# 法政大学学術機関リポジトリ

### HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-03

## 部分安定化ジルコニアの応力誘起変態高靭化 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靭化に及ぼす 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 fucuses 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 a-alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub> increased by adding Ni particles, Inconel fibers and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles highly enhanced disk bending strength and deformability.

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

#### 1. 緒論

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,強度と靭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, 相変態高靭化, シナジー効果高靭化 などの様々な高靭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 力誘起変態高靭化は, 最も有効な高靭化メカニズムの一 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粒子の添加による PSZ の変態強靭化の促進を扱 うことができる[5].

本研究では、PSZ の強靭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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を用いた. ミクロ組織、マイクロインデンターによる硬さ・破壊靭性 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 の応力誘起変態高靭化に及ぼす影響、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

ZrO<sub>2</sub>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,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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,プラズマンキット焼結装置,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 靭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・破壊靭性試験

ビッカース硬さ・破壊靭性は、マイクロビッカース硬 さ試験機(株式会社ミツトヨ,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(19.61N) 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 靭性値 Kc は,式(1)で表される.

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

Kc は破壊靭性値(Pa·√m),E は弾性率(Pa),HV は ビッカース硬さ(Pa),P は押込み荷重(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・破壊靭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, UNHT<sup>3</sup>, UNHT<sup>3</sup>HTV)を使用し て, PSZ および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を 3vol%添加した試料に対して, 25℃(室温),300℃における押込み硬さ H<sub>IT</sub>,押込み弾性 率 E<sub>IT</sub>,押込みクリープ C<sub>IT</sub>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 下で行うものとして,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.

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

 Fmax は最大試験力(N), Ap は接触投影面積(m<sup>3</sup>)を表している.

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

$$E_{\rm r} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \times \frac{S}{\sqrt{A_p}} \tag{4}$$

**v**<sub>s</sub>は試料のポアソン比(-), v<sub>i</sub>はインデンター圧子のポ アソン比(-), Eiはインデンター圧子の弾性率(GPa),S は接触剛性(N/m),βはインデン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.

$$C_{\rm IT} = \frac{h_1 \cdot h_2}{h_1} \times 100$$
 (5)

h1は最大試験荷重到達時の押込み深さ(nm),h2は荷 重保持終了時の押込み深さ(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 0.05mm / 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].

$$\varepsilon = \frac{t\omega}{2r_i^2} \tag{6}$$

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

εは表面ひずみ(-),tは試験片の厚さ(mm),ωはたわ  $\lambda (mm), r_i はロッド半径 (mm), \sigma は最大曲げ応力 (MPa),$ P は荷重(kN), v はポアソン比(-), r<sub>0</sub>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・破壊靭性試験結果

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靭性はそれぞれ 1311HV および 4.5MPa 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靭性の結果を示す.

#### 4.1.1 Ni 粒子・Inconel 繊維添加の場合

Fig.5 (a), (b), (c), (d) から, Ni 粒子添加は破壊靭性の増 加に大きく寄与し、硬さの減少につながることがわか る. Inconel 繊維を含む試料は、 0.05%まで Inconel 繊維量 を増加させると靭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.



Inconel600 additive samples.

Fig.5 Vickers hardness and fracture toughness of Ni and

#### 4.1.2 SiC 粒子・SiC 繊維添加の場合

Fig.6 (a), (b), (c), (d) より, SiCp は破壊靭性の増加に寄 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靭性を示して 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は破壊靭性の向上に有 効であり, 特に 3vol% 以上の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合, 破壊 靭性が向上する. 一方, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加により, 硬さは若干低 下する.



Fig.7 Vickers hardness and fracture toughness of  $\alpha$ -alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 ずに偏向またはピニングを起こしていることが考えられ る[8].



50 µ m

 $50\,\mu$  m

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

Г

#### 4.2.2 PSZ 単体とアルミナ添加時のビッカース亀裂の比較

Fig.9 (a), (b)からは, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(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 fucus 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% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 25°C(室温), 300°C における押込み硬さ HIT, 押込み弾性率 EIT, 押込みクリ ープ Cπ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% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ともに, 300℃では室温に比べ, 押込み硬さ HIT と押込み弾性率 EII は低下,押込みクリープ CII,変位 は上昇していることがわかる. とくに, 3vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 300℃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).

		Η <sub>ιτ</sub> [GPa]	E <sub>IT</sub> [GPa]	С <sub>іт</sub> [%]
PSZ	25°C	11.5	210.5	2.25
	300°C	6.93	190.8	3.76
3vol% Al₂O₃	25°C	11.0	194.2	2.11
	300°C	6.03	159.7	3.62



Fig.11 Indentation curves (average valued for15 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 の添加は破壊靭性の向上に若 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、このような靭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、試料のミ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、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>-3</sup>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℃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、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子は PSZ と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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,変態強靭性の向上に 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を PSZ に添加したときの高靭化機構に及ぼす 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 の破壊靭性値を大きく増加させ、硬さを低下させ た. SiCp は破壊靭性の向上に寄与し、SiCw は硬さの向上 に寄与した. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の添加は,破壊靭性の向上に効果 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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靭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)