研究ノート

放電プラズマ焼結 (SPS) 法により作製したアルミナ焼結体中の気孔の形態とアルミナの還元挙動

川原 正和^{1*}, 安野 拓也², 貝山 由樹³, 井藤 幹夫⁴, 巻野 勇喜雄⁵, 向後 保雄⁶¹ 川原 SPS 技術事務所, 〒238-0024 横須賀市大矢部 2-4-25.² 警察庁科学警察研究所, 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6 丁目 3-1.³ いわき明星大学大学院, 〒970-8551 いわき市中央台飯野 5-5-1.⁴ 大阪大学大学院工学研究科附属アトミックデザイン研究センター, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.⁵ フォーラムマッキー, 〒612-8245 京都市西京区大原御陵 1-36 桂イノベーションパーク京都大学桂ベンチャープラザ北棟 S04.⁶ 東京理科大学基礎工学部, 〒125-8585 葛飾区新宿 6-3-1.

Pore Morphology and Reduction Behavior in Alumina Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS)

Masakazu KAWAHARA^{1*}, Takuya YASUNO², Yuki KAIYAMA³, Mikio ITO⁴, Yukio MAKINO⁵ and Yasuo KOGO⁶¹ Kawahara SPS Technical Office, 2-4-25 Yabe, Yokosuka 238-0024, Japan.² National Research Institute of Police Science, 6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa 277-0882, Japan.³ Graduate Student, Iwaki Meisei University, 5-5-1 Iino, Chuoh-dai, Iwaki 970-8551 Japan.⁴ Center for Atomic and Molecular Technologies, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.⁵ Forum MACKIY, North Bldg., S04, Kyoto Univ. Katsura Venture Plaza, Katsura Innovation Park, 1-36 Goryou Ohara, Nishikyoku-ku, Kyoto 612-8245, Japan.⁶ Faculty of Industrial Science & Technology, Tokyo University of Science, 6-3-1 Niihuku, Katsushika-ku, Tokyo 125-8585 Japan.

Received January 10, 2016; Revised February 23, 2016; Accepted March 3, 2016

ABSTRACT

Alumina ceramics were fabricated by spark plasma sintering (SPS) at a temperature range between 1473 K and 1773 K from an ultrafine alumina powder of 120 nm in diameter. Microstructural observation and EDS analyses were carried out for the alumina sintered. When the alumina powder sintered at a temperature range between 1473 K and 1673 K, the grain size of the peripheral parts in the alumina was larger than that of the central part in the alumina. The pore morphology in the peripheral parts of alumina was different from those in the central parts of alumina. The densification behavior of alumina powder during SPS changed according to the position in the alumina powder compact. From above results, the existence of temperature distribution in alumina powder compact during SPS consolidation was suggested. Chemical compositions in the vicinity of the pores on the triple grain boundary in the alumina sintered were different from the stoichiometric composition of alumina, indicating the possibility of reduction of alumina powder during SPS consolidation.

KEY WORDS

spark plasma sintering, grain growth, pore, alumina, reduction

1 緒 言

放電プラズマ焼結 (SPS) 法は, 成形が不要なことや昇温速度制御の容易さなどから, 粉体の焼結体のみならず表面処理, 合成, 接合体の成形など幅広い材料加工に適用されており^{1,2)}, 切削工具^{3,4)}, 電子部品^{5,6)}, バイオ^{7,8)}, エネルギー関連^{9,10)}の材料創製など, 様々な分野に応用されており, 今後さらなる展開が期待されている。また, プロセス解析を含む

基礎的な研究も数多く試みられている。しかしながら, 新規材料の創製が先行し, 迅速な緻密化現象や通電効果など通電下における焼結機構が十分に理解されていない。従来から指摘されている粉末粒界における放電現象や局所的なジュール熱の発生に関しても様々な議論がなされているが, 現状では定説が得られていない^{11,12)}。

焼結体の組織から SPS 法の焼結現象を観察する試みは幾つか認められる。例えば, SPS 法により作製された過共晶 Al-Si 合金の機械的性質に及ぼす微細組織の影響を検討した

* Corresponding author, E-mail: kawahara@bk2.so-net.ne.jp

研究では、粉末粒子表面にある酸化膜の破壊と粒子表面における局部融解による粒子間の良好な接合がSPS焼結体に高密度と高い引張強度を維持することが示されている¹³⁾。また、SPSとほぼ類似の焼結方法であるPAS法を用いたアルミナの焼結では、ディスク状焼結体の中心部と周辺部では緻密化の度合いが異なり、ビッカース硬度が焼結体の中心に向かって低下することが観察されている¹⁴⁾。さらに、アナターゼのSPS焼結では、加圧軸に垂直な平面内において結晶粒径が外周部から中心部に向かって小さくなることが指摘されている¹⁵⁾。

このような研究結果を考慮して、本研究では高強度と透光性を合わせ持つ機能性セラミックスの開発を目的として、代表的なセラミックス材料であるアルミナ粉末を出発材料として選択し、SPS法により成形されたアルミナ焼結体の組織をTEM観察することにより、焼結体の緻密化に影響する気孔の形態と気孔付近のアルミナの状態について新たな知見を得たので報告する。

2 実験方法

出発材料としては、平均粒子径120 nm、純度99.99%の α - Al_2O_3 (大明化学工業(株)製, TMDAR)を用いた。この粉末12 gを外径50 mm内径20 mm×高さ40 mmの汎用型グラファイト製ダイに充填し、SPS装置 (SPS シンテックス製, Dr. Sinter SPS-520S)を用いて、加圧力35 MPa、真空度約10 Pa、焼結温度1473~1773 K、昇温速度50 K/min、保持時間5 minの条件で外径20 mm×厚さ10 mmのディスクに成形した。焼結温度としては、グラファイトダイの表面から中心部に向かって、予めドリル加工によって設けておいた、直径1.8 mm深さ5 mmの熱電対挿入用の穴の底の温度 (ダイ内壁から10 mmの位置のダイ温度)を、放射温度計により測定した値を用いた。なお、焼結中のダイからの輻射熱放出を抑えるためにダイ外壁にはカーボンフェルトを巻いた。また、成形した焼結体の抜型を容易にするために、ダイ内壁/パンチ外壁の間隙にはカーボンペーパーを挿入した。用いたグラファイト製ダイセットの形状と粉末の充填図をFig. 1に示す。

TEM観察用の試料作製は以下のように行った。まず、種々の温度でSPS成形された $\phi 20$ mmのディスク状焼結体の上面、中央面、下面を厚さ0.05 mm以下まで切削・研削加工す

る。次に、得られた試料の中心部および周辺部を機械的に打ち抜いて $\phi 3$ mm薄片状試料を得る。さらに、高エネルギーイオン加工機を用いて加速電圧7.5~8 kV、イオン電流15~18 μA 、ビーム照射時間4~30時間の条件で加工することにより薄膜状試料を得た。得られた薄膜状試料に対して、透過型電子顕微鏡 (TEM: 日本FEI製 TECNAI30S - Twin)を用いて、加速電圧300 kVで明視野観察を行い、さらに、付属のエネルギー分散型X線分析装置 (EDS)を使用して元素分析を行った。

3 実験結果および考察

3.1 焼結体中央部および周辺部の微細組織

焼結温度1473 K~1773 Kで成形したアルミナ焼結体の中心部および周辺部から作製した試料のTEMによる組織観察を行った。得られた微細組織写真をFig. 2 (a)~(h)に示す。Fig. 2 (a)に1473 Kで成形したアルミナ焼結体の中心部から作製した試料の微細組織を示す。結晶粒は、原粉末の2倍から4倍の直径200 nm~500 nmまで成長しているが、気孔も多数認められることから十分に緻密化していないことが分かる。Fig. 2 (b)に1473 Kで成形した焼結体の周辺部の微細組織を示す。観察される気孔は僅かであり、中心部と比較して緻密化が進行していることが分かる。このことは、焼結温度1473 Kでディスク状のアルミナをSPS成形する場合、中心部と周辺部では焼結速度に差があり、中心部より周辺部の方がやや早く緻密化すること示している。

1573 Kで成形したアルミナ焼結体の中心部と周辺部から得られた組織をFig. 2 (c)および(d)に示す。焼結体の中心部に存在する気孔は僅かであるが、周辺部では中心部と比べてやや多い数の気孔が散見される。また周辺部には、明らかに粒界3重点に位置する気孔が認められる。結晶粒は1473 Kで成形した場合と比較すると成長しているが、中心部では平均粒径600 nm程度であり、結晶粒成長はさほど顕著ではない。しかしながら、周辺部では1.5 μm 程度まで成長している結晶粒もある。これらのことは、焼結温度1573 Kでディスク状のアルミナをSPS成形する場合、周辺部の方が中心部より粒成長が早いことを示している。

Fig. 2 (e)および(f)には、焼結温度1673 Kで成形したアル

Fig. 1 Schematic illustration of the graphite die set used in the present study and the consolidation of alumina powder using the die set.

Fig. 2 Transmission electron micrographs taken from peripheral and central parts of alumina fabricated at various sintering temperatures by SPS. (a) and (b) sintered at 1473 K, (c) and (d) sintered at 1573 K, (e) and (f) sintered at 1673 K and (g) and (h) sintered at 1773 K.

ミナ焼結体の中心部および周辺部から作製した試料の微細組織を示す。粒界3重点に多数の気孔が確認され、結晶粒径も大きい粒では $5\mu\text{m}$ 以上のものが認められる。焼結体の中心部および周辺部のいずれにおいても顕著な粒成長が認められる。中心部の結晶粒径と比較して周辺部のそれは若干大きくなっているが、1573 K以下で成形した場合と比較してその差は小さくなってきている。このことは低温ではやや遅延気味の中心部における粒成長が1673 Kで周辺部の粒成長に追いついてきたものと考えられる。また、中心部および周辺部を比較すると、粒界3重点に認められる気孔の数はそれほど変わらないが、気孔径は中心部が粗大化している。

Fig. 2 (g) および (h) は焼結温度 1773 K で成形したアルミナ焼結体の中心部および周辺部から得られた試料微細組織である。焼結体の中心部および周辺部のいずれにおいても多くの気孔が粒界3重点に観察され、また、2粒界間にも気孔が確認される。結晶粒径は焼結体の中心部および周辺部のいずれ

Fig. 3 Change in the crystal grain size of central and peripheral part in alumina fabricated by SPS as a function of the sintering temperature. Dark circles ● for central parts and open circles ○ for peripheral parts.

においても著しく粗大化し、粒によっては $6\mu\text{m}$ 以上も粒成長していることが示される。

以上の各温度で成形されたアルミナ焼結体の微細組織観察結果は、絶縁性材料であるアルミナ粉末を導電性を有するグラファイト製ダイでディスク形状にSPS成形する場合、少なくとも焼結温度1673 K以下では、成形中にディスクの半径方向に温度分布が生じていることを示唆している。すなわち、中心から周辺部に向かうにしたがってやや高温になるという温度勾配が生じているものと思われる。

3.2 焼結体中央部および周辺部の結晶粒径の焼結温度依存性

焼結体中央部および周辺部におけるTEM像から各焼結温度の平均結晶粒径を求め、結晶粒径の焼結温度依存性を検討した。その結果をFig. 3に示す。1473 Kおよび1773 KでSPS成形した場合、中心部と周辺部の平均結晶粒径に大きな差は認められないが、中間の1573 Kおよび1673 Kで成形した場合、中央部の平均結晶粒径と比較して周辺部の結晶粒径の平均値が $0.5\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ 大きくなっている。この結果は中間温度領域(1573 K~1673 K)において周辺部と中央部における焼結性の相違が生じることを示している。その原因は中間温度領域では試料中央部と周辺部で生じる温度差によると考えられる。このような結果はアナターゼ固化体の作製においても指摘されている¹⁴⁾。SPS法による焼結では、試料中央部と周辺部で生じる温度差は、焼結体の大きさや形状のみならず焼結される粉体の電気的特性やSPS焼結のプロセス条件に依存するので、大型部材の作製のみならず厳格な均質性が要求される先進機能材料の創製にも重要な因子となる。

3.3 焼結体中央面のAlおよび酸素(O)濃度

各温度でSPS成形したアルミナ焼結体内部の元素分布を明らかにするためにエネルギー分散X線分析法により元素分析を行った。Fig. 4に各焼結温度で成形した試料中の粒界

Fig. 4 Aluminum (Al) and oxygen (O) content in alumina fabricated at various sintering temperatures by SPS. Open and dark triangles, $\triangle$ and $\blacktriangle$ for Al contents in the positions near the pores located at the triple points in peripheral and central parts, respectively. Open and dark circles, $\circ$ and $\bullet$ for oxygen contents in the positions near the pores located at the triple points in peripheral and central parts, respectively.

3重点に位置する気孔近傍を3点ずつ分析して得られたAlおよびOの分析値 (at%) を示した。

焼結温度 1573 K で成形したアルミナ焼結体周辺部の試料中の粒界3重点に位置する気孔近傍のAl及びO濃度は、それぞれ、概ね 40~42 at% および 58~60 at% となり、化学量論値よりも低いO量が検出されている。

焼結温度 1673 K で成形した焼結体の中心部の試料中の粒界3重点に位置する気孔近傍のAl及びO濃度は、焼結温度 1573 K で作製した試料焼結体の周辺部の試料から得られたAlおよびO濃度と2%程度の差は認められるもののほぼ同濃度を示す。しかしながら、1673 K で作製した焼結体の周辺部の試料中の粒界3重点に位置する気孔近傍では、Al濃度は 50~60 at% で、逆にO濃度は 42~48 at% となり、AlとOの比率は化学量論比 ($\text{Al}/\text{O} = 2/3$) よりも著しく小さい値が得られている。

さらに焼結温度 1773 K で作製した焼結体の中心部および周辺部から得られた試料中の3重点に位置する気孔近傍では、中心部および周辺部ともバラツキはあるものの、Al濃度は 43~50 at% で、O濃度は 50~57 at% となり、化学量論比の場合に比較して低いO濃度であることが指摘される。

これらの全ての分析結果からAl濃度は、1673 K で作製した焼結体の周辺部の試料を除いて、40~50 at%、O濃度は 50~60 at% となり、化学量論比の場合に比較して低いO濃度であると結論される。また、全ての試料の全ての分析点でO濃度は化学量論比の場合と比較して低くなっていると結論される。アルミナ中のO濃度が化学量論比の場合 (66.7 at%) よりも低くなっている原因として (1) 試料作製中でのアル

ミナの還元、(2) 焼結中でのアルミナの還元、が考えられる。

(1) の場合には、電子顕微鏡観察用の試料作製の際、イオンビームによって薄膜化しているため、イオンビームによるOイオンの選択的弾き出しによってアルミナが還元状態になることが考えられる。しかしながら、この場合加速電圧が 7.5 kV~8 kV であるので、スパッタリング効果を考えれば良い。アルミナの場合は数 kV のスパッタリングでは原子配列が乱されるのみで還元は認められていない^{16,17)}。したがって、試料作製時のイオンビーム加工による還元とは考え難い。(2) の SPS 焼結中にアルミナが還元される可能性を考えると、通常の還元プロセスでは水素やCOのみによってアルミナが還元されることは考えられない。しかしながら、通電効果が還元に対して付加的な効果を引き起こしていることは考えられる。例えば以下のように、スパークプラズマによってアルミナが気化、分解し、その結果生ずる Al_2O ガスがアルミナ表面に吸着し、アルミナと反応する結果としてボア表面及び近傍のアルミナの組成が変化する機構を考えると気孔発生と気孔付近のO量の低減は説明可能である。還元メカニズムとして通電による粒表面電流に関係する随伴還元効果とスパークプラズマによる一部アルミナの分解・蒸着

が示唆されるが、SPS 焼結した酸化物セラミックスにおいて確証は得られていない。別の解釈として、緻密化までの間に粒表面で $10^6 \sim 10^7$ V/cm の電場下で選択的に電流が流れることによる¹⁸⁾酸素原子の弾き出し効果も可能性がある。焼結温度が高くなると共に、アルミナ焼結体の密度が微減する現象が

認められることも関係があると思われる。

確証を得る研究が今後求められる。別の解釈として緻密化までの間に粒表面に選択的に電流が流れることにO原子の弾き出し効果も可能性がある。焼結温度が高くなると共に、アルミナ焼結体の密度が微減する現象が認められることも関係があると思われる。

3.4 焼結体上面および下面の微細組織

焼結温度 1773 K で SPS 成形した焼結体の上面および下面の中心部と周辺部の TEM 観察によって得られた微細組織を Fig. 5 に示す。焼結体の上面の中心部には気孔が粒界 3 重点、2 粒界および粒内に存在していることが認められる。気孔の

大きさは様々であるが、最大で 400 nm 程度である。3 重点に位置する気孔が多く、2 粒界に存在する気孔や粒内に存在する気孔はそれ程多くないことが認められる。

焼結体の上面の周辺部には、中心部と比較して気孔数は明らかに増加しており、粒内に存在する気孔も非常に多く観察される。気孔の大きさは様々であるが、最大で 500 nm を越えるものは認められない。また、粒内に認められる気孔の形状は楕円状のものが多く、長軸の方向が一方に揃っているように観察される。楕円状気孔の長軸方向が揃うことは粒の成長方向、あるいは質量拡散の方向が一方であることを示唆している可能性がある。

Fig. 5 Transmission electron micrographs taken from various parts of alumina fabricated at 1773 K by SPS.

Table 1 Grain sizes on various positions in alumina sintered at 1773 K by SPS.

Area	Top face		Bottom face	
	Central	Peripheral	Central	Peripheral
Grain size, $d/\mu\text{m}$	3.25	3.3	2.6	2.8

一方、焼結体の下面の中心部から得られた微細組織を上面の中心部と比較すると、気孔数はそれほど変わらないが、歪みによる干渉コントラストが数多く観察される。

さらに、焼結体の下面の周辺部の微細組織を上面の周辺部と比較すると、気孔数も気孔が存在する箇所も著しく異なり、粒内の特定な個所に集中しているように観察される。下面の周辺部の気孔数や気孔の存在状態は、上面の中心部、下面の中心部とほとんど変わらない。

上面の中心部、上面の周辺部、下面の中心部および下面の周辺部の4箇所を比較すると、上面の周辺部においてのみ気孔数が多く、粒内に存在する気孔も数多く認められる。また上述したように、下面の中心部においてのみ歪みによる干渉コントラストが数多く観察される。以上の結果は、絶縁性材料であるアルミナ粉末を導電性を有するグラファイト製ダイでディスク形状に焼結温度 1773 K で SPS 成形する場合、成形中にディスクの半径方向のみならず厚さ方向にも温度分布が生じていることを示唆しているが、このことについては、さらに詳細な検討が必要である。

3.5 焼結温度 1773 K で SPS 成形されたアルミナ焼結体の平均結晶粒径

焼結温度 1773 K で SPS 成形されたアルミナ焼結体の TEM 観察により得られた微細組織写真から算出した平均結晶粒径を Table 1 に示す。焼結体下面より上面の粒径の方が粗大であることが確認できる。また、これまでの実験結果でも明らかであるように、焼結体中心部より周辺部の粒径のほうがやや粗大であることが明らかにされている。結晶粒が粗大化することは、SPS 法による焼結では焼結温度が高いことに対応する。すなわち、上部パンチと接触する焼結体の上面の温度が中心部の測定温度よりも高いと結論される。この結論はアルミナに対する複雑形状圧粉体系の電気-熱連成解析に基づいたシミュレーションの結果と良い一致を示す^{19,20)}。上面の周辺部においてのみ気孔数が多く観察されたことも上面の周辺部で高温となることに関連すると考えられる。

4 結 論

アルミナ粉末を放電プラズマ焼結法により種々の条件で成形し、得られたアルミナ焼結体の中心部および周辺部に対して、TEM 観察および EDS 分析を行うことにより以下のことが明らかとなった。

- (1) TEM による微細組織観察から焼結体中心部と比較して周辺部において結晶粒の粗大化が観察された。この結果より、少なくとも焼結温度 1473 K ~ 1673 K の範囲では、周辺部が中心部よりも高温になっていることが示唆される。

- (2) 焼結体中に残存する気孔の数や形態は、焼結温度により変化するのみならず、焼結体の中心部と周辺部でも異なる。
- (3) EDS 分析結果により、焼結体中心部・周辺部ともに粒界3重点における気孔周辺の酸素量の低減が認められた。その理由として粒表面のアルミナの還元によると考えられる。還元メカニズムとして通電による粒表面電流に関係する随伴還元効果とスパークプラズマによる一部アルミナの分解・蒸着 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{v}) + \text{O}_2(\text{v})$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3-x}$) が示唆されるが、確証を得る研究が今後求められる。
- (4) 上部パンチと接触する焼結体上面部の結晶粒粗大化により焼結体の上面の温度が中心部の測定温度よりも高いことが明らかとなった。この結果は複雑形状圧粉体系の電気-熱連成解析に基づいたシミュレーションの結果と良い一致を示す。

文 献

- 1) “Parusutsuudenba Puroseshingu Sousetsusuyuu”, Ed.-in Chief by Y. Makino, TIC, (2010) 131-340.
- 2) M. Tokita: “Development of hardware and software for spark plasma sintering”, J. High Temperature Soc., **31** (2005) 215-224.
- 3) J. Zhao, T. Holland, C. Unuvur, Z. A. Munir: “Spark plasma sintering of nanometric tungsten carbide”, Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **27** (2009) 130-139.
- 4) Y. Zheng, S. Wang, Y. Yan, N. Zhao, X. Chen: “Microstructure evolution and phase transformation during spark plasma sintering of Ti(C,N)-based cermets”, Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **26** (2008) 306-311.
- 5) R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, A. Sen: “Spark plasma sintering of BiFeO_3 ”, Mater. Res. Bulletin, **44** (2009) 555-559.
- 6) N. Ichinose: “Preparation of Electronic Materials by spark plasma sintering”, Mater. Sci. and Technol., **40** (2003) 154-159.
- 7) W. Que, K. A. Khor, J. L. Xu, L. G. Yu: “Hydroxyapatite/titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes”, J. Euro. Ceram. Soc., **28** (2008) 3083-3090.
- 8) X. Wan, A. Hu, M. Li, C. Chang, D. Mao: “Performance of CaSiO_3 ceramic sintered by spark plasma sintering”, Materials Characterization, **59** (2008) 256-260.
- 9) K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. -I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Gravid, M. G. Kanatzidis: “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures”, Nature, Vol. **489** (2012) 414-418.
- 10) W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren: “Recent advances in thermoelectric nanocomposites”, Nano Energy, **1** (2012) 42-56.
- 11) Y. Makino: “Synthesis of nano-Structured materials with pulsed high current heating”, J. High Temp. Soc. Jpn., **31** (2005) 202-

- 208.
- 12) D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee: "A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering", *Scripta Materialia*, **60** (2009) 835-838.
- 13) T. Yasuno, T. Naruse, T. Khono, M. Kawahara, M. Tokita; "Effects of Microstructure on Mechanical Properties of Hyper Eutectic Al-Si Alloy Produced by Spark Plasma Sintering", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **56** (2009) 758-762.
- 14) S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai, Y. S. Kang: "Microstructure inhomogeneity in Al_2O_3 sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process", *J. Mater. Sci. Letts*, **18** (1999) 1119-1121.
- 15) Y. Makino, T. Nakanishi, H. Saito: "Estimation of Homogeneity in Pulsed High Current Sintering by Crystallographic Character of Consolidated Anatase", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **53** (2006) 909-914.
- 16) H. J. Mathieu: "Thin Film and Depth Profile Analysis", Chap.3, ed. by H. Oechsner, Springer-Verlag, (1984).
- 17) K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy, N. Winograd: "ESCA studies of metal-oxygen surfaces using argon and oxygen ion-bombardment", *J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom.*, **5** (1974) 351-367.
- 18) R. Chaim: "Densification mechanism in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics", *Mater. Sci. Eng. A*, **443** (2007) 25-32.
- 19) K. Matsugi, G. Sasaki, O. Yanagisawa: "Thermal Analysis of Spark Sintering with Molds in Different Shapes and Different Powders", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **50** (2003) 238-247.
- 20) K. Matsugi, O. Yanagizawa, G. Sasaki: "Analysis and Control in Spark Sintering Process and Its Micro-Macro Modeling", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **56** (2009) 355-370.