

論文

ムライト/ β -スポジューメン系複合体の作製と熱膨張特性

小林秀彦・石橋 昇・秋葉徳二*・三田村 孝

(埼玉大学工学部応用化学科, 338 埼玉県浦和市下大久保 255
* 秩父セメント(株)開発本部, 360 埼玉県熊谷市大字三ヶ尻 5310)Preparation and Thermal Expansion of Mullite- β -Spodumene Composite

Hidehiko KOBAYASHI, Noboru ISHIBASHI, Tokuji AKIBA* and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338)
(* Research and Development Division, Chichibu Cement Co., Ltd., 5310, Mikajiri, Kumagaya-shi 360)

The influence of production conditions of β -spodumene powder and firing temperature on the sintering and microstructure of mullite- β -spodumene composites has been investigated. The mullite- β -spodumene composites were prepared from a commercial mullite powder and the β -spodumene powder synthesized using the sol-gel process. The sintering of the composites proceeded at a relatively low temperature by liquid phase sintering and then the composites in a relative density more than 90% containing 20-90 wt% of β -spodumene were prepared at 1400°C. The firing temperature and composition of composites were affected by the microstructure of composites. When liquid phase was too much during sintering, some large pores of 5-10 μ m were formed in the microstructure of composite, and this situation caused the relative density to lower. The thermal expansion and contraction curve of composites showed an approximately reversible behavior in the process of heating and cooling. The curve of thermal expansion coefficient was nearly linear for the change of β -spodumene composition, though this curve was influenced by a small amount of α -Al₂O₃ in the composites.

[Received February 17, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words : Mullite, β -spodumene, Mullite- β -spodumene composite, Thermal expansion coefficient, Sol-gel process

1. 緒 言

ムライト (3 Al₂O₃·2 SiO₂) は、高温構造材料として優れた特性を有している¹⁾ほかに、低熱膨張 (平均線熱膨張係数²⁾; $4.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 20°~400°C), 低誘電率 (比誘電率³⁾; 6.6, 25°C, 1 MHz) であることから、IC 基板材料としての用途も期待されている。IC 基板材料に要求される特性の一つに、基板の熱膨張率が Si の熱膨張率と整合性のあることが望まれる⁴⁾。ムライトの熱膨張係数は、シリコンの熱膨張係数⁵⁾ ($3.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) に比較的近いが、素子の高密度な直接実装化のためには、より一層の整合性が要求される⁴⁾。

このような熱膨張係数の制御を目的に、ムライトと他の低熱膨張材料との複合化が研究されており、ムライト/コーディエライト (2 MgO·2 Al₂O₃·5 SiO₂) 系複合体^{6)~8)}、ムライト/シリカ系セラミックス⁹⁾の報告がある。また、ムライトの低誘電率及びクリストバライト生成の抑制作用を利用したムライト/ガラス複合基板¹⁰⁾の報告もある。

一方、低熱膨張酸化物セラミックスの一つに β -スポジューメン (β -Li₂O·Al₂O₃·4 SiO₂, 平均熱膨張係数¹¹⁾; $0.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 20°~600°C) があり、この低熱膨張性

を利用したコーディエライト/ β -スポジューメン系基板材料の報告がなされている¹²⁾。また、ムライト/ β -スポジューメン系複合体 (以下、複合体とする) に関しては、Hodge^{13)~15)}は、 β -スポジューメンの融点である 1423°C から 1500°C の範囲で複合体の焼結を行った後、非晶質化した β -スポジューメン相を核生成アニール (600°~800°C, 2 h) 及び結晶化アニール (1300°C, 2 h) することにより結晶化させることを試みた。その結果、 β -スポジューメン含有率 37 wt% (誘電率 6, 25°C, 1 MHz) でシリコンの熱膨張係数の 5% 以内に整合した複合体を作製できることを報告している。

このように、ムライト/ β -スポジューメン複合体では基板材料として優れた低誘電率及び低熱膨張性が期待されるが、 β -スポジューメンの融点以上での焼結においては、焼結体の緻密化や微構造は液相生成の影響をかなり受けると予想され、この液相の取り扱いが問題となる。

著者らは合成した β -スポジューメン単体の焼結性を調べ、 β -スポジューメン粉末の合成条件の違いによる結晶性、粒子径及び焼結温度がその焼結性と微構造に顕著な影響を与えていることを見いだした¹⁶⁾。そこで本研究では、1350°~1500°C の範囲で作製した β -スポジューメ

ン含有率 0~100 wt% のムライト/ β -スポジューメン複合体の焼結特性と微構造に及ぼす焼成温度ならびに β -スポジューメン粉末の合成条件の影響について検討した。また、作製した複合体の熱膨張と組成の関係も調べた。

2. 実験方法

2.1 β -スポジューメン粉末の合成

市販のシリカゾル（日産化学工業製，スノーテックス O）とアルミナゾル（日産化学工業製，アルミナゾル 200）より $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ （モル比）の混合粉末を調製し、これにあらかじめ 120°C で十分に乾燥しておいた硝酸リチウム（関東化学製，試薬特級）を β -スポジューメン組成になるように加えて、ボールミルで 24 h 湿式混合後乾燥した。このようにして調製した β -スポジューメン組成の粉末を 600°C 、4 h 及び 1000°C 、2 h でそれぞれ仮焼することにより非晶質及び結晶質の β -スポジューメン粉末を得た。

これらをそれぞれ A 粉末、B 粉末として、両者の粉末をそれぞれプラスチック製の容器とムライトボールを用い、エタノールを媒体としたボールミルで 24 h 湿式粉砕した。得られた粉末の X 線回折試験及び走査型電子顕微鏡（SEM）観察から、A 粉末は結晶性が低く比較的球状な微細粒子であったのに対し、B 粉末は結晶性が極めて高く角張った形状を有した最大粒子径 $2\ \mu\text{m}$ 程度の粒子であった。これらの β -スポジューメン粉末の合成方法と性質の詳細は前報¹⁶⁾に記述した。なお、いずれの仮焼条件で合成した β -スポジューメン粉末もわずかに $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 相を含んでいた。

2.2 複合体の作製と特性評価

合成した A 粉末又は B 粉末に市販のムライト粉末（秩父セメント製，MP-20，純度 99.9%，平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ ）を β -スポジューメン含有率 0~100 wt%（以下，0 SP~100 SP とする）になるようにそれぞれ加え、プラスチック製容器とムライトボールを用い、エタノールを媒体としたボールミルで 24 h 湿式混合した後乾燥した。 β -スポジューメン粉末の粉砕時及びムライト粉末と β -スポジューメン粉末の混合時におけるボールミル操作において、ムライトボールの摩耗によるムライト/ β -スポジューメン混合粉末の組成のずれを調べたところ、最大で 0.5 wt% 程度ムライトリッチ側にずれた。このために、混合粉末組成は β -スポジューメン量を 10 wt% ずつ変化させて調製した。

このようにして調製したムライト/ β -スポジューメン混合粉末を 48 mesh のふるいを通過させて分級した後、 $500\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で一軸加圧成形（約 $5.0 \times 7.2 \times 52.4\ \text{mm}$ ）した。成形体を $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇降温速度で、所定温度（ 1350°C ~ 1500°C ）、5 h 焼成して複合体を作製した。

得られた複合体の特性評価として、マイクロメーターを用いた線収縮率の測定、アルキメデス法によるかさ密度の測定、X 線回折試験による結晶相の同定、SEM による熱エッチング面（エッチング条件： 1350°C 、10 min）の微構造観察を行った。相対密度の算出にあたっては、ムライトの理論密度を $3.18\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、 β -スポジューメンの理論密度を $2.38\ \text{g}/\text{cm}^3$ として、各組成ごとに密度を重量平均した値を相対密度 100% とした。また、複合体の熱膨張は約 15 mm の長さに切り出した試料を熱膨張計（セイコー電子工業製，TMA 300）を用い、アルミナを標準試料に室温から 1000°C まで昇降温（昇降温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ）を繰り返し 2 回以上測定した。

3. 結果と考察

3.1 複合体の作製条件の検討

B 粉末を用いて作製した 10~40 SP 複合体の相対密度と焼成温度（ 1350°C ~ 1500°C ）の関係を図 1 に示す。いずれの組成の複合体においても 1400°C までは相対密度は増加した。相対密度の最大値を示す焼成温度は、作製した複合体の組成によって異なり、10 SP では 1500°C 、20 SP では 1450°C 、30 SP と 40 SP では 1400°C であり、これらの焼成温度における相対密度は 93.0~95.5% であった。これより高い焼成温度では、複合体の相対密度は焼成温度の上昇に伴い逆に減少した。特に、焼成温度 1450°C 以上では 50 SP より β -スポジューメンリッチ側の組成の複合体は、完全に溶解してしまうために作製することはできなかった。また、 1450°C 以上で作製した 30~40 SP の複合体は、焼結過程できわめて多量の液相が生じたために、かなり変形していた。

Hodge¹⁵⁾ は 5~50 SP 組成範囲で相対密度 90% 以上の複合体を作製するための焼成温度として、 β -スポジューメンの融点である 1423°C から 1500°C を提案し

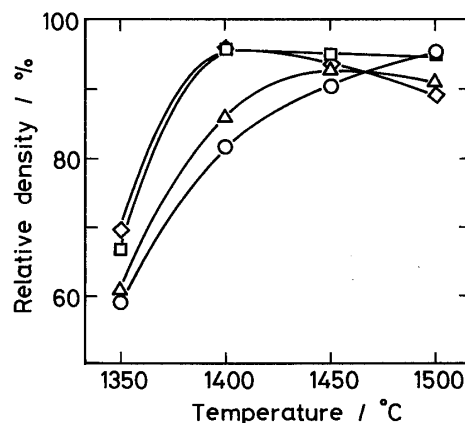


Fig.1. Relationship between relative density of mullite/ β -spodumene composite and firing temperature at various β -spodumene contents.

○ : 10 SP, △ : 20 SP, □ : 30 SP ◇ : 40 SP

ている。図1の結果はHodgeの結果とほぼ一致したが、30~40 SPの複合体の場合には相対密度は1400°Cで最大値を示し、Hodgeの報告よりやや低い焼成温度で複合体が緻密化することが明らかとなった。この焼成温度の相違は、混合した β -スポジューメンが融点以下で一部融解し、これに伴う液相生成により焼結が促進されたためか、あるいは β -スポジューメンが安定溶解しムライトとの反応により β -スポジューメンとムライトの組成がより低い共融点を有する側¹⁷⁾に移行したためである。

図2には、A粉末とB粉末を用いて1400°Cで作製した複合体の相対密度とムライト/ β -スポジューメン組成の関係を示す。80~90 SPの複合体でわずかにたわみが認められたが、20~90 SPの組成範囲で溶融や変形のない相対密度90%以上の複合体を作製することができた。A粉末を用いた場合には相対密度は20 SPで急増し、 β -スポジューメンの含有量の増加に伴い、緩やかに減少

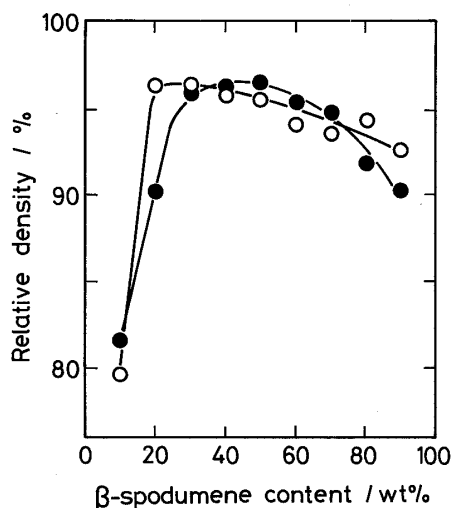


Fig. 2. Relationship between relative density of mullite/ β -spodumene composite fired at 1400°C for 5h using two kinds of β -spodumene powder and β -spodumene content of the composites.

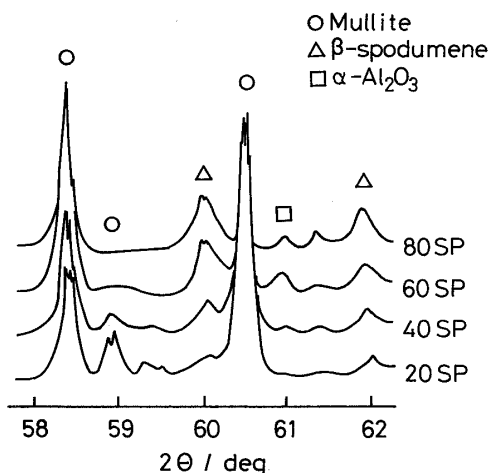


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mullite/ β -spodumene composite at various β -spodumene contents.

する傾向がみられた。一方、B粉末を用いた場合には相対密度は30 SPまで急増し、30~50 SPで約95~96%と最大となり、60 SP以上では β -スポジューメンの含有率の増加に伴い減少する傾向がみられ、80 SP以上で急減した。

このような複合体の焼結特性は、使用したムライト粉末が1400°Cではほとんど焼結しないことから、 β -スポジューメン粉末の性質の影響を受けているといえる。A粉末及びB粉末のそれぞれの単体の焼結特性について調査したところ、A粉末は1000~1100°Cで緻密化したのに対して、B粉末は1350°Cでも焼結があまり進行しなかった¹⁶⁾。このような β -スポジューメン単体の焼結特性の相違が、複合体の焼結特性にも反映されたものと考えられる。また、複合体の焼結がムライトと β -スポジューメンの共融による液相生成により進行すると考えると、微細粒子で非晶質に近いA粉末はB粉末に比べてムライトと共融しやすく、焼結に必要な液相が生成しやすいことになる。

以上のように、1400°Cの焼成温度でこれまでの報告では作製できなかった50~90 SP範囲における相対密度90%以上の複合体が作製可能となった。この際の複合体の組成範囲は、合成した β -スポジューメン粉末の仮焼温度に影響を受けることが分かった。

A粉末及びB粉末を用いて作製した各組成の複合体中の結晶相をXRD試験($\text{CuK}\alpha$)により調べたところ、すべての複合体でムライト相と β -スポジューメン相が同定された。これらの結晶相以外については、回折角で60~62度の範囲において α - Al_2O_3 の回折ピークが同定可能であることから、55~65度の回折角範囲で α - Al_2O_3 の回折ピークを調べた。図3には複合体中の β -スポジューメン量に対する各組成の複合体中の結晶相の回折パターンを示す。 α - Al_2O_3 の回折ピーク強度は β -スポジューメンの含有量の増大に伴いわずかに高くなる傾向がみられ、作製した複合体中に α - Al_2O_3 が存在していることが分かった。この α - Al_2O_3 に関しては、Hodge¹⁵⁾も37 SPの複合体で5 wt%以下の α - Al_2O_3 相の存在を指摘しており、更にこの場合には7 wt%のシリカを添加することで α - Al_2O_3 相の遊離を抑えられると報告している。本研究では、複合体作製時におけるシリカ添加については検討しなかったが、試料調製時に組成をシリカリッチ側に適切にずらすことで、 α - Al_2O_3 相の遊離を抑制できると考えられる。この際には、特に、シリカ添加により熱膨張の大きなクリストバライトの生成の可能性も考慮する必要がある。

3.2 複合体の微構造

A粉末を用いて1400°Cで作製した20~80 SP複合体の熱エッチング面及びB粉末を用いて1450°Cで作製した40 SP複合体の破断面のSEM写真を図4に示す。

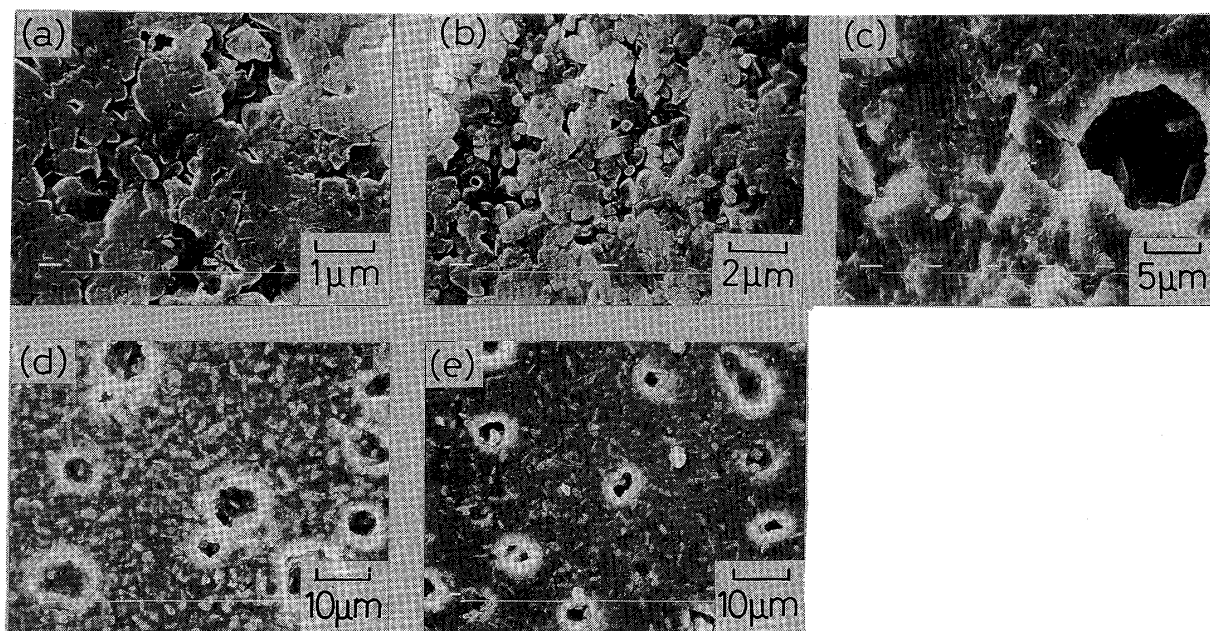


Fig. 4. Scanning electron micrographs of mullite/ β -spodumene composites.

(a) 20 SP fired at 1400°C, (b) 40 SP fired at 1400°C, (c) 40 SP fired at 1450°C, (d) 60 SP fired at 1400°C, (e) 80 SP fired at 1400°C.

複合体の微構造は組成により大きく異なっていることが分かった。20 SP 複合体の場合には、複合体中に見られるムライト結晶粒は1 μm 程度で、部分的にムライト結晶の柱状成長が見られ、焼結過程で液相が生成したことを示唆している。40 SP の複合体の結晶粒は、20 SP の場合とほぼ同じであったが、 β -スポジューメンマトリックスの量が多くなるためか粒界が明確に認められなかった。60 SP 複合体の微構造は β -スポジューメンの量がムライトより多くなるため、 β -スポジューメンマトリックス中にムライト結晶粒が散在していた。また、80 SP になるとわずかな針状のムライト結晶粒が散在していた。なお、このような複合体の微構造の相違は、A粉末及びB粉末のいずれを用いた場合においても変わらなかった。

一方、複合体の微構造は焼成温度条件によってもかなり異なっていた。1450°C で作製した40 SP 複合体は比較的緻密化していたものの直径5~10 μm の大きな気孔が散在していた。これに対して、1400°C で作製した同組成の複合体では微構造中に若干の気孔が存在していたものの大きな気孔はみられなかった。一般に、ケイ酸塩融液中へのガスの溶解度は大きい、結晶へのガスの溶解度は小さいことが知られている¹⁸⁾。このことを考慮すると、 β -スポジューメンの融点(1423°C)をこえる1450°C で複合体を作製した場合には、 β -スポジューメンは完全に熔融状態となるために、融液中に多量のガスが取り込まれ、凝固する際に融液に取り込まれていたガスが遊離するために大きな気孔が生成したものと考えられる。同時に、閉じ込められたガスの膨張あるいは融液の表面エネルギーの減少も大きな気孔の生成要因となっ

ていると考えられる。

このような大きな気孔の生成は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスセラミックスあるいはガラス/アルミナ複合体においても認められており^{5), 19)~20)}、図1において、40 SP の相対密度が焼成温度1400°C から1450°C において減少する傾向を示したのは、多量の液相生成に伴う大きな気孔の生成によるものであると言える。また、このような大きな気孔の生成は、 β -スポジューメンの含有率60 wt% 以上においてみられたが、これは1400°C では β -スポジューメンが完全溶融しないものの、 β -スポジューメンの含有率の増加に伴い生成する液相の量が増えたためと推察される。以上に述べたように、複合体の微構造は組成と焼成温度の影響を顕著に受けていることが明らかとなった。

3.3 複合体の熱膨張係数

室温から1000°C の範囲における0~100 SP 組成の複合体の熱膨張係数と β -スポジューメンの体積分率の関係を図5に示す。この際の複合体の作製には、図2において20~90 SP と幅広い組成で相対密度90% 以上の焼結体が作製可能であったA粉末を用いた。なお、図5中のムライト単体及び β -スポジューメン単体の熱膨張係数は、それぞれ1650°C, 3 h 及び1000°C, 5 h 焼成の条件で作製した焼結体を用いて測定した値である。複合体の熱膨張係数は、 β -スポジューメンの体積分率の増加に伴い減少する傾向を示した。また、 β -スポジューメンの体積分率47.1 vol%(40 SP) をしきい値として、 β -スポジューメンリッチな組成側では、熱膨張係数と体積分率の間に直線関係が認められ、ムライトリッチな組成側では、上に凸となる曲線となった。なお、この際の複合

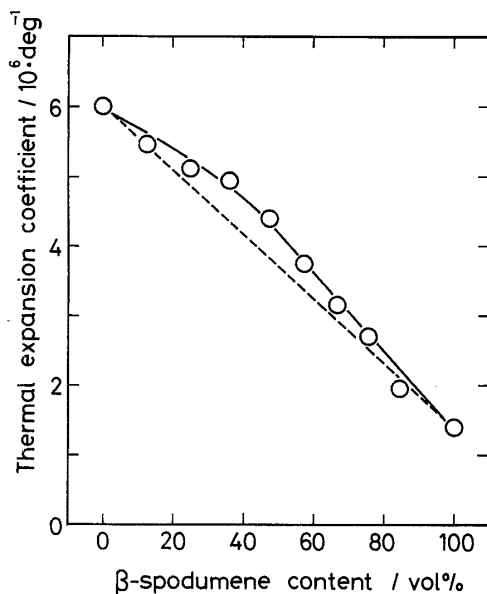


Fig. 5. Relationship between thermal expansion coefficient of mullite/ β -spodumene composite fired at 1400°C for 5h using A powder and volume content of β -spodumene.

体の昇降温過程における熱膨張・収縮はほぼ可逆的に変化し、マイクロクラックによるヒステリシスはみられなかった。

β -スポジューメンのように熱膨張係数に異方性をもつ焼結体や複合体の熱膨張を理論的に解析することは困難であるが、複合体の熱膨張係数と体積分率の関係には Turner の式²¹⁾と Kerner²²⁾の式が良く用いられている。この二つの式をムライトと低熱膨張セラミックスの複合体の熱膨張係数と体積分率との関係に適用した報告例がある。井川ら⁷⁾はムライト/コーディエライト系複合体に Kerner の式を適用しており、神崎ら⁹⁾はムライト/シリカ系セラミックスに Turner の式を適用している。更に、井川ら⁷⁾はこれらの式の適用範囲としてサーメットのようにマトリックスが存在する場合については Turner の式が、粒子の集合体の場合には Kerner の式が適用できることを指摘している。

本研究では、まずムライト、 β -スポジューメン及び複合体のポアソン比が同一であると仮定し、Turner の式及び Kerner の式を簡略化した⁷⁾。次いで、 β -スポジューメンのヤング率と体積弾性率をそれぞれ $E = 219$ GPa²³⁾、 $K = 138$ GPa²³⁾ として、せん断弾性率 $G = 89$ GPa を得た。また、ムライトのヤング率とせん断弾性率は $E = 220$ GPa⁶⁾、 $G = 87$ GPa⁶⁾ であるから、ムライトと β -スポジューメンのヤング率とせん断弾性率はほぼ同じ値とみなすことができる。したがって、Turner の式あるいは Kerner の式のいずれを適用しても複合体の熱膨張係数と体積分率との間には近似的に図 5 に破線で示したように直線関係が成立すると考えた。しかしな

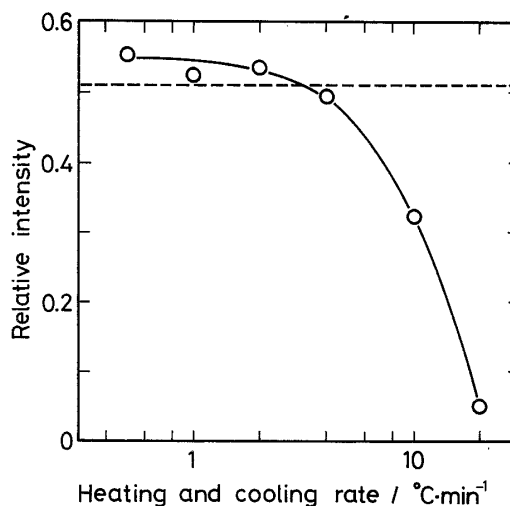


Fig. 6. Relationship between X-ray relative intensity of β -spodumene in 30 SP composites and heating and cooling rate. Firing temperature was 1450°C.

がら、複合体の熱膨張係数の実測値はこの破線よりわずかに高くなる傾向を示している。これは、図 3 の X 線回折パターンに見られるように、複合体中にわずかに存在する高熱膨張性化合物の α - Al_2O_3 の影響が現れたためであると考えられる。また、X 線回折試験から石英やクリストバライトは同定されず、熱膨張曲線においてもその影響はみられなかった。

一方、鈴木ら⁸⁾は焼結条件を変化させて作製したムライト/コーディエライト系複合体の熱膨張係数と体積分率の関係を調査し、ムライト/コーディエライト系複合体中に存在するガラスの量が焼結条件により異なるために、熱膨張係数の体積分率依存性が異なることを報告している。本研究で取り扱った β -スポジューメンもコーディエライトと同様にガラス化しやすい化合物であることから、測定した熱膨張係数は複合体中に存在するガラスの量の影響を受けている可能性があると考えられる。そこで、1350°C~1450°C の範囲で昇降温速度を変化させて作製した複合体中の β -スポジューメン相の結晶量を NaCl 内部標準法による粉末 X 線回折試験で調べた。焼成温度 1400°C 以下では、 β -スポジューメン相の結晶量は昇降温速度 (0.5°C/min~20°C/min) の影響をほとんど受けなかった。図 6 には、1450°C、5 h 焼成で 30 SP 組成の複合体を作製した際の複合体中の β -スポジューメンの相対強度と昇降温速度の関係を示す。図中の破線は Hodge の報告¹⁴⁾に基づき、焼結条件として昇降温速度 10°C/min、1450°C、5 h、核生成アニール条件に 700°C、2 h、結晶成長アニール条件に 1300°C、2 h を用いて追試した際に得られた値を示す。複合体中の β -スポジューメンの相対強度は昇降温速度の減少に伴い増大し、4°C/min 以下の昇降温速度でほぼ一定となり、Hodge の実験条件の場合と同様な結果となった。このことから、

β -スポジューメン相の結晶量に及ぼす昇降温速度の影響は、 β -スポジューメンの融点以上の焼成温度の場合に顕著となり、1450°Cの焼成では1400°Cに比べ複合体中にガラス相が存在しやすく、その量も比較的多い。1450°C、5 h 焼成で作製した40 SP以下の組成の複合体の熱膨張係数を調べたところ、図5に示した複合体の値よりもわずかに小さかったことから、ガラス相の存在が示唆された。

1400°C以下の焼成では β -スポジューメンの完全溶解が起こらないため、その結晶量は昇降温速度の影響をあまり受けずガラス相の存在も少ないと考えられる。したがって、図5に示した複合体の熱膨張係数には、複合体中にわずかに存在する高熱膨張性化合物の α - Al_2O_3 の影響があってもガラス相の影響は少ないものといえる。以上のことから、 α - Al_2O_3 の制御をより厳密に行えば、ムライト/ β -スポジューメン組成を変化させることにより、ムライトの熱膨張係数から β -スポジューメンの熱膨張係数までの任意の値を有する複合体の作製が可能であることが分かった。

4. 結 言

ゾル・ゲル法により調製した β -スポジューメン粉末と市販のムライト粉末を用いて、1350°C~1500°Cの範囲でムライト/ β -スポジューメン系複合体を作製し、複合体の焼結性と微構造に及ぼす焼成温度と β -スポジューメンの粉末状態の影響を調査し、以下の知見を得た。

(1) 1400°C~1500°Cの焼成温度範囲で相対密度90%以上のムライト/ β -スポジューメン複合体が作製できた。この際の複合体の組成範囲は、焼成温度及び β -スポジューメン粉末の合成条件により異なり、特に1400°Cでは液相焼結により、従来作製困難であった50 SP以上の複合体を作製することができた。

(2) 複合体の微構造は、焼成温度と組成の影響を顕著に受けた。特に焼成温度1450°Cにおいては β -スポジューメンが完全に安定溶解するために、直径5~10 μm の大きな気孔が複合体中にみられた。また、1400°C

でも60 SP以上の複合体においてこのような大きな気孔がみられた。

(3) 複合体の熱膨張曲線は昇降温過程ではほぼ可逆的な挙動を示した。熱膨張率は組成変化に対してほぼ直線的であったが、複合体中にわずかに存在する α - Al_2O_3 の影響を受けていることが分かった。

謝 辞 本研究の実施に当たりアルミナゾルとシリカゾルを提供して頂いた日産化学工業(株)に感謝の意を表します。また、熱膨張の実験を分担して頂いた秩父セメント(株)の江口和子氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 宗宮重行編, “新素材シリーズムライト2”, 内田老鶴園(1987).
- 2) 河並利夫, 工業材料(別冊), 35, 176-81 (1987).
- 3) B. L. Metcalfe and J. H. Sant, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 74, 193-201 (1975).
- 4) 高見沢秀男, 工業材料(別冊), 35, 67-76 (1987).
- 5) 方 慶一郎, 安井 至, セラミックス論文誌, 97, 314-21 (1989).
- 6) B. H. Mussler and M. W. Shafer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 705-10 (1984).
- 7) 井川博行, 渡部俊也, 浦部和順, 宇田川重和, 窯協, 93, 762-67 (1985).
- 8) 鈴木久男, 齊藤 肇, セラミックス論文誌, 96, 659-65 (1988).
- 9) 神崎修三, 栗原 孝, 岩井昇一, 大橋優喜, 田端英世, 窯協, 95, 1213-18 (1987).
- 10) 丹羽紘一, ニューセラミックス, 2, 53-55 (1989).
- 11) 宇田川重和, 井川博行, セラミックス, 14, 967-76 (1979).
- 12) P. W. Mcmilan, 公開特許公報 昭和 54-111517.
- 13) J. D. Hodge, U. S. Pat. 4526876 (1985).
- 14) J. D. Hodge, E. Pat. 172382 (1986).
- 15) J. D. Hodge, 公開特許公報 昭和 61-53156 (1986).
- 16) 小林秀彦, 石橋 昇, 秋葉徳二, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 703-08 (1990).
- 17) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1964) pp.168-69.
- 18) H. Scholze, *Glass Ind.*, 47, 546-51 (1966).
- 19) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, 86, 368-73 (1978).
- 20) O. H. Kwon and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C 43-45 (1984).
- 21) P. S. Turner, *J. Res. NBS*, 37, 239-50 (1946).
- 22) E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, 69 B, 808-13 (1956).
- 23) 芦塚正博, 相本美徳, 奥野 勉, セラミックス論文誌, 97, 544-48 (1989).