非酸化物系セラミックスの酸化

小林 和夫*, 木村 脩七**

* 工業技術院九州工業技術試験所

** 東京工業大学工業材料研究所

Oxidation of Non-oxide Ceramics

Kazuo Kobayashi* and Shiichi Kimura**

*Government Industrial Research Institute, Kyushu

**Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo
Institute of Technology

Oxidation behaviour of silicon nitride, sialon and carbon fiber/carbon composite was discussed.

Oxidation of pure silicon nitride formed silica glass or cristablite on the surface. The oxidation rate followed the parabolic law with an activation energy of 60~70 kcal/mol which was considered to be controlled by inward diffusion of oxygen through the oxidized layer. However, in the cases of most of silicon nitride materials, which were fabricated with sintering aid such as MgO or Y_2O_3 , concentration of these impurities and formation of some silicates were observed in the oxidized layer. The activation energy was much higher such as 89 kcal/mol for those materials. The oxidation rate was known to be limited by the rate of outward diffusion of the metallic impurity ions into SiO_2 layer. Microstructure of the oxidized layer also affected the oxidation behaviour. Oxidation mechanism of sialon was similar to that of silicon nitride, but sialon showed much better oxidation resistance.

Carbon matrix in carbon fiber/glassy carbon composite changed the microstructure from optically isotropic structure to graphite layer structure through optically anisotropic structure, when the composite was heat-treated up to 3000°C. The surface oxidation reaction of the composite, which was previously heat-treated at a temperature between 1500-3000°C, was analyzed at a temperature range of 650~850°C. The oxidation rate was faster than that of pyrolytic graphite, polycrystalline graphite and glassy carbon. The oxidation reaction, which initiated at the interface of fiber and matrix, progressed into graphite region, optically anisotropic region and isotropic glassy region. Activation energy for the oxidation reaction suggested that the oxidation was mostly governed by the structural defect in the composite.

1. はじめに

セラミックスは高温において酸素分圧の関数として物理的特性のみならず化学的性質とも複雑に関係するので、酸素はセラミックスに対して重要な問題を提起する。ことに高温構造部材として材料を評価する場合、耐酸化特性が材料としての寿命を左右するようになる非酸化物系セラミックスでは、この酸化は一義的な課題とし

て欠かすことができない問題である。しかし、従来ややもすると強度などの機械的特性に研究の重点がおかれたことから、この分野の研究は未だ系統的な理解を与えるに至っていない。したがって、ここでは十分な議論を尽くすことは困難であるが、現時点で比較的多くの研究結果が得られている窒化珪素とサイアロン、ならびに炭素繊維 / 炭素複合材料を対象を限定し、この議論を通じて酸化現象のよってくる要因を明らかにすることとしたい。

2. 窒化珪素及びサイアロンの酸化

窒化珪素及びサイアロンは高温強度、耐熱衝撃性、耐

* 〒841 佐賀県鳥栖市宿町 (Shuku-machi, Tosu-shi, Saga-ken, 841 Japan)

** 〒227 横浜市緑区長津田町 4259 (4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 227 Japan)

食性などに優れた特性を有することが知られ、高温構造材料としてガスタービン部材あるいはディーゼルエンジン部材などへの適用の実験が現在積極的に進められている。これらの材料の開発研究においては、従来、強度や耐熱衝撃性などの機械的性質に力が注がれてきているが、これら材料が実際にタービンなどで使用される場合、高温雰囲気中における酸化現象が材料の適否につながる重要な問題になってくる。

窒化珪素は Si_3N_4 の化学式で示される。 Si_3N_4 粉末は難焼結性であるため、焼結体を作成するには焼結助剤として MgO あるいは Y_2O_3 などの酸化物が添加される。これら焼結助剤は Si_3N_4 粒子表面に生成している SiO_2 と反応して Mg 珪酸塩あるいは Y 珪酸塩などを生成し、高温で融点を有するバインダーとして粒子境界に第2相として形成されている。それ故、窒化珪素焼結体の酸化現象を調べる場合、これら第2相の成分が、一般に不純物として扱われているが、酸化現象に非常に大きな影響をもってくることに留意すべきである。

サイアロンは Si-Al-O-N 系からなる固溶体で、発音に従ってサイアロンと呼ばれるが、一般にはサイアロンとは $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 構造に Al 原子及び O 原子が固溶した系を指すことが多い。化学式は $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ ($z=0\sim 4.2$) で示され、 $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ あるいは $\beta\text{-サイアロン}$ とも称せられる。本文においてもサイアロンを狭義の $\beta\text{-サイアロン}$ に限定して話を進める。サイアロンは焼結助剤を添加しないで、出発原料である $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 混合粉末、あるいは $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ 混合粉末を焼結させること、あるいは $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}$ 混合粉末を N_2 中で反応焼結させることにより比較的容易に高密度焼結体が得られる。サイアロン焼結体の場合も、サイアロン類似組成

図1 空气中 1,200°C, 1時間酸化をうけたサイアロンの破断組織

のガラス相及びX相と呼ばれる結晶相が粒界相として存在することが多い。

これら窒化物セラミックスは約 1,000°C 以上の高温状態にさらされると、表面より酸化が始まり図1に示すように表面に酸化膜が形成され、酸化は次第に内部へ進行していく。しかし、この酸化現象は高温雰囲気の状態(酸素分圧、静的か動的か)や材料の組成、組織によって異なってくる。

2.1 窒化珪素の酸化

窒化珪素の酸化反応は(1)式で示される。

生成する SiO_2 はシリカガラスあるいはクリストバライトとして表面酸化膜を形成する。酸化により重量増を示し、完全に酸化されると 28.5% の重量増加となる。純度の良い $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の酸化実験を行い、単位表面積当たりの重量増加 (dw) と反応時間の関係をプロットすると、図2¹⁾にその例を示すように一般に

$$(dw)^2 = kt + C \quad (2)$$

で示す放物線則に従い、直線性を示す。ここで k 及び c は定数である。直線の勾配 k の対数 $\log k$ と温度の逆数 $1/T$ のアーレニウスプロットより、図2の場合には、見かけの活性化エネルギーとして $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ で 62 kcal/mol, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ で 68 kcal/mol の値が得られ¹⁾、この酸化反応の律速は生成した酸化膜を構成するクリストバライトを通じての酸素の拡散であると考えられる。したがって、生成した SiO_2 膜が酸素の拡散抵抗となり、焼結体の耐酸化性を大きくすることになる。

図2 窒化珪素の酸化による単位表面積あたりの重量増加 (dw) と反応時間の関係¹⁾
点線: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 実線: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

酸素分圧が十分高いと、前述のように SiO_2 が生成し、保護膜を形成するが、酸素分圧が低く、 $\sim 8 \times 10^{-4}$ atm 以下であると次の反応が進行するといわれる²⁾。

この場合、 SiO_2 は形成されず、“active” な酸化が進行して重量減を示すことになる。佐多³⁾らは酸素分圧 $p_{\text{O}_2} = 10^{-2.8} \sim 1 \text{ atm}$ の範囲で窒化珪素粉末の酸化実験を行い、酸素分圧の高いほど短時間で急激な酸化が進行するが、酸化率をみると酸素分圧が低いと 100% 近い酸化を示し、酸素分圧が高いと 40~60% で飽和してしまうことを報告している。この相違は酸化膜の状態によるもので、酸化により初期に生成した SiO_2 は非晶質で、温度が高いほど、また、酸素分圧が低いほどクリストバライトに結晶化している事実より、非晶質 SiO_2 ではガスの透過がより悪く飽和値に達し易いのに、クリストバライトに結晶化するとガスの透過がよくなり酸化がどんどん進行すると考察している。このことは酸化膜の構造が酸化の進行を支配する因子になることを示している。

一般に式 (3) の反応は酸化膜 SiO_2 と基地の Si_3N_4 との界面において生じる。ここで発生する N_2 は気泡となって酸化膜中に形成されたクラックなどの隙間をぬけて外部へ逸散する。あるいは N イオンとして酸化膜中を外部へ拡散していく、あるいは酸化膜中に残存する。 N_2 気泡中の圧力が高いと気泡は破裂して膜中にクラックを形成したり、酸化膜を多孔質にする。事実、酸化された窒化珪素の断面を観察すると、酸化膜中の界面に近い領域で多数の気泡の発生をみることが多い。 $\text{SiO}(\text{g})$ は外部へ逃げるものと酸素と反応して SiO_2 として膜中に沈積するものがある。

2.2 窒化珪素焼結体の酸化

ここでさらに重要なことは、窒化珪素組成以外の元素の効果である。多くの窒化珪素焼結体は、前述したように焼結助剤として MgO などの金属酸化物が添加されている。また、原料粉末自体に存在した不純物あるいは製造工程中に混入した不純物が焼結体中に存在している。EPMA で調べると、酸化膜に Mg , Ca , Na , Fe などの不純物元素が濃縮しており、X 線回折によると、たとえば MgO を 5 wt% 添加した Si_3N_4 焼結体の酸化膜にはクリストバライト以外にエンスタタイト (MgSiO_3)、ディオブサイド ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) 及びフォルステナイト (Mg_2SiO_4) が検出される^{4),5)}。出発原料中の全不純物量が 1% 前後であっても、酸化膜中の Mg 量が 10~26% あったという報告⁶⁾ もみられる。これら不純物元素は主に焼結体中の粒界ガラス相中に存在しており、酸化過程に内部より酸化膜中へ拡散してきたものと考えられる。Singhal¹²⁾ は 1% MgO 添加した Si_3N_4

図3 窒化珪素焼結体の酸化過程で進行する種々の拡散プロセスのモデル²⁾

図4 MgO を添加した窒化珪素焼結体の重量増(～24 h, 実線)と酸化膜を除去したのちの再酸化による重量増カーブ(ダッシュライン)⁷⁾

焼結体の酸化実験を行い、 375 kJ/mol (89.6 kcal/mol) の活性化エネルギー値を得たが、この値は前述したような Si_3N_4 粉末の活性化エネルギーの値に比較してかなり大きい。この高い値が得られた理由として、彼は酸素が単に SiO_2 だけでなく Mg 珪酸塩や他の珪酸塩からなる酸化層を通して拡散が行われるためであるとした。また、高い活性化エネルギーに加えて、実験した範囲では酸化速度は酸素分圧に関係がなかったので、窒化珪素焼結体の酸化は酸素イオンの内部への拡散よりも、 Mg イオンなどの粒子境界ガラス相から外部への拡散によって律速されたと考えた。この粒界相中に存在する陽イオンの内部からの拡散説は、その後何人かの研究者らによって実証され、詳細な点は不明であるがほぼ定説となっている。例えば、D. Cubicciotti と K. H. Lau⁷⁾ は MgO を焼結助剤とした Si_3N_4 焼結体の酸化実験 (1644 K) を

行い、24時間後酸化により形成された酸化膜を除去し、再酸化による重量増を測定した結果、図4に示すカーブが得られた。再酸化の出発点は初期のカーブの最終点に合せている。再酸化による重量増カーブは初期のカーブの延長線上にきており、初期の酸化と類似の点線で示されるカーブ上につけていない。酸化膜が多孔質になっていることから考え合わせて、酸化膜は保護膜としての働きがなく、焼結体組織内部からのMgの拡散が酸化速度を律速すると結論した。彼ら⁷⁾による酸化機構のモデル図を図5に示す。この場合の酸化反応は(5)式に示される。

また、長谷川⁴⁾はMgOを添加した焼結体の30日間にわたる長期の酸化実験を行い、酸化膜は表面の多孔質層と内部の比較的緻密な層とにより構成されていることを観察し、拡散の律速は酸素の酸化層の拡散と焼結体中のMgなどの不純物の酸化層への拡散の両者によると考察している。

図5 窒化珪素焼結体の酸化機構のモデル図⁷⁾

2.3 サイアロン焼結体の酸化

サイアロン焼結体は一般に(6)式に従って酸化が進行する。

したがって、酸化膜中の生成相はムライト ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) 及びクリストバライト、あるいはこれらの組成を有するAl 珪酸塩の液相である。また、 x 値の大きいほど、すなわちAl とO の固溶量の多いサイアロンほど、ムライトの生成量が多く、 x 値の小さいサイアロンはクリストバライトの生成が顕著となる。不純物が粒子境界に存在すると、窒化珪素焼結体の場合と同様にそれら元素は酸化膜へ移動して反応し珪酸塩層を形成する。酸化膜とサイアロンの界面における反応により N_2 ガスの生成も認められる。しかし、前述した窒化珪素焼結体

の酸化に比較して重量増も非常に小さく、酸化膜厚みも薄くて、窒化珪素焼結体よりも耐酸化性ははるかに優れているようである。M. H. Lewis と P. Banard⁸⁾ はサイアロンの酸化機構として図6に示すようなモデル図を示している。

図6 サイアロン焼結体の酸化機構のモデル図⁸⁾

図7 サイアロン焼結体の室温、1,200°C 及び1,400°C 空気酸化後、同温度における曲げ強度のワイブル分布¹¹⁾

サイアロンにおいては、組成の相違、つまり x 値の変化につれて酸化の挙動がどのように変わるか興味のある問題である。長谷川⁹⁾は x 値が1から4までのサイアロン焼結体について1,300°Cまでの酸化実験を720時間まで行い、クリストバライトの生成量の多い x 値の小さいサイアロンは、クリストバライトとムライトの結晶粒界に珪酸塩ガラスが充てんした緻密な相を形成しているが、 x 値の多いサイアロンはクリストバライト及びガラス相が減少し、ムライトの微細な結晶群からなる比較的多孔質な酸化膜を形成すること、 x 値の小さい方が酸化重量増は大きい、膜厚は小さいことを報告している。

2.4 材料強度との関係

これらセラミックスが高温構造材料と使用される場合

図8 1,400°C 空気酸化によりサイアロン焼結体表面に生成したピットの分布状態¹¹⁾

には酸化が材料の機械的性質、特に強度に及ぼす影響を明らかにする必要がある。しかし、この分野の研究はまだ極めて少なく、雰囲気や温度などの条件によっても左右されることが多く、複雑な要因がからんでくるので統一的な見解が得られるにいたっていない。筆者ら¹⁰⁾は、サイアロン焼結体 ($\alpha=1$ 組成) について室温、1200°C 及び 1400°C の空気雰囲気中 (高温では 30 分間保持後) で曲げ試験を行い、強度のワイブル分布を求め、図 7 に示す結果を得た。高温酸化により酸化膜表面にバブリングによるピットの発生が図 8 に示すように多数みられ、ピットが表面の欠陥となり強度低下の原因となっており、このピットの発生分布状態や酸化膜の均質性が各温度における強度やワイブル係数の変化をもたらしたと考えた。一般に高温下では酸化時間に伴い強度の低下がみられるが、高温で酸化したものを室温で強度を測定した場合、ある酸化時間を経たものは酸化をうけない試料よりもいったん強度の増加を示す例がみられる。これは焼鈍による内部残留応力の除去、内部欠陥の鉛角部分が液相によって鈍化されたため、あるいは表面加工傷が酸化膜によって覆われたためと考えられている。

3. 炭素繊維 / 炭素複合材料の酸化

炭素材料が酸素と容易に反応することはよく知られている。しかしその反応過程は炭素の種類によってかなり様相を異にする。図 9 は熱分解炭素 (PG)、緻密質黒鉛材料、ガラス状炭素 (GC)、炭素複合材料を空气中 2.1°C/min の一定温度で昇温する間に空气中的酸素との反応により検出された重量減少である¹²⁾。供試体の形状はほぼ同一であることから、酸化過程の相違は供試体表面の格子欠陥による活性点分布の相違による。すなわち炭素

図9 各種炭素の空気中における熱重量変化曲線

図10 熱分解炭素の微細組織 (2 wt% 酸化後)

の常圧下における安定構造が黒鉛であるので、その規則性を維持した結晶子を構造単位として、これが多数個組合わさって形成される高次構造によって表面状態が異なることに起因すると考えられる。ことに多結晶質黒鉛材料では緻密化が困難であることから、ミクロからマクロにわたる気孔が結晶子間に分布し、これが酸化過程にさまざまな影響を与える。黒鉛結晶に関しては、層面内は共有結合で結合されているので安定であるが、層面間の結合はファンデルワールス結合であるので結合が弱い。それ故、酸化に対して最も活性であるのは層面の端面ということになる。しかし、層面内にも転位の存在が認められており¹³⁾、その層面における露出端は活性点として作用する。事実、2% 酸化後の微細組織は、図 10 に示すように¹¹⁾、層面に酸化が起り、内部へ向かって進行することを示しているが、同時に層面に平行方向にも進行することを示している。仔細に観察すると炭素六角網面の跡も認められる。黒鉛材料になると上述のように組織が極めて複雑であるので、酸化過程も単純ではないが、図 11 に例示するように、まずフィラーとして作用する粗大粒子とマトリックスの炭素との界面から酸化が進行する点が注目される。炭素から成るが、マクロには極めて均質な組織からなるガラス状炭素がある。模式的には炭素網目構造が連なるリボン状構造から成り、その間に微細気孔が密封気孔として分布すると考えられている。4% 酸化後の組織は球形の気孔を呈し、これも構造の反映として特徴がある。酸化過程に異方性がないことも当然で

図11 多結晶質黒鉛材料の微細組織 (0.5 w/o 酸化後)

図12 各種炭素の酸化速度の温度依存性

ある。

酸化反応は約 1,000°C を境として低温域では表面反応が律速過程であり、高温域では表面層の拡散過程が律速過程となる¹³⁾。熱分解黒鉛，ガラス状炭素，黒鉛材料について温度域を変えて測定した結果を整理すると，図12に示すようである。温度依存性は明確であり，熱分解黒鉛に関して表面反応による酸化は約 53 kcal/mole，拡散律速の酸化は約 10 kcal/mole と得られ¹⁴⁾，F. R. Reinoso らの報告¹⁵⁾とも一致する。ガラス状炭素の低温域の酸化に関しては活性化エネルギーとして 39～60 kcal/mole の値が報告されている¹⁴⁾，¹⁶⁾。表面積，不純物，酸素分圧が影響するようであるが，詳細は未だ明らかでない。多結晶質黒鉛材料に関しては図12に挙げた結果は一例であり，多結晶質黒鉛材料は種々の複雑な高次構造から成りたつので，酸化の活性化エネルギーも広く分布することは容易に理解できよう。図13に例示した初期過程はバインダー部分の酸化であり，続く過程はフィラーコックスの酸化過程に基づくものである。

複合材料は広義には多結晶質黒鉛材料まで含むことになるが，狭義に対象を絞る，ここではフルフリールアルコール重縮合体をマトリックス炭素の前駆体として炭素繊維と組合わせた複合材料を取りあげることにしたい。

図13 717°Cにおける緻密質黒鉛材料の熱重量変化曲線

図14 2800°C で熱処理した複合材料の熱重量変化曲線

それはフルフリールアルコール重縮合体を 3,000°C 近くまで熱処理するとガラス状になるが，炭素繊維と複合化することにより，炭化過程での収縮が主たる原因となり，約 1,400°C 以上での熱処理により繊維との界面から黒鉛化が進行し，やがてマトリックス全域が黒鉛化する¹⁷⁾，¹⁸⁾。このような組織の変遷，換言すると黒鉛化による安定相の形成は酸化と密接に関係すると共に，その酸化挙動はこの間に形成される界面，黒鉛相，黒鉛前駆体としての光学的異方性領域についても重要な知識を提供してくれるからである¹⁴⁾。

繊維量約 67% 含む複合材料を 2,800°C で熱処理した後，所定の温度で酸化試験を行った結果は図14に示した通りである。酸化減量約 32% に至る過程は主としてマトリックス炭素の酸化に基づくもので，この過程はさらに 5% を境にして分けて考えることができる。そこで最初の過程と次の過程について酸化の活性エネルギーを算定すると，それぞれ約 44 kcal/mole，49 kcal/mole であり，熱分解黒鉛のそれより小さい。共存金属，比表面積の影響かもしれないということから検討されたが，それもむしろ否定的である。図15の酸化前後の組織を比較すると明らかであるように，繊維とマトリックスの

図15 酸化前後の複合材料の微細組織
(a) 酸化前 (b) 5% 酸化後

図16 複合材料における光学的異方性領域の酸化速度の温度依存性
熱処理温度: (1) 1500°C (2) 1800°C
(3) 2000°C (4) 2400°C

界面で優先的に酸化が進行し、界面にかなりの構造欠陥が分布すると推定される。

次に 1,500°C から 2,400°C の温度域で熱処理した同一系列の複合材料について酸化挙動が検討された¹⁴⁾。この種の材料のマトリックスは繊維の近傍に黒鉛組織、ついでマトリックスの内部へと光学的異方性領域、等方質領域が分布するが、酸化減量-時間の曲線は酸化が繊維との界面からマトリックス内部の組織の変化と対応して、上の順序でマトリックス内部へと進行していることを示唆し、組織観察の結果ともよく一致する。そこでこの系列の供試体について、種々の温度で酸化試験を行っ

表 1 複合材料における酸化反応の活性化エネルギー

			黒鉛領域 (kcal/mole)	光学的異方性領域 (kcal/mole)
複合材料	熱処理温度 (°C)	2800	44±2, 49±2	—
		2400	49±2	45±2
		2000		42±2
		1800		41±2
		1500		36±1
熱分解黒鉛			(53±2)	—
ガラス状炭素			—	(49±2)

た結果から光学的異方性領域の酸化過程を整理して示すと図 16 のようである。この結果から酸化の活性化エネルギーを関連試料の黒鉛組織の酸化の活性化エネルギーと併せ示すと表 1 のようである。光学的異方性領域の構造には未だほとんど解析が進められていないが、現時点では内部応力の残留とこれに起因するフィブリルの選択的配向性が光学的異方性として観察されたと解釈されており、熱処理温度の上昇に伴う酸化の活性化エネルギーの増加は、ごく微量の水素などの散逸を伴う高純度化の過程であると共に黒鉛化に向かう構造上の秩序化の過程を反映したものと理解される^{14), 19), 20)}。

4. おわりに

窒化珪素及びサイアロンについて上に述べた話はすべて静的な環境下における酸化の場合である。実際にガスタービンなどの使用は高温高速のガスが材料にぶつかる環境状態となる。このような動的なしかも雰囲気ガス成分も異なる環境での酸化現象については実験データも少なく明らかでない。筆者らは現在、高温高速ガスによる耐食実験を試みているが、静的な環境下における結果とはかなり異なる結果を得つつある。さらに熱サイクルや何千何万時間という高温酸化に曝された場合の現象については、酸化膜の生成状況や組成・構造がどのようになり、材料の酸化がどのように進むか、それに伴って材料の機械的性質はどのように変わるか、これらの解明は基礎的な酸化現象のデータの蓄積に加えて、今後の課題として残されている。

炭素繊維 / 炭素複合材料の酸化では熱分解炭素や多結晶緻密質黒鉛材料、ガラス状炭素のそれより容易に進行するという過程を微細組織と対応して検討してきた。それは、つまるところ界面で顕著に検出されたように複合系を構成する物質の構造欠陥に起因する。したがって今後はこの欠陥の本質を解明してゆくと共に、材料としては欠陥を制御する方法の確立について検討してゆくこと

が重要であろう。さらに上述の本文からも示唆されるように、また Walker らの指摘にもあるように²¹⁾、耐酸化性の向上という観点から気相炭素をさらに有効に活用する技術の確立をはかることが今後の課題の一つといえるであろう。(1983 年 1 月 6 日受理)

文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第 13 号, p. 44 (1977).
- 2) S. C. Singhal: *J. Mater. Sci.*, **11**, 500~509, (1976).
- 3) 佐多敏之, 藤井清澄: 窯協, **90**, No. 3, 14~22 (1982).
- 4) 長谷川安利, 山根典子, 広田和士, 堤 正幸, 鈴木弘茂: 窯協, **89**, No. 1, 54~62 (1981).
- 5) A. J. Kiehle and L. K. Heung, P. J. Gielisse and T. J. Rockett: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58**, No. 1~2, 17~20, (1975).
- 6) W. C. Tripp and H. C. Graham: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**, No. 9~10, 399~403 (1976).
- 7) D. Cubicotti and K. H. Lau: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61**, No. 11~12, 512~7 (1978).
- 8) M. H. Lewis and P. Barnard: *J. Mater. Sci.*, **15**, 443~8 (1980).
- 9) 長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友 護, 鈴木弘茂: 窯協, **89**, No. 3, 50~57 (1981).
- 10) 小林和夫, 梅林正気, 岸 和司, N. J. Tighe, R. J. Fields: 窯協, **89**, No. 10, 35~9 (1981).
- 11) E. Yasuda, Y. Shibusa, H. Tanaka and S. Kimura: *Bull. Tokyo Inst. Technol.* No. 126, 39 (1975).
- 12) S. Amelincks and P. Delavignette: *J. Appl. Phys.*, **31**, 2126 (1960).
P. Delavignette and S. Amelincks: *J. Nucl. Mater.*, **5**, 17 (1962).
G. K. Williamson: *Proc. Roy. Soc., (London) Ser.*, **A257**, 457 (1960).
- 13) T. R. Acharya and D. R. Olander: *Carbon*, **11**, 7 (1973).
- 14) E. Yasuda, S. Kimura and Y. Shibusa: *Trans. JSCM*, **6**, No. 1, 14 (1980).
- 15) F. R. Reinoso, P. A. Thrower and P. L. Walker Jr.: *Carbon*, **12**, 63 (1974).
- 16) F. R. Reinoso and P. L. Walker Jr.: *Carbon*, **13**, 7 (1975).
H. W. Chang and S. K. Rhee: *Carbon*, **16**, 17 (1978).
- 17) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura and S. Yamada, *Carbon*, **12**, 249 (1974).
- 18) 木村脩七, 安田栄一, 田中英彦, 山田恵彦: 窯協, **83**, 122 (1975).
- 19) D. B. Fischbach and D. R. Uptergrove, Extended Abst., 13th Biennial Conf. on Carbon, Irvine, USA, p. 130 (1977).
- 20) H. W. Chang and R. M. Rusnak: *Carbon*, **17**, 417 (1979).
- 21) S. Marinkovic, P. W. Whang, A. Navarrete and P. L. Walker Jr.: 炭素, No. 84, 7 (1976).