

セラミックスのスピノーダル分解



佐久間 健 人*

Spinodal Decomposition in Ceramic Materials

Taketo SAKUMA

1. はじめに

セラミックスのスピノーダル分解に関する研究は、その進展状況が分野によつて大きく異なっている。SiO₂系ガラスを中心としたガラス工学の分野では、2相分離およびスピノーダル分解の研究は古くから盛んに行われており、ガラスの2相分離によつて生じた特徴的な組織の観察結果が、CAHN および HILLERT によるスピノーダル分解の理論の形成に対する契機となつたといわれている。その後、多くの系について安定および準安定2相分離が見出されるとともに、相分離が実用上重要な意味を持つていることが明らかにされた。現在では、ガラス工学に携わる研究者、技術者にとっては、2相分離に関する理解と制御が不可欠であるといわれている。

一方、結晶質セラミックスに関しては、比較的少数の系についてスピノーダル分解の基礎的研究がなされているにすぎない。これは、スピノーダル分解あるいは2相分離によつて結晶質セラミックスの特性が向上するといった実用上の発見がなされていないためであると思われる。筆者らは最近、Y₂O₃を添加した部分安定化ジルコニア (Partially Stabilized Zirconia, PSZ と略称される) の時効初期段階にスピノーダル分解が起こるらしいことを報告した。実用化が有望視されているセラミックスのスピノーダル分解ということで、この話題はジルコニアセラミックスの研究者の関心を集め、PSZの相分離が真にスピノーダル分解によつて起こりうるか否かに関して活発な討論がなされつつある。このような背景をふまえて、本稿ではガラス、結晶質セラミックス、PSZ についてのスピノーダル分解および2相分離の研究の一端を紹介することとする。

2. ガラスの相分離

多くのけい酸塩は液相状態で2相分離を生ずる。けい酸塩ガラスを融液から冷却すると、層状組織となつたり

乳白色を呈したりすることは古くから知られていたが、これは2相分離によつて生じた不均一な微細組織によることが明らかにされてきている。1950年代になつて、2相分離によつて生じる特徴的な組織が電子顕微鏡観察によつて捕えられ、ガラスの微細組織の研究に大きな進展がもたらされた。1970年代にはガラスの相分離に関する研究の隆盛期を迎え、それに伴つてこの分野の研究成果がいくつかの解説あるいは集録としてまとめられている^{1)~11)}。

ガラスには、Fig. 1に模式的に示したように液相状態で安定な2相分離がある系(a)と、準安定の2相分離を有する系(b)とがある。前者にはSiO₂-BaO, SiO₂-CaOなど、後者にはSiO₂-Na₂O, SiO₂-Li₂Oなどの系がある。これらの系においては、ガラスの結晶化が起こりにくいためにFig. 1(a)の偏晶温度以下の領域およびFig. 1(b)の準安定の2相分離が起こりやすいという特徴を有している。また、2相分離領域の広い系として安定系でSiO₂-B₂O₃、準安定系でSiO₂-Al₂O₃がよく知られている。一般に、SiO₂と異なつた配位多面体を構成する網目形成体を含む2元系においては広い2相分離領域が現れやすいといわれている⁷⁾。逆に、網目修飾体を含む系では2相分離が起こりにくく、2相分離領域が存在するにしてもSiO₂に富む側の狭い領域に限られているものが多い。

ガラスの2相分離およびスピノーダル分解の研究が盛んになされてきているのは、ガラス工学の分野において2相分離が実用上重要な役割を果たす場合が多いことによつていえる。たとえば、バイコールガラスの製造工程が2相分離を巧みに利用していることはよく知られている事実である¹³⁾。バイコールガラスはSiO₂-B₂O₃-Na₂Oが基本系であるが、この系にはFig. 1(b)のような準安定の2相分離が存在し¹⁴⁾、しかもこの2相分離が起こりやすいことがこのガラスの製造を容易にしている。また、鉍石から目的とするセラミックスを抽出する際にも

昭和62年1月19日受付 (Received Jan. 19, 1987) (依頼解説)

* 東京大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Key words: ceramics; spinodal decomposition; phase decomposition; glass; cermet; zirconia; martensitic transformation; domain structure; antiphase boundary; modulated structure.

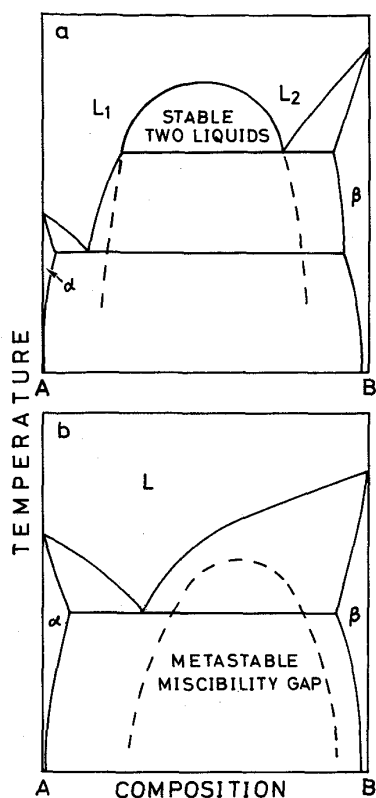


Fig. 1. Two types of phase diagrams with (a) liquid immiscibility and (b) metastable miscibility gap.

2 相分離が利用されている。一例として、ジルコンをアーク溶解あるいはプラズマ溶解してジルコニアを抽出する技術があげられる¹⁵⁾。ジルコンを熔融後冷却すると、 SiO_2 に富む相と ZrO_2 に富む相に速やかに 2 相分離し、その後これを酸に浸漬して SiO_2 に富む相を溶解することによってジルコニアが抽出される。この 2 相分離は極めて速やかに進行するので、スピノーダル分解が関与しているのであろうと考えられている。

このような実用上の重要さとあいまつて、ガラスのスピノーダル分解に関する基礎的研究も理論的ならびに実験的に詳細になされている。ガラスのスピノーダル分解の理論的研究は、金属材料と同様に CAHN¹⁶⁾ および HILLERT¹⁷⁾ の研究に端を発しており、それ以後、より厳密な解析が多く研究者によってなされてきている。この理論的解析の進展に関してはすでに文献 8) に詳述されているので、ここではガラスのスピノーダル分解の実験的研究に触れることにする。

この実験手法として最も広く用いられている方法は、電子顕微鏡による組織観察法と X 線小角散乱法 (SAXS) である。前者の方法は相分離によって生じる微細組織を直接観察できるという大きな利点を有している。ガラスを 2 相分離領域で熱処理すると、2 種類の特徴的な組織が形成されることが知られている。すなわち、母相中に孤立した第 2 相粒子が分散している組織と第 2

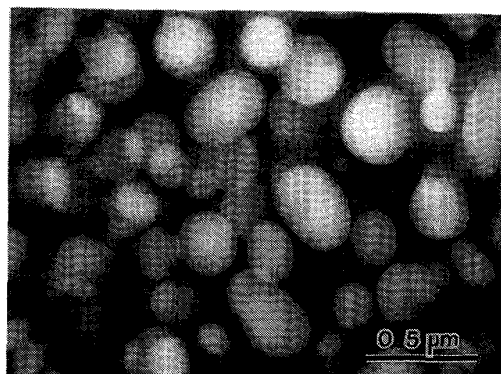


Photo. 1. Microstructure of melted SiO_2 -10 mol%BaO glass.

相が 3 次的に連結した組織 (Interconnected structure) とである。Photo. 1 は、 SiO_2 -10 mol%BaO の 2 相分離組織であり、球形の BaO に富んだ粒子が SiO_2 に富む母相中に分布している。この場合には粒子はかなり密集しているが、それぞれが孤立して存在しており互いに連結していない。一方、Interconnected structure では粒子が連結しており、通常の析出組織とは異なった形態を有している。この形態は、CAHN と CHAVLES がスピノーダル分解理論をもとにコンピューターシミュレーションによって得た組織とよく似ている¹⁸⁾。このため、以前は Interconnected structure はスピノーダル分解によって生じたものであるとされ、組織の連結の度合から相分離機構を判定できると考えられていた。しかし、その後の研究により Interconnected structure は核生成、成長によっても生じるものであり、第 2 相の体積比が 50% に近いほど連結しやすいことが明らかにされた。従って、現在では組織の形態的な特徴だけからでは相分離機構を判定できないと理解されている。

一方、SAXS 実験は相分離の初期段階に関する情報を得ることができるので、このデータをもとに相分離機構を明らかにしようという試みが数多くなされている。CAHN の理論によれば、スピノーダル分解においては組成変動の時間変化が線形微分方程式で記述される“初期段階”が存在し¹⁶⁾、SAXS のデータには次のような特徴が現れることになる¹²⁾。

(1) X 線回折強度 $I(\beta, t)$ と波数 β のプロットには時間 t が変わっても β の一定値 β_m のところに最大値をもつ。

(2) おおのこの β に対する $I(\beta, t)$ の対数値は t と直線関係を満足する。

(3) $I(\beta, t)$ - β プロットには $\beta = \beta_c$ で一定の交点が見れる。ここで $\beta_c = \sqrt{2} \beta_m$ の関係が成り立つ。

Fig. 2 は、上記の特徴を模式的に示したものである。

ガラスの SAXS 実験は、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ および

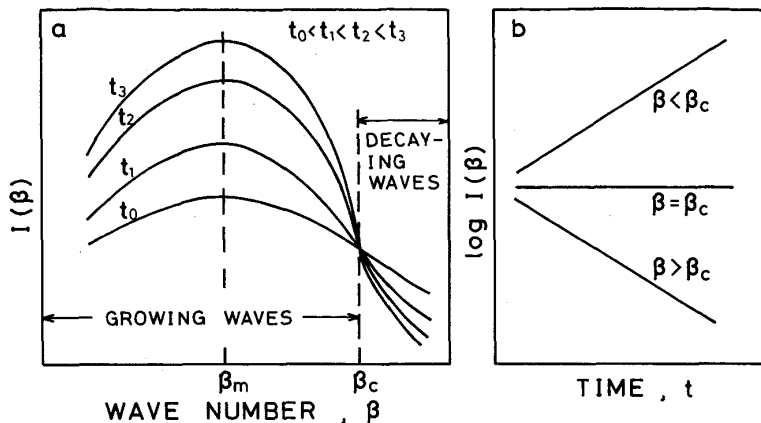
a : $I(\beta)$ vs. β b : $\log I(\beta)$ vs. t

Fig. 2. Schematic drawing of small angle X-ray diffraction spectra expected from CAHN's theory of spinodal decomposition.

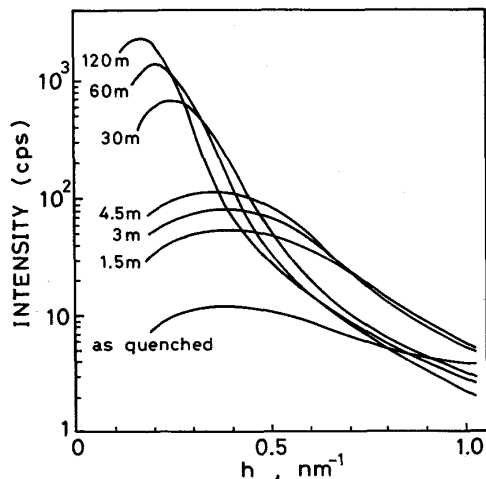


Fig. 3. Small angle X-ray diffraction spectra of a B_2O_3 -19PbO- Al_2O_3 glass quenched from 1150°C . Heat treatment was made at 450°C for various times¹⁹⁾.

Na_2O - SiO_2 系を中心に数多くなされているが、Fig. 3 には一例として B_2O_3 -19PbO-5 Al_2O_3 ガラスのデータを示した¹⁹⁾。この試料は白金るつぼ中で溶解後、急速回転させた銅製のローラー間に液相状態で注いで作られたものである。このようにして急冷された試料のデータが Fig. 3 に As quenched と印されているものである。試料はその後 450°C で種々の時間熱処理され、SAXS 実験がなされている。また、図の横軸 h は散乱ベクトルであり、上述の β に対応するものである。この結果を Fig. 2 の判定基準と比較してみると次のことが分かる。まず、熱処理の初期段階では β_m は一定とみなしうるが、時間が経過するとこれが β の小さい側にシフトしている。同様の傾向は B_2O_3 -PbO- Al_2O_3 および Na_2O - SiO_2 ガラスについて他の研究者によっても見出されている²⁰⁾²¹⁾。この事実は、熱処理の初期が CAHN の理論で記述できるとも解釈できる。ところが、Fig. 3 のプロファイルは一定の交点が現れていないという点で理論の予測とは明らかに異なっている。Fig. 3 はひと

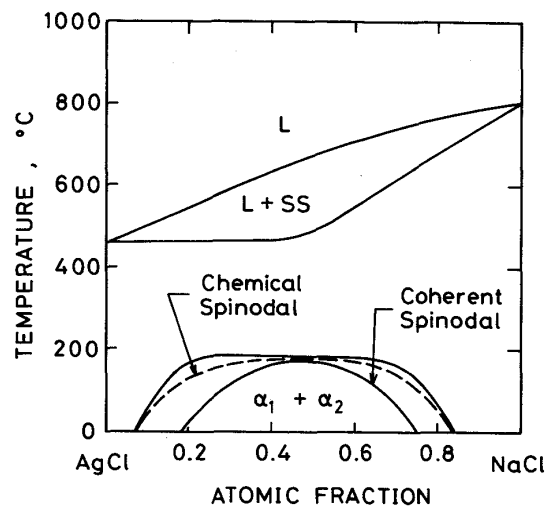


Fig. 4. Phase diagram of AgCl-NaCl with the chemical and coherent spinodals calculated by JANTZEN and HERMAN¹¹⁾.

つの例を示したにすぎないが、ガラスの SAXS データには一般にはつきりした交点は観察されず¹²⁾、また $\log I(\beta, t)$ と t のプロットも直線性からずれること²⁰⁾ など理論と実験との対応は十分とはいえない。この不一致の原因としては組成の統計的なゆらぎの存在、CAHN 理論で無視された非線形項の寄与、初期段階における構造緩和などが考えられているが、いずれも SAXS データを定量的に完全に説明できるには至っていない。

3. 結晶質セラミックスのスピノーダル分解

結晶質セラミックスにも 2 相分離型状態図を有する系は多数存在し、これらの系においてスピノーダル分解が起こりうることは十分予想されることである。たとえば、AgCl-NaCl および KCl-NaCl 系は広い 2 相分離領域を有していることが知られており、これらの系については化学スピノーダルおよび整合スピノーダル線の計算がなされている。Fig. 4 は AgCl-NaCl 系の状態図を示したものである。図中に示されている 2 相分離領域は

STOKES と LI によつて決定されたものであり²²⁾, 化学スピノーダルおよび整合スピノーダル線の計算結果は JANTZEN と HERMAN¹¹⁾ によるものである. AgCl-NaCl 系はひずみエネルギーが小さくスピノーダル分解が起こりやすいであろうといわれているが¹¹⁾, この系についてはいまだスピノーダル分解を示唆する実験的証拠は得られていない.

実用上の重要性という意味では炭化物あるいは窒化物の 2 相分離が興味深い. 各種の炭化物および窒化物系に 2 相分離があることはかなり古くから知られており^{23)~25)}, これらの系でもスピノーダル分解が起こりうるものと考えられる. RUDY は, Ti-Mo-C-N 系の TiC に富む領域で 2 相分離が起きることを実験的に見出すとともに, この系の 2 相分離領域および化学スピノーダル線を熱力学的計算によつて決定している²⁴⁾. しかし, 彼の計算結果には疑問があり, この系の 2 相分離挙動に関しては今後のより精細な研究が待たれるところである. この種の解析の信頼性はともかくとして, Ti-Mo-C-N 系は最近になって工具材料としての重要性が認識されつつある. この工具材料は TiC-Ni サーメットであり, WC-Co 系超硬合金の代替材料として有望視されており, すでに実用化がなされているものである. TiC-Ni サーメットの特性は, Mo_2C あるいは N 添加によつて向上することが見出され, その実用化が促進されたといわれている²⁶⁾. Mo_2C あるいは N 添加は, いずれも炭化物もしくは炭窒化物粒子を微細にし, TiC-Ni 系サーメットの機械的特性および工具寿命の向上をもたらすことが示されている²⁷⁾²⁸⁾. このように, Ti-Mo-C-N 系サーメットの特性向上は粒子の微細化によるものであり, 2 相分離を利用しているわけではないが, この 2 相分離によつても組織を微細化できることが指摘され, これを利用した新しい工具材料の設計に期待がかけられている²⁹⁾.

結晶質セラミックスにおいてスピノーダル分解の研究が比較的進んでいるのは酸化物系セラミックスに関してであり, その中でも $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 系に関する研究報告が多い. SnO_2 および TiO_2 はいずれもルチル型構造をとり, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 系は Fig. 5 のような 2 相分離型状態図を有している³⁰⁾. Fig. 5 に示されている 2 相分離の相境界線は, 研究者によつて多少の相違はあるものの^{30)~32)}, いずれも中央組成に関してほぼ対称な形を有しており, $\sim 1200^\circ\text{C}$ 以下の低温領域を除けば単純正則溶体近似で記述できることが示されている³⁰⁾. PARK らは, 室温における TiO_2 の弾性定数の測定値を用いて, CAHN の理論をもとに整合スピノーダル線を計算している³⁰⁾. その計算結果は Fig. 5 に破線で示されている. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ の弾性的に軟らかい方向は $[001]$ 方向であり, この方向にスピノーダル分解による濃度変調が生ずるものと考えられる.

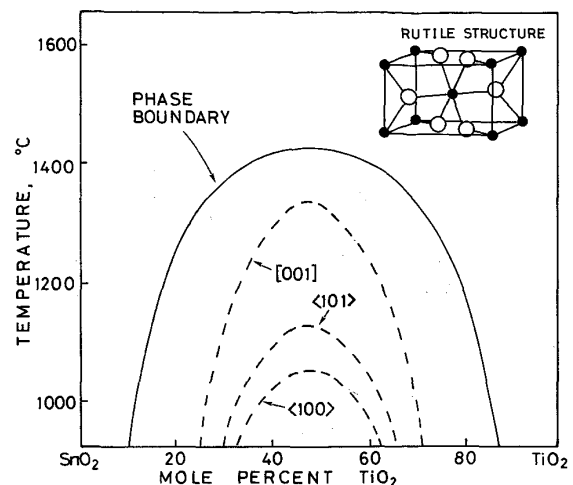


Fig. 5. Phase diagram of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ system. The coherent spinodals were calculated by PARK *et al.*³⁰⁾.

一方, この系については熱処理に伴う組織変化の観察がなされており, 適当な組成の $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ を 2 相領域内で熱処理すると変調構造が形成されることが見出されている^{33)~36)}. この変調構造の縞模様が濃度変調によつて生じているものとする, その方向はスピノーダル分解の理論から予想されるとおり $[001]$ 方向になっている. また, 最近の研究により $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ の濃度ゆらぎが高分解能電子顕微鏡観察によつて捕えられており³⁶⁾, この系においてスピノーダル分解が起こることは一般に受け入れられつつある. しかし, ガラスの研究におけるように, 相分離の初期過程に関する速度論的な検討はなされておらず, 相分離機構の詳細な解析は今後の研究に待たねばならない. 酸化物セラミックスに関してはこの他に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁷⁾, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ ³⁸⁾ についてスピノーダル分解の研究がなされている. しかし, 結晶質セラミックスのスピノーダル分解の研究は, ガラスに比べるとはるかに不十分である.

4. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の立方晶/正方晶相分離

高強度・高靱性セラミックスとして近年, 部分安定化ジルコニア (PSZ) が注目を集めている. PSZ の優れた機械的特性は, マルテンサイト変態に起因していることが明らかにされ, この材料について相変態特性と強靱化機構の関連性が盛んに研究されてきている^{39)~41)}. 筆者らは, Y_2O_3 を添加した PSZ (Y-PSZ) の熱処理の初期段階に特有の変調構造が形成されることを見出し, これがスピノーダル分解によつて生じた可能性の高いことを報告した^{42)~44)}. この組織の発達が真にスピノーダル分解に起因しているか否かについては, 現在盛んに議論されているところであり, この組織を生ずる相分離機



Photo. 3. Domain structure of ZrO_2 -4 mol% Y_2O_3 alloy. The micrograph was taken by a 112 reflection, which is forbidden for cubic fluorite structure⁵⁶⁾.

変態によつて形成された t' 相という解釈がなされた⁴⁸⁾⁵⁴⁾. この解釈が妥当であるとする、Photo. 2(c) の組織は Partially-transformed structure と見なすことができる. ところがその後、Photo. 2(c) のマトリックスからも螢石型立方晶構造では禁制となる 112 タイプの反射が現れることが明らかにされ⁵⁵⁾, この組織に対する理解の再検討がせまられている. この禁制反射を用いた暗視野像には、Photo. 3 のような特有のドメイン構造が現れる⁵⁶⁾. このドメイン構造は、溶解材、焼結体を問わずかなり広い組成範囲にわたつて見られる^{55)~58)}. Photo. 3 の暗視野像は単一の 112 反射を用いて撮影されたものであり、単一のバリエーションの t' - ZrO_2 がこのようなドメイン構造を有しているのである. ドメインの境界は規則合金にみられる逆位相境界に類似したコントラストを示している. このドメイン構造に関しては完全な解釈がなされているわけではないが、隣接するドメインは同一の c 軸を有し、 O^{2-} イオンが $[001]$ 軸のまわりに 90° 回転した配列になっているという考え方が支配的である⁵⁵⁾. このように、Y-PSZ の微細組織は Y_2O_3 濃度によつて顕著に変化し、しかも高温から急冷した組織の成因自体がまだ十分に理解されていないので、熱処理に伴う組織変化に関しても未解決の問題が山積みしている. ここでは本稿の題目に即するように、 c/t 2 相領域での時効の初期に現れる変調構造について述べることにする.

Photo. 4 は、 ZrO_2 -4 mol% Y_2O_3 を 1700°C で 10 min 時効した試料について得られた微細組織である⁴⁴⁾. この組織は、PSZ に見られる通常の析出組織^{59)~62)} とは明らかに異なっている. この変調構造の白黒の縞模様には垂直な方向は、 c - ZrO_2 の $\langle 111 \rangle$ 方向にはほぼ平行になつており、この方向にサイドバンドが現れる⁴⁴⁾. c - ZrO_2 の弾性定数の測定結果によれば⁶³⁾, この $\langle 111 \rangle$ 方向は弾性的に軟らかい方向になつている. また、変

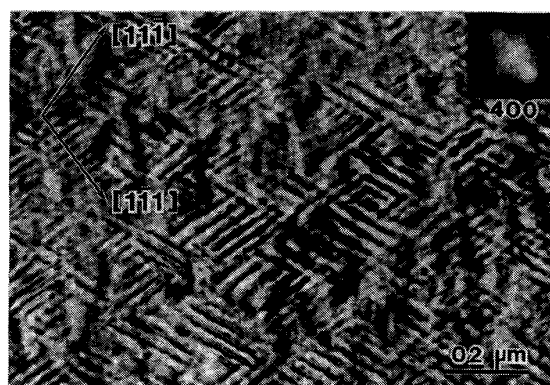


Photo. 4. Microstructure formed in ZrO_2 -4 mol% Y_2O_3 isothermally-aged at 1700°C for 10 min⁴⁴⁾.

調構造は等温時効の初期段階に現れ、時効時間が長くなると通常の析出組織に変わっていくことが確かめられている⁴²⁾. これらの事実は、 SnO_2 - TiO_2 と同様に Y-PSZ の変調構造がスピノーダル分解と関連していることを示唆しているように思われる. これに反して、焼結体の熱処理過程で類似の組織が形成されることを見出している研究者は、これをツイード組織と呼んでおり、この組織が母相中に微細に分散した整合な析出粒子によるひずみ場コントラストであると解釈している⁵⁵⁾. 変調構造とツイード組織の区別は実験的に容易ではなく、この組織の解釈には今後さらに議論が続けられるであろう.

ところで、Y-PSZ にスピノーダル分解が起こるとすると、これはどのような相分離であろうか. ZrO_2 - Y_2O_3 の ZrO_2 に富む領域が Fig. 6 のような状態図を有しているものとする、この領域に準安定の 2 相分離が存在していることが予想される. 変調構造は常に t - ZrO_2 (もしくは t' - ZrO_2) が関与していることが明らかにされており⁴⁴⁾, このような準安定の相分離としては t - ZrO_2 の 2 相分離が考えられる. この 2 相分離の可能性もあるが、ここでは c/t 相分離が極めて特異な性格を有するものであり、 c/t 相分離がスピノーダル分解によつて起こる可能性があることを指摘しておきたい.

Fig. 7 は、 c/t 2 相平衡に関する最近の研究結果をまとめて示したものである. Fig. 6 に示した SCOTT の状態図は、Fig. 7 に白丸で示されているデータから得られたものであり、数種の ZrO_2 - Y_2O_3 について室温における X 線解析の結果から高温相を推定しているため⁴⁵⁾, とくに高温におけるデータの信頼性は高いとはいえない. Fig. 7 の他の研究者の結果は、いずれも平衡化の熱処理後分析によつて得られた値である. このデータによると、高温領域では c/t 2 相領域が SCOTT によつて報告されているものよりもかなり狭くなつており、 c/t

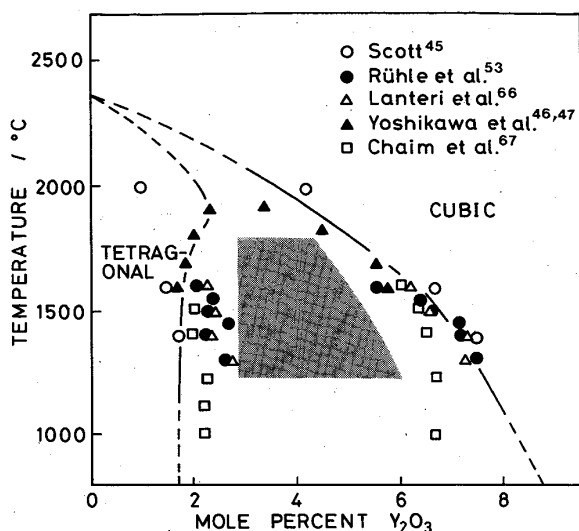


Fig. 7. Cubic-tetragonal two phase region in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Hatched area shows the region where the modulated structure is developed by aging⁴⁴⁾.

2相領域は特徴的な形を有していることが知られる。また、変調構造が見られる領域は Fig. 7 にハッチングで示したように c/t 2相領域の内側に存在している⁴⁴⁾。

このような c/t 2相領域の特徴と関連して、 c - t 相変態が2次変態の性格を有していることが知られてきている。その第1は、高温からの冷却に際して生じる Y-PSZ の $c \rightarrow t$ 変態は、冷却速度によらず常に試料全面にわたって完了し、その結果 Photo. 3. のようなドメイン構造を生じるということである⁵⁶⁾⁶⁴⁾。この c - t 変態の特性は規則-不規則変態と似ており、変態によつて形成されるドメイン境界は逆位相境界と似たコントラストを有している。また、純粋なジルコニアの t - ZrO_2 の軸比 c/a はおよそ 2000°C 付近で温度の上昇につれて急激に減少し、 c - ZrO_2 の格子定数に連続的に変化していくようみえる⁶⁵⁾。同様の傾向は t - ZrO_2 (もしくは t' - ZrO_2) の c/a の Y_2O_3 濃度による変化にもみられる。すなわち、 c/a は Y_2O_3 濃度の増加と共に連続的に減少し、約 9 mol% Y_2O_3 で c/a が 1 となり、 c - ZrO_2 の格子定数に極めて近い値をとる⁴⁵⁾。これらの特徴はいずれも c - t 変態が2次変態の特徴を有することを示している。このような結果から判断すると、拡散が関与する c - t 相分離がスピノーダル分解によつて起こることもありうるように思われる。いずれにしても、Y-PSZ の c - t 相変態および相分離は極めて特異な性格を有していることは確かである。しかし、この事実が認識されていまだ日が浅く、その挙動の解明は興味深い課題として今後に残されている。

5. おわりに

「セラミックスのスピノーダル分解」という魅力的な題目の解説原稿を依頼され、その題目にひかれて筆を執ったしだいであるが、このように大きな主題を限られた紙数で紹介することは筆者の力に余るものであり、記述が表面的になったことをお許しいただきたい。また、セラミックスのスピノーダル分解の研究レベルは分野によつて大きく異なっており、各章の記述が首尾一貫したものとならなかった。この点に関しては読者諸賢の御批判、御教示をいただければ幸いである。スピノーダル分解をはじめとするセラミックスの相変態の研究は、金属材料に比べて遅れているところが多い。今後この種の研究が盛んとなり、PSZ のような相変態を利用したセラミック材料が開発されることを期待したい。なお、ガラスのスピノーダル分解に関する文献検索では新日本製鉄(株)第一技術研究所 久保紘主任研究員、TiC-Ni サーメットについては東京大学工学部金属材料学科 松原秀彰氏の協力を得た。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) J. ZARZYCKI: Discuss. Faraday Soc., **50** (1970), p. 122
- 2) J. E. HILLIARD: Phase Transformations, ASM (1970), p. 497
- 3) J. S. LANGER: Ann. Phys., **65** (1971), p. 53
- 4) R. J. CHARLES: Bull. Am. Ceram. Soc., **52** (1973), p. 673
- 5) 友沢 稔: 材料科学, **11** (1974), p. 298
- 6) P. F. JAMES: J. Mater. Sci., **10** (1975), p. 1802
- 7) D. R. UHLMAN and A. G. KOLBECK: Phys. Chem. Glasses, **17** (1976), p. 146
- 8) 横田良助: 窯業協会誌, **86** (1978), p. 7
- 9) 境野照雄: 表面, **16** (1978), p. 591
- 10) M. TOMOZAWA: Treatise on Materials Science and Technology, ed. by M. TOMOZAWA and R. H. DOREMUS, **17** (1978), p. 71 [Academic Press]
- 11) C. M. F. JANTZEN and H. HERMAN: Refract. Mater., **6** (1978), p. 127
- 12) A. F. CRAIEVICH, E. E. ZANOTTO and P. F. JAMES: Bull. Minéral, **106** (1983), p. 169
- 13) W. D. KINGERY, H. K. BOWEN and D. R. UHLMAN 著, 小松和蔵ら訳: セラミックスの材料科学入門, 基礎編 (1980), p. 106 [内田老鶴園新社]
- 14) T. R. ROCKETT and W. R. FOSTER: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), p. 559
- 15) R. MCPHERSON and B. V. SHAFER: J. Mater. Sci., **19** (1984), p. 2696
- 16) J. W. CAHN: Acta Metall., **9** (1961), p. 795, **10** (1962), p. 179
- 17) M. HILLERT: Acta Metall, **9** (1961), p. 525
- 18) J. W. CAHN and R. CHARLES: Phys. Chem. Glasses, **6** (1965), p. 181
- 19) J. ZARZYCKI and F. NAUDIN: J. Non-crystalline Solids, **1** (1969), p. 215
- 20) A. CRAIEVICH: Phys. Chem. Glasses, **16** (1975), p. 133
- 21) G. F. NEILSON: Phys. Chem. Glasses, **10** (1969), p. 54
- 22) R. J. STOKES and C. H. LI: Acta Metall., **10** (1962), p. 535

- 23) R. KIEFFER, G. TRABESINGER and N. REITER: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, **17** (1969), p. 25
- 24) E. RUDY: *J. Less-Common Metals*, **33** (1973), p. 43
- 25) P. MURRAY and J. E. WESTON: *J. Less-Common Metals*, **81** (1981), p. 173
- 26) 鈴木 寿, 林 宏爾, 松原秀彰: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 312
- 27) D. MOSKOWITZ and M. HUMENIK, Jr.: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, ed. by H. H. HAUSNER, **3** (1966), p. 83 [Plenum Press, New York]
- 28) R. KIEFFER, P. ETTMAYER and M. FREUDHOFMEIER: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, ed. by H. H. HAUSNER, **5** (1971), p. 201 [Plenum Press, New York]
- 29) 鈴木 寿: 日本金属学会分科会シンポジウム, 耐熱構造用セラミックスの製法, 組織および特性 (1984), p. 25
- 30) M. PARK, T. E. MITCHELL and A. H. HEUER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (1975), p. 43
- 31) N. N. PADUROW: *Naturwissenschaften*, **43** (1956), p. 395
- 32) D. GARCIA and D. SPEIDEL: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972), p. 322
- 33) A. H. SCHULTZ and V. S. STUBICAN: *Phil. Mag.*, **18** (1968), p. 929
- 34) P. K. GUPTA and A. R. COOPER: *Phil. Mag.*, **21** (1970), p. 611
- 35) V. S. STUBICAN and A. H. SCHULTZ: *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970), p. 211
- 36) S. HORIUCHI, F. IZUMI, T. KIKUCHI and K. UCHIDA: *Phil. Mag.*, **A50** (1984), L29
- 37) A. H. SCHULTZ and V. S. STUBICAN: *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970), p. 613
- 38) M. TAKAHASHI, J. R. C. GUIMARÃES and M. E. FINE: *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971), p. 291
- 39) 小林啓佑, 正木孝樹: セラミックス, **17** (1982), p. 427
- 40) 須藤 一, 佐久間健人: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 887
- 41) 佐藤次雄, 島田昌彦: セラミックス, **21** (1986), p. 613
- 42) T. SAKUMA, Y. YOSHIZAWA and H. SUTO: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), p. 1085
- 43) 佐久間健人: ジルコニアセラミックス, **6** (1986), p. 9
- 44) T. SAKUMA, Y. YOSHIZAWA and H. SUTO: *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), p. 1436
- 45) H. G. SCOTT: *J. Mater. Sci.*, **10** (1975), p. 1527
- 46) 吉川 昇, 江田浩之, 須藤 一: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 113
- 47) 吉川 昇, 須藤 一: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 1101
- 48) T. SAKUMA, Y. YOSHIZAWA and H. SUTO: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), p. 2399
- 49) J. E. BAILEY: *Proc. Roy. Soc.*, **279A** (1964), p. 359
- 50) G. K. BAUSAL and A. H. HEUER: *Acta Metall.*, **20** (1972), p. 1281
- 51) T. SAKUMA, Y. YOSHIZAWA and H. SUTO: *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985), p. 29
- 52) R. A. MILLER, J. L. SMIALEK and R. G. GARLICK: *Advances in Ceramics*, **3**, Science and Technology of Zirconia, ed. by A. H. HEUER and L. W. HOBBS, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981), p. 241
- 53) M. RÜHLE, N. CLAUSSEN and A. H. HEUER: *Advances in Ceramics*, **12**, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. CLAUSSEN, M. RÜHLE and A. H. HEUER, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984), p. 352
- 54) C. A. ANDERSSON and T. K. GUPTA: *Advances in Ceramics*, **3**, Science and Technology of Zirconia, ed. by A. H. HEUER and L. W. HOBBS, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981), p. 184
- 55) R. CHAIM, M. RÜHLE and A. H. HEUER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985), p. 427
- 56) T. SAKUMA and H. SUTO: *The 3rd Intul. Cont. on the Science and Technology of Zirconia*, Tokyo (1986), Extended Abstracts p. 346
- 57) M. SUGIYAMA and H. KUBO: 窯業協会誌, **94** (1986), p. 726
- 58) B. A. BENDER, R. P. INGEL, W. J. McDONOUGH and J. R. SPANN: *Adv. Ceram. Mater.*, **1** (1986), p. 137
- 59) D. L. PORTER and A. H. HEUER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1977), p. 183
- 60) R. H. J. HANNINK: *J. Mater. Sci.*, **13** (1978), p. 2487
- 61) D. L. PORTER and A. H. HEUER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979), p. 298
- 62) 浦部和順, 野間竜男, 佐伯 淳, 吉村昌弘, 宗宮重行: ジルコニアセラミックス, **8** (1986), p. 45
- 63) H. M. KANDIL, J. D. GREINER and J. F. SMITH: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), p. 341
- 64) V. LANTERI, R. CHAIM and A. H. HEUER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986), c-258
- 65) P. ALDEBERT and J.-P. TRAVERSE: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985), p. 34
- 66) V. LANTERI, A. H. HEUER and T. E. MITCHELL: *Advances in Ceramics*, **12**, Science and Technology of Zirconia II, ed. by N. CLAUSSEN, M. RÜHLE and A. H. HEUER, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984), p. 118
- 67) R. CHAIM, A. H. HEUER and D. G. BRANDON: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986), p. 243