



Title	ブタンガスの触媒燃焼特性
Author(s)	伊藤, 献一; Ito, Kenichi; 藤田, 修 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 155, 41-49
Issue Date	1991-05-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42283
Type	departmental bulletin paper
File Information	155_41-50.pdf



ブタンガスの触媒燃焼特性

伊藤 献一 藤田 修 工藤 均*

(平成2年12月26日受理)

Characteristics of Catalytic Combustion Using Butane Premixed Gas

Kenichi ITO, Osamu FUJITA and Hitoshi KUDOH

(Received December 26, 1990)

Abstract

Basic Characteristics of the catalytic combustion using butane premixed gas was investigated. The catalyst used was a platinum-loaded γ - Al_2O_3 monolith type. Special focus was on the thermal and emission characteristics for steady state and start-up operations, and degradation characteristics of the catalyst. Experimental parameters were strength of fuel, mixture velocity, catalyst length and the time after ignition.

The results showed that the stable combustion performed in a catalytic combustor and excellent emission characteristics were obtained over a wide range for steady state operation. Especially, NO_x and CO emission were much smaller than the regulation or allowable limits. Although, for the operation during start-up time the emission of CO and HC showed a higher value than steady state, they were also allowable from a practical aspect. Thermal degradation occurred when the operation temperature was over about 800 °C, and is a problem for a combustor design.

From these results, it was concluded that catalytic combustion has a promising potential to be a low emission and high performance combustor except for presence of a thermal degradation problem.

1. ま え が き

我国は、1973年の石油危機を契機として、大きなエネルギー政策の転換を迫られることとなり、石油代替エネルギーの導入が大巾に進められてきている。

これまでエネルギー供給は、石油燃料に依存し、その燃焼生成物による大気汚染等の問題が表面化してきた。このため生活環境、自然環境の汚染対策は大気環境基準¹⁾をもとに、産業界のみならず、民生用機器においても考慮されるようになってきている。このような中、燃料の軽質化とともにLPG、LNGなどのガス燃料を用いることにより、かなり排気ガスのクリーン化が可能と

なった。しかしなお、燃焼条件によっては NO_x の問題や CO 排出に不安が残されている。またパルス燃焼²⁾や還元燃焼³⁾、酸素富化燃焼など低公害化をめざした新しい燃焼技術が開発実用化される段階に至っているが、十分クリーンで安全な燃焼方法とはとはいえない面もある。

触媒燃焼は、従来の火炎燃焼において困難であった低レベルの NO_x 排出が特徴であり、近年注目されてきている。また触媒燃焼は低温度域で、しかも広い燃料濃度範囲で燃焼反応が可能である。このような特徴を有する触媒燃焼は、調理器具や暖房用ヒータ^{5),6)}、あるいはガスタービン燃焼器^{7),8)}に徐々に利用されつつある。

触媒燃焼に関しては、これまで水素⁹⁾やメタン¹⁰⁾、プロパン¹¹⁾、都市ガス¹²⁾などを燃料として用いた研究や、無公害燃料として脚光を浴びているメタノールの触媒燃焼特性^{13),14)}に関する研究、民生用暖房機器の燃料である灯油¹⁵⁾を用いたものなどがみられる。しかしブタン (C_4H_{10}) ガスを用いた触媒燃焼の特性を広く調べた例は比較的少ない。

本研究は、燃料として比較的広範囲に利用されているブタンガスを用い、触媒による燃焼特性を始動時および定常燃焼時において温度や排気ガス成分について調べ、さらに触媒劣化による変化を観察した。

この結果、始動時に CO の排出がやや増すものの定常運転時には極めて安定した良好な燃焼状態が得られ、 CO 、 NO_x などの有害成分排出もごく微量であり、クリーンな燃焼器として十分有望であることを確認することができた。

2. 実験装置および方法

図1に触媒燃焼実験装置の概要を示す。触媒の設置された燃焼部は、内径 $\phi 90$ mm の円筒型銅製リングを5層積み上げたもので、図中斜線で示すようにそれぞれの層に触媒を取り付けている。使用した触媒の厚さは $t=13$ mm、触媒同士の間隔(隙間)は7 mm とし、したがって各層のピッチは20 mm とした。ここで触媒の軸方向を X 方向とし、半径方向を r 方向とする。

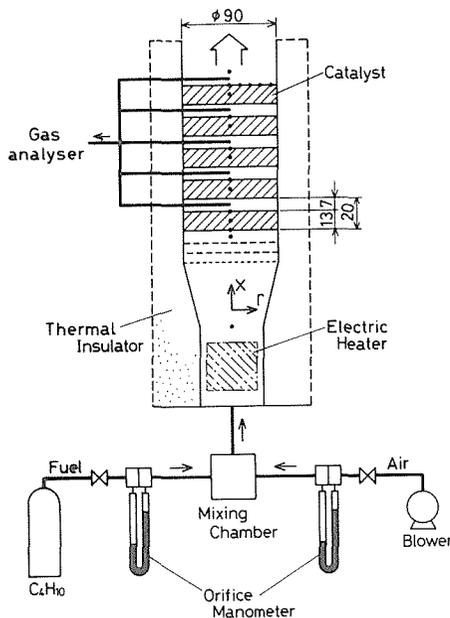


図1 触媒燃焼実験装置概要

表1 ブタンガスの性状

密度 (15°C)	g/cm ³	0.577
蒸気圧 (40°C)	kgf/cm ²	3.4
硫黄分	質量%	0.0010
発熱量 気相25°C, 1 atm kcal/kg	低発熱量	10,916
	高発熱量	11,819
組	イソブタン i-C ₄ H ₁₀	33.3
	ノルマルブタン n-C ₄ H ₁₀	65.0
成	プロパン (C ₃ H ₈)	1.0
	イソブチレン (C ₄ H ₈)	0.4
モル%	トランス-2-ブチレン	0.4
	シス-S-ブチレン	0.1
	イソペンタン	0.1
	計	100.0

触媒部およびそれ以外の燃焼部に示した図中の・印は温度測定位置を示しており、 $\phi 0.3$ mm の K (C-A) 熱電対を用いて温度測定を行った。また熱電対の熱起電力はデジタルマルチメータに接続し、GP-IB インターフェースを介してパーソナルコンピュータに取り込まれ温度データとして処理される。

触媒燃焼部の周囲は、無機質系粉末（パーライト）断熱材で保温し、燃焼時の熱損失を少なくするようにしている。

燃焼部に供給される空気は、ブロワから流量調整弁・オリフィスマノメータを通り、また燃料のブタンガスは、ガスボンベから減圧弁・流量調整弁・オリフィスマノメータを経てそれぞれ混合室に導かれ予混合される。予混合気は燃焼部下方にある電熱式ヒータ（2 kW）により予熱される。なお空気供給用のブロワと予熱ヒータは供給電圧を変化させることにより調節した。予熱された予混合気はさらに上方の3層の金属ネットでできた整流部を通過した後、均一な流れとなって触媒燃焼部へ供給される。整流部に用いたネットについては、燃焼にともなう触媒からの熱放射によって加熱され、ブタンガスとの反応も考えられるため、ネットをコーディライト・コーティングしてこれを防いでいる。

燃焼中の排気ガス組成を測定するため、各触媒の間にガスサンプリングプローブ（ $\phi 3$ mm）をそれぞれ取り付け、各層通過後の排気ガスを真空ポンプで吸引し採取できるようにした。排気ガスの分析成分は CO・CO₂、全未燃焼炭化水素（THC）、窒素酸化物（NO_x）で、単光源二光束非分散赤外吸収法、FID付きガスクロマトグラフおよびザルツマン法^{16),17)}によってそれぞれ測定した。

燃料として用いたブタンガスは、一般市販品でその性状を表1に示す。また使用した触媒は貴金属系の白金を担持したもので、この性状を表2に示す。

実験の方法は、空気をオリフィスマノメータで必要な流量に調節・供給し、予熱ヒータにより温度を設定値まで調節する。触媒の各層が一定温度に到達した後、あらかじめ流量をオリフィスマノメータで調節したブタンガスを供給する。これと同時に温度と CO, CO₂, THC 等の測定を開始する。また定常時に対しては NO_x の測定も行った。

表2 触媒の性状

触媒形状及び寸法	モノリス型 $\phi 90 \times 13t$
セル形状及び密度	四角形 210 セル/in ²
セルピッチ及びリブ厚	1.77mm & 0.28mm
開孔率	0.707
担持金属及び担持量	Pt 2.0 g/L
担体	γ -Al ₂ O ₃ +コーディライト・コーティング
幾何学的表面積	1.90 cm ² /cm ³

3. 実験結果および考察

3.1 定常燃焼特性

(1) 温度分布

図2に定常燃焼時における軸方向（X方向）燃焼ガス温度分布を示す。このとき熱負荷は $q = 25$ W/cm²、予熱温度 200℃で、燃料のブタンガス流量を一定にして空気流量を変化させた。これによって予混合気流速 v と空気比 m が同時に変化する。なお総熱量は 1450 W になる。また図3には触媒第1層目の半径方向温度分布を示す。

図2においていずれの流速条件においても、触媒へ混合気が流入したのち温度上昇を示し、反応が触媒層において進行しているようすがわかる。個々の運転条件を比較すると、混合気流速 $v =$

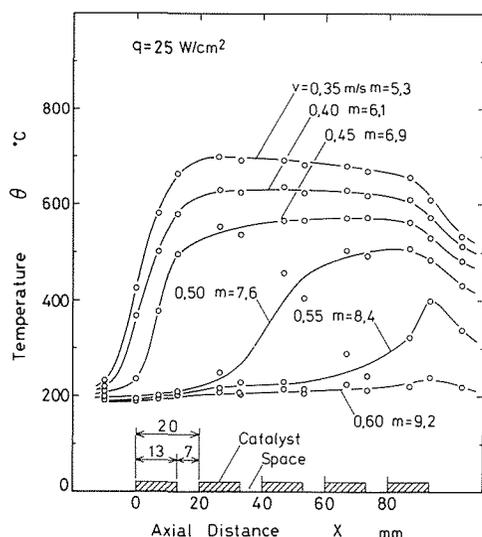


図2 軸方向温度分布

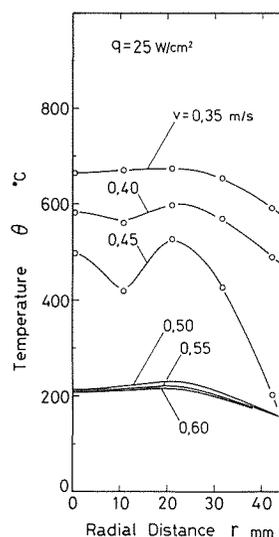


図3 半径方向温度分布

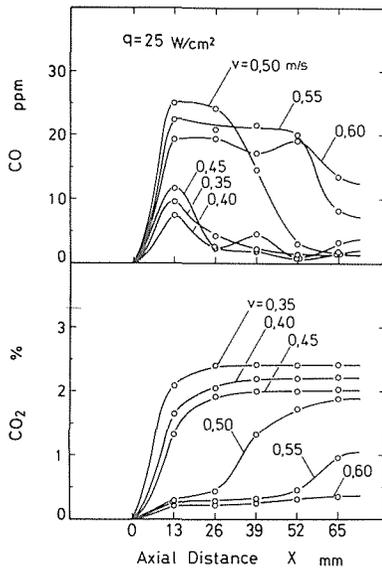
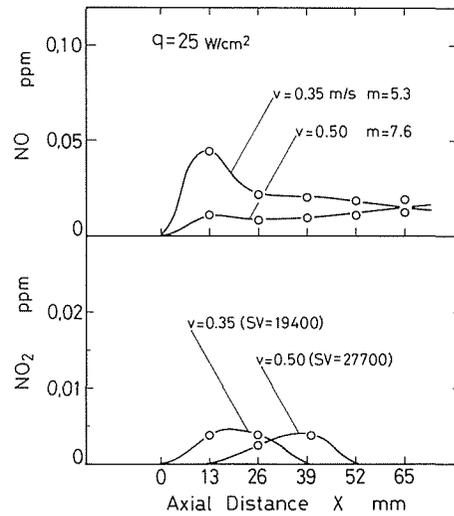
0.35 m/s ($m=5.3$) の場合、燃焼温度は約 700°C に達する。混合気流速が速く、すなわち空気比 m を大きくすると、燃焼ガス温度は低下している。混合気流速が 0.45 m/s ($m=6.9$) 以下では触媒第1層目入口付近から燃焼反応が始まり、第1層目ですでに温度上昇して断熱火炎温度に達する様子がみられるが、 $v=0.50\text{ m/s}$ ($m=7.6$) になると第1層の触媒では燃焼反応がみられず、第2層目より後方から温度上昇している。さらに $v=0.55\text{ m/s}$ ($m=8.4$) では、第5層目の触媒最後列でようやく反応が開始されているが、触媒部はその後方にないため、反応が途中で中断された状態で温度上昇が止まる。 $v=0.60\text{ m/s}$ ($m=9.2$) に至っては第5層後端部でわずかに温度上昇の傾向はみられるがほとんど燃焼反応することなく、未燃焼状態で混合気が排出される。

混合気流速が遅い場合の温度分布は、触媒第1層目で最高温度に達し、以後緩やかに温度低下する傾向を示すが、混合気流速の上昇と共に最高温度を示す位置は徐々に触媒後方に移行している。触媒表面での燃焼反応はブタンガス分子 (C_4H_{10}) と酸素の白金上での反応流速と拡散流速に支配される。混合気流速が遅い場合には、反応時間が充分にあるため触媒の距離が短いところでも反応することが出来るが、流速の上昇にともない触媒表面の濃度境界層厚さが減少し、拡散流速も速くなるため十分な反応が行われなものと考えられる。したがって燃焼反応位置が次第に触媒後方に移動することとなり、さらに流速が大きくなるとその触媒の長さでは反応できず、 $v=0.60\text{ m/s}$ の条件のようにすべての領域で未反応となる。

図3の触媒第1層出口部の半径方向 (r 方向) における燃焼ガス温度分布をみると、混合気流速が $v=0.35\text{ m/s}$ から 0.45 m/s までは燃焼ガス温度が触媒中央部で上昇し、周囲方向で温度低下がみられる。これは燃焼部周囲にある鋼製リングへの熱伝達による熱損失の結果である。流速が 0.50 m/s 以上では図2においても示されているように、第1層目の触媒部分では反応が起らないため、温度上層は観察されない。

(2) 排気ガス特性

図4は定常燃焼時の CO および CO_2 濃度の排出特性を軸方向 (x 方向) について示したものである。測定条件は図2および図3の場合と同様、熱負荷 $q=25\text{ W/cm}^2$ 、予熱温度 200°C とし、混

図4 CO, CO₂ 排出特性図5 NO, NO₂ 排出特性

合気流速を変化させている。

CO₂ 濃度についてみると、混合気流速が最小の $v = 0.35 \text{ m/s}$ ($m = 5.3$) のときにその立ち上がりが最も急で、空気比の小さいこともあってその濃度も大きな値となる。これが流速 $v = 0.45 \text{ m/s}$ まで上昇するにしたがい、CO₂ の立ち上がり位置が後方へ移動すると共に、その勾配も緩やかとなっている。このとき CO の排出は触媒第 1 層の出口でおよそ 10 ppm 程度みられるが、第 2 層目以降では数 ppm 以下となり、ほぼ完全燃焼に達している。

混合気流速が 0.50 m/s になると CO₂ 濃度は第 1 層目、第 2 層目ではあまり排出されずに第 3 層目から増加して、最後列の第 5 層目でほぼ理論値どりの排出量になっている。これに対応して CO についても、それまでの流速条件に比べ高濃度の CO が排出され、約 25 ppm まで増加しているが、第 3 層目以降で徐々に減少し、第 5 層目で流速の低い場合の排出量と同程度までになる。

$v = 0.55 \text{ m/s}$ になると、図 2 において温度上昇のほとんど見られない状態と対応して CO₂ 濃度は、第 5 層目でわずかに増加するのみである。これに対し CO は第 5 層まで多量に発生しており、不完全燃焼状態となっていることがわかる。

これらのことから、CO₂ の排出は触媒層の温度とほぼ対応関係にある。また燃焼状態によって有害成分の CO 排出の多くなる場合もあり、十分に完全燃焼の可能な領域で運転することが必要であることがわかる。

図 5 は熱負荷 $q = 25 \text{ W/cm}^2$ おける混合気流速 $v = 0.35 \text{ m/s}$ と 0.50 m/s の場合の二酸化窒素 (NO₂) および一酸化窒素 (NO) 排出濃度を示したものである。

一般に窒素酸化物 (NO_x) は、大気中に放散されたのち炭化水素と反応し、紫外線的作用によりオキシダントを生じて光化学スモッグの原因物質とされ、環境基準値も一日平均 $0.04 \sim 0.06 \text{ ppm}$ 以下と定められている。

本燃焼装置においては、NO 排出は触媒第 1 層目で若干みられるものの、触媒出口においては $0.02 \sim 0.03 \text{ ppm}$ 程度となり重油を用いた燃焼装置からの排出量に比べると $1/5000 \sim 1/20000$ ¹⁸⁾ と極めて微量であることが分かる。また著者らのメタノールを用いた触媒燃焼についても本実験

結果と同レベルの排出となっている¹⁹⁾。さらに NO_2 にいたっては触媒層の1層ないし3層目でわずかにその発生は認められるが、出口においてはまったく検出限界以下であった。

このようにブタンガスを用いて触媒燃焼においても、他の燃料と同様窒素酸化物排出が極めて少なく、触媒燃焼の特徴をよく示している。

3.2 非定常燃焼特性

(1) 温度分布特性

触媒燃焼の始動後の時間経過にともなう軸方向温度分布の変化を図6に示した。このとき熱負荷は $q = 45 \text{ W/cm}^2$ 、空気比 $m = 5.5$ で、触媒は使用開始後およそ68時間経過したものである。

始動時の温度変化を見ると、燃料を供給する前はほぼ触媒層全体が予熱温度の 200°C の一定温度になっている。燃料の供給と共に温度上昇が始まり、30秒では 10°C 前後の温度上昇となり、このあと比較的速い流速で温度上昇が進む。4分程度になると温度上昇の変化は緩やかとなって、定常時の温度分布に近づく様子がわかる。

ここで注目されることは、部分的な温度上昇が見られることである。すなわち触媒部分で温度ピークを示し、触媒のない空隙部分では低くなっていることである。ことに温度変化の大きい1分から3分の間にかけて顕著にその傾向がみられる。これは触媒表面で反応がおこると、燃焼熱によって気相の温度が短時間で上昇する。しかし熱容量の大きな触媒担体の温度はこれに対してかなり低い温度のままである。このため担体は燃焼ガスから吸熱し、燃焼ガスの温度が触媒の後方で低下したものと考えられる。

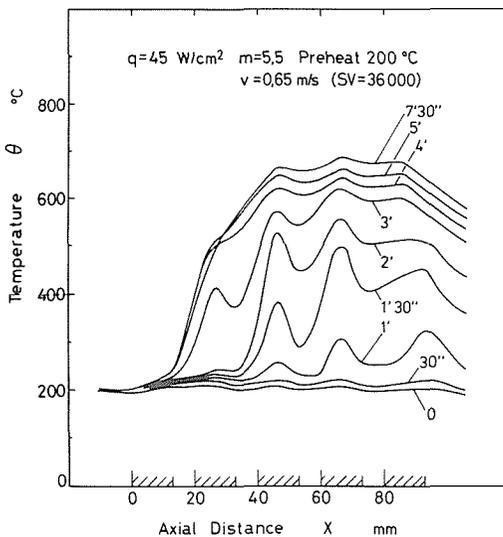


図6 始動時の温度変化

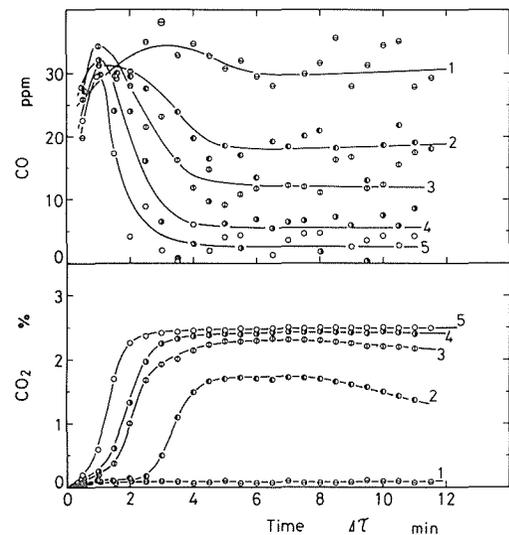


図7 始動時の排気ガス特性

また全体的な温度変化を見ると温度の上昇は触媒後方から始まっており、温度の低い触媒前方に燃焼開始位置を移動する様子がみられる。これは始動直後では触媒前方において予混合気が徐々に活性化され、触媒後方において急速に燃焼反応に至った結果と思われる。いったん触媒表面で燃焼反応が始まると、その部分からの熱的影響、例えば熱輻射が温度の低い触媒前方にも到達するため、次第に燃焼開始位置が触媒入口方向へ広がる。

(2) 排気ガス特性

図7は始動時のCO・CO₂排出特性を示したものである。燃焼条件は図6と同様である。なお図中に示した数字は触媒層の入口から順に番号で表したものである。

CO₂の濃度は、触媒の出口部に最も近い第5層での増加が速く、およそ2分程度で定常値に達している。これが触媒の前方へいくにしたがい、CO₂増加の開始時間が遅くなると共に、定常時の濃度も第5層に比べて低い値となる。第1層目ではCO₂の排出はほとんど見られず、12分経過してもまったく増加する様子はない。図5に示した温度変化から、第1層がまったく温度上昇がみられなことから、この位置においては燃焼反応が進行していないことを表している。

COの濃度変化は、始動と同時にいったん急激に増大して、その後徐々に減少する傾向となっている。またその減少の割合も触媒の後方ほど速く、しかも低濃度になる様子がみられる。この傾向は触媒の長さとはほぼ比例しており、触媒前方ほど多くのCOが排出される。ただし燃焼反応の結果である温度上昇が見られない第1層においてもCOが生成されていることとなり、温度上昇にまでは至らないが表面での触媒反応が進行していることを表しているものと考えられる。

しかし、触媒全体としてのCO排出量は5 ppm以下であり、COについても十分安全性を確保しているものと考えられる。また始動時の1～2分間については30 ppm程度となっているが、比較的短い時間でその排出は減少する。なお本触媒燃焼のCO濃度は、大気環境基準の値と比較して十分クリーンなものである。

3.3 劣化特性

一般に高温下で使用される触媒では、その劣化の影響を無視することは出来ない。使用時間ともなると触媒はその活性を低下させることになるので、初期の性能を維持できず反応領域もしだいに減少する。そこで、触媒劣化の影響をみるため触媒温度を800～820℃の状態に燃焼させて、その後の燃焼状態の変化について触媒の軸方向温度分布を比較し、その結果を図8に示した。ここでは熱負荷を $q = 15 \text{ W/cm}^2$ として測定を行い、劣化前、20時間燃焼後、60時間燃焼後および100時間燃焼後に対する結果を示している。

劣化前 ($\Delta\tau = 0 \text{ hr}$) の状態では、混合気流速 $v = 0.13 \text{ m/s}$ から $v = 0.35 \text{ m/s}$ の範囲まで燃焼反応が行われていることがわかる。これが20時間経過した触媒では、 $v = 0.30 \text{ m/s}$ を含めそれ以上の流速で燃焼することは不可能となっている。なお $v = 0.20 \text{ m/s}$ 以下では燃焼可能と判断されるので測定を行っていない。さらに60時間および100時間経過触媒では $v = 0.25 \text{ m/s}$ であっても燃焼することはできず、 0.20 m/s までが燃焼可能な流速となった。

劣化の進行速度についてみると、20 hr から 100 hr の間の劣化進行よりも、0 hr から 20 hr までの劣化がより早い速度で進行して、触媒の活性低下が運転の初期に早く進み、定常活性に落ち着き以後わずかながら活性が低下しているようにみられる。

この傾向は一般的な触媒の劣化傾向²⁰⁾と一致している。本実験に用いた触媒では十分にその傾向を示しているとはいえないが、100時間以後は比較的ゆっくりとその活性が低下するものと考えられる。

劣化の原因としては、触媒被毒²¹⁾、炭素析出²²⁾や反応物・生成物・中間体などによる吸着阻害²³⁾やシンタリング、担体の相転移²⁴⁾など種々の原因が考えられる。このうち最も活性の低下を招きやすい被毒作用は、主にS分による影響であり、この場合は燃料自体が極めてクリーンなガス燃料を用いていることから問題は少ないものと考えられる。また実験に使用した担体の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が表面積の低下する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に相転移するには、約 1200°C 以上の条件²⁴⁾が必要であり、本実験の燃焼

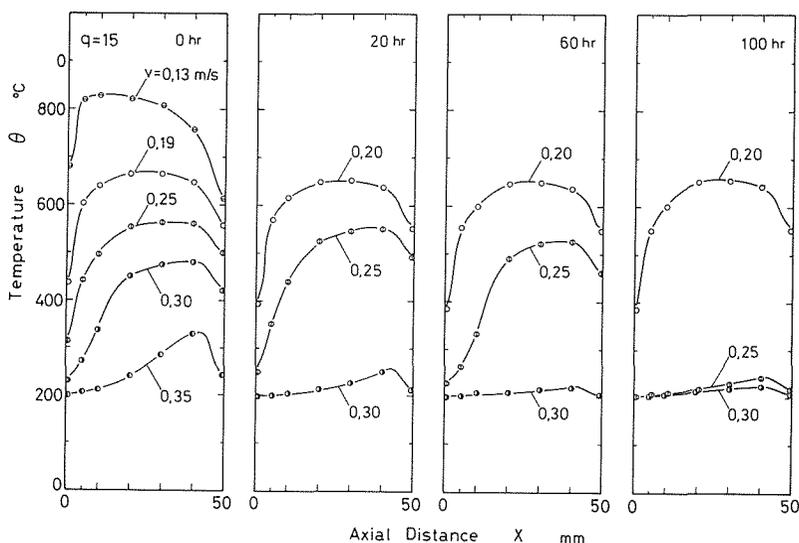


図8 触媒の劣化に伴う触媒層内温度

温度と比べるとかなり高く、この影響による劣化も比較的少ないと考えられる。

このことから本研究の場合、シンタリングが劣化の大きな要因であるものと推測される。シンタリングは原子状粒子として分散担持されていた金属が、熱的影響を受けて粒子同士の融合・結合が進み、次第にその大きさを増す。これに伴い活性表面積が減少し結果的に劣化を引き起こすものである。

そこで劣化前と100時間経過後の触媒表面をFEM(電界放射顕微鏡)²⁵⁾で観察したところ、劣化前の触媒表面には、一面に白い斑点状のものが見られる。これらは全て白金粒子と考えられ、比較的担体表面全体に分散している。これが100時間経過したものでは、白く輝いた点状のものが生成している様子がみられ、白金粒子が局所的に凝集していることがわかった。このように小さな粒子として担体表面に一樣に分散担持されていた白金が、熱的影響を受けて大きな白金粒(数百nm)となっていることが観察されることから、触媒の劣化が明らかに進行しているものと云える。

触媒のシンタリングによる活性低下を完全に防ぐことはできないが、その対策として担持金属の合金化²⁶⁾による担体との結合強化や、細孔が多く担体表面積を増して金属粒子の成長をおさえた²⁷⁾シンタリング防止策などが考えられる。

4. ま と め

ブタンガスを用いた触媒燃焼の実験を行い、以下のことが分かった。

- (1) 定常燃焼時の軸方向燃焼ガス温度は、混合気流速の小さいときほど触媒前方で反応が開始され、流速の上昇とともに反応開始位置と最高温度のピークが後方へと移動する。
- (2) 定常燃焼時のCO₂濃度は、燃焼ガス温度の分布と対応しており、混合気流速の遅い場合には触媒前方でかなり生成されている。また完全燃焼時のCOの排出は極めて微量であるが、流速上昇にともないCO排出量が増加する傾向にある。
- (3) 定常燃焼時における窒素酸化物(NO, NO₂)の排出は、NOでは0.02~0.03 ppmと極めて少なく、NO₂にいたってはほとんど排出されない。

- (4) 非定常時の触媒温度上昇は、触媒後方から燃焼が開始され、前方に反応を拡大していき、2～3分ではほぼ定常時の温度分布に達する。
- (5) 非定常時のCO₂排出は、触媒出口部で最も速くしかも多く排出され、触媒前方ほど燃焼反応は不完全であり、その生成量も少ない。またCOは、始動後約1分程度で最も排出量が増し、その後触媒後方においてその排出量は急激に減少する。
- (6) 触媒の劣化にともなって触媒の燃焼可能な混合気流速範囲が低下する。

参考文献

- 1) 環境測定分析法編集委員会、環境測定分析法註解(1985)
- 2) 重村義和：パルス燃焼バーナ、日本バーナ研究会会報、No. 42 (1983), p. 22
- 3) Bender, R. J. et al. : Power, Vol. 115, No. 6, (1971), p. 1-32
- 4) 井原博之：日本船用機関学会誌, Vol. 15, No. 7 (1980), p. 486
- 5) S. W. Radcliffe, R. G. Hickman : J. Inst. Fuel, 20, Dec. (1975)
- 6) 貞森博己：燃料協会誌, 58 (626), 422, (1976)
- 7) S. M. DeCorso, S. Mumford, R. V. Carrubba, R. Heck : Transaction of ASTM, Paper No. 76-GT-4, 2 (1976)
- 8) 石原義見, 福沢 久, 高橋 毅, 浅川伸平：電力中央研究所報告, 278, 035 (1979)
- 9) V. V. Porovsky, G. K. Boreskov : Probl. Kinetikai. Katalize Akad. Nauk. SSSR, 10, 67 (1960)
- 10) 永沼義男, 野北舜介, 島田一成：機論, 52-473, B (1986), 479
- 11) 更田豊志, 宮内敏雄：機論, 43-485, B (1987), 254
- 12) 貞森博己, 近沢明夫, 燃料協会誌, 67-10 (1988), 834
- 13) K. Ito, B. C. Choi, O. Fujita : JSME, Int. Jour, Series II, 33-4 (1990), 778
- 14) 岩井保憲, 伊藤献一, 山根清隆：第24回燃焼シンポ (1986), 331
- 15) 鈴木次郎ほか4名：燃焼協会誌, 67-2 (1988), 113
- 16) 窒素酸化物に係る環境基準に関する資料：大気汚染研究, 7, 33 (1972)
- 17) JIS K 0104
- 18) 省エネルギーセンター編：省エネルギー燃焼技術 (1984), p. 122
- 19) 伊藤献一, Byung-Chul Choi, 藤田 修：機論, 55-519, B (1989), 3552
- 20) 松本英之：表面, 15(4), 226 (1977)
- 21) C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer : Adv. Catal., 32, 135 (1982)
- 22) J. L. Figueiredo ed. : Preogress if Catalyst Deactivation, Martinus Nijhoff Publis hers (1982)
- 23) E. B. Maxted : Adv. Catal., 3, 129 (1951)
- 24) N. S. Kozlov, M. Yalazarer, L. YaMostoraya, I. P. stremok : Kinet. Catal., 14, 1130 (1973)
- 25) E. W. Muller : J. Appl Phy., 26, 732 (1955)
- 26) W. D. Kingery : J. Am. Ceramic Soc., 37, 42 (1954)
- 27) P. Wynblatt : Tea-moon Ahn, Sintering and Catalusis (G. C. Kuczynski ed.), p. 83, Plenum Press (1975)