AとBの反応の比率はバリウムイオンの濃度と反応温度により決定されると考えられる。

また一方、非結晶質相はDの反応により、六チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 6 TiO_3$) に転移する。この反応は固体の脱カリウム反応と考えられ、一般に最も起こりやすい反応と考えられる。したがってバリウムイオン濃度が高いときは抑制されるが、バリウムイオン濃度が低いときには最も優勢な反応と考えられる。

また、四チタン酸カリウムから直接六チタン酸カリウムへの転移反応Cが特に反応温度の高い場合考えられるが、実験の結果をみると四チタン酸カリウムの生成量の増減に六チタン酸カリウムの生成量が必ずしも連動していないことから、四チタン酸カリウムから六チタン酸カリウムへ直接に転移するのではなく、Eの反応を通じて、一度非結晶質相を経て六チタン酸カリウムになると考えられる。

更に、非結晶質相はFの反応によりチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) をも生成する。この反応はカリウムイオンとバリウムイオンの交換反応と考えられる。したがって、AやBやDの反応に比べ遅い反応であると考えられ、同様にバリウムイオン濃度に影響される反応であると思われる。

4. 総 括

水和チタン酸カリウム繊維と水酸化バリウムを水熱条件下で反応させると、カリウムイオンとバリウムイオン

の交換反応が起こり、繊維形状を維持したままでチタン酸バリウムを合成することができた。

得られたチタン酸バリウム繊維はc軸方向に繊維長を持っていると考えられる。

合成には水酸化バリウムの濃度が最も影響し、温度にも影響された。

繊維状チタン酸バリウムの最適合成条件は、水酸化バリウム濃度が1モル濃度、処理温度500°C、反応時間20時間であった。

文 献

- 1) A.J. Eastale and D.J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487 (1972).
- 2) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯協, **83**, 305 (1975).
- 3) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯協, **84**, 36 (1976).
- 4) 清水紀夫, 森田徹紀, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **85**, 189 (1977).
- 5) K.L. Berry 他, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 231 (1960).
- 6) Plumley and Orr, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1289 (1961).
- 7) H.C. Dresdner and M.J. Buerger, *Z. Krist.*, **117**, 117 (1962).
- 8) 武藤文夫, 山梨大学工学部研究報告, **25**, 95 (1974).
- 9) 藤本良規, 泉 富士夫, 大坂俊明, 渡辺 遵, 窯協, **85**, 475 (1977).
- 10) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **86**, 339 (1978).
- 11) 清水紀夫, 柳田博明, 堀 正芳, 橋本甲四郎, 窯協, **86**, 430 (1978).
- 12) 清水紀夫, 柳田博明, 堀 正芳, 橋本甲四郎, 西川泰男, 窯協, **87**, 273 (1979).

論文・Paper

ケイ砂とアルミニウムから製造した窒化物の熱間 加圧焼結に及ぼすステアタイト混入の影響

梅林正気・小林和夫・出田泰司*

(九州工業技術試験所)
* 九州産業大学

ケイ砂とアルミニウム粉末から得た窒化物を、焼成体のまま (A 試料), ステアタイト製振動ボールミルで30分粉碎した試料 (B 試料) 及び180分粉碎した試料 (C 試料) に分け、1600°C~1880°C, 100~400 kg/cm² の圧力下で熱間加圧焼結を試み、焼結挙動、生成相及び組織を調べステアタイト混入の影響を調べた。混入ステアタイトは約1200°Cまでで $\alpha-Al_2O_3$ と反応しコーゼライトとなり、約1470°C以上で液相となった。そのため、B 試料からの焼結体は200 kg/cm² の圧力下、1700°C以上で、C 試料からの焼結体は1600°C以上で密な焼結体となった。一方、A 試料は焼結中、液相の生成は認められなかった。そのため、A 試料から密な焼結体を得るためには、加熱温度1830°C、加圧力400 kg/cm²を要した。焼結機構としては、B 及び C 試料はコーゼライト

を主体とする液相を介しての粒子の再配列の後、液相への溶解拡散機構、A 試料は β' - Si_3N_4 の粒界のすべりによる収縮のあと固相状態で粒成長を伴った拡散機構によるものと考えられた。

(1979年1月16日受付)

The Effects of Steatite Contamination on Hot-pressing of Nitride Prepared from Siliceous Sand and Al Powder

Seiki UMEBAYASHI, Kazuo KOBAYASHI and Yasushi IDETA*

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Tosu-shi 841)
 (*Kyushu Industrial University, Fukuoka-shi 813)

The effects of steatite contamination from ball milling media on hot-pressing of nitride prepared from siliceous sand and Al powder were studied by means of shrinkage measurement during hot-pressing, X-ray diffraction method and scanning electron microscopic observation.

The hot-pressing experiments were carried out at the temperature range of 1600° to 1880°C under pressures of 100 to 400kg/cm² for 1 h. The microstructure of the hot-pressed specimen obviously showed that the liquid phase sintering occurred in the specimen contaminated with steatite. The steatite in the specimen gave cordierite which formed reactive liquid in hot-pressing through reaction with α - Al_2O_3 . The as-nitrided solid prepared from siliceous sand and Al powder needed higher temperature and higher pressure for densification compared with the specimens contaminated with steatite.

It was considered to be due to the absence of liquid phase in hot-pressing of the as-nitrided solid.

From microscopic observation and densification curves, the densification of the as-nitrided solid seemed to proceed through the following mechanisms; grain boundary sliding in the initial stage of densification, diffusion process in solid state in the intermediate stage.

[Received January 16, 1979]

Key-words : Sialon, Hot-pressing, Liquid phase sintering, Grain boundary sliding

1. 緒 言

窒化ケイ素は、高強度、低熱膨張係数及び熔融金属に対する耐食性が良いことなどから、高温構造材料あるいは耐火材料として広い用途をもつものと考えられる。

窒化ケイ素は共有結合性が強く、それ単味での焼結は困難であるため、焼結体の製造にはマグネシア、アルミナ、酸化イットリウム等の焼結助剤を添加し、熱間加圧焼結を行う方法をとっている^{1)~3)}。この方法で製造した窒化ケイ素焼結体の高温特性は結合相の性質によって左右されるので、出発原料中の不純物又は混合粉碎等の工程からの不純物の混入は重要な問題である。

著者らは、先に、ケイ砂とアルミニウム粉末を用いて、サイアロン焼結体を得る方法を見いだした⁴⁾。この方法は、ケイ砂とアルミニウム粉末の成形体を、窒素ふん囲気中で、1400°~1500°C に加熱して窒化物を得るプロセスと窒化物を微粉碎し、1600°C 以上で熱間加圧焼結を行うプロセスからなっている。この方法も、得られた窒化物を微粉碎するので、粉碎容器からの汚染は避けられない。著者らは、粉碎容器にステアタイト磁器を用いたため、窒化粉末にステアタイトが混入し焼結挙動及び生成相が変化した。窒化粉末へのステアタイト混入の

影響を検討するため、ケイ砂とアルミニウム混合粉末から得た窒化物を、以下3条件下すなわち窒化焼成体のまま(以下A試料と呼ぶ)、ステアタイト製振動ボールミルで30分粉碎した試料(B試料)及び180分粉碎した試料(C試料)に分け、各々熱間加圧焼結を試みた。本報告は、上記3条件下で調製した試料の熱間加圧焼結性、生成相及び組織について述べたものである。

2. 実 験

2.1 原 料

実験に用いたケイ砂(α - SiO_2 、粒度1mm以下、インド産)及び噴霧アルミニウム粉末(平均粒径30 μm 、福田金箔製)の化学組成を表1に示す。ケイ砂にアルミニウム粉末を45wt%添加し、アルミナボールミル中で約20時間、湿式(*n*-ブチルアルコール)混合粉碎した。この混合粉末を乾燥後、15gひょう量し金型ダイスを用い400kg/cm²の圧力下で、直径30mm、高さ約15mmの円柱状に成形した。この成形体を、内径150mm、長さ1000mm(有効加熱長300mm)のタンマン炉で1400°C、10時間、窒素ガス中で焼成した。昇温速度は5°C/min、窒素ガス流量は1000cc/minとした。得られた窒化焼成

Table 1. Chemical composition of siliceous sand and Al used as starting materials (wt%).

Siliceous sand							Aluminium				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Al	Si	Fe	Cu	Ni
99.9	0.018	0.0023	0.0031	0.0022	0.001	0.03	99.75	<0.07	<0.16	<0.05	<0.05

Table 2. Some properties of nitrided solid obtained from the compact composed of siliceous sand (55 wt%) and Al (45 wt%). The compact was heated at 1400°C for 10 h in N₂.

Bulk density (g/cc)	Apparent porosity (%)	Phases (Intensity %)		
		β' -Si ₃ N ₄ (200)	α -Al ₂ O ₃ (012)	15 R-AlN (101)
1.79	44.09	54	27	19

体のかさ比重、見掛け気孔率及び生成相を表2に示す。この窒化焼成体をステアタイト製振動ボールミル（ステアタイト磁器の化学組成は SiO₂ : 64.90 wt%, Al₂O₃ : 3.81, Fe₂O₃ : 0.86, TiO₂ : 0.09, MgO : 28.48, K₂O : 0.96, Na₂O : 1.20）で 30 分及び 180 分間、湿式粉砕した。光透過式粒度分布測定装置で測定した、B, C 粉末の 50% 平均粒度は各々 3.2 μ m 及び 1.8 μ m であった。なお、粉砕後のステアタイト容器及びボールの重量減少量を測り、ステアタイト磁器の窒化物への混入量を測定したところ、B 試料で約 1%, C 試料で約 5% であった。

2.2 熱間加圧焼結

実験に用いた高周波加熱熱間加圧焼結装置を図1に示す。窒化ホウ素スラリーを塗布した、内径 30 mm、高さ 70 mm の黒鉛ダイス中に試料を入れ、約 30 kg/cm² の圧力をかけたまま昇温し、ダイスが所定温度に達した後約 1 秒で所定の圧力を付加した。圧力は 200 kg/cm² を常用したが、A 試料の場合、200 kg/cm² の圧力下で十分に密化しなかったため、100~400 kg/cm² の間で変化させ、圧力の効果を調べた。昇温速度は室温から 1000°C まで、約 100°C/min、1000°C 以上は約 13°C/min とし

Fig. 1. Hot-pressing apparatus.

1 : Push rod, 2 : Spacer (carbon), 3 : Specimen, 4 : Pedestal, 5 : Silica tube, 6 : Mould, 7 : Induction coil.

た。保持時間はいずれも 1 時間である。測温は室温から 1000°C までアルメル・クロメル熱電対で、1000°C 以上は二色式光高温計でいずれもダイスの側壁を測定した。加熱時の試料の見掛けの膨張及び収縮はラムの上方に取りつけた差動トランスにより測定した。得られた焼結体は化学天びんで重量を測定し、表面を研磨後アルキメデス法で比重及び見掛け気孔率を、焼結体を粉砕し粉末 X 線回折法で組成を、走査型電子顕微鏡を用いて微構造を観察した。一定温度での焼結体の密度の時間に対する変化は、最終焼結体の密度及び厚さと、差動トランスで測定した収缩量から計算した。真比重としては、実験で得られた最高のかさ比重 (3.23) を用いた。

3. 結 果

3.1 加熱温度と焼結性

図2に昇温中の試料の見掛けの寸法の変化を示した。

A 試料は、約 1650°C まで膨張を続けその後収縮を始め

Fig. 2. Apparent dimensional changes of the specimens during heating.

A : The as-nitrided solid (specimen (A)), B : Nitride powder obtained by pulverizing the nitrided solid for 30 min using ball milling media made of steatite (specimen (B)), C : Nitride powder obtained by pulverizing the nitrided solid for 180 min using ball milling media made of steatite (specimen (C)).

Fig. 3. Relative density (1) and weight loss as a function of hot-pressing temperature, under a pressure of 200 kg/cm². A : Specimen (A), B : Specimen (C), C : Specimen (C).

た。B 及び C 試料は、約 900°C から寸法の収縮が始まり、約 1100°C 及び約 1470°C で、2 段に急激な寸法の収縮が観察された。図 3 に、200 kg/cm² の圧力下で、1600°~1880°C の各温度に、1 時間、熱間加圧焼結して得た焼結体の相対密度及び重量の減少を示した。C 試料からの焼結体は、1600°C 以上の加熱でち密な焼結体が得られたが、温度の上昇とともに試料の重量は減少し、相対密度は低下した。B 試料からの焼結体は、約 1700°C 以上でち密な焼結体が得られたが、1800°C で、同様に重量が減り、相対密度は低下した。しかし、B 及び C 試料から 1800°C で得た焼結体の見掛け気孔率はいずれも約 1% 以下であった。すなわち、B 試料で 1800°C、C 試料で 1700°C 以上の相対密度の低下は、気孔率の増加によるものではなかった。一方、A 試料は 1750°C 以上でち密化が進行し 1830°C で相対密度が約 0.95 の焼結体が得られた。A 試料から得た焼結体は、加圧面から高さ方向にち密な部分、中間層及び未焼結部分の 3 層が観察された。ち密な部分は温度の上昇とともに、又は 3.2 節で述べる加圧力の増加とともにその厚さが増した。

図 4 に A 及び B 試料を一定温度で熱間加圧焼結した時の気孔率と時間の関係を示した。図には示していないが、圧力を印加した瞬間及びその後ごく短時間続く急激な収縮のあと、焼結の中間段階で p (気孔率) と $\log t$ (時間: 秒) は良い直線性を示した。図 4 の直線部のこう配 (k) をアレニウスプロットして求めた焼結の見掛けの活性化エネルギーは、A (1750°~1830°C) 及び B 試料 (1600°~1750°C) に対し各々 24.5 kcal/mol, 50.4 kcal/mol であった。

3.2 加圧力と焼結性

A 試料について、加圧力を 100~400 kg/cm² の間で変化させ、ち密化と加圧力の関係を調べた。図 5 にその

Fig. 4. Densification curves of the specimen (A) (1), and specimen (B) (2), under a pressure of 200 kg/cm².

Fig. 5. Density (1) and weight loss (2) as a function of hot-pressing temperature, for specimen (A) under various pressures.

結果を示す。加圧力の増加は焼結体のち密化及び重量の減少に著しい効果を示した。図 6 に 1750°C での気孔率と時間の関係を加圧力を変化させた場合について示した。100 kg/cm² の圧力下では、加圧後約 200 秒までほとんど収縮せず、200 kg/cm² 以上では加圧時に急激に寸法が収縮しその後、 p と $\log t$ の関係は各々加圧力に応じ相対密度 0.85, 0.90 及び 0.95 まで直線であった。図 7 に初期段階 (圧力を印加してから図 6 で p と $\log t$

Fig. 9. Scanning electron micrographs of fractured and polished surface of the specimens.

- 1: Specimen (A), sintered at 1400°C for 10 h in N₂ (fractured surface).
- 2: Specimen (B), hot-pressed at 1750°C, 200 kg/cm² (polished surface).
- 3: Specimen (A), hot-pressed at 1800°C, 400 kg/cm² (polished surface).
- 4: Specimen (A), hot-pressed at 1800°C, 200 kg/cm² (fractured surface).
- 5: Specimen (A), hot-pressed at 1800°C, 100 kg/cm² (fractured surface).
- 6: Specimen (A), hot-pressed at 1850°C, 200 kg/cm² (fracture surface).

の条件下で得た焼結体の破断面の2次電子線像である。研磨面は、その2次電子、反射電子、吸収電子及び組成像⁵⁾を比較し表面の凹凸の影響がほとんど除かれていることを確認した。B試料からの焼結体の組織(図9(2))は2次電子線像及びX線像から β' -Si₃N₄、 α -Al₂O₃及び β' -Si₃N₄相の粒の間に存在する相(Gと記す)が確認された。 β' -Si₃N₄はその形状が丸味を帯び液相から析出しているようであった。また組織中に球状のFe-Si合金相が存在した。一方、A試料から得た焼結体の研磨面の組織(3)は、B試料からの焼結体と著しく異なっていた。すなわち、 α -Al₂O₃及びFe-Si合金相の存在が確認されたが、サイアロン相(ここでは β' -Si₃N₄と15R-AlNを意味する)の粒界が判然とせず、粒間の第2相(図9(2)のGに相当する)は存在しないようであった。図9(4)~(6)は、A試料から得た焼結体の破断面で(4)は中間層、(5)及び(6)は加圧面に近い部分である。いずれも1400°Cで得た焼結体の組織と比較し著しく結晶粒が成長していた。(4)の組織の一部には、気相から析出したらしい結晶粒が認められた。(5)及び(6)は β' -Si₃N₄の粒界に生じた、き裂を示している。き裂の数は加圧力が増すほど増加した。

4. 考 察

B及びC試料からの焼結体は、図2に示したように、昇温の途中約1000°C~1500°Cで2段の収縮が観察された。各試料を1200°C及び1500°Cで取り出しX線回折

を行ったところ、1200°Cで出発原料中の相以外にコーージェライトが生成し、1500°Cでコーージェライトの回折ピークが消えた。この組成の変化及びMgO-SiO₂-Al₂O₃系状態図⁹⁾から、昇温の過程で観察された2段の収縮は、各々ステアタイトの溶融とコーージェライトの生成及びコーージェライトの溶融に対応しているものと考えられる。図8でB及びC試料から得た焼結体中の α -Al₂O₃、15R-AlNが温度の上昇とともに減少し、 β' -Si₃N₄が増加したことは、コーージェライトを主成分とした液相に α -Al₂O₃、15R-AlN及び β' -Si₃N₄が固溶し、冷却の過程で β' -Si₃N₄が析出したためと考えられる。また、C試料から1750°C及び1800°Cでほぼ β' -Si₃N₄を主成分とする焼結体が得られた。同温度で約20~30%の重量の減少があるにもかかわらず、他相の生成が認められないこと、比重及び格子定数が $z=4$ の β' -Si₃N₄のそれに近づくことなどから、同温度における β' -Si₃N₄相は存在する液相の熱分解により、その組織が β' -Si₃N₄側に移行したため析出したものと考えられる。一方、A試料からの焼結体は、B及びC試料から得た焼結体と比べ液相が生成する可能性は少ない。事実、図9(3)~(6)に示した、A試料からの焼結体の組織で粒間に第2相が認められないこと、及び破断面の2次電子線像で結晶粒が確認できたことは、そのことを示していると考えられる。

A及びB試料とも、中間段階における焼結挙動は、 p と $\log t$ の直線関係で示された。Cobleは、結晶粉末の

体積拡散による常圧焼結の速度式として、次の式を誘導し、引き続き p と $\log t$ の関係を求めた⁷⁾。

$$\frac{dp}{dt} = \frac{(ND\gamma a_0^3)}{G^3 k T} \quad (1)$$

ここで、 p : 気孔率、 N : 定数、 a_0 : 格子定数、 D : 拡散係数、 γ : 表面エネルギー、 G : 結晶粒径、 k : ボルツマン定数である。(1) 式は結晶粒径の変化が小さい時のみ適用できる。そこで、実験的に求めた粒径の時間依存性 $G^3 = At$ (A は定数) を (1) 式に代入し、積分して次式を得ている⁷⁾。

$$p = -\frac{ND\gamma a_0^3}{AkT} \cdot \log t \quad (2)$$

すなわち、(1) 式に結晶粒径の時間による変化の項を入れることにより、 p は $\log t$ に比例することを示した。本実験の場合、試料に圧力を加えること及び系内に多相が存在することから、(1) 式の代わりに Coble の拡散による熱間加圧焼結の式⁸⁾、

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \frac{47.5 D_b W \Omega}{G^3 k T} \left(\frac{\sigma_A}{\rho} + \frac{r}{r} \right) \quad (3)$$

(ρ : 相対密度、 D_b : 境界拡散係数、 W : 境界層の厚さ、 Ω : 移送する相の体積、 r : 気孔の径、 σ_A : 圧力)

を用いた方がよいと思われる。加圧焼結の場合 $\sigma_A/\rho \gg \frac{r}{r}$ であるので、表面エネルギーの項を省略し、 $G^3 = At$ を (3) 式に代入し積分すると (2) 式と同じく

$$p = -\frac{47.5 \sigma_A D_b W \Omega}{AkT} \cdot \log t \quad (4)$$

が得られる。本実験の場合 $G^3 = At$ なる関係が成立するかどうかわからないが、図 3 及び図 6 から p と $\log t$ が良い直線関係を示したこと、図 7 から直線部のこう配と加圧力が直線関係にある事実から、焼結の初期及び終期を除き中間段階での焼結機構は、結晶粒の成長を考慮した拡散による焼結式によく適合するといえよう。すなわち、B 及び C 試料は、昇温中にステアタイトの混入により生成した液相を介し、粒子の再配列が終わった後 (C 試料は既に再配列の過程で、ほとんど密化が終了している)、 β' - Si_3N_4 、 α - Al_2O_3 及び 15 R-AlN の溶解拡散により密化が進行し、A 試料は圧力を印加した瞬間の寸法の収縮のあと、固相状態で粒成長を伴った拡散機構によって焼結が進むものと考えられた。

A 試料を加圧した時の急激な収縮については次のように考えた。図 7 の焼結初期の平均ひずみ速度と圧力の関係を $\log$ - $\log$ プロットすると直線になり、そのこう配 (n) は約 1.3 となる。この値は、窒化ケイ素反応焼結体のクリープ試験の結果、 $\dot{\epsilon} = k\sigma^n \exp -\frac{Q}{RT}$ ($\dot{\epsilon}$: ひずみ速度、 σ : 応力、 Q : 活性化エネルギー、 T : 絶対温度、 k : 定数) から得られた応力の指数 ($n \approx 1.3 \sim 1.4$: 結晶粒径

のすべり機構による) と非常によく近似している⁹⁾。図 9(5) 及び (6) に示すように、 β' - Si_3N_4 の粒界にき裂が観察されることから、A 試料の初期焼結での寸法の収縮は、 β' - Si_3N_4 の結晶粒界でのすべりによるものと考えている。

5. ま と め

ケイ砂にアルミニウムを 45 wt% 添加した混合粉末の成形体を 1400°C、10 時間窒素ふん囲気で加熱し窒化物を製造した。この窒化物を焼結体のまま (以下、A 試料と称す)、ステアタイト製振動ボールミルで 30 分粉碎した粉末 (同じく B 試料) 及び 180 分粉碎した粉末 (C 試料) に分け 1600°C~1880°C、100~400 kg/cm² の条件下で熱間加圧焼結した。各試料の焼結性、組成及び組織を調べた結果を得た。

(1) 粉碎の過程で混入したステアタイトは約 900°C~1200°C で α - Al_2O_3 と反応しコーゼライトに変わり約 1470°C 以上で液相となった。その結果、B 試料からの焼結体は 200 kg/cm² の圧力下で 1700°C 以上、C 試料からの焼結体は 1600°C 以上で密な焼結体となった。

(2) A 試料からの焼結体には、その焼結挙動及び組織から液相の生成は認められなかった。そのため、A 試料の焼結は B 及び C 試料の焼結に比べ、より高い温度及び高い圧力を必要とし、1830°C、400 kg/cm² の条件下で相対密度 0.97 の焼結体を得られた。

(3) 焼結の初期段階の収縮は、組織の観察から B 及び C 試料では液相の介在した粒子の再配列、A 試料は β' - Si_3N_4 の粒界のすべりにより進行するものと考えられた。

(4) 焼結の中間段階では、その密化曲線及び組織等から B 試料では液相を介しての溶解拡散、A 試料では固相状態で粒成長を伴った拡散機構により、密化が進行するものと考えられた。

文 献

- 1) G.R. Terwilliger and F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 25-29 (1974).
- 2) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 3) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323 (1975).
- 4) S. Umebayashi and K. Kobayashi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 578-79 (1977).
- 5) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄 “X線マイクロアナライザー” 日刊工業新聞社 (1973) p. 281.
- 6) W.D. Kingery “Introduction to Ceramics” John Wiley & Sons, Inc. (1960) p. 281.
- 7) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 793-99 (1961).
- 8) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4798-07 (1970).
- 9) S.U. Din and P. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 500-02 (1975).