研究速報

持続型固－液共存状態を利用して SPS 成形した Al/AlN 複合材料の熱物性

水内 潔^{☆1*}, 井上 漢龍^{☆2}, 上利 泰幸^{☆1}, 長岡 亨^{☆1}, 森貞 好昭^{☆1}, 杉岡 正美^{☆1},
田中 基博^{☆1}, 武内 孝^{☆1}, 谷 淳一^{☆1}, 川原 正和^{☆3}, 巻野勇喜雄^{☆3}, 井藤 幹夫^{☆4}

^{☆1}大阪市立工業研究所, 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50.

^{☆2}ワシントン大学材料科学工学科, 〒98195-2120 米国ワシントン州シアトル市.

^{☆3}SPS シンテックス(株), 〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1 かながわサイエンスパーク KSP 西棟 502.

^{☆4}大阪大学大学院工学研究科附属原子分子イオン制御理工学センター, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

Thermal Properties of Al/AlN Composites Fabricated in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State by SPS

Kiyoshi Mizuuchi^{☆1*}, Kanryu Inoue^{☆2}, Yasuyuki Agari^{☆1}, Tohru Nagaoka^{☆1}, Yoshiaki Morisada^{☆1},
Masami Sugioka^{☆1}, Motohiro Tanaka^{☆1}, Takashi Takeuchi^{☆1}, Jun-ichi Tani^{☆1},
Masakazu Kawahara^{☆3}, Yukio Makino^{☆3} and Mikio Ito^{☆4}

^{☆1}Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan.

^{☆2}Materials Science & Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195-2120, USA.

^{☆3}SPS SYNTEX INC., KSP West 502, Kanagawa Science Park, 3-2-1 Sakato, Takatsu, Kawasaki 213-0012, Japan.

^{☆4}Center for Atomic and Molecular Technologies, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.

Received November 5, 2010

SYNOPSIS

Aluminum nitride (AlN)-particle-dispersed-aluminum (Al) matrix composites were fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) process from the mixture of AlN powders, Al powders and Al-5 mass% Si powders. The microstructures, thermal conductivities and thermal expansions of the composites fabricated were examined. These composites were all well consolidated by heating at a temperature range between 798 K and 876 K for 1.56 ks during SPS process. No reaction at the interface between the AlN particle and the Al matrix was observed by scanning electron microscopy for the composites fabricated under the sintering conditions employed in the present study. The relative packing density of the Al/AlN composite fabricated was almost 100 % in a volume fraction range of AlN between 40 % and 60 %. Thermal conductivity of the Al/AlN composite was higher than 180 W/mK at the AlN fraction range between 40 and 65 vol.%, approximately 90 % the theoretical thermal conductivity estimated using Maxwell-Eucken's equation. The coefficient of thermal expansion of the composites falls in the upper line of Kerner's model, indicating strong bonding between the AlN particle and the Al matrix in the composite.

KEY WORDS

thermal conductivity, spark plasma sintering, aluminum, aluminum nitride, composite

1 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は、ウルツ鉱型構造をとる非酸化物で、窒化物のうちでも酸化に対して極めて安定な材料である。また、その高い熱伝導率 ($\lambda = 150 \sim 250 \text{ W/mK}$) と絶縁性 (体積抵抗率 $\rho_v = 1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$)^{1,2)} を利用して IC 用放熱基板にも応用が期待されている。Yoshioka ら³⁾ は、 Yb_2O_3 を助剤として添加した AlN 粉末を、水素を 3 vol.% 含有する窒素雰囲気中で、焼結温度 1973 K、焼結時間 10.8 ks の条件でミリ波

焼結することにより、210 W/mK の高熱伝導率を得た例を報告している。

一方 AlN は、高熱伝導率のみならず、低熱膨張係数 ($\alpha = 4.5 \times 10^{-6}$)^{1,2)} も併せ持つため、放熱用金属基複合材料の充填材としての利用も検討されている。特に、Al マトリックス中に窒化アルミニウム (AlN) 粒子を充填した Al/AlN 複合材料の場合、高熱伝導率、低熱膨張率、および、低密度を有し、かつ AlN 単体よりもはるかに低温で成形できることから、ヒートスプレッダーとしての実用化が期待されている。Al/AlN 複合材料については、Couturier⁴⁾ らが Al-56.5 vol.% AlN 複合材料において 100 W/mK の熱伝導率を得た例や、Zhang⁵⁾ らがスクイ

* Corresponding author.

Tel: +81-6-6963-8153; fax: +81-6-6963-8145.

E-mail address: mizuuchi@omtri.city.osaka.jp (K. Mizuuchi).

ズキャスト法により 130 W/mK の熱伝導率を有する Al-50 vol.% AlN 複合材料を成形した例が報告されているが, 150 W/mK を超える高熱伝導率を有する Al/AlN 複合材料に関する報告は見当たらない。

我々は最近, 高熱伝導性を有する材料として, 現存する材料中最も高い熱伝導率($\lambda=2000$ W/mK)¹²⁾を有するダイヤモンド粒子を, 金属中に分散したダイヤモンド粒子分散型金属基複合材料を放電プラズマ焼結法 (SPS)⁶⁻⁸⁾を用いて成形することにより, Cu-43.2 vol.% Diamond 複合材料で 654 W/mK^{9,10)}, Al-50 vol.% Diamond 複合材料で 552 W/mK¹¹⁻¹³⁾, および, Ag-50 vol.% Diamond 複合材料で 717 W/mK¹⁴⁾の高熱伝導率を得ることに成功した。また, Al-Diamond 系では, SPS 成形中に固-液共存状態を持続させることが, ポアの充填や Al/ダイヤモンド界面密着性の向上に有効に作用することを明らかにしてきた^{12,13)}。

本研究では, 前報で報告した, 持続型固-液共存状態を利用した SPS 成形法^{12,13)}を用いて, 高熱伝導率と低熱膨張係数を併せ持つ Al/AlN 複合材料の成形を試みたので報告する。

2 実験方法

出発材料としては, Y_2O_3 を助剤として焼成した窒化アルミニウム (AlN) 粉末 (古河電子(株)製 AlN フィラー: FAN-f80, 密度 3.30 Mg/m³, 平均粒子径 81.7 μ m, 熱伝導率 195 W/mK) を充填材として用いた。用いた AlN 粉末粒子の外観の SEM 写真を Fig.1 に示す。AlN 粉末粒子自体が直径 1~2 μ m の微細 AlN 粒子の焼結体である。また, マトリックス用の出発材料としては, 純 Al 粉末 (99.9%, 150 Mesh, 三津和化学薬品(株)製), 及び, Al-5 mass% Si 合金粉末 (平均粒子径 70 μ m, ヒカリ素材工業(株)製)を用いた。なお, Al-5 mass% Si 合金粉末の熱伝導率は 163 W/mK と低いため¹⁾, 多量の使用は複合材料そのものの熱伝導率を低下させる可能性がある。そこでまず, 純 Al 粉末と Al-Si 合金粉末を体積比で 9:1 の割合で混合し, さらに, この混合粉末と AlN 粉末を, AlN 体積分率が全体の 40~75 vol.% となるような配合比で混合した。この混合体を超硬製

Fig.1 SEM micrographs of AlN powder as-received.

ダイセット中に充填し, 2 Pa の真空中で, 加圧力 80~300 MPa, 昇温速度 1.08 K/s, 保持過程での加熱速度 0.05 K/s, 焼結温度 798~876 K, 保持時間 1.56 ks の条件で SPS 成形し, 直径 10 mm × 厚さ約 2 mm のディスク状試料を作製した。测温は, ダイ内壁より 5 mm の位置のダイ温度を K 型熱電対で測定することにより行なった。作製されたディスクについて, アルキメデス法による相対密度の測定, SEM (JSM-6460LA) による組織観察, レーザーフラッシュ法 (ULVAC-RICO Laser PIT) による熱伝導率の測定, 及び, 熱膨張測定装置 (Rigaku TMA8310) による熱膨張係数の測定を行った。

3 結果および考察

3.1 Al/AlN 複合材料の SPS 成形中の緻密化挙動

Fig.2 に, Al/AlN 複合材料の SPS による作製条件と, 複合材料の成形中の緻密化曲線を示す。成形は前報^{9,10)}同様, Al-Si 合金の固-液共存状態を極めて固相率の高い状態に維持しつつ行っている。まず, 室温から 798 K まで 1.08 K/s で昇温し, ダイ温度が 798 K に達した時点で昇温速度を 0.05 K/s に下げ, 876 K まで低速加熱する。ダイ温度が 876 K に達した時点で加熱を停止し放冷するが, 加熱停止と同時に加圧力を 80 MPa から 300 MPa まで増加させ, その状態で 180 s 保持した後, 除荷した。Fig.2 の緻密化曲線を見ると, 試料の緻密化は 473 K から活発に進行し 723 K 付近から緩慢になる。ところが, ダイ温度 800 K 付近でキンク (Fig.2 中の○印) を生じ, 30 s 程度の短時間の急速な緻密化が生じる。これは, 純 Al よりも融点の低い Al-5 mass% Si 合金粉末 (固相線温度 850 K, 液相線温度 905 K)¹⁾の熔融を示すものと思われる。但し, 800 K はダイ温度であるので, 本実験で用いた昇温過程における試料作製条件 (昇温速度 1.08 K/s, 加圧力 80 MPa, ダイサイズ ϕ 10 mm × ϕ 45 mm × 40 h) の場合, ダイ温度 800 K 付近での試料温度とダイ温度の差は, 前報^{12,13)}で述べたように約 50 K と考えられる。

798 K から 876 K までの低速加熱過程でも緻密化は緩やかに進む。この過程では, 前報⁹⁾で述べたように, マトリックス

Fig.2 Change in the relative packing density and the temperature of the Al/AlN composite during SPS process as a function of sintering time, along with the change in the pressure loaded to the composite during spark plasma sintering (SPS).

中では、極めて固相率の高い(液相率の低い)固-液共存状態が長時間持続し、液相部分が複合材料中のポアを埋めながら緻密化が進行するものと考えられる。純Al合金粉末とAl-5 mass%Si合金粉末粒子の元々の体積比は9:1であるから、最終的には、マトリックス全体がAl-0.5 mass%Si合金になると考えられる。

低速加熱過程において、ダイ温度876 Kを越えると成形時のクロスヘッドの移動速度が急上昇し始める。これは、この時点で試料温度がAl-0.5 mass%Si合金の固相線温度に達したことを示すものと思われる。したがって、これ以上加熱した場合、固相率が単調に減少(液相率が単調に増加)し、冷却時の凝固収縮による材料中へのポアの残存や、ダイ-パンチ間隙へのマトリックスの浸み出し等の原因になりやすいと思われる。したがって、低速加熱はダイ温度876 Kで停止し、放冷している。ここで、ダイ温度が876 Kの時、試料温度がAl-0.5 mass%Si合金の固相線温度に達していると考えれば、本実験で用いた低速加熱過程における試料作製条件(昇温速度0.05 K/s, 加圧力80 MPa, ダイサイズ $\phi 10\text{ mm} \times \phi 45\text{ mm} \times 40\text{ h}$)の場合、ダイ温度876 K付近での試料温度とダイ温度の差は約30 Kと考えられる。SPS成形中のダイ温度と試料温度の差については南口¹⁹⁾らによっても指摘されている。

なお、加熱停止直後に加圧力を80 MPaから300 MPaに増加させるのは、ダイ温度が876 Kに達した時点でもなお試料中に残存しているポアを、液相でさらに充填し、かつ、AlマトリックスとAlN粒子との密着性を向上させるためである。末吉ら¹⁶⁾は、複合材料の加熱圧縮成形においては、フィラー間隙へのマトリックス金属の充填が不十分な段階からの高加圧力の付与は、フィラー同士の強固な密着を生ぜしめ、フィラー間隙へのマトリックス金属の侵入を阻害することから、まず低圧成形でマトリックス金属をフィラー間隙に充分充填

Fig.3 Change in relative packing density of AlN particle dispersed Al matrix composite fabricated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the volume fraction of AlN particles in the composite.

し、その後の高圧成形でフィラー/マトリックスの密着を図るという、2段階加圧の有効性を報告している。したがって、本研究においても、798 Kから876 Kまでの低速加熱過程においてはAlマトリックスの液相部分をAlN粒子間隙に侵入しやすくするために、あえて80 MPaという低荷重で成形し、ダイ温度が876 Kに達し、加熱停止した直後に300 MPaまで加圧力を増やすという方法を採用した。

3.2 AlN粒子体積分率と相対密度との関係

Fig.3は、SPS成形したAl/AlN複合材料の相対密度のAlN粒子体積分率との関係を示している。AlN粒子体積分率が65%以上では、AlN含有量の増大と共に複合材料の相対密度は低下するが、AlN粒子体積分率40~60%の範囲内においては、ほぼ100%の相対密度が得られた。同様の方法で作製したAl/ダイヤモンド複合材料^{12,13)}の場合と比較すると、充填粒子の体積分率が45%以上の場合、Al/AlN複合材料の相対密度はAl/ダイヤモンド複合材料のそれを上回った。これは、Al/AlN複合材料のSPS成形時の最大加圧力が300 MPaであり、Al/ダイヤモンド複合材料の場合の80 MPaと比較して高いことと、今回用いたAlN粉末が粒度分布を有することの、2つが主要因と考えられる。

3.3 組織と生成相

Al-65 vol.% AlN複合材料のSEMによる組織観察結果をFig.4に示す。濃灰色のAlN粒子が淡灰色のAl中に分散した組織を呈している。但し、AlN粒子中には、それを構成しているAlN微粒子の多数の脱落が認められた。この脱落は、組織観察のための研磨時に生じたものと思われるが、このことは、出発材料であるAlN粉末粒子を構成するAlN微粒子同士の接合強度がやや弱いことを示すものと思われる。Fig.5にAl-65V vol.% AlN複合材料のX線回折結果を示す。AlとAlNの回折ピークに加えて、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークも観察された。なお、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークは出発材料であるAlN粉末そのもののX線回折結果においても認められたことから、 Y_2O_3 を助剤としてAlN粉末粒子を焼

Fig.4 SEM micrographs taken from Al-65 vol.% AlN composites fabricated by spark plasma sintering (SPS).

Fig.5 An X-ray diffraction profile taken from Al-65 vol.% AlN composite fabricated by SPS.

Fig.6 Experimental data and predictions of the thermal conductivity dependence on AlN volume fraction of AlN particle dispersed Al matrix composites. Curves are theoretically calculated values using the Maxwell-Eucken equation for cases with various percentages as opposed to theoretical values.

結により作製した際に、既に、AlN 粉末粒子内に存在していたものと考えられる。

3.4 熱伝導率

Al/AlN 複合材料の熱伝導率と AlN 粒子体積分率との関係を Fig.6 に示す。Fig.6 中には、熱伝導率の実測値を●プロットで示すと共に、Maxwell-Eucken の理論式¹⁷⁾ による計算値も、曲線で合わせて示した。Al-40 vol.% AlN 複合材料においては 197 W/mK の熱伝導率が得られた。AlN 粒子体積分率の増大と共に熱伝導率はやや低下するが、AlN 粒子体積分率 40~65 vol.% の範囲内では熱伝導率の実測値は 180 W/mK を越えた。これらの値は、Maxwell-Eucken の理論式による計算値のほぼ 90% 以上を満足した。これは前述のように、持続型固-液共存状態を利用して SPS 成形^{12,13)} したことで、300 MPa という高圧力を付与したことにより、Al マトリックスと AlN 粒子が

Fig.7 Comparisons of coefficients of thermal expansion, predicted theoretically for Al and AlN composite and measured experimentally for Al-matrix composite containing 40 and 65 vol.% AlN particles. For comparison, a curve obtained theoretically using Turner's equation is also depicted.

密着し、高い相対密度が得られたことが主要因と考えられる。但し、AlN 粒子体積分率が 65 vol.% を越えると熱伝導率の低下は顕著になる。Al-65 vol.% AlN 複合材料 (相対密度: 99.2%) では 180 W/mK の熱伝導率が得られているが、Al-70 vol.% AlN (相対密度: 98.7%) では 159 W/mK に、Al-75 vol.% AlN (相対密度: 94.6%) では 124 W/mK にまで低下した。このことから、Al/AlN 複合材料の熱伝導率は、相対密度にかなり敏感であり、99% 以上の相対密度を得ることが、高熱伝導率を得るための 1 つの目安ではないかと思われる。同様の傾向は、Al/ダイヤモンド複合材料¹¹⁻¹³⁾ や、Cu/ダイヤモンド複合材料^{9,10)} においても観察されている。

3.5 熱膨張係数

Fig.7 に Al/AlN 複合材料の熱膨張係数の理論値と実測値を合わせて示した。粒子分散型複合材料の熱膨張係数の理論式としては、Turner¹⁸⁾ のモデルと Kerner¹⁹⁾ のモデルの 2 種類が提唱されている。このうち、Kerner のモデルは、分散粒子とマトリックスの界面で生ずるせん断応力の影響を考慮しているためより広く用いられている。本研究においても、Kerner のモデルを用いて理論計算値と実測値の比較を行った。本研究で作製した Al/AlN 複合材料の熱膨張係数の実測値は Al-40 vol.% AlN において 14.5×10^{-6} 、Al-65 vol.% AlN において 10.6×10^{-6} であった。これらの実測値は、熱膨張係数の大きい Al をマトリックスとし熱膨張係数の小さい AlN を分散粒子とした場合の、Kerner の Upper line にほぼ一致する。この結果は、本研究で作製した Al/AlN 複合材料の粒子/マトリックス界面の密着性が良好であることを示している。但し、Al/AlN 界面の密着性は良好であっても、AlN 粒子そのものの強度は、3.3 で述べたようにやや弱いと考えられるので、Al/AlN 複合材料の低熱膨張係数と、前述の高熱伝導率が、長期にわたり維持

できるかどうかについては、サーマルサイクル試験による確認が必要と考えられる。

4 結 論

持続型固-液共存状態を利用した放電プラズマ焼結法 (SPS) により、窒化アルミニウム (AlN) 粒子分散型 Al 基複合材料を作製し、以下のことを明らかにした。

- (1) AlN 粉末, 純 Al 粉末, 及び, Al-5mass% Si 粉末の混合粉末は, SPS により加圧力 80~300 MPa, 昇温速度 1.08 K/s, 保持過程での加熱速度 0.05 K/s, 焼結温度 798~876 K, 保持時間 1.56 ks の条件で緻密化できる。この条件で成形した場合, Al/AlN 複合材料は, AlN 粒子体積分率 40~60 vol.% の範囲において, ほぼ 100% の相対密度を示した。
- (2) Al/AlN 複合材料の熱伝導率は, 粒子体積分率 40~65 vol.% の範囲で 180 W/mK 以上の熱伝導率を示した。これらの値は, Maxwell-Eucken の理論式による計算値のほぼ 90% 以上を満足した。
- (3) Al/AlN 複合材料の熱膨張係数の実測値は Kerner モデルの理論式の Upper line にほぼ一致し, Al/AlN 界面の密着性が良好であることが示唆された。

文 献

- 1) Metals Handbook, Vol. 2-Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Mater., ASM Inter., 10th Ed., (1990)1119-1124.
- 2) ASM Engineered Mater. Reference Book, 2nd Edition, M. Baucio, Ed. ASM Inter., Mater. Park, OH, (1994)360-369.
- 3) T. Yoshioka, Y. Makino, and S. Miyake: "Influence of Phase Change in Intergranular Oxides to Thermal Conductivity of AlN Sintered by Millimeter-Wave Heating", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)916-920.
- 4) R. Couturier, D. Ducret, P. Merle, J.P. Disson, and P. Joubert: "Elaboration and characterization of a metal matrix composite: Al/AlN", J. European Ceramic Soc., 17(1997)1861-1866.
- 5) Q. Zhang, G. Chen, G. Wu, Z. Xiu, and B. Luan: "Property characteristics of a AlNp/Al composite fabricated by squeeze casting technology", Materials Letters, 57(2003)1453-1458.
- 6) N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondo, M. Kawahara, and M. Tokita: "Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide", J. Ceram. Soc. Jpn., 103(1995)12-17.
- 7) K. Mizuuchi, K. Inoue, K. Hamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Fukusumi, and M. Kawahara: "Processing of TiNi SMA Fiber Reinforced AZ31 Mg Alloy Matrix Composite by Pulsed Current Hot Pressing", Mater. Sci. Eng. A, 367(2004)343-349.
- 8) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara, and I. Yamauchi: "Microstructure and Mechanical Properties of Boron Fiber reinforced Ti matrix Composites Produced by Pulsed Current Hot Pressing (PCHP)", J. Japan Inst. Metals, 68(2004)1083-1085.
- 9) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara, and Y. Makino: "Consolidation and Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Copper Matrix Composites Produced by Spark Plasma Sintering (SPS)", J. Japan Inst. Metals, 71(2007)1066-1069.
- 10) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Tanaka, M. Sugioka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, J.-h. Lee, and Y. Makino: "Thermal Properties of Diamond Particle-Dispersed Cu-Matrix-Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS)", Mater. Sci. Forum, 638-642(2010)2115-2120.
- 11) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Itami, I. Kawafune, M. Kawahara, and Y. Makino: "Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Aluminum Matrix Composites Produced in Solid-Liquid Co-Existent State by SPS", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55(2008)96-100.
- 12) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Tanaka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, and Y. Makino: "Thermal Properties of Diamond Particle Dispersed Aluminum Matrix Composites Fabricated in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State by SPS", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 56(2009)438-443.
- 13) K. Mizuuchi, M. Kawahara, and Y. Makino: "Densification and Development of Synthesis Route for Enhancing Performance of Heat Dissipative Metal Matrix Composites in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 58(2011)in press.
- 14) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Tanaka, T. Takeuchi, M. Kawahara, and Y. Makino: "Microstructure and Thermal Conductivity of Ag/Diamond Composites Fabricated in Solid-Liquid Co-Existent State by SPS", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 56(2009)768-774.
- 15) M. Nankō, T. Maruyama, and H. Tomino: "Neck Growth on Initial Stage of Pulse Current Pressure Sintering for Coarse Atomized Powder Made of Cast-Iron", J. Japan Inst. Metals, 63(1999)917-923.
- 16) H. Sueyoshi, T. Maruno, K. Yamamoto, Y. Hirata, S. Sameshima, S. Uchida, S. Hamazu, and S. Kurita: "Processing of Continuous Ceramic Fiber/Iron Alloy Composite", J. Japan Inst. Metals, 10(2001)961-966.
- 17) A. Eucken: "Heat Transfer in Ceramic Refractory Materials: Calculation from Thermal Conductivities of Constituents", Fortsch. Gebiete Ingenieurw., B3, Forschungsheft, 16(1932)353-360.
- 18) P.S. Turner: "Thermal-Expansion Stresses in Reinforced Plastics", J. Res. NBS., 37(1946)239-250.
- 19) E.H. Kerner: "The Elastic and Thermo-elastic. Properties of Composite Media", Proc. Phys. Soc., B69(1956)808-813.