

## 放電プラズマ焼結法にて作製したZrO<sub>2</sub>/Ti系 傾斜機能材料の熱・力学特性に関する種々の 考察

竹本, 侑生 / TAKEMOTO, Yusei

---

(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)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

8

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030636>

# 放電プラズマ焼結法にて作製した $ZrO_2/Ti$ 系傾斜機能材料の熱・力学特性に関する種々の考察

MULTIPLE EXAMINATIONS OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIA/TITANIUM FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS FABRICATED BY SPARK PLASMA SINTERING

竹本侑生

Yusei TAKEMOTO

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

Functionally graded materials (FGMs) are multi-phase composites that have properties which never be achieved with homogeneous materials by spatially grading the constituents within the materials. This study aims to investigate thermo-mechanical behavior of zirconia ( $ZrO_2$ )/ titanium (Ti) FGMs with continuous composition gradients, which are expected to be used in both aerospace and biomedical fields, fabricated by centrifugal slurry methods and spark plasma sintering (SPS). The fabricated samples were proved on their microstructures, using SEM EDS and XPS, and nano-, micro-and macro-mechanical properties. In addition, resistance to cyclic thermal shock loadings of the FGMs was investigated experimentally and numerically. The results demonstrated that various compositional gradation patterns can be achieved by changing the amount of dispersant, ammonium polycarboxylic acid (PCA). Oxygen can play a significant role, which generated through reduction reactions of  $ZrO_2$  during SPS processes, to determine the thermo-mechanical behavior of the FGMs.

**Key Words** : Functionally graded materials (FGMs), Centrifugal slurry method, Spark Plasma Sintering

## 1. 結論

傾斜機能材料 (FGMs) とは均質材では得られない特性を達成すべく材料内部で組成や微視組織を段階的もしくは連続的に変化させた材料である。材料内部にて構成要素等を空間的に傾斜化させることにより内部の熱および機械的、電気的特性などを徐々に変化させることができる。金属とセラミックスを貼り合わせた複合材料に対する FGMs の利点として熱応力分布の平滑化、界面での応力集中の低減や結合強度の増加などが挙げられ、苛酷な環境下での使用が想定される航空宇宙の分野での活用が期待されている[1,2].

FGMs の中でも  $ZrO_2/Ti$  系傾斜機能材料は航空宇宙分野に加え、生物医学分野への活用も期待されている。部分安定化ジルコニア (PSZ) は破壊強度、耐摩耗性、生体適合性、耐熱特性が優れており、医療用インプラント材料や航空機の遮熱コーティングとして利用されている。しかし、セラミックス材料は金属材料と比べて靱性が低いため、脆性破壊をするという欠点を持っている。

対して金属の純 Ti は高い強度と破壊靱性を有し、人体に対する毒性もなく、耐食性も優れており、航空機などの構造材料としてや医療器具、人工骨として利用されている。しかし、航空宇宙環境での耐熱特性や生体医学における耐食性や耐摩耗性という点セラミックス材料に劣っている。そのため、航空宇宙分野と生物医学分野における傾斜機能材料の活用において双方の材料の欠点を補うといった観点から  $ZrO_2/Ti$  系傾斜機能材料の活用が期待されている[3,4].

本研究では FGMs の傾斜形成プロセスに遠心スラリー法を用いている。遠心スラリー法は原料粉末といくつかの液体の混合物からなるスラリーに遠心力を負荷することによって発生する粒子の移動速度差を利用して連続的な組成勾配を得る手法であり組成傾斜が粒子のサイズ、金型の回転速度、熔融金属の密度と粘度、および凝固速度に依存するため傾斜の制御が見込まれる[5].

また、FGMs の製造方法として放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いている。SPS 法は、黒鉛などの材質の焼

結型へ粉末原料を充填し、圧縮成形と同時に直流パルス大電流を印加して成形工程、緻密化と焼結工程をワンストロークの短時間で行う焼結法である。SPSを用いることによって迅速に高密度の焼結体を得ることができ、真空条件は酸化の問題を防止または制限できる。そのため、高融点の金属やセラミックスをはじめとした多くの材料の焼結に有効である[5,6].

この2つの手法は他の傾斜プロセスと製造方法に比べ、省コスト・省スペースにて行えるという共通の利点がある。

本研究では遠心カスラリー法とSPS法により連続的な組成変化を持つZrO<sub>2</sub>/Ti系傾斜機能材料の作製を行うとともに、元素分析やナノおよびマイクロ硬さを調べることで、その試料の組成について詳細に調査し、加えて熱・力学特性について調査・考察を行った。

## 2. 作製手順

工業用純Ti粉末および平均粒径62nmの部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末(PSZ, 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を混合した。Ti粉末とZrO<sub>2</sub>粉末の混合比は体積率にて60%と40%とした。混合粉末を蒸留水に投入し、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩(PCA)を添加した。20minの超音波処理を施して混合粉末スラリーを調製した。このときPCAの添加量は粉体に対する質量比として0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 20%に設定した。スラリーをFig.1に示すような遠心カスラリー装置の金型にセットし、250, 500rpmの回転速度で1800秒間、遠心力を負荷した。その後、スラリーを乾燥用恒温炉に入れ、473Kで8時間乾燥させ、プレス機を用いて150kNで圧縮仮成型を行い、グリーン体を得た。そのグリーン体を内径20mmの黒鉛の型に入れ、放電プラズマ焼結(SPS)装置にて焼結した。焼結条件としては、真空度20Pa中で30MPa単軸圧縮負荷下、1473Kにて10min焼結した。チャンバー内にて室温まで冷却し、直径20mm、厚さ3mmの円盤状の試料を得た。

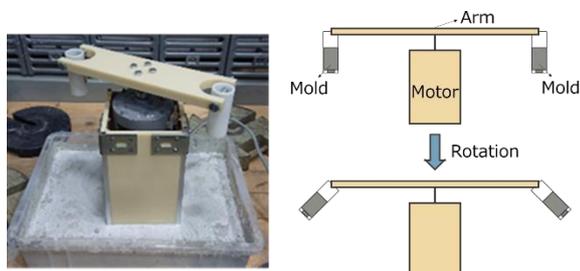


Fig.1 Centrifugal slurry equipment.

## 3. 評価方法

### (1) 微視的観察

#### a) SEM・EDX 観察

試料の断面について走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてマイクロ組織観察を行い、エネルギー分散型X線分析(EDX)により元素解析を行った。元素解析はFig.2に

示すように傾斜部を細分化する形で試料断面を18分割し、それぞれの層に対してスペクトルを計測し(質量%),体積%に換算した。

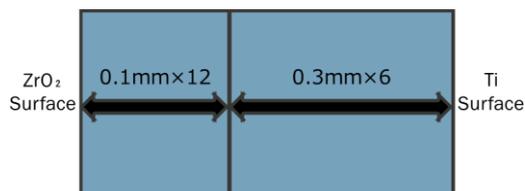


Fig.2 Measurement spectrum for element analysis by EDX.

#### b) XPS 観察

Ti粉末とZrO<sub>2</sub>粉末を体積率にて50%と50%として作製した焼結体についてXPSによる元素分析とデプスプロファイルを行った。デプスプロファイルにおいてはTiの酸化被膜を考慮し、試料表面から70nmまでの深さまで行った[7].

### (2) 機械的特性

#### a) 硬さ試験

作製したFGMsの試料断面の厚さ方向に対して、マイクロビッカース硬さ試験を、Ti粉末とZrO<sub>2</sub>粉末を体積率にて50%と50%として作製した焼結体のTi相とZrO<sub>2</sub>相の界面付近に対してナノインデンテーション試験を行い、材料の機械的特性の変化について調査した。ビッカース硬さ試験について測定箇所をFig.3に示す。

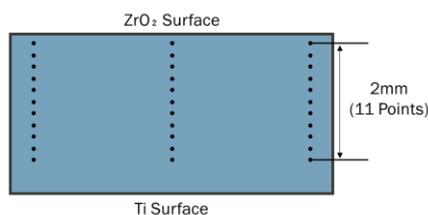


Fig.3 Micro Vickers hardness testing points.

#### b) 常温・高温曲げ試験

インストロン型引張試験機を用いて、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行った。サンプルはTi粉末とZrO<sub>2</sub>粉末の混合焼結したもので、体積率にてZrO<sub>2</sub>を100%~10%に変化させた焼結体を用いた。変位速度は0.05mm/minに設定した。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部分の概略図を示す。円盤曲げ試験から、引張面のひずみ $\epsilon$ は式(1)を、最大曲げ応力 $\sigma$ は式(2)を用いて算出した。試験は常温と高温で行い高温の試験では623Kの環境下で行った[8].

$$\epsilon = \frac{t\omega}{2r_t^2} \quad (1)$$

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

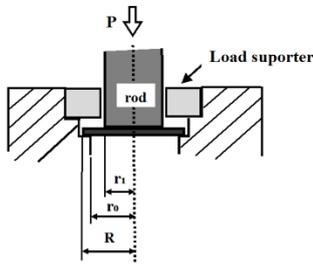


Fig.4 The part of the sample holder for disk bending tests producing balanced biaxial bending stresses in the samples.

### (3) 熱衝撃試験

作製した試料の表面について、Fig.5 に示す装置を用いて熱衝撃試験を行った。試料表面をガスバーナーで加熱し、表面温度が 800°C から 900°C に達した状態を 2 分間保持、その後常温になるまで空冷した。亀裂の進展や試料表面の様子を観察した。なお試験の途中に破断や剥離等が発生した場合は、その時点で試験を終了した。

以上の試験について、遠心カスラー法を用いて作製した試料との性能比較を行うため、粉末冶金法を用いて ZrO<sub>2</sub> 単体および 2 層、3 層、5 層の多層複合傾斜材料を作製し、同様に熱衝撃試験を行った。

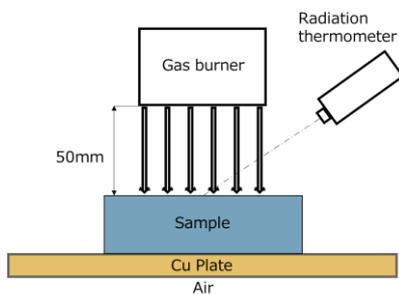


Fig.5 Thermal shock test equipment.

### (4) シミュレーション

プリプロセッサに HyperMesh, ソルバーに Optistruct, ポストプロセッサに HyperView を用いて、非定常伝熱・構造連成解析を行った。解析に作製したモデル及び拘束箇所を Fig.6 に示す。解析モデルは直径 20mm, 厚さ 3mm で傾斜を再現するため各層 0.1mm の 30 層構造とし、拘束は中央とその周りの 4 か所で中央の 1 か所は xyz 方向の移動及び xyz 方向の回転を拘束し、周りの 4 か所は y 方向の移動のみ拘束した。熱衝撃試験と同様になるように ZrO<sub>2</sub> 面に熱伝達率を導入し、熱源 (ガスバーナー) を仮定し、シミュレーションを行った。

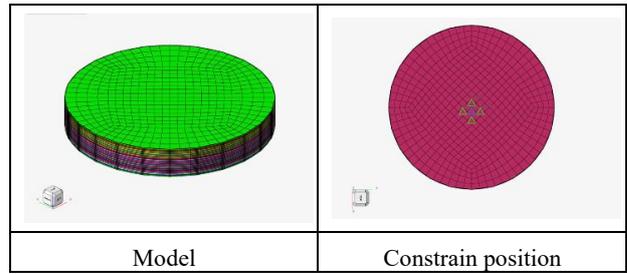


Fig.6 Simulation model.

モデルの組成について、後述の SEM・EDX 観察から得られた遠心カスラー法による FGMs(500rpm) と傾斜組成プロファイルの評価の基準となる組成分布関数をもとにした FGMs の組成データを導入した。組成分布関数は式(3)で表せられる[9]。

$$f_m(x) = \frac{f_1 - f_2}{\{(x - x_0) - (x_1 - x_0)\}^n} \quad (3)$$

ここで x は裏面からの距離[mm], f<sub>m</sub>(x) は距離 x における金属の体積%, n は組成分布を表すパラメータをそれぞれ表している。組成分布関数において、n の値は組成傾斜の連続性を評価するうえで基準となる値として知られており、n>1 のときセラミックリッチな分布、n<1 のときはメタルリッチな分布となる。組成分布関数のパラメータ n を変化させた際の組成分布を Fig.7 に示す。

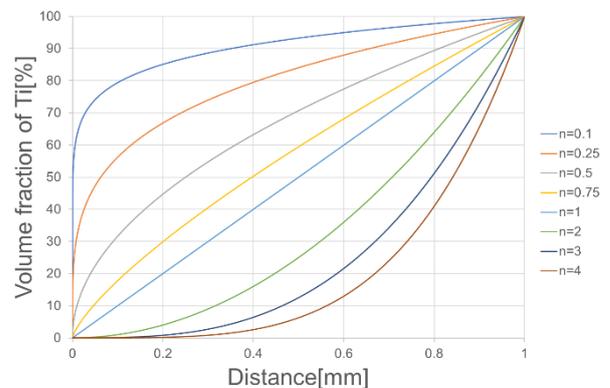


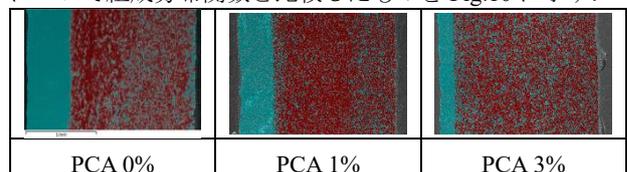
Fig.7 Volume fraction (%) of Ti based on compositional distribution function.

## 4. 結果と考察

### (1) 微視的観察

#### a) SEM・EDX 観察

SEM・EDX 観察によって得られた EDX 画像と Ti の体積%の変化を Fig.8 と Fig.9 に示す。また、Fig.9 の傾斜部について組成分布関数と比較したものを Fig.10 に示す。



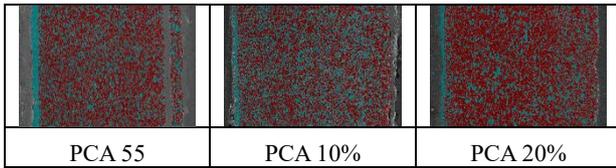


Fig.8 EDX results for samples with the rotating speed of 250rpm for variety of amount of PCA dispersan.

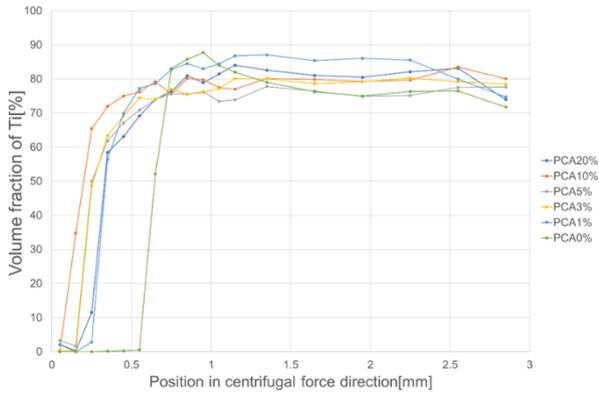


Fig.9 Results of element analysis (500rpm) (Volume fraction (%) of Ti).

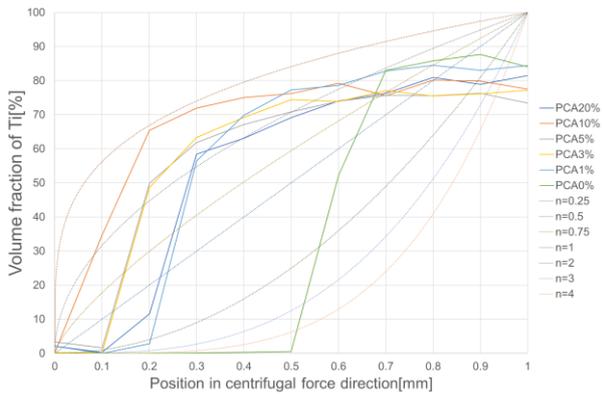


Fig.10 Comparison with composition distribution function.

SEM・EDX 観察の結果より、Fig.9 より分散材濃度の変化により  $ZrO_2$  層の厚みが変化している。これは、分散材の濃度が高いほどスラリーの粘度が高くなっているためと考えられる。また、Fig.10 より PCA0% の試料はセラミックリッチの試料であり、その他の試料はメタルリッチの試料となっていることがわかる。このことから遠心スラリー法においてスラリーの粘度を変化させることで  $ZrO_2$  層の厚みを制御できると考えられる。また、分散材の有無によりセラミックリッチとメタルリッチに分かれているため粉末の凝集が組成分布に影響していると考えられる。

## b) XPS 観察

XPS によるデプスプロファイルの結果を Fig.11 に示す。また、Zr, Ti, O, についての深さによるスペクトルの変化と、最表面と最深部 (70nm) でのスペクトルの測

定結果を Fig.12~Fig.17 に示す。

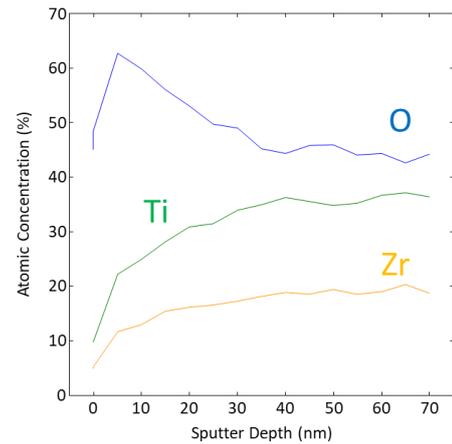


Fig.11 Result of depth profile (atomic concentration).

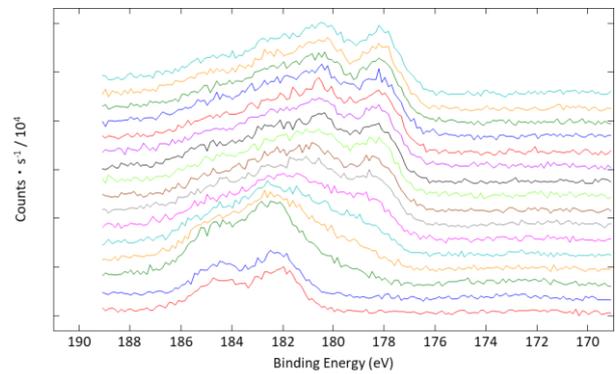


Fig.12 Spectrum transition of Zr (bottom=0nm, top=70nm).

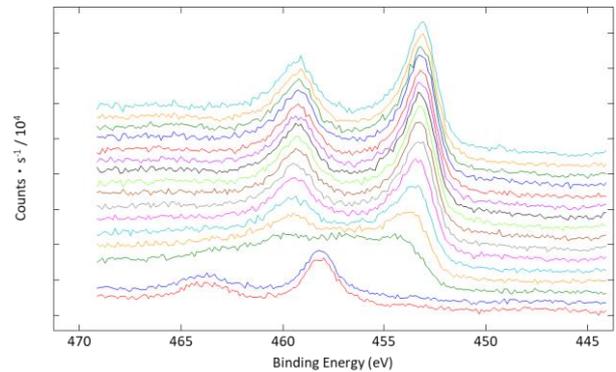


Fig.13 Spectrum transition of Ti (bottom=0nm, top=70nm).

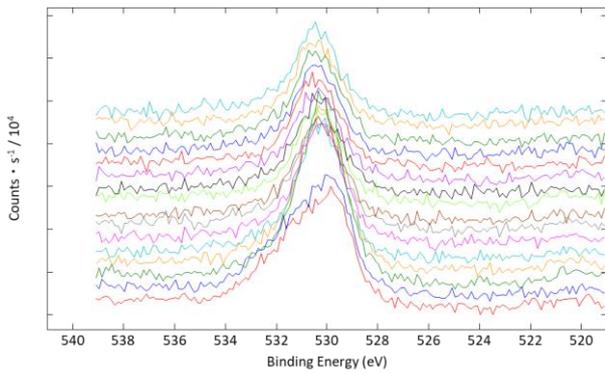


Fig.14 Spectrum transition of O (bottom=0nm, top=70nm).

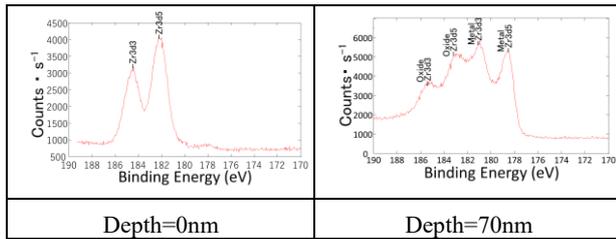


Fig.15 Spectrum of Zr (3d).

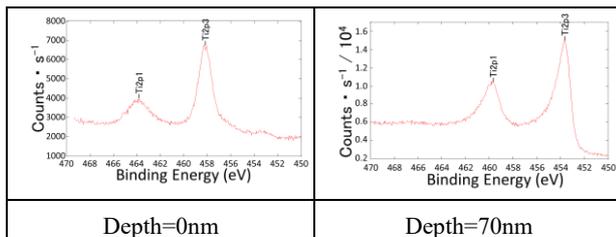


Fig.16 Spectrum of Ti (2p).

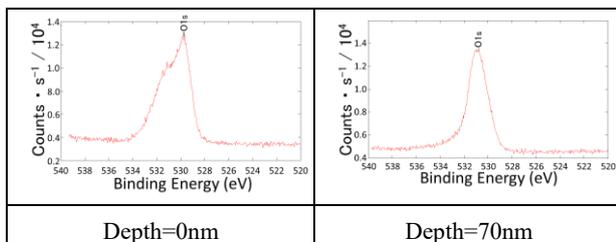


Fig.17 Spectrum of O (1s).

XPS の測定結果より、測定されたエネルギーと文献値を比較すると、最表面では Ti は酸化物として存在しているが深さ 20nm より深いところではほとんど金属の Ti として存在している[10,11]。後述のナノインデンテーションの試験の押し込み深さは 200nm 以上であるため、踏まえると TiO<sub>2</sub> がナノインデンテーション試験やビッカース硬さ試験に影響を与えていないと考えられる。Zr について着目すると材料内部になるにつれて一部の ZrO<sub>2</sub> が ZrO<sub>2</sub> から Zr へと還元しているのがわかる。デブスプロファイルで利用したアルゴンビームでは ZrO<sub>2</sub> は還元されないとされているため、これは SPS 法により低酸素環境下で電流を流したことに起因するものと考えられる[12,13]。XPS の特性上、化学結合の状態を読み取って

るため、Ti が化学結合以外の O の影響を受けているのではないかと考えられる。つまり、還元され ZrO<sub>2</sub> から離れた O が Ti に固溶し固溶硬化が起きているのではないかと考えられる。

## (2) 機械的物性評価

### a) ビッカース硬さ

遠心カスラー法で作製した試料の断面に対してビッカース硬さ試験を行った結果を Fig.18 に示す。また、Fig.18 の硬さが平坦になっている部分(Zr 面からの距離 1mm~)の平均硬さと充填率の関係を Fig.19 に示す。

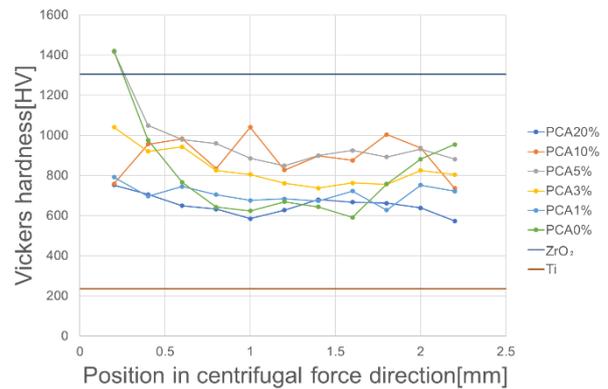


Fig.18 Vickers hardness in cross section (500rpm).

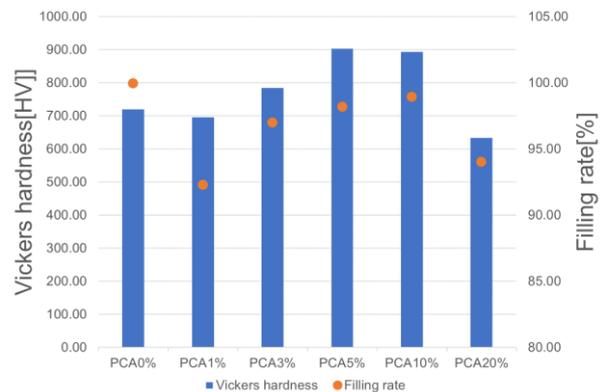


Fig.19 Comparison of Vickers hardness in Ti part and filling rate.

ビッカース硬さ試験の結果よりビッカース硬さには EDX で得られた組成傾斜の影響があまり見られなかった。また、純 Ti の測定データは約 240[HV]よりこの値と比較すると Ti 相でもかなり高い値を示し Ti が硬化していることがわかる。また、ビッカース硬さと充填率を比較すると充填率がよいとビッカース硬さが高い傾向にあることがわかる。

### b) ナノインデンテーション試験

ZrO<sub>2</sub> と Ti の焼結体の Ti 相と ZrO<sub>2</sub> 相の界面付近についてナノインデンテーション試験を行った結果得られたナノインデンテーション硬さとビッカース硬さ、弾性率を

Table 1 に示す。また、測定個所の EDX 分析についての結果を Fig.20 に示す。

Table 1 Nanoindentation analysis results

	1	2	3	4	5
Nanoindentation hardness[Gpa]	10.586	10.627	10.956	10.648	10.74
Vickers hardness[HV]	980.371	984.202	1014.637	986.086	994.623
Elastic modulus[Gpa]	313.942	316.192	322.546	318.488	319.326
	6	7	8	9	10
Nanoindentation hardness[Gpa]	11.025	10.748	10.512	10.11	10.768
Vickers hardness[HV]	1021.01	995.369	973.56	936.294	997.248
Elastic modulus[Gpa]	332.467	333.005	365.817	303.099	315.863

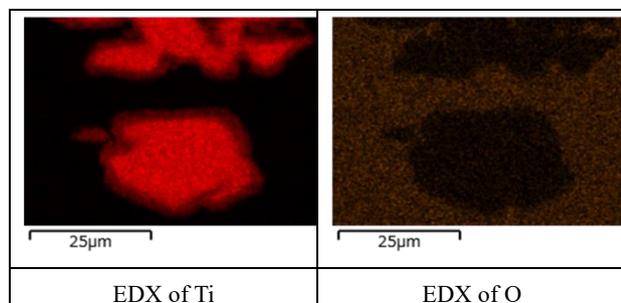
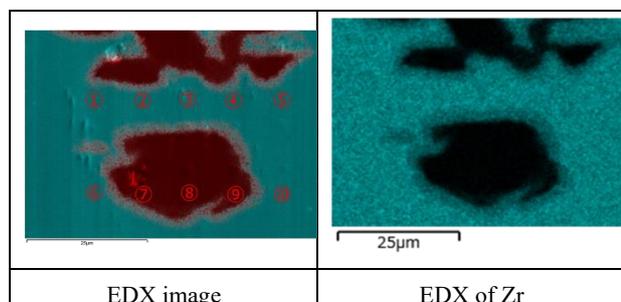
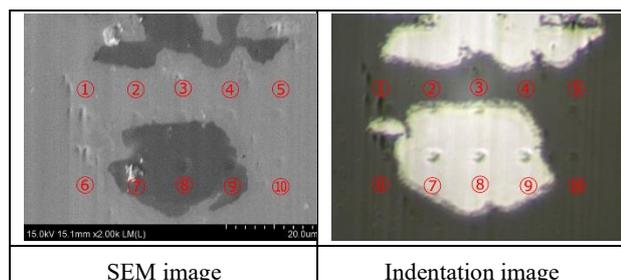


Fig.20 SEM image and Indentation image and EDX image.

Ti 相と ZrO<sub>2</sub> 相の界面付近についてナノインデンテーション試験を行った結果、Ti 相と ZrO<sub>2</sub> 相それぞれの硬さと弾性率に変化がほとんど見られなかった。純 Ti の実際に測定したナノインデンテーション硬さとビッカース硬さはそれぞれ約 3.94[GPa]と約 365[HV]より、硬さに着目すると Ti 相の硬さが純 Ti のよりも高い値を示していることがわかる。Ti は O が固溶することにより硬化するため、XPS の測定結果と合わせて考えると固溶している可能性が高い[14]。

### c) 常温・高温曲げ試験

常温・高温曲げ試験によって得られた最大曲げ応力と最大ひずみについて Fig.21, Fig.22 にそれぞれ示す。

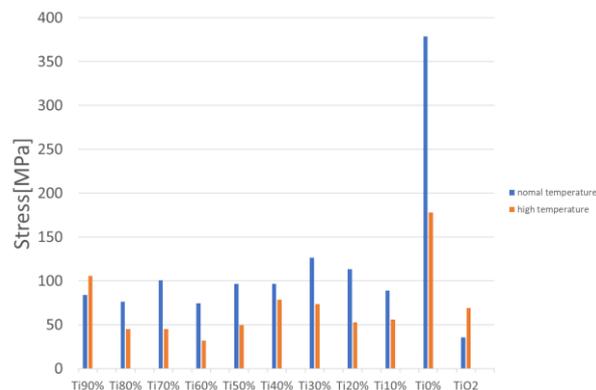


Fig.21 Maximum stress.

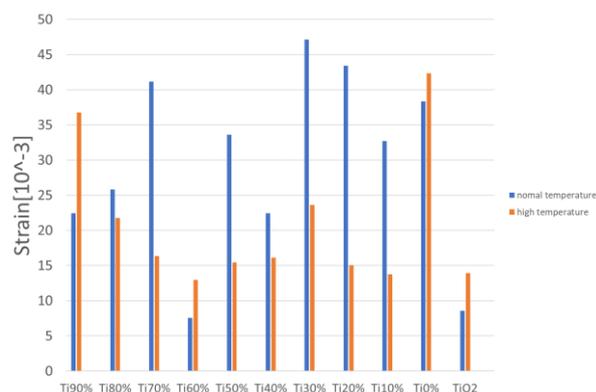


Fig.22 Maximum strain.

常温・高温曲げ試験の結果より ZrO<sub>2</sub> の単体と ZrO<sub>2</sub> に Ti が加わったものを比較すると常温・高温に限らず強度が低下していることがわかる。また、常温での結果と、高温での結果を比べると高温の場合さらに強度が著しく低下していることがわかる。この強度低下は Zr の還元により PSZ の応力誘起相変態強化機構が損なわれたことと Ti への O の固溶による靱性の低下から起きたと考えられる。また、高温での低下は材料の熱膨張による材料内部のクラック進展によるものと考えられる。

### (3) 熱衝撃試験

熱衝撃試験により得られた試料の破断までのサイクル数を Table 2 に示す。また、試料の試験前、1 サイクル目、試験後の各試料の ZrO<sub>2</sub> 面の様子を Fig.23 に示す。

Table 2 Thermal shock test results

	ZrO <sub>2</sub> 単体	
	2layer	1 サイクル目で破断
500rpm	3layer	2 サイクル目で剥離
	5layer	1 サイクル目で剥離
	PCA0%	1 5 サイクル目で破断
	PCA1%	3 サイクル目で破断
	PCA3%	1 サイクル目で剥離
	PCA5%	4 サイクル目で剥離と破断
	PCA10%	1 サイクル目で剥離と破断
	PCA20%	1 サイクル目で破断

Heat Surface	Before the test	1st cycle	After the test
FGMs (PCA0%)			
FGMs (PCA1%)			
FGMs (PCA3%)			
FGMs (PCA5%)			
FGMs (PCA10%)			
FGMs (PCA20%)			

Fig.23 Sample surfaces in cyclic thermal shock test.

熱衝撃試験の結果より  $ZrO_2$  単体が 1 サイクル目加熱中に破断したのに対し、FGMs では PCA20% の試料を除き 1 サイクル目では破断しなかった。このことから FGMs とすることで熱衝撃による破断を抑えることができると考えられる。また PCA0% の試料は特出して耐熱衝撃特性が良いことがわかった。前述の EDX 観察結果を踏まえるとセラミックスリッチの試料では耐熱衝撃特性が高いと考えられる。また、 $ZrO_2$  層が薄いほど剥離が多く見られたことから  $ZrO_2$  層の厚みを組成制御によって厚くすることが耐熱衝撃特性の向上につながると考えられる。しかし、文献や後述のシミュレーションの結果と比較するとメタルリッチの試料の方が応力の緩和が見られていることから、今回の熱衝撃試験では曲げ試験で得られた脆性化が結果に影響したものと考えられる[15]。

#### (4) シミュレーション

シミュレーションにて得られた結果について、Fig.24 に示す試料側面の測定個所でのミーゼス応力と面内方向の応力について出力した。前述の EDX での組成データと組成分布関数によるパラメータの組成データをもとにセラミックスリッチおよびメタルリッチの各試料のシミュレーションを行った。各試料の傾斜部組成の比較を Fig.25 に、得られた結果を Fig.26~Fig.29 に示す。ここで、0mm が  $ZrO_2$  面 (加熱面)、3mm が Ti 面 (非加熱面) である。

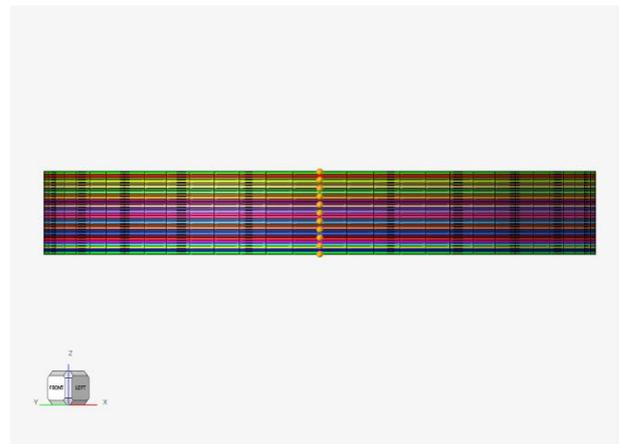


Fig.24 Measuring points.

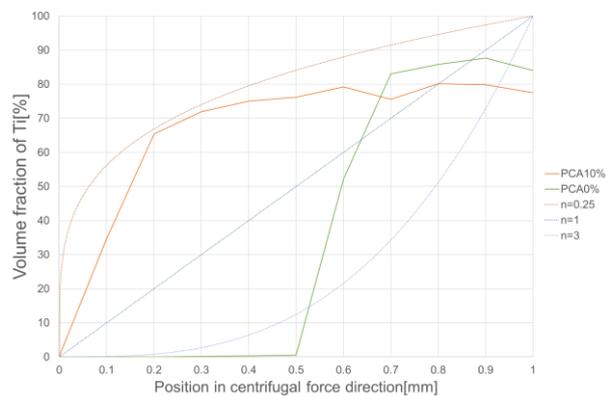


Fig.25 Comparison with composition distribution function.

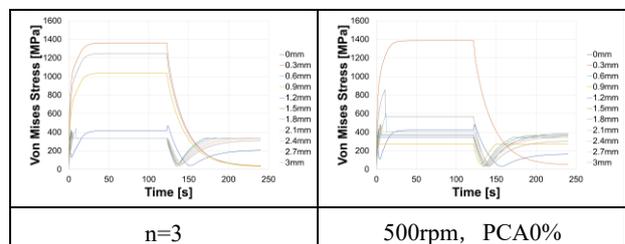


Fig.26 Von mises stress of FGMs (Ceramics rich).

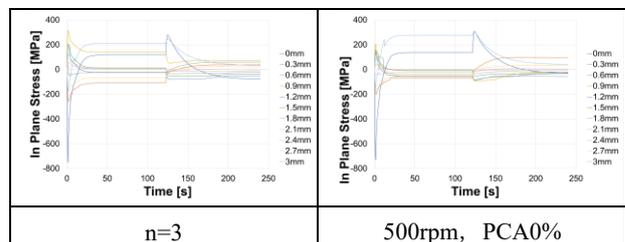


Fig.27 In plane stress of FGMs (Ceramics rich).

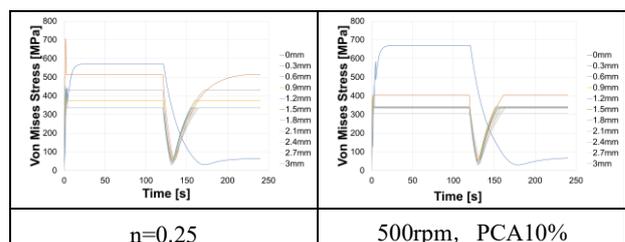


Fig.28 Von mises stress of FGMs (Metal rich).

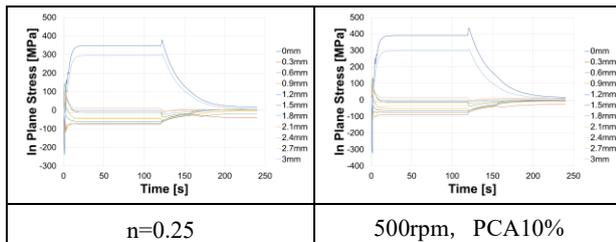


Fig.29 In plane stress of FGMs (Metal rich).

シミュレーションの結果よりセラミックスリッチである  $n=3$  と PCA0%, メタルリッチである  $n=0.25$  と PCA10%がそれぞれ同様な結果を得ることができた。ミーズス応力について、セラミックスリッチとメタルリッチの試料を比較するとセラミックスリッチの試料では加熱面直下の層に大きな応力が働いていることがわかり、メタルリッチの試料ではその応力が緩和されているのが見て取れる。また、各試料の面内応力に着目すると加熱面では加熱直後に大きな圧縮応力が生じ、加熱終了時に引張応力が生じていることがわかる。

## 5. 結論

本研究では ZrO<sub>2</sub>/Ti 傾斜機能材料を遠心カスラリー法および放電プラズマ焼結法を用いて作製した。SEM と EDX, XPS での微視的観察や元素分析、ビッカース硬さ試験とナノインデンテーション試験、曲げ試験による機械的性質評価、熱衝撃試験、シミュレーションによる性能評価により以下の結論を得た。

- ・元素分布を調査した結果、遠心カスラリー法により連続的な組成傾斜を有する ZrO<sub>2</sub>/Ti 傾斜機能材料を作製可能であることが確認できた。
- ・分散材である PCA の添加量を変化させることでスラリーの粘度および粒子の凝集状態を制御することで FGMs の組成を制御できることがわかった。
- ・ZrO<sub>2</sub>/Ti 系傾斜機能材料において、機械的特性が大きく変化しており、ZrO<sub>2</sub> の還元によって Zr となったことと ZrO<sub>2</sub> が還元され放出された O が Ti へ固溶し複合材全体の機械的特性に影響を与えている可能性がある。そのため、ZrO<sub>2</sub>/Ti 系傾斜機能材料の作製の際、SPS 法は ZrO<sub>2</sub> の還元を引き起こし Ti の脆性化を引き起こす可能性があるため好まれない手法と考える。
- ・組成分布曲線の形によって FGMs の熱衝撃に対する挙動が変化し、PCA の添加量を変えることによって傾斜を制御し、耐熱衝撃性を向上できる可能性があることがわかった。
- ・実際に行った熱衝撃試験とシミュレーションの結果より、耐熱衝撃特性において組成の観点から正反対の結果を示し、実際に作製した試料の脆性化の影響が見られた。

**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。

## 参考文献

- [1] H. Tsukamoto: Mater. Sci. Eng. A640 (2015), p.338-349.
- [2] Y. Watanabe, Eri Miura-Fujiwara, Hisashi Sato: Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy; Vol. 57(2009), p.321-326.
- [3] A.W. Nugroho, G. Leadbeater, I.J. Davies, Processing of a porous titanium alloy from elemental powders using a solid state isothermal foaming technique, J. Mater. Sci. Mater. Med. 21 (2010) 3103–3107.
- [4] T. Lidong, L. Wenchao, Residual stress analysis of Ti–ZrO<sub>2</sub> thermal barrier graded materials, Mater. Des. 23 (2002) 627–632
- [5] S. Uemura, Y. Noda, Y. Shinohara, Y. Watanabe, Development and Technology of Functionally Graded Materials, CMC PUBLISHING, Tokyo Japan, p50-66.
- [6] Y. Watanabe, S. Uemura, Functionally Graded Materials-Fundamentals and Applications, CORONA PUBLISHING CO., LTD, Tokyo Japan, p43-46.
- [7] 森本佳秀, 武村厚, 室尾洋二, 魚田雅彦, 佐藤吉博, & 齊藤芳男. (2004). チタンの表面酸化膜処理と真空チェンバへの適用. 真空, 47(5), 375-379.
- [8] 石塚文洋, 太田順子, & 若島健司. (1995). ジルコニア粒子強化ニッケル基複合材料のディスク曲げ試験による破壊強度評価. 日本金属学会誌, 59(8), 869-877.
- [9] Y. Watanabe, S. Uemura, Functionally Graded Materials-Fundamentals and Applications, CORONA PUBLISHING CO., LTD, Tokyo Japan, p54-55
- [10] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), DOI: <https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>, (retrieved [2023-12-13]).
- [11] Chastain, J., & King Jr, R. C. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 40, 221.
- [12] S. Hashimoto. (2004). XPS スペクトル変化に現れるイオン照射による金属酸化物の損傷. 表面科学, 25(4), 198-204.
- [13] Sano, S., Horiba, M., Endo, T., Tsuzuki, A., & Oda, K. (2004). 固相電気化学還元したイットリア部分安定化ジルコニアの電気伝導性. 粉体および粉末冶金, 51(12).
- [14] 亙理文夫, & 中村英雄. (1993). 歯科応用を目的とした侵入型合金元素によるチタンの熱処理固溶硬化 I. ビッカース硬さへの効果. 歯科材料・器械, 12(1), 84-92.
- [15] H. TSUKAMOTO, Y. KOMIYA, H. SATO, Y. WATANABE, Micromechanics-based Study on Thermo-mechanical Behavior of ZrO<sub>2</sub>/Ti Functionally Graded Materials, Journal of Multifunctional Composites.