フェライト製造工程の粉末冶金的解析

(第3報) フェライトの結晶成長 (I)

山口 喬*

Takashi Yamaguchi: Fundamental Study on Ferrite Manufacturing Process. (Part 3) Grain Growth in Ferrite. Microstructures of ferrite obtained with differently processed powders both at various temperatures and times of sintering were examined and growth sequence was observed. Grain growth process is divided into four stages with respect to microstructure and processes occurring in each stage were discussed.

Effects of calcination and ball milling on the grain growth in Mn-Zn ferrite were studied and it is shown that the wide variation observed in growth behavior could be interpreted in terms of calcination as well as ball-milling performance. Based on these experimental results, mechanism of grain growth is presented. (Received Feb., 20, 1964)

緒 言

フェライトの結晶組織は化学組成およびイオンの分布状態が一定の場合は、磁気特性のうちで磁化の機構が関与する性質たとえば初透磁率、抗磁力などに密接な関係がある。フェライトの磁気特性に関与する焼結体の性質としてはこの他に焼成密度が重要であり、両者を総合することによってフェライトの磁気特性と焼結体としての性質との関係を明らかにすることができる。これらの情報をもとにして、要求される磁気特性に応じてフェライトの製造条件を調節するための指針が得られるわけであるが、このための第一段階として、まずフェライトの結晶成長について調べてみることにした。

焼結過程においては緻密化と結晶成長とはきわめて密接な関係があり、これらを別々に吟味することには多くの困難が伴うが、両者の関係についてはその概要を第一報¹⁾で述べたので、ここでは主として結晶成長を対象とした。

本報では製造条件の異なるフェライト粉末を用い種々の焼成条件で得られたフェライトの結晶組織を観察し、焼成の温度および時間による組織の変化と粉末の効果を調べ、これらの結果をもとにして結晶成長の機構を考察した。

I 実験方法

1 フェライト粉末および検鏡用試料

本実験では一定の化学組成でフェライト粉末の性状が結晶成長におよぼす影響を調べる目的で、製造履歴の異なるフェライト粉末を使用した。

Mn-Zn フェライト粉末は組成が Mn/Zn=55/45, Fe₂O₃ 52 mol % になるように成分酸化物を配合した同

一原料混合物から出発して、仮焼温度および粉碎条件**を変化させたものを、また Zn フェライトとしては Zn および Fe のシュウ酸塩からの共沈物を乾燥後、400°C に加熱したもの (Zn フェライト A) と、ZnO と Fe₂O₃ の等モル混合物を 1100°C で 3h 仮焼し、10h 粉碎したもの (Zn フェライト B) の二種類を使用した。これらの Zn フェライト粉末の電子顕微鏡による平均粒径はそれぞれ 0.1~0.2μ および 0.5μ、前後であった。

これらのフェライト粉末に 1%-PVA 水溶液を 5~10wt % 加え、1~2 ton/cm² の圧力で直径 10mm、高さ数 mm の円板に成形し、所定の温度および時間で焼成後炉外に取り出して冷却した。これをポリエスチル樹脂に埋めてアランダム研磨板で粗研磨後、#1000エメリ紙でみがき、ダイヤモンドペーストを用いてバフ仕上げをした。エッチングは 3N-HCl 水溶液を用い 70~90°C で行なった。

2 結晶組織

均一な大きさの結晶粒から成る組織では顕微鏡写真により結晶粒の占める面積と結晶粒の数とから、一つの結晶粒の占める面積を求め、これと同一の面積を有する円の直径を粒径とした。写真の視野にかかっている結晶粒は $\frac{1}{2}$ 個と数えた。一つの試料につき少なくとも 1000個以上の結晶粒を含む写真を作製し、これから平均結晶粒径を求めた。結晶粒径分布は写真の視野の各結晶粒の最大長さ (a) とこれの垂直二等分線が結晶粒を截る長さ (b) との幾何平均 ($\sqrt{ab}$) を粒径として求めた。

* 理化学研究所 東京都文京区駒込上富士前町31

** Mn-Zn フェライト粉末の製造条件および粉末については第2報²⁾参照。

また最も大きな結晶粒は最初に成長を開始したものと考えられるので、数個の最も大きな結晶粒を観察することにより、結晶成長状況についての情報が得られることが期待される。そこで次のようなパラメーターを定義した。結晶成長の進行に伴って結晶粒は規則的な多面体に近づき平衡状態では“truncated octahedron”になることが知られている³⁾が、結晶粒の完全化の程度を知る一つの尺度として、試料中の最も大きな5個の結晶粒について求めた $\sqrt{ab}$ を最大結晶粒径とし、さらに比 a/b を軸比とした。

以上のほかに空隙 (pore) の形、大きさ、位置なども調べた。

II 実験結果と考察

1 結晶組織の分類

フェライトの結晶成長状況は焼成条件だけでなく、フェライト粉末の性質によっても大きく支配され、多種多様の結晶組織が観察されたが、結晶粒および空隙の形状、大きさとその分布などを参照すれば、これらはすべていくつかの代表的な型に分類することができる。例をPhoto. 1に示す。結晶粒に注目すれば粒径の比較的均一なもの (I・IV) と不均一なもの (II・III) とに、また空隙に注目すれば空隙が結晶粒界に多く存在するもの (I・II) と結晶粒内に多く存在するもの (III・IV) とにそれぞれ分けられる。I, IVでは主として連続的な結晶成長が、またII, IIIでは不連続な結晶成長がそれぞれ進行しているものと考えられる*。またIIは一般に“duplex structure”と呼ばれている組織の一例で、大きさの異なる結晶粒から成り、微細な結晶粒が巨大結晶粒の間に介在している。

Photo. 1-IIIでは巨大結晶粒は入り組んだ不規則な形であるが、これが直線的な辺によって囲まれることもある⁴⁾。このような場合は表面張力が重要な役割を果たしていることが予想される。

2 結晶組織の推移と結晶成長の段階

本実験で使用した種々のフェライト粉末について結晶組織の焼成温度および焼成時間による変化を調べた結果、各フェライト粉末によって変化状況は異なるが、前節の分類に従えば、ほぼI→II→III→IVのように変化することがわかった。そこで便宜上この分類に従って結晶成長の段階を四つに分け、おのおのの段階で起こっている過程を考察してみた。

粉体を加熱すると粒子間の接触点で結着 (bonding) が起こり、この結着部 (neck) は徐々に成長するが、結着部がある大きさにならないと結晶成長のための結晶粒界の移動も、結晶粒同志の併合も起こらないので、この段階では研磨して組織を観察するのに十分な強度が得られなかった。これまでは粒子間の空隙は加熱前とほぼ同じ大きさを保ったままである。ついで、結着部が徐々に大きくなり、空隙が結晶粒界を伝わって外部へ逃げ、緻密化が認められるようになる。これがIの組織に対応すると考えられる。すなわち、ここでは粒子間の空隙は結晶粒によって切断され多くの結晶粒界の集合点 (vertex) に集まるようになる。Photo. 1-Iに見られるように、結晶粒の大きさは比較的均一で、原料のフェライト粉末粒子の大きさとほぼ同じである。また空隙も結晶粒と同程度の大きさのものが多く、その形も不規則ではほとんどが粒界に存在する。

IIでは撰択的な結晶成長が起こり、巨大結晶粒子が突然現われていわゆる duplex structure となる。これはある特定の結晶粒が撰択的に成長することによるもので、Iで認められた微細結晶粒が巨大結晶粒と共存している。この組織の特徴は、空隙が巨大結晶粒の中にとじ込められるようになり、その形も角がとれて丸くなって

* 微視的な観点から言えば、結晶成長は元来不連続なものであり、このように分類することには問題があるが、巨視的には平均結晶粒径が一様な速度で増加するか否かによってこのような分類も可能であると考えられる。

来ることおよび、微細結晶粒の間にはIに似た空隙が残っていることなどである。

焼結の進行に伴い微細結晶粒の数は減少し遂には全く認められなくなる。微細結晶粒の多くは巨大結晶粒に吸収されるが、あるものは自身で他を併合して成長する場合もある⁹⁾。Fig. 1 に示した duplex structure 内の微細結晶粒の平均結晶粒径の温度による変化状況からも微細結晶粒の消滅過程で微細結晶粒自体も成長していることがわかる。II→IIIでは微細結晶粒自体の成長と、消滅および巨大結晶粒の成長が同時に進行していると考えられる。一般にIIIの特徴は複雑な曲線で囲まれている大きな結晶粒が組織の大部分を占め、その間に小さな結晶粒が介在していることである。また、結晶粒界が他の粒界と接続していない結晶粒(いわゆる島晶: island grain)が多く観察されるのもこの段階においてである。このような組織では容積に較べて表面積も大きくエネルギー的に見て、不安定であることが予想されるが、事実さらに焼結が進行すると、不規則な形の結晶粒は徐々にその形を整え、二次元的には正多角形に近づき、IVに移行して行く。

III→IVは小さい結晶粒が他の結晶粒に併合されたり、不規則な形の結晶粒は分割されるなどしていわゆる“結

Fig. 1 Growth of fine grain in duplex structure. (Zn ferrite A)

晶粒の完全化⁹⁾が進行してエネルギー的に最も安定な状態に近づく過程であると考えられることができる。

以上の実験結果と考察を総合してフェライトの結晶成長の各段階で起こる主な過程と組織の特徴を Table 1 に要約した。

結晶組織の変化状況を定量的に表現するための一つの試みとして、おのこの試料について、最も大きい結晶粒5個について求めた最大結晶粒径と軸比の平均が、焼成の温度および時間によってどのように変化するかを調べた結果を Fig. 2 に示す。1290°C で焼成した場合、時間の増加と共に軸比が増加することから考えて少なくともIIの段階にあることが予想される。1350°C では約2h から軸比が徐々に減少していることから考えてIIIに対応するようである。また、焼成温度が高い程軸比が小さくなっていることも焼結の進行に伴って少なくとも最

Fig. 2a Dependence of Axial ratio on firing time. (Zn ferrite A)

Fig. 2b Effect of Firing Time on Maximum grain diameter. (Zn ferrite A)

Table 1 Stage of grain growth.

Stage	Process occurring	Features of microstructure
I	Adhesion and bonding of particles followed by neck growth	Uniform and fine-grained matrix
II	Preferential growth	Matrix of non-uniform grains with fine grain colony
III	Coalescence and/or disappearance of fine grains	Matrix of irregular-shaped grains
IV	Grain perfection by grain boundary movement	Matrix of uniform and nearly regular polygons

Fig. 3 Relationship between Grain size distribution and firing temperature. (Zn ferrite A, fired for 0.5h)

初に成長を始めた結晶粒は完全化の過程に入っていることが考えられる。Fig. 3 に 0.5h 加熱の場合の結晶粒径の分布が焼成温度によってどのように変化するかを示す。温度の上昇に伴って 20~50μ の結晶粒の数がけんちょに増加し、20μ 以下の結晶粒は減少しており、さらに、1420°C では 80μ 以上の結晶粒の数は少なくなる。これらの観察結果から、焼結の進行に伴って小さい結晶粒が徐々に成長するとともに、一方大きい結晶粒は分割されて、均一な大きさの結晶粒から成る組織に近づいていることがわかる。

3 結晶成長の動力学

異なった仮焼および粉碎条件で調製した Mn-Zn フェ

Fig. 4 Kinetics of continuous grain growth. See Table 2 for specimen identification.

ライト粉末の中から、ここで行なった焼成条件の下で連続的な結晶成長を示すものをいくつかえらび、平均結晶粒径の焼成時間による変化を調べた。これを Fig. 4 に示す。図から明らかなように、時間 t (min) における平均結晶粒径 $D(\mu)$ は $D=D_0 \cdot t^n$ と書くことができる。 D_0 と n は粉末の性状および焼成温度によって決まる定数である。Table 2 に 1350°C で焼成した場合のこれらの値と粉末の製造条件を示す。フェライトの組成が同一であるにもかかわらず異なった成長速度が観察されるのは興味深い。また Fig. 4 からわかるように焼成温度の上昇に伴って n の値が徐々に増加している。また 1050°C で仮焼した粉末では同一の焼成温度に対して n がほぼ等しい (Table 2) ことから、少なくともここで実験した範囲内では結晶成長が同一の機構で進行していることが予想される。また 1300°C で仮焼した粉末では、成長速度が大きい。

D_0 の値は $t=1$ min の平均結晶粒径に対応するが、これとフェライト粉末の平均粒径とを比較してみると、フェライト粉末の平均粒径がほとんど同じであるにもかかわらず D_0 の値は 1050°C で仮焼した粉末では著しく大きいことから、Fig. 4 に示した時間よりも短い40分以下の焼成時間では異なった機構で結晶成長が進行していることが推察される。事実第1報ですでに述べたように 1350°C で焼成した場合、1050°C 仮焼の粉末 (Table 2 No. 2) では 1h の加熱で焼成密度が 4.68g/cc になりそれ以後はけんちょに増加しない。これに対して、1300°C 仮焼の粉末 (No. 3) では 1h の加熱で 4.37g/cc で、それ以後の加熱でも増加している。したがって仮焼温度が 1050°C の粉末では 1h 以内で緻密化がほぼ完了していることになる。これは結晶組織からも裏付けることができる。 D_0 ははじめのフェライト粉末の粒子の大きさが小さいほど大きくなるようである。

粉末の性状と結晶成長との関係については次節で述べるが、このようなちがいは、フェライト粒子の大きさだけでなく、成形体中のフェライト粉末粒子間のエネルギー障壁にも依存していると考えられる。このように同一組織のフェライトでも粉末の物理的性質により結晶成長に対して異なった活性化エネルギーが予想されることを考えれば Guillaud⁶⁾ らの指摘するようにフェライトの結

Table 2 Growth kinetics and Mn-Zn ferrite powder.

No.	n	D_0 (μ)	Calcination	Ball-milling	Average particle diameter (μ)	Size distribution
1	0.278	10.8	1050°C, 3h	40cc : 20h	0.11	very sharp
2	0.280	7.8	"	60cc : 20h	0.30	sharp
3	0.400	1.6	1300°C, 3h	40cc : 5h	0.38	broad

Calcined
at 1050°C
for 3h.

-100 mesh

Ball-milled; 60cc, 20h

40cc, 20h

Calcined
at 1300°C
for 3h.

Ball-milled; 40cc, 5h

40cc, 20h

40cc, 30h

Photo. 2 Effect of calcination and ball-milling on the micro-structure of Mn-Zn ferrite. (Fired at 1350°C for 3h) $\times 270$

晶成長は一つのパラメーターで記述することができるほどかんたんなものでないことが理解されるであろう。

4 フェライト粉末の製造条件と結晶組織

前節で連続的な結晶成長過程では、フェライト粉末の製造条件により同一組成のフェライトを同一条件で焼成しても結晶成長速度が同一にならないことが示された。粉末の性状によって結晶成長状況が変化することが予想されるが、事実ここで使用した2種類のZnフェライトでも結晶成長の各段階に対応する組織が得られる焼成条件が異なることが観察された。たとえばIVに対応する組織は焼成時間を2hとしたとき、共沈法でつくったZnフェライト-Aでは1420°C以上でなければ得られないが、Znフェライト-Bでは約1350°Cから観察される。各段階に対応する組織が得られる焼成条件が二つのZnフェライトについて異なることは、結晶成長に粉末の性状が重要な役割を果たしていることを示すものである。

この状況をさらに詳細に調べるためにMn-Znフェライト粉末を異なった仮焼および粉碎条件で調製し、結晶成長を観察した。いくつかの代表的な例をPhoto. 2に

示す。1050°Cで仮焼したものでは、フェライト粉末の粒度および粒度分布にはほとんど無関係に均一な結晶組織が得られることが多い。また粉碎が進行しても結晶組織の型(pattern)はそのまま結晶粒径のみが増加することと、これらの粉末ではここで行なった焼成条件下ではすべて結晶成長段階のIVに対応していることも主な特徴である。これに対して1300°C*で仮焼したものは粉碎の進行状況によって、対応する結晶成長の段階がI→IVのように変化していることが予想される。粉碎時間5hでは粉末粒子が粗で、粒子間の接触状況が悪く、焼結後も空隙が粒界に多く残っている。粉碎の進行に伴って、各粒子相互の接触状況がよくなり、焼結が促進されて空隙は迅速に消滅する。粉碎時間の増加に伴ってduplex structureがけんちよになる傾向が認められるが、これは粉末の中に大きい粒子が存在しなくなることでより巨大結晶粒の成長が阻害されなくなるためと考えられる。事実、粉碎時間が長く、均一で微細なフェラ

* 1180°Cで仮焼した粉末についても全く同様の傾向が認められた。

イト粉末に、少量の粗いフェライト粉末を添加すると duplex structure が観察されなくなることが実験により見出されている⁷⁾。ここでは一つの焼成条件下での代表的な結果のみを掲げたが、他の焼成条件で観察された結果からも粉碎条件のほかに仮焼温度がきわめて重要な役割を果たしていることがわかった。そしてこれはフェライト粉末粒子の構成状態—主として結晶子の大きさ—に関係していることが予想される。仮焼温度が再結晶温度より高い場合、得られた粉末粒子は1個あるいは数個の結晶子より成るが、これに対して再結晶温度以下で仮焼した場合得られたフェライト粉末は微細な多数の結晶子より成る^{*}。したがってフェライト粉末の粒径が同程度の場合、前者では結晶が充分成長しているので粒子間相互のエネルギー障壁が高く容易に併合されないが、後者では併合が比較的容易に起こると考えてよい。したがって仮焼温度が低い場合は、結晶成長の段階のうちでⅠ→Ⅲは比較的短時間に通過し、Ⅳが多く観察されることになる。仮焼温度が高い場合でも粉末粒子が小さくなると、局部的に接触状態の良い所とか、粉末粒子が成長に適した結晶の配位 (orientation) をもつ箇所が生じ、ここではエネルギー障壁が低くなり併合が起きやすくなる。これが粉碎の進行に伴って巨大結晶粒が突然出現し duplex structure が生成する一つの理由であると考えられる。

Zn フェライトについての組織の観察結果を上での考察と対照してみると、Zn フェライト-Bについてはよく一致しているが、Zn フェライト-Aでは、仮焼温度が低く粒子も微細で分布も狭い⁵⁾にもかかわらず、Mn-Zn フェライトで観察された結果と一致していない。すなわち Photo. 1-Ⅲ、Ⅳの焼成条件から考えて、Zn フェライト-Bの場合よりもⅣの段階が得難いことがわかる。これは Zn フェライト-A が共沈混合物を出発原料としたものであるため、酸化物から出発したものと異なり、仮焼温度が低いにもかかわらず再結晶が完了しているとか、あるいは粉末粒子が非常に小さいために^{**}、1個の粒子が1個あるいは少数の結晶子より成っていると考えれば説明できるであろう。

5 結晶成長の機構

結晶組織を観察した場合結晶粒径の増加は隣接結晶粒の併合と蚕食による場合の二つが考えられる。前者では結晶粒界が表面エネルギーを減少する方向に粒界の曲率の中心に向って徐々に移動し粒径が徐々に増加する。巨視的には前者が不連続な結晶成長に、また後者が連続的結晶成長に対応すると考えることができる。いずれの過程が実際に起こっているかは空隙の挙動を観察することによってある程度の情報を得ることができる。すなわち前者では結晶粒界にあった空隙が併合によってできた新しい結晶粒の中に包含されてしまうのに対して後者が起

こっている場合には粒界の移動した部分で空隙が排除 (sweep) されるので粒界の近傍では片側のみ空隙が多く観察されることになる。例を Photo. 3 に示す。たとえば×印の結晶粒は徐々に他の隣接結晶粒を蚕食していることが空隙の分布状態からわかるであろう。また矢印は結晶粒界の移動する方向を示す。

Cu-Zn ferrite, fired at 1200°C for 2h ×180

Photo. 3 Pore and grain boundary. (Arrows indicate the directions of grain boundary movement.)

前に述べた結晶成長の段階で、Ⅰ→Ⅱでは巨大結晶粒が突然生成することとⅡの巨大結晶粒中に比較的大きい空隙が存在することから考えて、主として併合が起こっているものと考えられる。またⅡ→Ⅲでは Fig. 1 に示すように、微細結晶粒が徐々に大きくなっていることと、Ⅲで巨大結晶粒が入り組んだ不規則な形であること、および Fig. 2 b から明らかなように最大結晶粒がほぼ同じで少なくともけんちょに増加していないこと^{***}などから二つの過程が同時に進行しているものと思われる。Ⅲ→Ⅳでは Photo. 1 から明らかなように最大結晶粒径が減少し、結晶粒が規則的な形に近づいていることから、粒界の移動による結晶の完全化が進行している。

以上の考察を要約すると、フェライト粉末の成形体を加熱すると、粉末粒子の接触点で結着について比較的低いエネルギーで進行する併合が先に起る。温度あるいは加熱時間の増加に伴って高エネルギーを要する粒界の移動がついて (あるいは併合に重複して) 進行する。ここで熱入力 (thermal input) としては温度の方が時間よりも結晶成長にけんちょな効果を持つことは Fig. 2 a, b

* たとえば、1300°C で原料混合物を仮焼した場合、平均結晶粒径は 0.3~1.0 μ でフェライト粉末の平均粒径とほぼ同程度であるが、1050°C で仮焼したものは顕微鏡で測定が不可能で、X線による回折線の半値巾のけんちょな増大も認められないことから ~0.1 μ 程度と推定される。

** これはX線の回折線にけんちょな半値巾の増加 (broadening) が認められたことから裏付けすることができる。

*** Zn フェライト-Aでは 1350°C で加熱した場合、約2hからⅣの段階になる。

に示した実験結果からも明らかである。

ある観察されている焼成条件下でいずれの過程が支配的であるかは粉末の性状による。たとえば、Fig. 4-3 に対応する粉末では、仮焼温度が再結晶温度より高く、1 個の粉末粒子がほとんど単結晶であり、粒径も大であるため併合は余り容易ではなく、さらに粒子相互の接触も余り緊密であると考えられないので、巨大結晶粒の核の密度も小さいと考えられる。また、たとえ併合が起ころうとも、粗い粒子が組織内に多く存在するためこれに阻害されて巨大結晶粒が生成できず、事実上 duplex structure は観察できない。したがって結晶粒径の増加は粒界の移動にその多くを負っていると考えられ、巨視的には連続的に結晶成長が起きているようにみえる。これは、組織の観察結果とも矛盾しない。事実、この粉末ではかなり長時間の加熱でも、空隙が多く粒界に残っていることが認められた。これに対して仮焼温度の低い粉末では併合は仮焼温度の高いものに較べて容易であるが、粉末の粒径分布が狭いことから考えて、核の密度が高いため、互いに巨大結晶粒の成長を妨げることになるからⅡ、Ⅲに対応する組織は観察できないことが多い。いわゆる島晶が認められるのはⅡ→Ⅲの段階における併合によるもので、粒界の移動では島晶の生成過程は説明できない。また島晶を囲む結晶粒が島晶と全く異なった結晶面を持ち、かつ不規則な形をしていることおよび島晶は多くの場合球に近い形であること⁷⁾などの事実もこれを支持しているように考えられる。

Ⅲ 結 び

焼結の進行に伴う結晶組織の変化を観察し、種々の結晶組織がどのような機構によって得られるかを考察した。結晶成長状況がフェライト粉末の製造条件—仮焼と粉碎—によってどのように影響されるかを調べた結果、フェライト粉末の粒度および分布だけでなくフェライトを構成している結晶子の大きさが結晶成長できわめて重要な役割を果たしていることが明らかにされた。本報告では主として物理的な要因のみについて実験を行ない、化学組成、化学成分の試料内のバラツキ、フェライト生成率などの化学的な要因については触れなかったが、これらについては稿を新たにして報告する予定である。

(付記) 実験の遂行に際して有益な助言と討論を賜った武井武先生ならびに論文の校閲を戴いた久野洋先生に厚く感謝します。また、本実験は細井朝次、小池敏男の両氏と城戸美智子さんに負う所が大である。また共沈法による Zn フェライトは日本化学(株)の好意によるものである。併せてお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 山口：粉体および粉末冶金 9, (1962) 222
- 2) 山口：ibid., 10, (1963) 7
- 3) W. D. Kingery: "Introduction to Ceramics" (1960), (Wiley) 410
- 4) 山口：未発表
- 5) T. Yamaguchi-A. Hosoi: Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res., 55, (1961), 66
- 6) M. Paulus. C. Guillaud; J. Phys. soc. Japan, 17, Supplement B1, (1962), 633
- 7) 山口：未発表

会 告

バックナンバーのお知らせ

当協会では、協会誌「粉体および粉末冶金」のバックナンバーを取揃えておりますので、御入用の方は事務局迄お申込み下さい。(送料実費)

'58	Vol. 5	No. 1 ~ No. 2	@ 350
	Vol. 5	No. 3	@ 250
'59	Vol. 6	No. 1 ~ No. 6	@ 250
'60	Vol. 7	No. 1 ~ No. 6	@ 250
'61	Vol. 8	No. 1 ~ No. 6	@ 250
'62	Vol. 9	No. 1 ~ No. 6	@ 250
'63	Vol. 10	No. 1 ~ No. 6	@ 250
'64	Vol. 11	No. 1	@ 250

なお、下記の Vol. 1 ~ Vol. 4 の会誌は、以前教室で発行していた粉体及び粉末冶金刊行会のものです。(送料実費)

'47	Vol. 1	No. 1 ~ No. 2	写真複写 (A 5 版 1 P. 20)
'48	Vol. 2	No. 1 ~ No. 2	(残り僅か)
'49	Vol. 3	No. 1 ~ No. 2	写真複写 (A 5 版 1 P. 20)
'56	Vol. 4	No. 1 ~ No. 4	@ 150

Vol. 1 ~ Vol. 4 のうち品切れの会誌については、複写代実費御負担願います。