

過熱水蒸気を用いたアルミナ成形体の高速脱脂における 過熱水蒸気量と温度の影響

中村 寿樹* ** 武藤 則男** 中平 敦*

Effect of Superheated Steam Amount and Temperature on Rapid Debinding of Alumina Molded Bodies

by

Toshiki NAKAMURA* **, Norio MUTO** and Atsushi NAKAHIRA*

In this study, rapid debinding of alumina molded bodies was carried out using superheated steam at 1 kg/h to 5 kg/h. The superheated steam treatment was performed with a temperature increase of 10 °C/min to a holding temperature range of 600 °C to 800 °C. For the alumina molded body, the carbon removal rate increase in the case of debinding treatment with superheated steam amount of 3 kg/h to 5 kg/h compared with 1 kg/h of superheated steam. The molded body resulted in a carbon removal rate of 98.8 % after treated with superheated steam at 800 °C with 5 kg/h. No cracking occurred in alumina molded bodies obtained by debinding in superheated steam. However, cracks occurred in debinded bodies that had been treated in air under similar temperature conditions. No cracking occurred in sintered bodies obtained by debinding in superheated steam and then firing at 1,600 °C in air. However, many large cracks occurred in sintered bodies that had been treated in air or nitrogen under similar temperature conditions. Thus, it was suggested that superheated steam treatment is highly effective for rapid debinding of molded alumina bodies.

Key words:

Superheated steam, Rapid debinding, Alumina, Microstructure

1 緒 言

セラミックス成形体の製造は、成形・乾燥・脱脂・焼成の工程で行われている。原料粉末を成形助剤（有機バインダ）と均一に混合して成形する。成形助材は形を維持するために必要であるが、成形助剤の残留物が製品の性能に悪影響を与えるため、製造プロセス中に完全に除去される。この除去プロセスが脱脂である。また、脱脂はセラミックス成形体の生産において重要な製造プロセスである。セラミックスの脱脂工程では、有機バインダなどを添加して成形されたセラミックス成形体を大気中にて、極めてゆっくり昇温（1~30 °C/時間）して、所定の保持温度（200 ~ 600 °C）で脱脂処理が行われる¹⁾。

工業生産で一般的な大気中で行われる脱脂では成形助剤の急激な熱分解と発生した分解ガスに伴う割れを防止するため²⁾、厚肉成形体や大型品、積層品、3D プリンター成型品の場合は 200 h 以上の時間が必要である³⁾⁴⁾。また、脱脂工程は各プロセスにかかるエネルギー量の割合で 43 %と試算される程、消費エネルギーが多い工程である⁵⁾。工場生産がバッチ式の場合は、脱脂炉の工程が大幅に増大するため、生産効率低下の大きな要因となる。また、脱脂工程で、成形助剤が分解されたガスには有機物質が

含まれており大気放出することができないため、800 °C 程度の温度で排ガス処理炉により無害な二酸化炭素や水に分解して排出している。脱脂時間の短縮は生産効率の向上や排ガス処理炉の処理時間短縮による省エネ効果が期待できる。このため、脱脂工程の短縮が望まれている。

短時間脱脂の試みとしては、加圧・減圧脱脂、マイクロ波脱脂などがある²⁾⁶⁾⁷⁾。しかし、加圧・減圧脱脂は装置が特殊であり工業生産で行われる大気脱脂に置き換わるにはコストが合わない。マイクロ波脱脂は、マイクロ波により加熱するのだが材料によりマイクロ波の吸収が違うため、温度制御が難しい。

過熱水蒸気は飽和水蒸気を加熱することで得られる気体である。近年その利用技術に注目が集まっている。過熱水蒸気の特徴は、比熱が加熱空気と比べると約 2 倍であることに加えて、加熱空気が対流伝熱のみであるのに対して、過熱水蒸気は対流、凝縮、放射の複合伝熱であることから、熱伝達特性に優れることが挙げられる。さらに、過熱水蒸気は被処理物への浸透作用が大きく、肉厚の成形体に対しては、高速・均一加熱が期待できる⁸⁾。また、過熱水蒸気中の平衡酸素分圧は 10^{-5} atm 程度であると見積もられているため低酸素濃度での処理ができる⁹⁾。

† 原稿受理 令和 元年 10月 5日 Received Oct.5,2019 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪府立大学大学院工学研究科 〒599-8531 堺市中区学園町
Dept.Eng.,Osaka Prefecture Univ.,Naka-ku,Sakai,599-8531

** 高砂工業㈱ 〒509-5401 土岐市駄知町
Takasago Industry Co.,Ltd, Dachi-cho Toki 509-5401

このように、過熱水蒸気は成形助材を含有する成形体を脱脂処理するために、良好な性質を有している。また、既報^{10),11)}で示した通り、5 kg/h の過熱水蒸気による脱脂を行い $\Phi 120$ 大型アルミナ成形体や肉厚アルミナ成形体の脱脂時間を 1/10 程度の時間で行えることを確認している。しかし、過熱水蒸気量の変化による高速脱脂への影響は検討していなかった。

本研究では、1 kg/h から過熱水蒸気量を調整できる熱処理装置を用いて過熱水蒸気温度と過熱水蒸気量を変化させアルミナ成形体の高速脱脂への影響を検討することを目的とした。さらに、過熱水蒸気がアルミナ成型体に与える複合伝熱の影響を評価するため、過熱水蒸気中、大気中、窒素中で成形体を測温しながら脱脂処理を行った。

2 実験方法

供試材は肉厚アルミナ CIP 成形体(30 mm × 30 mm × 30 mm)を用いた。アルミナ純度は 99.5 %で、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分とする成形助剤を 5 wt%含有している。CIP は 100 MPa の圧力で行った。

アルミナ成形体は、過熱水蒸気処理炉(高砂工業製バッチ式過熱水蒸気炉)を用いて脱脂処理を行った。過熱水蒸気は過熱水蒸気発生装置を用いて作製した。過熱水蒸気発生装置は水流量 1 kg/h ~ 5 kg/h の範囲で 100 °C ~ 800 °C の過熱水蒸気を作製する装置である。過熱水蒸気の作製は最初にイオン交換水を流量計で 1 kg/h ~ 5 kg/h に流量を制御した。次に流量制御したイオン交換水を電気ヒータにより加熱して水蒸気を作製した。さらに水蒸気を電気ヒータで加熱して過熱水蒸気を作製した。アルミナ成形体は、250 mm × 250 mm × 3 mm のアルミナ多孔質棚板の上に 3 個を配置して処理室内に設置した。処理室内の温度は大気雰囲気電気ヒータにより 150 °C まで昇温した。次に、処理室内の雰囲気は過熱水蒸気発生装置により作製した過熱水蒸気を 5 kg/h の流量で処理室内に導入して、10 分間保持することにより、過熱水蒸気雰囲気に置換した。その後、脱脂処理は昇温速度 10 °C/min、保持温度 600 ~ 800 °C、保持時間 1 h の条件で行い、過熱水蒸気は流量 1 ~ 5 kg/h の条件で行った。比較試料として、大気雰囲気昇温速度 10 °C/min、処理温度 700 °C、保持時間 1 h の条件でも脱脂処理を行った。さらに、窒素雰囲気(窒素導入量 20 L/min)で昇温速度 10 °C/min、処理温度 600 ~ 800 °C、保持時間 1 h の条件でも脱脂処理を行った。過熱水蒸気がアルミナ成形体に与える熱伝達特性を調査するためアルミナ成形体の中心温度を計測した。脱脂処理温度は 700 °C、昇温速度 10 °C/min、処理雰囲気は過熱水蒸気 1 kg/h、3 kg/h、5 kg/h で行った。比較として同じ温度条件で窒素および大気雰囲気で脱脂を行った。過熱水蒸気および、窒素、大気の導入温度は脱脂条件と同じ昇温速度で 700 °C まで昇温している。温度測定はアルミナ成形体の上面中心部分から 15 mm の深さまで 1.2 mm のドリルで穴をあけ設置した。熱電対は $\Phi 1$ mm シース熱電対を用いた。

アルミナ成形体は脱脂処理後、表面とほぼ中心で切断した断面の観察を実施した。アルミナ成形体の脱脂状態は成形体中心部分に含まれる炭素量から評価した。炭素量は炭素分析装置を用いて酸素気流中燃焼一赤外線吸収法により評価した。脱脂後のアルミナ成形体の表面観察は SEM により評価した。脱脂後のアルミナ成形体は、大気中 1600 °C、2 h 保持の条件で焼成を実施して良否を判断した。得られた焼結体は、浸透探傷法によりき裂の有無を確認するとともに、アルキメデス法による密度測定を実施した。また、焼結体の曲げ強度は 700 °C で脱脂した試料を用い、ASTM C1161 に準拠した 4 点曲げ試験により評価した。試験片形状は 2 × 1.5 × 25 mm、試験速度は 0.5 mm/min、外部支点間距離は 20 mm、内部支点間距離は 10 mm とし、各 10 試料ずつ評価した。

3 結果および考察

3・1 過熱水蒸気による脱脂処理と焼結体作製結果

Fig.1 に温度と過熱水蒸気量変化させて脱脂したアルミナ成型体の表面観察および、Fig.2 に断面観察結果を示す。比較として窒素中と大気中で脱脂したアルミナ成形体も合わせて示す。脱脂後のアルミナ成形体の呈色について述べる。脱脂が完了すると白色を呈するが、脱脂途中では成形助剤由来の残留炭素による着色が観られ灰色や黒色などの着色がある。600 °C の過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体の表面は過熱水蒸気量が 1 kg/h の場合は黒色を呈していたが、5 kg/h の場合は薄い黒色を呈してい

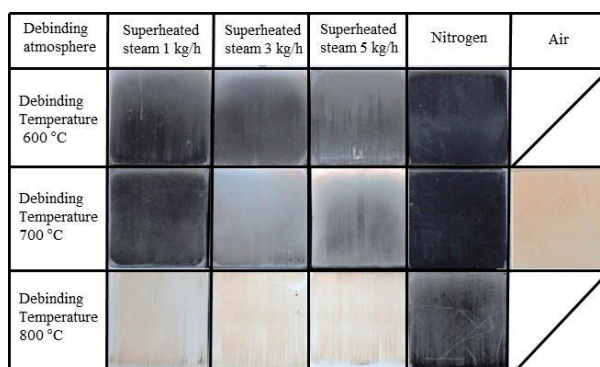


Fig.1 Surface observation of alumina molded body with organic binder after debinding treatment.

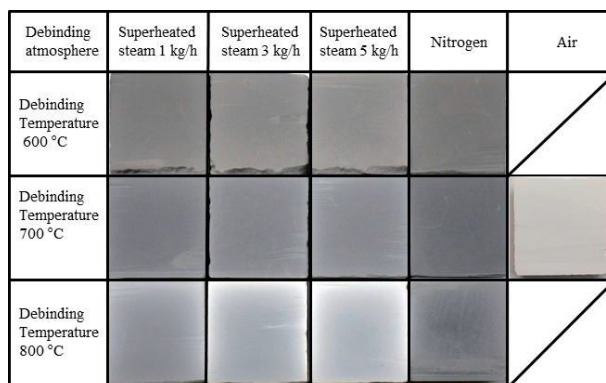


Fig.2 Cross section observation of alumina molded body containing organic binder after debinding treatment.

た。断面の色は過熱水蒸気量が 1 kg/h の場合は濃い灰色を呈していたが、3 kg/h、5 kg/h の場合は灰色を呈していた。700 °C の過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体の表面は過熱水蒸気量が 1 kg/h の場合は黒色を呈していたが、3 kg/h、5 kg/h の場合は灰色を呈していた。断面の色は全過熱水蒸気量で灰色を呈していた。一方で、800 °C の過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体は、表面の色が白色となった。断面の色は過熱水蒸気量が 1 kg/h の場合は灰色を呈していたが、3 kg/h、5 kg/h の場合は非常に薄い灰色を呈しており、縁の部分は白色であった。比較として窒素中で脱脂したアルミナ成形体は全温度で黒色を呈していた。成形助剤由来の炭素成分の残留が示唆された。一方で、700 °C の大気中で脱脂したアルミナ成形体は、表面、内部ともに白色であった。

Fig.3 に過熱水蒸気中および窒素中で脱脂したアルミナ成形体中心部分の炭素除去率を示す。過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体は温度の上昇とともに炭素除去率が増加した。また、過熱水蒸気量が増加するとともに炭素除去率が増加した。特に 800 °C の過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体は炭素除去率が高くなる傾向があることが確認できた。窒素中で脱脂した成形体よりも過熱水蒸気中で脱脂した成形体のほうが炭素除去率は高かった。この傾向は、Fig.1、2 で示した過熱水蒸気処理後の成形体の外観観察結果の傾向と一致している。成形助剤の除去という観点では、窒素中よりも過熱水蒸気中で処理した方が良いと考えられる。過熱水蒸気中で炭素除去率が増加したのは水蒸気による賦活反応の寄与により、過熱水蒸気中では窒素中よりも成形助剤成分の除去が進んだものと推察される¹²⁾。

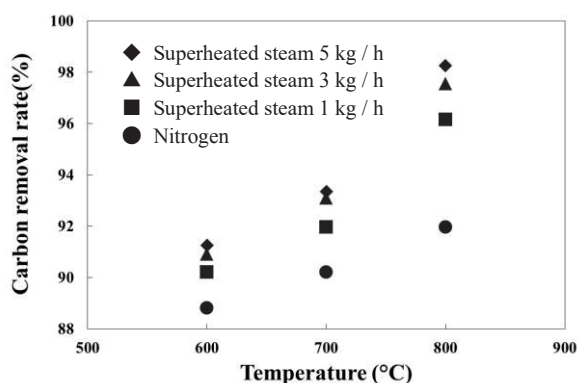


Fig.3 Carbon removal rate in the central portion of the alumina molded body with organic binder after debinding treatment.

アルミナ成形体は各条件で脱脂した後、1600 °C で焼結した。過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ焼結体を浸透探傷した結果は、すべての焼結体でき裂の発生は無かったが、大気中および窒素中で脱脂した焼結体はき裂が発生した。

Table1 に 1600 °C で焼成したき裂の発生がなかったアルミナ焼結体のかさ密度を示す。過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ焼結体のかさ密度は 600 °C の過熱水蒸気量 1

kg/h で脱脂した条件以外は 3.92 kg/m³ となりアルミナの真密度 3.95 kg/m³⁴⁾ に対して相対密度が 99.2 % と高い値を得た。700 °C 以上で脱脂することで高い密度が得られることが確認できた。

Fig.4 に 700 °C の各雰囲気中で脱脂したアルミナ焼結体の浸透探傷結果を示す。過熱水蒸気量 1 kg/h、3 kg/h、5 kg/h で脱脂したアルミナ成形体にき裂は観られなかった。比較として過熱水蒸気脱脂と同じ昇温条件により大気中および窒素中で作製したアルミナ焼結体はき裂が入っていた。Fig.4 に 700 °C の各雰囲気中で脱脂したアルミナ焼結体の曲げ強度を示す。過熱水蒸気で脱脂したアルミナ焼結体曲げ強度は蒸気量によらず 360 MPa 程度であったが、過熱水蒸気量 3 kg/h、5 kg/h で脱脂した焼結体は 1 kg/h で脱脂した焼結体と比べ偏差が小さかった。本試験で使用するアルミナ成形体は従来の大気中でき裂の入らない速度で脱脂した場合の曲げ強度はメーカーの測定値で 350 MPa である。各過熱水蒸気量で脱脂したアルミナ焼結体の曲げ強度は 360 MPa 以上の値が得られているので従来の大気中で脱脂した成形体と同等の強度を有することが確認できた。これらの結果から、過熱水蒸気処理温度は脱脂に大きく影響し温度が高いほうが炭素除去率は高かった。アルミナ焼結体のかさ密度と曲げ強度の結果から 700 °C の過熱水蒸気中で脱脂を行うのが最適と考える。

Table1 Density of alumina sintered body debinded with superheated steam.

Characteristic		Superheated steam amount		
		1 kg / h	3 kg / h	5 kg / h
Debinding Temperature (°C)	600	3.91	3.92	3.92
	700	3.92	3.92	3.92
	800	3.92	3.92	3.92

Debinding atmosphere	Superheated steam		
	1 kg / h	3 kg / h	5 kg / h
Bending Strength (MPa)	361 (σ = 47)	360 (σ = 24)	365 (σ = 27)
Cracking	no crack	no crack	no crack
Dye penetrant test			
Debinding atmosphere	Nitrogen	Air	
Bending Strength (MPa)	not measured	not measured	
Cracking	Crack	Crack	
Dye penetrant test			

Fig.4 Bending strength of alumina sintered body and it results of crack observation by dye penetrant test.

3・2 過熱水蒸気によるアルミナ成形体への

熱伝達測定結果

Fig.5 はアルミナ成形体を 700 °C の過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体の中心温度および、炉温度の温度履歴を示す。また、比較として窒素中と大気中で脱脂した温度履歴も合わせて示す。Fig.6 に炉温度から各条件の成形体中心温度を引いた温度差の温度履歴を示す。過熱水蒸気量 1 kg/h で処理したアルミナ成形体の中心温度と炉内温度との最大温度差は 79 °C であった。過熱水蒸気量 3 kg/h で処理したアルミナ成形体の中心温度と炉内温度との最大温度差は 84 °C であった。過熱水蒸気量 5 kg/h で処理したアルミナ成形体の中心温度と炉内温度との最大温度差は 78 °C であった。一方、窒素中で脱脂したアルミナ成形体の中心温度と炉内温度との最大温度差は 114 °C であった。大気中で脱脂したアルミナ成形体の中心温度は 300 °C 位から温度が上昇し始め炉内温度を超えて 704 °C まで温度上昇していることからバインダが酸化発熱して熱暴走を起こしていると考えられる。大気雰囲気中で脱脂した場合、成形助材の反応は酸化による発熱反応であるため一度燃焼すると急速かつ連鎖的に生じる。成型体が割れる 1 つの原因として、成形助材が燃焼により低分子量の CO, CO₂ 等に分解すると多量のガスが発生し、ガスによる応力が粉体と成形助材の結合力を越えると脱脂割れが発生する^{13)~15)}。このため、大気雰囲気中で脱脂した物は割れが生じたと考えられる。一方、既報¹⁰⁾に示しているように、過熱水蒸気中で脱脂を行うと比較的分子量の大きいアルデヒド等に分解されるため大気中で脱脂するより発生ガス量が少なく割れを抑制できると考えられる。しかし、同じ低酸素処理であるのに過熱水蒸気中ではき裂が発生せず、窒素雰囲気では成形体にき裂が発生した。本実験は脱脂としては昇温速度が非常に高速であるため、窒素雰囲気中で脱脂した成形体は温度差から生じた熱膨張による応力により割れたと考えられる。これらの結果から過熱水蒸気による脱脂は大気脱脂と比べ酸化反応を伴わないため割れを抑制することが可能であるとされる。さらに窒素脱脂に比べ熱伝達特性が高く均一加熱できることから割れを抑制されたと考えられる。また、過熱水蒸気量が 1 kg/h の場合でも均一加熱の効果があつた。この結果から過熱水蒸気量が 1 kg/h でも高速脱脂に関しては十分な効果があると考えられる。

3・3 種々の雰囲気中で脱脂したアルミナ成形体の SEM 観察

700 °C で種々の条件により脱脂したアルミナ成形体の表面観察を行った。Fig. 7(a), Fig. 7(b), Fig. 7(c)は、それぞれ過熱水蒸気量 1 kg/h, 3 kg/h, 5 kg/h で脱脂したアルミナ成形体表面の 5000 倍の SEM 写真である。すべての条件でアルミナ成形体の表面にき裂は確認できなかった。過熱水蒸気量 1 kg/h, 3 kg/h, 5 kg/h で脱脂したアルミナ成形体の粒子を観察すると角が丸くなっている粒子が確認できた。Fig. 7(d)は窒素中で脱脂したアルミナ成

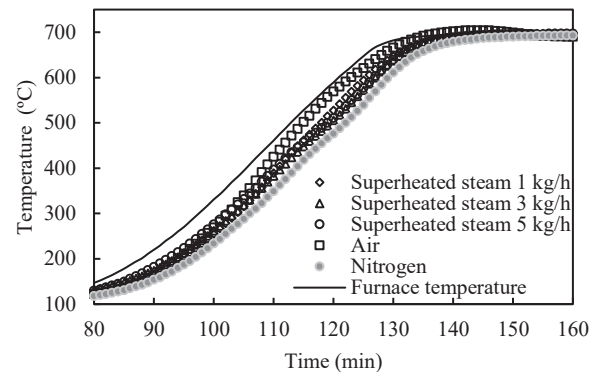


Fig.5 Treatment time dependency on center temperature of alumina molded body during debinding.

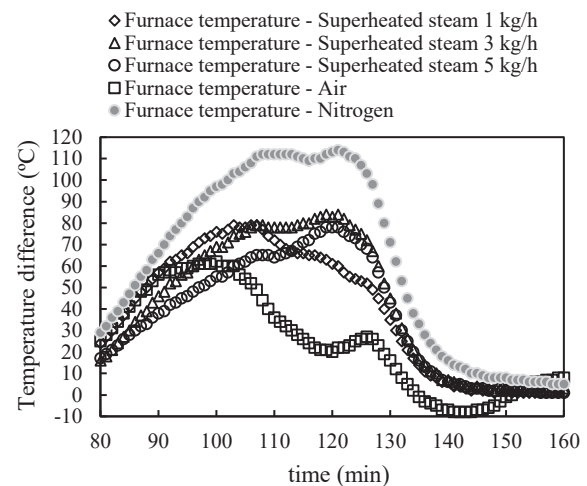


Fig.6 Temperature history of temperature difference obtained by subtracting the center temperature of alumina compact from furnace temperature.

形体表面の 5000 倍の SEM 写真である。矢印に示すようにき裂が確認できた。窒素中で脱脂したアルミナ成形体は過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体の粒子を比べると角の丸い粒子は見られなかった。Fig. 7(e)は大気脱脂したアルミナ成形体表面の 5000 倍の SEM 写真である。大気中で脱脂したアルミナ成形体の粒子は窒素中で脱脂した場合と同程度であった。Fig. 7(f)は大気中で脱脂したアルミナ成形体の 2000 倍の SEM 写真である。矢印に示すように細かいき裂が確認できた。大気中あるいは窒素中で脱脂したアルミナ成形体は焼結した時にこのき裂が起点となり Fig.4 に示したようにき裂が発生したと考えられる。この結果から過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体は脱脂後にき裂が発生していないことが確認できた。また、過熱水蒸気中で脱脂を行うと大気中あるいは窒素中で脱脂するよりも粒子が成長する可能性が示唆された。

4 結 言

アルミナ成形体は過熱水蒸気量と過熱水蒸気温度を変化させて脱脂を行った結果、脱脂後の炭素除去率は過熱水蒸気処理温度が上昇するとともに増加していた。さらに、過熱水蒸気量が増加するとともに炭素除去率が増加した。また、窒素雰囲気中で脱脂した場合は過熱水蒸気雰囲

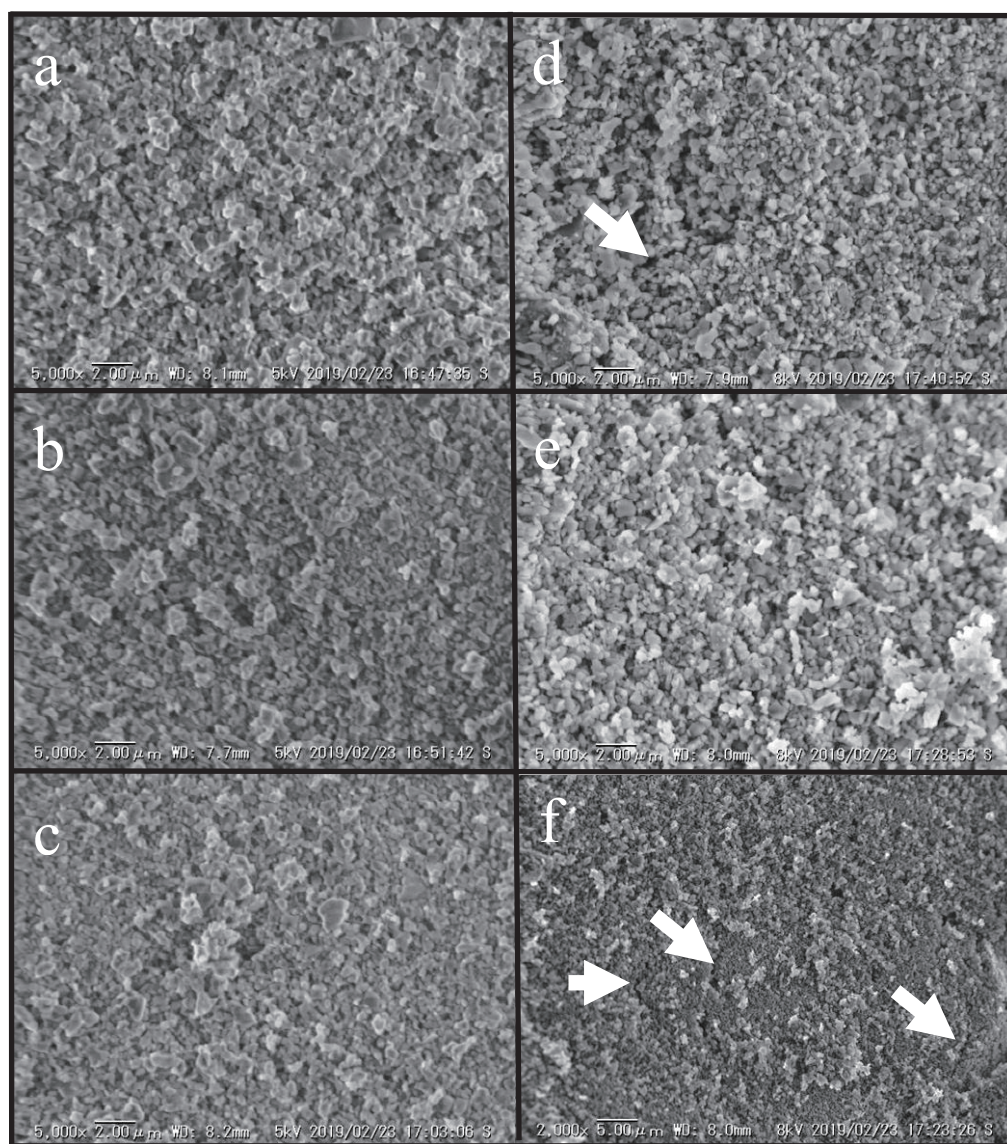


Fig.7 SEM photographs of alumina molded body containing organic binder after debinding treatment at 700 °C in (a) superheated steam atmosphere of 1 kg / h, (b) superheated steam atmosphere of 3 kg / h, (c) superheated steam atmosphere of 5 kg / h, (d) nitrogen atmosphere, (e) air atmosphere and (f) air atmosphere with a magnification of 2000 times.

気で脱脂した場合より炭素除去率は低かった。成形助剤の除去という観点では、窒素雰囲気よりも過熱水蒸気雰囲気中で処理した方が良いと考えられる。1600 °C で焼成したアルミナ焼結体のかさ密度は 600 °C の過熱水蒸気量 1 kg / h で脱脂した条件以外は相対密度が 99.2 % と高い値を得た。700 °C の過熱水蒸気中で脱脂したアルミナ成形体の曲げ強度は 360 MPa 程度あったが、過熱水蒸気量 3 kg / h, 5 kg / h で脱脂した焼結体は 1 kg / h で脱脂した焼結体と比べ偏差が小さかった。アルミナ成形体を 700 °C の過熱水蒸気脱中で脱脂した場合のアルミナ成形体の中心温度および、炉温度の温度履歴から、窒素雰囲気よりも過熱水蒸気雰囲気のほうがアルミナ成形体の中心まで加熱できると考えられる。SEM 観察の結果は過熱水蒸気中で加熱すると低温で粒成長が始まる可能性が示唆された。過熱水蒸気脱脂は大気脱脂や窒素脱脂と比べ短時間で裂の無いアルミナ焼結体を得ることができた。また、過熱水蒸気量は 1 kg / h で脱脂した場合でも、き裂の無いアル

ミナ焼結体が得られることが分かった。工業的には、アルミナ成形体を過熱水蒸気で脱脂する際に過熱水蒸気量を減少させることにより生産コストを低減させることができる可能性と、脱脂時間の短縮により排ガス処理コストの低減できる可能性がある。

参 考 文 献

- 1) S.Iwahashi, " Powder injection molding of ceramics and Metal ", Journal of the Japan Society of Precision Engineering, Vol. 66, No.11, pp. 1504-1509 (2000).
- 2) N.Tsuda, " jozaidekonnanikawaruseramikusu ", pp.40 ~47 (2013) tei・ai・shii.
- 3) Y.Kinemuchi, R.Ito, H.Ishiguro, T.Tsugoshi and K.Watari, " Binder burnout from layeres of alumina ceramics under centrifugal force ", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89, pp. 805-809 (2006).
- 4) S.Takahashi, T.Sjindoh, M.Katsuta and T.Yamada, " Debinding from thick green compact from alumina

- and dimensional precision of sintered compact ” ,
Journal of the Japan Society of Powder and Powder
Metallurgy, Vol. 52, No.5, pp. 334-338 (2005).
- 5) K.Watari, T.Nagaoka, K.Sato and Y.Hotta, “ A strategy
to reduce energy usage in ceramic fabrication -Novel
binders and related processing technology- ” ,
Synthesiology, Vol. 2, No.2, pp. 137-146 (2009).
 - 6) Japanese Patent No.JP5866937, 2016-01-15
 - 7) Sangyo - Souzou - kenkyusyo: Shoho - kara - manabu
Maikuroha Ouyou-gijyutsu,Kogyo-chosakai, (2004)120-
136
 - 8) Y.Takasi, “ Kanetsusuijokigijutsutaiseishusei ” , pp.3-
16 (2005) enu・tei・esu.
 - 9) M.Wada, K.Kawai, T.Suzuki, H.Hira and S.Kitaoka,
“ Effect of superheated steam treatment of carbon fiber
on interfacial adhesion to epoxy resin ” , Composites
Part A : Applied Science and Manufacturing, Vol. 85, pp.
156 -162 (2016).
 - 10) M.Wada, T.Nakamura, M.Suzuki, T.Nagai, J.Yano,
N.Takashima and S.Kitaoka, “Development of rapid
debinding process for ceramics molded materials using
superheated steam ” , Ceramics Japan, Vol. 53, No.1 pp.
30 -32 (2018).
 - 11) T.Nakamura, M.Wada, K.Hayashi, S.Kitaoka, T.Nagai,
J.Yano, N.Muto and A.Nakahira, “Development of rapid
debinding treatment using superheated steam and
debinding behavior for alumina molded bodies”, Journal
of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy ,
Vol. 66, No.6 pp. 275 -281 (2019).
 - 12) M.Molina-Sabio, M.T.Gonzalez, F.Rodriguez-Reinoso
and A.Sepúlveda-Escribano, “ Effect of steam and
carbon dioxide activation in the micropore size
distribution of activated carbon ” , Carbon, Vol. 34, No.4
pp. 505 -509 (1996).
 - 13) M.Inoue, T.Sakai and T.Katagiri, “ Reduction of
dewaxing time by pressurized atmosphere in the
ceramics injection molding process ” , Yogyo-kyokai-shi,
Vol. 94, No.1 pp. 78 -80 (1986)
 - 14) K.Terayama, T.Shimazaki and T.Ishiguro, “ Thermal
analysis for the heating process of super hard
materials ” , Netsu Sokutei , Vol. 20, No.4 pp. 187 -192
(1993).
 - 15) S.Masia, P.D.Calvert, W.E.Rhine, and H.K.Bowen,
“ Effect of oxides on binder burnout during ceramics
processing ” , Journal of Materials Science , Vol. 24, No.6
pp. 1907 -1912 (1989).