TiN-TiB₂ 系常圧焼結体の機械的及び電気的特性

森山 実・青木博夫・鎌田喜一郎*

長野工業高等専門学校, 381 長野市徳間 716

*長岡技術科学大学, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1

Mechanical and Electrical Properties of Pressureless Sintered TiN-TiB₂ System

Minoru MORIYAMA, Hiroo AOKI and Kiichiro KAMATA*

Nagano National College of Technology, 716, Tokuma, Nagano-shi 381

*Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 940-21

[Received February 16, 1995; Accepted May 12, 1995]

The composite ceramics of the TiN-TiB₂ system, which have high electrical conductivities and can be used for electric discharge machining, were sintered at 2100°C for 3.6 ks in the ambient Ar gas of normal pressure. The mechanical and electrical properties of the ceramics were characterized. The TiN-TiB₂ composite ceramics, which contained 20-60 mass% TiB₂, had higher relative densities of about 87%. Vickers hardness, flexural strength, fracture toughness, Young's modulus and shear modulus of the composite ceramics were about 1.2-2.3 times higher than those of pure TiN or TiB₂ ceramics having relative densities of about 83 and 74%, respectively. The mechanical properties of the ceramics depended principally on the relative densities, while the electrical conductivity was dependent on the contents of TiN and TiB₂.

Key-words: TiN-TiB₂ composite, Pressureless sintering, Mechanical property, Strengthening, Electrical conductivity

1. 緒 言

TiN セラミックスは、①金属並みの導電性があるため放電加工が可能である、②高温（約1000°C以上）で塑性加工ができる、③各種窒化物セラミックス中でも比較的高い硬度を示す、などの特徴を持つ^{1)~6)}。このため、著者らは導電性の耐熱構造材料並びにセラミックス型素材として有望であると考え、既に純 TiN 粉末のホットプレス焼結体の強度的・電気的特性並びに TiN の高密度化・高強度化に有効なセラミックス焼結助剤を報告した^{7),8)}。一方、TiB₂ セラミックスは、TiN よりも導電性や硬度が高いので⁹⁾、TiN に TiB₂ を添加した複合焼結体は、TiN 単相の焼結体よりも導電性や機械的特性が向上すると予想される。以上のことから、TiN から TiB₂ まで段階的に混合分率を変化させた複合焼結体を Ar 雰囲気中2100°Cで3.6 ks 間常圧焼結法により作製し、その機械的及び電気的特性を評価した。その結果、TiB₂ を20~60 mass%含む複合焼結体は、TiN あるいは TiB₂ 単相の焼結体よりも高密度化し、硬度、曲げ強度、破壊靱性、ヤング率、剛性率及び音速において向上が見られたので、詳細を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

表1に、原料として用いた TiN 粉末と TiB₂ 粉末（共に日本新金属製）の組成を示す。共に、ほぼ化学量論組成の粉末を用い、平均粒径は、TiN 粉末1.20 μm, TiB₂ 粉末1.51 μm である。TiN 粉末に TiB₂ 粉末を0~100 mass% (20 mass% ステップ) 添加し、更にエタノールを加え、ボールミルを用いて61.2 ks 間混合・粉碎し、スラリーを作製した。このとき、焼結助剤やバインダーなどの添加剤は全く加えなかった。スラリーをトレイに移し自然乾燥させた後乳鉢を用いて粉碎し、ふるいを通して直径約50~100 μm の顆粒を作製した。所定量の顆粒を金型に詰め、パイプレーターを用いて均一に充填した後、100 MPa の圧力で1軸成形した。成形体を粗粒の TiN 粉末に埋めて黒鉛製容器内に納め、高純度 Ar ガス雰囲気中2100°Cで3.6 ks 間常圧焼結した。なお、この粗粒の TiN 粉末に埋めたのは、焼成温度分布の均一化をはかることと黒鉛容器からの炭素の汚染を防ぐためである。焼結体からダイヤモンドカッターを用いて約幅4 mm×高さ3 mm×長さ40 mm の角棒形試験片（JIS 曲げ試験片）と約直径20 mm×厚さ10 mm の円板形試験片を作製し、供試料とした。

2.2 特性測定

焼結体のかさ密度は、切り出した試料の質量を体積で除すことによって測定した。

相対密度は、(1)式を用いて TiN と TiB₂ の混合分率に応じた混合理論密度 ρ_c を求め、この値に対する焼結体密度の相対値を求めた。

$$\rho_c = \frac{\rho_{\text{TiN}} \rho_{\text{TiB}_2}}{p \rho_{\text{TiN}} + (1-p) \rho_{\text{TiB}_2}} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (1)$$

ただし、 p : TiB₂ の重量混合分率（例えば、20 mass% の

Table 1. Compositions of the Raw Powders

Powder	Composition / mass%						
	Ti	N	B	C	Fe	O	Total
TiN	77.78	21.38	0	0.23	0.06	0.55	100.0
TiB ₂	67.03	0.27	31.00	0.21	0	1.49	100.0

とき 0.2), ρ_{TiN} : TiN の X 線法で求めた理論密度 $5440 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ¹⁰⁾, ρ_{TiB_2} : TiB₂ の同じく X 線法で求めた理論密度 $4530 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ¹⁰⁾である。

線収縮率は、角棒形試験片の長さ方向の収縮から求めた。

焼結体の結晶構造は、Cu ターゲットを用いた X 線回折装置 (管電圧 40 kV, 管電流 20 mA) を用い、角棒形試験片の粉碎試料を用いて同定した。

格子定数は、X 線回折で用いた粉碎試料に Si 粉末を混合し、内部標準法により測定した。TiN の測定格子面は高回折角にピークが現れる (422) 面、TiB₂ の測定格子面は同様に (103) 面と (300) 面とした。なお、TiN (岩塩型構造) の格子定数は 0.4240 nm であり¹⁾、TiB₂ (六方晶) の格子定数は、 a 軸: 0.303034 nm , c 軸: 0.322953 nm である¹¹⁾。

電気伝導度は、JIS 曲げ試験片を用い、電圧降下法 (四端子法)¹²⁾を用いて、電流 $0.5 \sim 2.0 \text{ A}$ の範囲で測定した。電圧端子間の距離は 20.25 mm である。

焼結体中の TiB₂ 含有量は、X 線回折法による定量分析法に従い^{13), 14)}、TiN より TiB₂ まで $10 \text{ mass}\%$ ステップで組成が変化する標準試料を作り、TiN の (111) 面と (200) 面のピーク強度の和並びに TiB₂ の (100) 面と (101) 面のピーク強度の和を用いて校正曲線を作成し、これより焼結体中の TiB₂ 量を分析した。

硬度は、ビッカース微小硬度計を用い、圧子荷重を 9.8 N として測定した。

曲げ (抗折) 強度の測定は、4 点曲げ法 (JIS R1601) により行った。クロスヘッドの降下速度を $83 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、支点間距離は上部 10 mm 、下部 30 mm とした。

破壊靱性 (K_{IC}) の測定は SENB (Single-Edge Notched Beam) 法^{15)~16)}に従い、厚さ 0.15 mm のダイヤモンドカッターを用いて曲げ試験片の中央にノッチ (実測のノッチ幅は 0.161 mm) を入れ、3 点曲げ法により曲げ荷重を測定し、次式より求めた。

$$K_{\text{IC}} = \frac{3PS}{2BW^2} (a)^{1/2} Y \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}) \quad (2)$$

ただし、 a : クラック (ノッチ) 長 (m), P : 曲げ荷重 (N), S : スパン長 (15 mm), B : 試験片の幅 (約 4 mm), W : 試験片の高さ (約 3 mm), Y : 形状係数である。 K_{IC} の計算には、若井ら¹⁷⁾による近似計算式を用いた。

音速、ヤング率、剛性率及びポアソン比の測定は、JIS R1602 に従い、周波数 5 MHz のインパルス波形を用いた超音波法により求め、その校正には透明石英ガラスを用いた。

以上、測定したサンプル数は、格子定数測定を除きすべて $10 \sim 30$ 点であり、データの代表値とばらつきは、平均値と標準偏差値で示した。

3. 結 果

図 1 に、 2100°C で 3.6 ks 間焼成した TiN-TiB₂ 系常圧焼結体の密度、相対密度、線収縮率を示す。横軸は、

TiB₂ 原料粉末の添加量 ($\text{mass}\%$) を示す (以下同様)。密度における点線は、(1) 式を用いて求めた TiN と TiB₂ の混合分率に応じた理論混合密度、●印は、焼結体のかさ密度実測値を示し、TiN 組成の $4517 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ から TiB₂ 組成の $3347 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ まで変化した。かさ密度を理論混合密度で除して求めた相対密度は、◆印で示すように変化した。TiB₂ を $20 \sim 60 \text{ mass}\%$ 含む組成は、両端の TiN, TiB₂ 単相組成の相対密度 (それぞれ 83% , 74%) よりも向上し、約 87% に高密度化した。

線収縮率は、相対密度と類似した傾向を示し、約 $10.5 \sim 13.5\%$ であった。

なお、焼結後の試料を X 線回折法により分析した結果、いずれの TiB₂ 添加量においても TiN 相と TiB₂ 相の回折ピーク角度に特別な変化は見当たらないため、TiN と TiB₂ 間の固相反応や固溶体の形成はなく、TiN と TiB₂ は複合した状態にあるものと推定した。

図 2 に、TiN の格子定数及び TiB₂ の a 軸と c 軸の格子定数、電気伝導度、並びに TiB₂ 含有量を示す。TiN の格子定数は、TiB₂ の添加量に比例して増加したが、TiB₂ の a 軸、 c 軸方向の格子定数は、TiB₂ 添加量に関係なく、ほぼ一定であった。これは、TiB₂ は、 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$ で炭素に対して安定であることから¹⁸⁾、黒鉛製試料容器から拡散する炭素を格子中に固溶せず格子定数が変化しないが、TiN については、容器から拡散してくる炭素を固溶して TiN_xC_y 3 元固溶体 (TiN-TiC 全率固溶体) を形成するため³⁾、格子定数が増加したもの (TiN, TiC の格子定数はそれぞれ 0.4240 nm , 0.4328 nm ³⁾) と推定される。TiB₂ 含有量が多いほど格子定数が増加したのは、炭素の拡散量を一定とした場合、炭素が TiB₂ に固溶しない分だけ TiN により多く固溶したためと考えられる。

電気伝導度は、TiN 組成の約 $2 \text{ MS} \cdot \text{m}^{-1}$ から TiB₂ 組成の約 $8 \text{ MS} \cdot \text{m}^{-1}$ まで TiB₂ 添加量に比例して増加した。

TiN-TiB₂ 複合焼結体中の TiB₂ 含有量は、実際の TiB₂ 添加量よりも少し多めに含まれていた。例えば、 $60 \text{ mass}\%$ TiB₂ を添加した焼結体中には、 $68 \text{ mass}\%$ の TiB₂ が含まれていた。これは、TiN の蒸発速度 (例えば、 1900°C で約 $2.4 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) が TiB₂ の蒸発速度 (同じく 1900°C で約 $9.8 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) と比較して約 250 倍も大きいので、焼結中に TiN がより多く蒸発したためであると思われる¹⁹⁾。

図 3 に、ビッカース硬度、曲げ強度、破壊靱性 K_{IC} の変化を示す。硬度は約 $10 \sim 15 \text{ GPa}$ であったが、特に TiB₂ を $60 \text{ mass}\%$ 添加した複合相では、約 22.8 GPa と極端に高い値が得られた。

曲げ強度は約 $109 \sim 217 \text{ MPa}$ であり、TiB₂ を $40 \sim 60 \text{ mass}\%$ を添加した複合相では TiN, TiB₂ 単相の場合よりもかなり向上が見られた。

SENB 法により求めた K_{IC} は、TiN, TiB₂ 単相の組成の場合はそれぞれ約 $2.2, 2.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であったが、TiB₂ を $20 \sim 80 \text{ mass}\%$ 添加した複合相の場合は $2.9 \sim 4.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と約 2 倍に向上した。

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Density, relative density and coefficient of linear contraction as a function of TiB₂ additive content for TiN-TiB₂ composites sintered at 2100°C for 3.6 ks in Ar at normal pressure.

Fig. 2. Lattice parameter, electrical conductivity and TiB₂ content for TiN-TiB₂ composites as a function of TiB₂ additive content.

Fig. 3. Vickers hardness, flexural strength and fracture toughness (K_{IC}) for TiN-TiB₂ composites as a function of TiB₂ additive content.

図4に、ヤング率、剛性率、ポアソン比の変化を示す。ヤング率は、高い相対密度が得られたTiB₂を20~60 mass%添加した組成で約379~389 GPaの高い値が得られ、TiN組成の約355 GPa、TiB₂組成の約235 GPaよりも向上

した。剛性率は、ヤング率と同様の傾向が見られ、約123~177 GPaであった。ポアソン比は、TiN側で大きく、TiB₂側で小さい値を示したが、約0.12~0.23であった。

図5に、周波数5 MHzの超音波インパルス波形の縦波及び横波音速の変化を示す。縦波音速は8590~9890 m·s⁻¹であり、TiN-TiB₂複合相の音速は、TiN、TiB₂単相の組成の場合よりも大きかった。横波音速は、TiN組成の場合を除いてほぼ一定(約6220~6480 m·s⁻¹)であった。

Fig. 4. Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio for TiN-TiB₂ composites as a function of TiB₂ additive content.

Fig. 5. Wave velocity of ultrasonic impulse for TiN-TiB₂ composites as a function of TiB₂ additive content.

4. 考 察

4.1 組織観察

図6に、(a) TiN 単相、(b) 最も高密度及び高強度化した60 mass% TiB₂-TiN 複合相及び(c) TiB₂ 単相各組成の曲げ破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察組織を示す。TiN と TiB₂ 焼結体の結晶粒は共に約 8 μm 程度であるが、60 mass% TiB₂ を添加した TiN 複合焼結体の結晶粒は約 2~3 μm 程度のものが多く、微細な組織であった。これは、TiN に TiB₂ を添加したことにより結晶粒の成長が抑制されたためと考えられるが、強度は粒径の平方根に反比例する Hall-Petch の関係^{20,21)} をあてはめれば、結晶粒が微細化している分だけ高強度化したと推定される。

なお、葛蒲と渡辺²²⁾は、通電焼結型ホットプレス炉を用い、真空中1600~2000°Cで1.8 ks 間、ホットプレス圧 20 MPa で TiB₂ を 20~80 mass% 含む TiN-TiB₂ 系複合体を焼結した。その結果、TiB₂ 添加量が 30~60 mass% のとき高密度化と結晶粒の微細化が生じたことが報告されており、高密度化した組成範囲や粒径の微細化については、本実験結果とほぼ一致した。

4.2 相対密度依存性

図7に、硬度、曲げ強度、 K_{IC} 、ヤング率及び電気伝導度の相対密度依存性を示す。各特性値は、TiN と TiB₂ の複合体のため、相対密度と混合分率両者の関数となることが予想される。硬度、曲げ強度、 K_{IC} 及びヤング率に代表される機械的特性は、互いに似た傾向を示し、TiN から TiB₂ まで組成が変化したとき、60 mass% TiB₂ を添加した付近で相対密度と各特性値が最も高くなる特性を示すなど、相対密度の依存性が強い。一方、電気伝導度は、相対密度よりも組成の依存性が大きく、相対密度にほとんど依存しない傾向が認められた。

4.3 20~60 mass% TiB₂ 添加 TiN 焼結体の高強度化について

図3~図5に示す結果から、TiB₂ を 20~60 mass% 添加

した TiN-TiB₂ 複合焼結体は、硬度、曲げ強度、 K_{IC} 、ヤング率、剛性率、縦波及び横波音速が TiN, TiB₂ 単相の場合よりも向上した。この原因は、①図1に示したように、相対密度が向上したこと、②図6の SEM 観察結果か

Fig. 7. Vickers hardness, flexural strength, fracture toughness (K_{IC}), Young's modulus and electrical conductivity for TiN-TiB₂ composites as a function of relative density.

Fig. 6. Scanning electron micrographs of TiN-TiB₂ ceramics sintered at 2100°C for 3.6 ks in Ar. (a) pure TiN, (b) 60 mass% TiB₂-TiN, (c) pure TiB₂

ら、この複合組成で結晶粒の微細化が生じたこと、③ TiB₂ の熱膨張係数 (約 $4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)²³⁾ が TiN の熱膨張係数 (約 $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)²³⁾ より小さいため、焼結後の冷却過程で TiN (マトリックスと仮定) と TiB₂ 粒子との間に熱膨張率の差に基づく圧縮残留応力が働き、全体が強化したこと^{24), 25)}、以上三つの要素が寄与しているためと思われる。

なお、最後に記した残留圧縮応力については、TiN マトリックスに TiB₂ 粒子が分散し、分散粒子の粒子間距離が大きいと仮定できる範囲 (TiB₂ 添加量がおおよそ 40 mass% 以下と推定) において、Selsing²⁵⁾ により解析された(3)式で見積もることができる。

$$\sigma = -\frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}} \times \frac{R^3}{r^3} \text{ (Pa)} \quad (3)$$

ここで、 σ : 分散粒子の半径方向の TiN マトリックス中の応力 (正の場合、引張応力、負の場合、圧縮応力)、 α : 熱膨張係数 (K^{-1})、 ΔT : 冷却温度差 (約 2100 K)、 R : 分散粒子半径 (m)、 r : マトリックス中における分散粒子の中心からの半径 (m)、 E : ヤング率 (Pa)、 ν : ポアソン比、であり添字 m と p はそれぞれマトリックス (TiN) と分散粒子 (TiB₂) を示す。 $\alpha_m > \alpha_p$ であり、(3)式に本実験測定値を代入し、 $R/r = 1/5 \sim 1/3$ 程度であると仮定すると、 $\sigma \approx 16 \sim 74 \text{ MPa}$ の圧縮応力と求まり、この圧縮応力によって曲げ強度が大きく向上できた (実測値 15~70 MPa の向上) と推定される。

4.4 理論特性値との比較

本実験の TiN-TiB₂ 系焼結体は、見方を変えればマトリックス TiN に TiB₂ を粒子分散させた複合材料とみなすことができる。

粒子分散複合材料のヤング率 E_c は、粒子形状を立方体と仮定した時、次式で示される²⁶⁾。

$$E_c = \frac{E_p[E_p + (E_m - E_p)(1 - V_p)^{2/3}]}{E_p + (E_m - E_p)(1 - V_p)^{2/3}[1 - (1 - V_p)^{1/3}]} \text{ (Pa)} \quad (4)$$

ここで、 E_m : マトリックス材 (TiN) のヤング率、 E_p : 分散材 (TiB₂) のヤング率である。 V_p は、分散材の体積分率で次式で与えられる。

$$V_p = \frac{p\rho_m}{p\rho_m + (1-p)\rho_p} \times 100 \text{ (vol\%)} \quad (5)$$

また、粒子分散複合材料の電気伝導度 σ_c については、上記の V_p を用いて次の Maxwell の式で与えられる²⁷⁾。

$$\sigma_c = \frac{\sigma_m[\sigma_p + 2\sigma_m - 2V_p(\sigma_m - \sigma_p)]}{\sigma_p + 2\sigma_m + V_p(\sigma_m - \sigma_p)} \text{ (S}\cdot\text{m}^{-1}) \quad (6)$$

ここで、 σ_m : マトリックス材の電気伝導度、 σ_p : 分散材の電気伝導度である。

マトリックス材 TiN 及び分散材 TiB₂ のヤング率と電気伝導度を(4)式及び(6)式に代入し、これらの式より得られる複合材の理論推定値と実験値とを比較した結果を図 8 に示す。ヤング率においては、実験値が理論推定値を大きく上回ったが、その原因は、4.3節で述べた三つの原因に

Fig. 8. Young's modulus and electrical conductivity for TiN-TiB₂ composites as a function of TiB₂ additive content. A dotted chain line indicates the theoretical values calculated from the Eq. (4) and (6).

あると推定される。また、電気伝導度においては、実験値と理論推定値がほぼ一致した。

5. 総 括

TiN から TiB₂ まで 20 mass% ステップで混合分率を変化させた混合粉末を Ar 雰囲気中 2100°C で 3.6 ks 間常圧焼結し、TiN-TiB₂ 系複合焼結体を作製し、機械的及び電気的特性を評価したところ、次のことが分かった。

(1) TiB₂ を 20~60 mass% 含む TiN-TiB₂ 複合体の相対密度は約 87% まで向上し、TiN あるいは TiB₂ 単相組成 (それぞれ 83%, 74%) よりも高密度化した。

(2) 電気伝導度は、TiN の約 2.0 MS·m⁻¹ から TiB₂ の約 8.1 MS·m⁻¹ まで、TiB₂ 添加量に比例して増加した。

(3) TiB₂ を 60 mass% 添加した複合体の硬度 (22.8 GPa)、曲げ強度 (217 MPa)、破壊靱性値 K_{IC} (4.1 MPa·m^{1/2}) は、TiN 単相の場合 (それぞれ 9.9 GPa, 139 MPa, 2.2 MPa·m^{1/2}) あるいは TiB₂ 単相の場合 (それぞれ 13.7 GPa, 109 MPa, 2.1 MPa·m^{1/2}) と比較して約 2 倍に向上した。

(4) TiB₂ を 20~60 mass% 添加した複合体のヤング率 (379~389 GPa) と剛性率 (170~177 GPa) は、TiN (それぞれ 355 GPa, 145 GPa) あるいは TiB₂ (それぞれ 235 GPa, 123 GPa) 単相の場合よりも向上した。

(5) TiB₂ を 60 mass% 添加した場合に、縦波音速 (9895 m·s⁻¹) と横波音速 (6477 m·s⁻¹) が最大となった。

(6) 硬度、曲げ強度、破壊靱性値、ヤング率、剛性率などの機械的特性は相対密度の依存性が高かったが、電気伝導度特性は TiN と TiB₂ 含有量の依存性が高かった。

文 献

- 1) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press (1971) pp. 1-262.
- 2) P. Schwarzkopf and R. Kieffer, "Refractory Hard Metals", Macmillan Co. (1953) pp. 223-35.
- 3) ファインセラミックス事典編集委員会編, "ファインセラミックス事典", 技報堂出版 (1987) pp. 631-44.
- 4) 素木洋一, "ファインセラミックス", 技報堂 (1976) pp. 630-35.
- 5) 三宅雅也, 竹内久雄, セラミックス, 21, 719-25 (1986).
- 6) 斎藤 肇, "ファインセラミックスの活用 (上)", 大河出版 (1986) pp. 116-22.
- 7) 森山 実, 鎌田喜一郎, 小林義一, セラミックス論文誌, 99, 286-91 (1991).
- 8) 森山 実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 279-84 (1993).
- 9) 中野喜久男, セラミックス, 24, 500-08 (1989).
- 10) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, "高融点化合物便覧", 日ソ通信社 (1977) pp. 102-20.
- 11) JCPDS Powder Diffraction File Card No. 35-741.
- 12) 阿部武雄, 村山 実, "電気・電子計測", 森北出版 (1988) pp. 73-74.
- 13) 理学電機分析センター, "X線回折の手引", 理学電機 (1982) pp. 56-65.
- 14) L. E. Alexander and H. P. Klug, *Anal. Chem.*, 20, 886-89 (1948).
- 15) L. A. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 151-54 (1974).
- 16) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田 博, 窯協, 90, 227-34 (1982).
- 17) 若井史博, 阪口修司, 松野外男, 窯協, 93, 479-80 (1985).
- 18) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, "高融点化合物便覧", 日ソ通信社 (1977) pp. 421-47.
- 19) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, "高融点化合物便覧", 日ソ通信社 (1977) pp. 181-201.
- 20) N. J. Petch, *J. Iron and Steel Inst.*, 174, 25-28 (1953).
- 21) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会 (1979) pp. 36-37.
- 22) 菖蒲一久, 渡辺忠彦, 粉体および粉末冶金, 32, 215-18 (1985).
- 23) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, "高融点化合物便覧", 日ソ通信社 (1977) pp. 208-17.
- 24) 斎藤進六, 鈴木弘茂, 中村義郎, "セラミックス強化複合セラミックス", 産業技術サービスセンター (1991) pp. 59-86.
- 25) J. Selsing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 419 (1961).
- 26) 林 毅編, "複合材料工学", 日科技連 (1971) pp. 29-30.
- 27) 林 毅編, "複合材料工学", 日科技連 (1971) pp. 45-48.