Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂/ZrO₂ 三元系 MGC 材料の組織構造と高温強度特性

和久 芳春 坂田 信一 三谷 敦志 清水 和敏

株式会社超高温材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 12 (2000), pp. 1263-1268
© 2000 The Japan Institute of Metals

High-Temperature Strength and a Microstructure of an Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂/ZrO₂ Ternary MGC

Yoshiharu Waku, Shin-ichi Sakata, Atsuyuki Mitani and Kazutoshi Shimizu

Japan Ultra-high Temperature Materials Research Institute, Ube 755-0001

Al₂O₃/EAG/ZrO₂ ternary MGCs (Melt Growth Composites) with a new microstructure have been fabricated by unidirectional solidification. The superior high-temperature strength of Al₂O₃/EAG/ZrO₂ ternary MGCs over Al₂O₃/EAG binary MGCs was obtained by the following means: a new combination of single-crystal Al₂O₃ with a hexagonal structure, single-crystal EAG with a garnet structure and Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} phases with a cubic structure; a microstructure consisting of three-dimensionally continuous and complexly entangled single-crystal Al₂O₃, single-crystal YAG and Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} phases; characteristic dimension of the microstructure around 2~4 μm (this dimension is defined as the typical length of the short axis of each domain seen in the cross-section perpendicular to the solidification direction) for EAG phases, around 2~4 μm for Al₂O₃ phases reinforced with around 0.4~0.8 μm Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} phases. These features are finer than that for the Al₂O₃/EAG binary MGC. No amorphous phases are formed at interfaces between phases in the ternary MGC.

(Received July 24, 2000; Accepted November 1, 2000)

Keywords: unidirectional solidification, ternary eutectic, single crystal, network structure, interfaces, high-temperature flexural strength

1. 緒 言

燃焼やエネルギー変換などの分野において、エネルギーを効率的に利用するためには運転温度の高温化が不可欠であり、その鍵となるのは超高温材料の開発である。例えば、ガスタービンの燃焼効率向上のための最大の技術的課題の一つは運転温度の高温化である。しかし、現在使われている Ni 基超耐熱合金の融点が 1673 K 以下であることを考えると、今後この材料の耐熱性の飛躍的な向上は期待できない。

一方、酸化物セラミックスの溶解凝固に関する研究は古くから行われている。Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 系¹⁾あるいは Al₂O₃/ZrO₂ 系^{2,3)}に関する組織学的な研究がブリッジマン法を用いて行われ、一方向凝固によりこれらの系の組織制御が可能であることが示されている。また、近年一方向凝固 Al₂O₃/YAG 共晶セラミックが高温において優れた曲げ強度、熱的安定性、クリープ特性等を有することが示され、高温構造材料の候補材料として期待されている⁴⁻⁶⁾。しかし、この材料は粒界やコロニーを含んでいるため、高温における機械的性質の低下が見られる。これに対して、和久らは、一方向凝固法により Al₂O₃/YAG 系、Al₂O₃/GdAlO₃ (GAP) 系および Al₂O₃ / Er₃Al₅O₁₂ (EAG) 系の二元系 MGC 材料 (= Melt Growth Composite : 融液成長複合材料) の製造を試み、三次元ネットワーク構造を持つ複数の単結晶が連続して

絡み合っている新しい組織構造を有する MGC 材料が得られることを報告した。このような組織構造を有する MGC 材料は、Al₂O₃/YAG 系および Al₂O₃/EAG 系の場合、室温の曲げ強度を融点(約 2100~2310 K)直下の 2073 K まで保持する、空気中の 1973 K で1000時間保持しても重量変化、粒成長のような組織変化がほとんど見られず強度低下も示さないこと⁷⁻¹⁰⁾、Al₂O₃/GAP 系の場合、1873 K の曲げ降伏応力が約 700 MPa の高い値を示し、曲げ試験の後にも破壊せずに塑性変形能を示すなど¹¹⁾、従来の材料には見られなかったユニークな高温特性を有する。

本研究では、MGC 材料の代表組成である Al₂O₃/EAG 二元系 MGC 材料の更なる高温特性の改善を目的に、第三酸化物成分として ZrO₂ を加えた Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料の一方向凝固を試み、製造された材料の組織、構造、高温曲げ強度を調べ、Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料の特徴を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 原料粉末の調整

市販の α-Al₂O₃ 粉末(住友化学工業株式会社製)、Er₂O₃ 粉末(信越化学工業株式会社製)および ZrO₂ 粉末(東ソー株式会社製)を α-Al₂O₃/Er₂O₃/ZrO₂ = 65.9/15.5/18.6 mol 比の割合でエタノールを用いて湿式ボールミルによって混合した。得られたスラリー

からロータリーエバポレータを用いてエタノールを除去し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の均一複合混合粉末を得た。この混合粉末を $\phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のペレットにし、1873 K で真空焼結(圧力: 約 $1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)を行った。これをモリブデン坩堝に仕込み、一方向凝固を行った。なお、高温曲げ強度の ZrO_2 量の影響を調べるため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 68.4/16.1/15.5, 67.2/15.8/17.0, 64.7/15.2/20.1\text{ mol 比}$ の組成について同様の実験を行った。

2.2 一方向凝固

実験は、超高温材料研究センター設置の大容量結晶制御合金試作設備(帯溶融法)を用いて行った。一方向凝固装置の概略図を Fig. 1 に示す。予備焼結後の焼結体を内径 $\phi 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ のモリブデン坩堝に充填し、高周波加熱によりモリブデン坩堝を加熱して約 $1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空中で溶解を行った。溶解温度は 2173 K とし、この温度で 30 分保持後モリブデン坩堝を約 $1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空中で 30 mm/h の速度で下降させ一方向凝固実験を行い三元系 MGC 材料を製造した。

2.3 評価方法

3 点曲げ試験片は凝固方向が試験片の長手方向になるように加工し採取した。試験片の形状 ($3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 36\text{ mm}$) および試験方法は JIS R1601 および JIS R1604 に従って行った。用いた試験機は超高温材料研究センター設置のインストロン社製高温素材力学特性評価装置である。試験雰囲気はアルゴンガス雰囲気とし、1873 K で 3 点曲げ強度を測定した。

凝固体の構造解析は理学電気株式会社製 RAD-RB 型 X 線回折装置を用いて、界面観察は日本電子株式会社製透過型電子顕微鏡 (TEM) JEM-4000EX/FX を用いて、破面観察および元素分析はそれぞれ日立製作所製 FE-SEM S-4200 および日本電子株式会社製電子線マイクロアナライザー (EPMA) JXA-8621MX

を用いて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 組織

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 三元系 MGC 材料の凝固方向と垂直な面の組織を Fig. 2(a), (b) に示す。(b) 図は (a) 図を拡大したものである。なお、比較のため $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$ 二元系 MGC 材料の凝固方向と直角な面の組織を (c) 図に示す¹²⁾。三元系 MGC 材料の構成相は Al_2O_3 相、EAG 相および $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相である(粉末 X 線回折の結果から)。写真中 (Fig. 2(b)) の板状の白い大きな領域は EAG 相で黒い領域は Al_2O_3 相であり、 Al_2O_3 相に存在する微細な白い領域は $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相である。これらは EPMA 分析および TEM による EDS 分析結果より確認した。組織のサイズは構成相の種類により異なるが、EAG 相の幅(凝固方向と直角な断面で観察される EAG 相の短軸の長さ)は約 $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相の大きさは $0.4 \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ である。また、 $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相が複合化している Al_2O_3 相の幅はほぼ EAG 相に等しい。Fig. 2(c) に示す二元系 MGC 材料の Al_2O_3 相および EAG 相が $20 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であるのと比較すると明らかなように、三元系 MGC 材料の組織サイズは EAG 相で約 $1/10$ 小さくなっている。

Fig. 1 Schematic of unidirectional solidification apparatus.

Fig. 2 SEM images showing the microstructure of a cross-section perpendicular to the solidification direction of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}/\text{ZrO}_2$ ternary MGCs. (a) and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}/\text{ZrO}_2$ ternary MGCs. (b) an enlarged image of (a), (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$ binary MGCs.

また、三元系 MGC 材料の組織は、ミクロ的には不定形状な EAG 相と Al₂O₃ 相中には断面形状が粒状の Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相が複合化したような組織をしているが、マクロ的にはコーニーやボアのない均一な材料である。

三元系 MGC 材料の X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。X 線回折パターンでは、凝固方向と直角な面からは Al₂O₃ の (0006), (00012) 面, EAG の (400), (800) 面および Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} の (200), (400), (220) 面からの強い回折ピークのみが観察される。試料を傾けて X 線回折を行っても他のピークは観察されず、また同一試料を粉碎した粉末からの X 線回折パターンでは、いろいろな面からの回折ピークが観察されることから、Al₂O₃/Er₂O₃/ZrO₂ 三元系 MGC 材料は六方晶構造の Al₂O₃ の〈0001〉方位の単結晶、ガーネット構造の EAG の〈100〉方位の単結晶および立方晶構造の Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} の〈100〉, 〈110〉の 2 つの方位を持つ相から構成されていることが分かる。

3.2 ネットワーク構造と界面

単結晶 EAG と Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相の三次元的形状を調べるため、三元系 MGC 材料を黒鉛粉末中に 1923 K で 2 時間保持し、Al₂O₃ 相だけを除去し、EAG 相と Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相の三次元的形状を SEM 観察した結果を Fig. 4 に示す。写真で板状の断面形状をしている大きな領域は EAG 単結晶で、その間に存在する繊維状のものが Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相である。写真から明らかに単結晶 EAG 相が三次元的に連続したネットワーク構造をとり、その間および表面に繊維状の Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相がネットワークを組んでおり、EAG 相と Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相が複雑に絡み合った特徴的なポーラス構造となっていることが分かる。これより、Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料は単結晶 Al₂O₃、単結晶 EAG および二つの方位を持つ Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} のネットワークが三次元的に連続してお互いに絡み合った組織構造を有していることが分かる。

Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料の Al₂O₃ 相と EAG 相の界面、EAG 相と Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相の界面および Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相と Al₂O₃ 相の界面付近の高分解能透過電子顕微鏡による格子像の観察結果を Fig. 5 に示す。いずれの界面にも明らかなアモルファス相が存在せず、比較的整合性の良い界面が形成されている。Al₂O₃ 相と Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相の間には (12 $\bar{3}$ 0)_{Al₂O₃}//(100)_{Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9}} の関係が存在する (Fig. 5 (c))。

3.3 高温曲げ強度の ZrO₂ 量依存性

Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料の 1873 K における曲げ強度の ZrO₂ 依存性を Fig. 6 に示す。比較のため鋳型下降速度 5 mm/h で製造した Al₂O₃/EAG 二元系 MGC 材料の曲げ強度を図の ZrO₂ が 0 mol% のところに示してある。図から分かるように、三元系 MGC 材料の曲げ強度は ZrO₂ 添加量 15 mol% 以上で ZrO₂ の量とともに向上し、ZrO₂ の添加量 18.6 mol% の所で最大の曲げ強度が得られる。この組成の組織は Fig. 2(a) (b) に示すような全体が均一な三元共晶組織であり、1873 K における三元系 MGC 材料の曲げ強度は二

Fig. 4 A SEM micrograph showing the three-dimensional configuration of single-crystal EAG and Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} phases in the Al₂O₃/EAG/ZrO₂ ternary MGC.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of an Al₂O₃/EAG/ZrO₂ ternary MGC at a plane perpendicular to the solidification direction.

Fig. 5 High-resolution TEM images of (a) the interface between Al_2O_3 and EAG phases, (b) the interface between EAG and $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ phases and (c) the interface between $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ and Al_2O_3 phases of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}/\text{ZrO}_2$ ternary MGC. The beam directions are $[001]$ Al_2O_3 , $[001]$ YAG and $[001]$ $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for (a), (b) and (c).

元系 MGC 材料の約 2 倍の 690 MPa に向上している。このように MGC 材料の場合、三元共晶反応を利用した組織の微細化が高温強度の向上に効果的である。高温構造材料として最近開発された Si_3N_4 の 1773 K における曲げ強度が約 550 MPa¹³⁾ と比較して、三元系 MGC 材料の高温強度の方が優れている。

三元共晶組成 (ZrO_2 添加量: 18.6 mol%) の曲げ破面を Fig. 7 に示す。破面で大きな塊は EAG 相で、その間に微細な $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (白く粒状に見える微細な領域) が複合化した Al_2O_3 相の破壊面が観察される。 Al_2O_3 相には $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

相の影響と見られる凹凸の激しい破面が観察され、破壊に対する抵抗がうかがえる。 $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ は一見、粒界破壊のように見られるが、Fig. 3 の $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ のネットワーク構造から見て、粒内破壊と考えて良い。すなわち、1873 K における $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}/\text{ZrO}_2$ 三元系 MGC 材料の破壊は各構成相の粒内破壊で進行する。 $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の破面が幾分丸みをおびて見えるのは、 Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 単結晶が 1673 K 以上で容易に塑性変形すること¹⁴⁾ や、 Al_2O_3 単結晶の延性-脆性遷移温度が 1300~1333 K に存在¹⁵⁾ することから類推して、この 1873 K では MGC 材料の構成相である

Fig. 6 Dependence of flexural strength at 1873 K on the addition amounts of ZrO₂ for the Al₂O₃/EAG/ZrO₂ MGCs.

Fig. 7 A SEM photograph showing fracture surfaces in flexural tested specimens at 1873 K of the Al₂O₃/EAG/ZrO₂ ternary MGC.

Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相と Al₂O₃ 単結晶が容易に塑性変形するため写真のような破面になったものと推定できる。

一般に粉末焼結法で製造されるセラミックスはそのほとんどが多結晶体である。Hillig によれば¹⁶⁾、ある温度 T における多結晶体の強度は $(T/T_m)^{3/2}$ に比例して低下すると予想され、 $0.5T_m$ における材料の強度は室温強度の約半分に低下すると言われている (T_m : 材料の融点)。これは、高温での塑性変形が主に結晶粒界における拡散によって支配され、粒界回転や粒界すべりが重要な役割を果たすようになるからである。さらに、界面や結晶粒界に融点の低いアモルファス相が存在すると高温強度の低下が促進される^{17,18)}。すなわち、多結晶体の高温強度は組織が微細化し粒界の面積が増すほど低下し、界面にアモルファス相が存在すれば強度低下はさらに大きくなる。Al₂O₃ 単結晶/EAG 単結晶/Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相のネットワーク構造からなる MGC 材料の場合、Fig. 2 に示す Al₂O₃/EAG 二元系 MGC 材料と Al₂O₃/EAG/Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 三元系 MGC 材料の組織の大きさと Fig. 6 に示す高温強度の比較から、組織が微細化し界面の面積が増加するほど高温強度は改善される方向にあり、組織の微細化が MGC 材料の高温強度改善の有力な方法であると考えられる。さらに、MGC 材料には Fig. 5 に示すように、いずれの界面にもアモルファス相は存在せず比較的整合性の良い界面が形成されている。このことが MGC 材料の組織微細化による高温強度の

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of (a) the Al₂O₃/YAG/ZrO₂ ternary MGC from room temperature to 1773 K in comparison with (b) the Al₂O₃/YAG binary MGC.

向上を助けているものと推定される。

Fig. 8 に Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料 ((a) 図) と Al₂O₃/ZrO₂ 二元系 MGC 材料 ((b) 図) の室温から 1773 K までの X 線回折パターンを示す。図からわかるように Al₂O₃/ZrO₂ 二元系 MGC 材料には $2\theta = 92.5^\circ$ のところに、1273 K 以上で単斜晶→正方晶への収縮変態が存在するのに対して、Al₂O₃/EAG/ZrO₂ 三元系 MGC 材料ではこの変態がなくなっており、高温まで安定な立方晶 Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} が形成されている。これは ZrO₂ に Er₂O₃ が固溶し ZrO₂ を安定化した Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} が生成されたためと推定される。

4. 結 論

α -Al₂O₃/EAG/ZrO₂ = 65.9/15.5/18.6 mol 比の混合粉末を真空焼結した焼結体を 1.33×10^{-3} Pa の雰囲気中で溶解し、移動速度 30 mm/h で一方向凝固実験を行い、以下の知見を得た。

(1) α -Al₂O₃/EAG/ZrO₂ = 65.9/15.5/18.6 mol 比でコロニーやポアーのない $\langle 0001 \rangle$ Al₂O₃ 単結晶、 $\langle 100 \rangle$ EAG (Er₃Al₅O₁₂) 単結晶および $\langle 100 \rangle \times \langle 110 \rangle$ の方位を持つ Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相からなる三元系 MGC 材料の製造が可能である。

(2) この三元系 MGC 材料は三次元ネットワーク構造を持つ Al₂O₃ 単結晶、EAG 単結晶および Zr_{0.8}Er_{0.2}O_{1.9} 相が連続的に絡み合った新規な組織構造を有する。

(3) 構成相の Al₂O₃ 相と EAG 相の界面、EAG 相と Zr_{0.8}

$\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相の界面および $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相と Al_2O_3 相の界面には明かなアモルファス相は存在しない。

(4) この三元系 MGC 材料の 1873 K における曲げ強度は 690 MPa であり, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$ 二元系 MGC 材料の約 2 倍の高温強度を持つ。

(5) MGC 材料における組織の微細化は高温強度を改善する有効な方法である。

(6) 三元系 MGC 材料の構成相である $\text{Zr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 相には高温における変態は存在しない。

文 献

- 1) D. Viechnicki and F. Schmid: J. Mater. Sci., **4**(1969), 84-88.
- 2) F. Schmid and D. Viechnicki: J. Mater. Sci., **5**(1970), 470-473.
- 3) J. Echigoya, Y. Takabayashi, K. Sasaki, S. Hayashi and H. Suto: Trans., JIM, **27**(1986), 102-107.
- 4) T. Mah and T. A. Parthasarathy: Eng. Sci. Proc., **11**[9-10](1990), 1617-1627.
- 5) T. A. Parthasarathy, T. Mah and L. E. Matson: Ceram. Eng. Soc. Proc., **11**[9-10](1990), 1628-1638.
- 6) T. A. Parthasarathy, Mar, Tai-II and L. E. Matson: J. Am. Ceram. Sci., **76**[1](1993), 29-32.
- 7) Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Ohsora and Y. Kohtoku: J. Japan Inst. Metals, **59**(1995), 71-78.
- 8) Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa and Y. Kohtoku: J. Mater. Sci., **31**(1996), 4663-4670.
- 9) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku: J. Mater. Sci., **33**(1998), 4943-4951.
- 10) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku: J. Mater. Sci., **33**(1998), 1217-1225.
- 11) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku: Nature, **389**(1997), 49-52.
- 12) N. Nakagawa, Y. Waku, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku: J. Japan Inst. Metals, **64**(2000), 101-107.
- 13) M. Yoshida, K. Tanaka, T. Kubo, H. Tarazone and S. Tsuruzone: *Proceeding of the international Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, Stockholm, Sweden, June 2-5, 1998, The American Society of Mechanical Engineer, (1998), pp. 1-8.
- 14) K. J McClellan, H. Sayir, A. H. Heuer, A. Sayir, J. S. Haggerty and J. Sigalovsky: Ceram. Eng. Sci. Proc., **14**[7-8](1993), 651-659.
- 15) Hyung-Sun and Steve Roberts: J. Am. Ceram. Soc. **77**[12](1994), 3099-3104.
- 16) William B. Hilling, "Prospects for Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites", Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, ed. by Richard E. Tressler, Gray L. Messing, Carlo G. Pantano and Robert E. Newnham, Plenum Press., Materials Science Research **20**(1986), 697-712.
- 17) D. R. Clarke: J. Am. Ceram. Soc., **62**(1979), 236-246.
- 18) J. Echigoya, S. Hayashi, K. Sasaki and H. Suto: J. Japan Inst. Metals, **48**(1984), 430-434.