小球押し込みによるセラミックスの強度低下に関する研究* (窒化けい素に対する窒化けい素球押し込み-弾性応答を仮定した場合)

大 串 浩 司^{*1}, 本 間 恭 二^{*2}, 市 川 昌 弘^{*2}, 岡 部 永 年^{*3}
高 松 徹^{*2}, 松 村 隆^{*2}, 阿 部 豊^{*4}

Strength Degradation in Ceramics by Sphere Indentation (Si₃N₄ Sphere Indentation of Si₃N₄ Specimen-Case of Elastic Condition)

Kohji OHGUSHI, Kyoji HOMMA, Masahiro ICHIKAWA, Nagatoshi OKABE,
Tohru TAKAMATSU, Takashi MATSUMURA and Yutaka ABE

Indentation tests on silicon nitride specimens using a silicon nitride sphere were carried out in order to establish a method for evaluating sphere indentation or impact damage of surface layers and post-indentation residual strength in structural ceramics. The residual strengths of indented specimens were measured by four-point bending tests. The relationship between indentation load and cone crack length was derived from the equilibrium condition of cone crack. Then the residual strength was estimated from the cone crack length. The estimated values were in good agreement with the measured values, only in the region of low indentation load where elastic deformation is dominant.

Key Words: Ceramics, Contact Problem, Fracture Mechanics, Residual Strength, Indentation, Sphere, Silicon Nitride

1. 緒 言

脆性体であるセラミックスに微小な固体粒子が接触もしくは衝突した場合、塑性変形による接触圧力の緩和がほとんどないためセラミックス表面には極めて大きな圧力が生じ、局所的な損傷が発生する⁽¹⁾。この損傷はセラミックス部材の最終破壊のみならず、機器全体の壊滅的な破壊を引き起こす危険性を有する。そのため、局所的損傷による強度低下(残留強度)を定量的に評価する技術の確立が必要となってきた。

近年、固体粒子を小球でモデル化した静的な小球押し込み試験あるいは動的な小球衝突試験が行われており、基本的には押し込み損傷と衝突損傷は類似していることがわかっている⁽²⁾。またこれらの損傷は表面のリングクラック、それが深さ方向に円すい状に進展したコーンクラック、永久変形域であるダメージゾーン、その直下のメジアンクラック、表面に放射状に生じるラジアルクラック、除荷過程に生じるラテラルクラックなどに分類されることもわかってきている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。

一方、セラミックスの残留強度に関する実験は数多く行われている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾ものの、残留強度の解析、評価法に関する研究は少ない。Evans⁽⁷⁾はコーンクラックが強度低下の主因となる場合の残留強度を検討しているが、強度低下開始荷重(速度)を実験的に求めていること、残留強度の推定値が実験値を上回り危険側に評価されていることなどの問題がある。Lawn ら⁽⁸⁾はコーンクラックの寸法評価に Roesler の理論⁽⁹⁾を適用しているが、この理論にはコーンクラックの底半径が表面のリングクラック半径に比べて十分に大きくなければ成立しないという問題がある。またこれまでに、後述するような表面のクラック発生位置の強度低下開始荷重(速度)への影響を指摘したものはない。

本研究では、小球衝突損傷によるセラミックスの強度低下を評価する研究の一環として、静的な窒化けい素球押し込み損傷による窒化けい素試験片の強度低下を調べ、小球、試験片の変形挙動が弾性範囲にある場合の残留強度の評価法について検討を行った。

2. 実 験 方 法

2・1 小球および試験片 小球には直径 4 mm の HIP 焼結された窒化けい素球〔(株)東芝製〕を用いた。試験片はガス圧焼結窒化けい素〔日本特殊陶業

* 原稿受付 1996 年 5 月 20 日。

^{*1} 正員、電気通信大学大学院 (〒182 調布市調布ヶ丘 1-5-1)。

^{*2} 正員、電気通信大学。

^{*3} 正員、愛媛大学工学部 (〒790 松山市文京町 3)。

^{*4} (株)東芝 (〒230 横浜市中区末広町 2-4)。

(株)製 EC-141] である。小球と試験片のおもな物性を表 1 に示す。試験片には表面損傷のみを調べる平板試験片 ($t9 \times 22 \times 48$ mm) と、小球押込み後の残留強度を調べる短冊状試験片 ($t9 \times 10 \times 48$ mm) の 2 種類を用いた。両試験片の押込み面は、800 番のダイヤモンド砥石で研削した表面層をラッピングにより $20 \mu\text{m}$ 以上除去し、さらにポリシングにより鏡面仕上げを施した。

2・2 実験方法 平板試験片を用いた小球押込み試験は、小球圧砕までのさまざまな荷重 $P = P_{\text{max}}$ まで負荷を行い、そこで接触部にインクを注入し、インク乾燥まで (10 分程度) 保持した後、除荷を行った。試験後、試験片表面に残ったインクの接触痕より接触円半径を測定し、また塑性変形やクラックの有無を調べた。同様に小球接触部の観察も行った。

次に短冊状試験片を用いた小球押込み試験は平板試験片の場合と同様に所定の荷重まで負荷を行ったが、その後はただちに除荷した (押込みは押込み面中央に、試験片 1 本につき 1 回のみ行った)。小球押込み後、押込み面を引張面にした四点曲げ試験を行い残留強度を測定した。その後表面の破断状況ならびに破断面の観察を行った。また比較のために小球押込みを行っていない平滑試験片 7 本に対して曲げ強度を測定した。

小球押込み試験、四点曲げ試験ともにインストロン万能試験機を使用した。押込み試験は変位速度一定とし、負荷時と除荷時のクロスヘッド速度 (CHS) はともに 0.04 mm/min とした。四点曲げ試験も変位速度一定 ($\text{CHS} = 0.5 \text{ mm/min}$) とし、内スパン 12 mm 、外スパン 36 mm とした。試験はすべて室温・大気中で行った。

3. 実験結果および考察

3・1 表面損傷 図 1(a)～(c) に表面損傷過程の例を示す。試験片表面にはまずリングクラックの発生、圧痕の形成が起こり (a)、荷重の増加とともに同心円状のリングクラックが発生した (b)。荷重 $P \approx 10 \text{ kN}$ で小球は圧砕し、写真ではわかりにくい、試

験片表面のリングクラックの近傍に極めて短いラジアルクラックが数本生じた (c)。以上の表面損傷過程は、Shockey ら⁽²⁾ の結果と同様であった。

次に押込み荷重と接触円半径、リングクラック半径との関係を図 2 に示す。図中の実線は Hertz の弾性接触理論より計算した接触円半径 a_H を、△印はインクの接触痕より測定した接触円半径 a を、□印は表面に発生したリングクラックの最小半径 $r_{c, \text{in}}$ を、■印は最大半径 $r_{c, \text{out}}$ をそれぞれ表す。なお平板試験片と短冊状試験片とで表面損傷に違いはまったく見られなかった。図 2 よりまず a は a_H より大きくなることがわかる。その比 a/a_H は $P < 4 \text{ kN}$ ではほぼ一定で 1.05 程度であり、 $P \geq 4 \text{ kN}$ になると小球と試験片の永久変形のために a/a_H も増加し、小球圧砕直前では 1.13 となる。試験片には $P \approx 1 \text{ kN}$ で圧痕が生じたがその深さは $P < 4 \text{ kN}$ では $1 \mu\text{m}$ 以下であった。小球については永久変形が明確に認められたのは $P \geq 4 \text{ kN}$ であった。以上のことから、少なくとも $P < 4 \text{ kN}$ では弾性変形が支配的であり、Hertz 理論の適用が可能であることが確認された。なお弾性変形の範囲でも a/a_H が 1 よりわずかに大きくなる原因の一つに、インクを用いた接触円半径の測定方法の問題が挙げられる。理論的には、接触円境界近傍の小球と試験片とのギャップは極めて小さく、したがって実際にはインクの浸入が不十分になるため $a/a_H > 1$ になったと考えられる。

$r_{c, \text{in}}$ は P によらずほぼ一定となったが、小球と試験片の材質、表面性状 (残留応力や欠陥分布)、ならびに小球半径 R によってリングクラック発生荷重がほぼ決定する⁽¹⁰⁾ ことを考えれば、 $r_{c, \text{in}}$ が最大押込み荷重に依存しないことは容易に理解できる。一方 $r_{c, \text{out}}$ は P の増加とともに大きくなり、 $a (> a_H)$ よりつねに大きい。これは最大押込み荷重付近でもリングクラックが発生し続けていることを意味しており、これより塑性変形後も接触円境界近傍では依然半径方向に大きな引張応力が生じていることがわかる。

小球が圧砕した荷重 $P \approx 10 \text{ kN}$ では試験片表面に短いラジアルクラックが観察された。ラジアルクラックの発生については塑性変形を考慮した解析⁽¹¹⁾ が必要になる。この問題も含めた弾塑性変形挙動に基づく現象については別報にて検討する予定である。

3・2 残留強度測定結果 四点曲げ試験により破壊した短冊状試験片の表面の破断状況は、次のように 3 種類に分類できた。

- ・ Type A: 押込み点以外の位置を通過して破断した。

Table 1 Properties of sphere and specimen

	Sphere HIPSiN ₄	Specimen GPSiN ₄
Density, g/cm ³	3.24	3.23
Young's modulus, GPa	304	320
Poisson's ratio	0.28	0.27
Vickers hardness	1476	1500
Fracture toughness, MPam ^{1/2}	7.6	6.0

Fig. 1 Photographs of indentation damage and fracture surface

Fig. 2 Relationship between indentation load and damage radii

Fig. 3 Residual strength and fracture pattern

- Type B: 表面のリングクラックに沿って破断した。
- Type C: 表面のリングクラックを横断して破断した。

図1(a)～(c)に対応する破断状況を図1(d)～(f)に示す。図1(d)がType Bを、図1(e), (f)が

Type Cをそれぞれ表している。Type Bに関しては、すべて最大のリングクラックに沿って破断していた。

次に残留強度測定結果を図3に示す。横軸は押込み荷重、縦軸は残留強度(四点曲げ破壊荷重から算出した最大曲げ応力)である。図3には平滑試験片の曲げ強度を平均値±標準偏差で示してある。破断状況

Type A～Cを図中にそれぞれ○, ◎, ●印で示した。これより他の研究者の実験結果⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾と同様に、残留強度は押込み荷重の増大とともに小さくなることがわかる。本実験ではリングクラックの発生は約1.2 kNより始まったが、この表面損傷発生と同時に平滑試験片に比べて30～40%もの強度低下が起きている。また、強度低下の起きている低荷重の押込みではType A、強度低下の起こり始める荷重付近ではType B、そして強度低下の大きい高荷重ではType Cがそれぞれ現れている。図1(d)～(f)に対応する走査形電子顕微鏡による破断面の観察結果を図1(g)～(i)に示す。図1(g)のようにType Bの破壊はコーンクラックを起点として起こっており、図1(h), (i)のようにType Cの破壊はダメージゾーンを起点として起こっている。ダメージゾーン内には転位や微視き裂の集積が確認されており⁽³⁾、これは広義の塑性変形域と見ることができ、このように、メジアンクラックなどの比較的大きなき裂の発生がなくともダメージゾーンの形成により強度低下が起こり得る。また上述のように、同じ小球と試験片の組合せでも押込み荷重に依存して破壊形態が異なる。したがって押込み荷重と表面損傷の関係、表面損傷と破壊形態の関係を十分に把握し、各破壊形態に対応した残留強度の評価手法を考える必要がある。

3・3 残留強度の評価 ここでは小球および試験片を弾性体として取り扱った場合の残留強度の推定を試みる。弾性応答の場合に強度低下の原因となる損傷は図4に示すようなコーンクラックである。

3・3・1 コーンクラック寸法評価 残留強度の評価のためにまず押込み荷重とコーンクラック寸法との関係を求める。Hertz理論によれば荷重 P で小球を押し込んだときの接触円半径 a_H は次式で与えられる。

Fig. 4 Schematic of cone crack

$$a_H = \left[\frac{3}{4} PR \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \right]^{1/3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで R は小球半径、 E_1 , E_2 および ν_1 , ν_2 はそれぞれ平板、小球のヤング率およびポアソン比である。また平均接触圧力 p_m は次式で与えられる。

$$p_m = \frac{P}{\pi a_H^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

コーンクラック長さ c_l と応力拡大係数 K_I との関係はFrank-Lawn⁽¹²⁾, Wilshaw⁽¹³⁾により提案されているが、彼らはコーンクラックを二次元の貫通き裂とみなしている。Mouginot-Maugis⁽¹⁴⁾は三次元的な円すい形へのき裂の広がりによるき裂面積の増大に伴う K_I の低下を考慮して次式を得た。

$$K_I = 2 \left(\frac{c_l}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{c_l} \frac{r_b}{r_l} \frac{\sigma_1}{(c_l^2 - b^2)^{1/2}} db \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで r_b はコーンクラックに沿って積分を行う際の変数 b に対応する r 方向の座標である。また σ_1 はき裂面に垂直な最大主応力である。すなわちコーンクラックは最小主応力 σ_3 のトラジェクトリーにほぼ沿って進展する。本研究ではさらに式(3)に表面の補正項⁽¹⁵⁾を加えた次式を用いることにする。

$$K_I = 2 \left(\frac{c_l}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{c_l} \frac{r_b}{r_l} \frac{\sigma_1 \{1 + f(y)\}}{(c_l^2 - b^2)^{1/2}} db \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで $y = b/c_l$ で、 $f(y)$ は

$$f(y) = (1 - y^2) \{ 0.2945 - 0.3912y^2 + 0.7685y^4 - 0.9942y^6 + 0.5094y^8 \} \quad \dots\dots\dots (5)$$

である。リングクラックの発生位置 r_c/a_H をパラメータとして、式(4)より c_l と K_I の関係を求めた結果を図5に示す。これより c_l が同じでも r_c/a_H によって K_I が異なり、特に $r_c/a_H = 1$ では K_I が小さくき裂が進展しにくいことがわかる。また c_l - K_I 関係が上に凸の曲線で表されることから、例えば短いき裂 c_1 と長いき裂 c_2 が同じ K_I 値をもつことになり、これより微

Fig. 5 Relationship between cone crack length and stress intensity factor

小さな初期欠陥が不安定にコーンクラックに成長することがわかる。

本報では、まず式(1)、(2)を用いて最大押し込み荷重 $P=P_{\max}$ より a_H , p_m を計算した。続いて図5より、 c_l-K_I 曲線が右下がりになって K_I の臨界値を横切るときにコーンクラックが停止すると考え、そのときの c_l を最終コーンクラック長さとして定義し、式(4)から繰返し計算により c_l を求めた。ただしここではき裂の不安定成長による慣性力の効果は考慮していない。ところで一部のセラミックスではウェークの遮へい効果に起因して上昇型のき裂進展抵抗(K_R)が生じるが、これは一般に長いき裂の安定成長時に観察される挙動である。リングクラックの発生起点となるような結晶粒径程度の短いき裂ではウェーク自体が存在しないので K_R が増大せずその下限値である K_{th} で不安定成長すると言われている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。本供試材と同じガス圧焼結窒化けい素(EC-141)について小川ら⁽¹⁷⁾、Maniette ら⁽¹⁸⁾が $K_{th} \approx 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ という値を得ている。そこで K_I の臨界値に $K_{Ic} = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と $K_{th} = 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の2種類を用いてコーンクラック深さ z_l を調べることにした。

z_l を計算した結果を図6に示す。図6(a)はき裂の停止条件を $K_I = K_{th}$ とした場合、図6(b)は $K_I = K_{Ic}$ とした場合である。図には試験片破断面の観察から得られた実験値も示してある(ここで Type B に関しては破壊起点となった最外側のコーンクラックの z_l を、破壊起点がコーンクラックではない Type C に関しては最も深い z_l を示した)。図6(a)と(b)の比較により、本供試材の場合、停止条件を $K_I = K_{Ic}$ とするよりも K_{th} とするほうが実験値とのよい一致が見られることがわかる。図6(a)から、Type B(押し込み荷重 $P = 1.2 \sim 3 \text{ kN}$ の範囲)では $r_c/a_H = 1.1 \sim 1.3$ の推定曲線と実験値がおおむねよい一致を示していることが

Fig. 6 Estimation results of cone crack depth

わかる。Type B の破壊は最大半径のリングクラックから進展したコーンクラックを起点として起こったが、その半径比 $r_{c, \text{out}}/a_H$ も $1.1 \sim 1.3$ であった。

なお、 $P \geq 4 \text{ kN}$ では z_l の実験値は推定値より小さくなる。これは試験片の塑性変形により接触圧力の緩和が起こり、接触円外側内部の引張応力も Hertz 理論から計算される値を下回るためであると考えられる。

3.3.2 残留強度評価 コーンクラックのような複雑形状のき裂を有する物体の曲げにおける応力拡大係数の厳密な解析は極めて困難である。そこで本報では村上らの任意形状傾斜表面き裂の応力拡大係数の近似解⁽¹⁹⁾、ならびに西谷の傾斜表面貫通き裂の解⁽²⁰⁾を用いて残留強度の計算を行った。

まず任意形状傾斜表面き裂を仮定した場合について述べる。図7(a)のように y^*-z^* 面上にあるき裂を遠方の引張応力 σ_0 の方向に垂直な $y-z$ 面上に投影したときの面積を $area$ とすると、 K_I は近似的に次式で与えられる⁽¹⁹⁾。

$$K_I \approx 0.650 \sigma_0 \sqrt{\pi \sqrt{area}} \quad (6)$$

ここで $K_I = K_{Ic} = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり、 σ_0 を残留強度とした。浅いコーンクラックを破壊起点とする $P = 1.2 \sim 3 \text{ kN}$ の範囲ではき裂の投影面形状が極端に細長い矩形となる。村上ら⁽¹⁹⁾はだ円き裂について縦横比が5倍以上の場合、 $area$ をそのまま計算せずに縦横比が5倍程度のき裂として計算するほうがよい結果を与えるとしている。そこでここでは $\sqrt{area} = \sqrt{5} z_l$ として $area$ を求め、式(6)より残留強度を計算した。

次に傾斜表面貫通き裂を仮定した場合、図7(b)のように直線縁に斜めに入ったき裂の遠方に引張応力 σ_0 が作用するときの K_I は次式で与えられる。

(a) An inclined surface crack of arbitrary shape

(b) An inclined edge crack in a semi-infinite plane

Fig. 7 Crack geometries assumed for calculation of residual strength

Fig. 8 Estimation results of residual strength

$$K_I = F_I(\alpha) \sigma_0 \sqrt{\pi c_I} \dots \dots \dots (7)$$

ただし $F_I(\alpha)$ は形状係数でき裂の傾斜角度 α の関数となる⁽²⁰⁾。ここでは α にはコーンクラックの平均角度を取り、式(6)の場合と同様に $K_I = K_{Ic} = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を満たすときの σ_0 を残留強度とした。

以上の計算結果を任意形状傾斜表面き裂については図8(a)に、傾斜表面貫通き裂については図8(b)に示す。ここで c_I あるいは z_I の計算にはコーンクラックの停止条件を $K_I = K_{Ih}$ とした場合に得られる値[図6(a)]を用いた。図中の強度低下開始前の水平線は平滑試験片の曲げ強度である。また比較のために図3の残留強度の実験値を示した。これより強度低下開始荷重 P_c はリングクラック発生位置 r_c/a_H に大きく依存することがわかる。特に $r_c/a_H = 1$ では P_c が非常に大きくなり、危険側に評価されている。次に $P \leq 3 \text{ kN}$ では $r_c/a_H = 1.1 \sim 1.3$ の強度低下の推定曲線が図8(a), (b)いずれも実験値とおおむねよい一致を示していることがわかる。ここで式(6)の利点は三次元の表面き裂を取り扱えることであるが、解には10%程度の誤差が含まれる。一方、式(7)には高精度の解が求められるという利点があるが、コーンクラックを貫通き裂として取り扱えるかどうかという問題がある。本実験データのみではいずれの解が残留強度評価に適しているかを判断することは困難であるが、この点についてはさらに実験を重ねて検討する必要がある。また $P \geq 4 \text{ kN}$ の範囲からは塑性変形に基づくダメージゾーンを起点に破壊が起こっており、本評価法では残留強度を推定することはできない。今後塑性変形を考慮した解析が必要である。なお、押込み時のコーンクラックの停止条件を $K_I = K_{Ic}$ とした場合は P_c を過大評価するため危険である。

4. 結 言

本研究では窒化けい素球押込み損傷によるガス圧焼結窒化けい素の強度低下を調べ、小球、試験片の変形挙動が弾性範囲にある場合の残留強度の評価法について検討を行った。その結果以下の結論が得られた。

(1) 残留強度測定後の試験片表面を観察した結果、強度低下の起きていない低荷重の押込みでは押込み点以外で(Type A)、強度低下の起こり始める荷重付近では表面のリングクラックに沿って(Type B)、強度低下の大きい高荷重では表面のリングクラックを横断して(Type C)それぞれ破断した。Type Bの破壊はコーンクラックを起点として起こっており、Type Cの破壊はダメージゾーンを起点として起こっていた。このように、同じ小球と試験片の組合せでも押込み荷重に依存して破壊形態が異なる。

(2) 小球押込み時のコーンクラック深さを推定した結果、本供試材の場合、コーンクラックの停止条件を $K_I = K_{Ic}$ とするよりも K_{Ih} とするほうが実験値とのよい一致が見られることがわかった。また、弾性変形が支配的である押込み荷重の低い範囲では推定値は実験値とよい一致を示すことがわかった。

(3) 村上らの任意形状傾斜表面き裂の応力拡大係数の近似解、あるいは西谷の傾斜表面貫通き裂の解を用いて残留強度の計算を行った結果、弾性範囲内においてはいずれのき裂を仮定しても実験値とのよい一致が見られた。さらに、強度低下開始荷重がリングクラック発生位置に大きく依存することがわかった。

本研究に対してご支援をいただいた(株)東芝材料部品・試作センターの西田勝利氏に深く謝意を表す。また、本研究は文部省科学研究費補助金(特別研究員奨励費)により行われたことを記し、謝意を表す。

文 献

- (1) 岡部永年, 機論, **61**-589, A(1995), 1864-1871.
- (2) Shockey, D. A., Rowcliffe, D. J., Dao, K. C. and Seaman, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**-6(1990), 1613-1619.
- (3) 和田重孝, トライボロジスト, **35**-8(1990), 535-539.
- (4) Akimune, Y., Katano, Y. and Matoba, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**-8(1989), 1422-1428.
- (5) 浜田晴一・寺前哲夫, 第32回構造強度に関する講演会講演集, (1990-7), 30-33.
- (6) 峰松敏資・ほか4名, 旭硝子研究報告, **38**(1988), 233-245.
- (7) Evans, A. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**-8(1973), 405-409.
- (8) Lawn, B. R., Wiederhorn, S. M. and Johnson, H. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**-9, 10(1975), 428-432.
- (9) Roesler, F. C., *Proc. Phys. Soc., Sect. B*, **69**-10(1956), 981-992.
- (10) 大串浩司・市川昌弘, 機論, **61**-585, A(1995), 953-958.
- (11) 例えば Kirchner, H. P. and Ragosta, J. A., *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, **66**-4(1983), 293-296.
- (12) Frank, F. C. and Lawn, B. R., *Proc. R. Soc., Ser. A*, **229** (1967), 291-306.
- (13) Wilshaw, T. R., *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **4**(1971), 1567-1581.
- (14) Mougnot, R. and Maugis, D., *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 4354-4376.
- (15) Sih, G. C. 編, *Methods of Analysis and Solutions of Crack Problems*, (1973), 197, Noordhoff.
- (16) 鈴木賢治・田中啓介・田中拓, *機論*, **59**-561, A(1993), 1292-1299.
- (17) 小川武史・越知篤則・戸梶恵郎, *機論*, **59**-563, A(1993), 1610-1616.
- (18) Maniette, Y., Inagaki, M. and Sakai, M., *J. Europ. Ceram. Soc.*, **7**(1991), 255-263.
- (19) 村上敬宜・石田誠, *機論*, **50**-455, A(1984), 1359-1366.
- (20) 西谷弘信, *機論*, **41**-344(1975), 1103-1111.
-