

常圧焼結純 TiN セラミックスの機械的及び電気的特性

—金型成形圧と Ar 雰囲気圧の影響—

堀口勝三*¹・森山実*²

Mechanical and electrical properties of pure TiN ceramics by pressureless sintering
— Effects of mold pressure and Ar atmosphere pressure —

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

The mechanical and electrical properties of pure TiN ceramics produced by the pressureless sintering method were investigated. In the experiment, the powder was molded at 50-400 MPa, and then sintered at 2100°C with 60 minutes in Ar atmosphere of 1.2atm, and was molded at 100MPa and then sintered at 1950°C with 60 minutes in an Ar atmosphere of 0-10atm.

In the case of pressureless sintering of pure TiN, the property improvement is slight even if the mold compacting pressure is increased. Mold compacting pressure of about 100 MPa is sufficient. The improvement in the characteristics is small even if the Ar atmosphere pressure is increased. The Ar gas pressure of about 1.2 atm is sufficient. When sintered in a vacuum, there is a possibility that the composition will deviate from the stoichiometric composition, but it often exhibits unique properties and may be useful.

キーワード : TiN, pressureless sintering, mold pressure, atmosphere pressure

1. 緒 言

TiN セラミックスは、高融点(2949°C)、高硬度(約 20GPa)、金属的性質(1000°C以上で塑性変形)、高電気伝導度、着色(金色)、超電導性(極低温)など、いくつかの優れた特性があり、高温下で塑性加工可能な、導電性を有するセラミックスとして有望な材料と思われる。現時点では、コーティング材料、サーメット材料(切削工具材料)として実用化されている^{1)~5)}。

著者らは、高密度品が得られる黒鉛型を用いたホットプレス法による純 TiN セラミックス焼結体⁶⁾、並びに、任意の形状に成形できる柔軟性を持つ常圧焼結法による純 TiN セラミックス焼結体⁷⁾の機械的および電気的特性を既に明らかにした。これらの報告は、焼結温度や焼結時間をパラメータとして変化させた場合の特性変化をまとめたものである。今回の論文では、常圧焼結法による純 TiN セラミックスの作製に対し、焼成前に行う金型成形圧(50~400MPa)と焼結時の Ar 雰囲気圧(0~10.0atm

すなわち 0~1013kPa)をパラメータとした機械的および電気的特性の影響を調べたので、その詳細について以下に報告する。常圧焼結法は、CIP(Cold isostatic pressing)などを活用すれば形状の制約を基本的に受けないので用途が広く、工業的重要性が高いため、その特性を把握しておく必要がある。

2. 実験方法

2-1 原料

表 1 に、本研究で用いた日本新金属製の純 TiN 粉末の組成と平均粒径を示す。平均粒径 1.2 μ m、N/Ti 原子組成比 0.94 の化学量論組成に近い粉末を用いた。

2-2 試料の作製

常圧焼結法による純 TiN セラミックス焼結体の作製法は、基本的には前報告⁷⁾と同じである。純 TiN 粉末 100g に解膠剤(中京油脂製セルナ D-735)2g と蒸留水 68g を加え、ナイロン製ボールミルを用いて 7.5h 間混合・粉碎した。さらに、バインダー(中京油脂製セルナ WD-830)を 15g 加えてから 0.5h 混合し、スラリーを作製した。スラリーをスプレードライヤーにかけ、温度 70°C、流量 18l/min の一定条件で温風(空気)を送り、粒径約 5~7 μ m

*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 2023 年 5 月 19 日

の乾燥した球状顆粒を作製した。

次に、内径 20.8mm の円筒状金型、および、長さ 41.60mm×幅 4.75mm の角孔寸法を持つ角柱状金型に顆粒を詰め、油圧 1 軸プレスを用いて試験片成形圧が 50, 100, 200, 400MPa となるように金型成形圧パラメータを変化させて成形した。

成形後、電気管状炉を用いて、 P_2O_5 で脱水処理した高純度 N_2 ガスを 0.15ℓ/min でフローさせながら 4h かけて 550°C まで加熱後 1h 保持し、脱バインダー処理を行った。

焼成は、黒鉛ヒーターを用いた抵抗式電気炉(富士電波工業製ハイマルチ 5000 型)を用いて、高純度 Ar 雰囲気中で表 2 に示す焼結条件で脱バインダー後の成形試験片を常圧焼結した。焼結は、成形圧パラメータを変化させた場合の試料に対しては、2100°C で 60min 間、高純度 Ar(1.2atm)中で焼結した。また、Ar 雰囲気圧パラメータを変化させた場合の試料については、焼結温度 1950°C で 60min 間、炉内 Ar 雰囲気圧力を 0, 1.2, 5.0, 10.0atm(0, 121.6, 506.5, 1013kPa)一定に保持しながら焼成を行った。なお、雰囲気圧 0atm は真空焼結、5.0 および 10.0atm は雰囲気加圧焼結となるが、本論文では常圧焼結とし、雰囲気圧を指定して取り扱う。また、雰囲気圧パラメータ焼成温度を 1950°C に下げたのは、真空時の最高使用温度が 2000°C と規定された装置上の制約による。試料作製数は、金型成形圧および Ar 雰囲気圧を変化させた場合、共に 1 条件につき角柱状 30 個および円筒状 6 個である。成形試料は、黒鉛製筒形容器に納め、試料同士が直接接しないように粗粒(325 メッシュ以下)の純 TiN 粉末に埋めて焼成した。

表 1 TiN 原料粉末の組成

組成 [mol%]					平均粒径 [μm]
Ti	N	C	Fe	O	
50.57	47.52	0.45	0.03	1.43	1.2

表 2 TiN の焼結条件

試料 記号	成形条件	焼結条件			焼成試料数	
	成形圧 [MPa]	温度 [°C]	時間 [min]	Ar 雰囲気 圧[atm]	円筒状 [個]	角柱状 [個]
TiN9	50	2100	60	1.2	6	30
TiN10	100	2100	60	1.2	6	30
TiN11	200	2100	60	1.2	6	30
TiN12	400	2100	60	1.2	6	30
TiN13	100	1950	60	0 ^{*1}	6	30
TiN14	100	1950	60	1.2	6	30
TiN15	100	1950	60	5.0	6	30
TiN16	100	1950	60	10.0	6	30

*1: 炉内真空度: 加熱前 1.7×10^{-4} atm(17.3mPa),
加熱中約 10^{-5} atm(約 1.0Pa) (1atm=101.3kPa)

2-3 特性測定

X 線定性分析は、円筒型試料を用いて、CuKα 線

により回折角 (2θ) = 30°~70° をスキャンし、TiN 相の生成や不純物相がないことの確認を行った。

格子定数の測定は、角柱状試験片と Si 粉末を同時測定する内部標準法により、 $2\theta=100^\circ \sim 130^\circ$ をスキャンし、TiN(422)面の CuKα 線回折角ピークより求めた。回折角の測定では、Si の(420), (531), (620) 回折面を基準に、TiN 回折面の精密測定を行った。

嵩密度は、マイクロメータやノギスを用いた全試験片の体積測定値および電子天秤を用いた質量測定値を用いて、質量/体積の計算により求めた。データのバラツキは、標準偏差値でグラフ上に表した(他のデータも同様)。

相対密度は、嵩密度/理論密度の値で示した。理論密度は結晶構造から理論的に求める X 線密度(TiN の場合、 5440kg/m^3)を基準とした。

線収縮率は、角柱状試験片の焼成前後の長手方向の長さの変化より求めた。

見掛け密度は、試料をごく細い吊り線(ワイヤ)で水中に吊るし、以下の式により求めた⁸⁾。

$$\rho = \frac{W_1}{W_1 - (W_2 - W_3)} S \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

ただし、 ρ : 見掛け密度 [kg/m^3], W_1 : 空気中での試料乾燥質量 [kg], W_2 : 水中での試料吊り下げ質量 [kg], W_3 : 空気中での吊り線の質量 [kg] である。S は水温 t °C における水の密度 [kg/m^3] であり、測定時の水温も計測した。

4 点曲げ強度(σ_{B4})は、JIS R 1601 に従い、クロスヘッドの降下速度 0.5mm/min で次式より求めた。

$$\sigma_{B4} = \frac{3P \cdot (L_1 - L_2)}{2W \cdot H^2} \quad [\text{Pa}] \quad (2)$$

但し、 P : 破断荷重 [N], L_1 : 下部支点間距離(30mm), L_2 : 上部支点間距離(10mm), W と H : 試験片の幅 [m] と高さ [m] である。

硬度 H_V はビッカース硬度計を用いて圧子荷重 9.8N で次式より測定した。

$$H_V = \frac{P}{S} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

但し、 P : 圧子荷重 [N], S : 圧痕の表面積(四角錐側面積) [m^2], d : 圧痕の対角線長さの平均値 [m] である。

ヤング率は、曲げ試験法⁹⁾を用いて、3 点曲げ試験時にひずみゲージを試験片に貼り付け、応力荷重 P とひずみ ε の直線的な関係を用いて、(4)式より求めた。

$$E_{b3} = \frac{3L(P_2 - P_1)}{2WH^2(\varepsilon_{S2} - \varepsilon_{S1})} \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

ただし、 E_{b3} : 3 点曲げ法により求めたヤング率 [Pa], P : 荷重 [N] (荷重直線部の任意の 2 点, $|P_1|$

$<|P_2|)$, L : 支持ロール間距離[m], W : 試験片の幅[m], H : 試験片の高さ[m], ϵ_s : P_1 と P_2 点に対応したひずみゲージの値 ϵ_{s1} , ϵ_{s2} である.

衝撃吸収エネルギーは、シャルピー型衝撃試験機(島津製作所製低容量型シャルピー式衝撃試験機 4J 型)を用いて角柱状試験片に衝撃を加え、(5)及び(6)式により求めた. なお、角柱状試験片は焼成したままのものを用い、試験片にノッチ加工は行っていない.

$$E_s = \frac{E}{B \cdot H} \quad [J/m^2] \quad (5)$$

$$E = WgR(\cos\theta_\beta - \cos\theta_\alpha) \quad [J] \quad (6)$$

ここで、 E_s : シャルピー衝撃値 $[J/m^2]$, E : 吸収エネルギー $[J]$, W : ハンマー質量 $[kg]$ (1.40kg), g : 重力加速度 $(9.807m/s^2)$, R : ハンマーの回転軸中心からハンマーの重心までの距離 $[m]$ (0.2739m), θ_α : ハンマーの持ち上げ角 $[^\circ]$ (60°), θ_β : ハンマーの振り上がり角 $[^\circ]$, B : 試験片の幅(厚み) $[m]$, H : 試験片の高さ $[m]$ である. 試験片の両端を支える支持間距離は、30mm 一定とした.

電気伝導度 σ は、四端子法¹⁰⁾により 0.5~2.0A の電流を流し、次式より測定した.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{I \cdot l}{V \cdot A} \quad [S/m] \quad (7)$$

但し、 V : 電圧端子間電圧降下 $[V]$, I : 測定電流 $[A]$, R : 体積抵抗 $[\Omega]$, l : 電圧端子間スパン長(20.85mm), A : 試験片断面積 $[m^2]$ である.

試料の破断面の組織は、走査型電子顕微鏡(SEM, 株式会社日立ハイテク製 SU3500 型 Oxford X-Max50EDS 付き)を用いて、電子ビーム加速電圧 20kV で 2 次電子像を観察した.

以上、測定したサンプル数は、格子定数測定と組成分析を除き 6~20 点であり、データの代表値とばらつきは、平均値と標準偏差で表した.

3. 結果と考察

3-1 密度

図 1 及び図 2 に、表 2 に示す条件下で常圧焼結して得られた純 TiN 焼結体の見掛け密度、嵩密度及び相対密度の変化を、金型成形圧と Ar 雰囲気圧をパラメータとして示す. 焼結は、金型成形圧の変化の場合 2100°C×60min 一定, Ar 雰囲気圧の変化の場合 1950°C×60min 一定である.

見掛け密度¹¹⁾は、質量を見掛け容積(固体部分の真容積部分+閉気孔の体積部分、ただし閉気孔体積部分を含まない)で割った値で、焼結が進んで閉気孔が減り、閉気孔が多くなると、見掛け密度値は低くなり嵩密度値に近づく. 嵩密度は、質量を全体積(真容積+閉気孔体積+閉気孔体積)で割った通常計測する密度である.

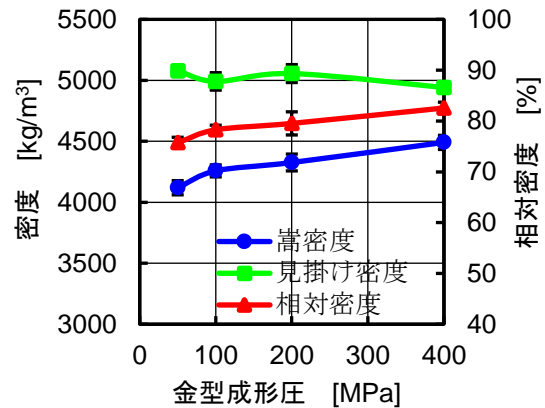


図 1 TiN 常圧焼結体の嵩密度、見掛け密度、相対密度の金型成形圧依存性 (焼結温度 2100°C, 時間 60min 一定)

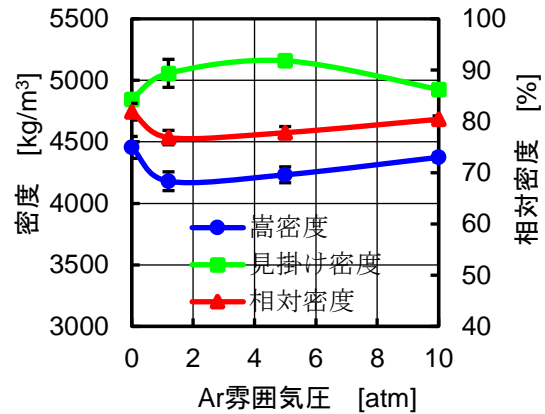


図 2 TiN 常圧焼結体の嵩密度、見掛け密度、相対密度の Ar 雰囲気圧依存性 (焼結温度 1950°C, 時間 60min 一定)

50 から 400MPa までの金型成形圧の変化に対して、嵩密度は 4119 から 4491 kg/m^3 まで高まり、相対密度も 75.7 から 82.6%まで上昇した. 金型成形圧が高い程 TiN 原料粉末相互の接触は高まるので、焼結は進み、嵩密度が向上すると考えられる. 400MPa でも、見掛け密度は嵩密度に僅か近づく程度であるため、気孔の大部分は閉気孔状態にあると推定される.

一方、Ar 雰囲気圧の変化に対して、0atm の場合は嵩密度 4455 kg/m^3 , 相対密度 81.9%と最も高い値を示した. 1.2 から 10.0atm に雰囲気圧に対しては、嵩密度は 4180 から 4375 kg/m^3 と変化し、相対密度も 76.8 から 80.4%まで向上した. 0atm の場合は、特異な変化を示している. 見掛け密度も、0 および 10.0atm の場合は嵩密度の値に近づき、閉気孔が生じて焼結が進んでいると推定される.

Ar 雰囲気圧が高いと、焼結炉内の対流が高まり、熱伝導も良くなり、焼結がかなり進むと予想していたが、嵩密度や相対密度の上昇幅は小さかった. 0atm の真空の場合は、対流は少ないと考えられるが、この場合は、対流

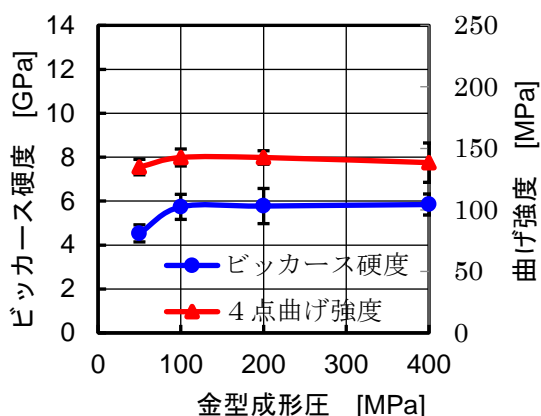


図3 TiN 常圧焼結体の硬度、曲げ強度の金型成形圧依存性

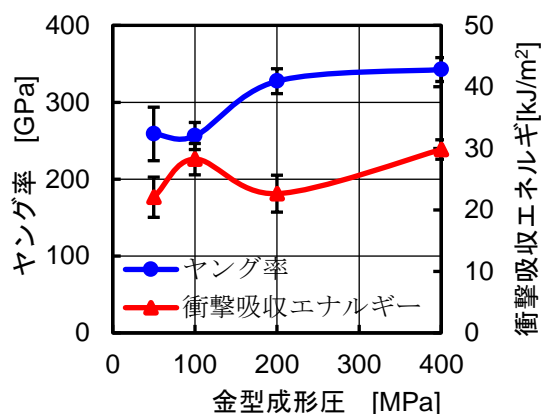


図5 TiN 常圧焼結体のヤング率、衝撃強度の金型成形圧依存性

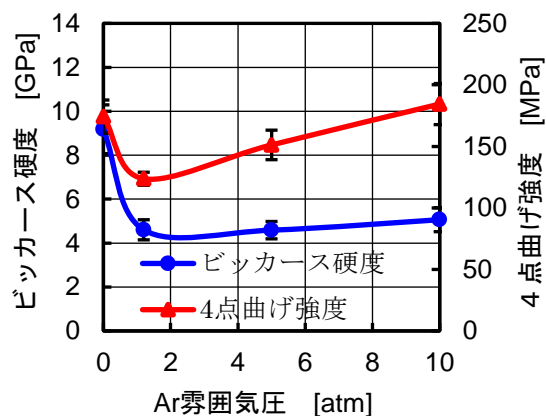


図4 TiN 常圧焼結体の硬度、曲げ強度の Ar 雰囲気気圧依存性

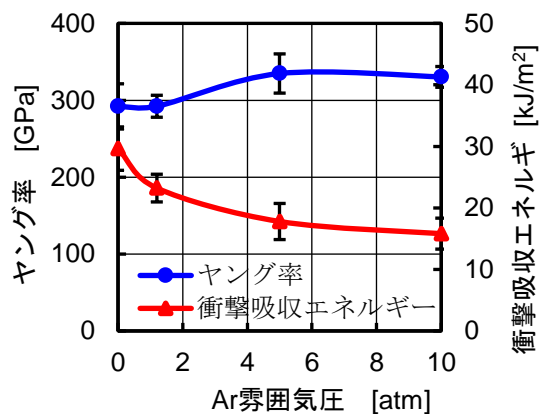


図6 TiN 常圧焼結体のヤング率、衝撃強度の Ar 雰囲気気圧依存性

でなく N/Ti の化学量論組成からのずれが生じて、格子欠陥が多くなり、焼結が進んだためと推定される。

3-2 硬度と曲げ強度

図3及び図4に、ビッカース硬度および4点曲げ強度 (σ_B) 特性を示す。

金型成形圧の変化に対して、硬度は 4.53~5.85GPa と小幅な上昇、4点曲げ強度も 135~143MPa となり、両特性とも、同じ傾向を示し、向上幅は小さかった。

Ar 雰囲気気圧の変化に対しては、0atm のとき硬度は 9.18GPa、曲げ強度は 174MPa と高い値を示した。1.2~10.0atm の場合、雰囲気気圧に比例して、硬度は 4.60~5.06GPa、曲げ強度は 124~184MPa に向上した。これらは、嵩密度や相対密度の変化に比例していると考えられる。

3-3 ヤング率及び衝撃強度

図5及び図6に、ひずみゲージを用いて3点曲げ法で計測したヤング率とシャルピー衝撃吸収エネルギー強度特性を示す。

金型成形圧の増加に対して、ヤング率は 256~343GPa

までほぼ比例して増加した。一方、シャルピー衝撃吸収エネルギー(衝撃強度)は、22.1~29.8kJ/m² に変化した。ヤング率が高いほどシャルピー衝撃吸収エネルギーは低下する傾向が見受けられる。

Ar 雰囲気気圧の増加に対しては、ヤング率の僅かな増加傾向が認められ、292~335GPa の値を示した。一方、衝撃吸収エネルギーは、反比例する傾向が見られ、29.6 から 15.8 kJ/m² まで低下した。図6のグラフを見ても、ヤング率と衝撃吸収エネルギーは、負の相関があることが認められる。

なお、構造用鋼として使用され、炭素0.2%を含むS20Cのシャルピー衝撃吸収エネルギーは約 981kJ/m² であるので、TiNの衝撃強度は、その約 1/50 程度と言える。

3-4 格子定数及び線収縮率

図7及び図8に、(422)面のCuKαX線回折ピーク角度より求めた格子定数、および、角柱状試験片の長さ方向の焼成収縮より求めた線収縮率を示す。TiNの格子定数は、0.4240nm と報告¹⁾がある。

金型成形圧の増加に対して、格子定数は 0.42420 から

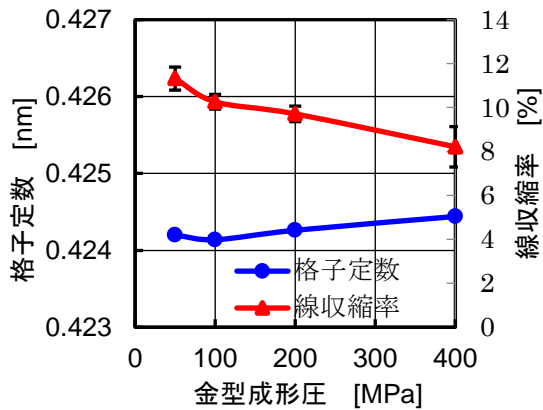


図7 TiN 常圧焼結体の格子定数、線収縮率の金型成形圧依存性

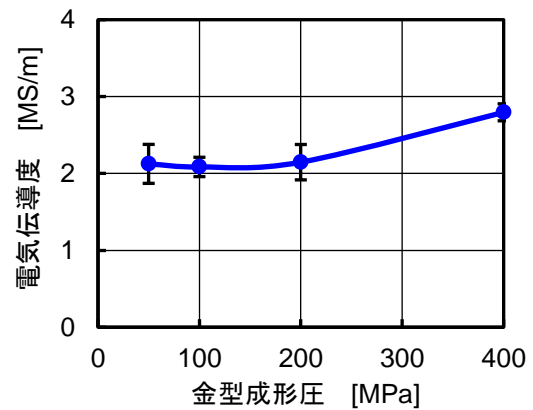


図9 TiN 常圧焼結体の電気伝導度の金型成形圧依存性

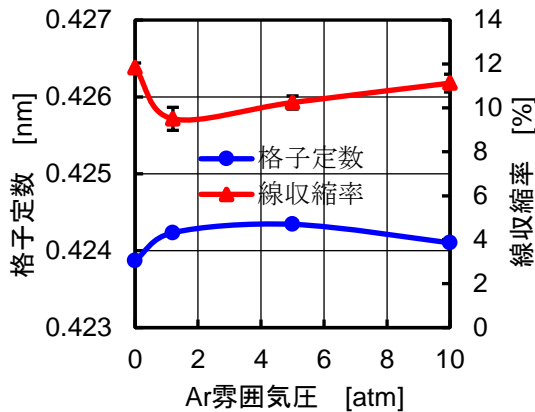


図8 TiN 常圧焼結体の格子定数、線収縮率の Ar 雰囲気圧依存性

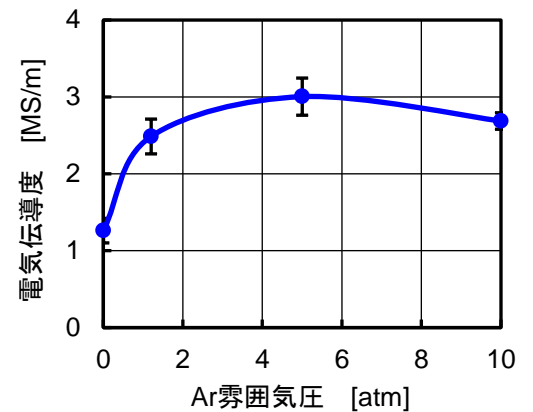


図10 TiN 常圧焼結体の電気伝導度の Ar 雰囲気圧依存性

0.4244nm まで微増、線収縮率は 11.3 から 8.2%まで低下した。

一方、Ar 雰囲気圧の増加に対しては、圧力 0 の真空の場合を除いて、格子定数は 0.42423 から 0.42410 まで微減、線収縮率は 9.5 から 11.1%まで増加した。格子定数と線収縮率の関係は、同一結晶構造であれば、線収縮率が大きいほど格子定数のサイズは小さくなると考えられ、すなわち、反比例の関係になると言え、本実験結果もその関係を示している。

圧力 0 の真空の場合、格子定数は最小の 0.42387nm、線収縮率は最大の 11.8%を示した。この点は、全体の傾向から外れた特異点となり、N 原子が格子から抜けて、格子定数が低下した可能性が考えられる。

3-5 電気伝導度

図 9 及び図 10 に、電気伝導度の変化を示す。電気伝導度は、金型成形圧の変化に対して 2.08 ~ 2.80MS/m を示し、成形圧にほぼ比例して増加した。Ar 雰囲気圧の変化に対しては 1.26 ~ 3.00 MS/m の範囲で変化し、圧力 0 の真空時の値が極端に小さかった。純 Ti 金

属の電気伝導度は 1.82MS/m であるが、真空時はこの値よりも低い値を示した。真空時は結晶構造の規則性が乱れ、電子の流れが格子原子と衝突して流れにくくなったことが原因と推定される。

3-6 SEM 観察組織

図 11 に、焼結した試料の破面の SEM 組織を示す。図中の TiN9 ~ TiN12 は、焼結温度 2100°C、焼結時間 60min、Ar 雰囲気圧 1.2atm 一定のもと、金型成形圧を 50 ~ 400MPa まで変化した場合の組織変化を示す。また、TiN13 ~ TiN16 は、焼結温度 1950°C、焼結時間 60min、金型成形圧 100MPa 一定のもと、Ar 雰囲気圧を 0(真空) から 10.0atm(雰囲気気加圧)まで変化した場合の組織変化を示す。

TiN9 から TiN12 の金型成形圧の増加に対し、SEM 組織上の変化は少なかった。若干の結晶粒成長が認められるが、気孔量の変化も少ない。また、TiN9 のみ結晶粒の表面状態が異なるように見受けられるが、その理由も特に見当たらない。以上のことから、TiN の焼結の場合、

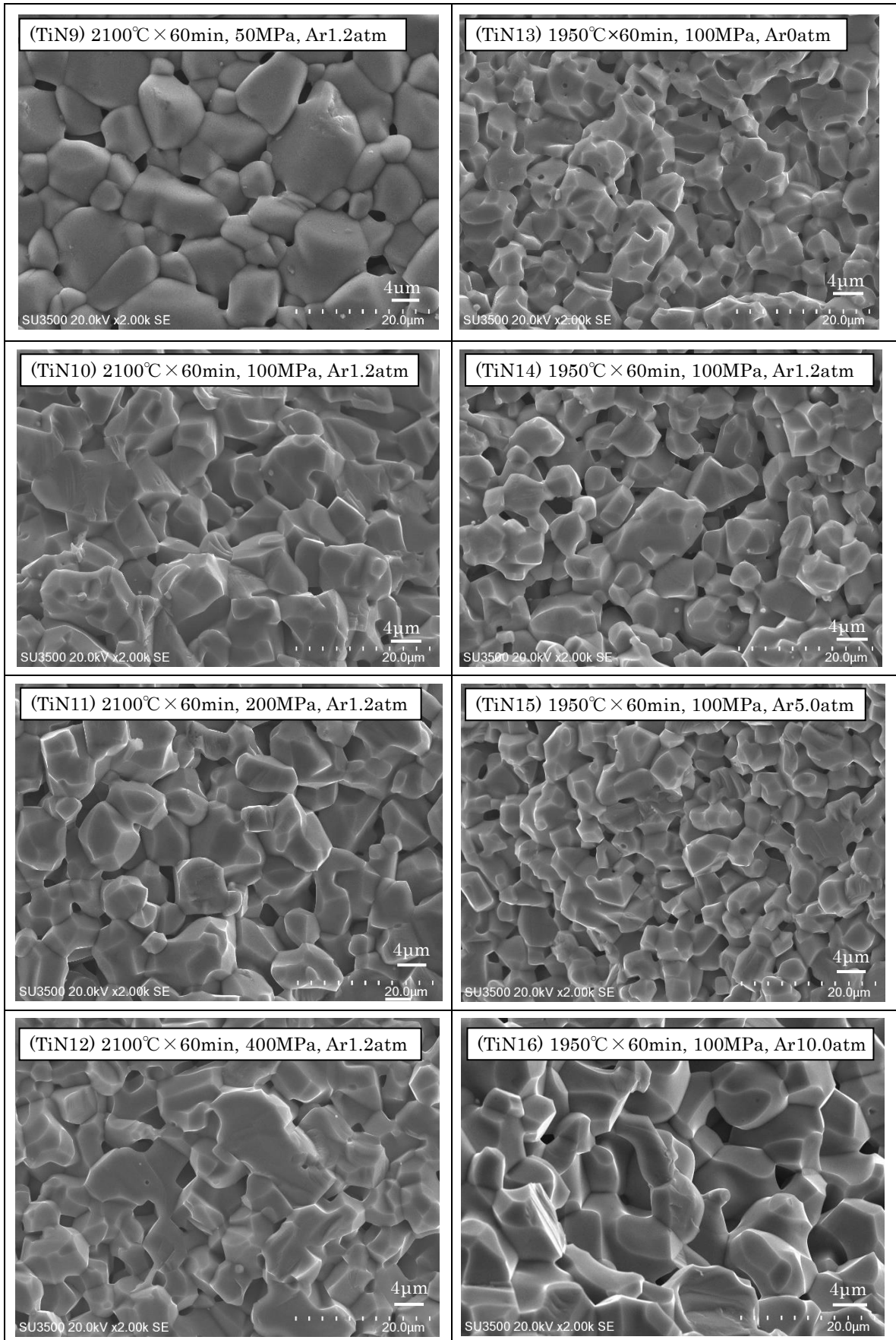


図 11 TiN 常圧焼結体の破面の SEM 組織 金型成形圧の依存性 : TiN9~TiN12, Ar 雰囲気圧の依存性 : TiN13~TiN16

金型成形圧を高くしても、組織上、特性上、僅かな向上にとどまり、金型成形圧を高めることは、焼結促進に効果的ではないことが分かる。100MPa 程度で十分である。

TiN13 から TiN16 の Ar 雰囲気圧の増加に対し、SEM 組織上の変化も比較的少なかった。結晶粒の成長は、TiN16 の 10.0atm の場合のみ認められる。TiN13 の 0 atm の場合、他の試料とは異なる傾向を示し、特異な特性を示すことが多いが、組織上の変化は認められない。気孔量も大きく変わっていない。TiN の焼結を行う場合、真空での焼結は特性の向上に結びつく場合もあるが、加圧雰囲気で行うメリットは小さいと言える。

4. 総括

純 TiN セラミックスについて、形状の制約を受けない常圧焼結法で作製したとき、どの位の機械的強度や電気伝導度を示すか実験的に調査した。今回の実験は、粉末を 50, 100, 200, 400MPa の 4 条件で金型成形後、高純度 Ar ガス 1.2atm 雰囲気中、焼結温度 2100°C、焼結時間 60min 一定に保ちながら焼結した場合、および、焼結温度 1950°C 焼結時間 60min 一定に保ちながら、Ar 雰囲気圧を 0, 1.2, 5.0, 10.0atm の 4 条件の場合について行い、それぞれのパラメータの特性依存性を調べた。

- (1) 50~400MPa の金型成形圧の増加に対し、相対密度は 75.7~82.6%まで向上した。
- (2) 金型成形圧に対し、機械的強度は、ビッカース硬度 4.53~5.85GPa, 4 点曲げ強度 135~143MPa, ヤング率 256~343GPa, シャルピー衝撃強度 22.1~29.8kJ/m², 線収縮率 8.2~11.3%を示した。電気伝導度は 2.08~2.80MS/mであった。
- (3) 金型成形圧を増加しても、TiN の場合、機械的および電気的特性の向上は小さく、100MPa 程度の成形圧で十分である。
- (4) Ar 雰囲気圧 0~10.0atm の変化に対し、相対密度は 76.8~81.9%に変化した。
- (5) Ar 雰囲気圧に対し、機械的強度は、ビッカース硬度 4.59~9.18GPa, 4 点曲げ強度 124~184MPa, ヤング率 292~335GPa, シャルピー衝撃強度 15.8~29.6 kJ/m², 線収縮率 9.5~11.8%を示した。電気伝導度は 1.26~3.00MS/mであった。
- (6) Ar 雰囲気圧に対し、加圧雰囲気(5.0~10.0atm)の場合、特性の向上幅は小さく、常圧(1.2atm)雰囲気下の焼結で十分である。
- (7) 真空焼結の場合、相対密度、硬度、曲げ強度、衝撃強度、線収縮率は、雰囲気圧変化の延長上に乗らない特異

な高い特性を示した。

参考文献

- 1) 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.631-644, 技報堂出版(1987.4)
- 2) L.E. Toth: “Transition metal Carbides and Nitrides”, pp.1-262, Academic Press (1971)
- 3) Helen E. Rebenne, Deepak G. Bhat: “Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance”, Surface and Coatings Technology, Vol.63, Issues 1-2, pp.1-13(1994.1)
- 4) Shanyong Zhang, Weiguang Zhu: “TiN coating of tool steels: a review”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.39, Issues 1-2, pp.165-177(1993.10)
- 5) O.J. Akinribide, B.A. Obadele, S.O. Akinwamide, H. Bilal, O.O. Ajibola, O.O. Ayeleru, S.P. Ringer, P.A. Olubambi: “Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: Processing techniques and mechanical properties: A review”, Ceramics International, Vol.45, No.17, Part A, pp.21077-21090(2019.12)
- 6) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一: ホットプレス法による窒化チタンセラミックスの強度及び電気的特性. 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.99, No.4, pp.286-291(1991.4)
- 7) 堀口勝三, 森山実: 常圧焼結純 TiN セラミックスの機械的及び電気的特性—焼結温度と焼結時間の影響—. 長野工業高等専門学校紀要, 第 57 号, 1-1(2023.6)
- 8) 東京工業大学工学部金属工学科・有機材料工学科・無機材料工学科:「セラミックス基礎講座 2 材料科学実験」, pp.131-144, 内田老鶴圃(1988.9)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) 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.138-144, コロナ社(2005.1)