れた結晶はX線試験ですべて β -SiC なる結果を得たが、これらの結晶を偏光顕微鏡で調べたところ、結晶中に複屈折、直消光を示す部分が観察され、 β -SiC の単結晶中に α -SiC が連晶して成長するなど、興味ある現象が認められた。

これらの現象については引つづき検討中であるので詳細は日改めて報告するつもりである。

3. む す び

高温気相反応によって β -SiC の結晶育成を試み、反応ガスとして用いた四塩化珪素、トルエンのモル比により、成長した β -SiC の結晶形態が著しく異なることを見出し、さらに β -SiC の格子定数を精密に測定、またX線回折結晶写真を撮影し、気相成長法によって育成した β -SiC の結晶発達軸方向を求め、結晶成長について検討し次のような結果を得た。

格子定数は $a=4.3596 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ で Thibault の得

た値より 0.2% 程度大きな値を得た。また、結晶発達軸方向は $\langle 110 \rangle$ なることが明らかとなった。

著者らは育成条件によって成長する結晶の形態が著しく異なること、またこれらの結晶中に複屈折、直消光を示す部分が存在し、 β -SiC の単結晶中に α -SiC が連晶して成長することが明らかとなった。

なお、本研究は文部省科学研究費（機関研究および試験研究）の補助を得て行なわれたものであるがその他本学の協同研究費からも一部補助を受けて実施されたことを記し、また、本研究の実施に当たり光学顕微鏡観察に協力された住友金属工業 KK 中央研究所鈴木隆夫氏に対して深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 河嶋・瀬高：第3回窯業基礎討論会講演集 Jan. (1965)；河嶋，瀬高，窯協 75 [2] 48 (1967)。
- 2) J.M. Blocher, D.P. Leiter, R.P. Jones, Battelle Memorial Inst. Rep. No. BMI-1349 (1959)。
- 3) D.M. Warschaver, Raytheon Company Scientific Rep. No. 2 (1960)。

(4/4/1966 受付)

石英ガラスによるスクイザー型高圧装置圧力 室内の圧力分布の測定

潮 真澄・野田 稲吉

(名古屋大学工学部)

8. Measurement of Pressure Distribution in Simple Squeezer Using Quartz Glass Powder

By

Masumi USHIO and Tokiti NODA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

The distribution of pressure in a specimen chamber of a simple squeezer was estimated by using the change in refractive index of quartz glass with pressure as a pressure calibrant. The relation between the refractive index of the glass and pressure can be represented by the following equation

$$N_p = 1.461 + ap + bp^2,$$

where N_p is the refractive index of quartz glass at 22°C after the compression under pressure p kb, a and b are numerical constants and are 4.0×10^{-4} and 4.8×10^{-6} , respectively. The distribution of the refractive index in the specimen chamber was measured at room temperature not only in the radial direction but also in the axial direction.

The radial distribution of pressure estimated from the refractive index distribution agreed well with that obtained by using the Bi_{1-11} transition point. The pressure in the central part of specimen chamber was 1.5 times greater than the pressure in the peripheral part when a stainless steel ring of diameter to thickness ratio of 22.4:1 was used.

In order to estimate the pressure distribution at higher temperatures, quartz glass powder was treated with water at 500°C, under pressure of 21 kb and 20 kb measured at the central part of the specimen.

Under 21 kb, all glass powder changed to coesite in the central part of the specimen

chamber and quartz was found along with coesite in the peripheral part, while under 20 kb glass powder in the central part changed mostly to quartz and partially to coesite, and only quartz was observed in the peripheral part.

The temperature distribution was measured by thermocouple placed in the central and the peripheral part of the specimen and adjacent to the outside of the ring. Only a small difference in temperature was observed in the specimen chamber.

[Received Jun. 3, 1966]

1. 緒 言

スクイザー型高圧装置圧力室内の圧力校正および圧力分布については既にいくつかの報告がある。Myers, Dachille および Roy¹⁾ はアンビル間にはさむニッケル製リングの外径対厚さと試料内圧力分布との関係を検討し、外径対厚さの比が適当なときは試料内圧力差を無視しうるほど圧力分布が均一化することを示した。これらの実験では圧力測定にビスマスあるいはタリウムの相転移に伴う抵抗変化を利用しているため圧力分布を求めるためには数回の実験を行なう必要がある。

Bridgman および Simon²⁾, Roy および Cohen³⁾, Aboaf⁴⁾, Mackenzie および Laforce⁵⁾, Mackenzie⁶⁾ は珪酸ガラスの加圧処理による密度の変化を研究し, Christiansen, Kistler および Gogartz⁷⁾ はこの関係を用いてスクイザー型高圧装置圧力室の圧力分布を測定した。

一方 Roy および Cohen^{3), 8)}, 田代, 作花ら⁹⁾ はスクイザーにより石英ガラスの圧力処理と屈折率変化の関係を求め, Roy ら³⁾ はこの関係を用いて圧力校正の可能性を示唆した。

著者らは石英ガラスの圧力-屈折率関係を利用してスクイザー圧力室内圧力分布に対応すると考えられるものを得, さらに温度分布についても知見を得たのでここに報告する。

2. 実験装置

スクイザーは Griggs-Kennedy¹⁰⁾ の用いたものと全く同じ形式である。加圧部分は超硬合金(焼結タングステンカーバイド)で, ステライト合金(三菱金属製 D-6 K)製のピストン支持台および高速度鋼製支持台によって支えられている。加圧試料の加熱は外熱式割り型炉(約 2kW)によって行なった。試料の温度はステライト製ピストン支持台の熱電孔に挿入したものとステンレス製リングに接触して配置した2本のクロメル-アルメル熱電対にて測定した。しかし主として前者を温度制御用に, 後者を温度測定用にした。

加圧には油圧式 50 t プレスを用いた。試料を加圧処理後, アンビル平面が凹面に変形することが認められたので, 加圧処理を行なうごとに金属板上で 2000 メッシュのコランダム研磨材を用いて注意深く研磨した。

3. 実験結果

3.1 圧力校正

まず普通の方法で装置の圧力校正を行なった。すなわちビスマス点 (I-II 25.3 kb, II-III 26.8 kb, ビスマス純度 99.999%), タリウム点 (II-III 37 kb, タリウム純度 99.95%) を用いた。得られた荷重-圧力曲線を図-1 に示す。

Fig. 1. Load-pressure relation.

3.2 圧力分布

3.2.1 ビスマス転移による圧力分布の測定 ビスマス線の位置を中心より一定の距離だけ半径方向に移して配置し, ビスマス転移を測定した。試料リングにはパイロフィライト円板を充填した。図-2 にビスマス線位置を, 測定された試料内圧力分布を 図-3 に示す。ビスマス I-II 転移は開始より終了まで最大約 2 t の拉力を示した。本実験ではすべて開始点の荷重 (ton) をもって転移点とした。図より明らかなように周辺部の圧力は中心部のそれに比較して約 20% 低い。

3.2.2 加圧後の石英ガラスの屈折率 石英ガラスを常温下で加圧した後, その屈折率の分布より試料内部の圧力分布を推定した。

実験試料: 石英ガラス (東芝電興 K K 製透明石英管)

Fig. 2. Position of bismuth wire.

Fig. 3. Distribution of pressure in the specimen chamber of squeezer.

屈折率 1.461 ± 0.001 (22°C)

瑪瑙乳鉢で $77 \sim 44 \mu$ ($250 \sim 325$ メッシュ) に粉碎した。顕微鏡測定の結果は大部分 $55 \sim 50 \mu$ であった。粒子が大きいためか成形することが困難であるため 325 メッシュの篩を通過した部分 (大体 $10 \sim$ 数 μ) と 1 対 1 に調合し成形した。その配置およびビスマス転移曲線を図-4 に示す。パイロフィライト粉末を充填した場合と異なって石英ガラスは圧力伝達が悪いのでビスマス転

Fig. 4. (a) Arrangement for the measurement of the distribution of pressure in the specimen chamber of squeezer.
(b) Change of electric resistance at Bi I-II, II-III transition point.

移圧は相当の拡りを示し、且つ転移の開始点がわかりにくい。

Fig. 5. Distribution of refractive index of silica glass powder after compression at 48 kb.

圧力を除いたのち注意深く試料を取り出した。距離はガラス尺（目盛 1/10 mm）で測定し、拡大鏡（ $\times 10$ ）で読取った。加圧後の石英ガラスの屈折率測定は浸液法によって行なった。石英ガラス粒をピンセットで取り出し、その位置の中心からの距離を測定し、取出したガラス試料は軽くピンセットの先で粉碎したのち、温度調節した顕微鏡用ガラス板の上におき、既知屈折率の液に浸した。測定時の温度は $22^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$ に保たれた。浸液の屈折率はアッペ屈折計によって求めた。屈折率の最大誤

差は ± 0.001 以下であると考えられる。

中心位置で 48 kb 加圧後の屈折率の測定結果を図-5～6 に示す。加圧前のステンレス製リングの大きさは内径 6.0 mm、厚さ 0.53 mm であったが、加圧後は内径 7.0 mm、厚さ 0.50 mm に変形していた。また中心位置で 34 kb 加圧後の屈折率の測定結果を図-7 に示す。加圧後リングは内径 6.6 mm、厚さ 0.51 mm に変形していた。図から明らかなように中心部分の屈折率は周辺部分のそれと比較して相当高くなっている。また試料の表面および底面の屈折率も中心（面）に比較してやや低いようであるがその差は小さい。

3.2.3 圧力による石英ガラスの屈折率の変化 屈折率変化を圧力変化に換算するために屈折率の圧力依存性を求めた。配置は図-4 と同じである。常温下で色々な圧力を変化させて半径方向、縦方向の中心部分のみの屈折率を測定した。その結果を表-1 に示す。田代ら⁹⁾ および Roy ら³⁾ の結果との比較を図-8 に示す。ほぼ同様の結果を得たが、Roy らの値より同一圧力下では屈折率値がかなり高い。表-1 の値を用いて屈折率を圧力に換算すると図-9、図-10 をうる。厚みの中央部分では、中心が 48 kb のとき端部分は 31 kb を示し、中心の約 65%，中心より 2.5 mm のところでは約 40 kb で、約 83% の圧力となる。また中心部分が 34 kb の場合、周辺部分は 23 kb であり、中心部分の約 68% の値とな

Fig. 6. Distribution of refractive index of silica glass after compression at 48 kb.

Fig. 7. Distribution of refractive index of silica glass after compression at 34 kb.

Table 1. Refractive index of silica glass after compression

Pressure	Experimental value				Mean n_{exp}	Calculate value n_{cal}	Δn $=n_{exp}$ $-n_{cal}$
	I		II				
	a	b	a	b			
Ambient pressure	1.461 ₀	1.461 ₅			1.461		
5.1	1.463 ₁	1.463 ₅			1.463	1.463	0
10.2	1.467 ₀	1.467 ₀	1.466 ₀	1.466 ₅	1.467	1.466	+0.001
15.3	1.468 ₅	1.469 ₁			1.469	1.468	+0.001
20.4	1.467 ₁	1.472 ₂	1.471 ₃	1.472 ₀	1.472	1.471	+0.001
25.6	1.475 ₀	1.475 ₀			1.475	1.474	+0.001
30.6	1.477 ₀	1.479 ₀	1.477 ₁	1.478 ₂	1.478	1.478	0
35.7	1.481 ₀	1.481 ₀			1.481	1.481	0
40.8	1.485 ₀	1.488 ₀	1.485 ₀	1.485 ₀	1.486	1.485	+0.001
45.9	1.489 ₀	1.488 ₀			1.489	1.490	-0.001

Fig. 8. Dependence of refractive index of silica glass on compression pressure.

Fig. 9. Estimated pressure distribution in the specimen at 48 kb.

る。すなわち中心部分と周辺部分との圧力差に対する割合は中心部分が 48 kb の時も、34 kb の場合も大体同じで中心部の 2/3 の値を得る。

3.3 温度測定

2. でのべたように割り型炉（ニクロム線・約 2 kW）を用いて加熱し、クロメル-アルメル熱電対の 1 本は温度制御用に、他のものはステンレス製リングに接触させて温度測定した。温度較正には塩化ナトリウム（大工試

Fig. 10. Estimated pressure distribution in the specimen at 34 kb.

製 99.98%) 融点および金 (99.9% 以上) 点を用いた。2 点以外は標準用白金-白金・ロジウム (13%) 熱電対を比較することによって較正した。圧力による熱電対の較正は、直接ステンレス製リング中に熱電対を挿入して行なわなかった。直接挿入する場合は Bundy, Strong ら¹¹⁾ の高温高压に対する補正値が必要である。

3.4 試料内の温度分布

ステンレス製リングが焼結タングステンカーバイド製アンビルに接触しているため、またリングが薄いことから外熱式で加熱した場合、炉温と試料温度との間には相当の差があると考えられる。このため 4 本のクロメルアルメル熱電対を使用し、精密電位差計で温度分布を測定した。ただし加圧は 1 t (ゲージ圧) 程度であった。ステンレス製リングの一端を切斷し、パイロフィライトの円板にクロメル-アルメル熱電対を挿入し、上から同じ

Fig. 11. Temperatures measured at 4 sites in and near the specimen.

円板で覆い、ステンレス製リングに静かに入れた。リングと熱電対との間（切断部分）には他のパイロフィライトを充填した。以上のように配置してステンレス製リング内の温度および外部の温度を測定した。その結果を図-11に示す。外部の温度は試料内部のそれに比較して約30°~40°C くらい高い。試料内部の中心の温度はタングステンカーバイト製アンビルとステンレス製リングと接触している部分（図-11③位置）の温度と殆んど同じであった。また試料内部の温度分布については中心部分より周辺部分が数度高いのみで顕著な温度差は認められなかった。以上のことから厚さ約0.5mmのステンレス製リングを使用した場合はタングステンカーバイト製アンビルとステンレス製リングと接している部分の温度を測定していれば内部の温度と実験誤差範囲内で大体同じ温度が得られることがわかる。

4. 考 察

表-1に示したように石英ガラスの屈折率は高圧とともに変化し、或る関数関係にある。今、次の式を満足すると考える。

$$N_p = n_1 + ap + bp^2 \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 N_p は常温高圧下の屈折率、 n_1 は常温常圧下の屈折率、 a と b は常数、 P は圧力 (kb) を示すものとする。表-1の値を代入し、最小自乗法によって求めた結果、 $a = 4.0 \times 10^{-4}$ 、 $b = 4.8 \times 10^{-6}$ であった。 $n_1 = 1.461 (22^\circ\text{C})$ であるから式 (1) に代入すると

$$n_p = 1.461 + 4.0 \times 10^{-4} p + 4.8 \times 10^{-6} p^2 \dots (2)$$

となる。式 (2) を用いて計算した値を表-1に示す。だいたい実験値と一致する。

中心からの距離の異なる点でのビスマス転移点より求めた圧力分布と石英ガラスの屈折率分布より求めた試料内部の推定圧力分布とは大体同じ傾向を示した。また周辺部分は中心部の約2/3の圧力を示す。Roy ら¹⁾はニッケル製リングを用いた場合、外径対厚さの比が22以上では周辺部の方がやや高いが大体中心部とほぼ圧力が等しい結果を得ている。著者らのアンビル面の直径（ステンレス製リングがアンビル面より大きいため）対厚さの比も大体22となるが、Roy らと異なって圧力勾配が認められたのはリングの材質の違いによるものかと思われる。

ガラスを加圧したとき、加圧後のガラスの密度や屈折率と加圧力との間の関係については実験者によって必ずしも一致した値を得ていない。これは実験者によって加圧方式、試料などが異なるためである。

Bridgman と Simon²⁾、Christiansen ら⁷⁾、Cohen と Roy^{1,3,8)} はスクイザーを、Mackenzie⁹⁾ はベルトを用いている。

Bridgman らは薄いガラス板をアンビル間で圧縮し、

Christiansen らは薄いガラス板の周囲にパイプストンのリングを用いた。これに対し Roy らはガラス粉末を用い、リングにニッケルを用いている。Mackenzie は試料にはガラス円筒、その周囲にアルミナまたは塩化銀をつめ圧力媒体とした。前者の場合には圧縮のほかには剪断応力がかかり、後者で圧縮は主として静水圧的である。

Roy ら^{3,8)}の実験配置では圧縮のほかには相当の剪断応力が加わる。彼によるとガラスは或る圧力以上ではほとんど一定密度となり、この状態は一種の擬平衡容積をもつものと考えた。剪断応力はこの擬平衡容積には影響せず、ただこの状態に移る速度を促進するものと考えた。この擬平衡状態では彼の実験した範囲すなわち150 kb くらいまでは珪素の配位数はほとんど変化なく、ただ SiO_4 四面体が乱雑な密充填構造をとるものと考えた。

剪断応力が擬平衡容積そのものには影響しないということの証拠として、アルゴン気圧中700°Cで10 kb まで圧縮した場合の密度増加はアンビルで加圧したものの補外値とよく一致することを示した。彼によれば圧力による屈折率または密度の残留変化は圧力に一義的に依存する故、これら変化量を圧力較正用に用いることを示唆した。

これに対し Mackenzie⁹⁾ はガラスの圧縮が純粋静水圧下で行なわれたとすれば、圧を去れば密度は元に戻るべきもので、圧縮後、残留密度増加があるのは剪断応力が存在したためであるとし、ガラスが圧縮により密になった場合、網目構造をもつ2つの部分が互にからみ合って、圧除去後も完全には元に戻らず残留密度増加をきたすものとした。したがって Roy らのいうように擬平衡容積というようなものはなく、残留密度増加は装置、実験配置によって異なるので、圧力と密度あるいは屈折率の変化を圧力の較正用とすることは不適当だといっている。

本実験ではビスマスの転移圧によって測定した圧力分布と石英ガラスの屈折率変化より推定した圧力分布とは大体似ていたもので、すくなくとも同一装置を用いて得た圧と屈折率との関係を用いれば加圧した石英ガラスの残留屈折率増加より圧力分布を求めることは大きな誤りではないと考える。しかしながら充填物質によって圧力分布は異なるはずであるから、実際の試料で実験を行なった場合には異なる分布をとる可能性がある。それ故厳密には本実験の結果は常圧下で石英ガラスを充填した場合の圧力分布を示すものである。ただし上述したようにパイロフィライトを充填した場合と石英ガラスを充填した場合とで大体似ている圧力分布を得たことから判るように、酸化物、珪酸塩を用いた場合充填物質の差による圧力分布の差は大きいものではないと思われる。

温度分布についてはステンレス製リングが肉薄のため

縦方向の温度分布を測定することは困難であった。このため内外径および材質の同じもので厚さの異なるリングを作製し、内部の温度分布を得、外挿して求めようと試みたがよい結果が得られなかった。以上の結果はいずれも常温下で圧力測定を、また常圧下で温度分布をしらべたものである。高温高压下での状態はそれらの様相とは少し異なったものであろう。

なお著者らは高温下で水分の存在する場合の圧力分布を調べるために 500°C、2 時間、水を添加して珪酸ガラス試料を高压 (21 kb および 20 kb) 処理した。

石英-コーサイト転移については Hall¹²⁾ はコーサイト形成の最小圧は 450°C で 32 kb であると結論した。

Boyd および England¹³⁾ は内熱式 ピストンシリンダー型高压装置を用いて石英-コーサイト転移曲線を求め、500°C、25.1 kb でコーサイトに転移することを報告した。一方 MacDonald¹⁴⁾、Dachille および Roy¹⁵⁾ はスクイザー型高压装置を用いて、おのおのの独自に石英-コーサイト曲線を求め、両者とも 500°C、20.4 kb で転移することを報告した。このように実験者達によって値が大部異なっている。著者らの実験からは中心が 21 kb 加圧した場合、試料の中心部分はコーサイト、周辺部分はコーサイト、石英の混合物であった。このときの X 線回折図を 図-12 に示す。中心が 20 kb の場合、中心部分は大部分石英で、ごくわずかにコーサイト (?) が認められた。しかし周辺部分は石英であった。その X 線回折図を 図-13 に示す。この結果からみて高温下水の存在でも圧力勾配はあるが、中心部分 21 kb のとき周辺部分の

Fig. 12. X-ray diagram ($\text{Cu K}\alpha$) of silica powder heat-treated at 500°C for 2 hr. under 21 kb.
No. 1: Central part
No. 2: Peripheral part

Fig. 13. X-ray diagram ($\text{Cu K}\alpha$) of silica powder heat-treated at 500°C for 2 hr. under 20 kb.
No. 3: Central part
No. 4: Peripheral part

圧力は 20 kb 以下でないと云える。すなわち常温で水の存在しない場合に比べて圧力勾配は遙かに小さい。

附記 本実験に関して本学人工結晶研究施設 中重治助教授の検討、批判を得た。記して謝意を表する。

文 献

- 1) M.B. Myers, F. Dachille, R. Roy, *Rev. Sci. Instr.* **34** [4] 401 (1963).
M.B. Myers, F. Dachille, R. Roy, "High Pressure Measurement", A.A. Giardini, Edward C. Lloyd. Eds., Butterworths, Wash., 1963, p. 17~33. Proc. of the 1962, ASME Symp. (also ASME Paper 62-WA-255).
- 2) P.W. Bridgman, I. Simon, *J. Appl. Phys.* **24** [4] 405 (1953).
- 3) R. Roy, H.M. Cohen, *Nature*, **190** [4778] 798 (1961).
H.M. Cohen, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** [10] 523 (1961).
- 4) J.A. Aboaf, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [6] 296 (1963).
- 5) J.D. Mackenzie, R.P. Laforce, *Nature* **197** [4866] 481 (1963).
- 6) J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [10] 461 (1963). *ibid.* 470 (1963).
- 7) E.B. Christiansen, S.S. Kistler, W.B. Gogartz, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [4] 172 (1962).
- 8) H.M. Cohen, R. Roy, *Phys. Chem. Glass.* **6** [5] 149 (1965).
- 9) 田代, 作花, 山本, 窯協 **72** [6] 108 (1964).
- 10) D.T. Griggs, G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **245**, 722 (1956).
- 11) F.P. Bundy, "Progress in Very High Pressure Research", F.P. Bundy, et al. Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 256 (1961). *J. Appl. Phys.* **33**, 483 (1961).

- R.E. Hanneman, H.M. Strong, *J. Appl. Phys.* **36** [2] 523 (1965).
 12) H.T. Hall, "High Temperature, a Tool for the Future" Proceedings of Symposium, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, p. 161-66 (1956).
 13) F.R. Boyd, J.L. England, *J. Geophys. Res.* **65**, 749 (1960).
 14) D.K.C. MacDonald, *Am. J. Sci.* **254**[12] 713 (1959).
 15) F. Dacheille, R. Roy, *Z. Krist.* **111** 45 (1959).
 (6/3/1966 受付)

二硼化ジルコニウムのホットプレス焼結 クロムおよびニッケル添加の影響

木下 實・小瀬 三郎・浜野 義光

(大阪工業技術試験所)

9. Hot-Pressing of Zirconium Diboride with Binder Metals.

By

Makoto KINOSHITA, Saburo KOSE and Yoshiteru HAMANO.

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

ZrB₂ was hot-pressed at the temperature range from 1450° to 1970°C with or without additions of 6% of metallic binders- Cr or Ni. Densification rates at constant pressure of 200 kg/cm² were measured continuously for about 30 min at each test temperature.

For the hot-pressing below the melting temperature of metallic binder, these data were treated reasonably with following equation which were proposed by Murray et al. for the plastic flow model of hot-pressing ceramics.

$$dD/dt = (3 P/4 \eta)(1-D) \text{ and integrating,}$$

$$\ln(1-D) = -(3 P/4 \eta) t + \ln(1-D_0).$$

Viscosity, η , was calculated at various temperatures for ZrB₂ compacts. Activation energy was about 85 kcal/mol.

In case when ZrB₂-metal mixtures were hot-pressed above melting temperatures of metals, porous surface layers were observed with deficiency in metallic binder and with deviation of densification data from Murray's equation. [Received July 15, 1966]

1. 緒 言

金属硼化物は高い融点をもち、また高温強度が大きいという特長があるので耐熱材料、高強度材料としての利用が考えられている新しい材料である。また一般に熱電子放射性にも優れ¹⁾、電導性もあるので MHD 発電用の電極材料としての利用も考えられている。特に硼化ジルコニウムはそれ自身の高融点(3040°C)とその酸化生成物の高融点のため、この電極として最も有望な物質であるとされている。

しかし一方、その高融点のために硼化ジルコニウムの焼結は非常に困難であるが、金属を添加したホットプレス法は高密度焼結体を得るための最も適当な方法である。

硼化ジルコニウムは比較的新しい材料であるためかその焼結についての報告は少なく、断片的なものに止まっている^{2),3)}。著者らは硼化ジルコニウム単体およびクロムまたはニッケルを添加したものについてホットプレス

成形を行ない、その過程の収縮速度を測定して緻密化速度を連続的に求めた。

2. 実験方法

2.1 原 料

Cerac 社製の硼化ジルコニウムを用いた。この純度は 98% 以上、表示粒度は 3~5 μ である。図-1 に原料硼化ジルコニウム粉末の顕微鏡写真を示す。10~20 μ 程度の粒子も相当混ざっているようであるが、これの粉砕は困難であるのでこのまま用いた。

添加物の金属クロムとニッケルは共に純度 99% 以上、200 メッシュ以下の微粉末を用いた。これらの添加量は 6 wt% の一定とし、瑪瑙乳鉢で約 10 分間、硼化ジルコニウムと混合した。

2.2 ホットプレス炉

使用したホットプレス炉の構造を図-2 に示す。高周波加熱法による炉であって、電動発電機により周波数