Si-M-C-O 繊維結合型セラミックスの機械的特性に及ぼすマトリックス構造の影響

梶井紳二・石川敏弘・松永賢二・布上俊彦・幡中憲治*

宇部興産(株)宇部研究所, 755-8633 宇部市大字小串 1978-5

*山口大学工学部, 755-8611 宇部市常盤台 2557

Influence of Matrix Structure on Mechanical Property of Si-M-C-O Fiber-Bonded Ceramics

Shinji KAJII, Toshihiro ISHIKAWA, Kenji MATSUNAGA, Toshihiko HOGAMI and Kenji HATANAKA*

Ube Research Laboratory, Ube Industries, Ltd., 1978-5, Kogushi, Ube-shi 755-8633

*Department of Engineering, Yamaguchi University, 2557, Tokiwadai, Ube-shi 755-8611

The microstructure and mechanical properties of Si-Ti-C-O and Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramics, produced by hot-pressing a laminated material of pre-oxidized Si- (Ti or Zr)-C-O fibers, were investigated. The Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic had a close-packed structure of fibers with a volume fraction of 85% and a SiO₂-based oxide matrix including TiC particles. On the other hand, the Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramic consists of a close-packed structure with a volume fraction of 83% and a SiO₂-based oxide matrix without any precipitated phase. Moreover, an interfacial carbon layer is constructed around all the fiber elements in both the fiber-bonded ceramics during the hot-pressing. The high-temperature flexural strength was much higher in the Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic than in the Si-Zr-C-O one. This was thought to be due to the SiO₂-matrix in the Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic, which seems to be refrained from the softening effect by dispersed TiC particles at high temperature.

[Received April 26, 2000; Accepted September 20, 2000]

Key-words: Ceramics composite, Silicon-titanium-carbon-oxygen fiber, Silicon-zirconium-carbon-oxygen fiber, Bending strength, Microstructure

1. 緒 言

セラミックスは耐熱性、比強度、耐食性に優れているが、割れやすいという欠点を持っている。そこで、各種無機繊維を強化材としたセラミックス基複合材料 (CMC) の開発研究が積極的に行われている^{1)~5)}。CMCは強化繊維、マトリックスともに脆性であるが、繊維-マトリックスの界面強度を制御し、以下に示す複雑な破壊過程を実現することにより高い靱性を実現している。CMCにおける破壊過程はおもに、(1)マトリックスクラッキング、(2)界面はく離、(3)繊維破断・プルアウト、の三つに分類される。比較的低応力でマトリックスに生じたクラックは、マトリックス-繊維の界面に達し界面層において界面はく離を生じる。応力の増加に伴い界面はく離が進行するが、臨界長さに達したのちクラックは繊維中を進展し繊維破断とプルアウトを生じさせる。更に、クラックはマトリックスに進展する。すなわち、CMC材料では破壊に達するまでに上記3種類の過程が材料内部で複雑に繰り返されている。ところで、CMC材料の製造プロセスとしてPIP (precursor impregnation and pyrolysis) 法、CVI (chemical vapor infiltration) 法などが挙げられる。これらの方法ではマトリックスは数十%の割合で含有される。

先述したように、CMC材料では破壊の起点はマトリックスクラッキングにより生じると言われている。マトリックスクラッキングは比較的低応力で生じ、マトリックス-繊維界面の界面はく離の進展によりCMC材料の応力-歪曲線は非線形な応答を示す。CMC材料ではマトリックスクラッキングが低応力で生じるため弾性変形領域は小さく、比較的小さな比例限界値を示す。したがって、靱性に優れたCMC材料においても実際に使用可能な応力範囲は、弾性変形領域すなわち比例限界以下の応力範囲となる。これがいまだにCMCの実用化が進まな

い要因の一つと言われている。

Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスは次に示すように前述した従来型のCMCとは異なる。Si-Ti-C-O 繊維を酸化処理して、表面に数百 nm の酸化層を生成させた酸化 Si-Ti-C-O 繊維をホットプレスして得られる繊維結合型セラミックスは、製造過程における高温高压の条件下で繊維の表面酸化層が最密に充填した繊維の隙間を埋めるマトリックス相を構成し、繊維の体積含有率が85~90 vol%という非常に高いユニークな材料である。そして、繊維同士及び繊維とマトリックス相との境界には厚さ10~20 nm の炭素層が生成している。Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの破壊は、モノリシックセラミックスのように脆性的ではなく最大荷重に達した後、間欠的に荷重の低下が生じる非線形的な形態を示し、1673 K 以上の大気中でも優れた力学的特性を保持する⁶⁾。境界炭素層は製造過程における高温高压の条件下で、繊維中に存在していた余剰炭素が粒界拡散により繊維表面に達して形成する。この境界炭素層が滑り層として機能し、マトリックスの早期破断により発生したクラックの繊維への進展を妨げることにより、前述のような破壊形態が観察されたと考えられている⁷⁾。Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスの境界炭素層の存在状態と曲げ強度及び層間せん断強度との関係⁸⁾及び、繊維体積含有率がその高温力学的特性に及ぼす影響⁹⁾について既に報告している。ところで、原料繊維の表面酸化層は、主としてSiO₂とTiO₂からなるが、得られたSi-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスのマトリックス相は、50 nm 以下のTiCの微結晶が非晶質SiO₂中に分散したナノ粒子分散構造に変化している。このマトリックス相中のTiCは、ホットプレスの過程においてSiO₂とTiO₂の共晶温度1823 K 以上で繊維中の余剰炭素とTiO₂の反応により生成している¹⁰⁾。

このようなユニークな特徴を有する Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスは、高温構造用材料として期待されており、上述のとおり、本材料の力学的特性ならびに微細構造についてこれまでも多くの知見を得てきているが、マトリックス中に分散した 50 nm 以下の TiC 微結晶がこの材料の力学的性質に及ぼす効果については明らかにされていなかった。Si-Ti-C-O 繊維を用いた繊維結合型セラミックスでは、ホットプレス過程に in-situ でマトリックス中に TiC 微結晶が生成するため、TiC 微結晶の生成を抑制することは困難であった。そこで、本研究では、Si-Ti-C-O 繊維¹¹⁾に比べて高温まで SiC 結晶の成長が抑えられ耐熱性に優れた Si-Zr-C-O 繊維¹²⁾を出発原料として合成した Si-Zr-C-O 繊維結合型セラミックスを比較材に用いて、構造及び力学的特性の違いについて調べ、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックスのマトリックス中に分散した TiC 微結晶がこの材料の力学的特性に及ぼす効果について検討する。

2. 実験

2.1 試料

出発原料としては、非晶質構造を持つ Si-Ti-C-O 繊維（チラノ繊維 Lox-M グレード）及び Si-Zr-C-O 繊維（チラノ ZR 繊維）の 2 種類の SiC 系無機繊維を用いた。これらの繊維はそれぞれポリチタノカルボシラン及びポリジルコノカルボシランを溶融紡糸した後、不融化、焼成して合成される。表 1 に Si-Ti-C-O 繊維（チラノ繊維 Lox-M グレード）及び Si-Zr-C-O 繊維（チラノ ZR 繊維）の諸特性を示す。これらの繊維を 1273 K の空气中で熱処理して、表面に 400 nm の酸化層を有する酸化繊維を得た。それぞれの酸化繊維をシート状に成形した後、繊維方向をそろえて積層した一方向プリフォームを、Ar ガス雰囲気中、2023 K、1 h、40 MPa の条件でホットプレス処理して、Si-Ti-C-O 繊維結合型セラミックス及び Si-Zr-C-O 繊維結合型セラミックスをそれぞれ合成した。合成方法を図 1 に示す。得られたこれら 2 種類の成形体をそれぞれ

Table 1. Chemical Compositions of Si-Ti-C-O and Si-Zr-C-O Fibers

Sample	Composition / mass%	Chemical formula
Si-Ti-C-O fiber	Si:52.5, Ti:3.0,	$\text{Si}_1\text{Ti}_{0.03}\text{C}_{1.4}\text{O}_{0.4}$
	C:34.4, O:10.7	
Si-Zr-C-O fiber	Si:54.5, Zr:1.0,	$\text{Si}_1\text{Zr}_{0.01}\text{C}_{1.4}\text{O}_{0.4}$
	C:33.3, O:10.1

Fig. 1. Production process of the fiber-bonded ceramic.

FBC(Lox-M) 及び FBC(ZR) と呼ぶこととする。

2.2 試験方法

繊維軸方向の曲げ強度は、島津製作所製オートグラフ (DSS-500) を用いて、空气中室温、1673 K 及び 1773 K の温度で、上部スパン長さ 10 mm、下部スパン長さ 30 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/s で四点曲げ試験を実施することにより得た。試験片の寸法は、幅 4 mm×高さ 3 mm×長さ 40 mm とした。試験本数は、すべての試験において 1 条件につき 3 本とした。

繊維結合型セラミックスの断面組織観察は、繊維にはば垂直に切断した試験片の断面を鏡面研磨したのち Ar イオンエッチングを施し日立製作所製走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; S-5000) を用い、加速電圧 10 kV で行った。繊維-マトリックス相界面近傍の微細構造観察は日本電子製、高分解能透過型電子顕微鏡 (JEM-2010) を用いて加速電圧 200 kV で行い、元素分析は透過電子顕微鏡付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (TEM-EDX) を用いて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 組織観察

図 2 に FBC(Lox-M) の断面の FE-SEM 写真を示す。直径 8 μm 程度の円形の断面形状を保持した繊維はほぼ最密に充填され、原料繊維の表面酸化層が繊維を結合するマトリックス相を形成している。広範囲の断面組織観察結果から、気孔の極めて少ない緻密な構造をしていることを確認しており、繊維部分とマトリックス相部分の面積比から算出した繊維体積率 (V_f) は 85 vol% であった。繊維の回りに暗いコントラストを呈している層が Ar イオンエッチングで選択研磨された炭素層で、これはホットプレスの過程で繊維中の余剰炭素が遊離析出して生

Fig. 2. SEM photographs in cross section of Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic. (a) General observation, (b) enlarged observation.

Fig. 3. SEM photographs in cross section of Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramic.

(a) General observation, (b) enlarged observation.

成したものである。更に、FBC(Lox-M)の繊維間に存在するマトリックス相は非晶質シリカ中に数十 nm の TiC 微粒子が分散した複合構造をとっている。

図 3 は FBC(ZR) の断面組織である。この場合もほぼ円形の断面形状を保持した直径 8 μm 程度の繊維が最密充填構造を取り、繊維の回りには 10~20 nm の境界炭素層が生成している。また、繊維と繊維の隙間は非晶質酸化物からなるマトリックス相で充填されている。広範囲の断面組織観察結果から、この材料においても気孔の極めて少ない緻密な構造が確認されており、繊維部分とマトリックス相部分の面積比から算出した繊維体積率 (V_f) は 83 vol% であった。更に、繊維の回りには幅 20 nm 程度の層が存在する。この層は FBC(Lox-M) におけると同様にホットプレスの過程に繊維中の余剰炭素が遊離析出して生成した炭素層である。しかし、FBC(Lox-M) のマトリックス相で認められた TiC 微結晶粒子に代わる ZrC の分散は、FBC(ZR) のマトリックス相中には認められなかった。ホットプレスの過程で、酸化チタン ZR 繊維の表面酸化層中の SiO_2 と Zr 酸化物がホットプレスの過程で、安定な共融点化合物 (ジルコン) を形成すると考えられる。この共融点化合物中に存在する Zr は酸素と強固に結合しており、繊維の構造変化に起因して繊維内部から拡散して出てくる余剰炭素と反応し難いことから、Zr の炭化物を形成しないと考えられる。

図 4 に FBC(Lox-M) の繊維-マトリックス相界面近傍の TEM により観察した組織及び繊維-マトリックス界面層に対応する制限視野回折像を示す。非晶質構造を取っていた繊維相はホットプレス過程で構造変化を生じ非晶質中に数~数百 nm の粒径分布をもつ SiC 結晶、TiC 結晶及びカーボンリボン

Fig. 4. TEM image and selected area diffraction pattern of Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic.

(a) Fiber element, (b) fiber-matrix interface.

が分散していることが分かる。繊維表面に生成している炭素層の厚さは約 20 nm で、炭素の積層面である (002) 面がほぼ繊維外周に沿って配向していることが格子像及び制限視野回折像で確認された。更に、境界炭素層-マトリックス相界面に生成した結晶粒子 (1) は TiC であることが TEM-EDX 元素分析結果より明らかとなった。また、この TiC 結晶粒子とマトリックス相の界面にも境界炭素層が生成していることが分かった。これより、遊離析出した余剰炭素は酸化物中に拡散し TiO_2 と反応し TiC を形成した後、TiC 結晶粒子とマトリックス相の界面にも境界炭素層を形成したと考えられる。図 5 に示した TEM-EDX による元素分析結果より、粒子 (1) は TiC 結晶、界面層 (2) はカーボン、マトリックス (3) は SiO_2 であることが確認された。

図 6 に FBC(ZR) の繊維-マトリックス相界面近傍の TEM により観察した組織及び境界層の制限視野回折像を示す。また、TEM-EDX による元素分析結果を図 7 に示す。非晶質構造を取っていた繊維相はホットプレスの過程で構造変化を生じ、非晶質中にこれに起因して生成した数~数十 nm の粒径分布をもつ SiC 結晶及びカーボンリボンが分散している。繊維表面に生成している炭素層の厚さは約 20 nm で、炭素の積層面である (002) 面が繊維外周に沿ってほぼ配向していることが格子像及び制限視野回折像で確認された。マトリックス相は均一な非晶質シリカ相であることが電子線回折及び TEM-EDX による元素分析結果から確認できる。図 7 に示した TEM-EDX による元素分析結果より界面層 (2) はカーボン、マトリックス (3) は SiO_2 であることが確認された。マトリックス相の元素分析によっても Zr は認められていないが、これは原料繊維中の Zr は 1 mass% と低濃度で、 SiO_2 中に均一に固溶しているために検出されなかったものと考えている。

Fig. 5. TEM-EDX spectra at the points 1, 2 and 3 in Fig. 4.

本供試体において FBC(ZR) の繊維相に含まれる SiC 結晶の成長が、FBC(Lox-M) の繊維相のそれに比較して抑制されていた。この理由を論じるためには、繊維相中の余剰炭素と Si, Ti 及び Zr の酸化物の還元反応による炭化物の生成メカニズムを調べなければならない。これらの反応の典型的な例は以下の式で示される。

これらの反応が進行する温度域は、各反応における物質の生成熱、及びエントロピーの値¹³⁾から算出した標準自由エネルギー変化 (ΔG) の温度依存性の計算結果より (1), (2) 及び (3) 式でそれぞれ 1811, 1567 K 及び 1906 K 以上である。FBC(Lox-M) のホットプレス過程における繊維相の構造変化については、上記 (1) 式及び (2) 式で示した反応を比較すると、SiC 結晶の生成より低温において TiC 結晶が生成すると考えられる。これに対して、FBC(ZR) のホットプレス過程における繊維相の構造変化については、上記 (1) 式及び (2) 式で示した反応を比較すると、ZrC 結晶よりも低温で SiC 結晶の生成反応が進行する。一方、先述したように Zr の酸化物は SiO_2 と安定な共融点化合物(ジルコン)を形成すると考えられることより、FBC(ZR) では SiC 結晶の成長が抑制されたと推定している。

3.2 曲げ強度の温度依存性

図 8 に FBC(Lox-M) 及び FBC(ZR) の 4 点曲げ強度の温

Fig. 6. TEM image and selected area diffraction pattern of Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramic.

(a) Fiber element, (b) fiber-matrix interface.

度依存性を示す。FBC(Lox-M) は 1673 K まで室温強度を保持しており、1773 K で強度の低下が認められた。一方、FBC(ZR) の曲げ強度は、試験温度の上昇とともに大きく低下し、1673 K では室温強度の 50% 以下に減少する。これより、FBC(Lox-M) の方が FBC(ZR) に比べて高温まで優れた強度を保持していることが分かる。

図 9 に室温から 1773 K までの空气中で測定した FBC(Lox-M) の 4 点曲げ試験における典型的な荷重-変位曲線を示す。これによると、1673 K の高温まで塑性変形的な挙動は見られず、1673 K で室温の場合と同様に最大荷重に達した後も間欠的に応力が低下する荷重-変位挙動を呈している。1773 K では比較的低応力域でコンプライアンスが増加し、最高荷重付近で大きく降伏を示した後にせん断破壊に起因する大きな荷重の低下が認められた。図 10 に室温から 1773 K までの空气中で得た FBC(ZR) の 4 点曲げ試験における典型的な荷重-変位曲線を示す。室温では、最大荷重に達した後も間欠的に応力が低下する荷重-変位挙動を呈している。一方、1673 K では比較的低い応力値を越えた応力域でコンプライアンスが増加し、非弾性的挙動を示す。そして最高荷重に到達した直後、急激な荷重低下を示すが、その後も荷重を負担し続ける荷重-変位挙動を示した。また、1773 K では最高荷重に到達した後も急激な荷重低下を示さず、荷重を負担し続ける挙動を示している。

FBC(Lox-M) では室温～1773 K の全温度域で、FBC(ZR) では室温において、試験片下面で引張りにより破壊した痕跡が認められた。一方、1673 K 及び 1773 K で破壊試験を行った FBC(ZR) では、試験片には巨視的な破壊は認められず、圧縮応力側の上部ピンとの接触部で側面方向に膨らみが生じ、永久

Fig. 7. TEM-EDX spectra at the points 1, 2 and 3 in Fig. 6.

Fig. 8. Relationships between test temperature and four-point bending strength in Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic and Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramic.

Fig. 9. Typical load-displacement curves in four-point bending test in Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic at various temperatures.

Fig. 10. Typical load-displacement curves in four-point bending test in Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramic at various temperatures.

曲げ変形が生じていた。図11に1673 KのFBC(Lox-M) 曲げ試験片で認められた代表的な引張り支配の破壊形態を、図12には、1673 KのFBC(ZR) 曲げ試験片で認められた代表的な圧縮支配の損傷形態を示す。

山岡らは、本供試材の出発原料であるSi-Ti-C-O繊維及びSi-Zr-C-O繊維をArガス中で熱処理した繊維の強度とSiC結晶粒径の関係について調べている¹⁴⁾。このなかでSi-Zr-C-O繊維では、Si-Ti-C-O繊維におけるよりSiC結晶の成長が抑制され、耐熱性が向上すると報告している。先述したように、この過程で本供試材FBC(ZR)の繊維相に含まれるSiC結晶の成長はFBC(Lox-M)に比較して抑制されており、FBC(ZR)を構成する繊維相の強度はFBC(Lox-M)を構成する繊維相の強度より優れていると考えられる。

また、著者らは先の研究で、Si-Ti-C-O繊維結合型セラミックスの繊維体積率がその高温力学的特性に及ぼす影響を明らかにしている⁹⁾。繊維体積率73 vol%の繊維結合型セラミックスの1773 Kでの曲げ試験において圧縮支配の損傷形態を認めた。一方、本供試材料であるFBC(ZR)は繊維含有率が83 vol%である。このように繊維含有率が高いにもかかわらず

Fig. 11. Fracture patterns of Si-Ti-C-O fiber-bonded ceramic by four-point bending test at 1673 K. (a) Side view, (b) bottom view (tensile side).

Fig. 12. Deformation patterns of Si-Zr-C-O fiber-bonded ceramic by four-point bending test at 1673 K. (a) Side view, (b) top view (compressive side).

FBC(ZR)において圧縮支配の損傷が観察され、非常に大きく強度が低下し、FBC(Lox-M)においてこれらが認められなかったのは、両材のマトリックス相の構造の相違に由来すると考えられる。繊維間のマトリックス相は両材とも前述したように非晶質のSiO₂を主体としている。非晶質のSiO₂は1473 K近辺にガラス転移点を有しており、同温度以上では粘性変形する。したがって、高温における圧縮強度の低下は酸化物マトリックス相の粘性変形が大きく影響したと言える。そこで、FBC(Lox-M)及びFBC(ZR)の繊維間に充填された酸化物マトリックス相の構造に基づいて上記現象を考察する。

一般に粘性流動はごく少量の粒子の分散により著しく影響を

受けることが知られている。Brinkmanは固体粒子の分散率と粘性流体の粘度について次の式を提唱している¹⁵⁾。

$$\eta_r = (1 - \phi_v)^{-2.5} \quad (4)$$

ここで、 ϕ_v は固体粒子の体積率、 η_r は相対粘度である。(4)式より固体粒子の体積率の5%の増加に対して相対粘度が14%程度増加することが理解できる。FBC(Lox-M)のマトリックス相は前述したように非晶質SiO₂を主体とする酸化物に数十nmのTiC微結晶が分散した構造を有している。TiC粒子は1773 Kにおいても粘性を示さないことから、FBC(Lox-M)に含まれるマトリックス相の高温における粘度は、微結晶粒子の分散が認められないFBC(ZR)のマトリックス相に比べて向上していると言える。

以上の考察より、FBC(Lox-M)を構成するTiC微結晶の分散構造をとる非晶質SiO₂を主体とするマトリックス相は、FBC(ZR)を構成する均一な構造をとる非晶質SiO₂を主体とするマトリックス相と比較して高温におけるマトリックス相の粘性流動が抑制されたことにより、FBC(Lox-M)はFBC(ZR)に比較して高温強度が向上したことが理解される。

4. 総 括

Si-Ti-C-O繊維を原料とする標準的なSi-Ti-C-O繊維結合型セラミックスとSi-Zr-C-O繊維を原料として製造されたSi-Zr-C-O繊維結合型セラミックスの室温から1773 Kまでの空气中で4点曲げ破壊特性の違いについて調べ、Si-Ti-C-O繊維結合型セラミックスの力学的特性に及ぼすマトリックス中に分散したTiC微結晶の効果について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) Si-Ti-C-O繊維結合型セラミックスの、非晶質SiO₂を主体とするマトリックス相には数十nmのTiC微結晶が分散していた。これに対して、Si-Zr-C-O繊維より得られた繊維結合型セラミックスのマトリックス相には微結晶粒子の生成は認められず、マトリックス相は均一な非晶質SiO₂の構造をとっていた。

(2) Si-Zr-C-O繊維結合型セラミックスにおいてもSi-Ti-C-O繊維結合型セラミックスと同様に繊維-マトリックス相界面には10~20 nmの境界炭素層の生成が認められた。

(3) 非晶質SiO₂中にTiC結晶がナノ粒子分散したマトリックス相により構成されたSi-Ti-C-O繊維結合型セラミックスでは、1673 Kまで室温強度を保持したのに比較して、均一な非晶質SiO₂をマトリックス相とするSi-Zr-C-O繊維結合型セラミックスは1673 K以上の温度において顕著な力学的特性の低下が認められた。

(4) Si-Ti-C-O繊維結合型セラミックスの高温強度がSi-Zr-C-O繊維結合型セラミックスに比較して高い原因の一つとして、マトリックス相に分散したTiC結晶のナノ粒子分散効果によるマトリックス相の粘性流動の抑制が考えられた。

文 献

- 1) T. Ishikawa, K. Bansaku, N. Watanabe, Y. Nomura, M. Shibuya and T. Hirokawa, *Comp. Sci. Technol.*, **58**, 51-63 (1998).
- 2) Y. Kagawa and T. Kishi, *J. Japan Inst. Metals*, **56**, 1470 (1992) [in Japanese].
- 3) K. Igashira, K. Nishio, H. Hino and S. Okazaki, *J. Japan Inst. Metals*, **62**, 766-73 (1998) [in Japanese].
- 4) C. F. Windisch, Jr., C. H. Henager, Jr., G. D. Spronger and R. H. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 567-79 (1997).
- 5) H. Wang and R. N. Singh, *J. Mater. Sci.*, **32**, 3305-13 (1997).
- 6) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami and Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, **30**, 6218-22 (1995).

- 7) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami and Y. Kohtoku, Proc. of the 8th Int. Symposium on Ultra-High Temperature Materials (1994) pp. 55-61 [in Japanese].
- 8) K. Matsunaga, T. Ishikawa, S. Kajii, T. Hogami and Y. Kohtoku, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 288-92 (1995) [in Japanese].
- 9) K. Matsunaga, T. Ishikawa, S. Kajii, T. Hogami and Y. Kohtoku, *J. Japan Inst. Metals*, **60**, 1236-42 (1996) [in Japanese].
- 10) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami and Y. Kohtoku, *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, **45**, 593-98 (1996) [in Japanese].
- 11) T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2589-94 (1988).
- 12) T. Ishikawa, Y. Kohtoku and K. Kumagawa, *J. Mater. Sci.*, **33**, 161-66 (1998).
- 13) D. D. Wagman, "The NBS Tables of Chem. Thermodyn. Prop.," NBS (1982).
- 14) H. Yamaoka, T. Ishikawa and K. Kumagawa, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1333-39 (1999).
- 15) H. C. Brinkman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 571 (1952).