研 究

高速遠心成形アルミナの焼結挙動と機械的性質におよぼす粉末特性の影響

鈴木 裕之^{☆1}, 篠崎 賢二^{☆1}, 田島 俊造^{☆2}, 黒木 英憲^{☆1}^{☆1}広島大学工学部, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.^{☆2}広島大学教育学部, 〒739-8524 東広島市鏡山 1-1-1.

Effect of Powder Characteristics on Sintering Behavior and Mechanical Properties of Alumina Compacted by High-Speed Centrifugal Compaction Process

Hiroyuki Y. Suzuki^{☆1}, Kenji Shinozaki^{☆1}, Syunzo Tashima^{☆2} and Hidenori Kuroki^{☆1}^{☆1}Faculty of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527.^{☆2}Faculty of Education, Hiroshima University, 1-1-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8524.

Received February 3, 2000

SYNOPSIS

Two types of fine (0.2 μm) and pure (99.99%) alumina powders are dispersed in ion-exchanged water and compacted into a columnar shape of $\phi 8 \times 60\text{mm}$ by the High-Speed Centrifugal Compaction Process (HCP) at 11,500 rpm for 3ks. Specimens are sintered at 1423–1823 K for 5.4 ks.

HCP alumina shows good compactability regardless of starting powder. Its behavior is slightly affected by the dispersing condition of the slip. The sintering behavior of compacts can be evaluated by grain-size/relative-density trajectory. The optimum mechanical properties are realized at a characteristic part of the curve, where the curve starts to go upward.

Bending strength of the alumina with different starting materials obeys basically one equation. So does the Vickers hardness. Therefore, the strength-microstructure diagram has validity for HCP alumina of various powders. The powder which gives lower position for grain-size/relative-density trajectory of sintered alumina gives higher mechanical properties.

KEYWORDS

alumina, slip, centrifuge, grain-size, mechanical properties

1 緒 言

泥漿に 10,000g 程度の遠心力を作用させる高速遠心成形法 (High-Speed Centrifugal Compaction Process, 以下 HCP) をサブミクロンの高純度アルミナ粉に適用すると, 得られる成形体 (HCP アルミナ) は焼結性が優れ, その焼結体の機械的特性も他の成形法によるものより優れている¹⁻⁹. この HCP アルミナの焼結に伴う組織変化を特に緻密化と粒成長の観点から調査すると^{2,3}, 焼結温度と時間の異なる試料の粒径と密度の組み合わせが一つの曲線になっている. また HCP アルミナ焼結体の硬さと曲げ強さの組織 (密度・粒径) 依存性を調べ, 結果をその粒径/密度曲線に重ねて示す材質-組織ダイヤグラムを作成することにより⁹, 最高強度を示す焼結組織を図的に導く方法が得られている.

しかし, 既報で著者らが用いた HCP アルミナは全て同一の粉末を出発原料にしており, 特性の異なるアルミナ粉末による HCP アルミナの焼結挙動, 機械的性質およびその組織依存

性が, 既報における実験結果と共に統一的に評価可能かどうかは, 現在までに確認されていない. 一般的には, アルミナを含めたセラミックスの製造において, 出発原料の特性が製品特性に非常に大きな影響を及ぼし, 特に原料粉末中に含まれる不純物の種類と量が, その正確な検知が困難であるにも関わらず, 粒子の形状や寸法と共に製品特性に大きな影響を与えていると考えられる.

そこで本研究では, カタログ値で平均粒径, 純度が同一で製法のみが異なる 2 種類のアルミナ粉末を使用し, 両者の HCP 成形および焼結挙動, さらに機械的性質を比較し, 粒径/密度曲線による焼結性評価, ならびに材質-組織ダイヤグラムによる製品特性の評価の妥当性について検討する.

2 実験方法

2.1 原材料および泥漿の調製

今回新しく使用する粉末 (A 粉末とする) は, 既報において

Table 1 Properties of alumina powders (analytical values supplied by the providers).

Type	Purity [%]	Surface area [m ² /g]	Grain size [μm]	Impurity [ppm]						
				Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu
A	99.99	10.4	0.2	12	6	2	—	—	3	1>
B	99.99	15.1	0.2	1	9	3	2	2	1	—

使用している粉末(B粉末とする)と同一の純度(公称純度99.99%)と粒径(平均粒径0.2μm)を持ち、粒径分布の狭いアルミナである。両粉末の特性を Table 1 に示す。

泥漿調製は既報^{1,4)}に準じ、25mass%の超純水(比抵抗値18MΩcm)中に75mass%のアルミナ粉末を分散させる。泥漿中には分散剤として0.6mass%のポリカルボン酸アンモニウム、結合材として0.1mass%のアクリルポリマーをそれぞれ添加する。これは、B粉末の成形のための最適条件である。泥漿は所定時間(172.8ks)調製後、E型粘度計によってすり速度1.9–390s⁻¹の間での見かけ粘度を測定している。

2.2 成形および成形体の評価

成形方法も既報に準じる。内径8mmでアルミニウム合金製の円筒金型中に泥漿を約90mmの高さ(体積4.5cm³)まで入れ、ロータ半径が金型底部で120mmの高速遠心機を用い、ロータ回転数11,500rpmで3ks間成形を行っている。

成形体粒子充填率は、成形体を乾燥して773K–3.6ksの条件で脱脂後1073K–3.6ksで仮焼結した試料を使用し、アルキメデス法によって測定している。

2.3 焼結および焼結体の評価

成形体は乾燥後、温度1423–1823Kの範囲で5.4ks間、大気中で焼結する。密度はアルキメデス法で測定し、焼結組織の評価は、常温で破壊した破面をSEM観察することにより行

い、また粒子径は、断面の熱腐食面から線分法により求めた値を1.78倍⁵⁾して平均粒径としている。

焼結体の機械的特性としては、ピッカース硬さHvおよび4点曲げ強さσをそれぞれJIS R 1610(硬さ)、JIS R 1601(曲げ強さ)に従って測定している。

3 実験結果

3.1 泥漿の特性

A, B両粉末をそれぞれ所定時間ボールミルで分散処理し泥漿とした後に、すり速度を変化させたときの見かけ粘度の変化をFig.1に示す。両者とも両対数図上で傾きを持った直線で表され、典型的な準粘性流動⁶⁾である。また、A粉の泥漿の方がB粉の泥漿よりも直線の傾きが大きく、すり速度に対する

Fig.1 Viscosities of slips as a function of share rate (logarithmic scale).

Fig.2 Fracture surfaces of green compacts.

見かけ粘度の変化が大きい。

3.2 成形体の特性

A, B 両粉末による成形体破面の SEM 写真を Fig.2 に、粒子充填率を Table 2 に示す。A 粉の成形体の方が破面の凹凸はやや大きく、また粒子充填率も A 粉の成形体の方が約 1.5% 程度低い、両者とも明らかな欠陥等は認められず均質に粒子が充填されている。

3.3 焼結条件と焼結体の組織の関係

3.3.1 相対密度

A 粉成形体について焼結温度による相対密度の変化を Fig.3 に示す。この図には、比較のために既報²⁾で報告した B 粉焼結体の結果も合わせて載せている。また、焼結体破面の SEM 写真を Fig.4 に示す。

Fig.3 によると、焼結温度 1423K では A 粉焼結体は B 粉焼結体に比べて相対密度が約 8% 低い。両者とも焼結温度の上昇に

伴って密度も上昇するが、B 粉焼結体が焼結温度 1503K で相対密度約 99% に達するのに対して、A 粉焼結体は焼結密度 1573K で相対密度約 98% となり、その後も密度は緩やかに上昇を続けて 1773K で 99% に達している。また、A 粉焼結体の

Fig.3 Relative densities of sintered compacts as a function of sintering temperature; sintered at 1423–1823 K for 5.4 ks.

Table 2 Comparison of green densities.

Type	Packing density [%]
A	63.6
B	62.2

Fig.4 Fracture surfaces of compacts of powder A; sintered at 1423–1773 K for 5.4 ks.

最終到達密度は約99%で、B粉焼結体が99.5%程度まで緻密化するのに比べてやや低い。

次に両粉末の焼結体破面 (Fig.4) を比較すると、温度1523KのA粉焼結体の破面形態が1473KのB粉焼結体に近いなど、A粉焼結体の方で焼結の遅れが認められる外、1623K以上では、B焼結体に見当たらなかった粒内気孔が幾つか認められるようになる。粒内気孔はこれ以上の焼結温度になっても急激に数が増えることはなく、またその寸法にも変化は見られない。A粉焼結体は1823Kまで温度を上昇させて焼結を行っても異常粒成長等は現れず、均質性を保っており、一般的には優れた焼結組織と言ってよい。

3.2.3 結晶粒径

次に、Fig.5に両粉焼結体の焼結温度と結晶粒径の関係を示す。

両粉末とも焼結温度の上昇に伴って同じような形の粒成長曲線を見せるが、両者を比較するとA粉焼結体の方がB粉焼結体よりも粒成長が遅く、焼結温度が高くなるに従ってその差が開いてゆく。

3.4 粒径/密度曲線

前節の結果より、各条件におけるA粉焼結体の相対密度を横軸に、結晶粒径を縦軸に取ってまとめたのがFig.6に示す粒径/密度曲線である。点線のB粉焼結体は既報⁹⁾による。

A粉焼結体の結果もB粉焼結体と同様の曲線で表されるが、A粉の曲線とB粉の曲線は一部しか一致しておらず、基本的に両粉末は異なる粒径/密度曲線を持つことが分かる。少し詳細に比較すると、相対密度約90%以下の点(温度1473K以下の焼結体)で両曲線はほぼ一致しているが、その隣の点(1523K焼結体)ではA粉の曲線がB粉の曲線より上側に湾曲を始めている。そして、A粉の曲線は密度98%辺りで急激に上側に向いて、その後はほぼ直線的に上昇していく。

3.5 焼結条件と機械的特性の関係

次に、焼結温度によるA粉焼結体の硬さの変化をFig.7に示

す。温度1423KではHv約760であるが、温度の上昇に伴って硬さは急激に上昇し、1573Kで最高値(Hv約1950)を示す。この値は、B粉焼結体の最大値(Hv2130)よりも約10%低い。1573-1623Kの間で硬さは一旦低下するが、それ以上の温度ではほとんど変化が見られない。

次に、硬さが比較的優れている条件(1523-1673K)における4点曲げ強さの変化をFig.8に示す。温度1523Kおよび1573Kの時は曲げ強さはいずれも高く、1573Kで最高値(約850MPa)を示す。焼結温度がこれ以上に上昇すると曲げ強さは減少する。

3.6 焼結組織と硬さの関係

前節の結果の中でデータ個数の多い硬さを選び、相対密度および粒径の関係に整理したのがFig.9, およびFig.10である。

Fig.6 Grain-size/relative-density trajectories.

Fig.5 Grain sizes of compacts as a function of sintering temperature; sintered at 1473-1823 K for 5.4 ks.

Fig.7 Vickers hardness of compacts of powder A as a function of sintering temperature; sintered at 1423-1823 K for 5.4 ks.

点線は、既報⁴⁾のB粉焼結体の結果を示している。まず、Fig.9によると、密度約98%まではA,B両粉の焼結体の硬さはほぼ一致しており、それぞれ相対密度の上昇に伴って硬さも上昇する。その後、密度と硬さの関係はA粉焼結体では密度98%以上で、またB粉焼結体では密度99%以上でいずれも不明確になる。

粒径との関係では、Fig.10に示すようにA,B両粉焼結体ともに粒径 $1.2\mu\text{m}$ (これは相対密度98%に対応)以下で粒径の僅かな増大とともに硬さが急激に上昇し、一方粒径 $1.2\mu\text{m}$ 以上になると、ばらつきがあるものの、粒径の増大に伴って硬さは緩やかに低下していく。

以上の結果をまとめると、A粉焼結体の硬さは、相対密度

Fig. 8 Four-point bending strength of compacts of powder A as a function of sintering temperature; sintered at 1523–1673 K for 5.4 ks.

Fig. 9 Relationship between relative density and Vickers hardness.

98%で粒径 $1.2\mu\text{m}$ に達するまでは密度に従って上昇し、それ以上では粒径の増大に伴って低下していくことがわかる。

4 考 察

4.1 成形性におよぼす粉末特性の影響

一般的に、成形性あるいは成形体の特性には、原料粉末の特性以外に泥漿の調製条件が大きく影響する。今回調製した泥漿は両者とも、Fig.1に示すとおり全般的には低粘度であり良好な分散状態が得られているにも関わらず、詳細に検討すると、A粉の泥漿の方が見かけ粘度のずり速度依存性が大きくてやや大きな準粘性挙動を示しており、粒子間の摩擦が大きく調製状態としてはやや劣っている。これは、今回の分散剤添加量と泥漿調製条件が、B粉末に対する最適値であり、比表面積がB粉末に比べてやや小さいA粉末では分散剤が過剰になっているためかも知れない。

分散性の違いは成形体の組織にも影響していると考えられる。Fig.2においてA粉成形体破面の方がB粉成形体に比べて一つ一つの凹凸が大きいのは、粒子がより大きな単位で凝集しているためであろうし、このためにA粉末の粒子充填率がB粉末のそれよりやや低いものと考えられる。

4.2 焼結性におよぼす粉末特性の影響

4.2.1 粒径/密度曲線を利用した焼結性の評価

従来の研究では、一定の焼結条件のもとにおける緻密化の進行度合や、一定の焼結密度を得るための焼結条件によって焼結性の評価をするものが多い。そして一般的には、より低温短時間で緻密化が進行するものを焼結性が良いとしている。この方法でA,B両粉試料の焼結性を比較すると、Fig.3に示すようにA粉試料の緻密化の進行はB粉試料より遅く、またB粉試料が温度1503Kで相対密度99%の最適組織になるのに対し、A粉試料で同じ密度99%を得るためには約250K高い1773Kまで焼結温度を上げる必要がある。すなわち、いずれ

Fig. 10 Relationship between grain size and Vickers hardness.

の面から見てもA粉試料の方が焼結性は非常に劣ることになる。さらに、このときの粒径はFig.5によると約5 μm まで成長しており、A粉は最終的にB粉に比べて非常に好ましくない組織をもたらすとの判断にもなりうる。

それに対し、既報と同じ形で粒径/密度曲線を利用して焼結性の評価を行ってみる。Fig.6によると、密度が80%から90%台前半辺りまではA、B両粉焼結体とも曲線は接近している。この密度範囲は既報³⁾で述べた焼結の第I段階に当たり、開放した気孔網を持つアルミナの骨格構造を有する。この段階までは両粉末ともほぼ同じ組織変化をたどっているが、次に密度95%になるとA粉焼結体の曲線がB粉よりも上側に曲がり始める。この辺りは、密度の値から考えると組織中の気孔網がほぼ全て閉鎖気孔となる点に当たり、A粉焼結体の曲線は98%辺りまで湾曲しながら上昇していく。これは緻密化と粒成長が刻々とその比率を変えながら進行する焼結の第II段階に当たる。ここまでは、第I、第II段階を合わせて緻密化段階と言うこともできる。そして、密度98%(焼結温度1573K)においてFig.4に示すように等方的な粒界気孔と一部の粒内気孔を持つ等方的な組織が現れ、その後は粒成長がもっぱら進む焼結の第III段階(粒成長段階)となる。この密度98%(焼結温度1573K)の点では、前述のように最も優れた機械的特性が得られている。これを組織の面から見ると、A粉焼結体も既報で述べたB粉焼結体の場合と同様に、緻密化段階と粒成長段階の境界^{3,9)}において最も優れた機械的特性を有することになる。

この様な評価方法によれば、A、B両粉試料の焼結中の組織変化の違いは、一般に言われるよりも僅かであり、両者とも基本的に優れた焼結性を示し、A粉末の焼結性も非常に優れた部類に入る。すなわち、機械的特性を決定するのは、密度(気孔率)と粒径の組み合わせ^{2,3,9-11)}であり、最高の特性が得られる組み合わせは原料粉末によって異なる外、おそらく成形方法によっても異なるであろう。従来のように、密度と粒径を焼結条件によって別々に評価する方法では、それらの最適な組み合わせも、その組み合わせを得る焼結条件も、見出すことは困難であり、粒径/密度曲線を描くことこそ、それらを見出す上で効果的である。

また、粒径/密度曲線では、焼結性の違いをわかりやすく表示することができるため、焼結性の違いの具体的な検討が可能である。例えば、密度95%付近からA粉焼結体の曲線が上側に移動しているから、A粉焼結体は気孔が閉鎖してからの焼結性が劣ることが分かる。

4.2.2 焼結性劣化の原因

平均粒径が同一の粉末を使用したときに焼結性に違いが生じる原因としては、粉末の比表面積や純度の違いが考えられる。

まず、粉末は比表面積の大きいものの方が一般的に焼結性が良いとされ、確かにFig.3でも1423Kの低温焼結時には比表面積の大きいB粉末の方がA粉末に比べて緻密化が速く進行している。しかし、両粉末の焼結における粒径/密度曲線を比較すると、焼結初期の段階Iでは曲線に違いがない。単に、

初期焼結時の緻密化の進行度合いが異なるために、その後のA粉焼結体の緻密化と粒成長の進行度合いがB粉末に対して遅れているのかも知れない。そのように考えると、セラミックスのように完全に緻密化させる必要のある焼結材の原料の良否は、必ずしも緻密化の早さおよびそれをもたらす比表面積によって決めるべきものではないであろう。

次に、粒子表面の残留不純物の影響について考える。通常アルミナの焼結では、異常粒成長を抑制するためにMgOを添加する必要がある^{12,13)}とされているが、今回の実験ではA、B両粉末とも焼結助剤の添加なしで健全に緻密化している。これは、両粉末とも基本的に高純度であり、異常粒成長を引き起こしやすいNaやCaといった不純物¹⁴⁻¹⁶⁾をほとんど含んでいないためであると考えられる。また加えて、成形中にも不純物の混入が少ないこと³⁾、さらに焼結温度が低く時間も短かいため、炉壁からの不純物の混入¹⁷⁾も少ないことが、安定した焼結挙動に寄与しているものと思われる。

不純物の影響は、異常粒成長の発生による焼結組織の劣化に加えて、全般的な緻密化や粒成長速度の変化、すなわち粒径/密度曲線の変化にも影響を与える。本研究のものとはほぼ同じ純度と特性を持ったアルミナ粉末を使用し、乾式プレス法で成形した他の報告^{18,19)}では、焼結温度も1800K以上を必要としており、その粒径/密度曲線は本研究の結果に比べて極端に左上側、すなわち低密度、粗大粒径側に移動している。これには不純物の構成以外の要素が、焼結性に大きな影響を与えていることが予想される。

A、B両焼結体は、焼結組織に最も顕著な違いが認められる。すなわち、A粉焼結体の組織には、Fig.4に示すように、B粉焼結体には認められない粒内気孔が存在している。Zhaoらは、成形体の不均質性が粒径/密度曲線に与える影響を実験的および解析的に検討し^{20,21)}、焼結組織内に様々な大きさの気孔が存在する場合には、均一径の気孔が存在する場合に比べて、粒径/密度曲線がより左上側に移動して焼結組織が劣るようになるという。また、焼結の進行と気孔の位置の変化を観察した既報²⁾において、粒成長によって小さな粒が消滅するのに伴って気孔が粒内に取り込まれることを考察したが、成形組織の不均一性が大きい場合は、小粒子が多く消滅する部分に早い段階から粒内気孔が発生する可能性も考えられる。さらに、気孔の初期半径と最終的な平衡半径の関係を解析したKangら²²⁾の報告にあるように、気孔の初期半径が大きい場合は気孔の最終半径も大きくなるから、粒内気孔の発生は別にしても最終緻密化が阻害される可能性も考えられる。一方、4.1節で検討しているように、A粉成形体の性質はB粉成形体に比べてやや劣っており、A成形体の方が大きな空隙を含んでいる可能性が高い。この成形組織のわずかな違いが、両焼結体の粒径/密度曲線が僅かに異なる原因になっている可能性がある。

4.3 機械的特性におよぼす粉末特性の影響

4.3.1 機械的特性におよぼす組織の影響

セラミックスの強度は、いわゆる最弱リンク説で示される

ように、組織の平均的な大きさよりも、少数ながら大きな欠陥があればそれによって決まる。従って、同じ密度(すなわち気孔率)や粒径を持っていたり、その寸法分布に違いがあったり、偶発的な欠陥が含まれていたりすれば、強度には違いが生じるはずである。しかし、Fig.9, Fig.10によると、硬さの密度や粒径への依存性はいずれも両粉の焼結体でよく一致しており、その点では既報⁹⁾に提唱した回帰式を使用して硬さの組織依存性を評価できることが分かる。これは回帰式の有効性を検証する結果であるとともに、間接的に、HCP法によるアルミナが原料粉末に関わらず欠陥の少ない均質な焼結組織を持つことを示している。4点曲げ強さに関しても、今回は測定点が少ないために具体的には検討していないが、既報で提唱した組織と曲げ強さの回帰式が適用できると考えられる。

4.3.2 焼結組織と機械的特性の統合的評価

A, B両粉焼結体の機械的特性が同じ回帰式によって表現できるのであれば、既報⁹⁾に示した材質-組織ダイヤグラムがそのままA粉にも利用できることになる。A, B両粉の粒径/密度曲線を記入した硬さ-組織ダイヤグラムをFig.11に、曲げ強さ-組織ダイヤグラムをFig.12に示す。

A粉焼結体において硬さ、曲げ強さが最も優れた密度98%の点が、等硬度、等強度曲線の最も高いものに接しうることが分かる。またこの図より、B粉焼結体に比べてA粉焼結体の機械的特性が、粒径/密度曲線が左上側に移動している分だけ劣ることも容易に分かる。

以上のように、材質-組織ダイヤグラムを使用すると、出発原料の異なるHCPアルミナについて、それぞれ最良の機械的特性を与える組織を予測することができる。またこれらの図から、粒径/密度曲線がより右下側に来るような原料を使用することで、より機械的特性に優れたアルミナが得られることも予想できる。さらにこの考え方を発展させれば、他のセラミックスや粉末冶金製品にも応用できる可能性がある。

Fig.11 Vickers-hardness-microstructure diagram.

5 結 言

製法が異なる2種類の高純度アルミナ粉末を使用して高速遠心成形を行い、両粉末の成形性、焼結性および機械的特性を比較検討して、以下の結果を得た。

原料粉末が変わっても、一般的に高速遠心成形法による成形体は充填密度が高く均質であり、1573Kの低温で異常粒成長等の見られない均質で高強度の焼結体になるなど焼結性にも優れているが、それらの特性は泥漿の分散性の良い粉末の方が優れている。

焼結体の機械的特性の組織依存性は原料粉末が変わっても同一傾向であり、粉末毎に粒径/密度の関係は別の曲線を描くが、緻密で微細な組織であるほど高強度を与える。最高強度の組織は、いずれの曲線でも緻密化段階と粒成長段階の境界に当たる点で示される。

硬さ-組織ダイヤグラムおよび曲げ強さ-組織ダイヤグラムにおいて、粒径/密度曲線がなるべく右下にくる原料粉末を使用することにより、高強度の焼結体を得ることができる。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、並びに(財)広島県産業技術振興機構の助成を受けて行われたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) S.Tashima, S.Hashimoto and H.Kuroki: "High Speed Centrifugal Compaction and Low temperature Sintering of Submicron Alumina Powder", J. Japan Soc. Powder and Powder Metal., 41(1994)180-183.
- 2) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki and H.Kuroki: "Morphological Development of Pores during Sintering in High Purity Alumina Formed by High-Speed Centrifugal Compaction Process", J.

Fig.12 Bending-strength-microstructure diagram.

- Japan Soc. Powder and Powder Metal., 45(1998)473-479.
- 3) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, M.Murai and H.Kuroki: "Quantitative Analysis of Microstructure Development during Sintering of High Purity Alumina Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", J. Japan Soc. Powder and Powder Metal., 45(1998)1122-1129.
 - 4) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, S.Tashima and H.Kuroki: "Dependence of Mechanical Properties on Sintered Microstructure of High Purity Alumina Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", J. Japan Soc. Powder and Powder Metal., 46(1999)331-338.
 - 5) M.I.Mendelson: "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 52(1969)443-446.
 - 6) 小野木重治著: "化学者のためのレオロジー", 化学同人, (1982)14.
 - 7) 水田博之, 小田喜一, 芝崎靖雄: "真空・加圧焼結成形法を用いた高密度・高強度アルミナ焼結体の作製", ニューセラミックス, 7(1990)87-94.
 - 8) T.Kimura, S.Sakaguchi and M.Nakamura: "The Correlation Between the Casting Behaviour and the Particle Aggregated Structure of Fine Ceramics in a Concentrated Slurry", J. Soc. Powder Technol. Japan, 33(1996)371-378.
 - 9) F.P.Knudsen: "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size", J. Am. Ceram. Soc., 42(1959)376-387.
 - 10) E.M.Passmore, R.M.Spriggs and T.Vasilos: "Strength-Grain Size-Porosity Relation in Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)1-7.
 - 11) S.C.Carniglia: "Reexamination of Experimental Strength-vs-Grain-Size Data for Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)243-249.
 - 12) R.L.Coble: "Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts", J. Appl. Phys., 32(1961)739-799.
 - 13) R.L.Coble: "Transparent Alumina and Method of Preparation", U. S. P. 3026210, (1962).
 - 14) H.Song and R.L.Coble: "Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)2077-2085.
 - 15) S.I.Bae and S.Baik: "Deterioration of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 76(1993)1065-1067.
 - 16) S.I.Bae and S.Baik: "Critical Concentration of MgO for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 77(1994)2499-2504.
 - 17) S.I.Bae and S.Baik: "Sintering and Grain Growth of Ultrapure Alumina", J. Mater. Sci., 28(1993)4197-4204.
 - 18) K.A.Berry and M.P.Harmer: "Effect of MgO on Microstructure Development in Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)143-149.
 - 19) J.Zhao and M.P.Harmer: "Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO", J. Am. Ceram. Soc., 70(1987)860-866.
 - 20) J.Zhao and M.P.Harmer: "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores", J. Am. Ceram. Soc., 71(1988)113-120.
 - 21) J.Zhao and M.P.Harmer: "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First- and Second-Generated Pores", J. Am. Ceram. Soc., 71(1988)530-539.
 - 22) S.L.Kang and K.J.Yoon: "Densification of Ceramics Containing Entrapped Gases", J. Euro. Ceram. Soc., 5(1989)135-139.