非酸化物粒子を分散したアルミナの機械的性質に及ぼす分散粒子径の影響

安岡正喜・Manuel E. Brito・平尾喜代司・神崎修三

名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市区平手町 1-1

Effect of Dispersed Particle Size on Mechanical Properties of Alumina/Non-Oxides Composites

Masaki YASUOKA, Manuel E. BRITO, Kiyoshi HIRAO and Shuzo KANZAKI

Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received February 16, 1993; Accepted May 21, 1993]

Alumina with SiC or TiC particles was hot-pressed at 1500°C for 2h in N₂ under a pressure of 40 MPa, and the effect of the size and volume fraction of dispersed particles on mechanical properties of the composites was investigated. Compared with monolithic alumina, the flexural strength of both composites increased when the dispersed particle size was small. The fracture toughness of Al₂O₃/SiC composites increased with a decrease in particle size. However, a maximum fracture toughness was observed for Al₂O₃/TiC composites when the particle size was 4-6 μm. These results are explained as follows. The increase in fracture toughness is caused by microcracks originated by thermal expansion mismatch between the matrix and the dispersed particle. In the case where the thermal expansion mismatch and the size of dispersion particles are both large, cracks develop spontaneously during cooling, releasing thermal stress, and thus hindering the operation of the microcracking mechanism that would increase the fracture toughness of the composites. It is concluded that each system has a suitable size of dispersed particles. On the other hand, the increase in strength is caused by the increase in fracture toughness and by the decrease in the length of pre-existing flaws due to suppression of abnormal grain growth of the matrix.

Key-words: Alumina, TiC, SiC, Composites, Flexural strength, Fracture toughness, Thermal expansion

1. 緒 言

モノリシックセラミックスの特性を保持した上で高靱化を行うために、異種粒子を分散させる粒子分散セラミックス、繊維強化セラミックス、ウイスキー強化セラミックスなどの複合セラミックスの開発が進められている。複合化の中で粒子分散セラミックスは、他の複合セラミックスと比較して賦形性に優れる特徴を有しており、大型部材への応用に有利な点を有している。

粒子分散セラミックスの靱性の向上は、クラック先端と分散粒子との相互作用によるマイクロクラックの発生、クラックのピン止め、クラック先端の湾曲や偏向等による亀裂前縁部での応力遮蔽あるいは破面間でのウェイク領域での応力遮蔽によるとされている¹⁾。粒子分散セラミックス

のこれらの高靱化機構は、マトリックス相と分散相との弾性率、ポアソン比、靱性、熱膨張係数などの力学的及び熱的特性などの物質固有の物性の違いに関係するとともに、マトリックスと分散相の相互の粒径や形状の違い、分散粒子の体積割合や分散状態、界面の結合状態など微構造に大きく依存する²⁾と報告されている。ガラスをマトリックスとした系においては分散粒子の体積割合及び粒径の効果等に関しては比較的多くの研究^{3)~5)}がなされているが、多結晶体をマトリックスとした系については分散粒子の粒径による影響についての研究はほとんど行われていない。

そこで本研究では、マトリックスとしてアルミナを、分散粒子としてマトリックスより熱膨張係数が小さく、かつマトリックスとの反応性が乏しいと考えられた2種類の非酸化物を選び、それぞれの系について分散粒子の体積比を一定として粒径のみを変化させた試料を作製し、分散粒子の粒径の違いが機械的特性に与える影響について検討を行った。分散粒子としては熱膨張係数が比較的小さいアルミナに近い炭化チタンと大きく異なる炭化ケイ素を選んだ。また、一部の系については体積比の異なる試料を作製し、分散粒子の体積比が機械的特性に及ぼす影響についても検討を行った。

2. 実験方法

出発原料として、マトリックス粒子はαアルミナ（大明化学工業製、TM-DAR）を使用した。分散粒子としては粒度分布の異なる炭化チタン2種（いずれも新日本金属製、TiC-M、平均粒径1.3 μm 及び55.18 μm）及び炭化ケイ素（昭和電工製、ウルトラデンシック DU A-4、平均粒径3.70 μm）を使用した。

分散粒子の粒径を1 μm 以下、1~3 μm、3~5 μm、5~10 μm、10~20 μm の5水準に分級するために各原料粉体について以下の操作を行った。炭化チタンの場合は3 μm 以下の分級には細かい原料をそのまま分級用の出発原料とした。一方、3 μm 以上の粒子を得る場合は、粗い原料をメタノール中で4時間振動ミルで粉碎し、乾燥させた試料を分級用の出発原料とした。炭化ケイ素の場合は市販品を分級用の出発原料とした。おのおの出発原料について、水-メタノールを重量比で1:1に混合した分散媒を用

いて水ひ法により分級を行った。

アルミナ及び水ひによって5水準に分級した炭化チタン及び炭化ケイ素粉末を、蒸留水に1N硝酸を加えてpH=4.0に調整した分散媒中に超音波分散とかくはんを同時に行いながら個別に添加し、各原料粉末の分散液を作製した。原料粉末を分散媒中に添加することによってpHの値が変化するため適宜1N硝酸を加えてpHが 4.0 ± 0.1 になるように調整した。次にアルミナ分散液中に固形分の体積比が10%となるように分散粒子の分散液を添加した。このときもかくはん超音波を同時に行い、マトリックス粒子に対して分散粒子が均一に分散するようにし、次に1Nアンモニア水を加えて弱凝集させ分散粒子が沈降するのを防止した。また、分散粒子の体積割合の影響を調べるため炭化チタンの一部の試料については体積割合が5~30 vol%の試料を作製した。作製した分散液の濃度は約13 vol%であった。混合分散液を底部に孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを有する内径 $40 \text{ mm}\phi$ のステンレス製の円筒型に注入し、上部からピストンで3.9 MPaの圧力で加圧し、分散媒を選択的に濾過して成形した。成形体の厚さは7 mmとなるようにした。得られた成形体は温度 50°C 、湿度50%の状態に24時間乾燥し、更に水分及び塩類を完全に除去するために5%水素-窒素混合雰囲気中で 800°C 、2時間の仮焼を行った後、ホットプレスを用いて焼成した。ホットプレスは窒素雰囲気中、印加圧力40 MPaで 1500°C 2時間行い、昇温及び降温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。また、マトリックス粒径による強度、破壊靱性への影響を調べるために、アルミナ単味の成形体を上記の加圧濾過成形法で作製し、焼成温度を $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の間で変化させ粒径の異なる試料を作製した。

得られた焼結体の密度はアルキメデス法を用いて、ヤング率、ポアソン比は超音波パルスエコー法を用いて測定し

た。更に、X線回折法により焼結体の構成相の同定を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて各焼成体の微構造観察を行った。粒子径は試料を鏡面研磨し、熱エッチング処理後 SEM 観察写真からラインインターセプト法で求めた。

焼結体を $3 \times 3 \times (25 \sim 38) \text{ mm}$ の大きさの試験片に加工し機械的特性評価用試料とした。強度測定はスパン20 mm、クロスヘッド速度 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ の条件で室温での3点曲げにより行った。破壊靱性は同試験片に先端曲率 $20 \mu\text{m}$ 、深さ 1.5 mm のV字溝を導入し、スパン16 mmのSEVNB法により測定した。

アルミナ、炭化チタン及び炭化ケイ素の熱膨張係数は、ホットプレスにより作製した各単味の試料を、 $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、熱膨張計 (真空理工製, DL-1500) を用いてサファイアを基準に $50 \sim 1100^\circ\text{C}$ までの間の温度範囲で測定を行った。アルミナ、炭化チタン及び炭化ケイ素の $50 \sim 1100^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数はそれぞれ8.5, 8.2, $4.9 (\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1})$ であった。以下の考察にはこの結果を用いて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 焼結体特性

マトリックス単味の焼結体及び分散粒子10 vol%添加系の焼結体の基本特性を表1に示す。いずれの焼結体においても相対密度は99%以上に緻密化していた。また粉末X線回折による相同定の結果から、いずれの試料においても構成相はマトリックスであるアルミナと分散粒子相だけで構成され、反応物の生成は認められなかった。

焼成温度の異なるアルミナ単味焼結体のヤング率及びポアソン比はそれぞれ $402 \sim 406 \text{ GPa}$, $0.23 \sim 0.24$ の値であった。分散粒子を添加した系においては炭化チタン系では

Table 1. Properties of sintered bodies with various kinds of dispersed particles.

Sample	Sintered temp.($^\circ\text{C}$)	Average size of dispersed particles(μm)	Average size of matrix grain (μm)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Density (g/cm^3)
Al_2O_3	1300	—	0.36	403	0.242	3.96
	1350	—	0.79	402	0.225	3.95
	1400	—	2.39	404	0.234	3.97
	1500	—	4.13	406	0.239	3.98
Al_2O_3 -10vol%TiC	1500	0.5	2.50	406	0.242	4.06
	1500	1.9	2.36	403	0.231	4.07
	1500	4.0	2.70	407	0.234	4.07
	1500	6.3	2.99	406	0.234	4.07
	1500	12.6	4.78	402	0.230	4.07
Al_2O_3 -10vol%SiC	1500	0.4	0.60	392	0.225	3.86
	1500	2.2	1.17	395	0.225	3.85
	1500	3.6	1.44	397	0.233	3.87
	1500	9.0	1.87	404	0.231	3.88
	1500	13.0	2.20	403	0.230	3.88

402~407 GPa, 0.23~0.24, 炭化ケイ素系では392~404 GPa, 0.22~0.23であった。炭化ケイ素系でヤング率が若干低いものがみられるが、分散粒子の種類や粒径によらずほぼ一定の値を示した。マトリックス粒子の粒径は炭化チタン添加系では2.36~4.78 μm , 一方, 炭化ケイ素添加系では0.60~2.20 μm であり, 添加する分散粒子種及び粒子径によって大きく異なった。

3.2 分散粒子径の機械的性質への影響

強度及び破壊靱性値は焼結体の構成粒子が結晶学的異方性を示す場合, 粒子径によって変化することが知られている^{6), 7)}。粒子分散系においては添加した分散粒子がマトリックス粒子の粒界移動を抑制するためにマトリックス粒子の粒成長が抑制される。その結果同一の焼成温度, 時間条件下でも分散粒子の種類, 添加量, 形態等によりマトリックス粒子の粒径が異なる。したがって, 分散粒子によるこれら機械的特性への影響を正確に把握するには, 分散粒子によるマトリックスの粒径変化の寄与を排除する必要がある。そこで, マトリックス粒子径と強度, 破壊靱性の関係を調べ, 複合セラミックスの強度, 靱性値を複合セラミックス中のマトリックス粒子径と同一の粒径を有する無添加試料の値で規格化した。

強度 (σ) の粒径依存性に関してはマトリックス粒子径 (D) の2乗根に反比例するとされているので⁸⁾

$$\sigma = k_1 + k_2 \cdot D^{-1/2} \quad (1)$$

k_1, k_2 : 定数, D : マトリックス粒子径

と, 表すことができる。

一方, 破壊靱性値に関しては, 破壊靱性と強度の関係が(2)式で表されている⁹⁾。

$$K_{IC} = F\sigma(\pi C)^{1/2} \quad (2)$$

K_{IC} : 破壊靱性値, σ : 強度, F : 形状因子,

C : 潜在亀裂長さ

ここで, 潜在亀裂長さは粒子径に比例した値になるとされている¹⁰⁾ので, (2)式の潜在亀裂長さに粒子径の D を, σ に(1)式を代入すると, (3)式が得られ,

$$K_{IC} = k_3 + k_4 \cdot D^{1/2} \quad (3)$$

k_3, k_4 : 定数

破壊靱性はマトリックス粒子径の2乗根と比例関係¹¹⁾で表すことができる。実験データの粒径依存性を(1)式及び(3)式を用いて数式化した結果を図1に示す。

アルミナ-10 vol%TiC 系, アルミナ-10 vol%SiC 系におけるそれぞれの分散粒子径と強度及び破壊靱性との関係を上記の計算式をもとに各試料のマトリックス粒径に対応する無添加試料の値で規格化した結果を図2に示す。強度はいずれの系においても分散粒子径が小さい場合無添加に比べ著しく上昇し, 粒径の増加とともに減少した。TiC 添加系とSiC 添加系を比較するとマトリックスとの熱膨張差の大きなSiC 添加系の方が分散粒子径の増加に伴う強度低下割合が大きく, 分散粒子径が7 μm より大きくなると強度は無添加の場合よりも低下した。破壊靱性に関してはアルミナ-10 vol%SiC 系では分散粒子径が1 μm 以下で, アルミナ-10 vol%TiC 系では4~6 μm で最大を示

Fig. 1. Relation between matrix grain size and mechanical properties of alumina ceramics; (a) flexural strength, (b) fracture toughness.

Fig. 2. Relation between dispersed particle size and the normalized value of mechanical properties.

し, それ以上粒径が大きくなると減少した。また, SiC 添加系では強度が無添加の場合よりも低くなった分散粒子径が7 μm 以上の領域では破壊靱性は無添加の値と差が認められなくなった。

強度, 破壊靱性の分散粒子径依存性の原因を調べるため, アルミナ-SiC 系の試料について表面を鏡面研磨した後, SEM を用いて反射電子像による微構造観察を行った。図3は分散粒子径が10~20 μm の場合の観察結果である。図中で白く見える部分が分散粒子のSiCであり, やや黒く見える部分がマトリックスのアルミナである。矢印で示した部分はクラックであり, クラックはSiC粒子を起点として長さ10 μm を超えるものが幾つも観察された。このような大きなクラックの発生により規格化した強度値が1以下に低下したと考えられる。

3.3 破壊靱性の向上原因

一般に, マトリックスよりも小さな熱膨張係数を持つ粒子を分散させると, 分散粒子内には一様な圧縮応力が生

Fig. 3. Scanning electron micrograph of polished Al_2O_3 -SiC (10–20 μm) specimen.

じ、マトリックスには分散粒子の半径方向に圧縮応力、接線方向に引っ張り応力が生じる。図3で見られるクラックは分散粒子を起点としてマトリックス部に放射状に発生していることから、熱膨張差によって生じた応力により発生したものと推察される。また、このような残留応力による自発的なクラックの発生は残留応力の大きさだけでなく分散粒子径にも依存することが知られており、弾性ひずみエネルギーと破壊エネルギーとのエネルギー収支の計算より自発的なクラックの発生する下限の臨界粒径が存在するとされている¹²⁾。本実験においてもクラックは添加したSiC粒子の粒径が大きい場合にのみ発生しており、粒径が小さい場合には認められず、自発的なクラック発生臨界粒径が存在することが確認された。また、Langeの式¹²⁾に基づいて $\Delta T=1500^\circ\text{C}$ としてその臨界径を求めると20 μm 程度になりほぼ実験値に近い値となる。ただし、計算値は実験値よりいくぶん大きい、この原因としては計算式が分散粒子の形状を球形としているのに対し、実験に用いた粒子は角ばったかたちをしており、角の部分に応力集中が生じやすいため計算値よりも小さな粒径の分散粒子でクラックが発生したためと考えられる。

以上の結果をもとに、アルミナ-SiC系の靱性値の粒径依存性を残留応力の観点から整理すると、クラックの発生によって弾性ひずみエネルギーが解放された分散粒子径の大きな試料では靱性はマトリックスと同程度であり、一方クラックの発生が認められず、弾性ひずみエネルギーが蓄積されていると考えられる粒径の小さな試料では靱性が向上したと説明することができる。つまりマトリックスと分散粒子との熱膨張差によって生ずる残留応力が靱性の向上に寄与していると推定される。

一方、アルミナ-TiC系において破壊靱性は4 μm 付近で最大値を示し、SiC系と比較して全体に粒径の大きい側にシフトした形となった。また、分散粒子の粒径が大きくなってもアルミナ-SiC系のような顕著な破壊靱性の低下はみられなかった。これはアルミナ-TiC系では熱膨張差による残留応力の発生は小さく、SiCと比較して粒径のかなり大きなTiC粒子添加によっても焼結体中にクラックが発生しなかったためと考えられる。

本実験では破壊靱性値をSEVNB法で測定を行っているため、破壊時における破面間の相互作用が生じる恐れが

ないこと¹³⁾からウェイクの効果は小さく、破壊靱性の向上の主要因は亀裂前縁での効果が支配的であると考えられる。したがって、これらの結果をもとに分散粒子の亀裂前縁との相互作用による破壊靱性の向上を考察すると、比較的分散粒子径が小さくマトリックスと分散粒子との熱膨張差により大きな残留応力が存在する場合、破壊時の亀裂前縁での応力がプロセスゾーンで発生するマイクロクラックによって緩和されるため破壊靱性が向上するとされるいわゆるマイクロクラッキング機構⁵⁾によるものと推察される。また、残留応力によって生じるマイクロクラックの発生は弾性ひずみエネルギーに依存するため分散粒子径が大きいほど発生しやすく、粒径の増加に伴い破壊靱性は向上するが、ある臨界値以上に大きくなると冷却過程において焼結体に自発的にクラックが発生しひずみエネルギーが解放されるため、靱性の上昇は見られなくなる¹⁴⁾と考えられる。本実験では破壊靱性の顕著な粒径依存性が認められたことより、靱性向上の原因として応力遮蔽機構の中でも主にマイクロクラックの発生が寄与していると考えられる。

3.4 強度の向上原因

一般に、破壊靱性と強度の関係は前述の(2)式で表すことができるから、潜在亀裂長さに変化がなければ規格化した破壊靱性の上昇率と強度の上昇率は等しいものになるはずである。しかし、実験結果の多くは破壊靱性の上昇率以上に強度の向上がみられた。このことは、潜在亀裂長さの減少が原因となっていることが(2)式より推察できる。潜在亀裂長さは大きな気孔等の欠陥がない場合、粒子径に比例した値であるとされている¹⁰⁾。更に、破壊は最も弱い場所から起こるため潜在亀裂長さは粒径分布、特に大きな粒子の存在割合に依存して変化する。そのため平均粒径が等しい場合でも粒径分布幅が狭ければ潜在亀裂長さは短くなり、逆に広ければ長くなる。

図4に平均粒径がほぼ同じである1400 $^\circ\text{C}$ で焼成した無添加アルミナ試料及びアルミナ-10 vol%TiC (1~3 μm)試料のアルミナの粒径分布を示す。TiC添加系の粒径分布は無添加のものに比べ平均粒径付近の割合が多く、分布

Fig. 4. Particle size distributions of matrix grains on monolithic alumina specimen and alumina-TiC (1–3 μm) composite.

幅が狭くなっている．特に粒径の大きな部分の減少傾向がはっきりと認められる．この結果から強度の増加は粒子分散により破壊靱性が向上したことに合わせて，マトリックス粒子の異常粒成長が抑えられ，マトリックス粒子の粒径の大きなものが減少することによって，潜在亀裂長さが減少したことによると考えられる．

3.5 分散粒子の体積割合が機械的性質に及ぼす影響

TiC の添加量を変えた焼結体の基本特性を表 2 に示す．30 vol% 添加した試料は相対密度は 97.2% と若干低いものの，他の焼結体の相対密度は 99% 以上に緻密化していた．また粉末 X 線回折による相同定の結果から，いずれの試料においても構成相はマトリックスであるアルミナと分散粒子相だけで構成され，反応物の生成は認められなかった．ヤング率及びポアソン比は 401~411 GPa, 0.23~0.24 であり体積比にかかわらずほぼ一定の値を示した．マトリックス粒子径は 1~3 μm の分散粒子添加系では 1.25~2.56 μm ，一方，3~5 μm 添加系では 2.69~2.70 μm となった．

TiC の粒子径が 1~3 μm 及び 3~5 μm の場合について分散粒子の体積割合と規格化した強度及び破壊靱性値との関係を図 5 に示す．分散粒子径が 1~3 μm の場合，分散粒子の体積割合の増加とともに強度，破壊靱性値ともに増加した．一方，分散粒子径が 3~5 μm の場合，破壊靱性値，強度ともに 10 vol% 添加までは向上するが，10 vol% を超えると両者とも低下する傾向を示した．低下傾向は破壊靱性値よりも強度の方が大きく，20 vol% 添加においては強度はもとのマトリックスの値以下にまで低下した．

これらの結果から破壊靱性値に関してはいずれの場合においても規格化した値が 1 を超えることから，3.3 節で述べたようにマイクロクラックの発生による応力遮蔽機構が働いていると推察される．

一方強度に関しては，分散粒子の粒径が最終的なマトリックス粒子の粒径に近い場合と大きな場合とでは，大きな差異が認められた．分散粒子の粒径がマトリックス粒子に近い場合，強度の向上は，破壊靱性の向上に比例して増加しており，向上の主要因としては (2) 式で示された破壊靱性値の向上による増加である．破壊靱性値以上の強度の向上は，3.4 節で説明したように分散粒子の添加により，

Fig. 5. Relation between volume fraction of dispersed particle and the normalized value of mechanical properties.

マトリックス粒子の粒径分布幅が狭くなり潜在亀裂長さが減少したことによると考えられる．分散粒子の粒径がマトリックス粒子より大きくかつ，分散粒子の体積割合が少ない場合，上記のマイクロクラックによる応力遮蔽機構により破壊靱性値が向上しそれにつれて強度の向上も見られる．しかし，体積割合が増えることによって規格化した値が 1 以下に下がった原因は以下のように考えられる．分散粒子の体積割合が増加することによって分散粒子間の距離は (4) 式の関係で変化する．

$$l = 2r(f^{-1/3} - 1) \quad (4)$$

l : 分散粒子間距離, r : 分散粒子の半径,

f : 分散粒子の体積割合

(4) 式の f に 5, 10, 20 vol% を代入すると l はそれぞれ $3.43r$, $2.31r$, $1.42r$ となる．残留応力によって発生するマイクロクラックは 3.3 節で述べたように分散粒子の粒径が大きいほど発生しやすいこと及び上で述べたように体積割合の増加による分散粒子間の距離が短縮することにより，マトリックスよりも大きな粒子が多数存在した系においては，分散粒子周囲に発生するマイクロクラックの連結が起こりやすくなる．その結果，複合体中により大きな潜在亀裂が生じ強度が大きく低下したと考えられる．

4. 結 論

粒子分散型セラミックスにおいて分散粒子種と分散粒子

Table 2. Properties of sintered bodies with various volume fraction of dispersed particles.

Sample	Sintered temp.(°C)	Volume of dispersed particles(%)	Average size of matrix grain (μm)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Density (g/cm^3)
Al_2O_3 -TiC(1-3 μm)	1500	5	2.56	405	0.234	4.03
	1500	10	2.36	403	0.231	4.07
	1500	20	1.44	410	0.226	4.14
	1500	30	1.25	403	0.224	4.16
Al_2O_3 -TiC(3-5 μm)	1500	5	2.69	407	0.238	4.03
	1500	10	2.70	407	0.234	4.07
	1500	20	2.69	411	0.232	4.15

径を選択することにより、強度、破壊靱性ともに向上できることが明らかとなった。破壊靱性の向上は主として分散粒子とマトリックスとの熱膨張差により発生する熱応力ひずみエネルギーに寄因したマイクロクラッキング機構によると考えられた。また熱膨張差及び分散粒子径が大きくなると、焼結中に自発的なクラックが発生しひずみエネルギーが緩和され靱性向上の働きを失うため、各系において最適分散粒子径が存在することが判明した。

強度の向上は、(1)上記機構による破壊靱性の上昇、並びに(2)分散粒子がマトリックスの異常粒成長を抑制するためにマトリックスの潜在亀裂長さを減少させることによるものと考えられた。

文 献

- 1) 逆井基次, “セラミック先端材料”, 日本セラミックス協会編 (1991) pp. 37-86.
- 2) 宮田 昇, 材料, **37**, 361-70 (1988).
- 3) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 614-20 (1971).
- 4) J. C. Swearingen, E. K. Beauchamp and R. J. Eagan, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 4, Ed. by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press (1978) pp. 973-87.
- 5) N. Miyata, S. Ichikawa, H. Monji and H. Jinno, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 7, Ed. by R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press (1986) pp. 87-102.
- 6) B. Mussler, M. V. Swain and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 566-72 (1982).
- 7) P. Chantikul, S. J. Bannison and B. R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2419-27 (1990).
- 8) N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, **174**, Part I, 25-28 (1953).
- 9) A. G. Evans, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 1, Ed. by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press (1974) pp. 17-48.
- 10) H. P. Kirchner and R. M. Gruver, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 232-36 (1970).
- 11) P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 255-69 (1991).
- 12) F. F. Lange, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 2, Ed. by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press (1974) pp. 599-606.
- 13) 淡路英夫, 渡部忠男, 山田達也, 坂井田喜久, 田宮博道, 中川平三郎, 日本機械学会論文集 (A 編), **56**, 1148-53 (1990).
- 14) N. Miyata, K. Tanigawa and H. Jinno, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 5, Ed. by R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum Press (1983) pp. 609-23.