

傾斜機能複合材料

小泉光恵*・浦部和順*

Functionally Gradient Composites

Mitsue KOIZUMI and Kazuyori URABE

1. 傾斜機能材料誕生の社会的背景

スペースプレーン（宇宙往還機）の機体表面を高熱から護る耐熱システムの開発に関連して、わが国の宇宙科学や材料科学の研究者の間で「傾斜機能材料」という耳慣れない新奇な材料の概念が提唱され、それが科学技術振興調整費による調査研究として取りあげられてから3年になる。調査研究の結果は実つて、昭和62年度から3か年にわたる前記経費による『熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究』の組織が発足し、さらに1988年2月には傾斜機能を機械的機能のみに限定せず電気・化学・光学・核・生体などの諸機能にも拡張して、傾斜機能材料の研究開発を広範囲に行う産官学の組織として同材料研究会が設立され、それぞれ着々と成果が生み出されている。

歴史を遡ると、1986年2月、レーガン大統領は年頭教書において東京-ワシントン間を2時間で結ぶ極超音速旅客機「ニューオリエンタエクスプレス」の開発計画を発表した。欧州においても、英国の有人宇宙輸送機「HOTOL」、フランスの「ヘルメス」、西ドイツの「SÄNGER」など各種の計画が発表され、一部では開発研究も行われている。わが国でも、1987年6月に公表された宇宙開発委員会長期政策懇談会の報告書における「21世紀初頭には日本も世界の宇宙開発の中核の一翼

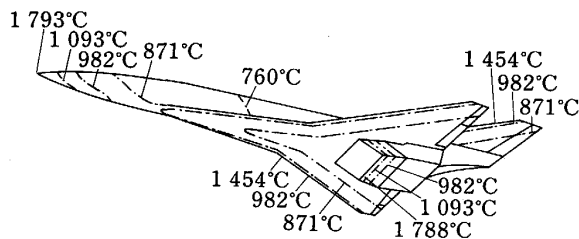


図1 スペースプレーン運行時に予想される表面温度¹⁾

を担う」という結論を背景に、科学技術庁航空宇宙研究所で1988年7月開催された「宇宙往還輸送技術講演会」で宇宙往復と極超音速旅客機両用の宇宙航空機の開発に挑戦する計画が発表された。これらの計画を推進するためには、そのための基礎技術としてはエンジン、機体材料、飛行の制御方法などの開発が必要となるが、大気圏内を高速で飛行することを想定すると、この機体の機首の先端や翼前線では、1800°Cに近い高温に達すると考えられる(図1)¹⁾ので、とくに機体材料としての遮熱性超耐熱材料の開発が不可欠となる。

このような背景のもとで、スペースシャトルの場合をはるかに上回る苛酷な使用条件に耐える材料を開発すべく新野正文を中心とする科学技術庁航空宇宙研究所の研究者と東北大学の材料研究者達らにより、前記「傾斜機能材料(Functionally Gradient Material, 以下略してFGM)」の概念が提案されたのであつた。

1987年3月に刊行された前記調査研究の報告書によると『複素化技術とは、最新の計算機理論を活用し、最先端の材料合成技術を駆使して、材料の構成要素を多元的にかつ製造途中で連続制御して行う材料創製手法である』と定義している。ここで、材料の構成要素すなわち“素”(マイクロエレメント)としては、組成、組織、微細構造、ポア(空隙)を含む形態、結合形式等があげられる。

この複素化技術によれば、一様機能(性能)を追求してきた従来の材料技術では得られない機能の傾斜化が可能となり、いわゆるFGMが創製される。すなわち図2に示すように²⁾、この材料では従来の一様機能(無傾斜)材料とは異なつて素を連続的に制御することにより、希望とする複数の機能を自由に分布させることが可能となる。それらを貼り合わせると、そこには当然接合界面が存在し、その界面には熱応力が蓄積されるので、き裂や剝離が起こる。そこで、セラミックスと金属との間の組成などを徐々に連続的に変化させ、両者間の界面をなく

昭和63年11月21日受付(Received Nov. 21, 1988)(依頼解説)

* 龍谷大学理工学部 工博(Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, 1-5 Yokotani Oe-cho Seta Otsu 520-21)

Key words: refractory ceramics; functionally gradient material; microstructure; self combustion reaction; composite.

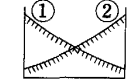
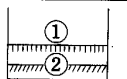
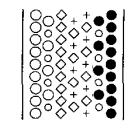
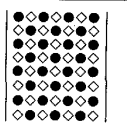
材料の機能 (性能)	耐熱特性 ① 熱伝導率 ②		
材料の構成	構成要素: セラミックス (○) 金属 (●) 繊維 (◇+) マイクロボア (○)		
項目	代表例	傾斜機能材料	一様機能材料

図2 超耐熱材料における傾斜機能の概念²⁾

してやろうと考えたわけである。

こういう意味では FGM は在来の複合材料やハイブリッド材料に類似しているともいえようが、下記の点において明らかな差異がある。

		傾斜機能材料	複合材料	ハイブリッド材料
組織の 一様性	ミクロ	均質/不均質	不均質	均質/不均質
	マクロ	不均質(連続組織質)	均質	均質
機能の一様性		傾斜	一様	一様

FGM の最も特筆すべき特徴が機能の傾斜にあることは明らかであるが、さて傾斜を与える一様材料には単一 (Monolithic) 材料と複合 (Composite) 材料があり得るであろう。

前者の例はまだあまり報告されていないが、ガラスにはこの種のものが存在し得るであろう。多結晶体としての好例に透光性アルミナにおける粒径分布の傾斜がある。高圧ナトリウムランプの発光管として用いる時、両端部分は細粒化して機械的強度を増強し、中心部では透光性を増して発光管としての効率をよくするために傾斜化するというキメ細かい組織制御がなされている。しかしこの種多結晶体の場合には、通常助剤が添加され、粒界には第2相が偏析しているので、厳密にいうと単一材料というよりは複合材、あるいはミクロの組織を持つ複合材料またはハイブリッド材料とよばれるものであろう。

これに対して、在来の複合材、すなわちマクロの組織を持つ複合体における傾斜機能付与の例は前記超耐熱材料開発を目標とした金属からセラミックスにわたる組織変化による FGM 作製に比較的多数見出すことができる。そこで成果のあげられつつあるマクロ複合材料の作製を引用しつつ、今後発展の期待される課題と考えられるミクロ複合材料の微細構造制御による傾斜機能付与に重点をおいて解説することにしたい。

なお、FGM の概念や研究の展開の詳細については参考文献をあげておいたので、それらを参照されたい^{3)~8)}。

2. 多結晶体の異方性と粒界の応力

超耐熱材料に関係した FGM は金属材料の破壊靱性とセラミックスの耐熱性耐熱衝撃性を合わせて持つもので、材料を傾斜化することでセラミックスと金属という

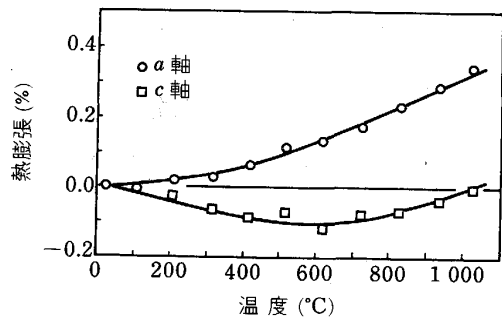
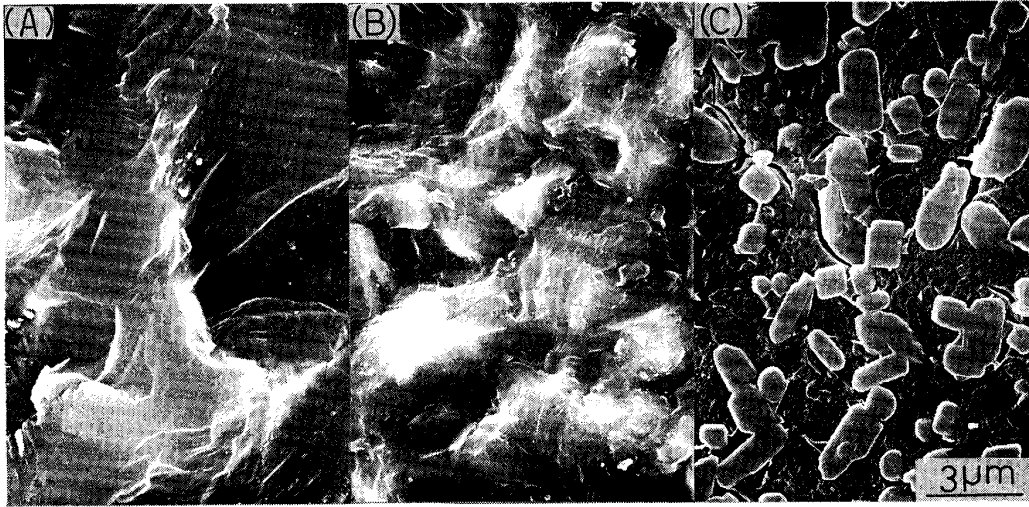


図3 セラミックス構成相の熱膨張の異方性 (コーディエライト)¹⁰⁾

異種材料間の界面に発生するさまざまな性質のギャップを軽減しようとするものである。異種材料間の複合化によつて生ずる界面の性質について論ずる前に、本節ではまず同種材料間の界面について考えてみよう。

一般にセラミックスには耐熱性に優れた性能を有するものが多い。特に窒化物、ホウ化物、炭化物などの共有結合性の強い物質は高融点であるだけでなく熱膨張係数も比較的小さく耐熱衝撃性にも優れている。ダイヤモンドの室温から 900°C までの平均線膨張係数は $3.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、一般の金属材料と比較してこの値は1桁小さい。α-SiC や α-Si₃N₄ もダイヤモンドに近似した熱膨張係数を持つ。TiB₂ も 2980°C の融点を持つ低熱膨張性の高硬度を示す物質である。しかし、TiB₂ はセラミックスにしばしば認められる異方性物質である。六方晶系に属するこの物質は自身の異方性熱膨張のため粒径が大きくなると粒界に応力歪みを生じ機械的強度が著しく低下する⁹⁾。

低膨張材料の中にも異方性が顕著な物質から成るものがある。β-ユークリプタイト (LiAlSiO₄) や高温型コーディエライト (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) はいずれも六方晶系の結晶であるが、いずれも α 軸方向で正、c 軸方向で負の熱膨張を示す (図3)¹⁰⁾。コーディエライトのみから成る材料でこの異方性が原因で熱応力が粒界に集積し破壊に至つた例は報告されていない。しかし、コーディエライトと同様、熱膨張係数に異方性の強いチタン酸アルミニウム (Al₂TiO₅) は自身の異方性のために粒界や粒内にき裂ができる。粒子径を制御することで粒界に生ずる歪みを軽減させることは可能であるが、単一相からなる



(A) コーディエライトセラミック (B) コーディエライト-ムライトセラミック (C) (B) をエッチング
 写真 1 種類の異なる 2 種のセラミックスから成る複合材料の粒界部分に発生したクラック (ムライト-コーディエライト粒界)¹¹⁾

材料でもしばしばこのような異方性に基づく熱応力が材料の強度を低下させる原因となる。

2 種類のセラミックスを複合化しようとするとき、粒界に生ずる応力の問題はさらに深刻となる。写真 1 はコーディエライトとムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の複合材料の微細構造を示したものである。ムライトの熱膨張係数は中程度であるが、コーディエライトとの界面にはき裂ができている¹¹⁾。

一成分系のセラミックス、例えば Al_2O_3 焼結体、 ZrO_2 焼結体などでも、粒界に低融点の化合物が生成している場合が多い¹²⁾。このような場合、粒界における熱膨張係数の差は、粒子の方位の相異によるもの以外に粒界に生じた化合物の熱膨張係数が問題となる。焼結助剤を用いて焼結したセラミックスなど液相焼結法で製造されたセラミックスでなくても、大部分のセラミックスは粒界に多少の差はあるが、異種の相を含んでいる。

上述のように界面に発生する応力はその大部分が多結晶体であるセラミックス材料においては重要な問題であり、これを解決することなしに複合材料を作製することはできない。

3. 金属とセラミックスの界面

耐熱性にすぐれたセラミックスと金属との傾斜複合材料を考えると、この材料の内部には金属とセラミックスとの界面が必然的に生ずる。図 4 (a) はセラミックスと金属との直接接合部に生ずる歪みを有限要素法によって計算した結果を示したものである¹³⁾。高温で接合し熱的に平衡状態に達していた材料についてその温度よりも 1000°C 低い温度における状態を想定し、界面付近に発生する歪みを求めた結果である。高温で半径が一定

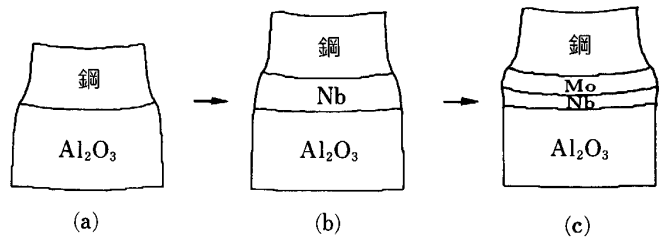
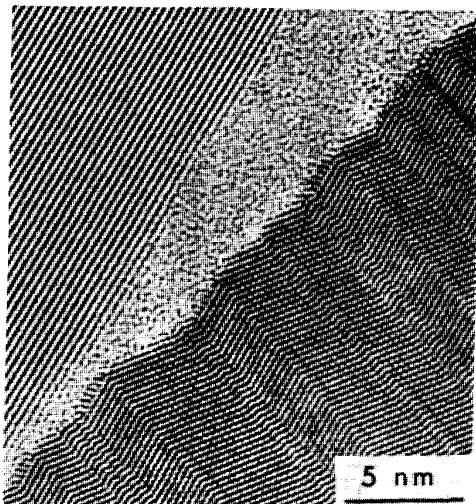


図 4 セラミック-金属の接合部に発生する歪み¹³⁾、高温では半径一定の円筒形であつた材料が冷却時に熱膨張係数の差によつて歪む様子を示している。歪みの大きさは 25 倍に拡大してある。

であつたものが同図に示すように冷却時には変形する。この際 Al_2O_3 と鋼との熱膨張率の差が歪みの原因となる。図 4 の (b) と (c) に示すように両者の界面に Nb または Nb と Mo の層を挿入すると界面の歪みを減少させることができる。この例も組成や性質を段階的に変化した新しい傾斜機能材料の一つといえるであろう。

金属の表面をセラミックスで被覆した材料は古くから実用化されている。ホーローやセラミックスで被覆された耐熱合金などがそれである。これらの材料も一種の傾斜複合材料といえよう。Ni 基または Co 基の耐熱合金の表面を ZrO_2 でコーティングした材料はガスタービン翼 (Gas turbine air foils) として実用化されている。この材料にもセラミックスと金属との界面が存在する。通常耐熱合金の表面に Ni, Cr, Al, Y 系の金属の被膜を作り、その上に ZrO_2 をコートする。 ZrO_2 はセラミックスの中では熱膨張係数が大きく金属材料との接合に適しているとされている。しかし、 ZrO_2 には約 2000°C での融解に至るまでに単斜晶、正方晶、立方晶の 3 種の

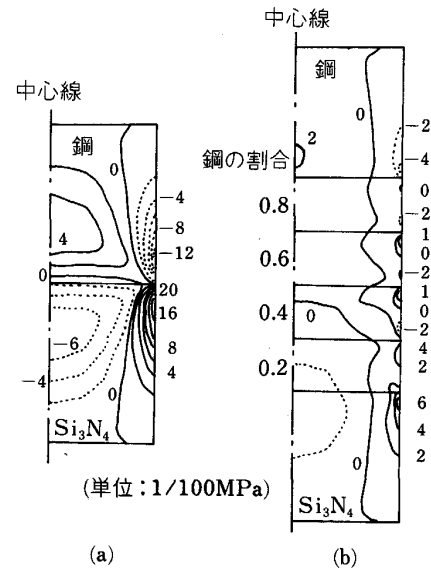
写真2 金属-セラミック接合部の原子配列¹⁵⁾

多形がある。金属のコーティング材料として用いる場合には、 Y_2O_3 や CaO , MgO , などを添加して立方晶を安定化させ、相転移時に発生する単位格子体積の不連続な変化が起こらないような配慮が必要である。表面のセラミックス中にき裂が発生すると金属の酸化が起こり、セラミックスと金属の接合面に沿ってこのき裂が進行し、セラミックスが剥離することがある¹⁴⁾。 ZrO_2 をコーティングして実用に供されている耐熱合金では界面の構造を傾斜化し、セラミックスと金属との間に発生する応力を緩和する処置が施されている。

写真2はSiCとAlとの界面の原子配列を高分解能電子顕微鏡で観察したものである¹⁵⁾。写真右下半分がSiC、左上半分がAlである。SiCとAlの間には非晶質の相が存在している。セラミックスと金属の界面には、セラミックスの粒界相に相当するような第3の相が存在することもあり、界面の構造制御は界面に発生する歪みとの関係で今後重要な研究テーマとなるものと思われる。

4. 傾斜複合材料作製のプロセッシング

熱応力緩和のための傾斜複合材料の多くは前節で述べたセラミックスと金属との複合材料である。材料設計は有限要素法を用いて応力分布の予測を行い、最適の傾斜組成を求める方法で行われる。図5に Si_3N_4 とステンレス鋼の2成分系複合材料における組成を異にする界面で予想される応力の計算結果を示す¹⁶⁾。同図(b)は傾斜組成制御を行つた場合に想定される応力分布を、(a)はセラミックスとステンレス鋼とを直接接合した場合の応力分布を示したものである。直接接合した場合には Si_3N_4 側に2000 MPaの引張応力が生じ、この応力によつてセラミックスにき裂が生ずることが予想される。しかし、傾斜組成の場合には予想される応力が前者の



(a)金属セラミック接合部
(b)傾斜複合材料

図5 セラミック-金属傾斜複合材料の界面における応力分布¹⁶⁾

1/3~1/4 となつていることが分かる。

部分安定化ジルコニア (psz) とステンレス鋼との傾斜複合材料の作製の一例は次のとおりである¹⁶⁾。psz 粉末とステンレス鋼粉末を所定の混合比で調合し、混合比0~100% までの異なる混合比の粉体を積層する。これを150 MPa程度で成形し、CIPにより250 MPaで加圧する。次いで1350°Cにて 10^{-5} torrのもとで1h加熱する。この温度と加熱時間ではpszの焼結にはやや不安があるが粒径0.05 μm の超微粒子ともいべきpsz原料粉末を用いることで低温でかつ短時間の焼結を達成している。

燃焼合成法も傾斜複合材料の創製に応用することができる。この方法は化学反応で発生する熱を物質や材料の合成に積極的に利用しようという新しいプロセスである。自己燃焼法または自己発熱法ともよばれ、英語ではSelf-propagating High Temperature Synthesis (S.H.S.) またはCombustion synthesisと呼ばれている。このプロセスはその名の示すとおり一度反応が始まると自己の反応熱で試料全体に反応が伝播する。このため、生成熱の大きい化合物の合成に適しており、AlN, TiN, ZrNなどの窒化物、 B_4C , Al_4C_3 , TiC, ZrC, WCなどの炭化物、TiB, TiB_2 , WB_4 などのホウ化物、TiNi, TiAl, NiAl, $NbAl_3$ など金属間化合物などがこの方法で合成できる。反応温度は2000~4000°Cに達する。

佐多ら¹⁷⁾は TiB_2 -Cu系の傾斜複合材料を燃焼合成法で試作している。これはTi, BおよびCuを原料として用い、TiとBとの反応熱で焼結体を得ようとするものである。一般に原料粉末が焼結体になる場合、20~50%に及ぶ体積収縮が起こる。従つて緻密な焼結体を

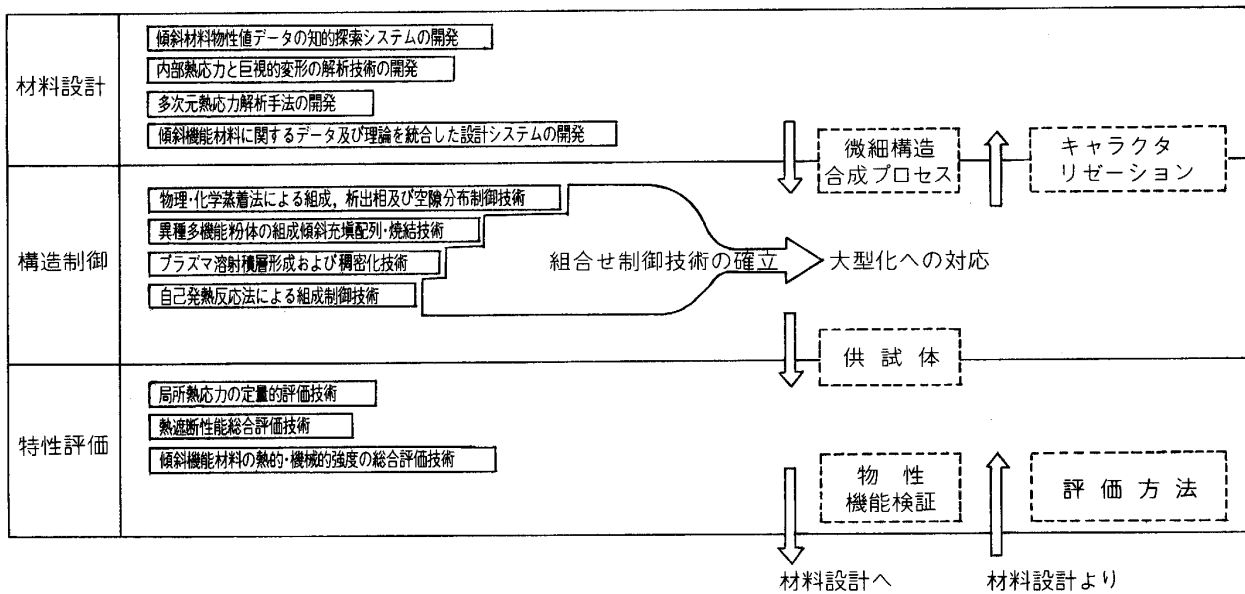


図 6 科学技術振興調整費による FGM 研究組織における研究開発課題とその展開²⁾

得るためには反応が進行中に外部より圧力を加えることが必要である。反応の伝播速度は 0.1~15 cm/s であり、応答の速い加圧方法が必要である。佐多はバネを用いた 1 軸加圧法および静水圧を加えた反応容器中での反応法を提唱している。

一方、宮本ら¹⁸⁾はガス圧を利用した加圧合成法を開発した。すなわち、反応物質を Pyrex 製のガラスカプセルに入れ、HIP 装置の圧力容器でガラスの軟化温度まで加熱する。次いで約 100 MPa に加圧し点火する。この方法で TiB₂、TiC、TiC+Ni などの焼結体を得ている¹⁹⁾。

特に TiC-Ni 系焼結体では TiC と Ni の成分が TiC の多い部分から Ni の多い部分へ組成が連続的に変化したものができる。この研究は傾斜複合材料がこの方法で作製できることを示した例として重要である。

上述の方法は従来の金属-セラミックスの接合の延長線上に位置する傾斜複合材料といえよう。一方、物理蒸着法、化学蒸着法、イオン注入法などの手法も傾斜複合材料作製のためのプロセッシングとしては重要である。CVD 法によるセラミックス膜の作製は 1960 年代後期から行われている。例えば、GULDEN²⁰⁾は CVD 法で SiC を合成し、その機械的性質の測定を行っている。また COCHRAN²¹⁾は B₄C の CVD 膜を作製し、その性質の研究を行った。最近では、NIHARA²²⁾らによる CVD で作製した Si₃N₄、SiC、B₄C の機械的性質の研究がある。この研究では、CVD 法で作製されたセラミックスでは粒界相が全く存在しないこと、膜生成速度が 1.1~1.2 mm/h と PVD 法のそれと比較して速いことなどが明らかにされている。これらの結果から、今後この方法は傾斜複合材料の作製には極めて有効であろうと考えら

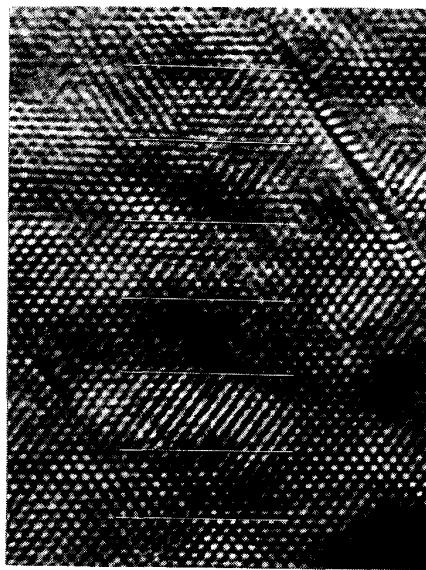
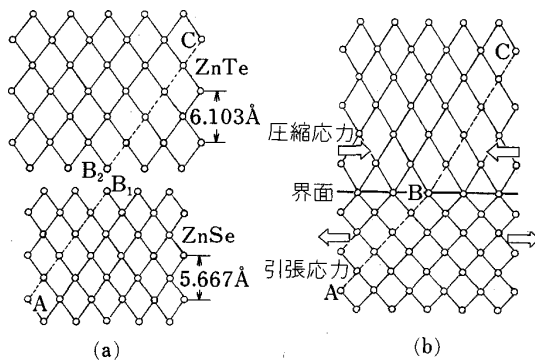
れる。

図 6 に科学技術振興調整費による FGM 研究組織における研究開発課題とその展開方式を示した。この組織は材料設計、構造制御、特性評価の 3 グループから成り、相互に密接な連絡をとりつつ研究が推進されている。現在構造制御グループにおいては図中に示した 4 種類のプロセスの研究が進行中である。

5. 粒界構造制御の今後

セラミックスを一成分とする複合材料を考えると、同一物質間であつても結晶の異方性に基つき粒界に応力が生ずることはすでに述べた。このような異方性はセラミックスを構成する物質の化学結合の性質に由来している。酸化物結晶はイオン結合性が強く、窒化物や炭化物は共有結合性の強い結晶をつくる。これらの場合、結晶内の 1 原子を考えたとき、その原子に隣接する原子は原子種、原子間距離、方位共に厳しい制約がある。このため粒界で相接する結晶間で結晶内に類似した化学結合ができる確率は一般の金属結晶と比べて低くなる。その結果、イオン結合や共有結合性の強い結晶では粒界の結合力は粒内の結合力に比べ弱くなり、熱膨張係数の異方性に起因する応力によつて粒界き裂が生ずる原因となる。上記のように同種の結晶においても粒界の構造を制御することが今後の極めて重要な研究課題と考えられるが、同様の問題は異種結晶間ではさらに深刻な問題となるであろう。

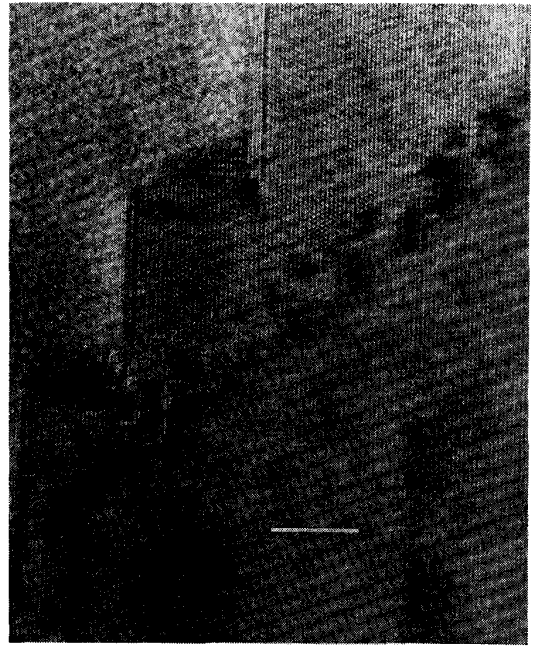
格子定数の異なる結晶を原子レベルで積層させた材料に人工超格子がある。人工超格子それ自体は構造材料でないことはいうにおよばないが、ここで見られる格子の界面の構造は今後の構造材料の開発方向を示唆するもの



(a) 歪みのない場合
 (b) 互いに歪んでいる場合
 (c) 高分解能電顕像

図7 ZnSe-ZnTe人工超格子の構造²³⁾

である。図7はInP基板の上にZnSeとZnTeを交互に積層させて作製した人工超格子の高分解能電子顕微鏡写真である²³⁾。ZnSeおよびZnTeは共にZnO構造の化合物で六方晶系に属するが、その格子定数はZnSe: $a=4.01$, $c=6.54$, ZnTe: $a=4.27$, $c=6.99$ Åと a 軸方向で約6.5%, c 軸方向で約6.9%の差がある。いずれも共有結合性の化合物であり脆性破壊を示す物質であるから、この物質はすぐに構造材料として利用し得るものではない。しかし、図7に示すように、両者の界面は原子配列の上からも連続的である。すなわち、上述のような格子定数の大幅な不連続性を互いの格子が歪むことによつて緩和し、界面における化学結合が確保された構造となっている。このことは物質の表面構造が内部の構造とは異なること、言い替れば結晶表面の化学的な活性を巧みに利用して異種物質間で化学結合を作り格子を歪ませることができることを示している。これらは高真空中でSe, TeおよびZnを蒸発させ、InP基板上に



写真中の白線は60Å

写真3 TiB₂の粒界構造²⁴⁾、粒界で格子の整合性が認められる

析出させて作製する、いわゆるMBE法(Molecular Beam Epitaxy)で作られたものである。この手法は今後傾斜機能複合材料を作製する上で十分利用し得る方法と考えられる。

自己燃焼合成法で傾斜機能複合材料が合成できることはすでに述べたが、最近この方法を応用して作製した焼結体は通常の焼結法で作製された焼結体のそれとは異なる粒界構造を示すことが明らかとなった。すなわち、写真3にHIP装置内で自己燃焼合成法により作製したTiB₂焼結体の組織を示す²⁴⁾。格子縞は粒界を挟んで連続していることが分かる。この種の粒界では結晶内に準じた化学結合ができていていると考えられる。すなわち粒界で結合の整合性が保たれている。このような粒界構造は、この方法では極めて高温で焼結が起こることに起因しているものと考えられる。TiB₂の場合、自己燃焼により約3000°Cになる。

粒子間にできるだけ多くの化学結合ができることに新しい傾斜機能複合材料の性能向上の可能性があるとすれば、自己燃焼合成法による組織制御は今後も重要な研究課題となるであろう。

6. おわりに

FGMの研究組織が発足した1987年には馴じみの少なかったFGMも今では広い意味での複合材料の一つとしてしだいに有名になり、その将来に大きな期待が寄せられつつある。

それを反映して国内では、各種学協会における特別

セッションの企画が増えつつある。また、国外では NASA や西独の航空宇宙研究所の研究者たちが強い関心を抱いている。特に後者では来る 1989 年の春から夏にかけて我が国の研究者たちと FGM の研究開発について情報交換の場を持ちたいとの申入れがあり、日本側ではその実現に向けて具体的な努力を始めている。我が国で創出されたこの FGM の概念が各方面に浸透して、新奇な材料が相次いで出現することを期待してこの解説を終わりたい。

文 献

- 1) M. A. STEINBERG 著, 中川幸也訳: サイエンス, 12 (1986), p. 29 [日経サイエンス社]
- 2) 昭和 61 年度科学技術振興「複素化による機能発現と熱応力緩和のための基盤技術に関する調査」報告書概要 (科学技術庁編) (1987)
- 3) 複素化による機能発現と熱応力緩和のための基盤的研究 (科学技術庁航空宇宙研究所編) (1986)
- 4) 新野正文: 工業材料, 35 (1987), p. 101
- 5) 新野正文: 機能材料, 1 (1987), p. 31
- 6) 小泉光恵: ファインセラミックス '88 (1988), p. 115
- 7) 小泉光恵, 多田保夫: 金属, 58 (1988), p. 2
- 8) 小泉光恵: 未来科学技術, 6 (1988), p. 5
- 9) V. J. TENNERY, C. B. FINCH, C. S. YUST and G. W. CLARK: Science of Hard Materials, ed. by R. K. VISWANADHAM, D. J. ROWEFIFFE and J. GUSL (1981), p. 891 [Plenam Press]
- 10) 井川博行, 小田切正, 今井 修, 浦部和順, 宇田川重和: 窯業協会誌, 94 (1986), p. 344
- 11) 井川博行, 渡辺俊也, 浦部和順, 宇田川重和: 窯業協会誌, 93 (1985), p. 762
- 12) 例えば, S. C. HANSEN, Y. R. SHIUE and D. S. PHILLIPS: Advances in Ceramics, Character of Grain Boundaries, ed. by M. F. YAN and A. H. HEUES, 6 (1983), p. 163 [Am. Ceram. Soc.]
- 13) 菅沼克昭: セラミック-金属接合, 文部省民間等との共同研究成果報告書, セラミックスの固相拡散境界層の生成機構に関する基礎研究および実用化研究 (1988), p. 21
- 14) D. S. SUKR and T. E. MITCHELL: Advances in Ceramics b, Science and Technology of Zirconia II (1985), p. 503 [Am. Ceram. Soc.]
- 15) S. R. NUTT: J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988), p. 149
- 16) 川崎 亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, 51 (1987), p. 525
- 17) 佐多延博, 池内 準: 窯業協会誌, 95 (1987), p. 243
- 18) Y. MIYAMOTO and M. KOIZUMI: Proc. Intermet. Symp. on "Sintering 87", Tokyo (1987) 印刷中
- 19) Y. MIYAMOTO and M. KOIZUMI: 41 st Pacific Coast Regional Meeting, Oral Presentation, Proc. 1st Int. Symp. on Combustion and Plasma Synthesis of High Temp. Mat. (1988) 印刷中
- 20) T. D. GULDEN: J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969), p. 585
- 21) A. A. COCHRAN: J. Met., 8 (1970), p. 37
- 22) K. NIHARA: Ceramic Bull., 63 (1984), p. 1160
- 23) M. KOBAYASHI, M. KONAGAI, K. TAKAHASHI and K. URABE: J. Appl. Phys., 61 (1987), p. 1015
- 24) K. URABE, Y. MIYAMOTO and M. KOIZUMI: Proc. Int. Symp. on Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials (1988) 印刷中