総 説

酸化アルミニウムの固相焼結における拡散機構

住 田 成 和

Diffusion Mechanisms of Aluminum Oxide during Solid State Sintering

by

Shigekazu SUMITA

General remarks of diffusion phenomena in solid state ceramics during sintering are reviewed. Referring to Schottky disorder and Frenkel disorder, formation energy of possible disorder mechanisms of aluminum oxide is discussed. Intrinsic diffusion is defined as a function of temperature, while extrinsic diffusion is affected by foreign oxide additives/impurities. The difference between fixed valence impurity of Mg and variable valence of Fe in aluminum oxide is the one of the key factors for elucidating activation energy of defects formation. In addition, isotropic grain growth law is introduced in order to comprehend the quantitative treatment of solid state sintering.

Key Words : Aluminum Oxide, Sintering, Disorder, Diffusion, Isotropic Grain Growth Law

1. はじめに

セラミックスの焼結が、学問として黎明期を迎えた1940年代半ばから僅か50年程の間に、多くの研究者達により、焼結理論が構築されてきた。¹⁻²⁵⁾ とりわけ、拡散による物質移動や焼結機構の理論と実際についての基礎研究には意義深いものがある。セラミックスの焼結において、拡散は解明されるべき最も重要な現象の一つである。何故なら焼結を議論するうえで、拡散は昇温時のセラミックス材料の、殆ど全ての物性を制御する要因と考えられるからである。^{1, 3)}

こうした基礎研究では、酸化アルミニウムが研究対象の基本材料として用いられてきた。セラミックスの焼結において粒成長と緻密化は勿論のこと、焼結後の微細構造は、微量の不純物或いは添加物の影響を極めて強く受ける。このため、高純度の Al_2O_3 を製造して精度の高いデータを得ることができるようになってから、初めて正しい物性評価の議論が可能となる。²⁶⁻²⁹⁾ 微細構造に関しては、多結晶体であるセラミックスの焼結における粒界の挙動、^{30, 31)} 気孔 (pore) 除去と粒界の作用、³²⁻³⁹⁾ そして気孔自身の挙動^{40, 41)} 等のミクロな解析が1980年代に入ってから、測定機器の発達と共に活発に行なわれるようになった。この頃から焼結データの精度が向上し、信憑性を増してきた。1990年代に入ってから進歩は著しく、焼結をつきつめてゆくと、原子、イオンのレベルに立ち入ることになる。ここに

平成5年10月25日受付

TDK U.S.A. CORPORATION

Research & Development Department

12 Harbor Park Drive, Port Washington, NY 11050 U.S.A.

於いて、粒成長と緻密化の主題は、物質移動つまり拡散の領域に入ってゆくことになる。^{(42)~(67)}

拡散の程度が著しく影響を与える微細構造については、酸化アルミニウムへの無機添加物の実験が数多く行なわれており、^(68~98) 添加物効果の研究は、大変な勢いで進んできたといえる。特に、ファインセラミックスの微細構造制御が中心課題となってきた1990年代では、粒成長の定量的な議論が重要な役割を担っている。^(99~105) また拡散の議論に関連するデータも積み重ねられてきた。^(106~115) こうした背景をもとに、筆者もまた焼結を中心としてセラミックス材料について学んできた。^(116~134) その結果、今日なお拡散に関する議論には推論の域を出ないものが多く、セラミックス焼結の真実の姿を解明するには至っていない、という認識を持つようになってきた。そこで、本報ではこれまでセラミックス焼結の学問が辿ってきた物質移動と拡散の問題をまとめてみることにした。

なお本文中には、Kingery 等¹⁾ はじめ末尾に付した多くの参考文献を引用したが、実験データを含めて、可能な限り原典を示した。図表の纏めには Dörre と Hübner³⁾ の著書がたいへん役立ち、全体の構成はこれを基本としたことを明記する。また本報では、多結晶体のセラミックスの固相焼結を念頭において物質移動と拡散の議論を行なっている。

2. セラミックスの焼結と拡散

2.1 焼結の分類

セラミックス材料の焼結を行なうとき、焼結温度の違いによって焼結系を構成する相が異なってくる。この構成相を基にして、焼結を次の4項目に分類できる。

- (1) 固相焼結
- (2) 液相焼結
- (3) ガラス焼結
- (4) 反応焼結

固相焼結は融点以下で生じる基本的な固体反応によるものであり、数多くの報告がある。液相焼結では、高温焼結中に適量存在する液相が固体粒子表面を十分にぬらしており、固相がある程度液相に溶ける。一般に液相の粘性は低く、従って固相から液相へ溶け出した原子の拡散係数は大きい。この溶解作用により、再配列を困難にするネック成長を抑さえ、液相を介した物質移動を促す利点を持つ。焼結条件を整えれば微小

粒子径を保ちながら緻密化を促進できる。しかしながら、条件の与え方によっては、粒子の異常粒成長が生じることもある。このために、等方的粒成長の法則を一義的には定められず、^(101, 126) 経験的な結果に頼らざるを得ないことがある。従って、液相焼結では粒成長を定量的に取り扱うことが難しい。ガラス焼結には、ガラスの粉末を転移温度近傍で焼結することにより、粒界が作られないというおもしろい特徴がある。反応焼結は難焼結性材料の焼結に用いられ、構成成分の一部を外部から供給しつつ、反応生成物を作りながら焼結をすすめるというユニークなものであり、炭化珪素や窒化珪素の生成などに用いられている。本報の拡散の議論は、固相焼結を前提として進めていく。

2.2 セラミックスにおける拡散現象の一般論

焼結においてセラミックス材料中のイオンの拡散は、一般に次の5項目に強く影響されることが知られている。^{1, 3)}

- (1) 温度
- (2) 酸素分圧
- (3) 不純物・添加物の種類
- (4) 不純物・添加物の分離凝集の程度
- (5) 拡散径路

これらの影響が焼結中に複合的に起こる。そのため、拡散の測定結果はしばしば異なったり、また時には矛盾を生じることもあり、拡散に関する実験データの解釈を難しいものにしてきている。従って、適切な欠陥モデルによる拡散機構を提唱することが重要である。

拡散係数 D は、イオン種の挙動に寄与する全ての欠陥の濃度 C_i と易動度 M_i との積の総和に比例する。

$$D \propto \sum_i C_i M_i \quad (1)$$

酸化アルミニウムでは、Al と O とは系内を独立に拡散すると考えられるので、拡散係数 D を、Al と O について別々に決めてやらねばならない。また、易動度 M は強い温度の関数であるが、濃度には独立である。

$$M = M_0 \exp(-H_M / kT) \quad (2)$$

ここで H_M は移動の活性化エネルギーである。そして易動度は、体積拡散、粒界拡散、表面拡散などの異なる拡散径路に強く依存する。例えば、酸化アルミニウム中の酸素の粒界に沿った大変速い拡散は良く知られた例である。拡散して行く欠陥の濃度 C_i は、本質的な欠陥（焼結温度コントロール）と、外的要因欠陥（不純物/添加物コントロール）の2つに分けられる。

多くの場合、(1)式の一つの欠陥種のみ顕著である。ここで、

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (3)$$

は、温度に依存する拡散係数 D の現象論的な記述を数式化したものである。 Q は実験に基づいた活性化エネルギーである。

2.3 欠陥構造の表記

本報では欠陥構造の表示方法として、これまで広く用いられている Kröger-Vink 表示法⁹⁾ に従うものとする。K-V 表示法によれば、欠陥種 A 、欠陥位置 m 、欠陥の有効電荷 n を、

$$A_m^n$$

と表す。ここで A は原子記号であり、空孔 (Vacancy) の場合は V で示す。原子位置 m に対して、格子間位置を i で示す。有効電荷 n は、 $\cdot$ はプラス、 $'$ はマイナス、そして x は中性を示す。例えば、 V_{Al}''' は Al 格子間に位置する -3 価の電荷をもつ空孔、 Al_i^{+++} は格子間に位置する $+3$ 価の Al 陽イオン、 O_x^* は通常の格子位置を占める O 価の酸素原子などとなる。 Al の格子位置に入った 2 価、 3 価、および 4 価の他種の陽イオンは、それぞれに例を挙げると、 Mg_{Al}' 、 Fe_{Al}^{x} 、および $Ti_{Al}^{\cdot}$ 等と表記できる。電子的欠陥とみなされる電子 (electron) と正孔 (hole) に対しては、存在する位置が不確定であるために、単独に e' および $h^{\cdot}$ の記号を用いる。また欠陥種の濃度は、 $[]$ で表す。例えば、 $[V_{Al}''']$ は Al 格子位置にある空孔の濃度のことである。さらに K-V 表示法に従えば、Schottky 型欠陥は陽イオン空孔と陰イオン空孔の組から成るので、 MX 型の結晶では $V_M' - V_X^{\cdot}$ の組となる。また Frenkel 型欠陥は、空孔と格子間イオンの組から成るので、 $V_M' - M_i^{\cdot}$ または、 $V_X^{\cdot} - X_i'$ の組と表記できる。なお K-V 表示法では、欠陥の有効電荷の和は常に零である。

さて酸化アルミニウム中に最も生じやすい格子欠陥種は、 Al については、 Al_i^{+++} 、 V_{Al}''' であり、 O については、 $V_O^{..}$ 、 O_i'' である。イオン性結晶においては、種々の本質的な欠陥が生じる。この事は、後で添加物の影響を考えるときの基準を与えるので重要である。ここで先ず、酸化アルミニウム中に、Schottky 型欠陥が生ずる場合を考える。 Al^{3+} に対してドナーとなる Ti^{4+} や、アクセプターとなる Ca^{2+} が、酸素欠陥の生成を促進する。一方、Frenkel 型欠陥の場合、

ドナー添加により V_{Al}''' が生じ、アクセプター添加では Al_i^{+++} が生成する。酸素の Frenkel 型欠陥が支配的であるときは同様にして格子間酸素または酸素空孔が生じる。こうした基礎知識により、添加物により形成される酸化アルミニウム中の欠陥の型と欠陥種を特定し、拡散機構を議論することができる。

2.4 格子欠陥の種類

主な格子欠陥の種類と名称を纏めておく。ここでは、5 項目に分類した。

- (1) 点欠陥 (置換原子, 格子間原子, 不純物原子, 空孔, 会合中心)
- (2) 線欠陥 (ディスロケーション)
- (3) 面欠陥 (粒界, 表面)
- (4) 複合欠陥 (クラスター, セン断構造, ブロック構造)
- (5) 電子的欠陥 (電子, 正孔)

点欠陥がクーロン力などの相互作用で会合したものが会合中心であり、会合中心同士は孤立している。点欠陥が線上に並んでくるとディスロケーション (転位) となる。表面と粒界は結晶格子の連続性の無くなる部分であり、欠陥そのものといえる。さらに、強い相互作用によって点欠陥が三次元的に規則配列すると超格子構造やクラスター構造等を作ることがあり、これらの総称が複合欠陥である。複合欠陥は欠陥濃度が高い非化学量論性化合物にしばしば見られる。電子的欠陥は非化学量論性の化合物や固溶による欠陥生成に伴って生ずる。

2.5 電気伝導度

電気伝導度 σ は、しばしばイオン性の項 σ_i と電子性の項 σ_e とを結び付けて議論される。つまり、

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad (4)$$

である。一般にイオン性の項は電荷を運ぶイオン種の拡散の程度に比例する。酸化アルミニウムの電気伝導度は、温度、酸素分圧、不純物・添加物の量、そして粒子径の影響を受けることが知られている。

2.6 等方的粒成長の法則

固相焼結における粒成長を定量的に議論するために、等方的粒成長の法則を導入する。

$$GS^{\nabla} - GS_0^{\nabla} = \Phi \cdot t \quad (5)$$

GS_0 は焼成開始時点の粒子径、 GS は焼成時間 t における平均の粒子径、そして Φ は温度に依存する粒成長の割合を示す定数である。研究事例は少ないが、幾

Table 1 Possible Disorder Mechanism in Al_2O_3

Type of disorder	Equation of formation Equilibrium constant	Formation energy H_f/n (eV)	Preexponential term $\exp(S_f/nk)$
Schottky disorder	$\text{null} = 2V_{\text{Al}}^{\bullet\bullet\bullet} + 3V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	5.7 (Ref. 55)	$\approx 10^{-4}$ (Ref. 44)
	$V_{\text{Al}}^{\bullet\bullet\bullet} = (2/3) [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$	5.2 (Ref. 53)	
	$= (2/3)^{3/5} K_s^{1/5}$	4.1 (Ref. 54)	
	$K_s^{1/5} = 1.36 \times 10^{19} \exp(-3.83/kT) \text{ cm}^{-3}$ (Ref. 44)	3.83 (Ref. 44)	
Frenkel disorder of Al	$\text{Al}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet} = \text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{\text{Al}}^{\bullet\bullet\bullet}$	10.0 (Ref. 55)	$\approx 10^{-4}$ (Ref. 44)
	$[V_{\text{Al}}^{\bullet\bullet\bullet}] = [\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$	8.3 (Ref. 53)	
	$= K_{F(\text{Al})}^{1/2}$	4.45 (Ref. 44)	
Frenkel disorder of O	$\text{O}_\text{o}^x = \text{O}_i^{\bullet\bullet} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	7.0 (Ref. 55)	
	$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{O}_i^{\bullet\bullet}]$	7.1 (Ref. 53)	
	$= K_{F(\text{O})}^{1/2}$		
Intrinsic electronic disorder	$\text{null} = e^- + h^\bullet$	5.18 (Ref. 44)	150 (Ref. 44)
	$[h^\bullet] = [e^-] = K_i^{1/2}$		
	$K_i^{1/2} = 3.14 \times 10^{19} T^{3/2} \exp(-5.18/kT) \text{ cm}^{-3}$ (Ref. 44)		
1 eV = $1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$ 1 eV/molecule = 23.061 kcal/mol			

Table 2 Type of Disorder studied in Al_2O_3 with Inorganic Additives

Additives	Disorder	Effect used	Essence	Authors
Si, Ti Ca, Mg	Schottky	Density changes due to aliovalent additives	Decrease of density in all cases	Rasmussen Kingery (Ref. 72)
Fe, Ti	Schottky	Interpretation of literature data	Comparison of equilibrium constant	Mohapatra Kröger (Ref. 44)
pure	Schottky	Electrical conductivity	Best agreement of data from several dopings	Mohapatra Tiku, Kröger (Ref. 71)
pure	Schottky	Electrical conductivity	Coincidence with Al selfdiffusion data	Hosler Frederikse (Ref. 65)
pure Mg, Co	Frenkel of Al	Electrical conductivity	Type of Charge carrier, coincidence with Al self- diffusion data	Brook Yee Kröger (Ref. 46)
Ti, Mg	Frenkel of Al	Initial sintering rate	Variation of diffusion coefficient with Ti	Brook (Ref. 94)
Cr, Ti Fe	Frenkel of Al	Creep	Increase of Al diffusion due to Fe addition	Hollenberg Gordon (Ref. 56)
Fe, Ti	Frenkel of Al	Sintering, Shrinkage rate	Variation of Al diffusion with Fe content	Raja Rao Cutler (Ref. 58)

Mg	Frenkel of Al	Electrical conductivity	Coincidence with Al self-diffusion data	Kitazawa Coble (Ref. 49)
Co	Frenkel of Al	Electrical conductivity, Optical absorption	Coincidence with Al self-diffusion data	Dutt Hurrell Kröger (Ref. 45)
Fe	Frenkel of Al	Interpretation of Pappis & Kingery's data	Oxygen pressure exponent	Dutt Kröger (Ref. 96)
Mg, Ti	Frenkel of Al	Density change in sintering	Formation of Al_i^{+++} by Mg doping	Harmer Robert Brook (Ref. 22)
Ti	Frenkel of O	Formation of interstitial loops due to density changes	Increase in density with Ti concentration	Phillips Michell Heuer (Ref. 64)
Fe	Intrinsic electronic	Electrical conductivity	Type of charge carrier, P_{O_2} dependence	Pappis Kingery (Ref. 19)
Mg, Co Ti		Electrical conductivity	Unexplained contribution from hole conduction	Yee Kingery (Ref. 20)
Mg		Electrical conductivity, Optical absorption	Uncertainty as to the P_{O_2} exponent	Mohapatra Kröger (Ref. 83)
Ti		Electrical conductivity, Optical absorption	O_i^{--} not rule out unequivocally	Mohapatra Kröger (Ref. 93)
Fe		Optical absorption after induced irradiation damage	spectrum explicable by both Frenkel and Schottky defects	Yen Coble (Ref. 21)
Fe, Ti		Electrical conductivity, Creep	Experimental data equally well explained by Frenkel and Schottky disorder	Hou Tiku Kröger Wang (Ref. 43)

つかの論文では $\Psi = 3$ の立方的な粒成長を適用している。^{9, 99-101, 103-105)} また、平方的な $\Psi = 2$ を用いる議論もある。^{100, 102)} これらは多くの焼結現象を数値化してとらえることに役立つものの、厳密には自然数の導入のみでは、数多くある焼結の実験結果を完全には説明できないことが分かってきた。実際、筆者の高純度アルミナを用いた結果では、焼結により100%の理論密度を達成するまでは、等方的粒成長の法則は $\Psi = 2.4$ に従い、理論密度達成後アニールの過程に入ってから $\Psi = 3$ に従うことが実験的に示された。¹²⁶⁾ この時、 Φ

の値を用いて粒成長の割合を定量的に議論できる。例えば、高純度アルミナの1400°Cにおける Φ 値は、

$$\Phi_{Al_2O_3} = 5.11 \times 10^{-22} \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (6)$$

すなわち、毎秒 5.11×10^{-22} 立方メートルの割合で粒成長が生じていることが示された。¹²⁶⁾ このように定量化した Φ 値を導くことにより、近年重要視されているセラミックスの微細構造制御に貴重なデータを提供する。すなわち、体系化された Φ 値はマイクロデザインの研究に必須である。^{103, 106)}

3. 本質的拡散

一般に、セラミックス材料に本来固有に備わる拡散の性質のひとつとして、原子レベルでの移動がおきる時に生じる欠陥構造が、もっぱら焼成温度の支配下にある点をあげることができる。これを本質的拡散 (intrinsic diffusion) と呼ぶことにする。これは外部原子が主系内に加わること無く、原子配置の無秩序化、つまり欠陥種とその拡散が、系内に生じるものである。例えば、純粋な酸化アルミニウムはたいへん安定な化合物であり、陽イオンとしては+3価のAl陽イオンのみを考えれば良い。つまり外部からの原子の混入がない純粋状態では、酸化アルミニウムの化学量論の範囲は極めて限定された領域にある。従って、この時はSchottky型欠陥とFrenkel型欠陥による真性欠陥を議論する。一方、非化学量論への影響は、その大部分が種々の電荷を持つ不純物・添加物の存在によるものと考えられている。これを外的要因拡散 (extrinsic diffusion) と呼ぶことにする。すなわち不純物欠陥が議論の中心である。

表1に酸化アルミニウムの本質的欠陥のいくつかの型の生成反応式、ならびに欠陥濃度と平衡定数の関係を示す。³⁾ $K_j^{1/n}$ は、欠陥生成の平衡定数であり次式で与えられる。

$$K_j^{1/n} = N_0 \exp(-G_j/nkT) = N_0 \exp(S_j/nk) \exp(-H_j/nkT) \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (7)$$

ここで j が Frenkel 型欠陥 (Al と O について各々、F (Al) 及び F (O) と表記) および本質的な電子の作用による欠陥 (i と表記) であるときは、 $n=2$ で与えられる。また、 j が Schottky 型欠陥 (S と表記) のときには、 $n=5$ で与えられる。

$$N_0 = 2.36 \times 10^{22} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (8)$$

は単位体積あたりの酸化アルミニウムの分子数である。 G_j/n , S_j/n , そして H_j/n は、それぞれ一つの欠陥を作るのに必要な自由エネルギー、エントロピー、そしてエンタルピーを示す。表1には、生成エネルギーの値 H_j/n ならびに $\exp(S_j/nk)$ の値も示されている。

Dienes⁵⁵⁾ は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ について①Madelung energy ②Close-shell repulsive energy ③Polarization energy そして④Van der Waals force のパラメーターを用いて polarizable point-ion shell モデルによる

理論計算を行なった。その結果、エネルギー的に鑑みて Schottky 型欠陥の方が Frenkel 型欠陥よりも安定に存在することを予想した。一方、Mohapatra と Kröger⁴⁴⁾ は、ドナーとアクセプタを添加した結晶における平衡定数の値を実験的に求めた。これらの値は Dienes の計算値よりかなり小さいものも、Schottky 型欠陥と Frenkel 型欠陥についての両者による評価の結果は同じであり、ここでも Schottky 型欠陥が酸化アルミニウム中の欠陥機構であることを示唆している。

図1に Mohapatra と Kröger⁴⁴⁾ の平衡定数を、温度の関数として $\log K$ vs. $1/T$ でプロットした。ここで $K_i^{1/2}$ は本質的な電子の欠陥、 $K_s^{1/5}$ は Schottky 型欠陥、そして $K_{F(Al)}^{1/2}$ は Al の Frenkel 型欠陥を示している。図中の3本の線により、Frenkel 対の濃度は Schottky 型欠陥の濃度に比べて、800°C から融点の範囲では、 $K^{1/5}$ 値で2桁から3桁程度の割合で小さい値であることが読み取れる。本質的な電子の欠陥も

Fig. 1 Equilibrium constant for possible disorder mechanism in Al_2O_3 . $K_i^{1/2}$ is equilibrium constant for intrinsic electron disorder, $K_s^{1/5}$ for Schottky disorder, and $K_{F(Al)}^{1/2}$ for Frenkel disorder of Al (Ref. 44).

また起こり得るが、それが支配的となるのは、異なる電荷を持つイオンの不純物レベルが 10^{12} cm^{-3} よりも小さいこと、換言すると相対的な不純物の濃度が 10^{-10} のオーダーであることが条件である。従って、Mohapatra と Kröger は、電子的欠陥構造が支配的となるほどに充分な純粋結晶を作るとは殆ど不可能であろうと結論している。実際、不純物が欠陥を生成する効果は著しく、多くの優れた研究でさえ不純物濃度は十分に低い値ではないことが多い。

表1と図1によって酸化アルミニウムにおいては、Schottky 型欠陥が特徴付けられることが分かった。^{44, 53-55, 60, 71, 72)} しかしながら、他の拡散が制御する物性の実験結果から、Al の Frenkel 型欠陥が満足されとする報告もある。^{22, 45, 46, 49, 56, 58, 94, 96)} 表2は、この問題についての実験結果をまとめたものである。欠陥種を特定するために、種々の物性、主には電気伝導度、光の吸収、焼結、クリープ、等が用いられてきた。そして特定の欠陥の型を支持する各々の論旨が示されている。多くの場合、Al の Schottky 型欠陥または Frenkel 型欠陥が提唱されている。しかしながら、いくつかの論文^{20, 21, 43, 83, 93)} では、この点を明らかに報告していない。その理由は、おそらく実験データの精度が充分ではなかったことと、異なる欠陥の型でも精度の良くない実験結果では、或る程度は、どのようにも解釈できるためと考えられる。

そこで一例として比較的、実験結果のはっきりしている TiO_2 を添加した Al_2O_3 を題材として議論してみよう。 TiO_2 の Al_2O_3 への固溶限界は、 1300°C から 1700°C の間では、 $0.27\text{wt}\%$ であることが報告されている。^{91, 92)} 一般に、この固溶限界は、強い温度の関数として表される。筆者等の研究^{117, 119, 126, 127)} により、この固溶体領域では、 TiO_2 は Al_2O_3 の粒成長と緻密化を著しく促進させること、そして、それ以上の TiO_2 過剰添加では、焼結中に生成する第2相である Al_2TiO_5 のピン止め効果により粒界の移動が抑えられるために、粒成長が進みにくくなることが明らかになってきた。 TiO_2 の Al_2O_3 への固溶範囲で粒成長が顕著に進む理由としては、欠陥種 $V_{\text{Al}}^{\bullet}$ の存在により原子位置の交換、つまり物質移動が容易になり、このため粒界を横切る物質移動のエネルギーが小さくなることが挙げられる。故に粒成長の駆動力が増大する。実例として、筆者は焼結温度を 1400°C としたときの粒成長の割合を、等方

的粒成長の法則を用いて定量的に議論した。¹²⁶⁾ その結果、実験的に得た純粋な Al_2O_3 の粒成長の割合、すなわち Φ 値が、

$$\Phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.11 \times 10^{-22} \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (6)$$

であるのに対して、 TiO_2 -doped Al_2O_3 では、

$$\Phi_{\text{TiO}_2} = 21.93 \times 10^{-22} \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (9)$$

が導かれた。従って、 TiO_2 は Al_2O_3 の粒成長を著しく促進させる効果を持ち、そのファクターは4.3もの大きな値であることが分かった。この効果は、

$$[\text{Ti}_{\text{Al}}^{\bullet}] = 3 [\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet}] \quad (10.1)$$

$$\text{Ti}_{\text{Al}}^{\bullet} = \text{Ti}_{\text{Al}}^{\bullet} + e^{-} \quad (10.3)$$

で示されるように、Al の格子位置に置換したTiにより生じる+1価を補償するために存在する $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet}$ により、粒成長の駆動力が増すためと考えられる。

Phillips 等⁶⁰⁾ は、過剰の TiO_2 の析出を調べて、 TiO_2 と Al_2O_3 との固溶体は両者の混合物よりも高い密度を持ち、電荷の補償を Ti^{4+} としたうえで、これは格子間に $\text{O}_i^{\bullet}$ ができるためであり、 $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet}$ によらないとした。 Al_2O_3 について酸素の Frenkel 型欠陥を報告した唯一のものであったが、これに異議を唱える報告もある。例えば、Rasmusse と Kingery はこの固溶体の密度は混合物よりも、むしろ減少していると報告している。⁷²⁾ 但し、Schottky 型欠陥による空孔生成を考える際に、固溶限界を越える添加物による第2相(異相)の生成を正しく見積もらなければ誤った議論を導くので注意が必要である。また Cox は単結晶を用いた研究において、欠陥の電荷補償は、 $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet}$ であることを見出したとしている。¹⁰⁹⁾ すなわち、この欠陥構造の問題への解答は未だに得られていないのが現状である。焼結に携わる多くの研究者はこの欠陥構造の解明を欲しており、既に述べたように、温度、酸素分圧、そして正しい解析を導くための、添加物効果の精度の高いデータを得ることが問題解決への糸口と考えてよい。

4. 外的要因拡散

4.1 一定電荷をもつ添加物

酸化アルミニウムの中の、本質的欠陥の濃度は極めて小さいため、拡散によって支配される物性は、電荷の異なる不純物または添加物の濃度に大きく依存する

と考えられる。この不純物によりコントロールを受ける型には2種類ある。ひとつは、 Mg^{2+} のような不純物イオンまたは添加物イオンが一定した電荷を持つ場合の型である。いまひとつは、Fe, Co, 或いはTiのような遷移金属元素のイオンが、可変の電荷を持つ場合の型である。最初の型の典型的な例である Mg^{2+} が、 Al_2O_3 中に存在する場合、 Mg_{Al} が生じる。電気的中性条件により、Al の Frenkel 型欠陥が支配的である場合には、

$$[\text{Mg}_{\text{Al}}] = 3 [\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}] \quad (11.1)$$

が与えられる。また Schottky 型欠陥が支配的である場合には、

$$[\text{Mg}_{\text{Al}}] = 2 [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \quad (11.2)$$

が与えられる。

真性欠陥に比べると、添加物の濃度は微量の ppm オーダーであっても、電荷補償のために生じる欠陥の濃度は桁違いに大きい。添加物によって生じる欠陥濃度は、焼結温度や酸素分圧からは独立したものである。Hou 等⁽⁴³⁾ は Fe と Ti を添加した多結晶 Al_2O_3 の導電性とクリープの挙動が 65 ppm の Mg により支配されていることを発見した。電気伝導度のイオン性の部分 σ_i は、 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ に正比例しており、また酸素分圧には独立であり、 Al_2O_3 中の O の易動度 $H_{\text{M(O)}}$ のみに関与する活性化エネルギーを持つ。クリープの速度 $\dot{\epsilon}$ も、 $[\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ に正比例するが酸素分圧には独立であり、 Al_2O_3 中を動く $\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ の活性化エネルギーに等しいエネルギー $H_{\text{M(Al)}}$ を持つ。

この MgO-doped Al_2O_3 には数多くの報告があり、⁽⁷³⁻⁸⁴⁾ Al_2O_3 への添加物効果のメカニズムに関して、最も詳しく調べられてきた系である。状態図を参照すると、純粋な MgO- Al_2O_3 二元系では 1600°C 程度の焼結温度であれば固相反応で焼結が進行する。しかし、他の成分の存在下において Al_2O_3 の系に液相が存在するとき、MgO が加えられると、次の 4 つの作用を示すことが実験的に示されてきた。⁽⁷⁹⁾

- (1) 不純物イオンを掃除して、液相を固溶体化する。
この不純物イオンは、粒界移動の際に、solute drag 効果があると信じられている。
- (2) 界面エネルギーを変化させ、液相による Al_2O_3 粒子の濡れ性を均一化させる。
- (3) 液相中に部分的に微結晶を生成し、粒子から粒子への物質移動を抑制する。

(4) (3)により MgO の作用した部分の粘性が増す。
ちなみに固相焼結の等方的粒成長の法則は、高純度アルミナの Φ 値が、

$$\Phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.11 \times 10^{-22} (\text{m}^3/\text{s}) \quad (6)$$

で与えられたが、MgO- Al_2O_3 二元系の 1400°C における Φ 値は、MgO が系内に 347 ppm 存在するとき、

$$\Phi_{\text{MgO}} = 0.944 \times 10^{-22} (\text{m}^3/\text{s}) \quad (12)$$

であり、粒成長を押さえる方向にファクターが 5.4 であることが示されている。⁽²⁶⁾ 更に、最新の電子顕微鏡を用いた超微細構造の解析から、 Al_2O_3 母相に固溶しない MgO は粒界に存在することが、Harmer 等により明らかにされてきた。⁽³⁵⁾

相当な高温においては、欠陥の生成に本質的な欠陥も関与するとして、 $\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ の変動と拡散係数とを、 $1/T$ の関数として考えてみよう。もしも Frenkel 型欠陥が支配的ならば、Al の自己拡散係数 D_{Al} は次式で与えられる。

$$D_{\text{Al}} \propto [\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}] \exp(-H_{\text{M(Al)}}/kT) \quad (13.1)$$

ここで、 $[\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = 1/3 [\text{Mg}_{\text{Al}}]$ は一定値である。酸化アルミニウムの焼結温度が上昇してゆくと、ある臨界の温度から本質的な Frenkel 型欠陥の濃度が、外部要因による $[\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ を越えはじめると考えられる。つまり、酸化アルミニウム中の欠陥の外部要因領域では、 $[\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ が固定した電荷をもつ添加物である Mg_{Al} を含有することにより、 $3 [\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [\text{Mg}_{\text{Al}}]$ の中性条件を保つために、 $[\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ は一定量なのであるが、高温へと進むにつれて Frenkel 型欠陥の数が増すことになる。このことが外部要因から本質的挙動への変遷を特徴付けていると考察される。高温では $[\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ は温度依存性を示すために、Al の拡散係数 D_{Al} は次式となる。

$$D_{\text{Al}} \propto \exp(-H_{\text{F(Al)}}/2kT) \exp(-H_{\text{M(Al)}}/kT) \quad (13.2)$$

換言すると、アレニウスプロット $\log [\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}]$ vs. $1/T$ において、外部要因拡散が支配的な低い方の温度領域では、 $3 [\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [\text{Mg}_{\text{Al}}]$ により一定値をとり、本質的拡散が支配的な高い方の温度領域では、 $-H_{\text{F(Al)}}/2k$ の勾配を持つ。また、 $\log D_{\text{Al}}$ vs. $1/T$ の勾配は、温度の低い側で $-H_{\text{M(Al)}}/k$ 、高い側で $-(H_{\text{F(Al)}} + 2H_{\text{M(Al)}})/2k$ である。

活性化エネルギーを見積もるために多くの実験結果を調べると、温度の低い側と高い側は、それぞれ次の

範囲に活性化エネルギー値を与えている。⁵⁷⁾

$$E_a(\text{ext}; \text{low Temp.}) = 250 \pm 160 \text{ (kJ/mol)} \quad (14.1)$$

$$E_a(\text{int}; \text{high Temp.}) = 625 \pm 210 \text{ (kJ/mol)} \quad (14.2)$$

これとは別に、焼結の等方的粒成長の実験データを用いて、活性化エネルギーを導くことができる。現時点では、純粋アルミナと酸化マグネシウムを添加したアルミナのためのデータが与えられている。^{75, 77, 103, 126, 127)} アルレニウスプロット $\log(\Phi)$ vs. $1/T$ により、1673 から 1873 Kelvin の温度範囲で、これらの実験値を直線で結び近似計算した。その結果、

$$E_a(\text{Al}_2\text{O}_3) = 305 \text{ (kJ/mol)} \quad (14.3)$$

$$E_a(\text{MgO-doped Al}_2\text{O}_3) = 272 \text{ (kJ/mol)} \quad (14.4)$$

が与えられ、これら Φ 値を用いた活性化エネルギーの値は、(14.1) 式の範囲に含まれることが分かる。

4.2 可変電荷をもつ添加物

次に、添加物イオンが可変の電荷を持つ第2の場合について考えてみよう。Fe イオンはその典型的な例である。Fe₂O₃-doped Al₂O₃ でも粒成長促進の傾向が認められるが、等方的粒成長の法則の Φ 値は、

$$\Phi_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 6.53 \times 10^{-22} \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (15)$$

であり、そのファクターは 1.3 と TiO₂ の効果に比べて小さい。¹²⁶⁾ また Fe₂O₃ 添加では、緻密化よりも粒成長の方に効果があらわれやすいことが知られてきた。^{84, 119)}

Al₂O₃ への Fe 添加を例にとった欠陥構造に関する初期のものの中で、Hollenberg 等⁵⁶⁾ と Dutt 等⁹⁶⁾ の研究が興味深い。もし Fe が 3 価はもちろん 2 価でも存在する場合、電気的中性条件を保つために、正の欠陥を生成する。

$$[\text{Fe}_{\text{Al}}^{\cdot\cdot}] = 3[\text{Al}_i^{\cdot\cdot\cdot}] \quad (16)$$

Al₂O₃ 中の Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元は次の反応で示される。

このときの平衡定数を K_{Fe} と書くことにする。Al₂O₃ 中の Fe²⁺ の酸化は、気体の酸素の存在下で起こり、次の反応で示される。

ここで平衡定数は、 $K_{\text{Ox, Fe}}$ である。この Fe の酸化還元

反応で、 $[\text{Al}_i^{\cdot\cdot\cdot}]$ は酸素分圧に依存する。(16) 式を (18) 式に代入し、 $[\text{Fe}_{\text{Al}}^{\cdot\cdot}] = [\text{Fe}_{\text{tot}}]$ と見なしたうえで、質量作用の法則を適用することにより、次式を得る。

$$[\text{Al}_i^{\cdot\cdot\cdot}] \propto [\text{Fe}_{\text{tot}}]^{3/4} P_{\text{O}_2}^{-3/16} (K_{\text{Ox, Fe}})^{-1/4} \quad (19)$$

Dott と Kröger は (19) 式を計算して、

$$K_{\text{Ox, Fe}} = 1.16 \times 10^{-4} \exp(7.32 \text{ eV/kT}) (\text{atm}^{-3/4} \text{ molfr}^{-1}) \quad (20)$$

を得た。故に、 $[\text{Al}_i^{\cdot\cdot\cdot}]$ の温度依存性は、活性化エネルギー $H_{\text{Ox, Fe}}/4 = 1.83 \text{ eV}$ により支配されている。さらに、(19) 式を (13.1) 式に代入すると、

$$D_{\text{Al}} \propto [\text{Fe}_{\text{tot}}]^{3/4} P_{\text{O}_2}^{-3/16} \exp(-H_{\text{Ox, Fe}}/4kT) \exp(-H_{\text{M (Al)}}/kT) \quad (21)$$

を得る。(21) 式より、酸化アルミニウム中の Fe、もっとも広義には可変電荷を持つ添加物、の存在下において、気体酸素との反応および添加物の酸化還元反応によって、拡散係数は活性化エネルギーを上昇させ、それは酸素分圧に依存することが分かる。Al の Frenkel 型欠陥が支配的であるときに (17) 式を (18) 式に代入すると、純粋 Al₂O₃ の化学量論の変化を支配する反応を与える。

ここで平衡定数は、 K_x である。(17) (18) 及び (22) 式の 3 つの平衡定数の関係は次式で与えられる。

$$K_x = K_{\text{Fe}}^3 \cdot K_{\text{Ox, Fe}} \quad (23)$$

また (21) 式より、 $[h^{\cdot}]$ は次式となる。

$$[h^{\cdot}] = P_{\text{O}_2}^{3/16} [\text{Fe}_{\text{tot}}]^{1/4} K_x^{1/4} \quad (24)$$

Pappis と Kingery¹⁹⁾ は (21) 式と (24) 式より、電気伝導度のデータは温度と酸素分圧への依存性の点でうまく説明されることを示した。すなわちイオン性伝導は低い酸素分圧下にてより顕著となってくるが、これは (21) 式の拡散係数、 D_{Al} に正比例する。そして一方、電子伝導の項は、高い酸素分圧下ほど顕著となり、(24) 式の $[h^{\cdot}]$ に正比例するという解釈である。

可変電荷を持つ Fe 添加の場合 $\log[\text{Al}_i^{\cdot\cdot\cdot}]$ vs. $1/T$ の勾配は、温度の低い側で $-H_{\text{Ox, Fe}}/4k$ であり、高い側では $-H_{\text{F (Al)}}/2k$ である。また $\log D_{\text{Al}}$ vs. $1/T$ の勾配は温度の低い側で $-(H_{\text{Ox, Fe}} + 4H_{\text{M (Al)}})/4k$ 、高い側で $-(H_{\text{F (Al)}} + 2H_{\text{M (Al)}})/2k$ である。さらに (21) 式より $\log D_{\text{Al}}$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ の勾配が、 $-3/16$

で与えられることが理解される。

5. ま と め

多結晶酸化アルミニウムの拡散に関する精度の高い実験データを得ることは大変に難しい。直接観察が殆ど出来ない事、そして酸化アルミニウムのなかに存在する極微量の不純物が既に欠陥構造をつくる事が大きな妨げとなっている。本質的欠陥は温度に依存する。このとき化学量論組成における欠陥は真性欠陥である。生成エネルギーのデータから、真性欠陥では Schottky 型欠陥の方が Frenkel 型欠陥よりも支配的であると考察される。外部要因欠陥は不純物・添加物の影響による。非化学量論の不純物欠陥である。この時、一定電荷をもつ Mg のような場合と、可変電荷をもつ Fe や Ti のような遷移元素の場合に分けられる。多くの研究があるが結論が異なるために Schottky 型欠陥や Frenkel 型欠陥を特定するまでには至っていない。一定電荷 Mg の場合 Al の Frenkel 型欠陥が支配的と考えられる論議が多い。焼結の等方的粒成長の法則から導いた活性化エネルギーの値は、1400°C から 1600°C の範囲において $E_a(\text{Al}_2\text{O}_3) = 305 \text{ (kJ/mol)}$ ならびに $E_a(\text{MgO-doped Al}_2\text{O}_3) = 272 \text{ (kJ/mol)}$ であった。

6. おわりに

本報は、酸化アルミニウムの固相焼結を題材にとり、物質移動と拡散機構についての基礎編に相当する部分を主題として議論してきた。原子やイオンの拡散現象の解釈には未知の領域が数多く残されており、今後とも議論が続いて行くと考えられる。

謝 辞

図表の引用にあたり、E. Dörre および H. Hübner の両博士に厚く御礼申し上げます。

References

1. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlman, "Grain Growth, Sintering, and Vitrification". pp.448—515 in Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons, New York, 1976.
2. F.A. Kröger and V.J. Vink, "Relation between the Concentrations of imperfections in crystalline solid". pp.307—435 in Solid State Physics, Vol. 3. Edited by F. Seitz and D. Turnbull. Academic Press, New York, 1956.
3. E. Dörre and H. Hübner, Alumina : Processing, Properties, and Applications. Edited by B. Illschner and N.J. Grant. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
4. J. Frenkel, "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension (Eng)", J. Phys (USSR), **9** [5] 389—391 (1945).
5. G.C. Kuczynski, "Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles", Trans. AIME, **185**, 169—178 (1945).
6. M.F. Ashby, "A First Report on Sintering Diagrams", Acta Metall. **22**, 275—289 (1974).
7. F.B. Swinkels and M.F. Ashby, "A Second Report on Sintering Diagram", Acta Metall., **29**, 259—281 (1981).
8. R.L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I, Intermediate and Final Stage Diffusion Models", J. Appl. Phys., **32** [5] 787—792 (1961).
9. R.L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. II, Experimental Test of Diffusion Model in Powder Compact", J. Appl. Phys., **32** [5] 793—799 (1961).
10. W.D. Kingery and B. Francois, "The sintering of Crystalline Oxide, I. Interaction between grain Boundaries and Pores", pp.471—498 in Sintering and Related Phenomena. Edited by G. Kuczynski, N.A. Houton, and G.F. Gibbon. Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1967.
11. J.H. Burke and D. Turnbull, "Recrystallization and Grain Growth", pp.220—292 in Prog. Metal Phys., Vol. 3. Pergamon Press, London, 1952.
12. G. MacZura, K.P. Goodboy, and J.J. Koenig, "Aluminum Oxide (Alumina)", pp.14—40 in Encyclopedia of Glass, Ceramics, Clay, and Cement, Encyclopedia Reprint Series. Edited by M. Grayson. Wiley-interscience, New York 1985.
13. D.L. Johnson, "A General Model for the Intermediate Stage of Sintering", J. Am. Ceram.

- Soc., **53**, 574—577 (1970).
14. R.S. Gordon, "Mass Transport in the Diffusional Creep of Ionic Solid", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 147—152 (1973).
 15. R.S. Gorgon, "Ambipolar Diffusion and Its Application to Diffusion Creep", pp.445—464 in *Mass Transport Phenomena in Ceramics, Materials Science Research, Vol 9*, Plenum Press, New York and London, 1975.
 16. A.H. Heuer, R.M. Cannon, and N.J. Tighe, "Plastic Deformation in Fine-Grain Ceramics", pp.339—365 in *Ultrafine-Grain Ceramics*, Syracuse University Press, New York, 1970.
 17. C.B. Carter, D.L. Kohlstedt, and S.L. Sass, "Electron Diffraction and Microscopy Studies of the Structure of Grain Boundaries in Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 623—627 (1980).
 18. Y. Moriyoshi and W. Komatsu, "Kinetics of Initial Combined Sintering", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**, 102—107 (1973).
 19. J. Pappis and W.D. Kingery, "Electrical Properties of Single-Crystal and Polycrystalline Alumina at High Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 459—464 (1961).
 20. J. Yee and F.A. Kröger, "Measurement of Electromotive Force in Al_2O_3 -pit Falls and Results", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 189—191 (1973).
 21. C.F. Yen and R.L. Coble, "Defect Center in Gamma-Irradiated Single-Crystal Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 89—94 (1979).
 22. H. Harmer, E.W. Robert, and R.J. Brook, "Rapid Sintering of Pure and Doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **78**, 22—25 (1979).
 23. R.C. Folweuler, "Creep Behavior of Pore-Free Polycrystalline Aluminum Oxide", *J. Appl. Phys.*, **32**, 773—778 (1961).
 24. T. Yamaguchi, "Roads to Densification", *Ceramics*, **22** [6] 460—466 (1987).
 25. S. Wu, E. Gilbart, and R.J. Brook, "Solid State Sintering: The Attainment of High Density", pp.574—582 in *Advances in Ceramics. Vol 10*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
 26. S. Horikiri, "Production Process and Characteristics of High-Purity Alumina", pp.23—31 in *Fine Ceramics for Future Creation, Annual Report for Overseas Readers*. Edited by O. Fukunaga and M. Shiota. Japan Fine Ceramic Association, Tokyo, Japan, 1986.
 27. J.E. Bonevich and L.D. Marks, "The Sintering Behavior of Ultrafine Alumina Particles", *J. Mater. Res.*, **7** [6] 1489—1500 (1992).
 28. T.-S. Yeh and M.D. Sacks, "Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [12] C 484—C 487 (1988).
 29. A. Roosen and H.K. Bowen, "Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [11] 970—977 (1988).
 30. M.F. Yan, R.M. Cannon, and H.K. Bowen, "Grain Boundary Migration in Ceramics", pp 276—307 in *Ceramic Microstructures '76*. Edited by R.M. Fulrath and J.A. Pask. Winterview Press, Boulder, CO, 1976.
 31. M. Kinoshita, "Boundary Migration of Single Crystal in Polycrystalline Alumina", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82** [5] 295—296 (1976).
 32. J.E. Burke, "Role of Grain Boundary in Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [3] 80—85 (1957).
 33. E.M. Passmore, R.M. Spriggs, and T. Vasilos, "Strength-Grain-Size-Porosity Relations in Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [1] 1—7 (1965).
 34. R.J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [1] 56—57 (1969).
 35. J. Rödel and A.M. Glaeser, "Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11] 3302—3312 (1990).
 36. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [2] 113—

- 120 (1988).
37. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First-and Second-Generation Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [7] 530—539 (1988).
 38. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: III, Model Experiments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [4] 830—843 (1992).
 39. T.K. Gupta, "Instability of Cylindrical Voids in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 191—195 (1978).
 40. M. Komatsu and J. Fujita, "In Situ Experiments of Sintering Process in Oxide Ceramics by Ultra-High Voltage Electron Microscope," *Hitachi Scientific Instrument News*, **30** [6] 3—8 (1990).
 41. M. Komatsu, H. Fujita, and H. Matsui, "A New Type of Very-High Temperature Heating Stage and In Situ Experiments on α - Al_2O_3 Crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** [8] 1233—1237 (1982).
 42. H.A. Wang and F.A. Kröger, "Chemical Diffusion in Polycrystalline Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 613—619 (1980).
 43. L.D. Hou, S.K. Tikku, H.A. Wang, and F.A. Kröger, "Conductivity and Creep in Acceptor-Dominated Polycrystalline Al_2O_3 ," *J. Mater. Sci.*, **14**, 1877—1889 (1979).
 44. S.K. Mohapatra and F.A. Kröger, "The Dominant Type of Atomic Disorder in α - Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 106—109 (1978).
 45. B.V. Dutt, J.P. Hurrell, and F.A. Kröger, "High-Temperature Defect Structure of Cobalt-Doped α -Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 420—427 (1975).
 46. R.J. Brook, J. Yee, and F.A. Kröger, "Electrochemical Cells and Electrical Conduction in Pure and Doped Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 444—451 (1971).
 47. R.M. Cannon, W.H. Rhodes, and A.H. Heuer, "Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina (Al_2O_3): I, Interface Controlled Diffusion Creep," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 46—53 (1980).
 48. R.M. Cannon and R.L. Coble, "Review of Diffusional Creep of Al_2O_3 ," pp.61—100 in *Plastic Deformation of Ceramic Materials*, Edited by R.C. Bradt and R.E. Tresser. Plenum Press, New York, 1975.
 49. K. Kitazawa and R.L. Coble, "Electrical Conduction in Single-Crystal and Polycrystalline Al_2O_3 at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 245—250 (1974).
 50. T.P. Jones, R.L. Coble, and C.J. Mogab, "Defect Diffusion in Single-Crystal Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 331—334 (1969).
 51. S.K. Roy and R.L. Coble, "Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 1—6 (1968).
 52. A.E. Paladino and W.D. Kingery, "Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide," *J. Chem. Phys.*, **37**, 957—962 (1962).
 53. T.E. Mitchell, L.W. Hobbs, A.H. Heuer, J. Castaing, J. Codaz, and J. Philibert, "Interaction between Point Defects and Dislocations in Oxides," *Acta Met.*, **27**, 1677—1691 (1979).
 54. Y. Oishi and W.D. Kingery, "Self Diffusion of Oxygen in Single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide," *J. Chem. Phys.*, **33**, 480—486 (1960).
 55. G.J. Dienes, D.O. Welch, C.R. Fischer, R.D. Hatcher, O. Lazareth, and M. Samberg, "Shell-Model Calculations of Some Point-Defect Properties in α - Al_2O_3 ," *Phys. Rev. B* **11**, 3060—3070 (1975).
 56. G.W. Hollenberg and R.S. Gordon, "Effect of Oxygen Partial Pressure on the Creep of Polycrystalline Al_2O_3 doped with Cr, Fe, or Ti," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 140—147 (1973).
 57. R. Freer, "Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Oxides," *J. Mater. Sci.* **15** 803—824 (1980).
 58. W. Raja Rao and I.B. Cutler, "Effect of Iron Oxide on the Sintering Kinetics of Al_2O_3 ," *J.*

- Am. Ceram. Soc., **56**, 588—593 (1973).
59. W. Raja Rao and I.B. Cutler, "Activated Sintering of Alumina by Quenching of Point Defect," *Mater. Sci. Res.*, **6**, 253—260 (1973).
60. D.L. Johnson and I.B. Cutler, "Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 541—545 (1963).
61. T.G. Langdon and F.A. Mohamed, "The Incorporation of Ambipolar Diffusion in Deformation Mechanism Maps for Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **13**, 473—482 (1978).
62. T. Maruyama and W. Komatsu, "Surface Diffusion of Single Crystal Al_2O_3 by scratch-smoothing method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 338—339 (1975).
63. P.A. Lessing and R.S. Gordon, "Creep of Polycrystalline Alumina Pure and Doped with Transition Metal Impurities," *J. Mater. Sci.*, **12**, 2291—2302 (1977).
64. D.S. Phillips, T.E. Michell, A.H. Heuer, "Precipitation in Star Sapphire, III. Chemical Effects Accompanying Precipitation," *Phil. Mag. A*, **42**, 417—432 (1980).
65. H.P.R. Frederikse and W.R. Hosler, "High Temperature Electrical Conductivity of Aluminum Oxide, pp.233—252 in Mass Transport Phenomena in Ceramics. Materials Science Research, Vol 9, Plenum Press, New York and London, 1975.
66. S.I. Warshaw and F.H. Norton, "Deformation Behavior of Polycrystalline Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 479—486 (1962).
67. D.J. Reed and B.J. Wuensch, "Ion Probe Measurement of Oxygen Self-Diffusion in Single Crystal Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 88—92 (1980).
68. H.P. Cahoon and C.J. Christensen, "Influence of Additives on the Microstructure of Sintered Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** [10] 337—344 (1956).
69. G. Rossi and J.E. Burke, "Influence of Additives on the Microstructure of Sintered Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [12] 654—659 (1973).
70. C.A. Handwerker, P.A. Morris, and R.L. Coble, "Effect of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [1] 130—136 (1989).
71. S.K. Mohapatra, S.K. Tikku, and F.A. Kröger, "The Defect Structure of Unintentionally doped α - Al_2O_3 Crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 50—57 (1979).
72. J.J. Rasmussen and W.D. Kingery, "Effect of Dopants on the Defect Structure of Single-Crystal Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 436—440 (1970).
73. R.L. Coble, H. Song, R.J. Brook, C.A. Handwerker, and J.M. Dynys, "Sintering and Grain Growth in Alumina and Magnesia", pp.839—852 in *Advances in Ceramics*, Vol 10. Edited by W. E. Kingery. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
74. J.G.J. Peelen, "Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Alumina", pp.443—453 in *Sintering and Catalysis*, Plenum Press, New York and London, 1975.
75. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C 90—C 92 (1983).
76. M.P. Harmer, "Use of Solid-Solution Additives in Ceramic Processing", pp.679—695 in *Advances in Ceramics*. Vol 10. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
77. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [1] C 22—C 24 (1985).
78. K.A. Berry and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 143—149 (1986).
79. C.A. Batemann, S.J. Bennison, and M.P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small

- Amount of a Liquid Phase," J. Am. Ceram. Soc., **72** [7] 1241—1244 (1989).
80. D.S. Phillips and Y.R. Shiue, "Grain-Boundary Microstructures in Alumina Ceramics", pp. 357—367 in *Advances in Ceramics*. Vol. 10. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
 81. C. Sung, G.C. Wei, K.J. Ostreicher, and W. H. Rhodes, "Segregation of Magnesium to the Internal Surface of Residual Pores in Translucent Polycrystalline Alumina," J. Am. Ceram. Soc., **75** [7] 1796—1800 (1992).
 82. A.M. Thompson and M.P. Harmer, "Deterioration of a Classical Final-Stage Microstructure : A Study in Alumina," J. Am. Ceram. Soc., **75** [4] 976—980 (1992).
 83. S.K. Mohapatra and F.A. Kröger, "Defect Structure of α -Al₂O₃ Doped with Magnesium," J. Am. Ceram. Soc., **60**, 141—148 (1977).
 84. J. Zhao and M.P. Harmer, "Sintering of Ultra-High Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO," J. Am. Ceram. Soc., **70** [12] 860—866 (1987).
 85. Y. Ikuma and R.S. Gordon, "Effect of Doping Simultaneously with Iron and Titanium on the Diffusion Creep of Polycrystalline Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **66** [2] 139—147 (1983).
 86. M.M. El-Aiat, L.D. Hou, S.K. Tikku, H.A. Wang, and F.A. Kröger, "High-Temperature Conductivity and Creep of Polycrystalline Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **64**, 174—182 (1981).
 87. Y. Ikuma and R.S. Gordon, "Enhancement of the diffusional creep of polycrystalline Al₂O₃ by simultaneous doping with manganese and titanium," J. Mater. Sci. **17**, 2961—2967 (1982).
 88. O.L. Krivanek, M.P. Harmer, and R. Geiss, "Electron Microscopy Studies of Grain Boundary Segregation in α -Al₂O₃," pp.414—415. Microscopic Soc. of Canada. Ninth Int. Cong. on Electron Microscopy, Toronto 1978.
 89. G. Braichotte and G. Cizeron, "Sintering of (alumina + titanium) Powder Mixtures and Elaboration of the Corresponding Cermets," J. Mater. Sci. **24**, 3123—3136 (1989).
 90. D.S. Perera, "Reaction-Sintered Aluminum Titanate," J. Mater. Sci. Lett., **8**, 1057—1059 (1989).
 91. K. Hamano, C-S. Hwang, Z. Nakagawa, and Y. Ohya, "Effects of TiO₂ on Sintering of Alumina Ceramics," Yogyo-Kyokai-Shi, **94** [5] 505—511 (1986).
 92. C-S. Hwang, Z. Nakagawa, and K. Hamano, "Microstructures and Mechanical Properties of TiO₂-Added Alumina Ceramics," Yogyo-Kyokai-Shi, **94** [8] 761—766 (1986).
 93. S.K. Mohapatra and F.A. Kröger, "Defect Structure of α -Al₂O₃ Doped with Titanium," J. Am. Ceram. Soc., **60**, 381—387 (1977).
 94. R.J. Brook, "Effect of TiO₂ on the Initial Sintering of Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **55**, 114—115 (1972).
 95. W.R. Rao and I.B. Cutler, "Effect of Iron Oxide on the Sintering Kinetics of Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **56** 588—593 (1973).
 96. B.V. Dutt and F.A. Kröger, "High Temperature Defect Structure of Iron-doped α -Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **58**, 474—476 (1975).
 97. C-W Li and W.D. Kingery, "Solute Segregation at Grain Boundaries in Polycrystalline Al₂O₃," pp.368—378 in *Advances in Ceramics*, Vol 10. Edited by W.D. Kingery. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
 98. W.C. Johnson and D.F. Stein, "Additive and Impurity Distributions at Grain Boundaries in Sintered Alumina," J. Am. Ceram. Soc., **58**, 485—488 (1975).
 99. C.A. Bruch, "Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process," Ceram. Bull., **41** [12] 799—806 (1962).
 100. C. Greskovich and K.W. Lay, "Grain Growth in Very Porous Al₂O₃ Compacts," J. Am. Ceram. Soc., **55** [3] 142—146 (1972).
 101. A. Mocellin and W.D. Kingery, "Microstructural Change during Heat Treatment of Sintered Al₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **56** [6]

- 309—314 (1973).
102. H.A. Wang and F.A. Kröger, "Pore Formation during Oxidative Annealing of Al_2O_3 : Fe and slowing of Grain Growth by Precipitates and Pores," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1978—1986 (1980).
103. J. Rödel and A.M. Glaeser, "Anisotropy of Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11] 3292—3301 (1990).
104. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth," *Acta Met.* **13** [3] 227—238 (1965).
105. K.W. Lay, "Grain Growth in UO_2 - Al_2O_3 in the Presence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [7] 373—376 (1968).
106. M.P. Harmer, H.M. Chan, and G.A. Miller, "Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [7] 1715—1728 (1992).
107. G. Engelhardt and G. Thümmeler, "Kriechuntersuchungen unter 4-Punkt-Biegebeanspruchung bei hohen Temperaturen, II. Messungen an Polykristallinem Aluminiumoxid," *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **47**, 571—577 (1970).
108. R.L. Coble, "Initial Sintering of Alumina and Hematite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 55—62 (1958).
109. T.R. Cox, "Chemical Reactions and Mass Transport Processes in Donor and Acceptor Doped Al_2O_3 Crystals," *J. Phys. (Paris)* **34**, suppl. C 9, 333—335 (1973).
110. A.G. Evans, T.G. Langdon, "Structural Ceramics", pp.171—441 in *Progress in Materials Science*, Vol. 21, Pergamon, London (1976).
111. R.E. Mistler and R.C. Coble, "Rate-Determining Species in Diffusion-Controlled Processes in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 60—61 (1971).
112. K. Kitazawa and R.L. Coble, "Chemical Diffusion in Polycrystalline Al_2O_3 as Determined from Electrical Conductivity Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 250—253 (1974).
113. A. Mocelline and E.D. Kingery, "Creep Deformation in MgO-saturated Large Grain Size Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 339—341 (1971).
114. R.S. Wilks, "Neutron-Induced Damage in BeO, Al_2O_3 , and MgO (A Review)," *J. Mater. Sci.*, **26**, 137—159 (1968).
115. W.E. Hauth and S.D. Stoddard, "State of the Art-Alumina Ceramics for Energy Applications," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 181—185 (1978).
116. A. Roosen, S. Sumita, and H.K. Bowen, "Powders, Interfaces, and processing: Alumina as a Case Study", pp.433—446 in *Materials Science Research*, Vol. 21, Edited by J.A. Pask and A.G. Evans. Plenum Publisher, New York, 1988.
117. S. Sumita and H.K. Bowen, "Effect of Foreign Oxides on Grain Growth and Densification of Sintered Al_2O_3 ", pp.840—847 in *Ceramic Transactions*, Vol. 1, Ceramic Powder Science II. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr., and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
118. S. Sumita, "Densification, and Pore Elimination of Ultra High Purity Al_2O_3 ," *J. Soc. Mater. Engineer. Resour.*, **4** [1] 54—63 (1991).
119. S. Sumita, "Influence of Oxide Additives, Firing Temperature, and Dispersion Media on Sintered Al_2O_3 ," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [7] 538—544 (1991).
120. S. Sumita, W.E. Rhine, and H.K. Bowen, "Effects of Organic Dispersants on the Dispersion, Packing, and Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [9] 2189—2196 (1991).
121. S. Sumita, M. Ikeda, Y. Nakano, K. Nishiyama, and T. Nomura, "Degradation of Multi-layer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [11] 2739—2746 (1991).
122. T. Nomura, S. Sumita, Y. Nakano, and K. Nishiyama, "A Study on the Degradation of Ni Electrode Ceramic Chip Capacitors", pp.29—

- 32, the fifth U.S.-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, Tokyo, 1990.
123. S. Sumita, M. Kobayashi, K. Suzuki, K. Kawamura, and T. Miura, "Microstructure and Microwave Characteristics of $\text{Ba} \{ (\text{Mg}, \text{Co})_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \} \text{O}_3$ -Based Dielectrics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [8] 649—653 (1991).
 124. S. Sumita, A. Fukuno, S. Yamashita, and T. Yoneyama, "Quantitative Analysis of SmCo_5 Magnet Alloys by X-ray Diffraction Spectroscopy," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall.*, **32** [7] 253—258 (1985).
 125. M. Ikeda, Y. Izumi, M. Yoshida, Y. Nakano, K. Nishiyama, S. Sumita, and T. Nomura, "Degradation Mechanism of Base Metal Electrode Multilayer Ceramic Capacitor", pp.87—101 in *Proceeding of the Symposium on Multilayer Ceramic Reliability*, Penn State Univ., May 1991.
 126. S. Sumita, "Study on sintering High Purity Aluminum Oxide," Doctoral thesis, Hokkaido University, Faculty of Science (1993).
 127. S. Sumita and T. Yokokawa, "Effects of Inorganic Additives on the Isotropic Grain Growth Law of High Purity Alumina," to be published in *J. Am. Ceram. Soc.* (1994).
 128. S. Sumita, "Dispersion, Packing, and Sintering of Al_2O_3 Powders," CPRL Report #R 7, MIT, pp.123—125 (1985).
 129. S. Sumita, "Dispersion, Packing, and Sintering of Al_2O_3 Powders," CPRL Report #R 8, MIT, pp.112—115 (1986).
 130. S. Sumita, "Microstructure and Grain Growth of Al_2O_3 Compacts," CPRL Report #R 9, MIT, pp.93—101 (1986).
 131. S. Sumita, "The Effects of Foreign Oxides on the Microstructure of Sintered Al_2O_3 ," CPRL #R 10, MIT, pp.125—140 (1986).
 132. S. Sumita, "The Effects of Foreign Oxides on the Grain Growth and Densification of Al_2O_3 ," CPRL Report #R 11, MIT, pp.66—78 (1987).
 133. S. Sumita, "Microstructural Variation of Sintered Al_2O_3 by Organic-Carbon and Foreign-Oxide Additives," CPRL Report # 12, MIT, pp.54—61 (1987).
 134. S. Sumita, "The Effects of Firing Temperature, Foreign Oxides, and Dispersion Media on Sintered Al_2O_3 Compacts," CPRL Report #R 13, MIT, pp.88—97 (1988).
 135. M.P. Harmer, "Sintering of Alumina," SXV—4—93, American Ceramic Society, Annual Meeting, Cincinnati, April 1993.