大型平板構造用のセラミックス基複合材料の製造技術と 基礎的な特性の評価*

後 藤 淳^{*1}, 戸 梶 恵 郎^{*2}

Fabrication Technique and Basic Properties of Ceramic Matrix Composites Available for Large Plane Structure Components

Jun GOTOH^{*3} and Keiro TOKAJI

^{*3} Kawasaki Heavy Industries, LTD.,
1 Kawasaki cho, Kakamigahara shi, Gifu, 504-8710 Japan

A processing technique for Ceramic Matrix Composite (CMC) was developed using a polymer impregnation and pyrolysis method and the CMCs consisting of 2-dimensional SiC woven fabrics and SiC matrix were fabricated using this technique. Density and bending strength of the CMCs increased with the progress of the densification by repeating the impregnation and pyrolysis of the polymer and reached $2.24 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ and 520 MPa after 9 densification cycles, respectively. Several tests were performed on the CMCs to investigate the basic properties. It was expected by the test results that the CMCs obtained by this processing technique had the excellent properties as heat resistance materials, which can be applied to large plane structure components.

Key Words: Fiber Reinforced Ceramics, Material Design, Nondestructive Inspection, Fabrication Process, Mechanical Property

1. 緒 言

近年、セラミックスの脆性を改善するために、連続繊維により複合・強化された繊維強化セラミックス複合材料（以降 CMC と呼ぶ）が盛んに研究されている^①。その理由は軽量、高耐熱性等の優れた特性にあり、将来的な宇宙往還機、スペースプレーン等の機体材料^②あるいは航空機や商業用のガスジェネレーター等のエンジン材料^③として期待されている。そのような状況の中で、CMC の製造方法としては、化学気相蒸着／充填（CVI）法や反応焼結法等^④の各種の方法が報告されている。しかし、それらには特殊な設備や製

造条件が必要であることから、技術的な難しさと共に、サイズの制限があることや高コストになることも予想され、将来必要となるであろう大型・平板構造に適した製造技術が必ずしも確立されている状況ではない。

従来、繊維強化プラスチック（FRP）の大型平板部品の製造には、2次元繊維織物に樹脂を含浸させたプリプレグを成型型に積層し、オートクレーブ等で加圧／硬化させる成形技術を適用している。そこで、この大型平板部品の製造可能なプリプレグ積層法を応用して、セラミックス前駆体の含浸／焼成転化技術^⑤を合わせた CMC の成形技術を開発した。この方法によれば、大型平板構造の CMC を比較的簡単に製造可能であり、FRP 製造に使用する設備の一部を流用することが可能となる等、低コスト化につながる製造上のメリットが想定される。

* 原稿受付 2000 年 11 月 9 日。

^{*1} 正員、川崎重工業(株)航空宇宙カンパニー(〒504-8710 各務原市川崎町 1)。

^{*2} 正員、岐阜大学工学部(〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1)。
E-mail: gotoh_j@khi.co.jp

本報では、この方法によって製造される CMC について、幾つかの基礎的な評価を実施したので、製造方法の概要説明を含め、評価結果と考察を下記の順序にて説明する。

- (1) 製造方法の概要および供試体
- (2) 緻密化処理に伴う特性変化の評価
- (3) 室温・高温の基礎的な強度評価
- (4) 品質保証のための従来技術による非破壊検査の試行と評価

2. 製造方法の概要および供試体

今回は耐熱および耐酸化特性に優れる材料の開発を目的に、強化繊維とマトリックスともに炭化珪素 (SiC) から成る CMC をターゲットとした。強化繊維とマトリックス形成用の前駆体に使用した素材は以下の通りである。強化繊維は細径 (約 11 μ m) の炭化珪素繊維 (商標チラノ繊維 Lox-M グレード: 宇部興産製) であり、強化繊維の織り形態は 800 フィラメントの繊維束による 8 枚朱子織クロスを使用した。この織りの選択理由は、平織り等と比較して変形性に富むことから、形状部品製造時の賦形性を良好にすることにある。マトリックスの前駆体は、1273K 程度での不活性ガス中の焼成により SiC に転化するポリカルボシラン (商標ニプシタイプ S グレード: 日本カーボン製) である。この選択理由は、部品製造を考慮した場合の安定した入手性と大気中での良好な取扱い性にある。

今回の CMC の製造方法を図 1 に示す。まず最初に強化繊維クロスに前駆体のキシレン溶液を含浸してプリプレグを製造する。特記すべき点は、前駆体の焼成後の低収率をカバーするために予め

前駆体に SiC の微粉 (商標ベータランダム: イビデン製) を添加することにある。これにより、マトリックスの収率性を高め、マトリックス不足による焼成中の層間割れ等の不具合を防ぐことが可能になる。

次に、プリプレグを任意のサイズに裁断し、型上で疑似等方的に積層後、オートクレーブ内にて加圧/加熱することにより、任意形状に賦形したリジッドなプリフォームを得る。このプリプレグを用いたオートクレーブ成形には、①織り目に大きな隙間を持つ織物から出発する場合と比較してボイドを低減することが出来るため、高い繊維体積率 (Vf) を持つ (= 高強度な) CMC が得られること、②プレス成形の場合と比べ片型での成形が可能であり、繊維の損傷もほとんど起こらないこと、③数 m サイズの大型部品を成形可能な既存の設備を使用可能であること、④部品全体に均一な条件を要する化学反応を利用しないことから、比較的広いプロセス条件を持つことが可能等の多くのメリットがある。

最後に、このプリフォームをアルゴン雰囲気中、1273K で 2 時間 (後述の緻密化処理時も同条件) 焼成することにより、前駆体を SiC に転化させる。これにより、マトリックスと繊維ともに SiC より成る CMC を得ることが出来るが、このままでは CMC の内部に数 10vol% の空孔が残留するために、構造材料として使用するには低強度である。そこで、他者により既に報告されている前駆体の含浸・焼成法⁹⁾による緻密化処理工程を追加することにした。緻密化効率の向上のために、①前駆体の含浸は、高温下の (溶液の粘度が低下した状態での) 真空吸引 (脱泡) に続く加圧処理により行われ、②処理用の前駆体溶液には、内部

空孔の表面開口部の目づまりを防ぐべく、炭化珪素の微粉を添加しないまま用いた。

CMC 製造としては、新規なプロセスであるオートクレープ成形までの工程は、従来のプリプレグを使用した FRP の成形方法を踏襲しており、基本的な製造条件を変えずに FRP と同様な数 m サイズの部品を製造可能であり、大型平板構造用途に適した方法であると考えられる。

この方法により最終的に得られる CMC の VF は 50vol%~60vol% となり、FRP に近い値となる。なお、以降の評価に使用した供試体は、特記しない限り、8ply のプリプレグを疑似等方に積層した板厚約 2mm、130mm 角の CMC 平板から切り出したものである。

3. 緻密化処理における特性変化

図 1 の製造工程における重要なパラメータは、緻密化処理の繰返し回数である。所望の CMC を得るためには、緻密化処理に伴う諸特性の変化を把握する必要がある。特性の向上具合と処理期間や費用から、最終的に緻密化回数を決めることになる。そこで、緻密化処理を 0 回~9 回行った供試体に対して、空孔率や密度の変化を実測により、また空孔の充填状況を供試体断面の実観察と分析により評価したので、以下にその結果を説明する。

なお以後、緻密化処理を D 処理、処理回数を D への添字により示す（例：n 回の緻密化処理：Dn 処理）こととする。

Fig.2 Changes in porosity and density with densification cycle.

3.1 内部空孔率と密度変化 D 処理に伴う内部空孔体積率(V_p)とかさ密度の変化を図 2 に示す。各数値は、ヘリウムの内部浸透を利用した真体積計測器にて計測した値、および供試体の重量増加から算出した値である。図より、D 処理の進行に伴い内部空孔が減少し、その結果密度が上昇することが分かる。ただし、D 処理回数が増えるほど、 V_p の減少傾向は鈍化している。これは、前駆体溶液の浸入経路となる空孔の表面開口部が、緻密化の進行とともに狭くなり、緻密化効率が鈍化するためと考えられる。ちなみに、D9 処理後の CMC では、 V_p が約 10vol%，密度が $2.23 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となる。本 CMC の構成素材がほぼ有機珪素ポリマーの焼成転化による非晶質な SiC から成ることから、この密度がほぼ非晶質な SiC の密度約 $2.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ⁽⁶⁾ に漸近することは妥当である。ま

Fig.3 Optical observations on the cross section of CMCs after D1, D3 and D9 cycles (left: Low magnitude, right: high magnitude).

た、この値はモノリシックな焼結 SiC の密度 (約 $3.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) と比較しても約 3 割程度低く、この CMC の軽量性が伺える値である。

3.2 緻密化状況の観察および分析 D 処理に伴う緻密化状況の変化を、断面観察および内部空孔の分布状況の調査により評価した。金属顕微鏡による D1, D3 および D9 処理後の断面観察結果を図 3 に示す。視野は同一でなく、D 数毎に 130mm 角の平板の中央部より切り出した任意断面のものである。D1 処理後の図 3a から分かる通り、処理前の CMC の内部空孔は、その位置と大きさによる特徴から下記の 3 つに大別される。

- (1) クロス層間の長さ 500 μm 超の横割れ
- (2) 繊維束内の数 100 μm オーダーの縦割れ
- (3) 繊維束内の数 μm オーダーの微細な空孔

これらの空孔の形成は、前駆体の SiC への転化時の体積収縮と繊維束間の焼成時の異方的な熱的変形によるものと予想され、これらを全体として緩和するためにクロス層間、繊維束間または繊維間の界面結合の弱いところで割れが発生する。図 3 では、緻密化処理の進行とともに、これらの割れが SiC マトリックスにより充填されていく状況が良く理解される。また、D 処理中に CMC 内に含浸される前駆体の主な経路は、板中央部からの切出しを考えると板側面からの進入をほぼ無視できることから、大部分が表面に開口した縦割れから進入するものと考えられ、繊維束内の微細な

空孔→層間の横割れや縦割れが埋まりつつ、緻密化が進行する状況が図 3c より判断できる。

図 4 に緻密化に伴う内部空孔の分布状況の変化を示す。図中のデータは、各 D 数の供試体に対して水銀圧入法により測定されたものであり、水銀の注入圧力と注入量の関係から、内部空孔の径と体積の関係を算出したものである。横軸の空孔径は理想円筒に換算した時の直径を示し、縦軸はその径における体積的な分布割合を示す。D1 処理後の曲線には、100 μm 弱、数 μm 、1 μm の径において 3 つのピークが存在する。これは、供試体の断面観察にて存在した前述の 3 タイプの空孔に対応するものと考えられる。図中のピーク径が断面観察にて観察される空孔長さよりも小さい理由は、装置内の計算にて空孔が理想円柱化されるからである。D1 処理から D3 処理により、3 つのピークが大幅に低下することから、各空孔が大幅に収縮し、大きく緻密化が進行していることが分かる。また、1 μm のピークがほぼ消滅し、繊維束内の微細な空孔が消滅しているものと予想される。それ以降の D3 処理から D5 処理、および D5 から D9 処理でも緻密化の進行が認められるが、ピークの低下傾向は徐々に鈍化している。興味深い点は、D5 処理から D9 処理後の変化であり、理想円筒の状態 5 μm 以下の空孔についてはほとんど体積的に変化なく、前駆体の経路遮断により閉塞されているものと予想される。

このように、CMC の緻密化処理における内部状況の実観察と空孔の分布状況の分析から、緻密化処理中の内部空孔の変化を定性的に説明することが可能であることが分かった。

4. 基礎的な機械的特性

本章では、以下の手順で CMC の基礎的な機械的特性を評価した。

- (1) D 処理に伴う強度特性の変化を調査し、以後の評価に供する試験片の D 数を定める。
- (2) 高温における強度特性の変化を調査し、耐熱特性に関する指針を得る。
- (3) モノリシック材料との比較のため、破壊じん性のリファレンス値を得る。

Fig.4 Pore distribution changes with densification cycle number from D1 to D9 cycles.

4.1 緻密化に伴う強度変化 緻密化に伴う強度変化を調べるために、D0～D9 の供試体に対して室温大気中において曲げ試験を実施した。試験片のサイズは幅 12.5mm、厚さ 2mm、長さ 65mm であり、試験法は支点間距離が約 50mm、変形速度 0.5mm/分の 3 点曲げである。試験片数は 3 本/条件である。D 処理に伴う曲げ強度の変化を密度の変化と併せて図 5 に示す。D 処理前のポーラスな CMC は 100MPa にも満たない強度であるのに対して、D9 処理後には 500MPa 以上の強度を示す。特に、D1 処理から D4 処理までは、ほぼ直線的に強度が上昇し、緻密化効率が非常に高いことが分かる。この D 処理に伴う強度変化は、密度の変化を示す曲線とほぼ同じ傾向を示していることから、3 章で述べた緻密化に伴う内部空孔の充填→密度の向上→強度の向上の関係により説明される。具体的には、緻密化の進行に伴い、繊維や繊維束間を繋ぐマトリックス分が増えることにより、繊維間の荷重分担が平均化されるためと予想される。特に本 CMC はクロスの積層材であることから、緻密化によるクロス層間の強化も微視的なせん断破壊を防ぎ、曲げ強度の向上に大きく寄与しているものと考えられる。

以上の結果を踏まえて、本 CMC の緻密化回数については、下記の緻密化効率および製造期間等の観点から、D5 処理を標準とし、以後の評価の供試体として D5 処理品を選択した。

- ・ D5 処理以降の緻密化処理は、その効率が大きく落ち、強度向上にリニアにつながらないこと。
- ・ D5 の強度レベルで、先行のカーボン/カーボン複合材料の強度⁽⁷⁾に匹敵し、同様な設計に供することが出来ること。
- ・ 実用部品製造の観点から設計完了から部品製造までの期間は、治具設計/製造の数ヶ月を合わせて半年程度とする必要がある。D5 処理の CMC 平板の製造に必要な期間は約 1 ヶ月、これに機械加工と航空機分野の品質保証期間を含めると数ヶ月となり、これ以上の緻密化による製造期間の長期化は難しい。

4.2 高温強度特性 本 CMC の耐熱強度特性を評価するために、1273K、1473K、1573K の 3 つの温度水準にて不活性ガス (Ar) 中で 3 点曲げ試験を実施した。高温試験時の昇温速度は 20°C/分であり、試験温度到達後 15 分後に試験を開始

した。試験方法は 4.1 項の室温試験に記載した条件と同様であり、試験片数は室温 3 本、高温 2 本/条件である。室温のデータを含む高温における曲げ強度および初期剛性の変化を図 6 に示す。図中の剛性は、曲げ試験における負荷初期の荷重-変位曲線の傾きから算出した値である。曲げ強度は、室温に比べて 1273K では 1 割程度上昇し、

Fig.5 Changes in bending strength and density with densification cycle.

Fig.6 Dependence of bending strength and modulus on test temperature.

その後温度上昇に伴い徐々に低下している。しかし、1573K においても室温強度に対して9割程度の強度（約 330MPa）を保持しており、本 CMC が優れた耐熱特性を有していることが分かる。一方、曲げ剛性については強度の場合とは異なり、試験の温度範囲において極値を示すことなく、温度上昇に伴って徐々に低下する。

また、前述の 1273K～1473K 程度の高温強度が室温強度よりも高くなるケースは他者からも幾つか報告されている^{(1)・(8)}。高温にて強度が増減する原因を、破断時にほとんどの荷重を負担している繊維の特性変化から考えると、①温度上昇に伴う本質的な延性の向上（＝破断歪みの増加）と②弾性率の低下、および③（特に製造温度よりも高い温度で顕著に起こるものと予想される）熱分解による特性劣化によるものと推測される。①については、同素材系の CMC に対して実施した他者の試験でも延性の向上が認められており⁽¹⁾、今回の試験においても高温試験破断時のクロスヘッド変位が約 1.5mm と、室温の 0.8mm と比べて倍程度であったことも間接的にこの現象を支持している。また、繊維メーカーのデータ⁽⁵⁾でも、使用繊維自体が 1073K や 1273K と比較して、1573K で大きく強度低下することや 1300℃の高温暴露により β -SiC 結晶格子サイズの粗大化が示されており、高温では繊維の熱分解（CO 離脱による β -SiC 化）による強度劣化が進むものと予想される。

4.3 破壊靱性 セラミックス材料を繊維により強化した複合材料という意味で、CMC の重要な特性となる破壊じん性値 (K_{IC}) を調査した。CMC の K_{IC} は、き裂長さに影響を受ける R 曲線挙動を有するとの報告⁽⁹⁾があるが、今回は設計値でなくモノリシック材料との比較を目的としたリファレンス値の取得といった位置付けから、簡易に試験片を準備可能な SENB 法（Single-Edge Notched Beam）を採用した。試験片サイズは幅 3mm、厚さ 4mm、長さ 40mm であり、試験片の厚さ方向に高さ 1mm のストレートノッチを刃厚 0.1mm のダイヤモンドホイールにて導入した。試験条件は JISR1607 に準拠し、室温大気中で変形速度 0.5mm/min の 3 点曲げ試験を実施した。ただし、技術的な難しさから供試体に対して予き裂は導入しておらず、得られる K_{IC} が真の値よりも高めとなる可能性はある。

Fig.7 Load-displacement curve in fracture toughness test.

Fig.8 Surface observations of cracks initiated from notch root.

荷重-変位線図を図 7 に、ノッチ底から発生したき裂 2 例の走査型電子顕微鏡写真を図 8 に示す。 K_{IC} 試験片は最高荷重を示した後も即座の破断に至らず、き裂の進展に伴い荷重は徐々に低下していき、試験の最終時点でも試験片は完全に両断されなかった。試験時に得られた最高荷重より算出した K_{IC} は約 10.5MPa $\sqrt{m}$ であり、荷重-変位曲線の面積（＝エネルギー）を試験片の破壊部面積にて除した破壊エネルギーは 3.0kJ/m²であった。この K_{IC} 値は、一般に市販されているモノリシックな焼結 SiC 材料の値の約 2 倍であり、市販されている CMC（日本カーボン製：商標ニカロセラム）の値⁽¹⁰⁾（9.5MPa $\sqrt{m}$ ）よりも若干高い値である。また最近、繊維/マトリックス界面を理想的に制御した K_{IC} =20MPa $\sqrt{m}$ レベルの CMC⁽¹¹⁾が提案されているが、界面層の形成に特殊な技術や装置が必要であることから、本 CMC とは製造可能なサイズや価格といった観点で、適材適所に棲み分けられるものとする。ちなみに、本 CMC の高靱性化は、図 8 から分かる通り、き裂を跨ぐ強化繊維

維のブリッジングと、き裂の屈曲による効果によるものと考えられる。

5. 非破壊検査の試行

FRP 等の複合材料では内部品質保証のため、タッピング法や、超音波および X 線の透過や反射を利用した非破壊検査 (NDI) が実施されている。これら従来の NDI 技術の適用性を検証するために、予め人為的に層間にデラミネーションを導入した CMC に対して超音波透過法およびタッピング法による NDI を実施した。それらの条件を表 1 に示す。CMC に対する NDI の方法としては、超音波の透過度合いにより判断する超音波透過方式と、専用ハンマーによる打点時の感触にて人または専用装置にて判断するタッピング方式を選択した。試験片は、クロス 8Ply の中間層 (4PLY と 5PLY 目の間) に 3, 5, 7, 10mm 角の 4 つの欠陥を導入した 130mm 角の CMC 平板である。検査を実施したタイミングは、可能な限り早期に製品の不具合 (欠陥) を発見した方が有利であることから、オートクレーブでの成形後のプリフォーム、それを初回焼成した D0 処理後および D3 処理後の試験片に対して実施した。導入した人工欠陥の例として、D3 処理後試験片における 5mm 角欠陥の断面観察写真を図 9 に示す。プリプレグの板厚中央の層間に焼成後にほとんど残留しない異物を挟み込むことにより、長さ 5mm、厚さ数 100 μ m の人工的な層間剥離状の欠陥が目的通りに導入されていることが分かる。このような欠陥は、実際の部品製造工程におけるプリプレグ積層時に作業員が誤って異物を混入したり、油脂分を付着したりすることにより発生する層間剥離を模擬しており、FRP 部品の不具合における代表的な欠陥として想定される。

超音波透過方式による NDI の結果として、1MHz にてプリフォームおよび D3 処理後に行った具体例を図 10 に、また全条件の結果を表 2 に示す。超音波透過方式による NDI 試験結果の概要およびその推定原因は、下記の通りである。

- (1) プリフォームおよび初回焼成 (D0) 後の CMC では、どの条件でも欠陥を検出することは不可能であった。これは、試験片全体が超音波の不透過な状態であることから、試験片内部に本質的に含まれる欠陥が非常に多い

Table1 NDI conditions in trial test on CMCs.

Methods	Ultrasonic	Tapping
Defect size (square:mm)	3, 5, 7, 10	
Test timing	Preform, D0, D3	
Conditions	Frequency(MHz): 0.5, 1, 5	・Man ・Machine

Fig.9 Observation of artificial delamination with 5mm length on cross section.

Fig.10 Ultrasonic NDI results with 1MHz on preform and CMC after D3.

Table2 NDI results using ultrasonic method.

Defect Size (mm)	Scanning frequency(MHz)		
	0.5	1.0	5.0
3	×	△	×
5	×	○	△
7	○	○	△
10	○	○	△
Symbol meaning:			
○ : Defect was indicated clearly.			
△ : Defect was indicated suspiciously.			
× : Defect could not be indicated.			

* : All defect sizes were not indicated in preform and CMC after D0.

ために、超音波の反射と散乱が非常に大きく、一般部と欠陥部を区別することができないものと予想される。

(2) D3 処理後の CMC では、かなり広範な条件で欠陥を検出することが可能であり、大きな欠陥ほど検出が容易であった。これは、一般部の緻密化が進み、緻密化処理により埋まり難い欠陥部を区別することができるものと予想される。

(3) 特に、D3 処理後の CMC において、全てのサイズの欠陥検出に最も良い周波数は 1MHz であった。これは、使用周波数が高いほど波長が短くなることにより検出分解能が上がるものの、CMC 内に本質的に含まれる微小な内部欠陥を検出しない鈍感性 (=低周波数) も要求されるためと予想される。

一方、タッピング法においては、結果は割愛するが、資格を持った検査員や専用装置によっても、どのサイズの欠陥も検出することができなかった。これは、セラミックスの剛性が高く、健全部と欠陥部を打点した場合の減衰差が明確に現れないためと考えられる。

以上から、今回の条件範囲での非破壊検査方法としては、超音波による透過方式が最も有効であり、本製造方法による実機対応の CMC 部品についても超音波透過方式による NDI 検査が品質保証技術として有力な手段になるものと考えられる。

6. 結 言

本報では、大型平板構造部品の製造に適した CMC の製造方法の開発に取り組み、得られた CMC に対する基礎的な評価を実施することにより、下記の知見を得た。

(1) FRP の製造に大規模に使用されているプリプレグ成形法と緻密化方法を併せて、大型平板構造様式を有する CMC 製耐熱部品の製造に適した製造法を開発した。

- (2) 複数回の緻密化処理の繰り返しにより、密度、強度ともに大幅に向上し、それらの物理的な特性の変化は、緻密化処理中の内部空孔の状況変化により定性的に説明された。
- (3) 緻密化効率から標準緻密化回数を 5 回と決め、各種の特性評価を実施したところ、密度、曲げ強度および破壊じん性値は、それぞれ $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 380MPa, 約 $10.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。
- (4) 1573K の高温においても室温の 9 割程度の強度を保持することから、本材料が優れた軽量耐熱性を有することが確認された。
- (5) 品質保証技術の評価のために各種の非破壊検査を実施したところ、D3 処理後の供試体に対する超音波透過法が有効であり、周波数 1Hz による検査が、最も広範な条件にて人工欠陥を識別することが可能であることが分かった。

文 献

- (1) 例えば, T. Ishikawa, I. J. Davies, M. Shibuya, T. Hirokawa and J. Gotoh, Proceedings of the 21st International Symposium on Space Technology and Science (1998) 1-6
- (2) 紙田徹・他 4 名, 第 41 回構造強度に関する講演会講演集, (1999), 133-136
- (3) K. Nishio, K.-I. Igashira, K. Take and T. Suemitsu, Transactions of the ASME, 121 (1999), 12-1...
- (4) 例えば, 伊藤義康・他 4 名, マテリア, 39-1 (2000), 63-65
- (5) 例えば, T. Tanaka, et al., J. Ceram. Soc. Japan, 103-1 (1995), 1-5
- (6) 宇部興産 (株) 発行のチラノ繊維カタログ
- (7) M. Morino, et. al., Proc. The 33rd JSASS/JSME Structures Conference (1991), 30-37
- (8) M. Mizuno, S. Zhu, Y. Nagano, Y. Sakaida, Y. Kagawa and M. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc., 79-12 (1996), 3065-3077
- (9) 香川豊, マテリア, 38-5 (1999), 408-411
- (10) 日本カーボン (株) 発行のニカロセラムカタログ (1993)
- (11) 井頭賢一郎・他 3 名, 日本金属学会誌, 62-8 (1998), 766-773