ポリカルボシラン繊維の熱酸化不融化の速度論

下尾聡夫・杉本雅樹*・岡村清人

大阪府立大学工学部金属工学科, 591 堺市百舌鳥梅町 4 丁 804

*大阪府立大学大学院生, 591 堺市百舌鳥梅町 4 丁 804

Kinetics of Curing of Polycarbosilane Fiber by Oxidation Treatment

Toshio SHIMOO, Masaki SUGIMOTO* and Kiyohito OKAMURA

Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi 591

*Graduate Student, University of Osaka Prefecture, 4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi 591

[Received December 25, 1990; Accepted February 20, 1991]

The mechanism of curing of polycarbosilane (PCS) fiber has been investigated. Polycarbosilane has been melt-spun to fibers in the diameter range of 21–113 μm . The rate of curing of PCS fiber was measured with a thermo-balance in Ar-O₂ gas mixtures with 5–100 kPa O₂ at temperatures from 413 K to 463 K. The rate of curing increased with increasing curing temperature and p_{O_2} , and with decreasing fiber diameter. The fiber melted to agglomerate in a mass, depending on the curing temperature, p_{O_2} in Ar-O₂ gas mixtures and the size of fibers. A cured layer, through which oxygen molecules can advance and reach the reaction interface, was formed around the fiber. The reaction interface receded towards the center of the fiber as the curing progressed. In the early stage of curing, the kinetics followed the contracting-disc formula: $1 - (1 - X)^{1/2} = kt$. The apparent activation energy was 87.7 kJ/mol. The rate constant k was proportional to p_{O_2} and was inversely proportional to the diameter of the fiber. It is considered that the curing of PCS fiber is controlled by the interfacial reaction. In the late stage of the reaction, curing is controlled by the diffusion of oxygen through the reaction layer.

Key-words: Polycarbosilane fiber, Oxidation treatment, Curing kinetics, Thermogravimetry, Reaction mechanism, Rate-determining step

1. 緒 言

炭化ケイ素系繊維の最大の弱点は1573 K以上の温度で熱分解が起こり、繊維の機械的強度が急激に低下することである^{1),2)}。最近注目されているセラミックス複合材料の強化材としての使用の場合でも、この熱分解は克服すべき課題である。著者らは各種炭化ケイ素系繊維の熱分解の反応機構の解明を行っている^{3)~6)}。熱分解は非晶質繊維がSiOとCOを発生しながら β -SiCへと結晶化する反応であることを明らかにした。また分解速度は繊維中酸素濃度と密接に関係することを示した⁶⁾。

市販の炭化ケイ素系繊維は、①有機ケイ素ポリマーの溶融紡糸、②繊維の熱酸化不融化、及び③焼成の工程を経て製造される⁷⁾。②は溶融紡糸した繊維を融着させずに焼成し、無機化して炭化ケイ素系繊維を得るための重要な工程

である。不融化は酸素による架橋反応であるから、繊維中に必然的に酸素が導入される⁸⁾。最終製品の炭化ケイ素系繊維の熱分解を抑制するためには、不融化処理の際に導入される繊維中酸素濃度を適正な水準に制御することが不可欠である。そのためには熱酸化不融化の速度及び反応機構を明らかにする必要がある。

不融化の際に進行する反応あるいは不融化処理後の繊維のキャラクタリゼーションを対象とした研究はかなり行われている^{7)~13)}。しかし、不融化過程の速度論的な検討はほとんどなされていず、わずかに市川ら¹²⁾によるポリカルボシラン粉末の酸化反応に関する研究があるにすぎないのが現状である。本研究ではポリカルボシランを溶融紡糸して得た繊維を用いて、等温下での熱酸化不融化の速度を熱天秤によって測定した。不融化温度、雰囲気酸素分圧及び繊維径の影響について詳細に調べ、熱酸化不融化の反応機構及び律速段階の解明を行った。

2. 実験方法

供試材のポリカルボシラン繊維（以下ではPCS繊維と称す）は信越化学製のポリカルボシランをAr雰囲気下、573 K~603 Kの温度域で溶融紡糸を行って得たものである。紡糸速度を変化させることによって、直径21~113 μm の繊維を作製した。

PCS繊維の熱酸化不融化機構を解明するために下記の2種類の実験を行った。

2.1 等温加熱によるPCS繊維の酸化速度の測定

1 gの繊維を装入した炭素るつぼを自動天秤（秤量：100 g，感量：0.1 mg）に接続後、所定の温度に調整したカンタル炉の均熱帯に吊した。以後、PCS繊維の熱酸化不融化に伴う質量増加量を連続測定した。炉雰囲気は全圧100 kPaのAr-O₂混合ガスであり、 p_{O_2} =5~100 kPaと変化させた。ガスは $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で炉底から導入した。なお、ガスが炭素るつぼ内を十分に流通するように、るつぼの底面及び側面に多数の穴を設けた。なお、本実験温度域では炭素るつぼの酸化減量は認められなかった。

2.2 連続加熱によるPCS繊維の酸化量の測定

純酸素雰囲気中で40 K/hの加熱速度で昇温して、直径

113 μm の PCS 繊維の熱酸化不融化処理を行った。423 K~483 K の各不融化温度に1.8 ks 保持して冷却した。不融化処理前後の繊維の質量を秤量することによって、繊維の酸化量を求めた。

443 K 及び483 K での不融化処理によって得られた酸化状態が異なる2種類の PCS 繊維を用いて、繊維の酸化層の成長状況を観察した。

まず繊維を Ar 雰囲気中で1473 K まで加熱して焼成処理を行った。その後 Ar 雰囲気中で1973 K まで加熱して、繊維を熱分解させた。この繊維の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。すなわち繊維に含まれる酸素量によって熱分解の進行に基づく β -SiC 結晶粒の成長状態が異なること⁶⁾を利用した。

3. 結 果

3.1 温度の影響

413 K~463 K の各温度における熱酸化不融化による PCS 繊維の質量増加曲線を図1に示す。ここに ΔW は熱天秤で測定した質量増加量であり、 W_0 は繊維の初期質量である。実験に供した PCS 繊維の繊維径は113 μm である。また雰囲気は $p_{\text{O}_2}=20$ kPa, $p_{\text{Ar}}=80$ kPa (100 kPa $\equiv$ 1 atm) である。熱酸化処理によって質量増加が生じるのは PCS 繊維中に酸素が導入されるためである。PCS 繊維の不融化速度は質量増加速度で評価できる。反応開始直後では不融化速度に対する温度の影響が認められない。試料が所定の実験温度に昇温して熱酸化が定常的に進行するようになると、不融化速度に温度の影響が現れる。当然ながら高温であるほど、不融化速度が大きくなる。463 K の曲線の2 ks 以後において、不融化速度の急増が頻繁に認められる。これは後述するように繊維温度が暴走して、酸化が加速されるためである。最終的には PCS が熔融して、繊維が融着していた。463 K 以上の温度では繊維の融着及び燃焼によって不融化速度が測定できなかった。

3.2 酸素分圧及び繊維径の影響

423 K において雰囲気中の酸素分圧を $p_{\text{O}_2}=5\sim 100$ kPa と

変化させて、PCS 繊維の不融化挙動を調べた。繊維径が $d=113$ μm 及び65 μm の場合についての結果をそれぞれ図2及び図3に示す。いずれの場合にも p_{O_2} の増加とともに不融化が促進されている。なお $d=65$ μm と細い繊維では $p_{\text{O}_2}>20$ kPa で融着・燃焼が起こり、不融化速度が測定できなかった。ちなみに図3に示した $p_{\text{O}_2}=30$ kPa の場合には、約1 ks で急激な質量増加が生じている。後に検討するように、不融化によって発生する熱が繊維中に蓄積されて、不融化温度が暴走するためである。

図2と図3との比較から明かなように、同じ p_{O_2} では、細い繊維の不融化速度が大きい。

3.3 連続加熱方式による PCS 繊維の熱酸化

これまで等温加熱による PCS 繊維の不融化速度を測定してきた。しかし工業的には PCS 繊維の不融化処理は室温から不融化温度まで連続加熱することによって行われている。そこで実験方法の2.2節に記した実験を行って、繊維の質量増加率と不融化温度の関係を求めた。その結果を図4に示す。なお繊維の質量増加率 $100 \cdot \Delta W / W_0$ の値は繊維中の酸素濃度 (mass%O) 増加量にほぼ一致する¹²⁾。463 K までは不融化温度が高くなるにつれて、質量増加率が緩やかに大きくなっている。463 K と 473 K との間で、

Fig. 4. Mass gain with curing of PCS fiber ($d/\mu\text{m}=113$) heated continuously at 40 K/h and hold at various curing temperature for 1.8 ks in a pure oxygen atmosphere.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Mass gain with curing of PCS fibers ($d/\mu\text{m}=113$) heated isothermally at various temperatures in 80%Ar-20%O₂ gas mixture.
Fig. 2. Effect of p_{O_2} in Ar-O₂ gas mixture on mass gain with curing of PCS fiber ($d/\mu\text{m}=113$) heated isothermally at 423 K.
Fig. 3. Effect of p_{O_2} in Ar-O₂ gas mixture on mass gain with curing of PCS fiber ($d/\mu\text{m}=65$) heated isothermally at 423 K.

質量増加率は約3倍へと急増している。不融化温度の暴走が起り始めていると推定される。しかし等温加熱の場合のように繊維は融着していない。

3.4 PCS 繊維に形成される酸化層の観察

図4から明らかなように、443 K 及び483 K で不融化処理を行った繊維の質量増加率（酸素濃度に相当する）はそれぞれ4.5%及び28.9%と著しく異なる。これら繊維を1473 K で焼成した後、更に1973 K の高温へ加熱した。高温では酸素を含む非晶質の炭化ケイ素繊維は熱分解するが、これはSiOとCOを発生して β -SiCへと結晶化する過程である^{3)~6)}。

(1)

高酸素濃度の繊維は分解が速やかであり、SiC結晶粒の成長速度も大きい⁶⁾。一方、酸素を含んでいないPCSを高温で焼成すると、(2)式の反応が起こる¹⁴⁾。

このように酸素の有無によって反応機構が相違するため、焼成処理後の繊維中SiCの粒成長の度合いが異なる。したがって繊維断面の結晶粒の成長状況を観察することによって、繊維中への酸素の浸透状況が把握できる。

繊維断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図5に示す。443 K 不融化処理では、繊維表面(A)及び表面近くの薄い層のみ(B)で結晶粒が成長・粗大化しているにすぎない。中心部(C)の結晶粒は小さく、 β -SiC結晶粒同士の食

Fig. 5. SEM photographs of PCS fibers decomposed at 1973 K after curing at 443 K and 483 K in an oxygen atmosphere and heating at 1473 K in an argon atmosphere.

Curing temperature=443 K, $100 \cdot \Delta W/W_0=4.5$: (A) surface, (B) cross section and (C) center of fiber.

Curing temperature=483 K, $100 \cdot \Delta W/W_0=28.9$: (D) surface, (E) cross section and (F) center of fiber.

Fig. 6. Schematic representation of curing of PCS fiber.

い合いによる粗大化現象がほとんど起こっていない。これは繊維の表面近くの層で(1)式の反応が、また内部で(2)式の反応が進行するためと推定される。一方483 K 不融化処理の高酸素濃度繊維では、断面全体において熱分解による結晶粒の粗大化が認められる(D), (E), (F)。これは繊維表面及び内部の全域において、(1)式の熱分解反応が進行したことを示唆する。なお繊維表面の粒子が443 K 不融化処理の場合より細かいことは注目される。この理由については判然としない。これらの繊維を粉末にしてX線回折を行った。483 K 不融化処理の方が β -SiCの回折パターンがシャープであり、SEM観察と対応することがわかった。以上の結果より、反応界面が繊維断面の外径と相似を保ちながら不融化が進行する(図6)と考えられる。

4. 考 察

4.1 速度解析

熱分解後の繊維の断面のSEM観察結果から、PCS繊維の熱酸化不融化の進行状況は模式的に図6に示される。すなわち不融化は次の過程を経て進行すると考えられる。

- ① 繊維周囲のガス境界膜を通しての酸素の表面への移動,
- ② 繊維表面から反応層を通過しての未反応芯表面への酸素の移動,
- ③ 反応界面における化学反応。

図6に示すような円筒状の繊維への適用を検討する。以下に各過程が律速段階の場合について考察する。

- (1) ガス境界膜内拡散律速の場合

繊維の不融化速度 $n/\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ は(3)式で与えられる。

$$n = 2\pi r_0 l k_g (p_{O_2} - p_{O_2'}) / RT \quad (3)$$

ここに、 r_0 及び l : PCS 繊維の半径及び長さ

k_g : 物質移動係数

p_{O_2} 及び $p_{O_2'}$: ガス本体中及び繊維表面での酸素分圧

R : 気体定数

p_{O_2} と比較して $p_{O_2'}$ は小さいので無視し、また(4)式の関係を用いて変形すると、(5)及び(6)式が得られる。

$$\begin{aligned} n &= d\{(\pi r_0^2 l - \pi r_i^2 l) d_0\} / dt \\ &= -2\pi r_i l d_0 (dr_i / dt) \end{aligned} \quad (4)$$

$$X = k't \quad (5)$$

$$k' = 2k_g p_{O_2} / RT r_0 d_0 \quad (6)$$

ここに、 r_i は繊維中未反応芯の半径である。 d_0 は酸化不融化した繊維中の酸素濃度 (mol/m^3) である。また X は反応率であり、(7)式で定義される。

$$X = 1 - (r_i/r_0)^2 \quad (7)$$

(5)及び(6)式によると、雰囲気中の p_{O_2} が大きいほど、また繊維径 r_0 が小さいほど不融化が促進されることがわかる。これは図1及び図3に示した本実験結果とほぼ対応している。しかし不融化によるPCS繊維の質量増加の経時変化が曲線となることは(5)式の直線則を満足していない。反応初期において、(5)式の直線則を近似適用して速度を求めた。なお速度は $d(\Delta W/W_0)/dt$ で評価した。図7は $d(\Delta W/W_0)/dt$ のアレニウス・プロットを示す。見掛けの活性化エネルギーとして 94.2 kJ/mol が得られた。同図中に粉末のポリカルボシランを空气中で酸化した市川等の結果¹²⁾も併示した。実験条件が相違するので単純に比較できないとは言え、見掛けの活性化エネルギーが 85.4 kJ/mol であり、本実験値とほぼ等しいことは興味ある結果である。これは反応の機構及び律速過程が同じであることを示唆する。

ところで境界膜説によると、物質移動係数 k_g は(8)式で示される。

$$k_g = D/\delta \quad (8)$$

ここに、 D : 気体中酸素の拡散係数

δ : ガス境界膜の厚さ

一般に気体の拡散係数は $T^{1.5}$ あるいは $T^{1.8}$ に比例する¹⁵⁾。この温度依存性と(6)及び(8)式の関係から $413 \text{ K} \sim 463 \text{ K}$ での活性化エネルギーを見積もると、 $1.8 \sim 2.9 \text{ kJ/mol}$ となる。この値と比較して上記の本実験値は著しく大きい。以上の検討より、①の過程が律速段階ではないと結論できる。

(2) 反応層における拡散律速

PCS繊維のような円筒形試料の側面から内部へ拡散する場合、この過程を律速段階とすると、(9)式の界面減少型拡散律速速度式が成立する¹⁶⁾。

$$(1-X) \ln(1-X) + X = k't \quad (9)$$

Fig. 7. Temperature dependence of initial rate of curing, $d(\Delta W/W_0)/dt$.

ここに、 k' は速度定数である。

(10)式によって、PCS繊維の質量増加量 ΔW から X を計算できる。

$$X = \Delta W / \Delta W^f \quad (10)$$

ΔW^f は不融化終了時(質量増加がなくなった時点)における質量増加量である。

ΔW^f を求めるために、 423 K , $p_{O_2} = 20 \text{ kPa}$ において長時間の不融化実験を行った。 $\Delta W/W_0$ の経時変化を図8に示す。これより X の経時変化を求め、(9)式の速度式を適用した結果を図8に併記する。本実験で対象とする反応前期($t \leq 6 \text{ ks}$, $X \leq 0.55$)では、直線関係が成立しないことより、②の過程が不融化反応の律速過程ではない。しかし反応後期になると、 $0.55 \leq X \leq 0.70$ の間で良好な直線性が得られる。これは不融化された反応層が厚くなり拡散距離が長くなるので、酸素の拡散が困難となるためと考えられる。

(3) 界面反応律速

界面化学反応として一次反応を仮定し、また逆反応が無視できることを考慮すると、その速度 $n/\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ は(11)式で表される。

$$n = 2 \pi r_i k_r p_{O_2} / RT \quad (11)$$

ここに、 k_r は反応速度定数である。

(4)及び(7)式と組み合わせて変形することによって、(11)式から次式が得られる。

$$1 - (1-X)^{1/2} = k''t \quad (12)$$

$$k'' = k_r p_{O_2} / r_0 d_0 RT \quad (13)$$

(12)式の速度式の適用結果を図8に併示した。反応前期では、良好な直線関係が成立する。反応の後半($X \leq 0.55$)になると、プロットは下方へ湾曲する。この領域では、上記のごとく(9)式の拡散律速式が成立する。反応の前・後期でPCS繊維の不融化の律速段階が変化すると推定される。すなわち不融化層が薄い反応前期では、この層を通しての酸素の拡散が容易で界面反応速度<拡散速度である。反応後期で不融化層が厚くなると、界面反応速度>拡散速度となる。本実験時間内では、PCS繊維の熱酸化不融化は主に界面反応律速域にある。そこで(12)式の界面反応律速式を用いて、実験結果についての検討を

Fig. 8. Mass gain with curing of PCS fibre ($d/\mu\text{m} = 113$), $1 - (1-X)^{1/2}$ vs. time and $(1-X) \ln(1-X) + X$ vs. time plots in 80%Ar-20% O_2 gas mixture at 453 K .

以下に行う。

ここで問題となるのは X を求める際に必要となる ΔW^f の評価である。(12)式を満足するように、試行錯誤法によって ΔW^f の値を決定した。453 K の ΔW^f の推定値は図8で求めた測定値とほぼ一致した。また、このようにして本実験結果を処理しても、以下に示すように矛盾する結果は得られなかった。

図1の結果に対して(12)式を適用したのが図9である。反応初期を除いて良好な直線関係が成立する。直線の勾配より速度定数 k'' が求まる。(13)式を変形して、(14)式を得る。

$$k = k'' T = k_t p_{O_2} / r_0 d_0 R \quad (14)$$

k の値を用いて、温度依存性を検討した。図10は k のアレニウス・プロットを示す。プロットは直線関係を良く満足している。これより見掛けの活性化エネルギーとして 87.7 kJ/mol が得られた。この値は有機物が関与する反応の活性化エネルギーとして妥当な大きさである¹⁷⁾。

図11は速度定数 k'' と雰囲気酸素分圧 p_{O_2} との関係を示す。 $k'' \leq 0.06$ では、 k'' と p_{O_2} の間に比例関係が成立している。最小自乗法によって次の関係式が得られた。

$$d/\mu\text{m}=65 \quad k''/\text{ks}^{-1}=27.7 \times p_{O_2}/\text{MPa} \quad (15)$$

$$d/\mu\text{m}=113 \quad k''/\text{ks}^{-1}=15.6 \times p_{O_2}/\text{MPa} \quad (16)$$

これは(13)式の関係と良く対応する。 p_{O_2} を大きくしても、 k'' は0.06以上にならない。これは p_{O_2} の増大によって酸化

Fig. 9. Application of rate Equation (12) to data shown in Fig. 1.

Fig. 10. Arrhenius plots of rate constant k .

Fig. 11. Relation between rate constant k'' and p_{O_2} .

が促進されると温度の暴走が起こり、繊維の融着あるいは燃焼が進行するためである。とくに $d=65 \mu\text{m}$ と繊維径が細い場合には、 p_{O_2} が 20 kPa を越えると繊維が燃焼して酸化速度が測定できなかった。また(15)と(16)式の比較より明らかなように、同じ p_{O_2} では k'' の値は細い繊維の方が大きくなっている。この結果も(13)式関係を良く満足している。

4.2 PCS 繊維の融着及び燃焼

前述のごとく、熱酸化不融化の処理条件によっては PCS 繊維の融着あるいは燃焼が起こる。これは不融化速度が大きい条件（高い不融化温度、高い酸素分圧及び細い繊維径）が該当する。20 μm の細い繊維では、453 K、 $p_{O_2} \geq 50 \text{ kPa}$ において繊維が完全に燃焼・消滅した。また 65 μm の繊維でも、423 K、 $p_{O_2}=20 \text{ kPa}$ においてほとんどの場合に繊維が融着して塊状化した。一方 100 μm の太い繊維では、463 K、 $p_{O_2}=20 \text{ kPa}$ 及び 423 K、 $p_{O_2}=100 \text{ kPa}$ においても繊維の融着が起こっていない。

炭化ケイ素系繊維を製造する場合、PCS 繊維の熱酸化不融化処理工程における融着及び燃焼は重要な問題である。上記のごとく、適正な不融化処理を行うためには温度、雰囲気 p_{O_2} 及び繊維径に制限があることがわかる。本実験では所定温度の不融化処理炉中にいきなり繊維を装入し、熱酸化不融化処理を行った。実際の不融化工程は緩やかに連続加熱されるので、融着・燃焼が起こる条件がかなり緩和されると考えられる。

PCS の融点は 506 K である。本実験温度は融点以下であるにもかかわらず、PCS 繊維の融着・燃焼が生じている。これは下記のごとく、繊維からの揮散成分の酸化燃焼によって繊維温度が PCS の融点以上になるためと推定される。

約 373 K から PCS 繊維の不融化反応が進行する⁷⁾。すなわち(17)及び(18)式の架橋反応によって、繊維中に Si-O-Si 結合が形成される⁷⁾。

この反応は発熱反応である¹³⁾。また不融化の際に水素も生成する¹³⁾ので、場合によっては水素の酸化による発熱も起こる。繊維からの熱の除去が不十分な場合には、繊維

の温度が上昇する。その結果、PCS が溶融して繊維同士が融着する。

ところで極端な場合には、繊維が酸化燃焼して消滅する場合があった。これは揮発成分の燃焼によって、温度が暴走するためと考えられる。繊維温度が823 K を越えると、PCS 繊維から CH_4 が発生するようになる¹³⁾。 H_2 の酸化のみならず CH_4 の燃焼も進行し、更に繊維温度が高くなり、遂には固体成分が燃焼するようになる。なお、るつぽに装入する PCS 繊維の量が多い場合には、熱の放散が不十分になり、温度の暴走を招きやすかった。

5. 結 論

実験室的に溶融紡糸して得た PCS 繊維の熱酸化不融化速度を熱天秤で測定するとともに、繊維中への酸素の浸透状況についても観察した。不融化速度に及ぼす温度、酸素分圧及び繊維径の影響について調べ、反応機構について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 高温であるほど不融化速度が大きくなるが、463 K 以上になると繊維の融着が起こる。

(2) 雰囲気中の p_{O_2} が高くなると、不融化速度が大きくなる。 p_{O_2} が限界値を越えると、繊維の融着が起こる。この限界値は繊維径が細くなると小さくなる。

(3) 繊維径が細くなると、不融化が促進される。更に細くなると、繊維の融着あるいは燃焼が起こる。

(4) 繊維中への酸素の浸透は表面から中心へ向かって同心円状に進行する。

(5) 本実験の時間内では不融化速度は2次元界面反応律速式によって処理できた。見掛けの活性化エネルギーとして87.7 kJ/mol が得られた。速度定数 k'' は p_{O_2} に比例し、

また繊維径にはほぼ逆比例した。

(6) PCS 繊維の不融化は既反応層を拡散してきた酸素が未反応の PCS を酸化する界面反応速度によって支配されていると推定した。反応が更に進行して不融化層が厚くなると、この層を通しての酸素の拡散過程へと律速段階が変化すると考えられる。

文 献

- 1) Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **22**, 443-48 (1987).
- 2) D. J. Pysher, K. C. Goretta, R. S. Hodder, Jr. and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 284-88 (1989).
- 3) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, **54**, 802-08 (1990).
- 4) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **98**, 1324-29 (1990).
- 5) 下尾聰夫, 筧 芳治, 杉本雅樹, 岡村清人, 日本金属学会誌, **55**, 294-303 (1991).
- 6) 下尾聰夫, 筧 芳治, 杉本雅樹, 岡村清人, セラミックス論文誌, **99**, 401-06 (1991).
- 7) S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 893-98 (1983).
- 8) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Imura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569-76 (1978).
- 9) Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633-48 (1983).
- 10) Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **21**, 321-28 (1986).
- 11) 長谷川良雄, 岡村清人, 日化, 564-71 (1985).
- 12) 市川 宏, 寺西春夫, 石川敏功, 日化, 696-704 (1987).
- 13) Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1177-90 (1989).
- 14) 下尾聰夫, 杉本雅樹, 岡村清人, 粉体と粉末冶金, **37**, 1132-37 (1990).
- 15) J. Szekely, "Rate Phenomena in Process Metallurgy", Wiley-Interscience, New York (1971) p. 369.
- 16) 橋本栄久, 化学総説, No. 9, 215 (1975).
- 17) 日本化学会編, "化学便覧基礎編Ⅱ", 丸善 (1975) pp. 1007-115.