高純度微細粒 α アルミナにおける 微量添加イットリウムの粒界偏析

佐 藤 英 一* Claude Carry**

1. は じ め に

セラミックス(ceramics[†])においても、金属と同様、添加物(不純物)の粒界偏析は、巨視的な力学特性に大きな影響を与える⁽¹⁾。ところがセラミックスは、たとえ“高純度”といわれるものであっても、金属と異なり、極微量の不純物により粒界に沿ったガラス相あるいはアモルファス相が形成されている場合があり、添加物の挙動の考察には注意を要する。

α -アルミナ(Al_2O_3)は、従来より最も広く使用されている構造用高純度セラミックスである。この α -アルミナでは、原料粉末中に残るナトリウムやカルシウム等の極微量の不純物が粒界ガラス相を形成し、焼結(sintering)中の異常粒成長(abnormal grain growth)を引き起こしてしまうことがよく知られている⁽²⁾。これに少量のマグネシア(2000 ppm 程度、以下特に断らない限り質量 ppm, 質量%)を添加すると、異常粒成長が抑えられることもよく知られてきている^{(2)††}。カルシウム等が偏析したアルミナは、結晶粒が特定方向に優先的に成長して板状となり、異常粒成長が生じるのに対し、カルシウム等とともにマグネシウムが偏析すると特定方向への優先的成長は起こらず、異常粒成長が抑えられる⁽³⁾。この原子的メカニズムの解明は非常に興味のある所であるが、現在のところ明快な説明は得られていない。

さて、マグネシウムやカルシウムに対し、イットリウムはアルミニウムと価数が等しく、偏析における電荷の影響を考

える必要がない。イットリウムのバルクアルミナに対する固溶度は 10 ppm 以下であることから⁽⁵⁾、ほとんどのイットリウムは粒界に偏析あるいは析出しているものと考えられる。また、イットリウムはガラス生成元素でもないことから、アルミナ-イットリア系は、粒界ガラス相のないセラミックスの粒界偏析挙動を調べるための一つのモデル系とみなすことができる。

本稿では、我々の行ってきた、高純度アルミナのガラス相のない粒界における微量添加イットリウムの偏析挙動の研究について紹介する。特に、添加物の導入に気を使い、添加物の均一分布と試料の不純物レベルを一定にするように心掛けた。その結果、粒界上のイットリウムの濃度や存在形態がマトリックスの粒成長により変化すること、およびそれがマトリックスの高温変形や焼結挙動に影響を及ぼすことを明らかにすることができた。今後、ファインセラミックスの高純度化および微細粒化が進むにつれ、本研究で取り扱ったような微量添加物の粒界挙動の巨視的特性に及ぼす影響が、より顕著になっていくものと考えられる。

2. 試 料

高純度アルミナ粉末は、みょうばん法(Alum process, 有機アルミニウム法)で造られている。これは、水溶液から沈澱させたアンモニウムみょうばん($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)を仮焼し(calcine), γ 相を経て α 相単相アルミナ粉末とする

* 1993年度日本金属学会奨励賞受賞者；ローザンヌ連邦工科大学セラミック研究室(MX-Ecublens, CH-1015, Lausanne, Switzerland)
現在：宇宙科学研究所助手(〒229 相模原市由野台3-1-1)

** ローザンヌ連邦工科大学，現在：パリ大学教授

Grain Boundary Segregation of Doped Yttrium on Sub-micron Grained α -Alumina; Eiichi Sato* and Claude Carry**(*École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Present address: The Institute of Space and Astronautical Science, Sagami-hara. **École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Present address: Institut de Science des Matériaux, Université de Paris-Sud, France)
Keywords: alumina, yttria, segregation, grain boundary, creep, sintering, grain growth

1994年4月11日受理

† 無機化合物多結晶。したがって，“ceramic single crystal”という言い方は(少なくとも英語では)しない。

†† マグネシア添加により、高純度アルミナ粉末の焼結中の異常粒成長が抑えられ、(無色透明ではないが)緻密で透光性のある多結晶アルミナが得られた⁽⁴⁾。

図1 アルミナ原料粉末の TEM 写真⁽⁷⁾.
(a) Al_2O_3 , (b) Al_2O_3 -500 ppm Y_2O_3 .

方法である. γ 相の段階では非常に微細な粉末(比表面積 $10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 程度)が得られるが, α 相化すると一次粒子は 100 nm 程度(比表面積 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 程度)まで粗大化し, しかも多数凝集して 500 nm 程度の凝集体を形成してしまう.

図2 アルミナの粒界の TEM 写真⁽⁸⁾.
(a) 粒界にガラス相のないことがわかる高分解能写真.
(b) 粒界析出物(イットリアガーネット).

アモルファスシリカ粉末は, 金属アルコシキドから, 一次粒子まで分散した球形単分散粒子が得られているが⁽⁶⁾, アルミナでは γ - α 相変態のため単分散粒子の作製例はなく, 図 1⁽⁷⁾ に示すように, ナノサイズの粉末といえど, サブミクロンサイズまで凝集しているのが実状である.

本研究で用いたアルミナ粉末も, みょうばん法で造られた高純度粉末(Criceram 製 A15, Baikowski 製 CR15-AS1)である. 添加物のイットリアやマグネシアは, 粉末メーカーにより水溶液の段階で添加された. したがって, アルミナ粉末一次粒子の表面には添加物が均一に偏析していると期待され, CIP 成形体における添加物の分布の代表サイズは一次粒子径とみなすことができる.

これに対し多くの研究では, 添加物は, 酸化物粉末の形でアルミナ粉末と合わされ, ボールミル混合された後に, CIP される. この場合には, 成形体は純アルミナ粉末とその間に分散している添加物粉末とから構成され, 添加物の分布の代表サイズは(添加物の粉末径/添加物の体積分率)と非常に大きなものとなる. また, ミル中に不純物が混入する恐れがあり, 粉末の純度と焼結体の純度を同一視できるか疑問がある.

3. 粒界偏析挙動

本研究で用いたアルミナ焼結体の粒界には, 図 2(a)に TEM 格子像の一例⁽⁸⁾を示すように, アモルファス相やガラス相が見られない. SEM 観察によれば, 組織は等方的で, 異常粒成長の痕跡はみられなかった.

イットリア添加アルミナ焼結材のバルクおよび粒界上のイットリウム濃度を, TEM/EDS により測定した⁽⁸⁾. 電子線が粒界上にあるとイットリウムとアルミニウムのピークを含むスペクトルが得られたが, 電子線を粒界から 10 nm 以

上離すと、イットリウムピークは消えた。粒界厚さ δ (1原子層程度と考えられる)よりも電子線の径(5~10 nm)は大きいので、イットリウムの粒界濃度 C_{gb} そのものを求めることはできないが、 $C_{gb}\delta$ を、イットリウム濃度の測定値から、電子線径、薄膜の厚さ、加速電圧等の関数として計算することができる⁽⁹⁾。この $C_{gb}\delta$ は、単位長さの粒界上に存在するイットリウムの量を意味する。

粒界イットリウム量 $C_{gb}\delta$ のマトリックスの粒径 d に対する依存性を図3に示す⁽⁸⁾。500 ppm イットリア添加材では、 $C_{gb}\delta$ は粒径の増加に比例して増加しているが、粒径が2.0 μm 以上になると一定値を保つようになる。1500 ppm イットリア添加材では、粒径0.7 μm 以上で一定値を保っている。また、 $C_{gb}\delta$ が一定値(24%nm)を示す領域の試料には、図2(b)に示すような粒界析出物が観察された($C_{gb}\delta$ は析出物を避けて測定した)。この析出物は、立方晶イットリウムアルミニウムガーネット($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)と同定された。24%nmという粒界イットリウム量は、イットリウムアルミニウムガーネット(単位胞の大きさ1.2 nm)が均一に分散したならば厚み0.5 μm に相当する。

添加量 C_{tot} の添加物は、バルク中に濃度 C_b 、厚さ δ の粒界上に濃度 C_{gb} 存在するとし、 K_v 、 K_s を結晶粒1個あたりの体積と粒界面積とすると、幾何学的考察より、 C_{gb} は、

$$C_{gb} = \frac{K_v d^3}{K_s \delta d^2 / 2} (C_{\text{tot}} - C_b) + C_b \quad (1)$$

と与えられる⁽⁸⁾。イットリウムはバルクアルミナにはほとんど固溶しない($C_b \approx 0$)ことから、粒界イットリウム量 $C_{gb}\delta$ はマトリックスの粒径 d に反比例し、添加量 C_{tot} に比例することになる[†]。

また、粒界イットリウム量がある臨界値(イットリウムアルミニウムガーネットの単位胞が粒界に1列に並んだとしたときの半分程度)を越えた時に、イットリウムは原子の状態では偏析していることができなくなり、イットリウムアルミニウムガーネットを形成し、その一方で粒界イットリウム量そのものは一定の臨界値に保たれる。また、この臨界濃度に達する時の粒径は、イットリウムの添加量に反比例する。

本研究では、バルクへほとんど固溶しないマトリックス/添加物を選んだことによって、粒界偏析量がバルクの粒径に依存するという現象を見い出すことができたといえよう。

4. 高温変形挙動

ミクロンサイズの粒径のアルミナ多結晶は、かつて高温

† このとき、 C_{gb0} を粒界飽和濃度、 ΔG を偏析エネルギーとすると、 C_{gb} と C_b のあいだに、

$$\frac{C_{gb}}{C_{gb0} - C_{gb}} = \frac{C_b}{C_{b0}} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

というMacLeanの関係⁽¹⁰⁾が成り立つが、本系のように C_{b0} が十分に小さい場合には、上述のように C_b の変化を無視する。

図3 粒界イットリウム量とマトリックスの粒径の関係⁽⁸⁾。

—■— Al_2O_3 -500 ppm MgO -500 ppm Y_2O_3 .
---□--- Al_2O_3 -500 ppm MgO -1500 ppm Y_2O_3 .

で拡散クリープ(diffusional creep)を示す材料の典型として扱われてきた⁽¹¹⁾。拡散クリープとは、多結晶体において、個々の結晶粒の内部で外力により自己拡散がおき、その結果多結晶体全体の変形が生じることをいう⁽¹¹⁾。すなわち、引張応力が垂直にかかっている粒界で陰陽両イオンの原子空孔が生成し(界面反応(interface reaction))、粒内あるいは粒界を経て拡散し(体拡散(bulk diffusion)、粒界拡散(grain boundary diffusion))、圧縮応力のかかっている粒界で消滅する(界面反応)。

この変形は、温度 T 、応力 σ 、粒径 d 等の条件により、陰陽両イオンの

- (1) 界面反応
- (2) 体拡散あるいは粒界拡散のより速い方

という合わせて4つの中で一番遅いプロセスが全体の変形を律速する。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を、 T 、 σ 、 d の関数として、

$$\dot{\epsilon} = K d^{-p} \sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

と表すと、それぞれの機構が律速する場合について、粒径指数 p 、応力指数 n は、

- (1) 界面反応律速⁽¹²⁾ $p=1, n=2$
- (2) 体拡散律速⁽¹³⁾ $p=2, n=1$
- (3) 粒界拡散律速⁽¹⁴⁾ $p=3, n=1$

と与えられる。なお、拡散クリープが生じ各結晶粒の形状が変化すると、粒界で隙間が生じないように粒界すべりが生じなければならない⁽¹¹⁾。提案されている変形機構状態図によれば、1773 K、10 MPaという条件では、粒径が1 μm から10 μm の領域でアルミニウムの体拡散律速、10 μm から1 μm の領域でアルミニウムの粒界拡散律速、1 μm 以下で界面反応律速となるとされている⁽¹⁵⁾。

さて、高純度アルミナの粒径をサブミクロンサイズとすると、引張変形で50%程度の伸びが得られるようになり、変

形後にも結晶粒組織の伸張は生じないという超塑性的な挙動が現れる⁽¹⁶⁾。このとき、ひずみを生じる主要な変形機構は粒界すべりとなる。ただし、多結晶体が粒界すべりを起こすためには、粒界レッジや粒界三重点等での緩和が必要となるため、巨視的な変形は緩和機構が律速することとなる。すると、拡散緩和と粒界すべりの変形速度式は、定数項を除き拡散クリープと同じ形になる⁽¹¹⁾。

さて、高純度アルミナ多結晶焼結体の超塑性変形中には、マトリックスの結晶粒が急速に成長する。これは超塑性金属で観察されている⁽¹⁹⁾のと同じような現象である。すると、ひずみ速度一定の引張試験では変形応力がしだいに増加し、応力一定のクリープ試験ではひずみ速度が次第に低下する。図4はクリープ曲線の一例である⁽¹⁶⁾。全体的に、変形の進行に伴う粒成長によるひずみ速度の低下が生じている(たとえば1500 ppm イットリア添加初期粒径 0.80 μm 材)。ところが500 ppm イットリア添加材では、初期粒径 0.65 μm のものは粒径 1.3 μm になるとひずみ速度の低下が止まってしまう、初期粒径 1.9 μm のものは粒径 2.3 μm まではひずみ速度の低下がないが、粒径がそれ以上になると再びひずみ速度の低下が始まる。すなわち粒径 1.3~2.3 μm において、ひずみ速度の低下が生じない領域—プラトー領域—が現れている。この粒径は、粒界がイットリウムで飽和する粒径に対応している。

もしプラトー領域がイットリウムの粒界偏析に関係しているのならば、1500 ppm イットリア添加材では、プラトー領域は0.4から0.8 μm において生じると予想される。緻密な焼結材ではこのような微細粒アルミナは得られなかったもので、焼結鍛造(sinter forging)中の変形応力変化を調べたと

図4 クリープ曲線の一例(1723 K, 20 MPa)⁽¹⁶⁾.
 —●— Al_2O_3 -500 ppm MgO-500 ppm Y_2O_3 ,
 初期粒径 0.65 μm .
 —○— Al_2O_3 -500 ppm MgO-500 ppm Y_2O_3 ,
 初期粒径 1.9 μm .
 —▲— Al_2O_3 -500 ppm MgO-1500 ppm Y_2O_3 ,
 初期粒径 0.80 μm .

図5 粒径偏析と変形の模式図⁽¹⁷⁾.
 (a) 粒界イットリウム量とマトリックスの粒径の関係.
 (b) 高温変形におけるひずみ速度と粒径の関係.
 --- Al_2O_3 -500 ppm MgO
 — Al_2O_3 -500 ppm MgO-500 ppm Y_2O_3
 - - - Al_2O_3 -500 ppm MgO-1500 ppm Y_2O_3

ころ、確かに応力一定の領域が観察された⁽¹⁷⁾。

これらの変形挙動を粒界イットリウム濃度とともにまとめて模式化したものが図5である⁽¹⁷⁾。イットリア無添加材では、粒径 1.5 μm 以下では粒径指数 1 の界面反応律速、1.5 μm 以上では粒径指数 3 の粒界拡散律速の変形である。これに対しイットリア添加材では、律速機構の遷移が微細粒側に移動し、0.6 μm で生じる。それとともに、500 ppm 添加材では粒径 2.0 μm 付近に、1500 ppm 添加材では 0.7 μm 付近に、ひずみ速度が粒径に依存しないプラトー領域がみられ、かつこの粒径は、粒界がイットリウムで飽和することに対応している。

このような変形のうちプラトー領域以外のものは、変形後にも結晶粒組織は等軸性を保っており、粒内に転位は観察されなかったのに対し、プラトー領域のものは、ひずみに比例して粒は伸張し、粒内に転位組織が観察された⁽¹⁸⁾。粒界がイットリウムで飽和するとき、粒界拡散あるいは界面反応が活性化し、粒界転位が粒内に放出されるという機構が働いたように考えられるが、その詳細は未だ不明である。

金属の超塑性では、変形が結晶粒成長を促進することが知

られている⁽¹⁹⁾。実験的に、その瞬間の粒径 d で規格化したひずみに対する変形誘起粒成長速度 $d(d_d/d)/d\varepsilon$ は、温度やひずみ速度に依存せず一定で、

$$\frac{d(d_d/d)}{d\varepsilon} = \alpha \quad (3)$$

と表された。このとき、有限のひずみ ε の後の変形誘起粒成長量は、変形後の粒径 d と焼鈍のみの後の粒径 d_a により近似的に $\ln(d/d_a)$ で表すことができ、これを ε に対してプロットすると

$$\ln \frac{d}{d_a} = \alpha \varepsilon \quad (4)$$

という 1 本のマスターカーブに載った⁽¹⁹⁾。

さて図 6 は、アルミナの高温変形中の粒成長の変形誘起成分をひずみに対してプロットした⁽²⁰⁾。ただし、プラトー領域を含む条件のデータは省いてある。変形誘起粒成長は、初期粒径、変形温度、変形応力(ひずみ速度)、変形(応力)の方向に依存せず、ひずみにのみ依存しており、 $\alpha=0.4$ の式(4)で表されることがわかる。この特徴は金属の超塑性と同じであり、セラミックスも金属も、超塑性変形および変形誘起粒成長の基本的な機構は同じであることが示唆される。

5. 焼 結 挙 動

緻密で微細な組織のアルミナセラミックスを常圧焼結(normal sintering)で得るには、粒成長を抑え、緻密化を促進することが必要である。2%以上のイットリア添加は緻密化を遅らせ、50~2000 ppm の添加は緻密化を促進したという報告がある⁽²¹⁾が、前節までに述べてきたイットリウムの粒界偏析に関連させた詳細な考察は本研究が初めてである。さて本研究では、焼結挙動を調べるにあたり、その極初期から終わりまでを一望にできる“加熱速度一定”の条件を採用した[†]。

図 7 は焼結曲線の一例である⁽⁷⁾⁽²²⁾。上図が相対密度の変化、下図が温度に対する緻密化速度の変化を示す。イットリア添加/無添加それぞれの材料で 1623~1723 K 付近に緻密化速度の主ピークがみられるほか、イットリア無添加材の 1370 K 付近に小さなピークが見られ、またイットリア添加材には主ピークより高温側に第 2 のピークが見られる。すなわち、1500 ppm 添加材では主ピークの 20 K 程上に急峻な第 2 ピークが見られ、500 ppm 添加材では主ピークの 160 K 程上に小さな第 2 ピークが見られている。この第 2 ピーク前後の粒径は、それぞれのイットリア添加量においてクリープのプラトー領域前後の粒径と一致していた。そこで、高温変形の場合と同じく、粒界がイットリウムで飽和するときに、粒界拡散あるいは界面反応が活性化したように考

図 6 粒成長の変形誘起成分のひずみ依存性。

- Al_2O_3 -500 ppm MgO, 1723 K, ± 20 MPa, 0.8 μm
- Al_2O_3 -500 ppm MgO, 1723 K, ± 20 MPa, 3.4 μm
- ◇ Al_2O_3 -500 ppm MgO, 1723 K, ± 10 MPa, 0.8 μm
- △ Al_2O_3 -500 ppm MgO, 1623 K, ± 20 MPa, 0.8 μm
- Al_2O_3 -500 ppm MgO-500 ppm Y_2O_3 , 1723 K, ± 20 MPa, 0.7 μm
- Al_2O_3 -500 ppm MgO-1500 ppm Y_2O_3 , 1723 K, ± 20 MPa, 0.8 μm

図 7 等加熱速度焼結曲線 (60 K/s)⁽⁷⁾。

上図は相対密度、下図は相対密度の温度に対する変化率の温度変化。

- Al_2O_3 -500 ppm MgO
- - Al_2O_3 -500 ppm MgO-500 ppm Y_2O_3
- · Al_2O_3 -500 ppm MgO-1500 ppm Y_2O_3

えられるが、その詳細は不明である。

一方、イットリア無添加材に見られる 1373 K のピークは、添加材に見られる第 2 ピークとは異なり、図 1(a)に見

[†] 通常用いられる一定温度条件の焼結では、昇温中に有意の大きさの緻密化を避けることができない。

られる 10 nm 程度の極微細な粉末がサブミクロンサイズの粉末に吸収されるために生じることが分かった⁽²³⁾。この極微細な粉末は α 相に変態し残った γ -アルミナである。このような未変態アルミナの量は、イットリアを添加すると減少する(図 1(b))。なお、焼結前に低温長時間の焼鈍を行うと、この極微細粉末は粗大粉末に吸収され、その後は、低温での緻密化ピークを示さない。

サブミクロンサイズの α -アルミナ粉末は、ナノサイズの γ -アルミナを経由して造られ、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態の急速な粒成長を抑えればナノサイズの α -アルミナが得られるわけであるが、現在その成功は報告されていない。上述のように、イットリア添加は、未変態 γ 量の低下、すなわち仮焼温度の低下に繋がることが示唆された。さらに、添加物の粒界量と粒径との反比例関係によれば、ナノサイズの γ -アルミナ粉末には、析出物の生成なしに多量のイットリアを添加できるはずであるので、 γ -アルミナに多量に添加され粒界偏析したイットリウムは、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態において今まで見過ごされていた現象を発現させる可能性が期待される。

6. お わ り に

我々が行ってきた、高純度アルミナ中のガラス相のない粒界におけるイットリウムの粒界偏析挙動とそれが巨視的な高温挙動に及ぼす影響について述べた。添加物の粒界量はマトリックスの粒径に比例して増加し、ある臨界値に達するとイットリウムアルミニウムガーネットが析出し始めて粒界量そのものは一定に保たれることが明らかになった。また、このとき何らかの理由で拡散が促進され、高温変形や焼結時の緻密化の促進がおきることも明らかになった。

この添加物の粒界量と粒径の反比例関係によれば、ナノサイズの粉末や焼結体へは析出物の生成なしに添加物を多量添加でき、このとき今まで見過ごされていた現象を発現させる可能性が期待される。

本研究は、主に佐藤の文部省在外研究員および日本学術振興会特定国派遣研究員によるローザンヌ連邦工科大学滞在中

に行われたものである。

文 献

- (1) for example, R. F. Cook: *Acta Metall. Mater.*, **38**(1990), 1083.
- (2) as a review, S. J. Bennison and M. P. Harmer: *Sintering of Advanced Ceramics*, Ed. by C. A. Handwerker *et al.*, Am. Ceram. Soc., (1991), 13.
- (3) S. Baik and J. H. Moon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1987), 819.
- (4) R. L. Coble: *J. Appl. Phys.*, **32**(1961), 793.
- (5) J. D. Cawley and J. W. Halloran: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1986), C195.
- (6) H. Kamiya, H. Suzuki, D. Kato and G. Jimbo: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1993), 54.
- (7) E. Sato and C. Carry: submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
- (8) P. Gruffel and C. Carry: *J. Europ. Ceram. Soc.*, **11**(1993), 189.
- (9) B. Bender, D. B. Williams and M. R. Notis: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1980), 542.
- (10) D. MacLean: *Grain Boundaries in Metals*, Oxford Univ. Press, (1957), 118.
- (11) 例えば, J. P. Poirier: 結晶の高温変形, 養賢堂, (1980).
- (12) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: *Phil. Trans. R. Soc.*, **A243**(1951), 299.
- (13) C. Herring: *J. Appl. Phys.*, **21**(1950), 437.
- (14) R. L. Coble: *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 1679.
- (15) R. M. Cannon, W. H. Rhodes and A. H. Heuer: *Acta Metall.*, **63**(1980), 46 and 53.
- (16) P. Gruffel and C. Carry: *Proc. 11th Riso Int. Symp.*, Ed. by J. J. Bentzen *et al.*, Riso Int. Lab., (1990), 305.
- (17) E. Sato and C. Carry: *Euromat 93*, Ed. by R. Pichoir and P. Costa, Les Editions de Physique, (1993), 1335.
- (18) S. Lartigue, L. Priester, F. Dupau, P. Gruffel and C. Carry: *Mater. Sci. Eng.*, **A164**(1977), 211.
- (19) E. Sato, K. Kuribayashi and R. Horiuchi: *ISIJ Inter.*, **33**(1993), 825.
- (20) E. Sato and C. Carry: unpublished data.
- (21) P. Nanni, C. T. H. Stoddart and E. D. Hondros: *Mater. Chemistry*, **1**(1976), 297.
- (22) E. Sato and C. Carry: *Third Euro-Ceramics Vol. 1*, Ed. by P. Duran and F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, (1993), 691.
- (23) E. Sato and C. Carry: *J. Europ. Ceram. Soc.*, in press.

略 号

CIP : cold isostatic press, 冷間静水圧プレス.

EDS : energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線分光.