ムライトの焼結及び微構造に及ぼす Y_2O_3 添加の影響 (第1報)

——相変化と焼結性——

黄 啓祥・方 徳揚

国立成功大学材料工学系, 中華民国台湾省台南市大学路一號

Effects of Y_2O_3 Addition on the Sinterability and Microstructure of Mullite (Part 1)

——Phase Transformation and Sinterability——

Chii-Shyang HWANG and Der-Yang FANG

Department of Materials Engineering, National Cheng-Kung University, Tainan, Taiwan, R.O.C.

[Received March 2, 1992; Accepted May 21, 1992]

The effect of addition of Y_2O_3 on the sinterability and microstructure of mullite was studied by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and dilatometry. The mullite powder compacts containing 2–10 wt% Y_2O_3 were sintered at 1500°C in air. The solid state reaction of Y_2O_3 and mullite during the sintering process produced some crystalline phases of yttrium silicates and $\alpha-Al_2O_3$. The product phases were dependent on the amount of Y_2O_3 addition. The yttrium silicate and Al_2O_3 melted into a liquid phase at higher sintering temperature, which enhanced the sinterability of mullite powders. During the furnace cooling process, the liquid phase crystallized, and different crystalline phases were obtained depending on the amount of Y_2O_3 .

Key-words: Y_2O_3 , Mullite, Liquid phase sintering, Microstructure, Crystallization

1. 緒 言

ムライトは Al_2O_3 - SiO_2 2 成分系における常圧下で安定な唯一の化合物であり, アルミナより優れた高温強度, 耐クリープ性を持っているので¹⁾, 高温構造用材料として注目され, また比較的低い誘電率などの特性も持っている²⁾. ムライトは焼結しにくい酸化物で, 金属アルコキシドの加水分解やゾル-ゲル法で作製した高純度ムライト粉末を用いて緻密な焼成体を作るには1650°C以上の高温で2~4時間の保持が必要である^{3)~7)}. そのため添加物によりムライトの焼結を促進する研究が多数行われている⁸⁾.

Y_2O_3 をムライト又は Al_2O_3 - SiO_2 2 成分系に添加するとムライトの焼結温度を著しく下げ, 柱状粒子とすること⁹⁾, この棒状のムライト粒子は高温での焼成体の靱性を改善できること¹⁰⁾, ムライトセラミックスの強度が1200°Cまで低下しないこと^{11), 12)}などが報告されている. また Y_2O_3 は Si_3N_4 の焼結及び高温での機械的性質の改善にも優れた効果を持つことが知られている^{13)~15)}. Si_3N_4 焼結体の模擬粒界相としての Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 ガラスの特性も報告されている^{16), 17)}.

本研究はムライトセラミックスの焼結性を改善することを目的として, Y_2O_3 を添加したムライト混合粉末を作製

し, 加熱時の結晶相変化, 焼結性, 微構造などについて検討したものである.

2. 実 験

2.1 試料の調製と成形

実験に用いたムライトは Al_2O_3/SiO_2 モル比1.51の純度99.85%, 平均粒径1.46 μm の粉末 (秩父セメント製, MP-20) であり, Y_2O_3 は純度99.9%, 平均粒径15 μm の粉末 (和光純薬工業) である. この Y_2O_3 粉末はまずアルミナポットミルで粉砕し, 沈降法で1 μm 以下の粉末を採取し, 添加粉末とした. 所定量のムライト粉末と Y_2O_3 粉末を秤量し, アルミナポットミル中で, エタノールを用い12 h 湿式混合した後, 90°Cの温浴上でかくはんしながら蒸発乾固させ, 約110°Cの乾燥器中で, 一昼夜乾燥して混合粉末とした. 混合粉末はベークライト内張の金型を用いて, 5×5×45 mm の棒状試験片に25 MPa で予備成形した後, 98 MPa で静水圧成形を行った.

2.2 焼 成

混合粉末の相変化温度を調べるため, Setaram 製, TAG-24型示差熱分析 (DTA) により, 6°C/min の昇温速度で1500°Cまで加熱した. 試験片の焼成は炭化ケイ素質発熱体電気炉を用いて, 6°C/min で昇温し1500°Cで2 h 保持して炉冷した. 一部の粉末又は試験片は Pt はくに入れ, 所定温度まで加熱した後, 炉外に取り出し空气中急冷した. 炉冷試料及び急冷試料について, それぞれ結晶相の検討及び微構造観察を行った.

2.3 測定及び観察

結晶相の同定は粉末 X 線回折法 (XRD) により行った. 測定には理学電機製, D/MAX III を用い, Cu K α 線, 印加電圧30 kV, 管電流20 mA, 走査速度4°/min の条件で行った. 棒状試験片の加熱収縮の測定は Setaram 製, DHT2050KN 型示差熱膨張計で6°C/min の昇温速度で行った. 成形体の生かさ密度は体積と重量から算出し, 焼成体のかさ密度は水を用いて, アルキメデス法により求めた. 焼成体の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM; HITACHI, S-2500型) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM; JOEL, 400-EX) を用いて観察した. 以下 Y_2O_3 添加試料

は MYX の記号で略記するが、ここで X は添加 Y_2O_3 量を wt% で示したもので、本実験では、X=2, 3, 5, 10 である。

3. 結果と考察

3.1 粉末の DTA 曲線

図1は2~10 wt% Y_2O_3 を添加した混合粉末の DTA 曲線を示す。MY5 と MY10 試料は1310~1390°Cの間に一つの吸熱ピークがあった。MY2 と MY3 試料もこの温度範囲にやや吸熱の現象(矢印処)が認められるが、MY10 試料のみは1390~1420°Cの間に比較的シャープなもう一つの吸熱ピークがあった。これらの結果により、 Y_2O_3 の添加量によって試料の昇温過程での反応が異なることが分かった。

3.2 焼成過程の結晶相変化

各温度で急冷した MY5 と MY10 試料の粉末 X 線回折パターンを図2に示す。図の結果により、両試料の昇温過程での反応及び結晶相変化をまとめると、つぎようになる：

すなわち、これらの試料は1200°Cにおいて、 Y_2O_3 とムライトを反応して、 $Y_2SiO_5(X_1)$ 及び $\alpha-Al_2O_3$ を生成し、1300~1390°Cの間で $Y_2SiO_5(X_1)$ とムライトとの反応とともに、 $\alpha-Y_2Si_2O_7$ と $\alpha-Al_2O_3$ を生成する。MY10試料では更に1385~1405°Cの間で $\alpha-Y_2Si_2O_7$ が $\beta-Y_2Si_2O_7$ に相転移した。MY5 試料は更に高い温度においても $\beta-Y_2Si_2O_7$ 相の生成が認められなかった。1500°Cにおいて両試料とも $Y_2Si_2O_7$ 相が認められなくなり、ムライトと少量 $\alpha-Al_2O_3$ のみが認められた。以上の結果から Y_2O_3 添加量の異なる試料では、異なる反応が起こることが分かった。

Fig. 1. DTA curves of the samples with various amount of Y_2O_3 addition.

Fig. 2. XRD patterns of the samples quenched at various temperatures. (A) 5 wt% Y_2O_3 , (B) 10 wt% Y_2O_3 addition. Y : Y_2O_3 , X : $Y_2SiO_5(X_1)$, A : $\alpha-Al_2O_3$, + : $\alpha-Y_2Si_2O_7$, * : $\beta-Y_2Si_2O_7$, unmarked : mullite.

これは図1の結果とも対応でき、図1の1310~1390°Cの間の吸熱ピークは $X_1-Y_2SiO_5$ と $\alpha-Al_2O_3$ の生成によるもの、1390~1420°Cの間の吸熱ピークは $\alpha-Y_2Si_2O_7$ から $\beta-Y_2Si_2O_7$ への相転移によるものである。

Ito らは $Y_2Si_2O_7$ の多形間の転移温度を以下のように報告した¹⁸⁾。

本実験での $\beta-Y_2Si_2O_7$ の生成温度は Ito らの報告した温度と若干差異があるが、 Y_2O_3 添加量の増加は高温型相、 $\beta-Y_2Si_2O_7$ の生成に役立つと考えられる。一方、(1)と(2)の反応式ではかなりの量の $\alpha-Al_2O_3$ が生成するはずであるが、それが図2のXRD結果ではほとんど認められなかった。この点について以下のように説明できると思われる。

(a) Y を含有する化合物の X 線回折パターン強度は、ムライトと Al_2O_3 より強いので、 Al_2O_3 の X 線回折パターンが全般的に比較的小さくなると感じられる。(b) Y_2O_3 添加量の最も多い MY10 試料の場合には、(1) の反応式により、100 g の混合粉末 (10 g 又は 0.044 モルの Y_2O_3 を含有する) を用いると、6.77 g (0.066 モル) の Al_2O_3 を生成するはずである。しかし、1300°C 以下では核生成、成長してきた Al_2O_3 粒子の粒径が小さくて、その結晶性が悪いので、 Al_2O_3 の X 線回折パターンが認められにくくなった。1300°C 以上の温度では、(2) の反応式により、0.066 モルの Al_2O_3 を生成するはずである。しかし、 Al_2O_3 - SiO_2 - Y_2O_3 3 成分の共融温度は約 1350°C であり¹⁹⁾、これ以上の温度には一部の Al_2O_3 は $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と共融して液相になるのので、認められる Al_2O_3 の X 線回折パターン ($2\theta=43.4^\circ$) が小さいと考えられる。5 wt% Y_2O_3 を添加する MY5 試料の場合には、生成した Al_2O_3 の量が比較的小さく、また $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と反応して液相になるのので、 Al_2O_3 の X 線回折パターンがほとんど認められなかったと思われる。

図 3 は 1500°C で 2 h 焼成後、炉冷した各試料の X 線回折図である。炉冷試料にはムライトのほか生成した結晶相が認められる。この結晶相は Y_2O_3 添加量によって異なり、MY5 試料では α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と微量の α - Al_2O_3 、MY10 試料では α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と少量の α - Al_2O_3 が認められた。一方、MY2 と MY3 試料にはムライト以外の結晶相は検出できなかった。図 2 の急冷試料の結果と図 3 の炉冷した試料の結果を比べると、1500°C からの冷却過程においても Y_2O_3 添加量の違いによって異なる反応が起こることが分かった。すなわち、MY5 と MY10 の試料では、液相より α 又は β 相の $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 及び α - Al_2O_3 を析出 ((4) 式の逆反応) したが、MY2 と MY3 試料では液相はそのまま固化しガラス相として残留した。これらの結果から焼成過程で生成した液相は、冷却過程において結晶化するが、結晶化

Fig. 3. XRD patterns of the samples with various amount of Y_2O_3 addition fired at 1500°C for 2h and cooling in furnace. A : α - Al_2O_3 , + : α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, * : β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, unmarked : mullite.

速度は Y_2O_3 添加量の多くなるほど速くなると認められる。

3.3 昇温収縮曲線と焼成体かさ密度

ムライトの緻密化に対する Y_2O_3 添加量の影響を検討するため、1600°C までの加熱収縮曲線を測定した。その結果を図 4 に示す。収縮開始温度は無添加の試料では、1400°C 付近であるが、 Y_2O_3 を添加した試料では著しく低温度側に移行して、1200~1300°C となる。焼成収縮開始後の収縮速度は無添加試料では小さく、1600°C での収縮量も 5% であった。これに対して Y_2O_3 を添加した試料の収縮速度は Y_2O_3 添加量の増加とともに大きくなり、5, 10 wt% 添加のものでは 1450°C で収縮量が 18% となった。すなわち、 Y_2O_3 の添加によりムライトの焼結が著しく促進されることが分かった。

Al_2O_3 - SiO_2 - Y_2O_3 3 成分系の共融点は約 1350°C¹⁹⁾ で、このムライトの焼結が促進されるのは焼成過程で液相が生成することによるものと考えられる。しかし、(1)~(4) 式よりこの液相は Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 3 成分が同時に反応する 3 成分共融ではなく、主として $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と Al_2O_3 の反応によって生成するものと思われる。

なお、MY10 試料の収縮曲線は他のものに比べると 1200~1310°C の間で比較的大きい収縮、及び 1380~1410°C の間に顕著な膨張が認められた。前者の収縮現象については、Ito¹⁸⁾ 及び Lee²⁰⁾ らのケイ酸イットリウム各結晶相の格子定数、相変化に伴う体積変化についての報告及び前節の結果から、以下のような固相反応が起こることによる体積収縮と考えられる。

しかしこの反応の温度が低く、焼成体の密度がまだ低いので、収縮現象があまり顕著には現れなかったものと思われる。一方、後者の顕著な膨張現象について、 α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ から β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ への相転移により、6% 体積膨張することによる結果と考えられる。

MYX 炉冷焼成体の理論密度は上記の結晶相の分析結果により、以下のように推算した。

(a) 各 MYX 試料中に Y_2O_3 とムライトと反応して生成したものは：

Fig. 4. Shrinkage curves of the green samples with various amount of Y_2O_3 addition.

Table 1. Theoretical density, bulk density, and relative density of sintered body.

specimens	Theoretical density (g/cm ³)	Bulk density (g/cm ³)	Relative density (%)
1700°C, 1h (MY0)	3.17	3.13	98.74
1500°C, 2h (MY2)	3.20	3.16	98.75
1500°C, 2h (MY3)	3.22	3.15	97.83
1500°C, 2h (MY5)	3.28	3.18	97.00
1500°C, 2h (MY10)	3.37	3.24	96.14

(b) 各生成相の理論密度 (g/cm³):

(a) と (b) に基づき計算した焼成体の理論密度, 測定したかさ密度と相対密度を表 1 に示す. 表 1 から焼成体の相対密度が Y_2O_3 添加量の増加とともにやや減少し, MY2 試料の 98.7% から MY10 試料の 96.1% に変化することが分かる. 1500°C, 2 h 焼成した MY2 試料の相対密度が 1700°C, 1 h 焼成した無添加のものと同じ程度であることはムライトの焼結に対する Y_2O_3 添加の効果を示すものである.

3.4 微構造観察

図 5 は 1500°C, 2 h 炉冷焼成体の研磨面の写真である. 焼成体中の気孔径と気孔量は Y_2O_3 添加量とともにやや増加する傾向が認められる. MY2 試料には 1 μm 以下の気孔が均一に分散するが, MY10 試料では 3~5 μm の気孔が存在している. 全般的にみると, Y_2O_3 の添加量が例えば 2 又は 3 wt% と少ない場合にも, 均一な組織をもつ焼成体を得られた. したがって, 焼成体中に生成した液相はムライト粒子に対する濡れ性が相当良いと考えられる. 図 6 は各焼成条件で得られた MY10 試料の研磨面の写真である. 昇温中の 1450~1500°C の間の焼成体では気孔が小さくて, その大きさはあまり変わらない. 1500°C での保持過程では保持時間が長くなると気孔が大きくなり, 気孔の数が減少した. この現象は液相中に存在する小さい気孔が次第に集合し, 大きくなることによるものと考えられる. 更にこのような大きい気孔の生成に伴って体積が若干膨張するので, 焼成体の相対密度が表 1 に示すように若干低下したと思われる.

1500°C, 2 h 焼成し炉冷した MY2, MY5, MY10 試料の

* ガラスの理論密度は表 2 に示す MY2 焼成体中のガラス組成により, 作製したガラスをアルキメデス法により求めたものである.

Fig. 5. SEM photographs of the samples with various amount of Y_2O_3 addition sintered at 1500°C for 2h.

Fig. 6. SEM photographs of the 10 wt% Y_2O_3 -mullite sample sintered at (A) 1450 °C, 3 min, (B) 1475°C, 3 min, (C) 1500°C, 3 min, (D) 1500°C, 1h.

TEM 写真をそれぞれ図 7, 8, 9 に示す. TEM を用いて Y_2O_3 添加量の少ない MY2 試料の暗視野像を観察する過程では, ムライト粒子間の粒界層の明るさは試料の傾き角度によらず, ほぼ同じ暗灰色なので, 粒界相はアモルファスであると認められた. なお, 回折パターンをとるとき, 電子ビームの直径が約 0.5 μm であるので, アモルファスの薄い粒界相だけでなく, その周り及びその下の結晶相にも当たったので, それに対応したスポット (図 7(B)) も認められた. MY5 試料の粒界層はアモルファス又は $\alpha\text{-}Y_2Si_2O_7$ 結晶相であり, 添加量の多い MY10 試料の粒界層は

Fig. 7. TEM microanalysis of 2 wt% Y_2O_3 -mullite sample sintered at 1500°C for 2h and cooling in furnace. (A) bright field image, (B) electron diffraction pattern.

Fig. 8. TEM microanalysis of 5 wt% Y_2O_3 -mullite sample sintered at 1500°C for 2h and cooling in furnace. (A) bright field image, (B) dark field image, (C) electron diffraction pattern showing α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase.

$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶相 (大部分は β 型であるが、 α 型の $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ も少量認められる) であり、ほとんどアモルファスのないことが分かった。これらの結果は 3.2 節の X 線回折結果とよく対応する。すなわち、同じ焼成、炉冷過程であるが、 Y_2O_3 添加量の少ない焼成体ではムライト粒子間のアモルファス粒界相がそのまま炉冷過程に残留、固化したが、 Y_2O_3 添加量の多い場合にはそのアモルファス粒界相が結晶化した。これは Y_2O_3 添加量の多い試料では焼成過程に生成した Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 3 成分系ガラスに含有した Y_2O_3 の量が多くなるほど炉冷中に結晶化しやすくなる

Fig. 9. TEM microanalysis of 10 wt% Y_2O_3 -mullite sample sintered at 1500°C for 2h and cooling in furnace. (A) bright field image, (B) dark field image, (C) electron diffraction pattern showing β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase.

ものと思われる。

村上は⁹⁾ Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 3 成分系ガラスについてガラスの組成が共融点の組成に近いほど、活性化エネルギーが高くなり、結晶化しにくくなると指摘している。本実験での 1500°C , 2h 焼成、急冷した MY2 と MY10 焼成体中のガラス組成を EDS により成分分析して、酸化物組成に換算した結果を表 2 に示す。両試料中のガラスの分析値はそれぞれ 2 個所をとった値の平均であるが、2 個所にはほぼ同じ値が得られた。したがって、得られた分析値は相対値として定性的に比較することができると考えられる。両試料中の Al_2O_3 含有量はほぼ同じであるが、MY2 試料の $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ の比は MY10 試料のものより高い。MY2 のガラス組成は MY10 のものより Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 3 成分系の共融点の組成に近い。これらの結果は村上の報告と一致している。したがって、炉冷した MY2 と MY3 試料中に MY5 と MY10 試料と異なり、ガラス相が存在するのは、そのガラス相の活性化エネルギーが比較的高いことによるものと考えられる。

一方、Michel^{21)~23)}らの報告により、液相焼結のムライトはその Al_2O_3 の含有固溶量が $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (sintered-mullite) と $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (fused-mullite) の間にある。本実験では出発原料のムライトは $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ に近い組成を持つので、液相焼結過程においてムライトに固溶する Al_2O_3 量の増加とともにムライトから液相中に溶入する SiO_2 (free silica) が増加する可能性がある。それにより

Table 2. Compositions of glass existing in MY2 and MY10 specimens sintered at 1500°C for 2h and quenched out of furnace (wt%).

Specimens	Al_2O_3	SiO_2	Y_2O_3
MY2	20.67	43.14	36.19
MY10	20.29	38.75	40.96

Y_2O_3 添加量の少ない試料, 例えば 2 wt% 添加のものにはその液相中の SiO_2 含有量が相対的に増加し, Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 3 成分系の共融点の組成に, より近い組成をもつとも考えられる. なお, 液相の結晶化は化学組成だけでなく, その存在状態ももう一つの要因である. MY2 と MY3 試料には, 生成した液相が少ないので, MY5 と MY10 の試料より, その粒界相の液相の量が比較的少なく, 粒界層の厚さが比較的薄いので, 結晶化しにくくなるものとも考えられる. この炉冷過程における液相の結晶化挙動については, 第2報で報告する予定である.

4. 結 論

(1) Y_2O_3 をムライトに添加すると著しく焼結を促進し, 1500°C の焼成温度で緻密な焼結体を得られた.

(2) Y_2O_3 は焼成中にムライトと反応して, まず $X_1Y_2SiO_5$ 及び $\alpha-Al_2O_3$ を生成するが, $X_1Y_2SiO_5$ は更にムライトと反応し α 又は β の $Y_2Si_2O_7$ 相と $\alpha-Al_2O_3$ を生成する. $Y_2Si_2O_7$ と $\alpha-Al_2O_3$ はより高温で熔融して液相になった.

(3) 焼成過程で生成した液相は冷却過程において結晶化するが, その結晶化速度は Y_2O_3 添加量の多くなるほど速くなる. 結晶化により生成する相も Y_2O_3 添加量により異なり, 5, 10 wt% Y_2O_3 添加試料には, 主としてそれぞれ α と β の $Y_2Si_2O_7$ が結晶化する.

(本文の一部は1992年1月第30回セラミックス基礎討論会にて発表したものである)

謝 辞 本研究は中華民国行政院國家科學委員會研究費の援助 (NSC 80-0405-E006-14) を受けて行ったものである. また論文をまとめるに当たり神奈川大学・濱野健也教授のご助言を頂いた. ここに記して感謝の意を表します.

文 献

- 1) P. A. Lessing, R. S. Gordon and K. S. Mazdiyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 149-50 (1975).
- 2) S. Kanzaki, M. Ohashi, H. Tabata, T. Kurihara, S. Iwai and S. Wakabayashi, "Ceramics Transaction, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites", Ed. by S. Sōmiya, R. F. Davis and J. A. Pask, The Am. Ceram. Soc., Inc., Westerville, Ohio (1990) pp. 389-99.
- 3) M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Sōmiya, *ibid.*, pp. 231-41.
- 4) S. Prochazka and F. J. Klug, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874-80 (1983).
- 5) K. S. Mazdiyasni and L. M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 548-52 (1972).
- 6) B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 479-83 (1980).
- 7) S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-7 (1985).
- 8) Y. M. Agamawi and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **61**, 293-323 (1962).
- 9) 村上勇一郎, 山本博一, *Seramikkusu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **99**, 215-21 (1991).
- 10) 森 利之, 小杉直樹, 石川芳光, 窪田吉孝, *Seramikkusu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **98**, 1307-12 (1990).
- 11) N. Ushifusa and S. Ogihara, *J. Ceram. Soc. Japan, Inter. Ed.*, **97**, 678-84 (1989).
- 12) 三田村 孝, 小林秀彦, 石橋 昇, 秋葉徳二, *Seramikkusu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **99**, 351-56 (1991).
- 13) W. E. Lee and G. E. Hilmas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1931-37 (1989).
- 14) M. K. Cinibulk and G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1606-12 (1990).
- 15) J. C. Almeida, A. T. Fonseca, R. N. Correia and J. L. Baptista, *Mater. Sci. and Engineer.*, **A109**, 395-400 (1989).
- 16) 小田耕平, 吉尾哲夫, *Seramikkusu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **97**, 1493-97 (1989).
- 17) 小田耕平, 吉尾哲夫, *Seramikkusu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **99**, 1150-52 (1991).
- 18) J. Ito and H. Johnson, *Am. Miner.*, **53**, 1940-52 (1968).
- 19) "Phase Diagram for Ceramists, Vol. II", The Am. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio (1969) p. 165.
- 20) W. E. Lee, C. H. Drummond, III, G. E. Hilmas and S. Kumar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3575-79 (1990).
- 21) D. Michel, L. Mazerolles and R. Portier, "Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites", Ed. by S. Sōmiya, R. F. Davis and J. A. Pask, The Am. Ceram. Soc., Inc., Westerville, Ohio (1990) pp. 435-47.
- 22) H. Schneider, *ibid.*, pp. 135-57.
- 23) J. A. Pask, *Ceramics Int'l*, **9**, 107-13 (1983).