

粒成長が窒化ケイ素の熱伝導率に及ぼす影響

広崎尚登・岡本裕介・安藤元英・宗像文男・秋宗淑雄

日産自動車(株)材料研究所, 237 神奈川県横浜須賀市夏島町 1

Effect of Grain Growth on the Thermal Conductivity of Silicon Nitride

Naoto HIROSAKI, Yusuke OKAMOTO, Motohide ANDO, Fumio MUNAKATA and Yoshio AKIMUNE

Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 237

Thermal conductivity of sintered silicon nitride has been improved by grain growth of β -Si₃N₄. β -Si₃N₄ containing 0.5 mol% Y₂O₃ and 0.5 mol% Nd₂O₃ was gas-pressure sintered at 1973 to 2473 K and the microstructures and the thermal conductivities were investigated. The materials sintered at temperatures higher than 2173 K had a microstructure of "in-situ composite" with smaller β -Si₃N₄ matrix grains and a small amount of elongated β -Si₃N₄ grains. The grain size increased with increasing sintering temperature. Room temperature thermal conductivity increased with increasing sintering temperature; 122 W·m⁻¹·K⁻¹ was produced by sintering at 2473 K—this value was about two times higher than the values reported up to this time. Higher thermal conductivities were established by growth of Si₃N₄ grains and decrease in the amount of two-grain junctions.

[Received July 12, 1995; Accepted September 14, 1995]

Key-words : β -Si₃N₄, Thermal conductivity, Microstructure, Grain growth, Thermal diffusivity, Specific heat

1. はじめに

窒化ケイ素質焼結体を高温の機械部品に使用する場合、機械特性に加えて比熱容量、熱膨張率、熱伝導率などの熱特性も重要な物性である。例えば、断熱エンジン用の材料としては低い熱伝導率が要求され、耐熱衝撃性が要求される部位には高い熱伝導率が求められる。また、自動車エンジンなどの機械部品に適用する場合には、金属に近い熱膨張率や熱伝導率が要求されることが多い。これは、セラミックスの適用では従来は金属材料が使われていたものをセラミックスに置き換えることが多いため、材料の物性が金属とセラミックスとで大きく異なると熱応力の発生や、エンジンの冷却特性の低下が問題となるためである。

Si₃N₄の熱伝導特性は、Hirai¹⁾、Ziegler²⁾、林³⁾、渡利⁴⁾が測定し、室温で20~70 W·m⁻¹·K⁻¹の値が報告されている。Si₃N₄は電気絶縁材料であるので、フォノンにより熱が運ばれる。フォノンは格子の乱れ、粒界相や気孔により散乱されるので、Si₃N₄の熱伝導率は、結晶構造(α 型か β 型か)^{1),3)}、焼結助剤の種類⁴⁾、結晶粒内への固溶^{5)~7)}などの影響を受ける。Slack⁸⁾は、Debye温度(Θ_D)以上の温度での物質本来の熱伝導率(κ)は、

$$\kappa = B \bar{M} \delta \Theta_D^3 / T \gamma^2 \quad (1)$$

で表されることを示し、熱伝導率が高いセラミックスの条件として、(1)結晶中の原子量が小さい、(2)原子間結合力が強い(Θ_D が高い)、(3)結晶構造が単純である、(4)非調和性が小さい(γ が小さい)、を挙げている。ここで、 B は定数、 \bar{M} は結晶中の平均原子量、 δ は平均原子体積の1/3乗、 γ はグリュナイゼン定数であり、代表的な高熱伝導セラミックスであるダイヤモンド、SiC等はこれらの条件を満たしている。Si₃N₄の熱物性パラメータ⁹⁾は、 $\delta=0.2183$ nm, $\bar{M}=20.04$ g, $\Theta_D=1160$ K, $\gamma=0.72$ であり、

高熱伝導物質($\kappa=490$ W·m⁻¹·K⁻¹)であるSiCのパラメータ⁸⁾、 $\delta=0.218$ nm, $\bar{M}=20.05$ g, $\Theta_D=1080$ K, $\gamma=0.9$ と比較して大差はない。一方、Si₃N₄はSiCに比べて結晶構造は複雑である。結晶構造の複雑さを除いて、Si₃N₄はほかの高熱伝導セラミックスと同様に高熱伝導率の要件を満たしており、従来の焼結体の報告値が低いのは、物質本来の熱伝導率の値が低いのではなく、粒界相の存在や粒内の固溶などのフォノン-不純物散乱による熱伝導率の低下の影響が大きいと推定される。したがって、製造プロセスの改良により散乱要因となる不純物を低減させれば、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率は一層向上すると期待される。

著者らのグループは、 β -Si₃N₄を出発原料としてガス圧焼結法により高温で焼成すると、原料中の大きな粒子が選択的に粒成長して、微細な β -Si₃N₄マトリックスと β -Si₃N₄の柱状粗大粒子とからなる自己複合化組織が得られることを示した¹⁰⁾。この手法では、焼成温度や時間などのプロセス条件を制御することにより、粗大粒子の長さを数 μ mから数百 μ mの範囲で変化させることができる。粗大粒子は β -Si₃N₄の単結晶であるので粗大粒子の熱伝導率は物質本来の値に近付くと考えられ、自己複合化窒化ケイ素で粒成長を促進することにより熱伝導率が向上することが期待される。そこで本研究では、焼成温度を変えることによりSi₃N₄の粒成長の程度を制御し、微構造(粒成長)と熱伝導率の関係を調べた。焼結体の製造に当たっては、原料粉末の選定、助剤の種類と量、焼結条件等は極力熱伝導率が向上すると考えられる条件を選んだ。すなわち、高純度の原料粉末を用い、粒内に固溶することがないY₂O₃-Nd₂O₃系の助剤を用いたうえで添加量を極力低減し、Si₃N₄が分解することなく2473 Kまでの高温で焼成可能なように高圧のN₂ガスを用いたガス圧焼結法を採用した。

2. 実験方法

出発原料は、 β 型の Si_3N_4 粉末（電気化学工業製，SN-P21FC）と焼結助剤として Y_2O_3 及び Nd_2O_3 （信越化学工業製）を使用した。 Si_3N_4 原料粉末は表 1 に示すように、 α 化率が 5 % と低いことを除けば、通常の焼結用の α - Si_3N_4 と同様に高純度で微細な粉末である。 Si_3N_4 粉末に Y_2O_3 を 0.5 mol% と Nd_2O_3 を 0.5 mol% 添加して、エタノールを添加した湿式ボールミルにより 94h 混合を行った。この助剤は、 Si_3N_4 粒内に固溶せずすべて粒界相中に残留する組成であり、添加量は Si_3N_4 の緻密化が可能な最低の量である¹¹⁾。混合粉末を乾燥して 20 MPa の圧力で金型成形の後、200 MPa でラバープレスをして、直径 13 mm、高さ 4 mm の円盤状の成形体を得た。焼結は黒鉛抵抗加熱式の炉を用いガス圧焼結法により行った。試料を反応焼結窒化ケイ素製のるつぽに入れ、1973 K 及び 2073 K の焼成では 1 MPa の窒素ガス圧下で、2173 K の焼成では 10 MPa の窒素ガス圧下で、2273 K 及び 2473 K の焼成では 30 MPa の窒素ガス圧下で 4h 保持することにより焼成した。焼成温度によって窒素ガス圧力が異なるのは、 Si_3N_4 の熱分解を抑えるのに高温ほど高い窒素圧力が必要なためである。以下、これらの焼結体を SN1 (1973 K 焼結)、SN2 (2073 K 焼結)、SN3 (2173 K 焼結)、SN4 (2273 K 焼結)、SN5 (2473 K 焼結) と呼ぶ。焼成後に焼結体のかさ密度を水中のアルキメデス法により測定した。

プラズマエッチング処理を施した焼結体の微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。焼結体から試験片を切り出して一面を研磨により鏡面に仕上げ、7.8% の O_2 を含む CF_4 ガス（圧力 100 Pa）中で 40 W の出力でプラズマを発生させて 2 min プラズマエッチング処理を施した。この後、微構造を SEM により 400 倍、2000 倍の倍率で観察し、SEM 写真上（二次元断面）の Si_3N_4 粒子の直径、長さ、断面積を画像処理装置を用いて測定し、データ処理により焼結体の粒径分布を求めた¹²⁾。

焼結体を直径 10 mm、高さ 1 mm の円盤状に研削加工し、レーザーフラッシュ法 (JIS R1611 に準拠) により熱拡散率と比熱容量を測定した。測定装置はルビーレーザーを熱源とした理学電機製 LF/TCM-8501B 型を用いた。熱拡散率の測定では、試料の表面に黒鉛被膜を形成した後、300 K から 1700 K の所定の温度に保って真空中でレーザーパルス照射して、反対面の温度変化を赤外線温度検出器で測定し、対数法により熱拡散率を求めた。比熱容量

の測定では、試料の表面に黒鉛被膜を形成した後、300 K から 1300 K の所定の温度に保って大気中でレーザーパルス照射し、反対面の温度変化を Pt-PtRh13% の熱電対を用いて測定し、ニッケルを標準試料として求めた。測定はそれぞれの焼成条件に対して 3 点の試料について各 3 回の測定を行い、平均値を用いた。熱拡散率 (α)、比熱容量 (c)、及びアルキメデス法で求めた密度 (ρ) のデータを用いて熱伝導率 (κ) を

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot \rho \quad (2)$$

により計算した。

3. 結果

図 1 に Si_3N_4 に 0.5 mol% Y_2O_3 と 0.5 mol% Nd_2O_3 を添加して、1973 K から 2473 K でガス圧焼結した焼結体の密度を示す。1973 K (SN1) 及び 2073 K (SN2) の焼成では、緻密化が不十分であり密度が低かった。2173 K (SN3)、2273 K (SN4)、2473 K (SN5) の焼成では、焼結体の密度は、それぞれ 3.11、3.17、3.16 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、理論密度 (3.20 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) から考えて十分に緻密な焼結体であった。 Y_2O_3 - Nd_2O_3 系の焼結助剤は通常 Si_3N_4 の焼結助剤として用いられる Y_2O_3 - Al_2O_3 等と比べて高融点であり、緻密化に高温が必要なのが特徴である。

図 2 に SN3、SN4、SN5 の焼結体の微構造を示す。いずれの焼結体も直径 1 μm 程度の微細なマトリックス粒子と長さ 10 μm 以上に達する高アスペクト比の粗大柱状粒子とからなる自己複合化組織が観察された。自己複合化組織は、1 μm 以下から数十 μm の幅広い粒度分布を持つため、組織の定量化には複数の倍率で組織を観察する必要がある¹²⁾。低倍率 (400 倍) の写真は粗大柱状粒子、高倍率 (2000 倍) の写真はマトリックス粒子の観察に適している。図 3 に、高倍率及び低倍率の 2 種類の SEM 写真を画像処理して得られた焼結体中の Si_3N_4 粒子の粒径分布を示す。ここで横軸は SEM 写真上での各粒子の最小径であり、縦軸はその粒子の占める面積%、焼結体中の体積%に相当する¹²⁾。図より、SN3 及び SN4 は同程度の粒度分布であるが、SN5 では粒成長が進んでいるのが確認された。特に 4 μm 以上の粒径の割合が増加しており、図 2 (C) で粗大粒子の割合が増加したことを反映している。また、SEM 写真上に 50 μm の長さの直線をランダムに引き (各条件、10 本)、直線が横切る粒子の数より平均粒径を

Table 1. Properties of Raw Silicon Nitride Powder

α -phase content (mass%)	5
Fe impurity (mass%)	0.0016
C impurity (mass%)	0.12
O impurity (mass%)	0.73
Average particle size (μm)	0.5
BET specific surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	9.6

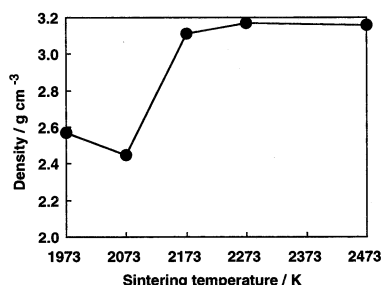


Fig. 1. Density of Si_3N_4 sintered at 1973 to 2473 K.

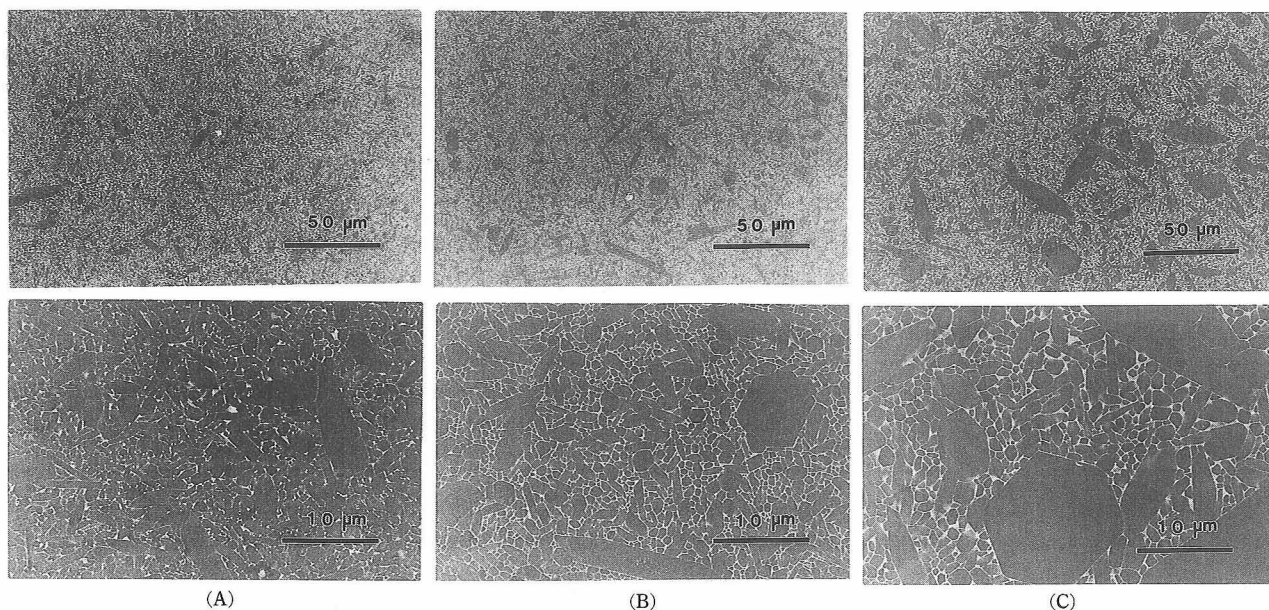


Fig. 2. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 sintered at (A) 2173 K (SN3), (B) 2273 K (SN4) and (C) 2473 K (SN5).

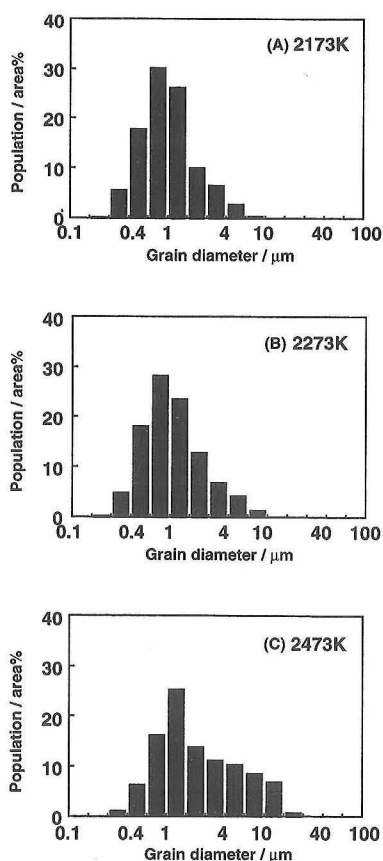


Fig. 3. Grain size distribution of Si_3N_4 sintered at (A) 2173 K (SN3), (B) 2273 K (SN4) and (C) 2473 K (SN5).

求めたところ、SN3、SN4、SN5の平均粒径はそれぞれ、1.42、1.46、2.08 μm であった。なお、SN1及びSN2の焼結体は気孔が多く観察され、粗大粒子は観察されなかった。

図4にレーザーフラッシュ法で測定した室温の熱拡散率

を示す。SN1及びSN2では、 $0.25 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の低い値であったものが、SN3では $0.45 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ に上昇し、更に焼成温度が高くなると緩やかに上昇した。レーザーフラッシュ法で測定した室温の比熱容量は、SN1からSN5の焼結体についてそれぞれ、680、700、690、670、690 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、焼成温度が変わってもほとんど変化しなかった。図5に熱拡散率及び比熱容量のデータから求めた室温の熱伝導率を示す。熱伝導率の焼成温度依存性は熱拡散率と同様の傾向を示し、SN1及びSN2では $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度であったものが、2173 K以上の焼成

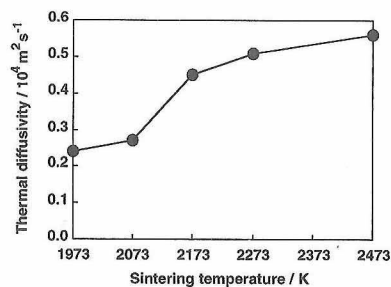


Fig. 4. Thermal diffusivity of Si_3N_4 sintered at 1973 to 2473 K.

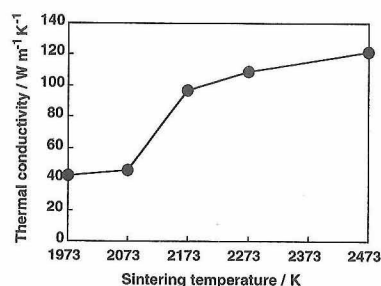


Fig. 5. Thermal conductivity of Si_3N_4 sintered at 1973 to 2473 K.

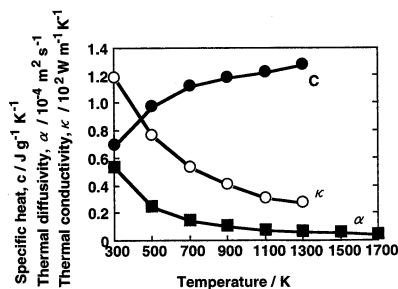


Fig. 6. Specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity of SN5 measured at 300 to 1700 K.

では高い熱伝導率が得られた。

図6にSN5の熱拡散率、比熱容量、熱伝導率の温度依存性を示す。熱拡散率は、室温で $0.56 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であったものが温度が上昇するに従って低下し、1700 Kでは $0.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の値となった。比熱容量は、室温で $690 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であったものが温度が上昇するに従って上昇し、1300 Kでは $1280 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の値となった。これらの値から計算される熱伝導率は、室温で $122 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であったものが温度と共に低下し、1300 Kでは $28.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となった。

4. 考 察

フォノンによる熱伝導率(κ)は、

$$\kappa = \frac{1}{3} c \cdot v \cdot l \quad (3)$$

で表される。ここで、 c は定圧比熱容量、 v はフォノンの群速度、 l はフォノンの平均自由行程であり、熱伝導率を高くするには、右辺の三つの項を高くすればよい。比熱容量は物質固有の値であり、フォノンの群速度は厳密には波数によって変わるものの、分散関係を直線近似すれば一定とみなせる。このように、比熱容量と群速度は物質固有の値であり物質が異なれば変わるが、同一物質では大きな変化はない。一方、平均自由行程の大きさは物質の種類によって変わるほかに、不純物や格子の不整合等によって変化し、セラミックスの製造プロセスにより大きく変化する因子である。平均自由行程はフォノンの散乱によって決まり、フォノン散乱にはフォノン-フォノン散乱とフォノン-不純物散乱がある。フォノン-フォノン散乱は、フォノン同士の相互作用によるフォノンの反転過程が原因であり、デバイ温度に比べて高い温度では主な散乱機構となる。一方、低温になるとフォノン同士が衝突する確率は減少し、フォノンと不純物(粒界、表面、固溶など)との相互作用による散乱が主となる。

図6の Si_3N_4 の熱物性の温度依存性の実験では、300 Kから1300 Kの温度範囲で、比熱容量は上昇し熱拡散率と熱伝導率は低下していた。この温度範囲で、温度が高くなるに従って比熱容量が上昇するのは、 Si_3N_4 のデバイ温度が1160 K⁹⁾と高いためである。一方、熱拡散率及び熱伝導率が温度が高くなるに従って低下するのは、温度がデバイ

温度に近づくに従って、フォノン-フォノン散乱の割合が増えてくるためである。温度上昇における熱伝導率の低下の割合が大きいことは、室温付近において本材料ではフォノン-不純物散乱の割合が少ないことを示している。

粒成長が熱伝導率に及ぼす影響を窒化ケイ素粒内と粒界相とに分けて考察する。 β 型窒化ケイ素の焼結及び粒成長は、原料粉末中の細かい粒子が液相に溶解して液相中を拡散した後、大きな粒子の表面に析出することにより進行する。原料粉末中には不純物含有や粉砕による残留応力等による欠陥が含まれているが、これらの欠陥は液相を介した物質移動中に除去されるため、成長粒子は原料粉末と比べてフォノン散乱の原因となる点欠陥が少ないと考えられる。したがって、窒化ケイ素粒内の熱伝導率は粒成長により増加すると考えられる。

次に、焼結体中の粒界相が熱伝導率に及ぼす影響を考察する。酸化物焼結助剤を添加した Si_3N_4 を焼結すると、助剤成分は焼結後に粒界相を形成する。この粒界相は多くの場合アモルファスであるため結晶である Si_3N_4 に比べて熱伝導率は低い。 Si_3N_4 の粒界相組成の熱伝導率の値は不明であるが、室温における SiO_2 ガラスの熱伝導率は約 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、ほかの多くのガラスも $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度であることから^{13),15)}、 Si_3N_4 の数十分の一程度の値であると推測される。窒化ケイ素質焼結体は低熱伝導率の粒界相を含む微構造であるため、その熱伝導率は Si_3N_4 粒子と粒界相とからなる複合材料として取り扱われている⁴⁾。

二相からなる混合物の合成熱伝導率は、それぞれの相の熱伝導率及び量のほかに、二相の分散形態によっても異なり、(1)二相が平行相として交互に並んでいる場合(直列及び並列)、(2)連続したマトリックス中に不連続相が分散している場合、について解かれている¹⁴⁾。連続したマトリックス中に不連続相が分散しているときの合成熱伝導率(κ_m)は、

$$\kappa_m = \kappa_c \frac{1 + 2\chi - 2V_d(\chi - 1)}{1 + 2\chi + V_d(\chi - 1)} \quad (4)$$

で表される。ここで、 κ_c :連続相の熱伝導率、 χ :連続相と分散相(κ_d)の熱伝導率の比(κ_c/κ_d)、 V_d :分散相の体積分率である。なお、 $\kappa_d < \kappa_c$ の場合、

$$\kappa_m = \kappa_c \frac{1 - V_d}{1 + 1/2 V_d} \quad (5)$$

となる。

焼結体が緻密でない場合、(5)式で気孔を熱伝導率がゼロの分散相とみなすことができる¹⁴⁾。SN1及びSN2の相対密度はそれぞれ80%及び76%であるので、(5)式によれば熱伝導率は緻密なものの73%及び68%に低下する。図4で2173 Kの焼成で熱伝導率が急激に増加するのは、緻密化の進行による気孔の減少によるものと考えられる。

緻密な焼結体の場合、少量の低熱伝導のガラス相と多量の高熱伝導の Si_3N_4 からなる複合材料のモデルとして取り扱うことができるが、ガラス相の分散形態によって熱伝導率は大きく異なる。 Si_3N_4 の粒界相は、二個の Si_3N_4 に挟まれた個所(二粒子粒界)では約1 nmの厚さの薄いフィ

ルムとして存在しており、三個以上の Si_3N_4 粒子に挟まれた個所（多粒子粒界）では数百 nm から数 μm の塊として存在している¹⁶⁾。多粒子粒界と二粒子粒界とでは形態が異なるため熱伝導に及ぼす影響は異なると考えられる。多粒子粒界は三個の粒子間のポケットとして存在しており、 Si_3N_4 多結晶の連続相中に少量の低熱伝導相が分散したモデル（(5)式）が適していると考えられる。一方、二粒子粒界は粒子間に挟まれた薄いフィルムとして存在しており、形状から考えると球状に分散したモデルよりは平行板直列モデルの方が近いと推定される。球状分散モデルと平行板直列モデルを比較すると、粒界相の量が増えたとき球状分散モデルでは合成熱伝導率がわずかに減少するのに対し、平行板直列モデルでは急激に減少する¹⁴⁾。粒界相の総量が一定と仮定すると高温焼成により粒成長が進行すると二粒子粒界の体積割合は減少し、多粒子粒界の体積割合は増加する。焼結体の熱伝導率は二粒子粒界の減少により向上し多粒子粒界の増加により低下するが、二粒子粒界の方が体積割合の変化に敏感であるので、全体としては粒成長によって熱伝導率は向上すると考えられる。すなわち、窒化ケイ素焼結体においては粒界相の総量は一定でも、粒成長によって二粒子粒界の量が減り多粒子粒界の量が増えると熱伝導率が向上する。焼結体の熱伝導率に及ぼす粒内と粒界相の寄与の定量的評価には今後の詳細な研究が必要であるが、自己複合化窒化ケイ素の粒径が数 μm ～数百 μm であり、セラミックスの室温におけるフォノンの平均自由行程が数 nm～数百 nm であること¹⁷⁾から考えて、窒化ケイ素粒内の効果が大きいと推察される。

Si_3N_4 の焼結助剤として、しばしば Al_2O_3 が用いられるが、 Al_2O_3 の一部はサイアロンとして Si_3N_4 粒子中に固溶する。固溶が起こると結晶の構造が乱れてフォノン散乱の原因となって熱伝導率が低下する^{4),7)}。したがって、高熱伝導窒化ケイ素焼結体をめざすためには、原料粉末中及び助剤成分として極力 Al 含有量を低減することが必要である。本実験では、高純度の出発原料を用い、焼結助剤として Al を含まない系を用いているので、Al の固溶は少ないと考えられる。このことも、本実験で得られた焼結体の熱伝導率が従来報告されている Si_3N_4 の熱伝導率より高かった原因の一つであると考えられる。

5. ま と め

窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率を向上させることを目的として、粒成長が熱伝導率に及ぼす影響を調べた。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 原料に 0.5 mol% の Y_2O_3 と 0.5 mol% の Nd_2O_3 を添加して

1700～2473 K でガス圧焼結したところ、2173 K 以上の焼成で微細な $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ マトリックスと $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の柱状粗大粒子とからなる自己複合化組織が得られた。自己複合化組織を持つ材料では熱伝導が向上し、2473 K の焼成で $122 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の値を得た。これは従来の報告 ($20 \sim 70 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) と比べて著しく高い値である。粒成長による粒内の高純度化と二粒子粒界の減少により熱伝導率が向上したと考察した。300～1300 K で、比熱容量は上昇し熱拡散率と熱伝導率は低下した。温度上昇における熱伝導率の低下の割合が大きいことは、本材料におけるフォノン-不純物散乱の割合が少ないことを示している。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。

文 献

- 1) T. Hirai, S. Hayashi and K. Niihara, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1126-30 (1978).
- 2) G. Ziegler, "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. by F. L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1983) pp. 565-88.
- 3) 林 國郎, 辻本真司, 西川友三, 今村保男, 窯協, **94**, 595-600 (1986).
- 4) 渡利広司, 関 喜幸, 石崎幸三, セラミックス論文誌, **97**, 56-62 (1989).
- 5) F. F. Lange, H. J. Siebeneck and D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 454-55 (1976).
- 6) M. Kuriyama, Y. Inomata, T. Kijima and Y. Hasegawa, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1119-22 (1978).
- 7) M. Mitomo, N. Hirotsaki and T. Mitsuhashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 915-16 (1984).
- 8) G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321-35 (1973).
- 9) G. A. Slack and I. C. Huseby, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6817-22 (1982).
- 10) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友 護, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 826-29 (1992).
- 11) N. Hirotsaki and A. Okada, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 673-75 (1989).
- 12) 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友 護, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1239-43 (1993).
- 13) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics, 2nd ed.", Wiley, New York (1976) p. 626.
- 14) J. E. Parrott and A. D. Stuckes, "Thermal Conductivity of Solids", Pion, London (1975) pp. 129-33.
- 15) D. Gerlich and G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 433-36 (1985).
- 16) 広崎尚登, 井上靖秀, 秋宗淑雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 720-24 (1992).
- 17) 中村哲朗, "セラミックスと熱", 技報堂出版 (1985) p. 74, 79.