

Mn Mg フェライト粉体の粉碎による変化

Change in Physicochemical Properties of Mn Mg Ferrite Particles by Wet Grinding

上原保彦*
Yasuhiko Uehara

要 旨

Mn Mg フェライト粉体を湿式粉碎し、粉碎による変化を、電子顕微鏡観察、粒度測定、粉体真比重測定、X線分析、熱分析、酸溶解性の測定、粉体充テン性の測定などで調べた。その結果、粉碎に伴う機械的エネルギーによって Mn Mg フェライト粉体と水とがメカノケミカルリアクションを起こし、フェライト粒子表面に結合水を含む層が形成されることがわかった。また、この結合水層の厚さは、粉碎時間に関係なくほぼ一定値を示した。

1. 緒 言

電子計算機の記憶装置は、将来の多重情報処理時代に備えて、ますます大容量化、高速化しつつある。したがって、それらに使用されるフェライトメモリコアに対しても、高い性能、生産性ならびに信頼性が要求されつつある。このフェライトメモリコアに使用する材質は、現在のところ Mn Mg 系フェライトと Li 系フェライトの 2 系統が主体となっている。Mn Mg 系フェライトは、角形磁気履歴特性も良く広く使用されているが、20 ミル以下の高速化されたメモリでは単位時間あたりの磁化反転の回数が増し、コアの自己発熱の問題などから、温度特性の良い Li 系フェライト、Ni 系フェライトなどが使われている⁽¹⁾。

フェライトメモリコアは粉末ヤ金的手法で製造され、その製造工程中にフェライト粉体の粉碎工程がある。筆者は、Mn Mg 系フェライト粉体の粉碎過程で起こる諸構造の変化を、特にメカノケミストリーの観点から検討を加えてみた。

メカノケミストリー (Mechanochemistry) とは、固体物質に加えられた機械的エネルギーが、固体の物理学的性質の変化を誘起するとか、その固体を取り巻く気体や液体に化学的变化を起こさせるなどの一連の現象を指している⁽²⁾。筆者は、Mn Mg フェライト粉体を湿式粉碎すると、粉碎に伴う機械的エネルギーによって Mn Mg フェライト粉体と水とがメカノケミカルリアクションを起こし、粒子表面に結合水を含んだ薄層が形成されるという現象を見いだしたので⁽³⁾、この現象を中心に、フェライト粉体の粉碎による変化を述べる。

2. 実験方法

2.1 試 料

40 Fe₂O₃・40 MgO・20 MnO 組成の Mn Mg フェライトの原料を湿式混合後、900°C で 2 時間仮焼して合成した。

2.2 粉 碎

粉碎機は、三井三池製アトライター MS-1S 形を使用した。内容積 4.9 l の鉄製容器の中に、直径 5 φ のスチールボール約 10,000 個、試料 800 g、水 800 ml を入れ、棒状の回転羽根を 240 rpm で回転して粉碎を行なった。粉碎時間として、2、4、8 時間を選んだ。

2.3 測 定

粉体粒子の観察は電子顕微鏡で、粉体比表面積および平均粒子径の測定は窒素ガス吸着による BET 法および分子流補正空気透過法で行なわれた。熱分析は熱てんびんで行なわれた。粉体真比重の測定は、2~3 g (精秤(せいひょう))の粉体試料を入れた比重ビン全

体を 10⁻¹ mm Hg 以下の真空内に置き、界面活性剤ラピゾール B80 0.01% 水溶液を入れ、以後、通常の測定操作どおり行なわれた。粉体磁気特性の測定には磁気てんびんを使用し、飽和磁化 σ_s を測定した。酸溶解性の測定には、試料 1 g を精秤し、200 ml の三角フラスコに入れ、0.1N 酢酸溶液を 100 ml 入れ、1 時間振とう機で振とう後、液と試料を遠心分離し、上澄み液中の Mg, Fe, Mn の定量分析を行なった。

3. 実験結果および検討

3.1 粉体粒子の形態および表面状態

図 1 は粉碎した粒子の電子顕微鏡写真である。粉碎前の粒子は、数個の単粒子が凝結して 1 個の粒子を構成している。粉碎された粒子はいずれも凝結粒子がほぼ単粒子に分解されている。粉碎は表面粉碎で進行し⁽⁴⁾、粒子表面から微粒子が削り取られ、超微粒子が生成する。粉碎の進んだ試料では粒子表面の粗度が増している。

図 2 は、アトライター 8 時間粉碎後、500°C、700°C、900°C で各 2 時間加熱処理した試料の電子顕微鏡写真である。500°C 加熱処理では、図 1 の 8 時間粉碎試料と比較して差異は認められない。700°C 加熱処理では、表面拡散により粒子表面は円滑になる。900°C 加熱処理では、超微粒子は消滅し、粒子の凝結が進んでいる。

3.2 平均粒子径

測定は、分子流補正空気透過法と気体吸着法の二とおりの方法で行なわれ、得られた比表面積の値から平均粒子径を算出した。

本試料のような 1 μ 以下の微粉体に対しては、粉体充テン層中での透過気体の流れが層流と仮定した Kozeny-Carman 式を使った通常の空気透過法では測定できないので、分子流の影響を考慮した Carman-Arnell 式を使った分子流補正空気透過法で測定した。Carman-Arnell 式は次のとおりである⁽⁵⁾。

$$\frac{QL}{tA\Delta P} = \frac{\epsilon^3}{k\eta S_k^2(1-\epsilon)^2} + \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \frac{\partial k_0 \eta \epsilon}{kPS_m(1-\epsilon)}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{W}{\rho AL}$$

ここに、Q: 試料層透過気体量 (cc)

L: 試料層の厚さ (cm)

A: 試料層の断面積 (cm²)

t: Q cc の気体の透過時間 (s)

P: 試料層での平均気体圧力 (dyn/cm²)

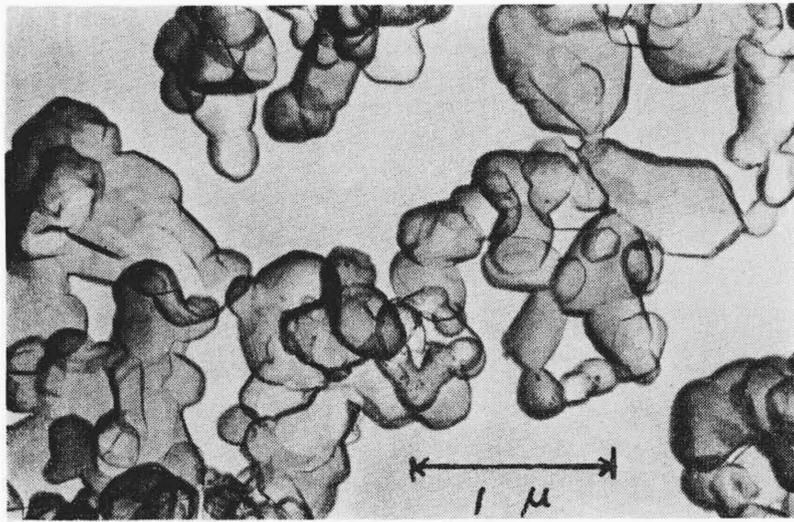
ΔP : 試料層の両端の気体圧力 (dyn/cm²)

k: Kozeny 定数

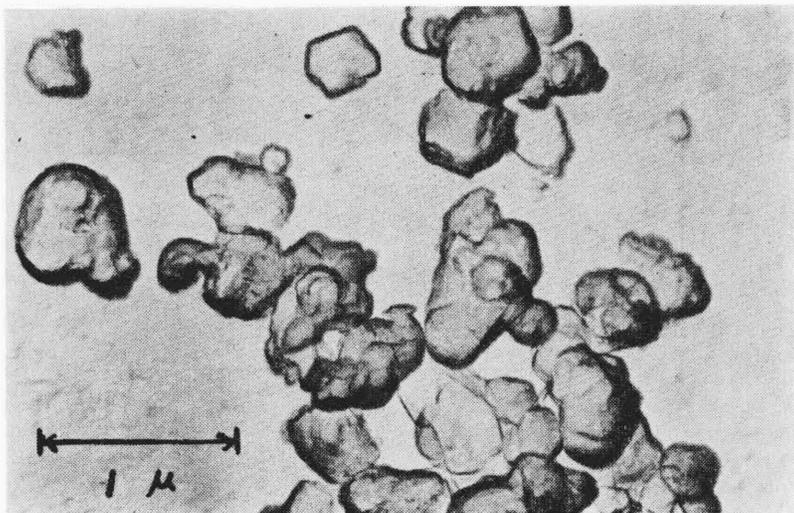
k₀: 粒子の形状因子

η : 気体の粘性係数 (P)

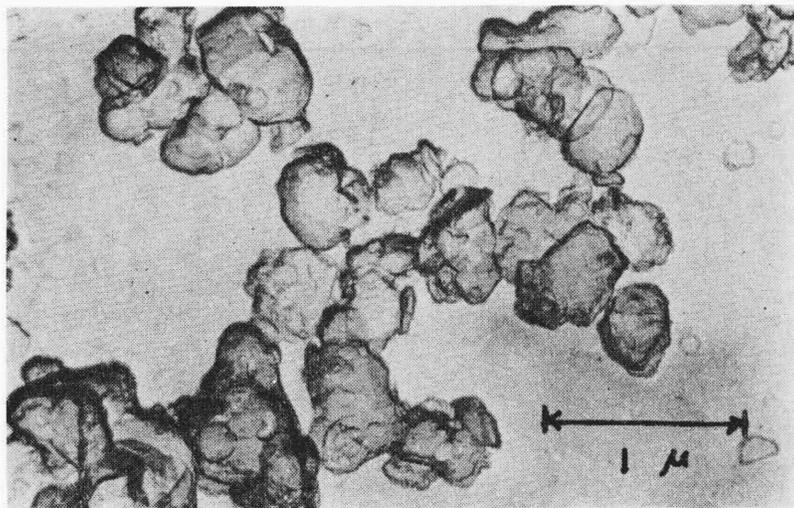
* 日立製作所電子管事業部



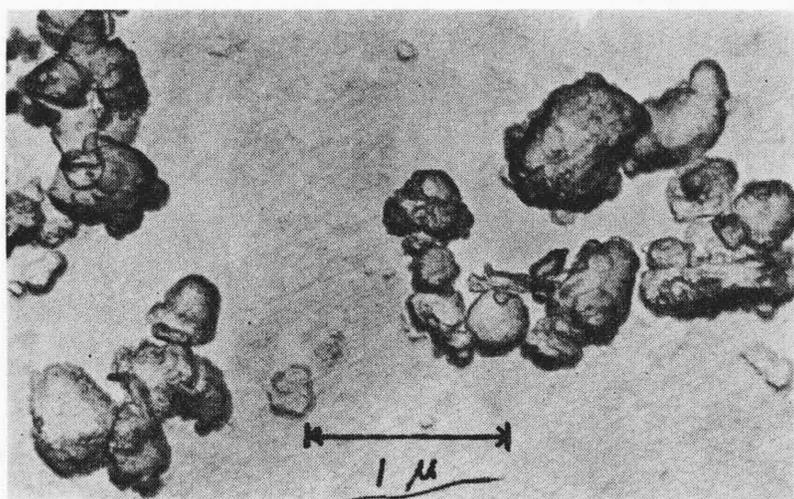
粉 碎 前



2 時 間 粉 碎



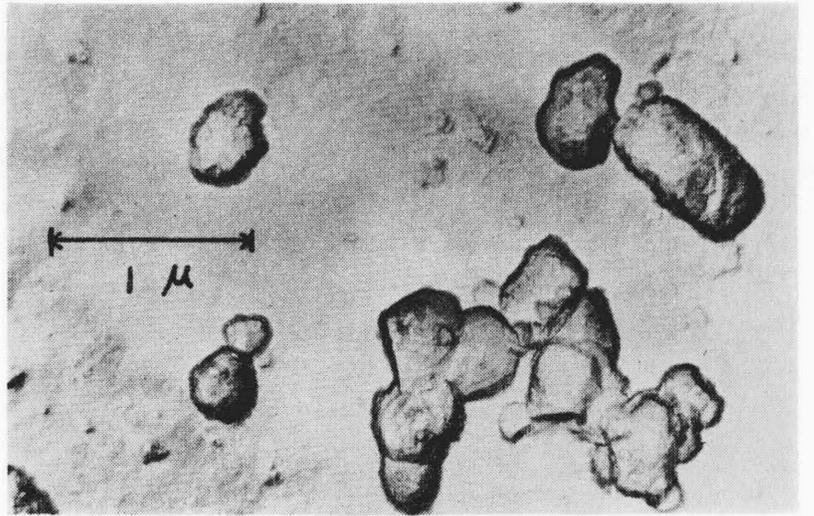
4 時 間 粉 碎



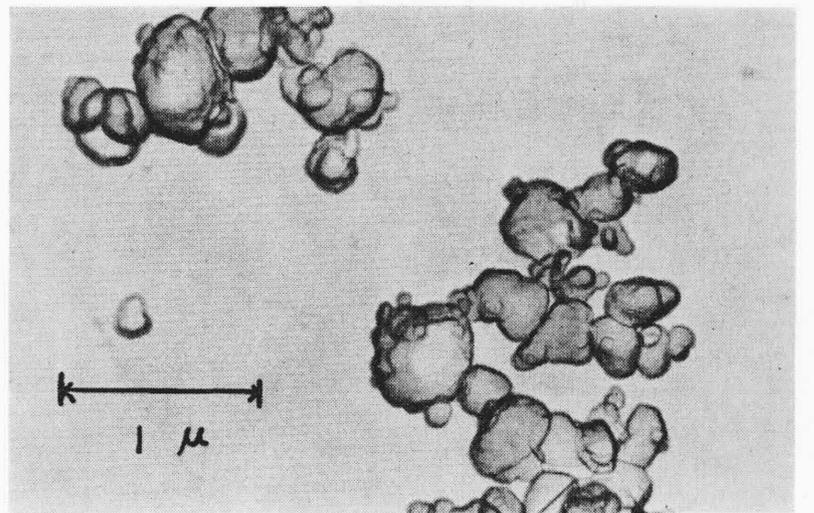
8 時 間 粉 碎

図1 粉碎粒子の電子顕微鏡写真 (×20,000)

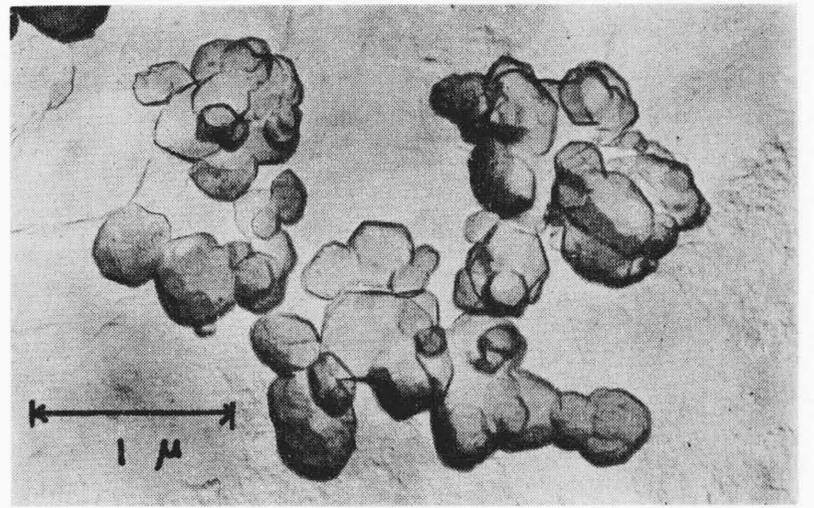
- S_k : 層流項からの粉体比表面積 (cm²/cc)
- S_m : 分子流項からの粉体比表面積 (cm²/cc)
- R : 気体定数 (8.31×10^7)
- M : 気体の分子量



500°C 加 熱 処 理



700°C 加 熱 処 理



900°C 加 熱 処 理

図2 8時間粉碎後加熱処理した試料の電子顕微鏡写真 (×20,000)

- T : 温 度 (°K)
- δ : 充テン層中の通路の壁と気体分子の拡散衝突による摩擦のパラメータ
- W : 試料重量 (g)
- ρ : 粉体の真比重 (g/cc)
- ϵ : 空隙(くうげき)率

測定装置としては、水渡、荒川の超微粉体比表面積測定装置⁽⁶⁾を基にして試作した装置を用い、分子流項からの比表面積 S_m を求め、平均粒子径 d を算出した。

図3は、粉碎時間を変えた試料につき、気体吸着法および分子流補正空気透過法から得られた平均粒子径 d を示したものである。粉碎に伴う粒径の減少は、分子流補正空気透過法の値よりも気体吸着法の値のほうが著しい。気体吸着法では、N₂分子の order の粒子表面の凹凸(おうとつ)や割れ目も測定され、また粒子表面に付着している超微粒子も測定されるが、分子流補正空気透過法の場合には原理的にそこまで検出することはできない。両者の値の比を便宜上粒子表面の粗度係数 roughness factor (RF) とすれば

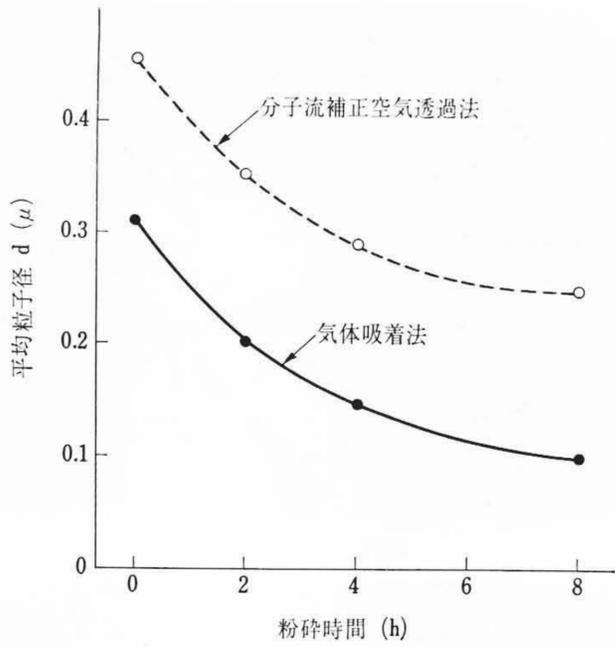


図3 粉碎時間と平均粒子径の関係

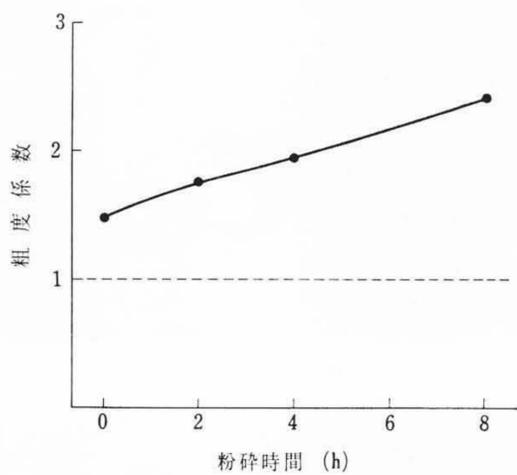


図4 粉碎時間と粗度係数の関係

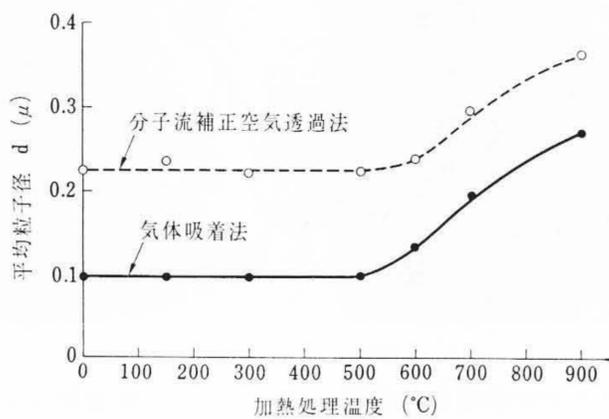


図5 8時間粉碎後加熱処理した試料の平均粒子径

$$RF = \frac{\text{分子流補正空気透過法からの } d}{\text{気体吸着法からの } d}$$

で示され、このRFの値を粉碎時間に対してプロットすると図4に示したように粉碎の進行とともに大きくなる。これは、図1の電子顕微鏡写真の粒子表面状態などの変化とよく対応がとれている。

図5は、アトライター8時間粉碎後、各温度で加熱処理した試料の平均粒子径を示したものである。加熱処理温度500°Cまではほとんど変化はないが、それ以上で急激に大きくなり、900°Cではほぼ粉碎前の値に回復する。図6は、加熱処理温度とRFの関係を示したものである。500°C以上からRFの値が小さくなることは、図3の電子顕微鏡写真の粒子表面状態の変化とよく対応がとれている。

3.3 熱分析

最近注目されている無機化合物粉体のメカノケミストリーの実験例にあるように、フェライト粉体も粉碎の過程で機械的歪(わい)力およびふん囲気の影響を受けてなんらかの変化が生ずることが予想

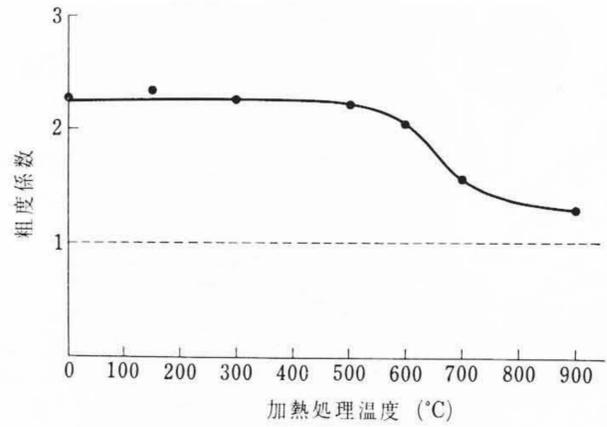


図6 8時間粉碎後加熱処理した試料の粗度係数

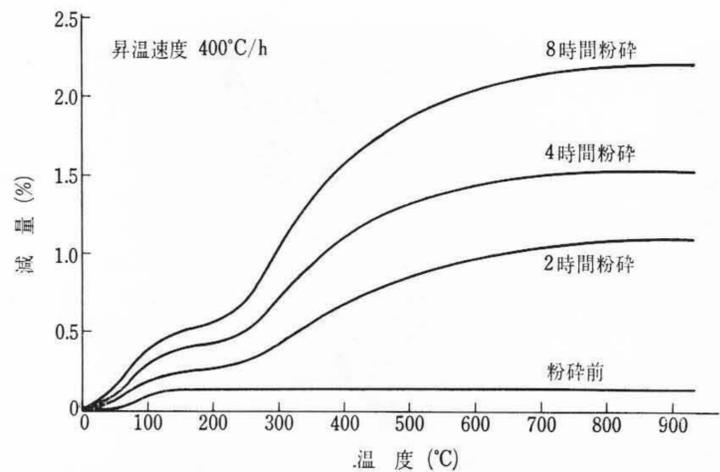


図7 粉碎試料の熱てんびん曲線

表1 湿式粉碎試料の結合水の量、比表面積、100Å²あたりのOH基の数

試料 (粉碎時間) (hr)	150~900°C までの減量 ΔW (wt. %)	比表面積 S _w (m ² /g)	100Å ² あたりのOH基の数として (個/100Å ²)
0	≈ 0	4.37	≈ 0
2	0.89	6.75	94
4	1.15	9.06	90
8	1.73	13.7	90

された。今回の実験では、ふん囲気が水であったので、その影響があるかも知れないと考え、湿式粉碎後の試料を熱分析したところ、次のような非常に興味ある結果が得られた。

図7にアトライター粉碎した試料の熱てんびん曲線を示した。粉碎前の試料では、最初に物理吸着水の脱離による減量があるだけで、150°C以上ではほとんど重量変化はない。一方、粉碎した試料では、いずれも150°C以上でかなりの減量があり、その減量は粉碎時間の長い試料ほど多く、その減量の様子は普通の結晶水の脱離や水酸化物の加熱分解とは異なり、平衡部分はみられず連続的に変化し、600°C以上で少なくなる。このような150°C以上での減量を結合水によるものとみなせば、この結合水は、シリカゲル⁽⁷⁾、γアルミナ⁽⁸⁾、粘土⁽⁹⁾などの結合水と同様に種々の結合エネルギーで結合しているものと考えられる。

ここで、150~900°Cまでの結合水による減量ΔWを気体吸着法から得られた比表面積S_wで割って単位表面積あたりの減量を求め、さらにこの量を単位表面積100Å²あたりの水酸基の数として表わすと、表1に示したように実に90~94個になる。この値は、結晶学的にみて、粒子表面のみに保持されるOH基の数の数倍の値にもなる。また、参考までに、その量が物理吸着したH₂Oの何分子層になるかを計算すると4.6~4.8層にもなる。なお、25°Cにおいて1個のH₂O分子が物理吸着した場合の吸着断面積は10.8Å²として計算した。

以上の結果から結合水は、粒子表面のかなり内部まではいり込ん

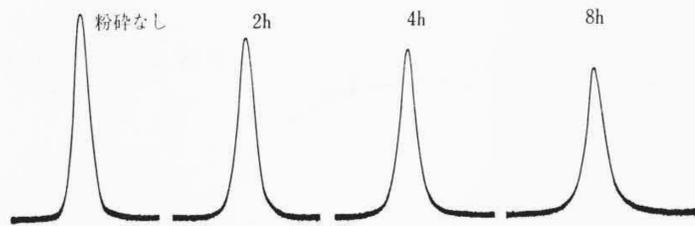


図8 粉碎試料のX線回折ピーク

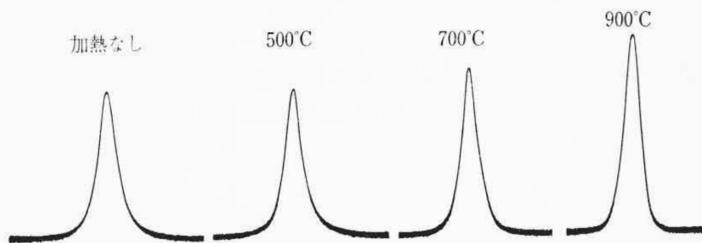


図9 8時間粉碎後加熱処理した試料のX線回折ピーク

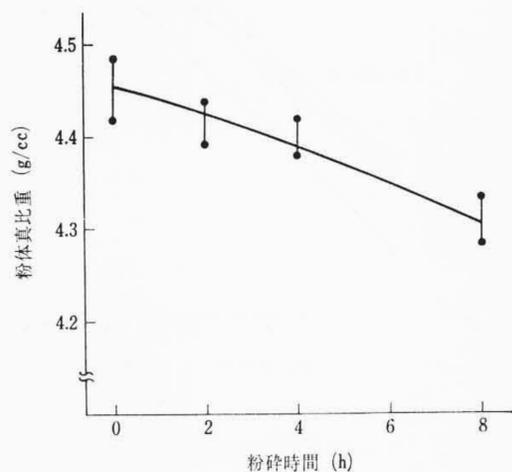


図10 粉碎時間と粉体真比重の関係

でいることがわかる。そして、単位表面積あたりのOH基の数が、粉碎時間に無関係にほぼ一定値を示したことは興味ある現象である。

3.4 X線分析

熱分析の結果から、粉碎によって粒子表面に内部構造と異なる表面薄層が形成されることがわかった。X線分析においては、粒子表面に生成した disordered lattice, すなわち粉体内部の正規の結晶構造に対して片寄ったものや全く無定形の構造が検出される。

図8は粉碎したフェライト粉体のX線回折ピークを示したもので、粉碎によってピーク強度は小さくなり、ピーク下部での広がりが增大している。この広がりは、粉体結晶の格子不整と 0.1μ 以下の超微粒子の生成と両方に起因するであろう。粉碎によって積分回折強度がほとんど変化しなかったことから、結晶性はほとんど失っていないようである。

図9はアトライター8時間粉碎後、各温度で加熱処理した試料のX線回折ピークを示したもので、 500°C までは変化はないが、 700°C 、 900°C と加熱処理温度が高くなるに従いピーク強度は大きくなる。

3.5 粉体真比重

粉碎によって生じた表面薄層の比重が、内部のフェライトの比重と異なれば粉体真比重は変化するはずである。そこで各試料の粉体真比重の測定を行なった。

粉碎時間と粉体真比重の関係は図10のとおりで、粉碎時間とともに粉体真比重は小さくなり、8時間粉碎では約3%小さくなっている。これは、湿式粉碎によって比重の若干小さい結合水層が粒子表面に生じたものと考えられる。また、アトライター8時間粉碎後、

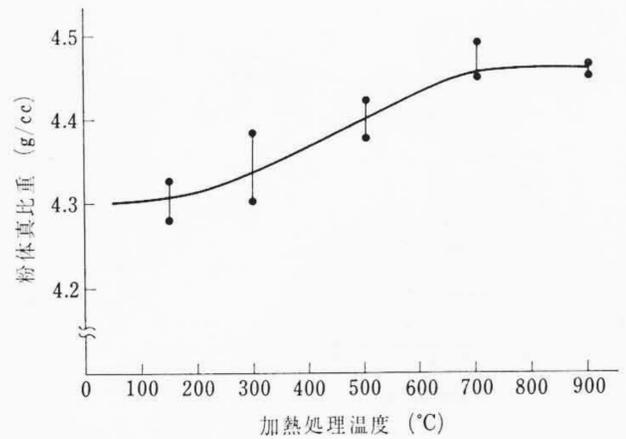


図11 8時間粉碎後加熱処理した試料の粉体真比重

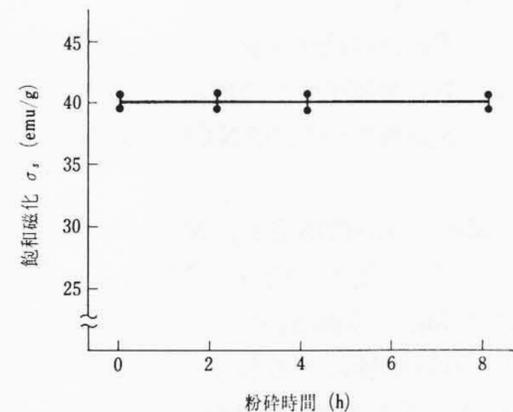


図12 粉碎時間と飽和磁化の関係

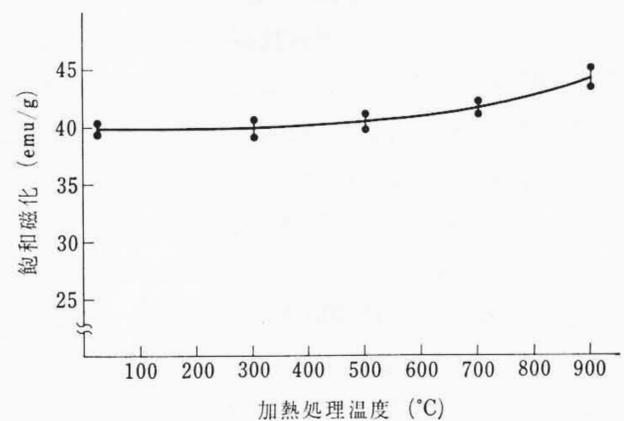


図13 8時間粉碎後加熱処理した試料の飽和磁化

加熱処理した試料では、図11に示したように、結合水のほぼ消滅した 700°C 付近で粉体真比重はほぼ元の値に回復する。

3.6 粉体磁気特性

粉碎したフェライト粉体の飽和磁化 σ_s を測定することによって、スピネル構造がどの程度破壊されているかの推定を行なった。測定には磁気てんびんを使用した。測定磁場は $4,500\text{ Oe}$ である。

図12は粉碎時間と飽和磁化の関係を示したものであるが、粉碎によって飽和磁化の値はほとんど変化していない。このことは、結合水を含む乱れた層は表面のごく一部であることを意味するが、詳細は目下検討中である。

アトライター8時間粉碎後、各温度で加熱処理(2時間加熱後、急冷)した試料の飽和磁化の値は図13に示すとおりである。加熱処理温度が高いほど飽和磁化は大きくなる。これは、加熱処理に伴う Mg^{2+} のorderingの変った効果によるものである。すなわち、Mg系フェライトでは温度によって Mg^{2+} がスピネル中の $8a$ および $16d$ の位置に存在する比が変わり(ordering), Blackman氏ら⁽¹⁰⁾の結果によれば高温から急冷した試料は σ_s が大きく、徐冷した試料は σ_s が小さい。結局、加熱処理では Mg^{2+} のorderingの効果が顕著に現われ、粒子の表面状態の変化を検出することは不可能であった。

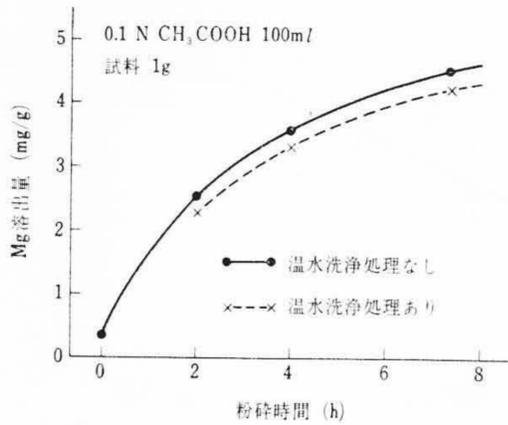


図14 粉砕時間とMg溶出量の関係

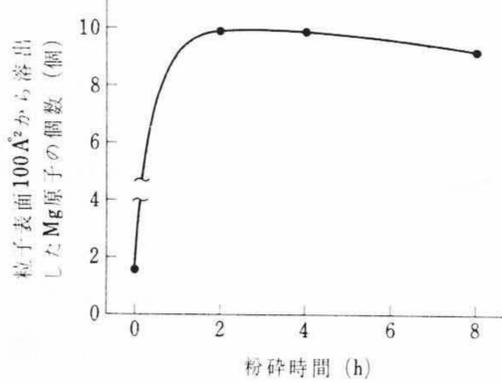
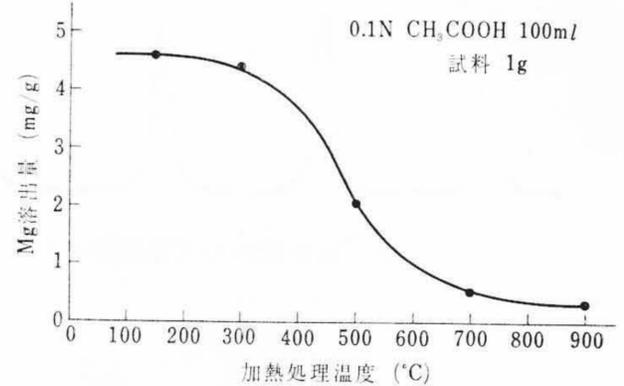
図15 粉砕試料の粒子表面100Å²から溶出したMg原子の個数

図16 8時間粉砕後加熱処理した試料のMg溶出量

3.7 酸溶解性

粉砕によって粒子表面に格子不整を伴った弛緩(ちかん)部分が生成すれば、そこにある金属イオンの酸溶解性は異なるはずである。そこで、粉砕した各試料につき、0.1N CH₃COOH に対する酸溶解性を調べた。

分析の結果、Mgのみが検出され、Mn、Feはほとんど検出されなかった。これは、西野、茂木両氏⁽¹¹⁾がMgフェライトでは0.1~1.0N CH₃COOHにはMgのみ溶出するという実験結果にあるように、Mg系フェライトの特異性によるものであろう。なお、本実験においても、0.1~1.0Nの濃度範囲ではMgの溶出量は一定であった。

図14に、粉砕時間を変えた試料のMg溶出量を示した。粉砕時間の長い試料ほどMg溶出量が多い。なお、図中、実線は温水洗浄処理をしなかった試料の値、点線は温水洗浄処理をした試料の値を示している。この温水洗浄処理は、湿式粉砕後ろ過したフェライト粉体の表面にMg(OH)₂が沈着していることも考えて、それを取り除くために多量の温水で洗浄を行なったものであるが、結果は図14に示したように、温水洗浄処理あり、なしでほとんど差のないことから、Mg(OH)₂はたとえ沈着していても極微量とみてさしつかえない。

ここで、各試料のMg溶出量を気体吸着法から得られた粉体比表面積で割り、さらに単位表面積100Å²から溶出したMg原子数の個数を計算してプロットすると図15のようになる。粉砕した試料では粉砕しない試料よりも数倍多く、しかも粉砕時間に関係なくほぼ一定値を示した。そして、それらの値は、粉砕しない試料では結晶学的にみて粒子表面に露出しているMg原子の個数にほぼ相当するが、粉砕した試料では粒子表面層の内部も含む部分からも溶出していることになる。このように、粉砕された試料のMg溶出量が異常に多い理由は、おそらく粉砕によって粒子表面に格子不整を伴った弛緩部分が生成し、そこにあるMgが活性化されたものと考えられる。なぜMgだけが選択的に溶解するかは、西野氏ら⁽¹¹⁾の考察も含めて検討したがよくわからない。

図16に、アトライター8時間粉砕後、各温度で加熱処理した試料のMg溶出量を示した。熱処理温度500°C付近で急激な変化がみられ、600°C以上ではMg溶出量は非常に少なくなっている。

3.8 粉体充テン性

アトライター粉砕した粉体試料にPVA1.5%を加え、スプレードライヤーで造粒し、得られた顆(か)粒をプレス金型に入れ、1~6 t/cm²のプレス圧で約8φ×4mmの成形体を作り、密度を測定した。その結果は図17に示すとおりである。図から明らかなように、プレス圧log Pと成形体密度ρとは良い直線性を示し、粉砕した試料は粉砕しない試料に比べいづれも同一プレス圧で密度は約0.1 g/cc大きい。これは、図1の電子顕微鏡写真から明らかなように、粉砕前の粉体は数個の粒子が凝結して1個の粒子を形成しているのに対し、粉砕した粒子は凝結粒子が単粒子になり、粒子形状も丸味を帯びていることによるためであろう。

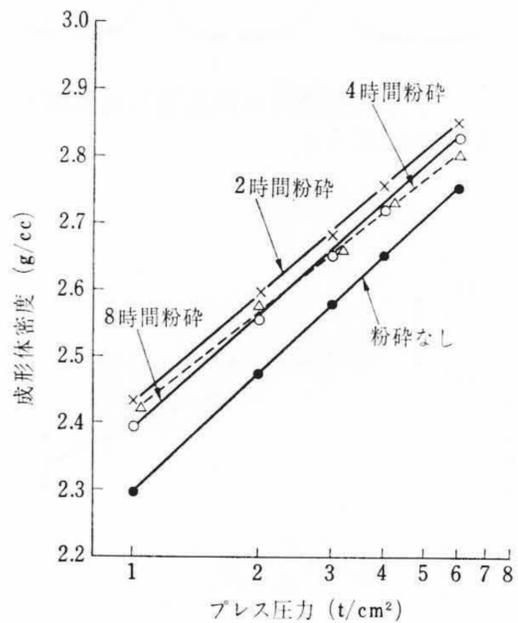


図17 プレス圧と成形体密度の関係

4. 考 察

Mn Mg フェライト粉体を湿式粉砕すると、粉砕に伴う機械的エネルギーによってフェライトと水とがメカノケミカルリアクションを起こし、フェライト粒子表面に結合水を含んだ薄層が形成されることがわかった。そして、加熱に伴う減量と気体吸着法からの比表面積の値から、単位表面積あたりの減量が粉砕時間に関係なくほぼ一定値を示したことは興味ある現象である。

結合水の量は、単位表面積100Å²あたりのOH基の数に換算すると90~94個になる。スピネル構造で100Å²の広さの面積に露出する酸素原子の数を調べると約14個であり、この酸素原子の全部がOH基になったとしても90~94個なる値と比較して数分の一にしかない。それゆえ、水はスピネル構造中のO²⁻にOH⁻として置換し、かなり深く浸入しているようである。どのような形で置換しているかは明らかにできなかったが、乱れた格子に欠陥構造をとっているであろう。

Mn Mg フェライト中のどの成分が結合水層生成に寄与しているかを調べるために、MnFe₂O₄粉体およびMgFe₂O₄粉体について検討を行なった。各原料粉末を湿式混合後、MnFe₂O₄粉体は1,200°Cで2時間、MgFe₂O₄粉体は1,350°Cで5時間仮焼して合成し、それぞれボールミルで20時間湿式粉砕後、それぞれの試料の熱分析を行なった。その結果、図18に示したように、結合水層の生成はMgFe₂O₄粉体のみにもみられ、MnFe₂O₄粉体にはみられなかった。それゆえ、Mn Mg フェライト中のMgが結合水層生成と密接な関係にあることがわかった。Mgのこのような性質は、本来MgOがH₂Oと反応しやすい性質のあること、Mg²⁺がMn²⁺、Fe³⁺に比べ

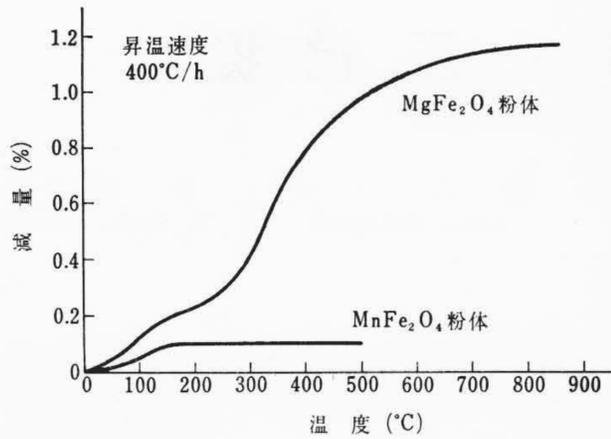


図18 湿式粉碎した $MgFe_2O_4$ 粉体および $MnFe_2O_4$ 粉体の熱てんびん曲線

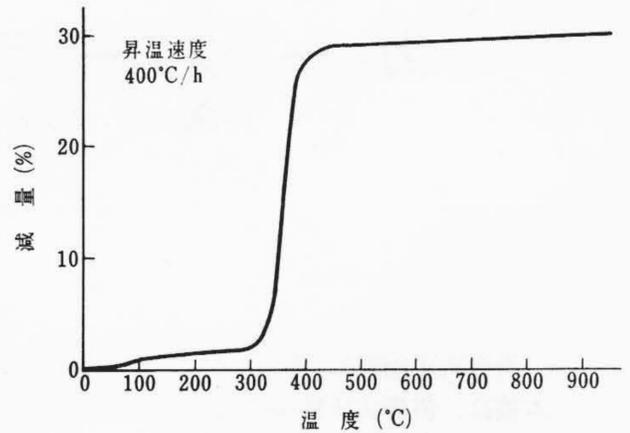


図19 $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO$ の熱てんびん曲線

て陽イオンの水和性が著しく強いという結果ともよく一致する。

ここで、結合水層の生成が、フェライト中に遊離している未反応の MgO と H_2O の反応によっているのではなからうかという疑問に対しては、

- (1) X線分析の結果反応が完結していたこと。
- (2) $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO$ による減量では、図19に示したように300~400°Cにかけて急激な減量があるのに対し、湿式粉碎した MnMg フェライト粉体では図7に示したようにだらだらした変化を示し、 $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO$ にみられるような急激な変化はなかったこと。
- (3) Paradino 氏ら⁽¹²⁾の結果によると、 $MgFe_2O_4$ での MgO の固溶限界は1,000°C以上では不変で全部固溶することが明らかになっており、筆者がその条件を満たしている1,350°Cで5時間仮焼して合成した $MgFe_2O_4$ 粉体においても図7に示したように湿式粉碎による結合水層の生成が認められたこと。
- (4) $40Fe_2O_3 \cdot 40MgO \cdot 20MnO$ 組成のフェライトでは、図20に示すように1,250°Cで遊離 MgO が生じない。900°Cでもほぼ同じ状態図である。 $40Fe_2O_3 \cdot 40MgO \cdot 20MnO$ の組成で、1,100°C 仮焼粉体でも湿式粉碎によって結合水層の生成がみられたこと。

などの理由から、単にフェライト中に遊離している MgO と H_2O との反応によるものではなく、フェライトのスピネル構造中の Mg と H_2O とが粉碎に伴う機械的エネルギーによってメカノケミカルリアクションを起こしたものである。

5. 結 言

- (1) Mn Mg フェライト粉体を湿式粉碎すると、粉碎に伴う機械的エネルギーによってフェライトと水とがメカノケミカルリアクションを起こし、フェライト粒子表面に結合水を含む層が形成されるという現象を見いだした。結合水層の厚さは、粉碎時間に関係なくほぼ一定値を示した。結合水はフェライト中の O^{2-} を OH^- で置換した形ではいっていると考えられ、粒子表面 100\AA^2 あたりの OH 基の数で90~94個になる。この値は結晶学的にみて、粒子表面に露出する酸素原子の数の6倍以上に相当する。
- (2) 結合水層は加熱によって徐々に消滅し、その変化は250~600°Cで著しく、600°C以上でわずかである。
- (3) 結合水層の生成は $MgFe_2O_4$ 粉体でも認められ、 $MnFe_2O_4$ 粉体では認められなかったことから、フェライト中の Mg が結合水層生成に関係することがわかる。
- (4) 粉体真比重、X線回折強度は粉碎によって小さくなり、加熱処理によって回復する。

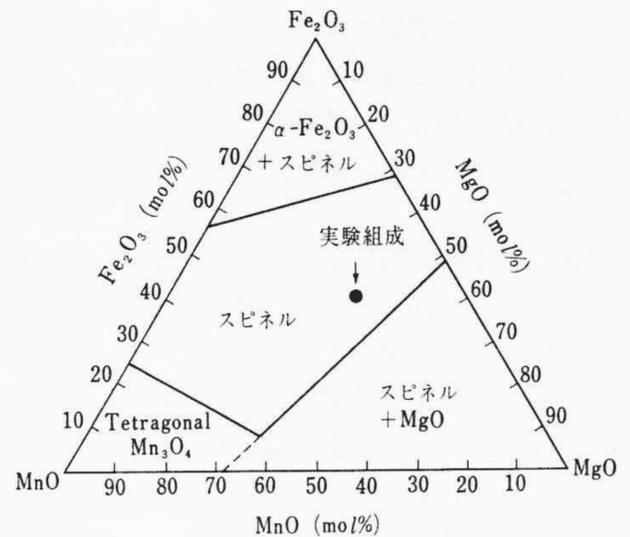


図20 Mn-Mg-Fe-O 系状態図

- (5) 粉碎した粉体の0.1N CH_3COOH 溶液に対する Mg 溶出量は、粉碎しない粉体に比べて数倍大きい。また、粉碎した粉体の単位表面積あたりの Mg 溶出量は、粉碎時間に関係なくほぼ一定値を示した。
- (6) 粉碎によって凝結粒子が単粒子になり、粒子表面の粗度は増大する。粉碎した粒子を600°C以上で加熱処理すると、粒子表面の円滑化、粒子成長が起こる。
- (7) 粉碎によって粒子の形状と分布が変わり、成形体密度は約0.1 g/cc増大する。

参 考 文 献

- (1) J.E. Knowles: Philips Tech. Rev., 24, 242 (1962/63)
R. West: J. Appl. Phys., 34, 1113 (1963), D. B. Rogers: J. Appl. Phys., 36, 2338 (1965), E. A. Schwabe, D. A. Campbell: J. Appl. Phys., 34, 1251 (1963)
- (2) 久保: 工化誌, 71, 1301 (1968)
- (3) 上原: 工化誌, 71, 1398 (1968)
- (4) 上原: 粉体工学, 6, [11] 70 (1969)
- (5) P. J. Ridgen: J. Soc. Chem. Ind. (London), 66, 130 (1947), J. C. Arnell: Can. J. Research, 24 A, 103 (1946), 25 A, 191 (1947), 27 A, 207 (1949), P. C. Carman, J. C. Arnell: Can. J. Research, 26 A, 128 (1948), P. C. Carman, P. R. Malhelbe, J. Soc. Chem. Ind. (London) 69, 138 (1950)
- (6) 荒川, 水渡: 工化誌, 63, 556 (1960)
- (7) 平田, 橋詰, 横山: 工化誌, 59, 321 (1956)
- (8) 坂本: 窯協, 67, C 114 (1959)
- (9) 須藤, 下田, 西垣, 青木: 工化誌, 69, 119 (1956)
- (10) L. C. F. Blackman: Trans. Faraday Soc., 55, 391 (1958)
- (11) 西野, 茂木: 窯協, 68, 153 (1960)
- (12) A. E. Paladino: J. Amer. Ceram. Soc., 43, 183 (1960)