ラマン分光を用いた微小部の応力測定*

三宅卓志*¹, 大野信忠*²

Local Stress Evaluation Using Micro-Raman Spectroscopy

Takushi MIYAKE*³ and Nobutada OHNO*³ Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41 Rokuban Atsuta-ku Nagoya, Aichi, 456-0058 Japan

Key Words: Micro-Raman Spectroscopy, Local Stress Measurement, Non-contact Optical Micro-probe, Micro-Mechanism, Composite Materials, Fiber-Reinforced Composites

1. はじめに

材料力学の適用対象が広がるにつれて、従来に比べはるかに小さいスケールでの変形・破壊機構に関する研究や、これらとマクロな特性を結びつける研究の重要性が増している。例えば、複合材料においては、微視的な不均一性を考慮した材料設計や特性評価が必要とされ、相ごとに異なる応力やひずみの測定や解析などが不可欠となっている。また、電子デバイスでは、急速に小形化が進むと同時に高い信頼性が要求されており、サブマイクロメータ領域の残留応力や熱応力の解明が要求されている。

このような背景から、最近、微視的スケールの数値シミュレーション法である分子動力学⁽¹⁾や均質化法⁽²⁾などを用いた研究が行われ、成果をあげてきている。一方、実験計測技術に関しても、走査型レーザ光弾性法⁽³⁾や顕微鏡を用いた微小部光弾性法⁽⁴⁾といった微小部応力測定法に加え、新しい光学素子やマイクロフォーカス X 線源などの機器も開発されており、微小部の応力・ひずみ計測技術の研究は大いに興味を集めている。また、このような計測技術の研究は、マイクロメカニクス解析の発展にも寄与すると期待される。

本稿では、現在提案されている微小部の応力・ひずみ測定方法の中でも数マイクロメータという最も高い空間分解能を有するラマン分光法を用いた応力測定について述べる。ラマン分光の原理については他の文

献^{(5)~(7)}で既に詳しく説明されているから、ここでは、応力測定への適用に内容を絞ることとし、まずこのための測定システムの特徴について概説し、次に実際の適用例として繊維強化複合材料における繊維応力の測定事例を中心に最近の研究を展望する。

2. ラマン分光を用いた
応力測定法とシステム

1928 年に Raman によって発見されたラマン散乱は、70 年代のレーザ光源の普及、90 年代の高効率検出器や優れた光学素子の開発によってはじめて工学の分野で広く利用できるようになった。しかし、応力測定への本格的な適用の歴史は、まだ十年余であり、広く知られていない点があるので、最初にその測定方法とシステムについて簡単に触れる。

2.1 ラマン分光を用いた応力測定法 ラマン散乱から、光と分子振動の相互作用に関する情報が得られ、応力やひずみが作用すると、分子間の距離や角度の変化に起因して分子振動数の変化、すなわち図 1(a)に示すようなラマン散乱光スペクトルにおけるピーク移動が生じる。その移動量 $\Delta\nu$ は、一般的に

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma_{ij}^* + \Lambda_{ijkl}\sigma_{ij}^*\sigma_{kl}^* + \dots \quad (1)$$

と表される⁽⁸⁾。ここで、 σ_{ij}^* は結晶座標系で表示した応力、 Π_{ij} , Λ_{ijkl} は応力感度係数(piezo spectroscopic coefficients)である。

単結晶あるいは一方向に配向した材料が、結晶軸方向に単軸応力を受ける場合には、二次以上の項を無視すると

$$\Delta\nu = \Pi_{11}\sigma_{11}^* \quad (2)$$

となる。実験においても、炭素繊維に対し、図 1(b)に示すような引張応力によるピーク波数の直線的な変

* 原稿受付 2000 年 10 月 2 日。

*¹ 正員, 名古屋市工業研究所(☎ 456-0058 名古屋市熱田区六番 3-4-41)。*² 正員, 名古屋大学大学院工学研究科(☎ 464-8603 名古屋市千種区不老町)。

E-mail: miyake@nmiri.city.nagoya.jp

化が得られている。この直線の傾きは、ラマンゲージ係数(Raman frequency gage factor)⁽⁹⁾と呼ばれ、材料に固有の値となる。この校正直線を、対象とする材料に対してあらかじめ求めておけば、スペクトルを測定することにより、ピーク位置から応力あるいはひずみを得ることができる。

2.2 測定システム ラマン分光装置の構成を、図2に示す。レーザ光を、試料測定点で直径数 μm になるよう顕微鏡対物レンズにより絞って照射し、試料から散乱された光を、同じ対物レンズにより集光して、分光器に入射させる。その際まず、焦点以外からくる光を取り除くために直径数百 μm のピンホールを通過させ、次にノッチフィルタと呼ばれるカットフィルタを用いてラマン散乱光に比べ非常に強いレーリ散乱光を取り除く。散乱光の偏光特性を調べる場合には、さらに偏光板を透過させる。分光器においてホログラフィックグレーティングにより波長分散された光をCCDで検出し、得られたスペクトルをコンピュータで記録、データ処理する。

応力測定ではピーク移動量に着目するため、光照射に伴う熱によるピーク移動が最大の問題となる。した

がって、照射光強度はできるだけ低く押さえる必要があり、このためスループットの高い明るい分光系と高感度検出器の組合せが用いられる。すなわち、高感度のCCDを使用し、かつ液体窒素やペルチェ素子を用いて冷却し、暗電流を押さえながら長時間露光することによりS/Nを改善している。分光器の明るさと分解能は両立しないため、一方で、カーブフィットによるデータ補完処理を用いて分解能向上が図られている。さらに、機械的誤差を避けるため、グレーティングを回転する必要のないCCDなどのアレイセンサを用いた多波長同時測定も行われている。この二次元CCD検出器において検出素子エリアを選択し、焦点位置から来る情報のみを抽出する方法により深さ方向の空間分解能を高めることも行われている。

新しい技術として、光源に、Nd:YAGレーザ(2倍波:532 nm)などの無冷却の小形LD励起固体レーザが用いられ始めている。これにより、スペースの制約や冷却ファンによる振動の影響を受けず、顕微鏡への直付など自由なレイアウトが可能となってきた。また、光ファイバを介して光を照射、集光するシステムの開発により、試験片寸法やジグ配置の制約が取り除かれ、材料試験機で試験中に応力測定を行うことも可能となってきた⁽¹⁰⁾。さらに、この光ファイバをマルチ・チャンネル化し、多点同時測定を可能にしたシステムも開発されている⁽¹¹⁾。

3. 繊維強化複合材料のマイクロメカニズム研究への適用

1984年にGaliotisら⁽¹²⁾により、ラマン分光法を用いて繊維強化複合材料中の繊維ひずみを測定した研究が発表されて以来、この方法に基づいて数多くの研究が行われてきた。これらの研究の多くは、透明樹脂を母材にした樹脂系複合材のマイクロメカニズムに關す

(a) Raman spectra with and without tensile stress

(b) Stress dependence of peak position

Fig. 1 Variation in Raman spectra of 2700 cm^{-1} band with stress for carbon fibers

Fig. 2 Micro-Raman spectroscopy system

るものであり、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレン繊維、ジアセチレン化合物繊維などFRPに使用されている主な繊維が測定対象とされ、常温硬化型もしくは加熱硬化型のエポキシや熱可塑性樹脂のPEEKやポリカーボネイト、紫外線硬化型アクリルなどが母材に用いられている。これらに加え、サファイア繊維⁽¹³⁾、SiC ウィスカ⁽¹⁴⁾を用いたCMCについても研究が行われている。これらの複合材料に対する研究の中で、(1)界面での応力伝達機構やはく離挙動、(2)圧縮時の繊維挙動、(3)破断繊維近傍の応力集中、(4)複合材料のクリープ機構の4項目に関する最近の研究例をいくつか取り上げて以下紹介する。

3・1 界面のせん断強さと界面はく離 複合材の界面の力学特性を評価する方法としてよく用いられる、フラグメンテーション試験^{(15)~(17)}、pull-out試験^{(18)~(20)}にラマン分光による応力測定を組み合わせることにより、界面せん断応力の分布やはく離の進行などの界面での挙動が詳細に調べられている。

例えば、炭素繊維/エポキシ樹脂のpull-out試験時に繊維に沿ってラマン測定することにより、図3(a)に示すような軸方向ひずみ分布が得られる⁽²⁰⁾。界面せん断応力 τ は、このひずみ e の分布から、軸方向の力の釣合い式 $\tau = E_f(r_0/2)(de/dx)$ (E_f :繊維のヤング率、 r_0 :繊維半径)を用いて計算でき、図3(b)のよう

になる。このようにして得られたせん断応力分布の変化から、引抜き負荷の増加に伴って繊維/母材界面で次のような現象が起きていることが推察できる。すなわち、変形が小さい間は、せん断応力は、シアラグモデルの弾性解に近い分布を示す。負荷の増加に伴いせん断応力も大きくなるが、材料の界面せん断強さを越えることはできないから、界面はく離が生じ、図3(b)のような界面せん断強さをピークとする分布となる。さらに負荷が増加すると、完全にはく離して摩擦により応力伝達する領域、部分的に剥離した領域および完全接着領域の三つの領域が明りように観察されるようになる⁽¹⁷⁾。

このような挙動に影響を及ぼす界面の接着状態の制御は、主に繊維の表面処理により行われているから、プラズマ処理、コーティングなどの表面処理やサイジングの有無による界面せん断強さや、はく離挙動の差についても上述の方法を用いて評価が行われている^{(21)~(23)}。

3・2 圧縮時の繊維挙動の解明 軸方向に配向した繊維では、これと直交方向の分子結合力が小さいので、小さな圧縮ひずみであっても(例えば、アラミド繊維では約0.25%)、キンクと呼ばれる局部座屈が発生する。このような繊維のキンク部には応力集中や母材とのはく離が生じるため、キンクが発生すると特に圧縮強度や疲労強度が低下する。さらに、複合材料中の繊維には、繊維と非同軸な負荷や製造時の樹脂の収縮や冷却によっても圧縮応力が発生する。このため、繊維に圧縮が生じるケースについて多くの研究が行われている。

繊維の圧縮における応力、ひずみとピーク移動量の関係は、ほとんどの研究において、図4(a)に示すように板の表面に単繊維を接着し、曲げにより圧縮を加えながらラマン分光測定する方法を用いて得られている^{(24)~(26)}。これにより、例えば図4(b)に示すような結果が得られている⁽²⁵⁾。図4(b)からわかるように、圧縮においても、引張りと同じ傾きの直線関係が成り立つが、直線関係は、 $-0.2 \sim -0.3\%$ の小さいひずみ範囲に限られており、これを越えるひずみ領域では、繊維に局部破壊が生じるためピークはほぼ一定値をとる。

圧縮を受ける炭素繊維/エポキシ複合材料中の炭素繊維に沿って $5\mu\text{m}$ 間隔で詳細にラマン分光測定し、上述のような圧縮の校正関係を用いることにより、繊維の圧縮時の挙動を明らかにした研究がある⁽²⁶⁾。圧縮に伴い、炭素繊維表面で観察される多数の筋のうち、うねりのある筋近傍では繊維ひずみは零となっている

(a) Variation of fiber strain with position

(b) Interfacial shear stress derived from (a)

Fig.3 Pull-out using different levels of applied strain⁽¹⁷⁾

のに対し、直線的な筋近傍では、零にはなっていないことから、損傷しているが完全に破断していない部分が存在することが明らかにされた。

また、冷却に伴う繊維の軸方向ひずみの変化について、Fan と Hsu⁽²⁷⁾ は、ジアセチレン化合物繊維をエポキシ樹脂中に1本入れたモデル試験片を、それぞれ20, 60, 100°Cで硬化させた後、15°C冷却するごとにラマン測定することにより次の知見を得た。すなわち、温度が下がるにつれてほぼ線形に圧縮ひずみが生じるが、ある温度差 ($\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$) を越える冷却域では、どの硬化温度の試験片においてもほぼ一定のピーク波数を示し、繊維にキックが発生することを明らかにした。

一方、繊維方向と負荷方向が一致しない場合に発生する圧縮応力は、短繊維強化複合材において特に重要な課題である。この課題に対し、2本のジアセチレン化合物短繊維を、それぞれ負荷方向とこれと角度 θ 傾けて配置した複合材を用いて実験が行われ、傾いた繊維に発生する応力が測定されている⁽²⁸⁾。0°方向にひずみ1.5%まで引張ったときの結果である図5において、 θ が60°を越える範囲では繊維の圧縮破断が生じ、これが原因で、Eshelby のモデルによる計算結果と一致しないことが明らかにされた。

3.3 繊維破断により近傍繊維に発生する応力集中

長繊維強化複合材において繊維破断が生じると、破断繊維には未破断繊維より小さい応力しか発生しない無効長さと呼ばれる領域が発生する。同時に応力再配

分により、近傍繊維への応力集中が発生し⁽²⁹⁾、これが複合材料破断の原因になると考えられている。

この問題へラマン分光法を適用するために、まず繊維間隔を制御した二次元繊維配置のモデル複合材料の作製法が開発された^{(30)~(32)}。このような方法により、繊維間隔を繊維直径の0.8倍~19倍に変化させて作製したモデル試験片を用いて得られた試験結果の一例⁽³³⁾を図6に示す。繊維間隔が繊維直径の0.8倍のとき、応力集中係数1.26が得られている。この値は、解析モデルによる結果⁽³⁴⁾との相違があり、破断部近傍の母材の局所的な降伏の影響を考慮に入れる必要が指摘されている。

3.4 クリープ機構の解明

複合材料が実際に広く利用されるにつれて、長期安定性に関わる特性が重

Fig. 5 Fiber axial strain as a function of fiber orientation angle at 1.5% applied strain; calculated results by Eshelby model and experimental data⁽²⁸⁾

(a) Schematic diagram used for a deforming fiber in compression

(b) Variation of peak position

Fig. 4 Stress dependence of peak position for polypyridobisimidazole based fibers in both tensile and compressive deformation⁽²⁵⁾

Fig. 6 Strain profiles for a carbon/epoxy micro-composite containing a 2-D array of five fibers⁽³³⁾

要になっている。クリープに関しては、たとえ長繊維で荷重方向に強化され、繊維がクリープ変形しない場合にも、繊維破断部や繊維端近傍での載荷能力低下の可能性が指摘されている。特に、母材に樹脂を用いる場合には重要な問題となるから、FRPを中心に研究が行われている^{(35)~(38)}。

著者らは⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、炭素単繊維/エポキシ複合材料中の繊維を破断させた後、試験片のひずみを1000時間にわたって一定に保って応力緩和させながら、破断繊維における応力の時間変化を測定した。約200時間でおおよそ初期の値の1/4程度まで緩和する母材の応力緩和と比較すると、破断繊維における応力の時間変化は1000時間後もわずかであり、両者は同じ母材の粘性変形に起因する現象であるが、時間スケールが大きく異なることを明らかにした。さらに、粘性変形特性の著しく異なるアクリルを母材として、一定荷重で500時間にわたって pull-out 試験を行い、図7(a)に示すような明りょうな繊維応力の時間変化の測定に成功した⁽³⁸⁾。図7(b)は、この試験における応力伝達長さの時間変化を示す。この試験結果を変分法により解析し⁽³⁹⁾、界面すべりを考慮した解は実験結果とよく一致するが、一方、完全接着を仮定した場合には、特に負荷後短い時間範囲で過大な予測を与えることを明らか

にした。また、クリープ特性の異なる3種類の樹脂を母材にして繊維応力の時間変化を測定し、母材のクリープ試験結果との比較により、繊維応力の時間変化は母材のクリープ特性に大きく依存することを実験的に検証した。

4. 新しい取組み

4.1 多結晶体および金属等への適用

(a) 多結晶体への適用 ラマン分光では、光は照射されたすべての結晶と相互作用することから、特定方向の結晶からの情報のみを選択できない。このような理由から、結晶粒ごとに結晶軸方向が異なる多結晶体への本応力測定法の適用は、課題とされてきた。

Ma と Clarke⁽⁴⁰⁾ は、Cr を添加した多結晶 Al_2O_3 に対して、領域全体にわたり平均化することにより、応力によるピーク移動量 $\Delta\nu$ を次のように求めた。

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{1}{3} \Pi_{ii} \sigma_{ij} \dots \dots \dots (3)$$

このように、多結晶体では、応力による散乱光ピークの移動量は、加えた応力テンソルのトレース、すなわち静水圧に比例することを示した。これと同時に多結晶 Al_2O_3 を用いた四点曲げ試験により、この関係を実証した。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ セラミック複合材のアルミナ相中に発生する残留応力(平均静水圧分)を測定し、中性子回折による測定値と非常に近い値を得た。同時に、Ce-TZP 相に発生した残留応力についても、ラマン分光により同様に評価し⁽⁴¹⁾、各相の残留応力と体積分率から求めた複合材料全体の残留応力がほぼ零となることを示した⁽⁴²⁾。これらの結果から、多結晶に対する測定においても、ラマン分光による応力測定が十分な精度を有していることを明らかにした。他の材料への適用に関しては、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に対する測定例が報告されている⁽⁴³⁾。

(b) 金属材料等への適用 金属結合している金属材料のラマン分光測定は、原理的に不可能である。しかし、金属材料をはじめとするラマン不活性な材料に対して、ラマン分光による局所応力測定が適用できれば、その利用範囲が飛躍的に広がることから、可能性のあるいくつかの研究を紹介する。これらの研究では、いずれも表面にラマン活性材料の薄い層をコーティングする方法が考えられている。

Ni-Al ベースのスーパーアロイの酸化スケール(Al_2O_3)中の残留応力をラマン分光により測定した研究⁽⁴⁴⁾があり、材料によっては酸化膜を発生させることにより、ラマン分光による応力測定の可能性があることを示すものである。また、CFRP 試験片表面に

(a) Profiles of axial stress

(b) Comparison of experimental and analytical solution for stress transfer length

Fig. 7 Time-dependent change in stress profiles during a pull-out test at constant loads

Fig. 8 Spectra for stressed silicon under biaxial tension⁽⁵¹⁾

PbO を PVD によってコーティングすることにより、ラマン分光によるひずみ測定を可能とした研究がある⁽⁴⁵⁾。しかし、無機材料のコーティングでは、発生する残留応力が大きいこと、大がかりな装置が必要であることなどから、塗布できるラマン活性な高分子材料が研究されている⁽⁴⁶⁾。ジアセチレン-ウレタン共重合体をガラス繊維にコーティングして引張った結果、約 2% ひずみまで直線性が得られているほか、ウレタンのような柔らかい材料にコーティングした場合にも正確なひずみが得られている。

4.2 応力成分分離 ラマン分光による応力測定における最大の課題は、応力成分の分離であるといえる。繊維強化複合材料における繊維応力のような単軸応力状態、あるいはそれに近い応力状態と考えられる場合には、本方法により得られた応力は、十分に妥当なものと考えられるが、多軸応力状態にある対象に適用する場合には応力成分の分離は不可避の課題となる。特に、半導体デバイスにおいて、製造過程で発生する局所応力評価に対する必要性が高く、この分野を中心に応力成分分離に関する研究が行われている^{(47)~(49)}。

ひずみを受けたシリコン単結晶における三つの光学フォノンのうち、通常用いられる図 2 に示した後方散乱配置により観察できる光学フォノンは一つのみであり、応力の静水圧分しか検出できない⁽⁵⁰⁾。この問題を解決するために、図 8(a) に示すような、照射光軸と集光軸をずらした光学配置が提案されている⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾。Loechelt ら⁽⁵¹⁾ は、光軸を 60° ずらした配置に偏光測定を組合わせて、等二軸曲げを加えたシリコンウェハのラマン分光測定を行い、中央が 1.4 mm 変形した時に図 8(b) に示すような LO と TO の二つのフォノン振動を観察した。この二つのピークの移動量から応

力成分が分離でき、半径方向応力が理論値にほぼ一致し、面内せん断応力は零となるなどの合理的な結果が得られている。この研究において、三つの光学フォノンの振動数と散乱強度の情報を用いることにより完全な応力成分分離の可能性が示されているが、三次元応力状態に対し応力成分を分離した実験結果は、現在のところ見当たらない。

また、半導体以外の材料では、サファイア単結晶の *c* 軸を直交座標軸のそれぞれの軸に一致するように選んだ 3 種類の試験片を用いて、V ノッチ周辺に発生するひずみの 3 成分を測定した研究がある⁽⁵²⁾。

5. ま と め

本稿では、ラマン分光法の繊維強化複合材料における繊維応力測定への適用例を中心に述べた。さまざまな材料を測定しているに過ぎず、測定法のもつ根本的な問題点が解消されていないとの見方もあるが、このような高い空間分解能をもつ局所応力測定法はこれまで存在しなかったことから、この方法により複合材のマイクロメカニズムの解明が進み、一定の成果をあげてきていると言える。測定原理や測定システムなどに残されている課題に対する研究の一方で、複合材に対する応力測定の有力なツールとして現場での利用をすすめる段階にきているものと考えられる。そのために、測定精度の向上や測定を容易にする測定システムの改良、例えば S/N の良い測定系や調整の容易な光学系、機器の小形化などが早急に望まれる。また、本文中でふれた課題とは別に、光ファイバを用いたシステムによる温度環境下での局所応力測定、光進入深さの制御による深さ方向の分布測定⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾、時間分解能の向上による衝撃問題など過渡的現象への適用などが期待され、これに関連する実験技術の研究開発が重要となろう。

微小部の応力測定への要望は今後ますます高まることが予想され、この領域におけるなおいっそう活発な研究が期待される。

文 献

- (1) 例えば、北川浩・北村隆行・渋谷陽二・中谷彰宏、初心者のための分子動力学法、(1997)、71-74、養賢堂。
- (2) 例えば、大野信忠、材料、46(1999)、797-802。
- (3) 新津靖・五味健二・一瀬謙輔、機論、62-600、A(1996)、1883-1888。
- (4) 的場久善・香川豊、日本複合材料学会誌、23(1997)、26-30。
- (5) 北川慎三・A. T. Tu、ラマン分光入門、(1988)、5-24、化学同人。
- (6) 濱口宏夫・平川暁子、ラマン分光法、(1988)、15-35、学会出版センター。
- (7) 島内武彦・田隅三生・原田一誠、レーザーラマン分光学

- とその応用, (1977), 105-113, 南江堂.
- (8) Grabner, L., *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 580-583.
 - (9) Galiotis, C., *Comp. Sci. Tech.*, **42**(1991), 125-150.
 - (10) Chohan, V. and Galiotis, C., *Comp. Sci. Tech.*, **57**(1997), 1089-1101.
 - (11) 島津製作所, 技術資料「ラマン分光法アプリケーションデータ集」, (1999).
 - (12) Galiotis, C., Young, R. J., Yeung, P. H. J. and Batchelder, D. N., *J. Mater. Sci.*, **19**(1984), 3640-3648.
 - (13) Ma, Q., Liang, L. C., Clarke, D. R. and Hutchinson, J. W., *Acta Met. Mater.*, **42**(1994), 3299-3308.
 - (14) DiGregorio, J. F., Furtak, T. E. and Petrovic, J. J., *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 3524-3531.
 - (15) Andrews, M. C. and Young, R. J., *J. Mater. Sci.*, **30**(1995), 5607-5616.
 - (16) Huang, Y. and Young, R. J., *Comp. Sci. Tech.*, **52**(1994), 505-517.
 - (17) Galiotis, C., *Comp. Sci. Tech.*, **48**(1993), 15-28.
 - (18) Patrikis, A. K., Andrews, M. C. and Young, R. J., *Comp. Sci. Tech.*, **52**(1994), 387-396.
 - (19) Li, Z. -F. and Grubb, D. T., *J. Mater. Sci.*, **29**(1994), 189-202.
 - (20) Gu, X. H., Young, R. J. and Day, R. J., *J. Mater. Sci.*, **30**(1995), 1409-1419.
 - (21) Fan, C. F., Waldman, D. A. and Hsu, S. L., *J. Polym. Sci.*, **B**, **29**(1991), 235-246.
 - (22) Paipetis, A. and Galiotis, C., *Comp. Sci. Tech.*, **57**(1997), 827-838.
 - (23) González-chi, P. I. and Young, R. J., *J. Mater. Sci.*, **33**(1998), 5715-5729.
 - (24) Melanitis, N., Tetlow, P. L. and Galiotis, C., *J. Mater. Sci.*, **29**(1994), 786-799.
 - (25) Sirichaisit, J. and Young, R. J., *Polymer*, **40**(1999), 3421-3431.
 - (26) Narayanan, S. and Schadler, L. S., *Comp. Sci. Tech.*, **59**(1999), 1589-1596.
 - (27) Fan, C. F. and Hsu, S. L., *J. Polym. Sci.*, **B**, **27**(1989), 337-353.
 - (28) Fan, C. F. and Hsu, S. L., *J. Polym. Sci.*, **B**, **27**(1989), 2605-2619.
 - (29) Sato, N., Tatsuda, N. and Kurauchi, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**(1992), 365-366.
 - (30) Wagner, H. D. and Steenbakkers, L. W., *J. Mater. Sci.*, **24**(1989), 3956-3975.
 - (31) Li, Z. -F., Grubb, D. T. and Phoenix, S. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**(1994), 1720-1724.
 - (32) Van den Heuvel, P. W. J., Van der Bruggen, Y. J. W. and Peijs, T., *Composites*, **27**, A(1996), 855.
 - (33) Van den Heuvel, P. W. J., Peijs, T. and Young, R. J., *Comp. Sci. Tech.*, **57**(1997), 899-911.
 - (34) Zhou, X. -F. and Wagner, H. D., *Comp. Sci. Tech.*, **59**(1999), 1063-1071.
 - (35) Thomsen, J. S. and Pyrz, R., *Comp. Sci. Tech.*, **59**(1999), 1375-1385.
 - (36) 三宅卓志・大野信忠・水野衛・山川太一郎, 機論, **64**-620, A(1998), 981-987.
 - (37) Miyake, T., Yamakawa, T. and Ohno, N., *J. Mater. Sci.*, **33**(1998), 5177-5183.
 - (38) 三宅卓志・幸川進一・大野信忠, 機論, **66**-643, A(2000), 464-471.
 - (39) 大野信忠・安藤隆章・三宅卓志・琵琶志朗, 機論, **66**-643, A(2000), 472-479.
 - (40) Ma, Q. and Clarke, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1993), 1433-1440.
 - (41) Sergo, V., Wang, X. -L., Clarke, D. R. and Becher, P. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995), 2213-2214.
 - (42) Sergo, V., Clarke, D. R. and Pompe, W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995), 633-640.
 - (43) Muraki, N., Katagiri, G., Sergo, V., Pezzotti, G. and Nishida, T., *J. Mater. Sci.*, **32**(1997), 5419-5423.
 - (44) Christensen, R. J., Lipkin, D. M. and Clarke, D. R., *Acta Mater.*, **44**(1996), 3813-3821.
 - (45) Miyagawa, H., Kamiya, D., Sato, C. and Ikegami, K., *J. Mater. Sci.*, **34**(1999), 105-110.
 - (46) Hu, X., Stanford, J. L., Day, R. J. and Young, R. J., *Macromolecules*, **25**(1992), 684-691.
 - (47) 三浦英生・太田裕之・坂田寛・岡本紀明, 機論, **58**-550, A(1992), 902-908.
 - (48) Kozawa, T., Kachi, T., Kano, H., Nagase, H., Koide, N. and Manabe, K., *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 4389-4392.
 - (49) Yosikawa, M., Maegawa, M., Katagiri, G. and Ishida, H., *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 941-944.
 - (50) 池邊朋・新津靖・鈴木栄一・池田照樹・大久保優晴, 機論, **65**-638, A(1999), 2157-2162.
 - (51) Loecheit, G. H., Cave, N. G. and Menéndez, J., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1999), 3639-3641.
 - (52) Sakaida, Y., Tanaka, K. and Shirakihara, K., *Mater. Sci. Res. Int.*, **6**(2000), 295-300.
 - (53) Spark, R. G., Enloe, W. S. and Paesler, M. A., *Prec. Eng.*, **13**(1991), 189-195.
 - (54) Williams, K. P., Pitt, G. D., Batchelder, D. N. and Kip, B. J., *Appl. Spect.*, **48**(1994), 232.