Zn_2SnO_4 の焼結に及ぼす添加物の影響

松下 徹*・島田 志郎*・小平 紘平*

山井 巖**・輪島 一郎***

(* 北海道大学 工学部 応用化学科教室
 ** 名古屋大学 工学部 応用化学科教室
 *** 日本電装 (株))

Effects of Oxide Additives on Sintering of Zn_2SnO_4

By

Toru MATSUSHITA*, Shiro SHIMADA*, Kohei KODAIRA*,

Iwao YAMAI**, and Ichiro WAJIMA***

(* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
 Hokkaido University
 ** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
 Nagoya University
 *** Nippon Denso Co.)

The effects of V_2O_5 and B_2O_3 additives on the densification of Zn_2SnO_4 have been discussed from the results of the isothermal shrinkage and grain size measurements. Compacts pressed at 400 kg/cm^2 were sintered in the range of 1200 to 1400°C in air. The shrinkage was determined by measuring the diameter of the compacts before and after sintering, and the grain size in the sintered compacts was measured by the electron microscopy. The results of the shrinkage measurement without oxide additives indicated that the densification in the initial stage is controlled by the bulk diffusion with the activation energy of 130 kcal/mol . The rate of grain growth was found to be followed by the equation, $D^3 = Kt$ (D : diameter of grain, K : rate constant, t : time), and the value of its activation energy was estimated to be 150 kcal/mol .

It was found in the case of the V_2O_5 and B_2O_3 additives that the densification can be represented by three processes which are typical of the densification in the liquid phase; the first: rearrangement, the second: solution-precipitation, the final: coalescence, and that the liquid phase of V_2O_5 and B_2O_3 greatly accelerates the densification of Zn_2SnO_4 via these processes. The rate of the second process was considered to be controlled by the diffusion through the liquid phase, and the values of the activation energy were 75 kcal/mol and 26 kcal/mol for the diffusion rate in the liquid phase of V_2O_5 and B_2O_3 , respectively.

[Received December 25, 1974]

1. 緒 言

Zn_2SnO_4 が逆スピネル型構造をとる酸化物であることは知られているが、その物理的、化学的性質については、他のスピネル型酸化物ほど十分に知られていない。著者ら^{1,2)}は、気相法により Zn_2SnO_4 の単結晶の合成を試み、比較的短時間に容易に Zn_2SnO_4 針状結晶を得た。また最近になって Zn_2SnO_4 の焼結体が linear resistor 用酸化物材料として用いられたり³⁾して、その物理的、化学的性質について関心が向けられて来ている。一方、その構成酸化物である ZnO , SnO_2 の焼結が適去多く報告^{4,5)}されているのに対し、 Zn_2SnO_4 の焼結反応については今までの所報告された例は見当らない。

本報では、先ず Zn_2SnO_4 の焼結反応を行い、その焼結機構について考察を加え、さらに、この焼結に対する種々の酸化物の添加の効果を調べ、その中で V_2O_5 , B_2O_3 が特に著しい効果を示したので、この両酸化物の添加効果について検討した。

2. 実験方法

出発試料として使用した ZnO , SnO_2 は、市販の特級試薬である。この両試料を、 Zn_2SnO_4 の化学量論比に秤量し乳ばちで十分に混合して 400 kg/cm^2 の圧力で $20 \text{ mm}\phi \times 2.4 \sim 2.5 \text{ mm}$ の円板に成形（以下の成形体にはすべて同じ条件を用いた）したもの、及びこの成形体を

1200°C で2時間予備焼成して粉碎した後、再び成形したものをそれぞれ焼結試料として用いた。1200°C で予備焼成した試料の粉末X線回折を行った結果、回折図形は Zn_2SnO_4 の単一相を示した。また、そのほかに、予備焼成して得られた Zn_2SnO_4 粉末に次の酸化物を5 wt% 加え、十分に混合した成形体についても焼結を試み、 Zn_2SnO_4 の焼結に対する添加物の効果を調べた。加えた酸化物は、 PbO 、 NiO 、 CuO 、 FeO 、 CoO 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 V_2O_5 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Sb_2O_3 、 Li_2CO_3 、 MnO_2 である。

耐火物製の容器⁷⁾に成形体を入れたもの5~6個を、1200~1400°C の各温度に保った電気炉中に急激に入れて加熱後、1~200 分間の間で所定の時間毎に1個ずつ取り出し Zn_2SnO_4 の焼結を行った。耐火物容器に成形体を入れる際には、原料と同じ粉末で成形体を覆いその上から耐火物製の蓋をした。加熱前後の成形体の径の寸法から収縮率 ($\Delta L/L_0$) を求め、焼結速度を測定した。成形体の径は、マイクロメーターで5点測定し、その平均値から求めた。なお、成形体を所定温度に保った電気炉中に挿入する際、炉温度が一旦低下するので、所定温度に回復した時を焼結開始時間とした。また、得られた焼結体については、そのほかに嵩密度、真密度を測定し、この比から相対密度を求めた。相対密度の高い焼結体については、その破断面の微細構造をレプリカ法により電子顕微鏡で観察し、その粒成長の測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 Zn_2SnO_4 の焼結

図-1 は、1200°C で予備焼成して得た Zn_2SnO_4 を 1200

Fig. 1. Log shrinkage vs. log time for the sintered compacts of Zn_2SnO_4 .

○: 1200°C, ●: 1300°C, ⊙: 1400°C

~1400°C の温度範囲で焼結し、その結果得られた焼結体の $\log(\Delta L/L_0)$ に対して $\log t$ (t : 時間) をプロットしたものである。図のプロットは2つの直線部分から成り立っていることが分る。また、この時得られた焼結体の相対密度と焼結時間の関係を 図-2 に示した。Kingery⁸⁾、Coble^{9), 10)} らによると、焼結の初期段階は収縮率でおよそ ~10%、相対密度で ~60% に相当すると言

Fig. 2. Relative density vs. log time for the sintered compacts of Zn_2SnO_4 .

○: 1200°C, ●: 1300°C, ⊙: 1400°C..... sintered compacts of Zn_2SnO_4

△: 1300°C, □: 1400°C..... sintered compacts of mixtures of ZnO and SnO_2 in stoichiometric ratio of Zn_2SnO_4

われており、初期の焼結速度は一般に次式で表わされる。

$$(\Delta L/L_0)^{1/P} = K_1 D t / T \quad (1)$$

$$K_1 = B r \delta^3 / r^m k \quad (2)$$

$$\log(\Delta L/L_0)^{1/P} = \log(K_1 D / T) + \log t \quad (3)$$

ここで、 D は拡散定数、 r は表面エネルギー、 δ^3 は空格子体積、 r は粒径、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 P 、 B 、 m は焼結機構によって異なる定数である。Kingery ら⁸⁾によると、初期焼結が体積拡散により進行するならば P の値は理論的に 2/5 となる。図-1 における前半の直線部分に注目すると、収縮率は 0.3~5%、図-2 より相対密度は 57~80% となり、この直線の勾配を求めると約 2/5 となった。従って、図-1 における前半の直線部分は、焼結の初期段階に相当し体積拡散によ

Fig. 3. Arrhenius plots for the shrinkage and the grain growth.

shrinkage: ○: Zn_2SnO_4 , ⊙: Zn_2SnO_4 + 3 wt% V_2O_5

⊖: Zn_2SnO_4 + 2 wt% B_2O_3

grain growth: ⊙: Zn_2SnO_4

って焼結が進行するものと思われる。図-3 は焼結の初期段階における活性化エネルギーを求めるため、(3) 式における $A=K_1D/T$ を図-1 の各温度について求め、 $\log AT$ の温度依存性についてプロットしたものである。これより、焼結の初期段階における拡散の活性化エネルギーの値は 130 kcal/mol となった。一般に、酸化物の焼結における酸素イオンの拡散の活性化エネルギーの値が、order 的には約 100 kcal/mol である¹¹⁾ことを考えると、 Zn_2SnO_4 焼結の活性化エネルギー 130 kcal/mol の値は、酸素の拡散が律速であることを示すものと思われる。なお、後半の直線部分は、図-2 の相対密度の値より粒成長を伴った焼結の中期段階に相当するものとみさせる¹⁰⁾。

図-4 に ZnO と SnO_2 の粉末試料を Zn_2SnO_4 の化学量論比に混合したものの成形体を、1250~1400°C の温度範囲で焼結した結果を示した。この焼結体の相対密

Fig. 4. Log shrinkage vs. log time for the sintered compacts of mixtures of ZnO and SnO_2 in stoichiometric ratio of Zn_2SnO_4 .

○: 1250°C, ●: 1300°C, ◐: 1350°C, ○: 1400°C

度は図-2 に示してある。図-4 から、 $\log(\Delta L/L_0)$ 対 $\log t$ のプロットは2つの直線部分から成ることが分かる。しかしながら、初期焼結に相当すると思われる前半の直線の勾配は、1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C でそれぞれ 0.48, 0.47, 0.42, 0.41 と焼結温度により異なり同一の焼結機構では説明できない。また図-2 から予備焼成した Zn_2SnO_4 と ZnO , SnO_2 の粉末試料の焼結体の相対密度を比較すると、明らかに後者の値は小さい。これらのことは、 ZnO と SnO_2 との反応が初期の焼結速度や相対密度の値に影響を与えていることを示すものと思われる。

3.2 Zn_2SnO_4 の焼結に及ぼす添加物の効果

1200°C で予備焼成して調製した Zn_2SnO_4 を焼結した方が、 ZnO と SnO_2 との混合物を焼結したより相対密度が高い結果が得られることが分かったので、添加物の効

果を調べるのに前者の試料を用いた。表-1 は、この Zn_2SnO_4 に 5wt% の種々の酸化物を添加し 1300°C, 20 分間大気中で焼結した試料の相対密度と収縮率の値を示したものである。この表より、添加による焼結の促進効果を示すものとして PbO , B_2O_3 , V_2O_5 , Li_2CO_3 があげられる。そこで、特に高い相対密度の値 92.0%, 91.1% を示したそれぞれ V_2O_5 と B_2O_3 の焼結の促進機構について検討した。

図-5, 6 は、 Zn_2SnO_4 に V_2O_5 , B_2O_3 をそれぞれ 3 wt%,

Fig. 5. Log shrinkage vs. log time for the sintered compacts of Zn_2SnO_4 with 3 wt% V_2O_5 .

○: 1200°C, ●: 1250°C, ◐: 1300°C, ○: 1350°C

Fig. 6. Log shrinkage vs. log time for the sintered compacts of Zn_2SnO_4 with 2 wt% B_2O_3 .

○: 1200°C, ●: 1250°C, ◐: 1300°C

2 wt% 加え 1200~1350°C の温度範囲で焼結した結果を示したものである。それぞれの 3 wt%, 2 wt% の添加量は、予備実験を行って求めた高い相対密度を与え、しかも、それ以上添加しても相対密度に増加が見られなかった添加量である。この時、得られた焼結体の相対密度を表-2, 3 に示した。図-1 と図-5, 6 における焼結速度、及び図-2 と表-2, 3 における相対密度を比較すると Zn_2SnO_4 の緻密化に対する V_2O_5 , B_2O_3 の効果が著しいことが理解できる。 V_2O_5 の融点は 690°C, B_2O_3

Table 1. Relative density and $\Delta L/L_0$ of the sintered compacts of Zn_2SnO_4 with 5 wt% oxide.

Additive	non	PbO	NiO	CuO	FeO	CoO	B_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	CrO_3	V_2O_5	$r-Al_2O_3$	Sb_2O_3	Li_2CO_3	MnO_2
R.D. (%)	77.4	82.6	76.9	76.1	75.9	77.3	91.1	78.0	71.7	72.0	92.0	71.6	72.3	80.0	76.4
$\Delta L/L_0$ (%)	2.58	6.45	1.10	2.19	1.06	0.76	9.75	2.79	1.23	1.31	12.06	0.63	1.42	4.61	1.87

sintering condition: 1300°C, 20 min., in air.

Table 2. Relative density of the sintered compacts of Zn_2SnO_4 with 3 wt% V_2O_5

Temp. (°C)	1200						1250						1300						1350					
Time (min)	1	3	5	9	30	100	1	3	5	9	30	100	1	3	9	25	70	150	1	3	5	9	30	100
R.D. (%)	70.4	76.5	81.5	83.4	88.4	90.8	72.9	80.1	84.3	86.0	90.8	92.8	77.9	87.8	90.4	92.6	94.8	95.4	80.6	90.8	95.0	95.4	96.1	97.1

Table 3. Relative density of the sintered compacts of Zn_2SnO_4 with 2 wt% B_2O_3

Temp. (°C)	1200					1250					1300					
Time (min)	1	5	10	30	90	1	5	10	30	90	1	3	6	10	30	90
R.D. (%)	79.5	93.1	95.6	96.1	97.0	82.5	94.4	96.4	97.0	97.1	6.0	94.0	95.7	96.9	97.4	97.6

のそれは 577°C であり¹²⁾, また, V_2O_5 を添加した焼結体は, 焼結時間が長い程褐色となった. これらのことから, V_2O_5 , B_2O_3 が液相として作用していることが考えられる. 液相共存の焼結については, Kingery が提出した理論¹³⁾がある. 彼によれば, 液相の存在下での焼結を粒子の微細構造の変化から捕え, 粒子の再配列, つづいて溶解-析出を経て最後に合体の3つの過程から成ると説明している. さらに, 粒子の再配列, 溶解-析出, 合体過程における速度式は次の式で一般化される.

$$4L/L_0 = K_2 t^m \dots\dots\dots (4)$$

定数 K_2 は, 溶解-析出過程において液相中の拡散が律速な場合

$$K_2 = (6k_2 \delta DC_0 V_0 / k_1 RT)^{1/3} r^{-4/3} \dots\dots\dots (5)$$

相境界での反応が律速な場合

$$K_2 = (2k_2 k_4 r C_0 V_0 / k_1 RT)^{1/2} r^{-1} \dots\dots\dots (6)$$

となる. (5), (6) 式において $k_1 \sim k_4$ は定数, δ は相境界の厚さ, C_0 は拡散物質の初期濃度, V_0 は粒子の初期体積, R は気体定数である. また, (4) 式の m の値は, 粒子の再配列過程では $m=y+1$ (y は1より小さい数), 溶解-析出過程では, 液相中の拡散が律速な場合, $m=1/3$, 相境界での反応が律速な場合, $m=1/2$, 合体過程では $m \ll 1$ となる. 図-5, 6 より, V_2O_5 及び B_2O_3 を添加した時の Zn_2SnO_4 の焼結速度をみると, いずれの場合の焼結も3段階より成り立っていることが理解できる. さらに, 第1～3段階の直線の勾配, m , を求めると, 第1段階では, 焼結温度が高くなると m が小さくなる傾向があるが 1200°C , 1250°C の温度では $0.8 < m < 1.1$, 第2段階では $m=1/3$ (拡散が律速で (5) 式が成立), 第3段階では $0.02 < m < 0.12$ となった. 従って, V_2O_5 , B_2O_3 を添加した時の Zn_2SnO_4 の緻密化は,

Kingery が提出した液相共存の焼結機構で説明できるものと考えられる. 即ち, 熔融した V_2O_5 , B_2O_3 共存下では, Zn_2SnO_4 焼結初期で粒子の再配列が起き, つづいて, 粒子が V_2O_5 , B_2O_3 熔融体中に溶解し液相中を拡散することにより物質移動が容易となり, 緻密化が進み, 最後に合体過程で焼結が終る. ここで, 第2段階における拡散の活性化エネルギーの値を (5) 式から 3.1 における Zn_2SnO_4 単独の焼結の場合と同様にして求めると (図-3), V_2O_5 の場合 75 kcal/mol , B_2O_3 の場合 26 kcal/mol となった. この値は, Zn_2SnO_4 単独の初期焼結における体積拡散の活性化エネルギーの値 130 kcal/mol と比較するとかなり小さい. このことから, V_2O_5 , B_2O_3 添加の場合の第2段階における律速段階が液相中での拡散であることが推定される.

次に, V_2O_5 , B_2O_3 を添加して得られた焼結体の微細構造を電子顕微鏡で観察した. 図-7 (a) は, V_2O_5 を添加し 1300°C , 70 分間の条件で得られた焼結体 (相対密度: 94.8%) の電子顕微鏡写真である. この場合, V_2O_5 が水に僅かに溶解するため, 焼結体の破断面について顕微鏡観察を行った. 図-7 (b) は, B_2O_3 を添加し 1300°C , 30 分間の条件で得られた焼結体 (相対密度: 97.4%) の表面をダイヤモンドペーストで研磨し, 3 分間熱硫酸でエッチングした電子顕微鏡写真である. 比較のため, 図-7 (c) に 1400°C , 20 分間の条件で得られた Zn_2SnO_4 単独の焼結体 (相対密度: 81.2%) の破断面を示した. 図-7 (a) から, Zn_2SnO_4 粒子間に V_2O_5 が熔融して流動したと思われる形跡が観察される. また, この場合の粒形は比較的 spheroidal な形をしているが, 一般には図-7 (c) の場合の角張った形をしていた. 図-7 (b) から, B_2O_3 添加では, Zn_2SnO_4 の grain boundary 及び

Fig. 7. Photomicrograph of microstructure for the sintered compact.

(a) $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + 3 \text{ wt}\% \text{-V}_2\text{O}_5$: 1300°C , 70 min.

(b) $\text{Zn}_2\text{SnO}_4 + 2 \text{ wt}\% \text{-B}_2\text{O}_3$: 1300°C , 30 min (after H_2SO_4 etch).

(c) Zn_2SnO_4 : 1400°C , 20 min.

粒子表面の一部が熔融した B_2O_3 で侵されたと思われる形跡を示し、また、粒形は Zn_2SnO_4 単独と比較して液相共存の焼結に特有な spheroidal であることが分かる。これらのことから、 V_2O_5 、 B_2O_3 を添加した場合、これらが熔融状態で、 Zn_2SnO_4 の焼結に対して著しい促進作用を及ぼしていることが裏付けられる。なお、 V_2O_5 、 B_2O_3 添加における粒形の違いは、 V_2O_5 、 B_2O_3 融体中の Zn_2SnO_4 の溶解度の差異、さらには融体の粘性、濡れ等の違いによるものと考えられる。また、この違いが焼結速度に影響を与えると考えれば、 V_2O_5 、 B_2O_3 添加における拡散の活性化エネルギーの違いが説明されると思われる。

3.3 Zn_2SnO_4 の粒成長

3.1 で図-1 の後半の直線部分は相対密度の値が 70% 以上の粒成長を伴った焼結の中期段階に相当することを述べた。また、表-2, 3 における 90% 以上の相対密度の値の場合は、液相共存における合体に対応した過程に相当することが分かった。そこで、次にこれら相対密度の高い段階での粒成長を測定した。

図-8 は、 Zn_2SnO_4 単独、 V_2O_5 、 B_2O_3 を添加した場合

Fig. 8. Grain growth of Zn_2SnO_4 .

- : 1300°C } Zn_2SnO_4
- : 1400°C }
- ⊙ : 1300°C, $Zn_2SnO_4 + 2 \text{ wt}\% - B_2O_3$
- ⊗ : 1300°C, $Zn_2SnO_4 + 3 \text{ wt}\% - V_2O_5$

の Zn_2SnO_4 焼結体の粒径を焼結時間に対してプロットしたものである。粒径は、電子顕微鏡の観察から求めた。図-8より、明らかに V_2O_5 、 B_2O_3 を添加した場合、 Zn_2SnO_4 単独よりも粒成長速度が大きいことが分かる。粒成長速度は、経験的に次式で表わされる¹⁴⁾。

$$D^n = K_s t \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 D は平均粒径、 n は定数、 K_s は速度定数である。 n の値は、理論的には粒成長速度が粒径に逆比例するということから $n=2$ と導かれるが、実際には、粒子中に存在する気孔や不純物等の影響により $n>2$ となる。図-8 の $\log D$ vs. $\log t$ の直線の勾配は、いずれの

場合も $n \approx 3$ となり、既に多くの粒成長の研究で報告されている値と一致した¹⁵⁻¹⁷⁾。次に、 Zn_2SnO_4 単独の場合の 1300°C、1400°C における K_s の値を計算し、この2点間でアレニウスの関係が成立するものと仮定して活性化エネルギーを求めると、およそ 150 kcal/mol となった。この値は、初期段階における体積拡散の値 130 kcal/mol と order 的に等しい。従って、 Zn_2SnO_4 粒子も体積拡散が律速となり成長していくものと推定される。 V_2O_5 、 B_2O_3 添加の場合は、 $n=3$ となったこと、これら酸化物が液相と共存することから、Greenwood が提出した液相共存の時の粒成長則¹⁸⁾に従うものと考えられる。 Zn_2SnO_4 単独と比較して、 V_2O_5 、 B_2O_3 添加の場合の大きな粒成長速度は、前述のように、粒子の溶解-析出過程が一部の粒子間でくり返されているためと考えられる。

4. 総 括

予備焼成して得られた Zn_2SnO_4 の成形体を、1200~1400°C、1~200 分間の条件で焼結し、収縮率 $4L/L_0$ を測定した結果、焼結は初期段階で(1)式に従い体積拡散が律速となって進行するものと考えられ、この時の拡散の活性化エネルギーの値は 130 kcal/mol であった。また、焼結の中期以降における粒成長を測定した結果、粒成長は(7)式に従い、活性化エネルギー約 150 kcal/mol の値が得られた。この粒成長の場合も、焼結の初期段階と同じく体積拡散が律速となって進行するものと推定された。

Zn_2SnO_4 に種々の酸化物を 5 wt% 添加し、1300°C、20 分間焼結した結果、 V_2O_5 と B_2O_3 が焼結に対して著しい促進効果を示すことが分かった。この V_2O_5 、 B_2O_3 を Zn_2SnO_4 にそれぞれ 3 wt%、2 wt% 添加し、1200~1300°C の温度範囲で焼結し、焼結速度を求めた結果、これら酸化物が熔融状態で焼結を著しく促進していることが明らかとなった。即ち、この促進作用は、第1段階で Zn_2SnO_4 粒子の再配列つづいて第2段階の溶解、拡散、析出過程を経るものと考えられ、しかも第2段階では液相中に溶解した Zn_2SnO_4 の拡散が律速となって進行する。この拡散の活性化エネルギーは、 V_2O_5 添加の場合 75 kcal/mol、 B_2O_3 添加の場合 26 kcal/mol であった。これらのことの一部は、得られた焼結体の破断面及び表面の電子顕微鏡の観察から説明できた。

(昭和 49 年 7 月 25 日、東北北海道支部 1974 年夏季研究発表会で講演)

文 献

- 1) M. Trömel, Z. Anorg. Allg. Chem., **387**, 346 (1972).
- 2) 松下徹, 山井巖, 吉田諒一, 吉田雄次, 第 16 回人工鉱物討論会講演要旨集 (1971) p. 13.
- 3) P.U.S.S.R. 198436, June, 28 (1967).

- 4) L.D. Loch, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1081 (1963).
- 5) G.C. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 214 (1965).
- 6) D. Dollimore and P. Spooner, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2750 (1971).
- 7) 松下徹, 山井巖, 窯協, **80**, 305 (1972).
- 8) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205 (1955).
- 9) R.L. Coble and J.E. Burke, "Progress in Ceramic Science", Pergamon Press, Oxford-London (1963) p. 199.
- 10) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 787 (1961).
- 11) W.C. Hagel, P.J. Jorgensen and D.S. Tomalin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 23 (1966).
- 12) 日本化学会編, "化学便覧, 基礎編 I", 丸善 (1966).
- 13) W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301 (1959).
- 14) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 793 (1961).
- 15) A.U. Daniels, R.C. Lowrie, R.L. Gibby and I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 282 (1962).
- 16) N.A.L. Mansour and J. White, *Powder Met.*, 1963, No. 12, p. 108.
- 17) R.M. Spriggs, L.A. Brissette and T. Vasilos, *ibid.*, **47**, 417 (1964).
- 18) G.W. Greenwood, *Acta Met.*, **4**, 243 (1959).

(12/25/1974 受付)