 β_2' もほとんど同じ傾向であるが、 β_3' から β_4' に移行するにしたがって、酸化温度 1300°C の場合と同様な傾向が観察された。

4. 総括及び結論

β' -サイアロン ($z=1\sim4$) の加圧焼結体と β_2' 常圧焼結体について、1200° 及び 1300°C の酸化温度で、酸素ふん囲気中で、24, 72, 168, 360 及び 720 時間の酸化を行った。

酸化による重量増から、酸化は第 1, 第 2 段階の拡散機構で進行すると考察した。

酸化生成物は、クリストパライト、ムライト及び若干のシリケートガラス相からなり、 β_1' から β_4'

Fig. 10. Side view of oxidized hot-pressed β' -sialon ($z=1\sim4$). Oxidation; 1300°C, 30 d.

Fig. 11. Optical microscopy observation of polished side view of β' -sialon. Oxidation; 1300°C, 30 d.

に移行するにしたがってクリストパライト相は減少し、ムライト相は増加する。 β_4' では、酸化膜の主成分はムライト相のみで、クリストパライトは認められなかった。

酸化物の表面形状の観察結果からも、酸化は第1、第2段階の拡散律速に従うことを示した。

酸化膜の断面性状は β_1' から β_4' に移行するにしたがって、膜厚は増大し、そして気泡群を含む密な酸化膜から、微細結晶群を多量に含む、比較的ポーラスな酸化膜に変化した。

以上のことから、酸化による拡散律速の結論を引き出すことは困難であるが、実験データ及び現象結果から推定して、サイアロンの酸化は次のような拡散律速に分類できる。

(1) 焼結体粒界層中に存在する不純物（特に液相生成イオン）の拡散による律速段階の寄与率は、

$$\beta_1' > \beta_2' > \beta_3' > \beta_4'$$

であり、

(2) 酸素の拡散（細孔内拡散を含む）による律速段階の寄与率は、

$$\beta_1' < \beta_2' < \beta_3' < \beta_4'$$

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3^{(15)}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}^{(16)}$ 系の加圧焼結体の酸化に比し、 β' -サイアロンの耐酸化性は、重量増、膜厚から見て、極めて優れている。

謝 辞 本研究を行うに当たって、 β_2' (RS)の試料は、当研究所に研究生として派遣されて来た徳山曹達（株）、倉元信行氏から提供された。また多数の走査電子顕微鏡写真を精力的に撮っていただいた、当研究所技術課、堤 正幸氏にも併せて感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. Oyama and O. Kamigaito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80**,

327-36 (1972).

- 2) K.H. Jack and W.I. Wilson, *Nature Phys. Sci.*, **238**, [80] 28-29 (1972).
- 3) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 4) R.J. Lumby, B. North and A.J. Taylor, "Chemistry and Creep of SiAlONs" Special Ceramics 6, edited by P. Popper, British Ceramic Research Asson., Stoke-on-Trent, England (1975).
- 5) L.J. Gauckler, H.L. Lucas and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 346-47 (1975).
- 6) G.K. Laydon, "Process Development for Pressureless Sintering of SiAlON Ceramic Components", Final Report Contract NOOO 19-75-0232, Naval Air System Command, Washington D.C. Feb. 1976.
- 7) I.K. Naik, L.J. Gauckler and T.Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 332-35 (1978).
- 8) N. Kamiya, Y. Oyama and O. Kamigaito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83**, 553-57 (1975).
- 9) M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 526-31 (1978).
- 10) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2309-16 (1979).
- 11) S.C. Singhal and F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 190-91 (1977).
- 12) J. Schlichting, "Nitrogen Ceramics", edited by F.L. Riley, Nordhoff-Leyden (1977).
- 13) M.H. Lewis and P. Barnard, *J. Mater. Sci.*, **15**, 443-48 (1980).
- 14) R.W. Davidge, A.G. Evans, D. Gilling and P.R. Wilyman, Proceeding of the Fifth Symposium on Special Ceramics, 329-42 (1970).
- 15) Y.T. Hasegawa, H.H. Tanaka, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 292-97 (1980).
- 16) Y.T. Hasegawa, T. Yamane, K. Hirota and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 46-54 (1981).
- 17) M. Mitomo and N. Kuramoto, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**, 141-46 (1979).
- 18) Sin-Shong Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 160 (1975).
- 19) E.M. Levin, C.R. Robbins and H.M. McMurdie, "Phase Diagram for Ceramists" edited by M.K. Reser, Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, OH (1964).