純シリカを添加したイットリア安定型立方晶ジルコニア (8Y-CSZ) の破壊靱性^{*1}

平賀啓二郎^{*2} 森田孝治 金 炳男 目 義雄

物質・材料研究機構材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 10 (2005), pp. 928–932
© 2005 The Japan Institute of Metals

Fracture Toughness of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia (8Y-CSZ) Doped with Pure Silica

Keihiro Hiraga^{*2}, Koji Morita, Byung-Nam Kim and Yoshio Sakka

National Institute for Materials Science, Ibaraki 305-0047

In yttria-stabilized cubic zirconia, the addition of 0.15–5 mass% pure silica introduces a glass phase dispersing uniformly along grain-boundary facets and at multiple junctions. For a grain size of 0.75 or 1.7 μm , the dispersion of the glass phase decreases the elastic modulus, the Vickers hardness and the elastic modulus-to-hardness ratio, whereas it affects little in the fracture toughness measured by an indentation method. The latter result arises because the decrease in the elastic modulus-to-hardness ratio is compensated by a decrease in the crack length for a given indentation load. Inspection of crack-propagation paths indicates that the glass phase with sizes smaller than those of the matrix grains is not a site for easy crack-propagation, but provides a site for a crack-deflection mechanism.

(Received July 11, 2005; Accepted August 29, 2005)

Keywords: cubic zirconia, silica addition, glass phase, fracture toughness, crack propagation path, crack deflection

1. 緒 言

固体電解質や酸素センサーなどの高温電気化学デバイス^{1,2)}に広く用いられるイットリア (Y_2O_3) 安定型立方晶ジルコニア (Y-CSZ) では、少量の純シリカ (SiO_2) の添加が次の利点をもたらすとされる。すなわち、5 mass% 以下であれば、 SiO_2 添加は電気伝導率に大きな低下を生じることなく³⁾ 焼結時の粒成長を強く抑制し⁴⁾、超塑性の発現を可能にする⁵⁾。これより、Y-CSZ の超塑性を利用した電解質やセンサーのニアネット成形への応用が開けるものと期待されている^{3,5)}。ただし、上記のデバイスが外部応力や熱応力を受けること、また、変態強化^{6,7)}の働かない Y-CSZ では破壊靱性値が 1.3–2.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度^{8–11)}と低いことから、 SiO_2 添加が破壊強度に及ぼす影響を知ることが不可欠である。しかし、純 SiO_2 や SiO_2 基ガラスの添加が機械的性質に及ぼす影響については、 Y_2O_3 安定型正方晶ジルコニア (Y-TZP) の超塑性^{12–16)}、低温脆化^{17–19)} および変態強化^{17,20)}に関する報告に限られており、上記の超塑性発現に関する報告を除くと、立方晶ジルコニアを対象とした検討を見受けない。

したがって本研究では、結晶粒をほぼ一定に保って純 SiO_2 を添加した Y-CSZ を対象に、 SiO_2 添加に伴う組織と破壊靱性の変化挙動について明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

20 mass ppm の SiO_2 を不純物として含む純度 99.9% 以上、平均粒子径 25 nm の 8 mol% Y_2O_3 安定型立方晶ジルコニア微粉末 (8Y-CSZ, 東ソー) を出発材とした。これに、コロイダルシリカ (SNOWTEX-O, 日産化学) を用いて、0.15, 0.7, 2.0 および 5.0 mass% の SiO_2 を添加した。所定量の 8Y-CSZ 微粉体、コロイダルシリカ、エタノールおよび高純度の Y-TZP ボール (ニッカトール) をポリエチレン容器に封入して 24 h ボールミル混合の後に乾燥させ、250 メッシュの篩で分級して成型用粉体とした。この粉体の公称不純物濃度は mass ppm 単位で Na_2O が 700, Al_2O_3 が 50 未満, Fe_2O_3 が 50 である。これを 20 MPa の片押しプレスで成形の後、400 MPa の等方静水圧プレスを施した。成形体の緻密化は大気中 1200–1400°C で 2–38 h の一段ないし二段焼結²¹⁾で行った。温度と時間の組み合わせは、1 および 2 μm 近傍の二通りの粒径に対して相対密度が 99.8% 以上となるように調整した。ここで、粒径 d は研磨断面上における結晶粒の等面積円の平均直径を 1.56 倍した値²²⁾で定義した。無添加の 8Y-CSZ は粒成長が著しく、相対密度が 95% に達した段階で粒径が 5 μm を越えたために、検討対象から除外した。

焼結組織の観察と計測には査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6500F) ならびに画像処理ソフト (Optimas 6.5, Media Cybernetics) を用い、熱腐食後に白金蒸着を施した研磨面上で行った。粒径測定用の熱腐食は 1175°C で 1 h、また第二相の生成挙動の検討には、粒界グルーピングを抑制するために

^{*1} Mater. Trans. 45 (2004) 3324–2077 に掲載

^{*2} Corresponding author, E-mail: HIRAGA.Keihiro@nims.go.jp

1125°C で 1 h 行った．採取画像のコントラストを最適化処理²³⁾した後，熱腐食面上における等面積円の直径が 25 nm 以上の結晶粒ならびに第二相について寸法と面積率を計測した．

破壊靱性試験は以下のインデンテーション法²⁴⁾によった．厚さ 4 mm で幅が約 4–5 mm の試料を焼結材から切り出して試験面を鏡面研磨の後，ひずみ除去の目的で，大気中 1175°C で 1 h 焼鈍の後に炉冷した．ビッカース圧子の挿入は荷重 $P=98$ N で 15 s 行った．この条件の下，すべて供試材で，圧痕亀裂の長さ $2C$ とビッカース圧痕の対角線長さとの比は 4.0 を越えた．さらに $P=9.8$ –98 N で P と $2C^{3/2}$ との間に比例関係が，また試験後に劈開させた破面にメディアン亀裂の形成がそれぞれ確認された．これより，破壊靱性値を式 (1)²⁴⁾によって算出した．

$$K_{IC} = 0.016 (E/H_v)^{1/2} (P/C^{3/2}), \quad (1)$$

ここで H_v はビッカース硬さ， E は弾性率である． E の値は，供試材にスnoop圧子を荷重 49 N で圧入して得た圧痕の弾性戻り量²⁵⁾を画像解析^{20,23)}によって分解能 0.6 μm で計測して求めた．

3. 実験結果および考察

3.1 焼結組織

0.7, 2.0 および 5.0 mass% の SiO_2 を添加した試料で，目標とした 99.8% 以上の相対密度と平均粒径 0.75 $\pm$ 0.03 μm ならびに 1.67 $\pm$ 0.03 μm との組み合わせが得られた．0.15 mass% 添加材では，相対密度 99.8% における最小の平均粒径は 2.4 μm であった． SiO_2 添加量の多寡によらず，Cu-K α 線による X 線回折では，結晶相として立方晶のジルコニア相 (ZrO_2) のみが検出された．

Fig. 1 に示すように， SiO_2 を添加した 8Y-CSZ には，母地よりも暗いコントラストをもって均一に分散する相が観察される．エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) ならびに X 線回折の結果から，この相は Si の濃縮したガラス相と同定された．ガラス相の集積 (ポケット) は主に粒界の多重点に生じており， SiO_2 添加量が 2% 以上の試料では粒界ファセットに沿っても認められた (Fig. 1(c) および (d))． SiO_2 添加量の増加とともにガラスポケットの数と寸法は増加するが，添加量が 5% に達してもポケットの寸法は ZrO_2 の粒径よりも小さい値に留まっていた．

Fig. 2 に， SiO_2 添加量とガラス相の体積率 V_g との関係を示す．計測に際して等面積円の直径が 25 nm よりも小さなガラスポケットを無視したが，これによる誤差 δV_g は以下のように見積もられる．結晶粒のすべての稜線 (三重線) に沿って断面積 $A_g = (25/2)^2 \pi \text{ nm}^2$ のガラス相が存在すると仮定し，式 (2)²⁶⁾を用いると δV_g の上限値が得られる．

$$\delta V_g = 8A_g / \pi d^2. \quad (2)$$

本研究の $d = 0.75 \mu\text{m}$ と 1.7 μm に対してそれぞれ $\delta V_g = 0.2$ と 0.04 vol% であり，顕著な量とはならない．

Fig. 2 に示すように， V_g は SiO_2 添加とともに 0.30 vol% (0.15 mass% SiO_2) から 12.5 vol% (5 mass% SiO_2) まではほぼ直線的に増加する．また，同一の添加量に対して粒径が増すと V_g がわずかに増加する． ZrO_2 粒への Si の固溶量は無視できる程度²⁷⁾であることから，以上の結果は，Si の粒界偏析^{3,14,16)}に飽和点があり，それを越えた分がガラス相を形成するとして説明できる． SiO_2 添加 3Y-TZP の検討¹⁵⁾から得られる Si 偏析の飽和値 (25 pmol $\cdot$ mm⁻²) と結晶粒の平均切片長さ L から求まる単位体積中の粒界面積 $2/L$ を用いると， $d = 0.75 \mu\text{m}$ に対して Fig. 2 に破線で示す見積もりが得られ，実測量が再現される．

Fig. 1 Microstructural evolution accompanying pure SiO_2 addition: scanning electron micrographs of materials with (a) 0.15, (b) 0.7, (c) 2.0 and (d) 5.0 mass% SiO_2 . The average grain size was 2.4 μm for (a) and 0.75 μm for (b) through (d).

Fig. 2 Volume fraction of the glass phase as a function of pure SiO_2 addition. The dashed line ($V_{g(\text{cal.})}$) is a calculation assuming the saturation of Si ions along grain boundaries.

3.2 破壊靱性

Fig. 3 に弾性率、ビッカース硬さおよび破壊靱性値とガラス相の量との関係を示す。粒径の増大によって同一の SiO_2 添加に対するデータ点がわずかに大 V_g 側に移動することを除いて、これらの特性値は今回調べた範囲の粒径変化に対して依存性を示さない。一方、ガラス相の量への依存性は弾性率および硬さの場合と破壊靱性値の場合とで異なっている。

Fig. 3(a)に見られるように、弾性率と硬さは分散するガラス相の量とともに減少する。この傾向は、非晶質の純 SiO_2 ¹⁰⁾ や SiO_2 基ガラス^{24,25)} の E および H_v の値が無添加 8Y-CSZ の値のそれぞれ約 30% および 50% であることから、混合測の観点から見て妥当である。ただし、 V_g の増加に伴う弾性率の減少は、混合した特性の上限を与える通常の並列 (Voigt) モデル²⁸⁾ よりも急峻である。同様のことは SiO_2 基ガラス添加型 3Y-TZP のデータ¹²⁾ にも現れている。急峻な減少については、Si の粒界偏析の昂進や $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 界面の増加に関連する可能性もあり、検討の余地があると思われる。この可能性とは別に、混合した特性の下限を与える直列 (Reuss) モデル²⁸⁾ によっても実験結果を説明できる。すなわち、一定の負荷荷重に対して、ガラス相が担う応力と ZrO_2 相の担う応力が同じであれば、 V_g の増加に伴って E は急速に減少する。前者の応力が後者のその α 倍 (>1.0)、すなわちガラス相に応力が集中する場合は、 E の減少はさらに大きくなる。以上のことは次式で表される。

$$E_{m \cdot g} = E_m E_g / \{ (1 - V_g) E_g + \alpha V_g E_m \}, \quad (3)$$

ここで $m \cdot g$, m および g はそれぞれ ZrO_2 とガラス相の混合体、 ZrO_2 母相およびガラス相を示す。 E_g に SiO_2 基ガラスの下限値 (60 GPa) と $\alpha = 1.0$ あるいは E_g に非晶質 SiO_2 の値 (73 GPa²⁹⁾ と $\alpha = 1.4$ を仮定すると、Fig. 3(a) の破線で示すように実測値が再現される。

一方、8Y-CSZ の破壊靱性はガラス相が分散しても減少せず、 V_g が約 12 vol% まで増加するとその値はわずかに増加

Fig. 3 (a) The elastic modulus, E , and the Vickers hardness, H_v and (b) fracture toughness, K_{IC} , as a function of the amount of the glass phase. The dashed lines drawn in (a) and (b) are the calculations of eqs. (3) and (5), respectively.

する。この結果は一般的に考えられる予想とは以下の点で異なっている。第一に、Y-TZP に関する既存研究^{12,18)} では、ガラス相は亀裂の容易伝播経路とされている。したがって、その分散は破壊靱性値^{12,18)} の低下や亀裂伝播速度の増大¹⁸⁾ を招くと予想される。第二に、非晶質 SiO_2 や SiO_2 基ガラスの実験値 ($K_{IC} = 0.6 - 0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ および $E = 60 - 80 \text{ GPa}$ ^{24,25,30,31)}) は、8Y-CSZ に対する値 ($K_{IC} = 1.3 - 2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ および $E = 210 - 220 \text{ GPa}$ ⁸⁻¹¹⁾) の半分ないしそれ以下であることも、 V_g の増大とともに破壊靱性値が低下することを予測させる。

上記のマイナス効果については破壊靱性 J_{IC} (エネルギー開放率) の混合則³²⁾ を仮定して見積もることができる。

$$J_{IC, m \cdot g} = (1 - V_g) J_{IC, m} + V_g J_{IC, g}. \quad (4)$$

この式は $J_{IC, m \cdot g}$ の上限、すなわちガラス相の混入によるマイナス効果の下限見積もりに相当する。ただし、複合組織化したこと起因するマイナスあるいはプラスの付加的効果を含んでいない。 $J_{IC} = K_{IC}^2 (1 - \nu) / E$ の関係を用い、 SiO_2 相分散によるポアソン比 ν の変化を無視すると、式 (4) は以下のように書き換えられる。

$K_{IC, m \cdot g} \approx \{ E_{m \cdot g} [(1 - V_g) K_{IC, m}^2 / E_m + V_g K_{IC, g}^2 / E_g] \}^{1/2}$. (5)
0.15 mass% 添加材の K_{IC} と E をそれぞれ母相の値とみなし、非晶質シリカの値 $K_{IC, g} = 0.79 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ³¹⁾ および $E_g = 73 \text{ GPa}$ を用いると Fig. 3(b) の破線で示す予測が得られる。このように、マイナス効果に対する下限側見積もりであっても、 V_g の増加に伴って、破壊靱性値が実験誤差の範囲を越えて減少することが予測される。

以上のような予測と異なって破壊靱性値がガラス相の分散に対して鈍感な理由を圧痕データから検討した。Fig. 4 に示すように、ガラス相の分散は弾性率と硬さの比 E/H_v および一定の負荷荷重に対する亀裂長さ C をともに減少させている。この結果、式 (1) における $(E/H_v)^{1/2}$ の減少が $P/C^{3/2}$

Fig. 4 The indentation-crack length and the modulus-to-hardness ratio as a function of the amount of the glass phase.

の増大によって相殺され、 K_{IC} の値がガラス相の分散に対して鈍感になることが分かる。Fig. 3(b)および Fig. 4(a)のデータは、ガラス相の分散が、亀裂伝播に抵抗として働く何らかの機構を惹起することを示唆している。

3.3 亀裂の伝播挙動

Fig. 5 に示すように、亀裂は ZrO_2 母相の粒内(z), ZrO_2 母相の粒界(z/z), ZrO_2 とガラス相の間の界面(z/g)およびガラス相内部(g)の4経路を伝播することが観察された。亀裂の分岐や主亀裂近傍域での微視亀裂の形成は認められなかった。Fig. 5 はまた、それぞれの伝播経路の割合が SiO_2 の添加量とともに変化することを示している。ガラス相がわずかしか形成されない 0.15 mass% 添加 (Fig. 5(a)) では粒内伝播が主体を占め、添加量が増すとほかの経路の頻度が増加している (Fig. 5(b)–(d))。無添加材を含む Y-CSZ 基材料に関する既存研究^{8–11,33)} は粒内が優先的な伝播経路であると一貫して報告しているので、Fig. 5(b)–(d)に見られる挙動は Y-CSZ では新しい様相である。さらに、亀裂の微視的形状も SiO_2 添加とともに変化している。すなわち、亀裂は 0.15 mass% 添加では直線的でその縁も滑らかであるが、添加量が増すと粒界や ZrO_2 /ガラス相界面に沿ったジグザク状になっている。

以上の様相を定量的に調べるために、伝播経路 i が全経路で占める割合 F_i を以下のように定義した。

$$F_i = L_i / L_t, \quad (6)$$

ここで L_t は計測した亀裂の長さの総和、 L_i は経路 i のセグメントの総和である。また、亀裂の微視的なジグザク度 R を以下によって調べた。

$$R = L_i / L_p, \quad (7)$$

ここで L_p は巨視的な亀裂進展方向に投影した亀裂の長さの総和である。この定義によって、 R の値は理想的に滑らかで直線的な亀裂に対して 1.0 であり、ジグザクの程度が増すは

Fig. 5 SEM observation of crack paths in materials doped with (a) 0.15, (b) 0.7, (c) 2.0 and (d) 5.0 mass% SiO_2 for $d = 2.4 \mu\text{m}$ ((a)) and $d = 0.75 \mu\text{m}$ ((b)–(d)). In (a), the crack passes through the matrix grains except for two short grain-boundary segments (z/z).

ど 1.0 よりも大きな値をとる。それぞれの SiO_2 添加量に対して、10 個以上の圧痕を対象に亀裂の先端領域を計測して Fig. 6 の結果を得た。これより SiO_2 添加 8Y-CSZ における亀裂伝播挙動について下記の知見が得られる。

第一に、ガラス相を貫く亀裂のセグメントの割合 F_g はガラス相の量にほぼ比例して増加する。しかし F_g の値自体は V_g の値よりも小さい (Fig. 6(b))。すなわち、亀裂のガラス相への進入は、ガラス分散組織のランダム切断から予期されるよりも小さな割合で生じている。したがって、少なくとも本研究のように母相の結晶粒よりも小さな寸法で分散するガラス相 (Fig. 1) は、亀裂伝播の優先経路とはならないと結論できる。

第二に、 V_g の増加は亀裂の粒内進入の割合 F_z を減少させ (Fig. 6(a)), ZrO_2 粒界ないし ZrO_2 /ガラス相界面への進入割合 $F_{z/z} + F_{z/g}$ を増加させている (Fig. 6(b))。 $V_g \sim 5 \text{ vol}\%$ で現れる $F_{z/z}$ の飽和は単位体積当たりの ZrO_2 粒界の数が減少することと関連付けられる。以上のデータは、少なくともある部分の粒界や ZrO_2 /ガラス相界面では、亀裂伝播に対する抵抗力が粒内よりも弱いことを示している。この点については詳細な検討が今後必要であるが、粒界における抵抗力の低下は Si の粒界偏析と関連することが示唆される。また、 ZrO_2 /ガラス相界面における抵抗力の減少については、両相間での弾性率や熱膨張のミスマッチに起因した残留応力に関係するものと考えられる。

最後に、伝播経路の変遷と微視的な亀裂形状の変化とは同時に生じている。Fig. 6(c) に示すように、ジグザクの程度は V_g 、すなわち $F_{z/z} + F_{z/g}$ の増加とともに増している。Fig. 5 に見られるようなジグザグは、亀裂の伝播する ZrO_2 粒界および ZrO_2 /ガラス相界面が巨視的な亀裂の進展方向に対して傾斜あるいは捻れているために生じる。したがって、 $F_{z/z}$

Fig. 6 Evolution in the crack paths ((a) and (b)) and the extent of crack-jaggedness ((c)) as a function of the amount of the glass phase. The specimens examined are the same as those shown in Fig. 5.

+ $F_{z/g}$ とともにジグザグの程度が増すことは必然の傾向である。

上記の第二および最後のポイントは、 ZrO_2 粒界および ZrO_2 /ガラス相界面が亀裂偏向機構の場として働くことを指し示している。一般に、亀裂偏向は強化相の分散による破壊靱性の向上効果²⁸⁾と関連付けて論じられる。しかしこの機構は、何らかの組織的因子が亀裂の前縁を傾斜あるいは捻れさせ、これによって亀裂進展方向に対して垂直な方向に凹凸成分を持った亀裂³⁴⁻³⁶⁾が生じれば働く。このような平坦でない亀裂を生じさせる因子として、弱い粒界³⁶⁾や界面^{28,34,35)}の存在ならびに母相と分散相の弾性率や熱膨張率の差に起因する残留応力^{34,35)}の存在が挙げられる。亀裂伝播抵抗の低い粒界や界面の生成は SiO_2 を添加した 8Y-CSZ にも該当する。先述のように、 ZrO_2 とガラス相の間の弾性率や熱膨張のミスマッチも亀裂伝播に対する粒界や界面の抵抗力を減少させることに寄与すると考えられる。本研究の結果は、このような亀裂偏向の効果が、破壊靱性値を増大させるほどには強くないが、ガラス相の破壊靱性値が低いことによるマイナス効果 (Fig. 3(b) の破線) を相殺するには十分な程度であることを示している。

4. 結 論

(1) 正方晶ジルコニア (8Y-CSZ) に純 SiO_2 を添加すると、粒界フェレットや多重点に均一に分散したガラス相のポケットが形成される。その量は 0.15–5.0 mass% の SiO_2 添加に対して 0.3–12.5 vol% であり、Si の粒内固溶が無視できる程度でかつ偏析量に飽和値があるとして説明できる。

(2) ガラス相の分散量の増加は弾性率、ビッカース硬さおよびヤング率と硬さの比を減少させる一方、インデンテーション法で計測した破壊靱性値にほとんど影響を与えない。後

者は、ガラス相の増加とともに一定荷重に対する亀裂長さが減少し、弾性率と硬さの比の減少が相殺されるためである。

(3) 母相の粒径よりも小さなガラスポケットは亀裂の容易伝播経路とはならず、 SiO_2 添加材の粒界と ZrO_2 /ガラス相界面は亀裂偏向機構の場として働く。その効果は破壊靱性値の増大をもたらすほどには強くないが、ガラス相の破壊靱性値が低いことによるマイナス効果を相殺するには十分な程度である。

文 献

- 1) B. C. H. Steele: J. Mater. Sci. **36**(2001) 1053–1068.
- 2) N. Q. Minh: J. Am. Ceram. Soc. **76**(1993) 563–588.
- 3) M. C. Martin and M. L. Mecartney: Solid State Ionics **161**(2003) 67–69.
- 4) A. A. Sharif, P. H. Imamura, T. E. Mitchell and M. L. Mecartney: Acta mater. **46**(1998) 3863–3872.
- 5) A. A. Sharif and M. L. Mecartney: Acta mater. **51**(2003) 1633–1639.
- 6) P. M. Kelly and L. R. Francis Rose: Progress in Mater. Sci. **47**(2002) 463–557.
- 7) O. Vasyukiv, Y. Sakka and V. V. Skorokhod: Mater. Trans. **44**(2003) 2235–2238.
- 8) N.-H. Kwon, C.-H. Kim, H. S. Song and H.-L. Lee: Mater. Sci. Eng. **A299**(2001) 184–194.
- 9) M. Nabbaro, P. Recio, J. R. Jurado and P. Duran: J. Mater. Sci. **30**(1995) 1949–1960.
- 10) L. Donzel and S. G. Roberts: J. Euro. Ceram. **20**(2000) 2547–2462.
- 11) R. A. Cutler, J. R. Reynolds and A. Jones: J. Am. Ceram. Soc. **75**(1992) 2173–2183.
- 12) M. Gust, G. Goo, J. Wolfenstine and M. L. Mecartney: J. Am. Ceram. Soc. **76**(1993) 1681–1690.
- 13) Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma: Acta metall. mater. **43**(1995) 1235–1242.
- 14) Y. Ikuhara, P. Thavorniti and T. Sakuma: Acta mater. **45**(1997) 5275–5284.
- 15) K. Hiraga, H. Y. Yasuda and Y. Sakka: Mater. Sci. Eng. **A234–236**(1997) 1026–1029.
- 16) K. Morita, K. Hiraga and B.-N. Kim: Acta mater. **52**(2004) 3355–3364.
- 17) M. L. Mecartney: J. Am. Ceram. Soc. **70**(1987) 54–58.
- 18) L. Gremillard, T. Epicier, J. Chevalier and G. Fantozzi: Acta mater. **48**(2000) 4647–4652.
- 19) L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier and G. Fantozzi: J. Am. Ceram. Soc. **85**(2002) 401–407.
- 20) F. F. Lange, H. Schubert, N. Claussen and M. Rühle: J. Mater. Sci. **21**(1986) 768–774.
- 21) I.-W. Chen and X.-H. Wang: Nature **404**(2000) 168–171.
- 22) M. I. Mendelson: J. Am. Ceram. Soc. **52**(1969) 443–446.
- 23) K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka: J. Am. Ceram. Soc. **85**(2002) 2763–2770.
- 24) G. R. Antis, P. Chanticul, B. R. Lawn and D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc. **64**(1981) 533–538.
- 25) D. B. Marshall, T. Noma and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **65**(1982) C-175–C-176.
- 26) R. Raj: J. Am. Ceram. Soc. **64**(1981) 245–248.
- 27) W. C. Buttermann and W. R. Foster: Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems, Ed. by H. M. Omdik and H. F. McMurdie, (The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998) pp. 134.
- 28) K. K. Chawla: Composite Materials, (Springer-New-York, NY, 1998) pp. 235–344.
- 29) M. Hukuhara and A. Sanpei: Jpn. J. Appl. Phys. **33**(1994) 2890–2893.
- 30) E. L. Bourhis and D. Metayer: J. Non-Cryst. Solids **272**(2000) 34–38.
- 31) J. P. Lucas: Scripta Metall. Mater. **32**(1995) 743–748.
- 32) M. F. Ashby: Acta metall. **41**(1993) 1313–1335.
- 33) Bhargava and B. R. Patterson: J. Am. Ceram. Soc. **80**(1997) 1863–1867.
- 34) K. T. Faber and A. G. Evans: Acta metall. **31**(1983) 565–576.
- 35) K. T. Faber and A. G. Evans: Acta metall. **31**(1983) 577–584.
- 36) B.-N. Kim and T. Kishi: Mater. Sci. Eng. **A176**(1994) 371–378.