

窒化アルミニウム粒子の耐水性におよぼす機械的処理による グラフェン被覆の影響

山崎 理子¹, 多々見 純一^{2*}, 飯島 志行²

Effect of Graphene Coating by Mechanical Treatment on Water Resistance of Aluminum Nitride Particles

Riko Yamazaki¹, Junichi Tatami^{2*} and Motoyuki Iijima²

Received 6 November 2023; Accepted 21 December 2023

In order to give water resistance to aluminum nitride particles for preparation of ceramics using aqueous slurry, graphene coating by mechanical treatment on the particles was investigated. Graphene coating was observed on the surface of the fine aluminum nitride particles which was obtained by mechanical treatment of mixed powder of graphene and aluminum nitride in a compression and shear field. The graphene-coated aluminum nitride particles showed excellent water resistance, since the pH value of the aqueous suspension did not change and aluminum hydroxide was not detected even after stirring for long time. The relative density of the aluminum nitride ceramics obtained with the composite particles was high, and their secondary phase was also found to be yttrium aluminate having less oxygen than those prepared without graphene coating, due to suppressed hydrolysis.

Keywords: Aluminum nitride, Aqueous slurry, Graphene, Mechanical treatment.

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は高い熱伝導性, 電気絶縁性およびシリコンに近い熱膨張係数といった優れた物理的性質を持つ。そのため, AlN セラミックスは放熱基板や半導体製造装置として利用されている[1–7]。AlN は水と容易に反応してアンモニアが発生するため, セラミックスの製造工程に含まれる湿式混合において, 分散媒として一般にエタノールやトルエンなどの非水系溶媒が用いられる。しかし, 非水系溶媒の使用は環境負荷や毒性の観点から問題となっていることから, AlN の加水分解を抑制した水を分散媒とするスラリーの調製が求められている。安定な水系スラリーが調製できれば, おもに水を用いて行われてきた凍結乾燥造粒法やフリーズキャス

ティングを利用した AlN セラミックスの作製も可能になるはずである。特に, 凍結乾燥造粒法で得られる顆粒は, 均質, 球形, かつ低強度であることから, これを乾式成形に用いることで従来の造粒法と比較して欠陥の少ない焼結体の作製が可能であることが報告されており[8–10], AlN セラミックスの新たな機能創出に繋がることも期待できる。

これまでも水系の AlN スラリーを調製するために, 粒子表面をコーティングすることで加水分解を抑制する手法が考案されてきた。しかし, アルミナ[2]やシリカ[3]によるコーティングは, コーティング材を後のプロセスで除去することができず, 残存したコーティング材は焼結時の緻密化を阻害したり, AlN 粒子に固溶することで焼結体の機能を低下させたりする恐れがある。また, 疎水性の長鎖有機物[5,11]でコーティングした場合には, 分散性改善のために親水性の物質を共添加すると泡が発生することが報告されており, 緻密な焼結体作製には適さない[6]。リン酸[7]の添加による耐水性付与も検討されているが, 高温でリン酸と AlN が反応して生成した Al_2O_3 が AlN 中に固溶するために熱伝導率は低く, 同時に生成する PN により電気炉が汚染する可能性が考えられる[12]。したがって, これまでの加水分解抑制手法は, AlN の優れた機能を保持したセラミックスを作製するという点まで見据えると適切ではなかった。

グラフェンは炭素から構成されるシート状の物質で疎

1 横浜国立大学 大学院理工学府
(〒 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)
Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University
(79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)
2 横浜国立大学 大学院環境情報研究院
(〒 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)
Faculty of Environment and Information Science, Yokohama National University
(79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)
* Corresponding Author tatami-junichi-xv@ynu.ac.jp

水性を示す[13]ことから、AIN 粒子の表面にグラフェンをコーティングすることで水との反応を抑制できる可能性がある。さらに、グラフェンは空気中で焼成することで酸化により容易に消失するため、焼成前の脱脂工程でバインダーなどの有機物とともにグラフェンを除去することができ、焼結挙動に影響をおよぼす可能性は低い。また、グラフェン自体は、表面にカチオン性分散剤を吸着させることで水中に分散可能である[14]ことが報告されているため、グラフェンを AIN 上に被覆させたとしても、良分散性の水系スラリーを調製できる可能性がある。

これまでに、微粒子上へのグラフェン被覆は、CVD[14,15]や、湿式コーティング[16]などで行われてきたが、本研究では、グラフェン以外の他成分を含有させることなく、より簡便に被覆が可能な手法である機械式粒子複合化を適用した。これはローターを回転して粒子間に圧密せん断場を加えることで母粒子表面により微細な粒子を接合させる手法であり[17,18]、 Si_3N_4 粒子へのグラフェンの被覆が可能であることが報告されている[19,20]。乾式処理であるため、溶液による微粒子表面の変質が生じず、乾燥工程も不要であることから、AIN セラミックスの成形や焼結挙動におよぼす影響は小さいことが期待される。

そこで本研究では、機械的処理により AIN 粒子上にグラフェン被覆を行い、そのグラフェン被覆が AIN 粒子の耐水性におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。さらに、グラフェン被覆粒子の水系スラリーを用いて凍結乾燥造粒を行い、AIN セラミックスの焼結性、微構造、および、熱伝導率におよぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 機械的処理によるグラフェン被覆

原料粉体として平均粒子径 $1.2\ \mu\text{m}$ の AIN 粉体 (H グレード, (株) トクヤマ) と、平均粒子径 $7\ \mu\text{m}$ 、平均厚さ $60\ \text{nm}$ の多層グラフェン粉体 (G-13L, EM ジャパン (株)) を体積比で 40:60 (AIN, グラフェン粉体の嵩密度をそれぞれ 0.569 , $0.0913\ \text{g/cm}^3$ としたときの重量比は 81:19) となるようにポリエチレン袋に入れて振盪することで予備混合した。その後、機械的粒子複合化装置 (ノビルタ NOB-MINI, ホソカワミクロン (株)) を用いて、回転速度 $4000\ \text{rpm}$ で 10 分間の機械的処理を行った。得られた粉体の外観を走査型電子顕微鏡 (JSM-6390LV, 日本電子 (株)) により観察した。さらに、複合粒子の表面を顕微レーザーラマン分光装置 (in Via Reflex, RENISHAW, 英国) で測定することにより AIN 粒子表面でのグラフェンの有無およびその状態を確認した。

2.2 複合粒子を用いたスラリーの調製と加水分解抑制効果の評価

前節で得られた複合粒子を AIN 粉体が全体の $15\ \text{vol}\%$ となるよう水に添加し、ウォーターバスにより温度を 25°C に保ちながらマグネティックスターラーによる攪拌を行った。攪拌中、2 時間ごとにスラリーを分取し、スラリーの pH を測定 (卓上型 pH・水質分析計, F-74BW

9618S-10D, HORIBA) するとともに、分取したスラリーを凍結乾燥した試料に対して熱重量分析 (TGA, Thermo Plus EVO, リガク) を行うことで、AIN と水との反応量を算出した。12 時間の攪拌を行ったスラリーを凍結乾燥した試料に対して X 線回折 (MultiFlex, リガク) による構成相同定を行った。参照試料として原料粉体に用いた AIN 粒子に対しても同様に評価を行った。

2.3 焼結体の作製および特性評価

水に複合粒子または AIN 粉体をスラリーに対して $15\ \text{vol}\%$ 、焼結助剤として Y_2O_3 (RU-P, 信越化学工業 (株)) を AIN 粒子に対して $5\ \text{wt}\%$ 、分散剤としてポリエチレンイミン (PEI, 富士フィルム和光純薬株式会社, 分子量 10000) を原料粉体に対して $0.5\ \text{mg/m}^2$ 、バインダーとしてパラフィンワックス (セルナ WF-610, 中京油脂 (株)) を原料粉体に対して $1.0\ \text{wt}\%$ となるように添加し、マグネティックスターラーにより 2 時間攪拌することでスラリーを調製した。

調製したスラリーを用いて凍結乾燥造粒法 (噴霧凍結乾燥造粒ユニット, SFD-1000, 東京理化工機 (株)) により、液体窒素が入った断熱容器中に二流体ノズルを用いて噴霧圧 $0.15\ \text{MPa}$ でスラリーを噴霧することで得られる凍結体を、2 日間凍結乾燥することで顆粒を作製した。得られた顆粒は目開き $250\ \mu\text{m}$ の篩を用いて通篩を行った。作製した顆粒を $50\ \text{MPa}$ の圧力で一軸成形した後、冷間静水圧加圧成形で $200\ \text{MPa}$ の加圧を 10 回繰り返すことにより成形体を得た。得られた成形体を小型チューブ炉 (KTF773N1, (株) ジェイテクトサーモシステム) を用いて、 $70\ \text{L/min}$ の空気気流中で昇温速度 10°C/min で 700°C まで加熱し、 250°C , 700°C の段階でそれぞれ 3 h 保持することにより、脱脂およびグラフェンの除去を行った。得られた脱脂体を、多目的高温焼結炉 (ハイマルチ 5000, 富士電波工業 (株)) を用いて焼成した。 1200°C から N_2 を導入した後、 $0.6\ \text{MPa}$ N_2 雰囲気下で昇温速度 10°C/min にて昇温し、 1850°C で 2 時間の保持を行った。

作製した顆粒の外形と成形体、脱脂体および焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡 (JSM-390LV, 日本電子 (株)) により観察した。成形体と脱脂体の密度は寸法と重量から、焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。さらに、焼結体に対して X 線回折 (SmartLab, (株) リガク) による構成相同定、およびレーザーフラッシュ法 (TC-9000H, (株) ULVAC) による熱伝導率測定を行った。ただし、比熱には $0.79\ \text{kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 機械的処理により作製した複合粒子

Fig. 1 に原料粉体 ((a) AIN, (b) グラフェン) および複合粒子 ((d) は (c) 内の枠内を拡大したもの) の SEM 像を示す。原料粉体と比較して機械的処理後の複合粒子の形状に大きな変化はないものの、複合粒子は導電処理なしで SEM 観察が可能であったことから、グラフェンによって被覆されていることが示唆された。また、(b) で見られるような板状粒子の凝集体が観察され、これは AIN

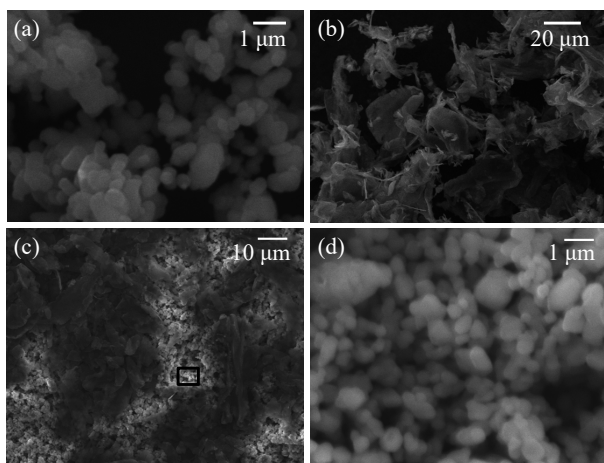


Fig. 1 SEM photographs of (a) AlN powder, (b) graphene powder (c, d) AlN-graphene composite powder prepared by mechanical treatment

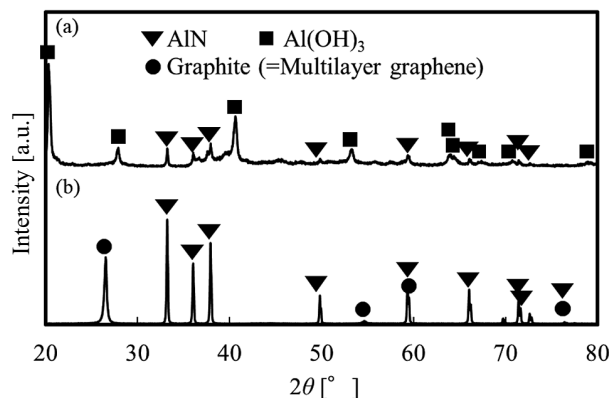


Fig. 3 XRD profiles of AlN powders after soaking in water for 12 h. (a) Raw AlN powder, (b) graphene-coated AlN powder

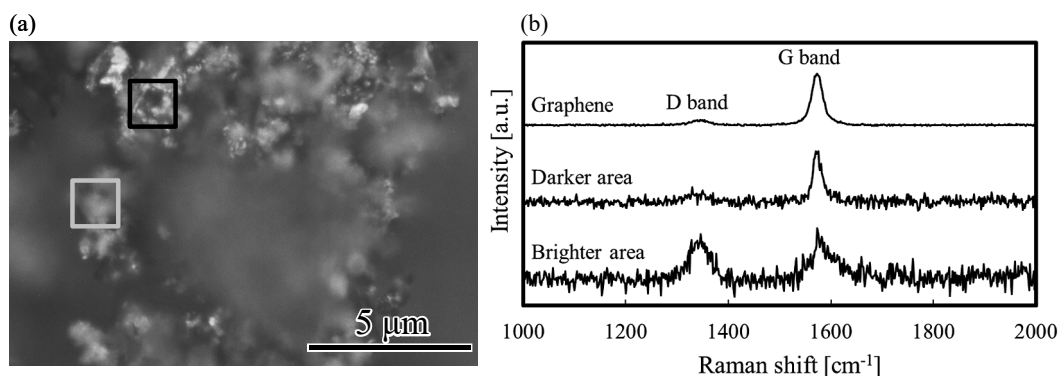


Fig. 2 (a) Optical micrograph of the composite particles and (b) Raman spectra of the raw graphene and the darker and brighter regions in (a) with black and gray squares

粒子を被覆していないグラフェンの凝集体である可能性がある。複合粒子を顕微レーザーラマン分光装置の光学顕微鏡（反射モード）で観察したところ、**Fig. 2**に示すように、粒子表面には明るい領域と暗い領域が観察された。それぞれの領域でのラマンスペクトルを確認すると、いずれも 1330 cm^{-1} (D バンド), 1560 cm^{-1} (G バンド) 付近にピークが確認された。これはいずれもグラフェンに特有なピークである。これらのピーク強度からグラフェンの結晶性の指標である G/D 比を算出すると、光学顕微鏡で観察されたより明るい領域では 1.12, より暗い領域では 3.30 となった。つまり、明るい領域では暗い領域よりも結晶性の低いグラフェンが存在していることが示唆された。今回用いたグラフェンは AlN 粒子よりも大きいいため、機械的処理によって圧密せん断場が作用することにより、まずグラフェン粒子に AlN 粒子が付着すると考えられる。その後 AlN 粒子とグラフェンの接合を保ったままグラフェンが剥離しながら破壊し、AlN 粒子表面にグラフェンが付着する。このとき、剥離と破壊に伴ってグラフェンの構造がダメージを受けて結晶性が低下し、これを繰り返すことで AlN 粒子全体に結晶性が低下しながらグラフェンが被覆していったと推測される。

3.2 グラフェン被覆 AlN 粒子の耐水性

Fig. 3 に 12 時間攪拌したスラリーを凍結乾燥した試料の XRD プロファイルを示す。機械的処理を行っていない AlN 粒子では AlN と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を示すピークが確認された。一方で、グラフェン被覆を行った AlN 粒子では $\text{Al}(\text{OH})_3$ は現れず AlN とグラファイトのピークのみが確認された。AlN の加水分解反応は Eq. (1) のように表され、加水分解により $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成する。



したがって、機械的処理を行っていない AlN は加水分解反応が生じたのに対して、機械的処理によりグラフェン被覆を施すことで AlN の加水分解が抑制されているといえる。**Fig. 4** に 12 時間の攪拌後の各試料の熱重量分析の結果を示す。機械的処理を行っていない AlN 粒子では約 $200\sim 300^\circ\text{C}$, 行ったものでは約 $600\sim 800^\circ\text{C}$ において重量減少が確認され、DTA の結果から、前者は吸熱反応、後者は発熱反応であった。したがって、前者は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の熱分解による水と水の放出、後者はグラフェンの燃焼を示していると考えられる。**Fig. 5** に、各粉体の $200\sim 300^\circ\text{C}$ における重量減少が Eq. (1) で生じた水酸化物の熱

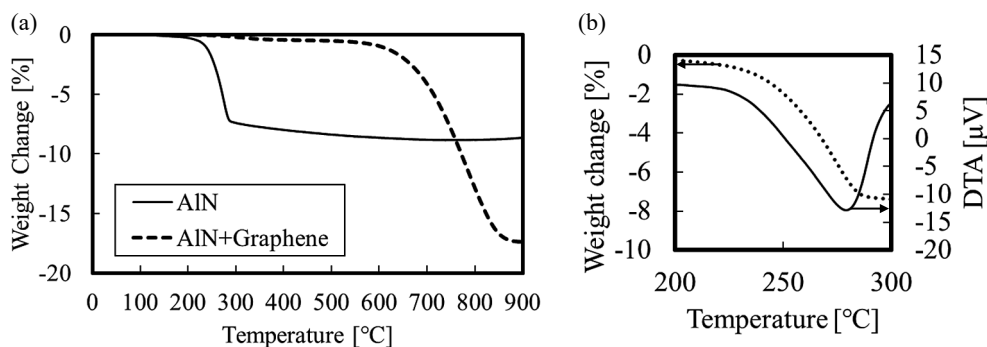


Fig. 4 (a) TG curve of AlN powder after soaking for 12 h (b) TG/DTA curve of untreated AlN powder after soaking for 12 h

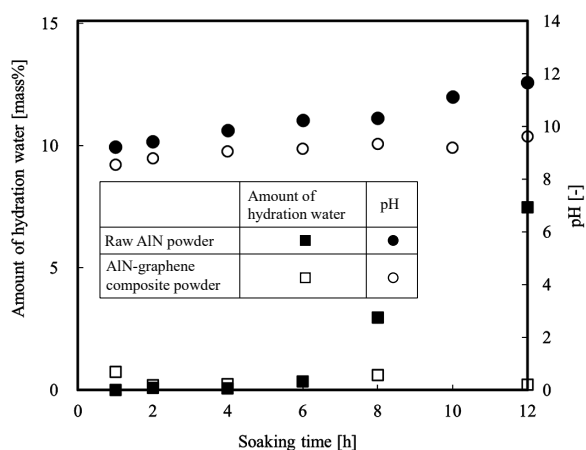


Fig. 5 Soaking time dependence of the amount of hydration water estimated from TG measurement and pH value of suspensions at 25°C

分解に起因すると考えて算出した水和水の量とスラリーの pH の攪拌時間依存性を示す。機械的処理を施していない AlN 粒子では 8 時間後から加水分解が顕著に進行しているのに対して、グラフェンを被覆した粒子では 12 時間経過後もほとんど反応が起こっていないことがわかった。同時刻における pH の変化に着目すると、AlN は Eq. (1) に示すように、水と反応するとアンモニアが発生するため、加水分解が進行するほど pH が高くなる。グラフェンを被覆していない AlN 粒子では時間の経過とともに pH が上がり続け、グラフェンを被覆した AlN 粒子ではほとんど上昇しなかったことから、グラフェンの被覆により加水分解が抑制されることが明らかとなった。

3.3 グラフェン被覆 AlN 粒子の凍結乾燥顆粒を用いて作製した焼結体の特性

Fig. 6 に凍結乾燥造粒法により得られた顆粒の外観を示す。グラフェン被覆の有無によらず 20~50 μm 程度の球形顆粒の作製に成功した。ただし、グラフェン被覆を行った場合には球形顆粒に加えて、多層グラフェンに AlN 粒子が付着したものも観察された (図中矢印)。これは残存した多層グラフェンが噴霧した液滴よりも大きいために生じたものであると考えられる。Table 1 に作製した成形体、脱脂体および焼結体の寸法密度を、Fig. 7 に断面の SEM 像を示す。いずれの試料も 60% 程度の成形

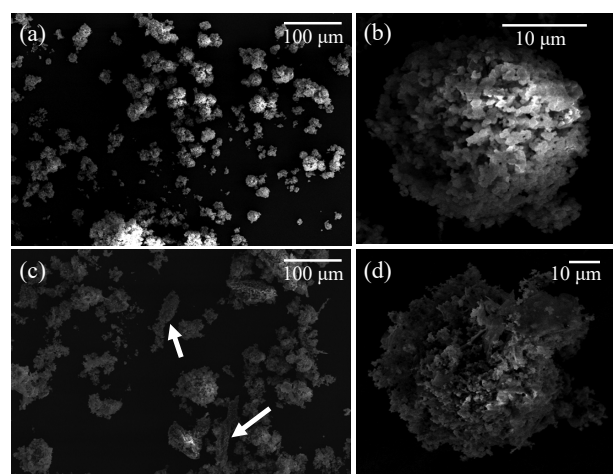
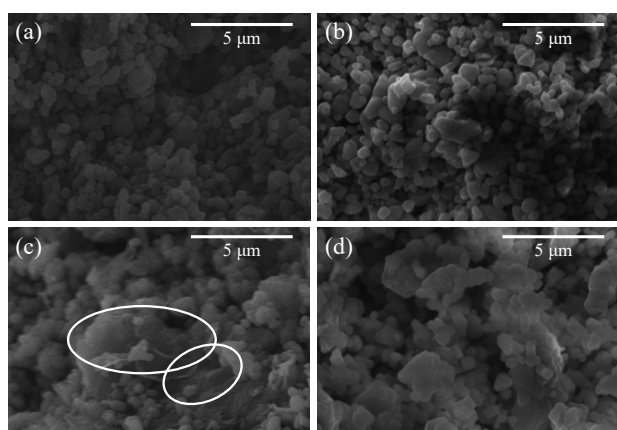


Fig. 6 SEM photographs of granules prepared by spray freeze granulation-drying using aqueous slurries of (a, b) AlN powder without mechanical treatment and (c, d) mechanically treated AlN-graphene composite powder. Arrows indicate graphene particles with AlN particles attached

体密度となったが、脱脂体密度はグラフェン被覆を行った試料では 20% 程度低下した。この値は、バインダーなどの有機物とグラフェンの酸化による重量減少を考慮した密度におおよそ一致しており、添加したグラフェンはほぼすべて除去されたことが確認された。破断面を観察すると、グラフェン被覆を行っていない AlN 粉体では成形体と脱脂体とで破断面に大きな違いがみられなかったのに対して、グラフェン被覆を行った AlN 粉体を用いて得た成形体内にはグラフェンの凝集体が存在し、脱脂体ではこれが消失したことに対応すると考えられる数 μm 程度の気孔が存在していた。焼結体の密度はグラフェン被覆を行わなかったものでは 99.1%，グラフェン被覆を行ったもので 98.1% と、いずれも 98% を超える高い密度を示した。しかし、グラフェン被覆を行った試料の SEM 像には粗大な気孔も観察された。このような粗大な気孔の残存は、成形体中に含まれるグラフェンが燃焼して生成した気孔のうち、数ミクロン程度の小さなものは液相焼結での緻密化の差異に消失したが、粗大な気孔は残存、あるいは、成長したために生じたものと考えられる。よ

Table 1 Relative densities of green, dewaxed and sintered bodies

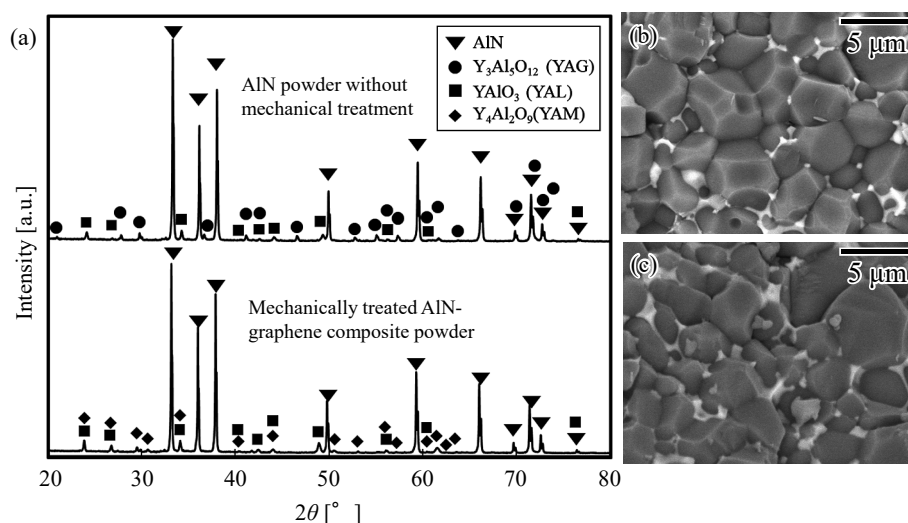
	Mechanically treated AlN-graphene composite powder	AlN powder without mechanical treatment
Green body	68.4	63.7
Dewaxed body	49.9	61.8
Sintered body	98.1	99.1

**Fig. 7** SEM images of (a, b) green bodies and (c, d) dewaxed bodies prepared using (a, c) AlN powder without mechanical treatment and (b, d) mechanically treated AlN-graphene composite powder

り高密度な焼結体の作製には、添加するグラフェン粒子の量を加水分解が抑制できる程度に減少させるか、もしくは、機械的処理の後で分級により除去することが必要であると考えられる。

Fig. 8 (a) に焼結体の XRD プロファイルを示す。いずれの焼結体でも主相は AlN であったが、グラフェン被覆を行っていない AlN 粉体から作製した焼結体の第二相は YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) と YAL ($YAlO_3$) が、グラフェン被覆

したものから得た AlN 焼結体では YAL と YAM ($Y_4Al_2O_9$) が確認された。第二相の組成は焼結中に生成する液相の組成、すなわち焼結前のアルミナ存在量の違いにより決まる。YAG と YAM を比較すると、YAM の方が Y が多く Al が少ない組成となっている。これは Y_2O_3 と反応した Al_2O_3 の量が少ないことを意味している。つまり、この結果からもグラフェン被覆を行ったことで AlN と水との反応量が減少したことが示唆された。また、グラフェン被覆を行った試料ではグラフェンは確認されなかった。これは脱脂時にグラフェンが適切に除去されたことを示している。いずれの焼結体においても AlN 粒子の粒径は 5 μm 程度であり、粒界にイットリウムアルミネートが観察された (Fig. 8 (b, c))。グラフェン被覆した AlN 粉体から作製した AlN セラミックスの熱伝導率は 133 W/mK、グラフェン被覆を行っていない AlN セラミックスでは 131 W/mK であった。焼結助剤が異なるために単純な比較はできないが、これまでにリン酸を加水分解抑制剤としても用いて作製した AlN セラミックスの熱伝導率と比較して 30% 高い値となり [12]、AlN セラミックスの特性におよぼすグラフェン被覆の有効性が示唆された。前述の通り、このセラミックスには粗大な気孔が残存しているが、気孔が存在すると気孔率に対して熱伝導率は低下することが知られている [21]。そのため、これらを的確に除去することにより、さらなる熱伝導率の向上も期待される。

**Fig. 8** (a) XRD profiles of AlN ceramics and SEM images of AlN ceramics prepared using (b) AlN powder without mechanical treatment and (c) mechanically treated AlN-graphene composite powder

4. 結 言

機械式粒子複合化により AlN 粒子をグラフェン粒子で被覆することに成功した。この複合粒子を水中で攪拌したところ、12 h 後も pH はほとんど変化せず、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ も生成しなかったことから、グラフェン被覆による AlN の加水分解抑制が確認された。この複合粒子の水系スラリーを用いて凍結乾燥造粒を行い、AlN セラミックスを作製した結果、その相対密度 98% 程度であり、緻密な焼結体

を得ることに成功した。AlN セラミックス中の第二相はグラフェンを被覆していないものと比較して酸素量の少ないイットリウムアルミネートであった。さらに、その熱伝導率はこれまでにリン酸を加水分解抑制剤として作製したものよりも高い値となり、AlN セラミックスの特性におよぼすグラフェン被覆の有効性が示唆された。以上より、AlN 粒子の機械的処理によるグラフェン被覆は、AlN の加水分解の抑制と、優れた機能を保持した焼結体の作製に有効であることが明らかとなった。

References

- [1] H. Yokoyama, Y. Todaka, Y. Imoto, H. Abe, M. Naito, K. Kikuta, S. Hirano, Preparation of aluminum nitride granules by aqueous colloidal process and the characteristics of the sintered body, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 43 (2006) 492–499.
- [2] K. Sugiyama, H. Takahashi, S. Konno, S. Tanaka, T. Matsuda, M. Uenishi, Y. Hashizume, Surface states of aluminum nitride powder and its waterproof treatment, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 29 (1992) 682–687.
- [3] Y. Morisada, T. Sakurai, Y. Miyamoto, A new water-resistant coating for AlN Powders, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 (2005) 374–380.
- [4] Y. Q. Li, T. Qui, J. Xu, Effect of thermal oxidation treatment in air on the hydrolysis of AlN powder, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 1173–1179.
- [5] Q. Wang, S. M. Olhero, J. M. F. Ferreira, W. Cui, K. Chen, Z. Xie, Hydrolysis control of AlN powders for the aqueous processing of spherical AlN granules, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1383–1389.
- [6] M. Oliveira, S. Olhero, J. Rocha, J. M. F. Ferreira, Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media, *J. Colloid Interface. Sci.* 261 (2003) 456–463.
- [7] K. Krnel, T. Kosmač, Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2075–2079.
- [8] N. Kondo, A. Shimamura, M. Hotta, J. Tatami, S. Kawaguchi, Comparison of alumina granules prepared by spray freeze granulation drying and spray drying, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 128 (2020) 922–926.
- [9] M. Stuer, Z. Zhao, P. Browen, Freeze granulation: Powder processing for transparent alumina applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2899–2908.
- [10] B. P. C. Raghupathy, J. G. P. Binner, Spray granulation of nanometric zirconia particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 42–48.
- [11] R. Metselaar, R. Reenis, M. Chen, H. Gorter, H. T. Hintzen, Surface characterization of chemically treated aluminum nitride powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 1079–1085.
- [12] S. M. Olhero, M. S. Jensen, M. Einersud, T. Grande, Thermodynamic studies on the AlN sintering powders treated with phosphate species, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3589–3595.
- [13] M. Luna, J. Colchero, A. Gil, J. J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica, *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000) 393–397.
- [14] Y. Ding, W. Li, S. Iaconetti, X. Shen, J. DiCrlo, F. S. Galasso, S. L. Suib, Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3041–3048.
- [15] Y. Zhang, Q. Chen, X. Chen, A. Wang, Z. Tian, J. Li, Graphene-coated Au nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 52 (2021) 1945–2019.
- [16] W. K. Tan, N. Hakiri, A. Yokoi, G. Kawamura, A. Matsuda, H. Muto, Controlled microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -based nanocarbon composites fabricated by electrostatic assembly method, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019).
- [17] Y. Inoue, *Funtaigizyutsu* 11 (2019) 654–659.
- [18] M. Kawahara, *The Micromeritics* 63 (2020) 97–101.
- [19] T. Takahashi, M. Sado, N. Sugimoto, J. Tatami, M. Iijima, S. Inagaki, Y. Kubota, I. Yamamoto, S. Tanaka, Fabrication of c-axis oriented Si_3N_4 ceramics using multilayered-graphene-coated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seeds and their orientation in an innovative low magnetic field, *Adv Powder Technol.* 27 (2016) 2005–2011.
- [20] J. Tatami, E. Kodama, H. Watanebe, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, A. Azushima, Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si_3N_4 ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116 (2008) 749–754.
- [21] W. Pabst, E. Gregorová, A new percolation-threshold relation for the porosity dependence of thermal conductivity, *Ceram. Int.* 32 (2006) 89–91.