ZnO 初期焼結体のネック半径

奥野 雅史・迫川 邦俊・光藤 裕之

(岡山理科大学理学部, 700 岡山市理大町 1-1)

Neck Radius of ZnO Sintered-Bodies in Initial Stage

Tadashi OKUNO, Kunitoshi SAKOGAWA and Hiroyuki MITSUDO

(Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi 700)

First, sintering of two spheres of isotropic material which causes shrinkage is analyzed geometrically. The relation among the sphere radii, intersphere shrinkage and neck radius is expressed independently of ratio between the sphere radii. On the other hand, the larger ratio between sphere radii gives the larger self-expansile pressure on the neck. Second, the sintering of crystallites of irregular shape as ZnO powder is considered within the initial stage, and $P(r_p)$, the probability density of distribution of grain size r_p and $P(r_n)$, that of neck radius r_n are deduced statistically. If r_p is given by the mean value of three elemental lengths independent of each other, $P(r_p)$ conforms to the χ^2 -distribution of 3 degrees of freedom and the average value $\bar{r}_p$ represents the distribution of r_p . Because r_n depends on the linear intergrain-shrinkage Δr as well, $P(r_n)$ conforms to the χ^2 -distribution of 4 degrees of freedom. The average value $\bar{r}_n$ represents the distribution of r_n . Thus, the sintering of the actual grains can be equated to that of spheres of isotropic material with the same radius $\bar{r}_p$ which cause the relative shrinkage of $\Delta r/\bar{r}_p$. Ultimately, $\bar{r}_n$ and $P(r_n)$ are derived from the observed values of $\bar{r}_p$ and the relative density of sintered bodies. Third, the major grains construct the skeleton of sintered body and merge the minor grains in openings among the major grains during sintering. The arrangement of major grains through which electric current flows hardly varies. The decrease in electric resistance as sintering progresses is caused by the growth in each neck radius and each grain size. The arguments as above support the process for Hamano et al. to derive the dependence of bulk resistivity on the neck radius from the experimental results.

[Received June 10, 1988; Accepted July 22, 1988]

Key-words : Neck radius, Initial-stage sintering, ZnO

1. 緒 言

焼結の初期段階において粒界に始点, ネックに終点をもつ物質移動が体積収縮と気孔率の減少をもたらす¹⁾. 浜野らは ZnO 焼結体について水銀アルキメデス法により実測した相対密度と走査型電子顕微鏡写真観察から実測した平均粒径を用いてネック半径を算出した²⁾.

等方性の材質からなる半径 r_p の 2 球の焼結を考える. 粒界から拡散した原子が半径 r_n のネックを形成し, 球の中心間距離は $2\Delta r$ だけ接近する. 2 球の中心を含む断面におけるネックのくびれは, 二つの円 r_p に接する半径 r_p の円の弧であるとする. このとき, 相対線収縮 $\Delta r/r_p$ は次式により与えられている³⁾.

$$\frac{\Delta r}{r_p} \doteq -\frac{r_n^2}{4r_p^2} \quad (1)$$

(1) 式に, 焼結体の相対密度 d ($\Delta r=0$ に対応する値は d_0) と相対線収縮の関係を用いて

$$-\frac{r_n^2}{4r_p^2} \doteq 1 - \left(\frac{d_0}{d}\right)^{1/3} \quad (2)$$

が与えられている.

この式は現実には $d_0 > d$ であるときにのみ成立する. これらの式を実際に用いるとき²⁾ には, (1) 式

の右辺及び (2) 式の左辺の負号を無視したものと考えざるを得ない. また, (1) 式の導出に用いられた関係 $\Delta r \doteq r_n$ も成立しないことが最近, 示されている⁴⁾.

しかしながら, (2) 式の左辺の負号を反転した式が, 実験結果の解析において, 不都合を生せず, むしろ, 大いに有効であった^{2), 5)} のは何故かという疑問が生じる. また, 実験に用いた ZnO 粉は球形でもなく, 等方性でもなく, 等半径でもない, 多数の粒の集合体であるにも拘らず, 等方性, 等半径の 2 球について導いた関係式によって, 焼結体の電気抵抗が有効に解析されたのは何故かという疑問が生じる.

本論文は, これらの疑問に対する合理的な解答を与えることを目的とする. 第 1 の疑問に関しては, 幾何学的形状を表現する基本方程式を直接数値解析し, その結果得られる関係の近似式を求めることにより, 解答を与える. 第 2 の疑問に関しては, ランダムデータの統計処理の方法に従って解答が与えられることを示す.

2. 等方性異径 2 球の球間収縮とネック半径

粒界あるいはその近くの粒内の原子が, ネック表面へ拡散により移動して, 粒間線収縮とそれにより余った体

Fig. 1. A part of the principal section of two spherical particles which sinter with linear interparticle-shrinkage.

積のネック表面への堆積により、ネック成長がもたらされると考える。

図1は相互に重なった二つの球の中心を通る断面の一部を示す。点 P_1 及び P_2 はそれぞれ半径 r_{p1} 及び r_{p2} をもつ球の中心とし、点 P_1 , P_2 及び Q を中心とし半径が r_{p1} , r_{p2} , r_q の円をそれぞれ円 P_1 , P_2 及び Q とよぶ。ここで円 Q は円 P_1 及び P_2 に接するものとする。 x 軸は点 P_1 と P_2 を通り、 y 軸は点 Q を通るものとする。 a_1 , a_2 は円 Q が円 P_1 及び P_2 と接する点の x 座標とする。 b_1 , b_2 は、円 P_1 及び P_2 が、それぞれ、 P_1 ~ P_2 間で x 軸と交わる点の座標とする。 x 軸に垂直な断面のうち、最小半径の円の半径をネック半径 r_n とする。円 P_1 と P_2 の交点 S から x 軸におろした垂直の交点を S_0 とする。 S_0 から座標 b_1 点及び b_2 点までの距離 (正值) をそれぞれ Δr_1 及び Δr_2 とする。

直角三角形 P_1QO 及び P_2QO について成り立つ三平方の定理式に

$$B \equiv \Delta r_1 + \Delta r_2 = b_1 - b_2 \quad (3)$$

を用いれば b_1 は

$$b_1 = \frac{2r_q(r_{p2} - r_{p1}) - B^2 + 2Br_{p2}}{2(-B + r_{p1} + r_{p2})} \quad (4)$$

$r_n \geq 0$ 及び $r_q \geq 0$ の条件下で r_n は

$$r_n = -r_q + \{(r_{p2} + r_q)^2 - (r_{p2} + b_2)^2\}^{1/2} \quad (5)$$

で与えられる。

直角三角形 P_1SS_0 及び P_2SS_0 について成り立つ三平方の定理式から、 $r_{p1} > \Delta r_1$ を考慮して

$$\Delta r_1 = r_{p1} - \{r_{p1}^2 - 2r_{p2}\Delta r_2 + \Delta r_2^2\}^{1/2} \quad (6)$$

が得られる。

球 P_1 について a_1 から b_1 までの体積を V_1 、球 P_2 について b_2 から a_2 までの体積を V_2 、 a_1 から a_2 までのネックの体積を V_n とすると質量保存の条件は次式で表される。

Fig. 2. Relative neck-radius r_n/r_{p2} vs. relative linear-interparticle-shrinkage $\Delta r_2/r_{p2}$. Parameter $r_{p1}/r_{p2} \geq 1$. The curves are obtained according to fundamental Eqs. (3)-(10).

$$V_1 + V_2 = V_n \quad (7)$$

円 P_1 , P_2 及び Q の方程式を用いて、 V_1 , V_2 及び V_n はそれぞれ次式で与えられる。

$$\begin{aligned} V_1 &= \pi \int_{a_1}^{b_1} \{r_{p1}^2 - (x + r_{p1} - b_1)^2\} dx \\ &= \pi (a_1 - b_1)^2 \left(r_{p1} + \frac{a_1 - b_1}{3} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \pi \int_{b_2}^{a_2} \{r_{p2}^2 - (x - r_{p2} - b_2)^2\} dx \\ &= \pi (a_2 - b_2)^2 \left(r_{p2} - \frac{a_2 - b_2}{3} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} V_n &= \pi \int_{a_1}^{a_2} \{-(r_q^2 - x^2)^{1/2} + r_q + r_n\} dx \\ &= \pi \left[\{r_q^2 + (r_q + r_n)^2\} x - \frac{x^3}{3} \right. \\ &\quad \left. - (r_q + r_n) \left\{ x(r_q^2 - x^2)^{1/2} + r_q^2 \arcsin \frac{x}{r_q} \right\} \right]_{a_1}^{a_2} \end{aligned} \quad (10)$$

ただし、(10) 式は $|y| \leq r_q + r_n$ の条件下で求められた。

結局、 r_{p1} , r_{p2} , Δr_1 , Δr_2 , r_n 及び r_q の間の関係は、ネックの形状を規定する (3), (4), (5) 及び (6) 式、体積保存の条件式 (7), (8), (9), (10) 式 (以上を基本方程式とよぶことにする) を同時に満足させる解として求まるが、これらの式を一つにまとめても簡潔な表式にはならない。したがって数値解析を行って数値曲線を求め、この曲線 (以後、数値解曲線とよぶ) を表現する簡単な近似式を求める。

$\Delta r_2/r_{p2}$ と r_n/r_{p2} の関係を表す数値解曲線を図2に示す。 $\Delta r_2/r_{p2} \leq 0.15$ かつ $r_{p1}/r_{p2} \geq 1$ であるなら r_n/r_{p2} は粒径比 r_{p1}/r_{p2} にほとんど依存しない。ここで r_{p2} は相手の球よりも大きくない球の半径としなければならない。

まず $r_{p1}/r_{p2}=1$ のとき $\Delta r_2/r_{p2} \leq 0.2$ の範囲について $\Delta r_2/r_{p2}$ と r_n/r_{p2} の関係を次式で近似できる.

$$\frac{\Delta r_2}{r_{p2}} = \frac{1}{3.29} \left(\frac{r_n}{r_{p2}} \right)^{2.14} \quad (11)$$

この近似式の曲線を図3に破線で示す. 比較のために, $r_{p1}/r_{p2}=1$ の条件下で求めた数値解曲線を実線で示した. また図2に示す数値解曲線は r_{p1}/r_{p2} にほとんど依存しないからこの近似式は $r_{p1}/r_{p2} > 1$ の場合にも適用できる.

(1) 式においてその負号を形式的に反転した式

$$\frac{\Delta r}{r_p} = \frac{1}{4} \left(\frac{r_n}{r_p} \right)^2 \quad (12)$$

を図3に一点鎖線で示した. これら三つの曲線は類似しており, (12) 式を (11) 式の簡素化式として認知することができる. そうすれば導出にかかわる不合理性が消失するだけでなく, 異径の粒間の初期焼結に適用範囲を広げることができる.

直角三角形 P_1SS_0 及び P_2SS_0 について成り立つ三平方の定理式において, $(\Delta r_2/r_{p1})^2$ 及び $(\Delta r_1/r_{p1})^2$ の項を省略すると次式が得られる.

$$\Delta r_1 = \frac{r_{p2}}{r_{p1}} \Delta r_2 \quad (13)$$

$\Delta r_2/r_{p2} \leq 0.1$ ならば (13) 式は原式に対するよい近似であることが数値解によって確かめられている.

次に r_n/r_{p2} と r_q/r_{p2} の関係を表す数値解曲線を図4に示す. この曲線は粒径比 r_{p1}/r_{p2} に強く依存する. 表面張力 γ が球粒に及ぼす自己緊縮圧 (負の表面圧) は, 球半径 r_p に反比例する. 一方, ネックの表面圧が自己

Fig. 3. Relative neck-radius r_n/r_{p2} vs. relative linear-interparticle-shrinkage $\Delta r_2/r_{p2}$.

Solid line : curve obtained according to fundamental Eqs. (3)-(10), as to $r_{p1}/r_{p2}=1$,
Broken line : curve obtained according to approximate Eq. (11),
Dashed-and-dotted line : curve obtained according to approximate Eq. (12).

拡張圧 (正の表面圧) であるためには $r_q/r_n < 1$ でなければならない. これら二つの圧力が協力して初期焼結の駆動力となる. 図4において r_q/r_n は r_{p1}/r_{p2} が増すにつれて減少する. このように大きい球に接する小さい球の焼結駆動力は大きいから, 大きい球は小さい球を併合して成長する. このときの併合は再結晶過程によるものであっても, 粒界を介しての焼結であってもよいであろう.

焼結初期は等半径の球が立方格子配列しているとき $r_n/r_p \leq 0.63$, 最密充填配列しているとき $r_n/r_p \leq 0.3$ の範囲とされている. これに反し, r_{p1}/r_{p2} の大きい異径の球の場合, r_n/r_{p2} に課せられる制限範囲は大幅に拡張される.

3. 不規則粉粒焼結体のネック半径

すりつぶした ZnO 粉を念頭において考える. 粒形は不規則で粒径は分布しており, 粒配列に整然性はない. 各微結晶粒は異方性をもち, 結晶面ごとに表面張力 γ は異なる. この場合, 前章の2球粒に関する取り扱いはい定の制約を受ける. しかし, 粉粒数が極めて大きいことに由来して統計的取り扱いの対象となりうる. この章では2粒間の局所的量と焼結体全体に関する巨視的量との間の整合性を考察する.

粒配列に関して整然性は期待できなくとも次のような秩序が考えられる. 相対的に大きい粒同士は互いに接触し成形体の巨視的形状とその寸法を規定する骨格をつくり, その隙間に相対的に小さい粒が配置される. ただし, 粒径と隙間径に分布があるから, ある局所での隙間粒が他の局所での骨格粒よりも大きいこともありうる. 上述の初期焼結の限界条件は骨格粒同士の接合に関するもの

Fig. 4. Relative concave-neck-radius r_q/r_{p2} vs. relative convex-neck-radius r_n/r_{p2} . Parameter $r_{p1}/r_{p2} \geq 1$. The curves are obtained according to fundamental Eqs. (3)-(10).

と考えられる。 r_{p1}/r_{p2} の大きい隙間粒と骨格粒との焼結は骨格粒同士の焼結に優先して進行する。この過程は、隙間粒を骨格粒が併合することによる骨格粒の成長と隙間粒の減少をもたらすであろう。この結果、小粒径域の粒径分布密度の低下が生じるであろう。

ZnO 焼結体の平均粒径は相対密度 $d \leq 0.75$ の領域においては d の増加に伴ってゆるやかに増加し、 $d \geq 0.85$ の領域で極めて急激に増加している⁵⁾。 $d \leq 0.75$ 域の粒成長は主として隙間粒の骨格粒による併合によるものであり、 $d \geq 0.85$ では骨格粒子同士の合併が顕著になるものと考えられる。この場合、初期焼結においては、たとえ粒成長があっても、骨格粒子の数の減少は無視できる。隙間粒はその近くにある骨格粒のうちのいずれかにダングリング接合し、隙間粒同士の接合は少ない。この状況は、焼結の第2期における Kaker モデルで表現されるような円筒状の開気孔の形成を準備するものと考えられる。したがって骨格粒子間の接合は、初期焼結の間、ZnO 焼結体の主要な電流通路を形成し、隙間粒の消滅は電流通路の配列を変更しない。

粒径分布の確率密度関数は粒の形状に強く依存するものと考えられる。すべての粒が真球に近ければ、その寸法要素は球半径のみである。ある半径値の出現がベルヌイ過程ならば、粒径は正規分布する。一方、球ではない外形をもつとき、粒径は外形の特徴を決めるいくつかの寸法要素の平均量として求められる。多種の寸法要素のうち、たがいに独立な要素寸法は数種に限られる。各要素寸法が正規分布するとき粒径は χ^2 -分布する。粒形が不規則であれば、通常、直交する3軸の長さを用いて r_p が求められるであろう。このとき自由度 $\nu=3$ であるから r_p の確率密度分布 $P(r_p)$ と平均粒径 $\bar{r}_p$ はそれぞれ次式で与えられる⁶⁾。

$$P(r_p) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{r_p^2}{c_p^3} \exp\left(-\frac{r_p^2}{2c_p^2}\right) \quad (14)$$

$$\bar{r}_p = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} 2c_p \quad (15)$$

ここで長さのディメンションをもつ定数 c_p は $\bar{r}_p$ の観測値によって容易に決定できる。 $\bar{r}_p$ が与えられれば r_p の分布が決定される。 $\bar{r}_p$ は粒径を代表する。

粒径に分布のある焼結体において、任意の相接する2粒の組のそれぞれに(13)式が厳格に成り立つならば、2粒間の収縮率 $(\Delta r_1 + \Delta r_2)/(r_{p1} + r_{p2})$ は各組ごとに同一ではないから、粒間に圧縮応力、引張応力あるいは曲げ応力が局所的に分散して生じる。更に、粒形は不規則であり粒径は粒の接合部付近の曲率半径を意味し、表面張力 γ は結晶面によって異なる。これらの量も無秩序に分布しており、(13)式が厳格に成り立つ余地はない。一方、これらの局所的応力が小さくかつ無秩序に分布していれば、巨視的な割れの発生は抑止され、等方収縮が

実現する。このとき、ネックにおける正の表面圧は焼結の主要な駆動力として、これらの局所的応力の影響下で、作用する。

巨視的な等方収縮をもたらす2粒間線収縮 Δr の代表値を平均値 $\bar{\Delta r}$ とすれば、 $\bar{\Delta r}=0$ のときの相対密度 d_0 に関し

$$\frac{\bar{\Delta r}}{\bar{r}_p} = 1 - \left(\frac{d_0}{d}\right)^{1/3} \quad (16)$$

の関係式が成り立たねばならない。この式は局所的量 $\Delta r/\bar{r}_p$ と巨視的量 d_0/d とを結びつけるものである。この関係は $\bar{r}_p$ に等しい等半径球の集合体において相接する任意の2球の中心距離が $2\bar{\Delta r}$ だけ接近し、ネック半径 r_n は一律に平均値 $\bar{r}_n$ となる単純なモデルに等価である。この等価モデルに対しては、 $\bar{\Delta r}/\bar{r}_p$ 及び $\bar{r}_n/\bar{r}_p$ について(11)式と同様の関係

$$\frac{\bar{\Delta r}}{\bar{r}_p} = \frac{1}{3.29} \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_p}\right)^{2.14} \quad (17)$$

が成り立つ。

$\bar{r}_n$ は $\bar{r}_p$ と $\bar{\Delta r}$ の関数であり、 $\bar{\Delta r}$ は巨視的収縮に依存して与えられる量である。 $\bar{\Delta r}$ は $\bar{r}_p$ とは独立の寸法要素であるから、粒径の自由度が3であるとき、ネック半径の自由度は4である。 r_n 分布の確率密度関数 $P(r_n)$ 及び平均ネック半径 $\bar{r}_n$ は次式で与えられる⁶⁾。

$$P(r_n) = \frac{r_n^3}{2c_n^4} \exp\left(-\frac{r_n^2}{2c_n^2}\right) \quad (18)$$

$$\bar{r}_n = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} c_n \quad (19)$$

ここで $\bar{r}_n$ が与えられるならば、定数 c_n を通じて $P(r_n)$ が決定される。したがって、分布するネック半径を $\bar{r}_n$ が代表することができる。(17)式を(16)式に用いて $\bar{\Delta r}$ を消去すれば、局所的量の代表値 $\bar{r}_p$ 及び $\bar{r}_n$ は巨視的量である相対密度と関係づけられる。

いま、2等径球間の値 Δr 、 r_p 及び r_n を不規則形状の粒の焼結体におけるそれぞれの値の平均値であるとしたうえで、(12)式を(17)式の代わりに用いることが可能である。かくして、(12)式と(16)式に平均粒径と相対密度のそれぞれの実測値を用いてネック半径の平均値を求める浜野らの方法^{2),5)}は合理的に裏付けをもつことになる。

(14)式及び(18)式の確率密度分布を、それぞれ $r_p/\bar{r}_p$ 及び $r_n/\bar{r}_n$ について描いた結果を図5に示す。これらの曲線は非対称であって、最大密度径は平均径よりも小さく、小径側よりも大径側の尾が長い。ただし、自由度4の $P(r_n)$ 曲線は自由度3の $P(r_p)$ 曲線よりも対称性が高い。 $P(r_p)$ 曲線は粒径に対する個数基準の頻度分布の標準的な曲線の特徴⁷⁾を呈している。

ZnO の初期焼結体を通れる電流はネックを通らねばならない。一方、ネックの電気比抵抗はネック半径に著

Fig. 5. Probability density $P(r_p)$ as a function of grain size in unit of the average grain size $r_p / \bar{r}_p$ and probability density $P(r_n)$ as a function of neck radius in unit of the average neck radius $r_n / \bar{r}_n$.

しく依存する^{2), 5), 8)}. ここで与えられた (18) 式及び (19) 式は、焼結体の嵩比抵抗の平均ネック半径依存を算出するために必要である。

しかしながら、骨格粒が隙間粒を併合する粒成長が進行するとき、上記の非対称性は強められる。特に図示の曲線における微小粒径の分布密度が焼結の進行に従って低下するものと考えられる。

4. 粒成長を伴う焼結体のネック半径の相対密度依存

(16) 式は $\Delta r = 0$ のとき $d = d_0$ と仮定しているが、この式は $\bar{r}_p$ が焼結の進行に伴って初期値を保つかどうかを不問に付している。浜野らは初期焼結の段階においてもゆるやかな粒成長のあることを観測している⁵⁾。

一方、常圧焼結の場合においても成形時に加圧されることが多い。浜野らの ZnO 試料は 1000 kgf/cm² の静水圧で成形されている^{2), 5)}。また、無加圧でも粉粒の集合体においてネックが形成される。Ashby はこれを第 0 ステージと呼んでいる¹⁾。相対密度は、少なくとも成形体について測定される。厳密に言えば、 $\Delta r = 0$ 及び $r_n = 0$ (点接触) の状態に対応した相対密度は得られない。相対密度の初期値 d_i とそれに対応する平均粒径 r_{pi} 、平均粒間線収縮 $2\Delta r_i$ および平均ネック半径 r_{ni} が焼結の進行に伴って、それぞれ d 、 r_p 、 $2\Delta r$ 及び r_n になるものとする。ここで平均値符号は省略する。このとき相対線収縮は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta r}{r_p} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta r_i}{r_{pi}}\right) \left(\frac{d_i}{d}\right)^{1/3}$$

この式の $\Delta r / r_p$ 及び $\Delta r_i / r_{pi}$ に (17) 式の関係を用いれば、 r_n は

$$r_n = 1.745 \left[1 - \left\{ 1 - \frac{1}{3.29} \left(\frac{r_{ni}}{r_{pi}} \right)^{2.14} \right\} \left(\frac{d_i}{d} \right)^{1/3} \right]^{1/2.14} r_p \quad (20)$$

で与えられる。 d_i に対応して $r_{ni} \approx 0$ と見なせる成形体が用いられるならば r_n は r_{pi} に依存しない簡単な式で与えられる。

5. 総括

ZnO 結晶粒のような非等方性物質の不規則形状粒からなる粉体の初期焼結が巨視的に等方収縮をもたらす場合について、局所的な構造変化すなわち粒間収縮、ネック成長及び粒成長を解析した。

粒径は自由度 3 の χ^2 -分布し、平均粒径 $\bar{r}_p$ はその分布を代表する。粒間収縮の平均値 $\bar{\Delta r}$ は巨視的等方収縮に対応する。ネック半径は粒径と粒間収縮に依存するから、その分布は自由度 4 の χ^2 -分布に従う。平均ネック半径 $\bar{r}_n$ はその分布を代表する。その結果、不規則形状粒の集合体の取り扱い $\bar{r}_p$ の等方性、等半径球の焼結の扱いに還元される。

粒とその配列の不規則性のために、局所的応力の無秩序分布が生じる。この応力の影響下で表面張力に駆動されて粒間接合が生じるから、二つの代表球の間をなめらかに接続するネック形状を考えることができる。計算の結果、粒半径、ネック半径及び粒間収縮を関係づける簡単な近似式が導かれる。浜野らが実際に用いた式²⁾は、この式によく似ており、その有効性に対する理論的裏付けが与えられる。

焼結の進行に伴って、隙間粒は骨格粒に併合されるか、少なくともダングリング接合する。その結果、粒成長が生じ上記の χ^2 -分布の小径側の確率密度の低下をもたらす。しかし、焼結体の巨視的形状と電流通路は骨格粒によって与えられると考えられる。したがって、焼結の進行によってもたらされる嵩比抵抗の変化は、ネック半径と粒径の成長及び嵩体積の収縮のみによるとする浜野らの取り扱い^{2), 5)} が妥当と認められる。

文 献

- 1) M.F. Ashby, *Acta Metallurgica*, **22**, 275-89 (1974).
- 2) 李 成元, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, **93**, 230-36 (1985).
- 3) 橋本謙一, 浜野健也, “セラミックスの基礎”, 共立出版 (1975) pp. 230-31.
- 4) 西谷邦雄, 長谷川保和, 東方正章, 窯協, **91**, 483-87 (1983).
- 5) 李 成元, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, **94**, 419-24 (1986).
- 6) J.S. Bendat, A.G. Piersol (徳丸英勝, 添田 喬, 紫田 碧, 中溝高好, 秋月影雄, 山川新二 共訳), “ランダムデータの統計的処理”, 培風館 (1972) pp. 97-103, Chap. 4.
- 7) 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八郎 編, “粉体 理論と応用”, 丸善 (1979) pp. 443-54.
- 8) 光藤裕之, セラミックス, **15**, 339-45 (1980).