- 21) M. Kimata and H. Ohashi, *N. Jb. Miner. Abh.*,
143, 210-22 (1982).
22) P.A. Mazurier, M. Guittard and S. Jaulemes, *Acta*

- Cryst.*, B 38, 379-82 (1982).
23) "Powder Diffraction File", Ed. by J.V. Smith, JCPDS,
2-0864, 15-430, 2-930.

論文・Paper

ハフニア (HfO_2) の水熱反応焼結における ち密化と粒成長

虎谷秀穂・吉村昌弘・宗宮重行

(東京工業大学 工業材料研究所)
(水熱合成材料実験施設)

ハフニア (HfO_2) の水熱反応焼結を圧力 100 MPa, 温度 1300°C までの条件下で検討した。ハフニウム (Hf) と水 (H_2O) から HfO_2 が生成し, 900°C 以上, 3 時間の加熱で焼結体が得られた。焼結体の密度, 及び結晶子径は 900°C から 1200°C まで温度とともにほぼ直線的に増加し, 1200°C でその密度は理論密度の約 98% に達した。 HfO_2 の水熱反応焼結は次の特徴をもつ 3 段階を経て進行した。(1) 密度の増加が大きく, 結晶子の成長が大きい, (2) 密度の増加が大きく, 結晶子の成長が小さい, (3) 密度は漸増するが, 結晶子はほとんど変化しない。結晶子の成長は高温高圧水の存在と熱処理温度に大きく依存している。ち密化は水熱反応焼結の第 2 及び第 3 段階で顕著であり, 熱間等方圧加圧の効果により主に気孔の排除によって進行すると考えられた。時として小さい結晶子径をもち, 灰色を呈したよりち密な焼結体が得られたが, この原因は微細な Hf 水素化合物が分散しているためであると考えられた。したがって水素化合物の分散は粒成長の抑制, 及びち密化に効果的であると期待される。

(1982 年 10 月 12 日受付)

Densification and Grain Growth in Hydrothermal Reaction Sintering of Hafnia (HfO_2)

Hideo TORAYA, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Laboratory for Hydrothermal Syntheses, Research Laboratory of Engineering Materials
and Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227)

Hydrothermal reaction sintering of hafnia (HfO_2) was studied under 100 MPa at temperatures up to 1300°C. HfO_2 formed from Hf and H_2O on heating was sintered above 900°C for 3 h. The density and crystallite size of sintered bodies increased monotonically with temperature in the range between 900°C and 1200°C, then saturated at the maximum relative density of 98%. The hydrothermal reaction sintering of HfO_2 proceeded through three stages with the following features; (1) a large increase in crystallite size was observed, while the density did not increase appreciably, (2) a large increase in density was observed, while crystallite size increased a little, (3) a small increase in density and a small variation of crystallite size were observed. The growth of crystallite size was influenced by the presence of high-temperature high-pressure water and the temperature of heat-treatment. The densification was thought to take place on the second and third stages in the hydrothermal reaction sintering mainly by pore elimination due to the effect of hot isostatic processing. Greyish sintered bodies were sometimes obtained, having a smaller crystallite size and larger density than white sintered bodies fabricated under the same experimental conditions. The dispersion of fine Hf hydride particles was considered to be the cause of greyish color, smaller

crystallite size and denser body, which would be expected to suppress the grain growth and to be effective for the densification.

[Received October 12, 1982]

Key-words: Hafnia, Hydrothermal reaction sintering, Densification, Grain growth, Crystallite size

1. 緒 言

金属鉄と高温高压水の反応によるマグネタイト (Fe_3O_4) の育成実験において、反応容器内の下部に Fe_3O_4 の焼結体が形成されていることが見いだされた¹⁾。この焼結の現象はその後水熱反応焼結として、 Cr_2O_3 ^{2), 3)}, LaCrO_3 ⁴⁾ 及び ZrO_2 ^{5), 6)} のち密な焼結体作製に応用されてきた。この方法は水熱反応によって金属と水から直接酸化物焼結体が得られるという特徴をもち、以下の利点を挙げることができる。

- (1) 比較的低い温度で焼結が可能のため、粒成長が抑制され、微粒よりなる焼結体が作製できる⁷⁾。
 - (2) 相転移をもつ ZrO_2 のような場合でも相転移温度以下で焼結でき、転移に伴うき裂の発生を防げる^{8), 9)}。
 - (3) 焼結が密封容器内で進行するため、 Cr_2O_3 のように揮発性の高いものでもその揮発を抑制できる²⁾⁻⁴⁾。
 - (4) 不純物の混入する可能性が極めて少ない。
 - (5) 等方的組織をもつ高密度焼結体を作製できる。
- しかし、これらの利点をもつ水熱反応焼結もその焼結機構に関してはまだ十分に解明されておらず、焼結を制御し、そして高い再現性を得るためには焼結機構の解明が必要である。

現在、酸化物の水熱反応焼結は次の少なくとも三つの過程を経て進行すると考えられている¹⁰⁾⁻¹²⁾。

- (1) 金属と高温高压水の反応による酸化物の形成、
 - (2) 反応によって発生した H_2 の反応容器外への排出、
 - (3) 熱間等方圧加圧下における焼結の進行、
- である。第1の過程は金属の水熱酸化であり、最後の過程は熱間等方圧加圧成形 (Hot Isostatic Processing) に相当すると考えられている。水熱酸化のみの反応は水熱反応焼結に比べてより低い温度でも起こり得るが、しかし焼結を達成するためにはある程度の温度を保持する必要がある。

HfO_2 は ZrO_2 と同形の酸化物であるが、 ZrO_2 に比べ融点及び転移温度が高く、また熱膨張率が低いなどの熱的性質に優れており¹³⁾、セラミックスとしての潜在的な重要性が期待される。著者らは水熱反応焼結により HfO_2 の焼結体が 900°C 以上で作製できることを報告した⁹⁾。水熱反応焼結の第1の過程と考えられる HfO_2 の水熱酸化の機構についても既に研究を行った⁹⁾。本研究では水熱酸化の機構に引き続き、 HfO_2 の水熱反応焼結の機構に検討を加えるため、その焼結体の密度、粒径等の温度-時間依存性を調べた。更に他の酸化物に対する水熱

反応焼結と比較検討を行った。

2. 実 験

出発原料として、Hf 金属棒 (9 mmφ, 3.9% Zr)⁹⁾ から旋盤で削り出した Hf 金属片 (平均寸法 $1 \times 0.2 \times 0.02$ mm)、及び銅製蒸留器で蒸留した水をイオン交換器に通した後石英ガラス製蒸留器で再蒸留した水を用意した。Hf 金属片はアセトンとアルコールを用い、超音波洗浄した後風乾した。これら金属片と約 24 mg の再蒸留水を $\text{H}_2\text{O}/\text{Hf}=2.0$ の比で白金製の容器 (内径 2.7 mm, 肉厚 0.15 mm, 長さ 35 mm) に入れ、アーク溶接により封入した。所定の目的に対し、アルゴンガスを圧力媒体にした高温高压ガス加熱装置¹⁰⁾を用い、一度に3本の封入容器を以下の条件で水熱処理した。

焼結体の温度依存性を調べるため、圧力 100 MPa 下で、保持温度を 800°C から 100°C 間隔で 1300°C まで変化させ、各温度で3時間加熱した。また、時間依存性を調べるため、圧力 100 MPa、保持温度を 1000°C 及び 1200°C とし、各温度で保持時間を0時間、1時間、2時間、3時間及び6時間と変化させた。更に保持温度に達する前の焼結体を調べるため、昇温中に温度が 850°C , 900°C 及び 950°C にそれぞれ達したときに加熱を停止する実験を行った。一方、水熱酸化過程及び熱間等方圧加圧成形過程が完全に分離された場合と、それらが連続して進行すると考えられる水熱反応焼結の場合とを比較するために以下の二つの実験を行った。一つは、最初水熱酸化の進行する温度 600°C 、圧力 100 MPa で3時間加熱後、同圧下で引き続き温度を焼結可能な 1000°C まで昇温させ、3時間加熱処理を行った。他方では水熱酸化法により 500°C 、100 MPa の条件下で作製した HfO_2 微粉末を乾燥後、白金容器に封入し、 1000°C 、100 MPa で3時間加熱処理した。これらの実験において、昇温速度は約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度は約 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。温度は所定の値の $\pm 20^\circ\text{C}$ に、圧力は ± 2 MPa に保持した。また昇温中も反応開始温度以上では圧力を 100 MPa の一定値に保持した。温度測定には Pt-Rh 6-30 熱電対を用いた。

冷却後、焼結した試料のかさ密度をエタノールを用いたアルキメデス法により測定した。焼結体破断面の観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子社製, JSM T-200) を用いた。また、回転対陰極型X線粉末回折装置 (理学電機社製, RU-200) を用いて生成相の同定、及び試料中の HfO_2 の結晶子径を測定した。結晶子の大きさは、

測定試料の回折線と標準試料の回折線より積分方程式を解いて真の回折線を求め、その積分幅を測定して決定した¹¹⁾。この場合、結晶子は球形であると仮定し、格子のひずみなどによる影響は無視した。測定試料の回折線には HfO_2 の $\bar{1}11$ の反射を、一方標準試料の回折線として低温型石英の 101 反射を用いた。なお、所定量の再蒸留水に対する Hf の量の算出（出発組成比： $\text{H}_2\text{O}/\text{Hf}=2.0$ ）、及び理論密度 (9.940 g/cm^3) の計算には Hf 中に Zr が 3.9% 含まれることを考慮した。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の密度及び結晶子径の水熱処理温度

依存性

900°C 以上の水熱処理によって白色の HfO_2 焼結体を得た。800°C では焼結せず、生成物はそれ以下の温度における水熱処理の場合と同様に、白色の HfO_2 微粉末であった。生成した HfO_2 は ZrO_2 の場合と同様に^{5), 6)}、すべて単斜晶系であった。 ZrO_2 の水熱反応焼結は 700°C 以上の温度で観察されており、水熱酸化開始の温度と同様に焼結開始温度も HfO_2 の方が約 200°C 高い。この差は HfO_2 の融点 (2900°C)¹²⁾ が ZrO_2 (2690°C) よりも高いことに対応している。

Hf 金属片は水熱酸化により、次の反応を経て単斜晶 HfO_2 に変化する⁹⁾。

反応 (1) 式は金属片表面上に酸化皮膜が形成されるとそれ以上進行しない。大部分の HfO_2 は (1) 式の反応で発生した H_2 と反応して生じる Hf 水素化物の酸化により生成されると考えられている⁹⁾。900°C 以上の温度において3時間以上水熱処理して得られた焼結体の一部に、時として微量の Hf 水素化物が残留していることが X 線粉末回折により認められた。一般に残留 Hf 水素化物の量は 600°C 以上で温度とともに急速に減少し⁹⁾、本実験では 800°C、100 MPa、3 時間の水熱処理で Hf 金属は 100% 単斜晶 HfO_2 に変化した。このことから、900°C 以上での一部試料における水素化物の残留は出発組成比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Hf}$ が 2.0 よりもわずかに小さく、反応の完結に必要な H_2O が不足したことが原因であると考えられる。

図 1 に、圧力 100 MPa、3 時間の水熱処理において得られた焼結体かさ密度の処理温度に対する変化を示す。

図 2 に、そのときの HfO_2 結晶子径の変化を示す。図中の曲線は観測値の平均値を結んだものである。焼結体の相対密度は 900°C で理論密度の 91~92% であり、処理温度の上昇とともに増加して、1200°C では約 98% に達する。しかし、それ以上の温度では顕著な増加はみられ

Fig. 1. Variation of bulk density of sintered HfO_2 bodies with temperature for treatment.

Fig. 2. Variation of crystallite size with temperature.

ない。一方、結晶子径は処理温度の上昇とともに増加し続ける。1300°C では X 線粉末回折法でその大きさは 200 nm 以上と推定され、一方走査型電子顕微鏡によっては平均 1 μm の粒子が観察された。焼結体中の HfO_2 の粒径が水熱処理温度の上昇により増加することはその破断面の走査型電子顕微鏡写真によっても裏付けられた。水熱処理温度の上昇による HfO_2 結晶子径の増加は 700°C 以下での水熱酸化の場合も同様に観察されている⁹⁾。

3.2 焼結体の密度及び結晶子径の水熱処理時間依存性

図 3 に、圧力 100 MPa、処理温度 1000°C 及び 1200°C で得られた焼結体かさ密度の水熱処理時間に対する変化を示す。図 4 に、そのときの HfO_2 結晶子径の変化を示す。保持時間 0 より前の観測値は保持温度に達するまでの昇温中に加熱を停止した試料に対するものである。1000°C における水熱反応焼結の時間変化をみるとその進行を 3 段階に分けて考えることができる。第 1 段階は焼結の開始期（保持温度に達する約 20 分前）から 0 時間に対応し、この段階では結晶子の急激な成長がみられるが、しかし密度の増加は極めて少ない。第 2 段階は 0

Fig. 3. Variation of bulk density of sintered HfO_2 bodies with time.

Fig. 4. Variation of crystallite size with time.

時間から約1時間の範囲に対応し、大きなかさ密度の増加が観察される。しかし、逆に結晶子の成長は少ない。第3段階はそれ以後に対応し、密度は漸増するが、結晶子はこの間ほとんど成長しない。1200°Cにおいては昇温中に既に第2段階に移行しているが、水熱反応焼結は1000°Cの場合と同様の過程を経て進行している。しかし、処理温度の昇により当然のことながら第2及び第3段階における密度と結晶子径の増加率が大きくなっている。

図4における焼結体中の HfO_2 結晶子径の時間変化は700°C以下で水熱酸化により得られた HfO_2 微粉末に対するもの⁹⁾と全く同様で、ある一定値に達するとそれ以上増加しない。水熱酸化の場合、結晶子径増加の停止する時期は反応(3)式が完結に近づき、残留 Hf 水素化合物がほとんど消失する時期に対応している。本実験においては、昇温途中で取り出した試料中にまだ Hf 水素化合物がわずかに残留していることがX線粉末回折により示された。このことは水熱反応焼結の第1段階では反応(3)式がまだ完結せず、容器内に微量の H_2O が排出しきらない H_2 とともに残留していることを示している。第1

段階で結晶子径の増加率が大きいのはこの残留高温高压水による結晶子成長の促進作用のためと考えられる¹³⁾。

一方、第2及び第3段階で結晶子の成長がほとんど停止してしまうのは、これらの段階では反応(3)式が完結し、高温高压水が消失してその作用が停止するためであり、高温高压水存在の有無は水熱反応焼結においても粒成長に大きな影響を与えるものと考えられる。しかしながら、次の二つの実験結果は結晶子の成長が高温高压水の作用以外に処理温度にも大きく依存することを示している。

(1) 最初に500°Cで水熱酸化により HfO_2 微粉末を作製し、乾燥後白金容器内に封入して1000°C、100 MPaで3時間熱間等方圧加圧成形を行ったところ、 HfO_2 の焼結体を得られた。その際結晶子径は加圧成形前の53 nmから75 nmに増加した。

(2) 最初に600°C、100 MPaで水熱酸化により作製した HfO_2 微粉末を引き続き1000°Cに昇温し、熱間等方圧加圧成形を行った結果、得られた焼結体の結晶子径は79 nmであった。ここで600°C、3時間の水熱処理では、結晶子径は30 nm前後である⁹⁾。

両実験とも1000°Cにおける焼結体形成においては高温高压水は関与していないと考えられる。しかし、水熱酸化過程後の結晶子は低い処理温度(500~600°C)においては極めて小さいため(≈ 30 nm)、その後の処理温度の昇(1000°C)によって活性な微粒子に粒成長が引き起こされたものと考えられる。ただし、これらの実験のように焼結の過程が低温における水熱酸化と昇温下における熱間等方圧加圧成形とに分離された場合の結晶子径は、それらが連続的に進行する水熱反応焼結によって得られたものよりも一般に小さい。

3.3 ち密化の進行

本実験で保持温度に達するまでの昇温中の試料を取り出して調べた結果、 HfO_2 は900°Cに達すると既に焼結を起こしていることが明らかになった。このことからその相対密度は焼結開始期でも既に90%弱に達していると推定される(図3)。水熱反応焼結では Hf 金属片が水熱酸化により HfO_2 凝集体に変化するとき約57%体積が増加する。通常の焼結が収縮のみであるのに比べ、水熱反応焼結ではその開始期に外部から圧縮しようという作用のもとで、内部では逆に反応によって膨張しようという作用が働く。このことが水熱反応焼結の開始期に高い相対密度が得られる理由の一つと考えられる。

水熱反応焼結では、その後のち密化が迅速に進行するためには反応によって生じた H_2 が容器外にすみやかに排出される必要がある。 Hf 金属の水熱酸化によって発生した H_2 は高温下で白金中を拡散によって通過し、外へ排出される¹¹⁾。 ZrO_2 の水熱反応焼結では出発組成比が $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr} > 2.1$ (H_2O 5% 過剰)の場合は良い焼結体

が得られていない。これは H_2O が水熱処理の最後まで白金壁を通過できなくて、容器内の試料の圧縮を妨げるためと考えられている⁹⁾。 HfO_2 の水熱反応焼結の第1段階ではまだ反応(3)式が完結しておらず、よって残留 Hf 水素化物が HfO_2 に変化するとき H_2 の容器内への放出が依然継続していると考えられる。 H_2O 及び H_2 の容器内における存在が粉体試料の圧縮を妨げ、この段階で密度の増加が少ないことの要因と考えられる。

先に述べたように水熱反応焼結では密化は第2段階で急速に進行する。保持温度 1000°C では結晶子の成長は第1段階で大きく、その後の段階では、急速に停止する。 1200°C においても結晶子の成長は第1段階で大きく、保持温度に達した後相対密度は3~4%増加するが、その間の結晶子径の増加はそれ以前の期間に比べて少ない。それゆえに密化に与える粒成長の寄与は比較的小さいものと考えられる。粒成長を伴わずに密化が進行することが Fe_3O_4 の水熱反応焼結においても報告されており¹⁴⁾、本研究の結果と一致している。この現象は焼結が 1000°C 前後の比較的低温で進行するためと考えられる。これらの現象から HfO_2 の水熱反応焼結の第2及び第3段階における密化の機構として、主に気孔の排除が進行することが考えられる。第2段階に比べ、第3段階で密度の増加が小さいのは、この段階では閉じた気孔の排除が中心部近くに移行し、排除の速度が減少するためであろう。結晶粒の成長を伴わずに気孔の排除により密化が進行することがスピネル粉末焼成後の熱間等方圧加工成形においても観察されており¹⁵⁾、水熱反応焼結の第2及び第3段階でも熱間等方圧加工の効果が働いていると考えられる。このことは従来より水熱反応焼結に関して推察されてきたことと一致している。

3.4 残留水素化物の焼結への影響

本実験で得られた焼結体のうち、幾つかのものは灰色を呈していた。それらは一般に相対密度が1.0以上と算出され、他の試料に比べて極めて硬く、ち密であった。 ZrO_2 の水熱反応焼結においても同じ特徴をもつ焼結体の生成が報告されている⁶⁾。これら焼結体の幾つかにおいてはX線粉末回折により微量の Hf 水素化物の存在が確認でき、その灰色及び高密度は Hf 水素化物の混在によるものと考えられる。また、一様に灰色がかった焼結体表面の観察より、Hf 水素化物は一箇所に凝集、あるいは塊状に取り残されたものではなく、非常に微細な粒子が全体に分散しているものと考えられる。

灰色を呈した試料中の HfO_2 結晶子径は、例えば 1200°C 、100 MPa、3時間の水熱処理で得られた試料で85 nmと、同一条件下における白色試料(110~120 nm)に比べて小さい。このことは灰色の試料に対して一般に観察され、また走査型電子顕微鏡による焼結体破断面の観察でも粒径の小さいことが確認された(図5)。Hf 水

Fig. 5. Scanning electron micrographs of sintered HfO_2 bodies of (A) white color and (B) greyish color after a run at 1200°C under 100 MPa for 3 h.

素化物の残留は $\text{H}_2\text{O}/\text{Hf} < 2.0$ によるものであり、反応途中における高温高圧水の消失が HfO_2 結晶子径の成長を鈍化させることも考えうる。しかし、残留 Hf 水素化物は微量であり、また結晶子径は保持温度によってもある程度まで成長するのでこの効果は小さいものと考えられる。一方、 MgO や CaO の焼結においてはそれぞれ Al_2O_3 や ThO_2 の添加によって結晶粒の成長が抑制されることが知られている¹⁶⁾。このことから灰色を呈した焼結体中の HfO_2 結晶子が小さいことの理由として、微粒水素化物の分散が粒径の成長を抑制する効果を与えているものと推定される。

焼結においては構成粒子の粒径及びその分布を制御することが極めて重要である¹⁰⁾。水熱反応焼結では結晶子の成長は焼結開始の初期にほぼ達成されるので、この段階で結晶子の成長を抑制できれば焼結を促進し、高密度化を達成できるものと期待される。比較的低温(600°C)における水熱酸化とそれに引き続く昇温下(1000°C)での熱間等方圧加工成形とを組み合わせた工程では、昇温によって粒成長が引き起こされるために密化を大きく促進する結果に至らなかった。一方、Hf 水素化物、または他の添加物の分散は結晶子の成長の抑制、及び密化に効果的であると考えられる。

4. 総 括

圧力 100 MPa, 温度 900°~1300°C, 最高 6 時間の条件下で, 水熱反応焼結により単斜晶 HfO_2 の焼結体を作製した。焼結体の密度及び結晶子径の水熱処理温度-時間に対する依存性を調べた結果, 次の事柄が明らかになった。

HfO_2 の焼結体は 900°C 以上の温度で得られ, 焼結開始温度は ZrO_2 に比べ約 200°C 高い。焼結体のかさ密度と結晶子径は 900° から 1200°C の間で温度に対しほぼ直線的に増加し, 1200°C で相対密度 98% を得た。水熱反応焼結は次の特徴をもつ 3 段階を経て進行する。

- (1) 結晶子の成長が大きく, 密度の増加が小さい。
- (2) 密度の増加が大きく, 結晶子の成長が少ない。
- (3) 密度は漸増するが, 結晶子はほとんど成長しない。

結晶子の成長は高温高压水の存在と熱処理温度とに大きく依存し, 第 1 段階で結晶子の成長が大きいのは, その段階では反応がまだ未完結で高温高压水が粒成長促進に大きく作用するためであり, 一方, その後の段階でその成長が小さいのは反応が完結し, 高温高压水の作用が停止するためと考えられる。ち密化は, 第 1 段階では高温高压水の存在により粉体の圧縮が妨げられるため進行せず, 一方その消失とともに第 2 及び第 3 段階で熱間等方圧加圧の効果により, 主に気孔が排除されることによって進行すると考えられる。ち密化における粒成長の寄与が小さいという特異な現象は, 焼結が 1000°C 前後と比較的低温で進行するためと考えられる。中間生成物として生じる Hf 水素化物の分散は, 結晶子の成長を抑制し, ち密化に効果的であると考えられる。

謝 辞 本研究の費用の一部は科学研究費, 奨励研究 A

(No. 57750681) によった。実験に用いた Hf 試料は日本鋳業株式会社より提供を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Hirano and S. Sōmiya, *J. Cryst. Growth*, **35**, 273-78 (1976).
- 2) S. Hirano and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 534 (1976).
- 3) 宗宮重行, 吉村昌弘, 金井秀之, 材料科学, **19**, 124-30 (1982).
- 4) M. Yoshimura, S.-t. Song and S. Sōmiya, "Ferrites: Proceedings of International Conference", Gakkaiishi Kanko Center (1981) p. 429-32.
- 5) M. Yoshimura and S. Sōmiya, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 246 (1980).
- 6) M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Advances in Ceramics, Vol. III", The American Ceramic Society (1981) p. 455-63.
- 7) C.T. Lynch, "Refractory Materials: High Temperature Oxides, Pt. II, Vol. 5", Academic Press (1970) p. 193-216.
- 8) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C159-60 (1982).
- 9) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 148-50 (1983).
- 10) S. Hirano, K. Nakamura and S. Sōmiya, "Proceedings of the 4th Conference on High Pressure", Nippon Butsurikagaku Kai (1975) p. 418-23.
- 11) H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley Interscience (1974) p. 618-708.
- 12) R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala and N.M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 23-27 (1968).
- 13) J.A. Pask, "Abstracts for the International Symposium on Hydrothermal Reactions" (1982) p. 55.
- 14) 宗宮重行, 平野真一, 第 12 回窯業基礎討論会 (1974).
- 15) 服部豪夫, 後関文雄, 毛利純一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **90**, 82-86 (1982).
- 16) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons (1976) p. 448-515.

論文・Paper

Ni-Zn フェライト焼結体及び Ba フェライト 焼結体の破壊靱性

西川 友三・岡本 泰則・稲垣 茂樹・桑畑 研二・田崎 学

(京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科)

Ni-Zn フェライト及び Ba フェライト焼結体の室温から 1000°C までの破壊靱性 K_{Ic} を測定した。Controlled Surface Flaw 法によって得た室温 K_{Ic} は Ni-Zn フェライトで $1.50 \pm 0.12 \text{ MN/m}^{3/2}$, Ba フェライトで $2.97 \pm 0.16 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった。Indentation Fracture 法ではビッカース押し込み荷重や評価式の点で問題が認められ, 適用に充分の配慮の必要ことが指摘された。室温破面の様相は, 平坦な粒内割れ破面を示す Ni-Zn フェライトに対して Ba フェライトは粒界割れ