沸騰濃硫酸腐食によるぜい性材料の耐食性評価†

西山直紀* 二川正敏** 井岡郁夫** 小貫薫***
清水三郎*** 衛藤基邦*** 奥達雄**** 倉部誠*****

Corrosion Resistance Evaluation of Brittle Materials in Boiling Sulfuric Acid

by

Naoki NISHIYAMA*, Masatoshi FUTAKAWA**, Ikuko IOKA**, Kaoru ONUKI***
Saburo SHIMIZU***, Motokuni ETO***, Tatuo OKU**** and Makoto KURABE*****

The corrosion behaviors of ceramics (Si-SiC, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂) were examined in boiling 95wt% sulfuric acid by measuring weight change, concentration of dissolved ions in the sulfuric acid, 4-point bending strength and apparent hardness calculated from Load-Depth curve obtained by Micro-Indentation technique. The corroded surface and the fracture surface of the specimens were analyzed by SEM and EPMA. The corrosion behaviors of these ceramics were divided into 3 types; (1) Si-SiC and SiC showed excellent corrosion resistance because of protective oxide films which developed during immersion, (2) the bending strength, apparent hardness of Si₃N₄ and Al₂O₃ decreased with increasing immersion time because of corroded layers produced during immersion, and (3) the bending strength of ZrO₂ decreased with remarkable weight loss. The thickness (T) of oxide films and corroded layer produced on Si-SiC, SiC, Si₃N₄ and Al₂O₃ was evaluated from the depth (d) which was determined by the slope change on Depth-Load/Depth curve. The relationship between T and d was described as $T \approx 10d$. The bending strengths of Si₃N₄ and Al₂O₃ were evaluated from thickness (T) of corroded layer and K_{IC} obtained before immersion. As a result, the bending strengths of Si₃N₄ and Al₂O₃ could be determined with both the K_{IC} and the equivalent crack length (a_e) to 20d.

Key words: Corrosion, Si-SiC, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂, Sulfuric acid, Apparent hardness, Parameter B, Micro-Indentation, Protective oxide film, Corroded layer, Equivalent crack length

1 緒言

日本原子力研究所では、高温ガス炉の熱利用系として、核熱のみを用いて水を分解しクリーンなエネルギー媒体である水素を製造する熱化学水素製造法 IS (Iodine-Sulfur) プロセスの研究を進めている。¹⁾ 本プロセスは腐食性の強いハロゲンおよび硫酸を扱うため、装置材料について十分な検討が必要である。現在までに主要工程装置材料の候補材料を選定するため、市販の金属、セラミックス、有機材料についてスクリーニング試験を実施している。^{2)~4)} その結果、本プロセス中で最も厳しいと考えられる硫酸濃縮・蒸発工程での腐食環境、すなわち沸騰濃硫酸下では高ケイ素鉄及びセラミックス系材料が、腐食減量の観点からは耐食性に優れることが分かっている。これまで、セラミックスの耐食性について、高温高圧水中^{5)~7)}や、比較的低濃度の酸性・アルカリ性溶液中^{8)~9)}において報告されており、Smialekら¹⁰⁾や、岡田ら^{11)~13)}荒井ら¹⁴⁾は、腐食による曲げ強度の劣化をピット深さまたは腐食層の厚さと関連付けて評価している。しかしながら、セラミックス材料の沸騰濃硫酸に対する耐食性について、構造材料特性として不可欠な力学

的特性評価という観点から調べられていない。

そこで、5種類のセラミックス材料に対して沸騰硫酸腐食後曲げ強度試験および破面観察を行い、各材料の腐食後強度評価を行うと共に、非破壊的強度劣化診断技術として微小押込み試験法を適用し、その有効性についても検討した。

2 実験方法

2.1 供試材

本研究に用いた供試材は、ケイ素含浸型炭化ケイ素 (Si-SiC)、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 (Si₃N₄)、アルミナ (Al₂O₃)、イットリア部分安定化ジルコニア Y-PSZ (ZrO₂) の5種類である。Si-SiCはα-SiCとCからなる成型体に高温で溶融Siを残留気孔に含浸充填した反応焼結材である。SiCはB (1wt%)、C (2wt%)を助剤として用いた常圧焼結材である。Si₃N₄は焼結助剤としてSrO (1wt%)・MgO (4wt%)・CeO₂ (5wt%)を用いた常圧焼結材である。Al₂O₃は純度約93%の常圧焼結材である。試験片形状はJIS R 1601曲げ試験法に準拠し、3×4×40 mmとした。

† 原稿受理 平成10年7月2日 Received July 2, 1998

* 茨城大学大学院 (現在 石川島播磨重工業㈱) 〒316-8511 日立市中成沢町, Graduate Student, Ibaraki Univ., Nakanarusawa, Hitachi, 316-8511

** 正会員 日本原子力研究所 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村, Japan Atomic Energy Res. Inst., Tokai-Mura, Ibaraki, 319-1195

*** 日本原子力研究所 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村, Japan Atomic Energy Res. Inst. Tokai-Mura, Ibaraki, 319-1195

**** 正会員 茨城大学工学部機械工学科 〒316-8511 日立市中成沢町, Dept. of Mech. Eng., Ibaraki Univ., Nakanarusawa, Hitachi, 316-8511

***** 三豊オランダ, Landjuweel35, 3905 PE Veenendaal, The Netherlands

2・2 浸漬試験

浸漬試験は、硫酸の蒸発損失を防止するための環流用コンデンサーを備えた容量 1000ml の石英製丸底フラスコに約 95wt% の硫酸約 750ml を仕込み、試験片 4 枚を石英製試料ホルダーに同時に保持して液中に浸漬した。マントルヒータにより硫酸を沸騰させ（大気圧中沸点 320℃）所定時間保った後、加熱を停止した。この沸騰状態保持時間を浸漬時間とし、最大浸漬時間は 1000 時間である。浸漬試験後、試験片はエタノール中において超音波洗浄し、質量変化、寸法変化を測定した。また、浸漬後の硫酸中に溶出した元素を定量分析した。

2・3 力学的特性評価試験

浸漬後の試験片すべてについて曲げ強度を測定した。曲げ試験は、JIS R 1601 に準拠した 4 点曲げ方式で、クロスヘッド速度を 0.5mm/min として室温大気中で行った。強度は腐食前の断面寸法により評価し、ワイブル分布（各試験片数：約 10）で整理した。その後、いくつかの試験片においては曲げ試験後の表面および破面を SEM, EPMA により分析した。また、Si-SiC, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ については、非破壊的に腐食表面の力学的特性変化を評価する手段としてビッカース圧子を用いた微小押し込み試験を実施した（試験片数：4 本、各試験片に対して 15 点で計測）。すなわち、押し込み深さと押し込み荷重の関係（D-L 曲線）を測定し、最大押し込み深さと荷重から求まる見かけの硬度（H）、および D-L 曲線の押し込み荷重を押し込み深さで除して求めた D-L/D 曲線の負荷過程における傾き（以後、B パラメータ¹⁴⁾ と呼ぶ）から、腐食後の特性評価を試みた。さらに、破壊じん性値（K_{IC}）を、Si-SiC, Si₃N₄ については SEPB (Single-Edge-Pre-cracked-Beam) 法により、さらに SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ についてはビッカース圧子を用いてき裂を導入し、熱処理（Ar ガス中 800℃、2 時間）を行い残留応力を除去した後、CSF (Controlled Surface Flow) 法により評価した（各試験片数：約 10）。

3 実験結果

3・1 質量変化

各種セラミックスの浸漬時間と質量変化の関係を Fig. 1 に示す。質量変化は、浸漬後の平均質量（M）を、Table I に示した浸漬前の質量（M₀）で規格化し表した。5 種類のうち最も著しい質量減を示したのは ZrO₂ であり、試験後の溶液中に主成分 Zr と焼結助剤 Y が溶出し、試験片寸法が著しく減少した。Si₃N₄, Al₂O₃ はわずかな質量減を示した。Si₃N₄ においては浸漬時間とともに焼結助剤 Ce, Mg, Sr が溶出していた。また Al₂O₃ においては浸漬時間と共に不純物が溶出し、さらに浸漬 1000 時間後には主成分 Al が溶出していた。Si-SiC, SiC はわずかな質量増を示したが、SiC は試験後の溶液中に焼結助剤 B の溶出が認められた。

3・2 見かけの硬度変化

浸漬時間に対する硬度変化 H/H₀ を Fig. 2 に示す。ここで、H₀ は浸漬前の見かけの平均硬度であり、各種セラミックスの平均値を Table I に示す。Si-SiC, SiC の

Table I. Properties of Ceramics before immersion.

	M ₀ (g)	σ ₀ (MPa)	H ₀ (GPa)
Si-SiC	1.4	280.0	13
SiC	1.5	476.7	14
Si ₃ N ₄	1.6	1194	11
Al ₂ O ₃	1.9	333.5	17
ZrO ₂	2.9	1097	—

Fig. 1. Normalized mass as a function of immersion time.

Fig. 2. Normalized apparent hardness as a function of immersion time.

H/H₀ は浸漬 1000 時間後に著しく低下した。一方、Si₃N₄ および Al₂O₃ の H/H₀ は浸漬 100 時間後および浸漬 10 時間後に著しく低下し、その後緩やかに減少した。なお、押し込み荷重は 98mN, 980mN である。

3・3 強度変化

各種セラミックスの浸漬時間と曲げ強度の関係を Fig. 3 に示す。曲げ強度はワイブル分布の平均値 σ を用い、Table I に示す浸漬前の曲げ強度（σ₀）で規格化した。ZrO₂ の σ/σ₀ は浸漬 0.1 時間後に著しく低下し、その後は緩やかに減少した。Si₃N₄ の σ/σ₀ は浸漬 100 時間後に、Al₂O₃ の σ/σ₀ は浸漬 1000 時間後に低下した。Si-SiC の σ/σ₀ は浸漬 1000 時間後もほとんど変化せず、また SiC の σ/σ₀ は浸漬 100 時間後に増加した。これらの傾向については 4 章で考察する。

なお、Si-SiC, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ の 4 種類について求めた浸漬前の破壊じん性値を Table II に示す。Si₃N₄ について 2 種類の試験法、すなわち SEMB 法、CSF 法によって測定した結果、両者はほぼ等しい値を示しており、試験法による相違はほとんどないといえる。

Table II. Fracture toughness of ceramics.

	Si-SiC	SiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃
K _{Ic} ^{*)}	3.7	—	6.3	—
K _{Ic} ^{**)}	—	2.6	6.2	3.8

* SEMB 法, ** CSF 法

Fig. 3. Normalized bending strength as a function of immersion time.

3・4 D-L/D 曲線

Si-SiC, SiC, Si₃N₄ および Al₂O₃ の代表的な D-L/D 曲線を Fig. 4 に示す。Si-SiC, SiC の場合 (最大押込み荷重: 98mN), 浸漬 100 時間, 1 000 時間後の負荷過程における曲線の傾き, すなわち B パラメータがほぼ 2 段階に変化することが認められる (以後, この B パラメータが変化する時の押込み深さを d と定義する)。Si-SiC における d 値は, 浸漬 100 時間後で約 $0.15\mu\text{m}$, 1 000 時間後で約 $0.35\mu\text{m}$ であった。また, SiC における d 値は, 浸漬 100 時間後で約 $0.12\mu\text{m}$, 浸漬 1 000 時間後で約 $0.21\mu\text{m}$ であった。

Si₃N₄ の場合 (最大押込み荷重: 980mN) では, 特に浸漬 1 000 時間後の B パラメータが 3 段階に変化し, 各点での d 値は約 $1.3\mu\text{m}$ および約 $2.6\mu\text{m}$ であった。さらに, 最大押込み荷重を 98mN として測定した浸漬 100 時間後の D-L/D 曲線においても 3 段階に変化することを確認した。そのときの d 値は, 約 $0.25\mu\text{m}$ と約 $0.7\mu\text{m}$ であった。

Al₂O₃ の場合 (最大押込み荷重: 980mN) では, 浸漬 1 000 時間および 100 時間後の B パラメータは 2 段階に変化しており, d 値は浸漬 100 時間後で約 $2.1\mu\text{m}$, 浸漬 1 000 時間後で約 $5.3\mu\text{m}$ であった。また, 押込み荷重 98mN で行った試験から得られた浸漬 10 時間および 100 時間後の B パラメータも 2 段階に変化しており, 各 d 値は浸漬 10 時間後で約 $0.6\mu\text{m}$, 浸漬 100 時間後では約 $2.0\mu\text{m}$ であった。

3・5 SEM および EPMA 分析

Fig. 5 に Si-SiC の浸漬 1 000 時間後の破面を示す。表面に皮膜の生成が確認できる。皮膜は浸漬 100 時間後の表面においても確認され, その厚さは浸漬 100 時間後で約 $1.4\mu\text{m}$, 浸漬 1 000 時間後で約 $2.6\mu\text{m}$ であった。EPMA 分析により Si および O が検出されたことから, シリカ皮膜が形成されたと考えられる。

Fig. 4. Depth-Load/Depth curve.

Fig. 6 に SiC の浸漬 1 000 時間後の破面を示す。Si-SiC 同様, 表面にシリカ皮膜が生成し, その厚さは浸漬 100 時間後で約 $1.0\mu\text{m}$, 浸漬 1 000 時間後で約 $2.1\mu\text{m}$ であった。

Fig. 7 には Si₃N₄ の浸漬 1 000 時間後の破面および EPMA 分析結果を示す。表層部では, 焼結助剤 Ce が溶出し硫酸成分 S が浸透している多孔質な層が形成された

Fig. 5. Fracture surface of Si-SiC after 1000hr immersion in boiling 95% sulfuric acid.

Fig. 6. Fracture surface of SiC after 1000hr immersion in boiling 95% sulfuric acid.

Fig. 7. Fracture surface of Si_3N_4 after 1000hr immersion in boiling 95% sulfuric acid.

ことが確認できる（以後腐食層と記述）。その表面には比較的平滑な破面様相を示す層（以後皮膜と記述）がほぼ全面に確認でき、その主成分はSiとOであったことからシリカ皮膜が生成されたと考えられる。皮膜は浸漬100時間後の表面においても確認され、その厚さは浸漬100時間後で約 $2.0\mu\text{m}$ 、浸漬1000時間後で約 $6.0\mu\text{m}$ であった。また、腐食層の厚さは、浸漬100時間後に約 $10\mu\text{m}$ 、浸漬1000時間後に約 $20\mu\text{m}$ と増加した。

Al_2O_3 の浸漬100時間後の破面をFig. 8に示す。表面には粒界が不明瞭となった多孔質な層が確認できる。EPMA分析から、主成分AlおよびOが溶出し、硫酸成分Sが浸透した腐食層が存在することが明らかとなった。この腐食層の厚さは浸漬100時間後で約 $17\mu\text{m}$ 、浸漬1000時間後で約 $50\mu\text{m}$ と浸漬時間と共に増加した。

Fig. 9に ZrO_2 の破面を示す。表面に明瞭な腐食孔が確認でき、腐食孔底部からき裂が進展した破面様相を呈している。Sが浸透した腐食層の生成が浸漬0.1時間後

Fig. 8. Fracture surface of Al_2O_3 after 100hr immersion in boiling 95% sulfuric acid.

Fig. 9. Fracture surface of ZrO_2 after 10hr immersion in boiling 95% sulfuric acid.

ですでに観測され、その厚さは約 $20\mu\text{m}$ であった。その後の浸漬時間による表面からの腐食層厚さの増加は認められなかった。

4 考 察

4・1 D-L/D 曲線による腐食層の評価

本実験で用いた各種セラミックスの腐食後の強度と腐食減量および硬度との相関をFig. 10およびFig. 11にまとめて示す。なお、強度と硬度については最大値と最小値も示した。Fig. 10に示すように、 ZrO_2 の強度は質量減少と共に低下する傾向を示したが、他の4種類のセラミックスについては強度と質量との明瞭な相関が認められない。したがって、 ZrO_2 の場合では腐食による強度劣化すなわち耐食性を質量変化から評価することが可能であるが、他の4種類については困難であると考えられる。そこで、見かけの硬度と曲げ強度との相関を見てみると、Si-SiC、SiCにおいては硬度の低下に従って強化する傾向（右下がり）、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 においては劣化する傾向（右上がり）を示すことが分かる。すなわち、腐食表面状態を反映する見かけ硬度を用いて、表面状態に影響されるセラミックス材の強度変化を評価することが可能であると推測される。

そこで、硬度変化を連続的に評価できるD-L/D曲線の傾き、すなわちBパラメータの変化と腐食層断面の様相について検討する。まず、Si-SiCおよびSiCでは、浸漬100時間、1000時間後のBパラメータは2段階に変化した。この変化は、表面に生成したシリカ皮膜/Si-SiC基材の界面の存在によると考えられる。すなわち、皮膜を形成する非晶質シリカの硬度は基材の約半分と小さい¹⁶⁾た

め、押し込み深さが小さいときにはBパラメータには皮膜の硬さが支配的となり基材に比べ低下する。さらに、ある押し込み深さ以上では基材からの影響が次第に大きくなり、Bパラメータは増加すると考えられる。その後、Bパラメータは基材の硬さに漸近するが皮膜の効果により基材自身の値より低下する。また、皮膜の効果は、皮膜厚さ、すなわち浸漬時間の増加に伴って増大する。

Si_3N_4 における浸漬100時間、1000時間後のBパラメータは3段階に変化した。これは、表面に形成された皮膜とその下部に助剤の溶出により生成される多孔質層との二層から成る腐食層に起因する。すなわち、基材を含む各層の硬さは基材>皮膜>多孔質層の順であり、このような3層構造によりBパラメータが3段階に変化した

と考えられる。

Al_2O_3 における浸漬10時間、100時間、1000時間後のBパラメータは2段階に変化した。この変化は表面に生成した腐食層によるものと考えられる。腐食層の硬度は基材に比べ低いため初期の段階におけるBパラメータは低下するが、ある押し込み深さから基材の影響を受け増加すると考えられる。以上のことからBパラメータの変化は皮膜、腐食層の層間の力学特性の変化を反映し、その変化深さと各層の厚さには相関があると考えられる。

そこで、Bパラメータが変化した深さ (d) と破面観察およびEPMAにより特定したSiC、Si-SiCに対する皮膜あるいは Al_2O_3 、 Si_3N_4 で確認できた腐食層の厚さ (T) との関係を Fig. 12 に示す。なお、最大値と最小値をそれ

Fig. 10. Relationship between normalized mass and normalized strength.

Fig. 11. Relationship between normalized hardness and normalized strength.

それぞれで示す。図中に示すように両者は

$$T \approx 10d \quad (1)$$

の関係式でほぼ整理できることが分かる。ただし、0.2 μm 以下の皮膜では厚さ T と d 値の関係は式 (1) を十分満足しなくなる傾向が見られる。これは圧子先端鈍化の影響¹⁷⁾ が皮膜厚さが小さいときに増大したことによると考えられる。さらに、この関係について FEM による多層薄膜構造に関する接触解析を実施しており、実験結果の妥当性をほぼ確認している。¹⁸⁾

Si-SiC, SiC に生成したシリカ皮膜は硫酸に対して優れた耐食性を有するため、両材の強度劣化が生じなかったと考えられる。特に、SiC については浸漬前に表面に存在していた気孔などの欠陥が酸化皮膜の生成によって閉塞または鈍化したため、浸漬 100 時間後の強度が幾分増加したと考えられる。¹⁹⁾ このような皮膜の厚さを微小押し込み試験法により求まる押し込み荷重-深さ曲線と式 (1) の関係を用いることで非破壊的に評価できることが分かる。

4・2 D-L/D 曲線による強度劣化の評価

Si_3N_4 , Al_2O_3 の強度劣化は、多孔質な腐食表層の形成によると考えられる。Smialek ら¹⁰⁾ は、炭化ケイ素の高温溶融塩環境下での強度劣化特性が表面に形成されたピットの深さの 1/2 乗に比例するとしている。荒井ら¹⁴⁾ は窒化ケイ素の水酸化ナトリウム水溶液中腐食後劣化特性を腐食層を表面縁き裂と仮定すれば母材の破壊強度特性と良く一致することを見出した。また、岡田ら¹²⁾ は、窒化ケイ素の硫酸溶液中では、腐食層寸法に相当した直径を有するペニシエ形状のき裂が破壊強度を支配すると報告している。そこで、 Si_3N_4 , Al_2O_3 について、広範囲に形成された多孔質状の腐食層が強度劣化を誘発する表面欠陥であり、腐食層厚さを表面縁き裂であると考え、Table II に示した浸漬前の破壊じん性値 K_{IC} を用いて曲げ強度 σ を整理すると Fig. 13 の直線のようになる。ここで、図中の横軸で示した等価縁き裂寸法 a_e は次式²⁰⁾ から求めた。

$$a_e = (K_{IC}/1.12\sigma)^2/\pi \quad (2)$$

また、 d 値を用いて式 (1) の関係より評価した腐食層厚さと腐食後強度評価の結果を合わせて示す (Si_3N_4 の d 値は、腐食層厚さを表す 2 段目の折れ曲がり点から評価された値を用いた)。 Si_3N_4 の 1000 時間腐食後の結果を除き、両材料の腐食後強度はほぼ式 (2) の関係で表せることが分かる。すなわち、等価なき裂寸法 (a_e) と腐食層の厚さ (T)、さらに層間の力学特性変化に起因した押し込み深さ (d) との間には、

$$a_e \approx T \approx 10d \quad (3)$$

の関係が成り立ち、押し込み試験より評価できる d 値から腐食後の強度劣化を非破壊的に評価することが可能となる。ところで、 Si_3N_4 の腐食層は表面の比較的平滑な皮膜とその下部の多孔質層の二層から成り、1000 時間では皮膜厚さは腐食層厚さの約 1/3 に達する。このような平滑な皮膜には強化効果がある¹⁹⁾ ことから、腐食層厚さと同程度の式 (2) で評価される等価なき裂寸法に対する強度に比べて 1000 時間腐食後強度は増加したと考えられる。

(a) Thickness of scale

(b) Thickness of corroded layer

Fig. 12. Relationship between depth of slope change obtained from D-L/D curve and thickness of layer.

Fig. 13. Bending strength of Si_3N_4 and Al_2O_3 as a function of equivalent crack length calculated from depth of slope change.

5 結 言

沸騰濃硫酸環境において、5 種類のセラミックスに対する浸漬試験、および腐食後強度評価、さらに腐食面表層の力学特性の変化を微小押し込み試験を行い検討した結果、以下の結論を得た。

(1) SiSiC, SiC は防食皮膜として機能するシリカ皮膜の生成により優れた耐食性を示す。一方、 Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 は多孔質な腐食層の形成により強度劣化を示した。

(2) 腐食面表層の腐食形態の差異を、特に力学特性の変化という観点から、微小押し込み試験により評価することが可能である。

(3) 表面に生成した皮膜あるいは腐食層厚さ (T) は、

微小押し込み試験から評価される力学特性が変化する押し込み深さ (d) を用いて $T \approx 10d$ として表せる。

(4) 腐食層内に生成する皮膜による強化効果が無視し得ない 1 000 時間腐食後の Si_3N_4 を除き, 腐食による Si_3N_4 , Al_2O_3 の強度劣化を, 浸漬前の破壊靱性値と腐食層の厚さ (T) を表面縁き裂と仮定した等価き裂寸法 ($a_e \approx T \approx 10d$) を用いて評価することができる。

(5) (2), (3), (4) から腐食後強度劣化を非破壊的に評価する手法として微小押し込み試験は有効であるといえる。

終わりに, SEM, EPMA 分析にご協力いただいた深谷清氏, 硫酸元素分析にご協力いただいた樋田行雄氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa and S. Shimizu, JAERI-Review 94-006 (1994).
- 2) 小貫 薫, 中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 田山一郎, 水素エネルギーシステム, **18**, 49 (1993).
- 3) 小貫 薫, 中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 田山一郎, 水素エネルギーシステム, **19**, 10 (1994).
- 4) 小貫 薫, 井岡郁夫, 二川正敏, 中島隼人, 清水三郎, 田山一郎, 材料と環境, **46**, 113 (1997).
- 5) 川久保 隆, 平山秀雄, 後藤 昭, 金子 正, 材料, **38**, 300 (1988).
- 6) 田中大輔, 相馬才晃, 杉本克久, 材料と環境, **42**, 585 (1993).
- 7) 吉尾哲夫, 小田耕平, 材料と環境, **40**, 96 (1991).
- 8) 川久保 隆, 平山秀雄, 金子 正, 材料, **39**, 312 (1989).
- 9) 浅野鐵夫, 岡田 明, 飯尾 聡, 吉村昌弘, Journal of the Ceramics Society of Japan, **101**, 589 (1993).
- 10) J. L. Smialek and N. S. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc., **69**, 741 (1986).
- 11) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野鐵夫, 小梶 彰, 高橋秀雄, 吉村昌弘, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1260 (1991).
- 12) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野鐵夫, 吉村昌弘, 日本セラミックス協会学術論文誌, **100**, 80 (1991).
- 13) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野鐵夫, 吉村昌弘, 日本セラミックス協会学術論文誌, **100**, 965 (1991).
- 14) 荒井雅嗣, 河野顕臣, 材料と環境, **44**, 276 (1995).
- 15) 稲村元則, 鈴木敬愛, 生産研究, **42**, 4, 257 (1990).
- 16) 日本セラミックス協会編, “セラミックス工学ハンドブック” (1989) 技報堂出版.
- 17) 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 田中紘一, 日本機械学会論文集, A-62, 1432 (1996).
- 18) Y. Stockmann and M. Futakawa, 日本機械学会茨城講演会論文集, p.115 (1997).
- 19) 二川正敏, 小貫 薫, R. W. Steinbrech, 表面技術, **48**, 662 (1997).
- 20) 中沢 一, 小林英男, “固体の強度”, p.99 (1976) 共立出版.