Si₃N₄ セラミックスの親油性に及ぼす成分添加 および HP 焼結の影響

加藤 浩二* 向井 弘治* 徳田 太郎 中村 省三 木戸 光夫

広島工業大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 7 (2004), pp. 475-481
© 2004 The Japan Institute of Metals

Influence of Component Exerted and Hot Press Sintered on Lipophilic Property of Silicon Nitride Ceramics

Koji Kato*, Kouji Mukai*, Tarou Tokuda, Syouzou Nakamura and Mitsuo Kido

Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Technology, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima 731-5193

Si₃N₄ ceramics with added Fe₃O₄ and Mo are often used for sliding parts because of the highly lipophilic properties and self-lubricity of these additives. However, flaws are generated by differences in thermal expansion between these additional components and the matrix during sintering. Therefore, materials and processes that improve these mechanical properties are needed.

In this study, such ceramics were hot-pressed to enhance their strength, lipophilic properties and abrasion resistance and compared with atmosphere-sintered Si₃N₄. Micro-lipophilic properties were also considered. The bending strength, relative density, hardness and fracture toughness were all improved by hot-pressing Si₃N₄ ceramics containing Fe₃O₄ and Mo. Bending strength was increased by about 430 MPa, and density was increased by over 4 percent. Macro and micro-lipophilic properties were enhanced by the presence of Fe₃O₄, MoO₃ and Si₂N₂O on the material's surface. Abrasion resistance was enhanced by a falling of grains and the presence of self-lubricating MoO₃ on the material's surface.

(Received January 6, 2004; Accepted May 14, 2004)

Keywords: silicon nitride ceramics, friction coefficient, wear volume, lipophilic property, tri-Iron tetra-oxide, molybdenum, hot-pressing, oil droplet, atomic force microscope

1. 緒 言

Fe₃O₄ および Mo を添加した Si₃N₄ セラミックスは、親油性および自己潤滑性に優れているため、摺動部品への適用が図られている¹⁾。しかし、分散相とマトリックス相との間の熱膨張係数差によって割れが生じ、強度の低下を招くことがある。これまで著者らは、Fe₃O₄, Mo を添加した Si₃N₄ セラミックスを常圧焼結により作製し、その機械的特性、密度、親油性および摩擦・耐摩耗特性などを調査した。その結果、Si₃N₄ セラミックスの親油性や摩擦・耐摩耗特性は、Fe₃O₄ または Mo を添加させることによりいずれも向上するが、曲げ強度、硬さおよび密度は逆に若干低下することを報告²⁾してきた。

ところで、ホットプレス焼結法 (Hot Press, 以下 HP または HP 焼結と略称する) は材料の緻密化、強度の向上に有効であるとされており^{3,4)}、本研究のように、Fe₃O₄ および Mo を添加させた Si₃N₄ においても、その効果は期待できるものと考えられる。

そこで本研究では、Si₃N₄ セラミックスの機械的特性のう

ち、とくに強度の向上を図りつつ、親油性および摩擦・耐摩耗特性にも優れた材料の開発・創製を目指し、Fe₃O₄ および Mo を添加した Si₃N₄ を HP で作製し、その特性を常圧焼結法により作製したものと比較・検討した。さらに、前報²⁾と同様、微小な油滴による濡れ性についても種々検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料および試験片

供試材は、Si₃N₄ 粉末 (宇部興産製、純度 99.99%, 平均粒径 0.4 μm) に焼結助剤として Al₂O₃ および Y₂O₃ をそれぞれ 2.83 mass% ずつ添加させたもの、さらにそれに Fe₃O₄ および Mo を添加させた数種の材料 (以下、前者を SN 材、後者を FM 材と略称する) を常圧焼結¹²⁾ および HP 焼結 (圧力 20 MPa, 温度 2073 K, 12.4 ks 間保持後炉冷) によって作製した。なお、Mo 量を一定とし、Fe₃O₄ 量を種々に変化させた材料 (FM 材) については、その添加量が少ない順に記号 a, 1b, 1c を付記 (例えば FMa), Fe₃O₄ 量を一定とし、Mo 量を種々に変化させた材料については、同じくその添加量が少ない順に記号 a, 2b, 2c を付記、HP 焼結させた材料については、とくに添字 HP を付記 (例えば SN_{HP}) して区別してある。得られた焼結体は、所定寸法に平面研削加工後バフ研磨によって鏡面仕上げしたが、FM_{HP} 材については、FM 材と

* 広島工業大学大学院生 (Graduate Student, Hiroshima Institute of Technology)

同様に熱処理を施し、固体潤滑相である MoO_3 を形成させた²⁾。このようにして得られた試験片は、アセトン中で 3.6 ks 間超音波脱脂洗浄後温風乾燥させ、デシケータ中で一定時間乾燥後、順次試験に供した。一方、供試材の諸特性は、前報²⁾と同様な方法で測定・評価した。なお親油性評価の場合、本研究では、油滴のサイズが nm オーダーを“ミクロ”，mm オーダーを“マクロ”と略称する。

2.2 成分の分析法

材料表面の定性分析を電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer, 日本電子株式会社 JXA-8900R (以下 EPMA と略称))、X 線光電子分光分析装置 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 島津製作所株式会社 AXIS ULTRA (以下 XPS と略称)) および X 線回折装置 (X-ray Diffraction, ブルカー・エイエックスエス株式会社 M21X (以下 XRD と略称)) を用いて行った。EPMA および XPS の分析条件は前報²⁾と同様であるが、XRD は励起 X 線源を $\text{Cu-K}\alpha$ 、管電圧を 15 kV、管電流を 10 mA とした。

3. 実験結果

3.1 HP (ホットプレス) 焼結による諸特性の変化

Table 1 に SN_{HP} 材、 FM_{HP} 材 (Fe_3O_4 : 3.60 mass%, Mo : 0.90 mass%) の諸特性を示す。比較材として用いた SN 材、FMa 材の特性も併記してある。なお、それぞれ曲げ強度 σ_b は 10 回、硬さ H_v は 30 回、破壊じん性値 K_C は 30 回、密度 ρ は 3 回、マクロな油滴接触角 θ_{mac} は 50 回、摩擦係数 μ は 5 回以上測定した値の平均値である。これより、 SN_{HP} 材の曲げ強度、密度、硬さおよび破壊じん性値は、いずれも SN 材より向上していることがわかる。とくに、曲げ強度 σ_b は約 2 倍、相対密度 ρ は約 4% 以上向上している。一方、 SN_{HP} 材のマクロな親油性および摺動特性も、SN 材のそれらより向上 (すなわち、油滴接触角、摩擦係数が低下) している。さらに、 FM_{HP} 材も同様に SN 材より向上している。すなわち、 Si_3N_4 の諸特性は、成分の添加・無添加に関わらず HP 焼結することにより向上し、 SN_{HP} 材は機械的特性 (とくに強度) に優れ、 FM_{HP} 材は親油性および摺動特性に優れていることがわかる。

以上より、 Si_3N_4 の機械的特性、密度、親油性および摩擦・耐摩耗特性は HP 焼結によりかなり向上することが判明した。

Table 1 Properties of material SN, FMa, SN_{HP} and FM_{HP} .

	Bending strength σ_b (MPa)	Relative density ρ (%)	Vickers hardness H_v ($\text{P}=9.8[\text{N}]$)	Fracture toughness K_C ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Contact angle θ (°)	Friction coefficient μ
SN_{HP}	1130.39	98.55	1610.65	5.88	5.56	0.37
FM_{HP}	982.01	95.71	1461.51	7.12	4.50	0.27
SN	675.21	94.84	1540.67	5.23	17.91	0.53
FMa	574.94	91.76	1438.70	6.17	13.63	0.43

Fig. 1 Change of micro-contact angles of oil droplet in Material SN, FM, SN_{HP} and FM_{HP} .

3.2 ミクロな親油性

ミクロな領域での濡れ接触角は、液滴サイズによって変化する⁵⁾。すなわち、FM 材のミクロな油滴接触角は、マクロなそれとは異なり、SN 材に比べてあまり差がないことの原因の一つに、ミクロな油滴の大きさにばらつきがあることが考えられる (油滴の半径は約 50~300 nm)²⁾。そこで、こうした影響をできる限り減少させるため、油滴半径 r が $80\text{ nm} < r < 100\text{ nm}$ のものを選んでミクロな親油性を評価してみた。

Fig. 1 は、SN 材 (記号○印) FM 材 (記号●印)、 SN_{HP} 材 (記号◇印) および FM_{HP} 材 (記号◆印) のミクロな油滴接触角 θ_{mic} を AFM で観察・測定したものである (ただし、同図中のハッチング部分はおおよその傾向線である)。これより、FM 材のミクロな親油性は Fe_3O_4 の増加に伴い、SN 材より向上 (すなわち、ミクロな油滴接触角が低下) している。一方、HP 焼結した SN_{HP} 材のミクロな親油性は、同じく SN 材より向上している。また、 FM_{HP} 材のミクロな親油性は、FM 材よりかなり向上しておりきわめて優れていることがわかる。このようなミクロな親油性の向上は、油滴半径 r が $80\text{ nm} < r < 100\text{ nm}$ の範囲でとくに顕著であった。

以上より、ミクロな親油性は成分添加や HP 焼結によってかなり向上することがわかった。なお、結果は省略しているが、ミクロな油滴接触角は、僅かではあるがマクロなそれに比べて低くなる傾向にあった。

4. 考察

4.1 HP 焼結による微組織の変化

Si_3N_4 の機械的特性 (とくに強度)、親油性および摩擦・耐摩耗特性が HP 焼結により向上した原因を調べるため、各材料の組織観察を行った。FM および FM_{HP} 材の代表的な

SEM 写真を Fig. 2 に示す. これより, HP 焼結した FM_{HP} 材は FM 材に比べて大きな気孔(同図(a)中矢印)が少ない組織になっていることがわかる. そこで, HP 焼結による気孔率, 気孔直径 d の変化を調べた. その結果を Table 2 に示す. ただし, 直径 d は, SEM 像から気孔の縦と横の長さを測定し平均したものである. これより, HP 焼結した材料 (SN_{HP} および FM_{HP}) は常圧焼結した材料 (SN および FMa) に比べて気孔率が減少し, 直径も小さくなっていることがわかる. ところで, Si₃N₄ の強度は, 応力集中源となる気孔が大きく, しかも Fe₃O₄ や Mo 成分の添加量が多い程低下する²⁾. 従って, 3.1 で記述した HP 材の曲げ強度の向上は, こうした破壊起点となる気孔の微小化(密度の向上)が原因の一つと考えられる. また, FM_{HP} 材は, FM 材に比べ粗大化した柱状粒子(同図(b)中矢印)がとくに目立つ組織になっている. そこで, HP による粒径 D およびアスペクト比の変化について調べてみた. それを Fig. 3(a), (b) に示す. 同図

(a)の D は SEM 観察によって得られた粒子を長方形と近似させ, その短辺の平均長さを示し, 同じく (b) のアスペクト比は (長辺の長さ)/(短辺の長さ) である. これより, HP 焼結によって D およびアスペクト比はかなり大きくなっていることがわかる. 従って, 3.1 で記述した HP 材の破壊じん性値の向上は, 粒径とアスペクト比が大きくなったことが主因であると考えられる^{3,4,7)}. ところで, 硬さが向上⁶⁾した原因の一つは, HP 焼結による気孔率の低下が考えられる.

摺動特性は HP 焼結することによって向上(すなわち, 摩擦係数が低下)することを 3.1 では述べた. そこで, HP による微組織の変化が耐摩耗性に及ぼす影響についても調査し, 検討してみた. Fig. 4 は, SN 材(記号○印)FM 材(記号●印), SN_{HP} 材(記号◇印)および FM_{HP} 材(記号◆印)の摩擦耗量 V を測定したものである. これより, FM 材の耐摩耗性は Mo の増加に伴い, SN 材より向上(摩擦耗量が低下)している. これは成分添加 (MoO₃) により摩擦係数が低下した²⁾ことが原因の一つと考えられるが, 一方, HP 焼結した SN_{HP} 材の耐摩耗性は, 同じく SN 材より向上している. また, FM_{HP} 材の耐摩耗性は, FMa 材のみならず, FM2b, FM2c および SN_{HP} 材より向上していることがわかる. すなわち, 耐摩耗性を向上させるためには成分添加および HP 焼結により摩擦係数を低下させることが最も有効であると考えられる. ところで, 硬さの異なるセラミックスが互いに接触した場合, 硬い方の凸部が, 軟らかい相手を摩耗させる際に, 粒子の脱落を生じることがある^{9,10)}. そこで本研究にお

Fig. 2 Surface morphology of Material FM and FM_{HP} observed by SEM (Arrows are blow hole and elongation grain).

Table 2 Porosity and diameter of blow hole of material SN, FMa, SN_{HP} and FM_{HP}.

Material	SN	FMa	SN _{HP}	FM _{HP}
Porosity, %	1.20	1.43	0.02	0.17
Diameter of blow hole, $d/\mu\text{m}$	0.28	0.34	0.06	0.10

Fig. 3 Grain size and aspect ratio of Material SN, FMa, SN_{HP} and FM_{HP}.

いても、摩耗痕の SEM 観察を各材料について行ってみた。FMa 材および FM_{HP} 材の代表的な結果を Fig. 5 に示す。これより、摩耗痕と見られる大きな穴(直径約 2.70 μm(同図中矢印))の数は FM_{HP} 材の方が FMa 材より少ないことがわかる。このような穴は、Fig. 2 や Table 2 で示した FM 材の気孔よりも大きく、しかも摩耗痕の随所に存在しており、摺動接触により粒子が脱落した痕である可能性が高いと思われる。ところで、一般にセラミックスのようなぜい性材料では硬さや破壊じん性値が高いほど摩耗しにくいことが知られており、それらの各関係は次式⁹⁾で表わされる。

$$W = \alpha \frac{E^{7/8}}{K_c^{1/2} H_v^{3/2}} P^{9/8} x$$

ここで、 W は摩耗量、 α は定数、 E はヤング率、 K_c は破壊じん性値、 H_v はビッカース硬さ、 P は押し込み荷重、 x は摺動距離である。従って、3.1 で記述した FM_{HP} 材の摩擦・耐摩耗特性の向上は、硬さや破壊じん性値の向上によって粒子の脱落が起こりにくくなったことや、成分添加(MoO₃ の生成)の影響によって摩擦係数が低下したこと、などが原因の一つと考えられる。

4.2 Si₃N₄ に Fe₃O₄ および Mo を添加した各材料の成分分析

前報²⁾で述べたようにマクロな親油性は、添加成分のみならず、油滴の気孔部への停留によっても変化するが、ミクロな親油性も、これと同じ気孔部への油滴の停留から説明が可能かどうかを AFM で調査し検討してみた。すなわち、まず、SN 材の表面をコンタクトモードで走査した後、直ちに AC ノンコンタクトモードで同じ場所を走査することにより、表面形状(突起物や気孔)を確認した(Fig. 6(a))。そして、カンチレバーの先端に油を付着させ、AC ノンコンタクトモードで 3 μm × 3 μm の範囲内を数回素早く走査(走査速度 400 nm/s)させ、SN 材表面上にミクロな油滴を散布させた(Fig. 6(b))。これより、ミクロな油滴もマクロな油滴と同様、気

孔部に停留していることがわかる(同図中⇩印)。これは、試料表面の低い場所はエネルギーも低く、ミクロな液滴が気孔部に優先的に停留しやすい⁸⁾ことに起因しているものと考えられる。一方で、ミクロな油滴は、気孔部周辺にも付着している。(同図中▼印)。このように、ミクロな油滴は、気孔部のみに停留するのではなく表面のあらゆる箇所に付着しており、ミクロな親油性は、気孔部などの表面の幾何学的形状のみならず、表面成分によっても変化する、という点からの検討も必要である。そこで、表面近傍の成分をまず XRD で調べた。その結果を Fig. 7 に示す。これより、FM_{HP} 材には第二相として Si₂N₂O 相(同図中矢印)の存在が確認された。また結果は省略しているが、この Si₂N₂O は FMa 材よりも Fe₃O₄ の含有量が多い FM1b や FM1c 材(前記 3.2 の Fig. 1 参照)にも認められた。次に、FM_{HP}、FM1b および FM1c 各材の表面および断面を EPMA で面分析(50 μm × 50 μm)したところ、FMa 材と同様、Fe および Mo の小さな塊(大きさは数 μm)が平面上に均一に、しかも点状に分布していた。また、塊が点在する箇所以外にも O(酸素)濃度の高い部分が確認された。ところで、Si₃N₄ に添加した Fe₃O₄ は、焼結過程においてマトリックス中に酸素を供給し Si₂N₂O を生成させる¹¹⁾。従って、Fe₃O₄ が多ければ酸素供給量も多くなり Si₂N₂O の生成量も増えるものと思われる。Fig. 8 は表面の成分量と O 量との関係を FM 材について調べたものであ

Fig. 4 Change of Specific Wear Volume in Material SN, FM, SN_{HP} and FM_{HP}.

Fig. 5 Wear scar of Material FM and FM_{HP} observed by SEM.

Fig. 6 Stay of oil droplets in blow hole ((a) before oil droplet dissemination (b) after oil droplet dissemination).

る．なお同図には，FM_{HP} 材(表面)の O 量についても併記してある．これより，O 量は，Fe₃O₄ の添加に伴い増加していることがわかる．一方，FM_{HP} 材の O 量は成分量が同じである FMa 材に比べて多く，HP 焼結は表面の O 量にも影

響しているものと考えられる．また，材料最表面に存在する有機汚染物や酸化物の膜も親油性に影響する²⁾ので，FM_{HP} 材の最表面における元素の同定およびその化学結合状態を XPS で調べたところ，Fe および Mo はそれぞれ Fe₃O₄ およ

Fig. 7 XRD patterns of Material SN, FMa, SN_{HP} and FM_{HP}.

Fig. 8 Relation between additional Fe_3O_4 amount and O concentration in Material FM and FM_{HP} by EPMA.

び MoO_3 として存在していることがわかった．ところで， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は Si_3N_4 より潤滑油に対する吸着性が高い，つまり親油性が良いとされている¹¹⁾．従って，マクロおよびミクロな親油性が向上した原因の一つには，こうした $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在が考えられる．

4.3 親油性および摩擦・耐摩耗特性に及ぼす $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の影響

4.2 では，FM_{HP}，FM1b および FM1c 各材には $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が存在し，それがマクロやミクロの親油性の向上に寄与していることを述べてきた．ところで，ミクロな油滴半径は約 80～100 nm であり，また，FM_{HP}，FM1b および FM1c 各材の表面上での Fe_3O_4 および MoO_3 は，約 5 μm 以上の間隔をおいて存在していることが¹²⁾確認されている．従って，AFM で観察できる範囲内 (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) でのミクロな油滴は， Si_3N_4 ， Fe_3O_4 ， MoO_3 および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 各成分が存在する表面の油滴そのものを測定・評価していることになる．そこで，こ

れら各成分とミクロな親油性との関係についてまとめてみると，以下になる．すなわち，FMa 材のミクロな親油性は，SN 材とあまり差は認められない (Fig. 1)．これは，ミクロな油滴が Fe_3O_4 および MoO_3 に影響されないことを示唆している．しかし，FM_{HP} 材のミクロな親油性は，成分添加量が同じである FMa 材のそれより向上 (すなわち，油滴接触角が低下) している．このことは，FM_{HP} 材のミクロな親油性が，4.2 で記述したように $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の影響によって向上したためと考えられる．また，FM1b および FM1c 材のミクロな親油性の向上も FM_{HP} 材と同様， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在が影響しているものと思われる．

以上より，マクロな油滴の親油性はオーダー的に Fe_3O_4 ， MoO_3 および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在に影響を受けるが，ミクロな油滴のそれは AFM の観察可能な範囲が 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 以内ということから， Fe_3O_4 や MoO_3 よりむしろ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の影響を受けている可能性が高いと考えられる．なお，SN_{HP} 材の油滴接触角はマクロおよびミクロとも SN 材より低下しているが，その理由については現在のところ不明である．従って，3.2 で述べたようにミクロな油滴の大きさのばらつきを少なくすれば，ミクロな親油性はマクロなそれと同様に評価できると考えられる．

ところで， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は Si_3N_4 に比べて破壊じん性値が低い¹²⁾ため，摩耗量を上昇させる原因になっていると考えられるが，FM_{HP} 材中に存在する $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ がどの程度摩耗量に影響を及ぼすのか，については現在のところ不明である．

以上より， Si_3N_4 セラミックスの機械的特性 (とくに強度) を向上させ，さらに，親油性および摩擦・耐摩耗特性も向上させるには， Fe_3O_4 および Mo を適量添加させ，それに HP 焼結させることが有効であることがわかった．しかし，添加成分の配合量によっては強度低下を生じることもある．このことを改善させるには，粒界の強化や粒子の微小化を図る材料の設計やプロセス技術の制御・工夫が必要である．これに加え，HP 焼結によって $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が生成する原因やメカニズムについても，今後の主要な検討課題である．

5. 結 言

Si_3N_4 セラミックスの機械的特性のうち，とくに強度の向上を図りつつ，親油性および摩擦・耐摩耗特性の向上を目指し， Fe_3O_4 および Mo を添加した Si_3N_4 を HP 焼結により作製し，それを常圧焼結により作製したものと比較・検討した．その結果，以下のことがわかった．

(1) Fe_3O_4 および Mo を添加した Si_3N_4 を HP 焼結することで，曲げ強度，相対密度，硬さおよび破壊じん性値，はいずれも向上した．とくに曲げ強度は約 2 倍，相対密度は約 4% 以上向上した．

(2) Fe_3O_4 および Mo を添加させ，HP 焼結した FM_{HP} 材のマクロおよびミクロな親油性は HP 焼結しないもののそれより向上した．その原因は，成分添加による Fe_3O_4 や MoO_3 の生成および HP 焼結により生成した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在による影響が考えられる．

(3) Fe_3O_4 および Mo を添加させ，HP 焼結した FM_{HP} 材

の摩擦・耐摩耗特性は HP 焼結しないもののそれより向上した。その原因は、硬さや破壊じん性値が上昇し摩耗量が低下したことによるものと考えられる。

文 献

- 1) H. Kita, T. Iizuka, T. Hirai, T. Murao and Y. Unno: *Ceramics* **36**(2001) 438-440.
- 2) T. Tokuda, K. Kato, R. Wang and M. Kido: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 348-353.
- 3) T. Kinoshita: *J. Japan Inst. Metals* **59**(1995) 862-868.
- 4) M. Chu, S. Sato, Y. Kobayashi and K. Ando: *Jour. Jpn. Soc. Mech. Eng.* **61**(1995) 933-939.
- 5) R. Wang, M. Kido, T. Tokuda, K. Kato and S. Nakanisi: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 404-409.
- 6) M. Iwasa and M. Kinoshita: *Osaka. Industry. Technical. experiment station, Japan* **39**(1988) 135-140.
- 7) T. Kinoshita: *J. Japan Inst. Metals* **44**(1995) 1053-1059.
- 8) R. Wang, M. Takeda, K. Mukai and M. Kido: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001) 1057-1065.
- 9) M. Iwasa and M. Kinoshita: *Ceramics. Ceram.* **24**(1989) 144-156.
- 10) T. Iizuka, T. Murao, H. Yamamoto and H. Kita: *J. Ceram. Soc. Japan* **109**(2001) 699-703.
- 11) H. Kita, T. Iizuka, K. Osumi and T. Hirai: *J. Ceram. Soc. Japan* **111**(2003) 59-66.
- 12) K. Kato, T. Tokuda, T. Dote and M. Kido: *Proceeding the 9th of Young Ceramist Meeting in Chugoku and Shikoku* (2002) pp. 85-87.