受賞記念講演：平成14年度研究進歩賞

高速遠心成形法による超高強度アルミナの作製と高強度化機構の解明

鈴木 裕之^{☆1}, 篠崎 賢二^{☆1}, 田島 俊造^{☆2}, 黒木 英憲^{☆1}^{☆1}広島大学工学研究科, 機械システム工学専攻, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.^{☆2}広島大学教育学研究科, 〒739-8524 東広島市鏡山 1-1-1.

Development of Alumina by High-speed Centrifugal Compaction Process and Analysis on Improved Mechanical Properties of This Alumina

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

Received February 9, 2004

SYNOPSIS

High-Speed Centrifugal Compaction Process (HCP) is a variety of wet compacting method for fine ceramic powders by using huge centrifugal force of about 10,000g. The compacting mechanism of the HCP differs from that of slip casting, a conventional wet compaction method, and therefore the HCP possesses a number of unique characteristics such as a higher compacting speed than pressure casting, wide applicability for net shape formation, as well as defect removing function. Because of homogeneous and flawless green microstructure, the HCP alumina shows a superior sinterability and higher strength and hardness than most other alumina. These advantages can be emphasized with a higher centrifugal force.

KEY WORDS

wet compaction, centrifugal force, high purity alumina, high strength alumina, defect removing function

1 背景

微細な粉末, とりわけサブミクロンからナノ領域に至る粉末は, 一般に流動性や充填性に乏しく, これらの粉末を高密度かつ均一に成形するためには, 通常, 何らかの工夫を施す必要がある。その方法として最も歴史が古く, また本質的なものの一つとして粘土の使用が挙げられる。アルミノケイ酸塩を主成分とする微細な鉱物粉末の表面に有機成分が適度に吸着することで, 粉末は水と良く濡れ粒子同士の摩擦が低減し, その流動性や充填性, 圧力伝播性等が改善する。しかしこの方法も, 粒径がナノオーダーに至るファインセラミックス粉末に適用すると, 粘土中の水の透過性が低減した粘土の保形性も低下するため, 通常の泥漿鋳込み法や練土成形法が困難になってくる。また, ファインセラミックスの場合は極度に汚染を嫌うため, 鋳込み法における石膏型からの汚染の発生なども製品特性に悪影響をおよぼす。

この様な中, 当研究室では10年ほど前から微細粉末泥漿を遠心力により沈降させ成形体を得る高速遠心成形法 (High-speed Centrifugal Compaction Process, 以下HCPと略す)を試みている (Fig.1)。この方法は一見鋳込み法の変形の様に見える

が, 鋳込み成形法にはないユニークな特徴がある。我々はアルミナを基本素材として, HCP成形, 焼結, 機械的特性の一連の評価を行い, この方法の特徴とその可能性を浮き彫りにすることを試みて来た。

Fig.1 Schematic of High-speed Centrifugal Compaction Process, HCP. The rotor radius of 120 mm and rotational speed of 11,500 rpm are standard conditions in our laboratory.

2 遠心力を利用した成形法の研究

微細粉末泥漿の着肉成形に遠心力を利用した研究は1980年代末期に始まる。Table 1に各国で報告された研究報告をまとめる¹⁻¹²⁾。なおこの表には、著者らが最初に報告した研究⁹⁾も一つだけ含めている。表にある研究に続いて、著者らのグループはHCPに関して25件程度の研究報告を行っている¹³⁻⁴⁰⁾。

遠心力を成形に使う着想を初めに示したのはLangeであり、1986年に遠心成形に関して米国特許を取得¹⁾している。また彼はアルミナ-ジルコニアの2成分系からなる泥漿を遠心成形し、弱く凝集させた泥漿を使用すると成分分離が防止されることを示し、遠心成形を加圧鋳込み成形と並ぶ可能性を持った成形法と位置付けている²⁾。その後1990年代に入ると、遠心成形に関して幾つかの研究が行われるようになる。

まず、遠心力を使用して単一成分の高密度の成形・焼結体を得た研究では、1990年にBeylierら³⁾がアルミナを遠心成形している。彼らは2,500g以上の遠心力で粒子充填率60%以上の成形体を得られ、成形体上下部の密度差も小さいこと、この成形体は相対密度99.5%まで焼結すること、さらにこの方法で複雑形状の成形体が出来ることが示している。Beylierらとほとんど同時期に、長江ら^{4,7)}、松井ら⁹⁾がアルミナの遠心成形を試みている。またこの時期に我々⁸⁾も研究を始めている。長江らの報告⁷⁾では、最大50gと他の報告に比べて低い遠心加速度で成形を行っているが、同一泥漿を使用した石膏型による鋳込み成形体よりも約20%高密度の成形体を得られるとしている。続いて彼ら⁷⁾は平均粒径0.4 μm の粒径分布の狭いアルミナ粉末で成形を行い、焼結体の三点曲げ強さとして約420MPaを得ている。松井ら⁹⁾の遠心成形アルミナの製造工程も長江らのものと類似しており、やはり三点曲げ強さ490MPaを得ている。

我々の研究⁸⁾が他とは異なる所は、成形に10,000~20,000gと非常に高い遠心力を使用する点にあり、ゆえに「高速」遠心成形法(HCP)と名付けている。原料に純度99.99%の超高純

度アルミナを使うことで、粒子充填率60%以上の成形体を得られ、約1500Kの低温焼結で十分に緻密化が可能としている。

1994年にスイスのHuismanら⁹⁾は、3mol%のイットリアを含んだジルコニア粉末(平均粒径0.27 μm)を使用して部分安定化ジルコニアの遠心成形を試み、高密度の成形体を得られるとともに、1573Kの低い焼結温度でほとんど粒成長することなく焼結が可能であることを示している。彼ら¹¹⁾は続いてアルミナの遠心成形を行っており、4点曲げ強さ試験におけるワイブル係数が $m=24$ というアルミナ単相材としては極めて信頼性の高い製品を得ている。

その他、幾つかの研究においては2種類の粉末からなる泥漿の遠心成形も試みられている。一つは本項の冒頭部分で紹介したLangeの報告であるが、それに引き続いて1991年にChangら⁵⁾はアルミナおよびアルミナとジルコニアの2成分系泥漿を約2,000gの遠心力で成形し、泥漿の調製条件が成形体の均質性におよぼす影響を調査している。そして、高濃度の泥漿で弱い凝集状態になっている泥漿を使用することで、2種類の粉末のより分けを防ぐと同時に高密度の成形体を得られるとしている。アルミナ-ジルコニアの混合泥漿の遠心成形は、長江ら¹⁰⁾も行っており、鋳込み成形より高密度の成形体を得るとともに、高濃度の泥漿を使用することで2粉末の分離を防いでいる。また、彼らはその成形体を大気中で焼結し、三点曲げ強さ1400MPa以上を持つアルミナ-ジルコニア複合材料を得ている¹²⁾。

これら一連の研究結果をまとめると、HCPがそれに類似の遠心成形法では、まず1 μm 以下の微細でほぼ均一径の粒子からなるセラミック粉末を使用して、泥漿の調製条件を制御することにより、均一性が高く粒子充填率も約60%に達する緻密な成形体を得られること、またそれらは通常よりも低い温度で緻密かつ微細に焼結し、機械的特性が優れていると言える。しかしTable 1に示した研究では、成形条件と成形体・焼結体の特性の関係付けが研究者によってまちまちであり、遠

Table 1 Researches on the compaction of ceramic powders under centrifugal force.

No.	Reseracher	Powder	Powder size [μm]	Slip concentration [vol%]	Centrifugal force [g]	Green density [%]	Sintering condition	Sintered density [%]	Bending strength [Mpa]	Comment	Year
1	Lange ¹⁾									U. S. patent	1986
2	Lange ²⁾	30vol%Al ₂ O ₃ - 70vol%ZrO ₂		30						Segregation is avoided by floculated slip	1989
3	Beylier et al ³⁾	Al ₂ O ₃	0.2-0.5	10-50	1000-12000	56-62		99.5	$\sigma = 400$	Complex shapes can be formed	1990
4	Nagae et al ⁴⁾	Al ₂ O ₃		49	10-50	67-68					1990
5	Chang et al ⁵⁾	70vol%Al ₂ O ₃ - 30vol%ZrO ₂	0.2(Al), 0.3(Zr)		1950	54	1673 K, 2 h			Coagulated slurry avoids segregation	1991
6	Matsui et al ⁶⁾	Al ₂ O ₃	0.4		9-37		1623-1873 K, 2.5h	98.6 (at 1823 K)	$\sigma_3 = 420$		1991
7	Nagae et al ⁷⁾	Al ₂ O ₃ (Two types)	0.4, 80	49	9.8-39.4				$\sigma_3 = 490$		1992
8	Teshima et al ⁸⁾	Al ₂ O ₃	0.22	39 - 47	20,000 (at bottom)	>60	1073-1573 K, 1.5 h	99.5 (at 1523 K)		Vacuum unsealing is not necessary	1992
9	Huisman et al ⁹⁾	3mol%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	0.27	34 - 42.3	4000	57 (max)	1523-1773 K, 2h	99.3 (at 1573 K)		Segregation is avoided by high loaded slip	1994
10	Nagae et al ¹⁰⁾	40mass%Al ₂ O ₃ - 60mass%ZrO ₂	0.4/0.42		40	52	1823 K, 2 h	99.1			1994
11	Huisman et al ¹¹⁾	Al ₂ O ₃	0.46	36.9 - 56.8	4000	68 (max)	1673 K, 6 h	99.4	$\sigma_4 = 540$	Weibull modulus of 24	1995
12	Nagae et al ¹²⁾	40mass%Al ₂ O ₃ - 60mass%ZrO ₂	0.4/0.42		40	60	1823 K, 2 h	99.8	$\sigma_3 = 1421$		1996

心成形の成形機構がどのようなになっているのか、また何故遠心成形セラミックスが優れた機械的特性を示すのかに関して、必ずしも系統立った検討が行われているとは言えない。

3 HCPの成形機構

3.1 HCPと鋳込み成形法との違い

HCPは基本的には水系の泥漿を使用した湿式成形法であり、鋳込み法と類似した方法と言えるが、その成形機構は鋳込み法とは異なる。

HCPの成形機構を鋳込み法のそれと比較してFig.2に示す。鋳込み法では成形体の下側(石膏型)に水が滲し出されるのに対してHCPでは成形後に水が上澄みとして残る。HCPと加圧鋳込み成形法(0.98 MPa)で、同一の微粒アルミナ(粒径 $0.2\mu\text{m}$)泥漿を成形した場合の速度の比較(Fig.3)から分かるように¹⁵⁾、高速遠心法の成形速度は鋳込み法に比べて非常に早く、また鋳込み法では成形時間が長くなるに従って成形速度が低下する⁴¹⁾のに対し、HCPでは、成形体の高さに関わらず成形速度がほぼ一定になっている。

3.2 HCPの着肉速度に関する検討^{29,30,33)}

HCP中の泥漿挙動を更に詳しく観察すると、Fig.4²⁹⁾に示すように、成形中の泥漿は上から上澄み領域、沈降領域、着肉領域の三領域に分かれる。金型中の泥漿の濃度プロファイルの時間変化をFig.5²⁹⁾に示す。ただし、この図中の着肉領域内(濃い斜線領域)の濃度分布は厳密なものではない。これによると、成形時間に関わらず泥漿中にはFig.4に示した三種類の領域が明確に現れ、また、成形時間が長くなるにつれて上澄み領域と着肉領域の幅が広がり、沈降領域の幅が狭くなっている。

沈降領域の泥漿濃度は上部では初期濃度より少し低下する一方で、最下部では多少増加しわずかに濃度勾配が生じる。しかし沈降領域最下部の濃度はほぼ50 vol%で一定であり、成

形時間の影響はない。すなわち、成形中は着肉領域上端で定常的な濃度分布が生じることで、成形初期から終了までほぼ一定の速度で着肉が進行する²⁹⁾。また着肉速度は、ロータ回転数の約2乗に比例し、粉末の平均粒径に対しても2に近い指数によって増加する²⁹⁾。ロータ回転数の2乗は、遠心力であるから、着肉速度は遠心加速度に比例して、かつ粒径の2乗に比例することとなり、これはストークスの沈降式⁴²⁾と定性的に一致する。

$$V = (\rho_p - \rho_m) G d^2 / 18\eta \quad (1)$$

ここで、 ρ_p は粒子の密度、 ρ_m は泥漿の密度、 G は遠心加速度、 d は粒子の直径、 η は泥漿の粘度である。すなわち、HCPにおける泥漿の挙動も、基本的には一般的な粒子の沈降現象の一つとして捉えることが出来る。ただし、上式をそのまま使っ

Fig.3 Comparison of compacting velocities of centrifugal compaction (or HCP) and pressure casting (PC). HCP has much higher compacting velocity than that of PC¹³⁾.

Fig.2 Comparison of compacting mechanisms of centrifugal compaction (or HCP) and pressure casting (PC). In HCP, the compaction proceeds by falling of particles on the bottom of die. In contrast, in PC, the compaction proceeds by draining off of medium from behind of the mold. The different compacting mechanisms induce various differences in characteristics of both methods.

Fig.4 Schematic illustration of slip during HCP; original slip is divided into three zones such as supernatant (clear zone), slip (falling zone) and sediment (compacted zone)²⁹⁾.

Fig.5 Volume fraction of solid vs. height of slip with initial concentration of 43 vol%; compacted by HCP at 5,000 rpm for 1–3 ks²⁹⁾.

Fig.6 Falling flux of particles as a function of concentration of alumina slip. The gradient of the curve at $\phi=50$ vol% shows the compacting velocity³⁰⁾.

て着肉速度を予想することは出来ない。

着肉の速度は、粒子の沈降速度そのものではなく、その沈降流束 N 、

$$N = V \times \phi \quad (2)$$

を考慮することによって解くことが出来る^{30,33,43,44)}。ここで V は一つ一つの粒子の沈降速度、 ϕ は粒子の体積密度であり、 N は体積流量とも呼ばれる。様々な濃度に調製したアルミナ(粒径 $0.2 \mu\text{m}$) 泥漿を、重力倍数約 $3,000g$ の遠心力下で沈降させた時の流束 N を Fig.6 に示す^{30,33)}。この形でまとめられた泥漿濃度と沈降流束の関係は一般に (Kynch-plot) と呼ばれる⁴³⁾。この図より、より多くの体積の粒子を沈降させることが出来るのは、泥漿濃度が約 $20 \text{ vol}\%$ と比較的低い場合であり泥漿濃度が高く

Table 2 Comparison of calculated and measured compacting velocities of slip at 5,000 rpm³⁰⁾.

Compacting velocity	
[$\mu\text{m/s}$]	
Calculated	18.16
Measured	12.03

なるにつれてむしろ沈降流束は小さくなっていく傾向にあることが分かる。

Kynch-plotにおいては、その曲線の接線の傾きがその濃度の界面の上昇速度に一致する⁴⁴⁾。Fig.5に示したように、我々が調製したアルミナ泥漿のHCP中の沈降－着肉領域界面直上の濃度は、多くの条件においてほぼ $50 \text{ vol}\%$ になっているので^{29,30)}、着肉速度は濃度 $50 \text{ vol}\%$ の所に生じる沈降－着肉界面が上昇していく現象として捉えることができる^{*1)}。すなわち、

$$V_c = -\left[\frac{dN}{d\phi}\right]_{\phi=50\text{vol}\%} \quad (3)$$

となる。上式により求めた着肉速度と前報の実験結果から求めた着肉速度を Table 2 に示す^{30,33)}。計算結果の方が約 1.5 倍速いが、両者は比較的良く一致している。

以上をまとめると、HCPの成形機構は鋳込み成形のそれとは基本的に異なり、粒子の定常的な沈降により進む。このため、高さ比の大きな成形体(Fig.2)を比較的短時間に得ることができる。HCPによる着肉速度は、濃度 ϕ と流束 N の関係図(Kynch plot)において $\phi=50 \text{ vol}\%$ における曲線の傾きから計算できる。

*1) 一般に、泥漿が流動性を失う濃度は固体限界濃度などと呼ばれており、一定の大きさの球に荷重をかけることなくランダムに充填した時の濃度であり、球が流動可能となる寸前の(わずかに高い)濃度であると定義される。このような濃度の値については諸説があり、OnodaおよびLiniger⁴⁵⁾が 0.555 ± 0.005 と報告している他、ShapiroおよびProbstein⁴⁶⁾が粘度の測定結果から 0.524 、Pieranski⁴⁷⁾は液体側が $50 \text{ vol}\%$ に対して固体側が $55 \text{ vol}\%$ としているが、いずれも我々の実験結果と近い値になっている。

すなわち、遠心力が高いほど早い着肉速度が得られる。

3.3 HCP 成形体の粒子充填率³¹⁾

前項では、HCPの成形機構を主に成形の速度論の観点から検討したが、最終的な製品の諸特性に大きな影響を与えるのはむしろ成形体の粒子充填状況である。この点に関しても、検討を行っている。

Fig.1に示した遠心機の構成で、よく調製されたアルミナ泥漿を、ロータ回転数を1,000–11,500 rpmと変化させて、3ks間HCPを行った時の粒子充填率の変化をFig.7に示す³¹⁾。ロータ回転数1,000 rpmでは、着肉体の粒子充填率は約40数%と非常に低いが、回転数の上昇とともに粒子充填率は急激に上昇し、3,000 rpmで60%以上になり、それ以上の回転数ではほぼ一定の値を示すように見える。

比較のためにFig.7と同じ泥漿を使用して加圧力0.05–1 MPaで加圧鋳込み成形を行った結果がFig.8である³¹⁾。加圧力0.1 MPaでは粒子充填率は約54%と低いが、加圧力の増加とともに充填率は急速に改善されて0.2 MPaでほぼ60%となり、その後は加圧力の増加に伴って充填率はわずかながら上昇してい

Fig.7 Packing density of HCP green compacts of as a function of rotational speed of 1,000–11,500 rpm³¹⁾.

Fig.8 Packing density of PC green compacts as a function of gas pressure of 0.05–1 MPa³¹⁾.

く。Fig.7とFig.8は両者とも似たような曲線になっている。

前項にも述べたとおり、濃度が一定値(約50 vol%)を越えた所で泥漿は流動性を失い、固体として振る舞うようになる。この時、着肉体中の粒子同士は、互いに接近して一種のネットワーク構造体になっていると考えられる。アルミナ泥漿におけるネットワーク体の挙動については、Bergstormら^{48,49)}、Buscallら⁵⁰⁾およびMillerら⁵¹⁾が、圧縮降伏応力 σ_y モデル(Compressive yield stress model)を導入している。

まず、Fig.8の加圧鋳込みの結果を彼らの結果の一つ⁴⁹⁾と比較するとその形状がよく似ている。すなわち、加圧鋳込みの粒子充填率の決定機構は明確で、Fig.8の横軸の加圧力をそのまま圧縮降伏応力 σ_y と読み替えればよい。一方、Fig.7に示したHCPの場合は、何らかの形で横軸の回転数を σ_y に関連付ける必要がある。前節に述べたとおり、HCPと鋳込み法の成形機構は基本的に異なり、HCP中の粒子の沈降に対しては、圧力(あるいは応力)の影響は考慮されていない。しかしHCPにおいても、粒子が着肉してネットワーク構造を持った(Fig.4の着肉領域)後には、その構造体全体が遠心力によって生じる圧力を受けることになるであろう^{*2)}。

簡単に泥漿の質量全体が着肉体に作用するとすれば、着肉体に作用する加圧力 P は次式で表される。

$$P = mG/A = mr\omega^2/A = 4\pi^2 mn^2/A \quad (4)$$

ここで、 m は測定位置より上の泥漿の質量、 G は遠心加速度、 A は金型断面積、 r は回転半径、および n はロータ回転数である。この式より、Fig.7の結果を加圧力と着肉体の粒子充填率の関係に直し、さらにFig.8の結果を重ねるとFig.9³¹⁾のようになり、両者はほぼ同一の圧縮降伏特性を示していることが分かる^{*3)}。

すなわち、HCPでは、粒子が自由に沈降する間は鋳込み法とは全く異なった原理により成形が進行するが、一旦ネットワーク構造体となって着肉した後は、鋳込み法とほぼ同じ原理によって着肉体の粒子充填率が決定していると考えられる。もしHCPと鋳込み法による着肉体の粒子充填形態に変化があるとすれば、それぞれが異なった圧縮降伏応力曲線を描くはずである。アルミナ泥漿を使用したMillerの研究でも、PCとHCPではほぼ同じ圧縮降伏挙動を示しており、HCPとPCの両着肉体は微視的に同じ粒子充填経過をたどっている可能性が高い。

HCPでは、着肉体の高さの増大によって有効ロータ半径および付加される遠心力、さらに着肉体上部の泥漿質量に起因する圧力がいずれも減少する。直感的には、着肉高さが高くな

*2) 着肉体は解放気孔を持った構造体であるため、原則的には圧力が加わらないはずである。しかし原料粉末が微細になると共に水の透過速度が遅くなれば、一時的には着肉体に圧力が掛かると見做せる。多孔質体である一般的な焼結体を風で吹き飛ばせるのも同じ原理である。

*3) 厳密には、HCPでは着肉体の高さ毎に加わる圧力が変化するが、後述するように、実用的な観点からは、この圧力差は無視することが出来る。着肉体の高さ毎の充填率変化に関してはShih⁵²⁾らの報告に詳しい検討がある。

Fig.9 Packing densities of HCP and PC green compacts as a function of the pressure put on the compacts³¹⁾.

Fig.10 Movement of slip in U-shaped die during HCP¹⁴⁾.

ればなるほど、その高さの点で遠心力および圧力が低下するから、粒子の充填性も低下すると思われる。しかしFig.9に見るように、よく調製されたアルミナ泥漿を使用すれば、1MPa以上の加圧力があればほぼ最高充填率の着肉体になる。一方、泥漿に掛かる圧力はロータ回転数の2乗に比例するので、回転数を上げると容易に着肉体に掛かる圧力を上げることが出来、Fig.7に示した最高回転数 11,500rpm では金型底部で 12MPa 以上の圧力となる。すなわち、着肉高さによる多少の加圧力の変化は、ロータ回転数を十分に大きくすることによって補うことが可能であり、10,000rpm 程度的高速遠心機を使用すれば、成形体全体に渡って十分高密度の粒子充填特性が得られる。

以上HCPでは、成形速度と成形体の粒子充填性の両面で高い遠心力が有効に作用する。従って、他の障害が起こらない限り、高い遠心力すなわち速いロータ回転数で行うことが推奨される。

4 HCPの複雑形状品の成形特性^{14,17)}

前節に述べたように、HCPの成形機構は鑄込み法のそれとは異なっている。そのため、鑄込にはない成形上の利点が生じる。

その一つは、HCPでは金型表面に直接粒子を着肉させることが出来るということである。このことで、石膏型からの汚染⁵³⁾を防ぐことができる。実際、ファインセラミックスの鑄込み成形では水分のろ過媒体としてフィルターや多孔質樹脂型⁵⁴⁻⁵⁸⁾を使用しているが、金型を使用できる高速遠心法の方が形状適応性、寸法精度、耐久性の点で優れていると考えられる。

Fig.10は、U字型キャビティを持つ型の一方に泥漿を、他方に水を入れてHCPした場合の結果を示す¹⁴⁾。泥漿が流動体として振る舞う間は、泥漿は水で満たされていた部分にも回り込んでいる。同じ要領で、複雑形状を持った金型キャビティに対しても、粒子は金型の細かい凹凸部分にまで回り込んで

Fig.11 Net-shaped alumina nut made by HCP using fusible die¹⁷⁾.

充填するため、金型方案の工夫次第では鑄造法並みの複雑形状品の成形が出来る可能性を持っている。金型法案の一例として、低融点合金による中子を使用して作成した雌ねじ形状を持ったアルミナナットの写真をFig.11に示す¹⁷⁾。目ねじの頂部まで粒子が十分に充填し、高精度な形状転写が実現していることがわかる。

5 HCPアルミナの高強度特性

5.1 HCPアルミナの焼結特性^{19,20)}

高純度(純度99.99%)で微細な(0.2 μ m)アルミナ粉末をHCPで成形すると、1503 K、1.5 hの低温無加圧(大気)焼結でFig.12²⁰⁾に示す緻密かつ微細で均質な組織に焼結する。

HCPアルミナの焼結に限らず、基本的にはどの成形体も焼結中には緻密化と粒成長の両現象が同時に進行する。ゆえに、焼結性について検討する場合は両者を統合した形で扱うことが望ましい。そこで、Yan⁵⁹⁾が提唱してHarmerら⁶⁰⁾が発展させた粒径/密度曲線の考えを採用し、HCPアルミナの焼結挙動を整理するとFig.13の様になる²⁰⁾。このHCPアルミナの粒径/密度曲線は、他の多くのアルミナの報告例⁶⁰⁻⁶³⁾に比べて全

体的に高密度・小粒径側に位置している。Zhaoらの一連の研究⁶³⁻⁶⁵⁾によれば, 成形体中に均一で微細な気孔が分散するようにすれば粒径/密度曲線はより右下に移動し, より緻密で微細な焼結組織が得られるという。他方, HCPアルミナの緻密化と粒成長の見かけの活性化エネルギーを求めたところ, 他の

Fig.12 Fracture surface of HCP alumina sintered at 1503 K for 1.5 h¹⁹⁾.

Fig.13 Grain-size/relative-density trajectory of HCP alumina²⁰⁾.

Fig.15 Relationship between microstructure and four-point bending strength. (a) Relative density and strength, (b) mean grain size and strength²¹⁾.

アルミナと比べて特に大きな違いがない²⁰⁾。すなわち, HCPアルミナ成形体が物理的に緻密で均一な組織を持つことが, HCPアルミナを粒成長の程度が小さいうちに十分に緻密化させた主な原因と考えられる。

HCPアルミナの組織が微細で均質であることは, このアルミナのHIP処理結果からも分かる。Fig.14は, 一旦大気焼結したHCPアルミナを温度1473–1573 K, 圧力100 MPaで1時間HIP処理した結果である²³⁾。透光性が認められるのは, 組織内の気孔等の欠陥が非常に小さくなったためと考えられる⁶⁰⁾が, この様な比較的低温のHIP処理で透光性が出るのは, 組織が元々微細で均質だったためと考えられる。

5.2 気孔率, 平均粒径と機械的特性の関係²¹⁾

HCPアルミナ焼結体の曲げ強さと密度, 平均粒径の関係をFig.15に示す²¹⁾。結果にはばらつきがあるものの, 密度99%までは曲げ強さが密度と共に上昇し, 約99%で最大の強さ975 MPaを示し, 99%以上では逆に粒径の増大に従い強さは低下している。硬さの結果もFig.15と同様の組織依存性を示し, 密度約99%の試料で最高値Hv2130を示す²¹⁾。

HCPアルミナでは, このように密度(すなわち気孔率), 平

Fig.14 Backlight photograph of HIPed alumina. As sintering temperature rises, the transparency increases²³⁾.

均粒径と曲げ強さ、硬さの間に明確な関係が認められたため、Knudsen⁶⁷⁾が提案した組織と機械的特性の関係式、

$$\sigma = K \exp(-aP) G^{-m} \quad (5)$$

が成立する可能性がある。ここでK, a, mはそれぞれ定数である。そこで、多変量解析によって気孔率、粒径と曲げ強、硬さを求めた結果が、以下の式である²¹⁾。

$$\sigma = 874 \exp(-0.051P) G^{-0.21} \quad (6)$$

$$Hv = 2189 \exp(-0.054P) G^{-0.14} \quad (7)$$

この両式のうち、特に硬さの関係式(7)の相関係数は0.99となり組織と硬さの間には明確な依存性が認められる。すなわちHCPアルミナの強度要因の一つは、その緻密で微細な焼結組織にあることを示している。HCPアルミナは、マイクロ波焼結を行うことで更に組織の微細化がはかれ、最高で4点曲げ強さ $\sigma = 1130 \text{ MPa}$ が得られている³⁵⁾。この強度の上昇分も、式(7)、式(8)の関係によく対応している。

しかし、HCPアルミナの強度特性は、気孔率の低さと平均粒径の細かさのみでは説明しきれない。ごく最近の研究例では、湿式成形を利用して超高純度アルミナを焼結した場合に、Fig.13に示したHCPアルミナの組織と同程度の緻密で微細なアルミナが得られることも報告されているが、それらのアルミナの多くが曲げ強さ800MPa程度であり⁶⁸⁾、常圧焼結の他にホットプレスやHIPを行っても、HCPアルミナほどの強度は得られない場合が多い。我々がHCPアルミナに使用したのと同じ泥漿を使用して加圧鋳込み成形を行った場合においても⁵³⁾、そのアルミナは密度、平均粒径の点でHCPアルミナとほぼ同様の焼結組織を持つにも関わらず、4点曲げ強さはHCPアルミナより低い724MPaになっている。

従って、HCPアルミナが他のアルミナに比べて一段階上の強さを示す理由を明らかにするには、密度と結晶粒径以外の因子を探る必要がある。

5.3 HCPの欠陥除去機能^{25,26)}

そこで我々は、浸液透光法(Immersion Liquid Technique, ILT)を利用してHCPと加圧鋳込みアルミナ成形体の内部組織を観

察している。浸液透光法とは、植松ら⁶⁹⁻⁷³⁾が近年提案している組織観察法で、多孔質のアルミナ顆粒や乾式成形体中にアルミナと屈折率のわずかに異なる液体を含浸させることによって試料の透光性を改善し、SEM等の表面観察では見えない試料内部の欠陥を直接観察する方法である。この方法では液体を気孔組織にしみ込ませる必要があり、気孔が閉鎖する以上の密度(相対密度90数%以上)に緻密化した焼結体には利用できない。従って、本研究で実際に強度を評価したい焼結試料の組織を直接観察できないことや、光学顕微鏡を使用した方法であるために解像度に限界があるという欠点もあるが、試料表面のみを観察する従来の方法に比べると、気孔のほぼ全てが解放気孔である成形体については非常に広範囲の欠陥をそのままの形状で検知できるという特徴を持つ。

浸液透光法で、HCPと加圧鋳込みアルミナ成形体の内部組織を観察したところ、特に加圧鋳込み成形体中に多くの気泡状の空隙が認められた²⁶⁾。そこで、最適分散剤濃度0.6mass%からその5倍の3.0mass%までの分散剤を添加して粘度を上昇させた泥漿を使用して両成形法により成形体を作成し、浸液透光法で観察した結果をFig.16とFig.17に示す²⁵⁾。HCP成形

Fig.16 Bubbles observed by the liquid immersing technique in a HCP green compact made of slip with dispersing agent of 3.0mass%²⁵⁾.

Fig.17 Bubbles observed by the liquid immersing technique in PC green compacts made of slips with varied concentration of dispersing agent²⁵⁾.

体に関しては濃度0.6–1.8mass%で気泡が観察されず(ゆえに結果も載せていない), 最も粘度の高い3.0mass%の時のみ, Fig.16に示すよう20–30 μ m程度の残留気泡が観察されるが, その数は少ない. 一方加圧鋳込み成形体では, Fig.17に示すように分散剤濃度が適正の状態でも気泡が観察され, 分散剤濃度が高く粘度が上昇するに従って気泡径が大きくなる. Fig.16やFig.17に現れた気泡状の空隙は, 泥漿中に混入した気泡が成形体中に取り込まれたものと考えられる. そこで, 泥漿から気泡が取り除かれる機構について考えてみる.

泥漿中の気泡が成形体中に残留すると, 成形体の品質が低下することは一般的によく知られており, 通常は泥漿中の気泡に対し成形前に真空脱泡処理や消泡剤添加を行って除去をしている. そこで, 真空脱泡処理とHCPの気泡除去能力を簡単に試算して比較する.

泥漿中の気泡は比重がほぼ0の粒子と見なすことができ, それに重力, 浮力および静水圧が作用し, また気泡が移動する場合には抗力が生じる. この気泡の移動速度は十分に遅くレイノルズ数 $Re (=dv/\mu)$ が1以下であるのは明白であるから, その移動速度は3節で述べた式(1)で表される. ただしここでは d は気泡の直径であり, 今回は気泡の方が水よりも密度が小さいため, 気泡は上昇する方向へ移動する.

式(1)を真空脱泡処理に適用する時は, 減圧によって泥漿中の気泡が膨張し, 気泡に働く浮力が増大してその上昇速度が大きくなるという機構で気泡は取り除かれる. 他方HCPでは, 遠心加速度の増加によって直接に気泡の上昇速度が大きくなる効果の他に, 同じ遠心加速度の増加によって気泡が収縮するための気泡の移動速度低下の効果も考慮に入れる必要がある. 以上の条件を考慮して, 一般的な真空脱泡と我々のHCP成形条件における気泡の上昇速度を比較計算したところ, HCPの気泡移動距離は, 気泡径に関わらず真空脱泡処理の100倍以上の値を示し, HCP法は基本的に優れた欠陥除去機能を持っていることが明らかになった²⁹. また, 式(1)において遠心加速度が大きくなれば気泡の移動速度が大きくなるから, HCP法では遠心力を高くする(ロータの回転を速くする)ほど欠陥除去機能が強く働くことが分かる. なお, Fig.17において分散剤濃度を増やして粘度を上げた泥漿の残留気泡径が大きくなったのは, 式(1)の分母に含まれる η がおおきくなったことに対応していると考えられる.

第3節にも述べたとおり, HCPの成形は基本的に粒子の沈降によって支配されている. 従って, 気泡以外にも, 主粉末と大きさや比重が異なる混入物, あるいは硬く凝集した粒子等はHCP中に成形体の上下両側により分けられると考えられる. この様子をFig.18に模式的に示す²⁰. すなわち, HCPはその成形法自体に一種の欠陥除去機能を含んでおり, そのため前項で述べたような高強度のアルミナが得られたものと考えられる.

6 ま と め

以上のように, HCPは微細粉末の湿式成形法の一つとして,

Fig.18 Defect removing function of HCP. During compaction, bubbles, large particles and inclusions are classified and removed from the main part of the compact²⁰.

十分に新しさを持った成形法であるといえる. またHCPの成形機構から考えると, HCPにおける最も重要な要素は遠心力の大きさであり, 成形速度, 成形体特性, 欠陥除去機能といった様々な側面において, 一貫して大きい遠心力はHCPの特徴を高める方向に働いている.

なお現在は, HCPを高純度アルミナ以外にも適用し, SiO₂添加の高靱性アルミナ³², バインダーレスWC³⁴, ジルコニア⁴⁰等を作製しており, 本成形法の実用展開が期待される.

文 献

- 1) F.F.Lange: "Forming a Ceramic by Flocculated and Centrifugal Casting", U. S. Pat. No. 4 624 808, Nov. 25, 1986.
- 2) F.F.Lange: "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability", J. Am. Ceram. Soc., 72(1989)3-15.
- 3) E.Beylier, R.L.Pober and M.J.Cima: "Centrifugal Casting of Ceramic Components", in Ceramic Transactions Vol. 12, Ceramic Powder Science, Edited by G.L.Messing, S.Hirano, and H.Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990) 529-536.
- 4) H.Nagae, A.Ito and M.Toriyama: "Seramikkusu no Enshinseikei", Chemistry Express, 5(1990)173-176.
- 5) J.C.Chang, B.V.Velamakanni, F.F.Lange and D.S.Pearson: "Centrifugal Consolidation of Al₂O₃/ZrO₂ Composite Slurries vs Interparticle Potentials", J. Am. Ceram. Soc., 74(1991)2201-2204.
- 6) A.Matsui, S.Masuda, T.Ishikuro, N.Kasagi, S.Sasada, N.Fujikawa, S.Ogawa and T.Sunayama: "The Centrifugal Casting of Ceramics", Report on Toyama Industrial Technology Center, 5(1991)2-32-2-33.
- 7) H.Nagae, A.Ito and M.Toriyama: "Effect of Particle Size Distribution of Raw Powder on the Uniformity of Alumina

- Zbody Formed by Centrifugal Casting", J. Ceram. Soc. Japan, 100(1992)946-949.
- 8) S.Tashima, M.Sumita and H.Kuroki: "Centrifugal Compaction of Submicron High purity Alumina Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 39(1992)39-43.
 - 9) W.Huisman, T.Graule and L.J.Gauckler: "Centrifugal Slip Casting of Zirconia (TZP)", J. Euro. Ceram. Soc., 13(1994)33-39.
 - 10) H.Nagae and M.Toriyama: "Arumina-Jirukonia Fukugoutai no Enshinseikei (Dai 1 hou)-Surippu no Ryudo Tokusei to Seikeitai Mitsudo-", Report Gov. Industrial Res. Inst. Nagoya, 43(1994) 195-200.
 - 11) W.Huisman, T.Graule and L.J.Gauckler: "Alumina of High Reliability by Centrifugal Casting", J. Euro. Ceram. Soc., 15 (1995)811-821.
 - 12) H.Nagae: "Arumina-Jirukonia Fukugoutai no Enshinseikei (Dai 2 hou)-Surippu no Nenseikeisu ga Seikeitai oyobi Shoketsutai no Shotokusei ni Ataeru Eikyo-", Report Gov. Industrial Res. Inst. Nagoya, 45(1996)167-173.
 - 13) S.Tashima, M.Sumita and H.Kuroki: "The Segregation of Particle Size in the Centrifugal Compaction Process of Submicron Alumina Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 39(1992)272-276.
 - 14) S.Tashima, H.Matsunaga and H.Kuroki: "Centrifugal Compaction of Various Shapes", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 40(1993)12-15.
 - 15) S.Tashima and H.Kuroki: "Centrifugal Compaction of Submicron High Purity Alumina Powder", Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993)883-886.
 - 16) S.Tashima, S.Hashimoto and H.Kuroki: "High Speed Centrifugal Compaction and Low Temperature Sintering of Submicron Alumina Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 41 (1994)180-183.
 - 17) S.Tashima, S.Hori and H.Kuroki: "The High Speed Centrifugal Compaction of Submicron Ceramic Powder in Fusible Alloy Die", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 42(1995)293-297.
 - 18) S.Tashima, Y.Yamane, H.Kuroki and N.Narutaki: "Cutting performance of High Purity Alumina Ceramic Tools formed by a High-speed Centrifugal Compaction Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 42(1995)464-468.
 - 19) 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. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)473-479.
 - 20) 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. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)1122-1130.
 - 21) 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. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 46(1999)331-338.
 - 22) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, H.Kuroki and S.Tashima: "Sintered Microstructure and Mechanical Properties of High Purity Alumina Ceramics Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", Key Engineering Materials, 159-160(1999)187-192.
 - 23) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, S.Tashima and H.Kuroki: "Effect of Sintering Atmosphere and HIP Treatment on Translucency and Mechanical Properties of Alumina Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47(2000)465-473.
 - 24) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, S.Tashima and H.Kuroki: "Effect of Powder Characteristics on Sintering Behavior and Mechanical Properties of Alumina Compacted by High-Speed Centrifugal Compaction Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47(2000)866-873.
 - 25) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, Y.Tanaka and H.Kuroki: "Observation of Alumina Green Compacts Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process and Pressure Casting using Liquid Immersion Technique", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47(2000)874-881.
 - 26) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki and H.Kuroki: "Green Compact Defect Removal by High-Speed Centrifugal Compacting", Sintering Science and Technology, edited by R.M.German, G.L.Messing, and R.G.Cornwall, Penn-State Univ., (2000)207-212.
 - 27) S.Tashima, H.Y.Suzuki, Y.Yamane, Y.Mada and N.Narutaki: "High Strength Zirconia Ceramics Processed by High-Speed Centrifugal Compaction", Proceedings of the 5th International Conference on Progress of Machining Technology, (2000)128-133.
 - 28) H.Y.Suzuki, S.Tashima, Y.Yamane, H.Kuroki and N.Narutaki: "High Toughened Alumina Ceramics Processed by High-Speed Centrifugal Compaction", Proceedings of the 5th International Conference on Progress of Machining Technology, (2000)134-139.
 - 29) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, Y.Tanaka and H.Kuroki: "Compacting Mechanism in High-Speed Centrifugal Compaction Process (Part 1)-Observation of Slips during Compaction-", J. Ceram. Soc. Japan, 109(2001)137-142.
 - 30) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, Y.Tanaka and H.Kuroki: "Compacting Mechanism in High-Speed Centrifugal Compaction Process (Part 2)-Quantitative Analysis of Falling Velocity of Particles and Compacting Velocity-", J. Ceram. Soc. Japan, 109(2001) 248-253.

- 31) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, S.Tashima and H.Kuroki: "Effect of High Centrifugal Force on the Properties of Green Compacts Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2001) 582-585.
- 32) H.Y.Suzuki, S.Morisaki, K.Shinozaki, S.Tashima and H.Kuroki: "Adding a Second Element to High-Speed Centrifugal Compaction Process (HCP) Alumina Green Compacts by Immersion in Nitrate Solutions", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2001)769-772.
- 33) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, S.Tashima and H.Kuroki: "Effect of Slip Condition on Compating Kinetics of High-Speed Centrifugal Compaction Process", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2001)625-628.
- 34) H.Y.Suzuki, S.Tashima and H.Kuroki: "Homogeneous Compaction of Fine Ceramic and Carbide Powders by High-Speed Centrifugal Compaction Process", Proceedings of EURO PM 2002, (2002)46-51.
- 35) H.Y.Suzuki, M.Murai, S.Tashima and H.Kuroki: "Microwave Sintering of Alumina Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 49(2002)989-995.
- 36) H.Y.Suzuki and H.Kuroki: "Evaluation of Mechanical Properties of Alumina via Property / Microstructure Diagram", Science of Sintering: Current Problems and New Trends, Edited by M.Ristic, Serbian Academy of Science and Arts, Beograd, (2003) 29-36.
- 37) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki and H.Kuroki: "Improvement of Densification in Solid State Sintering by Efficient Packing of Fine Powders with Narrow Size Distribution using High Centrifugal Force", P/M Science & Technology P/M Science & Technology Briefs, 5(2003)22-28.
- 38) H.Y.Suzuki, M.Fukuda and H.Kuroki: "Colloidal Compaction of Fine Metallic Powders under High-speed Centrifugal Force -Compaction and Sintering of High Speed Steel-", 50(2003) 856-864.
- 39) H.Y.Suzuki and H.Kuroki: "Net Shape Formation of Sub-micron Alumina with Reduced Flaws by High-speed Centrifugal Compaction Process", Metals and Mater. Int., in press.
- 40) H.Y.Suzuki, Y.Nara, S.Tashima and H.Kuroki: "Ytria Partially Stabilized Zirconia Made by High-speed Centrifugal Compaction Process", J. Ceram. Soc. Japan, in press.
- 41) D.S.Adcock and I.C.McDowall: "Mechanism of Filter Pressing and Slip Casting", J. Am. Ceram. Soc., 40(1957)355.
- 42) Y.Tomita: "Suirikigaku Nagare no Gensho no Kiso to Kozo", Jikkyo Shuppan, Japan, (1982)158.
- 43) G.J.Kynch: "A Theory of Sedimentation", Trans. Faraday Soc., 48(1952)166-176.
- 44) Funtai Kogaku no Kiso Hensyu Iinkai: "Funtai Kogaku no Kiso", Nikkan Kogyo Shinbunsha, Japan, (1992)227.
- 45) G.Y.Onoda and E.G.Linger: "Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset", Phys. Rev. Lett., 64(1990)2727-2730.
- 46) A.P.Shapiro and R.F.Probstein: "Random Packings of Spheres and Fluidity Limits of Monodisperse and Bidisperse Suspensions", Phys. Rev. Lett., 68(1992)1422-1425.
- 47) P.Pieranski: "Colloidal Crystals", Contemp. Phys., 24(1983)25-73.
- 48) L.Bergstrom: "Sedimentation of Flocculated Alumina Suspensions: γ -Ray Measurements and Comparison with Model Predictions", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88(1992) 3201-3211.
- 49) L.Bergstrom, C.H.Schilling and I.A.Aksay: "Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions", J. Am. Ceram. Soc., 75(1992)3305-3314.
- 50) R.Buscall and L.R.White: "The Consolidation of Concentrated Suspensions", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 83(1987)873-891.
- 51) K.T.Miller, R.M.Melant and C.F.Zukoski: "Comparison of the Compressive Yield Response of Aggregated Suspensions: Pressure Filtration, Centrifugation, and Osmotic Consolidation", J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)2545-2556.
- 52) W.-H.Shih, W.Y.Shih, S.-I.Kim and I.A.Aksay: "Equilibrium-State Density Profiles of Centrifuged Cakes", J. Am. Ceram. Soc., 77(1994)540-546.
- 53) S.Tashima, H.Suzuki and H.Kuroki: "Pressure Slip Casting of Submicron Alumina Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 40(1993)3-7.
- 54) Y.Shibazaki: "Studies on Water Slip Casting for Fine Ceramic Powders-High-purity α - Al_2O_3 -", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)839-848.
- 55) H.Mizuta, Y.Shibazaki, K.Sakai, M.Katagiri and H.Fujimoto: "Slip Casting and Sintering of HighPurity Alumina", 35(1988) 619-624.
- 56) H.Mizuta, Y.Shibazaki, M.Maeda, S.Maeda, M.Ito and K.Ohshima: "Shinku Kaatsu Ikomiho niyoru Koujundo Arumina no Seikei to Shoketsutai no Tokusei", Report Gov. Industrial Res. Inst. Nagoya, 39[1](1990)25-31.
- 57) K.Oda, H.Mizuta, Y.Shibazaki and K.Ohshima: "Slip Casting of Silicon Nitride and Mechanical Properties of Sintered Body (Part 1)-Preparation Conditions of Slurries of Silicon Nitride Produced by Direct Nitridation and Mechanical Properties-", J. Ceram. Soc. Japan, 100(1992)714-719.
- 58) T.Uchikoshi, Y.Sakka and H.Okuyama: "Pressure Filtration of Al_2O_3 Small Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 42(1995)309-313.
- 59) M.F.Yan: "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics", Mater. Sci. Eng., 48(1981)53-72.

- 60) M.P.Harmer: *Advances in Ceramics* Vol. 10, Am. Ceram. Soc., (1983)679-696.
- 61) K.A.Berry and M.P.Harmer: "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986)143-149.
- 62) J.Zhao and M.P.Harmer: "Sintering of Ultra-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(1987)860-866.
- 63) J.Zhao and M.P.Harmer: "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First- and Second-Generation Pores", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(1988)530-539.
- 64) J.Zhao and M.P.Harmer: "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(1988)113-120.
- 65) J.Zhao and M.P.Harmer: "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: III, Model Experiments", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1992)830-843.
- 66) J.G.Peelen and R.Metselaar: "Light Scattering by Pores in Polycrystalline Materials: Transmission Properties of Alumina", *J. Appl. Phys.*, 45(1974)216-220.
- 67) F.P.Knudsen: "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size", *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(1959)376-387.
- 68) H.Mizuta, K.Oda, M.Maeda, Y.Shibazaki, M.Machida and K.Ohshima: "HIP Shori niyori Kojundo・Kokyodo Arumina Shoketsutai no Sakusei", *Report Gov. Industrial Res. Inst. Nagoya*, 39(1990)284-291.
- 69) K.Uematsu, J.Y.Kim, M.Miyashita, N.Uchida and K.Saito: "Direct Observation of Internal Structure in Spray-Dried Alumina Granules", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1990)2555-2557.
- 70) K.Uematsu, M.Miyashita, J.Y.Kim, Z.Kato and N.Uchida: "Effect of Forming Pressure on the Internal Structure of Alumina Green Bodies Examined with Immersion Liquid Technique", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991)2170-2174.
- 71) K.Uematsu, J.Y.Kim, Z.Kato, N.Uchida and K.Saito: "Direct Observation of internal Structure of Ceramic Green Body—Alumina Green Body as an Example—", *J. Ceram. Soc. Japan*, 98(1990)515-516.
- 72) K.Uematsu, M.Miyashita, J.Y.Kim and N.Uchida: "Direct Study of the Behavior of Flaw-Forming Defect in Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1992)1016-1018.
- 73) H.Ishikawa, Y.Zhang, N.Uchida and K.Uematsu: "Quantitative Evaluation of Immersion Liquid Technique", *J. Ceram. Soc. Japan*, 104(1996)133-136.