窒素 1 気圧中, 1600°C における Cr-Si-N 系の 反応及び相関係

加藤 哲郎・吉村 昌弘・宗宮 重行

(東京工業大学 工業材料研究所)

窒素 1 気圧, 1600°C における Cr-Si-N 3 成分系の反応及び相関係を空冷及び急冷法で研究した。その結果, この等温断面は, 四つの 3 相領域: $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{N}_2$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{N}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{液相} + \text{N}_2$ 及び液相 + $\text{Cr}_2\text{N} + \text{N}_2$ 並びに一つの 2 相領域: 液相 + N_2 から成っていることを明らかにした。

領域 [I]: $\text{Si}-\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{N}$ 及び領域 [II]: $\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{Cr}_3\text{Si}-\text{N}$ においては, Cr と Si の混合物の窒化側の反応あるいは窒化物の脱窒素側の反応双方の結果から, Cr_5Si_3 及び Cr_3Si が平衡相であることを確認した。

格子定数の測定結果では, Cr_5Si_3 相の格子定数の値は, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と共存する場合 $a=9.169 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c=4.634 \pm 0.005 \text{ \AA}$ であり, Cr_3Si と共存する場合 $a=9.162 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c=4.639 \pm 0.003 \text{ \AA}$ であって, それらの値の間には有意な差は認められなかった。また, Cr_3Si 相の格子定数の値は, Cr_5Si_3 と共存した場合 $a=4.559 \pm 0.002 \text{ \AA}$, 融液から析出した場合 $a=4.561 \pm 0.002 \text{ \AA}$ であり, 両者の値は実験誤差内でほぼ一致していた。これらの結果は Cr_5Si_3 , Cr_3Si にいずれも固溶域がないことを示唆している。

(1980 年 7 月 17 日受付)

Reactions and Phase Relations in the System

Cr-Si-N at 1600°C under 1 atm N_2

Tetsurō KATO, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227

The system Cr-Si-N has been studied by means of nitrogen gas-cooling or water-quenching method. The isothermal section at 1600°C was divided into 4 three-phase triangles and 1 two-phase region.

In the region of $\text{Si}-\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{N}$, mixed powders of Cr and Si reacted with N_2 to form $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$, which were the same products from nitride mixtures of Si_3N_4 and CrN. Therefore, Cr_5Si_3 is an equilibrium phase under the above conditions. Similarly, in the region of $\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{Cr}_3\text{Si}-\text{N}$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$ were obtained within two hours as the final solid phases both from the metal mixtures and the nitride mixtures. Thus, Cr_3Si is also an equilibrium phase. In the region of $\text{Cr}-\text{Cr}_3\text{Si}-\text{N}$, microscopic observation of quenched samples after nitridation of Cr and Cr_3Si revealed that stable phases were Cr_3Si , Liquid and Cr_2N .

The lattice parameters of Cr_5Si_3 coexisting with $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $a=9.169 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c=4.634 \pm 0.005 \text{ \AA}$ were in agreement with those of Cr_5Si_3 coexisting with Cr_3Si , $a=9.162 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c=4.639 \pm 0.003 \text{ \AA}$. The lattice parameter of Cr_3Si coexisting with Cr_5Si_3 , $a=4.559 \pm 0.002 \text{ \AA}$ was identical with that of Cr_3Si precipitated from the liquid, $a=4.561 \pm 0.002 \text{ \AA}$. These results suggest no solid solubilities on either tie line $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Cr}_5\text{Si}_3$ or $\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{Cr}_3\text{Si}$.

In summary, the isothermal section of the system Cr-Si-N at 1600°C under 1 atm N_2 consists of 4 three-phase triangles: $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{N}_2$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{N}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Liquid} + \text{N}_2$ and $\text{Liquid} + \text{Cr}_2\text{N} + \text{N}_2$, and 1 two-phase region: $\text{Liquid} + \text{N}_2$.

[Received July 17, 1980]

Key-words : Phase relation, System Cr-Si-N, Si_3N_4 , Cr_5Si_3 , Cr_3Si , Liquid, Cr_2N , Nitridation

1. 緒 言

これまで窒化ケイ素に対する添加物としては酸化物が用いられることが多く、窒化ケイ素-酸化物系の反応及び相関係は良く検討されている^{1)~3)}。しかしながら、窒化ケイ素に非酸化物を添加して、その反応性及び相関係を論述した例は極めて少なくほとんど見当たらない。本研究は窒化ケイ素に対して窒化物である窒化クロムを添加剤として選び、窒化ケイ素と窒化クロムの反応性及びその相関係を検討したものであり、この系は Cr-Si-N 3 成分系で表示される。

端成分である 2 成分系：Cr-Si, Cr-N, Si-N についてみると、Cr-Si 系においてはアルゴンふん囲気中における相関係図が Chang⁴⁾ により報告されており (図 1), 化合物 Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi , CrSi_2 が存在する。Cr-N 系には図 2 に示した相関係図が発表されており⁵⁾, 化合物 CrN , Cr_2N が存在する。また、金属クロムの窒化反応による Cr_2N の生成⁶⁾ 及び CrN の熱分解反応による Cr_2N の生成に関する報告もある^{7), 8)}。Si-N 系には良く知られているように化合物 Si_3N_4 が存在する。しかしながら、Cr-Si-N 3 成分系にはわずかに水素ふん囲気中、1400°C において金属クロムと窒化ケイ素の反応により Cr_5Si_3 が生成するという報告があるにすぎない⁹⁾。したがって、本研究は、窒化ケイ素と窒化クロム (CrN , Cr_2N) 及び窒化ケイ素と金属クロムの反応性を検討するとともに、窒素 1 気圧、1600°C における Cr-Si-N 3 成分系の相関係を明らかにすることを目的とした。 Cr_2N 相の生成反応については同一条件下における Cr-B-N 3 成分系に関する報告¹⁰⁾ の中で一部発表している。

2. 実 験

出発原料として粒径 40 μm 以下の金属クロム粉末 (和光純薬社製, 純度 99%), 金属ケイ素 (金属科学研製, 99.9%), 窒化クロム: CrN (Ventron in USA, 99.8%) 及び窒化ケイ素 (Cerac in USA, 99%) を用いた。実験手順については前報¹⁰⁾ と同一の手順で行った。るつぼは主にアルミナるつぼ (日本化学陶業社製, SSA-S) を用い、特に窒化ケイ素の熱処理の際には窒化ホウ素るつぼ (電気化学工業社製, 95.9%) も用いた。ふん囲気調整ガスは窒素ガス (O_2 : 20 ppm, H_2O : 0.01 mg/l) 及びアルゴンガス (O_2 : 1 ppm 以下, N_2 : 5 ppm 以下, H_2O : 露点 -70°C 以下) を用い、流速 2.0 $\pm$ 0.1 l/min で流した。脱酸素処理した流入窒素ガスの酸素分圧を自製のジルコニア式酸素センサーで測定したところ、その酸素分圧は 2.5×10^{-5} atm であった。このセンサーは内径 4mm, 外径 8mm, 長さ 30cm の安定化ジルコニア

Fig. 1. Phase relationships of the system Cr-Si⁴⁾.

Fig. 2. Phase relations of the system Cr-N⁵⁾.

管の先端部分に電極として、内部に Pt-Pt-Rh 13 熱電対、外部に Pt 線を白金ペーストで固着させたものである。試料の冷却方法は主にくつぼを炉管の低温部で冷却する空冷法を用い、液相を生成する試料の場合には、るつぼを炉外の水中に落下させる急冷法を用いた。試料

はペレットの中心部から採取し、相の同定は粉末 X 線回折法により行った。

格子定数は、 Cr_2N に対して面指数 (111), (002), (110), Cr_3Si に対して面指数 (211), (320), (321), (400), (420), (421), (332), Cr_5Si_3 に対して面指数 (411), (222), (004), (424), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に対して面指数 (101), (210), (301) の回折線から測定した。内部標準物質として純度 99.999% の金属ケイ素 (信越化学社製, $a = 5.4301 \text{ \AA}$) を用い、X 線回折装置は黒鉛モノクロメーターを取り付けたローターフレックス型 (理學電機社製) を使用し、40 kV, 120 mA の条件で稼動させた。

また、急冷した $\text{Cr}_3\text{Si-Cr}_2\text{N}$ から成る試料については、反射顕微鏡による組織観察を行った。試料を樹脂中に埋め込み、400 番、600 番、800 番、1500 番の研磨紙で表面を研磨した後、アルミナ粉末 (2000 番、8000 番) 及びダイヤモンドペースト ($3 \mu\text{m}$) で表面仕上げを行った。この表面を常温において 3 分間、(1+1) 塩酸でエッチングした後、組織を観察した。

加熱前後の試料の組成の変動を調べるため、加熱後の試料についてクロム (Cr) 及びシリコン (Si) の化学分析を JIS 1325 に準拠して行った。

クロムケイ化物 ($\text{Cr}_3\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$) から成る試料では Cr 及び Si についてそれぞれ独立に分析を行い、クロム (Cr) に対しては、アルカリ融解滴定法に基づきアルミナをつぼを用いて過酸化ナトリウムにより試料を融解した後、過マンガン酸滴定法により硫酸第一鉄アンモニウムを逆滴定し、クロム量を算出した。また、ケイ素 (Si) に対しては、ニッケルをつぼを用いて融解剤 [過酸化ナトリウム 2, 炭酸ナトリウム (無水) 1] により試料を融解し、硫酸及び過塩素酸によりケイ酸を脱水させた後、フッ化水素酸処理してその減量から Si 量を算出した。

Cr_3Si と Cr_2N を含む試料では Cr に対してのみ分析を行った。試料を過酸化ナトリウムにより融解するか、あるいは硫酸により溶解した後、前に述べた過マンガン酸滴定により全体の Cr の含有量を求めた。

酸素の分析は Leco 社製微量酸素分析装置を用いて行い、 $\text{Cr}_3\text{Si}_3\text{-Cr}_3\text{Si}$ から成る試料及び $\text{Cr}_3\text{Si-Cr}_2\text{N}$ から成る試料、双方に対してその酸素含量を測定した。

3. 結果と考察

試料組成、熱処理条件及び加熱後の共存相の結果を表 1-1~3 にまとめて示し、出発組成位置を図 3 に示した。

3.1 領域 [I]: $\text{Si-Cr}_3\text{Si}_3\text{-N}$

図 3 に示された領域 [I] における相関係を検討するため、一方では Cr と Si の混合物 (試料 1~8) の窒化

Fig. 3. Initial compositions and sample numbers. This section is divided into 3 triangles: the area [I], $\text{Si-Cr}_3\text{Si}_3\text{-N}$, the area [II], $\text{Cr}_3\text{Si}_3\text{-Cr}_3\text{Si-N}$ and the area [III], $\text{Cr}_3\text{Si-Cr-N}$.

反応を調べ、他方では Si_3N_4 と CrN (試料 9~11) あるいは Si_3N_4 とクロムケイ化物 (Cr_3Si , Cr_3Si_3) の混合物 (試料 12~15) の脱窒素反応も調べた (表 1-1)。

Cr と Si の混合物の窒化反応についてみると、試料 1-B-1 (Cr 48.2 wt% + Si 51.8 wt%, 以後、試料組成は特に明記されない限り重量百分率を表す) 及び試料 2-B-1, 2-1 (Cr 64.9% + Si 35.1%) にみられるように反応の初期ではクロムケイ化物 (CrSi_2 , Cr_3Si_3), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び未知相が生成したが、最終的には生成相は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と Cr_3Si_3 になった (試料 2-2)。

他方、窒化物の脱窒素側の反応を検討した結果、試料 11-1~4 (SN 50% + CrN 50%, 以後、混合組成では Si_3N_4 を SN と略す) を加熱した場合 (図 4), 1 時間では $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ には変化がなく、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は減少する傾向がみられ、クロムケイ化物として Cr_3Si と Cr_3Si_3 が生成した (試料 11-1)。6 時間では、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ はほとんど消滅して $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のみとなり、クロムケイ化物のうち Cr_3Si_3 には変化がないが、 Cr_3Si は減少した (試料 11-3)。10 時間の加熱では、生成相は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と Cr_3Si_3 のみとなった (試料 11-4)。その際、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の回折強度はわずかに減少したようにみえる。したがって、混合原料中の CrN は、反応の初期において窒化ケイ素、特に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と反応して、いったん Cr_3Si , Cr_3Si_3 を生成するが、生成した Cr_3Si は更に窒化ケイ素と反応して Cr_3Si_3 になるものと考えられる。また、窒素中、 1600°C で合成した単相の Cr_3Si (試料 20) と窒化ケイ素の混合物あるいは単相の Cr_3Si_3 (試料 5) と窒化ケイ素の混合物の

Table 1-1. Initial composition and phase assemblage of the samples in the region $\text{Si-Cr}_5\text{Si}_3$ -N after heat treatment at 1600°C under 1 atm N_2 by using Al_2O_3 -crucible.

No.	Initial composition (wt%)	Heat treatment time (hrs)	Phases present
1-B-1*	48.2Cr+51.8Si [CrSi ₂]	1	$\text{CrSi}_2 + \beta + \alpha + \text{tr. } U_1$
1-B-2*		18 (1+17)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } \alpha$
2-B-1*	64.9Cr+35.1Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + U_1 + \text{CrSi}_2$
2-B-1*	[CrSi]	20 (2+18)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. CrSi}_2$
2-1	64.9Cr+35.1Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \text{CrSi}_2$
2-2	[CrSi]	12 (2+10)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
3	71Cr+29Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. CrSi}_2$
4	72Cr+28Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. CrSi}_2$
5	73Cr+27Si	2	Cr_5Si_3
5-A	73Cr+27Si	2	Cr_5Si_3
6-1	74Cr+26Si	1	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
6-2	74Cr+26Si	2 (1+1)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
6-3	74Cr+26Si	4 (1+1+2)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
6-4	74Cr+26Si	8 (1+1+2+4)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
6-5	74Cr+26Si	12 (1+1+2+4+4)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
7	75Cr+25Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
8	75.5Cr+24.5Si [Cr ₅ Si ₃]	1.5	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
9-B*	90SN+10CrN	2	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } U_1$
9-1	90SN+10CrN	2	$\beta + \alpha + \text{Cr}_3\text{Si}$
9-2	90SN+10CrN	4 (2+2)	$\beta + \text{Cr}_3\text{Si} + \alpha$
9-3	90SN+10CrN	8 (2+2+4)	$\beta + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. Cr}_5\text{Si}_3$
9-4	90SN+10CrN	12 (2+2+4+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$
10-B*	70SN+30CrN	2	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } U_1$
10-1	70SN+30CrN	2	$\beta + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } \alpha + \text{tr. } U_1$
10-2	70SN+30CrN	4 (2+2)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. } U_1$
10-3	70SN+30CrN	8 (2+2+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. } U_1$
10-4	70SN+30CrN	12 (2+2+4+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
11-B*	50SN+50CrN	2	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{CrSi}_2$
11-1	50SN+50CrN	1	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \alpha + \text{Cr}_3\text{Si}$
11-2	50SN+50CrN	2 (1+1)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \alpha + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
11-3	50SN+50CrN	6 (1+1+4)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
11-4	50SN+50CrN	10 (1+1+4+4)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta$
12-1	90SN+10Cr ₃ Si	2	$\beta + \alpha + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } U_1$
12-2	90SN+10Cr ₃ Si	4 (2+2)	$\beta + \text{Cr}_3\text{Si} + \alpha + \text{tr. Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } U_1$
12-3	90SN+10Cr ₃ Si	8 (2+2+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. } U_1$
12-4	90SN+10Cr ₃ Si	12 (2+2+4+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
13-1	70SN+30Cr ₃ Si	2	$\beta + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + U_1$
13-2	70SN+30Cr ₃ Si	4 (2+2)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. } U_1$
13-3	70SN+30Cr ₃ Si	8 (2+2+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$
13-4	70SN+30Cr ₃ Si	12 (2+2+4+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
14-1	50SN+50Cr ₃ Si	1	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \alpha + \text{Cr}_3\text{Si}$
14-2	50SN+50Cr ₃ Si	2 (1+1)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \text{tr. Cr}_3\text{Si} + \text{tr. } \alpha$
14-3	50SN+50Cr ₃ Si	4 (1+1+2)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
14-4	50SN+50Cr ₃ Si	8 (1+1+2+4)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \beta$
15-1	50SN+50Cr ₅ Si ₃	1	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si} + \alpha + \text{tr. } U_1$
15-2	50SN+50Cr ₅ Si ₃	2 (1+1)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. } U_1$
15-3	50SN+50Cr ₅ Si ₃	4 (1+1+2)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
15-4	50SN+50Cr ₅ Si ₃	6 (1+1+2+2)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
15-5	50SN+50Cr ₅ Si ₃	10 (1+1+2+2+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
15-6	50SN+50Cr ₅ Si ₃	14 (1+1+2+2+4+4)	$\beta + \text{Cr}_5\text{Si}_3$

B*: using BN-crucible
[=]: corresponding to
A: under 1 atm Ar
SN: Si_3N_4
 α : α - Si_3N_4
 β : β - Si_3N_4
tr.: trace
 U_1 : unknown phase

Table 1-2. Initial composition and phase assemblage of the samples in the region Cr_5Si_3 - Cr_3Si -N after heat treatment at 1600°C under 1 atm N_2 by using Al_2O_3 -crucible.

No.	Initial composition (wt%)	Heat treatment time (hrs)	Phase present
5	73Cr+27Si	2	Cr_5Si_3
5-A	73Cr+27Si	2	Cr_5Si_3
6-1	74Cr+26Si	1	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
6-5	74Cr+26Si	12 (1+1+2+4+4)	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
7	75Cr+25Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
8	75.5Cr+24.5Si	1.5	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{tr. Cr}_3\text{Si}$
16	80Cr+20Si	1, 2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
16-A	80Cr+20Si	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
17	81Cr+19Si	1	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
18	82Cr+18Si	1	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
19	83Cr+17Si	1	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
20-1	84Cr+16Si	1	Cr_3Si
20-2	84Cr+16Si	2 (1+1)	Cr_3Si
20-3	84Cr+16Si	4 (1+1+2)	Cr_3Si
20-4	84Cr+16Si	8 (1+1+2+4)	Cr_3Si
20-5	84Cr+16Si	12 (1+1+2+4+4)	Cr_3Si
21	30SN+70CrN	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$
22	25SN+75CrN	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$
23	30SN+70Cr ₂ N	2	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$
24-1	30SN+70Cr	2	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$
24-2	30SN+70Cr	18 (2+16)	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3$

A: under 1 atm Ar SN: Si_3N_4 tr.: trace

Table 1-3. Initial composition and phase assemblage of the samples in the region Cr_3Si - Cr -N after heat treatment at 1600°C under 1 atm N_2 by using Al_2O_3 -crucible.

No.	Initial composition (wt%)	Heat treatment time (hrs)	Phase present
20-1	84Cr+16Si	1	Cr_3Si
20-5	84Cr+16Si	12 (1+1+2+4+4)	Cr_3Si
25	85Cr+15Si	2	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. Cr}_2\text{N}^{**}$
25-A-1	85Cr+15Si	2	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. Cr}$
25-A-2	85Cr+15Si	3 (2 in Ar + 1 in N_2)	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{tr. Cr}_2\text{N}^{**}$
26	90Cr+10Si	2	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{N}^{**}$
26-A	90Cr+10Si	2	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}$
27	10SN+90Cr	2	$\text{Cr}_3\text{Si}^{***} + \text{Cr}_2\text{N}^{**}$
28	10SN+90Cr ₂ N	2	$\text{Cr}_3\text{Si}^{***} + \text{Cr}_2\text{N}^{**}$
29	10SN+90CrN	2	$\text{Cr}_3\text{Si}^{***} + \text{Cr}_2\text{N}^{**}$
30	20SN+80Cr	2	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{N}^{**}$
31-1	100Cr	1	$\text{Cr}_2\text{N} + \text{tr. Cr}$
31-2	100Cr	2 (1+1)	Cr_2N
32-1	100CrN	1	$\text{Cr}_2\text{N} + \text{tr. Cr}$
32-2	100CrN	2 (1+1)	Cr_2N

A: under 1 atm Ar SN: Si_3N_4 tr.: trace
**: phases precipitated from melts

熱処理の結果でも (試料 14-4, 15-6), 最終的には, 生成相は β - Si_3N_4 と Cr_5Si_3 であった。したがって, 最終生成相が出発物質や出発組成によらず Si_3N_4 と Cr_5Si_3 であったので, $\text{Si-Cr}_5\text{Si}_3$ -N で囲まれる領域 [I] における安定な固相 (平衡相) は Si_3N_4 と Cr_5Si_3 であることが明らかとなった。

更に, 窒化ケイ素の加熱の際における容器の影響を調べた結果, 窒化ホウ素のつばあるいはアルミナをつばを

用いた場合, β - Si_3N_4 の回折線の位置の変化は認められなかった。一例として, (301) 面の面間隔 d_{301} を表 2 に示した。これらの値は出発原料の β - Si_3N_4 における d_{301} と一致していた。それゆえ, アルミナは窒化ケイ素と反応して, 固溶体を生成することが知られているが¹⁴⁾, 本実験の条件下では, 窒化ケイ素の熱処理に対してアルミナのつば及び窒化ホウ素のつばを用いても, るつばに起因するホウ素 (B) 及びアルミニウム (Al) の汚染はほとんどないものと考えられる。また, d_{301} に変化が認められないことから, β - Si_3N_4 中への Cr_5Si_3 の固

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the reaction products formed in the system Si_3N_4 -CrN at 1600°C for 0 to 10 h under 1 atm N_2 .

a) : After 0 h (Starting materials)

b) : After 1 h (No. 11-1)

c) : After 6 h (No. 11-3)

d) : After 10 h (No. 11-4)

β : β - Si_3N_4 , α : α - Si_3N_4

Δ : CrN, $\circ$: Cr_5Si_8 , $\bullet$: Cr_8Si_3

Table 2. d_{301} -spacing of β - Si_3N_4 in the system Si_3N_4 - Cr_5Si_8 at 1600°C under 1 atm N_2 .

No.	Initial Composition (wt)	Crucible	Phases present	d ₃₀₁ -spacing (Å)	
1-B-2	48.2Cr+51.8Si [CrSi ₂]	BN	β-Si ₃ N ₄ ⁺ Cr ₅ Si ₃ ⁺ tr. α-Si ₃ N ₄	1.754±0.001	
14-4	50Si ₃ N ₄ +50Cr ₃ Si	Al ₂ O ₃	β-Si ₃ N ₄ ⁺ Cr ₅ Si ₃ ⁺	1.752±0.001	
Starting 100Si ₃ N ₄ material				α-Si ₃ N ₄ ⁺ β-Si ₃ N ₄ ⁺	1.753±0.001

[=]: corresponding to

溶もほとんどないものと思われる。

3.2 領域 [II] : Cr_5Si_8 - Cr_3Si -N

この領域 [II] においても、Cr と Si の混合物の窒素中における反応を調べてみると、試料 16~20 にみられるように (表 1-2)、この反応はほぼ 1 時間以内に完結し、窒化物は生成せず、クロムケイ化物 : Cr_5Si_8 , Cr_3Si のみが生成した。他方、窒化物の混合物 (SN と CrN, SN と Cr_2N) あるいは窒化ケイ素と金属クロム (SN+Cr) の混合物の反応も 2 時間以内に平衡に到達し、窒化物はすべて分解しクロムケイ化物 : Cr_5Si_8 , Cr_3Si のみが生成した (試料 21~24)。また、 Cr_5Si_8 及び Cr_3Si から成る試料 6~19 において、加熱後の試料は、組成と無

関係に、非常にかさ高いものであり、液相の存在に起因するような著しい焼結性はほとんど示さなかった。また、図 1⁴⁾ に示されるように Cr_5Si_8 と Cr_3Si との間の共融温度は 1660°C であるので、微量の窒素が溶解したとしても本実験の温度 1600°C までは低下しないであろう。以上の結果から、 Cr_5Si_8 - Cr_3Si -N で囲まれる領域においては、最終生成固相が出発原料及び出発組成によらず Cr_5Si_8 と Cr_3Si であり、これらの 2 相がこの領域における安定な固相 (平衡相) であると考えられる。

更に、 Cr_5Si_8 の格子定数 a , c の値を図 5(b) に示した。 β - Si_3N_4 と共存する Cr_5Si_8 についてみると、Cr と Si の混合物の窒化反応により得られた試料 2-2 中の Cr_5Si_8 の格子定数 $a=9.173\pm0.005$ Å, $c=4.632\pm0.003$ Å は、窒化物の脱窒素反応から得られた試料 11-4, 14

Fig. 5(a) : Reaction paths of the samples illustrated in a part of Fig. 9. Broken line shows each reaction path. Thin solid lines in Fig. (a) connect with the compositions in Fig. (b). Thick solid lines are phase boundaries.

(b) : Lattice parameters of Cr_5Si_8 in the final products shown in Fig. (a).

○ : Nitridation, ● : Decomposition

△ : Under 1 atm Ar, ↑ : After Chang⁴⁾

I : Experimental errors, : Average

-4 及び 15-6 の格子定数の平均 $\bar{a}=9.168\pm0.007\text{ \AA}$, $\bar{c}=4.635\pm0.004\text{ \AA}$ と実験誤差内でほぼ一致していた。

したがって、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と共存する Cr_5Si_3 の格子定数の値は $a=9.169\pm0.008\text{ \AA}$, $c=4.634\pm0.005\text{ \AA}$ であると考えられる (図 5(b))。一方、 Cr_3Si と共存している Cr_5Si_3 の格子定数についてみると、窒化側の試料 7, 16 及び脱窒素側の試料 23~26 にみられるように格子定数の値はほぼ同一の実験誤差内にあり、それらの値は $a=9.162\pm0.005\text{ \AA}$, $c=4.639\pm0.003\text{ \AA}$ であった。これらの値は、前述した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と共存している Cr_5Si_3 の格子定数とはわずかに差があるが、実験誤差を考えると有意な差とは認められないので、窒素中、 1600°C において Cr_5Si_3 中への $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ あるいは Cr_3Si の固溶はほとんどないものと考えられる。

アルゴン中で得られた Cr_3Si と共存している Cr_5Si_3 の格子定数についてみると、その値は $a=9.156\pm0.005\text{ \AA}$, $c=4.640\pm0.003\text{ \AA}$ であり (試料 16-A), Chang がアルゴン中、 $1662^\circ\sim1768^\circ\text{C}$ で作製した Cr_5Si_3 の格子定数の値 $a=9.150\pm0.005\text{ \AA}$, $c=4.639\pm0.002\text{ \AA}$ ⁹⁾ と良く一致していた。

次に Cr_3Si 相及び Cr_5Si_3 相の化学組成を精密に決定するために焼成前の混合試料組成と焼成後の試料の組成を比較検討した。

Cr_3Si 組成についてみると、X 線回折の同定結果によれば Cr_3Si 単相の得られた本実験の混合組成は Cr 84% + Si 16% (試料 20-1~5) であり、その理論組成値 Cr 84.7% + Si 15.3% [= Cr_3Si] に近いものであった。また、Cr と Si の混合物からのクロムケイ化物 (Cr_5Si_3 + Cr_3Si) の生成反応はほぼ 1 時間以内に完結しているので、蒸発等による組成のずれはほとんど考えられない。事実、加熱による試料の減量は窒素中 1 時間では 0.1% 以下、アルゴン中 1 時間では 0.2% 以下と非常にわずかであった。

Cr_5Si_3 組成についてみると、その組成に相当する混合組成は Cr 75.5% + Si 24.5% であるが、X 線回折の同定結果によれば試料 8 (Cr 75.5% + Si 24.5%) にみられるように生成相として Cr_5Si_3 のほかにごく微量の Cr_3Si が生成していた。試料 6-1~5 (Cr 74% + Si 26%) においても同様に非常にわずかな量の Cr_3Si が生成しており、焼成した試料を粉碎→混合→再加熱を 4, 5 回繰り返しても、この Cr_3Si 相は消失しなかった。 Cr_5Si_3 単相が得られたのは Cr 73% + Si 27% 組成 (試料 5, 5-A) であり、この組成は Cr_3Si_2 組成 (Cr 73.5% + Si 26.5%) に近いものであった。また、クロムケイ化物の化学分析によれば、表 3 の試料 5, 7, 18, 20 にみられるように焼成後の試料中の Cr の量は混合組成に比べて 1~2% ほど減少する傾向にあり、Si の量もまた多少ばらつきはあるが混合組成に比べて 2% ほど減少する傾

Table 3. Results of chemical analysis and oxygen contents in the system $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{-Cr}_3\text{Si}$.

No.	Initial composition (wt%)	chemical analysis		O (wt%)	$\frac{W_{\text{Cr}}}{W_{\text{Cr}}+W_{\text{Si}}}$	
		Cr (wt%)	Si (wt%)		$\frac{W_{\text{Cr}}}{W_{\text{Cr}}+W_{\text{Si}}}$	$\frac{W_{\text{Si}}}{W_{\text{Cr}}+W_{\text{Si}}}$
20	84Cr+16Si	82.7 $\pm$ 0.5	14.8 $\pm$ 0.5	0.5	84.8	15.2
18	82Cr+18Si	80.8	17.2	0.6	82.4	17.6
7	75Cr+25Si	73.5	22.4	0.3	76.6	23.4
5	73Cr+27Si	71.4	25.8	0.6	73.5	26.5

向にあった。しかし、原子比: $W_{\text{Cr}}/(W_{\text{Cr}}+W_{\text{Si}})$ 及び $W_{\text{Si}}/(W_{\text{Cr}}+W_{\text{Si}})$ は出発組成に実験誤差内でほぼ対応していた。したがって、加熱処理中においては組成のずれもほとんどなく、また反応は完結していると考えられるので、 Cr_5Si_3 相は窒素中、 1600°C では Cr_3Si_2 に近い組成をとるものと考えられる。Parthé ら¹²⁾によれば、この Cr_5Si_3 相は組成的には Cr_3Si_2 組成も取り得るとされているので、本研究でもこの相を Cr_5Si_3 相とした。

酸素の分析結果からは、加熱による酸素量の増加がほとんど認められなかった。また、各元素の分析値の総計が 100% に満たないのは分析の精度に大きく依存しているが (Cr: $\pm 0.5\%$, Si: $\pm 1.0\%$), 窒素の吸収による重量増加も考えられるので、今後、窒素の分析をふまえて更に検討を加える予定である。

3.3 領域 [III]: $\text{Cr}_3\text{Si-Cr-N}$

この領域においても窒化側 (試料 25, 26) 及び脱窒素側 (試料 28, 29) 双方の反応を検討した (表 1-3)。

しかし、この領域 [III] では他の領域 [I], [II] と異なり、液相の生成による著しい密化が認められ、特に、試料 26, 28 では、試料の形がレンズ状にまで変形し、多量の液相が生成していると考えられた。それゆえ、この領域における液相生成域を調べるために、窒素 1 気圧、 1600°C において、Cr と Cr_3Si の混合試料の窒化处理を行った。試料 33~44 の X 線同定結果及び反射顕微鏡による組織観察の結果から、 1600°C における生

Table 4. Phase identification of the quenched samples in the system $\text{Cr}_2\text{N-Liquid-Cr}_3\text{Si}$ at 1600°C under 1 atm N_2 .

No.	Initial composition (wt%)	Phases present at 1600°C
33	90Cr+10 Cr_3Si	Cr_2N +Liquid
34	80Cr+20 Cr_3Si	Liquid+ Cr_2N
35	79Cr+21 Cr_3Si	Liquid+tr. Cr_2N
36	78Cr+22 Cr_3Si	Liquid
37	75Cr+25 Cr_3Si	Liquid
38	60Cr+40 Cr_3Si	Liquid
39	50Cr+50 Cr_3Si	Liquid
40	45Cr+55 Cr_3Si	Liquid
41	40Cr+60 Cr_3Si	Liquid
42	39Cr+61 Cr_3Si	Liquid+tr. Cr_3Si
43	90Cr+10Si	Liquid+ Cr_3Si
(26)	[$\approx 24.3\text{Cr}+75.7\text{Cr}_3\text{Si}$]	
44	20Cr+80 Cr_3Si	Liquid+ Cr_3Si

tr.: trace
[$\approx$]: corresponding to

Fig. 6. Microscopic observation of quenched samples after nitridation. The surfaces were etched with (1+1)HCl for 3 min.

Initial composition (wt%)

- a : No. 33 [90 Cr+10 Cr₃Si]
 b : No. 36 [78 Cr+22 Cr₃Si]
 c : No. 41 [40 Cr+60 Cr₃Si]
 d : No. 44 [20 Cr+80 Cr₃Si]

成相を表4に示した。更に、典型的な顕微鏡写真を、CrNに富んだ領域においては図6-a(試料33)及び6-b(試料36)に、Cr₃Siに富んだ領域においては図6-c(試料41)及び6-d(試料44)にそれぞれ示した。

Cr₂N相は室温で(1+1)の塩酸により腐食されるが、Cr₃Si相はほとんど侵されない。それゆえ、図6-aでは、固相状態にあった大きなCr₂N粒子は、その周囲が腐食されており、中には完全に溶解したものもある。また、粗粒の間にある樹枝状の微細な粒子は融液から析出した相を示しており、暗い部分はCr₂N相に富んだ部分であり、明るい部分はCr₃Si相に富んだ部分である。これに対し、図6-dでは、粗粒は固相状態のCr₃Si相を示しており、融液から析出した樹枝状の微細なCr₃Si相もみえる。図6-b, cには、液相を急冷した場合の典型的な微細組織のみが現れており、これらの組成が完全に液相であったことを示している。液相生成域は、混合組成比(W_{Cr}/W_{Si})では79/21(試料35)と78/22(試料36)の間から40/60(試料41)と39/61(試料42)の間にわたって広がっている。この液相組成を決定するために化学分析を行い、その結果を表5に示した。シリコン(Si)量は、最初の混合試料中の原子比(Cr/Si)が前述したように焼成後もほとんど変化しないので、Crの分析値及びCr/Cr₃Si比から計算された($S_{i,calc.}$, これは

Table 5. Results of chemical analysis and oxygen contents in the system Cr₃Si-Liquid-Cr₂N.

No.	Initial composition (wt%)	chemical analysis Cr (wt%)	O (wt%)	Si _{calc.} * (wt%)	N _{calc.} ** (wt%)
31	100Cr	86.9±0.5	1.1	---	12.0±0.5
33	90Cr+10Cr ₃ Si	90.1±1.0	0.2	1.3	8.4±1.0
36	78Cr+22Cr ₃ Si	86.7	0.1	2.9	10.3
37	75Cr+25Cr ₃ Si	89.2	0.1	3.4	7.3
38	60Cr+40Cr ₃ Si	88.1	0.1	5.5	6.3
41	40Cr+60Cr ₃ Si	87.5	0.2	8.4	3.9
44	20Cr+80Cr ₃ Si	86.0	0.7	11.4	1.9

*: Si contents were calculated from the total Cr contents based on the assumption that the ratio Cr/Cr₃Si was unchanged during heating.

**: N contents were calculated by the equation, $N_{calc.} (wt\%) = 100 - (Cr + O + Si)$

計算されたSi量を示す)。また窒素(N)量は、試料の全重量からCr, $S_{i,calc.}$, Oを差し引いた残りがNの含量であるとして計算された($N_{calc.}$, これは計算されたN量を示す)。Cr₂N相の組成についてみると、試料31(100Cr)の分析値ではCr: 86.9±0.5%, N: 12.0±0.5%となり、この値はCr₂Nの理論組成Cr: 88.1%, N: 11.9%に近いものであった。更に表5の分析結果を図7に示すと、液相の組成はCr₂NとCr₃Siを結ぶ直線よりCr側に位置することが示唆され、Cr₂Nと共存する液相(L₂)の組成はほぼCr: 86.7±1.0%, Si: 2.9%, N: 10.3±1.0%, O: 0.1%であり、Cr₃Siと共存する液相(L₁)の組成はほぼCr: 87.5±1.0%, Si: 8.4%,

N: $3.9 \pm 1.0\%$, O: 0.2% であるものと考えられる。また、図7において、相境界は太い実線で示されているが、白ぬきの実線は液相のみが存在する相境界を示している。

Fig. 7. Isothermal section of the region of Cr-Cr₃Si-N at 1600°C under 1 atm N₂. Stable phases coexisting under 1 atm N₂ at 1600°C are Cr₃Si, Liquid and Cr₂N.

■ : Phase boundary (□ : Consisting of Liquid phase)

--- : Reaction paths, ↔ : Experimental errors

Fig. 8(a) : Reaction paths of the samples illustrated in a part of Fig. 9. Broken line shows each reaction path. Thin solid lines in Fig. (a) connect with the compositions in Fig. (b).

(b) : Lattice parameter of Cr₃Si in the final products shown in Fig. (a).

次に、Cr₃Si 相の格子定数についてみると、Cr₃Si₃ と共存する Cr₃Si の格子定数は、図 8(b) から明らかなように窒化側あるいは脱窒素側の反応により得られたものも、ほぼ同一の実験誤差内にあり、 $a = 4.558 \pm 0.002 \text{ \AA}$ であった。一方、Cr₂N (融液から析出) と共存する固相の Cr₃Si 及び融液から析出した Cr₃Si の格子定数は、いずれもほぼ同一の実験誤差内にあり、 $a = 4.561 \pm 0.002 \text{ \AA}$ であった。これらの両者の間に有意な差が認められないので、Cr₃Si は Cr₃Si₃ に対して、また液相に対してもほとんど固溶域を有しないと考えられる。したがって、領域 Cr-Cr₃Si-N における安定相は Cr₃Si、液相及び Cr₂N であると考えられる。

アルゴン中で得られた Cr₃Si の格子定数についてみると、Cr と共存する側では $a = 4.567 \pm 0.002 \text{ \AA}$ (試料 25-A-1) であり、Cr₃Si₃ と共存する例では $a = 4.557 \pm 0.002 \text{ \AA}$ (試料 16-A) であった。これらは Chang⁴⁾ の報告値 $a = 4.565 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 及び $a = 4.555 \pm 0.002 \text{ \AA}$ とそれぞれ良く一致していた。それゆえ、図1に見られるように Cr₃Si 相は、アルゴン中ではわずかな固溶域を持つことが確認されたが、しかし窒素中では、Cr₃Si はほとんど固溶域を有せず、その組成点はアルゴン中での Cr₃Si 固溶域内にあり、かつ、Si に富んだ、Cr₃Si₃ と共存する側の近くに位置するものと考えられる。

Cr₂N 相の平衡については、前報¹⁰⁾と同様、金属クロムの窒化反応及び CrN の脱窒素反応双方の反応を検討した。窒化側から得られた生成相は Cr₂N であり (試料 31-1~2)、脱窒素側から得られた結果 (試料 32-1~2) と一致したので、本実験でも Cr₂N 相が平衡相であるこ

Fig. 9. Isothermal section of the system Cr-Si-N at 1600°C under 1 atm N₂. Stable phases coexisting under 1 atm N₂ at 1600°C are Si₃N₄, Cr₃Si₃, Cr₃Si, Liquid and Cr₂N.

■ : Phase boundary (□ : Consisting of Liquid phase)

とが確認された。

次に、窒化反応から得られた Cr_2N 相の格子定数を測定した結果、 $a=4.767\pm0.002\text{ \AA}$, $c=4.442\pm0.003\text{ \AA}$ であり、これらの値は前報の値、 $a=4.765\pm0.002\text{ \AA}$, $c=4.441\pm0.003\text{ \AA}$ (窒化側), $a=4.765\pm0.002\text{ \AA}$, $c=4.440\pm0.002\text{ \AA}$ (脱窒素側)¹⁰⁾ とほぼ一致していた。

以上の結果をまとめると、窒素 1 気圧、 1600°C における Cr-Si-N 3 成分系の等温断面 (図 9) は、四つの 3 相領域: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{N}_2$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{Cr}_3\text{Si}+\text{N}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si}+\text{液相}+\text{N}_2$, 液相+ $\text{Cr}_2\text{N}+\text{N}_2$ 及び一つの 2 相領域: 液相+ N_2 から成り、 $\text{Si-Cr}_5\text{Si}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\text{Cr-Cr}_3\text{Si-液相-Cr}_2\text{N}$ で囲まれる領域内には化合物は存在しない。

4. 総 括

窒素 1 気圧、 1600°C における Cr-Si-N 3 成分系の化合物間の反応のうち、窒化ケイ素に関してみると、クロム窒化物 (CrN , Cr_2N) 及び金属クロムは窒化ケイ素と反応してクロムケイ化物: Cr_3Si , Cr_5Si_3 を生成する。また、その等温断面は、四つの 3 相領域: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{N}_2$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3+\text{Cr}_3\text{Si}+\text{N}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si}+\text{液相}+\text{N}_2$, 液相+ $\text{Cr}_2\text{N}+\text{N}_2$ 及び一つの 2 相領域: 液相+ N_2 から成ることが明らかとなった。また、格子定数の値は、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に対して $a=7.605\pm0.005\text{ \AA}$, $c=2.912\pm0.005\text{ \AA}$ であり、 Cr_5Si_3 に対して、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と共存する場合 $a=9.169\pm$

$0.008\text{ \AA}$, $c=4.634\pm0.005\text{ \AA}$, Cr_3Si と共存する場合 $a=9.162\pm0.005\text{ \AA}$, $c=4.639\pm0.003\text{ \AA}$ であり、それら二つの固相間: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{-Cr}_3\text{Si}$ には固溶関係はほとんどないものと考えられる。

謝 辞 本研究は昭和 53・54 年度文部省科学研究費試験研究 (2) No. 38197 の援助を得た。実験機材等に御協力をいただいた日本化学陶業 (株) に深く感謝する。

文 献

- 1) 田中広吉, “セラミックデーターブック”, (1979) p. 171-74.
- 2) 猪股吉三, セラミックス, **12**, 654-59 (1977).
- 3) A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 267-70 (1974).
- 4) Y.A. Chang, *Trans. AIME*, **242**, 1509-15 (1968).
- 5) W. Moffatt, “The Hand Book of Binary Phase Diagrams”, Vol. 3. Nauka Moscow (1971) p. 135.
- 6) K. Schwerdtfeger, *Trans. AIME*, **239**, 1432-38 (1967).
- 7) 永野正光, 窯協, **86**, 166-69 (1978).
- 8) T. Mills, *J. Less-common Metals*, **22**, 373-81 (1970).
- 9) H. Nowotny, B. Lux and H. Kudielka, *Monatsh. Chem.*, **87**, 447-70 (1956).
- 10) 加藤哲郎, 平野真一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **88**, 345-52 (1980).
- 11) L.J. Gauckler, H.L. Lukas and T.Y. Tien, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 503-12 (1976).
- 12) E. Parthé, H. Nowotny and H. Schmid, *Monatsh. Chem.*, **86**, 385-96 (1955).

論 文・Paper

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 系セラミックスのち密化

山 口 明 良

(名古屋工業大学 無機材料工学科)

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 粉末成形体を焼結によってち密化するための研究を行った。

Cr_2O_3 粉末 ($0.2\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の粒径) と ZrSiO_4 粉末 ($1\sim75\text{ }\mu\text{m}$) を混合し、成形体を作り、その成形体を空気ふん囲気中と炭素粉末中とで $1200^\circ\sim1500^\circ\text{C}$ で焼成した。空気ふん囲気中焼成では、 1500°C であってもほとんど収縮しないのに対し、炭素粉末中焼成では 1250°C ほどの低温から収縮を生じ、20 wt% 以上に Cr_2O_3 を含有する試料では、 1500°C の焼成で真密度の 95% 以上にち密に焼結した。このような炭素粉末中での焼結によるち密化は Cr_2O_3 によってもたらされ、ち密化機構は Cr_2O_3 単味の場合と同じであるとみられた。得られたち密質 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 素地の熱膨張係数は、素地中の ZrSiO_4 量の増加とともに小さくなった。

(1980 年 8 月 28 日受付)

Densification of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ Ceramics

Akira YAMAGUCHI

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology)
(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)