硫酸濃度が低い場合 (5~10%) には、電解時間が短かいと浴電圧は比較的高い方が、またその時間が長いと浴電圧は比較的低い方が良好な密着性を示す。

硫酸濃度が 15% となると、良好な密着性を与える電解時間と浴電圧の関係は、浴電圧への依存性が増し、その時間にはあまり左右されなくなる。硫酸濃度が 20% になると、電解時間、浴電圧いずれの条件を変えても、良好な密着性が期待できなくなる。これらのことから陽極酸化被膜の質の均一性、表面状態、被膜層の厚さが密着性に非常に関係していることが理解される。すなわちフリットを焼成する際、フリットが急速に酸化被膜中に拡散してゆき、いわゆるアルミニウム珪瑯における中間層が形成されるが、アルミニウム珪瑯の密着性はこの中間層の性質と状態に依存する、と結論づけられる。

本実験において、比較的良好な密着性を与える陽極酸化処理条件の範囲は下記のようなものである。

硫酸濃度 10~15%, 電解時間 10~15 min, 浴電圧 7.5~12.5 volt, 電流密度 2~4 A/dm², 浴温度 20±3°C

このような条件でアルミニウム板が処理されると、酸化被膜の厚さは 5 μ 程度になる。

なお、本実験では浴温度を 20±3°C, 一定として実験

を行なったが、浴温度の変化は陽極酸化被膜の性質や厚さなどに、大いに影響を及ぼすので、この点注意する必要がある。

終りに御助言を惜まれなかった 本学窯業研究施設長成瀬省教授、および終始御鞭撻いただきました 本学化学教室屋代雄三教授、田中昭助教授に心から感謝するものである。なお本研究の費用の一部は 財団法人 軽金属奨学会研究補助金によったことを附記し、謝意を表するものである。

文 献

- 1) 山田敏夫, 窯協, **68** [6] 163-68 (1960).
- 2) 山田敏夫, 金属表面技術, **11** [4] 146-53 (1960).
- 3) S. Wernick and R. Pinner, The Surface Treatment and Finishing of Aluminum, 277-88 (1958), Robert Draper Ltd., Teddington.
- 4) 山田, 丸野, 田中, 荒川, 名工大窯研報告, [2] 1-8 (1965).
- 5) 宮田 聡, 陽極酸化, 日刊工業, p. 5 (1954).
- 6) 小川芳樹, 金属表面処理, 興学館 p. 314, 5) p.p. 78-81 (1960).
- 7) P.V. Rysselberghe, *J. Chem. Phys.*, **21** [9] 1550-51 (1953).
- 8) W.A. Zisman, *Rev. Sci. Instr.*, **3** [6] 367-70 (1932).
- 9) 日本規格協会編, JIS-非鉄-, p. 31-33 (1958).
- 10) D.J. Stirland and R.W. Bicknell, *J. Electrochem. Soc.*, **106** [6] 481-85 (1959).
- 11) 山田敏夫, 窯協, **69** [1] 29-33 (1961).

(8/2/65 受付)

酸 化 セ リ ウ ム の 焼 結

斎藤進六・宗宮重行・沖川伸司

(東京工業大学工業材料研究所)

15. Sintering of Cerium Oxide

By

Shinroku SAITO, Shigeyuki SŌMIYA and Shinji OKIKAWA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Sintering of cerium oxide with or without additives in various atmospheres has been studied. As starting materials, cerous nitrate (99% purity) and cerous oxalate were used. The conclusions were the followings:

- 1) The cerium oxide powder obtained at the lower calcining temperature between 400°C and 800°C was better sintered than the one obtained at the other calcining temperature. Bulk density obtained was about 6.9 which corresponds 96% of theoretical density of cerium oxide.
- 2) Additives used in this experiment are divided into 3 groups.
 - 1) TiO₂, Fe₂O₃, CaO, Y₂O₃ and Cu₂O
 - 2) NaF, Cr₂O₃ and B₂O₃, and
 - 3) SiO₂, NiO, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ and V₂O₅.
 The most effective additives for sintering were of the first group. The second effective additives were of the third group, and the worst were of the second group.
- 3) The grain growth of cerium oxide sintered in 1 atm O₂ was the smallest among the bodies sintered in air, N₂ or Ar.

- 4) Apparent activation energy of sintering of cerium oxide was about 98 kcal/mol, assuming that at the initial stage, the sintering of cerium oxide proceeded according to bulk diffusion model by Kingery.

[Received Aug. 14, 1965]

I. ま え が き

セリウムは希土類金属の中でも最も豊富で広く用いられている。その酸化物にはセリウムの原子価が4価の CeO_2 と3価の Ce_2O_3 があり、その中間には酸素の不足した非化学量論的な物質が存在することが知られている^{1)~3)}。工業的には CeO_2 は窯業方面に多く用いられており、重要な用途は研磨材としてであり、その他着色剤、感光剤酸化剤などに用いられている。 CeO_2 は融点が 2600°C 以上であるといわれ、空気中ではかなり安定で、耐火物として興味あるものである。原子力工業の発達につれて、酸化セリウムの供給が多くなりつつある時、この酸化物の用途も広がると思われる。このような酸化セリウムの焼結、焼結体の性質についての研究は余り多くなされていない⁴⁾。Ф.А. Акипов, Д.Н. Полубояринов らは嵩比重が 1500°C で 6.95, 1600°C で 6.96 の焼結体を得ている。そして 10 kg/cm^2 の荷重のもとでは 1750°C まで変形しないと報告している。

本報では、耐火物としての応用を考える初期段階として、それらの焼結について、酸化セリウム粉末の生成条件による焼結性の変化、添加物による焼結性の変化、雰囲気による焼結性の変化、焼結の初期過程などの観点から調べてみたのでここに報告する。

II. 実験方法

CeO_2 粉末は主に市販の1級硝酸セリウム(純度99%)から分解して得た。また別にこの硝酸セリウム水溶液から蓆酸で蓆酸第一セリウムを作り煅焼して得た。これらの粉末の煅焼温度は $400^\circ, 600^\circ, 800^\circ, 1000^\circ, 1200^\circ\text{C}$ で各々2時間であった。煅焼後の粉末の様子を電子顕微鏡でみた。

添加物の混合は、酸化物同志を乾式で実施した。 CeO_2 は硝酸セリウムを 1000°C 、2時間、分解してえたものである。添加物としては第1価酸化物 Cu_2O 、それに NaF 、第2価酸化物として CaO 、 MgO 、 NiO 、第3価酸化物として Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、第4価酸化物として ZrO_2 、 SiO_2 、第5価酸化物として V_2O_5 の14種を選び、それぞれ CeO_2 に対して1重量%になる様に化学天秤で秤量し、瑪瑙乳鉢内で手で乾式混合を行なった。

焼結に供した試料は重量約 1.5 g、直径約 10 mm、厚さ約 3~4 mm くらいのペレット状にハンドプレス機で予備成形した後 4000 kg/cm^2 の圧力で15~30秒間、アイソスタティックプレスをした。

焼結は SiC 質発熱体を利用し、 CeO_2 単味の場合は

5時間、添加物実験の場合には焼結時間を3時間と一定にして、 $1300^\circ, 1400^\circ, 1500^\circ\text{C}$ の3種温度で行なった。冷却は電気炉の電流を一度に切り、自然放冷した。

雰囲気焼結の場合には1気圧の O_2 、 N_2 、 Ar を Al_2O_3 質炉心管に通し、 1500°C 5時間保って、上と同様に冷却させ、完全に常温になるまで気体を放流しておいた。 CeO_2 は蓆酸セリウムを 800°C 、2時間分解させたものである。

収縮率、嵩比重などは2~3個の試料をとり、前者は試験片の直角な2方向と厚さの3方向をとり、その平均値を求め、また嵩比重は、煉瓦に適用されるのと同じ様な真空法でもとめた。

焼結体の表面はX線で同定し、粒成長を反射顕微鏡で調べた。表面観察用試料はポリエステル樹脂にうめこみ、 SiC の研磨紙でみがいた後 0.3μ 程度の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒の懸濁液で30分くらいパフ研磨をした。その後ダイヤモンドペーストで10分くらい研磨した。エッチングは熱濃硫酸を使用し、15~20秒位の間隔で延べ1~3分位行なった。

CeO_2 粉末の焼結の初期段階をみるために、蓆酸セリウムを $400^\circ, 1200^\circ\text{C}$ でそれぞれ2時間分解させた粉末と硝酸セリウムを 1200°C で2時間分解させた粉末で直径10 mm、長さ10~11 mm くらいの円柱を作り、山内、鈴木⁵⁾の考案した熱膨脹計¹⁰⁾を使用し、その収縮状態をみた。その結果から硝酸セリウムを2時間、 1000°C で分解させた CeO_2 粉末で、直径10 mm、厚さ3~4 mm くらいのペレットを作り、 $1100^\circ, 1150^\circ, 1200^\circ, 1250^\circ, 1300^\circ\text{C}$ の5水準で3分間から最高800分まで電気炉で焼成し、その収縮率を求めた。収縮は互いに直角な2方向と厚さ方向の3つの測定をし、その平均を求めた。また炉内に入れるには、30秒~1分間ほど炉の低温部で加熱してから等温帯部に入れ、それからの時間を測った。

III. 実験結果と考察

1. CeO_2 粉末の生成条件による焼結性の変化

蓆酸セリウムは分解時、発熱反応を伴ない¹¹⁾、局部的に高温になると考えられる。このため1個の母塩中に多くの核が発生し、1個の母塩が分解しきった時には、多数の微細粒子が生成し、それがさらに加熱されて焼結し、粒成長をおこすと考えられる。 $400^\circ, 600^\circ, 800^\circ, 1000^\circ, 1200^\circ\text{C}$ 、それぞれ2時間煅焼した粉末の性状を表-1に、電子顕微鏡写真を図-1に示す。

硝酸セリウムの分解は熱分解の途中で液体状態になる

Table 1. Properties of calcined materials.

Property	Colour of calcined materials	Properties of calcined materials
Calcining condition		
Cerous oxalate calcined at 400°C for 2 hours.	yellow	Skeletons of mother salt were recognized. Crystallite occurred in the mother salt was of the size about 100~200 Å.
Cerous oxalate calcined at 600°C for 2 hours.	yellow	Size of crystallite was from 100~200 Å to 1000 Å.
Cerous oxalate calcined at 800°C for 2 hours.	yellow pink	Aggregates of about 0.1~1.5 μ were recognized.
Cerous oxalate calcined at 1000°C for 2 hours.	pink brown	Aggregates were developed to 0.5~3 μ.
Cerous oxalate calcined at 1200°C for 2 hours.	brown	Aggregates were developed more. The maximum was about 4 μ.
Cerous nitrate calcined at 400°C for 2 hours.	yellow	Crystallite was not recognized clearly.

Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 400°C for 2 hours.

Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 1000°C for 2 hours.

Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 800°C for 2 hours.

Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 600°C 2 hours.

Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 1200°C for 2 hours.

Thermal decomposition product of cerous nitrate calcined at 400°C for 2 hours.

Fig. 1. Photographs of calcined materials by electron microscope.

ために¹¹⁾, 生成された CeO_2 粉末は母塩の形骸との相互関係はなく最初に団体状態になった無水硝酸塩の粒子形態によることになる。電子顕微鏡では, CeO_2 の単一

粒子の存在は, はっきりわからなかった。400°, 600°C で煅焼した粉末の X 線回折図形はいずれも幅広い様子で, 微小結晶子, 格子不整を示していると考えられる。蓂酸セリウム分解物, 硝酸セリウム分解物の焼結性について, 嵩比重変化, 収縮率を図-2~5 に示した。蓂酸セリウム分解物について, 焼結前の嵩比重をみると, 低温で煅焼したものほど嵩比重は小さく 800°, 1000°, 1200°C

Fig. 2. Bulk density of calcined powders of cerous oxalate sintered at 1500°C, 1400°C and 1300°C for 5 hours in an electric furnace.

Fig. 3. Firing-shrinkage of calcined powders of cerous oxalate sintered at 1500°C, 1400°C and 1300°C for 5 hours in an electric furnace.

Fig. 4. Bulk density of calcined powders of cerous nitrate sintered 1500°C, 1400°C and 1300°C for 5 hours in an electric furnace.

Fig. 5. Firing-shrinkage of calcined powders of cerous nitrate sintered 1500°C, 1400°C and 1300°C for 5 hours in an electric furnace.

での坂焼物はほとんど同じで 400°, 600°C のものより大きくなっている。逆に焼結後の嵩比重は坂焼温度が高くなるにつれて小さくなっている。

400°, 600°C などの焼結前の嵩比重が小さいことは、母塩形骸中の単一粒子同志がまだ焼結せず、それらの単一粒子間の空隙が多いことによると思われる。従って、これらの焼結の途中には、まず単一粒子の焼結が進み、凝集粒子を作り、次にそれらの粒子の焼結と2段階を経ることになり、収縮率も大きくなっている。800°C 坂焼物は単一粒子の存在がほとんどなく、凝集粒子のみによっているから、収縮率も前者より小さくなっている。400°C 坂焼物については約 3%, 600°C 坂焼物について

は約 1% の重量減少を示していた。これらの実験結果から、坂焼条件は 400°~600°C 2 時間坂焼させたものが良いことがわかった。

硝酸セリウム分解物についても、坂焼温度の低いものほど、成形体の焼結前の嵩比重が小さい。電子顕微鏡でみると、団塊にみえる粒子も窒素吸着による比表面積が大きいこと¹¹⁾ から、すきまの多いことがわかる。焼結後の嵩比重は低温坂焼物ほど大きく、高温坂焼物になるほど小さくなっている。焼結温度を上げていくほど嵩比重は全体に上っている。硝酸セリウム分解物では 800°C、2 時間分解させたものが良いように思われた。

蓆酸セリウム分解物および硝酸セリウム分解物は共に、坂焼温度を低くしたものほど、焼結後の嵩比重は上っている。焼結は固体の接触反応で起こり、イオン欠陥や、電子欠陥などの拡散が支配的である場合が多く、粉体生成時の条件により大きく影響される。低温坂焼物ほど粉体の分解途中で生成した格子欠陥や、格子不整などの不安定さが多く残っているためと考えられる。出発物質の差異による焼結性の差は、はっきりとでていない。蓆酸セリウムの 400°C 坂焼物について 1400°, 1500°C 焼結体の粒成長の様子を図-6 に示した。粒成長の大きさは 1500°C 焼結体の方が 1400°C 焼結体より大きい。これらの焼結体の嵩比重は 6.7~6.8 で理論比重 7.2 に対して 94% くらいであるが空孔がかなりみえる。

2. CeO_2 への添加物による焼結の変化

得られた結果のうち嵩比重、収縮率について図-7、図-8 に示した。これによると添加物の効果はあるグループに分けられる。すなわち焼結させた温度範囲で ① いずれの場合も効果あるものは CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 などであり、② 効果はなくむしろ阻害傾向のあるものは、 NaF , Cr_2O_3 , B_2O_3 などである。③ ある温度付近から急激に効果を及ぼすものには Y_2O_3 で 1400°C 付近から目立った効果がある。④ 逆に焼結温度を上げるにつれて阻害し始めるものは Cu_2O であり、⑤ SiO_2 , NiO , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , V_2O_5 などあまり変化がない。 CaO , Y_2O_3 などでは Ca のイオン半径が 0.99 Å, Y の

イオン半径が 0.92 Å で CeO_2 の Ce のイオン半径 0.94 Å に大体近いことから、充分置換固溶する可能性がある^{12), 13)}。 TiO_2 の Ti のイオン半径が 0.68 Å, Fe のイオン半径は 0.64 Å で Ce のそれと比べ小さく置換固溶する可能性は低いが、 TiO_2 の融点が 1845°C, Fe_2O_3 のそれは 1591°C で実験した温度が融点に近いために焼結が進んだものと考えられる。比較的低温でとける物質は B_2O_3 (460°~

Sintered at 1400°C for 5 hours.

Sintered at 1500°C for 5 hours.

Fig. 6. Photomicrograph of the sintered materials at 1500°C and 1400°C for 5 hours, using the calcined powders of cerous oxalate at 400°C for 2 hours.

Fig. 7. Effect of additives on bulk density of bodies sintered at 1300°C, 1400°C and 1500°C for 3 hours.

Fig. 8. Effect of additives on firing-shrinkage of bodies sintered at 1300°C, 1400°C and 1500°C for 3 hours.

Fig. 9. Effect of addition on microstructure photomicrographs for the sintered bodies at 1500°C for 3 hours.

470°C), V_2O_5 (675°C), NaF (992°C) などがあるが、いずれも焼結性に効果あると思えない。 Cu_2O もまた融点が 1230°C で、焼結温度を上げるにつれて焼結性も下っていくようである。焼結体の表面を $Cu K\alpha$ X 線で回折したところ、いずれの場合にも CeO_2 のピークを示し、特に他の化合物と思われるピークは生じていなかった。焼結性状のあがっている CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 添加物焼結体の表面エッチング写真を図-9 に示す。それによると、一般に粒は大きく成長しているが Y_2O_3 添加焼結体は小さな粒もかなり存在している。

3. 雰囲気による CeO_2 焼結の変化

嵩比重、収縮率などについて表-2 に示す。1 気圧空气中、 O_2 中で焼結させたものはいずれも淡褐色の表面をみせるが 1 気圧 N_2 , Ar 中で焼結させたものは、いずれも黒味がかかっていた。これらの表面を X 線でみると、いずれも CeO_2 のピークを示している。熱天秤による重量変化をみると N_2 中焼結体は 800°C で約 0.3% の増加を示した。これらの表面エッチングを図-10 に示す。

Table 2. Effect of atmospheres on physical properties of bodies sintered at 1500°C for 5 hours.

Properties of sintering	Colour	Firing shrinkage (%)	Bulk density	Apparent density	Apparent porosity (%)	Water absorption
Air	brown	9.21 ~9.25	6.63 ~6.67	6.67 ~6.71	1.1	0.17
1 atm O_2	brown	9.11 ~9.18	6.55 ~6.63	6.56 ~6.64	1.4	0.21
1 atm N_2	black	9.23 ~9.30	—	—	—	—
1 atm Ar	black	9.15 ~9.18	—	—	—	—

Sintered in air

Sintered in O_2 of 1 atm

Sintered in Ar of 1 atm

Sintered in N_2 of 1 atm

Fig. 10. Effect of atmosphere on microstructure. Bodies were sintered at 1500°C for 5 hours.

す。粒成長は O_2 中での試料が最も小さく、粒の数が多し。 N_2 中、 Ar 中での試料は空気中でのそれと同じくらいやや大きい。従って空気中で焼結させたものと O_2 1 気圧中で焼結させたものの嵩比重は 6.67~6.55 とほとんど同じであるが O_2 中で焼結させたものの方が粒成長が小さいことから、機械強度的に良いものがえられる可能性が大きい。また酸素分圧の少ない方が粒成長が進むということから、この段階では酸素空格子の存在が焼結に寄与すると考えられる。

4. CeO_2 粉末の初期焼結過程について

熱膨脹計による圧粉体の収縮の状態を図-11 に示す。

- ① Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 400°C for 2 hours.
- ② Thermal decomposition product of cerous nitrate calcined at 1200°C for 2 hours.
- ③ Thermal decomposition product of cerous oxalate calcined at 1200°C for 2 hours.

Fig. 11. Firing-shrinkage step of calcined materials.

それによると、400°C で煅焼した試料は約 500°C くらいから急激に収縮しはじめ、1000°, 1100°C 付近でその収縮速度は低下している。これは低温で煅焼したのものには、母塩形骸中に単一粒子が多く存在し、その会合によって凝集粒子を作り、その凝集粒子間の焼結が次にはじまるという 2 段階の焼結がおこることを示していると考えられる。高温で煅焼したものについてみると、硝酸塩からの分解物も、硫酸塩からの分解物も共に 1100°C 付近から収縮し、 CeO_2 粒子間の焼結がこの温度付近から進むと考えられる。等温における収縮率の時間変化を両対数目盛で図-12 に示す。それによるとある時間範囲で収縮率 $\Delta L/L_0$ が時間 t の $2/5$ 乗に比例している。初期の線傾斜は $2/5$ より大きく、終期に

Fig. 12. Firing-shrinkage of powdered CeO_2 as function of time at various temperatures.

なると小さくなっている。これを Kingery ら¹⁴⁾ の体積拡散モデルで処理してみる。彼らによれば収縮率 $\Delta L/L_0$ と時間 t の関係は $\Delta L/L_0 = \left(\frac{20 r \delta^3 D}{\sqrt{2} k T r^3} \right)^{2/5} t^{2/5}$ と与えられ $B = \frac{\sqrt{2} r^3 k}{20 r \delta^3}$ とすれば $D/B = (\Delta L/L_0)^{5/2} (T/t)$ となる。拡散係数 D の温度依存性を $2/5$ 乗則のなり立つ時間範囲で $\Delta L/L_0$ の値をとり求める。 $t=20$ 分のところで求めた。 D/B と $1/T$ の関係を図-13 に示し、その勾配より拡散の活性化エネルギーを求め、焼結の活性化エネルギーとした。それは約 98 kcal/mol であった。

D : self diffusion coefficient for atom, $B = \left(\frac{\sqrt{2} r^3 k}{20 r \delta^3} \right)$,
 r : particle size, k : Boltzman const, r : surface tension of solids, δ : distance between atoms, T : absolute temperature

Fig. 13. Apparent activation energy for sintering of cerium oxide.

III. 総 括

市販の1級硝酸セリウムとそれから作った蓼酸セリウ

ムの粉末とを出発物質として、煅焼温度を変えて作られた CeO_2 粉末の焼結性、 CeO_2 粉末への添加物による焼結性の変化、 O_2 , Ar , N_2 等の1気圧下での焼結による粒成長の変化、 CeO_2 粉末の初期焼結過程 などについて研究した。その結果次のようになった。

1) 蓼酸セリウム、硝酸セリウムは共に $400^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ までの低温で煅焼した粉末の方がより焼結しやすい。えられた嵩比重の最もよいものは6.9くらいで、理論比重の約96%であった。

2) CeO_2 の焼結に対して効果ある添加物は CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 などで NaF , Cr_2O_3 , B_2O_3 などは阻害し、 SiO_2 , NiO , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , V_2O_5 などはあまり変化がない。

3) CeO_2 焼結体は O_2 中で焼結させたものほど粒成長が、おさえられ、空气中、 N_2 中、 Ar 中の順で粒が大きくなることがわかった。

4) CeO_2 の初期焼結過程で、体積拡散モデルでとりあつかえば、見掛けの焼結の活性化エネルギーは約98 kcal/mol である。

謝 辞: この研究の発表に当り、東芝電興 KK, 伊藤集徳氏に SiC 質発熱体を頂いたので、謝意を表わす。

文 献

- 1) Karl Haufler und Horst Pter, *Z. anorg. allg. Chem.* **266**, 345-48 (1951).
- 2) Brauer und H. Gradinger, *Z. anorg. allg. Chem.* **277**, 89-93 (1954).
- 3) Brauer und H. Holtshmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **279**, 129-37 (1955).
- 4) G. Rienäcker und M. Birchenstaedt, *Z. anorg. allg. Chem.* **265**, 99-104 (1951).
- 5) D.J.M. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 49-59 (1955).
- 6) D.J.M. Bevan and J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509-23 (1964).
- 7) Ed. by Eugene V. Kleber, Rare Earth Research, 96-104 (1961), The Macmillan Co., U.S.A.
- 8) J.F. Elliot, Thermochemistry for Steelmaking Vol.1 Addison-Wesley Publishing Co., Inc. U.S.A., p. 296 (1961).
- 9) Ф.А. Акопов, Д.Н. Полбожринов, *Огнеупоры* **30** [4] 37-42 (1965).
- 10) 山内俊吉, 鈴木茂彦, 窯協 **64** [721] 53-60 (1956).
- 11) 斎藤進六, 沖川伸司, 第3回窯業基礎討論会 (1964).
- 12) J.D. McCullough and J.D. Beilton, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5225-5227 (1952).
- 13) G. Bmner and H. Gradinger, *Naturwiss.* **38**, 559-60 (1951).
- 14) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26**, 1205-12 (1955).

(8/14/65 受付)