アルミナ過剰組成スピネルセラミックスの析出強化

神崎 修三・浜野 健也*・中川善兵衛*・斎藤 勝一

(長岡技術科学大学 材料開発工学課程)
(* 東京工業大学 工業材料研究所)

反応ホットプレス法により作製した密度 99% 以上、平均粒径約 $1\mu\text{m}$ のアルミナ過剰組成スピネル焼結体について、再加熱処理による強度、 K_{IC} の変化を調べ、アルミナ成分の析出及び微構造との関係について検討した。室温での曲げ強度と K_{IC} は試料の組成、再加熱条件に依存する。アルミナとマグネシアのモル比が 1.22, 1.50 の試料はそれぞれ 1150°C , 1000°C で再加熱すると、処理時間に伴い強度、 K_{IC} が最大となる二つのピークを示し、最大強度約 700MN/m^2 , K_{IC} 約 $4.7\text{MN/m}^{3/2}$ の値が得られた。強度、 K_{IC} の増大は再加熱過程でアルミナ過剰スピネルから安定なコランダムが析出するまでの前段階として準安定な第 2 相を析出し、その周りに弾性ひずみを生じたり、き裂先端が第 2 相により一時的にピン止めされることなどの相互作用によると考えられた。この結果、アルミナ過剰組成のスピネルは再加熱により単結晶の場合と同様に第 2 相の析出に伴う析出強化を生じ、強度及びじん性を向上させることができることを見いだした。

(1979 年 10 月 22 日受付)

Precipitation Strengthening in Alumina-rich Mg-Al Spinel Ceramic

Shuzo KANZAKI, Kenya HAMANO*, Zenbe-e NAKAGAWA* and Katsuichi SAITO

(Department of Materials Science and Technology, Technological University of Nagaoka, Nagaoka-shi 949-54
(* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama-shi 227)

Alumina-rich Mg-Al spinel ceramic with molar ratios of 1.06 to 1.50 have been prepared by reactive hot-pressing technique. The samples obtained had bulk density above 99% of theoretical and grain size of about $1\mu\text{m}$, which did not depend on alumina content. Attempts have been made to clarify the microstructural and strength characteristics of these ceramic after reheat-treatment at 1000°C and 1150°C for various times.

Their fracture stress and fracture toughness (K_{IC}) at room temperature, which have been found to depend sensitively on the reheating temperature and time, showed two maximum values as a function of the time; maximum fracture stress above 700MN/m^2 and K_{IC} -factor of $4.7\text{MN/m}^{3/2}$ have been obtained. The temperature at which these values were obtained depended on the alumina content.

In order to clarify these strengthening phenomena, microstructural tests have been employed by means of X-ray and electron diffraction, polarizing microscopy and electron microscopy methods. Lattice constant of the spinels increased with increasing both reheating temperature and time. When the sample ($\text{MgO} : 1.22\text{Al}_2\text{O}_3$) reheated at 1150°C , a very fine structure (after $\sim 1\text{h}$) and lathe-shape phases (after $\sim 3\text{h}$) have been observed. After longer reheating times, the latter coalesced and finally replaced by the stable corundum phase. From these observations, it was revealed that the first maximum strength peak might give rise to very fine pre-precipitates (Guinier-Preston zone) and the second one might correlate with development of metastable intermediate phases, described by Saalfeld and Jagodzinski.

It has been demonstrated that reheating of supersaturated alumina-rich spinel ceramic under the solubility limit temperature exsolute the second phases, and induce elastic strain around them and/or inhibit crack propagation by a crack-precipitate reaction, which play an important role on strengthening of these spinel ceramic. It is concluded that reheating of the alumina-rich spinel ceramic leads to precipitation strengthening phenomena, as is similar

to single crystals of that spinel, which increase their fracture stress and toughness considerably.

[Received October 22, 1979]

Key-words : Precipitation strengthening, Microstructure, Mg-Al spinel, Hot-pressing

1. 緒 言

近年原料の精製技術及び焼結技術の進歩に伴い、セラミックスの物性の高度化と再現性の向上が可能となってきたため、機械部品あるいは構造材料への適用が注目されてきている。しかし、セラミックはそのほとんどが脆性材料であるため、破壊開始から破断するまでが瞬時に起こり、き裂の進展に対する抵抗力、すなわちじん性が金属材料などに比べ非常に小さい。このようなセラミックを高強度化、強じん性化するためには、できるだけ密に焼結し、結晶粒を微細化することの他に、内部き裂を小さくすることが及び、き裂の進展に要するエネルギーを増大させることが必要である。その方法の一つとして、母相に第2相を添加するいわゆる分散強化法が幾つか報告されている^{1)~4)}。また均一固溶体を急冷した過飽和状態の準安定な単一相を低温度で加熱すると、過飽和固溶体である母相から最終的に安定な相を析出する前段階として準安定相を析出し、それにより強度、じん性が增大する、析出強化による方法も報告されている^{5)~10)}。これらの中で析出強化についての報告はほとんどが単結晶についてのもので、多結晶についての報告はないようである。多結晶体についても第2相の析出に伴い強度、じん性を向上させることができれば、セラミック材料の機械的性質の改善に有効であると考えられる。

前報¹¹⁾で、アルミナ過剰組成のスピネル焼結体を再加熱処理することにより強度、じん性が向上し、その原因がスピネル中に固溶していたアルミナ成分が再加熱時に第2相として析出することに関係している可能性があることを示唆した。そこで、本報ではアルミナ過剰組成のスピネルについて、一定の再加熱温度下で処理時間を変化させた場合の強度及び微構造の変化を調べ、第2相の析出による強化機構について検討した。

2. 実験方法

実験に用いた原料は、前報¹¹⁾で送ったように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ 900° 、 1400°C で2時間仮焼して得たマグネシア及びアルミナである。これらをマグネシアとアルミナの配合割合がモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=1.06, 1.22, 1.50$ （以下各試料を1.06 A, 1.22 A, 1.50 Aで表す）となるように配合し、 1300° から 1450°C の各 50°C ごとに30分間75.5 MPaの圧力を保持する条件でホットプレスして焼結体を作製した。得られた焼結体はいずれの組成のものも相対密度99%以上、スピネルの平均粒径 $1.1\sim 1.2\ \mu\text{m}$ のち密で均一な組織のもので

ある。また結晶相は1.06 A, 1.22 Aはスピネル単一相であるが、最もアルミナ過剰の1.50 Aはスピネルの外にコランダムが存在することが認められた。これらの焼結体から直方体状の試片を切り出し、各面をダイヤモンド($1\ \mu\text{m}$)で鏡面に研磨して約 $2.8\times 1.5\times 20\ \text{mm}$ の試験片を作製した。曲げ強度の測定は試験片のエッジをSiCペーパー(No. 800)で丸め、電気炉中で毎分 6°C の速度で昇温し、 1000° 及び 1150°C の温度で0~24時間再加熱処理した後、スパン15 mmの三点荷重式曲げ強度測定装置を用い、ホットプレス面に平行な方向に $0.1\ \text{mm/min}$ の速度で荷重を印加して室温強度を測定した。各測定値はその3~5個を平均した。また K_{IC} の測定は、試料の中央に幅0.17 mmのノッチを試料の幅とノッチの深さの比が0.3となるように入れ、再加熱処理した後曲げ強度の場合と同じ条件で測定した。スピネルの格子定数は粉末X線回折法により、(840)及び(751)ピークを用い金属シリコンを内部標準として測定した。試験片の微構造は、破断後の試片をめのう乳鉢を用いてブタノール中で粉碎し、得られた懸濁液を多孔質のセルロース支持膜を張った銅製のシートメッシュ上に滴下し、乾燥後透過型電子顕微鏡(日立製作所製H-700型)により観察した。また破断面を走査型電子顕微鏡(日立製作所製HSM-2型)により観察した。

3. 実験結果

3.1 曲げ強度の変化

図1に再加熱温度 1000°C での処理時間による曲げ強度の変化を示す。1.22 A組成の試料では、再加熱時間に伴い強度は増加する傾向にある。また、最もアルミナ

Fig. 1. Flexure strength of alumina-rich spinel ceramic as a function of annealing time at 1000°C .

Fig. 2. Flexure strength of alumina-rich spinel ceramic as a function of annealing time at 1150°C.

過剰組成の 1.50 A 試料では、処理温度に達した直後に冷却した場合でも高い強度を示し、1 時間処理で平均約 660 MN/m² の値に達するが、その後低下し始め 2 時間処理では約 460 MN/m² まで低下する。しかし、3 時間以上処理すると再び強度は増加し、1 時間処理の値と同じ程度まで回復し、その後は処理時間によらず高い強度を示している。図 2 は 1150°C で処理時間と曲げ強度の関係を各組成に対して示したものである。アルミナ過剰量の少ない 1.06 A 試料では、他のアルミナ過剰組成に比べ相対的に低い強度を示し、2~3 時間処理までは増大するが 1 時間処理の値を等モル組成と比較すると余り差がなく、3 時間以上処理すると強度は低下し始め、8 時間処理では 0 時間の値より小さい約 340 MN/m² まで減少する。一方、1.22 A 試料では 1.50 A 試料の 1000°C 処理と類似した変化を示し、1150°C に達した直後に冷却した場合、既に 590 MN/m² と高い強度を示し、1 時間と 4 時間処理で強度が最大となる二つのピークを持っている。この傾向は、Bansal ら¹⁰⁾ がアルミナ過剰組成の単結晶スピネルを再加熱処理した場合の強度及び硬度の変化の傾向とよく一致する。また 1.50 A 試料は、この処理温度では 8 時間処理までほぼ一定の高い値を示し、24 時間処理では幾分低下する傾向にある。

3.2 K_{IC} の変化

K_{IC} を測定する場合、試料にノッチを入れるとその先端に加工傷や応力集中を生ずることが考えられる^{12)~15)}。このため、まずこの影響を検討するため等モル組成 (STD) 及び 1.22 A 組成の試料について、再加熱処理前と処理後にノッチを入れた場合のそれぞれについて K_{IC} を測定した。表 1 は 1150°C で 1 時間再加熱処理の前あるいは後にノッチを入れた場合の K_{IC} の値を示したものである。等モル及び 1.22 A 組成の試料とも再加熱前にノッチを入れた方が K_{IC} は約 2 倍大きくなっている。図 3 にノッチ加工後及び、それを 1150°C で再加熱した試料の直交ニコル視野での偏光顕微鏡写真を示

Table 1. Effect of annealing treatment on K_{IC} -factor of the sample STD and 1.22 A.

Sample	Annealing Condition	K_{IC} (MN/m ^{3/2})
S T D	1150°C, 1h	a 1.81
		b 3.37
1.22A	1150°C, 1h	a 2.38
		b 4.70

a : notched after annealing
b : notched before annealing

As notched

Annealed at 1150°C for 1 h

Fig. 3. Polarization micrographs of the base of the notch. Birefringence shows residual stress around the notch caused by diamond saw cut.

す。ノッチを入れたままの試料では、ノッチの先端部に複屈折が認められ加工により残留応力を生じていることが分るが、これを 1150°C で再加熱するとほとんど複屈折は認められず、熱処理により応力が緩和されることが分る。このことからノッチ加工後に再加熱した場合の K_{IC} の増加は、加工時に生じた残留応力が緩和されることと、この温度で試料は熱エッチングされることから一部はノッチ先端の加工傷の鈍化あるいは消失にも関係しているものと推察される。したがって再加熱前にノッチを入れた方が、再加熱後にノッチを入れる場合に比べ、加工による影響が少ないと考えられる。以下の実験ではすべて再加熱前にノッチを入れ、 K_{IC} を測定した。

図 4 は 1.22 A 試料について、再加熱時間と K_{IC} との関係を 1150°C の場合について示したものである。参考のため、等モル組成の試料についての値も併記した。図 2 に示した曲げ強度の変化の傾向と同様に、 K_{IC} は 1 時間及び 3 時間付近で処理した場合に極大値をもち、1 時間処理した場合約 4.7 MN/m^{3/2} の値に達する。この値は、Swanson¹⁶⁾ が 0.3 μ m の粒径のスピネルについてダブルカンチレバー法により得た値約 2.2 MN/m^{3/2} あるいは Bansal ら¹⁰⁾ が 3.50 A 組成の単結晶についてダブルトーション法により得た値約 2.6 MN/m^{3/2} よりも大きい。またこの 1 時間処理した場合の値は、等モル

Fig. 4. K_{IC} -factor of the sample 1.22 A as a function of annealing time at 1150°C (Sample were notched before annealing).

組成の試料を同じ条件で処理した場合の値約 3.4 MN/m^{3/2} に比べ 1.4 倍程度高い値を示している。このことから、この組成の試料では再加熱により強度と同様 K_{IC} も高くなることが分る。

3.3 微構造の変化

図 5 に 1.22 A 試料を 1150°C で再加熱処理した場合の、スピネルの格子定数値の変化を示す。1150°C に達した直後では、ホットプレスしたままの試料とほとんど変わらない値を示すが、再加熱時間に伴い格子定数は増加する。このことは、スピネル中に固溶するアルミナ量が少ないほど格子定数は大きいことから、スピネル中に固溶していたアルミナ成分が分離することを示していると考えられる。また X 線回折の結果、3 時間以上再加熱した試料ではスピネルの外にわずかなではあるがコランダムが存在し、時間とともにその回折強度が増加することが認められた。

図 6 は 1.22 A 試料を 1150°C で 1, 4, 8 時間処理した場合の、透過型電子顕微鏡による明視野像及びその電子線回折図形である。1 時間処理した試料では数十 Å 程度の非常に微細な析出物が認められ、またスピネルの回折はん点が幾分拡散している。しかし回折図形上にスピネル以外の回折はん点を示さないことから、この析出物は明確な結晶構造をもたないものと考えられ、おそらく過飽和固溶体の分解過程の初期に現れる溶質原子濃度の高い部分の集合体である G.P. ゾーンに相当するものと思われる^{(10), (17)}。

4 時間処理した試料では、析出物が数十 Å 程度の間隔に層状に並んでおり、回折図形上に母相スピネルの

Fig. 5. Lattice constant of the sample 1.22 A as a function of annealing time at 1150°C.

Fig. 6. Transmission electron micrographs of the sample 1.22 A annealed at 1150°C (Bright field electron micrographs, 200 kV).

I.P. : Intermediate phase.

(111) 逆格子面の回折はん点の外にスピネルとは異なる回折はん点が認められる。金を標準にこの析出物の面間隔を計算すると、5.60 及び 12.64 Å でそれらのなす角が 90° であり、Saalfeld ら¹⁷⁾ 及び Lewis¹⁸⁾ の報告から、この回折はん点は準安定な単斜晶系の中間相 (MgAl_2O_4) の (110) 逆格子面の回折はん点と思われる。更に 8 時間処理した試料では、ある粒子において図 6 に示したように中間相の (100) 逆格子面からの反射によると考えられる回折はん点のみが認められ、明視野像にみられるように層状の析出物が幅数百 Å の大きさまで成長しているのが分る。これらの観察結果は、1 時間処理で認められた G.P. ゾーンと思われる析出物が再加熱時間とともに次第に結晶構造をもつようになり、4 時間処理の場合にみられるように中間相として認められるようになり、それが時間とともに更に成長していくことを示している。この中間相は X 線回折で認められたように、最終的には安定相であるコランダムになると考えられる。

図 7 は、1.22 Å 試料を 1150°C で再加熱処理した試験片の強度測定後の走査型電子顕微鏡写真を示したものである。高い強度を示した 1 時間及び 4 時間処理した試料の破面は、いずれも凹凸の激しい複雑な粒内破壊面を示し、また 1 時間処理の試料の場合に顕著に認められるように、へき開ステップの方向が一定方向でなくその周りに異なる方向のステップが観察され、き裂の伝播が枝分かれして進行しているのが分る。一方強度が減少した 2 時間と 8 時間処理の試料では、比較的平坦な粒内破壊面を形成して破断していることが分る。

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the sample 1.22 Å annealed at 1150°C.

4. 考 察

以上の結果から、アルミナ過剰スピネルの曲げ強度及び破壊じん性は再加熱過程でスピネル中に固溶していたアルミナ成分が分離し、準安定相として析出することに密接に関連していることが分った。すなわち、1.22 Å, 1.50 Å 組成の試料ではそれぞれ 1000°, 1150°C において 1 時間及び 3~4 時間処理すると、G.P. ゾーン及び中間相と思われるものが析出し、それに伴って強度、破壊じん性が増大する。この 1 時間処理した場合の強度及び K_{IC} の増加は、母相スピネルに整合で非常に微細な溶質原子の集合体である G.P. ゾーンの析出により、その周りに弾性ひずみを生じ、そのため母相スピネルが圧縮応力を受けるため、及び Lange^{1),2)} と Evans³⁾ が報告しているように、G.P. ゾーンによりき裂の進行がピン止めされたり、あるいは図 7 に示したようにき裂の伝ば方向が枝分かれすることによると考えられる。再加熱時間が進むと、次に G.P. ゾーンを核として非常にアルミナ成分の多い中間相 (MgAl_2O_4) が析出し始める。この中間相の結晶系は単斜晶系であるが、図 6 の 1.22 Å 試料を 4 時間処理した場合の回折図形にみられるように、母相スピネルの (202) 方向と中間相の (040) 方向は互いに共軸関係にあることから、中間相はその境界面を母相と共有している整合の状態にあると考えられる。したがって、3 時間から 4 時間にかけての強度及び K_{IC} の増加は、この母相と整合な中間相の析出に伴う弾性ひずみの増加と、き裂の一時的なピン止め効果によるものと考えられる。一方、強度及び K_{IC} が低下した 2 時間処理の試料では、電子線回折の結果スピネル以外の相は認められなかったが、スピネルの回折はん点がストリーク

を引いているのが観察された。このことから、この処理時間は G.P. ゾーンから中間相へと移行する過渡的な段階であると考えられ、析出した G.P. ゾーンが合体し成長すると推察すると、その粗大化により数が減少し、それに伴い弾性ひずみの緩和を生じたりき裂のピン止め効果が低下するため強度及び K_{IC} が減少するのではないかと考えられるが、詳細なことについては明確にできなかった。

更に処理時間が進むと、図 6 の 8 時間処理した場合の、明視野像にみられるように、中間相が発達し粗大化してくる。Lange ら¹⁹⁾ 及び Evans³⁾ は、分散粒子によるき裂先端のピン止め効果は分散粒子の大きさとそれらの粒子間隔に依存し、間隔と粒子径がある程度大きくなるとその効果は減少することを報告している。また X 線回折の結果から、3 時間以

上でコランダムが存在が認められるようになり、時間とともにその量が増加することを示した。これらのことから、長時間処理した場合の強度及び K_{IC} の減少は、中間相の粗大化に伴う弾性ひずみの緩和、き裂先端のピン止め効果の減少及び、弾性エネルギーを減らしより安定な結晶構造をとろうとしてスピネルより密度が高く母相と非整合なコランダムが析出するため、界面での密着性が低下することなどによると推察される。その結果、図7に示したように破断面が比較的平たんになったと考えられる。一方、アルミナ過剰量が少ない 1.06 A 組成の試料では、図2に示したように強度は再加熱時間によって余り増加せず、等モル組成の試料とほぼ同じ値であり、この組成の試料では析出強化を生じないことを示している。したがって本実験の範囲内では、析出強化を生ずるのは 1.22 A 組成付近から更にアルミナ過剰側であると考えられる。

以上のように、アルミナ過剰組成の多結晶スピネルにおいても 1.22 A 組成付近よりもアルミナ過剰量が多い場合、単結晶と同様にスピネル中に固溶していたアルミナ成分が再加熱過程で分離し、安定なコランダムが析出するまでの前段階として準安定相を析出し、それにより強度及び破壊じん性が増加する析出強化の現象を生ずることが分った。図8はこのような析出物の試料内での分布を調べるため、1.22 A 試料を 1150°C で 8 時間処理した場合について試料表面とその内部を偏光顕微鏡で観察した結果の一例である。図から、試料内部に比べ表面部分の方が析出物が多く、表面部分に優先的に析出する¹⁷⁾ことを示している。表1で再加熱前と後にノッチを入れた場合、等モル及び 1.22 A 組成とも再加熱前にノッチを入れた方が K_{IC} が大きいことを示したが、増加割合をみると 1.22 A 試料の方が大きい。これは析出物が試料表面に優先的に析出することから、ノッチの先端部にも同様に析出物が多く析出する効果によると考えられる。図9は 1.22 A 試料を、ホットプレスしたまま及び 1150°C で 3 時間処理した場合の透過型電子顕微鏡写真である。ホットプレスしたままの試料では析出物は認められず、X線及び電子線回折の結果からもスピネル単一相であるが、1150°C 処理では電子線回折から中間相が認められ、それは一個の粒子全体にわたって均一に析

出し、粒界部分に多く析出するものではないことを示している。このようにアルミナ過剰組成スピネルにおける再加熱に伴う準安定相の析出は試料表面部分に多く、また粒子の粒界、粒内を問わず均一に析出することが分った。

一方、図2に示したように 1.50 A 試料を 1150°C で再加熱処理した場合、24 時間処理では強度は減少しているが、8 時間処理までは時間によらずほとんど一定な高い強度を示している。ところが、Grabmaier ら⁹⁾によれば単結晶の場合、アルミナ過剰量の多いほど低温で析出強化を生じ、また高温になるほどその最大値が短時間側にシフトすると述べている。このことから考えると、本実験の場合 1150°C で処理すると、1.50 A 試料は 1.22 A 試料より短時間で強度が減少することになる。先にこの組成の試料はホットプレスしたままの状態ですピネルの外にコランダムが第2相として存在することを

Surface of the sample

Inner part of the sample

Fig. 8. Polarization micrographs of the sample 1.22 A annealed at 1150°C for 8h (open nicol).

As H.P.

1150°C, 3h

Fig. 9. Transmission electron micrographs of the sample 1.22 A (Bright field electron micrograph, 200 kV).

示した。また Yamaguchi ら²⁰⁾は固相反応実験でスピネルはコランダムと密着して生成することを報告していることから、両者の界面の密着性は良いと考えられる。したがって、1.50 A 試料を 1150°C で再加熱した場合、過飽和スピネルから析出する準安定相による強化の外に、未反応として最初から存在したコランダムによる分散強化も関係していることも考えられる。このことは、スピネルに固溶していたアルミナ成分がコランダムとして析出するのと、未反応の状態でスピネル中に存在するコランダムとは母相スピネルとの界面の性質が異なることを示唆しているのかも知れない。

5. 総 括

ホットプレス焼結により得られたち密質のアルミナ過剰スピネルについて、再加熱処理による強度、 K_{IC} の変化とアルミナ成分の析出及び微構造の変化の関係を調べ、以下の結果を得た。

1.22 A 及び 1.50 A 組成の試料をそれぞれ 1150°C, 1000°C で再加熱すると、処理時間に伴い強度が最大となる二つのピークをもち、最大約 700 MN/m² の曲げ強度のものが得られた。また、 K_{IC} も曲げ強度と同様な変化を示し、1.22 A 組成で約 4.7 MN/m^{3/2} の値が得られた。

電子線回折の結果、最初のピークは微細な溶質原子 (Al 原子) の集合体である G.P. ゾーンに、また第2のピークは中間相 (MgAl₂₀O₄₀) の析出に対応すると考えられた。また、強度の増大に伴い破断面が比較的平坦な粒内破壊から複雑な破断面を形成し、き裂が枝分かれして伝播することが観察された。これらのことから、強度の増大は再加熱過程でアルミナ過剰組成のスピネルから安定なコランダムが析出するまでの前段階として G.P. ゾーンや中間相を第2相として析出し、そのまわりに弾性ひずみを生ずること及び、第2相によりき裂先端が一時的にピン止めされることなどの相互作用によると考えられた。またこのような第2相の析出は、試料の表面付近に優先的に生ずるが、試料内部では粒界、粒内

によらず均一に析出することが分った。

以上のように、アルミナ過剰組成の多結晶スピネルを熱処理することにより、第2相の析出に伴う析出強化を生じ、強度のみならずじん性も向上させることができることを明らかにした。

謝 辞 本研究の一部は、昭和 54, 55 年度文部省科学研究費補助金 (試験研究 (2) 課題番号 485194) の援助を受けて行ったものであることを記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) F.F. Lange, *Phil. Mag.*, **22**, 983 (1970).
- 2) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 614 (1971).
- 3) A.G. Evans, *Phil. Mag.* **VIII**, **26**, 1327 (1972).
- 4) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 49 (1976).
- 5) G.W. Grovesand and M.E. Fine, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3587 (1964).
- 6) E.W. Kruse III and M.E. Fine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 32 (1972).
- 7) H. Knoch and B. Reppich, *Acta. Met.*, **23**, 1061 (1975).
- 8) S.E. Hsu, W. Kobes and M.E. Fine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 149 (1967).
- 9) J.G. Grabmaier and H.R. Falckenberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 648 (1969).
- 10) G.K. Bansal and A.H. Heuer, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, Plenum Press (1973) p. 667.
- 11) 神崎修三, 中川善兵衛, 浜野健也, 斎藤勝一, 窯協, **87**, 230 (1979).
- 12) R.F. Pabst, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, Plenum Press (1973) p. 555.
- 13) F.F. Lange and T.K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 54 (1970).
- 14) F.F. Lange and K.C. Radford, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 470 (1970).
- 15) J.T.A. Roberts and B.J. Wrona, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 297 (1973).
- 16) G.D. Swanson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 48 (1972).
- 17) Von. H. Saalfeld and H. Jagodzinski, *Z. Kristallogr.*, **109**, 87 (1957).
- 18) M.H. Lewis, *Phil. Mag.* **VIII**, **20**, 985 (1969).
- 19) F.F. Lange and K.C. Radford, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1197 (1971).
- 20) G. Yamaguchi and T. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 843 (1967).