

# 高温強靱性セラミックス系マイクロ/ナノハイブリッド材料の創製研究

## Strong and Tough Ceramic Materials at High Temperatures through Micro/Nano Hybridization

研究代表者 新原 皓一 (大阪大学産業科学研究所、教授)  
 Principal Researcher Koichi Niihara (Osaka University)  
 研究協力者 足立 祐彦 (京都大学工学部、教授)  
 Co-Researchers Hirohiko Adachi (Kyoto University, Professor)  
 安田 榮一 (東京工業大学工業材料研究所、教授)  
 Eiichi Yasuda (Tokyo Institute of Technology, Professor)  
 田中 功 (京都大学工学部、助教授)  
 Isao Tanaka (Kyoto University, Associate Professor)  
 中平 敦 (大阪大学産業科学研究所、助手)  
 Atsushi Nakahira (Osaka University, Research Associate)  
 関野 徹 (大阪大学産業科学研究所、助手)  
 Tohru Srkino (Osaka University, Research Associate)

### ABSTRACT

Nanocomposite and micro/nano hybrid concepts were applied to develop super strong and tough ceramics even at high temperatures and also multi-functional ceramic materials. The ceramic based nanocomposites in two phase systems such as  $Al_2O_3/SiC$ ,  $ZrO_2/Mo$  and  $Si_3N_4/SiC$  were found to show the significantly improved strength and creep resistance, and their mechanisms were analyzed successfully. In addition of these mechanical property improvements, the essentially high toughness was observed for the micro-sized long fiber reinforced nanocomposites. On the other hand, the multi-functional ceramics were developed in the  $Al_2O_3/Ni$  and  $Si_3N_4/BN$  systems. The  $Si_3N_4/BN$  nanocomposites exhibited high strength over 1000MPa, good high temperature strength, extremely improved thermal shock resistance, good chemical inertness and machinability like metals in the same time. The  $Al_2O_3/Ni$  nanocomposites were found highly improved strength as well as stress and fracture sensing functions.

### 1. 研究目的

科学技術の加速度的な進展により、セラミックスには特性の大幅な改善が強く求められている。すなわち、より高性能化あるいは多機能化、更にはより厳しい環境下での使用が可能であること、また、緊急の課題としては、環境に優しいことなど（例えばリサイクルが可能であること）が要求されている。

上述の条件を満足させるため、適当な第二相（たとえば粒子、ウイスキーなど）を候補材料へマイクロレベルで複合化させることが試みられてきた。（マイクロ複合化、図1参照）しかし分散相の不均一や不適切な界面設計の場合、逆に複合化により特性の低下を招く場合も多い。従って、複合化によって大幅な特性向上を計るためには、分散相の構造や界面構造の精巧な制御が必要である。

一方、微細組織の中でも、特にセラミックスマトリックス粒内部の組織制御が近年重要視されている。すなわちマトリクス粒子内部に第2相を分散せたり、欠陥（積層欠陥、転位など）を意図的に導入することで特性を向上させるものであり、これは

同時に粒界相の制御による強化にも応用できる。そのため最近、このようなナノメートルレベルでの組織制御、すなわち“ナノ複合化”が非常に注目されており、その構造は図2に示すように4つのタイプに分類される。このコンセプトは、「ナノコンポジット化によるセラミックス系材料の各種力学的特性の飛躍的な改善が可能」として、約10年前に大阪大学産業科学研究所から世界に発信した。

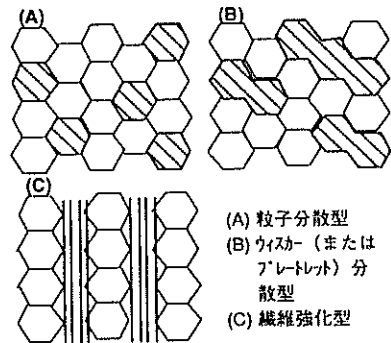


図-1 ミクロ複合材料の組織の模式図

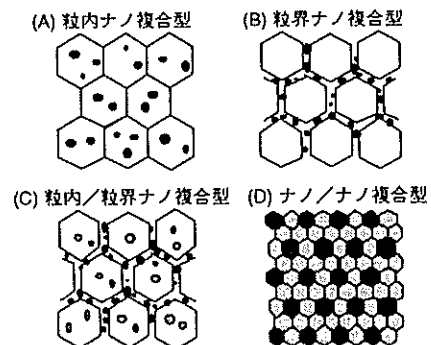


図-2 ナノ複合材料の組織の模式図

財団法人日産科学振興財団に申請し、許可された課題「高温強靱性セラミックス系ミクロ/ナノハイブリッド材料の創製研究」の主たる研究目的は、このナノコンポジット化により、セラミックスの力学的特性を飛躍的に改善すると共に、この新しい技術により、従来のコンセプトとは異なり、1つの材料で複数の機能を発揮する多機能調和型セラミックス材料創製の基礎研究を行うことである。

## 2. 研究経過

本研究課題で得られた3年間の主な研究成果は、1) ナノコンポジットの機能発現機構の解明、2) 高温超強度・超靱性セラミックス系材料の設計・開発、3) 多機能調和型の新しい $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノコンポジットの創製、4) 高強度と強誘電特性が共生する新規材料の創製、に分類できる。以下に、本研究課題により得られた3年間の研究成果を、上記の項目に分けて報告する。

## 3. 研究成果

### 3.1 セラミックス系ナノコンポジットの機能発現機構の解明

#### (1) セラミックス/セラミックス系ナノコンポジット

代表的な酸化物セラミックスである $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{MgO}$ 等のセラミックス及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の非酸化物セラミックスは、ナノ $\text{SiC}$ 粒子を分散させナノコンポジット化することにより、強度が3~5倍、靱性が1.5~2倍、高温で強度が低下し始める温度が200~700℃も、また高温のクリープ抵抗が3桁~4桁も向上することを明らかにした(表1参照)。この異常とも思われる高温特性改善の機構を明らかにするために、上記の各種ナノコンポジットの詳細なナノ構造観察と高温における特性評価を行い、現在まで不明であった点について以下の結論を得た。

a) 結晶粒内に分散したナノ粒子周囲に発生する局所応力により、クラック先端が結晶粒内に導入され、高温まで粒内破壊が実現される。

表1 各セラミックス/セラミックスナノ複合材料の機械的性質の改善

複合系	強度 (MPa)	靱性 (MPam <sup>1/2</sup> )	最高使用温度(℃)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 単相	350	3.5	800
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	1050	4.8	1200
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	850	4.7	1300
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$	1100	6.0	—
$\text{MgO}$ 単相	340	1.2	800
$\text{MgO}/\text{SiC}$	700	4.5	1400
$\text{B}_4\text{C}$ 単相	500	3.5	600
$\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$	775	5.6	1200
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	850	4.5	800
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	1550	7.5	1400

b) 結晶粒界に分散したナノ粒子は、粒界の不純物相或いは粒界ガラス相を排除し、マトリックスと原子レベルで結合することにより粒界強度を向上させ、粒界すべり及びキャビテーションの生成とその連結を抑制する。

c) 粒界ガラス相により高温特性が劣化する非酸

化物セラミックスの場合は、全温度範囲で、上記で述べた現象が高温特性の主な改善機構である。一方、酸化物セラミックスの場合は、粒界ナノ粒子による高温特性改善機構は1000~1300℃で顕著であり、それ以上の温度ではマトリックス粒内に分散したナノ粒子による転位の移動の抑制が主たる高温特性の改善機構となる。

#### (2) セラミックス/金属系ナノコンポジット

構造用セラミックス基複合材料としては、これまでに $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ni}$ 系等のセラミックス/金属ナノコンポジットが創製できた。それらのナノコンポジットの力学的特徴を表3にまとめて示す。特に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 系ナノ複合材料は

a) 微細(~600nm)な金属と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を混合・ホットプレス焼結する粉末冶金的プロセス、

b) 金属酸化物と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合粉末をその場還元・焼結するプロセス、

により作製される。前者のプロセスで得られる材料では200nm以下の微細なW粒子がマトリックス粒内に分布するが、出発原料の持つ粒度分布のために、これより大きなW粒子は粒界に存在することとなり、ミクロ構造とナノ構造の混合したものとなる。

一方、後者のプロセスでは脆い $\text{WO}_3$ をW源として用いるため、ボールミルにより微細な出発原料粉末を得ることが出来、還元と焼結を同時に行う結果、析出したW粒子は非常に微細(数10nm)で粒度分布もシャープになることが明らかになった。この結果、破壊強度は1100MPa(単相 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の約2倍)にも達した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ ナノ複合材料でも同様の手法が適用できることが分かり1000MPaを超える高強度が達成された。

表2 セラミックス/金属ナノ複合材料の機械的性質の改善

複合系	強度(MPa)	靱性(MPam <sup>1/2</sup> )
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$	350 → 1105	3.5 → 4.0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$	350 → 920	3.5 → 7.2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	350 → 816	3.5 → 4.3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	350 → 1090	3.5 → 4.5

セラミックス/金属ナノ複合材料での高靱化機構は、主として粒界に存在する金属相による塑性変形やクラック偏向によるものである。即ち、粒内に分散した金属はクラック進展時にクラック先端で塑性変形することにより破壊エネルギーの大きな吸収が生じて強靱化が達成され、破壊靱性は8MPam<sup>1/2</sup>にも達している。また、セラミックスナノ粒子の場合と同様に粒内に分散することにより、サブ粒界の生成や破壊モードの変化による高強度化や高信頼性化が達成される。この時、適当な金属を選択することによってマトリックスと金属の熱膨張係数差により金属粒子周辺に残留応力を発生させて、残留応力を有効に利用することも可能である。

さらに金属が持つ磁氣的、電氣的、触媒特性等の特性をセラミックスの強度特性を失うことなく、逆に改善しながらセラミックスに付与できることが明らかになった。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 系ナノコンポジット

トに関し以下の新しい斬新な成果が得られた。

1)  $Al_2O_3$  に Ni 硝酸塩のアルコール溶液を混合した後、 $Al_2O_3$  の表面にコーティングされた NiO を水素還元することにより、 $Al_2O_3$  粉末中に約 10nm の Ni 金属が均一に混合した原料粉末が得られる。

2) この混合粉末を 1200-1400℃ で焼結させることで、 $Al_2O_3$ /Ni 系粒界型ナノコンポジットが得られる。

3) このナノコンポジットは、約 5 mol% の Ni 金属ナノ粒子分散により、軟らかくて弱い金属が分散しているにも係わらず、強度が 2 倍以上も向上する。

4) 同時にこの新しいナノコンポジットは、Ni 金属に由来する強磁性特性を示し、しかもこの磁化特性は外部応力に対応して変化することが判明した。

以上の成果は、ナノコンポジットの概念を利用することにより、応力や破壊のセンシングを可能にする、従来にない新しい材料の創製が可能であることを示している。

### 3. 2 高温超強度・超塑性セラミック系材料の設計・開発

表 1 と 2 から明らかなように、セラミックス/セラミック系でもセラミックス/金属系においても、ナノコンポジット化により強度や高温力学的特性は飛躍的に改善される。しかしながら、破壊靱性の改善の程度は十分に満足できるものではない。この点の改善を目指して、セラミックス/セラミックス系では、新しく設計・開発したナノコンポジットをマイクロナノハイブリッド化を試みた。一方、セラミックス/金属系では 2 種類のナノコンポジットがお互いに絡み合った双方向ナノコンポジット化を試みた。

#### (1) 長繊維強化ナノコンポジットの設計・開発

Sialon/SiC ナノコンポジットを長繊維で強化したマイクロ/ナノハイブリッド材料に関する研究を遂行し、以下の結果を得た。

1) Sialon に 3vol% の SiC ナノ粒子分散させたナノコンポジットを炭素長繊維で強化することにより、1500℃ の高温まで 1000MPa 以上の強度 15MPam<sup>1/2</sup> 以上の靱性を有する超強度・超塑性セラミックスが実現可能であることが明らかになった。

2) このマイクロ/ナノハイブリッド化による異常な特性改善は、前の節で報告した SiC ナノ粒子による Sialon マトリックスの強度と靱性の改善と長繊維による靱性改善機構が有効に融合された結果である。

表3 炭素繊維強化サイアロン/SiC複合材料の機械的性質

複合系	強度(MPa)			靱性(MPam <sup>1/2</sup> )	
	RT	1300℃	1500℃	RT	1200℃
長繊維強化 サイアロン	314 (118)			9.5	
長繊維強化サイアロン SiC/ナノ複合材料	705 (610)	1075	790	25	22

( ) : ディボンディング応力

#### (2) セラミックス/金属系双方向ナノコンポジットの設計・開発

ZrO<sub>2</sub> と Mo の混合粉末を雰囲気制御して焼結させるプロセスで ZrO<sub>2</sub>/Mo 系双方向ナノコンポジットが

創製できること、この新材料が 2500MPa 以上の超強度と 15MPam<sup>1/2</sup> 以上の超靱性を同時に示すことが、本研究で明らかになった。電子顕微鏡によるマイクロ/ナノ構造観察から、この超強度・超靱性セラミックス基複合材料は、マイクロサイズの ZrO<sub>2</sub> 結晶粒子内にナノサイズの Mo 金属粒子が、またマイクロサイズの Mo 金属結晶粒中にナノサイズの ZrO<sub>2</sub> 粒子が分散した双方向ナノコンポジット構造を有していることが明らかになった。また、この特異な構造を持つ双方向ナノコンポジットの特性改善機構について、(1) 15MPam<sup>1/2</sup> 以上の超靱性は、ナノサイズの ZrO<sub>2</sub> 粒子が分散したマイクロサイズの Mo 金属によるクラック先端の応力緩和により生じる。当然のこととして、ZrO<sub>2</sub> の相変態もこの靱性改善に寄与している。(2) 2500MPa 以上の超強度は、前述の大幅な靱性改善と ZrO<sub>2</sub> 中に分散したナノ Mo 粒子による臨界亀裂寸法の抑制に起因しているためと結論された。

### 3. 3 多機能調和型ナノコンポジットの設計・開発

本研究の初期の段階で酸化物系セラミックスに関し確立したナノコンポジット化プロセスを進め、非酸化物系セラミックスの代表である Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス粉末に尿素とホウ酸を加えて反応させる非単純な方法で、表面に乱層構造を持つ BN ブレカーサがコーティングされた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末を製造するプロセスを確立し、この粉末を焼結させることにより Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN ナノコンポジットが作製可能であることを見出した。100nm 以下のナノサイズ BN は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の結晶粒中に均一に分散しており、ナノコンポジット化が達成されていることが確認できた。

BN は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に比べ、低ヤング率、低硬度など非常に弱い材料である。従って、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に BN を分散させると強度は異常に低下することが予測される。しかしながら、ナノコンポジットでは、1) 強度の低い BN を分散させても強度の減少はなく、予測とは逆に強度が約 1.3 倍にも増加する、2) しかしヤング率は従来の複合則に従い減少すること、等が明らかになった。以上の特性変化は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に飛躍的に改善された熱衝撃特性を付与すると考えられ、事実、予想通り 1600℃ の高温から水中に投下する最も厳しい熱衝撃にも耐える超材料であることが判明した。このような材料設計は従来にないものであり、今後の応用展開が期待できる。

最後に報告したいこの系で見出した最大の発見は、この材料が金属と同じ様な機械加工性を示すことと、熔融金属にも優れた耐食性を示すことである。即ち、この系のナノコンポジットは、高強度・優れた高温強度・卓越した耐熱衝撃抵抗・耐食性・快削特性を同時に発現する、従来にない新しい機能調和材料であると言える。

### 3. 4 高強度と強誘電特性が共生する新規材料の設計・開発

最近のセラミックスコンデンサーには薄膜化と多層化が強く求められ、必然的に高強度と優れた強誘電特性の共生が要求される。この課題を解決するために、本研究で追求しているセラミックス/金属系

ナノコンポジットコンセプトの電子セラミックスへの展開を試みた。強誘電体マトリックスとしてはBaTiO<sub>3</sub>を、またナノ粒子としてはNiを選んだ。主な成果は以下の通りである。

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni系ナノコンポジットと同様のプロセスで、ナノNi金属粒子がBaTiO<sub>3</sub>の結晶粒内に分散したBaTiO<sub>3</sub>/Niの創製が可能であることを見出した。

2) この材料は、Niの割合が約45Vol%まで優れた絶縁特性を示すことが明らかになった。

3) ナノNi粒子の分散により、靱性は約3倍、強度は約2.5倍も改善されることが明らかになった。

4) ナノNi粒子の分散により、誘電率は2.5倍以上も向上し、また誘電損失は予想とは逆に減少することが明らかになった。

以上の結果は、BaTiO<sub>3</sub>/Ni ナノコンポジットが優れた力学的特性と卓越した強誘電特性が共生する多機能調和型材料であることを可示している。

また、ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系バリスタにナノサイズNiOを分散させたナノコンポジットに関する研究も進め、

1) ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶粒内にNiOナノ粒子が分散したナノコンポジットの創製に成功した、2) このナノコンポジットは、NiOがナノ分散したことで強度と靱性が2.5倍以上改善されているのみでなく、バリスタ電圧が従来材料より2倍も広い範囲で制御可能であることが明らかになった。

以上の結果は、ナノコンポジットのコンセプトが機能性セラミックスにも応用展開可能であることを示しており、この領域の今後の研究に大きなインパクトを与えるものと考えられる。

#### 4. 終わりに

セラミックスナノコンポジットに関する研究は最近始まったばかりで、これまで不明な点が多かった。特に粒内に分散したナノ粒子の内部あるいは周囲の残留応力が計算で評価しているようなレベルにあるのか、サブ粒界がどの様に形成するのか、ナノ粒子によるクラック偏向によるタフニングが実現されているのか等、多くの疑問点が残されていた。しかし、本研究によりその大部分は解明できたと考えられる。また、ナノコンポジットにより、超強度と超靱性を兼ね備えた新材料の創製、従来にない複合機能調和型材料の創製も可能であることが明らかになった。これらの成果は、今後多くの工業分野で活かされていくものと期待したい。

#### 5. 本研究に関連して発表した論文

1. Effect of Milling Conditions on the Strength of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites, Young-Keun Jeong, Atsushi Nakahira, Peter E. D. Morgan, Koichi Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[5], (1997), pp.1307-1309
2. Development of Multi-functional Structure Ceramics-Studies Based on Nanocomposite Technology-, K. Niihara, S. Ueda, T. Sekino and Y. H. Choa, *Japan. Soc. Energy and Resources*, 18[3], (1997), pp.251-259
3. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Sintering, Hyoungjoon Park, Hyou-Ee Kim, Koichi Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[3], (1997), pp.750-756
4. Subcritical Crack Growth Phenomenon and Fractography of Barium Titanate and Barium Titanate-Based Composite, Hae Jin Hwang and Koichi Niihara, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.36[2], 183-

7(1997)

5. Microstructural Characteristics of Alumina-Based Composite Prepared by In-Situ Reaction of Alumina-Silicon Carbide-Nickel System, T. Sekino, K. Ogawa, Y.H. Choa and K. Niihara, *Materials Research Innovations*, 1[1], (1997), pp.10-15
6. Manufacturing Nano-Diphase Materials From Natural Dolomite, Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, T. Sekino and K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* (1997), in print
7. Synthesis and Mechanical Properties of Mo<sub>5</sub>SiIntermetallics (1997), in print
8. Perovskite-type BaTiO<sub>3</sub> ceramics containing particulate SiC. Part I : Structure variation and phase transformation, H. J. Hwang, T. Sekino, K. Ota and K. Niihara, *J. Mater. Sci.*, vol.31, no.17, 4617-24 (1996)
9. Mechanical and Magnetic Properties of Nickel Dispersed Alumina-Based Nanocomposite, T. Sekino, T. Nakajima and K. Niihara, *Mater. Lett.*, Vol.29, (1996), pp.165-169
10. Microstructure and Mechanical Behaviour of 3Y-TZP/Mo Nanocomposites Possessing a Novel Interpenetrated Intragranular Microstructure, M. Nawa, K. Yamazaki, T. Sekino, K. Niihara, *J. Mat. Sci*, Vol.31, 2849-2858(1996).
11. In-situ Fabrication of Tungsten Nanocrystal Encapsulated Carbon Ball in TEM, K. Niihara, T. Sekino, A. Nakahira, T. Kamino, T. Yaguchi, *Materials Letters*, Vol.27, No.3, (1996) pp.121-124.
12. Mechanical Properties and Microscopic Deformation of Unidirectionally Reinforced Plastics, A. Nakahira, S. Nishijima, M. Hussain, T. Okada and K. Niihara, *Sci. and Eng. of Compo. Mater.*, 5[2], (1996), pp.97-104.
13. Effects of matrix grain size on the mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites densified with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T. Hirano, T. Ohji, K. Niihara, *Mater. Lett.*, vol.27, 53-8(1996)
14. Effects of ball-milling time on the properties of low purity beta - phase silicon nitride powder and the hot-pressed body, T. Hirano, J. Yang, K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Japan*, vol.104, no.4, 348-53 (1996)
15. Thermal shock resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powders, T. Hirano, K. Niihara, *Mater. Lett.*, vol.26, no.6, 285-9(1996)
16. Improved creep resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powder, T. Hirano, K. Niihara, T. Ohji, F. Wakai, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol.15, no.6, 505-7(1996)
17. Particle/matrix interface and its role in creep inhibition in alumina/silicon carbide nanocomposites, T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.79, no.1, 33-45(1996)
18. Development and Properties of Intermetallics through Ceramic/Metal Nanocomposites, K. Niihara and T. Sekino, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res.*, Osaka Univ., 52 (1995) pp.57-67
19. High Temperature Creep Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Nanocomposites, Takeshi HIRANO, Atsushi NAKAHIRA, Tooru SEKINO and Koichi NIIHARA, *J. High Temp. Soc.*, 21 (1995), 97-103.
20. Microstructure and thermal conductivity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powders, T. Hirano, K. Izaki, K. Niihara, *Nanostruct. Mater.*, vol.5, no.7-8, 809-18(1995)
21. Microstructural Characteristics and Mechanical Properties for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Metal Nanocomposites, T. Sekino and K. Niihara, *Nanostruct. Mater.*, vol.6, no.5-8, 663-6, (1995)
22. High-temperature fracture mechanism of low-Ca-doped silicon nitride, I. Tanaka, K. Igashira, T. Okamoto, K. Niihara, R. M. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.78, no.3, 673-9(1995)
23. Microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites, T. Hirano, K. Niihara, *Mater. Lett.*, vol.22, no.5-6, 249-54(1995)

ほか