

カップリング剤で処理した高純度アルミナ粉末の圧縮及び焼結挙動

高橋 実・増田裕一・鈴木 傑

名古屋工業大学工学部付属セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Compaction and Sintering Behavior of a High Purity Alumina Powder Treated with Coupling Agents

Minoru TAKAHASHI, Yuichi MASUDA and Suguru SUZUKI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507

[Received November 6, 1992; Accepted January 29, 1993]

Compaction and sintering behavior of a high purity alumina powder (>99.99%) treated with aluminate (A), silane (S) and titanate (T) coupling agents were investigated. The surface treatment increased the green density of pressed-bodies, the effectiveness of the coupling agents on the density increase being S (57.2%) > T (56.4%) > A (53.9%) > non-treated (51.4%) at 2 wt% addition. Microstructure development after firing for 2h at 1600°C was considerably dependent on the types of metals contained in coupling agents. Alumina treated with 2 wt% of aluminate (Al) exhibited uniform and fine grains similar to the non-treated system. Grain growth and densification were enhanced in the alumina treated with 2 wt% of titanate (Ti) and columnar grains were formed in the alumina treated with 2 wt% of silane (Si). Both bending strength and fracture toughness decreased by the addition of coupling agents. Intragranular fracture was observed in the alumina treated with 2 wt% of silane although intergranular fracture was prominent in other systems.

Key-words : Coupling agent, Alumina, Surface treatment, Compaction, Microstructure, Bending strength, Fracture toughness

1. 緒言

セラミック射出成形は、複雑形状品のニアネットシェイピング及び量産が可能な成形法として注目されている。この成形法では、粉末/樹脂系コンパウンドの良好な流動性がまず必要となる。1分子内に有機質及び無機質と結合可能な異種の反応性基をもつカップリング剤を用いた粉末の表面改質¹⁾は、流動性を改善するための有力な方法である^{2)~6)}。注意すべきは、カップリング剤はその構造上 Si, Ti, Zr あるいは Al などの金属原子を含むことである。金属原子はカップリング剤分子中に10 wt%オーダーで含まれ、カップリング剤は粉末重量に対して数 wt%程度添加される。しかし、微量の金属不純物がセラミック粉末の焼結挙動に影響を及ぼすことは良く知られている。したがって、セラミック射出成形でカップリング剤を利用する際には、成形性だけでなく焼結挙動や焼結体物性への影響も考慮する必要がある。

本研究では、アルミネート、シラン及びチタネートカッ

プリング剤に起因する表面に均一に吸着した微量の Al, Si ならびに Ti あるいはそれらの酸化物が、アルミナ焼結体の微構造発達と機械的性質に及ぼす影響を検討する。しかし射出成形を利用した場合、コンパウンドの調製工程や多量樹脂助剤の脱脂工程の適否が、焼結挙動や焼結体物性に影響するおそれがある。このような不確定な影響因子を除くために、本研究ではカップリング剤処理粉末を乾式加圧法により成形した。また、表面改質及び処理粉末の加圧成形挙動に関して興味ある結果が得られたので、併せて報告する。

2. 実験

2.1 表面処理

粉末原料として高純度アルミナ (>99.99%, 密度 = 3950 kg/m³, 比表面積 = 10.5 m²/g, AKP-50, 住友化学工業製) を用いた。カップリング剤として、射出成形用コンパウンドの流動性改善に効果が認められた^{6),7)}アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート (AL-M, 味の素製), *n*-オクタデシルトリメトキシシラン (AX43-035, 東レ・ダウコーニング・シリコーン製) 及びイソプロピルトリイソステアロイルタイタネート (KR-TTS, 味の素製) を用いた。アルミネート (A), シラン (S) 及びチタネート (T) の分子量はそれぞれ485, 370及び957である^{7),8)}。

所定量のカップリング剤をトルエンに溶解し、アルミナ粉末を加えてボールミル混合した。混合スラリーをデカンテーション→乾燥→ふるい分け (<500 μm) し、成形用粉末とした。カップリング剤添加量はアルミナ粉末に対して、0 (無添加), 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 wt%とした。ただし、この値は見掛け添加量であり、後述するようにカップリング剤の一部はデカンテーションに際して流出すると考えられる。また、粉末側に取り込まれたカップリング剤の一部は吸着ではなく、単純に混合されている可能性もある。処理試料における見掛けのカップリング剤吸着量は、空気雰囲気下における熱減量 (昇温速度 5°C/min, ~800°C) によって推定した。カップリング剤の加熱分解生成物は、粉末 X 線回折法により同定した。アルミナ粉末の表面処理による疎水化の評価は、水と処理試料を混合

し、その分散状態から判定した。

2.2 成形及び焼結

万能試験機を用い、成形圧5~100 MPaで円板タブレット(直径20 mm及び厚さ10 mm)を作製した。成形体かさ密度は、タブレットの重量と寸法から計算した。タブレット重量は、熱重量測定より得られた減量すなわち吸着カップリング剤もしくは表面吸着水の重量を補正した値を用いた。焼結体試験片用として、良好な成形特性を示したカップリング剤2 wt%添加試料の矩形成形体(5×5×60 mm)を成形圧50 MPaで別途作製した。結合剤や可塑剤等の成形助剤を加えていないため、100 MPaで得た成形体はラミネーションを呈した。

加熱分解ガスによる成形体の亀裂発生を防止するため、1°C/minで室温→700°Cまで昇温し、20 min保持してカップリング剤を熱解除去した。その後、高速昇温炉により10°C/minで室温→1600°Cまで昇温し、2 h保持、自然冷却により焼結体を得た。焼結体試料に対して、蛍光X線分析によりSi及びTiの定量を、燃焼-赤外線吸収法に基づく微量炭素分析装置を用いて炭素含有量の測定を行った。焼結体かさ密度は、アルキメデス法によって求めた。

2.3 焼結体の機械的性質

焼結体の3点曲げ強度は、下部スパン20 mm、クロスヘッドスピード0.5 mm/minで測定した。また、3点曲げ下のシェブロンノッチ法により破壊靱性を求めた。算出には4点曲げで提案されている式^{9),10)}の上部スパンを0とした式を利用した。ノッチはダイヤモンドカッター(厚さ0.3 mm)を用い、ノッチ角45°で加工した。スパンは20 mm、クロスヘッドスピードは0.005 mm/minで測定した。この条件では、安定破壊になることを荷重-時間曲線から確認した。強度及び靱性の測定は10回以上行った。

3点曲げ試験に用いた試料片の破断面及びサーマルエッチング(1550°C, 15 min)を行った研磨面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果及び考察

3.1 カップリング剤処理による疎水化

アルミナ粉末と水との混合試験結果を図1に示す。アルミナ粉末の疎水化を示す粉末の水面への分離は、S及びT系では1.0 wt%で観察された(図1(b),(c))。しかし、Aの1.0 wt%添加試料では一部のアルミナは沈降し、2 wt%添加で完全な疎水化が達成された(図1(a))。

カップリング剤の無機粉末への吸着反応機構には不明な点も残されているが¹⁾、カップリング剤の酸化物表面の吸着水やOH基あるいは溶媒中の微量水分と加水分解反応を起こしアルコールを副生する^{4),11),12)}。このためアルミナ粉末へのカップリング剤吸着重量は、添加重量よりは小さくなる。後述するように、カップリング剤中の金属原子は、熱分解後に適当な温度でそれぞれに対応する金属酸化物(A: Al→Al₂O₃, S: Si→SiO₂, T: Ti→TiO₂)を生成する。また900°Cでは熱減量はほぼ一定値をとる。加水分解及び残留金属酸化物を考慮した900°Cにおける熱減量の計算値

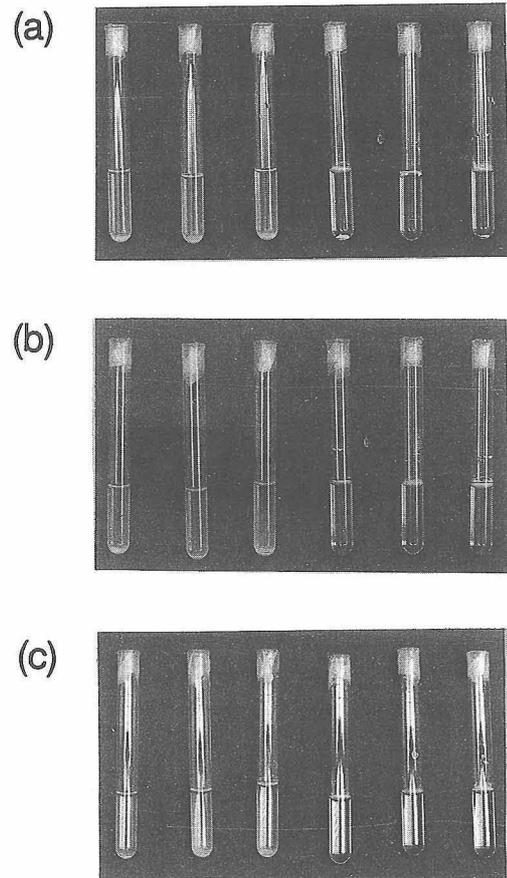


Fig. 1. Mixing tests of surface treated powders with distilled water where the concentration of coupling agent increases from left to right in the order of 0 wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% and 5 wt%: (a) aluminate, (b) silane and (c) titanate system.

と実測値との対比を図2~図4に示す。いずれの系でも、ある添加量以下では計算値<実測値となり、それ以上では計算値>実測値となる。カップリング剤の吸着断面積が分かれば、理論的な最適添加量すなわち単分子層吸着に必要な量は計算される。しかしカップリング剤種によっては吸着断面積が不明であり、粉末の均質な表面吸着サイトに対する仮定も必要である。既報⁸⁾では計算値=実測値となる量がカップリング剤の実用的な最適添加量の目安となることを示唆した。カップリング剤がアルミナ表面吸着サイトを部分的にのみ被覆するときは、アルミナ表面のOH基の離脱が減量に加算され計算値<実測値となる。また、単分子層吸着に必要な量以上の添加では、過剰のカップリング剤の一部がデカンテーションにより除去され、計算値>実測値となる。図2~図4で計算値と実測値の交点から推定した最適添加量は、Aで1.08 wt%, Sで0.86 wt%ならびにTで0.95 wt%であった。この値は水との混合試験で得られた疎水化の傾向とほぼ一致する。

3.2 加圧成形特性

図5~図7に示すように、いずれのカップリング剤についても、0~2 wt%と添加量が増加するに従って、同じ成形圧における成形体かさ密度は増加する。詳細に見ると、

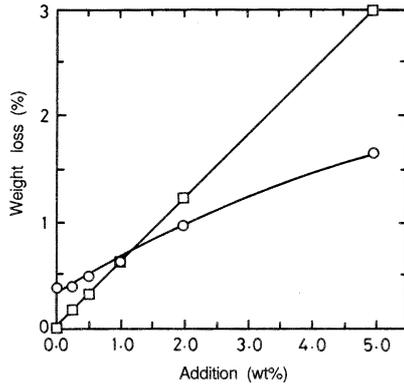


Fig. 2. Relation between the added amount of aluminate and the (○) measured and (□) theoretical weight losses of the alumina powders.

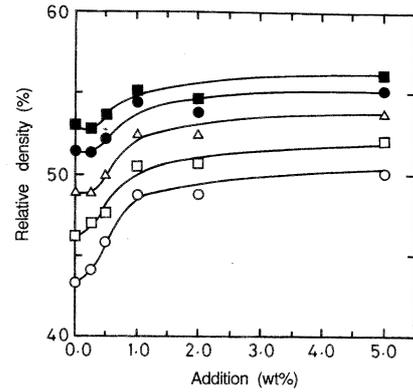


Fig. 5. Effect of the addition of aluminate on the green densities of alumina powders pressed at (○) 5 MPa, (□) 10 MPa, (△) 20 MPa, (●) 50 MPa and (■) 100 MPa.

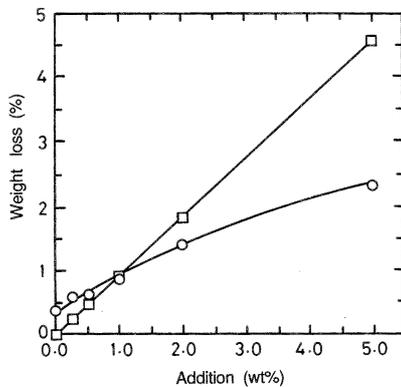


Fig. 3. Relation between the added amount of silane and the (○) measured and (□) theoretical weight losses of the alumina powders.

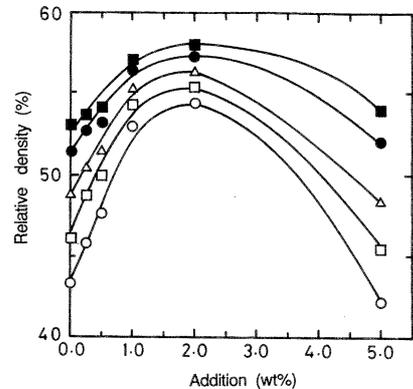


Fig. 6. Effect of the addition of silane on the green densities of alumina powders pressed at (○) 5 MPa, (□) 10 MPa, (△) 20 MPa, (●) 50 MPa and (■) 100 MPa.

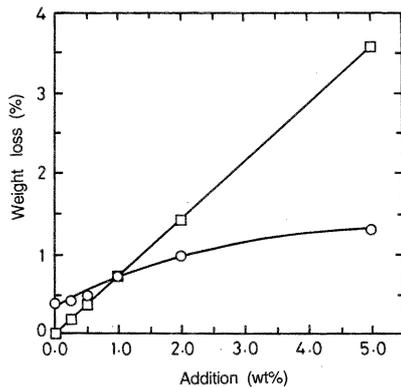


Fig. 4. Relation between the added amount of titanate and the (○) measured and (□) theoretical weight losses of the alumina powders.

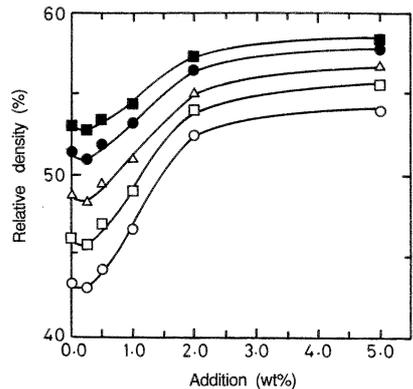


Fig. 7. Effect of the addition of titanate on the green densities of alumina powders pressed at (○) 5 MPa, (□) 10 MPa, (△) 20 MPa, (●) 50 MPa and (■) 100 MPa.

A系では1→2→5 wt%間での変化は小さい(図5)。T系では、1→2 wt%で大幅な密度の増加が認められるが、2→5 wt%では漸増に留る(図7)。S系においては、1→2 wt%ではかさ密度はやや増加するが、2→5 wt%添加では逆に減少した(図6)。2 wt%添加試料に対して、成形圧50 MPaにおける密度増加に対する効果は、S

(57.2%)>T(56.4%)>A(53.9%)>無添加(51.4%)の順であった。また、A及びT系では、添加量0.25 wt%で極小値をとる傾向が見られる。図8に成形圧50 MPaで得た成形体密度とカップリング剤モル添加量の関係を示す。SとTの圧縮性改善に対する効果の差異は、基本的に分子量の差異に基づくことが理解される。しかし、A系に

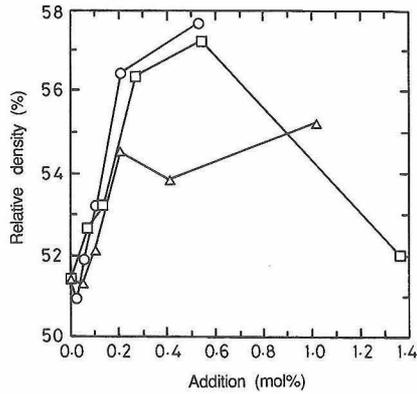


Fig. 8. Relation between the alumina green density at 50 MPa and the coupling agent concentration by molecular weight: (△) aluminate, (□) silane and (○) titanate.

おける最大密度はS及びT系よりも小さい。カップリング剤の疎水化能(図1)や圧縮性改善能には、分子量だけでなくその構造も関与すると思われる^{6),8)}。

カップリング剤添加による成形体密度の増加には、粒子間付着力及び粉体/金型壁面摩擦の減少が関与する⁸⁾。カップリング剤は親水基と疎水基を併せ持つ種の界面活性剤とみなすことができる。したがって、単分子層吸着を形成するに必要な量以上の添加では、過剰のカップリング剤は親水基を外に向け、アルミナ処理粉末は疎水性が弱まることになる⁷⁾。この結果、疎水化処理によって失われた水素結合などの粒子間相互作用力が再び働き始める。一方、カップリング剤疎水基の効果によると思われるが、カップリング剤処理は金型壁面摩擦を減少させる⁸⁾。単分子層吸着以上に添加したカップリング剤はフリーに近いが、もしくは粒子表面に対して強固に吸着しておらず、一部は成形金型表面に吸着反応を起こす可能性がある。したがって、粒子間付着力だけでなく壁面摩擦の変化も影響し、A, S, T間における1→2→5 wt%の挙動の差異をもたらしたと思われる。このような差異をもたらす要因として、カップリング剤の加水分解性が関与すると考えられる。そこで、カップリング剤と水との反応を調べた結果、親水基の加水分解性はS>A>Tの順であり、Tは数週間経過しても安定であった。すなわち加水分解に対して安定な系ほど、単分子層吸着以上の添加(1→2→5 wt%)でも密度増加をもたらす傾向がある。恐らく、未反応の親水基が金型壁面への吸着を容易にしているためであろう。なお、Sの5 wt%処理スラリーは粘稠であり、乾燥ケーキも強固であった。Sの5 wt%添加ではSi-O-Si結合の生成とそれによるゲル化した凝集粒子の存在が考えられ、これが密度低下の要因となった可能性がある(図8)。このような現象は他系では観察されなかった。なお、T系で0.6 mol%以上添加を迫試したが、密度の低下は起こらなかった。A及びTの0.1 mol%の低添加量においても、なんらかの機構によって粒子間付着力の増加は生じている。カップリング剤の分子量は 10^2 オーダーであり、 $10^5 \sim 10^6$ の分子量を持つ高分子凝集剤のような橋架け凝集は起こらないであろう。

水蒸気雰囲気を変えた粒子間相互作用の検討で論じたように、微量吸着水分は粒子間の van der Waals 引力に複雑な影響を及ぼす¹³⁾。恐らく、表面の疎水化に伴って van der Waals 引力が強められたためと考えられるが、詳細な理由は不明である。なお、図1に示した水との混合試験では、このような微妙な表面特性の変化は観察されない。

3.3 焼結体の微構造

図9に示すように、カップリング剤の種類に依存して、焼結体の微構造は著しく変化する。A処理試料は無添加試料と比べて大きな差異はない。双方とも粒径が小さく、かつ均一であり、ほとんどの気孔は粒界に存在する。S処理試料では、柱状あるいは板状粒子が発達している。これらの異方性粒子内には気孔が観察される。T処理試料は粒径は均一であるが、粒成長が著しく粒径は無添加に比べて約2~3倍程度を示している。また、粒内気孔も多く見られる。無添加、A及びT系では、理論密度に近い焼結体密度(>99%)が達成された(表1)。これらの系に比べて、S系の焼結体密度は98%とやや低い。

図10は、カップリング剤の加熱分解物のX線回折図形である。各カップリング剤に対して、焼結温度1600°C以下でそれぞれが含む金属原子の酸化物の生成が確認された。Aは1250°Cでコランダム、Tは800°Cでルチルを示した。Sは1500°C>ではアモルファス状態を示し、1500°Cで α -クリストバライトとなった。カップリング剤添加量2 wt%は金属酸化物に換算した場合、A系で $Al_2O_3=0.22$

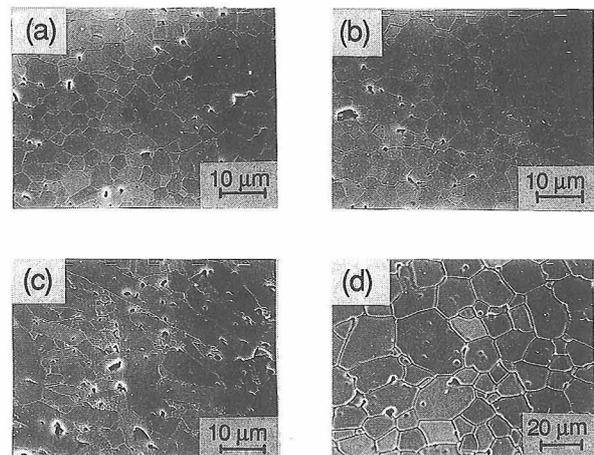


Fig. 9. Alumina grains after sintering for 2h at 1600°C: (a) undoped Al_2O_3 , (b) $Al_2O_3 + 2$ wt% aluminate, (c) $Al_2O_3 + 2$ wt% silane and (d) $Al_2O_3 + 2$ wt% titanate.

Table 1. Density, bending strength and fracture toughness of alumina sintered for 2h at 1600°C.

Sample	Density (%)	Bending strength (MPa)	Fracture toughness ($MPa \cdot m^{1/2}$)
undoped Al_2O_3	99.59	415	4.12
$Al_2O_3 + 2$ wt% aluminate	99.59	321	3.64
$Al_2O_3 + 2$ wt% silane	97.93	316	3.20
$Al_2O_3 + 2$ wt% titanate	99.80	317	3.37

wt%, S系で $\text{SiO}_2=0.32$ wt% 及びT系で $\text{TiO}_2=0.17$ wt%となる. 表2に示すように, 蛍光X線分析で求めたS系の SiO_2 及びT系の TiO_2 換算の含有量は, 無添加の SiO_2 及び TiO_2 含有量を差し引いた値にはほぼ一致する. 当然であるが, アルミナ粉末に吸着したカップリング剤がカップリング剤単独の場合と同じ熱分解挙動を示す保証はない. しかし焼結体中に金属酸化物として存在しても上述のような微量であり, EPMA (Electron Probe Microanalyzer) や粉末X線回折では, 偏析や反応化合物を含めた第二相粒子の確認は不可能であった.

A系の微構造が無添加とほぼ同じであることは極めて妥当である. A処理試料は無添加試料(高純度 Al_2O_3)にカップリング剤残留物の Al_2O_3 が加わるだけであり, 両者には大きな差異は起こりにくい. S系における異方性粒子の形成には, SiO_2 系融液による液相焼結が関与していると思われる^{14),15)}. Al_2O_3 へのSiの固溶は数百ppmのオーダーとされる^{16),17)}. 純粋 SiO_2 の融点は 1720°C であるが, 過剰のSiは他の微量不純物との共存により 1600°C でアルミノシリケートガラスを生成することは十分に考えられる. 異方性粒子内の気孔の残存は, SiO_2 の融液量が十分ではないためであろう. なおCahoonとChristensen¹⁸⁾によれば, 粉末シリカのアルミナへの添加(0.12~21.6%)は, 1600°C 以上における緻密化と粒成長を阻害し, 焼結体微構造には異方性粒子は観察されていない. 本系ではアルミナ表面に均一に吸着したカップリング剤が SiO_2 を供給するため, 異なる結果が得られたと考えられる. カップリング剤処理はSi, Ti, Al, Zr等の均一微量添加($\sim 10^{-1}$

wt%)に対して, 興味ある方法と言えよう. アルミナの焼結に対して, TiO_2 の固溶限界内(約0.27 wt%)の微量添加は緻密化と粒成長を促進する¹⁹⁾. この機構は, Ti^{4+} の Al^{3+} への置換固溶によって V_{Al} 空孔濃度が増加し, 物質移動を律速している Al^{3+} の拡散を助長するためとされる^{19),20)}. 実際, $1400, 1500^\circ\text{C}$ で予備焼成試験を行った結果では, Tの2 wt%添加は緻密化を著しく促進した. しかし, 1600°C では理論密度に近い値を示すこともあるが, 添加系焼結体密度は無添加に比べてわずかに大きいだけである(表1). なお図9(d)で, 添加系では粒成長が著しく, また粒界気孔に加えて粒内気孔も観察される. 一般に後期焼結段階で粒内気孔の存在は緻密化を抑制するとされ, 緻密化の促進と矛盾する. 1500°C 以下の結果と併せて考えると, T添加は緻密化速度を高めるが, 最終到達密度を低下させるおそれがある. 焼結時間(本実験では2 h)を長くすれば, 無添加と添加系における密度逆転の可能性も考えられ, 今後の検討課題である.

3.4 焼結体の機械的特性

焼結体の曲げ強度と破壊靱性値を表1にまとめる. A系はかさ密度及び粒径が無添加試料のそれとほぼ同じにもかかわらず, 曲げ強度は13%, 破壊靱性値は12%小さくなった. またA処理試料はわずかに灰黒色を呈したが, 表2に示すように含炭率の分析結果では両者に有意差は認められず, カップリング剤に起因する残留炭素が着色や強度低下をもたらした要因とは考えにくい. 低下した主な理由は, 無添加系(図9(a))に比べてA系(図9(b))では気孔が粒界に偏析する傾向があり, これが亀裂源として働いたためと考えられる. 偏析の理由は不明であるが, カップリング剤処理に伴うプロセス上の未知要因が関与しているのであろう. S系では焼結体密度がやや小さく, 粒界気孔は多い. このため曲げ強度が低下する. 図11に, 焼結体破断面のSEM像を示す. 無添加, A及びT系では多くのアルミナに認められる粒界破断(図11(a), (b), (d))²¹⁾を生じた. 一方, S系の破壊様式は粒内破断が支配

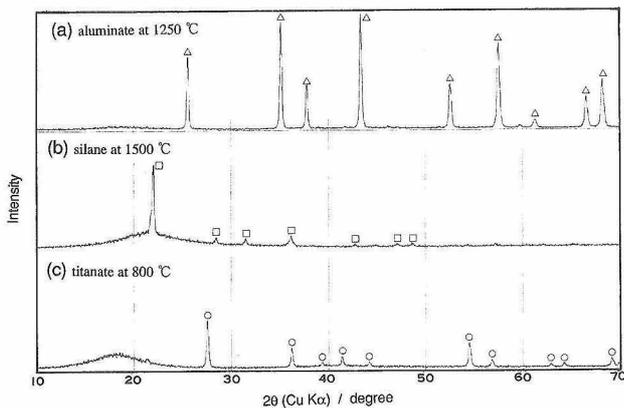


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of (a) aluminate, (b) silane and (c) titanate after pyrolysis, illustrating the formation of (Δ) corundum, (\square) α -cristobalite and (\circ) rutile.

Table 2. Chemical analysis of alumina sintered for 2h at 1600°C .

Sample	Al_2O_3^* (wt%)	SiO_2^* (wt%)	TiO_2^* (wt%)	C [#] (ppm)
undoped Al_2O_3	99.11	0.154	0.014	71.8
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2$ wt% aluminate	98.97	0.169	0.007	79.7
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2$ wt% silane	99.00	0.447	0.011	70.9
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2$ wt% titanate	99.04	0.105	0.164	59.6

* Analyzed by X-ray fluorescence. # Analyzed by infrared spectroscopy for combustion gas.

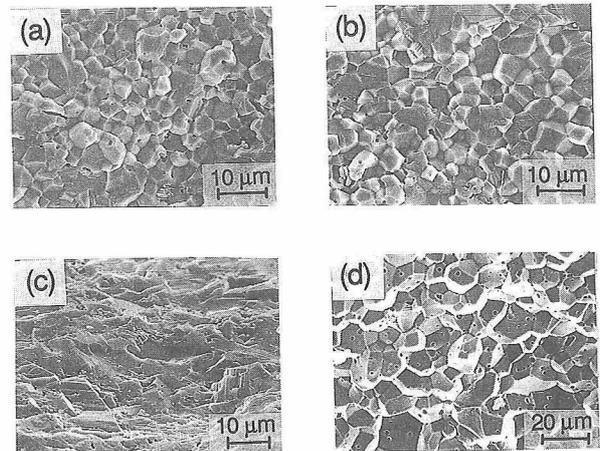


Fig. 11. Fracture surface of sintered-alumina: (a) undoped Al_2O_3 , (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2$ wt% aluminate, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2$ wt% silane and (d) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2$ wt% titanate.

的であった (図11(c)). S系では柱状粒子の存在が多いことより、クラックディフレクションによる破壊靱性の向上が期待された。しかし、粒内破断が容易に起こるために、靱性はほかの系に比べて大差のない結果となったと考えられる。粒界相の存在は確認できなかったが、シリカの熔融に伴うムライト相やアルミノシリケート相の生成は十分に起こり得る。したがって、粒内破断の現出は粒界破断を生じるには強度の高すぎる粒界相の存在、もしくは大きすぎる柱状粒子の存在によると考えられる。T処理系では、大きな粒径が曲げ強度²²⁾及び破壊靱性の低下につながったと思われる。A, S及びT系を比べると、焼結体微構造が大きく異なるにもかかわらず、強度と破壊靱性については大きな違いが現れなかった。

4. 総括

アルミネート (A)、シラン (S) 及びチタネート (T) カップリング剤を用いたアルミナ粉末の表面処理により、粉末の圧縮性が改善された。添加量 2 wt% における相対密度増加効果は、S (57.2%) > T (56.4%) > A (53.9%) > 無添加 (51.4%) の順であった。添加量 2 wt% で処理したアルミナの焼結挙動を検討した結果、カップリング剤は微構造発達に強く影響することが分かった。A系では無添加と同じ均一で微細なグレインの焼結体が得られた。S系では柱状グレインの発達、そしてT系では粒成長の促進が特徴的であった。カップリング剤種に依存した著しい微構造変化にもかかわらず、強度及び破壊靱性に関してはカップリング剤間の大きな差異は認められなかった。

謝辞 本研究の遂行に当たり試料の提供を頂いた住友化学工業(株)及び東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)に感謝申し上げます。また蛍光X線分析を岐阜県陶磁器試験場・倉知一正氏に、ならびに炭素分析を堀場製作所(株)・小倉淑子氏に御協力頂き感謝致します。

文 献

- 1) 材料技術研究会編集委員会編, “複合材料と界面”, 総合技術出版 (1986) pp. 137-56.
- 2) K. N. Hunt, J. R. G. Evans and J. Woodthopre, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1572-77 (1988).
- 3) B. C. Mutsuddy, *Chem. Eng. Comm.*, **74**, 137-53 (1988).
- 4) J. G. Zhang, M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2119-20 (1988).
- 5) K. Lindqvist, E. Carlström, M. Persson and R. Carlsson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 99-103 (1989).
- 6) M. Takahashi, J. Hayashi, S. Suzuki and Y. Ishigure, *J. Mater. Sci.*, **27**, 5297-302 (1992).
- 7) 高橋 実, 鈴木克宏, 名古屋工業大学・セラミックス研究施設年報, **1**, 43-49 (1991).
- 8) M. Takahashi, J. Hayashi, K. Suzuki, J. Takahashi and S. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, in press.
- 9) D. Munz, G. Himsolt and J. Eschweiler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 341-42 (1980).
- 10) 阪口修司, 村山宣光, 児玉泰治, 若井史博, セラミックス論文誌, **99**, 47-51 (1991).
- 11) S. J. Monte and G. Sugeran, *Plastics and Rubber: Mater. Appl.*, August, 117-21 (1978).
- 12) 土屋栄吾, 岩月 誠, 色材, **59**, 657-62 (1986).
- 13) 高橋 実, 小林種雄, 鈴木 傑, 岡野靖彦, 粉体工学会誌, **19**, 629-38 (1982).
- 14) S. J. Bennison and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C90-92 (1983).
- 15) H. Song and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2086-90 (1990).
- 16) J. J. Rasmussen and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 436-40 (1970).
- 17) C. H. Lee and F. A. Kröger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 92-99 (1985).
- 18) H. P. Cahoon and C. J. Christensen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 337-44 (1956).
- 19) 浜野健也, 黄 啓祥, 中川善兵衛, 大矢 豊, 窯協, **94**, 505-11 (1986).
- 20) S. K. Mohapatra and F. A. Kröger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 381-87 (1977).
- 21) E. Dörre and H. Hübner, “Alumina—Processing, Properties and Applications”, Springer-Verlag (1984) pp. 74-187.
- 22) 黄 啓祥, 中川善兵衛, 浜野健也, 窯協, **94**, 761-66 (1986).