構成モデルで表したセラミックス圧粉体の微細構造と焼結特性

品川一成・平島 康*・近藤祥人**

阿南工業高等専門学校機械工学科, 774-0017 徳島県阿南市見能林町青木 265

*徳島県立工業技術センター材料技術課, 770-8021 徳島市雑賀町西開 11-2

**香川県立工業技術センター材料技術部門, 761-8031 高松市郷東町 587-1

Microstructure and Sintering of Ceramic Green Compacts Described in a Constitutive Model

Kazunari SHINAGAWA, Yasushi HIRASHIMA* and Yoshihito KONDO**

Department of Mechanical Engineering, Anan College of Technology, 265, Aoki, Minobayashi-cho, Anan-shi, Tokushima 774-0017

*Materials Technology Division, Tokushima Prefectural Industrial Technology Center, 11-2, Nisibari, Saiga-cho, Tokushima-shi 770-8021

**Material Technology Branch, Kagawa Prefectural Industrial Technology Center, 587-1, Goto-cho, Takamatsu-shi, Kagawa 761-8031

The effect of forming pressure on the internal structure and the sintering behavior of green compacts made from ceramic granules was investigated with the aim of describing those by a constitutive model. Alumina granules were compacted by cold isostatic pressing (CIP) at three different pressures of 98, 196 and 294 MPa. Examined were the initial pore structure, shrinkage and densification of the granular compacts during sintering at four temperatures in the range between 1100 and 1400°C. Three distinct regions in the microstructure with fractured, unfractured granules and crack-like cavities were identified as the three peaks observed in the pore size distribution. The ratio of the respective pore volumes in these three regions was independent of the forming pressure within the range under examination, while the pore size decreased as the pressure increased. The sintering rate of the compacts formed at 98 MPa was similar to that at higher pressures, because the dominant process responsible for the densification during sintering is the shrinkage of small pores in a dense region. However, the final density after sintering of the compacts formed at 98 MPa was somewhat lower than that of the compacts formed at higher pressures. This stems from large crack-like pores around the unfractured granules remained even at 1400°C. The shrinkage behavior was modelled with a set of constitutive equations by taking account of the pore size distribution of granular compacts. The sintering behavior related to the forming pressure could be well described by the present model.

[Received June 23, 1999; Accepted November 8, 1999]

Key-words : Alumina, Granules, Compacts, Sintering, Microstructure, Deformation, Constitutive modelling

1. 緒 言

セラミックス粉末の成形では顆粒による乾式成形法が広く用いられている。この場合、顆粒の破壊の程度が圧粉挙動に影響するため、顆粒サイズ、水分、温度、スラリー分散特性等の成形圧-相対密度関係、成形体構造への影響について多くの調査がなされている^{1)~10)}。また、顆粒境界部分に存在した亀裂は焼結時に円弧状の大気孔となり、焼結体に残留し、破壊源となる^{11)~13)}。セラミックス製品の普及には破壊強度、信頼性向上が重要であるため、顆粒特性の焼結体強度への影響も活発に調べられている^{14)~19)}。これらの結果、成形圧が高く、顆粒がつぶれやすいほど成形体に残存する粗大気孔の量は少なく、焼結体の強度も高くなることが分かっている¹⁸⁾。

上記の研究は成形体、焼結体の構造、欠陥、強度に着目したものと言えるが、顆粒に由来する気孔径分布は粗大気孔の生成、残留を通して焼結収縮、緻密化挙動へも影響する²⁰⁾。一般的に焼結中の気孔径分布の変化^{21)~24)}や不均一構造の焼結挙動の解析例^{25)~31)}に見られるように、成形体構造と焼結収縮は密接な関係にある。近年、ネットシェイプ成形等を目的とした粉末成形・焼結シミュレーションが注目されているが³²⁾、それには焼結収縮挙動を表す構成式が必要である³³⁾。著者らは顆粒による成形体については特に不均一組織に対応した構成式が必要であると考え、内部構造を考慮した焼結構成モデルの構築を行った³⁴⁾。これにより乾式プレス法に対応した焼結体形状予測法を示すことができた。しかし、成形圧の影響が考慮できるかについては未だ検討されていない。

ネットシェイプ成形を目的とした焼結体形状の予測では、成

形体の密度分布がその後のマクロな不均一収縮を計算する重要な因子となる³⁵⁾。したがって、構成モデルにおいても密度差を与える成形圧の影響を表現できなければならない。また、焼結体強度に影響する内部構造のモデルは実際の特徴をよく捉えていることが望ましい。本研究では成形圧の異なるアルミナ圧粉体を作製し、内部構造と焼結挙動を調べるとともに、既報³⁴⁾で提案した焼結構成モデルを用いてこれらの焼結収縮挙動の記述を試みる。その際、成形圧が低い場合の緩い拘束を表せるよう、モデルのより一般的な表現への改良を行う。また、気孔径分布を計測し、内部構造モデルとの対応付けを検討することにより、本モデルの物理的意味の明確化も行う。

2. 焼結実験

2.1 実験方法

アルミナ顆粒としてスプレードライ法による市販の顆粒（住友化学工業、AKS53B）を用いた。一次粒子の BET 径は 0.105 μm 、顆粒の中心粒径は 61 μm である。フローティング・ダイで約 23 MPa で直径 40 mm、厚さ 4 mm 程度の円盤状試料を圧粉後、98, 196, 294 MPa の各圧力で CIP 処理を行った。なお、196 MPa は既報³⁴⁾で用いた条件であるので、本報ではその前後の圧力条件を考察することになる。粉末成形体は 800°C で仮焼結してバインダーを除去した後、100°C/h で昇温し、1100~1400°C の各温度で焼結した。図 1 に焼成プロセスを示す。800°C で仮焼結した際の試料については水銀ポロシメーターを用いて気孔径分布を計測した。その際、各成形圧について三つのサンプルの測定を行い、その平均を取った。

Fig. 1. Firing process.

Fig. 4. Shrinkage-time curve.

2.2 実験結果及び考察

2.2.1 焼結挙動

図2に成形圧を変えたときの圧粉体の相対密度の変化を示す。成形圧による初期相対密度の差は1400°Cの焼結により若干縮まるが、最後まで差は残った。図3は相対密度-時間曲線である。成形圧が低下すると初期相対密度が下がるため、焼結曲線が全体的に下方にシフトしているが、焼結速度の変化は少なく、曲線の形はほとんど同じように見える。図4に示すように収縮曲線の点から見ると、1300、1400°Cの後半を除いて成形

Fig. 2. Change in relative density with forming pressure.

Fig. 3. Relative density-time curve.

Fig. 5. Scanning electron micrographs showing microstructure.

圧の影響がほとんど現れていないことが分かる。

図5に98 MPaと294 MPaの焼結初期、後期のミクロ組織を示す。焼結初期には明瞭でないが、後期には多くのクラック状気孔が観察される。これらは既報³⁴⁾で報告したように破壊していない顆粒の周囲に発生するもので、密な領域と疎な領域との収縮速度の差から生じたものと考えられる。このクラック状気孔は低圧で成形した方がより多く残留することが分かる。このため、最終的な焼結体密度に成形圧による差異が生じたものと考えられる。また、成形圧が変わっても焼結速度がほぼ同じであるのは、ZhengとReed²⁰⁾が指摘したように大気孔に比し、密な領域の小気孔の収縮が支配的であるからと考えられる。

2.2.2 成形体構造

図6に800°Cの時点で計測した気孔径分布を示す。曲線には三つの変曲点があり、したがって気孔径に三つのピークがあることが分かる。水銀ポロシメーターによる気孔径の絶対値を評価することは困難であるが、一次粒子と顆粒の寸法差は2けたあり、測定結果も小さい側の二つのピークと大きい側の一つ

Fig. 6. Distribution of pore size.

Fig. 7. Schematic representation of relationship between pore size distribution and three region model.

のピークの差がおおよそ2けたとなっているのが確認できる。Kamiyaら⁷⁾による実験結果と同様、大きい側のピークは顆粒周囲の大気孔、小さい側の二つのピークはそれぞれ破壊した顆粒内と破壊しない顆粒内の気孔と考えられる。既報³⁴⁾で提案

した圧粉体モデルは顆粒が破壊せずに残留した密な領域A、破壊した疎な領域B、クラック状気孔が生成する領域Cの3領域から構成される。図7に気孔径分布と本モデルとの対応を示す模式図を示す。測定結果における三つのピークは各領域における気孔半径の代表値 $\bar{r}$ に相当し、既報における3領域の設定の妥当性を支持するものと考えられる。

図6からは成形圧を高くすると領域A, Bの二つの気孔半径 $\bar{r}_A, \bar{r}_B$ は小さくなっているのが分かる^{5), 7)}。しかし、3領域の気孔率の比(図7における $h_A : h_B : h_C$)に関しては、調べた成形圧の範囲では変化がなかった。したがって今回の場合、成形圧を96 MPa以上に増加してもそれ以上破壊する顆粒がなかったと考えられる。その結果、密な領域Aと疎な領域Bの割合が変わらず、両領域の相対密度が上がり、それぞれ気孔径が小さくなったものと解釈される。なお、領域Cの気孔径は顆粒寸法に依存し、成形圧の影響はないと考えられる。

3. 焼結構成モデルによる焼結挙動の計算

3.1 構成モデルとその改良

2.2節で考察した成形体構造と焼結挙動の関係を、構成モデルにより表現することを試みる。ShimaとOyaneの多孔質体の構成式³⁶⁾を基礎とし、既報^{34), 37)}において提案した焼結構成モデルは次のようにまとめられる。

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2\eta_{ABC}} \frac{1}{\rho^{2n-1}} \left\{ \sigma'_{ij} + \delta_{ij} \frac{2}{9f^2} (\sigma_m + \sigma_{SABC}) \right\} \quad (1)$$

ここに f は静水圧成分の影響度を表し、

$$f = 1 / (2.5 \sqrt{1 - \rho}) \quad (2)$$

で近似でき、 $n=2.5$ と仮定される。 $\dot{\epsilon}_{ij}(i, j=x, y, z)$ はひずみ速度、 ρ は相対密度(見掛けの密度と実質部の密度の比)、 σ'_{ij} は偏差応力、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 σ_m は静水圧応力、 η_{ABC} は見掛けの粘性係数、 σ_{SABC} は有効焼結応力である。ここで、“見掛けの”粘性係数とは2.2節の特性の異なる各領域A, B, Cからなる不均一構造を一体(A+B+C)と見なしたときの粘性係数を意味し、“有効”焼結応力とは不均一構造の変化(クラック生成)への作用を差し引いた全体(A+B+C)の収縮に寄与する焼結応力であることを意味する。これらは図8(a)に示すような2.2節の領域Bと領域(A+C)が互いに拘束し、収縮速度が等しいとした“等ひずみ速度モデル”を仮定することによって、それぞれ次式のように導かれた。

Fig. 8. Modelling of microstructure.

(a) Equal strain rate model, (b) intermediate model, (c) relationship between hydrostatic part and volumetric strain rate in each region.

$$\eta_{ABC} = \frac{6.25}{3} \frac{1-\rho}{\rho^4} \frac{V_B F_{AC} + V_{AC} F_B}{F_B F_{AC}} \quad (3)$$

$$\sigma_{SABC} = V_B \sigma_{SB} + \frac{V_A F_A}{F_{AC}} \sigma_{SA} + \frac{V_C F_C}{F_C} \sigma_{SC} \quad (4)$$

ここで、 F_I は領域I($I=AC, A, B, C$)における静水圧成分と体積ひずみ速度との比例係数(図8(c)における傾き)であり、等ひずみ速度モデル並びに焼結構成モデルの基礎式より

$$F_{AC} = \frac{V_A F_A + V_C F_C}{V_{AC}}, \quad F_I = \frac{6.25}{3} \frac{1-\rho_I}{\eta_I \rho_I^4} \quad (5)$$

のように与えられる。 V_I, ρ_I はそれぞれ各領域の体積率($V_B + V_{AC}=1$)、相対密度である。 σ_{SI} は各領域の焼結応力³⁹⁾であり、

$$\sigma_{SI} = \frac{2\gamma}{K_I R} \rho_I^N \left\{ \frac{\rho_I (1-\rho_0)}{\rho_0 (1-\rho_I)} \right\}^{1/3} \quad (6)$$

ここで、 $N=6, \rho_0=0.6$ を仮定する。 K_I は気孔の大きさを表すパラメーター、 R は粉末粒子半径で、 γ は表面張力である。 γ は本研究ではアルミナの表面張力であり、次式でその温度依存性を近似する。

$$\gamma = \gamma_0 + \alpha T \quad (7)$$

T は温度、 γ_0, α は定数である。(5)式における η_I は各領域の粘性係数であり、Cobleの粒界拡散モデルより

$$\eta_I = c_1 T \exp \left(\frac{c_2}{T} \right) d_I^3 \quad (8)$$

と表現できる。ここで d は結晶粒径である。結晶粒成長速度は2乗則の粒成長速度式⁴⁰⁾を一般化(ここでは $m+1$ 乗)し、拡散係数の温度依存性を考慮した次式(微分形)

$$\dot{d}_I = \frac{c_3}{T d_I^m} \exp \frac{c_4}{T} \quad (9)$$

で与えられると仮定する³⁸⁾。 $c_1 \sim c_4$ は定数である。

3領域のモデルは、既報³⁴⁾では図8(a)に示す領域Bと領域ACが完全に拘束された等ひずみ速度モデルを用いたが、本報では成形圧が低い場合の両領域の緩い結合を表現できるように、2相混合組織鋼に対して実用的な簡便法として用いられる友田ら⁴¹⁾の“中間型モデル”を適用し、図8(b)に示すようなひずみ速度差を許す一般的なモデルに拡張する。領域Bと領域ACの体積ひずみ速度の比を

$$\Phi = \dot{\epsilon}_B / \dot{\epsilon}_{AC} \quad (10)$$

とし全体の体積ひずみ速度は次式で表されると仮定する。

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{ABC} &= V_B \dot{\epsilon}_B + V_{AC} \dot{\epsilon}_{AC} \\ &= (V_B + V_{AC} / \Phi) \dot{\epsilon}_B = (\Phi V_B + V_{AC}) \dot{\epsilon}_{AC} \end{aligned} \quad (11)$$

3領域の体積ひずみ速度は既報と同様、

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_A &= F_A \sigma_A = F_A (\sigma_{SA} + \sigma_m - \delta \sigma) \\ \dot{\epsilon}_B &= F_B \sigma_B = F_B \left(\sigma_{SB} + \sigma_m - \frac{V_{AC}}{V_B} \delta \sigma \right) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\dot{\epsilon}_C = F_C \sigma_C = F_C (\sigma_{SC} + \sigma_m - \delta \sigma)$$

で与えられるが、両領域の拘束から生じる内部応力は、

$$\begin{aligned} \delta \sigma &= - \frac{V_B}{V_{AC}} \\ &\times \frac{V_{AC} F_B (\sigma_{SB} + \sigma_m) - \Phi \{ V_A F_A (\sigma_{SA} + \sigma_m) + V_C F_C (\sigma_{SC} + \sigma_m) \}}{V_{AC} F_B + \Phi V_B F_{AC}} \end{aligned} \quad (13)$$

のように修正される。同様に(1)式における見掛けの粘性係数も修正され、

$$\eta_{ABC} = \frac{6.25}{3} \frac{1-\rho}{\rho^4} \frac{\Phi V_B F_{AC} + V_{AC} F_B}{F_B F_{AC}} \quad (14)$$

のように与えられる。ここで、(12)式における σ_I は各領域の静水圧成分であり、本モデルにおける静水圧成分と体積ひずみ速度の関係を図8(c)に示す。(11)、(13)、(14)式において

$\phi=1$ の場合($\dot{\epsilon}_B=\dot{\epsilon}_{AC}$)は既報³⁴⁾の等ひずみ速度モデルと一致する。

3.2 計算条件

材料定数は別報³⁸⁾より表1の値を用いる。焼結初期の結晶粒径は粉末粒子径($2R=0.105 \mu\text{m}$)と等しいと置く。各領域の相対密度 ρ_I 、体積率 V_I 、気孔の大きさを表すパラメーター K_I ならびにひずみ速度分配比 ϕ を表2に示す。これらの値は実験で得られた成形体構造(図5, 6)、焼結挙動(図3, 4)に関する結果、考察を基に、以下のように決定した。

(1) 各領域の初期相対密度 ρ_I は、成形圧の増加とともにわずかに増加する。

(2) 成形圧による気孔率 h_I の比の変化はないとし、既報³⁴⁾で決定した成形圧196 MPaの場合についての値($h_A=0.339$, $h_B=0.055$, $h_C=0.043$)の比、 $h_A:h_B:h_C=0.776:0.126:0.098$ を、成形圧98, 294 MPaの圧粉体にも用いる。ここで気孔率 h_I は、各領域の体積率、相対密度から次のように計算される。

$$h_I = (1-\rho_I) V_I \quad (15)$$

各領域の体積率 V_I は、この式より逆算して決定される。

(3) 気孔の大きさを表すパラメーター K_A, K_B は、196, 294 MPaの圧粉体については既報³⁴⁾の値を用い、98 MPaのみ大きな値を採用する。なお、 K_C の値については既報のように90以上を与えれば、モデル上、収縮力のないクラック領域としての特性を表すのに十分であるが、今回は実験値に合うように900と置き直す。また、 K_C には成形圧による差は与えない。

(4) ひずみ速度分配比 ϕ は196, 294 MPaについては1(等

Table 1. Material Constants

Region	A	B	C
η [MPa]	c_1 c_2	4.16×10^{13} 4.87×10^4	
d [m]	c_3 c_4 m	8.12×10^{-16} 2.08×10^{-16} -4.18 × 10 ⁴ 3	8.12×10^{-16}
γ [mN/m]	γ_0 α	1117 -0.1	

Table 2. Parameters for Each Region

Pressure (MPa)	98	196	294
ρ			
A	0.558	0.576	0.586
B	0.499	0.576	0.586
C	0.377	0.391	0.399
V			
A	0.811	0.800	0.800
B	0.116	0.130	0.130
C	0.073	0.070	0.070
K			
A	1.7	1.5	1.5
B	14	12	12
C	900	900	900
ϕ	1.23	1.00	1.00

Fig. 9. Variation of porosity in three regions (1400°C).

ひずみ)とし、成形圧の低い98 MPa の場合は1以上の値を採用する。これは領域Bと領域ACの拘束が緩く、より領域Cの拡大(クラック状気孔の発達)が起こりやすいことに相当する。

これらの具体的な数値は実験結果にフィットするように決定した。

なお、対象としているプロセスは図1のように昇温過程を含んでいるが、既報と同様に昇温過程は階段状の等温焼結の集合で近似する手法⁴²⁾により対処する。

3.3 計算結果及び考察

本モデルにおける各領域の気孔半径の代表値は

$$\bar{r}_i = K_i R \quad (16)$$

で表される。この値と気孔率 h_i との関係、すなわち本モデルにおける初期気孔径分布を図6に示す。実験値は測定法に依存する値であるため、図7の模式図のように計算結果の一致を見ることはできないが、測定された気孔径分布の特徴をよく表している。この成形体構造を基にした相対密度、収縮率-時間曲線の計算結果をそれぞれ図3, 4に示す。これより本モデルが成形圧の異なる圧粉体の焼結挙動をよく表すことができていることが分かる。焼結による気孔率 h_i の変化を計算した結果を図9(焼結温度1400°C)に示す。領域Cの気孔率の増加はクラック状気孔の発達に相当する。成形圧の低い場合は気孔の残留量が多くなるように計算されており、図5に示した観察結果とも傾向は一致している。

4. 結 言

成形圧の異なる圧粉体を焼結し、気孔径分布、焼結挙動を調べた。また、既報で提案した焼結構成モデルに更にひずみ速度分配パラメータを考慮することにより、より一般的に焼結挙動を表すことができた。また、本モデルにおける気孔径分布と実際の気孔径分布の特徴を合致させることができ、モデルの物理的意味合いを示すことができた。

今後、成形圧、顆粒強度等の成形過程におけるプロセス、材料パラメータと本焼結構成モデルにおけるパラメータの関係を定量化できれば、成形-焼結過程の一貫したシミュレーションが可能になると考えられる。

文 献

1) S. J. Lukasiewicz and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 798-801 (1978).

2) J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 212-15 (1981).
 3) R. A. Youshaw and J. W. Halloran, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 227-30 (1982).
 4) R. A. DiMilia and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 484-88 (1983).
 5) R. G. Frey and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 199-203 (1984).
 6) D. W. Whitman, D. I. Cumbers and X. K. Wu, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, 76-79 (1995).
 7) H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo and J. Tsubaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 49-57 (1995).
 8) N. Miyata, Y. Ishida, T. Shiogai and Y. Matsuo, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1275-81 (1995).
 9) H. Takahashi, N. Shinohara and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 59-62 (1996).
 10) Y. Okumoto, K. Atagi, Y. Kondo and K. Ishizaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 771-74 (1997).
 11) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2170-74 (1992).
 12) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1016-18 (1992).
 13) M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1357-60 (1992) [in Japanese].
 14) B. D. Mosser, J. S. Reed and J. R. Varner, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 105-09 (1992).
 15) H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, Y. Zhang, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 397-400 (1994).
 16) H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, Y. Zhang, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 1075-78 (1994).
 17) H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3077-80 (1994).
 18) Y. Kondo, Y. Hashizuka, M. Nakahara and K. Yokota, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1037-40 (1995).
 19) Y. Okumoto, K. Atagi, Y. Kondo and K. Ishizaki, *ATM*, **1**, 101-07 (1998).
 20) J. Zheng and J. S. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 810-17 (1989).
 21) M. D. Sacks and T.-Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 532-37 (1984).
 22) A. Roosen and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 970-77 (1988).
 23) S. Taruta, K. Okada and N. Otsuka, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **98**, 29-35 (1990) [in Japanese].
 24) H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo, T. Hotta and J. Tsubaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 285-90 (1993).
 25) A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 497-501 (1982).
 26) G. W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 709-15 (1984).
 27) R. Raj and R. K. Bordia, *Acta Metall.*, **32**, 1003-19 (1984).
 28) C. H. Hsueh, A. G. Evans, R. M. Cannon and R. J. Brook, *Acta Metall.*, **34**, 927-36 (1986).
 29) G. W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 719-25 (1987).
 30) R. K. Bordia and G. W. Scherer, *Acta Metall.*, **36**, 2411-16 (1988).
 31) C.-H. Hsueh, A. G. Evans and R. M. McMeeking, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C64-66 (1986).
 32) S. Shima, *J. Japan Soc. Tech. Plasticity*, **37**, 177-82 (1996) [in Japanese].
 33) K. Shinagawa, *J. Japan Soc. Tech. Plasticity*, **38**, 956-61 (1997) [in Japanese].
 34) K. Shinagawa and H. Hirashima, *JSME Int. J., Series A*, **42**, 17-24 (1999).
 35) K. Mori, K. Osakada, T. Yoneda and T. Hirano, *J. Japan Soc. Tech. Plasticity*, **32**, 1136-41 (1991) [in Japanese].
 36) S. Shima and M. Oyane, *Int. J. Mech. Sci.*, **18**, 285-91 (1976).
 37) K. Shinagawa, *JSME Int. J., Series A*, **39**, 565-72 (1996).
 38) K. Shinagawa and Y. Hirashima, *Metals and Materials*, **4**, 350-53 (1998).
 39) K. Shinagawa, *Comput. Mater. Sci.*, **13**, 276-85 (1999).
 40) For example H. Matsubara, *Ceramics Japan*, **30**, 385-94 (1995).
 41) Y. Tomota, K. Kuroki and I. Tamura, *J. Iron Steel Inst. Japan*, **61**, 107-18 (1975) [in Japanese].
 42) For example, JSME, "Thermomechanical Behavior of Materials during Transformation," Corona (1991) p. 46 [in Japanese].
 例えば、日本機械学会編, "相変態と材料挙動の数値シミュレーション", コロナ社 (1991) p. 46.