N₂ 雰囲気下における低酸素 SiC 繊維の高温熱分解

下尾聡夫・早津俊秀*・武田道夫**・市川 宏**・瀬口忠男***・岡村清人

大阪府立大学工学部材料工学科, 593 堺市学園町 1-1

*大阪府立大学大学院, 593 堺市学園町 1-1

**日本カーボン(株)研究所, 221 横浜市神奈川区新浦島町 1-1

***日本原子力研究所高崎研究所, 370-12 高崎市綿貫町 1233

High-Temperature Decomposition of Low-Oxygen SiC Fiber under N₂ AtmosphereToshio SHIMOO, Toshihide HAYATSU*, Michio TAKEDA**, Hiroshi ICHIKAWA**,
Tadao SEGUCHI*** and Kiyohito OKAMURA

Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

*Graduate Student, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

**Nippon Carbon Co., Ltd. Laboratory, 1-1, Shin-Urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

***Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
1233, Watanuki-machi, Takasaki-shi 370-12

[Received June 29, 1994; Accepted September 20, 1994]

The pyrolysis of a low-oxygen SiC fiber, prepared by the electron-irradiation curing method, has been investigated in N₂ atmosphere at temperatures from 1673 to 1973 K. Then, the pyrolytic behavior in N₂ was compared with that in Ar. The fiber absorbed a considerable amount of nitrogen, and consequently, the mass loss caused by the pyrolysis was compensated. While the nitrided layer retarded the crystallization into β -SiC below 1773 K, this effect disappeared above 1873 K. As a result of the reaction of SiO with carbon, coarse SiC particles grew on the surface of the fiber heat-treated at 1973 K. The tensile strength of the fiber was inversely proportional to the square root of the SiC crystal size. For SiC crystals with the same size, the strength was much higher in N₂ than in Ar, because of smoothness of the surface.

Key-words: Low-oxygen SiC fiber, Pyrolysis, Nitrogen atmosphere, Nitrided layer, Tensile strength

1. 緒 言

有機ケイ素ポリマーを前駆体とする炭化ケイ素系繊維は金属基及びセラミックス基複合材料の強化繊維として期待されている。これらの材料を高温で使用する場合、炭化ケイ素系繊維の熱化学安定性が重要となる。この観点から、種々の雰囲気中で加熱された繊維の性状について検討されている^{1)~7)}。

著者らも Si-C-O 系繊維 (ニカロン, 日本カーボン製) 及び Si-Ti-C-O 系繊維 (チラノ, 宇部興産製) について, Ar, N₂ 雰囲気下での熱分解機構及び O₂ 雰囲気下での酸化機構の解明を行ってきた^{8)~16)}。これらの繊維は高温に加熱されると, SiO と CO の発生を伴って β -SiC へ結晶化する熱分解が進行して, 強度が著しく劣化する。これは繊維が熱酸化不融化处理に由来する多量の酸素を含有している, しかも非晶質状態を呈しているためである。高温での

熱分解を抑制するために, 繊維中の酸素を低減することが有効である。この観点から, 最近, 試作品として電子線不融化法によって低酸素 SiC 系繊維が合成された。この繊維を Ar 雰囲気下で加熱しても熱分解の進行度は少なく, 高強度が維持されている¹⁷⁾。また, 高酸素繊維と比較して, O₂ 雰囲気中での耐酸化性にも優れている¹⁸⁾。ところで, N₂ 雰囲気下での熱分解機構は実際面からも興味ある検討課題である。N₂ 雰囲気においてニカロン及びチラノ繊維を加熱した場合, 表面に窒化層が形成され, 熱分解がかなり抑制される^{15), 16)}。本研究では, N₂ 雰囲気中における低酸素 SiC 繊維の熱分解挙動を調べ, Ar 雰囲気中での結果¹⁷⁾と比較・検討した。

2. 実 験

供試材は日本カーボンにおいて電子線不融化法によって合成された試作品の低酸素 SiC 系繊維である。繊維のモル組成は SiC_{1.40}O_{0.05} である。すなわち, SiC の化学量論比よりも過剰の炭素及び少量の酸素 (1.7 mass%) を含有している。また, 15 μ m の平均繊維径と 3.5 GPa の引張り強度を有している。

TG 測定に用いた装置は床下秤量型のアナログ式自動記録天秤と炭素を発熱体とする抵抗炉 (タンマン炉) から構成されている。

1 g の繊維を装入した黒鉛のつば (内径: 26 mm, 深さ: 50 mm) を天秤に接続して, 所定の温度に制御したタンマン炉の均熱体につるした。以後, 熱分解の進行に伴う質量減少量を連続測定した。炉雰囲気は N₂ であり, 炉底から $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の流量で流通させた。測定終了後, りつばを炉上部の低温域に引き上げて N₂ 雰囲気中で急冷した。

熱分解後の繊維は粉末 X 線回折法による生成物の同定に供された。そして β -SiC の 111 面からの X 線回折ピークの半値幅を求めて繊維の結晶化の度合いを評価するととも

に、この値を用いて Scherrer の式によって β -SiC の見掛けの結晶子サイズも計算した。また、繊維表面の形態が走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察された。更に、後記の方法によって繊維の引張り強度及び比抵抗の測定が行われた。すなわち、繊維の強度は引張り試験機 (東洋計測器, Tensilon UTM-II-2) 及び 100 g のロードセルを用いて、10 mm のゲージ長及び $3.3 \times 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ のクロスヘッド速度で測定された。このようにして、モノフィラメント法で 20 回の測定を行って、その平均値を繊維の強度として評価した。また、比抵抗は単繊維を二端子法によって測定して、10 回の測定値の平均値として得た。この場合、銅電極板状に単繊維の両端をドータイトで接着して、0.8 mm の電極間距離及び直流法によって測定した。

3. 実験結果

3.1 TG 曲線

N_2 あるいは Ar 雰囲気中において、1673~1973 K に加熱した繊維の熱分解曲線を図 1 に示す。ここに、 W_0 及び ΔW はそれぞれ繊維の初期質量及び熱天秤で測定した質量減少量である。 N_2 雰囲気での TG 曲線は滑らかであるが、Ar 雰囲気での曲線は屈曲した複雑な形状をしている。後述するように、質量減少は熱分解の進行による SiO と CO のガス発生に基づいている。いずれの温度においても、Ar 雰囲気の場合と比較して、 N_2 雰囲気中での質量減少が抑制されていることが注目される。

3.2 X 線回折

N_2 及び Ar 雰囲気中において、1673~1973 K の各温度で 3.6 ks の加熱処理した繊維の X 線回折結果をそれぞれ図 2 及び図 3 に示す。原料繊維における β -SiC の回折パターンはブロードであり、微結晶状態を呈している。処理温度が高くなるにつれて、 β -SiC の回折パターンがシャープになっている。111 面からの回折ピークの半値幅 b で結晶化の度合いを評価した。すなわち、 b の値が小さいほど、熱分解の進行による β -SiC への結晶化が進行している。1673, 1773, 1873 K 及び 1973 K の各温度で熱処理された繊維の $b/10^{-3} \text{ rad}$ の値は 13.6, 8.8, 6.5 及び 4.2 (N_2 雰囲気) そして 11.8, 7.7, 7.1 及び 5.3 (Ar 雰囲気) である。低

Fig. 1. Mass loss of low-oxygen fiber heated at various temperatures.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of original fiber (A) and fibers heated in N_2 at 1673 K (B), 1773 K (C), 1873 K (D) and 1973 K (E).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of original fiber (A) and fibers heated in Ar at 1673 K (B), 1773 K (C), 1873 K (D) and 1973 K (E).

温域では、 N_2 雰囲気中において結晶化が抑制されていることが分かる。熱処理温度が高くなると、この抑制効果が消滅するだけでなく、Ar 雰囲気中の場合よりも結晶化が進んでいる。ところで、 $2\theta \approx 26^\circ$ を中心としたブロードなパターンが次第に鮮明になっている。これは炭素の回折パターンに相当する。すなわち、繊維を構成する炭素は β -SiC として存在する以外に、非晶質の遊離炭素としても存在している。なお、SiC と遊離炭素の両者は繊維中で微細複合組織体を構成しているものと推定される。

3.3 繊維表面の形態

1773~1973 K において加熱した繊維表面の SEM 写真を図 4 に示す。 N_2 雰囲気中、1873 K 以下において加熱した繊維の表面は平滑である。原料繊維においても、これと同様な状態であった。1973 K に加熱された繊維では、表面に粒状の生成物が数多く観察されるようになる。後述するように、この粒状生成物は気相反応によって生成された β -SiC 結晶粒であると推定される。一方、Ar 雰囲気中で加熱した場合、1773 K において既に繊維表面に微細な粒状生成物が数多く分布している。熱処理温度が高くなるにつれて、粒状生成物は大きくなるが、その数は減じている。

Fig. 4. SEM photographs of fibers heated at 1773 K (A, D), 1873 K (B, E) and 1773 K (C, F). A, B, C: in N₂, D, E, F: in Ar.

3.4 引張り強度

1673~1973 K で3.6 ks の加熱処理を行った繊維の引張り強度 σ を図5に示す。Ar 雰囲気中で熱処理した場合と比較して、N₂ 雰囲気中で熱処理した繊維の σ は大きくなっている。また両雰囲気の場合とも、高温になるにつれて、 σ の値は徐々に低下している。しかし1973 K の高温でも、N₂ 及び Ar 雰囲気中で加熱した繊維はそれぞれ1.6 及び1.2 GPa の強度を維持している。図6は1873 K に加熱した繊維の強度の経時変化を示す。3.6 ks の加熱によって σ 値はかなり低下している。この強度低下は Ar 雰囲気において大きく現れている。更に18 ks の加熱を行っても、両雰囲気の場合とも、それ以上の強度低下はほとんど

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 5. Relation between tensile strength of fiber and temperature of heat treatment.

Fig. 6. Relation between tensile strength of fiber heated at 1873 K and duration of heating.

Fig. 7. AES depth profile of fiber heated in N₂ at 1673 K.

認められない。

3.5 オージェ分析

N₂ 雰囲気中、1673 及び 1973 K において熱処理した繊維のオージェ分光分析結果をそれぞれ図7及び図8に示す。1673 K に加熱した繊維表面付近の窒素濃度は7.5 at% に達していて、かなりの窒素が吸収されている。なお、繊維中には酸素が残留している。一方、1973 K で熱処理された繊維は窒素をほとんど含有していない。また、活発な高温熱分解反応の進行によって、繊維中に酸素がほとんど残留していない。ところで、繊維表面は炭素で富化されていて、外表面がほぼ炭素の層となっていることが注目される。炭素は内部へ向かって濃度を連続的に減じて、SiC の化学量論組成に接近している。高温であるほど、この炭素富化層は内部へ大きく成長している。

3.6 繊維の比抵抗

繊維の比抵抗 ρ と加熱温度との関係を図9に示す。熱処理温度が高くなると、 ρ の値は低下している。また、1873 K 以下においては、N₂ 雰囲気中で加熱した繊維の ρ は Ar 雰囲気中でのそれより大きく、その差は高温であるほど小さくなっている。1973 K では、両雰囲気の ρ はほぼ等しい。

4. 考 察

供試材の繊維は低濃度ではあるが、1.7 mass% の酸素を含有しているために、高温において不安定である。すなわち、繊維は SiO と CO を発生しながら β -SiC へと結晶化する熱分解反応が進行する。

ニカロン (13 mass% O) では、SiC 過剰の炭素のすべては CO として除去され、熱分解後には100% SiC の状態となった。一方、低酸素繊維では、過剰炭素の大部分は熱分解後の繊維中に残留して、 β -SiC と非晶質炭素との混合状態になっている (図2, 図3)。

Ar 雰囲気の場合と比較して、N₂ 雰囲気中で加熱された繊維の質量減少が少なくなっている (図 1)。この理由として、繊維の窒素吸収による質量増加が熱分解による質量減少を相殺することが考えられる。窒素吸収の機構として、①Si₃N₄ の生成と②ラジカル結合を介した窒素の移行とが考えられる。

① 繊維の熱分解生成物である SiO、CO あるいは β -SiC と雰囲気中の N₂ との反応によって Si₃N₄ が繊維表面に形成されることが考えられる。Si₃N₄ の生成について熱力学的に検討する。SiC と N₂ との反応による Si₃N₄ の生成反応及び標準自由エネルギー変化は次式で示される¹⁹⁾。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -504670 + 292.1 T/\text{K}$$

N₂ 雰囲気中 ($p_{\text{N}_2} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) では、1728 K 以下の温度域で Si₃N₄ が生成されることになる。ところで、オージェ分析によると、繊維表面は炭素の層となっている。したがって、N₂、分解ガスの SiO 及び炭素の間での反応によって Si₃N₄ が生成されることも考えられる。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -754460 + 305.3 T/\text{K}^{19)}$$

この場合、下記の反応による SiC の生成も考慮する必要がある。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -83260 + 4.39 T/\text{K}^{19)}$$

図 10 は (3) 式及び (4) 式の反応の平衡 SiO 圧 (p_{SiO}) と温度との関係を示す。 $p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}} = 10^4 \text{ Pa}$ ($p_{\text{N}_2} = 9 \times 10^4 \text{ Pa}$) 及び 10^2 Pa ($p_{\text{N}_2} = 9.99 \times 10^4 \text{ Pa}$) の場合について p_{SiO} の値を計算した。図より明らかなように、 $p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}} = 10^4 \text{ Pa}$ では 1685 以下において、また $p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}} = 10^2 \text{ Pa}$ では 1735 K 以下において Si₃N₄ が生成される。オージェ分析によると、1673 K において繊維はかなりの窒素を含有している (図 7)。この窒素は (2) 式あるいは (3) 式の反応によって Si₃N₄ として吸収された可能性がある。しかし、Si₃N₄ の

生成は X 線回折によって確認できなかった。これは Si₃N₄ の生成が繊維表面に限定され、量的にわずかであるためとも考えられる。

② Si₃N₄ が生成されない 1773 K 以上でも、系の質量減少が N₂ 雰囲気下において抑制されている。ところで、N₂ 雰囲気下で熱処理されたニカロンでは、1773 K 以上の温度域でも窒素の吸収が確認された^{15), 16)}。この場合、ラジカル結合を介して繊維中へ窒素が移行する機構を推定した。本実験対象の低酸素繊維でも、同様の機構による窒素吸収が考えられる。すなわち、熱分解の進行によって繊維中の Si-O-Si 及び Si-O-C 結合が破壊され、ラジカル ($\equiv\text{Si}\cdot$) が生成する。引き続き、 $\equiv\text{Si}\cdot$ は雰囲気中の N₂ と反応する。

ニカロンと比較して、低酸素繊維の熱分解は不活発であり、 $\equiv\text{Si}\cdot$ の生成量は少ない。したがって、低酸素繊維では、この機構による窒素吸収量は少ないと考えられる。

いずれにせよ、N₂ 雰囲気中で熱処理すると、繊維表面に窒素を含む反応層 (窒化層) が形成される。この反応層が分解ガスである SiO と CO の繊維外への脱出を阻止すると考えられる。このことも N₂ 雰囲気中で加熱された繊維の質量減少を抑制する原因となる。なお、1773 K 以下においては、窒化層の形成によって繊維の β -SiC への結晶化も抑制されるようである (図 2, 図 3)。

ところで、比抵抗 ρ は繊維の組織・構造を強く反映する特性値と考えられている。1873 K 以下では、N₂ 中で熱処理された繊維の ρ は Ar 中でのそれより大きい (図 9)。窒化層の形成が ρ の増加に寄与していると推定される。とくに Si₃N₄ 層が生成され得る 1673 K では、N₂ 中での ρ 値は約 1 けたも大きくなっている。これは Si₃N₄ の比抵抗²⁰⁾ ($10^{15} \sim 10^{16} \Omega\cdot\text{m}$, 298 K) が SiC の比抵抗²⁰⁾ ($1.3 \times 10 \Omega\cdot\text{m}$, 293 K) よりも著しく大きいことが反映していると思われる。1973 K で熱処理された繊維の比抵抗は N₂

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 8. AES depth profile of fiber heated in N₂ at 1973 K.

Fig. 9. Relation between specific resistance of fiber and temperature of heat treatment.

Fig. 10. Log p_{SiO} - temperature diagram for formation of Si₃N₄ and SiC.

と Ar の両雰囲気ではほぼ等しい (図 9). これは N₂ 雰囲気中, 1773 K 熱処理後の繊維が窒素をほとんど含有していない (図 8) ことと良く対応している. しかしながら, この場合でも, 系の質量減少が抑制されている (図 1). この抑制は反応初期に強く現れていて, 約 2 ks 以後での質量減少速度は両雰囲気においてはほぼ等しくなっている. 高温では芯部からの SiO と CO の発生圧が大きいために, 初期に形成された窒化層が破壊されると推察される. 熱分解速度が大きいニカロンでは, Ar 雰囲気中の場合と同様に, 最初から質量減少が活発に起こっていた¹⁵⁾. 窒化層が破壊されて, 熱分解に対する抑制効果がなくなると, β -SiC への結晶化が促進されるようである. すなわち, 1873 及び 1773 K の両温度では, Ar 雰囲気下の場合よりも β -SiC の回折ピークの半値幅が小さくなっている.

N₂ 雰囲気中, 1773 K で加熱された繊維表面に数多くの粒状生成物が認められる (図 4). なお, Ar 雰囲気中で熱処理した場合と同様に¹⁷⁾, 繊維内部の状態はガラス状であり, β -SiC の粗大結晶粒は観察されなかった. したがって, 粒状生成物は繊維の熱分解に伴う β -SiC の結晶の粒成長・粗大化によるものではなく, 熱分解ガスと繊維表面の炭素との反応によって成長したものと考えられる. なお, これは Si₃N₄ ではなく, SiC の結晶粒であると考えられる. すなわち熱力学的検討によると, 1685 K ($p_{\text{SiO}}+p_{\text{CO}}=10^4$ Pa) 及び 1735 K ($p_{\text{SiO}}+p_{\text{CO}}=10^2$ Pa) 以上において Si₃N₄ ではなく SiC が生成される. また, Ar 雰囲気中で熱処理された繊維でも, 粒状生成物が観察されたこともこれを裏付ける (図 4). 以上より, 繊維表面の粒状生成物は (4) 式の反応によって生成した SiC である. ところで, 窒化層は SiC 粒の生成を抑制するようである. すなわち, N₂ 雰囲気中では, 1773 及び 1873 K は熱力学的に SiC の生成可能な温度であるにもかかわらず, 窒化層が存在するために SiC 粒が生成されていない. 一方, 1773 K においては窒化層が破壊されて, SiC の粗大粒が生成された. なお, Ar 雰囲気の場合, 1773 K において SiC 粒が生成されている.

著者らは SiC 系繊維の引張り強度 σ と SiC の結晶子サイズ d との間に次式の関係が成立することを示した¹⁷⁾.

$$\sigma = a + b \cdot d^{-1/2} \quad (7)$$

ここに, a と b は定数である. ちなみに, 多結晶セラミックスの粒径が比較的小さい領域において, 引張り強度と粒径との間に (7) 式と同形の関係が成立する²¹⁾. 本実験で熱処理した繊維に対して, (7) 式の関係を用いたのが図 11 である. ここに, d の値は Scherrer の式によって求めた見掛けの β -SiC 結晶子サイズである. N₂ と Ar の両雰囲気とも, プロットは比較的良好な直線性を満足している. 同じ結晶子サイズで比較すると, N₂ 雰囲気中で熱処理した繊維の強度が Ar 雰囲気でのそれよりも高いことが注目される. これは結晶子サイズ以外の因子によっても繊維の強度が影響されていることを示唆する. 繊維の強度は表面状態にも強く依存する. まず, 窒化層が繊維の表面欠陥を減少させる効果を有することが考えられる. また, 窒化

Fig. 11. Relation between tensile strength of fiber and apparent size of β -SiC crystallites.

層の形成が繊維表面に圧縮応力を生じ, 強度の増加をもたらすことも考えられる. ちなみに, 高温・高酸素圧下で HIP 処理された炭化ケイ素が高強度を有する理由として, Si₃N₄ 層の形成による表面圧縮応力の発生が挙げられている²²⁾. ところで, 繊維表面における SiC 粒の生成は強度低下の原因となりうる. したがって, N₂ 雰囲気において SiC 粒生成が抑制された (図 4) ことも繊維に高強度をもたらすと考えられる.

5. 結 言

N₂ 雰囲気下, 1673~1773 K において, 電子線不融化法によって合成された低酸素繊維の熱分解挙動について調べた. その結果を Ar 雰囲気下における結果と比較した.

- (1) N₂ 雰囲気中では, 繊維の質量減少が抑制された.
- (2) 1773 K 以下では, β -SiC への結晶化が N₂ 雰囲気中で抑制された. 1873 K 以上では, 抑制効果が消滅しただけでなく, Ar 雰囲気の場合よりも結晶化が促進された.
- (3) N₂ 雰囲気, 1773 K 及び Ar 雰囲気, 1773 K 以上で熱処理された繊維の表面に SiC 粒が生成された.
- (4) 1673 K で熱処理した繊維はかなりの窒素を含有していた. 1773 K 熱処理後では, 窒素の残留量はわずかであった.
- (5) 1673 K では, Si₃N₄ 層の生成及びラジカル結合を介した窒素の吸収が起こりうる. 1773 K 以上では, もっぱら後者によって窒化層が形成されると推定される.
- (6) 繊維の引張り強度と β -SiC 結晶子サイズの平方根の逆数との間に直線関係が成立した. 同一結晶子サイズでは, N₂ 雰囲気中で熱処理された繊維が高い強度を示した.

文 献

- 1) T. Mah, N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz and H. A. Lipsitt, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1191-201 (1984).
- 2) A. S. Fareed, P. Fang, M. J. Koczak and F. M. Ko, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 353-58 (1987).
- 3) S. M. Johnson, R. D. Brittain, R. H. Lamoreaux and D. J. Rowcliffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C132-35 (1988).
- 4) M. H. Jaskowiak and J. A. DiCarlo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**,

- 192-97 (1989).
- 5) H.-E. Kim and A. J. Moorhead, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 666-69 (1991).
- 6) B. A. Bender, J. S. Wallace and D. J. Schrodt, *J. Mater. Sci.*, **26**, 970-76 (1991).
- 7) G. S. Bibbo, P. M. Benson and C. G. Pantano, *J. Mater. Sci.*, **26**, 5075-80 (1991).
- 8) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, **54**, 802-08 (1990).
- 9) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **98**, 1324-29 (1990).
- 10) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 笥 芳治, 岡村清人, 日本金属学会誌, **55**, 294-303 (1991).
- 11) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 笥 芳治, 岡村清人, セラミックス論文誌, **99**, 401-06 (1991).
- 12) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 48-53 (1992).
- 13) 下尾聰夫, 陳 和民, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 929-35 (1992).
- 14) 下尾聰夫, 笥 芳治, 柿本健一, 岡村清人, 日本金属学会誌, **56**, 175-83 (1992).
- 15) T. Shimoo, T. Hayatsu and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 投稿中.
- 16) 下尾聰夫, 西田淳一, 片瀬嘉郎, 岡村清人, 粉体及び粉末冶金, **41**, 805-10 (1994).
- 17) 下尾聰夫, 早津俊秀, 成澤雅紀, 武田道夫, 市川 宏, 瀬口忠男, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1379-83 (1993).
- 18) T. Shimoo, T. Hayatsu, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Seguchi and K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 617-22 (1994).
- 19) E. T. Turkdogan, "Physical Chemistry of High Temperature Technology", Academic Press (1980) p. 5.
- 20) ケ・ヴェ・サムソノフ, "高融点化合物便覧", 日・ソ通信社 (1977) p. 244.
- 21) 浜野健也, 木村脩七, "ファインセラミックス基礎科学", 朝倉書店 (1990) p. 98.
- 22) J. Dongliang, S. Jihong, T. Shouhong and P. Greil, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2586-89 (1992).