広い組成範囲内で、最近接原子の配位状態からの情報から推定した Krogh-Moe の構造モデルが、より長距離にわたる情報に基づく X線動径分布法の解析結果と矛盾しないことは非常に興味がある。

$3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 組成のガラスの構造は同組成の結晶相の構造と似ていると考えられた。一方、 $2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 組成のガラスの構造は同組成の結晶相の構造よりはむしろ $2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$ の結晶構造に似ていると考えられた。これは、 $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 組成ではガラスの密度 2.26 g/cm^3 が結晶相の密度 2.242 g/cm^3 に近いのに対し、 $2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 組成ではガラスの密度 2.38 g/cm^3 が結晶相の密度 2.27 g/cm^3 から離れていることに対応している。また、速度論的なガラス形成能の見地からは $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 組成の液相線温度が $2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 組成のそれよりも高いので、前者の方がガラスになり難く、結晶相の構造への原子の再配列化がすすんでいることに対応していると思われる。

謝 辞 本研究は、日本国際教育協会の 帰国外国人留学生短期研究制度により、呉 基東が東京工業大学 工業材料研究所

に滞在した時に行ったものである。試料作製に 御協力頂いた東京工業大学 工学部 山根正之助教授、計算に御協力頂いた山梨大学 工学部 三宅通博博士に深く感謝の意を表します。東京工業大学情報処理センター長津田分室の M-170 を使用して本研究の計算ができたことを感謝いたします。

文 献

- 1) J. Krogh-Moe, *J. Phys. Chem. Glasses*, **3**, 101 (1962).
- 2) G.E. Jellison, Jr. and P.J. Bray, "Borate Glasses", L.D. Pye, V.D. Fréchet and N.J. Kreidl ed., Plenum Press (1977) p. 353.
- 3) R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 251 (1970).
- 4) 呉 基東・森川日出貴・奥野正幸・丸茂文幸, 窯協, **90**, 175 (1982).
- 5) H.A. Levy, M.D. Danford and A.H. Narten, ORNL-3960 (1966).
- 6) H. Franz, "Borate Glasses", L.D. Pye, V.D. Fréchet and N.J. Kreidl ed., Plenum Press (1977) p. 567.
- 7) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst. B*, **24**, 179 (1968).
- 8) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst. B*, **30**, 747 (1974).
- 9) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst. B*, **28**, 1571 (1972).
- 10) H. Morikawa, M. Miyake, S. Iwai, K. Furukawa and A. Revcolevschi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 361 (1981).

実験・技術・調査報告・Report

サイアロン系熱間加圧焼結体の熱膨張特性

梅林正気・岸 和 司・小林和夫・吉永英雄*

(九州工業技術試験所)
* 九州産業大学

SiO_2 , Al 及び Si, あるいは SiO_2 及び Al を原料として熱間加圧焼結により作製した β -サイアロン焼結体及び AlN -サイアロン焼結体の熱膨張係数を測定した。

$z=1, 2, 3$, 及び 4 組成の β -サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) の熱膨張係数はそれぞれ 2.86, 3.23, 3.40, $3.54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25 \sim 1000^\circ\text{C}$) であり、 $z=1$ 及び $z=2$ においては比較のために測定した Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加した加圧焼結 Si_3N_4 ($3.47 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 及び反応焼結 Si_3N_4 ($3.31 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) よりも低い値を示した。 $z=3$ と 4 の β -サイアロンにおける高い値は共存する X 相のためと推定された。

一方、 AlN -サイアロンにおいては、 $5.61 \sim 5.58 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25 \sim 1000^\circ\text{C}$) であり、加圧焼結 AlN の値とほぼ同じであった。ポリタイプによる差はほとんどなかった。 β -サイアロンと 15R- AlN -サイアロンからなる焼結体は両者の中間的な値 ($4.56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) であった。

(1981 年 7 月 1 日受付)

Thermal Expansion of Hot-pressed Sialon Materials

Seiki UMEBAYASHI, Kazushi KISHI, Kazuo KOBAYASHI and Hideo YOSHINAGA*

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)
Shuku-machi, Tosu-shi 841
* Kyushu Sangyo University

Some β -sialons and AlN-sialons were fabricated by hot-pressing of the nitrified compacts made from SiO_2 , Al and Si, or SiO_2 and Al in N_2 , and their thermal expansions were measured by dilatometric method.

Thermal expansion coefficient of β -sialon ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) were measured as 2.86, 3.23, 3.40 and $3.54 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$) for $z=1, 2, 3$ and 4 composition, respectively. The values of $z=1$ and 2 β -sialons were lower than those measured for hot-pressed Si_3N_4 with 5% Y_2O_3 and 2% Al_2O_3 additives ($3.47 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) and reaction-bonded Si_3N_4 ($3.31 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). Higher values of $z=3$ and 4 β -sialons were considered to be due to small amount of X-phase coexisted with β -sialon. Thermal expansion coefficient of AlN-sialons were $5.61 \sim 5.58 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$) which are similar to that of hot-pressed AlN.

There were little difference among the different AlN polytype phases. Composite material composed of β and 15R-AlN-sialons gave the value of $4.56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ which was an intermediate of those of β and 15R-AlN-sialons.

[Received July 1, 1981]

Key-words : Thermal expansion, β -sialon, AlN-sialon, Hot-press

1. 緒 言

サイアロン系材料は高温熱機用セラミック部材の候補材料の一つであり、現在、基礎的研究を含めた研究開発が内外で進められている。熱機用部品としての使用を目的とした場合、材料の各種熱的性質を、高温強度を始めとして明らかにする必要があり、その一つに熱膨張係数がある。

サイアロン (sialon) とは、Si-Al-O-N 系化合物の総称であるが、この系には β - Si_3N_4 固溶体、各種の AlN 擬ポリタイプ固溶体及び X 相等の相の存在が知られている。サイアロンを狭義には β - Si_3N_4 固溶体を指す場合もあるが、ここでは β - Si_3N_4 固溶体を β -サイアロン、AlN 擬ポリタイプ固溶体を AlN-サイアロンと呼ぶことにする。

β -サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$, $z=0 \sim 4.2$) の熱膨張については、いくつかの測定結果がある。Wills らは^{1)~3)}、 Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及び AlN を出発物質とし、常圧焼結により、 $z=1$ 及び $z=2$ の組成をもつ β -サイアロンについて、Mitomo ら⁴⁾ は Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及び AlN を出発物質とし、熱間加圧法により製造した $z=2$ 組成をもつ β -サイアロンについて測定している。Gauckler ら⁵⁾ や Lange⁶⁾ は β -サイアロンの組成の変化に伴う熱膨張係数の変化について報告している。

AlN サイアロンについては、報告例が非常に少なく、著者らの知る限りでは Gauckler ら⁴⁾ が測定した 15R-AlN-サイアロンの例があるのみである。

著者らは、ガスタービン用耐熱セラミックスとして、サイアロン系セラミックスの研究開発を進めてきており、そのなかで、 SiO_2 、Al 及び Si 粉末を原料とした $z=1, 2$ 及び 3 の組成をもつ β -サイアロン焼結体の製造について⁷⁾、また、 $z=1$ 組成の β -サイアロン焼結体の高温強度特性について報告した⁷⁾。

本実験報告は、 SiO_2 、Al 及び Si の混合粉末よ

り得た $z=1, 2, 3$ 及び 4 の組成をもつ β -サイアロン焼結体、及び SiO_2 と Al の混合粉末により得た AlN-サイアロン焼結体の熱膨張係数を知ること、また z 値の変化に伴う β -サイアロンの熱膨張係数の変化を知ることを目的とし、その結果を既発表のデータと比較した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

出発原料及び試料作製は、既報⁹⁾ に述べた手順に従った。すなわち、出発原料は、ケイ石粉末 (粒度 $< 1 \text{ mm}\phi$ 、 SiO_2 : 99.9, Al_2O_3 : 0.018 wt%, Fe_2O_3 : 31 ppm, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 32 ppm), Al 粉末 (粒度 < 200 メッシュ、

Table 1. The composition of the starting powders.

Sample No.	SiO_2 (wt%)	Al (wt%)	Si (wt%)
Z = 1	16.0	13.6	69.8
Z = 2	32.7	26.8	40.5
Z = 3	45.4	37.2	17.4
Z = 4	55.0	45.0	0
HQ-50	50.0	50.0	0
HQ-60	40.0	60.0	0
HQ-70	30.0	70.0	0

Table 2. Hot-pressing conditions, bulk densities and phases of the samples.

Sample No.	Hot-pressing condition		Bulk density (g/cc)	Phases identified
	Pressure (kg/cm ²)	Temperature ($^\circ\text{C}$)		
Z = 1	400	1800	3.14	β -sialon
Z = 2	400	1800	3.11	β -sialon
Z = 3	400	1800	3.08	β -sialon, x-phase
Z = 4	200	1800	3.05	β -sialon, x-phase
HQ-50	200	1850	3.21	β -sialon, 15R-AlN sialon
HQ-60	200	1900	3.43	15R-AlN sialon
HQ-70	200	2000	3.34	15R-AlN, 12H-AlN sialons

Al : 99.75, Si < 0.07, Fe : 0.16, Cu : < 0.05 wt%) 及び Si 粉末 (粒度 < 200 メッシュ, Fe : 0.74, Cu : 0.01, Ni : 0.03 wt%) である。

次にこれら原料粉末を表 1 に示す割合で配合し、アルミナ製ボールミルで (媒体として *n*-ブタノールを使用) 20 時間混合及び粉碎を行った。これら混合粉末を十分乾燥後 400 kg/cm^2 の圧力で、 $30 \text{ mm}\phi$ 、高さ約 20 mm の円柱形に成形し、タンマン炉を使用し、 N_2 雰囲気中、 1400°C 、10 時間窒化処理した。次いで、窒化して得られた各焼結体を、 200 あるいは 400 kg/cm^2 、 $1800^\circ\sim 2000^\circ\text{C}$ の所定温度で 1 時間加圧焼結した。表 2 に各試料ごとの加圧焼結条件、焼結体のかさ密度、X線回折より同定された組成を示す。

所定配合比の原料が窒化により、組成変動なく、サイアロン焼結体になるとすると各試料番号の試片は図 1 に示す $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 状態図⁹⁾の試料番号で示す位置に焼結体組成がくることになる。 $z=1, 2$ 及び 3 の焼結体は化学分析した結果、焼結体中の Si 及び Al が原料中の組成とほとんど変わらず、 β -サイアロンの格子定数も、従来の文献値⁹⁾とほぼ一致しており、所定の組成の焼結体 が得られたものと考えられる。 $z=4$ については熱間加圧焼結した時に、かなりの重量減少 (約 $30 \text{ wt}\%$) があり、組成の変動があるが、 β -サイアロンの格子定数及び密度からほぼ $z=4$ に相当するものといえる。HQ-50, 60, 70 の場合も状態図の位置と焼結体の組成から推定して、ほぼ所定の組成が得られたものと思われる。

また、比較のため、反応焼結 Si_3N_4 (電気化学工業社製) 及び加圧焼結 Si_3N_4 (東京芝浦電気社製, Y_2O_3 5%, Al_2O_3 2% 添加) を測定に供した。

2.2 熱膨張測定

各試料よりダイヤモンドカッターで $5\times 5\times 15 \text{ mm}$ の試片を切り出し、端面を 270 番のダイヤモンドホイールで平面研削した後、アルミナ製押し棒式示差熱膨張計により熱膨張を測定した。図 2 に実験に使用した熱膨張計の概略を示す。

試片の長さを精密マイクロメーターで $1 \mu\text{m}$ の単位ま

Fig. 1. Position of the sample composition plotted in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.

Fig. 2. Schematic diagram of the dilatometer.

1 : Connecting rod (stainless steel), 2 : O-ring, 3 : Refractory tube (Al_2O_3), 4 : Thermo-couple [Pt-PtRh (13%)], 5 : Suspension rod (Al_2O_3), 6 : Push rod (Al_2O_3), 7 : Sample, 8 : Heater (Pt), 9 : Beam, 10 : Differential transfer, 11 : Cover

で測定した後、熱膨張測定装置の押し棒を支持棒の間にはさみ、Ar ガスを 20 cc/min の流量で流しながら、室温から 1400°C まで升温し、熱膨張を測定した。升温速度は 5°C/min 、測定回数は同一試料について 3~5 回行い、平均値をとった。

見掛けの熱膨張係数から真の熱膨張係数を求めるための補正としては、標準試料としてサファイアを用い、補正係数を測定し、試片の見掛けの熱膨張係数の補正を行った。更に、測定に際し、冷却水温の変化、天びん室内の温度変化を測定し、あらかじめこれらの温度変化が熱膨張測定に及ぼす誤差を調べ、各測定ごとに補正⁹⁾を行った。

3. 結果と考察

$z=1$ から $z=4$ までの β -サイアロン焼結体の各温度範囲における熱膨張係数を反応焼結 Si_3N_4 (電気化学工業社製) 及び加圧焼結体 (東京芝浦電気社製) のそれらと比較して表 3 に、AlN-サイアロン焼結体の熱膨張係数を加圧焼結 AlN のそれと比較して表 4 に示す。

$z=1, 2, 3$ 、及び 4 の β -サイアロン焼結体の平均熱膨張係数 ($25^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$) は、それぞれ $2.86, 3.23, 3.40, 3.50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、 $z=1$ では反応焼結 Si_3N_4 の値 ($3.32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) より低い値を示したが、 z 値がそれ以上大きくなるにつれて熱膨張係数が次第に高くなる傾向を示した。 $z=3$ 及び 4 の場合はほぼ加圧焼結 Si_3N_4 の値 ($3.47 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) と同程度の値であった。

一方、AlN-サイアロン焼結体の熱膨張係数は β -サイアロン焼結体のそれらより大きい値を示し、 $5.61\sim 5.58 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の範囲の値であった。ポリタイプの相違によ

Table 3. Thermal expansion coefficient of $z=1\sim 4$ β -sialons, reaction bonded Si_3N_4 and hot-pressed Si_3N_4 .

Temperature interval ($^{\circ}\text{C}$)	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)					
	$Z=1$	$Z=2$	$Z=3$	$Z=4$	RBSN*	Si_3N_4 **
25 - 200	3.30	3.80	3.95	4.11	4.05	3.55
25 - 600	2.98	3.20	3.38	3.48	3.25	3.23
25 - 1000	2.86	3.23	3.40	3.54	3.31	3.47
25 - 1300	3.37	3.71	3.85	4.09	3.50	3.97

* Reaction bonded Si_3N_4 manufactured by Denki Kagaku Co., Ltd.** Hot-pressed Si_3N_4 manufactured by Toshiba Corp.**Table 4.** Thermal expansion coefficient of AlN-sialons.

Temperature interval ($^{\circ}\text{C}$)	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)			
	HQ-50	HQ-60	HQ-70	AlN*
25 - 200	5.54	5.20	5.26	4.04
25 - 600	4.73	5.25	5.29	4.84
25 - 1000	4.56	5.61	5.58	5.64
25 - 1350	5.45	5.91	6.02	6.09

* Hot-pressed AlN⁽¹⁰⁾

る差はほとんどなく、AlN 加圧焼結体の値⁽¹⁰⁾とほぼ同一とみてよいと思われる。

β -サイアロンと AlN-サイアロンの両者からなる焼結体 HQ-50 は両者の中間的値 $4.56 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25 $^{\circ}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$) となった。

図 3 に本実験で得られた各焼結体の熱膨張係数 (25 $^{\circ}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$) を既報告による値と比較して示した。

Gauckler ら⁽⁴⁾ は Si_3N_4 - Al_2O_3 -AlN を出発原料とし、熱間加圧焼結により得た z 値の異なる β -サイアロンの焼結体について測定した結果 (40 $^{\circ}$ ~1200 $^{\circ}\text{C}$)、 z 値が大きくなるにつれて熱膨張係数が小さくなり、 $z=4$ 前後では約 $2.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の値を得ている。

Lange⁽⁵⁾ は Si_3N_4 に対し 20~50 wt% の Al_2O_3 を配合した混合粉末を熱間加圧焼結して得た β -サイアロン焼結体の熱膨張係数を測定し、 $3.15 \sim 3.65 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温~1000 $^{\circ}\text{C}$) の範囲にあり、 Al_2O_3 の配合量が多いほど熱膨張係数が大きい値を示したことを報告している。Lange は値が大きくなる原因として、焼結体中の少量の不明相 (現在は X 相であることが判明している) の生成量が Al_2O_3 の配合量の増加につれて多くなっていることから、X 相量の増加のためか、あるいは β -サイアロン固有の性質のためか、いずれかであろうと推論している。Wills ら⁽²⁾ は Si_3N_4 - Al_2O_3 -AlN を出発原料として

Fig. 3. Thermal expansion coefficient for sialon materials.

常圧焼結法により得た $z=1$ あるいは $z=2$ 組成をもつ β -サイアロンの熱膨張係数は $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (0 $^{\circ}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$) であり、この値は反応焼結 Si_3N_4 (NC-350) の値 ($2.99 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) と同じであり、加圧焼結 Si_3N_4 (HS-130) の値 ($3.28 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) よりやや小さいが、 $z=3, 4$ 組成の β -サイアロン焼結体は X 相が 16.4 wt% 混在しており、X 相の高い熱膨張率 ($4.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) のため、焼結体の熱膨張係数が $3.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ になったと報告している。また、Mitomo ら⁽³⁾ は $z=2$ 組成の β -サイアロン焼結体について $2.86 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25 $^{\circ}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$) の値を測定しており、焼結体の組成に X 相が少量 (4% と推定) 存在してくると、この値がやや大きくなり、 $2.92 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示したことを報告している。

本実験で得た $z=1\sim 4$ までの β -サイアロンの熱膨張係数 (25 $^{\circ}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$) の z 値に伴う変化は Gauckler らの結果とかなり異なっており、 $z=1$ の値を除けば Lange の傾向に近い。

本実験で使用した β -サイアロン焼結体の組成は図 1 に示すように、 Si_3N_4 と AlN- Al_2O_3 を結んだ線上にある β -サイアロン単相領域よりも幾分酸化物側に位置しており、X 相が共存してくる領域にある。X 線回折によれば、 $z=1$ 及び $z=2$ では β -サイアロン単相のみであるが、組織観察により非晶質相の存在が確認された。また、 $z=3$ 及び $z=4$ では、 β -サイアロンに加えて少量の X 相の存在が検出された。

これらの結果から、本実験で得られた z 値の大きい β -サイアロン焼結体において熱膨張係数が増したのには、Wills ら及び Mitomo らが指摘したように、熱膨張係数の高い X 相の存在がそれに寄与したものと考えられる。

Fig. 4. Microstructure of β -sialon ($z=3$) (Arrow shows X-phase).

本実験では、先に述べた方法で製造した β -サイアロン及び AlN-サイアロンの熱膨張係数を知るとともに、 β -サイアロンにおいては z 値に伴う熱膨張係数の変化を知ることも目的としたが、結果的には β -サイアロン単相の焼結体は得られず、X相や非晶質相の第2相が存在してくるためその答は不明であった。しかし、 β -サイアロンを共通的にみれば、図3から分るように加圧焼結窒化ケイ素あるいは反応焼結窒化ケイ素の熱膨張係数と同等あるいはそれ以下の値を示す傾向があるといえる。

z 値の大きい β -サイアロンは共存したX相が熱膨張係数に寄与してその値を大きくしたと考えられるが、 $z=3$ 及び4でX線回折のピーク強度をみると、X相の回折強度は非常に小さく、 β -サイアロン200回折強度100に対し、X相102の回折強度は6以下であった。このことからしてX相の存在量は数%であろうと推定される。 $z=3$ を走査型電子顕微鏡観察をしても図4に示すようにX相は粒界に少量存在し(矢印で示す)量的には数%と推定できる。 β -サイアロン($z=3$)とX相の2相複合体の熱膨張係数が両者の存在量と直線的に関係があったと仮定し、X相の熱膨張係数を Wills ら²⁾ の報告した

$4.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ としても、 $z=3$ 組成の β -サイアロン単相の熱膨張係数は $3.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となる。このことから、 β -サイアロン単相では z 値が大きくなると熱膨張係数がやや増加するか、少なくとも z 値とともにあまり変化しない値ではないかと考えられ、Gauckler ら⁴⁾ の報告した z 値の大きい β -サイアロンの低い熱膨張係数には疑問が残る。しかし、いずれにしても、一定した z 値の β -サイアロンと共存する第2相を定量的に把握し、より精度のある実験により更に確かめることが必要である。

AlN-サイアロンの熱膨張係数の測定は、従来ほとんどなく、Gauckler ら⁴⁾ が 15 R-AlN サイアロンについて約 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の値を報告している。本実験で得られた 15 R-AlN サイアロンのみからなる HQ-60 の値をみると $5.61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、Gauckler らの値とほぼ一致しているといえる。

文 献

- 1) R.R. Wills, R.W. Stewart and J.M. Wimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 975 (1976).
- 2) R.R. Wills, R.W. Stewart and J.M. Wimmer, *ibid.*, **56**, 194 (1977).
- 3) M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki, *Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Japan* (1978) p. 7.
- 4) L.J. Gauckler, S. Prietzel, G. Bodemer and G. Petzow, "Nitrogen Ceramics", edited by F.L. Riley, NATO Advanced Study Institute Series, No. 23 (1977).
- 5) F.F. Lange, The Naval Air System Command, Department of the Navy, Contract No. N 00019-73-C-0208 (1974).
- 6) 梅林正気, 小林和夫, 片岡良平, 窯協, **88**, 469 (1980).
- 7) 小林和夫, 梅林正気, 岸 和司, N. Tighe and R. Fields, 窯協, **89**, 26 (1981).
- 8) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976).
- 9) 鈴木弘茂, 向原 茂, 今井雅三, 炭素, **95**, 148 (1978).
- 10) 非金属超耐熱材料の原子力製鉄への利用の可能性に関する調査報告書, 日本鉄鋼協会(昭和50年3月) p. 28.