(1959).

AIME 224, 804 (1962).

6) G. Yamaguchi, Y. Kubo, and H. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 295 (1966).8) J. Pappis and W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 459 (1961).7) W.M. Robertson and P.G. Shewmon, *Trans.*

[Received Nov. 9, 1968]

チタン (III) 固溶コランダムの空气中加熱による表面形態の変化

堀部利泰・山田 弘・甲藤 茂

(名古屋工業技術試験所)

チタン (III) 固溶コランダムを 1300°C 空气中で加熱し, [0001] 軸にほぼ直角および平行な面の形態変化を反射光学および電子顕微鏡によって観察した。被検面は加熱前に化学的にエッチングした。諸観察結果中, 双晶

接合面, または双晶接合面類似界面と (0001) 面の交線に沿ってコランダムからなるとされる畝の生成したことが注目された。この畝の生成原因について予備的考察を行った。(11/9/1969 受付)

活性ベリリアの初期焼結過程

鈴木弘茂・服部豪夫

(東京工業大学 原子炉工学研究所)

Initial-Stage Sintering of the Active BeO Powder

By

Hiroshige SUZUKI and Takeo HATTORI

(Research Laboratory of Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Initial-stage sintering of the active BeO powder was investigated by measuring the isothermal shrinkage of its powder compacts continuously with a thermo-dilatometer consisting of a linear variable differential transformer activating an X-Y recorder, in vacuum for the temperature range 1250° to 1450°C.

The results obtained were summarized as follows:

(1) Initial-stage sintering of the active BeO powder was found to be a rapid densification process represented by the straight line with a slope of unity, when logarithm shrinkage was plotted against logarithm time.

(2) Large amounts of the initial shrinkage for a short time period due to this process markedly shortened the time to complete the densification. The phenomenon showed characteristically one of many properties of the active BeO powder, which is considered to be sinterable.

(3) This process was followed by the neck growth due to vacancy-volume diffusion.

[Received Nov. 30, 1968]

1. 緒 言

ベリリアは融点が約 2550°C と高く, 熱伝導度も大きく, 電気絶縁性, 化学的安定性などに優れており, 特殊高級なオキサイド・セラミックとして注目されている。熱中性子吸収断面積がいちじるしく小さいという核的特性を有するために, 原子力工業では減速材, 反射材とくに高温ガス冷却炉の燃料分散材として非常に瞩目されており, その方面における研究が極めて盛んである。ここで使用されるベリリア焼結体は高純度であることと, 放

射線損傷に耐えることがとくに要求され, 粒成長を抑制しつつ, 理論密度近くまで十分焼結された機械的強度の大きなものが必要とされている。

従来, ベリリアの焼結には 1800°C 程度の高温を必要とするといわれ¹⁾, さらに添加剤の使用^{2), 3), 4)} あるいはホットプレス法⁵⁾ が盛んに研究された。焼結温度があまり高いと粒子の成長が大となり, 添加剤を使用すると熱中性子吸収断面積が増大しやすくなり, ホットプレス法では粒成長に方向性を生じやすいとか, 内部歪みができ

やすいとかなど放射線損傷の面から十分でなく、かつ、大型の製品が得難いことやコスト高になるなどのため、今日では、冷間加圧成形したものを比較的低温で速やかに焼結する方法が注目されている。そのためには、もちろん極めて焼結しやすい特殊なベリリア粉末が必要となるが、最近では本邦でも活性ベリリア粉末が開発され、かなり優れた焼結体ができるようになり国際的にも注目されている。しかし、現在の活性ベリリア粉末がなぜ焼結しやすいのかという問題は未解決の状態にあり、もしこれを明らかにすることができれば、さらに高性能なベリリア粉末を作り出すことが可能になるであろうし、焼結理論そのものの進歩にも役立つと考えられる。そこで著者らは、各方面からこの問題の解明に努力しているが、その中の一つとしておこなった焼結機構の解明から興味ある結果が得られたので、ここに報告する。

焼結機構の解析方法としては、球形粒子間などの neck growth^{(6), (7), (8)}、圧粉体の密度増加⁽⁹⁾、および圧粉体の体積収縮⁽¹⁰⁾や線収縮^{(2), (8), (11), (12), (13)}などの速度変化をそれぞれ等温度で求め、これを解析する方法が従来採用されてきた。なかでも圧粉体の等温線収縮率の測定による方法は、焼結温度その他が実際の焼結過程と同一にできるという点ですぐれており、最近各所でおこなわれているが、この方法にも圧粉体を所定温度に瞬間的に到達させることが技術的に困難であるという一つの大きな問題点がある。初期焼結速度が大きい試料を扱う場合には、結果を見誤る可能性さえでてくる。

本実験で使用したベリリア粉末はいわゆる「活性ベリリア」であり、すでに著者らが報告^{(14), (15)}したように、一般の（いいかえれば活性でない）ベリリア圧粉体に比し初期焼結速度が格段に大きいという特徴をもっているから、その焼結機構を解明するためには、上記のような問題点を克服し、短時間のうちに起こる焼結による収縮を正確に測定することがぜひ必要となる。そこで著者らは熱的慣性の小さな電気炉と精度の高い高温熱膨脹計との組み合わせを考案し、圧粉体の線収縮率を連続的に測定する方法により活性ベリリアの初期焼結過程を正しく観察し、その解析を試みた。その結果によれば、多くの一般的な高融点酸化物、たとえばアルミナなどの焼結過程として従来報告されているものとはかなり異なった興味ある結果が得られた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料粉末は「活性」と称せられている易焼結性の CF-B₂O₃（日本碍子（株）製）を用いた。電子顕微鏡写真（図-1）によって測定したこの粉末の平均粒子径は 0.08 μ m、X 線回折法（ライン・ブロードニング法）で測定したクリスタリットの大きさは D_{100} : 890 Å, D_{002} : 1000

($\times 45000$)

Fig. 1. Electron micrograph of CF-B₂O₃ (active powder).

Fig. 2. Schematic drawing of the dilatometer.

Å 以上および D_{101} : 960 Å であった。また含有不純物は同社の分析結果によれば主に Ca 90 ppm, Na 48 ppm, Si 36 ppm であり、その他あわせて約 60 ppm である⁽¹⁶⁾。3% のエチルアルコールでしめしたこの粉末を直径 8 mm の金型を用い、50 kg/cm² の圧力で一次成形し、ついで 500 kg/cm² の圧力でラバー・プレスした。圧粉体の長さは約 10 mm にした。このものの嵩密度は理論密度 (3.025 g/cm³)⁽¹⁷⁾ の約 46% であった。

2.2 測定装置

2.2.1 膨脹計 使用した高温熱膨脹計⁽¹⁸⁾は示差式膨脹計の一つであり、支柱や押棒に黒鉛棒を用いた堅型構造のものである（図-2）。これを電気炉の上部より

組み入れて実験するのであるが、押棒によって伝えられた試片の膨脹あるいは収縮は直接ダイヤル・ゲージで読みとったり、あるいは差動トランスを用いて自記記録させることが可能である。本実験では差動トランスを用い、試片長さの変位と温度あるいは時間との関係をX-Y レコーダーを用いて連続的に記録した。変位の検出感度は 0.005% であった。

2.2.2 電気炉 タングステン 発熱体の 真空抵抗炉（東京真空機械（株）製）で、熱的慣性の非常に小さな炉で、印加電圧を増加すれば速やかにそれに応じた昇温をし、電圧を下げればただちに降温するという特徴を有している。

温度測定には PtRh 30%-PtRh 6% 熱電対を使用し、電子式精密プログラム温度制御装置で温度を制御した。この結果、本実験温度における定値制御では $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内に保つことが可能であった。

2.3 測定方法

所定の各種温度で焼結収縮率を求めるに際して、本実験で使用した活性ベリリアは、前記のように加熱後きわめてわずかの間に大きな収縮を生じ、その後収縮速度は急激に減少することが判明しているの、とくに初期焼結過程を正確に観測するために、まず所定の温度に到達させるに要する時間をいかに短くするかという点について努力した。また、測定は真空中でおこなったが、ベリリアの焼結は雰囲気中の水分により著しく影響されることが従来の報告^{2), 4), 19)}から明らかであるので、真空度その他については後述のような細心の注意を払った。

圧粉体を膨脹計にセットしたのち、トラップ中に液体窒素を満し、高真空 (8×10^{-6} torr 以上) にし、圧粉体の収縮はじめる温度 (800°C) の一歩手前ということで 750°C まで徐々に昇温し ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$)、この温度で 30 分間保持した。そこでいったん低下した真空度が回復するのを待ち、脱ガスの完全化をはかると同時に試料温度の均熱化をはかった。そののち、各制御装置（調節器の PID、および所定温度 mV）を設定し、あらかじめしらべておいた一定の高い電圧を加え、できる限り短い時間で所定温度に到達させ、そのままその温度を保持するようにした。このとき、高い電圧を加えはじめてのち、しばらくの間、試料はごくわずかではあるが膨脹し、しかるのち収縮はじめる。著者らは、まず仮りの焼結開始の基準点としてこの一定の高い電圧を加えた

Fig. 3. (A) time-temperature and (B) temperature-displacement curves in blank test (for 1350°C).

瞬時を時間ゼロとし、その時の長さを基準の長さ (l_0) として測定を進めた。しかし、前述のように、使用した膨脹計は示差式のものであるから、念のために、あらかじめその空試験をおこなって、僅かではあるがその補正を施して正確を期した。空試験には別の膨脹計でその熱膨脹特性を正確に測定した支柱および押棒と同じ材質の炭素棒を試料 (BeO 圧粉体の場合と大体同じ長さにする) に用いて、加熱スケジュールは前記と全く同様にしておこなった。

空試験結果の一例を図-3 に示す。(A) は加熱スケジュールに従って炉を昇温 (a~b)、保持 (b~c) し、つづいて c~d 間で極めて急速に昇温した場合の時間-温度曲線である。所定温度 d に至ってからは、わずかなハンチングを経て定温に保たれていることがわかる。(B) はその間に X-Y レコーダーに記録された温度-変位曲線であって c から d を経て e に至るまでの変化に興味がある。c~d 間で、はじめしばらく無変位状態が続いてからいったん収縮側に変位するのは、熱の伝播に若干の時間が必要のために膨脹計の支持柱から先きに温度が上昇することによると説明できよう。d に到着する前後より膨脹側へと変位が移り e に至るまで続いているが、こ

Fig. 4. Correction curve calibrated on the dilatometer (for 1350°C).

これは押棒系の上に乗っている金属棒の昇温による膨脹およびその時間的なズレと考えられる。

実際、理想的（伝熱のタイムラグがなく、また完全な示差膨脹計であるならば）な場合には（B）の点線 $c-e'$ のようになるべきであり、かつ $a \sim b$, $d \sim e$ の膨脹もおこらない筈である。この二つの条件を用いて、この温度における以後の実験結果に対する補正曲線を求めると図-4 のようになる。補正曲線とは実測値に代数的に加えて真の膨脹収縮率を求めるための曲線である。

3. 実験結果と解析

焼結収縮率曲線を 5×10^{-5} torr 以上の真空雰囲気中、 1250° , 1300° , 1350° , 1400° および 1450°C の5種の温度で求めた。これらの測定結果を図-5に示す。これらはそれぞれの温度であらかじめ求めた空試験結果を用いて補正したものである。前述のように収縮率の顕著な変化は所定温度に到達したのちきわめて短い時間で終わっているため、ここでは初期についてのみ図示した。また比較のため活性でないベリリア圧粉体、CH-BeO（日本碍子（株）製）の 1450°C での測定結果を併記しておいた。

Fig. 5. Shrinkage of compacts of CF-BeO and CH-BeO (non-active powder) at various temperatures.

本実験において、測定温度に達するまでの昇温速度は約 $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上（平均）と非常に速い。それでも図-5 からわかるように、それぞれ所定温度に到達する（d点、×印）までには約 3~7% 程度の収縮がおこっ

てしまうことはまぬがれない。そしてこの間の大きな収縮が活性ベリリアの特徴であるから、解析を進めるに際してこの部分をどのように取り扱ったらよいかということが大きな問題となる。そこで本測定におけるこの昇温中の収縮を如何にして等温過程の収縮に書きかえるかということを考えた。さらに解析にあたっては、この間の試料自体の熱膨脹や試料内部の温度分布なども考慮しなければならない。しかし急加熱の際に生ずる試料内部の温度分布の検出は容易ではなく、これらを一括してグラフ上で補正しようと試みた。ただ実際に理想的な実験ができるとすれば、初期収縮速度は図-5 よりさらに大きい方の側にくることは確かである。

さて、いま図-5をみると、所定の各種温度に到達する（d点）につれ、曲線は上に凸の曲線から下に凸の曲線へと移行していることがわかる。上に凸の部分は昇温中、各温度において逐次増大する収縮速度をもつ直線が合成された結果であろう。下に凸になるのは昇温の影響がうすれてきた結果と考えられる。したがって図-6のように、d点以降の曲線を収縮率ゼロの方へその形を考慮して延長して点Sを求め、それを等温過程の出発点として以下のような解析を試みた。すなわち、この点S（ δt_1 , δl_1 ）における圧粉体の長さを基準の長さとしてここから等温収縮がはじまったとして $\log(\text{焼結時間}) - \log(\text{収縮率})$ にプロットしなおして図-7を得た。

Fig. 6. Standard point $S(\delta t_1, \delta l_1)$, from which isothermal sintering was supposed to begin.

この図-7において、 1300° および 1250°C ではやや小さいが、 1450° , 1400° および 1350°C ではその初期に傾き1の直線が観察される。すなわち、活性ベリリアの焼結は、焼結開始後きわめて短い時間内に、 $\log(\text{焼結時間}) - \log(\text{収縮率})$ 曲線で傾きが大体1の直線によ

Fig. 7. Log-log plot of $(t - \delta t_1)$ vs. $\Delta l/(l_0 + \delta l_1)$.

ってあらわされる機構によって進行することが明らかである。なおこの初期過程は温度が高いほど長時間継続し、その間の収縮量も多くなっている。

その後焼結はゆるやかな曲線をなし、次いで多くの場合再び直線をなして進んでいくことから、焼結はさらに別の機構に引き継がれて進行していくものと思われる。そしてこのとき直線が折れ曲るのではなく曲線をえがいて進行しているのは、この境界では両過程が並行して進んでいると一応解釈される。

多くの先行研究者の研究結果から考えると、このような圧粉体は次に空孔の拡散機構により焼結が進行すると見るのが妥当のようである。しかし、この図-7における後半の直線部分は一定の傾きを示さず、温度により異なっている。これはこの部分で生じている機構の基準点すなわちこの機構が主体となって焼結がはじまる時間と、そのとき基準になる圧粉体の長さが移動しているにもかかわらず、その補正がなされていないことによるものと考えて、次のような補正をおこなってみた。すなわ

Fig. 8. Point P, end point of first stage (AB) and also starting point of second stage (BC).

Fig. 9. Log-log plot of $(t - \delta t_2)$ vs. $\Delta l/(l_0 - \delta l_2)$.

ち、ここでもどこにその開始点を置かということが問題になるが、図-8に示すように AA' と C'C との交点 P を二番目の機構の基準点とみなして、PC という線について $\log(\text{焼結時間}) - \log(\text{収縮率})$ をプロットして図-9を得た。ここにみられる直線の傾きはほぼ 0.46 であった。

4. 考 察

以上の解析結果から、活性ペリリアの初期焼結過程は収縮に関与するものとして、 $\log(\text{焼結時間}) - \log(\text{収縮率})$ プロットにおいて、

- (1) 傾きが 1 の直線であらわされる過程、および
 - (2) 傾きが 0.46 の直線であらわされる過程
- の二つの機構によって順次支配されていることが明らかとなった。

4.1 傾きが 1 の直線であらわされる過程

一定温度において収縮率が時間に比例する過程は、ガラスの焼結において観察されている粘性流動機構による

焼結²⁰⁾がそうであるが、従来ガラス以外の単一固相のみの焼結においてはこの機構は著者らの知る限りほとんど見当らない^{*}。しかし、比較的多量の融液を生成する圧粉体の焼結の初期段階にこのような過程がみられることはすでに報告されており²²⁾、融液の表面張力を駆動力として粒子が再配列するためであるとされている。しかし、本実験では、ベリリア単味であるから融液の存在は考えられない。

いま図-8におけるP点をこの過程で進む焼結の終点とみなして、そのときの気孔率をその収縮量から計算すると、1450°Cの場合にこの値は約35%であり、温度の低下に従い、42%、45%、46%、47%と順次増大する。図-10はこれを図示したものである。

Fig. 10. Porosity of BeO bodies at sintering stages.

ここで、粉体の充填と焼結の幾何学的モデルに関し、従来の文献を整理してみると、まず等大球について12配位の最密充填ができれば、よく知られているようにその空隙率は25.95%であるが、容器や金型に詰める場合にはもちろんここまでは密に詰まらなくて、大石²³⁾の研究のように6配位の自然充填が39.5%、振とう充填して7配位の36.9%がせいぜいである。そしてここから最密充填に進むためには、各粒子が一時変形して狭い関門を通過しなくてはならない。実際の粒子ではその形は球形ではないし、その表面や内部にもかなりの凹凸や空隙があるから、この充填はいっそう粗となり、加圧してせいぜい55~50%というのが一般的であり、自然充填ではこれよりはるかに大きな値を示す。したがって実際の圧粉体は最密充填にはほど遠い、配位数の少ないものである上に、さらにいわゆるブリッジが形成され、かなりの空隙がそのあたりに残存している状態であると想像される。

つぎに、焼結の幾何学的モデルについてみると、Cobleは最初、球の接点においてネックの成長がおこり、それらが互いに接触するまで続き、その間に粒子は近接し、体積は収縮するが粒の成長はおこらない。そして幾何学的計算によればこの間の線収縮はわずか数パーセントで

あり、その間に気孔率は一般に50%から40%に変化している。ネックの成長の機構は体積拡散説、粒界拡散説などあるが、いずれも $\log(\text{焼結時間}) - \log(\text{収縮率})$ プロットの勾配は0.31~0.50であり、本実験のような ≈ 1 とは大きな差がある。さらに問題は、Cobleは中期の過程で気孔率10~5%までは連続した網目状の空隙の減少と粒成長とが生じているとしているが、当然存在する密充填以上のいわゆるブリッジングによる空隙の消滅については全く触れていない。

以上従来の研究と著者らの実験結果とを比較すると、(a)前に述べたように、まず、勾配が1というように非常に大きいこと、さらに(b)その過程が終了するまでに気孔率の減少が約20%(1450°C)、13%(1400°C)というように著しく大きいことである。

この二つの現象を説明できる機構は現在までに著者らの知る範囲では何人によっても提出されていないと思われる。現象的にはこれは多量の融液が生成する場合の粒子の再配列過程と非常によく似ている。いいかえると、活性ベリリア粒子は比較的低い温度で、その表面にあたかも液相のように粘性的に流動をおこすかあるいは塑性的な流動変形をおこす性質を有し、その結果、原子の集団が単位となって動き得るために、空隙を介して原子が一つずつ空隙を埋めるのに比較して格段の速さで空隙

Fig. 11. $t - \delta t_1$ vs. $L_t / (L_0 + \delta L_t)$.

^{*} 著者らが発表したのち、武藤²⁴⁾がSol-Gel法によるUO₂の初期焼結段階において同様の現象を見いだしたことを発表している。

Fig. 12. Apparent activation energies of the active BeO for first and second sintering stages.

を埋めることができ、気孔率の減少が極めて能率的に進行するものと考えられる。

いまの場合、線収縮率 $\Delta l/l$ と時間 t との関係は 1350°C 以上については、一般に $\Delta l/l = K_1 t$ (K_1 は温度、粒径など物質によって定まる定数) であらわすことができるが、ここで $\Delta l = l - l_t$ (l_t は時間 t における圧粉体の長さ) とおき、さらに時間と長さの補正值 δt_1 と δl_1 とを考慮すると、これは

$$\frac{l_t}{l_0 + \delta l_1} = 1 - K_1(t - \delta t_1) \dots \dots \dots (1)$$

となる。したがって、図-7 の曲線をこの (1) 式に従って書きかえる (図-11) ことにより、 K_1 の温度依存性を知ることができる。すなわち、この図-11 の直線の傾きから $\log K_1$ を求め、型通りにアレニウス・プロットして図-12 のように直線関係を得た。これよりこの過程の見かけの活性化エネルギーは約 $9 \pm 0.5 \text{ kcal/mole}$ であった。

この過程 (粒子の再配列過程と思われるが、確証は得ていない) が完了し、粒子間のすべりの運動が停止すると、粒子系は 6 配位以上のかなり密な充填状態に達すると考えられ、それから Coble らのいうネックの成長による第一段階の焼結がおこるであろう。そして数パーセントの気孔率減少に相当する収縮を示し、その後第二段階に入り粒子の成長がおこるようになり収縮率と時間とは比例しなくなる。

4.2 傾きが 0.46 の直線であらわされる過程

図-9 をみると、温度が高いほど、傾き 0.46 の直線にのっている時間は短くなる傾向にあり、 1450°C の場合、直線によくのっているとは言いがたいが、この過程は空孔の体積拡散¹¹⁾ によるネックの成長による焼結過程であると考えてよいと思われる。

図-9 の各温度における曲線について、傾き 0.46 の直線にのりはじめた点、およびそれからずれはじめた点における気孔率をその収縮率から計算し、図示したのが図-10 である。この機構によって支配されている領域は

Fig. 13. $(t - \delta t_2)^{0.46}$ vs. $l_t / (l_0 - \delta l_2)$.

温度が高くなるほど、気孔率の低い方に位置しているが、いずれの温度においても気孔率が 5~10% 程度減少する間は、この体積拡散機構によって焼結が進行している。

この過程は一般に $\Delta l/l = K_2^{0.46} t^{0.46}$ (K_2 は物質によって定まる定数) であらわされるが、著者らの得た図-9 は時間と長さそれぞれ δt_2 と δl_2 を補正して得たものであることを考慮し、前の過程と同じように書きかえて、

$$\frac{l_t}{l_0 - \delta l_2} = 1 - K_2^{0.46} (t - \delta t_2)^{0.46} \dots \dots \dots (2)$$

を得、さらに図-9 の曲線をこの式で書きかえて図-13 を得た。この図-13 の直線の傾きから $\log K_2$ を求め、アレニウス・プロットして、図-12 のようにほぼ直線関係を得た。これよりこの過程の見かけの活性化エネルギーは約 $106 \pm 6 \text{ kcal/mole}$ であった。この値は Bannister²⁴⁾ が、BeO の焼結過程はベリリウムの体積拡散により律速されるとし、その活性化エネルギーとして報告している $116 \pm 10 \text{ kcal/mole}$ の値とほぼ一致している。

5. 総 括

活性ベリリア粉末の初期焼結過程を真空中、 $1250^\circ\sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で圧粉体の等温線収縮率の測定により解析した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 活性ベリリアの初期焼結過程は、 $\log(\text{焼結時間}) - \log(\text{収縮率})$ プロットにおいて、まず傾きが 1 の

直線であらわされる過程によって進行しており、この過程は粒子が再配列する過程と考えられる。

(2) この過程によってもたらされる短時間内の急激な緻密化が焼結完結の時間を非常に短かくしており、これが活性ベリリアの易焼結性粉末としての特徴の一つであると思われる。

(3) この過程にひきつづいて空孔の体積拡散によるネックの成長による焼結過程が生じていた。

文 献

- 1) F.H. Norton, "Refractories", 3rd. ed. (1949) p. 302 McGraw-Hill.
- 2) E.A. Aitken, *J. Am. Ceram. Soc.* **43** [12] 627-33 (1960).
- 3) E.J. Felten, *ibid.* **44** [6] 251-55 (1961).
- 4) W.W. Beaver, J.G. Theodore, and C.A. Bielawski, *J. Nucl. Mat.* **14**, 326-37 (1964).
- 5) 貴田勝造, 阿部光伸, 西垣 進, 井村誠一郎, 日本原子力学会誌, **1** [4] 259-71 (1959).
- 6) G.C. Kuczynski, *Metals Transactions* **105** [2] 169-78 (1949).
- 7) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26** [10] 1205-1212 (1955).
- 8) R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [2] 55-62 (1958).
- 9) J.K. Mackenzie and R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc. (London)* **62 B**, 833-52 (1949).
- 10 a) P.W. Clark and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **49** [7] 305-33 (1950).
- b) P.W. Clark, J.H. Cannon, and J. White, *ibid.* **52** [1] 1-49 (1953).
- 11) D.L. Johnson and I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [11] 541-50 (1963).
- 12 a) H.U. Anderson, *ibid.* **48** [3] 118-21 (1965).
- b) H.U. Anderson, *ibid.* **50** [5] 235-38 (1967).
- 13) W.C. Hagel, P.J. Jorgensen, and D.S. Tomalin, *ibid.* **49** [1] 23-26 (1966).
- 14) 服部豪夫, 修士論文未印刷.
- 15) 鈴木弘茂, 服部豪夫, 木村脩七, 第5回窯業基礎討論会講演集, 69-71 (1967).
- 16) K. Kida, S. Nishigaki, S. Ohashi, K. Kobayashi and S. Mochida, 3rd. Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf. 28/P/799.
- 17) E. Ryshkewitch, "Oxide Ceramics", (1960) p. 318 Acad. Press N.Y. and L.
- 18) 鈴木弘茂, 昭和 38 年日本原子力学会年會要旨集, p. 250 (1963).
- 19) M.J. Bannister, *J. Nucl. Mat.* **14**, 303-309 (1964).
- 20 a) G.C. Kuczynski, *J. Appl. Phys.* **20** [12] 1160-1163 (1949).
- b) G.C. Kuczynski and I. Zaplatynskyj, *J. Am. Ceram. Soc.* **39** [10] 349-50 (1956).
- 21 a) 武藤 正, 横沢直樹, 村瀬武男, 第5回窯業基礎討論会講演集, 76-79 (1967).
- b) 武藤 正, 横沢直樹, 大森義信, 村瀬武男, 昭和 42 年核燃料・炉材料分科会予稿集, p. 67 (1967).
- 22 a) W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.* **30** [3] 301-306 (1959).
- b) W.D. Kingery and M.D. Narasimhan, *ibid.* **30** [3] 307-310 (1959).
- 23) 大石行理, 大阪工業技術試験所季報, **8**, 94-105 (1957).
- 24) M.J. Bannister, *J. Nucl. Mat.* **14**, 315-21 (1964).

(11/30/1968 受付)

ZrB₂-LaB₆系のホットプレス焼結

木下 実・小瀬三郎・浜野義光

(大阪工業技術試験所)

Hot-Pressing of Zirconium Diboride-Lanthanum Hexaboride Mixtures

By

Makoto KINOSHITA, Saburo KOSE and Yoshiteru HAMANO

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda)

Powder mixtures of zirconium diboride and lanthanum hexaboride were hot-pressed at the temperatures ranging from 1700° to 2200°C in graphite mould under the pressure of 200 kg/cm². During hot-pressing at temperatures below 2000°C, shrinkage of the compact was measured by means of dial gauge which was connected with the ram table of hot-press furnace. The ram table moved in consequence of the densification of the compact at high temperatures.

Final density was measured and density change of the compact during hot-pressing was calculated. Microstructures were observed with microscope and electron probe micro-analyzer.

Densification of zirconium boride compacts was accelerated by addition of 3 wt% lanthanum boride and the effect was seemed to be mostly due to quicker densification of lanthanum boride. From the densification data, log(1-ρ) were plotted against *t* according to Murray's equation and fairly good linearities were observed between them except the