窒化けい素における破壊応力と破壊靱性値の
微視組織依存性*秋 岡 徹^{*1}, 佐 藤 繁 美^{*2}
小 林 康 良^{*2}, 安 藤 柱^{*1}Effect of Microstructure on Fracture Stress and Fracture Toughness
of Silicon NitrideMin-Cheol CHU, Shigemi SATO,
Yasuyoshi KOBAYASHI and Kotoji ANDO

Microstructure and mechanical properties of HP, HP/GP and HP/HIP-Si₃N₄ were studied using scanning electron microscopy, bending tests and the indentation fracture method. The distribution of grain diameter was analyzed to clarify the relationship between microstructure and mechanical properties (bending strength and fracture toughness value). It is shown that bending strength increased with decreasing the grain diameter. The results also showed that a Hall-Petch relationship was recognized for grain diameter and fracture stress. The fracture toughness value shows a linear relationship with $\sigma_F\sqrt{\beta d_a}$, and is closely related to aspect ratio of Si₃N₄ grain. From these grain morphological analysis results, it is concluded that the microstructure composed of Si₃N₄ grains having both small grain diameter and large aspect ratio is effective to improve both fracture strength and fracture toughness.

Key Words: Ceramics, Sintered Materials, Fracture Toughness, Grain Morphology, Fracture Stress, Aspect Ratio, Grain Diameter, Silicon Nitride, Strengthening and Toughening

1. 緒 言

構造用セラミックスは多結晶体であるために、結晶粒の形状、寸法、粒径分布および粒界の状態等の微視組織がセラミックスの特性に及ぼす影響が大きい。特に、粒子形状は、破壊靱性および強度に及ぼす影響が大きい。窒化けい素セラミックスでは、少量の酸化物を添加することにより、粒子形状は粒状から棒状に変化する。このために、破壊靱性および強度は著しく改善された⁽¹⁾。このことから、窒化けい素は“in-situ composite”と呼ばれており、構造用セラミックス中で最も優れた機械的特性を持つ先進材料として注目されている。一方、窒化けい素の微視組織に影響を及ぼす因子には、出発原料の化学組成、焼結助剤および焼結条件などがある。これらに着目した窒化けい素の微視組織と機械的性質とに関する研究例はいくつかある^{(2)~(5)}。しかしながら、これらの因子について、総合的に検討した研究例は極めて少ない。すなわち、結晶形態論的な観点から、高強度で高靱性な窒化けい素を

得るための条件については必ずしも明確にされていない。そこで、本論文では、出発原料、焼結助剤および焼結条件が異なる 17 種類の窒化けい素焼結体を製作し、それらの微視組織と強度および破壊靱性との相関について詳細な検討を行い、結晶形態論的な観点から、高強度で高靱性な窒化けい素を得るための条件について検討した。

2. 供試材と実験方法

2・1 供試材とその焼結方法 窒化けい素粉末は 2 種類を使用した。用いた 2 種類の窒化けい素粉末の特性を表 1 に示した。これらの窒化けい素粉末に分散剤および焼結助剤を加え、アルコール中でナイロンボールを用いて 24 時間湿式混合した。その後、エバポレータで溶媒を抽出してから、真空乾燥炉を用いて乾燥させ、混合粉末を得た。その後、(a)高温加圧焼結(HP)、(b)HP+ガス加圧(GP)処理、(c)HP+熱間静水圧加圧(HIP)処理の 3 種類の焼結方法で、合計 17 種類の供試材を製作した。

2・2 実験方法 得られた焼結体から JIS 規格に従った 3×4×40 mm の三点曲げ試験片を切り出して、試験に供した。曲げ強度 σ_F は、スパン長さ 30 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の三点曲げ試験により

* 原稿受付 平成 6 年 8 月 22 日。

*¹ 正員、横浜国立大学工学部 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)。*² (株)日発グループ中央研究所 (〒236 横浜市金沢区福浦 3-10)。

評価した。破壊靱性値は荷重 490 N、保持時間 15 秒の条件下での IF 法で評価した。なお、破壊靱性値 K_{Ic} の算定には下式で与えられる新原の式⁽⁶⁾を用いた。

$$K_{Ic}/Ha^{1/2}=0.203(c/a)^{-3/2}\dots\dots\dots(1)$$

ここで、 H はビッカース硬度、 a は圧痕の対角線の半分の長さ、 c はメデアン・クラックの半分の長さである。密度はアルキメデス法により測定した。試験片表面を化学エッチング(350°Cで 60-90 秒, NaOH)してから、走査形電子顕微鏡(SEM)を用いて微視組織の観察を行った。ランダムな場所で撮影した多数の SEM 写真を用いて、約 300 個の結晶粒の粒径と長さを直接測定した。これらのデータを用いて、焼結条件や焼結助剤等が平均結晶粒径やその分布特性およびアスペクト比に与える影響を検討した。

表 2 に、焼結条件の詳細、焼結助剤、使用した粉末の種類および主要な試験結果を一覧表にして示した。ここで、 σ_F は曲げ強度、 K_{Ic} は平面ひずみ破壊靱性値、また D_c は下式で与えられる限界プロセスゾーン寸法⁽⁷⁾である。

$$D_c=\frac{\pi}{8}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_F}\right)^2\dots\dots\dots(2)$$

表 1 窒化けい素粉末の特性

Powder	α 率 (%)	Si (wt%)	N (wt%)	Fe (ppm)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Cl (ppm)	O (wt%)	比表面積 (m ² /g)
A	95		38.0	100	50	50		100	1.3	10.8
B	91.6	59.1	38.6	70	80	160	20		1.3	12.0

表 2 各供試材の特性

SAMPLE No.	SINTERING CONDITION	ADDITION	σ_F (MPa)	K_{Ic} (MPa $\sqrt{m}$)	DENSITY	AVERAGE DIAMETER (μm)	ASPECT RATIO	STARTING POWDER	D_c (μm)
No 1	1775°C, HP, 2h	Y ₂ O ₃ 5wt% &	1084	6.75	3.25	0.235	4.97	A	15.2
No 2	1825°C, HP, 2h	Al ₂ O ₃ 3wt%	1003	6.79	3.25	0.295	4.75		18.0
No 3	1850°C, HP, 2h		899	7.46	3.26	0.429	4.55		27.1
No 4	1900°C, HP, 2h		860	7.69	3.25	0.472	5.08		31.4
No 5	1950°C, HP, 2h		786	7.88	3.24	0.651	4.97		39.5
No 6	1850°C, HP+1970°C, GP, 3h		745	7.44	3.25	0.865	4.51		39.2
No 7	1775°C, HP+1900°C, HIP, 1h	Y ₂ O ₃ 5wt% &	1284	8.51	3.26	0.408	4.41	A	17.2
No 8	1850°C, HP+1900°C, HIP, 1h	Al ₂ O ₃ 3wt%	1131	8.60	3.26	0.435	4.36		22.7
No 9	1850°C, HP, 2h	Er ₂ O ₃ 7.86wt% &	1044	7.23	3.36	0.359	4.62	A	18.8
No 10	1850°C, HP+1970°C, GP, 3h	Al ₂ O ₃ 2.78wt%	746	7.34	3.36	0.903	5.71		38.0
No 11	1850°C, HP+1900°C, HIP, 1h		1130	8.02	3.36	0.429	4.20		19.8
No 12	1850°C, HP, 2h	CeO ₂ 3.70wt% &	869	5.30	3.24	0.330	3.19	A	23.0
No 13	1850°C, HP+1970°C, GP, 3h	Al ₂ O ₃ 2.92wt%	667	7.74	3.25	0.598	5.88		52.9
No 14	1850°C, HP+1900°C, HIP, 1h		1091	6.54	3.25	0.332	4.02		14.1
No 15	1850°C, HP, 2h	Y ₂ O ₃ 5wt% &	671	5.88	3.24	0.512	4.04	B	30.2
No 16	1850°C, HP+1970°C, GP, 3h	Al ₂ O ₃ 3wt%	636	6.92	3.25	0.902	5.27		46.5
No 17	1850°C, HP+1900°C, HIP, 1h		862	7.21	3.25	0.608	4.47		27.4

3. 実験結果とその考察

3・1 微視組織の観察結果 本研究で製作された供試材の SEM 写真の一例を図 1 に示した。これらの写真からも明らかなように、本研究で採用した供試材はすべて棒状の結晶となっていた。棒状結晶の場合には、二次元的な写真から、その三次元的な特性を把握することは困難であると言えるかもしれない。しかし、多数の結晶について詳細な測定を実施すれば、その特性を実用レベルで評価できる。そこで、本研究では、前述のごとく約 300 個の結晶粒について測定を実施し、その短軸の長さを結晶粒径 d として採用した。一方、棒状結晶が水平に切断された場合には、長軸の長さ/短軸の長さの比が最大となる。そこで、結晶の長軸の長さを l として、 l/d が大きいほうから 30 個の平均値を、その焼結条件におけるアスペクト比として採用した。

試験片 No. 1-6 で観察された結晶粒径の分布状況を図 2 に示した。これより、粒径の頻度分布は、下限値を有し、かつ左右非対称になっていることがわかる。そこで、前報⁽⁸⁾に習って、結晶粒径 d の分布を下式のような 3 母数ワイブル分布に当てはめてみた。

$$F(d)=1-\exp\left\{-\left(\frac{d-\gamma}{d_0}\right)^m\right\}\dots\dots\dots(3)$$

ここで、 m はワイブル係数、 d_0 は尺度母数、 γ は位置母数である。試験片 No. 6 の粒径分布 d を 3 母数ワイブル分布に当てはめた結果を図 3 に示した。図より、この試験片の粒径分布は、SiC 粒子分散ムライトの場合⁽⁸⁾と同様に、3 母数ワイブル分布に良く従っていることがわかる。本研究で用いたすべての試験片の粒径

分布は、図3の場合以外でも、かなり良く3母数ワイブル分布に適合していた。そこで、すべての試験片について得られたワイブル係数 m 、尺度母数 d_0 および位置母数 γ の結果を表3に示した。これらの係数と焼結条件、焼結助剤および使用粉末との関連を詳細に検討したが、ここでは紙数の関係で省略することとする。

図4に、試験片 No. 3, 6 および No. 8 で得られたア

表3 各種試験片の結晶粒径のワイブル分布への当てはめ

SAMPLE No.	Weibull parameter, m	Scale parameter, d_0 (μm)	Location parameter, γ (μm)
No 1	2.25	0.260	0.028
No 2	2.08	0.324	0.045
No 3	1.42	0.450	0.116
No 4	1.33	0.499	0.154
No 5	1.33	0.676	0.260
No 6	1.23	0.877	0.340
No 7	1.78	0.439	0.100
No 8	1.97	0.477	0.057
No 9	1.75	0.389	0.087
No 10	1.47	0.951	0.270
No 11	2.22	0.471	0.040
No 12	2.02	0.373	0.105
No 13	1.65	0.627	0.152
No 14	2.67	0.367	0.049
No 15	1.75	0.555	0.141
No 16	1.87	0.972	0.282
No 17	2.27	0.725	0.045

図1 窒化けい素の微視組織

スペクト比の分布状況を示した。No. 3, 6 および No. 8 の平均アスペクト比はそれぞれ 4.55, 4.51 および 4.36 であり、GP および HIP 処理によるアスペクト比の変化はあまり認められなかった。また、アスペクト比の分布状況にも大きな差は認められなかった。しかしながら、焼結助剤が異なる場合には、GP 処理によるアスペクト比は大きくなる傾向を示した(表2)。特に、焼結助剤として Al_2O_3 と CeO_2 を添加した場合、HP 材 (No. 12) と GP 材 (No. 13) のアスペクト比はそれぞれ 3.19 と 5.88 であり、GP 処理を行うことによりアスペクト比は非常に大きくなる傾向を示した。

3・2 曲げ強度 σ_F の結晶粒径依存性 HP 焼結した No. 1-6 試験片で得られた曲げ強度 σ_F 、破壊靱性値 K_{IC} および結晶粒径の最終焼結温度依存性を図5

図2 結晶粒径の頻度分布

図3 結晶粒径の3母数ワイブル分布への当てはめ例

に示した。焼結温度が1950°Cまでは、焼結温度が上昇するにつれて、 K_{IC} 値は上昇するものの、曲げ強度は逆に低下する傾向を示している。しかしながら、1970°C(No.6 試験片)の場合には、曲げ強度と K_{IC} 値がともに低下する傾向を示している。これに関して、

図4 アスペクト比の分布

図5 試験片 No. 1-6 の曲げ強度、破壊靱性値および結晶粒径の最終焼結温度依存性

Wötting ら⁽⁹⁾ は、焼結時間(No.6 試験片の合計焼結時間は5時間)が長くなると結晶粒が球状化するために、アスペクト比が小さくなり、曲げ強度や K_{IC} 値が低下すると報告している。しかしながら、表2からわかるように、No.6 試験片のアスペクト比は4.51であり、その他の試験片のアスペクト比に比べて特別に小さいわけではない。したがって、本供試材の場合には、Wötting ら⁽⁹⁾ が指摘したメカニズムは適用できないものと考えられる。

図6には、曲げ強度 σ_F と $1/d^{1/2}$ との関係を示した。図中の d_a は平均結晶粒径である。また、 d_L と d_S は、それぞれ図4のような結晶粒径分布の大きいほうから10%のときの結晶粒径あるいは小さいほうから10%のときの結晶粒径である。曲げ強度 σ_F は平均結晶粒径 d_a が小さくなるにつれて大きくなり、両者の間には式(4)のような Hall-Petch の関係式⁽¹⁰⁾ がよく成立していることがわかる。また、曲げ強度は結晶粒径 d_L や d_S とよい相関を示していた。すなわち、曲げ強度と d_L や d_S との間にも式(4)のような Hall-Petch の関係式がよく成立していた。

$$\sigma_F = \sigma_a + k_a/d_a^{1/2} \quad \text{.....(4)}$$

ここで、 σ_a は定数、 k_a は $1/\sqrt{d_a}$ に対する比例係数である。式(4)の d_a の代わりに d_L や d_S を採用しても、式(4)の σ_a に相当する定数値はあまり変化せず、約400 MPa となっている。図7には、17種類すべての焼結体の平均結晶粒径 d_a と曲げ強度 σ_F との関係を示した。曲げ強度は平均粒径が小さくなるにつれて大きくなる傾向を示している。しかしながら、この傾向は、

図6 試験片 No. 1-6 の曲げ強度の結晶粒径依存性

窒化けい素の粉末および焼結助剤が異なる場合には、微妙に様相が異なることがわかる。特に、図中に実線で示した○印(Powder A)の結果と点線で示した●印(Powder B)の結果を比較してみると、焼結条件や焼結助剤が同一であるにもかかわらず、Hall-Petchの関係式における比例係数 k_a (曲げ強度の粒径感受性)がかなり異なっている。また、HIP処理を施した場合にも、データ数が少ないために断定はできないが、黒丸印のデータから判定する限り、破壊応力の粒径感受性が異なっているように見受けられる。後で述べるように、 σ_a や k_a は、高強度で高靱性なセラミックスを得る上で重要なパラメータであり、これらの値を支配する因子が何であるかを解明することは、今後の重要な課題であると考えられる。

3.3 限界プロセスゾーン寸法および破壊靱性値の結晶粒径依存性 図8に、各供試材の平均結晶粒径 d_a と限界プロセスゾーン寸法 D_c との関係を示した。これより、本供試材の場合には平均粒径 d_a は限界プロセスゾーン寸法 D_c とよい相関を示し、ほぼ下式のような比例関係が成立していることがわかる。

$$D_c = \beta d_a \dots \dots \dots (5)$$

本研究で用いた Si_3N_4 の場合には、式(5)の比例係数 β は大略50であった。一方、 SiC 、 Al_2O_3 およびサイアロンなどのような粒状結晶の場合⁽¹¹⁾にも、限界プロセスゾーン寸法 D_c と平均結晶粒径 d_a との間には、式(5)のような比例関係が認められている。しかしながら、その場合の比例係数 β は約5であり、本研究で

の Si_3N_4 の結果に比べて相当小さい値を示していた。このことから、式(5)の比例係数 β は50の一定値ではなく、結晶のアスペクト比等に依存する可能性が高い。これについては、この後で詳細に検討することとし、ここでは取りあえず式(5)の β は50の一定値として議論を進めることとする。

式(2)と式(5)より、

$$K_{IC} = \sigma_F \{(8\beta/\pi) d_a\}^{1/2} \dots \dots \dots (6)$$

が得られる。ここで σ_F は平滑材の曲げ強度である。式(6)に $\beta=50$ を代入すれば、下式が得られる。

$$K_{IC} = \sigma_F \{(400/\pi) d_a\}^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

式(7)に σ_F や d_a を代入して得られた K_{IC} と実験によって得られた破壊靱性値 K_{IC} との相関を図9に示した。これにより、17個のデータの内16個のデータでは、一対一の比較的良好な対応関係が成立していることがわかる。

前述のごとく、棒状結晶と粒状結晶で式(5)の比例係数 β が大きく異なることから、 β は結晶のアスペクト比に依存している可能性が高い。そこで、式(5)の比例係数 β とアスペクト比との関係を調査した結果を図10に示した。これより、式(5)の比例係数 β は結晶のアスペクト比に大きく依存し、アスペクト比が大きくなるにつれて増大することがわかる。このことから、式(5)および式(6)では、 β を一定値とせずアスペクト比の関数とする必要があるといえる。しかし、本研究の範囲内では、アスペクト比の主たる範囲が4~6と比較的狭いために、そのような定式化は困難であ

図7 曲げ強度と平均粒径との関係

図8 限界プロセスゾーン寸法と平均粒径との関係

り、今後の課題とさせていただきます。

次に、結晶粒径のばらつきの程度(ワイブル係数 m)と曲げ強度 σ_F や破壊靱性値 K_{IC} との関連を検討した。しかし、その影響は結晶粒径 d やアスペクト比の影響に比べて小さく、その効果を定量化することはできなかった。しかし、式(4)、(5)、(6)および図8-10より、高強度で高靱性な窒化けい素を得るためには、どのように微視組織を制御すれば良いかという指針が得られる。つまり、式(4)より、曲げ強度を向上させるには、 σ_a を大きくする、 k_a を大きくするおよび d_a を小さくするの三つとりの方法があることがわかる。次に、破壊靱性値 K_{IC} を大きくするためには、式(5)、(6)および、図10から、結晶粒径を大きくする、曲げ強度 σ_F を大きくするおよび棒状結晶のアスペクト比を大きくするの三つとりの方法があることがわかる。しかしながら、曲げ強度は粒径が大きくなるにつれて小さくなる傾向がある(図7)。したがって、セラミックスを高靱化および高強度化させるためには、 σ_a や k_a を可能な限り大きくするとともに結晶粒径を小さくし、かつアスペクト比を大きくすることが有用な方法であると結論される。

3.4 HIP 処理の効果に関する考察 HP 焼結した後、HIP 処理を施した5種類の焼結体の機械特性等を表2に示した。使用した粉末や添加した焼結助剤の種類に関係なく、HIP 処理を行うことにより、平均結晶粒径は若干増大していた。それにもかかわらず、いずれの場合にも、HIP 処理による曲げ強度の向上はか

なり顕著であった。HIP 処理による曲げ強度の向上は、良く知られた現象であり、その原因は、空孔や欠陥がつぶされるためであると言われている⁽¹⁾。そこで、3.4節では、HIP 処理によって表2の値だけ曲げ強度が向上するためには、どの程度の寸法の欠陥がつぶされる必要があるかをプロセスゾーン寸法破壊基準⁽¹²⁾を用いて検討することとした。

等価き裂長さ a_e と欠陥材の破壊応力 σ_c との関係はプロセスゾーン寸法破壊基準⁽¹²⁾により、下式で与えられる。

$$a_e = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_F} \right)^2 \left\{ 1 - \sec \left(\frac{\pi \sigma_c}{2 \sigma_F} \right) \right\}^{-1} \dots \dots \dots (8)$$

上式の、 σ_F と K_{IC} に、それぞれ HIP 材の曲げ強度と破壊靱性値を、また σ_c に HIP 処理をしない HP 材の曲げ強度を代入すれば、HIP 処理をしない HP 材に存在していたと予想される等価き裂長さ a_e を評価できる。

表4 HIP 処理以前に存在していたと推定される欠陥寸法

SAMPLE No.	a_e (μm)	$C(\mu m)$	$K_{IC}(=\sigma_F \sqrt{\pi a_e})$ ($MPa\sqrt{m}$)
No 7	5.5	10.4	4.51
No 8	10.5	20.0	5.16
No 11	2.7	5.1	3.35
No 14	6.5(a_{e1})	12.2	3.91
No 17	14.2(a_{e2})	27.0	4.48

C: Semicircular crack radius

図9 K_{IC} と $\sigma_F \sqrt{\beta d_a}$ との関係

図10 式(5)の β とアスペクト比の関係

式(8)を用いて, HIP 処理した試験片 No. 14 および No. 17 の a_e - σ_c 曲線を求めた。その結果を, それぞれ実線および一点鎖線で, 図 11 に示した。この a_e ~ σ_c 曲線と HIP 処理をしない HP 材の曲げ強度との交点より, HP 材に存在していたと予想される等価き裂長さ a_e を推定できる。その模式図を, 図 11 中に点線で示した。このような方法で, HIP 処理したすべての試験片に対して, HIP 処理以前に存在していたと予想される等価き裂長さ a_e を求め, その値を一括して表 4 に示した。このように求めた a_e の値を $K_c = \sigma_F \sqrt{\pi a_e}$ の式に代入して, K_c の値を求めた。この K_c 値をも表 4 に示した。次に, HP 材の曲げ強度 σ_F のときにちょうどその K_c になる表面半円き裂長さ c を求め, その値をも表 4 に示した。なお, このときの K の評価には Newman-Raju 式⁽¹³⁾を用いた。

すべての HIP 材に対して, 計算により求めた半円き裂長さ c は $5.1 \sim 27.0 \mu\text{m}$ であった。しかし, No. 11 を除くと, c は $10.4 \mu\text{m}$ 以上となる。そこで, HP 材の破面の詳細な SEM 観察を実施したが, そのように大きい空孔やき裂等は観察されなかった。このことから, HIP 処理による高強度化の原因は, 巨大空孔やき裂欠陥等の消滅のみによるのではなく, 別の原因によるものであると結論される。

4. 結 論

出発原料, 焼結助剤および焼結条件等が異なる 17 種類の窒化けい素を製作し, それらの微視組織と曲げ強度 σ_F および破壊靱性 K_{Ic} との関係を調べた。その結果, 次のような結論が得られた。

(1) すべての試験片の結晶粒径分布は 3 母数ワイブル分布によく従っていた。

(2) 曲げ強度 σ_F は結晶粒径が小さくなるにつれて大きくなる傾向を示し, 平均結晶粒径で整理しても大きいほうから 10% に相当する粒径で整理しても, Hall-Petch の関係式によく従っていた。しかしながら, 出発原料や焼結助剤が異なる場合には, 式(4)の σ_a や k_a が異なり, すべてのデータを 1 本の線で整理することはできなかった。

(3) プロセスゾーン寸法破壊基準を用いることにより, 破壊靱性値は $\sigma_F \sqrt{\beta d a}$ の因子でよく整理できた。したがって, 高靱化のためには結晶粒径および曲げ強度を増大することが有効であるといえる。しかし, 曲げ強度は結晶粒径が大きくなると小さくなる傾向がある。したがって, セラミックスを高強度で高靱化するためには, σ_a と k_a およびアスペクト比を大きくす

図 11 破壊応力 σ_c と等価き裂寸法 a_e との関係

るとともに結晶粒径を小さくすることが有効であると結論される。

(4) HIP 処理による高強度化の機構をプロセスゾーン寸法破壊基準⁽¹¹⁾を用いて検討した。その結果, HIP 処理による曲げ強度 σ_F の向上は, 巨大空孔やき裂欠陥等の消滅のみによるのではなく, 別の原因によるものとの結論に達した。

本研究を実施するに当たり, 日発グループ中央研究所・加藤部長から絶対なるご支援をいただいた。ここに記して, 心からの謝意を表す。

文 献

- (1) 例えば, Tani, E., Umabayashi, S., Kishi, K., Kobayashi, K. and Nishijima, M., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**-9 (1986), 1311
- (2) Pyzic, A. J. and Beaman, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993), 2737.
- (3) Lange, F. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**-10 (1973), 518.
- (4) Matsuhiro, K. and Takahashi, T., *Ceram. Eng. Sic. Proc.*, **10**(7-8) (1989), 807.
- (5) Mitomo, M., *Proc. of the 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics.*, (1991-10), 101, Koda.
- (6) 新原, セラミックス, **20**(1985), 12.
- (7) 岩佐・安藤・小倉, 機論, **56**-531, A (1990), 149.
- (8) 秋・佐藤・小林・安藤, 機論, **60**-580, A (1994), 2829.
- (9) Wötting, G., Kanka, B. and Ziegler, G., (Howpshire, S. 編) *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics.* (1986), 83, Elsevier, London, U. K.
- (10) Petch, N. J., *J. Iron steel Inst.*, **174**(1953), 25.
- (11) Ziegler, G. and Wötting, G., *Int. J. High Technol. Ceram.*, **1**(1985), 31.
- (12) Ando, K., Iwasa, M., Kim, B. A., Chu, M. C. and Sato, S., *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **16**(1993), 995.
- (13) Newman, J. C. Jr. and Raju, I. S., *Eng. Fract. Mech.*, **15** (1981), 185.