結晶またはガラス粒子が分散したガラスマトリックス複合体の押込み硬さ*

宮 田 昇** 神 野 博**

Indentation Hardness of Glass Matrix Composites Containing Dispersed Crystalline or Glass Particles

by

Noboru MIYATA and Hiroshi JINNO

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

A theoretical analysis is made to the indentation hardness of two-phase, glass matrix composites containing spherical crystalline or glass particles. It is hypothesized that glass is an elastic-plastic solid on a microscopic scale. In the case of a hard particle dispersion, the composite hardness depends on the matrix hardness, the volume fraction of dispersed phase, the elastic properties of the two phases and also the matrix flow stress. In the case of a soft particle dispersion, however, the hardness and the elastic moduli vary in parallel with the volume fraction of dispersed phase. Experimental results of the Vickers hardness of phase-separated $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses are used for the verification of the theory. Attempts are also made to interpret published hardness data for glass-ceramics in terms of their microstructure and the properties of the constituent phases. The theory explains well the hardness behavior of phase-separated glasses and glass-ceramics having particulate microstructure.

(Received Mar. 18, 1981)

キー・ワード：ピッカース硬度，ガラスマトリックス複合体，分相ガラス，結晶化ガラス

1 緒 言

ガラスの押込み硬さをガラスの他の物性と関係づけ、ガラス構造との関連において解釈しようとする試みは以前より広く行われている。ダイヤモンド圧子押込みの際のガラスの変形については未だ不明な点も多く、特に原子論的な変形機構に関しては全く未知であると言えるが、押込み硬さ試験はガラスの機械的性質についての有用な情報を与える。

材料の機械的性質が一般に微細構造に敏感であることはよく知られている。しかし不均質ガラスや結晶化ガラスの押込み硬さとそれらの微細構造との関係については詳細な研究はほとんどないと言ってよい。本研究はガラスマトリックス粒子分散型複合体の押込み硬さに及ぼす分散第二相の効果を理論的ならびに実験的に明らかにしようとするものである。

2 ガラスの押込み硬さに関する理論

2・1 室温におけるガラスの変形機構

室温でダイヤモンド圧子をガラス表面に押込むと永

久的な圧痕が生じるが、この際の変形機構に対しては多くの理論が提出されており、未だ充分に理解されていないのが現状である。現在では塑性流動と圧縮による高密度化の二つが主要変形機構として有力である。比較的「軟かい」ガラスに対しては前者の機構が、また純石英ガラスのような「硬い」ガラスに対しては後者の機構が支配的であるとされ、この差はガラスの網目形成イオンと修飾イオンとの割合に関係があると言われている。現段階では圧子押込みによるガラスの変形にはせん断による流動および圧縮による高密度化の両者が含まれるのであり、これら二つの機構の寄与の割合がガラスの種類によって異ると仮定するのが妥当であろう。

2・2 Marsh の理論

弾塑性材料中の球孔を内圧により押広げる問題については Hill⁸⁾ の理論があり、押広げに要する内圧と材料の降伏応力との間の関係式が提出されている。Marsh⁴⁾ は Hill の理論に基づいて弾塑性材料の押込み硬さを次のように示した。

$$\frac{H}{\sigma_y} = A + B \left(\frac{3}{3-\xi} \right) \ln \left(\frac{3}{\xi + 3\delta - \xi\delta} \right) \quad (1)$$

* 原稿受理 昭和56年3月18日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

ここで $\xi=6(1-2\nu)\sigma_y/E$, $\delta=(1+\nu)\sigma_y/E$ であり, σ_y は圧縮の降伏応力, E はヤング率, ν はポアソン比, A と B は定数である. (1)式は σ_y/E が約0.01よりも大きな材料に対して成立する. Marsh は近似を避け, 厳密な Hill の式を用いたが, (1)式は十分な精度で次式のように表される.

$$\frac{H}{\sigma_y} = A + B \ln \left(\frac{E}{3(1-\nu)\sigma_y} \right) \quad (2)$$

Marsh は σ_y/E を異にするいろいろな材料について実験を行い, 半球型の孔に対して $A=0.28$, $B=0.60$ を求めた. 更に彼は(1)式がガラスに対しても成り立つと仮定し, 押込み硬さの測定から種々のガラスの流動応力を計算した.

3 ガラスマトリックス粒子分散型複合体の押込み硬さ

著者らは室温でのガラスの変形に高密度化機構が寄与し得ることを否定する訳ではないが, 高密度化現象に対する十分な知識がない現段階ではガラスを顕微鏡尺度において弾塑性材料とみなすことにする. 支配的変形機構が高密度化機構であるとされているガラスは純石英ガラスのようなむしろ特殊なガラスであり, 高密度化機構の寄与が小さいと考えられる多くのガラスに対しては塑性流動仮説はそれが少くとも現象論的に圧子押込みによるガラスの変形現象をよく説明するという意味で合理的であろう.

以下にガラスマトリックス中にガラスまたは結晶の球粒子が分散した複合体の押込み硬さを理論的に解析した結果を示す. ここで分散粒子の大きさは圧子押込みの際に生じる変形スケールに比べてはるかに小さいものとする. 式誘導の詳細は別報に示したので本報では解析結果を重点的に示すこととする.

3・1 高降伏応力をもつ球粒子の分散

この場合に対しては問題を簡単にするために分散粒子間の相互作用が無視できるほど分散相の体積割合が小さい場合に考察を限定する.

ガラスマトリックス中にマトリックスよりも高い降伏値を示す球粒子を含む複合体が一様な外部せん断応力を受けているとする. 分散球粒子の体積割合が小さい場合の複合体の弾性率を与える表式^{10,11)}に粒子におけるせん断の応力集中係数を与える表式¹²⁾を用い, この種の複合体の降伏はマトリックス中の平均応力がマトリックス固有の降伏値に到達したときに生じると考えると複合体のせん断の降伏応力 τ_y を次式のように表すことができる.

$$\tau_y = \frac{1-\phi}{1-Q\phi} \tau_{ym} \quad (3)$$

ここで τ_{ym} は分散相を含まないマトリックスのせん断の降伏応力, ϕ は分散粒子の体積分率である. Q は

粒子とマトリックスの間の応力相互作用の結果として生じる粒子におけるせん断の応力集中係数が次式で与えられる.

$$Q = \frac{15(1-\nu_m)\mu_p}{(7-5\nu_m)\mu_m + (8-10\nu_m)\mu_p} \quad (4)$$

ここで μ は剛性率であり, 添字 m および p はそれぞれマトリックスおよび粒子を示す. 以下断りなくこの添字を用いることにする. von Mises や Tresca の降伏のクライテリオンによれば引張りの降伏応力と純せん断の降伏応力は係数で結ばれた関係にある. したがって(3)式の関係は引張りの降伏応力で表すことができ,

$$\sigma_y = \frac{1-\phi}{1-Q\phi} \sigma_{ym} \quad (5)$$

となる. ここで σ_y と σ_{ym} はそれぞれ複合体とマトリックスの引張りの降伏応力である. 一般に引張りの降伏応力と圧縮の降伏応力は等しいと考えることができるから(5)式と(2)式を用いて考察対象としている複合体の押込み硬さに関する表式を導くことができる. 誘導にあたり両構成相のポアソン比は大略等しいと仮定し, $0.2 \sim 0.3$ 程度の値をとるものとする ($E/E_m \simeq \mu/\mu_m$). (5)式を(2)式に代入して整理すると複合体の押込み硬さを与える式として

$$\frac{H}{H_m} = \left(1 + \frac{Q-1}{1-Q\phi} \phi \right) \left(1 + \kappa \ln \frac{1-Q\phi}{(1-\alpha\phi)(1-\phi)} \right) \quad (6)$$

が得られる. ここで,

$$\kappa = B\sigma_{ym}/H_m \quad (7)$$

および

$$\alpha = \frac{15(1-\nu_m)}{7-5\nu_m} (Q-1) \quad (8)$$

と置いてある. 多くのガラスで H/σ_y は1.5から1.9程度の値をとるので κ は各種のガラスマトリックスに対して大きく変化せず0.3~0.4程度の値をとる.

3・2 低降伏応力をもつ球粒子の分散

このような場合には分散粒子はガラスマトリックスの塑性流動の開始には影響を与えるであろうが, 粒子の変形はマトリックスの塑性流動に完全に順応すると考えられる. この種の複合体の降伏は複合体の巨視的せん断ひずみが分散相を含まないマトリックスが示す降伏ひずみに達したときに生じるとみなされる. したがって複合体のせん断の降伏応力は

$$\tau_y = \gamma_{ym} \mu = \frac{\mu}{\mu_m} \tau_{ym} \quad (9)$$

で表される. 前節で述べた理由で(9)式を引張りの降伏応力の関係で表すことができ

$$\sigma_y = \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right) \sigma_{ym} \quad (10)$$

となる. (2)式を用い, また両相のポアソン比は等しく大略0.2~0.3の値をとるものとして ($E/E_m \simeq \mu/\mu_m$) 複合体の押込み硬さを与える表式を誘導すると次式のよう

になる。

$$\frac{H}{H_m} = 1 + \frac{\phi}{\frac{\mu_m}{\mu_p - \mu_m} + \frac{6(K_m + 2\mu_m)(1-\phi)}{5(3K_m + 4\mu_m)}} \quad (11)$$

(11)式の右辺は Kerner および Hashin により球粒子分散型複合体に対して与えられている μ/μ_m である。すなわちこの系では押込み硬さと弾性率は分散粒子の体積分率の増加に対して同じ相対変化を示すことになる。

4 PbO-B₂O₃ 不混和ガラスの押込み硬さ

不混和域組成の PbO-B₂O₃ ガラス (PbO 含有量 44 wt. %以下) のビッカース硬度を測定した。試片合成および微細構造のキャラクタリゼーションについては既に他の論文で記述した。押込み試験はビッカース微小硬度計を用いて室温、窒素気流中で押込み荷重 100 g、荷重時間を 5 秒として行った。それぞれの試片表面に対し少くとも 20 の圧痕を生じさせ、硬さの平均値を求めた。Table I に測定結果を示す。表中の PbO に富む相の体積分率は電子顕微鏡写真のリニアアナリシスおよび密度測定により求めた値である。

この系の不混和領域は PbO 含有量 1~44 wt. % の範囲である。¹⁵⁾ 微細構造のキャラクタリゼーションから不混和域の中央部 (PbO 約 20~30 wt. %) を除く組成のガラスは二つのエンドメンバー相を構成相とする典型的な球粒子分散型複合体を構成していることが確認される。¹³⁾¹⁴⁾ 不混和領域内の高 B₂O₃ 側の組成域 (PbO 含有量 1~約 20 wt. %) のガラスは PbO に富む粒子相が B₂O₃ に富むマトリックスに分散した構造を示し、不混和領域内の高 PbO 側の組成域 (PbO 含有量約 30~44 wt. %) のガラスでは B₂O₃ に富む球粒子相が PbO に富むマトリックスに分散している。これら両構成相のヤング率、押込み硬さ、流動応力を見積った結果を Table II に示した。弾性率は Shaw らによる

Table I. Vickers hardness of PbO-B₂O₃ immiscible glasses.

(wt. % PbO)	Volume fraction of PbO-rich phase	Vickers hardness (load P=100 g) (H/GPa)
0	—	1.21±0.04
5	0.05	1.28±0.04
10	0.13	1.43±0.04
13	0.18	1.45±0.05
17	0.25	1.55±0.08
24	—	1.62±0.04
28	—	1.58±0.05
32	0.59	2.35±0.09
36	0.71	2.76±0.08
40	0.84	2.82±0.09
41	0.88	3.15±0.09
45	—	3.63±0.10

Table II. Estimated mechanical data for the end-member phases which form PbO-B₂O₃ immiscible glasses.

End-member phase	Young's modulus* (E/GPa)	Poisson's ratio* (ν)	Hardness (H/GPa)	Flow stress† (σ _y /GPa)
1 wt. % PbO glass	17.5	0.26	1.23	0.716
44 wt. % PbO glass	56.5	0.27	3.53	1.92

* After Shaw and Uhlmann¹⁶⁾.

† Evaluated from Marsh's theory⁴⁾.

Fig. 1. Variation of Vickers hardness with volume fraction of dispersed phase for (a) glasses consisting of PbO-rich particles/B₂O₃-rich matrix and (b) glasses consisting of B₂O₃-rich particles/PbO-rich matrix.

結果である。

不混和域の低 PbO 側の組成域のガラスでは分散粒子はマトリックスよりも高い弾性率と降伏値を持ち、押込み硬さの挙動は(6)式に従うと予想される。逆に不混和域の高 PbO 側のガラスでは低弾性率、低降伏値をもつ粒子がマトリックスに分散しており、押込み硬さの挙動は(11)式で説明できると期待される。Fig. 1 に実験結果を理論による曲線と比較して示した。不混和域の両域において理論と実験結果とはよく一致していることが判る。

5 結晶化ガラスのビッカース硬度の解釈

5・1 Li₂O-SiO₂ 系結晶化ガラス

田代と作花¹⁷⁾は 81SiO₂, 12.5Li₂O, 2.5K₂O, 4Al₂O₃, 0.03CeO₂, 0.027Au (wt. %) の組成のガラスを基礎ガラスとする Li₂O-SiO₂ 系結晶化ガラスのビッカース硬度を測定した。基礎ガラスに対して種々の時間紫外線照射を行った後、それぞれの試片を 510℃で 30 分間熱処理し、引き続き 620℃で 60 分間熱処理して結晶化ガラスを得た。田代らは X 線回折により結晶相はリチウムメタシリケート (Li₂O·SiO₂) であることを確認した。結晶粒の大きさは紫外線照射時間によって異なるが X 線分析と密度測定より得た結晶相の割合は紫外線照射時間に関係なく一定であった。Table III にこ

Table III. Vickers hardness of a partially crystallized $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass-ceramic¹⁷⁾.

U. V. exposure time in min	Crystallite size in nm	Vickers hardness (H/kgf mm^{-2})
0	0	560
2	620	830
30	340	828
180	290	845
600	462	830
1 000	525	830

の結晶化ガラスのビッカース硬度データを結晶粒子の大きさとともに示した。ビッカース硬度は結晶粒径に無関係に一定値を示しているのがわかる。この結晶化ガラスは多量のガラス相(約 55 wt. %)を含んでおり、硬い結晶粒子が分散した複合体とみなされる。結晶粒子の形は球形でなく、比較的結晶相の割合も大きい、押込み硬さがほぼ一定であるという挙動は 3・1 節に述べた理論解析により説明できる。すなわち結晶相の割合が一定であるのでマトリックス相の組成も変化せず、両相の弾性定数は一定と考えられ、分散粒子相の体積分率が一定である限り複合体の押込み硬さは変化しないという理論解析の結果(6式)に一致している。

5・2 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス

Stryjak と McMillan¹⁸⁾ は 63.6 SiO_2 , 17.3 Al_2O_3 , 5.5 ZnO , 4.5 CaO , 9.1 ZrO_2 (wt. %) の組成の基礎ガラスを 800℃ で 4 時間熱処理した後、更に 950℃ で 1～6 時間熱処理して ガーナイト (ZnAl_2O_4) 結晶を分散粒子とする結晶化ガラスを得た。彼らはこれら結晶化ガラスのビッカース硬度およびヤング率を測定し、微細構造のキャラクタリゼーションを行った。Table IV にその結果をまとめてある。Stryjak らは主結晶相であるガーナイト結晶以外に少量の正方ジルコニア結晶がマトリックスに存在していることを確認しているが、ここではこれら結晶化ガラスをガーナイト結晶-ガラスマトリックスの二相粒子分散型複合体と考え、ビッカース硬度データの解釈を試みる。また彼らはガ

ーナイト結晶粒子の形状は熱処理の初期段階では球形であるが、1 時間の熱処理後には棒状になることを報告している。分散粒子の形状は巨視的弾性率に影響するが、分散粒子が長球体である場合にはかなり細長い長球体の場合でも E_p/E_m が 10 程度までであれば球粒子分散の場合と大きく変わらないことが知られている^{19,20)}。球粒子分散体に対する弾性率の表式およびそれらを基礎にして誘導した押込み硬さの理論式を用いることにする。

Table IV からわかるように 950℃ での 1～6 時間 にわたる熱処理で結晶相の体積割合は 0.12 から 0.21 にまで変化しているが、ヤング率はほとんど変化していない。このことは熱処理の過程で結晶の析出とともにガラスマトリックスの組成が変化し、マトリックスのヤング率が減少していることを意味するものとみられる。押込み硬さの分散粒子相の増加に伴う変化を定量的に扱うためには複合体各構成相の弾性率の情報が必要である。ガーナイト結晶の弾性率の実測データは入手できないが、結晶の体積弾性率と原子対体積との間に確立されている関係からガーナイトの弾性率を推定することができる。Anderson らによれば結晶無機固体の体積弾性率 K と原子対体積 V_0 との間には $K=k/V_0$ の関係がある。ここで k は結晶構造に依存する定数である。ガーナイトの密度の値およびスピネル結晶に対する k の値を用いるとガーナイトの体積弾性率として 200 GPa が得られ、酸化物の密度とボアソン比²¹⁾の間の経験的な比例関係からガーナイトのボアソン比を 0.28 と見積るとヤング率は 264 GPa と算定される。複合体における粒子の弾性率 K_p , μ_p , E_p としてそれぞれ 200, 103, 264 GPa を仮定し、球粒子分散体^{10,11)}に対する体積弾性率 K , 剛性率 μ , ヤング率 E の表式

$$K = K_m + \frac{\phi}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{3(1-\phi)}{3K_m + 4\mu_m}} \quad (12)$$

$$\mu = \mu_m + \frac{\phi}{\frac{1}{\mu_p - \mu_m} + \frac{6(K_m + 2\mu_m)(1-\phi)}{5\mu_m(3K_m + 4\mu_m)}} \quad (13)$$

Table IV. Microstructure, Young's modulus and Vickers hardness data for a $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic¹⁸⁾.

Heat-treatment time in h at 950°C*	Volume percent of crystalline phase	Particle size (d/nm)	Mean free path bet. particles† (λ /nm)	Young's modulus (E/GPa)	Vickers hardness (H/GPa)
Base glass	—	—	—	41 ± 2	6.56 ± 0.03
1	12.0 ± 2.0	19.5 ± 2.5	143 ± 7	56 ± 9	6.42 ± 0.05
2	14.0 ± 2.0	21.0 ± 3.0	129 ± 7	56.5 ± 8	6.60 ± 0.06
3	17.0 ± 2.5	22.0 ± 4.0	107 ± 8	55 ± 9	6.90 ± 0.05
4	18.0 ± 1.8	23.0 ± 4.0	105 ± 8	55 ± 9	6.95 ± 0.06
5	20.0 ± 1.5	24.0 ± 4.0	96 ± 8	56 ± 6	7.04 ± 0.06
6	21.0 ± 1.5	28.0 ± 4.0	105 ± 8	55 ± 8	7.02 ± 0.04

* The glasses were heat-treated at 800°C for 4 h before treatment at 950°C.

† $\lambda = d(1-\phi)/\phi$ (ϕ : volume fraction of dispersed particles)

$$E = \frac{9K\mu}{3K + \mu} \quad (14)$$

を用いると各熱処理試片に対するヤング率の測定値からマトリックスの弾性率 K_m , μ_m , E_m を算出することができる。このようにして得たマトリックスの弾性率の値とガーナイト粒子の弾性率の評価値とから(6)式に従って押込み硬さの相対値 H/H_m を求めることができる。Table V の左二欄にこの方法で計算した E_m , H/H_m の値を示した。計算にあたってマトリックスのポアソン比は0.25とし、また(6)式中に含まれる κ は0.35と仮定した。 E_m は1時間から6時間に至る熱処理過程で減少しているが H/H_m は増加しており、ビッカース硬度の測定値が示す増加傾向に一致する。結晶相の増加に伴う H/H_m の増加率は実測硬度の増加率に比べると少し大きい、これは熱処理過程で E_m と同様に H_m も減少していることを示唆している。残念ながら H_m を理論的に求めることはできないが、硬度の実測値と H/H_m の計算値から H_m の値を見積ることができる。その結果を Table V の最終欄に示した。 H_m は熱処理時間とともに減少しているが、その減少は E_m の減少ほど大きくはないことがわかる。

Table V. Interpretation of Young's modulus and Vickers hardness data for a $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic¹⁸⁾.

Heat-treatment time in h at 950°C	Calculated E_m , H/H_m and H_m values		
	E_m/GPa^*	$H/H_m^\dagger$	$H_m/\text{GPa}^\ddagger$
1	47.5±8	1.14±0.01	5.63±0.09
2	46.5±7	1.17±0.01	5.64±0.10
3	43 ±8	1.23±0.02	5.61±0.13
4	42.5±7.5	1.25±0.02	5.56±0.14
5	42 ±5	1.29±0.02	5.46±0.13
6	40 ±7	1.32±0.02	5.32±0.11

* Calculated from Equations (12) through (14) using measured Young's modulus (Table IV) and assuming $K_p = 200$ GPa (bulk modulus for gahnite crystal), $\nu_p = 0.28$ and $\nu_m = 0.25$

† Calculated from Equation (6) using evaluated values for E_m and μ_m and assuming $E_p = 246$ GPa, $\mu_p = 103$ GPa, and $\kappa = 0.35$

‡ Estimated from calculated values for H/H_m using measured hardness values (Table IV)

理論解析の結果によれば複合体の押込み硬さは分散粒子相の体積分率に依存し、分散粒子径や粒子間距離は体積分率に独立には影響を及ぼさない。ステレオロジーによればマトリックス中にランダムに粒子が分散する場合には平均粒子間距離 λ は次式で与えられる。

$$\lambda = \bar{L}_3 \frac{1 - \phi}{\phi} \quad (15)$$

ここで $\bar{L}_3$ は分散粒子の平均インターセプト長さである。 $\bar{L}_3$ は短い棒状粒子に対しては近似的にその長さ

d (粒径) に等しい。いま $\bar{L}_3 \approx d$ とすると(15)式より

$$\phi = \frac{d/\lambda}{1 + d/\lambda} \quad (16)$$

となる。(16)式を(6)式に代入することにより H/H_m を d/λ の関数として表すことができる。Stryjak と Mc Millan は押込み硬さの測定値を d に対してプロットし、実験的に $H \propto d$ が成り立つとしたが、 H/H_m と d/λ との理論的關係に基づいた粒径依存性の解釈は Fig. 2 のようになる。Fig. 2 には微細構造解析で求められた粒子間距離 λ をパラメータとして計算した H/H_m と d との関係を描いてある。 H/H_m の値は実験的に得られないが、Table V からわかるように H/H_m の理論値と H の実測値から求めた H_m は熱処理時間によって大きく変化しないので実測のビッカース硬度を H_m の平均値で除した値を図中にプロットした。データ点に付せられた数字は熱処理時間を示す。なお H_m の平均値としては1～5時間熱処理に対する H_m の平均 (5.58 GPa) を用いた。Fig. 2 からわかるように粒径および粒子間距離が変化した場合の H/H_m の挙動は(6)式から理論的に予想される変化に一致しており、押込み硬さに対して粒径は粒子の体積分率に独立に影響を及ぼしているわけではないと言える。

Fig. 2. Interpretation of particle size dependence of Vickers hardness of a $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic. Theoretical curve is plotted for various choices of the interparticle spacing λ . Experimental hardness data divided by the average of calculated H_m values are shown; each number indicates the heat-treatment time in h at 950°C.

6 結 言

顕微鏡尺度においてガラスを弾塑性体とみなしてガラスマトリックス粒子分散型複合体の押込み硬さを理論的に解析した。解析結果を用いると分相ガラスや結晶化ガラスのビッカース硬度の挙動をよく説明することができる。本研究では高密度化機構の寄与を考慮に入れていないが、将来の課題としてマトリックスの非

弾性変形が高密度化機構に支配される場合についても解析を試み、ガラスマトリックス複合体の押込み硬さの挙動にマトリックスの変形機構の違いがどのように反映されるかを検討する必要がある。

(昭和56年3月13日 第5回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Douglas, R. W., J. Soc. Glass Techn., **42**, 145(1958).
- 2) Taylor, E. W., J. Soc. Glass Techn., **34**, 69 (1950).
- 3) Ainsworth, L., J. Soc. Glass Techn., **38**, 479 ; 501 (1954).
- 4) Marsh, D. M., Proc. Roy. Soc. (London), **A 279**, 420 (1964).
- 5) Ernsberger, F. M., J. Am. Ceram. Soc., **51**, 545 (1968).
- 6) Neely, J. E., and J. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., **3**, 603 (1968).
- 7) Peter, K. W., J. Non-Cryst. Solids, **5**, 103 (1970).
- 8) Hill, R., "The Mathematical Theory of Plasticity", p. 97 (1950) Clarendon Press, Oxford
- 9) Miyata, N., and H. Jinno, J. Mater. Sci., in press
- 10) Kerner, E. H., Proc. Phys. Soc. (London), **B69**, 808 (1956).
- 11) Hashin, Z., J. Appl. Mech., **29**, 143 (1962).
- 12) Eshelby, J. D., Proc. Roy. Soc. (London), **A 241**, 376 (1957).
- 13) Miyata, N., and H. Jinno, J. Non-Cryst. Solids, **38/39**, 391 (1980).
- 14) Miyata, N., and H. Jinno, J. Mater. Sci., **16**, 2205 (1981).
- 15) Zarzycki, J., and F. Naudin, Phys. Chem. Glasses, **8**, 11 (1967).
- 16) Shaw, R. R., and D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, **5**, 237 (1971).
- 17) 田代 仁, 作花済夫, 窯業協会誌, **68**, 158 (1960).
- 18) Stryjak, A. J., and P. W. McMillan, J. Mater. Sci., **13**, 1275 ; 1794 (1978).
- 19) Christensen, R. M., "Mechanics of Composite Materials", (1979) John Wiley and Sons, New York
- 20) Rossi, R. C., J. Am. Ceram. Soc., **51**, 433 (1968).
- 21) 功刀雅長編, "無機材料科学", p. 240 (1972) 誠文堂新光社
- 22) Underwood, E. E., "Quantitative Stereology", p. 80 (1970) Addison-Wesley, Reading, Massachusetts