Cu-Ti 合金による $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の組織と強度*

—活性金属ろうによるシリコン系セラミックスの接合の研究 (第1報)—

玉井富士夫**, 奈賀 正明***

Microstructure and Strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ Joints Brazed with Cu-Ti Alloys*

—Study on The Joining of Silicon Containing Ceramics with Active Braze (Report 1)—

by Fuzio Tamai** and Masaaki Naka***

Si_3N_4 was brazed to Si_3N_4 with Cu-Ti alloys containing Ti content up to 50 at% at 1373 K for 1.8 ks in vacuum, where pressureless sintered Si_3N_4 were used. The strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joints were measured by 4-point bending test at room temperature and elevated temperature. The microstructures and elemental distribution and reaction phases in the joining layers were investigated by means of electron probe micro-analyser and X-ray diffract-meter. The main results obtained are summarized as follows.

(1) The addition of Ti content from 5 to 20 at% to the alloys effectively increases the strength of around 200 MPa for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint. The strength of the joint extremely rises with further addition of Ti, and reaches the maximum of 500 MPa or more.

(2) Ti in the alloys reacts with Si_3N_4 and forms TiN and Ti_5Si_3 for Ti content from 5 to 50 at%. The formation of the compounds at the interface between Si_3N_4 and the alloy imparts the superior strength to the joint, and the distribution of Ti, Si in the alloys gives rise to the improvement of the mechanical properties of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joints.

(3) The $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed with Cu-34 at% Ti alloy represents the high strength of 500 MPa up to testing temperature of 773 K, and the degradation of strength with further increasing the temperature.

Key Words: Joining, Brazing, Ceramics, Silicon nitride, Copper-titanium alloy

1. 緒 言

SiC および Si_3N_4 に代表される共有結合性の強いシリコン系セラミックスは高温構造材料として期待されているが、製造上の制約から大型形状のものが得にくい。また、高硬度材料であるため難加工性を示す。従って、その実用化に際しては接合が必要とされている。シリコン系セラミックスの接合に関しては、近年盛んに研究開発が行われ、特に活性金属ろうを用いた接合では、Ag-Cu-Ti 系のろう材を用いた実用化も一部の分野で進められている¹⁻⁴⁾。しかし、Ag-Cu-Ti 系のろう材は耐熱性に乏しいことから、耐熱特性に優れるろう材および接合方法の開発が切望されている。接合部の耐熱性を改善するものとして Cu-Ti 系のろう合金によるセラミックスの接合の研究が報告されているが、用いた Cu-Ti 合金の Ti 濃度は 34 at% 以上と比較的高く、Ti 濃度の低い範囲での接合特性は明らかでない^{5,6)}。また、それら研究では、接合に伴う反応および反応生成エネルギー変化に対する Ti 濃度の影響についての検討が十分には行われていない^{5,6)}。

本研究では、0～50 at% Ti と広範囲に Ti 濃度を変化させた Cu-Ti 合金を用いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の接合を行い、接合界面における組織、反応生成物の同定および接合体の強度特性を評価し、その強度特性および接合組織に対する Ti の役割および Ti 濃度の影響を明らかにした。

2. 実 験 方 法

実験に供したセラミックスは、焼結助剤としておおよそ

6 wt% の Al_2O_3 および 5 wt% の Y_2O_3 を含む常圧焼結の板状 Si_3N_4 である。この材料を $10^* \times 10^1 \times 20^1$ mm の形状に切断・研削加工し、接合用試験片を作成した。試験片接合面は 800 番のダイヤモンドディスク研磨により仕上げた。Ti 濃度を 0～50 at% に変化させた Cu-Ti 合金を上下 2 個の Si_3N_4 試験片の間に挟み、 10^{-3} Pa の真空中で、温度 1373 K、時間 1.8 ks 加熱し、接合を行った。昇降温速度は 0.083 K/s 一定とした。Table 1 に用いた Cu-Ti 合金ろうの組成を一覧にして示す。ここで、Cu-Ti 合金ろうは全てアルゴン・アーク溶解により溶製した。Ti 濃度が 25 at% 以下のろうは溶製インゴットを機械加工により厚さ約 100 μm の箔に、34 at% および 50 at% のろうは溶製インゴットを高周波加熱にて再溶解し、回転銅ロールに吹き付け、厚さ約 45 μm のアモルファス箔⁷⁾にして、実験に供した。

Table 1 Chemical compositions of Cu-Ti fillers.

	Cu (at%)	Ti (at%)	Remarks
Cu	100	0	
Cu-5at%Ti	95	5	
Cu-10at%Ti	90	10	
Cu-15at%Ti	85	15	
Cu-20at%Ti	80	20	
Cu-25at%Ti	75	25	
Cu-34at%Ti	66	34	Amorphous
Cu-50at%Ti	50	50	Amorphous

*原稿受付 平成 7 年 4 月 13 日 平成 6 年度秋季全国大会で発表

**正 員 佐賀県工業技術センター Member, Industrial Technology Center of Saga

***正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute of Osaka University

Fig. 1 4-point bending test.

接合後、接合部の界面近くを EPMA (Electron Probe Micro-Analyser) を用いて、観察および元素分析し、反応生成物や反応機構について考察した。さらに、Cu-K α 線を用いた X 線回折により反応生成物の同定を試みた。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の強度は室温と高温大気中で、それぞれ JIS R 1601⁸⁾ と JIS R 1604⁹⁾ に準拠した四点曲げ試験により、評価した。Fig. 1 に $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の四点曲げ試験方法の概略を示す。

なお、接合実験に先立ち、 Si_3N_4 に対する Cu-Ti 合金の濡れ試験を静滴法により行った。Ti 濃度を 0～50 at% に変化させた $2'' \times 2'' \times 2''$ mm 形状の Cu-Ti 合金を 800 番のダイヤモンドディスクで研磨仕上げした $15'' \times 15'' \times 2''$ mm 形状の Si_3N_4 上に置き 10^{-3} Pa の真空中で、最高温度 1373 K まで加熱し、1.8 ks 保持後、 Si_3N_4 に対する溶融 Cu-Ti 合金の接触角を測定した。

3. 結果および考察

3.1 溶融 Cu-Ti 合金の Si_3N_4 に対する濡れ

溶融 Cu-Ti 合金の Si_3N_4 に対する濡れ性を評価した結果として、Fig. 2 に試験温度 1373 K における Cu-Ti 合金中の Ti 濃度と 1.8 ks 保持後の接触角の関係を示す。接触角は 5 at% Ti 濃度での 120° から 20 at% Ti 濃度での 10° まで Ti 濃度の増加とともに減少し、さらに Ti 濃度の高い 30 at% Ti 濃度以上では、ほぼ一定の約 7° となっている。Ti 濃度の増加により接触角は著しく減少する。溶融 Cu-Ti 合金の Si_3N_4 に対する濡れ性が改善される理由として、溶融合金と Si_3N_4 の反応による界面での Ti 化合物の生成⁵⁾が考えられる。また、ろう合金の実用性の観点からは、接触角が著しく小さくなる 15 at% Ti 濃度以上の Cu-Ti 合金が Si_3N_4 の接合用ろう材として適すると考えられる。

Fig. 2 Titanium content dependence of contact angle of molten Cu-Ti alloys on Si_3N_4 at 1373 K.

3.2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の強度

Fig. 3 に Cu-Ti 合金中の Ti 濃度と $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の四点曲げ強度の関係を示す。Ti 濃度が 5 at% と少ない Cu-Ti 合金を用いた場合でも 210 MPa 程度の高強度が得られている。また、Ti 濃度が 20 at% まで Ti 濃度の増加とともに強度は徐々に大きくなっている。Ti 濃度が 25 at% 以上になると急激に強度が大きくなり、Ti 濃度が 34 at% 以上では 500 MPa を越える強度を示す。これまでの $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の強度に関する報告では、諸住らの Al 箔または Al/Ni/Al 箔インサート材による接合体の四点曲げ試験での報告¹⁰⁾ や今村らの Ag-Cu-Ti, Zr, V, Nb による接合体のせん断試験での報告¹¹⁾ 等があるが、接合体の強度はいずれも最大で 250 MPa 以下であり、母材である Si_3N_4 の強度に比べ相当小さかった。本研究での Ti 濃度 34 at% 以上の Cu-Ti 合金による接合体の強度が 500 MPa 以上であったことは注目される。

またこの時、破壊は Ti 濃度が 34 at% より少ない場合がろう合金内部で、Ti 濃度が 34 at% 以上の場合が Si_3N_4 母材で起っていた。接合界面およびろう合金の強度が Si_3N_4 母材の強度より大きい場合、破壊は Si_3N_4 母材で生じると考えられ、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の強度は後で詳述するろう合金中の Ti-Si 系生成物の分散量および形態と密接な関係にあると考えられる。

Fig. 4 に四点曲げ試験温度と Cu-34 at% Ti 合金を用いて 1373 K, 1.8 ks の条件で接合した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の四点曲げ強度の関係を示す。おおよそ 800 K までほぼ室温強度を維持した後、試験温度の上昇とともに強度低下している。この時、800 K より低い試験温度では、破壊は Si_3N_4 母材で起こっていたのに対し、823 K 以上の試験温度では、破壊は接合層のろう内部を起点として起こっていた。試験温度 800 K 以下では、Cu-34 at% Ti 合金による接合層の強度は Si_3N_4 母材の強度より大きく、800 K を越えると熱に

Fig. 3 Titanium content dependence of 4-point bending strength.

Fig. 4 Testing temperature dependence of Si_3N_4 joint brazed with Cu-34at%Ti alloy.

Fig. 5 Microstructure and X-ray image analyses of elements for Si_3N_4 joint brazed with Cu-10at%Ti alloy.

よるろう合金の軟化のために接合層のろう合金の強度が低下し、破壊はろう合金内部で生じる。耐熱温度は接合層中のろう合金が支配していると考えられ、約800 Kと見なせる。

3.3 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の組織

3.3.1 反応および生成物

Fig. 5~7にEPMAによる $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合

Fig. 6 Microstructure and X-ray image analyses of elements for Si_3N_4 joint brazed with Cu-20at%Ti alloy.

Fig. 7 Microstructure and X-ray image analyses of elements for Si_3N_4 joint brazed with Cu-50at%Ti alloy.

部組織観察の結果とその領域における各元素の面分析結果を示す。Fig. 5がCu-10at%Ti合金を、Fig. 6がCu-20at%Ti合金を、Fig. 7がCu-50at%Ti合金をそれぞれ用いた場合の結果である。また、Fig. 8にCu-34at%Ti合金を用いた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の接合界面近傍のX線回折

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Si_3N_4 joint brazed with Cu-34 at%Ti alloy.

Fig. 9 Titanium content dependence for reinforcement of the joining layer by solid solution.

結果を示す。母材である Si_3N_4 の回折ピークの外、Ti と Si_3N_4 との反応による TiN および Ti_5Si_3 の回折ピークが確認される。ここで、X線回折は $10^\circ \times 20^\circ \times 1^\circ$ mm の Si_3N_4 同士を接合後、片側の Si_3N_4 を研削除去することで接合層を露出させて行った。Fig. 5~7 に示すように、反応層の厚さや反応生成物の形状に違いは認められるものの、Ti 濃度によらず、 Si_3N_4 /ろう界面に層状の Ti-N 系反応相、その反応相に接して Ti および Si から成る塊状の反応相、並びにろう合金内部に形成された Ti および Si から同様に成る反応相が観察される。また、X線回折の結果は Ti 濃度によらず、Fig. 8 で示した結果と全て同様であり、反応生成物としては、Ti と Si_3N_4 との反応による TiN および Ti_5Si_3 が確認される。EPMA による各反応相の組成分析および X

線回折結果から、Cu-Ti 合金中の Ti は Si_3N_4 との反応により、 Si_3N_4 /ろう界面に層状の TiN 反応相を、ろう合金中に Ti_5Si_3 生成物を形成すると考えられる。また、接合層内部のろう合金は EPMA による定量分析結果から Si を含む Cu 合金と考えられる。Fig. 9 に接合に用いた Cu-Ti 合金中の Ti 濃度と接合後の Cu 合金中の Si 量の関係を示す。Cu 合金中の Si 量は Cu-Ti 合金中の Ti 濃度により変化し、5 at% Ti 濃度での 0.2 at% Si 量から 50 at% Ti 濃度での 6.8 at% Si 量まで、Ti 濃度が増加すると増加する。

ここで、これらの反応について熱力学的に検討する。Cu-Ti 合金中の Ti とセラミックスの反応による自由エネルギー変化 (ΔG) については、奈賀らによる液体の純 Ti(l) を用いた近似による文献⁵⁾や中尾らによる Cu-Ti 合金中に固溶している Ti(l-sol) を用いた文献^{12,13)}がある。本研究では、Cu-Ti 合金中の Ti 濃度の影響を考察する必要があるため、中尾らの文献^{12,13)}を参考に Ti 濃度の違いによる ΔG の変化について検討を行う。EPMA による分析および X線回折の結果から、接合過程における Cu-Ti 合金中の液相状態の Ti と Si_3N_4 の反応は式(1)および式(2)により表されたと考えられる。

ここで、式(1)および式(2)の反応が生じる可能性について、反応の ΔG を計算することで考察する。 ΔG の計算は中尾らの文献^{12,13)}に準じて、式(3)~(8)を用いて行った。

$$\begin{aligned}
 \text{Ti(l)} &= \text{Ti(l-sol)} & (8) \\
 \Delta G &= \Delta G^{\text{EX}} + RT(X_{\text{Ti}} \ln X_{\text{Ti}} + X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}}) \\
 \Delta G^{\text{EX}} &= \Delta H^{\text{EX}} - T\Delta S^{\text{EX}} \\
 \Delta H^{\text{EX}} &= X_{\text{Ti}}X_{\text{Cu}}(-16739X_{\text{Ti}} - 73485X_{\text{Cu}} \\
 &\quad + 49668X_{\text{Ti}}^2) \\
 \Delta S^{\text{EX}} &= 0
 \end{aligned}$$

ここで, (s): 固体状態, (l): 液体状態, (g): 気体状態, (l-sol): Cu 合金中に混合した液体状態, T: 温度 (K), R: ガス定数, X_{Me} : Me 濃度 (原子比), ΔG の単位: (J/mol) Hess の法則より式(1)の ΔG は

$$-(3) + 4 \cdot (4) + 3 \cdot (7) - 4 \cdot (6) - 4 \cdot (8)$$

により, 同様に式(2)の ΔG は

$$-(3) + 4 \cdot (4) + (5) - 9 \cdot (6) - 9 \cdot (8)$$

により求められる. 本実験の接合温度1373 K および用いた Cu-Ti 合金中の Ti 濃度 (0~50 at%) で ΔG をそれぞれ計算すると, 式(1)の反応では, Ti 濃度が 5 at% の場合で -1042.3 kJ/mol, 50 at% の場合で -991.9 kJ/mol と Ti 濃度によらず全て負の値となる. また, 式(2)の反応の ΔG は,

Ti 濃度が 5 at% の場合で -2288.9 kJ/mol, 50 at% の場合で -2175.5 kJ/mol とこの場合にも Ti 濃度によらず全て負の値となる. 従って式(1)および式(2)で表される反応は本実験の全 Ti 濃度範囲で十分起こり得ると考えられる. 反応生成物として, TiN および Ti_5Si_3 が認められたこと, Cu 合金中の Si 量は Fig. 9 に示したように 0.2~6.8 at% と, 後述する Ti_5Si_3 生成物の量 (Fig. 12) と比較して少なかったこと, 並びに 1373 K における ΔG の値は全 Ti 濃度範囲を通して式(2)の方が相当小さかったこと, 以上により本実験の反応は式(2)がより支配的であると考えられる.

3.3.2 生成物の形状および体積率

Fig. 10 に用いた各 Cu-Ti 合金ごとの組織を一覧にして示す. いずれも前述のように, Si_3N_4 /ろう界面に層状の TiN 反応相, ろう合金中に Ti_5Si_3 生成物が観察され, それらの形状やろう合金に対する生成物の体積 (量) の割合 (Vf%, 以下 Vf% と記す) には接合層の厚さの変化と併せて明らかな違いがある. 特に, Ti_5Si_3 生成物の Vf% および分散状態に違いが著しい. ここで, Vf% の算出は接合層の任意の 5 ヶ所において観察倍率 1000~1500 で, ろう合金中の Ti_5Si_3 生成物のろう合金に対する面積率を測定し, その平均値を求めることで行った. Fig. 11 に Cu-Ti 合金中の Ti 濃度と接合部の組織変化を模式的に示す. Cu-Ti 合金中の Ti は Si_3N_4 との反応により, Si_3N_4 /ろう界面に層状の TiN 反応相を, ろう合金中に Ti_5Si_3 を生成する. TiN 反応相に接している Ti_5Si_3 は Ti 濃度によらず, ほとんどその形状を変えないが, ろう合金内部の Ti_5Si_3 は Ti 濃度が少ない場合には, TiN 反応相に近いろう合金中に粒状に生成し, Ti 濃度の増加に伴って針状の形状となり, ろう合金の中央部近くまで生成する. さらに Ti 濃度が増加すると, 塊状の形状となり, ろう合金部の全領域に生成する. この Cu-Ti 合金中の Ti 濃度の増加に伴う Ti_5Si_3 の生成範囲の拡大により, Ti_5Si_3 の Vf% は Cu-Ti 合金中の Ti 濃度の増加に伴い, 増加する.

3.4 Si_3N_4 / Si_3N_4 接合体の強度支配因子

前述の Si_3N_4 / Si_3N_4 接合体の接合層の組織および機械的性質は Si_3N_4 / Si_3N_4 接合体の四点曲げ強度特性に関係すると考えられる. いま, 接合層の機械的性質を表す物性値として硬さを用いて, Si_3N_4 / Si_3N_4 接合体の強度との比較を行う. Fig. 12 に Cu-Ti 合金中の Ti 濃度と接合層中の Ti_5Si_3 生成物の Vf% および接合層の平均硬さの関係を示す. 接合層内部の平均硬さはろう合金部の硬さ ($\text{HV}_{\text{alloy}} =$

Fig. 10 Microstructures for Si_3N_4 joints brazed with Cu-Ti alloys.

Fig. 11 Schematic illustrations of microstructure changing with Ti content increasing.

Fig. 12 Titanium content dependence for reinforcement of the joining layer by distribution of Ti_5Si_3 .

110_(5at%Ti)~130_(50at%Ti)), Ti_5Si_3 の硬さ ($\text{HV}_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}=1250$) およびろう合金中における Ti_5Si_3 の Vf% を用いて見積もった。すなわち、式(9)によった。

$$\text{HV}_{\text{mean}} = 1/100 \cdot (\text{HV}_{\text{alloy}} \cdot (100 - \text{Vf}\%) + \text{HV}_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \cdot \text{Vf}\%) \quad (9)$$

ここで、 HV_{mean} ：接合層の平均硬さ
ろう合金中における Ti_5Si_3 生成物の Vf% および接合層の平均硬さは Ti 濃度の増加に伴いほぼ比例的に増加している。ここで、Fig. 3 で示した Cu-Ti 合金中の Ti 濃度と $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の四点曲げ強度の関係では前述のように Ti 濃度の増加に伴い強度も大きくなる傾向が認められるものの、Ti 濃度の範囲により強度の増大傾向が異なり、必ずしも比例関係が成立していない。 Ti_5Si_3 生成物の Vf% や接合層の平均硬さが Ti 濃度の増加にともない比例的に増加しているのに対し、接合部の強度が必ずしも比例的に増大しないのは、 TiN 反応相の厚さや Ti_5Si_3 生成物の形状、特に Ti_5Si_3 生成物の分散状態の違いにより説明できる。すなわち、Fig. 11 の模式図で示したように 20 at% Ti 濃度まではろう合金中央部には Ti_5Si_3 生成物がほとんど認められず、ろう合金中央近傍は主として、Fig. 9 で示したようにろうマトリックスである Cu 合金が Si の固溶により強化される。この場合、接合体の破壊は接合層内部の Cu-Si 合金部で生じ、接合体の強度はもとの Cu-Ti 合金中の Ti 量に対し、徐々に大きくなる。25 at%~34 at% Ti 濃度では、ろう合金中央部にまで柱状の Ti_5Si_3 生成物が存在し、Cu-Si 合金のほぼ全体が Ti_5Si_3 の分散により強化され、接合層の強度は急激に大きくなる。34 at% Ti 濃度以上

では、塊状の Ti_5Si_3 が Cu-Si 合金全体を均一に分散強化し、接合層の強度は Si_3N_4 母材と同等以上になると考えられる。すなわち、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の破壊が 34 at% Ti 濃度より少ない場合にはろう内部で、34 at% Ti 濃度以上の場合には Si_3N_4 母材で起っていたことを接合層の Ti_5Si_3 の形状・分布により前述のように説明できる。

4. 結 言

Ti 濃度が 0~50 at% の Cu-Ti 合金を用いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の接合を行い、接合機構や反応生成物について検討した。併せて、接合体の強度特性の評価を行い、強度特性と接合組織との関係および Cu-Ti 合金中の Ti の役割について考察した。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) Cu-Ti 合金中の Ti と Si_3N_4 の反応により形成される反応物は合金中の Ti 濃度によらず、 TiN 窒化物および Ti_5Si_3 ケイ化物の 2 種類である。

(2) Ti 濃度が 5 at% と低く、 Si_3N_4 との接触角が 120° と濡れ性に劣る Cu-Ti 合金を用いた場合でも 210 MPa 程度の高強度継手が得られ、20 at% Ti 濃度まで Ti 濃度の増加とともに強度は徐々に大きくなる。25 at% Ti 濃度以上になると急激に強度は大きくなり、34 at% Ti 濃度以上では 500 MPa を越える強度を示す。

(3) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の強度の Ti 濃度依存性は形成される Ti_5Si_3 の形状および分散状態により説明でき、接合層内部の Cu-Si 合金中への塊状 Ti_5Si_3 の均一な形成により接合体の強度は著しく大きくなる。

(4) Cu-34 at% Ti 合金を用いた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接合体の高温強度は接合層中の Cu-Si 合金部の高温強度特性が支配しており、約 800 K 付近まで常温強度を維持する。

参 考 文 献

- 岡村；溶接技術，40-7 (1992)，87.
- 小山田，藤井；溶接学会誌，55 (1986)，475.
- M.M. Schwartz；Ceramic Joining, ASM Int. 1990.
- E. Lugohefder, M. Boretius and W. Tillmann；Designing with Structural Ceramics, ed. by R.W.D. Avidge and M.H. Van de Voore, 1990, p. 201.
- 奈賀，田中，岡本；本誌論文集，4-3 (1986) 597.
- T. Nishino, S. Urai, I. Okamoto and M. Naka；J. Mater. Sci. Lett., 9, 1417 (1990).
- 奈賀，浅見，岡本；本誌論文集，4-2 (1986) 321.
- ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法；JIS R 1601 (1981).
- ファインセラミックスの高温曲げ強さ試験方法；JIS R 1604 (1981).
- 諸住，浜口，岩崎，菊地，箕西；日本金属学会誌，54-12 (1990) 1392.
- 今村，西田，千葉，森園，中田；日本金属学会第115大会講演概要，801 (1994) 364.
- 中尾，西本，才田，中村，堅田；本誌論文集，7-4 (1989) 524.
- 中尾，西本，才田，村部，深部；本誌論文集，12-1 (1994) 115.