分相処理した SiC-AIN 系セラミックスの微構造と機械的特性

三浦正嗣・余語利信・平野眞一

名古屋大学工学部応用化学教室, 464-01 名古屋市千種区不老町

Microstructure and Mechanical Properties of SiC-AIN Ceramics after Phase Separation Treatment

Masashi MIURA, Toshinobu YOGO and Shin-ichi HIRANO

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01

[Received January 13, 1993; Accepted April 5, 1993]

The microstructure and mechanical properties of SiC-AIN solid solution ceramics and the ceramics after phase separation treatment were evaluated in relation to the temperature and time of annealing. The SiC-AIN (SiC/AIN=70/30) solid solution ceramics with the addition of Y_2O_3 and Al_2O_3 were prepared by hot-pressing at 2200°C under 22 MPa for 8h in Ar, which were followed by a subsequent heat-treatment in the miscibility gap at a temperature of 1600°C or 1800°C up to 120h in Ar. The modulated structure characteristic of the spinodal decomposition was developed within crystalline grains by the phase separation treatment. The fracture toughness was enhanced by the phase separation at both 1600°C and 1800°C for 8h. The hardness also increased with the phase separation treatment. The changes of these properties are considered to be dependent on the introduction of a modulated structure in the crystalline grains. Both the solid solution ceramics and the ceramics with phase separation exhibited an increase in crack resistance with crack extension. This phenomenon suggests that the crystalline structure of solid solution or the modulated structure contributes effectively to the shielding of crack extension. Although the modulated structures which consist of phases with different Young's modulus and linear thermal expansion coefficient were introduced to the crystalline grains by the phase separation treatment, these two properties of the ceramics were independent of the phase separation.

Key-words : SiC/AIN, Solid solution ceramics, Phase separation, Microstructure, Mechanical property

1. 緒 言

近年, 科学技術の発達に伴い, より高温, 腐食性雰囲気で使用可能な構造材料の開発が望まれている. 炭化ケイ素セラミックスは, 共有結合性のために高温においても高強度を示し, 耐酸化性, 耐食性にも優れた材料であるが, 破壊靱性が低いという問題がある. そのため, 今後この材料がより広い分野で使用されていくためには, 高靱化することにより材料特性の信頼性を高めなくてはならない. また, 高靱化は, 炭化ケイ素に限らず脆性材料である一般のセラミックスにおいても重要な課題であり, 多くの研究開発が進められている.

現在行われているセラミックスの高靱化の方法としては, 第2成分である強化材との複合化が有効である^{1)~4)}. このうち, ファイバー, ウィスカーあるいは異種粒子等との複合化は, 大きな靱性の向上が達成できるが, 焼成後の残留欠陥, マトリックスへの強化材の均一分散あるいは成形性などに問題を残している. そこで, これら製造上の問題点を克服可能なセラミックスの複合強化法として, in-situ (その場での) 複合化があげられる. これは, 次の二つに分類される. すなわち, (1) 始めに均一な原料粒子を用いて成形体を作製し, その焼成段階で異方性粒子を成長させる方法, 及び(2) 過飽和固溶体セラミックスをアニール処理することにより結晶粒子内に第2相を析出させて複合化する方法である. 異方性粒子の成長による複合化の例としては, 窒化ケイ素あるいはアルミナ添加セリア安定化ジルコニア等があげられる. 前者では, 原料, 焼成助剤, 焼成条件などを適切に選択することによって, 焼成中に β -柱状粒子を発達させ高靱化を達成している⁵⁾. また, 後者では, 焼成中に板状のランタン- β -アルミネートをマトリックス中に発達させ, 機械的特性の向上が成されている⁶⁾. 一方, 過飽和固溶体のアニール処理による析出複合化は, 金属材料や単結晶^{7), 8)}では行われているものの, セラミックスに関しては報告が少ない. 例としては, センサー材料として期待される SnO_2 - TiO_2 系あるいはソフトフェライトの CoO - Fe_2O_3 系において, 固溶体をアニール処理することにより分相組織を有した薄膜が合成されている^{9), 10)}. しかし, 機械的特性の改善の目的で行われる結晶性セラミックスにおける析出強化はスピネルについて検討されているほかには報告例がほとんどない^{11), 12)}.

そこで本研究では, 高温構造材料として期待される炭化ケイ素セラミックスに対して, 過飽和固溶体からの in-situ 析出強化法の適用に関する検討を行った. 炭化ケイ素と過飽和固溶体を形成する系としては, 窒化アルミニウムを選んだ. 炭化ケイ素は, 窒化アルミニウムと固溶体を作り, また, SiC(10%)~SiC(90%) 組成付近で1900°C以下の領域に不混和ギャップが存在することが知られている. (図1)¹³⁾. したがって, 始めに SiC-AIN 系固溶体セラミックスを作製し, 引き続いて1900°C以下の温度で分相処理を施すことにより, 結晶粒子内に分相組織を作り出すこと

Fig. 1. SiC-AlN phase diagram.

ができる。このようにして分相複合化したセラミックスについて、分相処理温度及び処理時間と機械的諸特性の関係を検討した。

2. 実験

本報告では、炭化ケイ素を基とした材料に関する検討という観点から、炭化ケイ素を多く含む組成 (SiC/AlN=70/30) を選んだ。また、著者らは、以前本固溶体系においてアニール処理による分相速度が、 Y_2O_3 及び Al_2O_3 の添加により促進されることを見いだしているため¹⁴⁾、これらの酸化物を助剤として添加した。各出発原料には、 β -SiC (ベータランダム, イビデン), AlN (タイプ-F, 徳山曹達), Y_2O_3 (微粒品, 三菱化成), α - Al_2O_3 (AKP-30, 住友化学工業), を用い, SiC; 68.95 mol%, AlN; 29.55 mol%, Y_2O_3 ; 0.5 mol%, Al_2O_3 ; 1.0 mol% となるように秤量し, イソプロパノールを用いて20時間のボールミル (樹脂ポット, 窒化ケイ素ボール) による湿式混合を行った。次に, このスラリーを220°Cで急速乾燥し, 250 μ m のふるいで整粒することにより原料混合粉末を得た。ホットプレスは, グラファイトホイルで表面を保護した炭素型を用いて, 22 MPa の圧力を保持し, 2200°Cで8時間まで Ar 雰囲気中にて行った。このようにして作製したホットプレス体の相対密度は99%以上であり, 粒径が約 1~2 μ m の均一な緻密体であった。また, 格子定数測定¹⁵⁾ 及び蛍光 X 線分析から, ホットプレス体の SiC/AlN 組成比は仕込みの組成からの変動はなく, 更に電子顕微鏡により固溶体を生成していることを確かめた。分相処理は, 1600°Cあるいは1800°Cで120時間まで Ar (0.1 MPa) 雰囲気中にて行った。

分相処理体の結晶粒子内における組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。観察試料は, 炭化タングステン製の振動ミルで粉碎後, イソプロパノール中に分散し, 銅製メッシュに滴下, 乾燥して作製した。また, 破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

ホットプレス固溶体及び分相処理体について, 分相処理時間及び分相処理温度に対する結晶相, 破壊靱性, 硬度, 弾性率, 熱膨張係数の変化挙動を調べた。各測定は, ホットプレスあるいは分相処理後の試料表面を研削除去し, 1 μ m のダイヤモンドペーストにて仕上げた面について行

た。結晶相は, サンプル表面の X 線回折 (XRD, Cu K α , 40 kV, 30 mA) で調べた。破壊靱性は圧子荷重を30 kgf (294 N, 20秒間) としたインデンテーション法 (IF 法) で測定した。また, 同時にビッカース硬度を測定した。弾性率は, 約15 mm 厚の試料に対して, 超音波弾性率測定 (sing-around 法) によって行った。熱膨張係数は, 大気中で室温から1000°Cまでについての平均熱膨張係数を測定した。

室温での R 曲線挙動は indentation-strength 法で観測した^{16)~18)}。測定試料は (a) SiC/AlN=70/30 組成の固溶体, これを (b) 1600°Cにて24時間分相処理を行ったもの, 及び (c) 組成, 助剤は同じでホットプレス条件を2100°C, 1時間として作製したコンポジットの3種類について行った。このコンポジットは, XRD によって SiC(2H), SiC(3C) 及び AlN の3相からなっていることを確かめた。なお, この SiC(2H) 相及び AlN 相は, それぞれ若干の AlN 及び SiC を固溶しているものと思われる。測定は, 3 $\times$ 4 $\times$ 40 mm³ (JIS R1601) の試験片を用いて行った。この試験片の 4 $\times$ 40 mm² 面の中央部にビッカース圧子を荷重4.9~980 N で20秒間圧入し, 徐荷後直ちに亀裂長を光学顕微鏡で測定した。続いて, 圧子圧入面を引っ張り面とした3点曲げ強度の測定を行った。この強度測定は, スパン30 mm, クロスヘッドスピード0.5 mm/min とした。

3. 結果及び考察

3.1 結晶相及び微構造

図2は, 1600°Cあるいは1800°Cで24時間あるいは120時間の分相処理をした試料の TEM 明視野像である。1600°C, 24時間の分相処理体では, 粒子内に濃度ゆらぎに起因する縞状の構造が見られる (図2(a))。また, 分相時間が120時間になると図2(b)に示されるように格子状の構造へと発達している。1800°Cの分相処理では, 24時

Fig. 2. TEM photographs of annealed SiC-AlN ceramics.

- (a) Ceramics annealed at 1600°C for 24h,
- (b) Ceramics annealed at 1600°C for 120h,
- (c) Ceramics annealed at 1800°C for 24h,
- (d) Ceramics annealed at 1800°C for 120h.

間で格子状の分相組織が確認できる (図2 (c)). 更に, 120時間の処理では波長が10 nm 程度まで長くなり, 非常に明確な分相組織が形成され SiC-rich 相及び AlN-rich 相への分相がかなり進行していることが分かる (図2 (d)). 本系において発現したこのような粒内の分相組織は, スピノーダル分解に特徴的に見られる変調構造である⁷⁾. また, この組織は特定の方向性を有していることから, 形成された二相 (SiC-rich 相及び AlN-rich 相) が結晶学的に整合である場合に発生する整合スピノーダル分解であることが分かる¹⁹⁾.

図3に, ホットプレス体及び1800°C, 120時間分相処理体のXRDを示す. 本実験で行ったホットプレス条件によって, SiC-AlN(2H) 固溶体が生成している. また, 助剤として添加した Y_2O_3 及び Al_2O_3 に起因する相は, XRD 及び TEM 観察からは認められず, SiC-AlN マトリックス内に固溶しているものと考えられる. 1800°C, 120時間の分相処理体では分相に伴う各ピークのプロード化は見られるが, 明確な二相への分離はX線チャートからは確認できない. これは, Kuo と Virkar の結果と一致している²⁰⁾. TiO_2 - SnO_2 系においてはスピノーダル分解の分相過程がXRDによってとらえられている⁷⁾. しかし, SiC-AlN 系では TiO_2 - SnO_2 系と比較して, 分相によって生じる二相の格子定数が比較的近く, また, 生成している変調構造内の組成のゆらぎが小さいため, XRD で分相がとらえられなかったものと考えられる.

3.2 機械的性質

分相処理によって結晶粒子内へ変調構造を導入し, 分相処理温度, 時間に対する破壊靱性の変化を調べた. 図4は, 1600°Cでの分相処理において, 処理時間に対する破壊靱性値の変化を示したものである. 分相開始初期の8時間において, 破壊靱性は $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から $4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

まで上昇している. このとき, 分相処理体におけるインデントーション圧痕のSEM観察により, 亀裂が粒内を優先的に伸展していることを確認した. これより, 分相処理による破壊靱性の上昇は, 結晶粒子内における変調構造の生成に起因していることが示唆される. すなわち, 結晶粒子内にナノメートルレベルで生成した SiC-rich 相及び AlN-rich 相間の熱膨張係数あるいは弾性率の差異によって粒子内に応力が発生し, 伸展してきた亀裂のピンニングあるいは偏向が引き起こされるものと考えられる. 更に, 120時間の分相処理まで破壊靱性値はほぼ一定の値を示して推移している. また, 1800°Cの分相処理では, 図5に示したように1600°Cでの処理と同様に, 分相処理の初期に破壊靱性の向上が見られるが, 分相処理時間を延ばすにつれてやや低下する傾向がある. 神崎らによるスピネル系の過飽和固溶体の研究においても, 分相が進行した段階における破壊靱性の低下が見られている. この理由として, 分相構造の肥大化に伴い, 相対的に粒子内の分相構造の数が減少し, 亀裂の伸展を防ぐことに有効な粒子内への応力の集積が緩和されるためであるとの考察がなされている¹²⁾.

Fig. 4. Fracture toughness change of SiC-AlN ceramics as a function of annealing time at 1600°C.

Fig. 3. XRD profiles of SiC-AlN ceramics.
(a) Hot-pressed ceramics,
(b) Ceramics annealed at 1800°C for 120h.

Fig. 5. Fracture toughness change of SiC-AlN ceramics as a function of annealing time at 1800°C.

本系においては、1800°Cの分相処理条件は不混和ギャップのドーム頂点に近い温度であるため、図2(c)から図2(d)への変化で示されるように分相構造の発達が多く、その波長が大きくなっている。したがって、本系の1800°Cでの長時間の分相処理における破壊靱性値の低下は、スピネル系におけるような応力緩和の可能性が示唆される。しかし、本系での1600°C, 120時間の分相処理では、分相組織の発達に伴う破壊靱性の低下は顕著には現れていない(図4)。また、分相構造の形態が破壊靱性にどのように影響を与えているかの定量的な調査については検討中である。したがって、現在のところ1800°Cでの長時間処理の破壊靱性の低下が、分相の過剰な進行によるものなのか否かを明確にすることはできていない。

以上のように、固溶体の分相処理によって、結晶粒子内に変調構造が生成するとともに、破壊靱性に向上が見られた。また、長時間の分相処理は、破壊靱性に大きな変化を及ぼさない、あるいは若干の低下をもたらすことが分かった。

図6、図7は、分相処理時間に対する硬度の変化を示し

Fig. 6. Hardness change of SiC-AlN ceramics as a function of annealing time at 1600°C.

Fig. 7. Hardness change of SiC-AlN ceramics as a function of annealing time at 1800°C.

ている。1600°Cの分相処理では、24時間で2040HV30から2270HV30の上昇があり、1800°Cの分相処理では、24時間の処理で同様に2040HV30から2300HV30の上昇を示している。分相による硬度の上昇は、金属材料において時効硬化として見られる現象と類似しており、金属においては析出相による転位運動の阻害効果として説明されている。一方、セラミックスの場合には、硬度は、原子レベルでの微視的な擬塑性変形破壊に対する抵抗力と考えられる。したがって、本セラミックス系においては、分相に伴って発生した粒内応力あるいは弾性係数の異方性が、原子間結合の切断あるいは局所的に転位に対する抵抗性を増大し、硬度を上昇させているものと考えられる。

亀裂の伸展に伴い亀裂成長に対する抵抗性（クラックレジスタンス）が増大する現象（上昇型 R 曲線挙動）は、セラミックスの使用時に与えられるダメージあるいは欠陥に対する許容性を増すことから、構造材料セラミックスとしては重要な評価特性である。Krause は、クラックレジスタンス (Kr) が亀裂長 (c) とべき法則の関係があると仮定し、試験片にビッカース圧子を用いて欠陥を導入したのち、曲げ強度を測定することにより R 曲線挙動を評価する方法を示している¹⁷⁾。このとき、クラックレジスタンス (Kr) と亀裂長 (c) の関係は次式で示される。

$$Kr = kc^m \quad (1)$$

m は、ビッカース圧子の荷重 (P ; N) とその荷重によって圧痕を導入されたサンプルの曲げ強度 (σ_f ; MPa) を測定し、得られた $\log \sigma_f - \log P$ のプロットから次の関係を用いて求められる。このプロットの傾きを $-\beta$ として、

$$m = \frac{1-3\beta}{2+2\beta} \quad (2)$$

となる。

また、 k は、亀裂長 c と定数 m 及び Kr に関して計算によって求められる定数である。この Kr はビッカース荷重、曲げ強度、サンプル形状から計算される。 $\beta = 1/3$ ($m=0$) のとき材料が上昇型 R 曲線挙動をとらず、 β が小さくなるに従ってクラックレジスタンスが亀裂長に大きく依存することを示す。図8は、(a)固溶体、(b)分相処理体 (1600°C, 24時間) 及び(c)コンポジットについてインデンテーション荷重の対数に対する3点曲げ強度の対数をプロットしたものである。表1に各サンプルについての測定点のプロットから最小自乗法によって求めた β 及び m を示す。図9は、表1の各値を用いてプロットした R 曲線挙動である。固溶体 (a) では、亀裂長が長くなるとともに破壊抵抗が上昇している。また、分相処理体 (b) においても R 曲線の上昇が見られる。一般に、 R 曲線の上昇は、非線形破壊挙動に伴って生成するプロセスゾーン及びプロセスゾーンウエイクによる破壊エネルギーの貯積に起因するものと説明される。したがって、本実験の SiC-AlN 系固溶体あるいはその分相処理体では、 R 曲線が上昇していることから、破壊時の亀裂の伸展に伴って非可逆的変形領域が生じ、プロセスゾーンを形成していることが示唆される。固溶体では、母相の格子に第2相が

固溶することによって格子が歪み、格子定数の変化あるいは弾性的な異方性が生じて非線形破壊領域を形成しているものと考えられる。また、分相処理体では、変調構造によって発生した粒子内応力の解放、あるいは二相間界面での格子の歪みに起因する非線形破壊挙動により破壊エネルギー

を貯積しているものと考えられる。一方、SiC/AlN コンポジット (c) では R 曲線が亀裂長に対してフラットな変化を示し、クラックレジスタンスの亀裂長への依存性が小さいことを示している。このコンポジットの微構造は、SiC 結晶粒子及び AlN 結晶粒子が粒界面で接した組織となっている。したがって、コンポジットでは両結晶相の熱膨張係数及び弾性率の差異によってマイクロメートルレベルで粒界面に応力が発生しているものと考えられる。コンポジットにおけるこのような粒界に発生する応力は、SiC-AlN 固溶体の結晶構造あるいは分相処理体のナノメートルレベルの変調構造に比べると、プロセスゾーン形成への寄与がかなり小さいことが示唆される。

図10及び図11は1600°Cあるいは1800°Cで分相処理をした場合の、セラミックス体の分相処理時間と熱膨張係数の関係を示している。いずれの分相処理温度においても、処理時間に対して熱膨張係数の大きな変化は見られない。

Fig. 8. Fracture strength as a function of indentation load in three ceramics.

- (a) Solid solution ceramics,
- (b) Ceramics annealed at 1600°C for 24h,
- (c) Composite ceramics hot-pressed at 2100°C for 1h.

Table 1. β and m parameters defining fracture resistance K_R .

Sample	β	m
(a) solid solution	0.223	0.135
(b) as-annealed	0.215	0.146
(c) composite	0.291	0.040

Fig. 9. Fracture resistance changes as a function of crack extension (calculated from the slopes of the lines shown in Fig. 8).

- (a) Solid solution ceramics,
- (b) Ceramics annealed at 1600°C for 24h,
- (c) Composite ceramics hot-pressed at 2100°C for 1h.

Fig. 10. Linear thermal expansion coefficient change of ceramics annealed at 1600°C (r.t.→1000°C, in Air).

Fig. 11. Linear thermal expansion coefficient change of ceramics annealed at 1800°C (r.t.→1000°C, in Air).

すなわち、分相処理によって、結晶粒子内に熱膨張係数の異なる相からなるナノメートルレベルでの変調構造が生成しても、セラミックス体バルクとしては熱膨張係数に影響がないことが分かった。

図12及び図13は1600°Cあるいは1800°Cで分相処理をしたセラミックス体の処理時間と弾性率及びポアソン比の関係を示している。いずれの分相処理温度においても、処理時間に対して弾性率、ポアソン比に大きな変化はなかった。すなわち、結晶粒子内に弾性率の異なる相からなる変調構造が生成しても、そのセラミックス体バルクとしての弾性率は、固溶体と同様の値を示した。また、図中にSiC単体及びAIN単体の弾性率を示したが、固溶体あるいは分相処理体の弾性率は、SiC/AINの組成比から各体積の単純な複合則で算出した値に近かった。

3.3 微構造観察

ホットプレス固溶体及び1600°C、8時間の分相処理体の破断面の走査電子顕微鏡写真を図14に示す。固溶体及び分相処理体はともに粒径約1~2 μm の等方性の結晶粒子からなっている。固溶体(図14(a))では、破壊が主に粒内で発生していることが分かる。このような粒内破壊は炭化ケイ素セラミックスでは観察されるが、本系のSiC-AIN固溶体セラミックスにおいても同様の破壊形態を示した。また、分相処理体(図12(b))においても粒内破壊が優勢

Fig. 12. Young's elastic modulus and Poisson's ratio changes of ceramics annealed at 1600°C.

Fig. 13. Young's elastic modulus and Poisson's ratio changes of ceramics annealed at 1800°C.

Fig. 14. SEM photographs of fracture surfaces.
(a) Hot-pressed solid solution ceramics,
(b) Ceramics annealed at 1600°C for 8h.

である。このように、分相処理前後で破壊経路に大きな変化がなかった。よって、分相処理を施したセラミックスにおける破壊靱性の向上は、結晶粒子内に生成した変調構造によるものであることが示唆される。また、分相処理によって、結晶粒子径に変化は見られていない。したがって、破壊靱性の向上に対する分相処理の効果は、結晶粒子の成長によるものではないことが分かる。

4. 結 論

ホットプレスによって作製したSiC-AIN系固溶体(SiC/AIN=70/30)を分相処理することによって、結晶粒子内に分相組織を導入した。この組織はコヒーレントスピノーダル分解に特徴的な変調構造を有していた。また、粒子内に変調構造を生成させることにより、破壊靱性値、硬度に上昇が見られた。これは、弾性率及び熱膨張係数の異なる相よりなる変調構造の導入に伴って結晶粒子内に発生した応力による破壊亀裂のピンニングあるいは偏向に起因するものと考えられる。更に、SiC-AIN固溶体及び分相処理体は上昇型R曲線挙動を示した。このことは、本系において破壊亀裂の進行に伴って非線形破壊領域が形成され、破壊エネルギーが蓄積されていることを示唆している。

分相組織を導入したセラミックス体バルクとしての熱膨張係数、弾性率は、それを構成する結晶粒子内に熱膨張係数、弾性率が異なる相よりなる変調構造が導入されても固溶体と比べて変化は見られなかった。

分相処理前後で、結晶粒子径及び破壊経路(粒内破壊)に変化がなかった。これは、本系の分相処理による破壊靱

性の向上が、結晶粒子内の変調構造に起因したものであることを支持している。

文 献

- 1) G. C. Wei and P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 571-74 (1984).
- 2) M. Taya, S. Hayashi, A. Kobayashi and H. S. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1382-91 (1990).
- 3) M. Ruhle, N. Claussen and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 195-97 (1986).
- 4) P. F. Becher and G. C. Wei, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C267-69 (1984).
- 5) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 428-30 (1979).
- 6) T. Fujii, H. Muragaki, H. Hatano and S. Hirano, "Ceramic Transactions, Vol. 22", Ed. by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1991) pp. 693-98.
- 7) E. W. Kruse, III and M. E. Fine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 32-37 (1972).
- 8) H. Knoch and B. Reppich, *Acta, Met.*, **23**, 1061-68 (1975).
- 9) S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, S. Arakawa, Y. Seki and M. Kawamoto, "Ceramic Transactions, Vol. 22", Ed. by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1991) pp. 727-32.
- 10) S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama and H. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.
- 11) 神崎修三, 中川善兵衛, 浜野健也, 斎藤勝一, 窯協, **87**, 230-36 (1979).
- 12) 神崎修三, 浜野健也, 中川善兵衛, 斎藤勝一, 窯協, **88**, 411-17 (1980).
- 13) A. Zangvil and R. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 884-90 (1988).
- 14) M. Miura, T. Yogo and S. Hirano, *J. Mater. Sci.*, 印刷中 (1993).
- 15) R. Ruh and A. Zangvil, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 260-65 (1982).
- 16) S. V. Nair, P. Z. Cai and J. E. Ritter, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 957-65 (1992).
- 17) R. F. Krause, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 338-43 (1988).
- 18) A. K. Bhattacharya and J. J. Petrovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 23-27 (1992).
- 19) 宮崎 亨, 固体物理, **13**, 1-10 (1978).
- 20) S. Kuo and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2640-46 (1990).