

TEM/菊池線法を用いたAl₂O₃-Cr₂O₃系セラミックスにおける異常粒の結晶方位解析

竹松, 伸一
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

池田, 賢一
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

吉田, 冬樹
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

中島, 英治
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/16677>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 24 (4), pp.331-336, 2003-03. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

TEM/菊池線法を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系セラミックスにおける異常粒の結晶方位解析

竹松 伸一*1・池田 賢一*2・吉田 冬樹*2
中島 英治*2・阿部 弘*2・Zaefferer Stefan *3

(平成15年1月30日 受理)

Crystallographic analyses of abnormal grains in chromia doped alumina ceramics by TEM/Kikuchi pattern method

Shin-ichi TAKEMATSU, Ken-ichi IKEDA, Fuyuki YOSHIDA,
Hideharu NAKASHIMA, Hiroshi ABE, and Stefan ZAEFFERER

†E-mail of corresponding author: takematu@mm.kyushu-u.ac.jp

It is well known that $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is a heat and corrosion resistant material and its properties are affected by grain size, crystallographic orientation of grain and dopants. Cr_2O_3 -doped Al_2O_3 is expected to be used as high quality refractories for waste melting furnaces. Cr_2O_3 -doped Al_2O_3 sintered material has heavy anisotropic and abnormal grains whose boundaries growing into parallel to the longest radii are straight. In this study, grain boundary nature, that is common axis and rotation angle, of abnormal grains was investigated by TEM/Kikuchi pattern method. It was found that the abnormal grain had not specific orientation with neighboring grains and its growth characters strongly depended on grain boundary plane orientation and surface energy of each boundary plane.

Key words: Alumina, Chromia, Grain growth, Abnormal grain, Crystallographic analyses, TEM/Kikuchi pattern method

1. 緒 言

実用材料として用いられている金属やセラミックス等の材料は多数の結晶粒で構成される多結晶体であり、その力学的性質や電気的性質は材料中に含まれる結晶の方位や結晶粒界の構造に強く依存することが知られている。高い機能性・構造性を材料に与えるためには、結晶方位や結晶粒界を制御することが重要である。

結晶粒界は、粒界を挟む2つの結晶粒の相対方位と粒界面方位を用いて幾何学的に記述できる。その際に相対方位関係を示すパラメータとして用いられるのが共通回転軸と回転角である。本研究では共通回転軸、回転角を含めた粒界性格の分布を調べることにより、粒成長現象との関係を検討した。

結晶方位や結晶粒界を制御することにより開発された材料の例として、電解コンデンサ用のアルミニウム箔やFe-3wt%Si合金を材料とする方向性電磁鋼板等が挙げられる。電解コンデンサ用アルミニウム箔では、良好なエッチング特性を示す集合組織を発達させるこ

とによって表面積を増大させ、静電容量を増大させている¹⁾。また、方向性電磁鋼板では、 $\Sigma 9$ 対応粒界が優先的に移動することを利用し、圧延方向の磁性を向上させることで鉄損を減少させ省エネルギー化をはかっている²⁾。このように金属材料では、結晶方位や粒界性格を利用した組織制御法が広く用いられている。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系のセラミックスは、耐火材料であり高温では組成の全域で完全に固溶する^{3)~5)}。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系のセラミックスは、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 の組成比や焼結雰囲気等を制御することにより組織を制御し、焼結性、硬度および曲げ強度等の機械的性質の向上が図られている^{6)~9)}。このような従来のセラミックス材料で用いられている組織制御の手法に加えて、金属材料で行われているような多結晶体中の個々の結晶粒の方位関係に注目し粒界性格を制御するという手法を取り入れることができれば、高温ですぐれた力学的特性を有する構造材料が得られるものと期待される。そこで本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 多結晶体中の個々の結晶粒についてTEM/菊池線法を用いて結晶方位情報を解析した。結晶性材料の結晶方位情報を解析する方法には走査型電子顕微鏡を用いたSEM/EBSP(Electron

*1 物質理工学専攻博士後期課程

*2 物質理工学専攻

*3 Max Planck Institute

Back-Scatter diffraction Pattern)法があり、再結晶集合組織の解析等の研究が盛んに行われている。本研究で用いたTEM/菊池線法も菊池線を解析して結晶方位の情報を得る点ではSEM/EBSP法と同じであるが、結晶方位の計測と同時に内部構造を観察することのできる手法であり、結晶の方位に非常に敏感な菊池線を解析するため、回折図形を用いる方法に比べて精度よく計測することができる¹⁰⁾。

本研究において大気中で熱処理を施し、粒成長させた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 焼結体には、アスペクト比2以上の一方方向に長く伸びた異常粒が多数存在していた。この異常粒の直線的な粒界は何らかの結晶異方性の存在を示唆しており、異常粒とその周囲の結晶粒はある特定の方位関係にある共通回転軸と回転角の粒界を形成し、粒界エネルギーに特異性をもつ可能性がある。そこで本研究では、TEM/菊池線法を用いて異常粒の結晶方位情報を解析し、異常粒と周囲の粒が形成する粒界の性格や、異常粒を構成する粒界面がどのような結晶面で構成されているかを解析した。さらに異常粒を構成する各粒界面の表面エネルギーを分子動力学法を用いて計算し、異常粒と表面エネルギーの関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究では、純 Al_2O_3 焼結体と Cr_2O_3 を10wt%添加した Al_2O_3 焼結体を用いた。原料粉末には Al_2O_3 粉末(大明化学工業、純度99.99%)と Cr_2O_3 粉末(Rare Metallic、純度99.99%)を用いた。 Cr_2O_3 の濃度が10wt%になるように各粉末を秤量した後、エタノール(和光純薬、試薬1級99.5%)を加えてスラリー状にし、アルミナ乳鉢を用いて混合した。このスラリー状の混合粉末からエタノールを蒸発させ、アルミナ乳鉢で粉砕し混合粉末とした。 Al_2O_3 粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末はまず圧力約28MPaで30s間一軸加圧成形後、約196MPaで60s間静水圧成形し、成形体とした。焼成は大気中で1350°Cで1h保持し、焼結体試料とした。これらを1600°C・30h熱処理を施し粒成長させた。TEM試料はダイヤモンドラッピングフィルムを用いて機械研磨した後、イオン薄膜作製装置(日本電子製、JIT-100)にて加速電圧5.0kV電流0.5mAで薄膜にした。各試料は、カーボン蒸着を施したのちTEM(日本電子製、JEM-2000EX/T)を用いて加速電圧200kVの条件で組織観察と菊池図形の撮影を行った。菊池線撮影時のカメラ長は20cmである。本研究では、隣り合う結晶粒の相対方位を検討するために、TEM/菊池線法を用いて各結晶粒のオイラー角(ϕ_1 , Φ , ϕ_2)を測定し、隣接する結晶方位テンソルの共通回転軸と回転角を算出した。

また、それぞれの結晶粒の粒界について粒界面の方位も解析し、粒界構造を定義する3つのパラメータである共通回転軸、回転角および粒界面をもとに、検討を行った。また、TEM試料の厚さは50nm以下で粒界は試料を貫通しており、組織観察時に粒界の傾斜はほぼ見られなかった。よって粒界面の方位を決定する際に粒界面は観察面に対してedge-onであると仮定した。

2.2 共通回転軸と回転角の算出

粒界を挟む2つの結晶粒の単位胞は、一つの共通な回転軸とその軸である角度だけ回転することによって、両者の単位胞を完全に一致することのできる回転角が存在する。この回転軸を共通回転軸と呼ぶ。

隣接した2つの結晶(結晶1, 結晶2)について、結晶1を回転軸 $d = \langle d_1, d_2, d_3 \rangle$ まわりに ω 回転させることにより結晶2に一致させることを考える。ここで結晶1の方位テンソルを A_1 、結晶2の方位テンソルを A_2 とし、 A_1 を A_2 へ変換するテンソルを G とすると、この回転関係は

$$A_2 = GA_1 \quad (1)$$

と表せる。

一方、オイラー角とは結晶の方位関係を表す座標変換の変数であり、結晶の方位(結晶座標系)が基準の方位(参考座標系)に対して3回の回転操作により一致するように定めた変数である。それぞれの回転マトリックスを a_1 , a_2 および a_3 とすると結晶座標系と参考座標系を一致させる変換マトリックス A は

$$A = a_1 a_2 a_3 = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} a_{11} &= \cos \phi_1 \cos \phi_2 - \sin \phi_1 \sin \phi_2 \cos \Phi \\ a_{12} &= \sin \phi_1 \cos \phi_2 + \cos \phi_1 \sin \phi_2 \cos \Phi \\ a_{13} &= \sin \phi_2 \sin \Phi \\ a_{21} &= -\cos \phi_1 \sin \phi_2 - \sin \phi_1 \cos \phi_2 \cos \Phi \\ a_{22} &= -\sin \phi_1 \sin \phi_2 + \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \Phi \\ a_{23} &= \cos \phi_2 \sin \Phi \\ a_{31} &= \sin \phi_1 \sin \Phi \\ a_{32} &= -\cos \phi_1 \sin \Phi \\ a_{33} &= \cos \Phi \end{aligned} \quad (2)$$

と表すことができる。よって隣り合う2つの結晶粒のオイラー角が測定できるとき、結晶2を結晶1と一致させる回転テンソル G は式(1)と(2)より

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} = \mathbf{A}_2 \mathbf{A}_1^{-1}$$

$$\begin{aligned} g_{11} &= (1 - d_1^2) \cos \omega + d_1^2 \\ g_{12} &= d_1 d_2 (1 - \cos \omega) - d_3 \sin \omega \\ g_{13} &= d_1 d_3 (1 - \cos \omega) + d_2 \sin \omega \\ g_{21} &= d_1 d_2 (1 - \cos \omega) + d_3 \sin \omega \\ g_{22} &= (1 - d_2^2) \cos \omega + d_2^2 \\ g_{23} &= d_2 d_3 (1 - \cos \omega) - d_1 \sin \omega \\ g_{31} &= d_1 d_3 (1 - \cos \omega) - d_2 \sin \omega \\ g_{32} &= d_2 d_3 (1 - \cos \omega) + d_1 \sin \omega \\ g_{33} &= (1 - d_3^2) \cos \omega + d_3^2 \end{aligned}$$

と表すことができるので、回転軸 \mathbf{d} と回転角 ω は

$$\omega = \cos^{-1} \left(\frac{g_{11} + g_{22} + g_{33} - 1}{2} \right)$$

$$d_1 = \left(\frac{g_{32} - g_{23}}{2 \sin \omega} \right)$$

$$d_2 = \left(\frac{g_{13} - g_{31}}{2 \sin \omega} \right)$$

$$d_3 = \left(\frac{g_{21} - g_{12}}{2 \sin \omega} \right)$$

となり共通回転軸と回転角が求められる。さらに、結晶の対称性を考慮するために $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の対称性テンソル (Table 1) を \mathbf{S} とし、

$$\mathbf{G}' = \mathbf{S} \mathbf{G}$$

から回転テンソル \mathbf{G}' の回転角がもっとも小さい回転軸を共通回転軸とした。

Table 1 Symmetry tensors of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

このようにして算出した共通回転軸と回転角は、直交座標系で記述されたものであるが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は一般

的に六方用指数を用いて方向を表す。そこで、六方格子の単位胞内に任意の直交座標系を設定し (Fig. 1) 相互のベクトルを変換することにより、直交座標系 X-Y-Z から六方晶の方向4指数 $[u, v, t, w]$ への変換を行った。六方晶の方向指数の関係より、4指数で表したときの方向指数は、以下ようになる。

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2d'_1 - d'_2) = \frac{2}{3}d_1 \\ v &= \frac{1}{3}(2d'_2 - d'_1) = \frac{1}{3}(\sqrt{3}d_2 - d_1) \\ t &= -(u - v) = -\frac{1}{3}(\sqrt{3}d_2 + d_1) \\ w &= d'_3 = \frac{d_3}{r} \end{aligned}$$

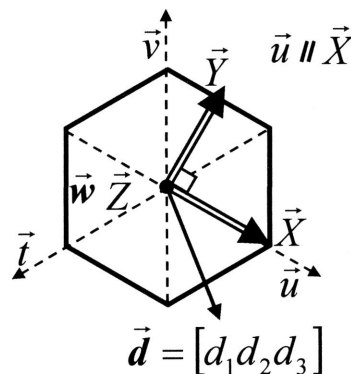


Fig.1 Translate cubic unit to hexagonal unit

本研究では、隣り合う各結晶粒の菊池図形 (Fig.2) から TEM/菊池線法解析ソフト¹¹⁾を用いてオイラー角を測定し、上述のような方法を用いて共通回転軸と回転角を求めた¹²⁾¹³⁾。

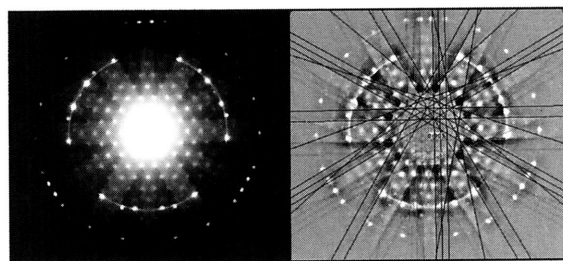


Fig.2 Example of TEM Kikuchi pattern of Al_2O_3 in $\langle 0001 \rangle$ zone axis

2.3 分子動力学法による表面エネルギーの計算

本研究では、分子動力学法を用いて表面エネルギーを算出した。計算には、WinMASPHYC Pro (富士通製) を使用し、温度 1623°C 、圧力 0.1MPa 一定の条件で、MATSUI ポテンシャル¹⁴⁾を用いて行った。上記の条件で計算セルの間に表面を導入し、三次元周期境界条件を適用して計算を行った。本研究で計算した表面は、 $(11\bar{2}0)$ 面に垂直な方位関係を満足する (0001) から

(1100)の間の結晶面である。

3. 結果および考察

3.1 粒成長におよぼす Cr_2O_3 添加の影響

Fig. 3は、純 Al_2O_3 粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混合粉末を $1350^\circ\text{C}\cdot 1\text{h}$ の条件で焼成した焼結体(aとb)とこれらの焼結体に $1600^\circ\text{C}\cdot 30\text{h}$ 熱処理を施した後(cとd)のTEM像である。純 Al_2O_3 は、 $1600^\circ\text{C}\cdot 30\text{h}$ 熱処理の有無に関わらず結晶粒の形状はほぼ等軸であった。これに対し、10wt% Cr_2O_3 添加材では、 $1600^\circ\text{C}\cdot 30\text{h}$ 熱処理によりFig. 3に矢印で示したように一方向に長く成長したアスペクト比2以上の結晶粒(異常粒)(d)が多数存在していた。 Al_2O_3 は CaO 、 SiO_2 および TiO_2 等により結晶粒が異常粒成長し、アスペクト比の大きい結晶粒が発生することが知られている。このとき異常粒の粒界にはアモルファス層が存在することが報告されている^{15)~17)}。本研究で用いた原料粉末にはアモルファス層を形成する可能性のある不純物である Si 、 Fe 、 K 、 Ca 、および Mg が約20ppm含有しており、粒界でアモルファス層を形成している可能性がある。しかし、既存の報告の不純物の量(1000ppm~)よりは明らかに少ないことから異常粒の発生にアモルファス層の影響は、少ないものと考えられる。現に本研究では粒界に明瞭なアモルファス相は観察されなかった。

10wt% Cr_2O_3 添加材に発生した異常粒は、焼結後の熱処理により発生したものであることから、粒界移動によって生じた現象であると考えられる。隣接する結晶粒が特別な方位関係をもつ粒界(対応粒界のようなマッチングの良い粒界)を形成している場合、粒界エネルギーの大きさが変化することにより、粒界移動に影響を与える場合がある。そこで本研究では、異常粒と異常粒に隣接する結晶粒が形成する粒界の共通回転軸と回転角の頻度分布を調べることにより、異常粒の発生と粒界の相対方位について調べた。Fig. 4(a)と(b)は、 $1600^\circ\text{C}\cdot 30\text{h}$ 熱処理した純 Al_2O_3 と10wt% Cr_2O_3 添加材中の粒界の共通回転軸の頻度分布をステレオ三角形上に示したものである。(a)と(b)において、高い頻度が現れる位置(①~④)は、ほぼ一致していた。この結果より、10wt% Cr_2O_3 の添加に関わらず共通回転軸の頻度分布は、ほぼ同じであることがわかる。

Fig. 5は、 $1600^\circ\text{C}\cdot 30\text{h}$ 熱処理を施した純 Al_2O_3 と10wt% Cr_2O_3 添加材中の各粒界の回転角の頻度分布を示したものである。回転角の頻度分布は、両試料でほぼ同じで、低回転角度側の頻度が低く、 $60^\circ\sim 90^\circ$ の間の頻度が高い。

このように10wt% Cr_2O_3 添加によって異常粒が発生したにも関わらず、共通回転軸と回転角の頻度分布はほぼ同じであった。以上のことから、異常粒の有無に

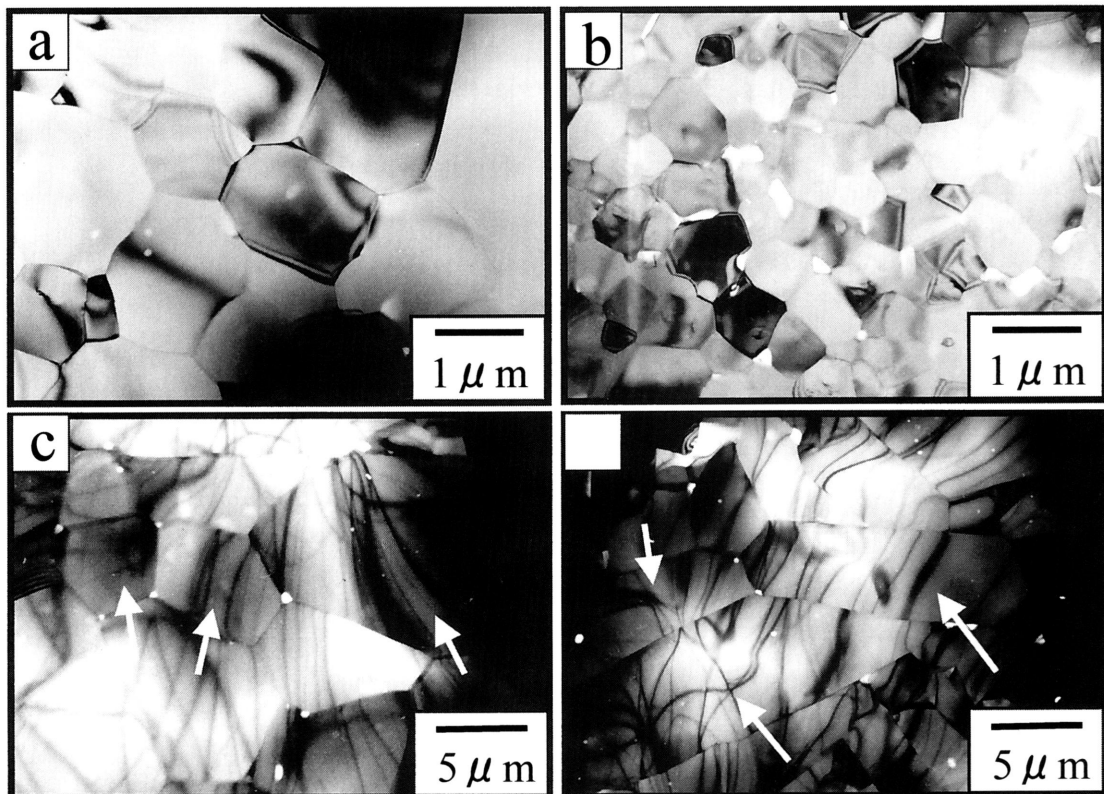


Fig.3 Bright field images of undoped Al_2O_3 {(a), (c)} and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10wt}\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ {(b), (d)} (a) and (b) were sintered at 1350°C for 1h, and (c) and (d) were annealed at $1600^\circ\text{C}\cdot 30\text{h}$

関わらず各結晶粒の方位はランダムであり、異常粒の発生は粒界性格に依存しないことがわかった。

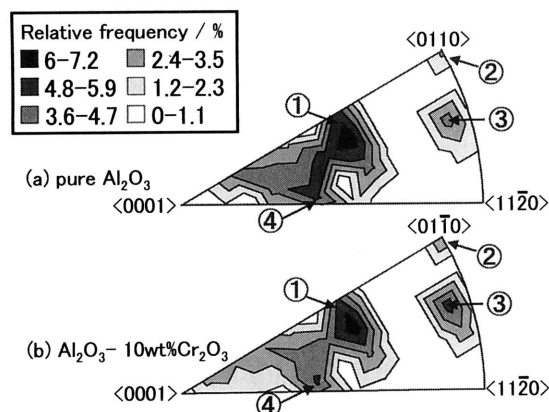


Fig.4 Common axis distribution of (a) undoped Al_2O_3 and (b) Al_2O_3 -10wt% Cr_2O_3 annealed at 1600°C for 30h

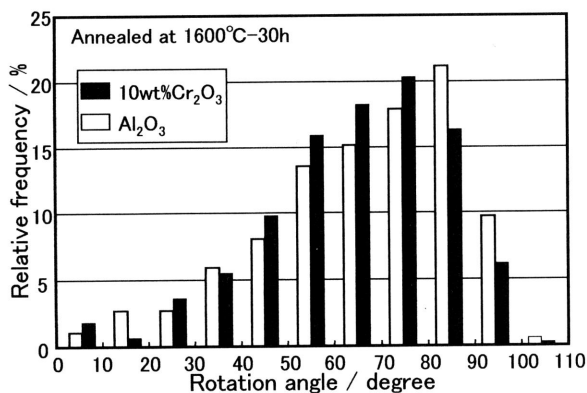


Fig.5 Relation between rotation angle and relative frequency of undoped Al_2O_3 and Al_2O_3 -10wt% Cr_2O_3

3.2 異常粒の粒界面の表面エネルギー解析

Fig. 6は、10wt% Cr_2O_3 添加材に 1600°C -30hの熱処理を施した試料(Fig.3-d)中に存在する異常粒を示す。このような結晶粒のc軸は、Fig. 6の像面と平行な方位関係になっているものが多く、長軸方向と一定の方位関係を持っていた。そこでc軸が像面と平行な方位関係にある異常粒について、結晶粒の周囲の粒界面を長軸方向に平行な粒界面(破線)とその他の粒界面(実線)に分けて整理し、それらの面指数を解析した。さらに長軸方向に平行な粒界面が他の面と比較してどのような特異性を持つか検討するために分子動力学法を用いて計算した表面エネルギーとの比較を行った。

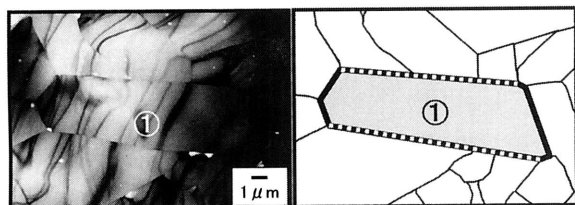


Fig.6 Typical anisotropic grain of Al_2O_3 -10wt% Cr_2O_3

Fig. 7に分子動力学法を用いて計算した Al_2O_3 の表面エネルギーの面方位依存性と異常粒の周囲の粒界面の方位分布を示した。分子動力学法を用いて計算した面は(1120)面に垂直な面であり、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向を軸として(0001)面から(1100)面までの面について表面エネルギーを計算したものである。また、異常粒の周囲の粒界面方位の測定は、結晶粒のオイラー角の情報を用いてc軸の3次元的な方位を算出し、TEM像と比較することにより求めた。横軸には計算した面と(0001)面とのなす角度を、縦軸には表面エネルギーを示した。また、測定により求めた粒界面の方位分布については、Fig.6の破線で示した長軸方向の粒界面を Δ 、実線で示したその他の粒界面を \blacktriangle として、横軸に対応させてプロットした。異常粒の周囲の粒界は表面エネルギーの大きさに関係なく広く分布しているが、長軸方向の粒界面は、表面エネルギーの比較的低いところに分布していることがわかる。このことから異常粒の粒成長は表面エネルギーの異方性に依存し、エネルギーの低い面になるべく多くの粒界を占めるように成長したために生じたものと考えられる。また、 Cr_2O_3 は α - Al_2O_3 に全率固溶し、第2相として析出しないので粒界構造は変わらないと考えられる。したがって、Fig.7に示した α - Al_2O_3 の計算結果は、 Cr_2O_3 を添加した試料にも適用できるであろう。

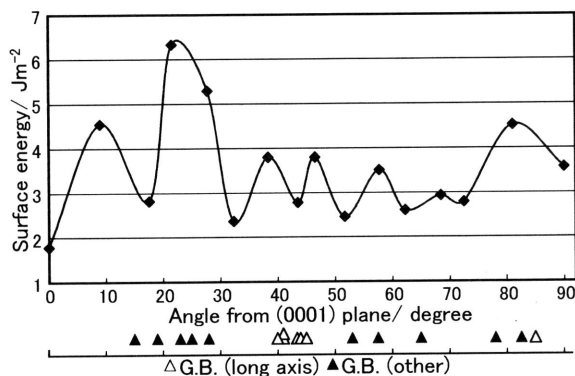


Fig.7. Relation between surface energy and angle from (0001) of α - Al_2O_3 at 1623°C calculated by MD simulation

4. 結 言

10wt% Cr_2O_3 を固溶させた Al_2O_3 焼結体に 1600°C で30時間熱処理を施した際に生じた異常粒と純 Al_2O_3 焼結体の等軸粒について結晶方位情報を解析することにより、粒成長に及ぼす結晶粒界の影響について以下の結論を得た。

異常粒の有無に関わらず、粒界の相対的な方位関係を示すパラメータである共通回転軸および回転角の頻度分布はほぼ同一であり、異常粒と周囲の結晶粒との間に特別な方位関係はなかった。

異常粒の長軸方向の粒界は、表面エネルギーの低い面で構成されており、一方向に長く伸びたアスペクト比の大きい異常粒の形成には、表面エネルギーが強く影響していると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は平成13年度総理工奨励研究費により行われたものである。ここに、特記して感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 池田賢一, 津曲兼一郎, 吉田冬樹, 中島英治, 阿部弘: 軽金属, 51, 119-124 (2001)
- 2) 中島英治, 上田利行, 連川貞弘, 市川活之, 吉永日出男: 鉄と鋼 82, 62-67(1996)
- 3) Bondioli, F., Ferrari, A. M., Leonelli, C. and Mustarelli, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2036-40 (2000).
- 4) Kim, S. S. and Sanders, T. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1881-84 (2001).
- 5) Murakami, Y., Hirata, T. and Tsuru, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, 110, 541-43 (2002).
- 6) Hirata, T., Akiyama, K. and Yamamoto, H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 195-99 (2000).
- 7) Bradt, R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 54-55 (1967).
- 8) Shinozaki, K., Ishikura, Y., Uemitsu, K., Mizutani, N. and Kato, M., *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1314-16 (1980)
- 9) Shinozaki, K., Uematsu, K. and Mizutani, N., *Nippon Kagaku Kaishi*, 4, 509-15 (1981).
- 10) 中島英治: 軽金属 52, 514-517 (2002).
- 11) Zafferer, S., *J. Appl. Cryst.* 33, 10-25 (2000).
- 12) 幾原雄一: “セラミックス材料の物理” 日刊工業新聞社
- 13) 池田賢一, 北村仁雄, 吉田冬樹, 中島英治, 阿部弘: 九州大学総合理工学報告 22, 7-13 (2000)
- 14) Matsui, M., *Phys. Chem. Minerals*, 23, 345 (1996).
- 15) Bateman, C., Bennison, S., and Harmer, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1241-44 (1989).
- 16) Song, h., and Coble, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2086-90 (1990).
- 17) Kim Y., Hong, S., and Kim, D., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2809-12 (2000).