

# 純B<sub>2</sub>Cセラミックスホットプレス焼結体の機械的・電気的特性 ホットプレス圧と雰囲気圧の影響

著者	堀口 勝三, 森山 実
雑誌名	長野工業高等専門学校紀要
巻	56
ページ	1-7
発行年	2022-06-30
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1051/00001118/">http://id.nii.ac.jp/1051/00001118/</a>



# 純 B<sub>4</sub>C セラミックスホットプレス焼結体の機械的・電気的特性 — ホットプレス圧と雰囲気圧の影響 —

堀口勝三\*<sup>1</sup>・森山実\*<sup>2</sup>

Mechanical and electrical properties of pure B<sub>4</sub>C ceramic hot-press sintered compact  
—Effects of hot-press pressure and atmospheric pressure—

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

In order to understand the characteristics of B<sub>4</sub>C monopoly, the effects of hot-press (HP) pressure and Ar inert atmospheric pressure on the mechanical / electrical properties of pure B<sub>4</sub>C powder compact were investigated using the HP method. The sintering temperature was constant at 1950 °C, and the sintering time was 3.6 ks. When the press pressure was increased, the densification occurred rapidly and the relative density reached 99.3% even at a low HP pressure of about 23.4 MPa. Furthermore, when the press pressure was 31.2 MPa, a relative density of 99.9%, a flexural strength of 502 MPa, and a hardness of 38.5 GPa were obtained. By using the HP method, B<sub>4</sub>C is able to obtain high properties and a smooth surface (mirror surface) by the HP sintering without adding a sintering aid.

キーワード : B<sub>4</sub>C, Hot press, Density, Strength, Electric conductivity

## 1. 緒 言

B<sub>4</sub>C (炭化硼素, Boron Carbide) は, 共有結合性が高く, ダイヤモンドに準ずる硬度 (約 40GPa) を有するため, 難焼結性のセラミックス材料の一つと言われている<sup>1)~3)</sup>. 難焼結材料の焼結には一般的に焼結助剤を添加して緻密化が図られている. B<sub>4</sub>C セラミックスの場合の焼結助剤は Mg, Al, V, Cr, Fe, Si, Ti, BN, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの報告<sup>4)</sup>がある. 助剤を添加すると, より低い焼結温度で焼結が可能となるが, B<sub>4</sub>C セラミックス単味の特性が分かり難くなり, 場合によっては大幅に特性が変化することもある.

本研究では, B<sub>4</sub>C セラミックス単味の基礎的焼結条件とその焼結体の機械的および電気的特性を明らかにすることを目的とした. このため, 純 B<sub>4</sub>C 粉末のみを用い, ホットプレス (HP) 法により, 1950 °C で 3.6ksec 間, 0.122MPa(1.2atm)の高純度 Ar 雰囲気中で, プレス圧を 0 ~ 35.1MPa まで 5 段階変化させて焼結し, プレス圧による焼結体特性への影響を調べた. また, 1950°C で 3.6ksec 間, プレス圧 31.2MPa の一定条件下で, Ar 雰囲気圧を,

0(真空)~0.507(加圧) (0~5.0atm に対応)まで 4 段階変化させて焼結し, 雰囲気圧による焼結体特性への影響を調べた.

なお, B<sub>4</sub>C は, 研磨材や耐摩耗材料として用いられているが, この他, 中性子の吸収性能が優れているため原子炉の核分裂反応制御材料, 中性子遮蔽材料として使用されている. B<sub>4</sub>C を構造材料, 工具材料として使用できるか, 基本的知見を得る.

## 2. 実験方法

### 2-1 試料作製

表 1 に, 実験に用いた B<sub>4</sub>C 原料粉末の組成および平均粒径を示す. 出光マテリアル製の平均粒径 1.2μm, 比表面積 7300m<sup>2</sup>/kg の B<sub>4</sub>C 微細粉末(ロット番号 50-019A)を用いた. 焼結助剤は添加していない. B<sub>4</sub>C 粉末 250g にエタノール 190g, エタノール系バインダー (中京油脂製セルナ SE-604, 主成分 PVB) 30g, エタノール系選剤 (同セルナ E-503, 主成分ポリカルボン酸) 1g を添加し, ボールミルを用いて 24h 粉碎・混合し, スラリーを作製した. スラリーをトレイに移して自然乾燥させた後, 乳鉢で粉碎し, 直径 100μm 程度の顆粒を作製した. さらに, 布ふるいを用いて粒径 200μm 以上の顆粒を除いた. 顆粒を内径 40mm の円筒型金型に詰め, 油圧プレスを用いてプレス圧

\*1 工学科機械ロボティクス系教授

\*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2022 年 5 月 20 日

力 98MPa で厚さ 11mm 程度に予備成形した後、成形体を管状炉に移し、Ar 雰囲気中で 4°C/min の加熱速度でゆっくり昇温後、600°C で 1h 間保持し、脱バインダー処理を行った。プレス圧(0 ~ 35.1MPa)と Ar 雰囲気圧(0 ~ 0.507MPa)のパラメータを変化させて、1950°C、3.6ksec 間ホットプレス焼結した。ダイヤモンドカッターを用いて作製した焼結体から切り出し、幅 4mm、厚さ 3mm の JIS 曲げ試験片、厚さ約 3mm の電気伝導度測定試験片等を作製した。主な条件一覧表を表 2 に示す。

表 1 B<sub>4</sub>C 原料粉末の組成と平均粒径

構成元素	B	C	Fe	粒径[μm]
組成[at%]	80.56	19.42	0.02	1.2
組成[wt%]	77.74	20.8	0.10	1.2

表 2 純 B<sub>4</sub>C 粉末のホットプレス(HP)焼結条件

パラメータ	HP 圧力	Ar 雰囲気圧
HP 温度 [°C]	1950	1950
HP 時間 [ks]	3.6	3.6
HP 圧力 [MPa]	0	31.2
	11.7	
	23.4	
	31.2	
	35.1	
Ar 雰囲気圧 [MPa]	0.122	0
		0.122
		0.304
		0.507

## 2-2 特性測定

嵩密度は、容量 50ml の比重瓶を用い、ピクノメータ法により測定した。相対密度は、B<sub>4</sub>C の理論密度(X 線密度)2517kg・m<sup>-3</sup>に対する嵩密度の割合で示した。

硬度は、微小ビッカース硬度計を用い、圧子荷重 1kgf で測定した。

曲げ強度は JIS R 1601 に基づき、クロスヘッド速度 0.5mm/min、支点間距離は 17.9mm で 3 点曲げ試験法により求めた。

破壊靱性  $K_{IC}$  は SENB 法<sup>5)</sup>により (1) 式を用いて測定した。0.15mm 厚のダイヤモンドカッターを用いて曲げ試験片中央にスリットを入れ、破壊靱性試験を行った。

$$K_{IC} = \frac{3PS}{2BW^2} \sqrt{a} \cdot Y \quad \left[ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \right] \quad (1)$$

ここで、 $Y$  は形状係数[1.7935]、 $a$  はスリットの深さ [mm]、 $P$  は荷重[kg]、 $S$  はスパン間距離[14.97mm]、 $B$  は試料の幅[mm]、 $W$  は試料の高さ[m]である。

ヤング率  $E$ 、剛性率  $G$  およびポアソン比  $\nu$  は、超音波パルス法により、周波数 5MHz の縦波振動子および横波振動子を用いて、石英ガラスの伝播速度を基準として縦波音速および横波音速を求め、(2) 式、(3)式および(4)式を用いてそれぞれ計算した<sup>6)</sup>。

$$E = \rho \frac{3V_t^2 \cdot V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \quad [\text{Pa}] \quad (2)$$

$$G = \rho V_t^2 \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad (4)$$

ただし、 $\rho$  は嵩密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $V_l$  は縦波音速[m/s]、 $V_t$  は横波音速[m/s]である。

電気伝導度(抵抗率の逆数) $\sigma$  は、2 端子法(電圧降下法)を用いて(5)式より求めた<sup>7)</sup>。

$$\sigma = \frac{t \cdot I}{A \cdot V} \quad [\text{S/m}] \quad (5)$$

ただし、 $t$  は試料の厚み(電極間距離)[m](約 3mm)、 $I$  は微小直流電流計の読み[A]、 $A$  は銀ペーストを用いて作成した電極面積[m<sup>2</sup>](約 200mm<sup>2</sup>)、 $V$  は直流電圧計の読み[V]である。

表面の組織は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。結晶相と格子定数は、Cu-K $\alpha$  線を用いた X 線回折法により求めた。

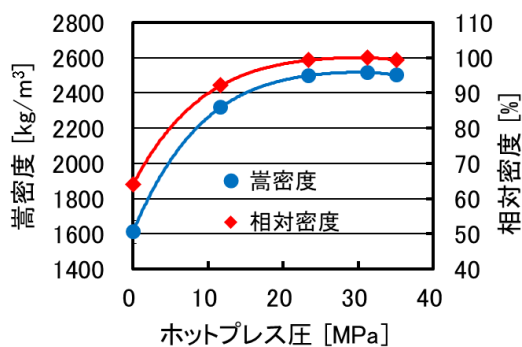
## 3. 結果

### 3-1 密度

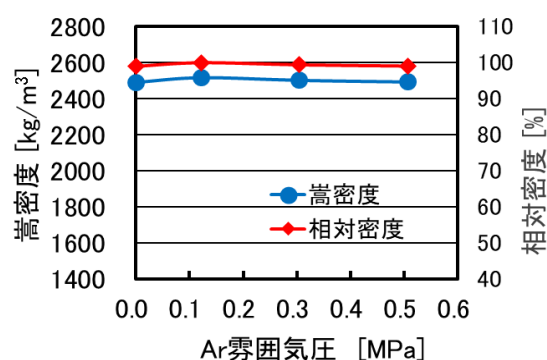
図 1 (a)に、高純度 Ar 雰囲気中(雰囲気圧は絶対圧で 0.122MPa)で純 B<sub>4</sub>C 粉末を 1950°C で 3.6ks 間、ホットプレス焼結した場合の嵩密度および相対密度の変化を示す。ホットプレス圧は、0、11.7、23.4、31.2、35.1MPa と 5 段階に変化させた。なお、ホットプレス圧 0MPa の場合は、常圧焼結した場合に相当し、金型を用いて粉末を 98MPa で一軸予備成形したものを Ar 雰囲気中、無加圧で焼成した場合と同等の値を示す。

ホットプレス圧 0 MPa の場合の相対密度は 64.0%であったが、11.7MPa 程度の比較的小さいプレス圧を加えるだけで相対密度は 92.1%に達し、緻密化が大きく促進した。23.4MPa 以上のプレス圧をかけると、嵩密度 2498 ~ 2516kg/m<sup>3</sup>、相対密度 99.2 ~ 99.9%の緻密な焼結体が得られた。以上のことから、焼結助剤を加えない場合、本セラミックスは常圧焼結法では焼結は進まないが、ホットプレス法では、比較的低いプレス圧力(約 23MPa 以上)をかければ、十分緻密な焼結体が得られることが分かった。

図 1 (b)に 1950°C、プレス圧 31.2MPa の一定条件下でホットプレス焼結した場合の、Ar 雰囲気圧の依存性を示す。いずれの条件でも相対密度 99%以上が得られたが、真空から加圧雰囲気までの圧力依存性はほとんど見られなかった。雰囲気圧を上げていくと、対流により温度の伝達効率が上がり、B<sub>4</sub>C の結晶粒の成長を促進しながら、より高密度な組織になると予想していたが、今回の実験条件範囲では、大きな依存性は見あたらなかった。



(a) HP 圧の影響



(b) Ar 雰囲気圧の影響

図1 嵩密度および相対密度に及ぼすホットプレス(HP)圧および雰囲気圧の影響

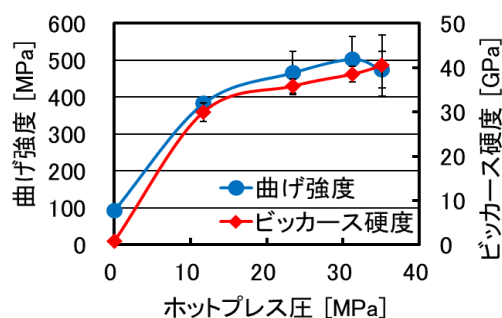
### 3-2 曲げ強度および硬度

図2(a)に、3点曲げ強度(抗折強度)およびビッカース硬度に及ぼすホットプレス圧の影響を示す。プレス圧が大きいくほど曲げ強度と硬度は上昇した。これは、プレス圧が高くなるほど緻密化(相対密度)が高まり、気孔の量が減少したためである。プレス圧 0 MPa における曲げ強度と硬度はかなり低く、それぞれ 92.6MPa, 0.81GPa であった。プレス圧 31.2MPa を加えた場合は、曲げ強度 502.3MPa, 硬度 38.5GPa まで向上した。特に、硬度 30GPa 以上を持つ材料は少なく、貴重なセラミックス材料と言える。

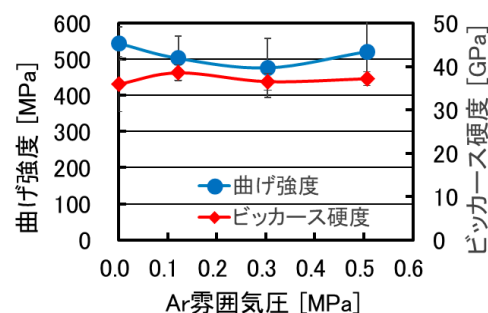
図2(b)に、3点曲げ強度および硬度に及ぼす Ar 雰囲気圧の影響を示すが、密度の場合と同様、雰囲気圧依存性は比較的小さかった。硬度は相対密度と同じ傾向を示したが、3点曲げ強度は、真空中と加圧雰囲気での強度が若干高くなる傾向があった。

### 3-3 破壊靱性、ヤング率、剛性率

図3(a)に破壊靱性値  $K_{IC}$ 、ヤング率  $E$  および剛性率  $G$  に及ぼすプレス圧の影響を示す。 $K_{IC}$  はプレス圧に比例して向上し、曲げ強度と同様な傾向を示し、プレス圧が 31.2MPa のとき、 $6.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  を示した。SENB 法<sup>5)</sup>に



(a) HP 圧の影響



(b) Ar 雰囲気圧の影響

図2 曲げ(抗折)強度およびビッカース硬度に及ぼす HP 圧および雰囲気圧の影響

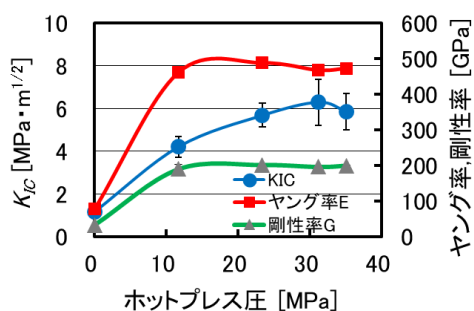
より 0.15mm 厚のダイヤモンドブレードを用いてスリットを導入して測定したため、SEPB 法<sup>6)</sup>による値と比較してやや高めの値が求まる傾向があるが、セラミックス構造材料としては、比較的高い靱性をもつ材料と言える。高靱性を示す鋼の破壊靱性値はおよそ  $50 \sim 70\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であるので、本セラミックスの破壊靱性値は、鋼の約 1/10 程度である。ヤング率  $E$  および剛性率  $G$  は、プレス圧ゼロの場合を除いてほぼ一定値を示し、それぞれ約 461~488GPa, 約 189~201GPa であった。

図3(b)に雰囲気圧の影響を示す。 $K_{IC}$  は、常圧付近が高く、真空下と加圧下で若干低下した。ヤング率と剛性率は、それぞれ約 483GPa, 202GPa で大きな変化は見られなかった。

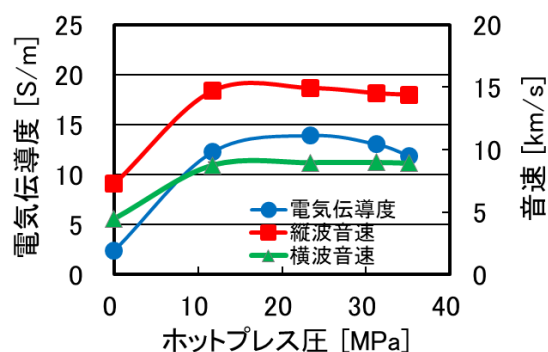
### 3-4 電気伝導度および音速

図4(a)に、電気伝導度  $\sigma$  および縦波音速  $V_L$ 、横波音速  $V_T$  に及ぼすプレス圧の影響を示す。 $\sigma$  は、プレス圧に比例して向上する傾向を示し、HP 圧が 11.7MPa 以上では、11.9~13.9S/m 程度の値を示した。これらの  $\sigma$  は、純銅の電気伝導度(64.5MS/m)の  $1/10^6$  以下に相当し、半導体材料に分類される。一方、縦波音速と横波音速は、HP 圧が 11.7MPa 以上では、それぞれ 14.4~14.9km/s, 8.7~9.0km/s と、非常に高い音速であった。音速は、鋼(約 5000m/s)の3倍近い値であった。

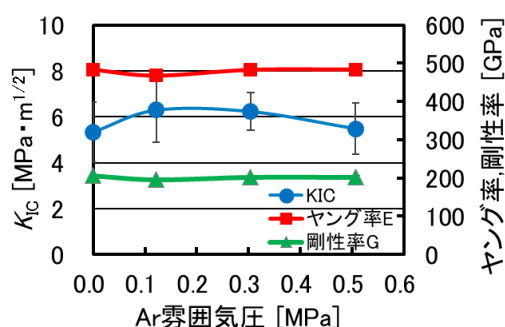
図4(b)に、電気伝導度  $\sigma$  および縦波音速  $V_L$ 、横波音速



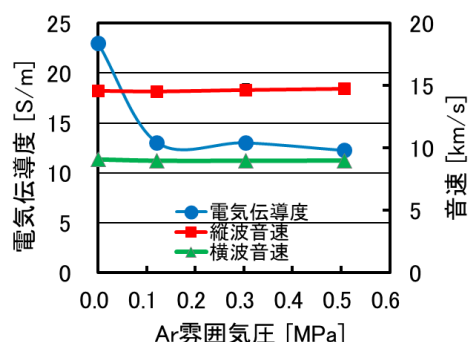
(a) HP 圧の影響



(a) HP 圧の影響



(b) Ar 雰囲気気圧の影響



(b) Ar 雰囲気気圧の影響

図3 破壊靱性値  $K_{IC}$  およびヤング率  $E$ 、剛性率  $G$  に及ぼす HP 圧および雰囲気気圧の影響

図4 電気伝導度および縦波/横波音速に及ぼす HP 圧および雰囲気気圧の影響

$V_f$  に及ぼす Ar 雰囲気気圧の影響を示す。電気伝導度は、加圧雰囲気では 12.3~13.0S/m とほぼ一定値を示したが、真空中で焼結した場合は、他の条件の場合の約 2 倍の最高値 23.0S/m を示し、真空中での焼結は、導電性が向上することが分かった。この向上の原因は、B と C の化学両論組成からのずれが一因と考えられたため、X 線回折法により格子定数の変化を調べた。B<sub>4</sub>C の結晶構造は三方晶であり、辺と辺との角度  $\alpha$  がおよそ 65.6° のとき格子定数  $a$  は約 0.560nm である<sup>9)</sup>。X 線回折法を用いて、本研究で求めた格子定数は、 $\alpha=65.5^\circ$  のとき  $a \approx 0.535\text{nm}$  であり上記の値よりやや小さい格子定数が得られたが、真空中 (Ar 雰囲気気圧 0MPa) の場合も、格子定数に特段変化はなく、化学両論組成に基づくものではないと言える。

この他、今回の実験で計測した B<sub>4</sub>C のポアソン比は、いずれの条件でも 0.19~0.22 の範囲であった。鋼のポアソン比 0.28~0.30 より小さい値であった。一般に硬い材料は、ポアソン比が小さい値を示す。

### 3-5 電子顕微鏡組織観察など

図 5 に、HP 圧を変化した場合の主要な焼結条件において、作製した試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織を示す。HP 圧 0MPa の組織は気孔が多く疎な組織であり、ほとんど焼結 (緻密化) が進んでいない。11.7MPa の組織では比較

的気孔が多く、密度もやや低めであった。23.4MPa 以上ではほとんど気孔もなく、非常に密な組織が得られた。表面を磨くと、鏡面が得られ、平均表面粗さ Ra は 2.5~3.0nm と非常に小さかった。反射ミラーとしての用途も考えられる。

## 4. 考 察

### 4-1 文献値との特性比較

表 3 に、本研究で作製したホットプレス法による B<sub>4</sub>C 焼結体実験値と、ホットプレス法や他法を含めた B<sub>4</sub>C に関する特性文献値の比較を示す。電気伝導度を除いて、各特性値はほぼ一致した。本実験結果の電気伝導度は、文献値よりも約一桁低い値であった。ホットプレス法で試料を作製したため、黒鉛型材の炭素が高温での拡散現象により試料内に入り電気伝導度が高まる危惧があったが、反対に、一桁も低い値であった。念のため、作製試料の炭素分析をエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザ装置で行ったが、炭素元素含有量の増加は認められなかった。

### 4-2 他の主要セラミックスとの特性比較

表 4 に、本実験の B<sub>4</sub>C、セラミックス系構造材料として代表的な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスおよび SiC セラミックスとの特性比較表を示す。

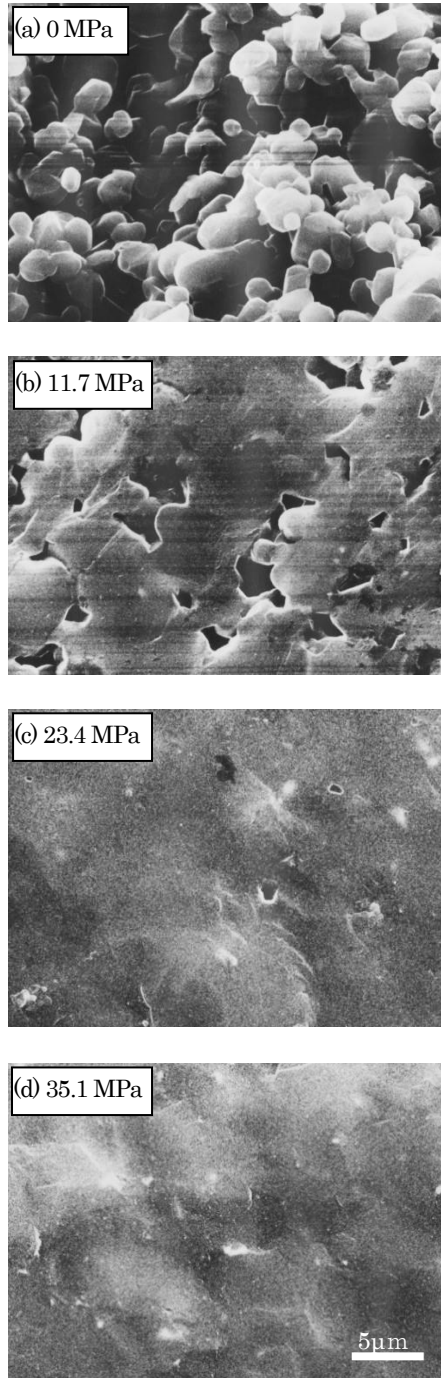


図5 HP 圧力の加圧に伴う SEM 組織の変化  
(焼結温度 1950°C, 焼結時間 3.6ks)

この特性比較表から、B<sub>4</sub>C は、特に軽量で、強度も他の代表的構造セラミックスと比較して、硬度、曲げ強度、破壊靱性値などにおいて遜色ないことが分かる。B<sub>4</sub>C の電気伝導度(導電性)は、SiC 半導体の電気伝導度  $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{S/m}$  よりもかなり高いことがわかる。

B<sub>4</sub>C は、現状では、エンジニアリングセラミックスとしても、利用度が低い。しかし、ホットプレス法を用いると、純 B<sub>4</sub>C 粉末を用いて 2000°C 以下でも、高強度で半導体特

性を持つ高密度品が得られることが分かった。今後の研究や改善次第では、軽量・高硬度・高耐摩耗性の特性を活かして、特殊シリンダー、金型素材、工具材に、また、鏡面を活かしてミラー材、ゲージ材に、中性子吸収能力を活かして原子力材料に用途拡大も考えられ、今後の展開がおおいに期待できるセラミックス材料である。

表3 B<sub>4</sub>C における本実験計測値と文献値との特性比較

	本研究	文献値
相対密度 [%]	99.2~99.9	84.1~99.6 <sup>9,10)</sup>
硬度[GPa]	35~40	37.7 <sup>9)</sup>
曲げ強度 [MPa]	約 500	300~500 <sup>9)</sup>
破壊靱性 [MPa <sup>1/2</sup> ]	5.6~6.3	2.9~3.7 <sup>9)</sup>
ヤング率 [GPa]	467~488	360~460 <sup>9)</sup>
剛性率 [GPa]	195~201	158~188 <sup>9)</sup>
ポアソン比	0.19~0.22	0.17~0.21 <sup>9)</sup>
電気伝導度 [S/m]	11.9~23.0	120~330 <sup>11)</sup>

表4 他の代表的構造セラミックスとの特性比較<sup>11,12)</sup>

	B <sub>4</sub> C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC
密度 [kgm <sup>-3</sup> ]	約 2495	3900~3980	約 3214
硬度 [GPa]	35~40 (Hv)	約 18 (Hv)	21~28 (HK)
曲げ強度 [MPa]	約 500	245~539	約 426
破壊靱性 [MPa <sup>1/2</sup> ]	約 6.0	2.7~4.2	2.2~3.5
ヤング率 [GPa]	450~480	約 374	約 476
剛性率 [GPa]	約 190	—	約 186
ポアソン比	約 0.2	約 0.22	約 0.19
電気伝導度 [S/m]	11.9~23.0	約 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-1</sup>

## 5. 総括

B<sub>4</sub>C 単味のセラミックスの特性を調べるため、高純度 Ar ガス雰囲気中、焼結温度 1950°C で 3.6ks 間、純 B<sub>4</sub>C 粉末のホットプレス焼結を行った結果、以下の特性を示すことが分かった。

### (I) ホットプレス圧の影響

- (1) 高密度の焼結体を得るには、ホットプレス圧を約 24MPa 以上掛ける必要があり、その場合、高密度 2498kg/m<sup>3</sup> 以上、相対密度 99% 以上の高密度品が得られた。
- (2) 高密度品の曲げ強度と硬度は、それぞれ 465~502MPa, 35~40GPa を示し、非常に硬いセラミックスが容易に得られる。
- (3) 高密度品の破壊靱性値、ヤング率および剛性率は、それぞれ 5.6~6.3 MPa<sup>1/2</sup>, 467~488GPa, 195~201GPa を有する。
- (4) 電気伝導度は、11.9~13.9S/m であり、SiC の電気伝導度より高い。
- (5) 縦波および横波音速は、それぞれ 14.4~14.9km/s,

8.91~8.98km/s であり、いずれも非常に大きい。

- (6) 切断面は鏡面が得られ、平均表面粗さ Ra は 2.5~3.0nm と非常に小さい。

(II) Ar 雰囲気圧の影響

- (1) Ar 雰囲気圧の影響は全般的に小さく、大きな変化が現れたのは、電気伝導度のみであった。
- (2) 真空雰囲気下でホットプレス焼結の場合、電気伝導度は約 23 S/m が得られ、加圧雰囲気下の電気伝導度 12.2~13.0S/m の約 1.8 倍に増加した。

参 考 文 献

- 1) Kecheng Ye, Tetiana Prikhna, Chunping Hu, Zhijiang Wang: "Morphology characteristics and mechanical properties of hot-pressed micron/sub-micron boron carbide ceramics", *Materials Today Communications*, Vol.29, No.102751, pp.1-8 (2021.9)
- 2) Chun Cheng, Kolan. M. Reddy, Akihiko Hirata, Takeshi Fujita, Mingwei Chen: "Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.37, No.6, pp.4514-4523 (2017.6)
- 3) K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar, P. Nanekar, R.C. Hubli: "Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol.42, No.9, pp.185-192 (2014.9)
- 4) Francois Thévenot: "Boron Carbide A Comprehensive Review", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.6, No.3, pp.205-225 (1990.3)
- 5) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性. 窯業協会誌, Vol.90, No.5, pp.21-28(1982.5)
- 6) 日本規格協会編: 「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1602 (1995) ファインセラミックスの弾性率試験方法」, pp.320-326, 日本規格協会(2007.6)
- 7) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.144-148, コロナ社(2005.1)
- 8) 日本規格協会編: 「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1607 (1995) ファインセラミックスの破壊靱性試験方法」, pp.348-352, 日本規格協会(2007.6)
- 9) ファインセラミックス事典編集委員会編: 「ファインセラミックス事典」, pp.645-656, 技報堂出版(1987.4)
- 10) 鈴木弘茂, 長谷貞三, 丸山忠司: 炭化ホウ素の焼結に及ぼす炭素の影響. 窯業協会誌, Vol.87, No.8, pp.430-433 (1979.8)
- 11) ファインセラミックス事典編集委員会編: 「ファインセラミックス事典」, pp.1-612, 技報堂出版(1987.4)
- 12) 阿部弘, 川合実, 菅野隆志, 鈴木恵一朗: 「エンジニアリングセラミックス」, pp.5-27, 技報堂出版(1984.9)