

## アルミナ-MgO 安定化ジルコニア-ジルコン複合焼結体の作製とその特性

森 利之・山村 博・佐藤裕二\*・小林秀彦\*\*・三田村 孝\*\*

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

\*東芝タンガロイ(株)新素材技術部, 210 川崎市幸区塚越 1-7

\*\*埼玉大学工学部, 338 浦和市下大久保 255

## Synthesis and Mechanical Properties of Alumina-MgO Stabilized Zirconia-Zircon Composite

Toshiyuki MORI, Hiroshi YAMAMURA, Yuji SATOH\*, Hidehiko KOBAYASHI\*\* and Takashi MITAMURA\*\*

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

\*New Materials Development Dept., Toshiba Tungaloy Co., Ltd., 1-7, Tsukakoshi, Saiwai-ku, Kawasaki-shi 210

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

[Received July 9, 1992; Accepted November 20, 1992]

Densification conditions of alumina, MgO stabilized zirconia (MSZ) and zircon composite were studied, and sintered bodies were evaluated as cutting tool by the temperature dependence of three-point bending strength. The Mg-spinel formed from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO, stabilizer of zirconia, prevented the densification  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MSZ composite. Thus, the zircon was added to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MSZ composite and then the powder mixture was sintered after molding. The addition of zircon prevented the Mg-spinel formation, and the composite was densified by controlling the cooling rate. Pre-sintering and HIP treatment of the composite which contained 60 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 wt% MSZ and 15 wt% zircon were performed. The bending strength of the composite did not decrease to 1200°C, and increased with increase in the content of zircon. On the other hand, high temperature bending strength decreased with increase in the content of zircon. In order to evaluate the composite as a cutting tool, the resistance to fracture was investigated. It was found that the sample, which had a high temperature bending strength, had good resistance to fracture.

**Key-words:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO stabilized  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ , Composite, Cutting tool

## 1. 緒言

アルミナにジルコニアを添加した複合焼結体は、アルミナの高強度化及び高靱性化に効果があることが知られている。ジルコニアとアルミナの複合化においては、アルミナ過剰の組成領域において、安定化剤を用いないジルコニアとアルミナの複合系における報告例<sup>1)~5)</sup>やイットリアを安定化剤として用いたジルコニアとアルミナの複合系における研究報告例<sup>6),7)</sup>があり、いずれも優れた機械的性質を示すことが報告されている。しかし、ジルコニア焼結体の中でも高靱性であり、かつ耐熱衝撃性に優れていることから、金属の押し出し用ダイスなどに応用されているマグネシア安定化ジルコニア (MSZ)<sup>8),9)</sup>を用いたアルミナとの複合化は、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等の生成により十分な緻密化が困難

であることから、優れた機械的性質が示されるには至っていない<sup>10),11)</sup>。

そこで本研究では、アルミナ、MSZ及びジルコンの複合化を行う際に、合成ジルコン粉末の添加の影響を調査したところ、複合焼結体が緻密化され、その際興味ある性質を見いだしたので報告する。

## 2. 実験方法

MgOを9モル%含む $\text{ZrO}_2$ 粉末(9MSZ, 東ソー製, 平均粒径: 0.3~0.4  $\mu\text{m}$ )を10~35 wt%, 合成ジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )粉末(東ソー製, 平均粒径: 0.3~0.5  $\mu\text{m}$ )を5~30 wt%及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(昭和電工製, 平均粒径: 1~2  $\mu\text{m}$ )を60 wt%の範囲で秤り取り、エタノール中ボールミルを用いて混合し、得られた混合粉末を乾燥した後、500 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で予備成形した。また、得られた予備成形体を引き続き2 t/cm<sup>2</sup>の圧力でラバープレスにより成形した。成形体は、所定温度(1300~1500°C)で所定時間(1~4 h)焼結を行った。得られた焼結体は、かさ密度を測定した後、SEPB法を用いて破壊靱性値を、試験片の寸法を3×4×40 mmに加工し、下部スパン長を30 mmとして3点曲げ試験法により室温及び1000~1400°Cにおける高温強度値を測定した。3点曲げ試験を行うに際し室温では10本の試験片を、高温では各温度とも5本の試験片を用いて強度値を測定し、測定値のばらつきはエラーバーを用いて表し、各温度における平均値を同時に示した。また、得られた焼結体からISO規格, SNGN120408(プレホーミング0.20 mm×-20°)の切削工具を作製した。この切削工具を用いて、炭素鋼(S48C)を乾式の連続及び断続の条件で切削し、切削性能に及ぼす $\text{ZrSiO}_4$ の添加量の影響について調査した。

更に、得られた焼結体表面の結晶相はX線回折試験により同定し、焼結体表面の微細構造は1300°Cにおいて2 h, サーマルエッチングを施した後、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 複合焼結体のかさ密度に及ぼす MSZ 及び合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉末添加量の影響

図 1 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量を 60 wt% に固定し, 9MSZ 粉末と合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉末の添加量を変化させた場合の複合焼結体の相対密度と焼結温度の関係を示す. 焼結に際しては, 焼結温度までの昇温速度を 200°C/h とし 2 h 保持した後, 200°C/h の降温速度で室温まで冷却した.

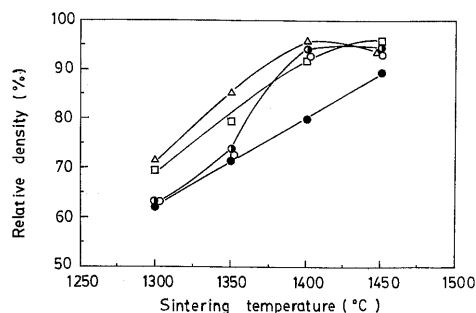


Fig. 1. Relative density as a function of sintering temperature. Holding time: 2 h, Cooling rate: 200°C/min. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 60 wt%, MSZ: (60 wt% ZrSiO<sub>4</sub> content) ● 0 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, □ 5 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, △ 15 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, ○ 20 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, ○ 30 wt% ZrSiO<sub>4</sub>

その結果, 合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉末の添加量が 0 から 15 wt% へと増加するとともに相対密度は向上し, 理論密度の 95% までに緻密化した.

図 2 (a) には, ZrSiO<sub>4</sub> 無添加のサンプルを 1600°C で 2 h 焼結した焼結体表面を X 線回折試験により調査した結果を示す. 合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉末無添加の焼結体では, 1500°C ~ 1700°C で焼結した焼結体表面には, マグネシウムスピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) が生成しており, X 線回折試験の結果から焼結体表面の ZrO<sub>2</sub> 相は, ほとんど m-ZrO<sub>2</sub> (単斜晶ジルコニア) となっており, 焼結体内部には微小な亀裂が認められた. Reijnen と Firatli<sup>10</sup>) が指摘しているように, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MSZ の安定化剤との反応により生成したスピネルが緻密化を阻害し, 併せて, ZrO<sub>2</sub> の脱安定化により焼結体内部に亀裂が生じる結果となったものと考えられる. 更に, 図 1 から分かるように合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉末の添加量 15 wt% のサンプルにおいては 1400°C 以上の温度領域において, また, ZrSiO<sub>4</sub> の添加量 5 wt% のサンプルにおいては 1500°C 以上の温度領域において, 相対密度が低下する傾向を示した. この原因を考察するために, 焼結体を観察したところ, 焼結体内部にわずかに亀裂が生じていた. そこで, 1600°C で 2 h 焼結した ZrSiO<sub>4</sub> 添加量 5 wt% 及び 15 wt% の試料表面を X 線回折試験により調査した結果をそ

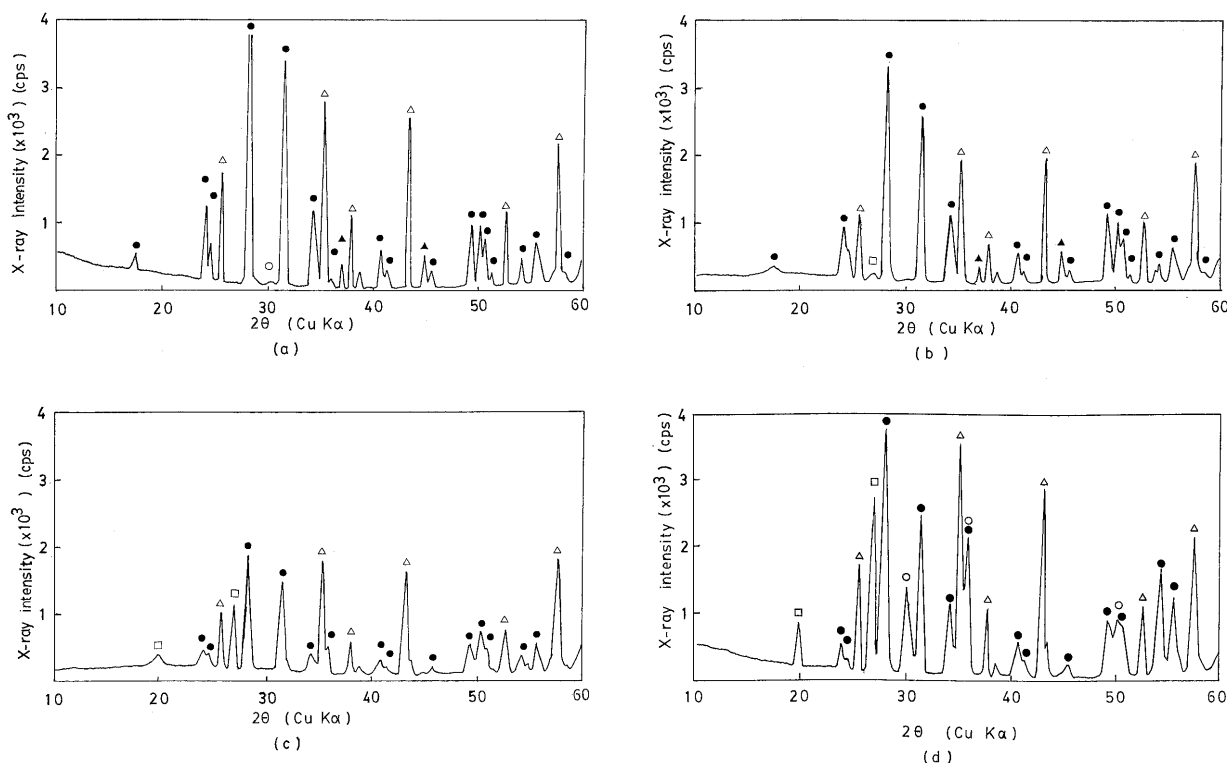


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of alumina/MSZ/zircon composite.

Sintering temperature: 1600°C, Holding time: 2 h.

(a) 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 wt% MSZ,

(b) 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35 wt% MSZ, 5 wt% ZrSiO<sub>4</sub>,

(c) 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25 wt% MSZ, 15 wt% ZrSiO<sub>4</sub>,

(d) 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25 wt% MSZ, 15 wt% ZrSiO<sub>4</sub>.

Sintering temperature: 1400°C, Holding time: 2 h.

▲ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ● m-ZrO<sub>2</sub>, ○ t-ZrO<sub>2</sub> or c-ZrO<sub>2</sub>, △ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □ ZrSiO<sub>4</sub>.

それぞれ図 2 (b) 及び図 2 (c) に示す. また, 比較のために 1400°C で 2 h 焼結した  $\text{ZrSiO}_4$  添加量 15 wt% の試料表面を X 線回折試験により調査した結果を図 2 (d) に示す. マグネシウムスピネルの生成は図 2 (b) においては認められたが図 2 (c) においては認められなかった. また  $\text{ZrO}_2$  は, 図 2 (b) ならびに図 2 (c) と同, すべて  $m\text{-ZrO}_2$  であったが 1400°C において焼結した試料には,  $t\text{-ZrO}_2$  (正方晶シリコニア) 又は  $c\text{-ZrO}_2$  (立方晶シリコニア) が存在することから,  $\text{ZrSiO}_4$  の添加量を増加させることによりスピネルの生成を抑制する効果があるために, 添加量の増加に伴い緻密化が進行し 1400°C において相対密度が最大となるが, 1500°C 以上の高温領域では, 焼結体中に残存する  $m\text{-ZrO}_2$  により焼結体内に亀裂が生じるために, 焼結体の相対密度が十分に高まらない結果となったものと考えられる.

図 3 には, 図 1 と同様に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量を 60 wt% に固定し, 9MSZ 粉末と合成  $\text{ZrSiO}_4$  粉末の添加量を変化させた場合の 1400°C において焼結を行った複合焼結体の焼結時間と相対密度の関係を示す. 焼結時間を延長しても, 相対密度の向上は認められず, 逆にわずかな低下が認められた. 焼結時間を延長した際に,  $\text{ZrSiO}_4$  を 15 wt% 含んだ系においても焼結体の相対密度が減少した理由を調べるために, 9MSZ を 25 wt%,  $\text{ZrSiO}_4$  を 15 wt% 含み 1400°C において 8 h 焼結した焼結体表面を X 線回折試験により調べた結果, 図 1 の場合と同様に,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  は観察されなかったが, 焼結体表面の  $\text{ZrO}_2$  はすべて  $m\text{-ZrO}_2$  に相転移しており, 焼結体表面にも多くの亀裂が認められた. この結果から, 焼結時間を延長することにより, 焼結体内部では粒成長が進むが, 焼結体表面の  $m\text{-ZrO}_2$  への相転移によって発生する亀裂により, 見掛け上, 焼結時間の延長に伴い焼結体の相対密度は低下したものと推察される.

### 3.2 焼結体表面の結晶相及び焼結体密度に与える焼成条件の影響

3.1 節の結果からは焼結体表面に多くの亀裂が発生し十分に緻密化した焼結体を得ることはできなかった. この原因として,  $\text{ZrO}_2$  の相転移による  $m\text{-ZrO}_2$  の生成があげられる. そこで,  $\text{ZrO}_2$  の高温相である  $t\text{-ZrO}_2$  及び  $c\text{-ZrO}_2$  を保持するために, 焼結後の冷却速度を 200°C/h から

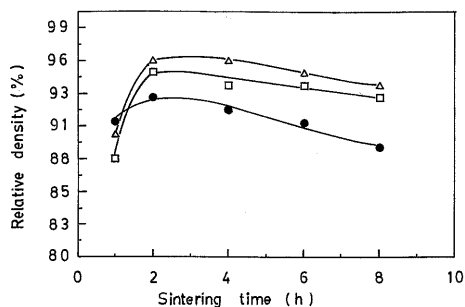


Fig. 3. Relative density as a function of sintering time. Sintering temperature: 1400°C.

● 0 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ , □ 5 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ , △ 15 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ .

500°C/h へと速めることにより, 高温相を保持して  $m\text{-ZrO}_2$  の生成を抑制し, 焼結体密度の向上を試みた.

図 4 (a) 及び図 4 (b) にはそれぞれ, 1400°C における焼結後の冷却速度を 500°C/h とした場合の焼結体中の  $\text{ZrSiO}_4$  添加量と  $m\text{-ZrO}_2$  の割合ならびに焼結体中の  $\text{ZrSiO}_4$  添加量と相対密度の関係を示す. この結果から, 冷却速度を速めることにより,  $m\text{-ZrO}_2$  の割合を低下させることができるとともに, 合成  $\text{ZrSiO}_4$  の添加量を増加させることにより, 相対密度が向上することが分かった. ここで, 比較のために図 5 には 9MSZ を 25 wt%,  $\text{ZrSiO}_4$  を

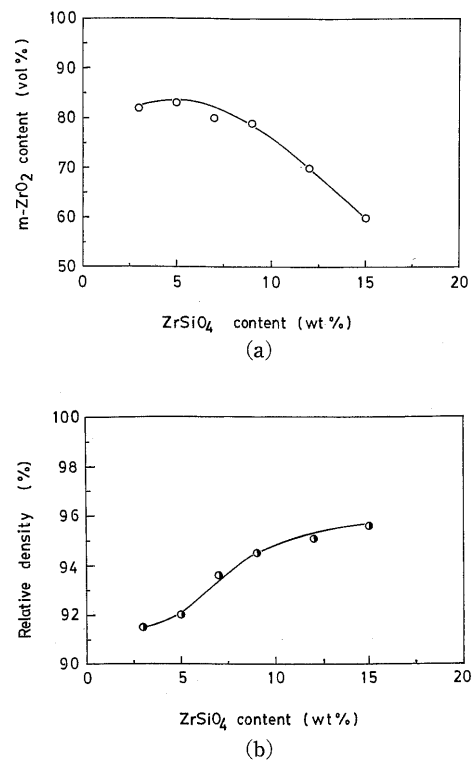


Fig. 4. (a)  $m\text{-ZrO}_2$  content as a function of  $\text{ZrSiO}_4$  content. (b) Relative density as a function of  $\text{ZrSiO}_4$  content. Sintering temperature: 1400°C, Holding time: 2 h.

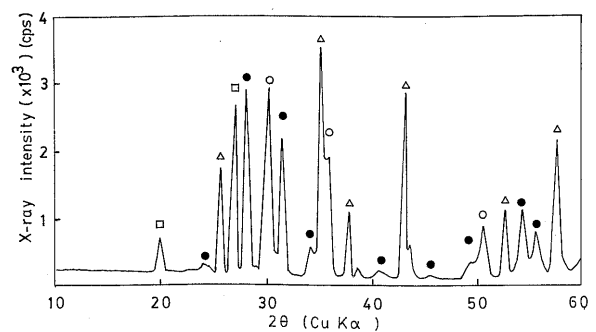


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of alumina/MSZ/zircon composite.

60 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 wt% MSZ, 15 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ .

Sintering temperature: 1400°C, Holding time: 2 h. Cooling rate: 500°C/h.

●  $m\text{-ZrO}_2$ , ○  $t\text{-ZrO}_2$  or  $c\text{-ZrO}_2$ , △  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , □  $\text{ZrSiO}_4$ .

15 wt% 含み 1400°C における焼結後の冷却速度を 500°C/h として作製した焼結体の表面を X 線回折試験により調査した結果を示す。先に示した図 2 (d) と比較すると明らかなように、冷却速度を 200°C/h から 500°C/h へと速めることにより m-ZrO<sub>2</sub> の割合が低下している様子が分かる。また、焼結体の SEM 観察により ZrSiO<sub>4</sub> の添加量を 7 wt% 以上とすることにより焼結体表面上の亀裂も認められなくなった。図 6 には、焼結後の冷却速度を 500°C/h としたときの焼結体の相対密度と焼結温度の関係を示す。冷却速度を 200°C/h から 500°C/h へと速めることで、ZrSiO<sub>4</sub> の添加量が 15 wt% 以上の試料においても m-ZrO<sub>2</sub> の割合を低下させ、焼結体密度を相対密度 95% まで向上させることができた。

### 3.3 複合焼結体強度の温度依存性

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 60 wt%, 9MSZ を 25 wt%, 合成 ZrSiO<sub>4</sub> を 15 wt% として、1400°C, 2 h の予備焼結を行った焼結体を引き続きアルゴン雰囲気中において 1500 atm の圧力のもとで 1350°C, 2 h の HIP 処理をしたところ、作製した焼結体の室温強度は 600 MPa, 破壊靱性値は 4.0 MPa√m, ならびにビッカース硬度値は 1500 kg/mm<sup>2</sup> であった。

図 7 には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 wt%, 9MSZ 25 wt%, 合成 ZrSiO<sub>4</sub> 15 wt% の組成の常圧焼結体と HIP 処理体の室温及び

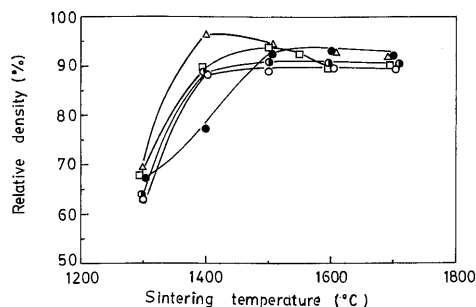


Fig. 6. Relative density as a function of sintering temperature. Holding time: 2 h, Cooling rate: 500°C/min. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 60 wt%, MSZ: (60 wt% ZrSiO<sub>4</sub> content). ● 0 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, □ 5 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, △ 15 wt% ZrSiO<sub>4</sub>, ○ 20 wt% ZrSiO<sub>4</sub>.

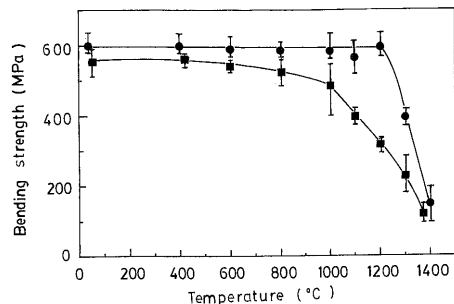


Fig. 7. Bending strength as a function of sintering temperature. 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25 wt% MSZ, 15 wt% ZrSiO<sub>4</sub>. ■ Sintering temperature: 1400°C, Holding time: 2 h. ● Presintering temperature: 1400°C-2 h. HIP treatment condition: 1350°C-1 h, at 1500 atm in Ar gas.

1000°C~1400°Cにおける3点曲げ強度の変化を示す。その結果、常圧焼結体とHIP処理を施した焼結体では、室温の強度には大きな差は認められなかったが、高温の強度には著しい差が生じた。常圧焼結体では、1000°C付近から既に強度低下が始まるのに対して、HIP処理を施した高密度焼結体では1200°Cまでほとんど強度低下を示さない結果となった。

図 8 には、常圧焼結体とHIP処理を施した焼結体をサーマルエッチングした後、SEM観察をした結果を示す。この図から明らかなように、HIP処理により粒界の空孔が著しく減少していることが分かる。この空孔の減少により、室温強度は向上したと思われる。また、X線回折試験では確認されなかったが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MSZ 等の原料中に合計 0.01% 程度存在するアルカリ金属の酸化物や SiO<sub>2</sub> 等の低融点化合物がHIP処理により結晶化した可能性もあり、こうした要因が高温強度の低下のない温度領域を常圧焼結体に比して 200°C ほど高温側へ移動させた理由の一つとなっていると推察される。

図 9 には、ZrSiO<sub>4</sub> の添加量を変化させ、1400°C, 2 h 常圧焼結した後、1350°C, 2 h のHIP処理を施した焼結体の強度の温度依存性を示す。この結果から、ZrSiO<sub>4</sub> の添加量が増加すると室温強度はわずかに向上するものの、1000°C以上の高温における強度低下が始まる温度領域は低温側へ移る結果となった。このように、ZrSiO<sub>4</sub> の添加量を増加させ、MSZの添加量を減少させることにより、室温強度は向上するものの、1000°C以上の強度が低下する理由を明確に示すことは難しいが、ZrSiO<sub>4</sub> の添加量を

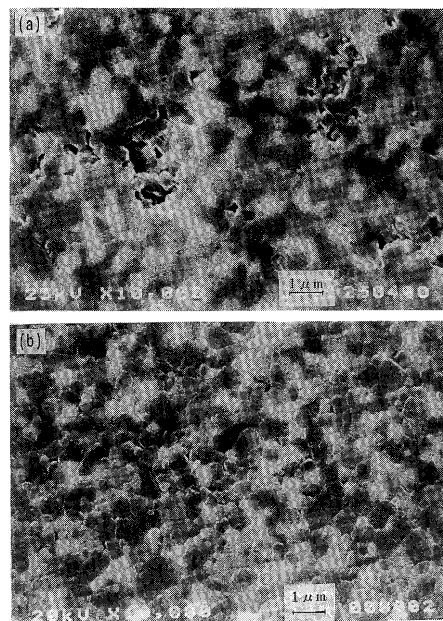


Fig. 8. SEM images of alumina/MSZ/zircon composite. 60 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25 wt% MSZ, 15 wt% ZrSiO<sub>4</sub>. (a) Normal sintered body (Sintering temperature: 1400°C, Holding time: 2 h.) (b) HIP treated sample (Presintering temperature: 1400°C-2 h, HIP treatment condition: 1350°C-1 h, at 1500 atm in Ar gas.)

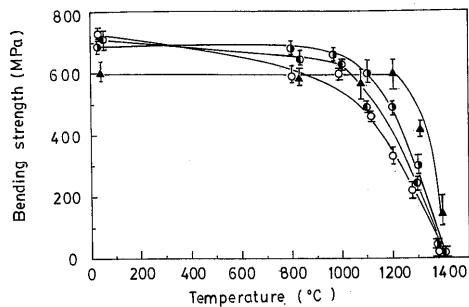


Fig. 9. Bending strength as a function of temperature.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 60 wt%, MSZ: (60 wt%  $\text{ZrSiO}_4$  content).  
▲ 15 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ , ● 20 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ , ◐ 25 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ , ○ 30 wt%  $\text{ZrSiO}_4$   
(Presintering temperature: 1400°C-2 h, HIP treatment condition: 1350°C-1 h, at 1500 atm in Ar gas.)

増加させると X 線回折試験ではムライト相の同定はできなかったが、 $\text{ZrSiO}_4$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との間のムライトと  $\text{ZrO}_2$  を生成する反応の影響が生じ、粒界に高温領域において安定な MSZ 以外の  $\text{ZrO}_2$  成分がわずかに生成することが一つの要因となり室温強度は向上するが、1000°C 以上での高温強度の低下がわずかずつ低温側へ移動するという結果になったと推察される。以上の結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  60 wt%, 9MSZ 25 wt%, 合成  $\text{ZrSiO}_4$  15 wt% の組成の成形体を 1400°C, 2 h の常圧焼結した後、1350°C, 2 h の HIP 処理を施した焼結体は 1200°C の高温領域まで強度低下を示さないことが分かった。

### 3.4 複合焼結体の切削性能の評価

複合焼結体の切削工具としての特性を評価するべく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加量を 60 wt% に固定し、MSZ 及び  $\text{ZrSiO}_4$  の添加量をそれぞれ 25 wt% 及び 15 wt% と 10 wt% 及び 30 wt% とし、1400°C, 2 h の常圧焼結した後、1350°C, 2 h の HIP 処理を施した焼結体の耐摩耗性及び耐欠損性を調査した。

図 10(a) には S48C を 500 mm/min の速度で連続切削したときの逃げ面摩耗量と切削時間の関係を、図 10(b) には 300 mm/min の速度で溝入断続切削したときに工具が欠損に至るまでの衝撃回数を  $\text{ZrSiO}_4$  添加量との関係で示した。図 10(a) から二つの試料において、切削時間と摩耗量の関係はほぼ同様な結果となり、 $\text{ZrSiO}_4$  の添加量による耐摩耗性に与える影響はなかったが、図 10(b) から分かるように、欠損に至るまでの衝撃回数には大きな変化が認められ、 $\text{ZrSiO}_4$  の添加量を 15 wt% とした焼結体の耐欠損性は 30 wt% 添加した焼結体に比して優れたものとなっていた。

このように耐欠損性が向上した理由として、図 9 に示した焼結体の強度の温度依存性が考えられる。一般に、工具の刃先は、切削により高温、高圧下にさらされ、鋼の切削では 300 mm/min 程度の切削速度でも、刃先温度は、1200°C を越えるとする報告<sup>12)</sup>もある。今回の切削条件においても、刃先の温度は 1000°C 付近か又はこれを上回る温度となることが予想され、高温強度の低下の小さい

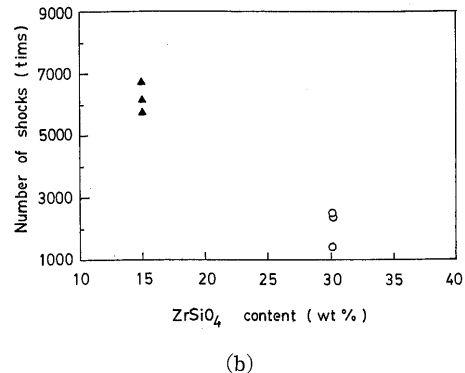
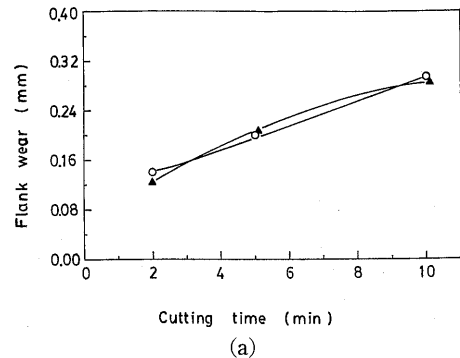


Fig. 10. (a) Flank wear as a function of cutting time, (b) Number of shocks as a function of  $\text{ZrSiO}_4$  content.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 60 wt%, MSZ: (60 wt%  $\text{ZrSiO}_4$  content).  
▲ 15 wt%  $\text{ZrSiO}_4$ , ○ 30 wt%  $\text{ZrSiO}_4$   
(Presintering temperature: 1400°C-2 h, HIP treatment condition: 1350°C-1 h, at 1500 atm in Ar gas.)

$\text{ZrSiO}_4$  の添加量を 15 wt% とした焼結体の耐欠損性が 30 wt% 添加した焼結体に比して優れたものとなったものと考えられる。

## 4. 結 言

(1)  $\text{MgO}$  安定化  $\text{ZrO}_2$  (MSZ) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{ZrSiO}_4$  を 15 wt% 以上添加し、焼結時の冷却速度を制御することにより、MSZ 中の  $\text{MgO}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  間のマグネシウムスピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) の生成を抑制し、相対密度にして、95% までに緻密化できることが分かった。

(2) 60 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 wt% MSZ 及び 15 wt%  $\text{ZrSiO}_4$  からなる複合焼結体は、1000°C 以上の温度においても室温強度の低下がなく、特に、HIP 処理を施し、緻密化を促進させた試料は 1200°C まで室温の強度を保持することが分かった。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MSZ- $\text{ZrSiO}_4$  複合焼結体中の  $\text{ZrSiO}_4$  添加量を増加させることは室温強度を向上させる結果につながるものの、1000°C 以上の高温における強度を低下させることが分かった。

(4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MSZ- $\text{ZrSiO}_4$  複合焼結体の切削性能の評価を行ったところ、耐摩耗性には大きな変化は認められなかったが、耐欠損性は複合焼結体の高温における強度特性と関係があり、高温強度の高い焼結体が耐欠損性に優れる結果となった。

## 文 献

- 1) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 49-51 (1976).
- 2) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85-86 (1978).
- 3) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-63 (1982).
- 4) D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 610-14 (1982).
- 5) R. Stevens, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 81-85 (1981).
- 6) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 396-98 (1983).
- 7) 島田 忠, 永田啓祐, 橋場 稔, 三浦英二, 小野晃二, 塗師幸夫, “ジルコニアセラミックス7”, 宗宮重行編, 内田老鶴圃 (1987) pp. 1-15.
- 8) R. C. Garvie, R. H. Hannik, R. R. Hughan, N. A. Mckinnon, R. T. Pascoe and R. K. Stringer, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **13**, 8-11 (1977).
- 9) R. C. Garvie, “焼結 (ケーススタディー)”, 宗宮重行, 守吉佑介編, 内田老鶴圃 (1983) pp. 265-74.
- 10) P. Reijnen and A. C. Firatli, *Interceram*, Nr. 6, 19-21 (1984).
- 11) J. Wang and R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3421-40 (1989).
- 12) 平尾政利, 佐田登志夫, 精密機械, **40**, 156-61 (1974).