結晶粒子が配向した立方晶フェライト 焼結体の作成について

西川 友三・西田 俊彦・杉村 秀一郎

(京都工芸繊維大学 工業化学教室)

Preparation of Polycrystalline Cubic Ferrite with Grain Orientation

By

Tomozo NISHIKAWA, Toshihiko NISHIDA and Shuichiro SUGIMURA

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)

Cubic polycrystalline ferrites in which $\{111\}$ planes of the grains preferably orientated to the perpendicular direction to the axis of hot-pressing load were obtained. The plate-like iron oxide powder (Teikoku-kako Co., Ltd., MIO) of which the flat surfaces are made of c -plane were mixed with nickel oxide, manganese oxide and zinc oxide of ordinary powder shape. The slurry of these raw materials was pressed in a mold with many drilled holes in the pistons permitting permeable pressing. In the pressed body, the plate-like iron oxide powder orientated fairly well to the perpendicular direction to the pressing axis. After the green body was hot-pressed at $1200^{\circ}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ and 300 kg/cm^2 for 30 minutes, the orientation degree f of the grains in the hot-pressed ferrite polycrystal was determined by using (hhh) and (hkl) reflection intensities of X-ray from the outer surface perpendicular to the hot-pressing direction. The orientation degree f of the hot-pressed pellet in both Ni-Zn and Mn-Zn ferrite was only $0.05\sim 0.3$, in spite of the fact that the grains in the pellet kept the plate-like shape and the orientation of the iron oxide. After the annealing of the hot-pressed body at a higher temperature than the hot-pressing temperature, f of the grains was remarkably increased. Especially, Mn-Zn ferrite with f higher than 0.8 was easily obtained, probably as the result of the recrystallization grain growth from the stressed grains of plate-like shape in the hot-pressed body to the stress-free ones of equiaxial shape.

[Received June 21, 1974]

1. 緒 言

結晶粒子が特定の方向に配列した焼結体は、機械的性質や、その他いろいろな物理的性質を改良する上で種々の利点をもつことが考えられる。

α -アルミナの焼結体では、ホットプレス中に、荷重に垂直の方向に (0001) 面が発達し易く^{1),2)}、また、マグネシアの焼結体では、 (111) 面が発達し易い³⁾ことが報告されている。焼結体の高温での変形に関する研究が進むにつれて、焼結体を高温で圧縮変形することによって、焼結体中の結晶粒子に選択方位をもたすという試みがなされ、とくに、六方晶系の Ba-フェライトについては、圧縮軸に垂直の方向に、 c 面がほぼ完全に配列した焼結体を作成されるようになった^{4),5)}。一般に、六方晶では、その主なすべり系は、 $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ であり、 c 面内でのすべりが比較的容易で、そのため Ba-フェライトに見られたように、 c 面でのすべりによって、 c 軸が回転

し、選択方位をもった焼結体を作成することは、高温圧縮変形によって、比較的容易であった。しかし、立方晶では、すべり面が $\{111\}$ にあり、すべり面相互の交叉の問題が、高温での変形を複雑なものにするために、高温圧縮変形によって、選択方位をもった立方晶フェライト焼結体を作成することは、非常に困難であった⁶⁾。

特定方向に配向した結晶粒子をもった焼結体は、多結晶としての特徴の他に、単結晶に相当する結晶軸方向に関する各種性質の異方性をもつので、新しい材料の開発の方向として興味ある問題である。この研究では、高温圧縮変形によって、選択方位をもたすことができない立方晶フェライトについて、六角板状の酸化鉄粉末を原料に用い、これに NiO, MnO, ZnO などの酸化物を加えて焼成した際、えられるフェライト焼結体が、もとの板状酸化鉄粉末の結晶方位を記憶しているということを利用して、結晶粒子の配向した立方晶フェライト焼結体

をうる方法について述べる。

2. 実験方法

用いた酸化鉄は、おおそ六角板状の形をしたもので(帝国化工(株), 商品名 MIO), 鉄イオンを含む溶液から, アルカリで水酸化鉄の沈澱を作る際, 圧力釜中でその操作を行い, 沈澱を熟成させた後, 空气中で熱分解することによってえたものである。図-1 には, この種酸化鉄の形状の例を示した。実験では, 成形の際, 板状酸化鉄の並べ易さという点で大きい形状の酸化鉄が, また, フェライト化の反応の容易さという点で小さい形状の酸化鉄が有利であると考えられるので, 原料酸化鉄として, 25μ , $10\sim 20\mu$, および 5μ の3種のものを用いて, 原料酸化鉄粒子の大きさの影響も調べた。いずれの大きさの原料酸化鉄も, その形状は, 図-1 に示したと同様なほぼ六角板状のものであった。これらの板状酸化鉄の厚みは, $0.2\sim 1\mu$ 程度のものであったが, これだけの厚みを電子線が充分透過しないうらみがあるので, 試料の端の方の薄くなった部分についての電子線回折を行った。その結果は, これらの酸化鉄の平板面は, ほぼ, c 面に相当することを示していた⁷⁾。これらの原料酸化鉄は, 平均粒径にして $0.1\sim 0.3\mu$ 程度の NiO , MnO ,

Fig. 1 Electron photomicrograph of raw material; iron oxide.

ZnO など(図-2)と湿式で混合され, 焼成によって, Ni-Zn フェライト, Mn-Zn フェライトなどに变化させた。ボールミルによる長時間の湿式混合は, 平板状酸化鉄原料の形状を破壊してしまうおそれがあるので, 水を多量に加えて, 家庭用ミキサーで, 5分間混合した。混合されたうすいスラリーから取り出した酸化鉄は, 破壊をうけることなく, もとの形状を保っていることが, 顕微鏡により確認された。原料酸化物は, 焼成後, えられるフェライトの化学組成が $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ になるように配合された。混合のおわったスラリーは, 約 50 wt% 程度になるまで水分を除去し, ダイス中に排水用の多数の孔をあけた金型中で, ゆっくりと加圧, 水分を除去しながら成形した。この過程で, 板状の酸化鉄粉末は, 目で見たところかなりの程度まで, 平板面が荷重方向に垂直になるように配列した。えられた成形体は, $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$, 300 kg/cm^2 , 30分の条件で, 炭化珪素の型を用いて, 電気炉中でホットプレスした。えられた焼結体について, ホットプレスの荷重と垂直な表面からの, X線回折強度を測定し, 焼結体中のフェライト粒子の配向の程度を調べた。

焼結体中の結晶粒子の配向度は, 次のようにして決定した。すなわち, ホットプレスの際の荷重の方向に垂直な焼結体表面からのX線回折強度のうち, (hhh) 面からの回折強度の総和 $\Sigma(hhh)$ を, (hkl) 面からの回折強度の総和 $\Sigma(hkl)$ で割った値を P とし, また, 配向のランダムな粉末試料についての同上の値を P_0 としたとき, $f = (P - P_0) / (1 - P_0)$ で表わされる f でもって, その焼結体の配向度とした⁸⁾。この f の値は, 配向のランダムな時は 0, 完全に配向したときは 1 となる。

また, 焼結体中の結晶粒子の配向度を向上させる目的で, 焼結体を $1300^\circ\sim 1450^\circ\text{C}$ の温度で5時間, 熱処理を行った。この熱処理効果は, 熱処理時間とともに増加したが, 熱処理効果はほぼ5時間で飽和した。ただし, その際の焼成雰囲気は, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の場合は空气中, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の場合は窒素中であった。

Fig. 2. Electron photomicrograph of raw material.

3. 実験結果と考察

図-3 は成形体の断面の走査型電子顕微鏡写真である。平板状酸化鉄として、10~20 μ の大きさのものをを用いた Mn-Zn フェライトの場合であるが、こまかい MnO, ZnO の粉末の中であって、平板状酸化鉄の配向状態は比較的良好であった。しかし、生の成形体について、成形体中の平板状酸化鉄粉末の配向を乱すことなしに、X線回折用試料を作成することは困難であるので、実験方法のところで述べたような X線回折強度から配向度 f を求めることは行わなかった。この研究の場合のように、スラリー状の原料混合物を排水しながら成形せず、ふつうの乾式成形を行った場合には、平板状酸化鉄粉末は成形に際して、このようには配列しなかった。

表-1 に、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 焼結体中の結晶粒子の配向度を示す。この表中の焼結体は、1200°C および 1300°C の温度でホットプレスされたが、1200°C でのホットプレス焼結体の密度は、理論密度の 97~98% 程度、1300°C でのホットプレス焼結体のそれは、約 99% であった。これらの焼結体の配向度 f は、図-3 に示した生の成形体中での板状酸化鉄の並び具合からすると、かなり大きい値が期待されたが、表-1 に示したように 0.05 からせいぜい 0.2 程度の値のものであった。なお、ホットプレスを行わず、成形体を普通焼成した場合の焼結体の配向度 f はさらに小さく、すべての場合について、 f にして 0.1 以下であった。これらの焼結体を、ホットプレス温度より高い温度で、さらに焼鈍する効果については、当初不明であったが、ともかく焼鈍した結果について調べた。ただし、普通焼成した焼結体については、 f の値が小さいので、焼鈍効果を検討するための試料としては使用しなかった。その結果が表-1 の最右欄で、焼鈍によって配向度の増加することが示される。

表-2 は、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 焼結体について、表-1 と同様、結晶粒子の配向度を示す。これらの焼結体の密度は、ホットプレス温度に拘らず、理論密度の約 99% であった。焼結体中の結晶粒子の配向度 f は、ホットプ

Fig. 3. Photograph of fractured surface of wet-pressed green body.

Table 1. Orientation degree f of grains in polycrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sample No.	Size of MIO	Hot-pressing temperature [°C]	Orientation degree after hot-pressing [f]	Orientation degree after annealing [f anneal]
Ni-1	S	1200	0.05	0.18
Ni-2	S	1300	0.09	0.21
Ni-3	M	1200	0.14	0.55
Ni-4	M	1300	0.19	0.69
Ni-5	L	1200	0.06	0.24
Ni-6	L	1300	0.13	0.31

S: 5 μ , M: 10-20 μ , L: 25 μ
annealing: 1400°C, 5 h, in air

Table 2. Orientation degree f of grains in $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sample No.	Size of MIO	Hot-pressing temperature [°C]	Orientation degree after hot-pressing [f]	Orientation degree after annealing			
				1300	1350	1400	1450
					[f anneal]		
Mn-1	S	1200	0.10	0.59	0.64	0.79	0.81
Mn-2	S	1300	0.18	0.68	0.70	0.80	0.87
Mn-3	M	1200	0.10	0.43	0.65	0.73	0.81
Mn-4	M	1300	0.29	0.47	0.67	0.77	0.84
Mn-5	L	1200	0.23	0.36	0.49	0.55	0.64
Mn-6	L	1300	0.30	0.40	0.49	0.56	0.85

S: 5 μ , M: 10-20 μ , L: 25 μ
annealing: 1300°-1450°C, 5 h, in N₂

レスしたままでは、Ni-Zn フェライトの場合に較べていくらか大きかったが、それでも表-2 の右から第 5 列のデーターで示す通り 0.3 程度どまりであった。Mn-Zn フェライト焼結体の場合、焼鈍の効果は、Ni-Zn フェライト焼結体の場合に較べてさらに著しく、焼鈍によって $f=0.8$ 以上の焼結体が容易にえられた (表-2 の右から第 1~4 列)。また、表-2 に示したように、配向にたいする効果は、焼鈍温度の増加とともに大きかった。

図-4 は、表-1 の Ni-Zn フェライト焼結体の配向度 f の計算のもととなった X線回折図形である。図-4 の (a) は、 P_0 を計算するための標準粉末試料のもの ($f=0$)、(b) は、表-1 の試料番号 Ni-4 のホットプレス焼結体の、ホットプレスの荷重の方向に垂直な表面からの X線回折図形 ($f=0.19$)、(c) は、さらにそれを空気中で、1400°C、5 時間焼鈍してから後のもの ($f=0.69$) である。図は明らかに、ホットプレス、焼鈍のプロセスとともに、(111), (222), (333) 面からの回折強度が増加し、一方、これら (hhh) 面以外の (hkl) 面からの回折強度が、減少していくことを示し、上記のプロセスとともに、焼結体内の結晶粒子の (hhh) 面が、ホットプレスの荷重の方向に垂直な方向に、配列していくことを示している。

図-5 の (a) は、表-2 の Mn-Zn フェライト焼結体の配向度 f の計算のもととなった X線回折図形で、図-5 の (b), (c) は、それぞれ、表-2 の試料番号 Mn-2 のホットプレス後および 1450°C で 5 時間焼鈍してのちのもの

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
 (b and c are diffraction patterns from the surface of the polycrystal perpendicular to the hot-pressing direction)

のに対応するX線回折図形である。この場合も、ホットプレス、焼鈍のプロセスとともに、焼結体中の結晶粒子の(111), (222), (333)などが、ホットプレスの荷重方向と垂直の方向に配列していくことを示している。これらのX線回折図形で、配向の進行に拘らず(311), (422)からの回折強度の減少しにくいのは、これらの面の(111)となす角度が、それぞれ16.9°, 11.2°と小さいためである。このことは、かりに f が0.9程度であったとしても、(hhh)面が、ホットプレスの荷重方向に垂直に、ほぼ完全に近く選択的に配向していることを意味する。

図-6は、図-5と同じ試料(表-2の試料番号Mn-2)について、ホットプレスの荷重方向と平行な焼結体表面から、すなわち、図-5と直角な焼結体表面からのX線回折図形である。この方向をむいている(hhh)面は、割合消えやすいということが分る。

湿式成形によってえられた成形体中の板状酸化鉄の配列状態は、図-3のように眼で観察した以外に、X線の的に、その配列の状態を調べることはできなかった。しかし、この種の湿式成形のもつ意義は、以下の事実によって確かめられた。表-3は、原料酸化物を乳鉢中で乾式混合し、少量のバインダーと共に乾式成形してえた成形体を、ホットプレスした焼結体、さらにそれを1400°C、5時間焼鈍してえた焼結体についての配向度 f を示し

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
 (b and c are diffraction patterns from the surface of the polycrystal perpendicular to the hot-pressing direction)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
 (These are diffraction patterns from the surface of polycrystal parallel to the hot-pressing direction)

たものである。これらの焼結体の配向度は、湿式成形によった表-1、表-2の焼結体に較べて非常に小さく、焼結体の配向度を増すうえに、第一段階において、湿式成形の果している役割の大きいことを示している。

Table 3. Orientation degree f of grains in polycrystalline ferrite obtained by hot-press of dry-pressed green body.

Sample No.	Size of MIO	Hot-pressing temperature [°C]	Orientation degree after hot-pressing [f]	Orientation degree after annealing*** [f anneal]
Ni-7*	S	1200	0	0.14
Ni-8*	M	1200	0	0
Ni-9*	L	1200	0.05	0.06
Mn-7**	S	1200	0	0
Mn-8**	M	1200	0	0.08
Mn-9**	L	1200	0	—

* Ni-Zn ferrite ** Mn-Zn ferrite *** annealing : 1400°C, 5 h.

(a) perpendicular to hot-pressing direction

(b) parallel to hot-pressing direction

Fig. 7. Microstructure of hot-pressed polycrystalline Ni-Zn ferrite. (sample No.; Ni-4 of Table 1, $f=0.19$) Fig. 8. Microstructure of hot-pressed polycrystalline Ni-Zn ferrite after annealing at 1400°C, 5 h. (sample No.; Ni-4 of Table 1, $f=0.69$, parallel to hot-pressing direction)

ホットプレスや、その後の焼鈍が、焼結体中の結晶粒子の配向に及ぼす効果の原因を調べるために、それぞれのプロセスにおいてえられた焼結体を顕微鏡で観察した。

図-7は、表-1の試料番号 Ni-4 のホットプレス Ni-Zn フェライト焼結体の顕微鏡写真で、(a) はホットプレスの荷重に垂直な面、(b) は平行な面である。この焼結体の配向度は f にして 0.19 であるが、(a), (b) の比較は、焼結体中の結晶粒子が原料である板状酸化鉄の形状を記憶して扁平な形状を有していることを示す。すなわち、実験方法のところで述べたように、原料板状酸化鉄の平板面は酸素の最密面である (0001) 面であり、この平板面は、成形、ホットプレスを通して、加圧方向に垂直な方向に保たれ、最終的にフェライトの酸素最密面である (111) 面になったと考えられるからである。池田ら⁹⁾は、針状の α -Fe₂O₃ を用い、 γ -MnOOH, Co(OH)₂, Mg(OH)₂ などとのフェライト化の反応において、もとの α -Fe₂O₃ の (0001) 面が生成したスピネルフェライトの (111) 面になるという、この研究の結果と同様の内容のことを報告している。

図-8は、図-7の試料を、1400°C で5時間、焼鈍して後の焼結体の顕微鏡写真である。この間に配向度は f にして 0.19 から 0.69 に増加した。常識的な推測では、この焼鈍期間中に、結晶粒子は、扁平な大きい結晶粒子に成長することが期待される。しかし、事実は推測とは違い、扁平性を失いながら成長した。同様のことが、Mn-Zn フェライト焼結体の焼鈍の場合にも観察される。図-9は、表-2の試料番号 Mn-4 のホットプレス Mn-Zn フェライト焼結体の顕微鏡写真で、(a) はホットプレス後、(b) は窒素中、1350°C, 5時間、(c) はやはり窒素中、1450°C, 5時間、焼鈍して後の、ホットプレスの荷重の方向に平行な面の顕微鏡写真である。配向度 f は、(a), (b), (c)それぞれ、0.29, 0.67, 0.84 であった。この場合も、配向度が比較的小さい場合に、扁平な形の結晶粒子が観察され、焼鈍とともに、配向度が増加するにつれ結晶粒子は、その扁平性を失いながら、大きい結晶粒子へと成長していく。この粒子成長に伴う配向度の増加は、転位による塑性変形の容易な六方晶 Ba-フェライト焼結体の、press forge の場合に観察された結果⁹⁾と、よく似た結果を示している。一般に、ホットプレスの過程において、ホットプレス体が、拡散や転位の移動によって可能な変形速度以上の有限な速度で加圧変形されるので、ホットプレス焼結体中に歪の残ることは、間接的ではあるが、チッピングの容易さ¹⁰⁾や結晶粒界での剝離のしやすさ¹¹⁾などから示されている。また、 α -Al₂O₃¹²⁾や立方晶フェライトの forge⁹⁾において、変形量の大きかった焼結体の部分では、再結晶によって粒成長が起りやすいことが報告されているし、また、MgO 焼結体に

(a) hot-pressed specimen ($f=0.29$) (b) hot-pressed specimen after annealing (1350°C, 5 h, $f=0.67$) (c) hot-pressed specimen after annealing (1450°C, 5 h, $f=0.84$)

Fig. 9. Microstructure of hot-pressed polycrystalline Mn-Zn ferrite. (sample No.; Mn-4 of Table 2, parallel to hot-pressing direction)

についても¹³⁾, 歪の存在するところから再結晶が起りやすいことがのべられている. この研究の場合における配向度の増大は, α -Fe₂O₃ からフェライトへの topotaxial な反応において維持された結晶方向が, ホットプレスによってうけた歪の緩和による再結晶とうまく結びついて行われたものであると推論できる.

図-10は, 表-2中の試料番号 Mn-2, Mn-4, Mn-6の試料について, 焼鈍中における結晶粒子径の増加と配向度 f の関係を示したものである. 結晶粒子はすでに扁平な形状を失っているため, 粒子径は linear intercept

Fig. 10. Grain size and orientation degree of some polycrystalline Mn-Zn ferrites.

法で求めた. 結晶粒子の成長が, 配向度の増加と直接の関係があることが分る.

以上述べてきたように, フェライト焼結体中の結晶粒子の配向度の増加は, 従来からともすれば考えられ勝ちであった扁平な結晶粒子の生成あるいは成長そのものによって達成されるのではなく, さらに, 再結晶による equiaxial grain への成長の必要なことを示した. たしかに, 変化の初期の段階では, 粒子の扁平性の増加とともに, 配向度 f は増加する. しかし, 今までにアルミナやマグネシアで報告されてきたような, 粒子の扁平化と配向度が結びつくような段階では, 報告された文献の値¹⁴⁻¹⁶⁾から推測すると, f にして, せいぜい 0.2 以下の段階であったように思われた.

また, 結晶粒子の配向を容易にする条件として, 板状原料酸化鉄粉末の大きさの影響について, この研究では, 5 μ, 10~20 μ, 25 μ の範囲について検討したが, 表-1, 表-2 の結果が示すように, この範囲の原料粉末の大きさの差では, 研究目的に対して, とくに大きい差異を示さなかった.

4. 結 言

結晶の c 面が板状粒子の平滑表面を構成している六角板状の酸化鉄粉末を用い, これを従来の形状をもった酸化ニッケル, 酸化マンガン, 酸化亜鉛などと混合, ホットプレスしてえた立方晶フェライト焼結体において, 結晶粒子中の $\{111\}$ 面が, ホットプレスの荷重にたいして垂直の方向に配列したような焼結体を作成する方法について考えた. この論文で報告した実験データの範囲では, その配向の程度は, f にして最高 0.87 であったが, この論文に報告した手順にもとづいて, 湿式成形, ホットプレス, 焼鈍の条件を適当に選ぶことによって, ホットプレスの荷重方向に垂直な焼結体表面から, (111) , (222) , (333) 面以外の回折線をもたない焼結体を作成することが可能であった.

そして, この結晶粒子の配向の過程は, 成形時におけ

る原料酸化鉄結晶の c 面の配向の方向, すなわち, 酸素最密面の配向の方向が, フェライト化の反応の進行につれても失われず, その方向が, 反応生成物である立方晶フェライトの酸素最密面 ($\{111\}$ 面) の方向そのものとなり, 平板状原料酸化鉄の成形時における配向が, 焼結体中においても記憶されたということである. また, このような原料酸化鉄の平板状の形は, フェライト化の反応後もしばらくは記憶されたが, その後の焼鈍に際しては失われてしまった. すなわち, 焼鈍に際して, 結晶粒子はもとの扁平な結晶の結晶軸を記憶しながら, より自由エネルギーの低い形状の結晶粒子へと成長した. 配向度 f は, 結晶粒子が扁平な形を失い粒成長を始めると急に増加した.

配向性多結晶体の作成は, 単結晶の物理的性質をもった多結晶を作成するという点において興味がある. この研究では, たしかに焼結体の結晶粒子の (111) 面を, ある 1 つの方向に揃えるということを可能ならしめ 1 つの前進をえたが, 配列した (111) 面に垂直な方向に関する配列までには及ばなかった. 焼結体中において (111) 面に垂直な方向にも結晶粒子を配列さす問題は, 原料粉末の形の選定, あるいは, 配向に有利な形をした原料粉末の作成の問題などを含めて, なお, 解決されるべき前

提条件が整っていない. しかし, 次の研究の段階として興味ある問題である.

文 献

- 1) 浜野義光, 木下 実, 大石行理, 窯協 70 [6] 165-71 (1962).
- 2) 杉田忠彰, 樽政永悦, 古川満彦, 庄司啓一郎, 粉体および粉末冶金 19 [6] 242-48 (1973).
- 3) T. Tagai, T. Zisner, T. Mori, E. Yasuda, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 [10] 550-51 (1967).
- 4) 一ノ瀬 昇, 丹野善一, エレクトロニクセラミクス 3 [9] 57-61 (1972).
- 5) 西川友三, 西田俊彦, 井上 清, 井上英重, 上井 勲, 窯協 82 [5] 241-47 (1974).
- 6) 西川友三, 西田俊彦, 石川 誠, 上柿利勝, 上井 勲, 窯協 82 [7] 321-27 (1974).
- 7) A. Kumao; Private Communication.
- 8) F.K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 113-23 (1959).
- 9) 池田靖訓, 坂東尚周, 高田利夫, 粉体粉末冶金協会昭和 47 年度春季大会講演概要集 (1972) p. 149-51.
- 10) 西川友三, 池田昭雄, 三原敏弘, 粉体および粉末冶金 13 [2] 54-59 (1966).
- 11) 西川友三, 池田昭雄, 窯協 78 [8] 256-63 (1970).
- 12) A.H. Heuer, D.J. Stellers, W.H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 [9] 468-74 (1969).
- 13) R.B. Day, R.J. Stokes, *ibid.* 49 [7] 345-54 (1966).

(6/21/1974 受付)