ステンレス鋼射出成形体の焼結時における不均一収縮

水野 幸隆[†] 川崎 亮 渡辺 龍三

東北大学工学部材料加工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 1 (1996), pp. 106-112

Nonuniform Sintering Shrinkage of Stainless Steel Powder Compacts Prepared by Metal Injection Molding

Yukitaka Mizuno[†], Akira Kawasaki and Ryuzo Watanabe

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan

The authors have developed an “*in-situ* monitoring system of sintering shrinkage” using digital image processing, and have applied it to the measurements of the nonuniform and anisotropic sintering shrinkage of powder compacts prepared by metal injection molding (MIM) on a non-contact and real time basis. In the present study, the regional distribution of nonuniform shrinkages in two kinds of stainless steel (SUS304) powder compacts prepared by MIM were determined. The nonuniform shrinkages caused by the density inhomogeneities due to local temperature differences within the sample, by gravity effect of the sample, and by frictional restraint against free dilatation were confirmed. The nonuniform shrinkage caused by the density inhomogeneities due to local temperature differences has been found to take place in the early stage of sintering, where the thermal conductivity of compact is small because of large porosity and the shrinkage rate increases sharply with time, but it attenuates reversely in the final stage. The rate of the nonuniform deformation by constant load, i.e. by the gravitational loading, is proportional to the shrinkage rate during sintering. These effects will concurrently operate in the nonuniform sintering of complex-shaped MIM compacts.

(Received June 7, 1995)

Keywords: metal injection molding, sintering shrinkage, nonuniform deformation, gravitational effect, SUS304, *in-situ* measurement, image analysis, digital image correlation method

I. 緒 言

著者らは焼結時における2次元、3次元の形状変化を、画像解析の手法を用いて非接触で実時間的に計測できる「焼結収縮の*in-situ*計測システム」を開発し⁽¹⁾⁻⁽³⁾、金属粉末射出成形(MIM: Metal Injection Molding)プロセス⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾で問題となる焼結時の不均一収縮について原因の解析を進めている⁽³⁾。前報⁽³⁾では、デジタル像相互相関法⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾のアルゴリズムを改良して、測定精度を向上させたMR-DIC法(Multi-Reference Digital Image Correlation Method)により、射出成形した2種類のSUS304異形成形体について焼結収縮の測定を行い、成形体内の初期密度分布や焼結中の温度分布が主因と考えられる不均一収縮例について報告した。今回、さらに2種類の形状のSUS304ステンレス鋼射出成形体の焼結時における不均一収縮の解析を行った。試料形状は、1つが断面形状が厚肉部のあるコの字型で、もう1つが平板状の試料である。厚肉部の

あるコの字型試料は前報⁽³⁾のコの字型試料と比較をする目的で供試し、平板状試料は2種類の両端支持の状態では焼結して、重力および支持状態が不均一変形挙動に及ぼす影響について調査した。

II. 実験方法

試料形状は断面をコの字型とした光コネクタ部品と引張試験片の平行部から採取した平板の2種類(以下それぞれ試料C、試料Dと呼ぶ)で、**Fig. 1**にそれらの概略を示す。原料粉末は平均粒径約10 μm のSUS304L水アトマイズステンレス鋼粉末で、射出成形して脱バインダーした後に試料Cは1223 K、試料Dは1273 Kで各1 h 仮焼結して実験に供した。アルキメデス法により測定した焼結前の相対密度は、試料Cが50.6%、試料Dが50.4%である。試料Cは断面形状が厚肉部のあるコの字型で、23 mm $\times$ 23 mmの大きさのフランジ上の11 mm $\times$ 15 mmの部分に4方向の壁が立っていたものを、向い合う2壁を切り取ったものである。この内壁は、前報⁽³⁾における試料と同様のコの字型で、厚肉部の存在などの形状の違い

[†] 東北大学研究生(Research Student, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan)

Fig. 1 Geometry and size of stainless steel (SUS304) MIM compacts of (a) type C and (b) type D provided for the measurement by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage.

が不均一変形に及ぼす影響を知る目的で用いた。試料 D は 26 mm × 10 mm × 2 mm の平板状の試料で、厚さ 4 mm、長さ 99.5 mm の引張試験片の平行部から採取したものである。この平板状試料を両端支持の状態焼結し、重力が不均一変形挙動に及ぼす影響について調査した。

不均一収縮の測定に用いたシステムの装置構成と MR-DIC 法は前報⁽³⁾と同様である。焼結は、両試料とも真空雰囲気(約 6.7×10^{-3} Pa)中で行い、試料 C(厚肉部が存在するコの字型断面の光コネクタ部品)は室温から 1173 K まで 0.167 K/s(10 K/min)、1173 K から 1543 K まで 0.083 K/s(5 K/min)で連続的に昇温し、その後 1543 K で 600 s 保持した。また、試料 D(引張試験片の平行部から採取した平板)は室温から 1173 K まで 0.167 K/s(10 K/min)、1173 K から 1573 K まで 0.083 K/s(5 K/min)で連続的に昇温し、その後 1573 K で 600 s 保持した。試料 D の両端支持は 2 種類の方法(以下試料 D1、試料 D2 と呼ぶ)で行った。試料 D1 は一端を 3 mm 角の角柱、他端を試料の収縮に応じて転がりを許す直径 3 mm の円柱のアルミナ上に載せて、試料 D2 は試料の両端とも角柱のアルミナ上

に載せて焼結を行い、試料の支持状態が焼結中の不均一変形に及ぼす影響について調査した。

Fig. 2 に焼結前の室温におけるモニタ像と、測定点の位置およびその回りの微小領域を示す。測定点は、試料 C では左右の壁の端面に各 9 点、計 18 点、試料 D1、試料 D2 では板の側面の中心線に沿って、それぞれ 10 点と 11 点設定した。各測定点の番号を Fig. 2 に示す。Fig. 2(b), (c) の点 X1 と X2 は、焼結終了時に支点付近となる点で、点 P1 と P9 は焼結開始前の支点付近の点である。試料 D1 の場合、点 P1 と X1 は同一点である。焼結開始前の点 X1 と X2 の距離は試料 D1 では 18.9 mm、試料 D2 では 20.2 mm である。また、点 P1 と P9 の距離は試料 D1 では 17.8 mm、試料 D2 では 18.5 mm である。これらの点の焼結中の移動を MR-DIC 法により追跡した。

画像の解像度(1 画素あたりの長さ)は、試料 C の場合が 42.0 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、試料 D1, D2 の場合が 45.1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ である。画像データは離散値であるため、算出できる最小の変位量、すなわち分解能は生の画像データのままであれば離散値の間隔である 1 画素よりも小さくはない。そこで、近傍 4 画素の輝度値による線形補間を行い、分解能を 0.1 画素に向上させている。また、画像のサンプリングは、常に比較画像と前回画像との相関が取れる範囲内とした⁽³⁾。具体的には室温～1223 K では 50 K 間隔、1223～1273 K では 10 K 間隔、1273 K 以上では 5 K 間隔、最高温度に保持中は 60 s 間隔で画像のサンプリングを行った。

Fig. 2 Images of stainless steel (SUS304) MIM compacts of (a) type C (U type sample), (b) type D1 (plate type sample on the cylinder support), and (c) type D2 (plate type sample on the rectangular bars) at room temperature as viewed by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage. White boxes in the images indicate the subimages surrounding the measurement points, and schematic diagrams indicate configuration and the number of measurement points for the three kinds of samples.

III. 実験結果と考察

1. 試料内温度の不均一の影響

Fig. 3 に試料 C の昇温焼結中のモニタ像を示す。詳細は後述するが、焼結は 1223 K と 1323 K の間で開始しており、1323 K 以上の温度で大きく収縮している様子がわかる。Fig. 4, Fig. 5 はこの形状の変化を MR-DIC 法によって得られた測定点のデータにより定量化したものである。Fig. 4 の座標は各温度において、Fig. 2 に示す点 R1 と L1 の中間点を原点としてプロットしたもので、点 R1 と L1 を通る直線を x 軸としている。横軸は各測定点の x 座標をその点の室温における x 座標の絶対値 $|x_0|$ で規格化したもの、縦軸は各測定点の y 座標を室温における試料の高さ h_0 (点 L1 と L9, R1 と R9 の y 座標の差) で規格化したものである。

試料の幅は 1273 K まで熱膨張により増加した後、焼結収縮の進行に伴って減少している。特に 1323~1373 K で幅の減

Fig. 3 Images of stainless steel (SUS304) MIM compact of U type sample during sintering as viewed by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage.

Fig. 4 Dimensional changes of stainless steel (SUS304) MIM compact of U type sample during sintering determined by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage. h_0 , x_0 : the value at room temperature (293 K).

Fig. 5 A comparison between the linear shrinkage $(x/x_0)_{L1}$ and the deflection tendency $(x/x_0)_{L9} - (x/x_0)_{L1}$ of stainless steel (SUS304) MIM compact of U type sample during sintering. x_0 : the value at room temperature (293 K).

少が著しく、焼結収縮速度が大きいことがわかる。また、点 R1~R3, L1~L3 の外側には厚肉部が存在するが、R3 と L3 より上に位置する測定点に注目すると、焼結の初期段階に左右の壁が徐々に外側に反り、1323~1373 K で両側の壁の開きが

最大となって、それ以降は壁の開く動きが停止し、次に徐々に壁の反りが戻っている様子がわかる。

Fig. 5 は点 L1 の x 座標 $(x/x_0)_{L1}$ と点 L1 と L9 の x 座標の差 $(x/x_0)_{L9} - (x/x_0)_{L1}$ の変化を温度に対してプロットしたものである。点 L1 の x 座標 $(x/x_0)_{L1}$ は試料 C の線収縮を示しており、点 L1 と L9 の x 座標の差 $(x/x_0)_{L9} - (x/x_0)_{L1}$ は左側の壁の反りを示している。 $(x/x_0)_{L1}$ の曲線の傾きは焼結収縮量の温度に対する変化率であるが、本実験では焼結が進行している区間を等速で昇温しているので、焼結収縮速度に 1 対 1 に対応している。1290 K 付近から焼結収縮が始まり、焼結収縮速度の増加に伴って壁の反りが大きくなっていく様子がわかる。壁の反りが最大となるのは 1340 K 付近で、その後は収縮量の増加とともに壁の反りは小さくなってゆく。

壁が外に反る原因は、昇温過程で壁の内側と外側に温度差が生じ焼結の進行に差が生じて密度差が発生しているためと考えられ、一度開いた壁が閉じる原因は、途中からその密度差が焼結の進行に伴って減少するためと考えられる⁽³⁾⁽¹³⁾。試料加熱のためのヒータは円筒状⁽¹⁾で、試料はおもに水平方向の外側から放射熱で加熱されている。したがって、壁の外側の温度は内側と比較して高くなる。焼結初期は試料の熱伝導率が非常に小さい⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾ことと、温度の上昇に伴って焼結収縮速度が急激に増加するために内側と外側の収縮速度の差が大きく、壁は温度が高く収縮量の大きい外側に反っていく。焼結がある程度進み密度が上昇すると試料の熱伝導率が上昇し⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、試料内部の温度差が小さくなることと、温度の上昇に伴って焼結収縮速度が減少するために、内側の焼結収縮量が外側の収縮量に近づき、壁は閉じると考えられる。

前報⁽³⁾で計測したコの字型の試料 B(厚肉部なし)についても同様の壁の開きが観察されたが、それと比較して本研究で測定した試料 C は開き方が小さい。これは壁に厚肉部が付いたことにより、その部分の壁の反りが阻止されたこと、および試料 B では壁の開きにフランジ部分の反りも寄与していたと考えられるのに対して、試料 C は厚肉部の形状と重量、試料台との摩擦がフランジ部分の反りを阻止したため、壁の開きが小さくなったと考えられる。

2. 試料内温度の不均一と重力の影響

Fig. 6 に試料 D1 の昇温焼結中のモニタ像を示す。焼結の進行に伴い、1373 K 付近で試料の形状が一度凸状になった後、凹状に変形している。

Fig. 7 から Fig. 9 はこの形状の変化を、MR-DIC 法によって得られた測定点のデータにより定量化したものである。各測定点の座標は、各温度において Fig. 2 に示す測定点 X1 を原点とし、点 X1 と X2 を結んだ線を x 軸としている。

Fig. 7 は、試料 D1 の焼結中の試料形状の変化を示したもので、横軸は各測定点の番号、縦軸は各測定点の y 座標を室温における試料 D1 の長さ l_0 (測定点 P1 と P9 の距離) で規格化したものである。焼結初期に試料 D1 がいったん凸状に反り、

1 Thermocouple, 2 Specimen, 3 Cylinder support

Fig. 6 Images of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the cylinder support during sintering as viewed by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage.

その後温度上昇とともに凹状になっている。Fig. 8 の説明で述べるが、凸状の反りが最大になるのは 1368 K で、1373 K では既に試料中央部の点 P5, P6 が陥没している様子がわかる。

Fig. 8 は各温度における試料 D1 の長さ l および点 P4~P6 の y 座標の平均値 $\bar{y}_{4-6}$ を示したものである。試料の長さ l は点 P1~P9 の各測定点間隔の総和であり、これにより試料 D1 の長手方向の線収縮挙動を知ることができる。また、点 P4~P6 の y 座標の平均値 $\bar{y}_{4-6}$ は試料 D1 の反りを表しており、不均一変形を表す量と考えることができる。1290 K 付近から焼結が始まり、焼結初期の収縮量と収縮速度の増加に伴って上方への変位が増し、試料 D1 は凸状に反る。凸状の反りが最大となるのは 1368 K で、その後急激な収縮が起きる時期と一致して、今度は急激に凹状に変形する。試料長さ l の収縮量は 1373 K から 1423 K までの区間で大きく増加しており、それに比例するように点 P4~P6 の下方への変位も大きくなっている。

焼結初期に試料 D1 が凸状になるのは、試料 C と同様に試料内に温度差が生じているために、焼結の進行に差が生じて密度差が発生しているためと考えられる。前述したように、試料

Fig. 7 Deflection variations of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the cylinder support determined by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage. l_0 : the summation of each interval of 9 measurement points from P1 to P9 at room temperature (293 K).

Fig. 8 A comparison between the length change along the neutral axis (l/l_0) and the average deflection tendency ($\bar{y}_{4-6}/l_0$) of mid-three positions of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the cylinder support during sintering. l : the summation of the each interval of 9 measurement points from P1 to P9. l_0 : the value at room temperature (293 K).

加熱のためのヒータは円筒状で、試料はおもに水平方向から加熱されている。したがって、試料D1の上下面はヒータからの直接の受熱は比較的少なく、一方、下面は試料台からの放射熱により昇温されていると考えられる。加えて、焼結初期は試料

Fig. 9 A comparison between the length change rate along the neutral axis ($d(l/l_0)/dt$) and the average deflection rate of mid-three points ($d(\bar{y}_{4-6}/l_0)/dt$) of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the cylinder support during sintering.

の熱伝導率が非常に小さい^{(14)~(16)}ことと、温度の上昇に伴って焼結収縮速度が急激に増加するために上面と下面の収縮量の差が大きく、下面は温度が高く収縮量が大きいため試料D1は下面側に凸状に反ったと思われる。さらに焼結が進むと凹状になるのは、自重による下方への力により変形するため⁽¹⁷⁾と考えられる。自重による変形は、試料内部の温度の不均一によって起こる変形と異なり、不均一変形が時間の経過とともに回復したり、逆方向に変形する傾向はみられない。

Fig. 9は試料長さ l と点P4~P6の y 座標の平均値 $\bar{y}_{4-6}$ の60sごとの差分を取ることで、収縮速度 $d(l/l_0)/dt$ および点P4~P6の y 方向の移動速度の平均値 $d(\bar{y}_{4-6}/l_0)/dt$ を求めて、温度に対してプロットしたものである。1290 K付近より $d(l/l_0)/dt$ の値が負となり焼結による収縮が熱膨張を上回る。収縮速度は1340 Kまで僅かであり、それ以降1368 Kまで急激に増加している。1290~1368 Kの収縮速度が増加している段階では、点P4~P6は上方に移動して試料D1は凸状に反っており、試料の上面と下面の収縮量の差が拡大していると考えられる。そして、焼結収縮速度が最大値に近くなる1373 Kで、点P4~P6の変位は急激に下方に転じ、その後収縮速度と点P4~P6の下方への移動速度は良く似た挙動を示している。

前述した試料Cの不均一収縮の測定結果でも、焼結収縮速度が最大値に近づくと、壁の反る挙動が停止し、その後元の形状に戻ろうとする挙動が観察された。温度差によりそれまで上面より下面の収縮速度が大きく凸状の反りを生じていたのが、密度が上がり温度差が減少するとともに、収縮速度がピークに達し、上下面の収縮速度がほぼ等しくなった時点で重力の影響が大きく現れ、焼結の進行に伴って試料D1は急激に凹状に反ったと考えられる。

3. 試料内温度の不均一と重力および試料台との摩擦の影響

Fig. 10 に試料 D2 の昇温焼結中のモニタ像を示す。焼結が進行するにつれて試料の形状が凹状になっている。また、1423 K 以降試料の凹状の反りに合わせて角柱の試料台が傾いており、焼結収縮に伴い試料と試料台の間に摩擦力⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾が働いていることがわかる。

Fig. 11 から Fig. 13 は、試料 D2 の形状の変化を MR-DIC 法によって得られた測定点のデータから、試料 D1 の場合と同様にして定量化したものである。Fig. 11 は、試料 D2 の焼結中の試料形状の変化を示したもので、横軸は各測定点の番号、縦軸は各測定点の y 座標を室温における試料 D2 の長さ l_0 (測定点 P1 と P9 の距離) で規格化したものである。Fig. 12 は各温度における試料 D2 の長さ l および点 P4~P6 の y 座標の平均値 $\bar{y}_{4-6}$ を示している。Fig. 12 より 1290 K 付近から焼結が始まり、温度の上昇に伴って焼結収縮量は増加し、また試料 D2 が撓んでゆく様子がわかる。特に、1348 K から 1443 K までの収縮量の増加は大きく、それに比例するように点 P4~P6

1 Thermocouple, 2 Specimen, 3 Rectangular bar

Fig. 10 Images of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the rectangular bars as viewed by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage. The friction at the contact surface between the sample and the supports restrains the free dilatation.

Fig. 11 Deflection variations of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the rectangular bars during sintering determined by the present *in-situ* monitoring system of sintering shrinkage. l_0 : the summation of the each interval of 9 measurement points from P1 to P9 at room temperature (293 K).

Fig. 12 A comparison between the length change along the neutral axis (l/l_0) and the average deflection tendency ($\bar{y}_{4-6}/l_0$) of mid-three positions of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the rectangular bars during sintering. l : the summation of the each interval of 9 measurement points from P1 to P9. l_0 : the value at room temperature (293 K).

の下方への移動量も同時に大きくなる。

試料 D1 との違いは、焼結初期段階において試料 D2 が凸状に反っていないことと、試料 D2 の最終的な下方への撓み量が試料 D1 の約 2 倍となっていることである。試料 D1 の場合は、試料を支持している試料台の片側が円柱であるために、長

Fig. 13 A comparison between the length change rate along the neutral axis ($d(l/l_0)/dt$) and the average deflection rate of mid-three points ($d(\bar{y}_{4-6}/l_0)/dt$) of stainless steel (SUS304) MIM compact of plate type sample on the rectangular bars during sintering.

手方向に自由に伸縮できたのに対して、試料 D2 の両端を支持しているのは角柱の試料台であるため、焼結収縮に伴って試料台と試料 D2 の下面との間に摩擦力⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾が生じ、この摩擦力が試料 D2 の下面の焼結収縮速度を低下させる。そのため、焼結初期に試料 D2 の下面と上面との間に温度差が付いているものの、上下面の収縮速度の差が緩和されて凸状の変形が阻止され、逆に重力による凹状の不均一変形は助長されたものと考えられる。

Fig. 13 は試料長さ l と点 P4~P6 の y 座標の平均値 $\bar{y}_{4-6}$ の 60 s ごとの差分を取ることで、収縮速度 $d(l/l_0)/dt$ および y 方向の移動速度の平均値 $d(\bar{y}_{4-6}/l_0)/dt$ を求めて、温度に対してプロットしたものである。焼結収縮速度 $d(l/l_0)/dt$ と試料 D2 の凹状に撓む速度 $d(\bar{y}_{4-6}/l_0)/dt$ は同じ挙動を示しており、また、焼結初期以外は試料 D1 とほぼ同様の挙動を示している。これより、重力などの一定の力による焼結中の不均一変形速度は、収縮速度に比例した挙動を示すことがわかる。

IV. 総括

2 種類の形状のステンレス鋼射出成形体の焼結時における不均一収縮の解析を行った。試料形状は、1 つが断面形状が厚肉部のあるコの字型で、もう 1 つが平板状の試料である。平板状試料は 2 種類の両端支持(試料 D1 : 角柱と円柱, 試料 D2 :

角柱と角柱)の状態では焼結し、支持状態が不均一変形挙動に及ぼす影響について調査した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) コの字型試料では試料内部の温度差が原因で生じた密度差による不均一変形、平板状円柱支持台試料では温度差に加えて、重力の影響による不均一変形、平板状角柱支持台試料では温度差と重力の影響に加えて試料台との摩擦による変形が観察された。

(2) 試料内の温度差が原因で生じた密度差による不均一変形は、試料の熱伝導率が低く、収縮速度が急激に増加する焼結初期に発生し、その後元に戻ろうとする傾向がある。

(3) 重力などの一定の外力による不均一変形は、その変形速度が焼結収縮速度に比例する。

(4) 実際の複雑形状部品の焼結時には、前報で明らかにしたグリーン内の密度分布による変形も含めて、上記不均一変形が重畳して現れると考えられる。

最後に、本実験を遂行するに当たりご協力いただいた東北大学工学部材料加工学科学学生 鈴木 敦氏(現在: ヤマハ発動機㈱)に感謝いたします。また、本研究に際して試料を提供して戴いた㈱日本製鋼所 三浦 立氏に感謝いたします。

文 献

- (1) Y. Mizuno, A. Kawasaki and R. Watanabe: *Metall. Trans.*, **26B**(1995), 75.
- (2) Y. Mizuno, A. Kawasaki and R. Watanabe: *Powder Metall.*, **38**(1995) [3], 1.
- (3) 水野幸隆, 川崎 亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1184.
- (4) R. M. German: *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1990).
- (5) 荒木田 豊: 日本金属学会会報, **26**(1987), 473.
- (6) 中村秀樹: 鉄と鋼, **76**(1990), 660.
- (7) G. M. German: *Powder Metall. Int.*, **25**(1993) [4], 165.
- (8) W. H. Peters and W. F. Ranson: *Opt. Eng.*, **21**(1982), 427.
- (9) T. C. Chu, W. F. Ranson, M. A. Sutton and W. H. Peters: *Exp. Mech.*, **25**(1985), 232.
- (10) 新井 拓, 小幡充男, 西村光平, 島田平八: 非破壊検査, **37**(1988), 643.
- (11) 新井 拓, 小幡充男, 西村光平, 島田平八: 非破壊検査, **38**(1989), 247.
- (12) 小幡充男, 笹川 亮, 新井 拓: 非破壊検査, **38**(1989), 659.
- (13) 水野幸隆, 川崎 亮, 渡辺龍三: 日本金属学会春期大会講演概要, (1995), 234.
- (14) J. Franci and W. D. Kingery: *J. Am. Ceram. Soc.*, **3**(1954), 99.
- (15) 中村哲朗: 日本化学雑誌, **86**(1965), 491.
- (16) 吉村 洋, 野本敏治: 粉体および粉末冶金, **40**(1993), 488.
- (17) 三浦 立, 遠藤保夫, 坂本隆一, 斑目広和: 粉体および粉末冶金, **42**(1995), 97.
- (18) 武川淳二郎: 粉体および粉末冶金, **40**(1993), 484.