Si₃N₄ と Fe-Ni 合金との高温反応による生成物

下尾 聡夫 山崎 琢也[†] 岡村 清人

大阪府立大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 4 (1995), pp. 415-422

High Temperature Reaction Products between Si₃N₄ and Fe-Ni Alloy Powders

Toshio Shimoo, Takuya Yamazaki and Kiyohito Okamura

Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai

The products derived from the reaction between Si₃N₄ and Fe-Ni alloy have been investigated. Si₃N₄-alloy powder mixtures were isothermally heated under a N₂ or Ar atmosphere at temperatures from 1123 to 1573 K. The reaction products were examined by X-ray diffraction.

At low temperatures, Fe-Ni-Si solid solution was produced and the lattice constant of γ -phase decreased from 0.3591 to 0.3565 nm. At high temperature and on prolonged heating, silicides were formed by the disappearance of γ -phase. Prior to the occurrence of the iron silicide, nickel silicide was formed. Under the N₂ atmosphere, Ni₃Si was slightly produced at 1323 K and disappeared at 1373 K. Under the Ar atmosphere, Fe₅Si₃ and FeSi were produced in addition to Ni₅Si₂, Ni₂Si and Fe₃Si which were the reaction products under the N₂ atmosphere, whereas the nitrides of Fe and Ni were not detected even under N₂.

(Received November 17, 1994)

Keywords: joining, Si₃N₄, iron-nickel alloy, reaction product, X-ray diffraction, iron silicide, nickel silicide

I. 緒 言

窒化珪素セラミックスは破壊靱性に劣るために、その利用範囲が制限されている。この欠点を改善する方法として、各種金属との接合が試みられていて、一部の接合材は実用化されている。接合界面においては、程度の差はあれ、ケイ化物および窒化物から成る反応層が必ず形成される。この反応層の成長は接合強度に重大な影響を及ぼすことが知られている。しかし、窒化ケイ素と各種金属間における反応生成物と反応層の成長機構についての検討は不十分であると考えられる。

これまで、著者らは Si₃N₄-Ni⁽¹⁾⁽²⁾、-Fe⁽³⁾、-Cr⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、-Mo⁽⁷⁾、-Nb⁽⁸⁾および -W⁽⁹⁾系における反応生成物および反応速度について調べ、反応機構の解明を行ってきた。すなわち、純金属との反応を研究対象として、一応の成果を得た。ところで、純金属の場合と異なり、合金との反応挙動は複雑であると考えられる。Si₃N₄-合金系は興味ある研究対象であるが、従来、窒化ケイ素セラミックスと Fe-Cr⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾あるいは Ni-Cr 合金⁽¹²⁾との反応について断片的な検討がなされているに過ぎない。

著者らは各種耐熱鋼の基本系として重要である Fe-Ni 系合金と Si₃N₄ との反応機構の解明を行うことにした。本研究では、47 mass%Ni-Fe 2 元系合金と Si₃N₄ との粉末混合物を反応させて、両者の間の反応生成物について詳細に検討した。

II. 実 験 方 法

本実験に供したのは宇部興産社製の α -Si₃N₄ 粉末(平均粒径: 0.2 μ m)と神戸製鋼所製の 46.9 mass%Ni-Fe 合金(商品名: フェインアトメル Fe46Ni, 平均粒径: 9 μ m)である。以下において、この合金粉末を Fe46Ni 合金と称することにする。2 g の Si₃N₄ 粉末と 2 g の Fe46Ni 合金粉末を窒化ケイ素乳鉢中で十分に攪拌・混合した後、直径 20 mm のタブレット試料に圧粉・成形した。

Si₃N₄ と Fe46Ni 合金との等温加熱実験は熱天秤で行った。この熱天秤はデジタル式の自動記録天秤と炭化ケイ素を発熱体とする抵抗炉(シリコニット炉)から構成されている。

タブレット試料を装入したマグネシアるつば(内径: 26 mm, 深さ: 50 mm)を天秤に接続した後、所定の温度に制御した炉の均熱部に吊した。炉雰囲気は N₂ あるいは Ar であり、 2.5×10^{-5} m³/s の流量で炉底から流通させた。所定の加熱時間が経過すると、るつばを炉の上部の低温域に引き上げて、試料を炉雰囲気ガス中で急冷した。反応後の試料を X 線回折に供して、反応生成物の同定を行った。なお、試料の加熱中、反応の進行に伴う系の質量変化を天秤によって連続測定した。この結果については、次報において詳細に検討する。

[†] 大阪府立大学大学院生

III. 実験結果

1. X線回折結果

Ar および N_2 雰囲気において, 1123~1573 K の各温度で

72 ks の反応を行わせた試料の X 線回折結果を Fig. 1 および 2 に示す. 加熱温度が高くなるにつれて, Fe46Ni 合金の回折パターンは弱くなるとともに, 高角度側へずれている. これは合金への Si の固溶が起こっていることを示唆している. Ar および N_2 雰囲気において, この回折パターンがそれぞれ 1273 および 1423 K において消滅している. Si_3N_4 の回折パターンは

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of original powders of Si_3N_4 and Fe46Ni, and Si_3N_4 -Fe46Ni mixture heated at various temperatures for 72 ks under Ar atmosphere.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of original powders of Si_3N_4 and Fe46Ni, and Si_3N_4 -Fe46Ni mixture heated at various temperatures for 72 ks under N_2 atmosphere.

すべての加熱温度において確認される。Si₃N₄ および Fe46Ni 合金以外の回折ピークが多数存在している。本実験温度域では、Fe の窒化物は存在しない⁽¹³⁾。また、Ni は窒素と反応しない⁽¹⁴⁾。したがって、これらのピークはケイ化物に由来していると考えられる。

N₂ 雰囲気中、1473 K において加熱した試料の X 線回折パターンの経時変化を Fig. 3 に示す。時間の経過とともに、 $2\theta/\circ=50.7$ および 74.5 に存在する Fe46Ni 合金の回折ピークは弱くなり、かつ高角度側へずれている。また、7.2 ks において、ケイ化物 A および B が出現し、時間の経過とともに回折強度は強くなっている。

後述するように、ケイ化物-A, B, C, D および E はそれぞれ Fe₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Fe₅Si₃ および FeSi に相当する。

2. Fe46Ni 合金相の格子定数

Fe-Ni 系状態図⁽¹⁵⁾によると、Fe46Ni 合金の安定相は本実験温度域では fcc 構造の固溶体 (γ) であるが、室温では $\alpha + \gamma$ 相である。しかし、X 線回折によると、加熱後の合金も γ 均一相であった。これは急冷によって高温の状態が室温までもたらされたと考えられる。Si₃N₄ と Fe46Ni 合金との反応によって、 γ 相への Si の置換固溶が進行する。そこで、Fe46Ni 合金への Si の固溶度を評価するために、 γ 相の 311 面と 222 面からの回折角度を用いて格子定数の測定を行った。ここに、内部補正試料として Si 粉末を使用して、Si の 422 面と 222 面からの回折ピークを基準とした。この X 線回折結果の一例を Fig. 4 に示す。

Fig. 5 は γ 相の格子定数 a と熱処理温度との関係を示す。供試材の Fe46Ni 合金の格子定数として、 $a/nm=0.35912$ が得られた。Fe-48.72 mass%Ni および Fe-39.16 mass%Ni 合金では、それぞれ $a/nm=0.35859$ および 0.35956 の値が報告さ

れている⁽¹⁶⁾。これらの値から判断して、本実験値は妥当な値である。1123 K で熱処理された合金の a は供試材の a と同じである。この温度では、合金への Si の固溶反応が起こっていないことを示唆する。1123 K 以上になると、固溶反応の進行によって、 a の値は減少している。 a の減少が大きいことから、Ar 雰囲気における反応が活発であると推定される。N₂ 雰囲気中で反応させた合金の格子定数 a の経時変化を Fig. 6 に示す。反応の進行とともに、 a の値が減少している。なお、合金の格子定数は $a/nm=0.3565$ よりも小さい値になりえない。このことは Fig. 5 でも成立している。N₂ 雰囲気中、1373 K では、 $a/nm=0.3565$ が達成されている。この場合、 γ 相の回折ピークがほぼ消滅し、新たにケイ化物 Fe₃Si のピークがシャープに現れていることが注目される。この場合、後述するように、Ni ケイ化物 Ni₅Si₂ の回折パターンも出現した。

3. ケイ化物の同定

Fe-Si, Fe-Ni および Fe-Ni-Si 系において存在しうるケイ化物を Table 1 に示す⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾。ここに、Ni₅Si₂ は結晶学的な見地から Ni₃₁Si₁₂ と表記される場合もある⁽²¹⁾⁽²²⁾。本論文では、Ni₅Si₂ の表記を用いる。ここに、Fe ケイ化物が Ni を固溶している一方で、Ni ケイ化物は Fe を固溶しているために、回折ピークがいずれのケイ化物に相当するかを決定するのは容易ではない。回折ピークの出現・消滅および回折強度の強弱から判断して、5 種類のケイ化物の存在が推定される。これらは図中に A~E の回折パターンで存在している。Ar 雰囲気では、5 種類のケイ化物はすべて出現している。一方、N₂ 雰囲気の場合、A, B および C の 3 種類のケイ化物が存在した。

Fe-Ni-Si 系状態図によると、程度の差はあるが、Table 1 に挙げた Fe および Ni ケイ化物はそれぞれ Ni および Fe を固溶

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Si₃N₄-Fe46Ni mixture heated at 1473 K for 0.9, 7.2, 18 and 72 ks under N₂ atmosphere.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Si_3N_4 -Fe46Ni mixture heated at various temperatures for 72 ks under N_2 atmosphere.

Fig. 5 Relationship between lattice constants of Fe46Ni reacted with Si_3N_4 for 72 ks and reaction temperature.

Fig. 6 Relationship between lattice constants of Fe46Ni reacted with Si_3N_4 under N_2 atmosphere and reaction time.

する。ここに、他元素の固溶によって、立方晶系の化合物の回折角度は変化するが、その同定は容易である。また、 Fe_2Si および Ni_2Si (低温相) にそれぞれ Ni および Fe が固溶しても、それらの格子定数の変化が小さいと報告されている⁽²³⁾。したがって、これらのケイ化物は簡単に同定できる。しかし、他のケイ化物の回折ピークの位置は固溶によって複雑に変化するので、同定は困難である。これらのことを考慮して、 Si_3N_4 -Fe46Ni 合金系における反応生成物の同定を行った。

ケイ化物 A および E の回折パターンはそれぞれ Fe-Si 2 元系に現れる立方晶構造の $\text{Fe}_3\text{Si}^{(24)}$ および $\text{FeSi}^{(25)}$ のそれに一致した。当然ながら、これらのケイ化物は Ni を固溶しているが、それぞれ基本型の Fe_3Si および FeSi で表示した。以下に、ケイ化物の表示はこの方式に従った。

ケイ化物-B, C および D の回折パターンはいずれも 2 成分系に存在するケイ化物のそれに一致しなかった。したがって、これらの化合物は立方晶構造のケイ化物、 Fe_2Si および Ni_2Si (低

Table 1 Intermediate phases in the Fe-Ni-Si system.

Phase	Crystal structure
Fe ₃ Si	Cubic, BiF ₃ type
Fe ₂ Si	Uncertain, Ordered structure related to bcc
Fe ₅ Si ₃	Hexagonal, Mn ₅ Si ₃ type
FeSi	Cubic
FeSi ₂ (high temp.)	Tetragonal, (1233~1493 K)
FeSi ₂ (low temp.)	Orthorhombic, (≤ 1268 K)
Ni ₃ Si (β_1)	Cubic, AuCu ₃ type (≤ 1313 K)
Ni ₃ Si (β_2)	Uncertain, (1313~1398 K)
Ni ₃ Si (β_3)	Uncertain, (1398~1438 K)
Ni ₅ Si ₂ (Ni ₃₁ Si ₁₂)	Hexagonal, Ni ₃₁ Si ₁₂ type
Ni ₅ Si (θ)	Hexagonal, Ni ₂ In type (1079~1591 K)
Ni ₂ Si (low temp.)	Orthorhombic, PbCl ₂ type (≤ 1487 K)
Ni ₃ Si ₂	Orthorhombic
NiSi	Orthorhombic, MnP type
NiSi ₂ (high temp.)	Uncertain, (1254~1266 K)
NiSi ₂ (low temp.)	Cubic, (≤ 1254 K)
(Ni, Fe) ₂₂ Si ₇	bcc O ₈ type
Fe ₅ Ni ₃ Si ₂ (σ)	Uncertain, Ordered structure related to Cubic

温相)ではない。すなわち、Fe および Ni の固溶によって、回折角度が大きいくずれていると考えられる。高温、長時間の反応によって、Si₃N₄ と金属間で生成されるケイ化物は Si について高級化する⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾ことに着目して、検討を進める。

高温になるにつれて、ケイ化物-D の回折パターンが弱くなる一方で、FeSi (ケイ化物-E) のそれがシャープになっている。これより、ケイ化物-D は FeSi より低級な Fe ケイ化物であると推定される。これに該当するものとして Fe₅Si₃ が挙げられる。

化合物 B および C が Fe ケイ化物であるとすれば、Fe₃Si より高級で、かつ Fe₅Si₃ より低級なケイ化物、すなわち Fe₂Si が該当する (Table 1)。しかし、上記のごとく、Fe₂Si は有りえない。したがって、必然的にケイ化物-B および C は Ni ケ

イ化物である。ケイ化物-B の回折ピークは 1223 K (Ar 雰囲気) および 1373 K (N₂ 雰囲気) の低温域において明瞭に出現している (Fig. 1, 2)。低温で生成し易い低級な Ni ケイ化物として、Ni₃Si と Ni₅Si₂ が挙げられる (Table 1)。しかし、Ni₃Si は高温になると $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_3$ と相変態し、また 1438 K 以上で存在しえない。この点から、ケイ化物-B は Ni₃Si に相当しない。一方、 $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ に回折ピークが存在する点で、ケイ化物-B は Ni₅Si₂⁽²⁶⁾ に類似している。また、Si₃N₄-Ni 系のも、Ni₅Si₂ の回折パターンがシャープに現れていた⁽¹⁾⁽²⁾。これらを総合して、ケイ化物-B は Ni₅Si₂ であると決定した。ケイ化物-C は Ni₅Si₂ の消滅とともに現れることおよび 1573 K でも存在したことから (Fig. 1, 2)、Ni₂Si の高温相 (θ 相) と推定される。ここに、Ni₅Si₂ および θ 相は六方晶系であるので、Fe の固溶によって回折角度が大きいくずれたと考えられる。

以上の検討から、ケイ化物-A, B, C, D および E はそれぞれ Fe₃Si, Ni₅Si₂, Ni₃Si, Fe₅Si₃ および FeSi であると結論できる。なお、Fe-Ni-Si 系の三元化合物として、(Ni, Fe)₂₂Si₇ および Fe₅Ni₃Si₂ が存在する (Table 1)。しかし、両化合物は 1200 K 以上で不安定である⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ので、本実験温度域では生成し難い。実際に、X 線回折によると、三元化合物は生成していなかった。

ところで、Si₃N₄-Ni 系において、1073 K 以上で Ni₃Si が生成されていた⁽²⁾。後述の熱力学的検討によると、Si₃N₄-Fe46Ni 系においても、1140 K 以上で Ni₃Si が生成されるはずである。しかし、上記の X 線回折結果によると、Ni₃Si の生成を明らかにできなかった。Si₃N₄ の回折ピークが多数存在するために、微量の生成物が同定できなかった可能性がある。そこで反応後の試料を粉碎して、アセトン中で浮遊物の Si₃N₄ 粉末と沈殿物の合金粉末に分離した。このようにして得られた合金粉末について X 線回折を行った。回折結果の一例を Fig. 7 に

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of alloy powder separated from Si₃N₄-Fe46Ni mixture heated at 1323 K for 0.9, 3.6, 7.2, 18 and 72 ks under N₂ atmosphere.

示す。Fig. 1 および 2 において認められなかった微小な回折ピークが存在している。これらの回折強度は Fe46Ni の 111 および 200 面からのその $1/10^4 \sim 1/10^3$ と微弱である。N₂ 雰囲気では、1273 K において Ni₃Si が生成していた。また、1323 および 1373 K において、Ni₅Si₂ の生成が確認できた。さらに、Ar 雰囲気、1173 K でも、Ni₅Si₂ が生成していた。

以上の同定結果に基づいて、Ar および N₂ 雰囲気中で Si₃N₄ と Fe46Ni 合金を 72 ks 反応させた場合において、 γ 相とケイ化物の相対的量比を求めた。相対的量比は生成物における最強の X 線回折積分強度と Si₃N₄ の 200 面におけるそれとの比で評価した。反応生成物の積分強度比と温度との関係を Fig. 8 および 9 に示す。Ar 雰囲気では、 γ 相は 1223 K 以上で顕著に減少し、1323 K で消滅している。また、 γ 相が減少すると、ケイ化物が出現している。高温になると、ケイ化物は Si について高級化している。すなわち、Ni および Fe ケイ化物はそれぞれ Ni₃Si $\rightarrow$ Ni₅Si₂ $\rightarrow$ Ni₂Si および Fe₃Si $\rightarrow$ Fe₅Si₃ $\rightarrow$ FeSi へと変化している。N₂ 雰囲気中では、 γ 相が減少する温度は 1373 K と高くなっている。また、高級なケイ化物の生成温度も高温側へずれている。とくに、Fe ケイ化物は 1573 K でも Fe₃Si の段階に止まっている。

N₂ 雰囲気中において、1273, 1323 および 1373 K の各温度で等温加熱した試料の反応生成物の経時変化を Table 2 に示す。限定された反応温度および時間の範囲においてのみ、微量の Ni₃Si が生成されていることが分かる。

IV. 考 察

前述のごとく、本実験対象の Si₃N₄-Fe46Ni 系での反応生成物として検討すべきは Fe-Ni-Si 固溶体および金属ケイ化物である。

Fig. 8 Relationship between relative X-ray intensities of Fe46Ni, Ni silicides and Fe silicides in Si₃N₄-Fe46Ni mixture heated for 72 ks under Ar atmosphere and reaction temperature.

Fig. 9 Relationship between relative X-ray intensities of Fe46Ni, Ni silicides and Fe silicides in Si₃N₄-Fe46Ni mixture heated for 72 ks under N₂ atmosphere and reaction temperature.

Table 2 Phases detected in Si₃N₄-Fe46Ni mixture heated under N₂ atmosphere by X-ray diffraction.

Temperature T/K	Time t/ks	Si ₃ N ₄	Fe46Ni	Ni ₃ Si	Ni ₅ Si ₂	Fe ₃ Si
1273	0.9	○	○	×	×	×
	7.2	○	○	×	×	×
	18	○	○	×	×	×
	72	○	○	×	×	×
1323	0.9	○	○	×	×	×
	3.6	○	○	×	×	×
	7.2	○	○	△	△	×
	18	○	○	△	△	×
	72	○	○	△	△	×
1373	0.9	○	○	△	△	×
	7.2	○	○	△	○	○
	18	○	○	×	○	○
	72	○	○	×	○	○

○ : strongly △ : very weakly × : undetected

Fe46Ni 合金への Si の固溶反応は式 (1) に示される。

$$\Delta G^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 723800 - 315T/\text{K}^{(27)}$$

N₂ 雰囲気中では、Si₃N₄ の分解によって純粋な Si (活量, $a_{\text{Si}} = 1$) を生成する反応は 2298 K 以上で起こる。本実験結果では、合金への Si の固溶反応は 1173 K で開始している (Fig. 5)。したがって、一旦、Si を生成して、その後合金中へ固溶する機構はありえない。すなわち、Si₃N₄ と合金との直接反応によって、低 a_{Si} 値の固溶体が生成されと考えられる。

Fe-Ni 系状態図⁽¹⁵⁾によると、Fe46Ni 合金の安定相は本実験温度域では fcc 構造の固溶体 (γ) であるが、室温では $\alpha + \gamma$ 相である。しかし、X 線回折によると、室温まで冷却された合金も γ 均一相であった。これは急冷によって高温の状態が室温

までもたらされたためと考えられる。ところで、Fe-Ni-Si 系状態図によると、Fe-Ni 合金に Si が固溶すると、 γ 固溶体からケイ化物へと変化する⁽¹⁸⁾。このことは本実験でも確認できた (Fig. 5~9)。

本実験結果によると、 γ 固溶体の消滅後に生成されたケイ化物は Ni₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Fe₃Si, Fe₅Si₃ および FeSi である。これらのケイ化物の生成反応は下記に表される。反応の標準自由エネルギー変化、 ΔG° が分かっているのは Ni₃Si⁽²⁷⁾ と Fe₃Si⁽²⁸⁾ のみである。

$$\Delta G^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 308900 - 329T / \text{K}$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 298800 - 215T / \text{K}$$

本実験では生成されなかったが、 ΔG° が報告されているケイ化物として、NiSi と Ni₇Si₁₃ がある⁽²⁷⁾。

$$\Delta G^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 450200 - 291T / \text{K}$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7514500 - 4037T / \text{K}$$

Fe-Ni 合金は実在溶体であるが、Raoult の法則からの負偏倚は少ない⁽²⁹⁾。以下に、Fe46Ni 合金を理想溶体とみなして、検討を進める。理想溶体では、Raoult 基準の活量は濃度(モル分率)に等しいので、合金中の Fe および Ni の活量はそれぞれ $a_{\text{Fe}}=0.54$ および $a_{\text{Ni}}=0.46$ となる。Fe46Ni 合金と Si₃N₄ との間で進行する反応(2), (5), (8) および (9) の平衡窒素圧 p_{N_2} と温度との関係を Fig. 10 に示す。窒素雰囲気 ($p_{\text{N}_2}=101 \text{ kPa}$) では、Fe₃Si, Ni₃Si, NiSi および Ni₇Si₁₃ はそれぞれ 1768, 1140, 1655 および 1926 K 以上で生成される。Ni および Fe ケイ化物にそれぞれ Fe および Ni が固溶すると、ケイ化物の活量は 1 より小さくなる。その結果、ケイ化物生成反応は上記の温度より低くなる。本実験結果によると、Ni₃Si および Fe₃Si はそれぞれ 1323 および 1373 K で生成している (Table 2)。Ar 雰囲気では、各ケイ化物は更に低い温度で生成される。Fe₃Si は 1223 K で生成されている (Fig. 9)。また、ケイ化物が Si について高級であるほど、生成温度は高くなっている。このことも本実験結果と一致している。Fig. 8 および 9 から反応生成物の推移をまとめると、① Fe-Ni-Si 固溶体 → ② Fe-Ni-Si 固溶体 + Ni₃Si + Ni₅Si₂ → ③ Fe-Ni-Si 固溶体 + Ni₅Si₂ + Fe₃Si → ④ Ni₅Si₂ + Fe₃Si → ⑤ ケイ化物の高級化 (Ni₂Si, Fe₅Si₃, FeSi) である。Fe46Ni への Si 固溶度が過飽和になると、まず Ni ケイ化物が生成する。これは Fe ケイ化物よりも Ni ケイ化物が生成し易いためである (Fig. 10)。Ni ケイ化物が生成すると、Fe-Ni-Si 固溶体の a_{Fe} が大きくなる。これは Fe ケイ化物の生成を促進する要因である。このことも寄与して、比較的低い温度で、② から ③ へ移行して、Fe₃Si が生成している。

Fig. 10 のみから判断すると、Fe ケイ化物よりも Ni ケイ化物が生成され易い。ところが、1523 と 1573 K において、Ni ケイ化物 (Ni₂Si) よりも高級な Fe ケイ化物 (FeSi) が生成され

Fig. 10 $\log p_{\text{N}_2}$ -temperature diagram for formation of Ni₃Si, NiSi, Ni₇Si₁₃ and Fe₃Si.

た。その理由は融体の形成に基づくと考えられる。すなわち、1523 と 1573 K での TG 測定によると、Fe46Ni 合金中の Si 濃度が約 22 mass% になった時点で、反応が促進された。これは Fe-Ni-Si 系融体の形成によるものであり、Fe-Si および Fe-Ni 系状態図からも裏付けられる⁽³⁰⁾。Fe-Ni-Si 系の初晶面の状態図⁽¹⁸⁾によると、Ni₂Si が FeSi に対して広範囲に共軛している。したがって、Fe-Ni-Si 系融体が凝固する際に、FeSi と Ni₂Si が晶出すると考えられる。

V. 結 言

Ar と N₂ の両雰囲気下で 1123~1573 K に等温加熱された Si₃N₄-Fe46Ni 粉末混合物の X 線回折を行って、反応生成物について検討した。

(1) 低温域では、Fe46Ni 合金への Si の固溶反応が進行して、合金相 (γ 相) の格子定数が 0.3565 nm まで減少した。

(2) γ 相が消滅すると、ケイ化物が生成した。Ar 雰囲気では、Ni₅Si₂, Ni₂Si, Fe₃Si, Fe₅Si₃ および FeSi が生成した。N₂ 雰囲気では、Ni₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si および Fe₃Si が生成した。

(3) N₂ 雰囲気, 1323 と 1373 K においてのみ、ごく微弱な X 線回折強度の Ni₃Si の生成が確認された。他のケイ化物は強い回折強度で存在していた。

(4) まず Ni ケイ化物が生成して、その後に Fe ケイ化物が生成した。高温・長時間の反応によってケイ化物は Si について高級化した。

この研究は平成 6 年度谷川熱技術振興基金の助成によってなされたことをここに付記し、深く感謝の意を表します。

文 献

(1) 下尾聰夫, 木矢拓見, 岡村清人: 日本金属学会誌,

- 55(1991), 796.
- (2) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, **100**(1992), 804.
- (3) 下尾聰夫, 森内恭彦, 岡村清人: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1030.
- (4) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人: 日本金属学会誌, **57**(1993), 561.
- (5) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, **101**(1993), 675.
- (6) T. Shimoo and K. Okamura: J. Mater. Sci., **29**(1994), 2231.
- (7) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, **101**(1993), 1012.
- (8) 下尾聰夫, 足立振一郎, 岡村清人: 日本金属学会誌, **58**(1994), 796.
- (9) 下尾聰夫, アリ・サンジャヤ, 足立振一郎, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, **103**(1995), 108.
- (10) M. J. Bennett and M. R. Houlton: J. Mater. Sci., **14**(1987), 1984.
- (11) M. Nakamura and S. D. Peteves: J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 1221.
- (12) R. L. Mehan, M. R. Jackson, M. D. McConnell and N. Lewis: J. Mater. Sci., **18**(1983), 508.
- (13) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I 基礎, 丸善, (1981), 158.
- (14) Z. M. Turovtseva and L. L. Kunin: *Analysis of Gas in Metals*, Consultants Bureau, New York, (1961), 276.
- (15) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1993), 535.
- (16) JCPDS, 23-0297.
- (17) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book, New York, (1958), 677, 711, 1039.
- (18) G. V. Raynor and V. G. Rivlin: International Met. Rev., **30**(1985), 181.
- (19) A. F. Yedneral, V. V. Rusanenko and A. V. Smirnova: Phys. Met. Metal., **53**(1982), 111.
- (20) 岩間義郎, 武田修三: 日本金属学会誌, **24**(1960), 534, 538.
- (21) G. S. Saini, L. D. Calvert and J. B. Taylor: Can J. Chem., **42**(1964), 1511.
- (22) Von K. Frank und K. Schubert: Acta. Cryst., Sect. B, **27**(1971), 916.
- (23) A. A. Frolov, F. A. Sidorenko, R. P. Krentsis and P. V. Gel'd: Zh. Neorg. Khim., **17**(1972), 2574.
- (24) JCPDS, 35-0519.
- (25) JCPDS, 38-1397.
- (26) JCPDS, 24-0524.
- (27) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5.
- (28) 平井敏雄, 松田敏紹: 高温学会誌, **3**(1977), 146.
- (29) J. I. Goldstein, R. E. Hanneman and R. E. Ogilvie: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 812.
- (30) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1993), 537, 575.