れた古井栄二, 安彦 誠, 伏田正夫, 前田辰己および都賀谷紀宏の諸氏に, また, 試料の提供を受けたインライト工業(株)斎藤俊太郎氏, 石井建材(株)久保見守氏ならびに淡陶(株)神吉肇氏に深く感謝します。

文 献

- 1) W.N. Thomas, "Experimentson the Freezing of Certain Building Materials" Build. Res. Tech. Paper No. 17 (1938).
- 2) A. Watson, "The Mechanism of Frost Action on Bricks", *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **63**, 663-80 (1964).
- 3) T.C. Powers and T.L. Brownyard, "Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. Part 8: The Freezing of Water in Hardened Portland Cement Paste" *J. Am. Conc. Inst.* **18** [8] 933-69 (1947).
- 4) A.W. Johnson, "Frost Action in Roads and Air-fields", *Highway Res. Board Spec. Rept* No. 1, (1952).
- 5) E. Penner, "Moisture Tension and Ice Segregation" *Highway Res. Board Bull.* No. 168, 50-64 (1957).
- 6) R.A. Helmuth, "Discussion of; "Frost Action in Concrete" by P. Nerenst," Fourth Int. Symp. Chem. Cements, Washington, D.C. 1960, N.B.S. Monograph No. 43, U.S. Government Printing Office, p. 829-33 (1962).
- 7) L.W. Gold, "A Possible Force Mechanism Associated with the Freezing of Water in Porous Materials" *Highway Res. Board Bull.* No. 168, 65-73 (1957).
- 8) D.H. Everett, "The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids", *Trans. Farad. Soc.* **57**, 1541-51 (1961). (1/6/1976 受付)

論文・Paper

反応焼結法によってつくられた炭化珪素の組織

長 谷 貞 三・鈴 木 弘 茂

(東京工業大学 原子炉工学研究所)

Microstructure of Silicon Carbide Prepared by Reaction-Sintering

By

Teizo HASE and Hiroshige SUZUKI

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

Reaction-sintered bodies of β -SiC were prepared in vacuum by impregnation of gaseous or liquid silicon into the following powder compacts; non-graphitizable carbon, artificial graphite and colloidal graphite. Microstructure of the resulting reaction-sintered bodies were observed with electron microscope and reflected optical microscope, and then it was found that the microstructure of reaction-sintered body by gaseous silicon differed greatly from that of reaction-sintered body by liquid silicon. The microstructure of the former could be explained on the basis of multi-grain-coalescence model which was previously proposed by the authors, while the microstructure of the latter was resulted from a predominant action of liquid silicon in the solution-precipitation mechanism.

[Received January 22, 1976]

1. 緒 言

SiC の反応焼結体は一般に α -SiC 骨材と黒鉛粉末からなる圧粉体を液相シリコンと接触させて製造される。ここで液相シリコンが圧粉体中へ侵入することによって, $C+Si \rightarrow \beta$ -SiC の反応が起こり, β -SiC をマトリックスとする焼結体が生成する。この一見単純そうな過程が実はいろいろな因子によって複雑化され, 反応焼結の機

構を理解し難くさせている。従来, 本機構を解明する上で重要な知見が少しずつ得られてきており, その主なものは発熱反応に伴う温度上昇¹⁾, 液体シリコンの侵入速度²⁾, 炭素原料の限界粒子径³⁾, 炭素原料の結晶性と焼結体における格子歪の関係³⁾, および反応焼結中の粒子間の結合⁴⁾に関する報告である。これらの知見は高密度, 高強度の反応焼結体を作成するにあたり有益に利用され

得であろうが、実際に生成した β -SiC マトリックス相が焼結体の機械的性質に大きな影響を及ぼすものと考えられるので、このマトリックス相の組織に関する研究も重要である。 β -SiC マトリックス相の原料となる炭素粉末には難黒鉛化性炭素から黒鉛結晶までその由来から結晶化度や粒形、粒子径分布までいろいろなものがある。本論文ではそれらのうちから代表的な3種類を選び、それら圧粉体を気相 Si および液相 Si と反応させることによって反応焼結体を作成し、その微構造の観察からマトリックス相の組織の生成過程を論じた。

2. 実験方法

2.1 炭素試料

難黒鉛化性炭素としてコールタールピッチを過硫酸アンモニウムで不融化处理後約 1200°C に加熱して得られた炭素（以下 NGC と略称）を用いた。黒鉛試料には人造黒鉛粉末（日本カーボン（株）製、以下 AG と略称）およびコロイド黒鉛（日立粉末冶金（株）製、以下 CG と略称）を用いた。CG 以外の試料は粉砕効率の大きな振動ミル（英国ボドモア社製）で、アルミナ製のポット（純度 93%）とボール（純度 97%）を用いて粉砕した。粉末の粒度分布は分散相の光透過法により媒液として *n*-ブチルアルコールを用いて測定した。これら炭素試料の重量累積粒度分布を図 1 に示す。また発光分光分析法によるこれら粉末の不純物分析結果を表 1 に示す。

Fig. 1. Particle size distribution of raw carbon powders for siliciding.

Table 1. Impurities in raw carbon powders detected by arc spectrum analysis.

Carbon powders	Impurities						
	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu
NGC	+3	+4	+2	+2	+1	+1	+1
AG	+1	+3	+2	+1	-	-	+1
CG	±	-	-	+1	+1	-	+1

これらの不純物は大部分粉砕時に混入したもので、酸化物として含まれているものと考えられる。反応焼結時に、これら不純物は化学的に活性な液相あるいは気相のシリコンと反応して真空中で大部分系外へ揮発し去るようである。実際、NGC 圧粉体から調製された反応焼結体で

は同様の分析から Al+3, Ca+1 が検出される程度である。

2.2 成形

炭素粉末を金型で軽く 1 次成形後、静水圧プレスで約 8 mm ϕ ×10 mm のペレットに成形した。理論圧粉体密度は次式⁹⁾で与えられる。

$$\rho = 3.21(1+x)/1+3.33x \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで x は骨材としての SiC 粉末 1 に対する炭素粉末の配合比である。本実験では反応焼結によって生成する β -SiC マトリックスのみを対象としているので骨材を配合しない。したがって炭素粉末のみから成る圧粉体の理論嵩密度は 0.963 g/cm³ である。NGC 圧粉体は反応焼結温度までに幾分重量減少と体積収縮を示すが、このような場合 (1) 式は (2) 式のように修正される。ここで $4m$ は重量減少率および $4v$ は体積収縮率である。圧粉体全体に Si を容易に侵入させるため、本実験では理論圧粉体密度の約 90% の密度になるよう成形した。

$$\rho = 0.963(1-4v)/(1-4m) \quad \dots\dots\dots (2)$$

2.3 反応焼結

モリブデン線発熱体を巻いたアルミナ坩堝内に圧粉体試料を置き、反応に必要な量の 1.05 倍程度の Si 粉末 (99.99%) で圧粉体周囲を覆った。この Si 量で、Si はほとんど反応焼結に消費され、アルミナ坩堝や保護管を侵すことは少なかった。温度は PR-13% 熱電対で測定した。この炉全体を $\sim 10^{-4}$ torr の真空槽内に設置した。1250°C から 1450°C 間を 2°C/min で昇温させ、反応焼結後僅かに焼結体表面に残った Si の大部分を蒸発除去するため 1500°C で 10 分間保持した。この方法では Si の融点付近で反応焼結が急激に開始される¹⁾。

反応焼結温度を高めることによる微構造の変化を知る目的で、さらに次の方法で実験した。黒鉛抵抗管を組込んだ高周波誘導炉内 ($\sim 10^{-4}$ torr) に反応に十分量の Si を入れた黒鉛坩堝を置き、1600°C に保持した黒鉛坩堝の上部より黒鉛繊維で吊した圧粉体試料を 2 mm/min の速度で液相 Si 中に入して反応焼結させた。温度は黒鉛坩堝の底部をパイロメーターで測定した。

上述の方法によって作られた反応焼結体と組織を比較するため、次に述べる方法で気相 Si によって反応焼結をおこなった。これは液相 Si の濡れがよくない窒化硼素材を加工して坩堝をつくり、その上部に 12 mm ϕ ×3 mm の板状圧粉体を置き、坩堝から Si を蒸発させ圧粉体試料を気相 Si にさらして反応焼結させる方法である。坩堝を黒鉛抵抗発熱体炉内 ($\sim 10^{-4}$ torr) に置き、坩堝の試料位置における温度をパイロメーターで測り 1600°C に保持した。坩堝にはコロイド黒鉛を塗布して真黒にし、出来る限り正確に測温できるようにした。Si の蒸発源位置の温度は試料位置より約 20°C 低かった。液相 Si を侵入させる前述の 2 つの方法では一度に十分量の Si

を供給できるので、数分以内に反応焼結が完了する¹⁾が、本方法では Si の蒸発量と圧粉体中への侵入の関係から 6 時間気相 Si にさらして反応焼結させた。

2.4 組織観察

反応焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。未反応 Si は観察に支障をきたすので、弗化水素酸と硝酸の 1:1 混合液で溶解除去した。

光学顕微鏡による観察では $1/4\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで最終的に鏡面研磨した試料を用い、粒子の結晶方位に応じて着色が変化するエッチング剤²⁾で電解エッチングして観察に供した。

レプリカ方法による粒界の微視的な観察にはスーパースコープ (日本電子 (株) 製, JEM30B 型) を使用した。鏡面研磨試料を 20% NaOH で電解エッチングして観察に供した。

3. 実験結果

融点付近の液相 Si で反応焼結させた試料の破断面を SEM によって観察した。その代表的な結果を図 2 に示す。図 3 は 1600°C の液相 Si による反応焼結体の同様な観察結果である。図 3 の結果と比較して図 2 に示す組織は粗く、生成した $\beta\text{-SiC}$ の粒子間に空隙 (実際は遊離 Si で満たされていた) が見受けられる。見掛上の粒

Fig. 4. Large grains observed in reaction-sintered bodies from (a) NGC and (b) CG by liquid silicon (reflected light, electroetched).

Fig. 5. Columnar grains observed in reaction-sintered body from NGC by liquid silicon (reflected light, electroetched).

Fig. 2. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of reaction-sintered specimens obtained by impregnation of liquid silicon at about melting point in vacuum. Prepared from (a) non-graphitizable carbon (NGC), (b) artificial graphite (AG) and (c) colloidal graphite (CG).

Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of reaction-sintered specimens obtained by impregnation of liquid silicon at 1600°C in vacuum. Prepared from (a) NGC, (b) AG and (c) CG.

Fig. 6. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of reaction-sintered specimen with silicon vapor at 1600°C in vacuum. Prepared from (a) NGC, (b) AG and (c) CG.

子は CG が最も細く、NGC、AG の順に粗くなるようである。しかし、図 3 から見られるように、1600°C の高温の液相 Si による焼結体では粒間の結合がさらに堅固でよく焼結していることがわかる。見掛上 β -SiC の粒子らしきものはあまり判然としていなくて、一応液相が関与してできた比較的緻密な組織が基盤となっている。二つの方法のいずれの場合でも焼結組織にしばしば図 4 で示されるような異常粒子成長が観察される。これらの粒子は焼結相中に斑晶状に成長したり、一部には図 5 で示されるように柱状晶に成長するものもある。電解エッチングによる結晶の方位別着色から個々の粒子が単結晶に近いことがわかり、なかには β -SiC 結晶の双晶境界と考えられる条線を示す粒子が見られる。これらの粒子は反射法による偏光下の観察から β -SiC のみであることが認められた。

これに対して気相 Si による反応焼結体の組織は、図 6 で示すように原料炭素の粒子は完全に消滅して、新たに生成し、ある大きさに成長した粒状の β -SiC がネックを形成して結合している。各粒子の形は長時間加熱中にある結晶面が発達して多面体化していった形跡をなすが、大部分はどちらかといえば球形に近く試料間の組織上の差異は液相 Si による場合に比べて大きくない。さらに異常粒成長も認められなかった。図 6 (c) の試料の鏡面研磨面を電解エッチし粒界を観察した結果が図 7 で、図 6 (c) に見られる見掛けの粒子はほぼ単一の粒子

から成ることがわかる。

4. 考 察

NGC、AG および CG 圧粉体を気相 Si にさらして反応焼結した試料の組織（図 6）は上記のように生成した β -SiC が粒状である点で相互によく似かよっている。NGC 粒子の珪化は粒子表面に生成した β -SiC 層の拡散律速に近い³⁾ので、元の粒径分布（図 1）からして比較的大きな β -SiC 粒も観察されるが、AG では粒度がずっと粗いにも拘らずおよそ 0.4 μ m の β -SiC 粒が大部分を占めている。これは珪化時に AG 粒子の細裂化を伴うためと考えられる³⁾。これらの組織に共通して見られる単一の β -SiC 粒子はおおよそ 0.4 μ m の大きさである。筆者らが先に報告²⁾したように、黒鉛結晶と Si 間の反応ではその極く初期に極端な言い方をすると分子状とも考えられる微小な SiC が生成され、これが数個あるいはそれ以上集合合体するという過程をくり返しつつ成長し、気相 Si が継続的に存在すれば、 $\sim 1000 \text{ \AA}$ 程度の微結晶体となる。このような数多くの粒子間で合体がくり返され成長し続けてゆくであろうが、図 6 で見られる 0.4 μ m の粒子はこのような過程を経て出現したものと考えられる。従って、これは筆者らの提案した再配列と塑性流動による多粒子の合体モデル^{3), 9)}から説明できるであろう。本モデルによれば、合体後の粒径は次式で与えられる。

$$\text{合体後の粒径} = (1.59)^n \cdot \text{初期1次粒子の粒径} \cdots (3)$$

ここで n は合体した回数である。このモデルによる合体の駆動力は

$$\Delta P = 2\gamma/r = \gamma/0.22R \cdots \cdots (4)$$

である。ここで ΔP は合体に関与する粒子群の中央に位置する空孔にかかる負圧、 r はその空孔の半径、 R は粒子半径および r は表面エネルギーである。 $\sim 1000 \text{ \AA}$ の粒子径までは m 回の合体をくり返して容易に生成すると考えられるので⁷⁾、これ以後 $((m+1)$ 回目から) の合体について考えて見よう。従って、まず $R=0.05 \mu\text{m}$ 、 $\gamma=3500 \text{ ergs/cm}^2$ ¹⁰⁾ を (4) 式に代入して ΔP を求めると、

Fig. 7. Electron micrograph of the replica of polished and electroetched section of specimen shown in Fig. 6 (c).

6360 kg/cm² の値が得られる。Marshall と Jones¹¹⁾ は 1200°C, 2100 kg/cm² の条件で SiC のクリープを測定しており、Fransworth と Coble¹²⁾ も 1900°C, 1200 kg/cm² の条件でクリープを測定している。後者のデータを 1600°C へ外挿すると粒径 10 μm の焼結体について 7000 kg/cm² の応力下で 1.3×10^{-3} /min のクリープ速度が得られる。従って、本実験のように、0.1~0.4 μm の粒径では空孔にかかる負圧さえ大きければ、1600°C, 6 時間という条件下で塑性流動による合体が期待できる。それ故、 $R=0.05 \mu\text{m}$, $\Delta P=6360 \text{ kg/cm}^2$ で $(m+1)$ 回目の合体が起きることは確実で、この結果半径 0.08 μm の粒子に成長する。この半径を用いて (4) 式より ΔP 値を求めると 3980 kg/cm² の値となり、さらにもう一度 $(m+2)$ 回目の合体も確実に起きる。同様に $(m+3)$ 回目の合体をひき起こす駆動力は 2520 kg/cm² と算出され、この回の合体もまだ可能に違いない。こうして半径 0.2 μm の粒子が出現することになる。 $(m+4)$ 回目の合体はその駆動力が 1590 kg/cm² に低下するため、塑性流動を十分に起こし難くなり、本モデルによる合体成長は終了するであろう。モデルによる計算結果と実際に生成した β-SiC 粒子の粒径はほぼ一致した。こうして生成した β-SiC 粒子は単一の粒子であり (図 7), これらの粒子はお互いにネックを形成して結合している。基本的には難焼結性といわれる SiC 粒子も μm 以下の微粒子であり、合体によって生じた粒子のように、その粒内に当初いくつかの粒界を含み空孔や転位を介して内部拡散などが活発に起こり得る状態にあるとすれば、粒子間に焼結や合体成長をひき起こすことは確かである。この場合、不純物も影響をおよぼすであろう。

しかしながら、実際の焼結体は液相 Si を圧粉体中へ侵入させることによって製造されるが、この場合もちろん気相 Si も共存しどちらかといえばまず気相 Si が反応しつつ液相 Si が反応してゆくというのが実態に近い¹⁾。気相 Si による反応焼結体は粒間の結合が不十分であるが、液相 Si の作用によって結合力が高められてゆくであろう¹³⁾。ここでは気相 Si による場合と異なり液相 Si の作用が主となり、その作用機構が重要となる。最初、炭素圧粉体は約 56% の気孔を有しており、まず気相 Si は先に侵入してゆき直ちに C 原子に捕獲されて部分的に SiC となる。次いで炭素および SiC に対する液相 Si の濡れは良い¹⁴⁾ ので、液相 Si は速やかに圧粉体中へ侵入できる¹⁾。侵入した液相 Si は圧粉体内で炭素粒子を β-SiC へ転化させてゆく。この珪化の過程は先に示唆した³⁾ が、生成した β-SiC 粒子間に液相 Si が関与し、しかも β-SiC は液相 Si に対して適度な溶解度をもつ¹⁵⁾ ので、液相 Si-β-SiC 粒子系へ液相焼結でよく知られている溶解-析出の機構をあてはめることができるであろう。実際、炭素粒子の珪化に伴われる体

積増加を収容し得るように気孔が用意されているのであるが、ほどよくこの気孔を生成してくる β-SiC で満たすには溶解-析出機構による物質移動が必要に違いない。珪化の途中では液相 Si は生成した β-SiC 粒子を濡らしてその周囲をとりまいており、小さな粒子、粒子の凸部、および粒子間の接触部を優先的に溶解し、付近にある比較的曲率の小さな粒子上へ析出させてゆく。こうして、幾何学的にかなり複雑な形状の気孔 (実際には液相 Si で満たされている) も β-SiC で埋められ得る。珪化が完了する頃には、液相 Si は既に珪化でほとんど消費され、次に示されるように粒子間の稜角付近に位置するようになる。今、液相 Si-β-SiC 粒子系で $r_{sv}=3500 \text{ ergs/cm}^2$ ¹⁰⁾, $r_{lv}=730 \text{ ergs/cm}^2$ ¹⁶⁾, $\theta=35^\circ$ ¹⁴⁾ なので、よく知られた関係式

$$r_{sv}=r_{sl}+r_{lv} \cos \theta \cdots \cdots \cdots (5)$$

から r_{sl} を求めると、2900 ergs/cm² の値が得られる。この値を用いて、二面角 ϕ についてよく知られた関係式

$$r_{ss}=2r_{sl} \cos (\phi/2) \cdots \cdots \cdots (6)$$

から $r_{sv}=r_{ss}$ と仮定して ϕ を求めると約 106° の値が得られる。ここで、液相 Si は β-SiC (あるいは C) を溶解するので θ の値が変化するかもしれないが溶解度は ~0.03 atm%¹⁵⁾ と小さく θ の変化を無視できよう。また、 r_{ss} は r_{sv} より幾分大きいと予想されるので、 ϕ の値はこの計算結果より幾分小さいであろう。従って、β-SiC 粒子間の直接結合が可能で、これが達成されたならば、液相 Si は β-SiC 粒子間の稜角に位置し、僅かに粒界の交差稜に沿って濡れた位置に落着くはずである¹⁷⁾。図 2 と図 3 の観察結果はこのような状態にほぼ近いように見受けられる。

しばしば図 4 で示されるような異常粒成長が見られるが、これは珪化時の発熱によって試料内に局部的に高温部を生じるので、この温度差から生じる過飽和度が原因で比較的大きな粒子を生じるものと考えられる。今、Scace と Slack¹⁸⁾ のデータから

$$\ln S_2/S_1 = -59000 (1/T_2 - 1/T_1)/R \cdots \cdots \cdots (7)$$

ここで S_2/S_1 は絶対温度 T_1 と T_2 における溶解度比、および R は気体定数である。Si の融点付近で反応焼結した時 $T_1=1693^\circ\text{K}$ で、これより 170°C ¹⁾ 高い $T_2=1863^\circ\text{K}$ を (7) 式に代入して S_2/S_1 比を求めると、約 5.0 の値が得られる。この値は液相焼結でよく知られている大小粒子間の溶解度比¹⁸⁾ に比較して約 5 倍も大きく、高温部で溶解された物質が低温部で大きな β-SiC 粒として析出することは十分可能であろう。図 5 で示されるような柱状晶は局部的な温度差に沿って成長したものである。こうして生成した大きな β-SiC 粒子は液相 Si を介して周囲の小さな β-SiC 粒を吸収し一層大きな粒子へ成長できるであろう。これらの場合、溶解-析出によって大きな結晶を析出させ得るだけの液相 Si が反応に

よって消費されずに残留していなければならない、それに応じた空間が圧粉体内に存在したためであろう。これは図4で示されるような大きな粒子が液相 Si でとり囲まれる焼結体表面で無数に見受けられる事実から支持される。異常成長粒子には双晶境界が見受けられるが、これは Sato ら⁴⁾の微視的な観察結果とも一致する。また彼らは液相 Si から析出成長した β -SiC 粒子の存在を示唆している。いずれにしても、強度の大きな焼結体を得るためには、このような大きな粒子の生成は焼結体の強度を低下させる原因となるものであるから、圧粉体の成形密度をより厳しくコントロールし、過剰の Si 相の侵入を防ぎ圧粉体内に密度のばらつきを生じさせないようにして異常粒の生成を防ぐ必要がある。

5. 結 論

SiC 反応焼結体のマトリックス相を形成する β -SiC の原料に難黒鉛化性炭素、人造黒鉛およびコロイド黒鉛の粉末を選び、気相 Si と液相 Si によって反応焼結体を作成し、それらの組織観察から次のことがわかった。

1) 1600°C, 6 時間気相 Si にさらして反応焼結させた試料では生成した β -SiC の微小な粒子は約 0.4 μ m で、この粒子の生成過程が再配列と塑性流動による多粒子の合体モデルから説明できた。

2) 気相 Si によってつくられた反応焼結体に比べ液相 Si によるものは SiC の Si への溶解と析出による機構で焼結が進行し、粒子間の結合が比較的、堅固であった。また、Si 相が十分過剰に存在し、かつ局所的な温度勾配があるときにはしばしばいちじるしい β -SiC 結晶粒子の異常成長が認められた。このような粒子の周囲には遊離 Si が残留し易く、焼結体の強度低下の原因となるので、圧粉体の成形密度と局所的な密度のばらつきを注意深くコントロールして、異常粒子の生成を抑える必要がある。

3) 液相 Si による反応焼結体の組織は液相焼結の理論を援用して説明づけられた。SiC に対する液相 Si の接触角 θ は $\sim 35^\circ$ でよく濡れるので、液相 Si は小さな粒子や粒子の凸部、粒子間の接触部を優先的に溶解し、曲率の小さな粒子表面に析出させる。こうして複雑な形

状の気孔も β -SiC で埋められ焼結が完了する。計算された二面角 ϕ は $\sim 106^\circ$ で、消費されずに残留した遊離 Si は β -SiC 粒子間の稜角付近に位置する。これは焼結体組織の観察結果とほぼ一致した。

謝 辞 試料の発光分光分析を心よくひき受けてくださった本学工業材料研究所 星野研究室 宇都宮泰造助手に深く感謝します。

文 献

- 1) T. Hase, H. Suzuki, *Bull. Res. Lab. Nucl. Reactor* **1**, 39-44 (1976).
- 2) C.W. Forrest, P. Kennedy, J.V. Shennan, "Special Ceramics 5," British Ceramic Research Association, London (1972) p. 99-123.
- 3) T. Hase, H. Suzuki, T. Iseki, *J. Nucl. Mater.* **59** [1] 42-48 (1976).
- 4) H. Sato, S. Shinozaki, M. Yessiki, J.E. Noakes, "Silicon Carbide-1975", University of South Carolina Press, South Carolina (1974) p. 222-29.
- 5) P. Popper, "Special Ceramics", Heywood & Co., London (1960) p. 209-19.
- 6) G.W. Robinson, R.E. Gardner, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [4] 201-02 (1964).
- 7) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協 **83** [12] 594-98 (1975).
- 8) 服部豪夫, 鈴木弘茂, 窯協 **79** [10] 387-91 (1971).
- 9) H. Suzuki, T. Hase, T. Iseki, *J. Nucl. Sci. Technol.* **11** [4] 146-52 (1974).
- 10) 猪股吉三, 松本精一郎, 窯協 **79** [1] 40-46 (1971).
- 11) P. Marshall, P.B. Jones, *Powder Met.* **12** [23] 193-208 (1964).
- 12) P.L. Fransworth, R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [5] 264-68 (1966).
- 13) P. Popper, D.G.S. Davies, *Powder Met.* No. 8, 113-27 (1961).
- 14) T.J. Whalen, A.T. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* **58** [9/10] 396-99 (1975).
- 15) R.I. Scace, G.A. Slack, *J. Chem. Phys.* **30** [6] 1551-55 (1959).
- 16) W.D. Kingery, M. Humenik, *J. Phys. Chem.* **57** [3] 359-63 (1953).
- 17) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., New York (1960) p. 187-94.
- 18) W.D. Kingery, "Kinetics of High-Temperature Processes", John Wiley & Sons, Inc., New York (1959) p. 187-94.

(1/22/1976 受付)