

部分安定化ジルコニアの応力誘起変態高靱化に及ぼす強化添加剤の影響

須藤, 景太 / Sudo, Keita

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

7

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025274>

部分安定化ジルコニアの応力誘起変態高靱化に及ぼす 強化添加剤の影響

EFFECT OF REINFORCING ADDITIVES ON STRESS-INDUCED TRANSFORMATION TOUGHENING
OF PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA.

須藤景太

Keita Sudo

指導教員 塚本英明

法政大学大学院理工学研究科機械工学専攻修士課程

Ceramics / metal functionally graded materials (FGMs) have been attracting much attention as composite materials that are intended for application to high-temperature structures. This study focuses on toughening of ceramics and their matrix composites, which are building blocks of the FGMs. Partially stabilized zirconia (PSZ) with toughening additives such as Ni particles, Inconel fibers, SiC particles, SiC whiskers and α -alumina (Al_2O_3) particles were fabricated by spark plasma sintering (SPS). Toughening mechanisms were investigated based on their micro and macro-scale mechanical properties and microstructures. Disk bending tests, producing balanced biaxial loading conditions, were conducted probing bending strength at macro scales, while Vickers hardness tests were carried out to estimate fracture toughness and examine toughening mechanisms at micro scales. In addition, using a nanoindentation tester, hardness, elastic modulus, and creep properties were investigated at elevated temperatures (RT and 300°C). The results demonstrated that toughness of ZrO_2 increased by adding Ni particles, Inconel fibers and Al_2O_3 particles. Addition of Al_2O_3 particles highly enhanced disk bending strength and deformability.

Key Words: Zirconia, Nickel, SiC, α -alumina, Toughening, Functionally Graded Materials (FGMs), Spark Plasma Sintering (SPS), High temperature nanoindentation

1. 結論

セラミックス／金属系傾斜機能材料 (FGMs) は、高温および高温度落差場下における使用を想定した場合、大変有望な選択肢となりうる多相混合系である。FGMs の材料設計においては、材料成分の空間的な分布変化を滑らかにすることが非常に重要である。これにより、熱応力分布の平滑化、界面端における応力集中や特異点の最小化または除去、接合強度の向上などを実現することが可能となる。FGMs は、性質要求に応じて、材料構成要素の体積分率や微細構造をあらかじめ段階的・連続的に空間的に変化させた複合材料である[1,2]。

セラミックス／金属系 FGMs では、通常、セラミックスリッチ側は非常に脆い。この本質的な脆さは、セラミックスやその複合材料を広く利用する上で重大な問題となる。この脆さを低減し、強度と靱性を向上させるための手法に関して、過去数十年にわたり検討されてきてい

る。クラックデフレクション、クラックブリッジ、クラックブランチ、クラックボーイング、クラックピンニング、マイクロクラック、相変態高靱化、シナジー効果高靱化などの様々な高靱化メカニズムがある。特に、部分安定化ジルコニア (PSZ) や PSZ を強化したセラミックスの応力誘起変態高靱化は、最も有効な高靱化メカニズムの一つである[3-5]。セラミックスやその複合材料のような脆い固体のクラック伝播に対する耐性は、ミクロ構造、不均一性、強化材によって大きく影響される。塚本が提唱したマイクロメカニクスに基づくモデルは、アルミナ (Al_2O_3) 粒子の添加による PSZ の変態強靱化の促進を扱うことができる[5]。

本研究では、PSZ の強靱化に及ぼす添加剤の影響を、マイクロスケールとマクロスケールの両方から調査した。添加剤としては、Ni 粒子、インコネル繊維、SiC 粒子

(SiCp), SiC 繊維 (SiCw), および Al₂O₃ 粒子を用いた。マイクロ組織, マイクロインデンターによる硬さ・破壊靱性測定, 種々の温度環境下におけるナノインデンターによる押し込み硬さ, 弾性率, クリープ特性の評価, マクロスケールでの均等 2 軸曲げ強度の調査から, 強化添加剤が PSZ の応力誘起変態高靱化に及ぼす影響, そのメカニズムを検討した。

2. 試料作製の手順

2.1 強化剤混合粉末の作製

ZrO₂ 粉末には, 直径 62nm の PSZ 粉末 (東ソー株式会社, TZ-3Y-E) を用いた。また, 添加剤として, Ni 粒子, インコネル繊維, SiC 粒子, SiC 繊維, Al₂O₃ 粒子を用意した。Ni 粒子には, 直径 74μm 以下の Ni 粉末 (ニューメット株式会社) を用いた。Ni 合金は, 直径 0.02mm, 長さ 1~2mm のインコネル (ニラコ株式会社, Inconel600) の繊維を使用した。α-Al₂O₃ は, 直径 1μm の粉末 (株式会社高純度化学研究所) を使用した。SiC については, 直径 2~3μm の SiCp 粉末と SiCw (株式会社高純度化学研究所) を用いた。これらの添加剤と基材 (PSZ) の粉末にエタノール (甘糟化学産業株式会社, 特級, 99.5vol%以上) を入れて混ぜ合わせスラリーとし, これを十分に乾燥させて均一な混合粉末を作製した。

2.2 SPS 焼結体の作製

混合粉末を, カーボンウールを巻いた外径 20mm, 内径 10.4mm, 高さ 50mm の黒鉛製ダイに充填し, SPS チャンバーにセットした。焼結は, SPS (エスエスアロイ株式会社, プラズマキット焼結装置, CSP-KIT-02121) を用いて, 圧力 30MPa, 焼結温度 1473K, 真空度 20Pa で 10 分間行った。サンプルは 3 種類あり, ビッカース硬さ・破壊靱性試験および微細構造観察・元素分析用に前述の金型を用いて直径 10mm, 厚さ 5mm のもの, 円盤曲げ試験用に外径 30mm, 内径 20.4mm, 高さ 50mm の金型を用いて直径 20mm, 厚さ 1mm のもの, 高温ナノインデンテーション試験用に外径 30mm, 内径 20.4mm, 高さ 50mm の金型を用いて直径 20mm, 厚さ 5mm のものを作製した。Fig.1 に, 内径が 10.4mm のグラファイトダイの詳細および Fig.2 に各焼結サンプルを示す。

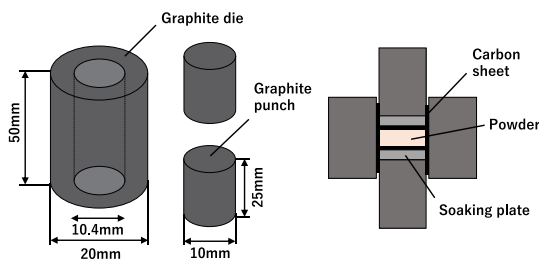


Fig.1 Graphite die set up with dimensions.

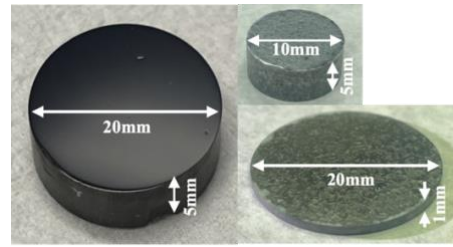


Fig.2 Photos of samples fabricated by SPS.

3. 性能評価法

3.1 ビッカース硬さ・破壊靱性試験

ビッカース硬さ・破壊靱性は, マイクロビッカース硬さ試験機 (株式会社ミットヨ, HM22-1) を使用して測定した。ここでは試料内部の状態を評価, 観察するため, 作製試料を 2 分割し, 樹脂埋めして試料断面を 50~400rpm の研磨紙にて研磨した。試験は, 鏡面研磨済みサンプルの断面の 5 点にて実施した。負荷荷重は 2kgW (19.61 N) に設定し, 負荷時間, 最大荷重保持時間, 徐荷時間はそれぞれ 4, 10, 4 秒とした。圧痕法を用いて求められる破壊靱性値 K_c は, 式 (1) で表される。

$$K_c = 0.018 \sqrt{\frac{E}{HV} \left(\frac{P}{C^2} \right)} = 0.026 \frac{a\sqrt{EP}}{C^2} \quad (1)$$

K_c は破壊靱性値 (Pa·√m), E は弾性率 (Pa), HV はビッカース硬さ (Pa), P は押し込み荷重 (N), C は平均亀裂長さの半分 (m), くぼみの平均対角線の長さの半分 (m) をそれぞれ表している。

3.2 微細構造観察・元素分析

走査型電子顕微鏡 (日立ハイテック株式会社, SEM, SU8020) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を使用して, 圧痕周りの組織観察と元素マッピングを実施した。観察には, ビッカース硬さ・破壊靱性試験で使用済みのサンプルにカーボン蒸着させたものを用いた。

3.3 高温ナノインデンテーション試験

ウルトラナノインデンテーションテスタ (株式会社アントンパール・ジャパン, UNHT³, UNHT³HTV) を使用して, PSZ および Al₂O₃ 粒子を 3vol% 添加した試料に対して, 25°C (室温), 300°C における押し込み硬さ H_{IT}, 押し込み弾性率 E_{IT}, 押し込みクリープ C_{IT} を測定した。それぞれの値は以下の式 (2), (3), (4), (5) により算出される。測定は, 真空中で行うものとして, 先端形状が Bercovich のダイヤモンド圧子を用いて, 鏡面研磨済みサンプル表面の 15 点で実施した。測定条件は, 負荷荷重を 50mN に設定し, 負荷時間, 最大荷重保持時間, 徐荷時間を 30, 10, 30 秒とした。

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (2)$$

F_{max} は最大試験力 (N), A_p は接触投影面積 (m²) を表している。

$$E_{IT} = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}} \quad (3)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \times \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (4)$$

v_s は試料のポアソン比 (-), v_i はインデーター圧子のポアソン比 (-), E_i はインデーター圧子の弾性率 (GPa), S は接触剛性 (N/m), β はインデーター圧子の形状補正係数 (Berkovich は $\beta = 1.034$) [9]をそれぞれ表している.

$$C_{IT} = \frac{h_1 - h_2}{h_1} \times 100 \quad (5)$$

h_1 は最大試験荷重到達時の押し込み深さ (nm), h_2 は荷重保持終了時の押し込み深さ (nm) を表している.

3.4 円盤曲げ試験

インストロン型引張試験機 (株式会社島津製作所, オートグラフ AG-10TA) を用いて, サンプルに平衡二軸面応力を発生させる円盤曲げ試験を実施した. 変位速度は 0.05 mm/min に設定した. Fig.3 に曲げモーメントを受けるサンプルの様子を, Fig.4 にサンプルにバランスの取れた二軸曲げ応力を生成する円盤曲げ試験用のサンプルホルダーの部分の概略図を示す. 円盤曲げ試験から, 引張面のひずみ ε は式 (6)を, 最大曲げ応力 σ は式 (7)を用いて算出した[6].

$$\varepsilon = \frac{t\omega}{2r_i^2} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{3P}{4\pi t^2} \left\{ \frac{(1-\nu)(r_0^2 - r_i^2)}{R^2} + 2(1+\nu) \ln \left(\frac{r_0}{r_i} \right) \right\} \quad (7)$$

ε は表面ひずみ (-), t は試験片の厚さ (mm), ω はたわみ (mm), r_i はロッド半径 (mm), σ は最大曲げ応力 (MPa), P は荷重 (kN), ν はポアソン比 (-), r_0 は治具フランジ半径 (mm), R は試験片半径 (mm) をそれぞれ表している.

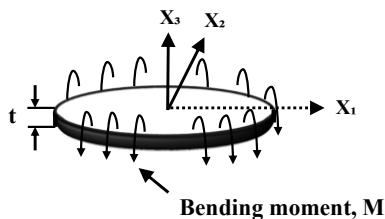


Fig.3 Schematic illustration of the samples subject to bending moment.

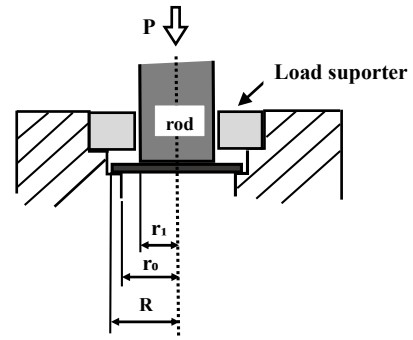


Fig.4 The part of the sample holder for disk bending tests producing balanced biaxial bending stresses in the samples.

4. 結果と考察

4.1 ビッカース硬さ・破壊靱性試験結果

PSZ (TZ-3Y-E) の単体についても同条件で試験を行ったところ, ビッカース硬さおよび破壊靱性はそれぞれ 1311HV および $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ であった. ここでは比較値として参照することとする. Fig.4 から Fig.6 に各試料におけるビッカース硬さおよび破壊靱性の結果を示す.

4.1.1 Ni 粒子・Inconel 繊維添加の場合

Fig.5 (a), (b), (c), (d) から, Ni 粒子添加は破壊靱性の増加に大きく寄与し, 硬さの減少につながる事がわかる. Inconel 繊維を含む試料は, 0.05%まで Inconel 繊維量を増加させると靱性が高くなる傾向が見られた. 0.06 vol%の Inconel 繊維の場合, 破壊靱性は低下したが, これは繊維の分散性が低下したためと考えられる.

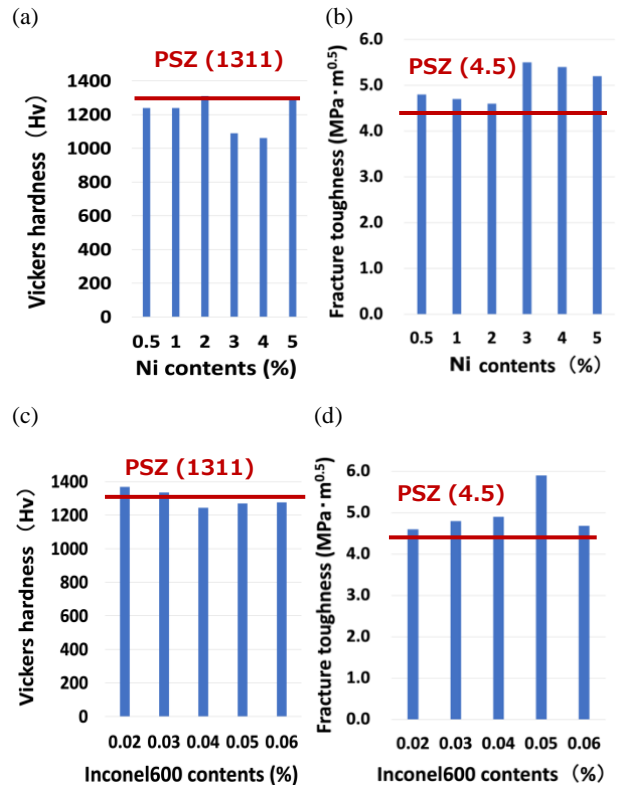


Fig.5 Vickers hardness and fracture toughness of Ni and Inconel600 additive samples.

4.1.2 SiC 粒子・SiC 繊維添加の場合

Fig.6 (a), (b), (c), (d) より, SiCp は破壊靱性の増加に寄与し, SiCw は硬さの増加に寄与していることがわかる. 特に, 1vol% の SiCp を含む試料は高い破壊靱性を示している.

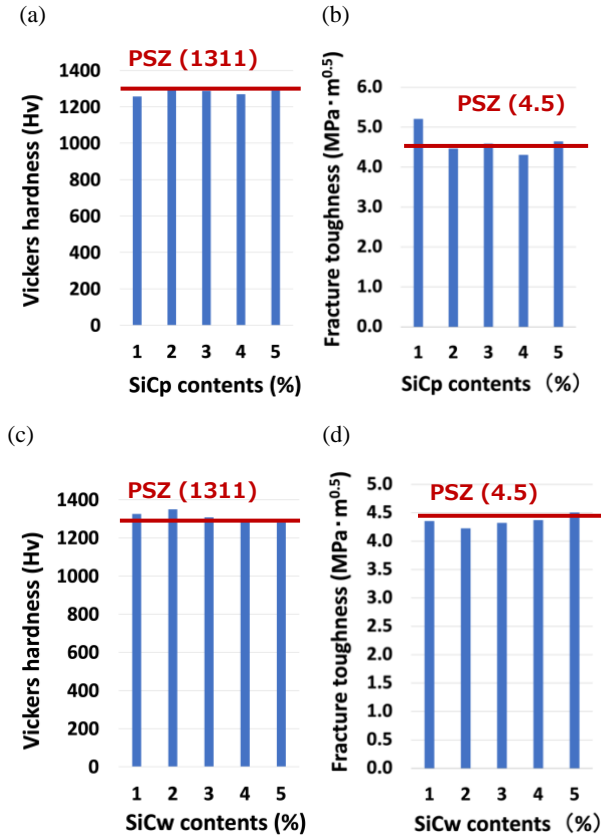


Fig.6 Vickers hardness and fracture toughness of SiCp and SiCw additive samples.

4.1.3 アルミナ添加の場合

Fig.7 (a), (b) より, Al₂O₃ の添加は破壊靱性の向上に有効であり, 特に 3vol% 以上の Al₂O₃ 添加の場合, 破壊靱性が向上する. 一方, Al₂O₃ 添加により, 硬さは若干低下する.

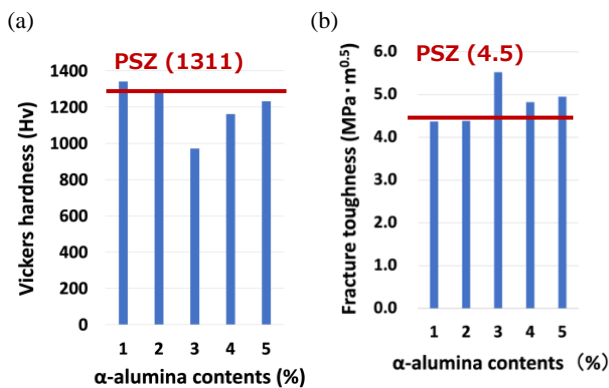


Fig.7 Vickers hardness and fracture toughness of alpha-alumina (Al₂O₃) additive samples.

4.2 ミクロ組織観察・元素分析の結果

Fig.8 から Fig.10 に SEM 画像と EDX の結果を示す. なお, Fig.9 の(a), (b)は(c), (d)の空孔末端部を拡大したものである.

4.2.1 Ni 粒子・Inconel 繊維添加時の亀裂進展抑制の様子

Fig.8 (a), (b), (c), (d) から, Ni 粒子と Inconel 繊維の添加により, クラックの成長が抑制されていることがわかる. また, Fig.8(a) からは, Ni 粒子の周囲でクラックが迂回していることがわかる. 亀裂が強化剤の粒子を通過できずに偏向またはピンギングを起こしていることが考えられる[8].

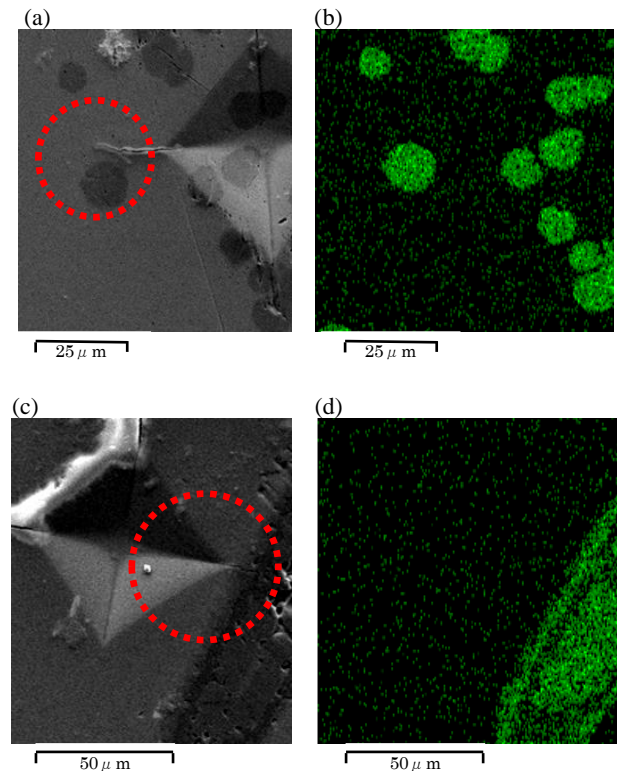


Fig.8 SEM and EDX results indicating crack growth and its suppression. (a), (b) for Ni additive samples and (c), (d) for Inconel samples.

4.2.2 PSZ 単体とアルミナ添加時のピッカース亀裂の比較

Fig.9 (a), (b)からは, Al₂O₃ 添加がクラック進展抑制に大きな効果を発揮していることがわかる. Al₂O₃ を 3vol% 添加した試料では, 無添加の PSZ よりも明らかにクラックの長さが短くなっていることがわかる.

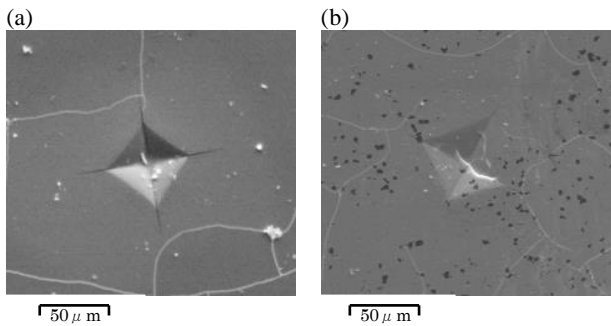


Fig.9 Comparison of cracks around indentations with in PSZ (a) and in PSZ with 3vol% Al₂O₃ (b).

4.2.3 SiC 繊維添加時に発生した空孔内部の様子

Fig.10 (a), (b), (c), (d) から、特に空孔の端で SiCw の凝集が観察されたことがわかる。また、(c), (d)より、ディスク面に垂直方向に規則的な亀裂の進展が確認できるが、これは SiCw の凝集により境界界面が熱膨張差による応力が生じやすい状態となった為であると考えられる[10]. 今後、SiCw の分散状態を改善する必要がある。

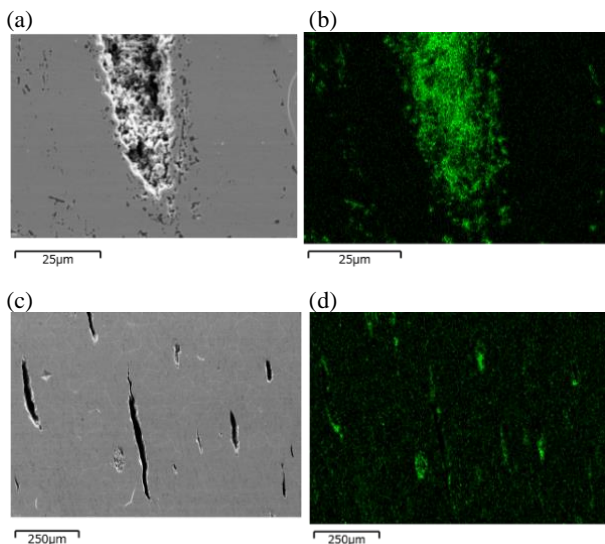


Fig.10 SEM and EDX results for SiCw added samples. (a), (b) for high magnifications and (c), (d) for low magnifications. Images focus on the inside of some voids.

4.3 高温ナノインデンテーション試験の結果

Table 1 に PSZ および 3vol% Al₂O₃ の 25°C(室温), 300°C における押し込み硬さ H_{IT} , 押し込み弾性率 E_{IT} , 押し込みクリープ C_{IT} の測定結果を, Fig.11 に荷重-変位線図 (インデンテーションカーブ) を示す. Table 1, Fig.11 より, PSZ と 3vol% Al₂O₃ とともに, 300°Cでは室温に比べ, 押し込み硬さ H_{IT} と押し込み弾性率 E_{IT} は低下, 押し込みクリープ C_{IT} , 変位は上昇していることがわかる. とくに, 3vol% Al₂O₃ の 300°Cにおけるグラフでは, 変位が 450 (nm) 付近でポップインが確認できる. これは, 試料表面の酸化被膜の破壊や, 粒界などの転移滑り運動の障害物を乗り越える際

に発生する現象としても観察されるが, 今回は PSZ 自体の応力誘起変態により出現したと考えられる.

Table 1 Nanoindentation hardness, elastic modulus, creep parameters at elevated temperatures (RT and 300 °C).

		H_{IT} [GPa]	E_{IT} [GPa]	C_{IT} [%]
PSZ	25°C	11.5	210.5	2.25
	300°C	6.93	190.8	3.76
3vol% Al ₂ O ₃	25°C	11.0	194.2	2.11
	300°C	6.03	159.7	3.62

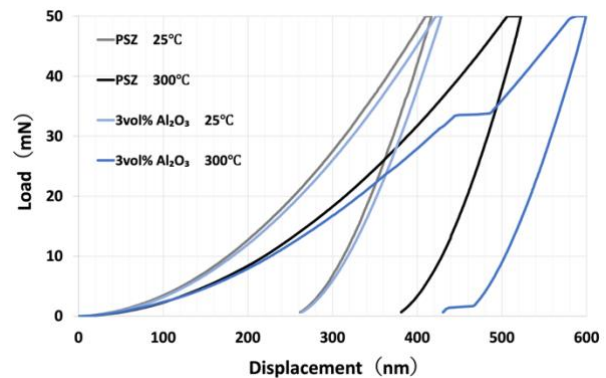


Fig.11 Indentation curves (average valued for 15 measurement points).

4.4 円盤曲げ試験の結果

Fig.12 から Fig.16 に試料に面内二軸応力を負荷する円盤曲げ試験にて得られた応力-ひずみ線図を示す.

4.4.1 ニッケル粒子・インコネル添加時

Fig.12, 13 に Ni 粒子添加試料と Inconel 繊維添加試料の応力-ひずみ線図を示す. Fig.12 より, Ni 粒子 1vol% と 3vol% では, 最大曲げ応力と全ひずみがともに増加していることがわかる. 一方, 0.5vol%, 4vol%, 5vol% の Ni 粒子を用いた試料では, 最大曲げ応力, ひずみともに小さくなっている. Fig.13 より, Inconel 繊維添加試料はいずれも PSZ の強度を超えることはないが, 0.03vol% と 0.04vol% の Inconel 繊維添加試料は比較的高い強度を示していることがわかる. グラフには脆性材料の応力-ひずみ線図とは異なる弾性域, 降伏棚と思われる部分があり, 塑性変形したあと急激に負荷がかかり破断に至っていることが確認できる. また, 全ひずみに関しては, 大きな差は見られない.

Fig.14 と Fig.15 は, それぞれ SiCp と SiCw を用いたサンプルの応力-ひずみ線図である. 図より, SiCp, SiCw 共に無添加の試料と比較して, 強度, ひずみ (変形性) 共に低いことがわかる. また, 弾性変形したのち塑性変形を起こし急激に応力増加したのちに破断に至っていることがわかる. Fig.10 から, SiCw の添加は破壊靱性の向上に若干寄与していると考えられる. しかし, マクロ的な円盤曲

げ試験では、このような靱性や強度の向上は確認できない。これは、試料中のボイドの存在と、ボイド中の SiCw の凝集に起因すると思われる。SiCw や SiCp を添加した試料の場合、ボイドの存在や SiC 添加物の分散性など、試料のマイクロ構造がマクロスケールでの強度や変形性に及ぼす影響について検討する必要があると思われる。例えば、SiCp と SiCw の弾性域を比較すると SiCw はばらつきがあることがグラフから確認されるが、これは試料に強化剤の凝集を伴う空孔が多数存在していたためであると考えられる。

Fig.16 は、Al₂O₃ 粒子を添加した試料の応力-ひずみ線図である。Al₂O₃ 粒子を 3 vol% 添加した試料は、無添加の PSZ の 1.4 倍の強度を示し、Al₂O₃ 粒子を添加した試料と添加しない試料の中で最も高い強度を示していることがわかる。変形性に関しては、Al₂O₃ の添加により PSZ の変形性を大きく向上させることができた。Al₂O₃ を 2.3 vol% 添加した試料は、無添加の PSZ と比較しても高い変形性を示した。この試料は他の試料に比べて大きなばらつきを示した。最大曲げ応力が 1 番大きい値を示した 3 vol% 添加の試料は、急激に負荷がかかり始めた後すぐには破断せず暫く塑性変形が続く。そして、ひずみが 50 × 10⁻³ 付近で一時的に応力低下を起こすが、その後も上昇した。これは Al₂O₃ によるマイクロクラック強化、応力誘起変態促進作用により亀裂進展が抑制されたためであると考えられる。また、この室温環境下における応力-ひずみ線図中に見られた相変態による強化は、300°C などの高温環境下においてはインデンテーションカーブ中にポップイン (Fig.11) として出現すると考えることができる。このように、PSZ への Al₂O₃ 粒子の添加は、ミクロおよびマクロスケールでの強度や変形性などの機械的特性を向上させるために非常に有効であることがわかった。塚本によれば、Al₂O₃ 粒子は PSZ と Al₂O₃ の熱膨張係数が異なるため、PSZ に残留熱応力を生じさせ、PSZ の応力誘起変態を促進させることができるため、変態強靱性の向上に寄与すると述べられている [5]。

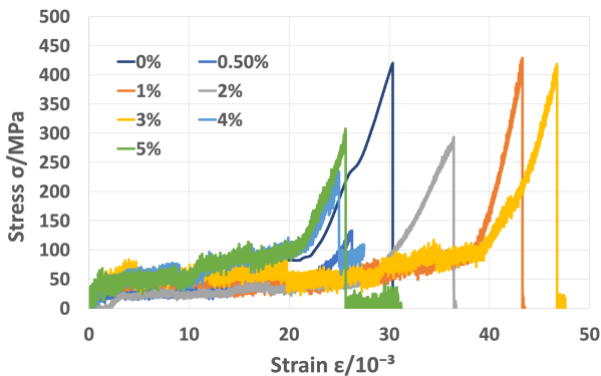


Fig.12 Stress-strain diagrams of Ni particle-dispersed PSZ.

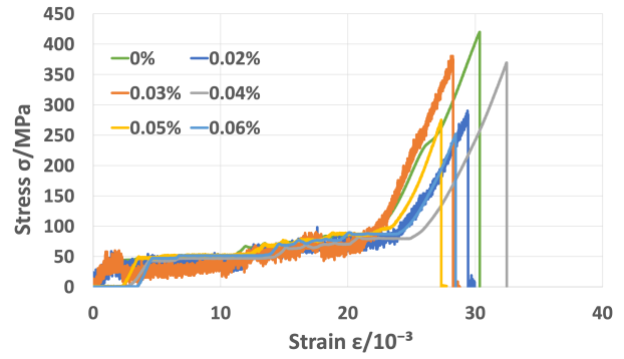


Fig.13 Stress-strain diagrams of Inconel fiber-distributed PSZ.

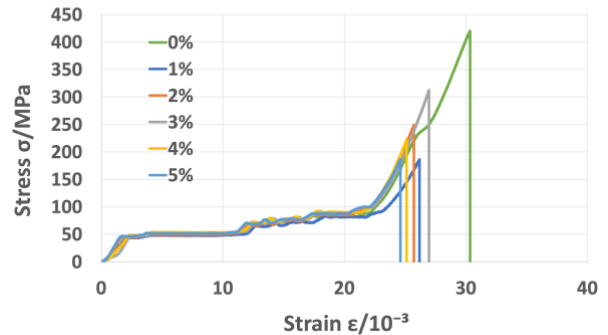


Fig.14 Stress-strain diagrams of SiCp-dispersed PSZ.

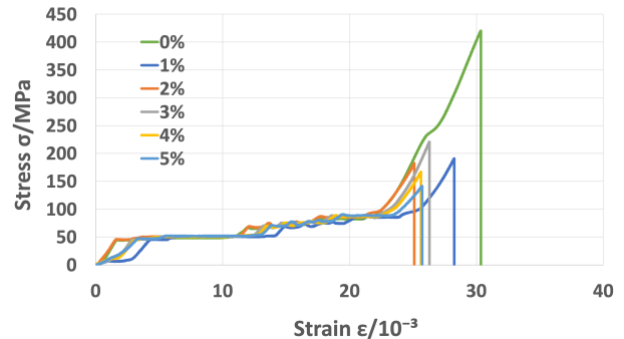


Fig.15 Stress-strain diagrams of SiCw-distributed PSZ.

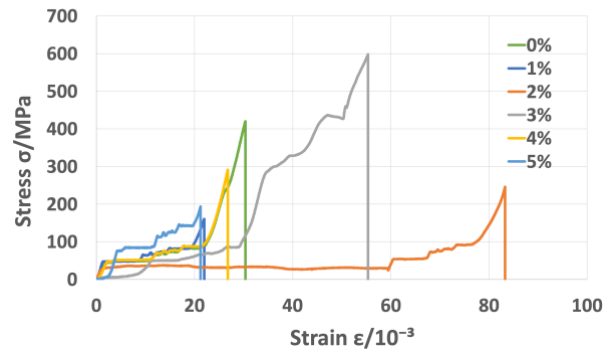


Fig.16 Stress-strain diagrams of Al₂O₃ particle-dispersed PSZ.

Fig.17 に曲げ試験において最大曲げ応力を得た試料の試験後円盤サンプルの写真を示す. いずれの試料も円盤状試料の中心から外側に向かって亀裂が進展しており, 特に PSZ をはじめ, PSZ より高い最大曲げ応力を得た Ni および Al_2O_3 を添加した試料は軸対称に亀裂が発生していることがわかる.

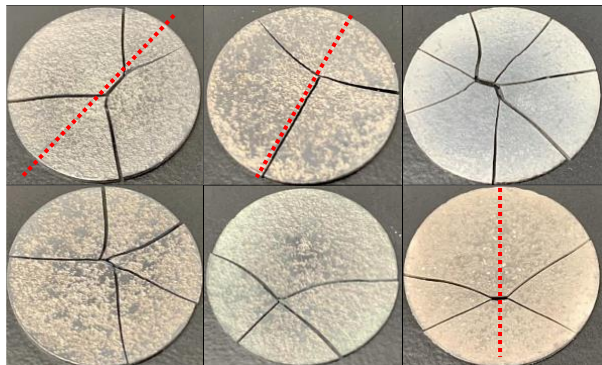


Fig.17 Photos of disk samples after bending tests (From top left to bottom right, PSZ, Ni, Inconel, SiCp, SiCw and Al_2O_3 doped samples).

5. 結論

本研究では, Ni 粒子, インコネル繊維, SiCp, SiCw, Al_2O_3 粒子を PSZ に添加したときの高靱化機構に及ぼす影響を調査した. 以下に得られた結論を記す.

- ・ビッカース試験より, Ni 粒子とインコネル繊維の添加は PSZ の破壊靱性値を大きく増加させ, 硬さを低下させた. SiCp は破壊靱性の向上に寄与し, SiCw は硬さの向上に寄与した. Al_2O_3 粒子の添加は, 破壊靱性の向上に効果的であった.

- ・SEM・EDX 結果より, Ni 粒子とインコネル繊維の両方を含むサンプルで亀裂の成長が抑制された. さらに, 亀裂が Ni 粒子の周りを迂回していることが観測できた. Al_2O_3 粒子の添加は, 亀裂の伝播を抑制するのに大変効果的であった. SiCw の凝集は, 特に SiCw を含むサンプルのボイドの端で観察された.

- ・円盤曲げ試験より, PSZ への Al_2O_3 粒子の添加は, 強度や変形性などの機械的特性を改善するのに非常に効果的であることが分かった.

- ・高温環境下におけるナノインデンテーション試験より, Al_2O_3 粒子は PSZ の応力誘起変態を促進させることがインデンテーションカーブ中 (荷重-変位曲線) のポップイン現象からも確認された.

今後, 高温および高温度落差場にて使用可能な FGMs 開発に向けて, 高温高真空ナノインデンテーションを用いた更なる調査を実施する予定である. また, 降温における PSZ の相変態がもたらす高靱化機構への影響を調査する予定である[7].

謝辞: 本研究を進めるにあたり大変お世話になりました塚本英明教授に深く感謝いたします, また, 実験をお手伝いいただきました本学構造・機能先進材料研究室の修士 1 年工藤智朗氏, 学部 4 年の村田集哉氏, 田原旭氏には大変お世話になりました. 御礼申し上げます.

参考文献

- [1] J.H. Kim, G.H. Paulino, Int. J. Num. Meth. Eng. 58 (2003), p.1457-1497.
- [2] H. Tsukamoto: Mater. Sci. Eng. A640 (2015), p.338-349.
- [3] R.C. Gravie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe: Nature 258 (1975), p.704-730.
- [4] P.M. Kelly, L.R.F. Rose: Prog. Mater. Sci. 47 (2002), p.463-557.
- [5] H. Tsukamoto: Computational Materials Science 48 (2010), p.724-729.
- [6] T. Ishizuka, Y. Ohta, K. Wakashima: Functionally Graded Materials (1996), p.123-130.
- [7] Yoshitaka Kubota, Masahiro Ashizuka, Eiich Ishizuka and Takashi Mitamura: Journal of the Ceramic Society of Japan 102 [8]708-712 (1994)
- [8] J. Japan Inst. Metals, Vol.58, No.7(1994), p.728-733.
- [9] Anthony C. Fischer-Cripps, Ph.D: Nanoindentation Second Edition Springer MECHANICAL ENGINEERING SERIES
- [10] Toshiba Corp, Akiko Suyama, Masahiro Asayama, Tsuneji Kameda, Fiber reinforced ceramic composite material and its manufacturing method, JPH06340475A, 1994-12-13. (Google Patents)