セラミックス基高機能材料

Ceramics-Based Functionality Materials

ま え が き

セラミック材料部門委員会では、以下の内容で本誌の12月号から7回にわたってセラミックスの機能に関係した講座を提供する。

第1回と第2回は、セラミックスを構造用材料としてより使いやすくするための努力、すなわち高強度化やじん性強化の手法に関係した最近の進歩を紹介する。これらの構造機能強化の代表的手法として、粒子や短繊維（またはウィスカー）分散複合化、並びに長繊維複合化について、材料調製プロセスの発展と得られた材料の評価手法について解説する。

第3回、第4回では、セラミックスが発揮する機能を的確に融合させるため、セラミックス同士、あるいはセラミックスと異種材料との接合を取上げる。傾斜機能材料という発想は、ぜい性なセラミックスの熱応力破壊を回避する目的で、接合界面に組成傾斜を設けることに始まったが、最近では、組成傾斜そのものを利用して新機能材料の設計をすることも可能となってきた。また従来の接合手法についても、最適プロセスの構築と理論的解析手法に新しい進展が見られる。この種の材料融合技術の基礎となる設計理論とそれを可能にするためのプロセスが紹介される。

第5回は熱機能を取上げる。放熱効果に優れた高熱伝導性絶縁基板、超高性能断熱材等、セラミックスの熱機能に対する要求はますます高くなっている。セラミックス熱物性の基礎と、熱機能を応用した製品の設計指針が紹介される。

第6回はセラミックスの光機能に焦点を当てる。特にグラスファイバーを利用した光通信機能は、21世紀初頭までの情報ハイウェイ構想を展開するために、不可欠な材料と考えられている。

第7回は絶縁体、誘電体、半導体等の電子・電気機能材料の現状と将来展望をまとめる。この分野のセラミックス製品は、市場規模が大きい点でも、またその機能が多彩な点でも、今後の発展が最も期待される分野である。

セラミックスに関係した講座は、本誌上において、1983年2月号～7月号まで、主として力学的性質に関する一連の連載が行われた。それから約10年、セラミックス系材料の素材開発がほぼ一段落し、最近では素材が有している基本的物性を的確に組合わせて、より高機能な部材を開発する段階に至っている。その辺りの事情を新連載講座を通してご理解戴ければ幸いである。

(セラミック材料部門委員会委員長 大 田 陸 夫)

1. 粒子分散強化†

宮 田 昇*

Toughening of Ceramics by Particle Dispersion

by

Noboru MIYATA*

Key words : Ceramic-based composites, Particulate composites, Dispersion toughening, Strengthening, Toughening mechanisms, Fracture

1 は じ め に

セラミックスは、耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れた高強度材料として高いポテンシャルを有する材料であるが、本質的にぜい性でじん性に劣るという弱点がある。近年、苛酷な使用環境下にも耐えうる高強度材料の必要性はますます増大しており、セラミックスのじん性改善ならびに信頼性向上には大きな期待がかけ

られている。セラミックスの強度特性の改善に対する考え方にはいろいろあるが、その最も基本的なものとして材料中にエネルギー散逸源としての粒子や繊維を分散させる方法、すなわち分散強化法がある。金属材料における分散強化の目的が主として耐熱性、高温強度、硬度の改善にあるのに対し、セラミックスの場合は強じん化、すなわち、強度低下を最小限に抑えたじ

† 原稿受理 平成6年4月13日 Received Apr. 13, 1994

* 正 会 員 京都大学工学部材料化学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Division of Mat. Chem., Graduate School of Eng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

ん性の改善に主目的が置かれている。分散強化材としては種々のものが考えられるが、高温材料としてのセラミックスの特質を損なわないという意味では金属粒子の分散は望ましくなく、セラミック粒子を分散させた複合体、すなわちぜい性マトリックス—ぜい性粒子（ウィスカーや短繊維を含む）複合体の研究が広く行われている。

本稿では、粒子分散強化セラミックスの強度やじん性に影響を及ぼす各種の微細構造因子を複合効果という観点から整理し、また高強度化、高じん化の機構を基礎的に解説する。

2 粒子分散強化セラミックスの強度特性を支配する因子

粒子分散型セラミック複合体の強度やじん性に影響を及ぼす主要な微細構造因子（幾何学的因子および構造効果を与える因子）を整理したものが表Ⅰである。粒子分散構造を示すセラミックスのなかにはマトリックスがガラスであるものもあるが、最近開発が進められている粒子分散強化セラミックスの大部分は多結晶マトリックスに粒子を分散させた複合体である。このような複合体では表Ⅰに挙げた諸因子に加えて多結晶マトリックスの構成粒子と分散粒子の大きさの大小関係、分散粒子の存在位置（マトリックスの粒界に存在し、粒界相を形成しているのか、それとも粒子内に存在するのか）も重要な因子となる。特に、マイクロメータスケールの粒子内にナノメータスケールの異種粒子を分散させた複合体はナノ複合体（nanocomposites）と呼ばれ、近年研究が盛んである。

分散粒子とマトリックスの間の熱膨張係数の差は残留熱応力の、また弾性率の差は外力が負荷されたときの応力集中の原因となり、それぞれクラックの発生や伝ばの挙動に影響を与える^{(1),(2)}。また粒子とマトリックスの間の破壊エネルギー（じん性）の差は、進展するクラックが、分散粒子を貫通するか、それとも粒子によって阻止されるかを基本的に支配する。このように、構成相間の性質のミスマッチは複合体の破壊機構ひいては強度特性に支配的な影響を及ぼす因子として重要

表Ⅰ 粒子分散セラミック複合体の強度特性に影響を及ぼす主な微細構造因子

• 幾何学的因子：
分散粒子径と粒子径分布
分散粒子の形状（アスペクト比）
分散粒子の割合
分散粒子の分布状態など
• 構成相間に存在する各種の性質のミスマッチ：
熱膨張係数
弾性率
じん性（破壊エネルギー）
• 分散粒子とマトリックスの界面の結合状態

図1 主クラックの進展経路に及ぼす粒子の周りの残留熱応力場の影響

である。複合体の破壊時に分散粒子に接近した主クラックの進展経路に残留熱応力場が及ぼす影響を模式的に図1に示す。低膨張粒子分散体では、粒子の周りに接線方向引張り応力が存在するので、主クラックは粒子に引付けられる傾向にあるが、高膨張粒子分散体では粒子の周りの半径方向引張り応力によって粒子を迂回する傾向が強い^{(3),(4)}。

3 強化機構

3.1 クラック端遮へい効果

ぜい性マトリックス粒子分散型複合体の破壊過程に作用する強じん化機構には種々のものがあるが、いずれの機構においても、分散第二相粒子の果たす役割は伝ばする主クラックとの相互作用によって主クラック先端付近にプロセスゾーン（process zone）と呼ばれる非線形性の高い領域を形成し、主クラック先端付近の応力場の強さを減少させることにある。このような効果は、主クラック先端の応力状態を外部応力から遮へいするという意味で、クラック端遮へい（crack-tip shielding）効果と呼ばれる。

プロセスゾーン形成によるクラック端遮へいについては、現在ではクラック先端部に形成されるプロセスゾーン（frontal process zone）とクラックの進展に伴って破面に層状に残るプロセスゾーンウェイク（process zone wake）の両方の非線形効果を考慮した取扱いが行われている。図2にプロセスゾーンとプロセスゾーンウェイクの関係を模式的に示す。プロセスゾーンは、主クラック先端部の高応力下で各種の非線形構造変化をうけた領域であり、またウェイクは、プロセスゾーンの非可逆的性質によりクラック進展後にかつてのプロセスゾーンの跡として破面に沿って残る領域である。最近までの研究で、プロセスゾーンのみならずプロセスゾーンウェイクもクラック端遮へい効

図2 プロセスゾーンとプロセスゾーンウェイク

1. 主クラックと分散粒子との直接的相互作用

2. ウェイクによる領域遮へい

3. 破面間の接触遮へい

図3 クラック端遮へい機構

果を及ぼしうることが認識されるようになった。

粒子分散セラミックスで作用する強化機構の分類は、その基準をどのように置くかによって種々可能であり、また、破壊機構に関する理解の深まりと共に分類の枠組みも変わってきているが、クラック端遮へいをもたらす原因が何かという観点に立てば、次の三つに大別することができる。

- (1) 主クラック先端のプロセスゾーン内でのクラックと分散粒子（不均質構造）との直接的な相互作用
- (2) プロセスゾーンウェイクによる領域遮へい (zone shielding)
- (3) 破面間の接触遮へい (contact shielding)

図3はこれらを模式的に示したものである。これらのうち、(2)、(3)の機構によるものは、クラック進展に伴って遮へい効果が累積されるため、クラックの進展と共にクラック進展抵抗 K_R が増大する現象、すなわち、上昇型 R 曲線挙動が現れる。他方、(1)のプロセスゾーン内での直接的相互作用は、このような累積効果がないので、クラック進展開始に対する抵抗性のみ影響し、一定の破壊じん性値を与える。

3・2 主クラックと分散粒子との直接的な相互作用

主クラック先端のプロセスゾーンで生じる直接的な

クラックの進行方向

図4 分散粒子間でのクラック前縁の湾曲

相互作用機構のうち、重要なものとしてはクラックの湾曲およびクラックの偏向がある。

3・2・1 主クラックの湾曲 (crack bowing) この機構は、またピン止め (pinning) とも呼ばれ、ぜい性マトリックス中に存在する分散粒子によって、主クラックの進展が一時的に妨げられ、クラック前縁が粒子間で湾曲し、じん性が増加するというものである。高じん性粒子が分散するセラミック複合体における基本的な強化機構の一つと考えられている。図4に、このようなクラック-粒子相互作用を模式的に示した。この機構によるじん性増加は、分散粒子径にはほとんど依存せず、粒子の体積割合に依存することが予測されるが、実際、ガラス-アルミナ粒子分散系などのモデル系で行われた実験では、そのような結果が得られている。^{2), 3), 5)} これまでの研究で、クラック湾曲機構のじん性上昇への寄与はクラック進展阻止に対して分散粒子がどの程度“強い”粒子として挙動するかによって大きく異なったものになること、したがってそれは、粒子とマトリックスのじん性の差のみならず、マトリックス-粒子界面の状態、熱膨張ミスマッチの大きさの程度など種々の因子に強く依存することが明らかになってきた。

この機構に関して古くには、Evans⁶⁾、Green⁷⁾による“線張力”モデルがあった。彼らは、転位が介在物の間で曲げられるときに生じる線張力効果と類似の効

果を仮定し、クラック湾曲機構によるじん性増加の寄与を粒径と粒子間距離の比の関数として見積もった。しかし、クラック前縁が転位と類似の“線張力”をもつという仮定は、物理的根拠に乏しく、彼らの理論は、あくまでも現象論的なものとみなすべきであろう。クラック湾曲によるじん性上昇の本質については、まだ十分な理解が得られていないといつてよい。

3・2・2 主クラックの偏向 (crack deflection)

主クラックの偏向は複合体構成相間に存在する熱膨張係数や弾性率のミスマッチが原因となって、主クラックが粒子のまわりを偏向して進み、これが材料のじん性上昇に寄与するという機構である。3・2・1項で述べたクラックの湾曲は、クラック前縁が非直線的となる現象であるのに対し、クラックの偏向は主クラック面が非平面的となる現象であり、その概念図を図5に示す。図中の(a)は進展してきたクラックが粒子によって曲げられ、その面が傾く様子を表している。このようなクラック面の傾きが相隣り合う粒子で互いに逆の方向に生じたならば、(b)に示すようにクラック前縁がねじれた状態になる。(なお(b)におけるクラックの進展方向は紙面に垂直である)。Faberらの破壊力学的アプローチに基づく理論解析によれば、この機構によるじん性増加は分散粒径には無関係であり、粒子の形状および粒子の体積割合にのみ依存する。

図5 クラック偏向の模式図

直観的にも予想できるように、球状粒子の分散体ではこの機構のじん性上昇への寄与は小さい。クラック偏向によるじん性上昇に最も効果的な粒子形状は高いアスペクト比をもつ棒状（短繊維状）粒子であると予測される。これはクラック偏向プロセスの中で、最もエネルギー散逸の大きいクラック前縁のねじれの効果が細長い粒子の分散では非常に大きくなるからである。

一般にクラックの湾曲と偏向の両機構は破壊過程で同時に作用すると考えられるが、どちらの機構が優勢に起こるかを決める重要な因子は複合体構成相間の熱膨張係数や弾性率の大小関係である。ガラスマトリックス-アルミナ粒子モデル複合体を対象とした破壊じん性測定および破面観察の結果によれば、低膨張粒子分散体ではクラックの湾曲が、また、高膨張粒子分散体ではクラックの偏向が優勢に生じることが認められる。構成相間の熱膨張係数の大小関係の違いによるこのような差異は、前述したように分散粒子の周りの残留熱応力場がクラックの進展径路に影響を及ぼすことに起因する。

3・3 領域遮へい機構

3・3・1 相転移による強化（変態強化）(transformation toughening) 1975年に Garvie らは、部分安定化ジルコニアの曲げ強度を検討し、伝ぱクラックの先端付近の応力場で生じる正方晶 ZrO_2 の単斜晶 ZrO_2 へのマルテンサイト型相転移がじん性の向上に著しく寄与することを見いだした。それ以来、この応力誘起相転移による強じん化は高強度、高じん性を実現しうる機構として注目され、正方晶 ZrO_2 を保持した各種のジルコニアセラミックスの開発および高じん化機構の理論的考察が盛んに行われた。現在では、相転移による高じん性の発現は、クラック先端付近の高応力場でのジルコニアの正方晶 → 単斜晶の転移によって転移域（プロセスゾーン）が形成され、この際の体積増加に伴うひずみエネルギーがウェイク中に蓄積されて、クラック先端部の応力を低下させる効果を及ぼすことによると解釈されている（図6）。1982年から83年にかけて McMeeking ら¹⁰⁾、Marshall ら¹¹⁾ および Budiansky ら¹²⁾ により応力場論的アプローチならびにエネルギー論的アプローチに基づく強化理論が相次

図6 相転移による強化（変態強化）

いで提出された。それらの結果によれば、相転移による破壊じん性の増加 ΔK_c は次式で表すことができる。

$$\Delta K_c = \eta \frac{V_f \delta^T E h^{1/2}}{(1-\nu)} \quad (1)$$

ここで、 V_f は転移可能な正方晶粒子の体積分率、 δ^T は粒子の転移による体積膨張、 h は転移域の幅（転移層厚さ）、 η は転移域の形に依存する定数である。実験的には転移層厚さ h が透過型電子顕微鏡観察、X線回折法、ラマンスペクトル分析法等で測定され、また R 曲線挙動の評価などから理論モデルの検証が行われている。¹³⁻¹⁶⁾

これまでに開発された正方晶 ZrO_2 を準安定相として含むジルコニアセラミックスを大別すると次のようになる。¹⁶⁻¹⁸⁾

- (1) 部分安定化ジルコニア (Partially Stabilized Zirconia: PSZ)
- (2) 正方晶ジルコニア多結晶体 (Tetragonal Zirconia Polycrystal: TZP)
- (3) ジルコニア分散セラミックス (Zirconia Dispersed Ceramics: ZDC)

このように、微細構造や構成相の違いによって幾つかの型に分類されるが、これらのセラミックスは、ジルコニア強化セラミックス (Zirconia Toughened Ceramics: ZTC) と総称される。ジルコニア強化セラミックスの各論については、1989年に刊行された成書に詳しいので参照願いたい。表Ⅱはこれまでに報告されたPSZ, TZP, ジルコニア強化アルミナ, ジルコニア強化窒化ケイ素の室温強度と破壊じん性 K_c を示したものである。比較のために、ジルコニアで強化しない場合のアルミナと窒化ケイ素について、その強度と破壊じん性の値を表の下欄に併せて示しておいた。

実際のPSZ, TZP, およびジルコニア分散セラミックスで生じる高じん性は転移による強化のみの寄与によるものではないことに注意する必要がある。転移強化機構に加えて次節に述べるマイクロクラッキング、き裂の偏向などの各種エネルギー散逸機構、さらには表面の転移で生じた圧縮応力による強化など種々の機構の寄与が材料のじん性値に総合的に現れていると考えられる場合が多い。これらの機構は相互に独立

表Ⅱ ジルコニア系セラミックスの強度と破壊じん性

材 料	破壊じん性 $K_c/MPa^{1/2}$	曲げ強度 σ/MPa
PSZ	6~8	600~800
TZP	7~12	1000~2500
ジルコニア強化アルミナ	5~8	500~1300
ジルコニア強化窒化ケイ素	6~7	700~900
アルミナ	4	500
窒化ケイ素	5	600

ではないので、材料の強じん化にそれぞれが寄与する割合を定量的に見積もることは一般に難しい。PSZでは相転移強化の寄与が大きい、アルミナ-ジルコニア系などの複合セラミックスではマイクロクラッキング機構の寄与がかなりの割合を占めると考えられている。

3・3・2 マイクロクラック強化 (microcracking; microcrack toughening)

この機構は、伝ばするクラック先端近傍に微細クラックが発生もしくは成長した非線形弾性領域（プロセスゾーン）が形成され、この領域の弾性率が低下し、これが主クラック先端付近の応力場の強さを小さくする効果をもつことにより、じん性が上昇するというものである。複合体構成相間の各種の性質のミスマッチが微細クラックの発生や成長の原因となりうるが、なかでも熱膨張ミスマッチはマイクロクラッキング機構の源として重要である。この機構によるじん性の上昇には分散粒子の大きさと形状ならびに分散粒子の体積割合が著しい影響を及ぼす。実験的には材料構成相間の熱膨張ミスマッチに起因する熱応力のみによって微細クラックが生じる (spontaneous cracking) 限界粒径^{20), 21)}に近い大きさの粒子を分散させると最も効果的であることが指摘されている。^{5), 22)~24)}

図7にClaussenら²²⁾が研究したアルミナマトリックス-非安定化ジルコニア粒子複合体の破壊じん性と曲げ強度を示す。ジルコニアの分散により曲げ強度は若干低下しているが、 K_c は最高で2倍にもなっている。また粒径が小さいほど K_c の増加が大きく、強度低下

図7 アルミナマトリックス-非安定化ジルコニア粒子複合体の破壊じん性と曲げ強度²²⁾

も小さいという傾向がある。これらの複合体では試片製造時の冷却過程でジルコニア粒子が正方晶 → 単斜晶の相転移による体積膨張を起こし、多数の微細クラックが生じている。Claussen らは、主クラックの伝ばの際に微細クラックがプロセスゾーン内で開口、成長などを起こし、このようなプロセスによるエネルギー散逸によって K_{IC} が増加すると説明した。

このように、マイクロクラック強化に関する初期の取扱いには、もっぱらクラック先端のプロセスゾーン内の弾性率低下によってもたらされる応力遮へいに着目したものであった。しかし、最近では、微細クラックの発生、成長によって生じたプロセスゾーンとそのウェイクが主クラック先端の応力遮へいに及ぼす効果の両方を考慮した取扱いがなされている。プロセスゾーンでの微細クラックの発生や成長は、この領域の弾性率の低下をもたらすが、微細クラックが生じたことにより、この領域のじん性も同時に低下する。このじん性低下は弾性率の減少によって生じたクラック端遮へいの効果を小さくしてしまうので、主クラック端前方のプロセスゾーンのみを考える限り大きなじん性上昇は期待できず、またマイクロクラック強化機構が作用する材料では、じん性評価値に明らかな上昇型の R 曲線挙動が現れるという実験事実を説明できない。主クラック先端の応力遮へいに大きな効果を及ぼすのは、むしろウェイクであるとするのが現在の考え方である。ウェイクによる遮へい効果としては、領域遮へいあるいは破面間の接触遮へいのいずれかが考えられるが、Evans²⁵⁾らおよび Hutchinson²⁶⁾は、上述した相転移機構とのアナロジーからウェイクの膨張（永久ひずみ）がクラック端遮へいの主要な源であるとするモデルを提出した。クラック先端部のプロセスゾーンでは、微細クラックは残留引張り応力と外部応力の重畳下で生成もしくは成長し、微細クラックは主クラック先端の高い応力のもとで“開いた”状態にある。ウェイクでは、もし微細クラックに作用する残留引張り応力が存在しないならば、微細クラックは本来“閉じた”状態になるはずである。しかしながら、完全に緩和されないままに存在する残留応力の作用のためウェイク中の微細クラックは閉じることができず、ウェイクを膨張させ、これがクラック端遮へいを及ぼすことになる（図8参照）。このような“ウェイク膨張モデル”を基礎にした解析によれば、マイクロクラック強化機構が作用する材料におけるじん性増加 ΔK_{IC} は次式のように表される。

$$\Delta K_{IC} = \xi \frac{\theta^T E h^{1/2}}{(1 - \delta f)(1 - \nu)} \quad (2)$$

ここで、 θ^T はプロセスゾーンウェイクの有効膨張ひずみ、 E はヤング率、 h はウェイク（微細クラック

図8 マイクロクラック強化のウェイク膨張モデル

域)の幅、 ν はポアソン比、 f は微細クラックの飽和密度（微細クラック寸法も考慮した無次元パラメーター）、 ξ は微細クラックの分布状態、微細クラックの発生基準に依存する定数、 δ は微細クラックの発生に伴う弾性率減少の効果に関する定数である。微細クラック域の存在の確認やウェイクの有効膨張ひずみの評価が実験的に難しいこともあって、現段階でウェイク膨張モデルの妥当性を論じることはできないが、球粒子分散系で微細クラック密度が小さい場合は、少なくとも数値上はこのモデルを使って現象をうまく解釈できるようである²⁷⁾。しかし、クラック端遮へいを及ぼす主要因がウェイクの膨張ではなく、次節に述べる破

(a) 破面のかみ合い、(b) 繊維架橋、(c) 粒子架橋

図9 破面架橋

面架橋（破面間の接触摩擦，かみ合い）であるという説も有力である。^{28), 29)} マイクロクラック強化が領域遮へいによるものか，それとも接触遮へいによるものかは，今後の研究に待たねばならない。ただ，モデルとしていずれが妥当かというよりも，分散粒子の形状や割合，微細クラック密度など種々の因子に依存して領域遮へいが生じたり，接触遮へいが生じるのかもしれない。

3・4 破面架橋 (bridging)

クラック端遮へい効果を及ぼす非線形機構として重要なもう一つの機構は，破面間の相互作用によるものであり，接触遮へい機構として分類されるものである。この種の遮へい機構としては，微細クラックの生成，クラックの偏向や分岐などの結果生じる破面間の接触摩擦もしくはかみ合い (interlocking)，ウイスカーや繊維状粒子が分散する場合の引抜き (pull-out) で生じる繊維架橋，延性粒子分散の場合に重要となる粒子架橋などがあり (図9)，破面間に架橋による引張り力が作用し，これがクラック先端に遮へい効果を及ぼしてじん性上昇に寄与する。たとえば，Becher³¹⁾らは，アルミナマトリックスに炭化ケイ素ウイスカーを20体積%分散させた複合体を，繊維架橋が強化の主要機構となるように設計し， $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を越える破壊じん性値を得ている。

4 お わ り に

これまでに開発された代表的な粒子分散強化およびウイスカー分散強化複合体の曲げ強度と破壊じん性を参考データとして表Ⅲに示した。今後，高じん化機構の理解がさらに深まり，強度低下を最小限に抑えて高じん化を図る最適条件や複数の機構を組合わせて高じん化しようとするマルチタフニング (multiple toughening) の条件，また強化素材を2種類以上にして，それぞれの強化材に異なった役割を担わそうとするハイブリッド複合材料 (hybrid composites) の設計条件などが明らかになれば，さらに優れた分散強化

表Ⅲ 各種の分散強化セラミックスの強度と破壊じん性

セラミック複合体 (マトリックス-分散相)	曲 げ 強 度 (MPa)	破壊じん性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
粒子分散強化		
PSZ	800~1200	8~10
Al_2O_3 -非安定化 ZrO_2 (15%)	500	9~10
Al_2O_3 -TZP (0~50%)	500~1100	5~8
ウイスカー分散強化		
Al_2O_3 -SiCw (20%)	800	8~9
Al_2O_3 -TZP (15%) SiCw (15%)	1100~1400	6~8
ムライト-TZP (10%) SiCw (20~30%)	550~580	5~7
TZP-SiCw (20~30%)	590~610	10~11

PSZ: 部分安定化ジルコニア (立方晶マトリックス/正方晶粒子)

TZP: 正方晶ジルコニア多結晶

SiCw: SiC ウイスカー

() 内の数字は体積%

セラミックスが出現する可能性がある。^{18), 32), 33)}

参 考 文 献

- 1) N. Miyata and H. Jinno, J. Mater. Sci., **16**, 2205 (1981).
- 2) 宮田 昇, 材料, **37**, 361 (1988).
- 3) J. C. Swearingen, E. K. Beauchamp and R. J. Eagan, in "Fracture Mechanics of Ceramics," Vol. 4, R. C. Bradt *et al.*, eds., p. 973 (1978) Plenum Press, New York
- 4) N. Miyata, M. Ogawa, H. Omura and H. Jinno, Proc. 34th Japan Congr. Mater. Res., p. 149 (1991) The Society of Materials Science, Japan
- 5) N. Miyata, S. Ichikawa, H. Monji and H. Jinno, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 7, R. C. Bradt *et al.*, eds., p. 87 (1986) Plenum Press, New York
- 6) A. G. Evans, Phil. Mag., **26**, 1327 (1972).
- 7) D. J. Green, J. Am. Ceram. Soc., **66**, C-4 (1983).
- 8) K. T. Faber and A. G. Evans, Acta Metall., **31**, 565 (1983).
- 9) R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Roscoe, Nature (London), **258**, 703 (1975).
- 10) R. M. McMeeking and A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 242 (1982).
- 11) D. B. Marshall, A. G. Evans and M. Drory, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 6, R. C. Bradt *et al.*, eds., p. 289 (1983) Plenum Press, New York
- 12) B. Budiansky, J. W. Hutchinson and J. W. Lambropoulos, Int. J. Solids Struct., **19**, 337 (1983).
- 13) A. G. Evans and R. M. Cannon, Acta Metall., **34**, 761 (1986).
- 14) M. V. Swain, Acta Metall., **33**, 2083 (1985).
- 15) M. V. Swain and L. R. F. Rose, J. Am. Ceram. Soc., **69**, 511 (1986).
- 16) 正木孝樹, 桑 宏, 北野幸重, "ジルコニアセラミックス", **10** (宗宮, 吉村編), p. 1 (1989) 内田老鶴圃
- 17) N. Claussen, "Science and Technology of Zirconia II", p. 325 (1984) Am. Ceram. Soc., Columbus
- 18) N. Claussen, Mater. Sci. Eng., **71**, 23 (1985).
- 19) D. J. Green, R. H. Hannink and M. V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics" (1989) CRC Press, Boca Raton (宗宮監修, 浦部ほか訳: セラミックスの変態強化 (1992) 内田老鶴圃)
- 20) R. W. Rice and R. C. Pohanka, J. Am. Ceram. Soc., **62**, 559 (1979).
- 21) D. J. Green, in "Fracture Mechanics of Ceramics," Vol. 5, R. C. Bradt *et al.*, eds., p. 457 (1983) Plenum Press, New York
- 22) N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**, 49 (1976).
- 23) D. J. Green, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 138 (1981).
- 24) N. Miyata, S. Akada, H. Omura and H. Jinno, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 9, R. C. Bradt *et al.*, eds., p. 339 (1992) Plenum Press, New York
- 25) A. G. Evans and K. T. Faber, J. Am. Ceram. Soc., **67**, 255 (1984).
- 26) J. W. Hutchinson, Acta Metall., **35**, 1605 (1987).
- 27) 宮田 昇, 鈴木俊行, 赤羽良啓, 日本セラミックス協会第12回高温材料基礎討論会要旨集, p. 29 (1993).
- 28) B. R. Lawn, N. P. Padture, L. M. Braun and S. J. Bennison, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 2235 (1993).
- 29) N. P. Padture, J. L. Runyan, S. J. Bennison, L. M. Braun and B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 2141 (1993).
- 30) S. W. Freiman, Am. Ceram. Soc. Bull., **67**, 392 (1988).
- 31) P. F. Becher and G. C. Wei, J. Am. Ceram. Soc., **67**, C-267 (1984).
- 32) R. W. Rice, Ceram. Eng. Sci. Proc., **2** [7/8], 661 (1981).
- 33) P. F. Becher and T. N. Tiegs, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 651 (1987).