300°Cの水中におけるムライトセラミックスの腐食挙動

吉尾哲夫・小田耕平*・末益 猛・河野敦則

岡山大学工学部基礎工学講座, 700 岡山市津島中 3-1-1

*米子工業高等専門学校工業化学科, 683 米子市彦名町 4448

Corrosion Behavior of Mullite Ceramics in Water at 300°C

Tetsuo YOSHIO, Kohei ODA*, Takeshi SUEMASU and Atsunori KOHNO

Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi 700

*Yonago National College of Technology, 4448, Hikona-cho, Yonago-shi 683

[Received September 20, 1991; Accepted December 19, 1991]

The corrosion behavior of mullite ceramics prepared from various starting powders in water was studied by the autoclave method at 300°C and 8.6 MPa for times up to 10 days. The degradation of bending strength due to corrosion was also examined for selected specimens. The aqueous corrosion proceeded according to the reaction $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{AlOOH} + 2\text{SiO}_2$ with weight loss by dissolution of SiO_2 and formation of boehmite (AlOOH) residue layer. The extent of corrosion resistance was significantly dependent on the powder preparation method and chemical composition. Seventy four wt% Al_2O_3 -mullite prepared from an alkoxide-derived powder showed the highest corrosion resistance. On the other hand, 75 wt% Al_2O_3 -mullite prepared from a sol-gel powder showed the lowest corrosion resistance under the experimental conditions studied. Mullite ceramics with high-corrosion resistance was found to be attained by homogeneous mixing SiO_2 with Al_2O_3 in an alkoxide-derived or coprecipitation powder. The bending strength of the corroded specimens reduced to around 2/3 of the original values in the early stage of corrosion, and then remained almost constant up to 10 days. An understanding of this sort of corrosion behavior is important and useful for improvement of mullite ceramics.

Key-words: Mullite ceramics, Aqueous corrosion, Powder preparation method, Dissolution of SiO_2 , Degradation of strength, Weight loss, Chemical composition, Corrosion resistance

1. 緒 言

高純度ムライトセラミックスは、室温から高温までの強度維持と高温での耐酸化性に代表される機械的、化学的両特性面で優れ、酸化物系で最も有望な構造用ファインセラミックスとして、工業化段階に至りつつある¹⁾。そのファイン化を具現した大きな要因に、二成分系高純度原料粉体の合成法の開発が挙げられ²⁾、各種合成プロセスによる焼結体の化学組成、微構造と室温-高温強度、靱性及び耐クリープ性等機械的性質との関係については、最近多数の研究が報告されている^{3)~5)}。一方、それら熱的・機械的性質に比べ、工業化へ向けての使用環境下での耐環境性、材料の改質に関わる化学的性質に関する研究例は少なく、高

温水素ガス雰囲気下での劣化などに関する数例があるのみである⁶⁾。

著者らは、苛酷環境下での高付加価値用途が期待される構造用セラミックスの化学的評価、改質を目的とする腐食科学の重要性に着目し、高温での気体腐食とともに、その基幹をなす水存在下の極端環境として、300°C高温高圧水中での各種セラミックスの腐食挙動に関する一連の研究を実施している^{7)~9)}。

本研究では、その一環として従来の Si_3N_4 基セラミックスを中心とする非酸化物系に加え、酸化物系を代表するムライトセラミックスに原料粉体合成法、組成に着目して同様の手法の適用を試みた。腐食科学の観点から、ムライトセラミックスの基本的な化学的腐食挙動を明らかにし、化学組成、微構造に関する従来の知見と比較考察するとともに、物理的評価としての強度劣化の傾向と併せ、総合的な評価に基づく、耐食性ならびに改質への指針を提示することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 焼結体試験片

本実験で用いたムライト焼結体の試験片、M-1~M-5の特性値を表1に示す。種々の高純度ムライト粉体合成法のうち²⁾、代表的なアルコキシド法、共沈法、ゾル-ゲル法による原料粉体を用いたものと、副成分 (ZrO_2) を添加した従来の Al_2O_3 - SiO_2 系固相反応による焼結体について検討した。化学組成、微構造と種々の特性値との関係に関する従来の研究結果に基づき^{3)~5)}、非化学量論組成での SiO_2 ガラス相の高温水腐食への影響が大きいことが予想される SiO_2 過剰側を避け、理論組成からムライト単相組成⁴⁾ 付近の Al_2O_3 過剰側の組成 (72~75 wt% Al_2O_3) を選んだ。試験片はいずれも JISR 1601で規定された曲げ強度試験用に $3 \times 4 \times 36$ mm に加工されたものを用いた。アルコキシド法の M-1, M-2 は本実験用に専門メーカーに作製依頼した試片であり、緻密度が低かったためか (表1)、室温曲げ強度はやや低いものになった。ゾル-ゲル法の M-3, ZrO_2 添加の M-4 及び共沈法の M-5 はいずれも市販品を用いた。

2.2 腐食試験法

Table 1. Characteristics of mullite test specimens.

Specimen	Starting powder	Composition [wt%]	Density [g/cm ³]	Strength* [MPa]
M-1	Alkoxide (Stoichiometric)	Al ₂ O ₃ (72), SiO ₂ (28)	3.06	243
M-2	Alkoxide (Al ₂ O ₃ -rich)	Al ₂ O ₃ (74), SiO ₂ (26)	3.12	217
M-3	Sol-gel (Al ₂ O ₃ -rich)	Al ₂ O ₃ (75), SiO ₂ (25)	3.09	390
M-4	Kaolinite-Al ₂ O ₃ (ZrO ₂ -doped)	Al ₂ O ₃ (75), SiO ₂ (23) ZrO ₂ (2)	3.18	340
M-5	Coprecipitation (Stoichiometric)	Al ₂ O ₃ (72), SiO ₂ (28)	3.16	375

* 3-point bending (Room Temperature)

オートクレーブを用いた腐食試験は従来の著者らの方法に従った^{7)~9)}。各試験片はあらかじめアセトン中で超音波洗浄し、乾燥後精秤して、テフロン製セル（内容積120 cm³）中に再蒸留水（pH=5.6）の体積 V (cm³) と試片の表面積 A (cm²) の比、 $V/A=10$ cm となるように装填する。その際、試片はテフロンブロックに立てかけ、試片の全表面が液にさらされている状態にした。このセルをTiで内張りしたオートクレーブ内容器中にセットした。試験条件は、300°C、8.6 MPa（平衡水蒸気圧）下、1~10日間で行い、室温まで冷却した。取り出した試片は、乾燥後、精秤して試験前後の重量変化を求めた。

2.3 腐食液、腐食層の評価

試験後のテフロンセル中の腐食液は、ICPによりSiとAlの定量分析を行い、溶出濃度を求めた。腐食生成層については、XRDによる腐食生成物の同定、走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察を行い、更に腐食試片を破断し、EPMAによる破断面の基質-腐食層界面のSi、Al元素のX線プロファイルを求めた。同時にSiとAlの濃度変化点を基準として、平均の腐食層膜厚も測定した。

2.4 腐食による室温強度劣化の測定

ムライトの高温高圧水中での強度劣化の傾向を知ることを目的として、同一ロットでの試片が確保できたM-3、

M-4については、1 d、4 d、10 dでの腐食後の試片各3本以上最大6本の室温での3点曲げ強度を測定した。水和物による腐食層は、強度へ影響しないものと見なし、腐食層が付着した状態での乾燥後の試片をJISR 1601に従い、室温でスパン30 mmの3点曲げにより、クロスヘッド速度0.5 mm/minで測定した。

3. 実験結果

3.1 腐食による重量変化

300°C、平衡水蒸気圧（8.6 MPa）下での腐食試験による試験片の単位面積当たりの重量変化（mg・cm⁻²）と腐食時間（day）の関係を図1に示す。ムライトの腐食に伴う重量変化はSi₃N₄の場合と同様、減量傾向を示す⁷⁾。図の腐食減量の傾向から、原料粉体合成法及び組成による大きな差が認められる。図1の腐食減量と腐食時間の関係に放物線則を適用した結果を図2に示す。いずれの試験片においても直線関係を示し、ムライトの水熱腐食反応が拡散律速で進行することが分かる。

腐食液中のICPによるSi、Al元素としての溶出量の分析結果を表2に示す。Alの溶出濃度は、試験片によってややその傾向が異なるものの、Siのそれと比べて1/100~1/1000と無視し得る程度である。主溶出元素であるSi

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Weight loss vs. exposure time for mullite ceramics in water at 300°C.

Fig. 2. Parabolic plots for corrosive weight loss of mullite ceramics in water at 300°C.

Fig. 3. Amount of Si element dissolved vs. exposure time for mullite ceramics in water at 300°C.

Table 2. Analyses of elements in solution after corrosion of mullite ceramics.

Exposure time [day]	Concentration [ppm]										pH of solution	
	M-1		M-2		M-3		M-4		M-5		Before test	After test
	Si	Al	Si	Al	Si	Al	Si	Al	Si	Al		
1	40	0.06	32	0.01	53	1.26	30	0.03	33	0.43		
2	47	0.06	43	0.00	66	1.84	54	0.17	42	0.01		
4	57	0.08	48	0.03	83	2.76	55	0.09	57	0.13	5.6	~ 7.1
6	74	0.08	54	0.00	80	3.09	77	0.34	79	0.13		
10	77	0.64	58	0.01	103	3.99	69	0.17	70	0.35		

の溶出量と時間の関係を図3に示す。この結果より、ムライト焼結体の高温高圧水中での腐食減量は、 SiO_2 成分の溶出に起因することが分かる。

3.2 腐食生成物

腐食試験前後の試料表面のX線回折例を図4に示す。図にはM-1試料の処理前(A)と300°C、1d処理後(B)の結果を示した。(B)の回折結果から、短時間の腐食でも表面には明らかにペーマイト(AlOOH)の生成が確認される。腐食層表面のXRDの結果はM-1~M-5すべての試料、すべての腐食時間後の表面でペーマイトの生成が確認された。

腐食層表面のSEM観察結果を図5に示す。図には、M-1試料の1d処理(A)、4d処理(B)、10d処理(C)各表面のSEM写真を示した。処理時間に関係なく、1~2 μm のほぼ同じ大きさに成長したペーマイト結晶で表面全体が

Fig. 4. XRD patterns of mullite M-1; (A) before corrosion and (B) after corrosion in water at 300°C for 1 d.

Fig. 5. Surface morphology of mullite M-1 after corrosion in water at 300°C; (A) exposed for 1 d, (B) for 4 d, and (C) for 10 d.

覆われている様子が観察される。

更に、これら腐食層構成成分の確認、腐食層の厚さを見積もるために、各試料について行ったEPMA分析のうち、理論組成に相当するM-1、M-5及びムライト単一組成に相当するM-2、それぞれの10d処理後の試片断面のSi、Al濃度のX線ラインプロファイルをSEM写真と対応させて図6に示す。いずれの試料も未侵食の基質部分に比べ、腐食層中では相対的にSiの濃度が減少しているのに対し、Alの濃度は高くなっている。M-3、M-4でも、このSiとAlの濃度の相対的關係は同様である。M-4でのZrのプロファイルは濃度が低いために確認できなかった。腐食層は、本実験条件が Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 系の水熱合成におけるペーマイトの生成条件を満たすために¹⁰⁾、水熱過程で無秩序に生成した3~10 μm のペーマイト柱状結晶からなる。また、ゾル-ゲル法原料粉体を用いたM-3では、ペーマイト腐食層の下にかなり深部までSi濃度の低い第二の腐食層が観察された。

図7に腐食層断面のSEM写真及びEPMA分析結果より見積もられた平均の腐食層の厚さと時間の関係を示す。ゾル-ゲル法のM-3では、腐食減量の結果と同様、腐食層は時間とともに厚さを増し、10d処理後では約300 μm にまで達する。その他の焼結体の腐食層は、ペーマイト柱状結晶の成長の状態によって密度は異なるが(図6)、いずれも腐食初期の1d処理で、10 μm 前後となった後は10d処理で20 μm 前後まで漸増する傾向にある。

3.3 室温強度測定結果

図8にM-3、M-4の室温における初期強度 S_0 に対する腐食後の強度 S の比、 S/S_0 と腐食時間の関係を示す。試験片の大きさは、いずれも腐食後の値を用いたため、M-

Fig. 6. SEM and EPMA profiles across corroded layer formed on (A) mullite M-1, (B) mullite M-2, and (C) mullite M-5 after corrosion for 10 d in water at 300°C.

Fig. 7. Thickness of corroded layer vs. exposure time for mullite ceramics in water at 300°C.

Fig. 8. Bending strength vs. exposure time for mullite ceramics, M-3 and M-4, corroded in water at 300°C; S_0 and S indicate the strength before and after corrosion, respectively, at room temperature.

4 に比べ腐食層の厚い M-3 での値は $\pm 20\%$ とばらつきが大きく、図中には平均値のみを示した。腐食による強度の劣化は、腐食初期の 1 d 処理で既に初期強度の約 $2/3$ まで急激に低下し、その後は腐食時間に関係なく、 $S/S_0 \approx 2/3$ の一定値を保持する。

4. 考 察

4.1 ムライトセラミックスの腐食反応

ムライトセラミックスの高温高圧水中での基本的な腐食反応は、本実験での腐食減量、腐食液の ICP 分析、腐食層の XRD, SEM, EPMA 分析結果から、次の反応式に従って進行することが分かった。

(1)式において、腐食生成物であるベーマイト (AlOOH) は基体に残留し、一方 SiO_2 は温水中に溶出する。同一条件下での助剤無添加 AlN セラミックスの腐食試験では、

の反応に従い、腐食層はムライトと同様の AlOOH の残留層を生成し、重量変化は(2)式に従って増量する結果を得ている⁹⁾。また、常圧焼結 Si_3N_4 では、

に従って、 SiO_2 の溶出による減量傾向を示した^{7),8)}。

したがって、(1)式で進行するムライトセラミックスの腐食に伴う重量変化は、 SiO_2 の溶出による減量が基体に残留する AlOOH の増量を凌駕する結果としての減量反応であり、図1の減量曲線は、図3のSiの溶出量より換算される SiO_2 の溶出減量から、AlOOH での増量分を差引いた正味の減量に対応する。M-3 では、表2のAlの溶出量が他の試料に比べて多いことにより、Alの溶出による減量、それに伴う AlOOH の減少により、Siの溶出量(図3)で見ると、腐食減量(図1)が多くなっている。また、M-4 についても溶出しにくい ZrO_2 の水和による増量効果が減量曲線に反映されたものと考えられる。

液相の高温水中での腐食減量が放物線則に従い(図2)、ベーマイト腐食層が時間とともに増加する結果(図7)より、ムライトの腐食は吉村らの Si_3N_4 粉体の水熱腐食機構と同様¹¹⁾、腐食層中への H_2O の拡散律速反応によって進行するものと考えられる。

4.2 原料粉体の合成法、組成からの耐食性の評価

本実験法に基づく腐食挙動からの耐食性は、腐食減量(図1) 腐食層の厚さ(図7) とを併せて判定される。腐食層の厚さは、M-3 を除き、他の試料では、測定の誤差範囲ではほぼ同じ傾向を示すことから、耐食性は主に減量値に反映されると見なし得る。したがって、本実験で用いた試料の耐食性は、①M-2: 74% Al_2O_3 (アルコキシド法)、②M-4: 75% Al_2O_3 , ZrO_2 添加 (固相反応)、③M-1, M-5: 72% Al_2O_3 , 理論組成 (アルコキシド法, 共沈法)、④M-3: 75% Al_2O_3 (ゾル-ゲル法) の順に、M-2 で最も高耐食性を示す。

ムライト焼結体特性は原料粉体の合成法により、 SiO_2 と Al_2O_3 成分の混合状態が異なり、均質性に劣る粉体ほど SiO_2 液相を生成しやすいとされている¹²⁾。本実験で、最も耐食性が劣る M-3 はゾル-ゲル法粉体を用いた焼結体であり、浜野らの共沈法粉体の焼結体との微構造の比較から、ゾル-ゲル法ではわずかな混合の不均一性により SiO_2 成分が偏析しやすいことに起因するものと思われる¹³⁾。これに対し、分子レベルまでの Al と Si が所定の割合で均質混合が可能なアルコキシド法、共沈法では¹⁴⁾、同組成(理論組成)の M-1 と M-5 ではほぼ同じ耐食性を示した。更に、同じアルコキシド法では、ムライト単一相が得られ、耐クリープ性でも最も優れた組成とされている¹⁵⁾ 74% Al_2O_3 の組成の M-2 が、耐食性においても最も優れた結果となっている。

ZrO_2 を添加した M-4 も固相反応にもかかわらず、高い耐食性を示した。その原因として、焼結の度合やガラス相の影響などに加え、 ZrO_2 成分はケイ酸塩ガラスマトリックスからの温水中への浸出率 (leach rate) の値が、 Al_2O_3 と並び最も低い成分の一つでもある⁸⁾ ことなどが考えられる。

上述の粉体合成法に関しては、同じ合成法でも原料調整法が異なるとムライトの生成過程が異なり、焼結体の微構造、機械的特性も異なると云われており¹⁶⁾、一概に判定はできない。しかし、それらのことを考慮しても、本手法による評価結果は、基本的な化学状態の情報を提供しており、二成分系としての原料粉体合成法、化学組成並びに微構造制御による高耐食性ムライトへの改質、ひいてはそれに伴う特性の改善が可能であることを示唆している。

4.3 腐食による強度劣化

腐食による強度劣化の程度は、耐食性が大きく異なるにも関わらず、M-3, M-4 ではほぼ同じ傾向を示した(図8)。また、1 d 処理でデータのばらつきが大きく、強度も一定値よりやや低いのにに対し、その後腐食時間が長くなると、blunting 効果によると思われる強度の増加とばらつきが小さくなる傾向を示す。その腐食層断面の SEM 写真を図9に示す。M-4 (図(A)) では、ベーマイトのみから構成される腐食層であるのに対し、ゾル-ゲル法粉体を用いた

Fig. 9. Cross section of mullite ceramics after corrosion in water at 300°C for 4 d; (A) mullite M-4 and (B) M-3.

Fig. 10. Exposure-time dependencies on the corrosive degradation of bending strength for mullite and Si_3N_4 ceramics; S_0 and S indicate the strength before and after corrosion, respectively, at room temperature.

M-3 (図(B)) では、約 $10\ \mu\text{m}$ のベーマイト層の下に、更に約 $190\ \mu\text{m}$ の粒界腐食と思われる第二の腐食層が認められる。

著者らは、常圧焼結 Si_3N_4 (Y_2O_3 - Al_2O_3 助剤系) の同一条件下での腐食挙動と強度劣化についても同様の結果を得ているので¹⁷⁾、ムライト (M-4) の結果とともに図10に示す。図より、 S/S_0 の値はムライトと Si_3N_4 の両者で腐食初期の1日付近までに急激な低下を示し、その後は本実験条件の範囲で、ほぼ60~70%までの一定値に落ち着く。しかも腐食時間が長いほど、測定値のばらつきが少なく、腐食基体表面粗さの平均化と思われる傾向も認められる。 Si_3N_4 については、超音波洗浄による水和物腐食層の選択的除去が容易なため、基体表面のSEM観察からその腐食形態が pitting corrosion であることを確認している¹⁸⁾。ムライトについては、腐食生成物のベーマイト層の選択的除去が困難であったため、基体表面の腐食形態の観察はできなかった。ムライト、 Si_3N_4 に加え、島森らは99% Al_2O_3 の150℃温水中での長時間腐食後の S/S_0 も約60%を保持する結果を報告している¹⁹⁾。このように、同一条件下での腐食試験に基づく強度劣化比が腐食の程度、物質によらずほぼ一定の傾向を示す結果は、腐食層下の基体表面の幾何学的腐食形態が曲げ強度を支配する大きな因子であることを示唆しているように思われる。

腐食環境は異なるが、 Si_3N_4 、 SiC の高温酸化²⁰⁾、熔融塩腐食²¹⁾に伴う強度劣化に関する従来の研究でも、フッ酸エッチングによるケイ酸塩固着スケール除去後の基体の腐食形態から、生成しているピットの形状が強度劣化の因子と考えられ、その初期強度からの劣化の割合が30~40%前後の測定値であるとの報告もある。

いずれにしても、製造時の加工傷を対象とした破壊強度に関する研究例に比べ²²⁾、種々の環境下での使用時の強度劣化に関する研究例は少なく、理論的な解明に至るまでには、より多くのデータの蓄積と解析手法の適用が必要であろう。その意味でも、水環境下でのこの種の実験は、高温腐食に比べ、腐食生成物が水和物であるだけ、強度劣化

の評価、腐食形態の観察等の強度劣化機構を解明する上で、有利な手法でもある。

5. 結 言

種々の合成法の原料粉体により作製された高純度ムライトセラミックスの高温高圧水中 (300℃, 8.6 MPa) における腐食試験を行い、耐食性、化学的安定性への粉体合成法、化学組成の影響ならびに強度劣化について検討し、以下の知見を得た。

(1) ムライトセラミックスの高温高圧水中での腐食は、

の式に従って、腐食層として残留するベーマイト (AlOOH) の生成と SiO_2 の溶出により、腐食時間とともに減量を伴う腐食層中への H_2O の拡散律速反応によって進行する。

(2) 耐食性の程度は、化学組成よりも Al_2O_3 と SiO_2 成分の混合状態を支配する原料粉体合成法に依存する。本実験の範囲では、ゾル-ゲル法粉体を用いた焼結体が最も耐食性が劣り、アルコキシド法、共沈法で均一混合粉体と見なし得る結果が得られた。その範囲ではムライト単一組成 (74% Al_2O_3) > 理論組成 (72% Al_2O_3) の順に耐食性が優れ、粉体合成法よりも組成に依存する結果を得た。また、固相反応にもかかわらず、副成分として ZrO_2 を添加した焼結体が高い耐食性を示す結果を得た。

(3) 腐食による強度劣化は、腐食の程度には関係なく、腐食初期に大きく低下し、以後は30~40%程度に止まる一定の傾向が見いだされ、腐食基体表面の幾何学的腐食形態に依存すると思われる結果が得られた。

謝 辞 本研究は平成2年度文部省科学研究費、一般研究(C) (課題番号02805094) 補助金によっていることを付記し謝意を表します。

文 献

- 1) 日経メカニカル別冊, “エンジニアリングセラミックス”, 日経マゴロウヒル社 (1987) pp. 180-85; 宗宮重行編, “ムライト2”, 内田老鶴圃 (1987).
- 2) 河波利夫, 工業材料, **35**, 176-81 (1987); ニューセラミックス, **2**, 79-84 (1989).
- 3) P. C. Dokko and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 150-55 (1977); T. Mah and K. S. Mazdisyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 699-703 (1983); N. Claussen and J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 228-29 (1980).
- 4) 熊沢 猛, 神崎修三, 太田滋俊, 田端英世, セラミックス論文誌, **96**, 85-91 (1988).
- 5) 神崎修三, セラミックス, **23**, 1060-64 (1988).
- 6) S. T. Tso and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 383-87 (1982); T. P. Herbell, D. R. Hull and G. W. Hallum, *Proc. 4th Conf. Hydrogen Effects on Material Behavior* (1989) pp. 1-9.
- 7) 吉尾哲夫, 小田喜一, 大岡一夫, 小田耕平, 窯協, **94**, 116-22 (1986); 吉尾哲夫, 小田耕平, 小田喜一, 窯協, **95**, 435-41 (1987).
- 8) T. Yoshio and K. Oda, *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, Vol. 4, MRS (1989) pp. 337-42; K. Ooka, K. Oda, T. Yoshio and N. Tsunoda, *Glastechn. Ber.*, **56 K Bd. 1**, 1087-92 (1983).
- 9) 吉尾哲夫, 小田耕平, 第25回窯業基礎討論会講演要旨集 (1987) p. 8.

- 10) R. E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, NY (1968) pp. 479-84.
- 11) M. Yoshimura and S. Sōmiya, MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., Vol. 4, MRS (1989) pp. 271-81.
- 12) 郭 存濟, 中川善兵衛, 浜野健也, 窯協, **94**, 583-89 (1986).
- 13) 浜野健也, 佐藤 隆, 中川善兵衛, 窯協, **94**, 818-22 (1986).
- 14) K. S. Mazdhyasni and L. M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 548-52 (1972).
- 15) 芦塚正博, 奥野 勉, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, **97**, 662-68 (1989); 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).
- 16) 熊沢 猛, 太田滋俊, 神崎修三, 田端英世, 日本セラミックス協会第1回秋期シンポジウム講演予稿集 (1988) pp. 263-64.
- 17) 吉尾哲夫, 小田耕平, 日本セラミックス協会1990年会講演予稿集 (1990) P. 173.
- 18) T. Yoshio and K. Oda, "Ceramic Transactions", Vol. 10, Am. Ceram. Soc. (1990) pp. 367-86.
- 19) 島森 融, 牛田貴久, 松崎 浩, 加藤武彦, 小野昇一, 日本セラミックス協会第1回秋期シンポジウム講演要旨集 (1988) pp. 169-70.
- 20) G. W. Hallum and T. P. Herbell, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 171-75 (1988); N. J. Tighe and S. M. Wiederhorn, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 5, Plenum Press, NY (1983) pp. 403-23.
- 21) N. S. Jacobson and J. L. Smialek, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2615-21 (1986); M. Shimada, T. Sato, Y. Koike and T. Endo, MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., Vol. 4, MRS (1989) pp. 319-24.
- 22) J. P. Singh, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 18-27 (1988).