論文・Paper

SiO₂-C-Na₃AlF₆系の窒化によるβ-Sialon ウィスカーの気相成長

林 卓・川辺恵久*・齋藤 肇**

(名古屋大学 工学部 応用化学科)
 * 現在：日本電気 (株)
 ** 現在：豊田工業大学

1350°C と 1400°C における SiO₂-C-Na₃AlF₆ 系の窒化反応により β-sialon ウィスカーの気相成長を研究した。ウィスカーはグラファイト試料容器内と容器外に生成し、前者は主に α-Si₃N₄ ウィスカー、後者は少量の α-Si₃N₄ を含む β-sialon (Si₆₋₂Al₂O₂N₈₋₂) ウィスカーであった。容器外に生成する管外ウィスカーの生成状態は、SiO₂ に対する Na₃AlF₆ の割合を増加すると著しく向上するが、管外ウィスカー中の β-sialon ウィスカーの割合は減少し、そして α-Si₃N₄ ウィスカーが増加する傾向にあった。また、管外ウィスカー中の β-sialon/α-Si₃N₄ の割合は反応温度、N₂ ガス流量にも強く依存した。最適条件下では 85% 以上の β-sialon を含むウィスカーが約 20% の好収率で得られ、長さは最大 10 mm 程度 (平均 5 mm)、径は 1.0~10 μm であった。β-sialon ウィスカーの先端にはドロプレットが認められ、反応時には融体として存在し、ここに SiO、CO、N₂、AlF₃ などの気相種が溶解し、過飽和となって析出するという VLS 機構によって、β-sialon ウィスカーが成長していると考えられた。β-sialon ウィスカーの組成は格子定数から Z=1.8~2.0 と見積もられた。

(1985 年 8 月 8 日受付)

Vapor Phase Growth of β-Sialon Whisker by Nitridation of the System SiO₂-C-Na₃AlF₆

Takashi HAYASHI, Shigehisa KAWABE* and Hajime SAITO**

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
 Nagoya University,
 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464
 * Now with NEC Corporation
 ** Now with Toyota Technological Institute)

The vapor phase growth of β-sialon whisker was investigated by nitridation of the system SiO₂-C-Na₃AlF₆ in a flow of N₂ gas at 1350° and 1400°C. Whiskers were grown both inside and outside graphite sample cylinder with caps. In the former, α-Si₃N₄ whisker grew mainly, while in the latter, β-sialon (Si₆₋₂Al₂O₂N₈₋₂) whisker grew along with a small amount of α-Si₃N₄ whisker. Although the amount of the whiskers formed at the outside increased with an increase in molar ratio Na₃AlF₆/SiO₂, the fraction of β-sialon whisker decreased and that of α-Si₃N₄ whisker increased. The β-sialon/α-Si₃N₄ ratio in the whiskers formed at outside depended also on the reaction temperature and N₂ gas flow rate. Under optimum condition, the whiskers containing about 85% β-sialon, up to 10 mm long and 1.0~10 μm thick, were obtained in about 20% yield. It was considered that β-sialon whiskers with droplets at the tips grew by the VLS growth mechanism by the precipitation from the supersaturated solution of SiO, CO, AlF₃ and N₂ gas in the droplets. The composition of β-sialon whiskers was estimated to be z=1.8-2.0 on the basis of XRD data.

[Received August 8, 1985]

Key-words : β-sialon whisker, α-Si₃N₄ whisker, Vapor phase growth, Nitridation

1. 緒 言

Si₃N₄ ウィスカーは、Si₃N₄ の持つ高い高温強度および高い熱衝撃抵抗とウィスカーのもつ理論強度に近い引

張り強度から、複合材料としてその応用が期待されており、その合成に関する研究が報告されている^{1)~3)}。しかし窒化ケイ素は高温において α 型から β 型へ転移し、

ひずみが生じるため機械的特性が低下するものと考えられる。そこで β 型 Si_3N_4 ウィスカー又は β -sialon ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{2N_{8-2}}$) ウィスカーは α 型に比べより優れた高温での複合材料の強化材になりえるものであり、特に β -sialon ウィスカーは、 Si_3N_4 ウィスカーに比べ、耐酸化性が優れているため、複合材料としてより広い用途が期待される。しかし β -sialon ウィスカーの合成に関する報告は、ほとんどみあたらない。前報⁴⁾において、 Si_3N_4 ウィスカーの生成条件について検討した結果、 SiO_2 と C に種々のフッ化物を加え、 1350°C で反応させるとフルオロケイ酸塩融体を形成する NaF , CaF_2 , Na_3AlF_6 の添加では、 Si_3N_4 ウィスカーの成長に対し効果的であるが、融体を形成しない AlF_3 では添加効果はないことを報告した。この反応において Na_3AlF_6 の割合を多くすると α -, β - Si_3N_4 ウィスカーと共に β -sialon ウィスカーが得られることを見出した。そこで本研究では、 SiO_2 -C- Na_3AlF_6 系において、試料の組成比、反応温度および時間、 N_2 ガス流量を変化させ、 β -sialon ウィスカーの生成に及ぼす影響を調べ、ウィスカーが多量に得られる条件について検討した。またウィスカーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および EPMA 分析を行い、その成長機構について考察した。

2. 実験

2.1 原料

特級沈降性無水ケイ酸、氷晶石 (Na_3AlF_6) 及び活性炭 (−200 メッシュ) を用いた。窒素ガスは、99.9% 以上を用いた。

2.2 実験方法

反応装置は既報³⁾と同じものを用いた。 SiO_2 , Na_3AlF_6 , C を所定量だけ量り、混合した後、グラファイト試料容器に充てんした。このグラファイト試料容器の両側は、

グラファイトのふたをはめ込み、準閉鎖系とし、発生する SiO 分圧を適度に高く保つようにした。この試料容器をムライトの保護管に入れ、 N_2 気流中 ($10 \sim 500 \text{ ml/min}$) 1350° および 1400°C で所定時間反応させた。反応終了後、放冷し、 900°C まで下がってから N_2 ガスを止め、室温付近で生成物を取り出した。ウィスカーに付着した炭素を除去するため、一部のウィスカーについては 700°C で熱処理を行った。本実験において原料混合物中の SiO_2 は 60 mg と一定とした。ウィスカーの収率は、ウィスカーの生成量を SiO_2 から理論的に計算される量で割ることにより求めた。

得られたウィスカーの生成状態を観察し、粉末 X 線回折によりウィスカー及び試料残留物中の生成物の同定を行った。更に SEM によりウィスカーの形状、太さ及び先端の形態を観察した。またウィスカー及びその先端のドロップレットの EPMA 分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 ウィスカーの生成領域と生成相

ウィスカーは、図 1 に示されるように主として試料容器内上部及び試料残留物表面上と N_2 ガス下流側のグラファイトのふたの表面及びムライト管内部にふたを取り囲むようにリング状に生成した。前者の管内に生成したウィスカーを管内ウィスカー、後者の管外に生成したウ

Fig. 1 Schematic diagram of region where whiskers formed.

Table 1. The effect of C/ SiO_2 molar ratio and reaction time on phases and yield of whiskers formed at 1350°C under 200 ml/min N_2 .

Time (hr)	x ^{a)}	Inside Whisker			Outside Whisker			Residue Phase ^{b)}
		Yield (%)	Length (mm)	Phase ^{b)}	Yield (%)	Length (mm)	Phase ^{b)}	
4	5	6	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	trace	—	—	$\alpha\text{-Q}$, $\alpha\text{-Cr}$
	10	6	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	trace	—	—	$\alpha\text{-Q} \gg \alpha\text{-N}$
	20	16	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	trace	—	—	$\alpha\text{-Q} > \alpha\text{-N}$
	30	13	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	trace	—	—	$\alpha\text{-N} > \alpha\text{-Q}$
22	5	6	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	6	~5	$\beta'\text{-N} > \alpha\text{-N}$	$\alpha\text{-Q}$
	10	trace	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	16	~2	$\beta'\text{-N} > \alpha\text{-N}$	$\alpha\text{-N}$, $\alpha\text{-Q}$
	20	6	~3	$\alpha\text{-N} \gg \beta'\text{-N}$	10	~10	$\beta'\text{-N} > \alpha\text{-N}$	$\alpha\text{-N} > \alpha\text{-Q}$
	30	26	~3	$\alpha\text{-N} > \beta'\text{-N}$	11	~5	$\beta'\text{-N} \gg \alpha\text{-N}$	$\alpha\text{-N} \gg \alpha\text{-Q}$

a) $\text{SiO}_2 : \text{C} : \text{Na}_3\text{AlF}_6 = 1 : x : 0.03$ (mol ratio)

b) $\alpha\text{-N} : \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta'\text{-N} : \beta\text{-Sialon}$, $\alpha\text{-Q} : \alpha\text{-Quartz}$, $\alpha\text{-Cr} : \alpha\text{-Cristobalite}$

イスカーを管外イスカーと呼ぶ。X線回折により、管内イスカーは、主に α 型 Si_3N_4 、管外イスカーは β -sialon ($\beta\text{-Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2}$) 及び $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同定され、この両者の割合は、反応条件により異なった。また試料残留物中には主に固形及び粉末の生成物がえられたが、条件により、数百 μm の短いイスカーが生成した。これらの生成物は、 Si_3N_4 、sialon 及びガラス相であり、未反応の SiO_2 が含まれていた。

3.2 C/SiO₂ モル比、反応温度及び時間、 Na_3AlF_6 /SiO₂ モル比のイスカー生成に及ぼす影響

C/SiO₂ モル比のイスカー生成に及ぼす影響について検討し、その結果を表1に示した。反応温度1350°C、反応時間4hでは管内イスカーは主に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ で微量の β -sialonを含んでおり、その収率はC/SiO₂のモル比の増加とともに増加し、モル比20ではほぼ一定になる傾向を示している。これは、 SiO_2 とCとの接触の向上によるSiO生成が促進されるためと考えられる。一方、管外イスカーは、反応時間4hでは生成しなかった。しかし反応時間を22hと長くすると管内イスカーの生成状態はほとんど変化しないが、管外イスカーの生成量が著しく増加した。この管外イスカーは、 β -sialonを主相としており少量の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を含んでいた。次に反応系におけるSiO分圧を高くするために反応温度を上げ、イスカーの生成状態および生成相に及ぼす影響を調べた結果を表2に示した。反応温度を1400°Cに上げると管内イスカーはほとんど生成しなくなるが、一方管外イスカーの収率は著しく増加し、

C/SiO₂=2.5以上で約20%とほぼ一定となり、Cの必要量は1350°Cに比べかなり減少することが分かる。SiOの生成に対し、下記の二通りの反応が予想されるが、生成自由エネルギーの値より、(1)式の方が優先的に進行すると考えられ、1350°C及び1400°CでのSiOの平衡分圧はそれぞれ $7.05 \times 10^{-3} \text{ atm}$ と $1.61 \times 10^{-2} \text{ atm}$ であり、1400°Cでは約2倍以上に高くなっていると思われる。

$$\Delta G^\circ = 134 \text{ kJ/mol}, 1350^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = 115 \text{ kJ/mol}, 1400^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}, 1400^\circ\text{C}$$

更にこのSiOが既報で示したような(3)式又は(4)式のように反応して Si_3N_4 イスカー又は β -sialonイスカーが生成するものと考えられる。

また反応温度1400°Cにおける管外イスカー中の β -sialonの割合は、約50%であり、1350°Cのときの70~80%に比べかなり減少している。これは、一般に α 型 Si_3N_4 が β 型 Si_3N_4 に比べ高いSiO分圧下で生成されやすいと報告⁵⁾されていることから、管外のSiO濃度がより高温で管内からの流出により高められ、 α 型 Si_3N_4 の割合が増加するためと考えられた。

次に Na_3AlF_6 のイスカーの生成状態に及ぼす影響

Table 2. The effect of C/SiO₂ molar ratio on phases and yield of whiskers formed at 1400°C for 22h under 200 ml/min N₂.

x ^{a)}	Inside Whisker	Outside Whisker			Residue Phase ^{b)}
	Yield (%)	Yield (%)	Length (mm)	Phase ^{b)}	
1	trace	trace	—	—	$\beta\text{-N}$, $\alpha\text{-N}$
2.5	trace	17	~7	$\alpha\text{-N}$, $\beta\text{-N}$	$\beta\text{-N} > \alpha\text{-N}$
10	trace	16	~10	$\alpha\text{-N}$, $\beta\text{-N}$	$\beta\text{-N} > \alpha\text{-N}$
20	2	18	~9	$\alpha\text{-N}$, $\beta\text{-N}$	$\beta\text{-N} > \alpha\text{-N}$

a) SiO_2 : C : Na_3AlF_6 = 1 : X : 0.17

b) $\alpha\text{-N}$: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-N}$: $\beta\text{-Sialon}$

Table 3. The effect of Na_3AlF_6 /SiO₂ molar ratio on phases and yield of whiskers formed at 1400°C for 22 h under 200 ml/min N₂.

x ^{a)}	Inside Whisker	Outside Whisker			Residue Phase ^{b)}
	Yield (%)	Yield (%)	Length (mm)	Phase ^{b)}	
0.03	trace	4	~1	$\beta\text{-N} \gg \alpha\text{-N}$	$\alpha\text{-N} \gg \beta\text{-N}$
0.17	6	26	~6	$\alpha\text{-N} > \beta\text{-N}$	$\beta\text{-N} > \alpha\text{-N}$
0.33	1	40	~7	$\alpha\text{-N} > \beta\text{-N}$	$\beta\text{-N} \gg \alpha\text{-N}$

a) SiO_2 : C : Na_3AlF_6 = 1 : 20 : X

b) $\alpha\text{-N}$: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-N}$: $\beta\text{-Sialon}$

を調べた結果を表3に示した。C/SiO₂のモル比は20、反応時間は22hと一定とした。Na₃AlF₆の割合を多くすると管外ウイスキアの収率が著しく増加し、Na₃AlF₆/SiO₂=0.33では約40%の好収率で管外ウイスキアが得られた。すなわち、Na₃AlF₆の割合が多くなると融剤としての効果をはっきりと表れて含フッ素ケイ酸塩融体が形成され、SiO₂とCとの反応性が向上し、ウイスキアの収率が増加するものと考えられる。しかし、融体の高い粘性のためにSiO₂ガスの発生が抑えられることが予想されるが、既報⁶⁾で述べたように、SiF₄、AlF₃の気相種が生成し、1気圧以上の蒸気圧となるため、SiO₂ガスの発生速度は、この添加量ではそれほど低く抑えられていないものと推察される。またNa₃AlF₆の割合が多くなると、管外ウイスキア中の β -sialonの割合が40%以下に減少し、 α -Si₃N₄の割合が増加するが、これはSiO₂ガスが融体中及び管内よりフッ化物ガスと共に運び出されやすくなり、管外のSiO₂分圧が高くなるためと考えられる。一般に管外ウイスキアは、数mm程度しか成長しないが、管外ウイスキアはNa₃AlF₆の割合が多い程長くなる傾向にあり、最大10mm程度(平均5mm)まで成長する。またJackにより報告⁷⁾されている格子定数と組成の関係から求めた β -sialonの組成は、 $z \approx 1.8 \sim 2.0$ であることが分かった。また試料残留中にも β -sialonが生成したが、X線粉末回折(XRD)のピークは非常にブロードであり、 z 値を求めるのは困難であった。これは、種々の z 値を持つ β -sialonの混合物であるためと考えられた。

3.3 N₂ガス流量の影響

N₂ガス流量のウイスキアの生成に及ぼす影響を調べ、その結果を図2に示した。反応温度1400°C、反応時間22h、Na₃AlF₆/SiO₂=0.17(モル比)と一定にし、N₂流量を10~500 ml/minの範囲で変化させた。この反応条件下では管内ウイスキアはほとんど生成せず、管外ウイスキアのみが生成し、その生成量は、N₂ガス流量の増加とともに増加し、300 ml/minでほぼ最大となり、収率は約20%で管外ウイスキア中の β -sialonの割合は約85%であった。さらにN₂流量を増加し、500 ml/minでは、ウイスキアの収量は低下した。これは、SiO₂ガスがN₂ガス及びAl成分を含むガスと反応する前にすぐ低温部に運び出されるためであり、これは、低温部にSiO₂の不均化によるSiの析出が認められることから裏づけられる。一方、N₂10 ml/minでは、管内、管外ともウイスキアは生成せず、試料残留物中にも β -sialon単相からなる数十~数百 μ mの短いウイスキアが生成した。又、 β -sialon中のAlの固溶量は、N₂ガス流量の増加と共に増加し、N₂500 ml/minで $z \approx 2.0$ の β -sialonがえられた。これは、前述したようにN₂ガス流量を増加させることにより管外に運び出されるSiO

Fig. 2 The effect of N₂ gas flow rate on yield of whisker formed outside at 1400°C for 22h. Na₃AlF₆/SiO₂=0.17

ガスが、N₂、COガスなどと反応する以前に不均化するためにSiO₂濃度が低下し、気相中のAl成分のガス濃度が増大して高いAl固溶量をもつ β -sialonが生成したものと考えられる。

3.4 ウイスキアの形態と成長機構

管内ウイスキアおよび管外ウイスキアのSEM写真を図3に示した。管内ウイスキアは径が0.5~1.0 μ mと細く折れ曲がったものが多い。一方、管外ウイスキアは径が1~10 μ mと太く、径のばらつきが大きい。ほとんどのウイスキアは真すぐに成長しており、N₂ガス流量が多い場合には、枝分かれしたウイスキアが多く観察された。また管内ウイスキアではウイスキアの先端にドロップレットが観察されないが、管外ウイスキアでは、その先端にドロップレットが認められ、N₂ガス流量の増加とともに先端にドロップレットを持つウイスキアが増加する傾向を示した。特に300 ml/min以上のN₂ガス流量では、ウイスキアの側面にもドロップレットが付着したウイスキアが生成し、このドロップレットより枝分かれしてウイスキアが成長していくことが分かる(図3, c, d)。枝分かれしたウイスキアは、その先端にドロップレットを持っており先端の方がテーパ状に太くなっているが、これは先端のドロップレットの径が時間と共に増大したためと推測された。一方、N₂ガス流量が少ない場合には球状のドロップレットを持つウイスキアが少なく、晶癖のあらわれた多面体様ドロップレットを持つウイスキアが多く認められた。またウイスキアの先端

Fig. 3 Scanning electron micrographs of whiskers formed both at the inside of the sample cylinder and at the outside of it. Bar: 10 μm .

a: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ whisker formed inside, b-f: $\beta\text{-sialon}$ whisker formed outside.

のドロップレットの形態は図4 a)~c)のように樹枝状結晶からなる球状の集合体か又はd)のような晶癖を示す多面体であった。この形態の違いは、ドロップレット中のNa, F等の不安定成分の蒸発速度の違いか又はドロップレットが結晶化する場合の過冷却の度合の差あるいはその両者に起因しているものと推察されるが、更に検討が必要である。

次にウイスキー及びその先端のドロップレットのEPMA分析を行った結果を図5に示した。管内ウイ

スキーではAlが検出されず、XRDの結果と併せて $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と考えられるが、管外ウイスキーでは、Si, Al, O, Nが検出され、 $\beta\text{-sialon}$ であることが確認でき、XRDの結果と一致する。一方、先端の球状ドロップレットからは、Si, Al, O, N以外にNaが検出されたが、はっきりした晶癖を示す多面体様ドロップレットでは、Naはほとんど検出されなかった。以上のことから、球状ドロップレットは、Si, Al, N, O, Naなどを含むガラス状物質と考えられ、反応時には融体として存在し、こ

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the droplets at the tips of whiskers. Bar: 1 μm .

こに SiO , CO , N_2 , AlF_3 等の気相種が溶解し、過飽和となって β -sialon ウィスカーが成長するという VLS 機構が考えられた。しかし反応の後期段階においては、反応気相種の濃度が低下して、 Na などの不安定成分がドロップレットから蒸発し、このドロップレットが結晶化し、樹枝状又は多面体様ドロップレット、更に多面体へと変化する、最終的には先端からはずれていくものと考えられた (図 5, f)。また Messier ら⁸⁾は Si の窒化反応により α - Si_3N_4 ウィスカーを成長させ、その先端に Fe を不純物として含むドロップレットを確認し、また Gribkov ら¹⁾は、 SiO_2 と Si との混合物の窒化反応において α - Si_3N_4 ウィスカーが VLS 機構で進み、ウィスカーの先端に Fe-Si のドロップレットが存在していると報告しており、いずれも安定なドロップレット生成による VLS 機構でウィスカーが成長していると考えられるが、本研究における VLS 機構は不安定なドロップレットの生成により進行しているものと考えられた。一方、管内ウィスカーにはドロップレットが認められないことから VLS 機構で成長している可能性はないものと考えられた。しかしながら、ウィスカーが初期段階において VLS 機構で成長してもドロップレットが不安定であり、途中で蒸発した後は VS (Vapor-Solid) 機構で進むという報告⁹⁾を考えあわせると、本研究でも初期段階において VLS 機構で進んでいた可能性もあり、更に詳細な検討が必要である。

4. 総括

$\text{SiO}_2\text{-C-Na}_3\text{AlF}_6$ 系の窒化反応により β -sialon ウィスカーの合成を試み、試料の組成比、反応温度、 N_2 ガス流量の諸条件がウィスカーの生成状態、生成相及び形態に及ぼす影響について検討し、次の点が明らかとなった。

(1) ウィスカーは、グラファイト試料容器内と容器外に生成し、前者は主に α - Si_3N_4 ウィスカー、後者は少量の α - Si_3N_4 を含む β -sialon ウィスカーであった。

(2) 容器外に生成する管外ウィスカーの生成状態は SiO_2 に対する Na_3AlF_6 の割合を増加すると著しく向上するが、管外ウィスカー中の β -sialon の割合が減少し、そして α - Si_3N_4 の割合が増加する傾向を示した。また管外ウィスカー中の β -sialon/ α - Si_3N_4 の割合は、反応温度、 N_2 ガス流量にも強く依存した。最適条件下では約 85% の β -sialon を含むウィスカーが約 20% の好収率で得られ、長さは最大 10 mm 程度 (平均約 5 mm) で径は 1.0~10 μm であった。

(3) β -sialon ウィスカーの先端には Si , Al , Na , O , N 等を含むドロップレットが認められ、反応時には融体として存在し、ここに SiO , CO , N_2 , AlF_3 などの気相種が溶解し、過飽和となって β -sialon が析出するという VLS 機構によりウィスカーが成長していると考えられた。

(5) β -sialon ウィスカーの組成は、格子定数から $z \approx 1.8 \sim 2.0$ と見積もられた。

Fig. 5 EPMA analysis of β -sialon whiskers and the droplets,
a: β -sialon whisker, b-d: Droplet at the tip of whisker,
e, f: Polyhedra with facets at the tip of whisker.

文 献

- 1) V.N. Gribkov, V.A. Silaev, B.V. Schetanov, E.L. Umantsev and A.S. Isaikin, *Soviet Physics-Crystallography*, 16, 852 (1972).
- 2) K.S. Mazdiyasi, R. West and L.D. David, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 504 (1978).
- 3) 斎藤 肇, 林 卓, 三浦一則, 日化, 1371 (1981).
- 4) 斎藤 肇, 林 卓, 三浦一則, 日化, 401 (1982).
- 5) A. Hendry and K.H. Jack, "Special Ceramics" The British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 6, 199 (1972).
- 6) 斎藤 肇, 山井 巖, 窯協, 88, 265 (1980).
- 7) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 14, 1952 (1979).
- 8) D.R. Messier and P. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 480 (1973).
- 9) A. Kato and N. Tamari, *J. Cryst. Growth*, 49, 199 (1980).