球状 Al_2O_3 粒子を分散した水酸アパタイトセラミックス

野間竜男・庄司典幸・和田智志・鈴木健之

東京農工大学工学部物質生物工学科, 184 東京都小金井市中町 2-24-16

Preparation of Spherical Al_2O_3 Particle Dispersed Hydroxyapatite Ceramics

Tatsuo NOMA, Noriyuki SHOJI, Satoshi WADA and Takeyuki SUZUKI

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184

[Received March 24, 1993; Accepted May 21, 1993]

Hydroxyapatite (HAp) powders with spherical Al_2O_3 particles dispersion were synthesized by a wet process or hydrothermal process. The transmission electron microscopic observations of Al_2O_3 -HAp powder mixtures showed that the Al_2O_3 particles were uniformly dispersed in and surrounded by fine HAp crystals. Al_2O_3 -HAp composite ceramics were prepared by hot pressing at 1000°C under 50 MPa for 1h. The fracture toughness of the ceramics with Al_2O_3 dispersion increased up to 1.80 times that of pure HAp ceramics.

Key-words: Hydroxyapatite, Al_2O_3 , Sphere, Composite, Fracture toughness, Hydrothermal

1. 緒 言

水酸アパタイト (以下 HAp と略記) は生体の硬組織を構成する主成分であり, 組織適合性に優れ, 骨や歯と直接強固に結合するという性質に着目して一部実用化されている. しかしながら, HAp 焼結体は典型的な低靱性セラミックスであり, 透光性を示すまで十分に緻密化した焼結体であっても破壊靱性 K_{IC} は約 $1.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ にすぎず¹⁾, HAp 焼結体を負荷のかかる部位に単独で用いることは困難であり, 応用範囲が限定されている. したがって, 機械的特性, 特に破壊靱性を向上させることが HAp セラミックスを幅広く利用するための必要な条件である.

一般に他成分との複合化はセラミックスの機械的性質の向上に有効であることが知られており²⁾, これまでも, HAp の複合化については, いくつかの報告例がある^{3)~5)}. 著者らはこれまでに HAp と SiC 板状粒子との複合化を試み^{6),7)}, 硬さ及び破壊靱性の向上を報告してきた. しかしながら, SiC と HAp マトリックスの熱膨張係数の大きな違いにより SiC の周囲には亀裂が生じてしまい, 強度は向上しなかった. 本研究の目的は熱膨張係数がマトリックスである HAp のそれと比較的近い Al_2O_3 粒子を分散させ, 破壊靱性の向上した複合セラミックスを作製することである. 更に分散する Al_2O_3 粒子には形状及び粒度を厳密に制御した球状粒子を用い, セラミックスの機械的性質の向上を図った.

2. 実験方法

分散 Al_2O_3 粒子として, アルミニウムイソプロポキシ

ド ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$) (キシダ化学製, 試薬 1 級) を原料にミスト熱分解法により合成後, 更に 1200°C で 4 時間熱処理した球状 Al_2O_3 粒子を用いた. 比較のため, 市販 Al_2O_3 試薬 (和光純薬工業製, 試薬特級) を 1500°C で 4 時間仮焼し, これを粉碎・沈降分級して調製した Al_2O_3 粒子も使用した.

NH_3 水により pH 10 に調整した 0.167 M の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国産化学製, 試薬特級) 水溶液に, Al_2O_3 粒子を Al_2O_3 -HAp 系に対して 5~20 vol% となるように添加し, これに同じく NH_3 水により pH 10 に調整した 0.1 M の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (国産化学製, 試薬特級) 水溶液を室温で滴下し, ゲル状の沈殿を得た. このゲルを湿式及び水熱の二つの方法で Al_2O_3 粒子の周りに HAp 微粒子を結晶化させた. すなわち, 沈殿をかくはんしながら, 常圧下, 96°C で 24 時間の湿式処理 (湿式法), 又はかくはんしながら, 150°C , 0.5 MPa で 4 時間の水熱処理 (水熱法) により Al_2O_3 -HAp 系複合粉体を得た. それぞれの複合粉体を吸引濾過し, 水洗後, 大気中約 70°C で完全に乾燥し, 更に電気炉で 600°C で 1 時間仮焼し, Al_2O_3 乳鉢中で乾式粉碎した後, $125 \mu\text{m}$ メッシュ全通としたものを焼結に供した. これをベークライト型で手押し成形し, ゴム袋に入れ脱気した後, 150 MPa で 1 分間の等方圧加圧成形 (CIP) を行った. CIP 成形後のペレットを Al_2O_3 製の型に入れ 1000°C , 50 MPa で 1 時間の加圧焼結 (HP) を行った.

得られた Al_2O_3 -HAp 系複合体の粒子の形状及び混合状態を透過型電子顕微鏡 (TEM; 日立 H-700H, 200 kV) で観察した. 焼結体のかさ密度は水銀を用いたアルキメデス法により測定し, 相対密度は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と HAp の理論密度 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 3.97 g/cm^3 , HAp: 3.16 g/cm^3) 及びそれぞれの体積分率とから算出した値に対して求めた. 結晶相の同定には粉末 X 線回折装置 (XRD; 理学電機製, Geigerflex RAD-2B, 30 kV , 20 mA , $\text{Cu K}\alpha$ 線) を使用した. ダイヤモンド研磨装置 (マルトー製, ML-150) を用い $4 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで焼結体を鏡面研磨した. また, 焼結体中の Al_2O_3 粒子の分散状態, 破壊形態等の微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL 製, JSM-T100, 25 kV) で観察した. 焼結体の機械的特性の評価はビッカース硬さ (H_V) 及び破壊靱性 (K_{IC}) を測定して行った. ビッカース硬さは微小硬さ計 (明石製作所製: MVK-E)

で荷重300 gf で15秒間の条件で測定した。 K_{IC} の測定は、ビッカース圧痕の周りに生ずる亀裂の長さから求める、微小圧子押し込み法 (IM 法) により、新原の式⁸⁾を用いて求めた。

3. 結果及び考察

XRD によるとミスト熱分解法により合成した Al_2O_3 粒子は非晶質であったが、これを1200°Cで4時間熱処理することにより $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単相となった。ミスト熱分解により得られた Al_2O_3 粒子は真球状の緻密な非凝集粒子であったが、熱処理によってもその形状等にはほとんど変化は見られなかった。図1は熱処理・結晶化させた、ミスト熱分解法による球状 Al_2O_3 粒子 (以降 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$)、及び仮焼・沈降分級により得られた Al_2O_3 粒子 (以降 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$) のSEM写真である。 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ を結晶化させた理由は、分散させる第2相粒子が非晶質である場合、マトリックスであるHApのCaが取り込まれる恐れがあることと⁶⁾、また $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子の分散と比較するためである。なお、 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ の平均粒子径は0.44 μm であり粒度分布がかなり狭い粒子となっていた。一方、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ の粒度分布は $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比較して広く、平均粒子径は1.98 μm であった。

XRD より、 $M\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ 系、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ 系複合粉体からはそれぞれHApと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークのみが見られ、そのほかの相は認められなかった。図2に $M\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ 系、及び $A\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ 系複合粉体のTEM写真を示す。分散した $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ は湿式、水熱処理にかかわらずHAp微結晶で取り囲まれており、 Al_2O_3 粒子同士の直接接触はほとんど見られなかった。

図3に $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ の添加率に対する焼結体の相対密度を示す。 Al_2O_3 の焼結温度はHApよりも高い

Fig. 1. SEM photographs of $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $A\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 2. TEM photographs of $M\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ and $A\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ composite powders.

Fig. 3. Relative densities of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HAp}$ composite ceramics as a function of Al_2O_3 content. Open circles and closed circles represent wet process and hydrothermal process, respectively.

ため、HApの粒子間隔の減少を妨げ、 Al_2O_3 添加率の増加に従って相対密度は減少した。また、湿式試料と水熱試料を比較してみると、水熱合成粉体からの焼結体の方が高い密度を示し、水熱合成粉体からのHAp単体では透光性を示すまでに至った。一般に純粋なHApは約1300°C以上の加熱で次式のようにリン酸三カルシウム (TCP) とCaOあるいはリン酸四カルシウムとに分解することが知られている⁹⁾。

湿式合成粉体からの焼結体の場合、HAp単体においても本研究の焼結温度 (1000°C) で $\alpha\text{-TCP}$ への分解が見られた。しかしながら、これは湿式合成HApの組成の不均質

Fig. 4. XRD profiles of Al_2O_3 -HAp composite ceramics with 20 vol% Al_2O_3 content.

性がもたらす真性的な性質であり、水熱合成粉体からの焼結体では Al_2O_3 を 20 vol% 添加したものでも HAp と α - Al_2O_3 以外の結晶相は検出されなかった (図 4)。このことは Al_2O_3 の添加が HAp の化学組成に影響を及ぼさず、同時に分散させる Al_2O_3 の種類によらないことを示している。また、湿式試料からの焼結体の方が密度が低くなっているのは TCP への分解に伴う H_2O 蒸発によって焼結体の緻密化が阻害されたためであると考えられる。 M - Al_2O_3 系、 A - Al_2O_3 系の両者を比較してみると添加率 20 vol% の相対密度は、 M - Al_2O_3 系では水熱試料で 87.9%、湿式試料で 87.1% であり、 A - Al_2O_3 系では水熱試料で 96.8%、湿式試料で 96.2% となっており、 M - Al_2O_3 を分散させた複合焼結体の方が密度の低下が著しかった。

焼結体の破面の SEM 観察より、 M - Al_2O_3 、 A - Al_2O_3 はマトリックス中にはほぼ均一に分散しており、また M - Al_2O_3 粒子は HP 後も割れたり歪んだりすることなく球形を保っていた。しかしながら、 M - Al_2O_3 -HAp 系複合焼結体中においては M - Al_2O_3 同士の凝集が部分的に観察された (図 5)。圧粉体の破断面の SEM 観察より、焼結以前にこの部分的な凝集が生じていることが分かった。ミスト熱分解合成時は非凝集性の単分散粒子が得られているが、結晶化のため 1200°C で 4 時間の熱処理時に凝集が生じることが確認された。焼結体の破面の SEM 観察より M - Al_2O_3 -HAp 系、 A - Al_2O_3 -HAp 系複合焼結体共に Al_2O_3 粒子の抜けた穴はよく見られたが、 Al_2O_3 の添加量が大きくなっても HAp マトリックス中には気孔がほとんど見られなかった。したがって、先に示した M - Al_2O_3 -HAp 系複

Fig. 5. SEM photographs of M - Al_2O_3 -HAp composite ceramics with 20 vol% Al_2O_3 content.

合体の Al_2O_3 添加による相対密度の大きな減少は、 Al_2O_3 粒子同士の凝集によるものである。すなわち、 Al_2O_3 粒子は本実験での焼結温度 (1000°C) では焼結しないので、凝集粒子を形成している Al_2O_3 粒子間には大きな空隙を残し、更にこの Al_2O_3 粒子の凝集は Al_2O_3 の添加量が増加するにつれて多くなるので M - Al_2O_3 -HAp 系では Al_2O_3 の添加量が増加するにつれて、焼結体の相対密度は減少することになる。一方、 A - Al_2O_3 -HAp 系複合焼結体では、 Al_2O_3 粒子は焼結体中に凝集体をほとんど作ることなく均一に分散しているので、マトリックスの緻密化を阻害するのは Al_2O_3 粒子表面近傍だけとなり、 Al_2O_3 の添加によって若干密度は低下するものの、その程度はわずかである。 M - Al_2O_3 の熱処理時の凝集を抑制することが今後の課題である。

図 6 に焼結体のビッカース硬さ (H_v) を Al_2O_3 添加率に対してプロットしたもの、図 7 に破壊靱性 (K_{IC}) を Al_2O_3 添加率に対してプロットしたものを示す。ビッカース硬さについて見てみると、 A - Al_2O_3 -HAp 系複合体では Al_2O_3 の添加率の増加とともに硬さは上昇し、 Al_2O_3 20 vol% の添加で湿式試料では 856 kgf/mm^2 、水熱試料では 890 kgf/mm^2 とそれぞれ HAp 単体の 1.34 倍、1.30 倍の値を示した。一方、 M - Al_2O_3 -HAp 系複合体では逆に Al_2O_3 の添加によって硬さは減少した。これらの相違については以下のように考えられる。すなわち、通常、焼結体の硬さはその密度に関連づけられる。 A - Al_2O_3 -HAp 系では Al_2O_3 添加率 20 vol% でもその密度は湿式・水熱共に 96% 以上であり、 Al_2O_3 の添加は複合体の密度にそれほど大きな影響を与えてはいない。しかしながら、 M - Al_2O_3 -HAp 系では複合体の密度に対する Al_2O_3 添加の影響は著しく、 Al_2O_3 20 vol% の添加では湿式 87.1%、水熱 87.9% にまで相対密度は低下し、 A - Al_2O_3 -HAp 系とは実に 10% 近い差が生じている。したがって、 A - Al_2O_3 -HAp 系では密度低下によ

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 6. Micro Vickers hardness of Al_2O_3 -HAp composite ceramics as a function of Al_2O_3 content. Open circles and closed circles represent wet process and hydrothermal process, respectively.

Fig. 7. Fracture toughness of Al_2O_3 -HAp composite ceramics as a function of Al_2O_3 content. Open circles and closed circles represent wet process and hydrothermal process, respectively.

Fig. 8. Grain size of Al_2O_3 -HAp composite ceramics as a function of content. Open circles and closed circles represent wet process and hydrothermal process, respectively.

る硬さの減少よりも、 Al_2O_3 添加による硬さ上昇への寄与の方が上回っていたために、 Al_2O_3 の添加とともに硬さは上昇したが、逆に $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系では密度低下による硬さの減少の影響が大きかったために硬さは低下した。 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系の Al_2O_3 5 vol% のところで硬さが一度増加しているのは、ここでの相対密度が湿式 94.5%，水熱 96.7% と比較的大きく、密度低下による硬さ減少への影響が少なかったためである。

破壊靱性について見てみると $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系共に Al_2O_3 の添加量が増加するに従って破壊靱性は大きくなっている。また、同じ条件であれば $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系よりも $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系の方が大きな値を示している。更に言えることは、同じ系の湿式及び水熱合成粉からの複合体の破壊靱性を見た場合、湿式合成粉からの複合体の破壊靱性の方が、必ず大きくなっている。靱性値向上のメカニズムについては後で考察するが、水熱よりも湿式合成粉からの複合体の方が大きな破壊靱性を示す理由としては次のように考える。すなわち、破壊靱性 (K_{IC}) はヤング率 (E) とぜい性破壊開始に必要なエネルギー (γ_i) との間には次式の関係がある¹⁰⁾。

$$K_{IC} = (2 \cdot E \cdot \gamma_i)^{1/2} \quad (2-1)$$

なお、

$$\gamma_i = (\gamma_s + \gamma_{etc}) \mu \quad (2-2)$$

ここで γ_s は平坦な新表面を作るのに要する表面エネルギー、 γ_{etc} はそのほかのエネルギーである。

焼結体の気孔率が大きくなると普通、ヤング率並びに破壊エネルギー γ_i が減少し、したがって破壊靱性が低下する。しかし、気孔によりクラックの枝分かれが生じ γ_s が増加したり、ピン止めにより γ_{etc} が増加して、逆に気孔により破壊靱性が向上することになる。

一般に、IM 法によって得られた K_{IC} の絶対評価には注

意を要すると言われているが^{8),11)}、その相対的な評価にはほぼ問題はなく、特に、ミスト熱分解からの球状 Al_2O_3 粒子を分散した $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系複合粉体においては、 Al_2O_3 添加率 20 vol% で、HAp 単体に対して湿式で 1.65 倍、水熱で 1.80 倍の値を示し、HAp に対する Al_2O_3 の添加は焼結体の破壊靱性の向上に有効であることが分かった。

図 8 に $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系複合体の Al_2O_3 の添加量に対する HAp マトリックスの粒径の変化を示す。 Al_2O_3 の添加の有無、更にその添加量によっても粒径はほとんど変化せず、 $0.5 \mu\text{m}$ 前後であった。また、 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系を問わず、湿式合成粉体からの焼結体の粒径は水熱合成粉体のそれよりも常に大きくなっていた。緻密化は粒成長と同時に、気孔が体積拡散ないし粒界拡散により消失することによって起こるが、粒成長速度が速いと、粒界の移動速度が気孔の移動速度よりも速くなり、気孔が粒内に残り残され気孔の消失は困難になる¹²⁾。 Al_2O_3 -HAp 系複合体の密度において、湿式合成粉体からの焼結体の方が水熱合成粉体からのものより小さな密度を示しているのは、マトリックスの粒成長速度の相対的な差にも起因する可能性がある。一般に粒界が破壊の進展の障壁になると考えた場合、粒径が小さい方が、材料の持つ強度が大きいことが知られている¹³⁾。破壊靱性は強度にも関連づけられるが、破壊靱性に大きな差がない場合には粒径による強度の影響が大きくなるので、水熱合成粉体を用いることによって、より強度の高い焼結体が得られると予想される。

図 9 に複合体の破面を示すが、複合体の破壊形態は $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系共に粒界破壊が支配的であることが分かった。図 10 に焼結体の鏡面研磨面にビッカース圧子を押し込むことにより発生した亀裂の進展の様子を示した。

Fig. 9. SEM photographs of fracture surface of Al_2O_3 -HAp composite ceramics with 20 vol% Al_2O_3 content.

Fig. 10. SEM photographs of surface crack induced by a Vickers indentation on Al_2O_3 -HAp composite ceramics.

HAp 単体の焼結体では亀裂がほぼ直線的に進展していたのに対し、 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系複合体ではクラックが HAp-HAp, あるいは HAp- Al_2O_3 界面を優先的に伝播しておりクラックの偏向が顕著であることが分かった。更に、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系複合体ではクラックは 2 相の界面のみならず、分散相を貫通して進展していることが見られた。したがって、これらの系の高靱化には少なくとも、クラックの湾曲 (bowing) と偏向 (deflection) の二つの機構が寄与していることが分かった。

4. 総括

HAp 微結晶の合成法を発展させ、 Al_2O_3 -HAp 系複合粉体を湿式処理、及び水熱処理によって合成し、得られた複合粉体を 1000°C , 50 MPa で 1 時間の HP により処理する

ことによって Al_2O_3 -HAp 系複合セラミックスの作製を試みた。 Al_2O_3 粒子の分散状態や焼結による結晶相の変化及び焼結体の機械的性質と微構造の関係等を調べた。

本実験で得られた知見を以下に示す。

(1) 分散した Al_2O_3 粒子は湿式処理体、水熱処理体で共に HAp マトリックス中にほぼ均一に分散していたが、ミスト熱分解により得られた球状 Al_2O_3 -HAp 系 ($M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系) 複合焼結体中には Al_2O_3 粒子の結晶化の段階で形成された Al_2O_3 粒子同士の凝集体が部分的に生じていた。

(2) Al_2O_3 粒子の分散は焼結体の密度を低下させ、このことは $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系複合体において顕著であった。また、水熱合成粉体からの焼結体は湿式法からの試料よりも高い密度を示し、マトリックスは HAp 単相であったが、湿式法からの試料のマトリックスは一部 TCP へ分解していた。

(3) Al_2O_3 -HAp 系複合セラミックスの硬さは、 $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系では Al_2O_3 粒子の添加量の増加とともに増大し、添加率 20 vol% では湿式試料で 856 kgf/mm^2 , 水熱試料で 890 kgf/mm^2 とそれぞれ HAp 単体の 1.34 倍, 1.30 倍の値を示したが、 $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HAp 系では Al_2O_3 の添加によって硬さは減少した。

(4) Al_2O_3 -HAp 系複合セラミックスの破壊靱性は $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系, $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系共に Al_2O_3 の添加により向上した。また、同じ条件であれば $A\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系よりも $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系複合セラミックスの方が靱性は向上しており、 Al_2O_3 の添加率が 20 vol% では、HAp 単体に比較して湿式試料で 1.65 倍, 水熱試料で 1.80 倍の値を示した。高靱化の機構として分散した Al_2O_3 粒子によるクラックの湾曲及び偏向による強化があげられる。

謝辞 本研究の一部は(財)泉科学技術財団の助成を受けて実施したものです。

(1993年日本セラミックス協会年会発表)

文 献

- 1) K. Ioku, M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Bioceramics", Vol. 1, Ed. by H. Onishi, H. Aoki and K. Sawai, Ishiyaku Euro America, Tokyo and St. Louis (1989) pp. 62-67.
- 2) A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 187-206 (1990).
- 3) 玉利信幸, 毛利元哉, 近藤 功, 窯協, 95, 806-09 (1987).
- 4) 井奥洪二, 野間竜男, 石澤伸夫, 吉村昌弘, セラミックス論文誌, 98, 1334-42 (1990).
- 5) 井奥洪二, 宗宮重行, 吉村昌弘, セラミックス論文誌, 99, 196-203 (1990).
- 6) 野間竜男, 庄司典幸, 和田智志, 鈴木健之, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 1175-78 (1992).
- 7) 庄司典幸, 和田智志, 鈴木健之, 吉村昌弘, 野間竜男, 日本セラミックス協会年会予稿集 (1992) p. 463.
- 8) 新原皓一, セラミックス, 20, 12-18 (1985).
- 9) 青木秀希, 牧島亮男編, "バイオセラミックス", 技報堂出版 (1984) pp. 6-10.
- 10) 鈴木恵一郎, セラミックス, 21, 590-97 (1989).
- 11) 西田俊彦, 安田栄一編著, "セラミックスの力学的特性評価", 日刊工業新聞社 (1986) pp. 82-84.
- 12) 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉祐介, 北沢宏一, 植松敬三共訳, "セラミックス材料科学入門 基礎編", 内田老鶴圃 (1987) pp. 433-98.
- 13) 日本セラミックス協会編, "セラミックス先端材料—強度と微構造—", オーム社 (1991) pp. 246-53.