

# ウィスカー複合セラミックスの現状と課題

趙 源丞\* / 林 宏爾\*<sup>2</sup>

Won-seung CHO / Koji HAYASHI

Recent Trend and Problems of Whisker Reinforced Composite Ceramics

## 1 緒言

アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ), 窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), 炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ ) などの構造用セラミックスは、強度、硬度、耐熱性、耐摩耗性、耐食性、弾性係数などの諸特性に一般に優れ、各種の耐熱構造部品、切削工具、耐摩耗・耐食部品などに応用されている。しかし、その破壊靱性 ( $K_{IC}$ ) は一般に  $2\text{--}10\text{MPam}^{1/2}$  の範囲にあり、金属材料の数  $10\text{--}200\text{MPam}^{1/2}$  の  $1\text{--}20\%$  程度しかない。すなわち、セラミックスは著しく脆いため、現状では応用が限られている。靱性ならびに強度を改善する方法として、一般に異種のセラミックスのウィスカー、繊維または粒子などを複合することが試みられてきている。中でも、ウィスカー複合セラミックス (Whisker Reinforced Ceramic; 以下WRCと略記) は、繊維複合セラミックスと異なり粉末冶金法を用いて作製することができると共に、粒子複合セラミックスよりも一般に高い靱性が期待できることから、約10年前から活発に研究されてきている。

本稿では、まずウィスカーの種類と性質およびWRCの作製法とその注意点について簡述し、次に各種のWRCの靱性ならびに強度などの機械的特性と用途などにおける現状ならびに課題について述べる。

## 2 ウィスカーの種類と性質

ウィスカーの作製の研究は1940年頃から始められ、1952年にはその強度が完全結晶の理論値に近いことが見出された<sup>1)</sup>。ウィスカーとは「直径が $250\mu\text{m}$ 以下で、アスペクト比が10以上の単結晶」<sup>2)</sup>であるとする例もあるが、通常は針状単結晶を指す。各種のウィスカー作製技術が確立されているが、現在、市販または試作されているセラミックス強化用のウィスカーの種類としては、 $\text{SiC}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ 型),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\alpha$ ,

$\beta$ 型),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ 型) などがある。Table 1<sup>3)</sup>には主なウィスカーについて、引張り強さ、ヤング率、密度、融点などの性質例を示すが、高い引張り強さを示すのが特徴である。良く用いられるものは、 $1600^\circ\text{C}$  (不活性ガス中) まで安定な $\beta$ 型の $\text{SiC}$ ウィスカー (以後、 $\beta\text{-SiC}$  (w) と略記) である。その直径は $0.05\text{--}10\mu\text{m}$ 、長さは $5\text{--}10,000\mu\text{m}$ であり<sup>3)</sup>、作製法としては、(1) シリカのCによる還元と炭化、(2) 有機ケイ素化合物の熱分解、(3) ハロゲン化ケイ素と炭化水素との反応、(4) 金属ケイ素の炭化などがある<sup>4)</sup>。

$\text{SiC}$  (w) の中心部には $1\text{--}20\text{nm}$ の空洞が密集している場合があり、これによってWRCの作製中ウィスカーが折損しやすい<sup>5)</sup>。 $\text{SiC}$  (w) の有害性が報告<sup>6)</sup>されており、その取扱いは十分な注意を要するが、平均径が $2\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が10以上ならば危険性が少なくなるとする報告<sup>7)</sup>もある。

## 3 ウィスカー複合セラミックス (WRC) の作製法とその注意点

WRCの作製は、ウィスカー粉末をマトリックス粉末と共に分散媒液中に入れ、機械的攪拌または超音波処理などにより混合し、その後、分散媒液を乾燥・除去した後、緻密化することによって行われる。緻密化法としては、ウィスカー無添加のセラミックスの場合は常圧焼結法またはガス加圧焼結法が一般に用いられるのに対し、WRCの場合は、ウィスカーの存在により緻密化が妨げられることから、主としてホットプレス法が用いられる<sup>8)</sup>。Fig. 1には $\text{SiC}$  (w) /

Table 1. Kinds of whisker and their properties<sup>3)</sup>.

Whisker	Tensile Strength (GPa)	Young's Modulus (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting or softening point(°C)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	450	3.96	2040
Beryllia	13	350	2.85	2570
$\text{B}_4\text{C}$	14	490	2.52	2450
Graphite	19	700	2.00	>3900
$\beta\text{-SiC}$	21	490	3.18	2690
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	14	385	3.18	1900

平成5年6月4日受付 平成5年9月10日受理 (Received on June 4, 1993; Accepted on Sep. 10, 1993) (依頼解説)

\* 東京大学生産技術研究所助手 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

\* 2 東京大学生産技術研究所教授 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

Key words : ceramics ; composite ceramics ; strength ; toughness ; whisker ; alumina ; silicon nitride ; mullite ; carbide ; boride ; silicide.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ WRCホットプレス体の組織例を示す。ニアネットシェイブ焼結体の作製が可能な反応焼結法<sup>9)</sup>や常圧焼結法<sup>10)~19)</sup>なども試みられてはいるが、前者によると、焼結体の相対密度は高々60%にしか達しない<sup>9)</sup>。後者により、約95%密度のものが得られている報告<sup>10)11)15)</sup>もあるが、これらは、ウイスカーの添加量やアスペクト比をいずれも小とし、焼結助剤量をかなり多くしたものである。

ウイスカーをセラミックスの複合強化材として用いようとする場合、(1)複合により性質向上が理論的に期待できる組合せとすることはもちろんであるが、これと共に、(2)ウイスカーの分散を均一とする、(3)作製中にウイスカーの性能が劣化しない条件を選択することが重要である。まず、(1)については、ウイスカーの強度がマトリックスのそれよりも大幅に大であることがまず第一であるが、この他、荷重伝達、クラックの屈曲、引抜き、橋架け、枝分れ、ピン止め、マイクロクラッキング、相変態などの強靱化機構<sup>20)~23)</sup>が発現しうるか否かを考える必要がある。具体的には、所定寸法のウイスカーの下では、ウイスカー(w)とセラミックマトリックス(M)との間の、弾性率(E)の差、界面強度、熱膨張係数( $\alpha$ )の差などを考慮する必要がある。Eについては、荷重伝達効果などが有効に働くためには、 $E_w/E_M$ が2以上であることが望ましいとされる<sup>20)</sup>。界面強度はマトリックスと粒界相(焼結助剤として添加される主として酸化物が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子間に形成する相)との間の化学的結合力と熱膨張係数の差に基づく力学的結合力とによって決まるが、これが大きすぎると界面剥離が全く起こらないことからクラックの屈曲や引抜きによる強靱化機構が作用せず、逆に小さすぎると荷重伝達や橋架けの機構が作用しなくなることから、適度な界面強度により強靱化が達成し得る<sup>24)</sup>と言われる。 $\alpha$ については、作製時の高温から室温まで冷却する際、 $\alpha_M > \alpha_w$ であるならば、界面の垂直方向に対して圧縮力が生じ界面強度が増大するが、 $\alpha_M < \alpha_w$ であるならば張力が発生し界面剥離も起こり得る<sup>24)</sup>。

(2)の均一分散については、ウイスカー作製時に生じた分枝<sup>25)</sup>の存在や付着力によってウイスカー同士が互いに絡み合う傾向があり、団子状の凝集体を形成しやすい。これが焼結体中に残ると、破壊の起源となって、強度低下をひき起こすと共に、ウイスカーの分散が不均一となるため靱性



Fig. 1. Optical micrograph of  $\text{SiC}(w)/\text{Si}_3\text{N}_4$  WRC. White acicular grains are  $\text{SiC}(w)$ . ( $\times 600$ )

も向上しにくい。そこで、通常、ウイスカー+マトリックス粉+分散媒液からなるスラリーに対して、機械的攪拌または超音波処理などによって分散・混合する<sup>4)</sup>。機械的攪拌はヘンシルミキサーやボールミルなどを用いる方法であり、ウイスカーの折損が起こりやすいが、大量処理できる。超音波処理は超音波をスラリーに負荷する方法であり、ウイスカーの折損は起こりにくい<sup>4)</sup>が、大量処理は難しい。

(3)については、WRCは一般にホットプレスにより作製されるため、(イ)ウイスカー自身の熱的安定性、(ロ)マトリックスとの反応の有無、(ハ)ウイスカーの機械的損傷などに注意する必要がある。ホットプレス温度を高く、時間を長くするほど、少量の焼結助剤と低い圧力で緻密化できるが、ウイスカーの劣化(再結晶、分解、相変態、粒状化、マトリックスとの反応など)の可能性が高くなる。逆に、低温、短時間とすると、マトリックスが $\text{Si}_3\text{N}_4$ の場合は、強靱化に必要な $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (等軸粒)から $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (針状粒)への相変態が十分に起こりにくくなる<sup>26)</sup>。 $\text{Si}_3\text{N}_4(w)/\text{Al}_2\text{O}_3$ WRCについては、ホットプレス温度を $1800^\circ\text{C}$ の高温とすると、両者の反応により $\beta$ -サイアロンが生成し $\text{Si}_3\text{N}_4(w)$ は変質する<sup>27)</sup>。 $\text{Fe}$ 不純物は $\text{SiC}(w)$ を劣化し<sup>28)</sup>、 $\text{SiC}(w)$ 表面の酸化量が多いとウイスカー引抜き頻度が減少する<sup>29)</sup>。 $\beta\text{-SiC}(w)$ を $1750\sim 2000^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると、 $\alpha\text{-SiC}$ へ変態すると共に粒状となる<sup>30)</sup>。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ を添加し焼結すると、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が液相へ溶解して、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 上へ析出するため、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ に、凹凸が生じる<sup>31)</sup>。そして、粉末成形圧力やホットプレス圧力が高すぎるとウイスカーが折損しやすい。

後述するように、原料としてウイスカー粉を用いずに、焼結・緻密化時にin-situ的にウイスカーを生成・複合(Chemical mixing)する方法<sup>32)~34)</sup>も検討されている。この方法は、ウイスカーの製造や取扱いが不要、ウイスカーの均一分散が可能、ウイスカーの作製時に必要な添加物<sup>4)</sup>が不要となるなどの長所を持ち、上記の(2)、(3)における問題を解決できる場合もある。しかし、ウイスカーおよびマトリックスの組成の選択やウイスカー量の制御が任意に行えないなどの短所がある。

## 4 各種のウイスカー複合セラミックス

WRCのマトリックス材料としては、ガラスまたはガラスセラミックス、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物などが用いられているが、特に酸化物のアルミナと非酸化物の窒化ケイ素が多く研究されている。ウイスカーとしては既述のように主として $\beta\text{-SiC}(w)$ が用いられているが、最近では、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 、ムライト(w)、 $\text{Al}_2\text{O}_3(w)$ の使用も試みられている。以下、各種のWRCの主として破壊靱性( $K_{IC}$ )と曲げ強さ(FS)などの機械的性質の測定例を

示す。K<sub>IC</sub>とFSのいずれも測定法によって値が大きく異なることから、以下のK<sub>IC</sub>については、測定法<sup>35)36)</sup>がIF (Indentation Fracture) 法, DCB (Double Cantilever Beam) 法, CSF (Controlled Surface Flaw) 法, SENB (Single Edge Notched Beam) 法, SEPB (Single Edged Precracked Beam) 法, CN (Chevron Notch) 法のいずれであるか(測定値の大小関係は、試料の種類に依存するが<sup>3)</sup>, 例えば、SENB>IF>CN>CSF<sup>35)</sup>。SEPBとDCBについては不明)、またFSについては測定法が3点曲げか4点曲げのいずれであるか(3点曲げ>4点曲げ)を必要に応じて明記した。そして、セラミックスの曲げ強さは、超硬合金やサーメットなどの硬質材料<sup>37)~39)</sup>と同様に、破壊の起源となった組織的欠陥の寸法に依存する<sup>40)</sup>が、多くの場合観察されておらず、その解釈には注意が必要である。

4・1 ガラスまたはガラスセラミックスマトリックス

ガラスまたはガラスを結晶化して得られるガラスセラミックス<sup>41)</sup>は、1970年代初期から、高弾性のグラファイト繊維やSiC繊維などの複合により強度・靱性、耐熱性の向上などが試みられてきた<sup>42)43)</sup>が、1980年代中期以来は、量産技術が確立されたβ-SiC(w)も強化材として検討されてきている。ディオプサイド(CaO・MgO・2SiO<sub>2</sub>)、アノーサイト(CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>) およびコーディエライト(2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)に、SiC(w)を添加すると、いずれのマトリックスでも、FS(3点曲げ)は、Fig. 2<sup>44)</sup>に示すように、所定のSiC(w)量で、無添加の場合に比べ約2倍となる。K<sub>IC</sub>(IF法)も同じく約2倍となる。コーディエライトに、形態の異なるSiCすなわちウイスキー、粒子、プレートを30vol%添加したもののK<sub>IC</sub>(IF法)は、無添加の約1.9MPam<sup>1/2</sup>に対しそれぞれ約3.4, 2.6, 2.8MPam<sup>1/2</sup>となり、ウイスキー添加の場合に最大となる。FSも、粒子添加の場合に及ばないものの、170から240MPa(4点曲げ)へ向上する<sup>45)</sup>。SiC(w)/ディオプサイドWRCは、SiC(w)径の増大(0.5→1.1μm)およびSiC(w)へのカーボン被覆によりK<sub>IC</sub>は上昇するが<sup>3)</sup>, FSは、同被覆により減少する<sup>46)</sup>。そして、SiC(w)/コーディエライトWRCのK<sub>IC</sub>はSiC(w)径および被覆によって影響されないが<sup>3)</sup>, FSは、SiC(w)径の増大により減少し、被覆による強度変化は見られない<sup>46)</sup>。

SiO<sub>2</sub>ガラスマトリックスのK<sub>IC</sub>(IF法)は、SiO<sub>2</sub>酸化被膜を形成処理したβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)の添加により、モノリスの約2倍の約1.4MPam<sup>1/2</sup>へ向上するが<sup>3)</sup>, 被膜形成処理しない

β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)の添加では若干低下する<sup>47)</sup>。この他、α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)/ホウケイ酸塩ガラスWRCは、ガラス・モノリスと異なり、約187℃付近で、クリストバライトの生成に基づき、熱膨張係数が急激に増大する<sup>48)</sup>。

Table 2<sup>49)</sup>に示すようなSiC(w)/SiO<sub>2</sub>WRCが<sup>3)</sup>, フランスのDesmarquest社により、自動車のエキゾースト・マニフールドのライナ材として開発されている。

4・2 酸化物マトリックス

4・2・1 アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

SiC(w)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WRCは、1984年のBecherらの研究<sup>50)</sup>以来、現在に至るまで活発な研究が行われてきている。Fig. 3<sup>51)</sup>に示すように、SiC(w)の複合によりK<sub>IC</sub>(IFとCN法)は約4から約8MPam<sup>1/2</sup>へ、FS(3点曲げ)は450から700MPaへといずれも大幅に向上する。高温クリープ特性はSiC(w)添加により大きく改善<sup>52)</sup>され、耐熱衝撃性も著しく向上する(FSが変化しない急冷温度差; 127℃→627℃)<sup>53)</sup>。ただし、空気中では1300℃以上でSiC(w)が酸化する<sup>54)</sup>。常圧焼結法についても検討<sup>12)~17)</sup>されており、ミル粉碎によってアスペクト比を減少させると、10vol%以下では95%以上の相対密度となり、10vol%SiC(w)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>常圧焼結体については、FS(4点曲げ)は330MPaと低いが<sup>3)</sup>, 6-7MPam<sup>1/2</sup>の高いK<sub>IC</sub>(DCB法)が得られる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30vol%ガラスは、15-20vol%のSiC(w)添加によりK<sub>IC</sub>(SENB法)は約22-41%、FS(3点曲げ)は約96-62%向上する<sup>55)</sup>。

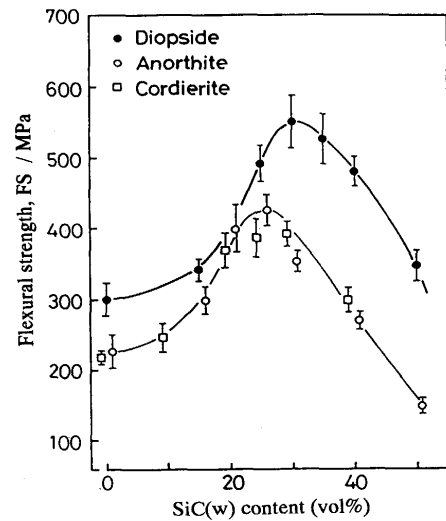


Fig. 2. Room temperature flexural strength(FS;3 point bending test) of SiC(w)/glass whisker reinforced composite ceramics(WRC) as a function of SiC(w) content<sup>44)</sup>.

Table 2. Characteristics of SiC(w)/SiO<sub>2</sub> WRC which was developed by French company for the liner of exhaust manifold of automobile<sup>49)</sup>.

	M.P. (°C)	Maximum usable temp. (°C)	Relative density (%)	FS(MPa)		Fracture toughness (MPam <sup>1/2</sup> )	Weibull modulus	Resistance to thermal shock
				20°C	800°C			
SiO <sub>2</sub>	1710	1200	92	75	90	0.6	10	excellent
SiC(w)/SiO <sub>2</sub>	1710	1200	90	75	90	1.4	15	excellent

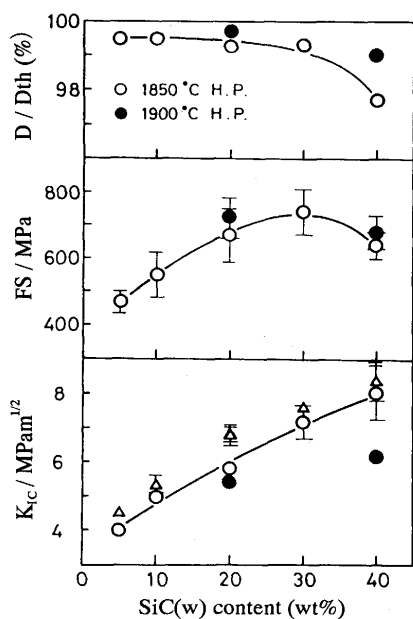


Fig. 3. Relative density(D/Dth), FS(3 point bending test) and fracture toughness( $K_{Ic}$ ) of SiC(w)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> WRC as a function of SiC(w) content. WRC were hot-pressed at 1850°C and 1900°C. ○ and ● in  $K_{Ic}$  data denote values measured by IF method, and △ denotes values by CN method<sup>51)</sup>.

SiC(w)の代わりにβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)を添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WRC<sup>56)</sup>の $K_{Ic}$ (IF法)は、最大4.7MPam<sup>1/2</sup>、FS(3点曲げ)は610MPaとなり、1100-1300°Cでの高温FSは室温FSの70%の値を示す。しかし、これらのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)の添加効果はSiC(w)添加効果には及ばない。SiC(w)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WRCにさらに4 wt%のTiC粒子を分散させることにより、 $K_{Ic}$ (IF法)は6.5から7.5MPam<sup>1/2</sup>へ、室温のFS(3点曲げ)は700から1200MPaへ上昇し、高温FSも、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単体に比べ約2倍となる<sup>57)</sup>。

現在、SiC(w)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WRCは、Ni基超合金の切削工具材料として用いられており、Fig. 4<sup>58)</sup>に示すように、工具寿命は、現用の超硬合金工具に比べはるかに長く、サイアロン工具と比べても高切削速度域では工具寿命が約2~5倍となるなどのメリットがある<sup>58)59)</sup>。ただし、1045と4340鋼などの鉄鋼材料の切削では、サイアロンより性能が劣る<sup>58)59)</sup>。

#### 4.2.2 ムライト (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>)

ムライトは、(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>などに比べ、低い熱膨張係数(それぞれ5 × 10<sup>-6</sup>, 8 × 10<sup>-6</sup>, 10 × 10<sup>-6</sup>/K)を持っており、相対的に耐熱衝撃性が優れ、また、高温まで強度の低下が少ない、(2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やSiCに比べ安価、(3) 大気中で酸化しない、などの長所を持っている<sup>60)61)</sup>。そこで、高温構造用材料として注目されているが、室温での $K_{Ic}$ は、約2-3 MPam<sup>1/2</sup>と低い。そこで、SiC(w)などの添加による強靱化が試みられている。Table 3に従来の結果<sup>18)60)~66)</sup>をまとめたものを示す。例えば、SiC(w)添加により、 $K_{Ic}$ (IF法)は2.5MPam<sup>1/2</sup>から最大3.6MPam<sup>1/2</sup>へと向上し、FS(3点曲げ)は単体の190MPaから最大390MPaへ向上する<sup>60)</sup>。20

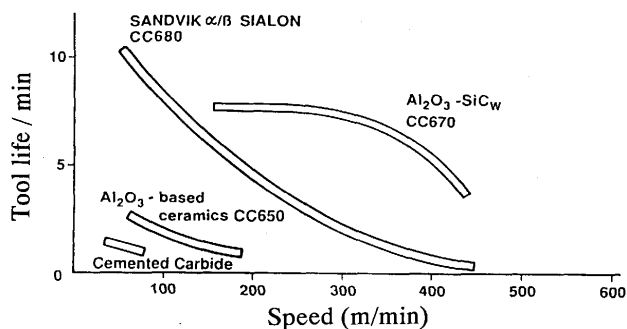


Fig. 4. Comparison of the machining performance of various tool materials in cutting Inconel 718 Ni-alloy(Feed, 0.2mm/rev.; depth of cut, 2mm)<sup>58)</sup>. SiC(w) content is 25wt%.

vol%の添加により、 $K_{Ic}$ (DCB法)が2.3MPam<sup>1/2</sup>から4.7 MPam<sup>1/2</sup>へ向上したとずる報告もある<sup>62)</sup>。

ZrO<sub>2</sub>粒子を分散(5 vol%)させたムライトに、SiC(w)を添加すると、5.6MPam<sup>1/2</sup>の $K_{Ic}$ (DCB法)が得られる<sup>62)</sup>。Fig. 5<sup>63)</sup>に示すように、ムライトの800°Cでの $K_{Ic}$ (DCB法)は、SiC(w)の添加により2.4倍の値へ向上するが、SiC(w)の他にさらに単斜晶ZrO<sub>2</sub>を添加することにより約3.1倍、正方晶ZrO<sub>2</sub>へ相変態させることにより約5.1倍の値へ向上する。これらは、ウィスカーの強靱化機構の他に、それぞれマイクロクラッキングと相変態の強靱化機構が加わる(Multiple toughening)ことによる。アルコキッド法を用いて作製された高純度のムライトおよびムライト-ZrO<sub>2</sub>については、SiC(w)添加により $K_{Ic}$ と室温FSは、いずれも上昇する<sup>64)65)</sup>、高温FS(1300°C)は低下する<sup>61)</sup>。SiC(w)添加によりムライトは粒成長が抑制され<sup>61)</sup>微粒となることから、 $K_{Ic}$ やFSに対してはこの影響もあると考えられる。

SiC(w)の代わりにβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)をムライトに添加(10 vol%)すると、 $K_{Ic}$ (SEPB法)は1.3MPam<sup>1/2</sup>から3.4 MPam<sup>1/2</sup>へ、FS(3点曲げ)は540MPaから630MPaへ上昇する<sup>66)</sup>。同じムライトのウィスカーを添加すると、 $K_{Ic}$ は

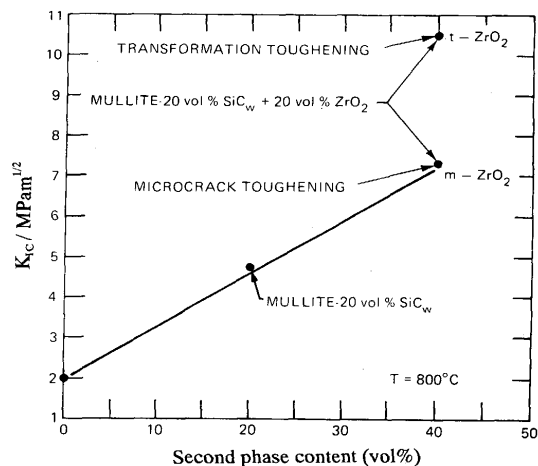


Fig. 5. Effect of addition of 20vol% monoclinic ZrO<sub>2</sub> on the  $K_{Ic}$ (DCB method) of 20vol% SiC(w)/mullite WRC. Tetragonal ZrO<sub>2</sub> was obtained by heating samples to 1130°C<sup>63)</sup>.

1.3から2.6MPam<sup>1/2</sup>へ上昇する (Self toughening) もの、FSは540MPaから450MPaへ低下したとする報告がある<sup>66)</sup>。すなわち、ムライト(w)の添加効果はSiC(w)やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)のそれに比べて劣るようである。しかし、ムライト-25vol% 正方晶ZrO<sub>2</sub>多結晶 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加のTZP, 後述) のK<sub>IC</sub>は4.0 MPam<sup>1/2</sup>であるが、ムライト(w)の添加により5.1MPam<sup>1/2</sup>の高い値へ向上したとする報告<sup>67)</sup>もある。機械的性質以外の特性としては、SiC(w)/ムライトWRCの熱伝導度<sup>68)</sup>、酸化<sup>69)70)</sup>などが調べられている。

4.2.3 ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>)

ZrO<sub>2</sub><sup>71)</sup>は正方晶→単斜晶への相変態に伴って約4.6%体積膨張し、焼結後の冷却過程で破壊してしまうため、WRCのマトリックス材となりうるのは、CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを7-10%ほど固溶させ、すべての温度範囲で立方晶とした安定化ZrO<sub>2</sub>(FSZ)、少量のMgOやCaOを添加し、立方晶と準安定な正方晶の2相とした部分安定化ZrO<sub>2</sub>(PSZ)、およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCeOを添加して結晶粒を0.3μm以下とし、準安定状態の正方晶のみとした正方晶ZrO<sub>2</sub>多結晶 (TZP) の3種であるが、TZPが主として用いられている。

SiC(w)/TZP (3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有) WRC中のSiC(w)は、1450°C, 0.6ksのホットプレス中には安定であるが、大気中加熱 (1030°C × 432ks) により酸化し、これに伴ってガラスが生成すると共に、正方晶の単斜晶への相変態に基づいて微視亀裂が生じる<sup>72)</sup>。Fig. 6<sup>72)</sup>に示すようにSiC(w)量と共にK<sub>IC</sub>(IF法)は1.6倍ほど上昇し、FS(4点曲げ)は逆にかなり減少するが、Fig. 7<sup>72)</sup>に示すように高温FS (1000°C)

は、モノリスに比べ約4倍となる。他報文<sup>73)</sup>では、K<sub>IC</sub>と室温FSについては同様の結果が得られているが、高温FSの向上は認められていない。炭素含有雰囲気中で焼結したSiC(w)/TZPは空気中での加熱により、約800°C<sup>73)</sup>~900°C<sup>72)</sup>付近から膨張が起こる。これは、焼結体の酸素量が化学量論値以下となっていることから、加熱中に化学量論値に近づくためと考えられている。SiC(w)の添加により、電導体となる (SiCの電気抵抗は1.1-2.0 × 10<sup>2</sup>Ω · cm, TZPは10<sup>10</sup>Ω · cm以上<sup>74)</sup>) ことから、放電加工が可能となる<sup>73)</sup>。

TZPにα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(w)を添加すると<sup>75)</sup>、K<sub>IC</sub>(IF法)は3.9MPam<sup>1/2</sup>から5.5MPam<sup>1/2</sup>へ約1.4倍ほど向上し、室温FS(3点曲げ)は約940MPaから最大1180MPaまで約1.3倍向上する。しかし、1000°C~1100°CでのFSについては、添加効果は認められなくなり、ほぼ同じ300MPaとなる。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(w)添加効果は、SiC(w)添加効果に比べてK<sub>IC</sub>と高温FSについては小さいが、室温FSについては大きい<sup>75)</sup>。

5 vol% SiC(w)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>WRCは、Ar-33%CO雰囲気中、1550°C × 3.6ksの常圧焼結により、相対密度が約97%となる<sup>19)</sup>。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加TZPにムライト(w)を15vol%添加すると、K<sub>IC</sub>が約50%向上する<sup>76)</sup>。ジルコン(ZrSiO<sub>4</sub>)にSiC(w)(20vol%)とSiCフィラメント(φ:142μm, 25vol%)を同時添加した複合体(Hybrid composite)のK<sub>IC</sub>およびFSは、ジルコン単体およびSiC(w)/ジルコンWRCに比べて優れる<sup>77)</sup>。

4.3 炭化物マトリックス

炭化物は一般に高融点、高硬度であり、電気抵抗が低い

Table 3. Sintering conditions and mechanical properties of whisker/mullite WRC.

Whisker type	Dia. (μm)	Content (wt/vol%)	Additive	Sintering condition (Temp., °C)	Flexural strength(MPa) (M*→C**)	Size of fracture source (M→C)(μm)	Fracture toughness (MPam <sup>1/2</sup> ) (M→C)	Year	Ref.
β-SiC(w)	0.6	15wt%	—	HP <sup>#</sup> (1700,1hr)	↑ (186→298) 3 <sup>#</sup>	?	?	1985	60)
	"	30wt%		"	↑ (186→386)		?		
	"	40wt%		"	↑ (186→249)		?		
β-SiC(w)	0.1~0.5	30wt%	5vol%ZrO <sub>2</sub>	HP(1600,1hr)	↑ (201→329)	?	↑ (2.45→3.6)	1986	62)
	"	30wt%		"	↑ (201→337)		↑ (2.45→?)		
β-SiC(w)	0.4	20vol% 20vol%	—	HP(1500~1850)	?	?	↑ (2.3→4.7)DCB <sup>+</sup> ↑ ("→5.6)	1987	63)
β-SiC(w)	?	20vol% 20vol% 20vol%	—	HP(1450,1hr)	?	?	↑ (2.0→4.5)800°C ↑ ("→7.3)DCB ↑ ("→10.5)	1988	64)
α-SiC(w)	?	30wt% 30wt% 30wt%	(Stabilizer) 1.5wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.2wt%MgO	HP(?)	↑ {(140-330)→ (350-530)} 4 <sup>#</sup> ↑ (410→696) ↑ (470→610)	?	↑ (2.3→4.7)IF ↑ (4.0→6.2) ↑ (3.8→5.3)	1989	61)
β-SiC(w)	0.05-1.5	10-40vol%	—	HP(1500, 1550, 1.5hr)	↑ (450→600)3 (20vol%SiC(w))	?	↑ (2.1→2.7)CN <sup>+</sup> (20vol%SiC(w))	1989	18)
α-SiC(w) β-SiC(w)	0.3 0.05-0.2	10vol% 10vol%	—	Pressureless Sintered (1730, 3hr)	↑ (191→247)3 ↑ ("→261)	?	↑ (1.8→2.7)CN ↑ ("→2.3)	1991	65)
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (w)	1.0	10-50vol%	—	HP(1500-1650, 0.5hr)	↑ (350→630)3 (40vol%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	?	↑ (1.6→4.1)IF (40vol%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (w))	1991	66)
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (w) mullite(w)	0.4 0.5	10vol% 10vol%	—	HP(1500,1hr)	↑ (540→630)3 ↓ ("→430)	?	↑ (1.3→3.4)SEPB <sup>+</sup> ↑ ("→2.6)		

<sup>m</sup>monoclinic ZrO<sub>2</sub>, <sup>t</sup>tetragonal ZrO<sub>2</sub>, \*monolith, \*\*ceramic composite, <sup>#</sup>3 or 4 point bending test, <sup>##</sup>hot-pressing, <sup>+</sup>IF, DCB, CN and SEPB mean the indentation fracture, double cantilever beam, chevron notched and single edged precracked beam method, respectively.

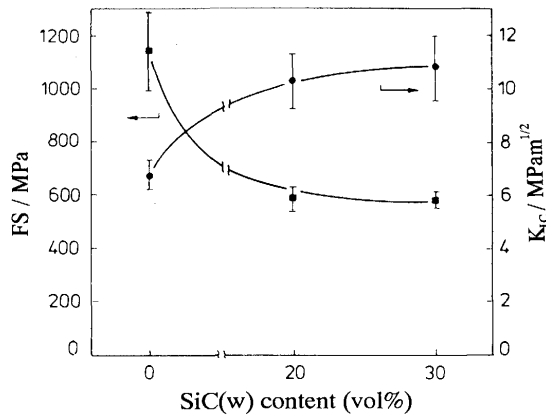


Fig. 6. FS(4 point bending test) and  $K_{Ic}$ (IF method) of SiC(w)/TZP WRC as a function of SiC(w) content<sup>72)</sup>.

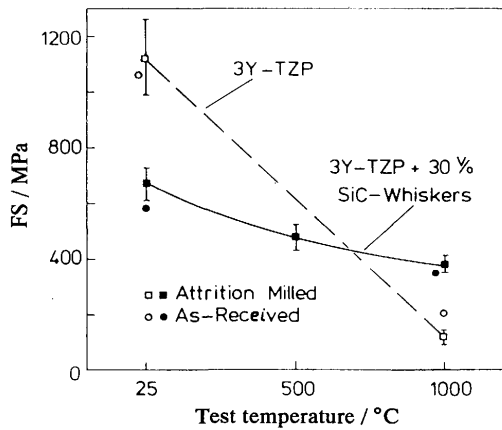


Fig. 7. Room and high temperature FS(4 point bending test) of TZP with and without SiC whisker reinforcement<sup>72)</sup>.

などの特徴を持っているが、この系についてウィスカーを添加した報告は少なく、マトリックスとしてもSiC、TiCおよびNbCに限られている。

SiC(w)/SiC WRCの常圧焼結特性については、例えば、相対密度が90%以上の焼結体が得られるSiC(w)量は、平均長さが8.2~11 $\mu$ mの場合、10vol%までである<sup>78)</sup>。SiC(w)量と共に同焼結体の $K_{Ic}$ (IF法)は上昇し、例えばSiC(w)長さが11 $\mu$ mの場合、3.0から6.0MPam<sup>1/2</sup>へ向上するが、FS(3点曲げ)は低下する。

TiCについては、Fig. 8<sup>79)</sup>に示すように10vol%のSiC(w)添加により、 $K_{Ic}$ (SENB法)は約3.8から6.0MPam<sup>1/2</sup>へ、FS(3点曲げ)は約550から690MPaへと上昇する。NbC<sup>80)</sup>についても、SiC(w)添加により、 $K_{Ic}$ は4.7から5.7MPam<sup>1/2</sup>へ、FSは530から880MPaへ向上する。その高靱化機構は、クラックのピン止めや分岐、屈曲効果によるとされているが<sup>79)80)</sup>、実際には、ムライトの場合<sup>61)</sup>と同様、SiC(w)添加による粗粒→微粒への組織変化(30vol%の添加の場合、TiCの平均粒径は、5から2 $\mu$ m<sup>79)</sup>へ、NbCのそれは7から3 $\mu$ m<sup>80)</sup>へと減少)もかなり寄与していると思われる。

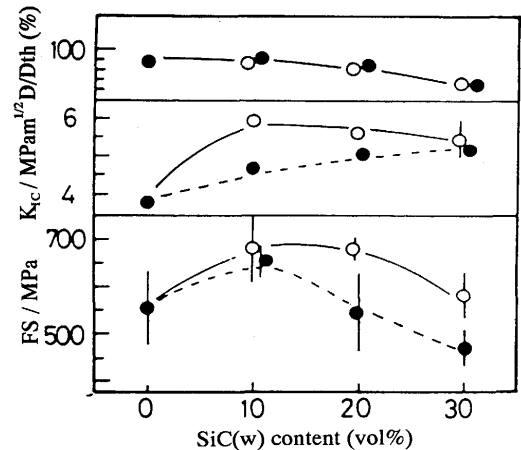


Fig. 8. D/Dth, FS(3 point bending test) and  $K_{Ic}$ (SENB method) of SiC(w)/TiC WRC as a function of SiC(w) content. Hot-pressed at 1900°C for 1.5h(○) and at 1850°C for 1h(●)<sup>79)</sup>.

#### 4・4 窒化物マトリックス

窒化物モノリスについては、 $Si_3N_4$ に関する研究が最も多く、次世代の高温構造材料として1950年代から注目されているが、SiC(w)添加効果の研究は約10年前から始められている<sup>8)</sup>。その初期においては、WRCの作製法や $K_{Ic}$ の評価法などの研究が活発になされ<sup>8)81)82)</sup>、最近では、高靱化の機構の究明、微構造制御などが行われている<sup>83)</sup>。Table 4には、関連報文<sup>8)81)82)84)~91)</sup>におけるSiC(w)/ $Si_3N_4$ WRCの $K_{Ic}$ とFSなどをまとめて示すが、いずれも、SiC(w)添加によって上昇する場合や減少する場合などがあってその効果が報文ごとに大きく異なることが注目される。これらの相違が生じる原因は、各報文とも(1)焼結助剤または粒界相の種類や量、(2)マトリックスの $Si_3N_4$ 粒の形状、寸法、(3)破壊の起源の寸法などが一般に記述されておらず、不明である。著者らは、これら(1)-(3)を考慮した一連の研究<sup>92)~97)</sup>を行い、例えば、Fig. 9<sup>96)</sup>に示すように、SiC(w)面内無秩序試料( $W_R$ )と一方向配向試料( $W_L$ )のいずれについても高い $K_{Ic}$ (CSF法)およびFS(3点曲げ)を有するものを得ている。しかし、現在の所、SiC(w)を添加させることにより、強度かつ靱性を共に向上させるという真の意味での強靱化は、達成されていないと言える。

SiC(w)の代わりに、最近では、 $\beta$ - $Si_3N_4$ (w)の添加<sup>31)98)~100)</sup>(Self toughening)も試みられている。SiC(w)添加の場合と同様に、 $K_{Ic}$ は上昇するが、FSは低下することもあり、またFSの面ではSiC(w)添加の場合に比べて劣る。

ガス加圧焼結法(10気圧下)によって高密度のものを得るには、焼結助剤として $Y_2O_3 + La_2O_3$ を用いた場合、SiC(w)の添加量が10, 20wt%では、それぞれ20, 30mol%の助剤量が必要となる<sup>10)</sup>。室温と高温(1200°C)でのFSは10wt%添加でそれぞれ600, 540MPaを示す。SiC(w)の長軸を一方向配向させるとWRCの緻密化促進に効果があり、SiC(w)添加限界量を増やすことが可能である<sup>101)</sup>。

Table 4. Sintering conditions and mechanical properties of SiC(w)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> WRC.

Diameter of SiC(w)	Content of SiC(w)	Sintering aids	Method of sintering (Temp., °C)	FS*** (MPa) <sup>±</sup> (M <sup>±±</sup> →C <sup>±±±</sup> )	Size of fracture source (μm) (M→C)	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> ) <sup>±</sup> (M→C)	Year	Ref.
1.0	10-30wt%	5wt%MgO	HP* (1700-1800)	↓ (860→650) 3 <sup>#</sup>	?	↓ (6.0→4.8) CSF <sup>#</sup>	1982	(8)
0.5	10-50wt%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0-20mol%)	HP(1800)	(610→620) 3	?	?	1984	(81)
3~10	10-40vol%	5vol%MgO	HP(1600) HP(1750-1850)	↓ (400→360) 4 <sup>#</sup> ↓ (670→530)	? (?→150-250)	↑ (5.3→6.9) CN <sup>#</sup> ↑ (7.2→10.0)	1986	(82)
0.53	10-30vol%	6wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.5wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HP(1800)	↓ (770→730) 4	?	↑ (4.6→5.0) CSF	1987	(84)
0.5	10vol%	5wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5wt%MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HP** (1600)	? (720→?) 4	?	↑ (7.3→9.0) CN	1987	(85)
0.1~ 0.5	10-20vol%	6wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nitridation+ HIP(1700)	↓ (900→550) 4	?	↓ (6.0→5.0) IF <sup>#</sup>	1987	(86)
1.0	10-20wt%	3wt%MgO	HP(1720-1750)	↑ (370→500) 4	? (?→50-120)	↑ (4.0→7.0) IF	1988	(87)
0.5 1.35 1.85	10-30vol% 10-30vol% 10-40vol%	10wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HP(1973-2173)	↑ (760→810) 3 ( " →860) ( " →840)	?	↑ (5.3→6.7) IF ( " →7.1) ( " →7.3)	1989	(88)
0.6	20vol%	10wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HP(1700-1800)	↑ (610→750) 4	?	↑ (4.7→6.1) IF	1989	(89)
0.5	10-30vol%	no addition	HIP(2000)	↓ (550→500) 4	?	↑ (3.0→4.2) IF	1990	(90)
0.6	10-30vol%	6wt%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HP(1850)	↓ (700→560) 4	?	↑ (5.0→7.5) CSF	1990	(91)

\*measured at 20(wt or vol)% SiC(w), \*\*monolith, \*\*\*ceramic composite, \*hot-pressing, \*\*hot isostatic pressing, \*\*\*FS means flexural strength, #3 or 4 means the 3 or 4 point bending test, #CSF, CN and IF means the controlled surface flaw, chevron notched and indentation fracture method.

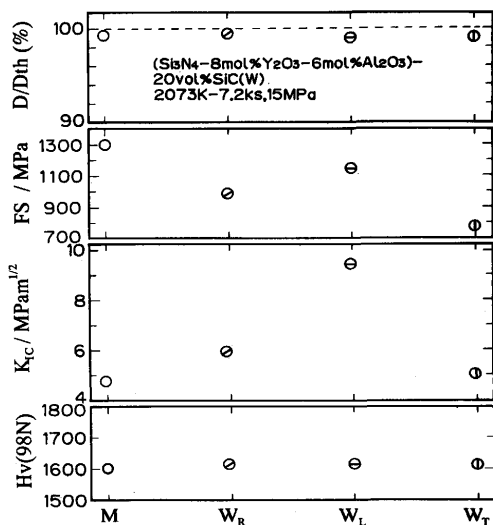


Fig. 9. D/Dth, FS(3 point bending test), K<sub>IC</sub>(CSF method) and Vickers' hardness(Hv) of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith(M) and three kinds of SiC(w)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> WRC(W<sub>R</sub>, W<sub>L</sub>, W<sub>T</sub>). W<sub>R</sub> denotes WRC in which the longer axes of SiC(w) are aligned parallel to the tensile surface of specimen or the hot-pressed plane, but randomly to the specimen axis. W<sub>L</sub> and W<sub>T</sub> denotes WRC in which the longer axes of SiC(w) are aligned longitudinally and transversely to the specimen axis, respectively<sup>96)</sup>.

最近, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とグラファイトとの反応によりSiCが生成することに着目し, Ar雰囲気中でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+グラファイト(モル比; 1:1)と混合粉末成形体を1450°C-1650°Cの温度で, 加熱することにより, ϕ (0.2-0.8) μm×L (5-40) μmのSiC(w)をin-situ的に生成させる(chemical mixing process)

ことにより SiC(w)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>WRCを得たとする報告<sup>32)102)</sup>もある。

K<sub>IC</sub>, FSなどの機械的性質以外の特性である, 硬度, 耐摩耗性, 熱伝導率, 電気伝導度, 耐エロージョン性などはSiCの特性を反映し, 一般に複合則に従って上昇する<sup>103)104)</sup>。また, 摩擦係数は下がる<sup>104)</sup>。SiC(w)の添加により, 放電加工が可能となる<sup>105)</sup>。このように, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>にSiC(w)を複合させることにより, K<sub>IC</sub>や高温強度ばかりでなく, 耐エロージョン性, 耐摩耗性が向上することは, エンジン部材などの苛酷な環境下で使用する場合の大きな利点となる。

なお, SiC(w)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>WRCは, 石炭ガス化用セラミックスタービン, ディーゼルエンジン用の部品として試みられている<sup>106)107)</sup>。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の以外のマトリックスについては, α/β-サイアロン<sup>108)</sup>に20vol%のSiC(w)を添加することにより, K<sub>IC</sub>および室温FSは向上し, 1350°CでのFS(4点曲げ)は約395→523MPaへ向上する。その他, 酸窒化ケイ素(Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)についての報告があり, 10vol%のSiC(w)を添加することにより, K<sub>IC</sub>(IF法)とFS(3点曲げ)はそれぞれ3.0から5.7MPam<sup>1/2</sup>へ, 400から700MPaへ向上する<sup>109)</sup>。

#### 4・5 ホウ化物マトリックス

この系についての報文は少ない。TiB<sub>2</sub>マトリックスにSiC(w)を添加(10-30vol%)すると, K<sub>IC</sub>(SENB法)とFS(3点曲げ)はそれぞれ4.8から7.0MPam<sup>1/2</sup>へ, 450から550MPaへ向上する<sup>79)</sup>。ただし, 既述のSiC(w)/ムライトWRC<sup>61)</sup>, SiC(w)/炭化物系WRCなどの場合<sup>79)80)</sup>と同様に, SiC(w)添加によりTiB<sub>2</sub>の粒成長が抑制されており(4.5→3.0μm<sup>79)</sup>, この効果もあると思われる。

## 4・6 ケイ化物マトリックス

中でも $\text{MoSi}_2$ は高融点(2030°C)であり、高温耐酸化性に優れ、900-1000°Cの温度範囲で脆性→延性遷移を有することから、上記のSiCならびに金属間化合物( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ など)と共に次世代のジェットエンジン材料などとして期待されている。しかし、室温ではやはり脆いため、SiC(w)を添加したWRCの研究<sup>110)~114)</sup>が1985年<sup>110)</sup>から行われている。20vol%のSiC(w)添加により $K_{IC}$ (CN法)は5.3から8.2MPa $m^{1/2}$ へ上昇し、FS(4点)は150から310MPaへ上昇する<sup>110)</sup>。 $\text{MoSi}_2$ に $\text{WSi}_2$ を固溶硬化させた $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (50/50mol%)にSiC(w)を20vol%添加したものは、1200, 1500°Cでの降伏応力<sup>3)</sup>、それぞれ単体の4倍(600MPa), 8倍(63MPa)以上となる<sup>113)</sup>。その他、約20vol%のSiC(w)添加により、高温(1200°C)での塑性変形および粒界すべりが<sup>3)</sup>抑えられ、耐クリープ特性が向上する<sup>114)</sup>。

## 5 ウィスカー複合セラミックスの課題

ウィスカー複合の最大の目的は、既述のように、セラミックスの脆さを克服し、信頼性を高めることにある。そのためには、ウィスカーによる強靱化の機構が究明されると共に、プロセスの改良により、ウィスカー添加効果を最大に発揮させることが必要である。しかし、現在のところ、その機構は必ずしも明らかとなっていないようである。例えば、FSについては、破壊の起源を考慮した解析が必要であろう。本複合セラミックスが高温構造用材料として幅広く用いられるには、 $K_{IC}$ やFSなどの機械的性質の他、耐酸化性、疲労強度、クリープ強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性などの諸特性についても詳細な検討が必要であるが、それらの点についての研究もまだ不十分と言えよう。そして、用いたウィスカーの種類(メーカー、不純物、形状、直径など)、焼結助剤の種類や量、製造条件、性質( $K_{IC}$ , FS)の評価法などが研究者によって異なっており、また同一評価法でも試験手順、試片寸法、試験条件などが異なる場合が多いことなどから、データの相互比較が困難である。セラミックスに適した部品設計技術の確立も必要である。ニアネットシェイプのものが作製できる経済的方法(例えば、射出成形→常圧焼結→HIP)の開発も必要である。そして、ウィスカーは、現状では高価(例えば、SiC(w)の場合、約65-110千円/kg、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)は約70-100千円/kg)<sup>115)</sup>であることから、今後、安価とする必要がある。

要するに、よりいっそうの強靱化の達成、設計技術と複雑形状部品の成形技術の確立、大幅な価格低減などがなされることによって、はじめて本複合セラミックスの用途は拡大すると期待される。

## 文 献

- 1) C.Herring and J.K.Galt : Phys. Rev., **85** (1952), p.1060
- 2) H.W.Rauch, Jr., W.H.Sutton and L.R.McCreight : Refractory Materials, ed. by J.L.Margrave, Vol.3, (1968), p.3 [Academic press]
- 3) A.R.Bunsell : Ceramic-Matrix Composite, ed. by R. Warren, (1992), p.32 [Blackie Press]
- 4) 宗宮重行, 猪股吉三 : 炭化珪素セラミックス, (1988), p.297 [内田老鶴園]
- 5) S.R.Nutt : J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984), p.428
- 6) J.D.Birchall, D.R.Stanley, M.J.Mockford, G.H.Pigott and P.J.Pinto : J. Mater. Sci. Lett., **7** (1988), p.350
- 7) J.A.Black : Adv. Mater. Proc., **133** (1988) 3, p.51
- 8) 玉利信幸, 小倉透, 木下実, 樋端保夫 : 大阪工業技術試験所季報, **33** (1982), p.129
- 9) W.S.Cho and K.Hayashi : unpublished work, (1988)
- 10) 玉利信幸, 近藤功, 袖岡賢, 上野和夫, 樋端保夫 : 窯業協会誌, **94** (1986), p.1177
- 11) T.Kinoshita, M.Ueki and H.Kubo : Brittle Matrix Composite, ed. by A.M.Brandt et al., **2** (1989), p.270 [Elsevier Applied Science]
- 12) T.N.Tiegs and P.F.Becher : Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987), p.339
- 13) S.J.Barclay, J.R.Fox and H.K.Bowen : J. Mater. Sci., **22** (1987), p.4403
- 14) M.D.Sacks, H.W.Lee and O.E.Rojas : J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), p.370
- 15) T.N.Tiegs and D.M.Dillard : J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.1440
- 16) W.J.Tseng and P.D.Funkenbusch : J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992), p.1171
- 17) T.T.Meak, R.D.Blake and J.J.Petrovic : Ceram. Eng. Sci. Proc., **8** (1987), p.861
- 18) M.I.Osendi, B.A.Bender and D.L.Lii : J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.1049
- 19) 光井彰, 加藤昭夫 : 窯業協会誌, **95** (1987), p.1040
- 20) R.W.Rice : Ceram. Eng. Sci. Proc., **2** (1981), p.661
- 21) K.T.Faber and A.G.Evans : Acta Metall., **31** (1983), p.565
- 22) A.G.Evans, M.Ruhle, B.J.Dalgleshi and M.D.Thouless : Mat. Res. Symp. Proc., **78** (1987), p.259
- 23) 志波光晴, 岸輝雄 : 日本金属学会会報, **27** (1988), p.644
- 24) 井上茂男, 内山哲夫, 新原皓一 : セラミックス, **21** (1986), p.621
- 25) Y.C.Zhou, X.Chang, J.Zhou and F.Xia : J. Mater. Sci., **26** (1991), p.3914
- 26) 趙源丞, 林宏爾 : 日本セラミックス協会学術論文誌, **100** (1992), p.936
- 27) 近藤功, 朝比奈正通, 玉利信幸 : 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p.1424
- 28) S.A.Bradley, K.R.Karasek, M.R.Martin, H.C.Yeh and J.L.Schienze : J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.628
- 29) P.F.Becher, C.H.Hsueh, P.Angelini and T.N.Tige : J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), p.1050
- 30) Y.C.Zhou and F.Xia : J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.447
- 31) 趙源丞, 林宏爾 : 日本金属学会講演概要集, 第106回春期大会, (1990), p.427
- 32) S.Yamada, S.Kimura, E.Yasuda, Y.Tanabe and Y.Asami : J. Mater. Res., **3** (1988), p.538
- 33) 森利之, 荒川敏彦, 樋口慎次 : 日本セラミックス協会学術誌, **96** (1988), p.744
- 34) R.Ruh, K.S.Mazdiyasi and M.G.Mendiratta : J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), p.503
- 35) 西川友三 : 京都工芸繊維大学 : 日本セラミックス協会, 破壊靱性測定法標準化部会提出資料1989年2月
- 36) W.L.Fourney and T.Kobayashi : ASTM STP 678, ed. by S.W.Freiman, (1979), p.47 [American Society for Testing and Materials]
- 37) 鈴木寿, 林宏爾 : 日本金属学会誌, **38** (1974), p.1013
- 38) H.Suzuki and K.Hayashi : Planseeberichte für Pulvermetallurgie, **23** (1975), p.24



- 39) 林 宏爾：粉体および粉末冶金, **23** (1976), p.1
- 40) 林 宏爾, 小野村義弘：粉体および粉末冶金, **32** (1985), p.282
- 41) P.W.McMillan: Glass Ceramics, 2<sup>nd</sup> edition, London · New York · San Francisco, (1979) [Academic press]
- 42) D.C.Philips, R.A.J.Sambell and D.H.Bowen: J. Mater. Sci., **7** (1972), p.1454
- 43) K.M.Prewo and J.J.Brennan: J.Mater. Sci., **15** (1980), p.463
- 44) 芦塚正博, 相本美徳, 渡辺雅彦: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p.795
- 45) I.Wadsworth and R.Stevens: J. Mater. Sci., **26** (1991), p.6808
- 46) 芦塚正博, 上吉川誠: 日本セラミックス協会学術論文誌, **100** (1992), p.541
- 47) M.Yoshimura, T.Noma, N.Ogasawara and S.Somiya: J. Mater. Sci. Lett., **9** (1990), p.53
- 48) Y.Kagawa, Y.Kogo and H.Hatta: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.1092
- 49) 山田恵彦: セラミックス, **24** (1989), p.300
- 50) P.F.Becher and G.C.Wei: J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984), p.C-267
- 51) S.Lio, M.Watanabe, M.Matsubara and Y.Matsuo: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.1880
- 52) A.H.Ghokshi and J.R.Porter: J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985), p.C-144
- 53) T.N.Tiegies and P.F.Becher: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), p.C-109
- 54) A.C.Solomah, W.Reichert, V.Randinella, L.Esposito and E.Toscano: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.740
- 55) R.Chaim, L.Baum and D.G.Brandon: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.1636
- 56) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎: 日本セラミックス協会学術論文誌, **99** (1991), p.370
- 57) 金丸守賀, 立野常男, 日下貞司: 日本セラミックス協会学術論文誌, **100** (1992), p.408
- 58) J.Homeny: Ceramic-Matrix Composite, ed. by R. Warren, (1992), p.266 [Blackie Press]
- 59) E.R.Billman, P.K.Mehrotra, A.F.Shuster and C.W.Beeghly: Am. Ceram. Soc. Bull., **67** (1988), p.1016
- 60) S.C.Samanta and S.Musikant: Ceram. Eng. Sci. Rroc., **6** (1985), p.663
- 61) 熊沢 猛, 太田滋俊, 田端英世, 神崎修三: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p.895
- 62) P.F.Becher, T.N.Tiegies, J.C.Ogle and W.H.Warwick: Fracture Mechanics of Ceramics, ed. by R. C. Bradt *et al.*, vol 7, (1986), p.61 [Plenum Press]
- 63) P.F.Becher and T.N.Tiegies: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), p.651
- 64) R.Ruh, K.S.Mazdiyasn and M.G.Mendiratta: J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), p.503
- 65) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎: 日本セラミックス協会学術論文誌, **99** (1991), p.89
- 66) Y.Hirata, S.Matsushita, Y.Ishihara and H.Katsuki: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.2438
- 67) K.Okada and N.Otsuka: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.2414
- 68) L.M.Russell, L.F.Johnson, D.P.H.Hasselmann and R.Ruh: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), p.C-226
- 69) 中村和夫, 熊沢 猛, 東 伸幸, 神崎修三: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p.976
- 70) 中村和夫, 熊沢 猛, 大橋優喜, 平尾喜代司, 神崎修三: 日本セラミックス協会学術論文誌, **100** (1992), p.1470
- 71) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修己共編: 構造材料セラミックス, ファインセラミックステクノロジーシリーズ6, (1987), p.110 [オーム社]
- 72) N.Claussen, K.L.Weisskopf and M.Ruhle: J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986), p.288
- 73) 近藤 功, 玉利信幸: 大阪工業技術試験既報, **39** (1988), p.77
- 74) 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎: エンジニアリングセラミックス, (1984), p.17 [技報堂出版株式会社]
- 75) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎, 後藤浩二: 日本セラミックス協会誌, **100** (1992), p.613
- 76) K.Okada, N.Otsuka, R.J.Brook and A.J.Moulson: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.2369
- 77) R.N.Singh: J. Mater. Sci., **26** (1991), p.1839
- 78) 酒井幹雄: セラミックス基礎化学討論会講演要旨集, (1989), p.203
- 79) A.Kamiya and K.Nakano: J. Mat. Sci. Lett., **8** (1989), p.566
- 80) 神谷 晶, 中野喜久男, 奥田 宏: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p.947
- 81) K.Ueno: Bulletin of the Government Industrial Research Institute, Osaka, **35** (1984), p.58
- 82) P.D.Shalek, J.J.Petrovic, G.F.Hurley and F.D.Gac: Am. Ceram. Soc. Bull., **65** (1986), p.351
- 83) G.H.Campbell, M.Rühle, B.J.Dalgleish and A.G.Evans: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.521
- 84) S.T.Buljan, J.G.Baldoni and M.L.Huckabee: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987), p.347
- 85) T.Kandori, S.Kobayashi, S.Wada and O.Kamigaito: J. Mater. Sci. Lett., **6** (1987), p.1356
- 86) R.Lundberg, L.Kahlman, R.Pompe and R.Carlsson: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987), p.330
- 87) J.P.Singh, K.C.Goretta, D.S.Kupperman and J.L.Routbort: Adv. Ceram. Mater., **3** (1988), p.357
- 88) E.Maeda, T.Funahashi and R.Ucimura: Proc.1<sup>st</sup> Japan Inter. SAMPE Symp., Nov.28-Dec.1 (1989)
- 89) Y.Akimune, Y.Katano and K.Matoba: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), p.791
- 90) G.Pezzotti, I.Tanaka, and T.Okamoto: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.3039
- 91) H.Kodama, T.Suzuki, H.Sakamoto and T.Miyoshi: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.678
- 92) 趙 源丞, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **38** (1991), p.872
- 93) K.Hayashi and W.S.Cho: J. Hard Mater., **3** (1992), p.325
- 94) 趙 源丞, 林 宏爾: 日本セラミックス学術論文誌, **100**(1992), p.936
- 95) 趙 源丞, 林 宏爾: 日本セラミックス学術論文誌, **100**(1992), p.1316
- 96) 趙 源丞, 林 宏爾: 日本金属学会誌, **56** (1992), p.1087
- 97) 趙 源丞, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, (1993), p.20
- 98) L.Neergaard and J.homeny: Ceram. Eng. Sci. Proc., **10** (1989), p.1049
- 99) J.Homeny and J.Neergaard: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p.3493
- 100) J.Dusza, D.Sajalik and M.Reece: J. Mater. Sci., **26** (1991), p.6782
- 101) 趙 源丞, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **40** (1993), p.16
- 102) H.Wang and G.S.Fischman: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.1519
- 103) S.Wada, N.Watanabe, T.Tani and O.Kamigaito: Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, (1988)
- 104) H.Isigaki, R.Nagata, M.Iwasa, N.Tamari and I.Kondo: Trans. ASME J. Tribol., **110** (1988), p.434
- 105) 玉利信幸, 近藤 功, 上野和夫, 樋端保夫: 窯業協会誌, **94**(1986), p.1231
- 106) 東芝(株): 私信
- 107) 松井辰珠, 小村 修, 三宅雅也: 日本セラミックス協会学術論文誌, **99** (1991), p.1103
- 108) Y.Akimune: J. Mater. Sci. Lett., **9** (1990), p.816
- 109) S.Lio, H.Yokoi, M.Watanabe and Y.Matsuo: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), p.296
- 110) F.D.Gac and J.J.Petrovic: J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985), p.C-200
- 111) W.S.Gibbs, J.J.Petrovic and R.E.Honnell: Ceram. Eng. Sci. Proc., **8** (1987), p.645
- 112) D.H.Carter and G.F.Hurley: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), p.C-79
- 113) J.J.Petrovic and R.E.Honnell: Ceram. Eng. Sci. Proc., **11** (1990), p.734
- 114) K.Sadananda, H.Jones, J.Feng, J.J.Petrovic and A.K. Vasudevan: Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (1991), p.1671
- 115) Tateho Chemical Industries Co.: Private Communication