湿式回転ボールミル法により微粉碎したアルミナ粉末の焼結挙動及び微構造

横田耕三・近藤祥人

香川県工業技術センター, 761-8031 高松市郷東町 587-1

Sintering Behavior of Fine-Ground Alumina Powders by Wet Rotation Ball Milling and Microstructures of Fired Bodies

Kozo YOKOTA and Yoshihito KONDO

Kagawa Prefectural Industrial Technology Center, 587-1 Goto-cho, Takamatsu-shi 761-8031

Sintering behavior of some fine-ground alumina powders with various particle sizes and lattice strains prepared by wet rotation ball milling method were investigated. It was found that easy-to-sintering of powders was dependent on the particle size and independent of the lattice strain; hence, it was taken that mechanochemical effects did not contribute to easy-to-sintering of powders. Platelike grains, which grew in the transverse to *c*-axis, were formed in the sintered body of all ground powders. These grains grew largely as the particle size of ground powders increased. And it could be suggested that there is a possibility of controlling the platelike grain size by the particle size of the powder.

[Received December, 10, 1997; Accepted February 20, 1998]

Key-words: Alumina, Ground powder, Submicron, Mechanochemical effect, Sintering behavior, Microstructure, Platelike grain

1. 緒 言

アルミナは、耐食性、耐摩耗性、電気絶縁性に優れた材料であり、最も汎用的な構造用セラミックス材料の一つである。近年、アルミナ粉末は種々のビルドアップ法により、超高純度のサブミクロン粉末が調製可能となり、機械的強度の優れた緻密な焼結体を得ることができるようになった。一方、ブレイクダウン法による原料粉末調製は実用的な調製方法の一つであり、振動ミル¹⁾、回転ボールミル^{2),3)}、アトリションミル⁴⁾等のさまざまな粉碎機により、サブミクロン粉末の調製が可能であることが報告されている。

著者らは⁵⁾、湿式回転ボールミルによりメタノール中でアルミナを微粉碎し、サブミクロン粉末の粉末特性について報告した。調製された粉末は、ビルドアップ法のそれに比べて、粒子表面が乱れているため比表面積が大きく、格子不整を有する粉末であった。このようなメカノケミカル効果は、焼結の駆動力となり得るとの報告もあるが⁶⁾、材料によっては過度の粉碎は緻密化の妨げとなる場合もある⁷⁾。アルミナの粉碎においても、粒子径の減少とともに格子不整等のメカノケミカル効果を伴う^{1),4),5)}。しかし、この両者の特性が焼結性に及ぼす影響について、系統的に整理して報告した例は少なく、また、湿式回転ボールミルにより微粉碎したサブミクロンオーダーのアルミナ粉末について、その焼結特性を評価した報告例はない。

本研究では、比較的安価な低ソーダアルミナ粉末を、湿式回転ボールミルにより微粉碎し、粒子径及び格子歪の異なる種々の粉碎粉末について、その焼結挙動を検討した。また、焼結体の微細組織中に生成したアルミナ板状粒子について、その生成に及ぼす原料粒子径及び格子歪の影響を検討するとともに、板状粒子の偏光顕微鏡観察を行った。

2. 実験方法

原料は、 α アルミナ粉末 AES-22S (住友化学工業製、平均粒子径 $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度99.95%)を用いた。粉碎は、自作したアルミナポット (純度99.9%、内径157 mm、内容量3300 cm^3) に、アルミナ粉末330 g、メタノール1240 ml、アルミナボー

ル (ボール径3 mm、純度99.9%) 3960 g を入れ (粉碎媒体充填率: $J=50\ \text{vol}\%$ 、スラリー充填率: $U=40\ \text{vol}\%$ 、粉碎物濃度: $6.3\ \text{vol}\%$)、臨界回転速さの100%値である107 rpmにて行った。粉碎時間は12, 48, 72, 168hとし、それぞれ平均粒子径 $0.52, 0.41, 0.30, 0.22\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を調製した。更に、得られた粉碎粉末の格子歪を一定にするため、 900°C 、3hのアニール処理を行った。また、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ の粉末については、 $500\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度を変えたアニール処理を行い、格子歪の異なる試料も調製した。

原料粉末特性の評価としては、平均粒子径、比表面積、格子不整、及び原料粉末中の不純物量の測定を行った。平均粒子径は、遠心沈降光透過式粒度測定機 (島津製作所製、SA-CP3L) により、また、比表面積は BET 法 (湯浅アイオニクス製、MONOSORB) により測定した。格子不整は X 線回折 (フィリップス社製、PW-1729) の回折線の広がりに対して、Hall の式⁸⁾により算出した。不純物の定量は、蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業社製、RIX2000) による低希釈率ガラスビード法⁹⁾にて行った。確認のため、加圧酸分解による ICP 分析 (セイコー電子製、SPS1500VR) 及び蛍光分析 (日立製作所製、Z-8200) を行ったところ、両者の分析結果はほぼ一致した。

成形はプレス成形により行った。顆粒は、ワックス系バインダー (中京油脂製、セルナ SE-604) をアルミナ粉末に対して 1 mass% 加え、湿式回転ボールミルによりエタノール中で15h 混合し、ロータリーエバポレーターで乾燥後、 $250\ \mu\text{m}$ のふるいを通して造粒した。成形体は、10 MPa で一軸プレスした後、成形密度が約 $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ になるように、 $20\sim 400\ \text{MPa}$ で CIP 成形して調製した。

焼成は、昇温速度 R.T. $\sim 400^\circ\text{C}$ は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 400°C 以上は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で焼成温度 $1250\sim 1650^\circ\text{C}$ に昇温し、各温度で 2h 保持した後、炉冷することにより行った。

得られた焼結体の密度を Archimedes 法により測定するとともに、組織を偏光顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。焼結体に生成した板状粒子の粒径については、焼結体破断面から長軸径の粗大なものを100個選び、その平均値

を板状粒子の長軸径とした。

3. 結果及び考察

3.1 粉碎粉末の粉末特性

粉碎及びアニール処理により調製した粉碎粉末の特性を表1に示す。as-received 粉末を平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ にまで粉碎すると、比表面積が増加し、格子歪 0.75% 、結晶子径 $31\ \text{nm}$ となり、メカノケミカル効果が付与された粉末となっている。これを $500\sim 1100^\circ\text{C}$ でアニールすると、温度の上昇とともに比表面積の減少と格子不整の緩和が起こり、各アニール温度により格子歪の異なった粉末となっている。アニール前において 0.75% であった格子歪は、 700°C アニール処理により 0.30% に減少し、 900°C アニール処理においてほぼ 0% になっている。また、比表面積の低下は、既報⁵⁾でも報告したとおり、粒子形状が球形に近づいたことに主に起因している。粉碎時間を変えて調製した平均粒子径の異なる粉末を 900°C にアニール処理すると、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ の粉末と同様に、格子歪はほぼなくなり一定の値を示している。

表2に原料及び粉碎粉末、粉碎用アルミナボールからの摩耗粉の不純物成分量を示す。粉碎粉末中の不純物は、混入量の多い順に Na_2O 、 SiO_2 、 CaO であり、例えば平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ の粉末にはそれぞれ 0.026 、 0.021 、 $0.010\ \text{mass}\%$ 含まれている。各粉碎粉末間には不純物量の差が若干認められ、特に SiO_2 量は粉碎時間が長くなるほど、すなわち平均粒子径が小さくなるほどその量が多くなっている。摩耗粉には SiO_2 が多く含まれているので、これは粉碎中に混入した粉碎用アルミナボールからの摩耗粉¹⁰⁾の影響と考えられる。表1に示すように摩耗粉

の混入率は粉碎時間とともに増加しており、 168h 粉碎したアルミナ粉末（平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ ）には 5.1% 混入している。実際の粉碎粉末の不純物増加量と、摩耗粉の純度と混入率から計算した粉碎粉末の不純物増加量はほぼ一致した。

3.2 原料の粒子径及び格子歪が緻密化に及ぼす影響

原料の粒子径が緻密化に及ぼす影響について、異なる平均粒子径で格子歪がほぼ等しい粉末（平均粒子径 $0.22\sim 0.52\ \mu\text{m}$ 、 900°C アニール処理した粉末）の、焼成温度と相対密度の関係を図1に示す。粉末の平均粒子径が大きくなるに従って、相対

Fig. 1. Relative density as a function of sintering temperature for ground alumina powders annealed at 900°C .

Table 1. Characteristics of As-Received and Ground Alumina Powders

t(h)	$d_o(\mu\text{m})$	T($^\circ\text{C}$)	d(μm)	Sw(m^2/g)	$\epsilon(\text{nm})$	$\eta(\%)$	W(%)
168	0.22	Non-annealed	0.22	22.8	31	0.75	5.1
		500	0.25	21.5	34	0.56	
		700	0.26	15.1	40	0.30	
		900	0.28	10.7	51	0.06	
		1100	0.30	7.2	79	0	
72	0.30	900	0.36	7.8	55	0.08	3.5
48	0.41	900	0.46	6.2	64	0.11	2.7
12	0.52	900	0.56	5.1	74	0.09	1.2
0	0.70	As-received	0.70	2.4	101	0.03	
-	0.24	Wear powder	0.24	57.7	24	0.88	

t:Grinding time, d_o :Average particle size after grinding, T:Annealing temperature

d:Average particle size after annealing, Sw:Specific surface area

ϵ :Crystallite size, η :Lattice strain, W:Wear powder content

Table 2. Impurity Content of As-Received and Ground Alumina Powders

Average particle size (μm)	Elements mass%						
	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	K_2O
As-received							
0.70	0.021	0.013	0.007	0.003	0.008	0.003	-
After grinding							
0.52	0.023	0.017	0.008	0.003	0.009	0.003	-
0.41	0.027	0.017	0.008	0.004	0.009	0.003	0.001
0.30	0.027	0.020	0.007	0.004	0.008	0.003	0.001
0.22	0.026	0.021	0.007	0.005	0.010	0.003	0.001
Wear powder							
0.24	0.025	0.190	0.006	0.055	0.046	0.001	0.004

密度95%以上の焼結体を得るのに必要な焼成温度は高くなっている。それらの焼成温度は、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ の粉末は 1350°C 、 $0.30\ \mu\text{m}$ の粉末は 1400°C 、 $0.40\ \mu\text{m}$ の粉末は 1500°C 、 $0.52\ \mu\text{m}$ 及びas-received粉末は 1550°C である。しかし、平均粒子径が小さい粉末ほど、相対密度が95%に達した後、焼成温度を高くしても密度の上昇は少なく、緻密化は進んでいない。逆に、焼成温度が高いところでは、平均粒子径の大きい粉末ほど最終的な相対密度は高くなっている。

次に、格子歪が緻密化に及ぼす影響を調べるため、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ に粉碎した粉末を、アニール温度を変えて調製した格子歪の異なる粉末について、その焼成温度と相対密度の関係を図2に示す。 1100°C でアニールした粉末を除いて、ほぼ同

Fig. 2. Relative density as a function of sintering temperature for $0.22\ \mu\text{m}$ alumina powders at various annealing temperatures.

じような密度変化を示し、焼成温度 1350°C において相対密度が95%以上に達している。 1100°C にアニールした粉末が、その相対密度に達するには、焼成温度を 1450°C まで上昇させる必要がある。表1に示すように、粉碎した粉末をアニールすると、アニール温度が高いほど焼きつきが進行し、平均粒子径が大きくなっており、これが緻密化を阻害したものと考えられる。

これらのことから、湿式回転ボールミルにより粉碎したアルミナのサブミクロン粉末において、その粒子径は焼結体の密度変化に大きく影響するが、格子歪は影響せず、メカノケミカル効果の緻密化への影響は認められなかった。表1において、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ の粉末を 1100°C にアニールすると格子歪がなくなっていることから、アニール処理をしていない格子歪をもった粉末も、焼成温度が 1100°C に達するまでに歪が緩和され、緻密化過程において格子歪を焼結駆動力として利用できなかったものと考えられる。

3.3 焼結体の微構造

図3は、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ 、 900°C アニールした粉末について、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成した焼結体破断面のSEM写真である。これら焼結体の相対密度は、96.0~96.5%であり、いずれも同程度である。 1400°C 焼結体においてはほぼ均一な組織であったのが、 1450°C においては、細かいマトリックス中に約 $30\ \mu\text{m}$ に成長した板状粒子が生成している。これを更に 1500°C に焼成すると、板状粒子は約 $50\ \mu\text{m}$ に成長して組織全体に分散し、細かいマトリックス粒子は著しく減少している。また 1500°C 焼成において、板状粒子は互いにつぶれ合っており、焼成温度を 1600°C に上げてその長さはあまり変化していない。ここで、 1450°C 焼成において生成した板状粒子の粒内には多くの気孔が取り込まれており(図3(b))、これら粒内気孔は焼成温度を 1600°C に上げて除去されない(図3

Fig. 3. Scanning electron micrographs of alumina compacts, which consist of $0.22\ \mu\text{m}$ alumina powder annealed at 900°C , sintered at: (a) 1400°C , (b) 1450°C , (c) 1500°C , (d) 1600°C .

(d)). 図1において、平均粒子径の小さな粉末の相対密度が95%に達した後、焼成温度の上昇とともに増加しなかったのは、急激な粒成長により生じた粒内気孔が板状粒子内に残存することによるものと考えられる。

図には示さないが、平均粒子径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ で、アニール温度を変えて調製した格子歪の異なる粉末においても、 1450°C 焼成により、図3(b)とほぼ同じような板状粒子の生成が確認できた。しかし 1100°C でアニールした粉末について、板状粒子が認められたのは、 1500°C で焼成した試料であった。板状粒子は、相対密度が95%以上にならないと生成しないが、格子歪とは関係なく生成することが分かる。

異なる平均粒子径で格子歪がほぼ等しい粉碎粉末について、板状粒子が生成した最も低い焼成温度($1450\sim 1650^{\circ}\text{C}$)での焼結体破断面のSEM写真を図4に示す。いずれの焼結体においても板状粒子の生成が認められるが、平均粒子径 $0.70\text{ }\mu\text{m}$ のas-received粉末を使用した焼結体において、板状粒子は生成しているものの、発達が不均質で性状が乱れ、完全な板状粒子とはいえない組織となっている。粉碎粉末の焼結体に板状粒子が生成する焼成温度は、 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ で 1500°C 、 $0.41\text{ }\mu\text{m}$ で 1550°C 、 $0.52\text{ }\mu\text{m}$ で 1600°C となっており、また図3から $0.22\text{ }\mu\text{m}$ の粉碎粉末では 1450°C で板状粒子が生成していることから、粉末の粒子径が小さいものほど、低い焼成温度で板状粒子が生成するといえる。

板状粒子径は粒子径の小さい粉末ほど小さくなっている。平均粒子径 $0.52\text{ }\mu\text{m}$ の粉末では約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の板状粒子が生成しており、平均粒子径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ の粉末の板状粒子(約 $30\text{ }\mu\text{m}$)に比べて約7倍大きい。しかし、その生成には 150°C 高い焼成温度が必要である。図3においても説明したが、平均粒子径 $0.52\text{ }\mu\text{m}$ の粉末において板状粒子が生成したときの焼成温度である 1600°C で、平均粒子径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を焼成しても、 1500°C

焼成において、既に互いにぶつかりあった板状粒子はあまり粒成長はせず、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度にしか成長しない。したがって、生成してくる板状粒子径は、粉碎粉末の粒子径により左右される可能性がある。

以上のような板状粒子の生成は、一種の異常粒成長といえる。一般に異常粒成長は、比較的原料粒子径の大きいアルミナ粒子が核として存在する、あるいは粒界に生成する液相に起因する場合に起こるといわれている。前者においては、Cutler¹¹⁾などの報告があり、最終的な粗大粒子の大きさは、出発原料中の核の数に支配されるとしている。一方後者については、BaeとBaik¹²⁾によると、アルミナの異常粒成長は、粒界に偏析あるいは濃縮した不純物、特に SiO_2 や CaO によって液相が生成するために起こるとしており、単独の不純物量として、 SiO_2 、 CaO それぞれアルミナへの固溶限界である $0.02\text{ mass}\%$ と $0.003\text{ mass}\%$ をどちらかが超えると異常粒成長することを示している。また、HansenとPhillips¹³⁾は純度99.8%のアルミナにおいて、板状粒子が生成し、その原因は $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ を主成分にもつ粒界ガラス層であると示し、更に、SongとCoble¹⁴⁾やKoyamaら¹⁵⁾は、高純度アルミナに微量の SiO_2 や CaO を添加し、platelikeあるいはplatelet状に成長したアルミナ粒子の生成を報告している。本研究における原料粉末の不純物量は表1に示すとおり、 SiO_2 が $0.013\sim 0.021\text{ mass}\%$ 、 CaO が $0.007\sim 0.010\text{ mass}\%$ であり、as-received粉末を含めたすべての粉末は、BaeとBaik¹²⁾の示したアルミナ粉末中の SiO_2 量と CaO 量に関する異常粒成長範囲に含まれている。したがって、焼結過程において部分的に粒界に液相が生成している可能性が考えられる。しかしながら、各粉末の不純物量は厳密には異なっており、また不純物種についても SiO_2 及び CaO 以外に Na_2O 等を含有している。したがって、本研究において検討した実験結果の範囲で、板状粒子の生成が不純物による液

Fig. 4. Scanning electron micrographs of various particle size alumina compacts. Average particle size of the powder and sintering temperature are: (a) $0.30\text{ }\mu\text{m}$, 1500°C ; (b) $0.41\text{ }\mu\text{m}$, 1550°C ; (c) $0.52\text{ }\mu\text{m}$, 1600°C ; (d) $0.70\text{ }\mu\text{m}$ (as-received), 1650°C .

相に起因すると断定することはできない。

3.4 板状粒子の生成温度と粒子径

前節において、SEM 写真から板状粒子の生成する焼成温度について簡単に述べたが、図 5 に粉碎粉末の平均粒子径と焼結体の相対密度が95%に達する焼成温度、及び板状粒子が初めて生成する焼成温度との関係を示す。なお、本研究における焼結体は、50℃間隔の焼成温度で作製したので、焼結体の相対密度が95%に達する温度は図 1 から評価し、また板状粒子が初めて生成する焼成温度は、焼結体の SEM 観察において初めて板状粒子が観察された焼結体の焼成温度とした。図において、焼結体の相対密度が95%に達する焼成温度及び板状粒子が初めて生成する焼成温度は、粉末の平均粒子径に対して直線的に増加しており、粒子径の小さい粉末ほど低い焼成温度で焼

Fig. 5. Relationship between sintering temperature and average particle size of powders. ○ Sintering temperature at which relative density of sintered bodies reaches 95% of theoretical density. ● Sintering temperature at which platelike grains appear in sintered bodies.

Fig. 6. Relationship between platelike grain size and average particle size of powders.

結し、かつ板状粒子が生成する。また、いずれの粉末粒子径の焼結体も、相対密度が95%に達したときの焼成温度より70~100℃高い焼成温度において初めて板状粒子が生成し、その温度差は平均粒子径が大きくなるほど若干狭くなっている。

図 6 に粉末の平均粒子径と板状粒子径の関係を両対数で示す。粉末の粒子径によって、板状粒子の生成する焼成温度は異なり、図中の温度はそれが生成し始めたときのものである。両者の間には相関関係が認められ、粉末の平均粒子径が大きくなるに従って板状粒子径が大きくなっている。本実験事実、アルミナ焼結体に生成する板状粒子が、粉碎により粉末の平均粒子径を調製することによって、その粒子径を制御できる可能性を示唆するものである。

3.5 板状粒子の結晶形態

板状粒子の結晶状態を調べるため、偏光顕微鏡観察を行った。図 7 はその顕微鏡写真の一例で、平均粒子径0.22 μm 、900℃アニールした粉末を1500℃に焼成した焼結体を観察したものである。図の(a)は開きニコル観察であるが、これによると、50 μm 程度に成長した板状粒子がランダムに組織全体に分散している。また、その粒子の中心部は不透光性で暗く、表面部は透光性で明るくなっている様子が分かる。これは、図 3 (c) の SEM 写真からも分かるように、粒子の中心部に気孔がやや集中しており、気孔の存在により光の散乱が起こると考えられ、粒子中心部の不透光性に影響しているものと思われる。次に、直交ニコル観察(b)にすると、対角位にある結晶(1)は明るく、消光位にある結晶(2)は暗くなっており、この結晶は直消光性であることが分かる。また、図には示さないが、セッコウ検板挿入による検討から、この結晶の伸長性は正であるこ

Fig. 7. Polarization microscope photographs of an alumina compact sintered at 1500°C, which consists of 0.22 μm alumina powder annealed at 900°C. (a) Opened-nicol, (b) Crossed-nicol, (1) Diagonal position, (2) Extinction position.

とが分かった。ここで α アルミナは六方晶系の一軸性負号結晶であることから、この結晶は c 軸に垂直な方向に伸びた結晶であるといえる。これはSongとCoble¹⁴⁾により報告されている板状あるいはplatelet結晶粒子と同様に、basal planeが発達した粒子であると考えられる。

4. 結 論

湿式回転ボールミル法により微粉碎した、平均粒子径及び格子歪の異なるアルミナ粉末の焼結挙動及びその微構造を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 粉碎粉末の平均粒子径は焼結挙動に大きく影響し、平均粒子径 $0.22\ \mu\text{m}$ の粉碎粉末は、 1350°C で95%以上の相対密度を有する焼結体となった。しかし、格子歪は焼結挙動に影響せず、メカノケミカル効果の焼結性への影響は認められなかった。

(2) 本研究で作製したいずれの焼結体においても、板状粒子の生成が確認された。板状粒子径は粉末の格子歪には影響されないが、平均粒子径には大きく影響され、粉碎により粉末の平均粒子径を調製することにより、板状粒子径を制御できる可能性が確認された。

(3) 板状粒子は c 軸に対して垂直方向に伸びた結晶であった。

以上のような実験結果が得られたが、板状粒子径の制御に関する詳細な検討、及び板状粒子内に残存する粒内気孔の除去等について、今後詳細な検討を実施する予定である。

謝 辞 本研究を進めるに当たり、アルミナ粉末の化学分析(ICP分析)にご協力頂いた高知県工業技術センターの河野敏夫

氏、アルミナのCIP成形に便宜を図って頂いた徳島県立工業技術センターの平島 康氏、また、有益な御助言を頂いた東京工業大学名誉教授・濱野健也先生に感謝致します。

(1996年日本セラミックス協会年会において発表)

文 献

- 1) T. Ban, K. Okada, S. Hayashi and N. Otsuka, *J. Mater. Sci.*, **27**, 465-71 (1992).
- 2) 田中謙次, 稲田 勇, 脇野喜久男, 上井 勲, 材料, **37**, 1319-25 (1988).
- 3) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 819-23 (1993).
- 4) K. Okada, A. Kuriki, S. Hayashi, T. Yano and N. Otsuka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 862-64 (1993).
- 5) 横田耕三, 橋塚 豊, 中原理栄, 近藤祥人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1167-71 (1995).
- 6) O. R. Bermann and J. Barrington, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 502-07 (1966).
- 7) 菅野善則, 窯協, **94**, 1218-24 (1986).
- 8) W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 741-43 (1949).
- 9) 山田康治朗, 河野久征, 村田 守, X線分析の進歩, **26**, 33-44 (1995).
- 10) 吉澤友一, 齋藤文良, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 668-72 (1996).
- 11) I. B. Cutler, "Kinetics of High Temperature Process Part III," Ed. by W. D. Kingery, Technology Press of M. I. T. and John Wiley & Sons, New York (1959) pp. 120-27.
- 12) S. I. Bae and S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1065-67 (1993).
- 13) S. C. Hansen and D. S. Phillips, *Philosophical Magazine*, **47**, 209-34 (1983).
- 14) H. Song and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2077-85 (1990).
- 15) T. Koyama, A. Nishiyama and K. Niihara, *J. Mater. Sci.*, **28**, 5953-56 (1993).