イットリア添加正方晶ジルコニア (Y-TZP) の熱疲労

芦塚 正博・藤井 秀樹・木村 泰之・窪田 吉孝*

(九州工業大学 金属加工学科
* 東洋曹達工業 (株) 東京研究センター)

Thermal Fatigue Behavior of Y_2O_3 -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)

Masahiro ASHIZUKA, Hideki FUJII, Yasuyuki KIMURA
and Yoshitaka KUBOTA*

(Kyushu Institute of Technology
1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804)
* Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

The thermal fatigue behavior of 3 mol% Y_2O_3 -containing tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) with average grain sizes of $0.4 \mu m$ (Z3Y-I) and $1.0 \mu m$ (Z3Y-II) was studied by quenching into water bath at $20^\circ C$. The retained strength distribution of Z3Y-I subjected to multiple cycle quench at $\Delta T = 350^\circ$ and $300^\circ C$ showed a shoulder at a certain F level, which corresponds to the initiation point of thermal shock damage. The F level increased with increasing thermal shock cycle number. For Z3Y-I at $\Delta T = 350^\circ$, the proportion of damaged specimens was half for 1 cycle quenching and most for 10 cycles. At $\Delta T = 300^\circ C$, the proportion of damaged specimens was none for 1 cycle, a few for 8 cycles and half for 60 cycles, but at $250^\circ C$, no crack was generated at 90 thermal shock cycles. On the other hand, the strength distribution of Z3Y-II subjected to multiple cycle quench at $350^\circ C$ was similar to that of Z3Y-I at $\Delta T = 350^\circ C$, but those of Z3Y-II at $\Delta T = 300^\circ$ and $250^\circ C$ were followed by decreasing standard deviation, and the difference between maximum and minimum strengths was within about 3.1% for the thermal shock cycles above fifteen. The average strength of Z3Y-II subjected to 75 thermal shock cycles at $\Delta T = 300^\circ C$ and 90 cycles at $\Delta T = 250^\circ C$ were about 60 and 76% of the original strength before water quench, respectively. The thickness of zone transformed from tetragonal to monoclinic phase by chemical reaction with hot water was $103 \mu m$ for 30 thermal shock cycles, $155 \mu m$ for 50 cycles and $356 \mu m$ for 75 cycles at $\Delta T = 300^\circ C$, and $36 \mu m$ for 60 cycles and $211 \mu m$ for 90 cycles at $\Delta T = 250^\circ C$.

[Received February 19, 1986]

Key-words : Partially stabilized zirconia, Tetragonal zirconia polycrystals, Zirconia, Thermal fatigue, Thermal shock damage, Weibull distribution function, Doubly exponential distribution function

1. 緒 言

近年、高強度・高靱性セラミックスの開発が進み、その耐熱性、耐摩耗性及び耐食性等の特長を生かした各種機械装置用構造材料としての利用が検討され、一部は実用化されている。このような方面への利用に際してはセラミックスの耐熱衝撃特性が重要因子になるため、それに関する多くの研究が発表されている^{1)~11)}。しかし、それらの研究の大部分は1回の急冷によりき裂が発生し強度低下を起こす臨界温度差 ΔT_c に関するものである。著者ら¹¹⁾もイットリア添加正方晶ジルコニア (Y-TZP) の熱衝撃破壊挙動を研究し、セラミックスの熱衝撃破壊は平均的に進行するのではなく、一定の強度分布、すなわち、き裂の大きさの分布をもった試料のなかで熱応力 σ_t と潜在き裂の大きさ c の関係が破壊靱性 K_{Ic} と一定の関係に達したものから順次き裂の伸長が生じ破壊していくことを明らかにした。更に、き裂発生の際の応力拡大係数 K_I は臨界応力拡大係数 K_{Ic} にまで達していない

ことを示し、その原因として slow crack growth の関与した疲労と熱水との化学反応による正方晶から単斜晶への相変態の関与による劣化が重畳している可能性もあることを示唆した。

セラミックスを高温部材として利用する場合、繰り返し急熱急冷条件下で使用される可能性も多いため臨界温度差 ΔT_c に関するのみならず、臨界温度差 ΔT_c 以下の温度での繰り返し急熱急冷による強度劣化、すなわち、熱疲労に関する特性も把握しておくことが重要である。

セラミックスの熱疲労に関する研究としては Hasselman のグループ^{12)~14), 18)}, Ammann ら¹⁵⁾, Kamiya と Kamigaito^{16), 17)}, Lamont¹⁹⁾ 及び Lewis と Rice²⁰⁾ による研究がある程度で、他の熱的・機械的特性に比べ非常に少ない。

本研究では高強度・高靱性材料として注目されているイットリア添加正方晶ジルコニアの熱疲労を繰り返し水中急冷法で測定した。

2. 実験方法

実験に使用した試料は3 mol% Y_2O_3 を含んだジルコニア粉末を金型を使って20 MPaの圧力で予備成形し、更にラバープレスを使って300 MPaの圧力で本成形したあと大気中1450°C及び1600°Cで2時間焼成したものである(東洋曹達工業製)。1450°C焼成体(Z3Y-Iと略す)は平均粒径が0.4 μm , 1600°C焼成体(Z3Y-IIと略す)は平均粒径が1 μm である。試験片寸法は3×3×45 mmで表面研削は長さ方向へ#200のダイヤモンド砥石で行った。

臨界温度差 ΔT_c 近傍の温度差である $\Delta T=350^\circ C$ での急冷には20個の試料を、300°C及び250°Cでは8個の試料を1組として所定の温度に加熱後、20°Cの水中へ投入し急冷した。それらを乾燥後、再度炉中へ入れ所定の温度に30分保持した後、水中急冷することを繰り返した。

強度は下部スパン30 mm, 上部スパン10 mmの4点曲げて測定した。クロスヘッドスピードは0.5 mm/minである。

3. 実験結果

セラミックスの強度分布を整理する場合、ワイブル分布関数を利用することが多い。しかしワイブル分布関数では、例えば50 MPaから80 MPaの間の強度変化は500 MPaから800 MPaの間の強度変化と同じ程度に強調されて表現される¹¹⁾。熱衝撃破壊のように多数のき裂が入ったため強度が低下し50~80 MPaと小さくなった材料の強度測定では、試料内でのき裂の位置、方向等により測定強度は微妙に変化するため、それらをプロットしたグラフでは、その変化の傾向が実体以上に強調さ

Fig. 1. Retained strength of multiple cycle thermal shocked specimens (Z3Y-I) for $\Delta T=350^\circ C$ shown using the Weibull distribution function and the doubly exponential distribution function.

れすぎる傾向があった¹¹⁾。これらのことより、前報と同様に、データの表示は全体的変化を二重指数分布関数で整理して示し、高強度側のみをワイブル分布関数で整理し、両方を併用して熱疲労を考察することにする。

(1) $\Delta T=350^\circ C$

前報¹¹⁾では、Z3Y-I及びZ3Y-IIの臨界温度差 ΔT_c は350°C近傍にあることを示し、この温度で急冷した後の強度分布の傾向より、低強度側の約半数の試料はき裂が入り強度が大きく低下するが、高強度側の残り半数の試料は急冷する前のき裂分布と類似していることを明らかにした。図1及び図2中の繰り返し回数1回のデータは前報の結果である。このような試料について急冷を更に5回、10回と繰り返した場合の強度分布も図1及び図2に示した。全体的な傾向はZ3Y-IとZ3Y-IIでは類似していた。1回の急冷では急冷する前の

Fig. 2. Retained strength of multiple cycle thermal shocked specimens (Z3Y-II) for $\Delta T=350^\circ C$ shown using the Weibull distribution function and the doubly exponential distribution function.

Fig. 3. Variation of average retained strength of Z3Y-I and Z3Y-II with the number of thermal shock cycles. Error bars are ± 1 standard deviation.

き裂分布と類似した強度分布を示した高強度側の半数の試料も5回, 10回と急冷を繰り返していくにつれき裂が発生する試料の数は増大する. 図1及び図2のワイブル分布関数での整理の部分から明らかなように, 10回の急冷を行った後も高強度側の2~3個の試料は急冷する前の強度分布に近い高い値を維持していた. 図3は急冷温度差 ΔT が 350°C の場合の急冷回数と平均強度の関係である. 平均強度は急冷回数の増加とともに減少しているが, 標準偏差も大きく, 平均強度から熱疲労機構を明らかにするのは非常に困難であると考えられる.

(2) $\Delta T=300^{\circ}\text{C}$

$\Delta T=300^{\circ}\text{C}$ での Z3Y-I の結果を図4及び図5に, Z3Y-II の結果を図6及び図7に示す. 図4と図6の比較から明らかなように Z3Y-I と Z3Y-II とでは残存強度分布に大きな差異が認められる. Z3Y-I の場合, 1回程度の急冷ではき裂が発生しないが, 急冷を繰り返し8回になると低強度側の一部の試料にき裂が入り強度は低下する. 急冷回数が増加し60回になると低強度側の半数近くの試料にき裂が入った. しかし, 高強度側の残り半数の試料は急冷する前の試料の強度分布と類似した傾向を示した. 繰り返し回数の増加とともに残存強度分布が変化していく様子は図1及び図2に示した $\Delta T=350^{\circ}\text{C}$ の場合と類似していた.

図5は縦軸に残存強度を, 横軸に繰り返し急冷回数をとって全測定点をプロットしたものである. データにかなりのばらつきがあり, 繰り返し急冷回数も60回以下と少ないため詳細な考察は難かしいが, 定性的には繰り返し回数が増すとき裂が入り強度が低下する試料の数は増大する傾向にある. き裂が入っていない高強度側の試料に注目してみると, 大部分の測定点は破線 A, B の間

にあった. 最高強度を示す破線 A は急冷回数が増すにつれわずかずつではあるが低下する傾向を示した. 一方, き裂が入っていないグループの中の最低強度を示す破線 B は急冷回数が増加しても 715 MPa 程度の一定値を示した. 図5中には平均強度も示しているが, $\Delta T=300^{\circ}\text{C}$ での熱衝撃破壊による強度劣化は平均的に進行するのではなく, 一定の条件にかかったものから順次き裂が入り強度低下を起こしていくことを反映して標準偏差が非常に大きくなっており, $\Delta T=350^{\circ}\text{C}$ の場合と同様に平均強度の変化のみから熱疲労を考察するのは困難であった.

一方, 図6に示すように, Z3Y-II の残存強度分布は5回の急冷では全体的に低強度側へ移行しているが,

Fig. 5. Relation between retained strength of multiple cycle thermal shocked specimens (Z3Y-I) and the number of thermal shock cycles. Marks $\blacksquare$ and $\square$ are the average retained strength for $\Delta T=300^{\circ}$ and 250°C , respectively. Error bars represent ± 1 standard deviation.

Fig. 4. Retained strength of multiple cycle thermal shocked specimens (Z3Y-I) for $\Delta T=300^{\circ}\text{C}$ shown using the Weibull distribution function and the doubly exponential distribution function.

Fig. 6. Retained strength of multiple cycle thermal shocked specimens (Z3Y-II) for $\Delta T=300^{\circ}\text{C}$ shown using the Weibull distribution function and the doubly exponential distribution function.

Fig. 7. Variation of average retained strength of Z3Y-II with the number of thermal shock cycles. Error bars are ± 1 standard deviation. The numbers in parentheses are the number of specimens.

急冷する前 ($\Delta T = 0^\circ\text{C}$) の強度分布と類似していた。しかし急冷回数が増加すると低強度側に比べて高強度側の強度低下が相対的に大きくなるため、15回の急冷では高強度側と低強度側の強度差がほとんどなくなり、グループ内の強度分布は3.1%以内におさまった。急冷回数が30回、50回、75回と増加した場合の強度分布を見てみると、1グループ8個の中の1個程度の例外を除いて、それぞれの急冷回数でのグループ内の強度差は非常に小さく、平均強度での議論が可能である。

Z3Y-II の $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ での平均強度と繰り返し急冷回数との関係を示したのが図7である。繰り返し急冷回数が増加するにつれ平均強度は次第に低下し、75回の急冷では急冷する前の強度の60%程度になった。

(3) $\Delta T = 250^\circ\text{C}$

$\Delta T = 250^\circ\text{C}$ での Z3Y-I の測定結果も図5に示した。急冷を90回まで繰り返したが、その強度分布は急冷する前の強度分布とほとんど同じで強度低下は認められなかった。Z3Y-II の平均強度の変化は図7に示した。図より明らかなように30回までの強度分布は急冷する前の強度分布とほとんど変わりがなかったが、30回以上の繰り返し急冷で強度低下が始まり、その低下の傾向は $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ の場合の Z3Y-II の低下の傾向とよく対応していた。90回の急冷では急冷する前の強度の76%まで低下した。

4. 考 察

イットリア添加正方晶ジルコニアの臨界温度差 ΔT_c 以下の急冷温度差での熱衝撃破壊に関係する現象としては slow crack growth (SCG と略す) が関与した疲労²¹⁾と、熱水と正方晶ジルコニアの反応による劣化^{22), 23)}を挙げることができる。

温度差 ΔT の急冷を受けた試料表面に発生する熱応

力(引っ張り) σ_t は

$$\sigma_t = \frac{\alpha E \Delta T}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{f(\beta)} \quad (1)$$

となる。ここで $f(\beta)$ は理想的な急冷からの偏倚を示すパラメーターでビオ係数 β の関数である。試料の寸法特性を a 、熱伝導度を k 、熱伝達係数を h とすると、ビオ係数 β は次のように表される。

$$\beta = \frac{ah}{k} \quad (2)$$

本研究ではヤング率 E を 201.8 GPa、ポアソン比 ν を 0.310、熱膨張係数 α を $8.5 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ 、熱伝導度 k を $7 \times 10^{-3} \text{cal/cm} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{s}$ 、熱伝達係数 h を $0.4 \text{cal/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{s}$ として β を算出し、 β より $f(\beta)$ の推定には Satyamurthy らの研究結果²⁴⁾を利用した。

ここでは、まず SCG が強度低下にどのような影響を与えるかを検討することにする。

図8は Z3Y-I の $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ における SCG での強度低下現象を説明するために作った模式図である。縦軸の F は破壊確率で、横軸には曲げ応力から換算した引っ張り応力を採用した。 $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ の急冷を行った場合の試料表面に発生する熱応力(引っ張り)を(1)式で推定し、それを図8中の直線 B_1B_2 として示した。推定された熱応力は 436 MPa で曲げ強度から推定した材料の最小引っ張り強度 463 MPa より小さいため1~2回の急冷では試料は破壊しない。しかし、436 MPa の熱応力に相当する急冷温度差 $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ の急冷を繰り返すと SCG のために材料中の潜在微小き裂が成長する。

Fig. 8. Relation between failure probability F and fracture tensile strength σ_t estimated from the flexural strength of Z3Y-I (schematic diagram). Solid line B_2B_1 corresponds to the thermal stress at $\Delta T = 350^\circ\text{C}$, and two broken lines correspond to the thermal stresses at $\Delta T = 350^\circ$ and 250°C respectively. B_1 and B_2 show the initiation points of thermal shock damage for eight and sixty thermal shock cycles, respectively. Solid line C_2C_1 is the strength distribution of damaged specimens. M is the number of thermal shock cycles.

それゆえ、繰り返し急冷回数が増すと分布曲線全体が矢印の方向へ移動する。繰り返し急冷回数 M が 8 回のときの分布曲線は $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ での熱応力レベルである直線 B_1B_2 と B_1 点で交差するため、分布曲線上の B_1 点以下の強度の試料には巨視的き裂が入り強度低下を起こし、曲線 C_1C_2 上の C_1 以下の強度へと移動する。本研究の場合、1 組の試料の数が少ないため低強度側の 1 個の試料のみにき裂が入り強度低下を起こしている。繰り返し急冷回数が増えると強度分布曲線は更に低強度側へ移行し、急冷回数 M が 60 回では $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ での熱応力レベルである直線 B_1B_2 と B_2 点で交差するため B_2 点以下の強度をもつ材料には巨視的き裂が発生し、その強度は曲線 C_2C_1 まで低下する。

図 5 では $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ での繰り返し急冷後の残存強度の大部分は破線 A と破線 B 間にあることを述べた。一方、図 8 では急冷回数が増すにつれて Z3Y-I の分布曲線全体が低強度側へ移動することを述べた。すなわち、急冷回数が増すにつれ一つのグループ内の最大強度もわずかずではあるが低強度側へ低下していくことになる。 $M=0$ と $M=60$ の最大引っ張り強度差を求めると 72 MPa となる。これは図 5 の $M=0$ と $M=60$ の最大曲げ強度差 111 MPa に相当する。このように繰り返し急冷回数の増加とともに SCG によりそれぞれのグループ内の最大強度も低下するため、それを反映して図 5 の曲線 A は減少傾向を示したものと考えられる。一方、繰り返し急冷回数が増えるとともに図 8 中の分布曲線は矢印の方向、すなわち、低強度側へ移行するが、それぞれの分布曲線上で $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ での熱応力 436 MPa より小さい強度の試料にはき裂が入り強度が低下するため、図 5 のように巨視的き裂が発生していない試料グループの最低強度は破線 B のように繰り返し急冷回数が増えても一定強度を示すものと推測される。すなわち、図 5 中の破線 B は図 8 中の $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ での熱応力を示す直線 B_1B_2 に対応すると考えられる。

一方、図 6 に示すように Z3Y-II のような粒径の大きい試料は繰り返し急冷回数の増加とともに試料全体が強度低下を起こし、15 回以上の急冷では一つのグループ内の強度分布の幅が非常に小さくなることを述べた。このような Z3Y-II の繰り返し急冷下での劣化現象は Z3Y-I の場合と非常に異なっている。この原因として 300°C から水中へ急冷する際の熱水との反応による試料表面の劣化の問題を挙げることができる^{22), 23)}。佐藤と島田は $83^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ の熱水中に保持した粒径の大きい正方晶ジルコニア試料表面の正方晶は単斜晶へ相変態を起こし、試料表面に微小き裂が発生し、強度劣化を起こすと報告している²³⁾。

図 9 は $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ の水中急冷を 50 回繰り返した Z3Y-II へ染色浸透液を浸透させた後の断面の顕微鏡写

Fig. 9. Optical microscope photograph of the transformed zone in Z3Y-II subjected to fifty cycle thermal shock at $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ (colored by dye penetrant). T and M correspond to tetragonal and monoclinic phases, respectively.

Fig. 10. Relation between the thickness of transformed zone and number of thermal shock cycles for Z3Y-II.

真である。表面から約 $150\ \mu\text{m}$ の厚さだけ単斜晶へ変態し微細き裂が生成していることが分かる。種々の繰り返し急冷を受けた試料の変態層の厚さを測定し、繰り返し急冷回数との関係でプロットしたのが図 10 である。また図 7 の強度劣化を図 10 の変態層の厚さで整理すると $\Delta T = 300^\circ$ 及び 250°C の結果が一つの関係で整理できる。これらのことより Z3Y-II の繰り返し急冷による強度劣化は熱水との反応によって生じた変態層(単斜晶)の厚さの増加のためであると考えられる。このような Z3Y-II の強度劣化に Z3Y-I で述べたような熱応力が関与しての SCG による疲労が関与していないのかどうか検討してみる。既に述べたように Z3Y-II の表面は

熱水との反応により単斜晶へ変態して微細なき裂が発生するため表面層のヤング率 E は低下する。このようなヤング率 E の小さいぜい化層が発生すると (1) 式から明かなように急冷により発生する表面での熱応力 σ_t は小さくなるため、SCG の関与による疲労はほとんど無視できるものと推測される。

急冷温度差 ΔT が 350°C と高温になると、この急冷温度差に対応する熱応力 (引っ張り) も 509 MPa と大きくなる。図 8 に示すように急冷する前 ($M=0$) の分布曲線中の試料にはこの熱応力より小さいものがあるため、1 回目の急冷でも一部の試料にはき裂が発生し、強度低下を起こす。繰り返し回数の増加とともに分布曲線は矢印の方向へ、すなわち、低強度側へ移行するため分布曲線中の試料で $\Delta T=350^\circ\text{C}$ の熱応力より小さい強度をもつ試料の数が増加するためき裂が発生し強度低下を起こす試料の割合も大きくなり、10 回の急冷では大部分の試料にき裂が入り劣化したものと推測される。Z 3 Y-II の場合には $\Delta T=300^\circ\text{C}$ の場合 (図 6, 図 7) と同様に熱水との反応による強度劣化の関与も考えられる。しかし、 $\Delta T=350^\circ\text{C}$ の場合の熱応力は $\Delta T=300^\circ\text{C}$ の場合に比べ大きくなるため SCG によるき裂の発生が繰り返し急冷回数 M がそれほど大きくないあいだ (5~10 回) に急速に進行してしまうため、熱水と正方晶ジルコニアの反応による劣化の寄与が無視でき、Z 3 Y-I と Z 3 Y-II はほとんど類似した挙動を示したものと考えられる。

急冷温度差 ΔT が 250°C と低くなると発生する熱応力 (引っ張り) は 363 MPa と小さいため SCG の関与もほとんど無視できるようになり Z 3 Y-I の場合、90 回の急冷を繰り返してもき裂の発生はなかったが、Z 3 Y-II では正方晶ジルコニアと熱水との反応が進行するため図 7 のような強度劣化が生じたものと考えられる。

5. 結 言

平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ (Z 3 Y-I) と $1.0\text{ }\mu\text{m}$ (Z 3 Y-II) の $3\text{ mol}\%$ イットリア添加正方晶ジルコニア (Y-TZP) の熱疲労を水中急冷法で測定し、以下のような結論を得た。

(1) 急冷温度差 ΔT が 350°C の場合、Z 3 Y-I も Z 3 Y-II も 1 回の急冷で半数の試料にき裂が発生し強度低下を起こしたが、残り半数の試料は急冷する前の強度と同程度の高い強度を維持していた。高強度側のき裂が入ってない半数の試料も急冷回数が多くなるとき裂が発生し、強度劣化する割合が多くなった。10 回の急冷では大部分の試料にき裂が入ったが、2~3 個の試料は急冷する前の強度分布に近い値を維持していた。

(2) 急冷温度差 ΔT が 300°C の場合、Z 3 Y-I は 1 回程度の急冷ではき裂の発生が認められなかったが、

繰り返し急冷回数が多くなると熱応力による slow crack growth が関与し、潜在き裂が成長し、8 回の急冷回数では低強度側の一部の試料に、急冷回数が 60 回になると半数の試料にき裂が発生し強度劣化を生じた。しかし、高強度側の残りの試料は急冷する前の強度分布と類似した傾向を示した。一方、Z 3 Y-II の場合、急冷中に表面の正方晶ジルコニアが熱水と反応し単斜晶へ変態するため繰り返し回数の増加とともに強度劣化を起こし、75 回急冷では急冷する前の強度の 60% 程度になった。また 15 回以上の急冷では高強度側と低強度側の強度差が小さくなり 3.1% 以内におさまった。

(3) $\Delta T=250^\circ\text{C}$ の場合、発生する熱応力が小さいため、Z 3 Y-I は 90 回の急冷でもき裂の発生が認められなかった。一方、Z 3 Y-II は正方晶ジルコニアと熱水との反応による正方晶から単斜晶への変態が生じるため、繰り返し急冷回数の増加とともに強度劣化を生じ、90 回急冷では急冷する前の強度の 76% まで低下した。

(4) 繰り返し急冷を受けた Z 3 Y-II の正方晶から単斜晶への変態層の厚さは、 $\Delta T=300^\circ\text{C}$ の場合、急冷回数 M が 30 回で $103\text{ }\mu\text{m}$ 、50 回で $155\text{ }\mu\text{m}$ 、75 回で $356\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\Delta T=250^\circ\text{C}$ の場合、60 回で $36\text{ }\mu\text{m}$ 、90 回で $211\text{ }\mu\text{m}$ であった。

文 献

- 1) R.W. Davidge and Tappin, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66**, 405-22 (1967).
- 2) D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 490-95 (1970).
- 3) T.K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 249-53 (1972).
- 4) J.A. Coppolar and R.C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 214-18 (1973).
- 5) D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 600-04 (1969).
- 6) M. Ashizuka, T.E. Easler and R.C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 542-50 (1983).
- 7) R.C. Garvie and P.S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 152-57 (1972).
- 8) N. Claussen and D.P.H. Hasselman, "Thermal Stress in Severe Environment", Ed. by D.P.H. Hasselman and R.A. Heller, Plenum Press, New York (1980) p. 381-95.
- 9) P.F. Becker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 37-39 (1981).
- 10) 正木孝樹, 小林啓佑, 昭和 56 年窯業協会年会講演予稿集, p. 4.
- 11) 芦塚正博, 木村泰之, 藤井秀樹, 阿辺浩市, 窪田吉孝, 窯協, **94**, 577-82 (1986).
- 12) D.P.H. Hasselman, E.P. Chen, C.L. Ammann, J.E. Doherty and C.G. Nessler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 513-16 (1975).
- 13) D.P.H. Hasselman, R. Badalian, K.R. Mckinnery and C.H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **11**, 458-64 (1976).
- 14) D.P.H. Hasselman, E.P. Chen and P.A. Urlick, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 190-92 (1978).
- 15) C.L. Ammann, J.E. Doherty and C.G. Nessler, *Mater. Sci. Eng.*, **22**, 15-22 (1976).
- 16) N. Kamiya and O. Kamigaito, *J. Mater. Sci. Letters*, **13**, 212-14 (1978).
- 17) N. Kamiya and O. Kamigaito, *J. Mater. Sci.*, **14**,

- 573-82 (1979).
- 18) J. P. Singh, K. Niihara and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2789-97 (1981).
- 19) J. Lamon, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2119-29 (1981).
- 20) D. Lewis and R. W. Rice, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**, 712-18 (19881).
- 21) 芦塚正博, 清原秀樹, 石田英一, 桑原 誠, 窪田吉孝, 月舘隆明, *窯協*, **94**, 432-39 (1986).
- 22) K. Nakajima, K. Kobayashi and Y. Murata, "Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II", Ed. by N. Claussen, M. Röhler and A. H. Heuer, *Am. Ceram. Soc.* (1984) p. 399-407.
- 23) T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 356-59 (1985).
- 24) K. Satyamurthy, J. P. Singh, D. P. H. Hasselman and M. P. Kamat, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 694-98 (1980).
-