

# 合成ジルコンとアルミナの in-situ reaction を利用したムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ系複合焼結体の微構造変化と機械的特性

窪田吉孝・山本茂美・森 利之・山村 博・三田村 孝\*

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

\*埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

## Microstructural Changes and Mechanical Properties of Mullite-ZrO<sub>2</sub> and Mullite-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Prepared Using In-Situ Reaction between Synthetic Zircon and Alumina

Yoshitaka KUBOTA, Shigemi YAMAMOTO, Toshiyuki MORI,  
Hiroshi YAMAMURA and Takashi MITAMURA\*

Tsukuba Laboratory, TOSOH, Co., Ltd., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received June 16, 1993; Accepted August 18, 1993]

**Mullite-ZrO<sub>2</sub> and mullite-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics were prepared by in-situ reaction between alumina and synthetic zircon powders. The mechanical properties of these composites were investigated as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> weight ratio in the matrix. Three-point bending strength at room temperature and fracture toughness increased with increasing content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over the entire range of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio from 70/30 to 90/10. In particular, the mean bending strength was 650 MPa in the vicinity of the composition ratio of 90/10. As judged by the crystalline phases and observation of the fine structure, a strengthening mechanism which acts significantly on the mechanical properties of the composite sintered bodies was indicated by the following: (1) grain size reduction of the mullite matrix by dispersion of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, (2) nano-structure in which Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> particles were finely dispersed in the mullite grains and (3) dispersion-effect of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> crystalline phase with a larger thermal expansion coefficient than that of the matrix.**

**Key-words:** Mullite-ZrO<sub>2</sub> composite, Mullite-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite, In-situ reaction, Zircon, Microstructure, Mechanical property

### 1. 緒言

合成ムライトセラミックス<sup>1)~3)</sup>は、天然原料を用いたムライト磁器と比較して、クリープ特性<sup>4),5)</sup>、耐熱衝撃性などの点で優れた特長を有することから、高温構造材料としての実用化が試みられている。しかし、強度や破壊靱性が正方晶ジルコニアセラミックスやアルミナセラミックス等より劣るため、構造材料として広く利用されるには至っていない。

そこで、合成ムライトセラミックスの強度や破壊靱性の向上を図るために、ムライト粉末とジルコニア粉末の直接混合法<sup>6)</sup>や共沈法<sup>7)</sup>などを用いて正方晶ジルコニア粒子をムライト焼結体中に分散させることが試みられている<sup>7),8)</sup>。

一方、このような方法とは異なり、高温でのジルコンとアルミナの反応からムライトとジルコニアが生成することを利用して、複合焼結体を得る試みがなされている<sup>9),10)</sup>。この in-situ reaction を利用した複合焼結体は、ムライト粉末とジルコニア粉末の複合粉末を焼結する場合と比較して、ジルコニア粒子がムライト粒内に存在しやすいことが報告されている<sup>9)</sup>にもかかわらず、その機械的特性は出発原料に不純物を含む天然のジルコンサンドを使用したため、不純物の種類や量、それに粒子径の大きいことなどから期待されたほど向上しなかった。

そこで本研究では、ゾル-ゲル法を用いて合成した高純度かつ微粉末で易焼結性のジルコン<sup>11)</sup>とアルミナの in-situ reaction を利用することにより、ムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体を作製し、その機械的特性の向上を試みた。また、ムライト、ジルコニア及びアルミナの各結晶相の体積分率を調整して複合焼結体の微構造を変化させ、この微構造と機械的特性の関係について考察した。

### 2. 実験方法

ジルコン粉末は、市販のジルコニアゾル（日産化学工業製、NZS-20A）とシリカゾル（日産化学工業製、スノーテックス0）を出発原料として、森ら<sup>11)</sup>の方法によって合成した。合成ジルコン粉末は高純度で比表面積15.5 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径0.3 μmであった。合成ジルコンと天然ジルコンの不純物量の比較を表1に示す。また、アルミナ粉末（大明化学工業製タイミクロン、TM-10、純度99.99%）は平均粒子径0.2 μmのものを使用した。

Table 1. Impurity contents of synthetic zircon and zircon sand.

	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ti	Ca	Mg	Ni	Mn	V	Na	Al	lg L
Synthetic Zircon	66.2	31.8	<0.01	<0.005	<0.005	<0.002	0.004	0.001	0.002	0.023	0.15	2.0
Zircon Sand	66.0	32.9	0.1	0.07	<0.005	<0.002	-	0.001	<0.001	-	0.26	0.7

本研究で検討したムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体の化学組成、原料の合成ジルコン粉末とアルミナ粉末の混合比率を表2にそれぞれ示す。これらの組成になるように秤量した合成ジルコン粉末とアルミナ粉末をエタノールを溶媒に用いたボールミルで24h 湿式混合した後、ロータリーエバポレーターにより乾燥させた。この乾燥混合粉末を金型を用いて約50 MPaで1次成形した後、約200 MPaでCIP成形した。この成形体を大気中で1450°C、2h 予備焼結した後、in-situ reactionによるムライト化の最適温度を1500~1650°Cの範囲で検討し、ムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体を作製した。

これらの複合焼結体の機械的特性は以下の方法を用いて評価した。室温強度の測定には3点曲げ法 (JIS R1601) を用い、試料数6本の平均強度とした。破壊靱性の測定にはSEPB法 (JIS R1607, スパン=16 mm, 4 mm×3 mm) を用いた。焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、またかさ密度は水を用いたアルキメデス法により測定した。

複合焼結体中のジルコニア結晶相は、X線回折法により1000°Cで1h アニール処理した研磨表面の正方晶(111)面の回折ピークと単斜晶(111)面と(11 $\bar{1}$ )面の回折ピークの積分強度を使用してバルク値を算出し、これを基準にして計算によって定量した<sup>12)</sup>。また、焼結体中のジルコンの相対強度 ( $I_r$ ) は研磨した表面のジルコン(200)面のピーク高さ ( $I_{Zr}$ ) とアルミナ(012)面 ( $I_A$ )、ムライト(210)面 ( $I_M$ )、正方晶ジルコニア(111)面 ( $I_{ZT}$ )、単斜晶ジルコニア(111)面 ( $I_{ZM}$ ) と(11 $\bar{1}$ )面 ( $I_{ZM}'$ ) のピーク高さから(1)式により算出した。

$$I_r = I_{Zr} / (I_{Zr} + I_A + I_M + I_{ZT} + I_{ZM} + I_{ZM}') \quad (1)$$

表2及び表3に示した  $V_Z$  は、複合焼結体全体のなかのジルコニアの体積分率を表す。また、表3での  $\Delta V$  は、破断時に正方晶から単斜晶に転移した正方晶ジルコニアの全ジルコニアに対する体積分率を示し、 $V_Z \times \Delta V$  は焼結体全体のなかで転移した正方晶ジルコニアの体積分率を示す。

Table 2. Chemical compositions and crystalline phase of composites sintered at 1650°C for 15 min.

Specimen No.	Chemical composition of specimens (wt%)		Calculated volume fraction in sintered bodies (vol%)	
	ZrSiO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	Mullite / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> (Zr)	Mullite / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	45.8 / 35.0	70 / 30	72.1 / *3.0 / 24.9	100 / 0
2	39.6 / 37.0	74 / 26	77.6 / 0 / 22.4	100 / 0
3	35.1 / 38.5	77 / 23	74.3 / 5.1 / 20.5	93.6 / 6.4
4	29.3 / 50.4	84 / 16	57.8 / 26.1 / 16.0	68.9 / 31.1
5	18.3 / 54.0	90 / 10	40.3 / 48.6 / 11.1	45.3 / 54.7
6	11.0 / 56.4	94 / 6	26.2 / 56.6 / 7.2	28.2 / 71.8

\* Glassy phase

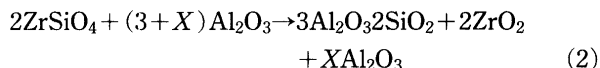
Table 3. Volume fraction of transformed tetragonal zirconia on the fracture surface of composites.

Specimen No.	Volume fraction of t-ZrO <sub>2</sub> phase (vol%)		Volume fraction of transformed t-ZrO <sub>2</sub> of composites $V_Z \times \Delta V$ (vol%)
	Polished surface	fracture surface	
1	15.5	13.6	0.48
2	34.0	29.5	1.02
3	40.6	32.6	1.65
4	35.7	34.2	0.24
5	51.8	44.3	0.85
6	71.7	34.0	2.79

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 反応性と緻密化

ジルコンとアルミナの混合物を高温で加熱すると、(2)式のようなムライト及びジルコニアの生成反応が起こることが知られている<sup>13)</sup>。



そこで、合成ジルコンとアルミナの混合粉末中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 組成比 (wt%) を90/10 (No. 5) と94/6 (No. 6) とした混合粉末の成形体をあらかじめ1450°Cで2hの予備焼結後、更に1500~1650°Cで1h 焼成して合成ジルコンとアルミナの反応性を調べた。

図1に焼結体中に残存するジルコンのX線回折ピークの相対強度値を示す。合成ジルコンとアルミナの反応((2)式)は1550°C、1hの焼成ではほぼ完結していた。この結果は天然ジルコンを用いた Claussen と Jahn<sup>9)</sup>の報告と一致し、ムライト化の反応温度は出発原料の影響を受けていないことが分かった。

次に、複合焼結体の緻密化に及ぼす組成依存性を検討するために、表2に示した6種類の焼結体 (No. 1~6) を1450°C、2hの予備焼結後、1650°Cで15 min 焼成して作製した。図2に各複合焼結体のかさ密度と(2)の反応式から計算される理論密度の比較を示す。いずれの組成 (No. 1~6) でも理論密度の98%以上のかさ密度を有する複合焼結体を作製できた。また、各焼結体中の未反応ジルコンの有無をX線回折により調べたが、ジルコンの回折ピークは認められなかった。

#### 3.2 複合焼結体の微構造

ムライト単相の固溶領域は1600~1650°Cの焼結温度で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 組成比 (wt%) が72/28~75/25の範囲に存在する。この組成範囲よりもシリカ成分が多くなると過剰のシリカがムライトの粒界にガラス相として存在し、逆にアルミナ成分が多くなると過剰のアルミナがムライト粒子の粒界の三重点に析出することが知られている<sup>2),14)</sup>。このよ

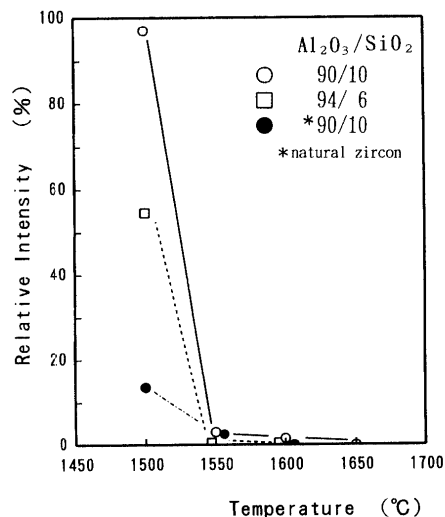


Fig. 1. Conversion rate of synthetic ZrSiO<sub>4</sub> as a function of sintering temperature.

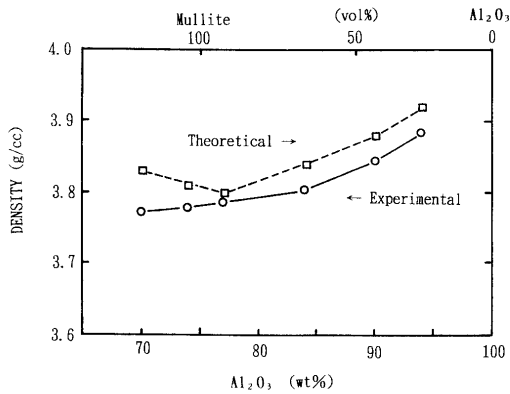


Fig. 2. Compositional dependence of the densities of composites sintered at 1650°C.

うなムライトセラミックスの組成による結晶相及び微構造の変化は、本研究におけるマトリックスのムライト相においても生じることが予想される。

そこで、図3に  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) を70/30~100/0に調整して作製した各複合焼結体のX線回折パターンを示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) が70/30及び74/26では、結晶相としてムライト及びジルコニア相が同定されたが、アルミナ相は同定されなかった。しかし、77/23組成以上ではムライト及びジルコニアの2相に加えてアルミナ結晶相も同定された。

図4に種々の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) で作製した複合焼結体のSEM観察による微構造を示す。各複合焼結体の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) と微構造の間には、次のような特徴が観察された。

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) が70/30と74/26 (図4 (a), (b)) の複合焼結体は、粒子径10  $\mu\text{m}$  前後のムライ

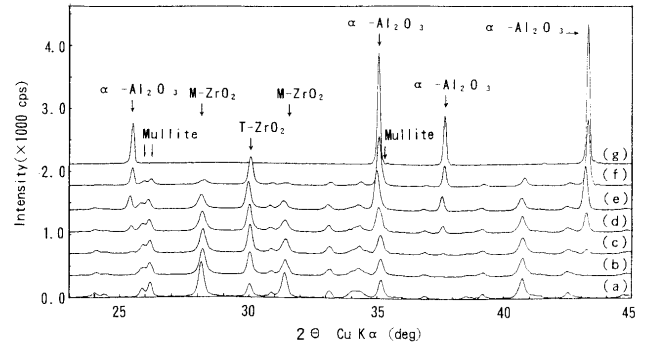


Fig. 3. XRD patterns of composites sintered at 1650°C for 15 min.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (composition ratio): (a) 70/30, (b) 74/26, (c) 77/23, (d) 84/16, (e) 90/10, (f) 94/6 and (g)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ト粒子の粒内と粒界にジルコニア粒子が分散した組織となっている。70/30組成比では粒界の3重点にガラス相と思われる粒界相が見られるが、74/26組成比よりもアルミナが過剰な領域では見られない。このガラス相の生成については、宗宮ら<sup>15)</sup>により、ジルコンが過剰な組成で、ジルコンは1610°C以上でジルコニアとシリカを主成分とするガラス相に分解することが明らかにされている。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) が77/23と84/16(図4 (c), (d)) の場合には、ジルコニア粒子と第3相の結晶粒子がムライト粒内に見られる。また、ムライト粒子の成長がアルミナ含有量の増加とともに抑制されている。

(3) ムライト相とアルミナ相の体積のほぼ等しくなる  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) が90/10 (図4 (e)) を境に、94/6 組成比になるとジルコニア粒子や第3相の結晶粒子はムライト粒内にほとんど見られず粒界に存在している。

既に報告されている合成ムライトセラミックスの結晶相

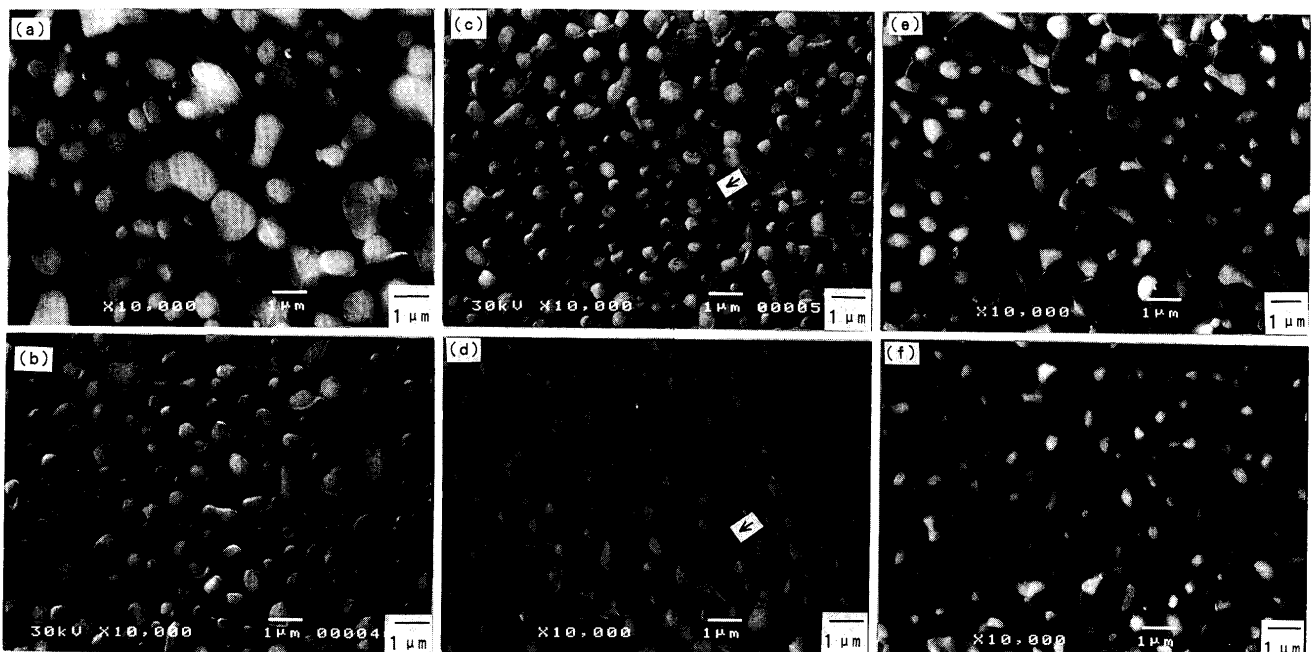


Fig. 4. Scanning electron micrographs of sintered composites.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (composition ratio): (a) 70/30, (b) 74/26, (c) 77/23, (d) 84/16, (e) 90/10 and (f) 94/6.

と  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比の関係及び図3と図4に示した結果を考え合わせると、次のようなことが言える。複合焼結体の微構造変化は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比に依存し、(2)式の反応では  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) がムライトの化学量論組成比 (71.8/28.2) より大きく ( $X > 0$ ) になると、ムライトとジルコニア相以外にアルミナ相の析出が予想される。しかし、実際にはムライト単相の固溶領域が存在するため74/26組成比まで、図4(a), (b)に示したようにアルミナ結晶相は認められない。更に、アルミナの固溶限界の75/25組成比を超えるとアルミナ相が析出し、この過剰のアルミナはムライト相の粒内(黒色の粒子, 図4(c), (d)中の矢印)と粒界に析出する(図4(c)~(e))。特に、後者のアルミナ粒子は明らかにムライト粒子の粒成長を抑制しているが、アルミナ相の体積  $>$  ムライト相の体積ではアルミナ結晶粒子の粒子径がムライト結晶粒子の粒子径と同等になり、アルミナ粒子はもはやムライト粒子内に存在できず互いに粒界で接したような組織になっている(図4(f))。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) がムライトの化学量論組成比よりも小さく ( $X < 0$ ) なり、シリカが固溶量よりも過剰になると過剰のシリカはガラス相として存在する(図4(a))。

### 3.3 複合焼結体の微構造変化と機械的特性

図5及び図6に1600°Cと1650°Cで15 min 焼成して作製した焼結体の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) に対する強度及び破壊靱性の変化を示す。複合焼結体の強度値は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) が70/30, 74/26及び77/23の範囲では400~500 MPaを示し、組成比の依存性はあまり見られなかった。しかしながら、アルミナ含有量がムライト単相領域を超えて増加すると、複合焼結体の強度はアルミナ量の増加と共に増大し、組成比が90/10付近で最大値の700 MPa程度を示したが、94/6以上で低下した。また、図6に示した複合焼結体の破壊靱性も強度の組成依存性と同等な傾向を示し、組成比=90/10付近で最大値となった。

作製したムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体の機械的特性の変化の特徴としては、マトリックス相のムライト単相からアルミナ結晶析出への変化に対応して強度及び破壊靱性が向上していることであり、特にムライト結晶相とアルミナ結晶相の体積がほぼ等しくなる組成で強度及び破壊靱性が最大値を示すことである。この事実は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比の変化によって生じた複合焼結体の微構造及び結晶相の変化が機械的特性に顕著な影響を与えていることを示唆している。

そこで、作製した複合焼結体の微構造変化と機械的特性の変化について考察した。

まず、マトリックスの結晶相がムライト単相あるいはムライト相に少量のガラス相を含む74/26及び70/30の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) では、ムライト相は数十  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒からなる組織であったにもかかわらず、作製した複合焼結体の強度及び破壊靱性値は既に報告されている同様な組成の合成ムライトセラミックスの値<sup>2)</sup>よりも優

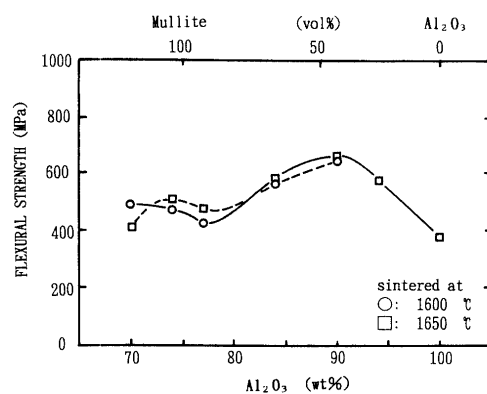


Fig. 5. Dependence of bending strength of composites on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content.

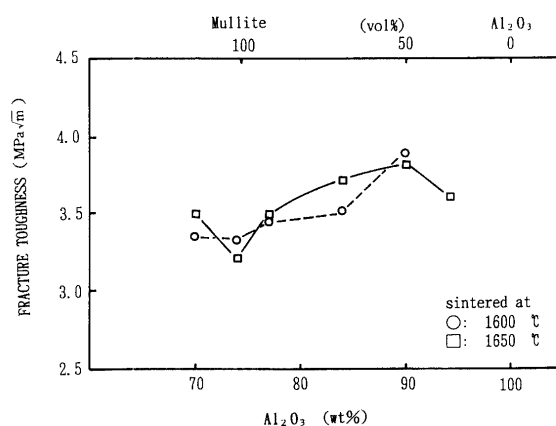


Fig. 6. Fracture toughness of composites as a function of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content.

れており、従来のジルコニア複合ムライトセラミックスの特性<sup>6)</sup>と同様であった。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) が74/26及び70/30の複合焼結体においてもジルコニア複合ムライトセラミックスと同様な強化機構が作用していることを示している。すなわち、ジルコニア-ムライト複合系<sup>2), 8)</sup>では、正方晶ジルコニアの相転移による靱性向上への寄与は、相転移した正方晶ジルコニアの体積分率に比例し、相転移した正方晶ジルコニアの分率が焼結体全体に対して2~3 vol%程度では、相転移強化機構の寄与は小さく、マイクロクラックタフニングなどの強化機構が主体であると結論している。本研究では、この組成比での破壊時の正方晶ジルコニア粒子の相転移量は表3に示すように、焼結体全体に対して最大で約2.8 vol%程度であったことから、複合焼結体の高靱性化は正方晶ジルコニア粒子の相転移強化機構<sup>16)</sup>よりも主に単斜晶ジルコニア粒子の分散によるマイクロクラックによる高靱性化機構<sup>17)</sup>によるものと考えられる。

このように、ジルコニア含有量の多い組成ではマイクロクラックタフニング等の強化機構の作用が考えられるが、アルミナ相が増加してくると焼結体全体に対するジルコニア相の体積分率が低下するため、正方晶率は増加しても機械的特性の向上に対してジルコニアの寄与は低下してくる

と考えられる。

次に、複合焼結体の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) がムライト単相領域を超えてアルミナ粒子の析出してくる範囲 (No. 3~6) になると、複合焼結体の機械的特性は向上してくる。このときの複合焼結体の微構造観察から、ムライト相の粒径がアルミナ相の増加に伴って減少し、かつムライト相の粒内にアルミナ相が析出していることが分かった。これが複合焼結体の強度及び破壊靱性の向上に寄与していると思われる。特に、マトリックス粒子内にアルミナが析出していることから、複合焼結体の機械的特性の向上に近年報告されているナノ複合体による強化機構<sup>18)</sup>も作用していると考えられる。また、マトリックス相の熱膨張係数よりも大きな熱膨張係数を持つ第2相をマトリックス相に分散させても靱性が向上する<sup>19)</sup>ため、複合焼結体中のアルミナ成分の増加とともに熱膨張差による機械的特性向上の寄与も考えられる。

以上考察したように、複合焼結体の機械的特性の向上には、(1) アルミナ相の分散によるムライトマトリックスの粒径減少、(2) ムライト粒子内にアルミナ及びジルコニア粒子の分散したナノ構造、及び(3) マトリックスより熱膨張係数の大きな第2相の分散効果の3種類の機構が同時に作用していると考えられる。しかしながら、図4(e)及び(f)のSEM写真に示した微構造変化に見られるように、アルミナ相の量がムライト相よりも多くなると、アルミナ相はもはやムライト相の粒内には存在することが困難となる。更に、アルミナ相が主体の組織になるとムライト相はアルミナ相の粒界に分散した構造となる。このような組織では熱膨張係数の小さな相が分散しているため、もはや分散効果は期待できなくなる。

以上のことから、ムライト-ジルコニア-アルミナ複合焼結体中のムライト相とアルミナ相の体積がほぼ等しくなる  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) の90/10において、上述した3種類の強化機構が最も効果的に作用しているものと考えられる。

#### 4. 総括

高純度で微粉末な合成ジルコン粉末及びアルミナ粉末を用いて、in-situ reaction を利用したムライト-ジルコニア及びムライト-ジルコニア-アルミナ複合セラミックスを合成し、その機械的特性の組成依存性を検討した。その結果、以下のようなことが明らかとなった。

(1) 複合焼結体の室温強度は、マトリックス相のムライト単相にアルミナ相の析出が増加するとともに向上し、ムライト相とアルミナ相の体積がほぼ等しい  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) の90/10付近で最大値を示した。その平均強度は650 MPa であり、常圧焼結による酸化物セラミックスの中ではジルコニア系焼結体に次ぐ高強度を示した。また、複合焼結体の破壊靱性も強度と同様な傾向を示し

た。

(2) 複合焼結体の微構造は、ムライトの固溶領域内の組成では粗大なムライトマトリックス粒子の内部及び粒界にジルコニア粒子が分散した構造となる。しかしながら、アルミナ含有量の増加とともに過剰なアルミナ成分はムライトマトリックス粒内及び粒界に結晶相として析出し、アルミナ相の体積がムライト相の体積よりも多くなると粒内にアルミナ粒子はほとんど見られなくなった。

(3) 複合焼結体の機械的特性向上に作用している強化機構としては、アルミナ相の分散によるムライトマトリックスの粒径減少、ムライト粒子内にアルミナ及びジルコニア粒子の分散したナノ構造及びマトリックスより熱膨張係数の大きなアルミナあるいはジルコニア結晶相の分散効果の3種類が考えられ、ムライト相とアルミナ相の体積がほぼ等しくなる  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比 (wt%) の90/10付近で最も効果的に作用していると考えられる。

#### 文 献

- 1) K. S. Mazdiyasn and L. M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 548-52 (1972).
- 2) Y. Kubota and H. Takagi, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **37**, 179-88 (1986).
- 3) S. Kanzaki, H. Tabata and A. Kumazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-7 (1985).
- 4) 芦塚正博, 奥野 勉, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **97**, 662-68 (1989).
- 5) 芦塚正博, 本田武史, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **99**, 292-95 (1991).
- 6) S. Prochazka, J. S. Wallace, N. Claussen and J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C125-27 (1983).
- 7) Y. Kubota and H. Takagi, "Science and Technology of Zirconia", Vol. 24, Ed. by S. Sōmiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc. (1988) pp. 999-1005.
- 8) J. S. Wallace, N. Claussen and S. Prochazka, "Proceeding of International Symposium on Ceramic Components for Engine", Ed. by S. Sōmiya, E. Kanai and K. Ando (1983) pp. 642-49.
- 9) N. Claussen and J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 228-29 (1980).
- 10) G. Orange, G. Frantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. R. Anseau and A. Leriche, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2533-40 (1985).
- 11) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **98**, 567-72 (1991).
- 12) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119-21 (1984).
- 13) E. Dipupo, E. Gilbert, T. G. Carruthers and R. L. Brook, *J. Mater. Sci.*, **14**, 705-11 (1979).
- 14) S. Prochazka and F. J. Klug, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874-80 (1984).
- 15) 宗宮重行, 平野眞一, 中沢孝志, 町田博信, 佐野達郎, 安保克美, "ジルコン", 宗宮重行編, 内田老鶴圃 (1989) pp. 83-90.
- 16) R. M. McMeeking and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 242-46 (1982).
- 17) N. Claussen, R. L. Cox and J. S. Wallace, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C190-91 (1982).
- 18) 新原皓一, セラミックス論文誌, **99**, 974-82 (1991).
- 19) 織田裕久, 安田公一, 松尾陽太郎, 木村脩七, 日本セラミックス協会1993年会講演予稿集 (1993) p. 197.