大型炭化ケイ素材料の高温用途への適用に関する研究[†]

酒井 幸文* 太田 一雄**
山崎 正俊*** 作左部 広海***

Research on Application for the Thermal Purpose of a Large-Sized Silicon Carbide Material

by

Yukifumi SAKAI*, Kazuo OHTA**, Masatoshi YAMAZAKI*** and Hiromi SAKUSABE***

We have tried to apply a pressureless sintered silicon carbide radiant tube to heat treatment in a metal furnace using a high temperature over 1250K. The tube was a 2-meter single-end type radiant tube, where both outer and inner tubes were cantilevered at each flange without any other support. In this study we researched fundamental mechanical and thermal characteristics when using silicon carbide for a radiant tube. Bending strength does not decrease in temperatures less than 1580K, which is about the maximum temperature for a burner head made of metal. The safety factor calculated from the Weibull probability of failure is sufficient for use. We found no problem on either oxidation or thermal shock resistance tests through burning. On a simulation of the radiant-tube furnace, the stress that occurred because of the difference between the temperatures of the upper and lower surfaces was found to be not large enough to cause fractures; this, because of high thermal conductivities. Pressureless sintered silicon carbide radiant tubes have been in use in such industrial furnaces as carburizing furnaces for more than 10 years. The long life of radiant tubes contributes to a low running cost for customers, and has zero emissions. We recognize the practical use for pressureless sintered silicon carbide radiant tubes.

Key words : Silicon carbide, Single end radiant tube, Cantilever type radiant tube

記号・単位

R & D	: 本研究開発品	
Market	: 他社品代表値	
RBSN	: 反応焼結窒化ケイ素	
σ_b	: 3点曲げ強さ	[Pa]
σ_t	: 引張強さ	[Pa]
E	: ヤング率	[Pa]
d	: 密度	[kg/m ³]
α	: 熱膨張率	[K ⁻¹]
κ	: 熱伝導率	[W/(m·K)]
ρ	: 電気比抵抗	[Ωm]
β	: ビオ係数 ($= \frac{h \cdot r}{k}$)	
h	: 熱伝達率	[W/(m ² K)]
r	: 材料の大きさ	[m]
ν	: ポアソン比	
R	: 熱衝撃破壊抵抗係数	[K]
R'	: 熱衝撃破壊抵抗係数	[W/m]
m	: 形状母数 (ワイブル係数)	
F_i	: 累積破壊係数 (i は小さい順の順位)	
Y_i	: $Y_i = \ln \left(\ln \frac{1}{1 - F_i} \right)$	
X_i	: $\ln \sigma_i$ (σ_i は曲げ強さ)	[Pa]

1 緒言

常圧焼結炭化ケイ素材料 (pressureless-sintered silicon carbide 以降 SSiC と表記する) は、多くのファインセラミックス材料が小形、軽量で、主に機能性を追求されている中で、大型構造物として産業に寄与している材料である。我々は、SSiC で外管直径 200mm、長さ 2000mm 程度の大型シングルエンド型ラジアントチューブ¹⁾(以降 RT と表記する)を開発し、これを浸炭炉等の金属熱処理炉や、真空炉²⁾のような雰囲気炉の輻射加熱源として実用化した。

RT は、一方の端が封じられた外管と、その中で火炎が燃焼する内管との二重管で構成され、燃焼排ガスを炉内に排気しない構造である。炉体への取り付けは、垂直の場合もあるが、フランジによる片持ち水平支持の場合も多い。したがって SSiC を RT として実用化する上での問題点は、① 機械的性質が十分に信頼性があること、② 火炎による熱衝撃に耐えること、③ 同じく酸化劣化に耐えることがあげられる。そこで本研究では、大型 RT の製造技術を確認した後、これらの問題点を検討し、考察したので報告する。

浸炭炉では、SCH24 製 RT は 1250K を超える温度域や表面負荷密度が 40kW/m² 程度以上では 1 ~ 3 年で交換するケースが多いが、SSiC-RT は約 10 年経過しても交換需要は稀で、廃棄物のゼロエミッションに寄与している。

本報を「大型常圧焼結炭化ケイ素ラジアントチューブの開発と適用 (第 1 報) (Development and Application of a Large-Sized Pressureless-Sintered Silicon Carbide Radiant Tube, I)」とする。

[†] 原稿受理 平成 24 年 4 月 11 日 Received Apr. 11, 2012 ©2012 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 コバレントマテリアル(株) 〒141-0032 東京都品川区大崎, Covalentmaterial Co., Shinagawa-ku, Tokyo, 141-0032

** コバレントマテリアル(株) 〒257-8566 秦野市曾屋, Covalentmaterial Co., Soya, Hadano, 257-8566

*** コバレントマテリアル(株) 〒448-8665 刈谷市小垣江町南藤, Covalentmaterial Co., Ogakie-cho, Kariya, 448-8665

2 試験材料および試験方法

2.1 試験材料

RTの製造は, はじめに粒度を調整し不純物を除去したサブミクロンの α 型炭化ケイ素粉末に, ホウ素などの焼結助材とバインダーを加えてスラリーを作り, これを直径数十 μm の乾燥した二次粒子に造粒し, 圧力約100MPaの静水圧プレスで所定形状に成形する. 成形体をニアネットシェイプに加工した後, バインダーを除去し, 常圧のアルゴンガス雰囲気下約2400Kで焼結する.

SSiC組成の大部分がケイ素と炭素であり, 他の成分は焼結助材のホウ素と原料や製造工程で混入する不純物である. 本研究では, 過剰ホウ素の影響を抑制するため, 添加量の少ない独自開発の材料を用いた. Table 1にアルカリあるいは酸溶融し, ICPで測定した組成を市販品と比較して示す. Fe, Ni, Crはアチソン炉で製造した炭化ケイ素インゴットの粉碎工程で, 装置の摩耗により混入したと思われる.

Fig. 1に寸法が $\phi 184 \times \phi 170 \times 2000\text{mm}$ のSSiC-RT外管を示す. 写真での下側がフランジで, 上側が半球状に封じられている.

Fig. 2に半導体拡散炉を用いて酸化エッチングしたSSiC微細組織を示す. スケールバーは $5\mu\text{m}$ である. 結晶方位などにより呈する色合いの違いから $1\mu\text{m}$ 程度の炭化ケイ素粒子を識別できる. $0.2\mu\text{m}$ 程度で黒く点在しているのは, 粒界の三重点にある気孔や研磨時に脱落した粒子の痕跡などである.

Table 1 Composition of a SSiC. (ppm)

	Fe	Ni	Cr	Al	Ti	B
R&D	38	6	3	72	56	990
Market	79	14	10	160	20	3800

Fig. 1 SSiC-RT of $\phi 184 \times \phi 170 \times 2000\text{mm}$.

Fig. 2 Microscopic structure of a SSiC.

2.2 試験方法

σ_b および熱間での σ_b の測定はJIS^{3), 4)}に準拠した. データの解析は, 有効体積と強度の関係把握や, 破壊確率の推定のためにJIS⁵⁾に開示されている単一モード・2母数ワイブル分布関数を用いた. 試料は, $\phi 65 \times \phi 53 \times 1200\text{mm}$ の新しいRT内管を長さ方向に10等分し, それぞれの輪切り片から各3本の $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ を計30本採取し測定に供した. RT外管をフランジで支持した時, 自重により発生する応力や実用化への検討での伝熱解析は, サイバネットシステム(株)汎用有限要素法コードANSYS Ver.5.5プログラムを用いた.

耐熱衝撃性試験としての火炎による熱衝撃は, 製造した内, 外管を試験炉に片持ち水平支持で組み立ててバーナーで急熱, 急冷した. 高温から材料を水中投下する試験片での試験は, JIS⁶⁾の方法に準拠した.

耐酸化性試験は, SSiCがRTの実用温度域では酸化し難いため, 製鉄所で稼働しているスラブ加熱炉に用いた部材やRTを試料として調べた.

3 試験結果および考察

3.1 機械的性質

3.1.1 室温での機械的性質 本開発SSiCの室温での機械的性質を市販品SSiCと比べてTable 2に示す. 密度は, 単結晶炭化ケイ素の密度 3210kg/m^3 の約98%である. 機械的性質の違いはほとんど認められなく, 本開発SSiCは市販SSiC材料とほぼ同等である.

σ_b のバラツキを, Fig. 3にワイブルプロット図で示す. 平均値は450MPa, 最尤法によるワイブル係数は $m = 13$ である. $m = 13$ の評価は強度のバラツキでは金属より劣るが, SSiCでの一般的な値⁷⁾である.

Table 2 Mechanical properties of a SSiC.

	σ_b MPa	E GPa	d kg/m ³	α 10 ⁻⁶ /K	κ W/(mK)	ρ Ωm
R&D	450	420	3160	4.5	170	$10^2 \sim 10^4$
Market	430	400	3130	4.5	140	$10^1 \sim$

Fig. 3 Weibull probability plot of bending strength of a SSiC.

3・1・2 熱間曲げ強さ RTの寿命に影響する熱間での σ_b を測定し、結果をFig. 4に示す。試料はワイブル解析に用いた場合と同様に採取した。粒界に酸化物が存在するセラミックス材料は、室温で高強度であっても高温では粒界の軟化によって強度低下することが知られている。Lasen⁸⁾が報告したようにRBSNは1500K程度から σ_b の低下があるが、本開発の酸化物を添加しないSSiCは、RT内管の実用温度域である1580K程度でも σ_b の低下は認められない。

3・1・3 フランジに発生する応力 高温でも剛性を持つSSiC-RTは垂直だけでなく、フランジの片持ち水平支持で使用されることから、自重によりRT外管に発生する応力を有限要素法ANSYSプログラムで検討する。Fig. 5に $\phi 164 \times \phi 148 \times 1900\text{mm}$ 、フランジ径204mm×厚さ10mmのRT外管を水平支持した状態を示し、Fig. 6にこの時発生した最大応力の位置と大きさを示す。応力は、ホルダーと競り合うフランジ上部端に圧縮応力が発生し、直管部のフランジ付根部分に引張応力が発生するが、大きさは8.1MPaである。Table 3に3種類の寸法の異なるRT外管での最大発生応力値を示す。いずれもFig. 6と同様の位置に発生し、 $\phi 184 \times \phi 170 \times 2200\text{mm}$ の場合での応力値は11.3MPaである。

3・1・4 強度についての考察 ぜい性材料であるセラミックスの強度は体積が増すほど低下し、ぜい性がゆえに引張強さ σ_t の正確な測定は、3点曲げ強さ σ_b に比

Fig. 4 Bending strength of a SSiC at high temperature.

Fig. 5 Schematic model of flange clamp of the single-end radiant tube.

Table 3 Size of outer tube and calculated stress.

Size of tube (mm)	Stress (MPa)
$\phi 164 \times \phi 148 \times 1900$	8.1
$\phi 184 \times \phi 170 \times 2000$	10.3
$\phi 184 \times \phi 170 \times 2200$	11.3

Fig. 6 Computed stress distribution around the flange at 1900mm length RT.

べ困難である。このため本研究では σ_t をワイブル係数 m と σ_b から算出する。 σ_b は引張応力が最大になった時に破壊することから、山口ら⁹⁾は σ_b 、 σ_t の有効体積と m との関係、および応力下で使用する時の安全係数 S_p と破壊確率 F について式(1)、(2)を提案した。式(1)から求めた本開発品の σ_t は $m = 13$ の時に284MPaである。10万個中1個の確率で破壊する時の S_p を式(2)から求めると2.3である。Table 3から発生応力値を11.3MPaとすると、これを2.3倍しても26MPaである。この値は σ_t に比べて小さいことから、RTを片持ち水平支持しても破壊する確率は小さい判断できる。

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_b} = \left\{ \frac{1}{2(m+1)^2} \right\}^{\frac{1}{m}} \quad (1)$$

$$S_p = \frac{r^{\left(\frac{m+1}{m}\right)}}{\left(\ln \frac{1}{1-F}\right)^{\frac{1}{m}}} \quad (2)$$

3・2 耐熱衝撃性

3・2・1 バーナー燃焼による熱衝撃 大型SSiC-RTは、燃焼により不均一な温度分布になり応力を生じ易い。このため実機を想定して室温から定格燃焼による急激な昇温をし、降温時は燃焼用空気をRT内に流して急冷することで温度分布の大きくなる試験で耐熱衝撃性を検討する。試験はSSiC-RTを片持ち水平支持し、試験炉で行った。試験炉は壁厚さ約100mm、炉内寸法約500mm×500mm×2000mmのセラミックファイバー製である。RT外管の寸法は $\phi 117 \times \phi 102 \times 1600\text{mm}$ 、内管は $\phi 80 \times \phi 68 \times 1750\text{mm}$ である。温度は、内、外管のほぼ中央の外表面に無機セメントで固定したシースK熱電対で測定した。試験は、燃料に都市ガス13Aを用いて定格16kWで行った。室温から開始し、約10秒のウォームアップを経た後に10分間定格燃焼させた。この時内管表面温度は0.8K/sの速度で上昇した。その後出力を制御し約0.1K/sで滑らかに約1200Kまで昇温した。降温速度は、燃料を止め燃焼用空気のみRT内に流したところ-0.9K/sであった。SSiC-RTはこれらの試験で割れ曲がりなどの異常を発生しなかった。燃焼試験は、外管寸法が $\phi 90 \times \phi 76 \times 1500\text{mm}$ 、 $\phi 164 \times \phi 148 \times 1900\text{mm}$ のRTでも実施したが異常は認められなかった。

3・2・2 水中急冷試験 高温工業分野で利用されている大型構造用セラミックス材料には、主にRBSNやアルミナがある。これらの材料と本開発SSiCの耐熱衝撃性を検討する。測定試料は、3点曲げ強さ σ_b のワイブル解析に用いたと同様にRT内管の直管部から切り出した。予備試験では温度差が350K以下では σ_b は一定であったため、試験は室温で測定した後冷却温度差350K以上で実施し、その結果をFig. 7に示す。SSiCの σ_b は概ね温度差400～450Kで低下傾向がみられる。図中一点鎖線で示したRBSNは温度差約600Kまで曲げ強さは保たれる¹⁰⁾が、破線で示したアルミナは250Kと小さい¹¹⁾図中にプロットした■や◆などの記号は、測定試料の採取に供したそれぞれ別の新しいSSiC-RT内管を表す。

3・2・3 実用化への検討 稼動しているRT炉に室温のワークを投入した場合に、RT外管に発生する応力を有限要素法ANSYSプログラムで検討する。解析は実機条件をモデル化し、RTは水平方向にセンター間ピッチ180mmで4本設置されている。炉内での外管1本の有効サイズは $\phi 90 \times \phi 76 \times 930\text{mm}$ で、実測では1本あたりのRT燃焼熱量が11kWで炉温(=炉壁温度)は1373Kに保持されている。挿入するワークは温度298Kで、Fig. 8に示すように500mm $\times$ 250mm $\times$ t5mm、重さ5kgの鋼板であり、200mm離れたRT下側の中央付近に一気に挿入される。放射率はSSiC-RTを0.8、鋼板を0.6とする。解析はFig. 8全体の伝熱解析を行い、外管応力について

Fig. 7 Bending strength as a function of quenching temperature difference of a SSiC.

Fig. 8 Analytical model of calculation of thermal stress of SSiC-RT.

は実線で囲った範囲の非定常解析を実施した。Fig. 9にRT下側面の発生応力の変化を示す。応力は、低温ワークの挿入によりRT外表面下側の温度が低下し、外表面上側との間に温度差を生じることで発生する。最大応力は、ワーク挿入後約40秒でRT下側面に15.7MPa発生するが、SSiC-RTを破損するほど大きくない。

3・2・4 耐熱衝撃性についての考察 熱衝撃により破壊し難い材料を選択する指標として、Kingeryら¹²⁾は機械的性質や、衝撃の度合いを表すピオ係数 β などの因子が関わるとして熱衝撃破壊抵抗係数 R 、 R' を提案した。ピオ係数において h と r が大きい材料の表面と内部との間に大きな温度勾配を生じる場合のパラメータ R は式(3)で表され、逆に κ が大きく緩い温度勾配でのパラメータである R' は式(4)であらわされる。

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad (3)$$

$$R' = R\kappa \quad (4)$$

計算に用いた機械的性質と結果をTable 4に示す。 R は3・2・2項の傾向に対応し、RBSNは532Kと高い値を示すが、SSiCは200Kと低い。一方、 R' を比較すると、RBSNは8.0kW/mであるのに対して、SSiCが33.6kW/mと高い値を示す。RBSNはRTとして使用される場合もあるが、大きな熱容量を有するRTは、水などの接触がなければ急激な温度変化を生じる伝熱があることはないので、SSiCはRT用途で耐熱衝撃性を持つと考えられる。アルミナは R 、 R' が小さく耐熱衝撃性に劣る。

3・3 耐酸化性

3・3・1 酸化膜の生成 バーナー火炎に対する耐酸化性を検討する。試験は、製鉄所のスラブ加熱炉加熱ゾーン(公称炉温1570K)で使用されている炉天井から吊り

Table 4 Parameter of thermal shock fracture resistance.

	σ MPa	E GPa	ν	α $10^{-6}/K$	k W/mK	R K	R' kW/m
R&D	450	420	0.17	4.5	170	200	33.6
RBSN	700	300	0.27	3.2	15	530	8.0
Alumina	330	360	0.27	9	8	74	0.8

Fig. 9 Varying of calculated stress at lower part of SSiC-RT sudden heating.

下げた仕切り壁支持棒 ($\phi 34 \times \phi 24 \times 2000\text{mm}$) を用いて実施した。結果を Fig. 10 に示す。試料は、ほぼ半年から1年毎の定期修理で炉が停止した際に支持棒を抜き取って作製した。酸化膜厚さは、EPMA の特性 X 線により図の白線部をスキャンして測定した。図の試料は6ヶ月経過したもので、分析した元素は Si, O, Fe および Al である。酸化膜の厚さは、酸素 O がバックグランドレベルから立ち上がっている範囲約 $15 \sim 20\mu\text{m}$ である。Si 回折強度は気孔部分で低下はみられるが、酸化膜近傍まで変化が少ない。酸化膜中には炉内雰囲気中の浮遊粉塵成分である Fe, Al が取り込まれているが、SSiC 組織内部への浸透は認められない。Fig. 11 に酸化膜厚さの経時変化を示す。酸化膜は生成すると保護膜として機能するが、本試験では酸化膜が $70 \sim 80\mu\text{m}$ に成長すると酸化抑制効果が大きくなった。火炎の流速により酸化膜がはく離し酸化が進行する報告¹³⁾もあるが、本研究では酸化膜のはく離はなかった。

3・3・2 長期間使用後品の曲げ強さ 高温で酸素が組織内に浸透すると、室温に戻した時に生成したシリカとの熱膨張差により SSiC 組織が破壊され、強度低下すると考えられることから機械的性質を検討する。

本開発の $\phi 165 \times \phi 150 \times 1900\text{mm}$ の RT を約 1400K の鋼材熱処理炉で5年間水平支持で使用した後の機械的性質

Table 5 Mechanical properties of a SSiC after working 5 years. ($n = 5$)

	σ_b (MPa)	d (kg/m^3)
Tube center	520	3160
Frangle	580	3170
Before working	550	3170

Fig. 10 EPMA image of a cross section of a silicon carbide after exposure for 6 months.

Fig. 11 Thickness of a silicon carbide oxidation film versus time for metallurgical furnace.

質を Table 5 に示す。試験前の強度は高い方にばらついているが、高温になる RT 中央部の σ_b 、密度 d と、炉壁の外側に設置され熱の影響を受けないフランジ部との差は長期に亘ってもほとんど認められない。

3・3・3 ホウ素の挙動 Table 1 に市販品代表値と比較した本開発 SSiC の不純物分析結果を示したが、SSiC 材料にホウ素が固溶限界以上含まれると、過剰のホウ素は粒界に存在し、高温で放出されやすいと考えられることからホウ素放出について調べた。

測定方法は、それぞれの材料で $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の試料を作製し、高純度シリコンウェーハ上に載せ半導体拡散炉を用いて所定温度で1時間熱処理し、冷却後試料によって汚染されたウェーハ表面のホウ素量を測定して放出量とした。結果を Fig. 12 に示す。市販品のホウ素放出は 700K を越えると増加するが、本開発品は 1100K に加熱してもほとんど変化はみられない。

3・3・4 耐酸化性についての考察 RT 実用温度域での耐酸化性を推測する。ホウ素の炭化ケイ素結晶中への固溶限界は 2773K で 0.2 重量%と報告されている。¹⁴⁾ 一方、放出したホウ素は周囲に生成したシリカ等と低融点化合物を作りやすい。酸化膜は 1470K 程度¹⁵⁾ で液相を形成するが、ホウ素が多いと低融点になり流失などで安定した酸化膜になり難い。これに対して、本開発 SSiC ではホウ素の放出が少ないため酸化膜が低融点化し難く、

Fig. 12 Boron contamination on Si-wefer by boron radiation from SSiC.

酸化膜が保護膜として機能すると考えられる。したがって、本開発 SSiC は構造材として長期間に亘る使用に耐える耐酸化性を有すると考える。

4 結 言

ぜい性材料である常圧焼結炭化ケイ素材料で大型シングルエンド型ラジアントチューブの製造技術を開発し、片持ち水平支持による高温炉への適用を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

(1) 常圧焼結炭化ケイ素製大型シングルエンド型ラジアントチューブの片持ち水平支持で発生する応力は 11.3MPa と、ワイブル解析で求めた材料強度に比べて小さかった。

(2) 常圧焼結炭化ケイ素は、水中急冷では温度差 400K 以上で破壊するが、シングルエンド型ラジアントチューブの燃焼での急熱急冷で生じるストレスなどによる問題はなかった。

(3) 常圧焼結炭化ケイ素ラジアントチューブは、高温で使用しても構造材として長期間の使用に耐える耐酸化性を持つ。

(4) 以上の点から、常圧焼結炭化ケイ素製大型シングルエンド型ラジアントチューブは、水平片持ち支持で長期間使用することが可能である。

本研究をまとめるにあたり、国土舘大学理工学部岸本健教授、東京ガス(株)産業エネルギー事業部の皆様に多大のご助言、ご指導を賜りましたことに心から感謝を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Y. Sakai, "Ceramics radiant tube, hand book of industrial furnace", pp.671-674 (1997) Japan Industrial Furnace Manufactures Association.
- 2) Y. Kawagoe, M. Ito, K. Nakano and H. Kanamori, "Development of an indirect gas-fired burner with a ceramic tube for use in vacuum heat treating furnaces with high-pressure gas quenching", Industrial Heating, Vol.46, No.3, pp.1-5 (2009) Japan Industrial Furnace Manufactures Association.
- 3) JIS-R1601, "Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics at room temperature" (1981).
- 4) JIS-R1604, "Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics at elevated temperature" (1987).
- 5) JIS-R1625, "Weibull statistics of strength data for fine ceramics" (1996).
- 6) JIS-R1648, "Testing method for thermal shock resistance of fine Ceramics" (2002).
- 7) J. A. Coppola, M. Srinivasan, K. T. Faber and R. H. Smoak, "High temperature properties of sintered alpha silicon carbide", Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non Oxide Ceramics, pp.400-417 (1978) Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai.
- 8) D. C. Lasen, S. A. Bortz, R. Ruh and N. M. Tallan, "Evaluation of four commercial Si₃N₄ and SiC materials for turbine application", Ceramics for high performance application-II, pp.651-667 (1978) Metals and Ceramics Information Center.
- 9) T. Yamaguchi and H. Yanagida, "Engineering ceramics", pp.179-181 (1984) Gihodoshuppan.
- 10) G. Ziegler, "Thermal properties and thermal shock resistance of silicon nitride", Progress in Nitrogen Ceramics, pp.565-587 (1983) Martinus Nijhoff Publishers.
- 11) D. P. H. Hasselman, "Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock", Journal of American Ceramic Society, Vol.53, No.9, pp.490-495 (1970).
- 12) W. D. Kingery, "Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials", Journal of The American Ceramic Society, Vol.38, No.1, pp.3-12 (1955).
- 13) S. C. Singhal, "Oxidation and corrosion-erosion behavior of Si₃N₄ and SiC", Performance Applications, Proceeding of the Second Army Materials Technology Conference, pp.533-548 (1973) Metal and Ceramics Information Center.
- 14) Y. A. Vodakov and E. N. Mokhov, "Diffusion and solubility of impurities in silicon carbide", Silicon Carbaide, pp.508-519 (1973) University of South Carolina Press.
- 15) Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Haward F. McMurdie, "System FeO-Al₂O₃-SiO₂ composite", Phase Diagrams for Ceramics, The American Ceramic Society, p.241 (1964).