窒化けい素セラミックスのき裂治癒現象に関する研究*

安藤 柱^{*1}, 秋 畠 徹^{*1}, 佐藤 繁美^{*2}
姚 斐 淵^{*3}, 小林 康良^{*4}

The Study on Crack Healing Behaviour of Silicon Nitride Ceramics

Kotoji ANDO, Min-Cheol CHU, Shigemi SATO,
Feiyuan YAO and Yasuyoshi KOBAYASHI

Crack healing behaviour of monolithic Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite have been investigated, systematically. In these ceramics, 8 wt.% Y_2O_3 was used as a sintering additive. The semicircular crack (average diameter was 110 μm) was made in the center of specimen using Vickers hardness indenter. Some of the cracked specimens were heat-treated at 1300°C for 1 hour in air or in argon gas atmosphere. Bending strength was measured at room and elevated temperature up to 1300°C in air by 4-point bending test system. Bending strength of cracked specimen reduced to about 50% of that of smooth specimen. However, bending strength of pre-cracked and heat treated specimen recovered completely up to that of smooth specimen. And in most specimens tested, failure occurred from the outside of pre-cracked area even at 1300°C. By the systematical investigation, it is concluded that crack healing due to oxidation results the recovery in bending strength since pre-crack was filled in oxides, such as $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and SiO_2 , which were produced by heat treatment in air. Crack healing behaviours in the both ceramics were also investigated, as a function of heat treatment temperature and times, initial crack size and bending test temperature. Based on the these results, it was concluded that crack healed part in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite ceramics has enough strength up to 1300°C.

Key Words: Ceramics, Heat Treatment, Composite Material, Silicon Nitride, Crack Healing, Oxidation, Bending Strength, Y_2O_3 , SiC

1. 緒 言

窒化けい素は耐熱性, 耐食性および耐摩耗性に優れていて, 次世代の高温機器用材料として大きな期待が寄せられている。しかし, 靱性値が高くないために, 研削加工時に割れが生じやすい。またなんらかの原因でき裂が生じた場合には信頼性が低下する懸念がある。

一方, 人間や動物あるいは植物は, 生存のために, 損傷部を自己治癒する能力を備えている。例えば, 骨折したような場合, その部分を安静にしておけば, き裂部はやがて完全に治癒される。もし, セラミックスにそのようなき裂治癒能力が付与されれば, 加工時や使用中に発生したき裂を治癒することにより, その部品の信頼性を格段に向上することができる。特に, セラミックスは低靱性であるために, その効果が大きいと考えられる。

最近, 著者らは, 高強度なムライト/ SiC 複合材を開発した⁽¹⁾。また, この材料を大気中で熱処理することにより, その強度をいちだんと向上させることに成功した。さらに, このような強度向上は, 表面き裂が治癒されることにより生じたものであり, この材料がき裂治癒能力を有することを発見した⁽²⁾⁽³⁾。また, Y_2O_3 を焼結助剤とした Si_3N_4 単体および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材もき裂治癒能力を有し, 治癒部の強度は, 1000°C まで母材部と同等であることを示した⁽⁴⁾。また, 窒化けい素の焼結助剤系とき裂治癒能力との関連についても系統的に調査した⁽⁵⁾。さらに, MgO を焼結助剤とした窒化けい素でも, 高温大気中で熱処理することにより表面欠陥が治癒されるとの報告がある⁽⁶⁾。しかしながら, き裂治癒部の高温強度特性, 熱処理条件の影響, 治癒可能なき裂寸法あるいは治癒物質等に関する系統的な研究は見当たらない。

そこで, 本研究では, 前報に続いて, Y_2O_3 を焼結助剤として 8 wt.% 添加した Si_3N_4 単体および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材を焼結した。これから JIS 規格に従った四点曲げ試験片を作成し, き裂治癒現象の再現, き裂治癒物質の調査, き裂治癒部の強度特性およびき裂治癒特性に及ぼす熱処理条件の影響などを系統的に調査した。

* 原稿受付 1997 年 9 月 12 日。

^{*1} 正員, 横浜国立大学工学部 (〒240-0067 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)。^{*2} 正員, (株)日本発条研究開発本部 (〒236-0004 横浜市金沢区福浦 3-10)。^{*3} 学生員, 横浜国立大学大学院。^{*4} (株)日本発条研究開発本部。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材と焼結方法 使用した Si_3N_4 粉末は、平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、 α 率 95% 以上、 SiC 粉末は平均粒径 $0.27\ \mu\text{m}$ のものである。焼結助剤としては、平均粒径 $0.05\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 を用いた。 SiC 粉末の添加量は Si_3N_4 に対して 20 wt.% とし、焼結助剤 (Y_2O_3) は Si_3N_4 と SiC 混合粉末に対して 8 wt.% 添加した。一方、 Si_3N_4 単体の場合には、焼結助剤 (Y_2O_3) の添加量を Si_3N_4 粉末に対して 8 wt.% とした。上記の粉末をナイロンボールを用いてアルコール中で 48 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た。この粉末を焼結温度 1825°C で 2 時間、窒素ガス雰囲気中、圧力 35 MPa の条件下でホットプレスして、 $5 \times 90 \times 90\ \text{mm}$ の焼結体を製作した。

2・2 試験片と実験方法 得られた焼結体から JIS 規格に従った $3 \times 4 \times 40\ \text{mm}$ 寸法の試験片を切り出した。試験片の表面は、#600 ダイヤモンド砥石を用いて平面研削後、ラップ研磨によって鏡面仕上げを施した。なお、試験片の表面粗さ R_{max} は $0.05\ \mu\text{m}$ である。試験片の形状および寸法を図 1 に示した。き裂材の曲げ強度は、各試験条件ごとに 3 本の試験片(た

だし、平滑試験片は各 5 本)を用いて長スパン長さ 30 mm、短スパン長さ 10 mm、クロスヘット速度 $0.5\ \text{mm/min}$ の四点曲げ試験により評価した。なお、曲げ試験は室温、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、および 1300°C で実施した。試験片の表面観察には走査形電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

2・3 予き裂の導入 供試材がき裂治ゆ現象を示すか否か？、あるいは治ゆ部の強度特性を調べる目的で、試験片にビッカース圧子で表面き裂を導入した。標準条件では、ビッカース荷重は 19.6 N とし、安定した寸法のき裂を得る目的で荷重保持時間を 20 秒とした。さらに、き裂治ゆ挙動のき裂寸法依存性を調査する目的で、一部の試験片には、ビッカース荷重を 49 N とし、さらに大きいき裂を導入した。このようにして表面き裂を導入した試験片に、下記の条件で熱処理を施した後、四点曲げ試験を実施した。図 4(a) はビッカース圧子により導入した表面き裂の SEM 写真である。 Si_3N_4 単体および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材共に導入された予き裂の表面き裂長さ (2C) は同程度であり、ビッカース荷重が 19.6 N と 49 N のとき、2C はそれぞれ約 $110\ \mu\text{m}$ と約 $180\ \mu\text{m}$ であった。なお、このようにして導入されたビッカースき裂は大略半円形をしていた。

2・4 熱処理条件と表面状態の評価 基本的な熱処理条件は、温度： 1300°C 、時間：1 時間、雰囲気：大気中であり、昇温速度は 10°C/min とした。一方、Ar ガス雰囲気中においても上記と同様の条件で熱処理し、熱処理効果に及ぼす雰囲気の影響を検討した。また、最適熱処理条件を調べる目的で、大気中において、熱処理温度 ($1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$) や熱処理時間 (1~10 時間) を変化させ、熱処理条件によりき裂治ゆ材の強度がどのように変化するかを検討した。また、試験片表面の状態を SEM で観察し、表面に生成した物質を X 線回折法により解析した。さらに、熱処理前後の残留応力を微小領域 X 線応力測定装置 (理学電機製) を用いて $\sin^2\phi$ 法により測定した。測定方向は試験片の長手方向とそれに垂直な二方向とし、平均値を採用した。測定条件を表 1 に示す。

3. 実験結果および考察

3・1 き裂治ゆ現象と表面状態 図 2 に、き裂を導入した Si_3N_4 (以下単体と称する) および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 試験片 (以下複合材と称する) の熱処理前後の曲げ試験結果を示した。なお、これらの試験片に導入された表面き裂長さ 2C はすべて約 $110\ \mu\text{m}$ であり、試験温度は室温である。平滑試験片の曲げ強度は、単体および

Table 1 X-ray conditions of stress measurement

Characteristic X-ray	V-K α
Filter	Ti
Diffraction plane	(411)
Diffraction angle 2θ	$153\ \text{deg}$
Tube voltage	40kV
Tube current	40mA
Irradiated angle ψ	3.5, 13.5, 23.5, 33.5, 38.5deg

Fig.1 4-point loading system and geometry of test specimen

複合材で、それぞれ 754 MPa と 751 MPa であり、ほとんど同じ値を示していた。これに対し、き裂導入のままでは、単体と複合材の曲げ強度はともに約 360 MPa を示し、平滑材に比べて大幅に低下していた。この両き裂材で観察された強度低下は、き裂の導入とそれに付随した残留応力によるものであると考えられる。しかし、き裂を導入し、1300℃の大気中で1時間の熱処理を施した場合(図中の▲印)には、曲げ強度が相当に回復している。単体の場合には、平均値で 680 MPa の曲げ強度を示し、平滑材の強度の 90% までに回復している。さらに、複合材の場合には、曲げ強度は平均値で 790 MPa を示し、大気中の熱処理により、強度は完全に回復している。図中の(※)印は、予き裂部以外から破断した場合の試験結果である。単体の場合、大気中熱処理材の試験片 3 本の内、2 本が予き裂部から破断しているのに対して、複合材では、大気中で熱処理した 3 本の試験片はすべて予き裂部以外の所から破断していた。その模様を、図 3 に示した。

上記のごとき大気中の熱処理により、なぜ大幅な強度回復が生じたのかを検討する目的で、不活性な Ar ガス中で 1300℃、1 時間の熱処理をした場合の結果を図中に◇印で示した。Ar ガス中の熱処理により、熱処理をしていない予き裂材の曲げ強度に比べて、100~150 MPa 強度が向上しているが、大気中の熱処理材ほどの強度回復は認められなかった。Ar ガスが不活性ガスであることおよび前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾の結果を併せて

Fig. 2 The effect of heat treatment on bending strength of Si₃N₄ and Si₃N₄/SiC with surface crack (※ marked data indicates that fracture did not occurred at the site of Vickers indentation)

考えれば、Ar ガス中での熱処理による強度の向上は、ビッカースき裂導入時に発生した残留応力が熱処理により緩和されたことに起因したものと考えられる。

図 4 には、大気中の熱処理前後での試験片表面におけるビッカースき裂の SEM 写真を比較して示した。図 4 より、大気中で熱処理を施すことにより、試験片表面には新しい物質が生成し、表面き裂を埋めていることがわかる。図 4 は複合材の場合であるが、単体の場合にも同様の現象が認められた。これに対して、Ar ガスや窒素ガス中で熱処理をした場合には、SEM 観察結果、試験片表面に新しい物質は認められなかった。この表面物質を X 線構造解析した結果を表 3 に示した。これについては、後の 3・4 節で詳細に検討することとする。

表 2 に、熱処理前後での試験片表面における残留応力の測定結果を示した。表中の数字は試験片の長手方向と直角方向の平均値である。これより、熱処理前には、特に大きな残留応力は存在していないことがわかる。また、Ar ガス中で熱処理をした場合にも、単体および複合材ともに熱処理前後で表面残留応力に大きな変化は認められない。一方、大気中で熱処理をした試

Fig. 3 Fracture pattern of heat treated specimen

験片の場合には、単体および複合材ともに、100 MPa以上の圧縮残留応力が発生していた。これは、試験片表面の生成物と母材との熱膨張差などにより生じたものと思われる。しかし、この程度の残留応力が、図2に示したき裂材の大幅な強度回復の原因であるとは考えられない。

以上のことを総合して考えると、大気中での熱処理により予き裂材の強度が大幅に向上したことは試験片表面に生成した物質がき裂を治ゆしたことに起因すると考えられる。そこで、その治ゆ現象が試験片表面部分だけに生じているのか、または予き裂内部にすでに生じているのかを調査した。そのために予き裂試験片を大気中で熱処理後、研磨により熱処理時に生成した表面物質を完全に除去してから、曲げ試験を行った。その結果を図2中に▽印で示した。単体の場合、強度が若干低下する傾向があるものの、試験片3本中2本が予き裂部以外から破断していた。一方、複合材では、すべて予き裂部以外から破断し、非研磨材と同等の曲げ強度を示していた。以上のことから、大気中の熱処理材では、予き裂の内部までほぼ完全に治ゆされていたと考えられる。

3・2 き裂治ゆ挙動のき裂寸法依存性 付与され

Fig. 4 Vickers indentation and crack (a) before heat treatment and (b) after heat treatment of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite

たき裂の寸法が大きいと、き裂底への大気の供給が不十分となり、き裂が完全に治ゆされない可能性がある。そこで、直径がさらに大きい約180 μm のき裂を付与した試験片を、1300°C、1時間大気中で熱処理してから、室温にて曲げ試験を実施した。その結果を図5に示した。図中の※印は、予き裂部以外から破断した場合である。まず、熱処理をしていない予き裂材(図中の○、●印)の結果を見ると、単体および複合材ともに予き裂部から破断が起こり、当然のことながら強度も平滑材に比べて大幅に低下している。一方、単体で熱処理を施した場合には、 $2C=110\mu\text{m}$ の場合には、曲げ強度がほぼ回復しているが、き裂が大きく $2C=180\mu\text{m}$ の場合には、曲げ強度が完全には回復していない。これに対して、複合材の場合には、き裂長さ $2C$ が180 μm までの場合には、熱処理により強度が完全に回復している。以上の結果より、単体よりは複合材のほうが熱処理によるき裂治ゆ能力が高いことが伺える。後の3・4節で述べるように、主要なき裂治ゆ物質は、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と SiO_2 である。これが生成されるためには、き裂面にY、OおよびSiが供給される必要がある。単体と複合材では、YおよびOの供給特

Table 2 Residual stress on the surface of specimen

	Smooth specimen	Heat treated specimen	
		in Ar gas	in air
Si_3N_4	-34 ± 13	-43 ± 7	-154 ± 17
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	18 ± 16	27 ± 30	-206 ± 60

Fig. 5 Effect of heat treatment on bending strength as a function of surface crack length (* marked data indicates that fracture did not occur at the site of Vickers indentation)

性は同一であると考えられる。したがって、複合材では、 Si_3N_4 からの Si 以外に、添加された SiC の分解による Si の供給があり、その分だけ差が生じたものと考えられる。このように考えると、単体と複合材で、き裂治癒可能な温度範囲に大きな差異があり、複合材のほうがはるかに広い温度範囲でき裂治癒可能なこと⁽¹⁰⁾も容易に理解できる。

3・3 き裂治癒材の高温強度特性 き裂治癒部の高温強度特性は実用上重要なものである。そこで、き裂治癒材の曲げ強度の温度依存性を調査した結果を図 6 に示した。これは、試験片の中央部に長さ約 110 μm の半円き裂を導入後、標準条件(大気中、1300°C、1 時間)で熱処理した場合の結果である。試験は各 3 本実施した。○印で示した単体の場合、1000°C では室温での強度にほぼ等しい値を示している。しかし、1200°C では、1000°C の場合に比べて約 100 MPa 低い強度を示している。さらに、かなりの試験片が予き裂部より破断していた。なお、単体では、1300°C で曲げ強度が相当低下することがわかっている⁽⁷⁾、この温度での実験は差し控えた。一方、複合材の場合には、1000°C までは強度の低下が認められないが、それ以上の温度域では強度が若干低下する傾向がある。しかし、1300°C までの強度低下は少なく、かなりの試験片が予き裂部以外から破断していた。図中に、佐藤ら⁽⁷⁾による $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ の試験結果を一点鎖線で示した。これは平滑材の試験結果である。この場合には、1300°C までは強度の低下が少ないが、それ以上の温度域になると急激に強度が低下する傾向を示している。本研究では、1300°C までしか試験を行っていない。

Fig. 6 Effect of temperature on the bending strength of heat treated specimen with Vickers indentation

いために、より高温域での比較はできないが、1300°C までの結果を比較すると、ほぼ同じ傾向であることがわかる。以上のことから、複合材の場合には、き裂を治癒している物質は1300°Cまでは十分な強度を有しているものと判断される。

3・4 曲げ強度の熱処理温度依存性 上記の 3・3 節では1300°Cで熱処理した場合のき裂治癒挙動について述べてきた。しかし、前報のムライトで明きらかにしたように、き裂治癒特性は熱処理条件(温度、時間)に大きく依存する可能性がある。そこで、最適の熱処理条件を調べる目的で、複合材の室温での曲げ強度に及ぼす熱処理温度および時間の影響を系統的に調査した。なお、雰囲気は大気中とした。その結果を図 7 に示した。なお、すべての試験片には、熱処理の前に $2C \approx 110 \mu\text{m}$ のき裂を導入した。また、図中の※印は、予き裂部以外から破断した例である。図 7 より、複合材では試験範囲内において、すべての試験片が予き裂部以外から破断し、平滑材とほぼ同程度の曲げ強度を示していることがわかる。これにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材では、ムライト/SiC 複合材の場合と大きく異なり、1000°C から 1400°C までの範囲内では、熱処理温度や時間にほとんど依存せずき裂は完全に治癒されるものと結論される。

図 8 は、1000°C~1400°C において大気中で熱処理した複合材表面の SEM 写真である。これらの写真からわかるように、大気中の熱処理により試験片の表面には新しい物質が生成していた。この物質を X 線回

Fig. 7 Relationship between heat treatment temperature and bending strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite with surface crack (※ marked data indicates that fracture did not occur at the site of Vickers indentation)

- (a) heat treated at 1 000°C
 (b) heat treated at 1 200°C
 (c) heat treated at 1 300°C
 (d) heat treated at 1 400°C

Fig. 8 SEM photographs of surface of heat treated $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite in the air atmosphere

折装置により成分分析した結果を表3に示した。表3で、粒界と記した部分のYNSiO系の複雑な化合物は、熱処理前にも検出されていたものであり、前報⁽⁷⁾での考察により、粒界に存在していたと言える。また、SiC添加材で窒化けい素が完全に β 化していないことについても前報⁽⁷⁾で報告済みであり、ここでは省略することとする。表3より、大気中での熱処理(1 000°C~1 400°C)により生成した結晶性の表面物質は、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (イットリウムディシリケート)と SiO_2 (クリストバライト)であることがわかる。この結晶質は熱処理温度が高くなるにつれて増加する傾向があり、1 300°C以上では細長い結晶質が多数観察された。さらに、X線回折試験では分析することができないが、表面に多量の非晶質酸化物と見られる物質が存在していた。しかし、熱処理温度の変化により母材内部の粒界の成分変化は認められなかった。一方、単体の場合にも、1 300°Cの大気中での熱処理により複合材と同じ物質($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2)が生成していることが判明した。以上の結果から大気中での熱処理により試験片表面に生成された物質は、文献⁽⁸⁾⁽⁹⁾に述べられている反応で生成された高温酸化物($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2)であると判断される。また、これらの物質がき裂部を治癒した結果、熱処理材の強度が向上したものと考えられる。

4. 結 論

焼結助剤として Y_2O_3 (8 wt.%)を用いた Si_3N_4 単体および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材を焼結し、JIS規格に従った

Table 3 X-ray diffraction analysis on the surface of heat treated specimen

Sample Name	Crystalline Phase
$\text{Si}_3\text{N}_4+8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (1300°C)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
Grain boundary	$\text{Y}_{20}\text{N}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{44}$, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_7$
Oxide on surface	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2
$\text{Si}_3\text{N}_4+20\text{wt}\%\text{SiC}+8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (1000°C~1400°C)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
Grain boundary	$\text{Y}_{20}\text{N}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{44}$, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_7$, YNSiO_2
Oxide on surface	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2

曲げ試験片を製作した。この試験片表面に予き裂を導入してから高温域の大気中あるいはArガス中で熱処理を施した。その後、上記試験片の曲げ強度特性を調べた結果、次のような結論が得られた。

- (1) 試験片表面に直径約110 μm の半円き裂を導入し、標準条件(1 300°C, 1時間, 大気中)で熱処理を施せば、 Si_3N_4 単体および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材のき裂は完全に治癒され、室温での強度はほぼ完全に回復した。このことから、本供試材はき裂治癒能力を有するものと結論された。
- (2) 付与されたき裂の直径が約180 μm と大きい場合には、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材のき裂治癒能力はほぼ完全であり、 Si_3N_4 単体のそれより優れていた。
- (3) 標準条件でき裂治癒後の高温強度は、 Si_3N_4 単体および $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材ともに、1 000°Cまでは強度の低下がなく、室温での強度を維持した。1 000°Cを越えると、 Si_3N_4 単体の強度が若干低下した。しかし、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材では、1 300°Cまでの強度低下はほとんどなく、かなりの試験片が予き裂部以外から破断していた。これより、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材のき裂治癒部は、室温ではもちろんのこと、高温でも十分な強度を維持していたと結論された。
- (4) 熱処理材の表面をSEM観察した結果、表面は新生成物で覆われており、それがき裂の治癒に貢献したと考えられる。主たる治癒物質はX線回折試験の結果、 $\text{Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ と SiO_2 であることが判明した。
- (5) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材で、き裂治癒能力に及ぼす熱処理温度の影響を調べた。その結果、熱処理温度が1 000°Cから1 400°Cまでの範囲内では、その温度に依存せず、き裂は完全に治癒され、室温での強度は平滑材のそれと同程度を示した。

文 献

- (1) 秋沢徹・佐藤繁美・小林康良・安藤柱, 機論, 60-580, A (1994), 2829-2834.
- (2) Chu, M. C., Sato S., Kobayashi, Y., and Ando, K., *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, 18-9 (1995), 1019-

- 1029.
- (3) 佐藤繁美・秋畠徹・小林康良・安藤柱, 機論, **61**-585, A (1995), 1023-1030.
- (4) Ando, K., Iakeda, T., Sato S., Yao, F., and Kobayashi, Y., *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **21**(1998), 119-122.
- (5) 秋畠徹・安藤柱・佐藤繁美・平澤利和, 小林康良, 圧力技術, **36**-2 (1998), 82-89.
- (6) Choi, S. R. and Tikare, V., *Scripta METALLURGUCA et MATERIAL 1 A*, **26** (1992), 1263-1268.
- (7) 佐藤繁美・秋畠徹・金鍾勳・小林康良・安藤柱, 粉末及び粉末冶金, **43** (1996), 321-326.
- (8) Pomeroy, M. and Hampshire, S., *Mater. Sci. Eng., A*, **109** (1989), 389-394.
- (9) Hasegawa, Y. T., Yamane T., Hirota, K., Tsutsumi, M., and Suzuki, H., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89** (1981), 46-52.
- (10) Ando, K., Sato S., Chu, M. C., Yao, F., and Kobayashi, Y., *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, (submitted).
-