

アーカイブ4

水熱処理によるフェライトの生成

齋藤 俊次郎, 武井 武

粉体および粉末冶金 **13** (1966) 60-66.

「水熱処理によるフェライトの生成」に寄せて

東京工業大学

北本 仁孝

フェライトを加藤與五郎先生とともに発明された武井武先生ご指導のもと、TDK 元専務取締役の齋藤俊次郎さんが慶應義塾大学の大学院生当時に行われた、水熱処理によるフェライト粒子の合成に関する研究論文です。齋藤さんにこの論文に関係するお話を伺うことができました。

当時はフェライトの応用が、電話、コンピュータ等へと拡大している時期であったそうです。その中で武井先生が小さな粒子のフェライトが性能向上には必要ということで湿式合成に注目されて、この水熱処理を伴う手法の研究を進められたということです。今でいうところのナノ粒子合成だと思いますが、分離精製などが大変で実用化することが困難であったそうで、TDK（当時の東京電気化学工業）に入られた後も武井先生からご指導を受けながら、様々なトライを重ねたと懐古されていました。武井先生は常々、「研究者は正確なデータを世に出すのが仕事である」とおっしゃっておられ、正確さや再現性を厳しく追及されていたそうです。また論文についても、一言一句を吟味しなさいと指導され、グラフのプロットの大きさの意味も質問されたそうです。

今年は、フェライトが発明された1930年から数えて90年目、第1回国際フェライト会議（ICF）が開催された1970年から数えて50年目にあたります。このような年に、10月29日から第12回ICFが米国ボストンにて開催されます。フェライトの歴史を振り返るにはよい年になると思います。

水熱処理によるフェライトの生成*

齋 藤 俊次郎**・武 井 武**

Shunjiro Saito, Takeshi Takei: Studies on the Formation of Nickel Ferrite by Hydrothermal Method.

Some experiments carried out to synthesize nickel ferrite by hydrothermal method are described and a short discussion on the mechanism of the formation is given.

Spinel type ferrite was easily formed from either the co-precipitated hydroxide made from the solution of constituent sulphates or the wet mixture of two hydroxides—ferric hydroxide and nickel hydroxide—suspended in water at pH 11.

It was rather difficult to synthesize the ferrite from the dry mixture of the two hydroxides. Precipitating agent and pretreatment of the ferric hydroxide were found to have a large effect on the formation. (Received Dec. 4, 1965)

I 緒 言

成分共沈物を水熱処理するとスピネル型フェライトが生成されることが広く知られている。成分共沈物を蒸溜水中 100°C 付近で加温または煮沸すると FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 その他種々の単元フェライトおよび複合フェライトが生成されることも X 線回折等の方法により確認されている^{1)~9)}。そのフェライト生成速度は二価金属の種類によって異なる。しかし上記の結果とは異なったものを発表した報告もある^{10)~11)}。二価金属の種類によっては共沈作成時すでにスピネル型フェライトが一部生成され、またはそれに近いイオン配列が作られるのではないかという報告もある^{3)~12)~18)}。オートクレーブを用いての水熱処理によってもスピネル型フェライトが生成されることが報告されている^{19)~25)}。いずれの報告においても、 H_2O または OH^- がフェライト生成に関して重要な要素であることは認めているが、その詳細については今までのところはっきりしていない。水熱法によるフェライトの生成機構は酸化物乾式法のそれとは異なると考えられているが、明確ではない。そこで著者らは比較的反応速度のおそいニッケルフェライトの生成を対象として、共沈物、混合沈殿、沈殿乾燥混合物などの水熱処理を行なった。そして水熱処理、一般には湿式法によるフェライトの生成機構をある程度推察することができた。この報告では主としてオートクレーブを用いての水熱処理によって得られた結果を述べる。

II 試料の調製

試料はこれをつぎに示すような方法で調製した。

(1) 水酸化第二鉄

(1a) 1mol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の水溶液に室温において 10N NaOH 水溶液を液の pH が 11 程度になるまで加えて水酸化第二鉄の沈殿を生ぜしめた。この際約 50°C の発熱が認められた。この沈殿を母液から分別し、蒸溜水で母液に SO_4^{2-} が認められなくなるまで洗浄し、蒸溜水中にたくわえた。

(1b) 試料 (1a) を蒸溜水から分別し 1mm Hg 程度に減圧したデシケーター中で約 1 週間乾燥した。

(1c) 1mol/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液に室温において、液を攪拌しながら濃厚アンモニア水を液の pH が約 11 になるまで加え水酸化第二鉄を沈殿せしめた。この沈殿を試料 (1a) の要領で洗浄し、(1b) の要領で減圧乾燥した。

(2) 水酸化ニッケル

(2a) 1mol/l の NiSO_4 水溶液に室温において 10N NaOH 水溶液を液の pH が約 11 になるまで加え、水酸化ニッケルの沈殿を生ぜしめた。この沈殿を試料 (1a) の要領で蒸溜水中にたくわえた。

(2b) 試料 (2a) を試料 (1b) の要領で減圧乾燥した。

(3) 共 沈 物

(3a) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ と NiSO_4 とを等モルの割合に含有する水溶液 (濃度各々 1mol/l) に室温において 10N NaOH 水溶液を液の pH が約 11 になるまで加えて共沈殿を生ぜしめた。沈殿生成の際、50°C 程度の発熱が認められた。この沈殿を試料 (1a) の要領で蒸溜水中にたくわえた。

(3b) 試料 (3a) を試料 (1b) の要領で減圧乾燥した。

* 湿式法によるフェライトの生成 (第 1 報)

** 慶応義塾大学工学部 東京都小金井市前原町

(4) 混合沈殿

(4a) 濃度それぞれ 1mol/l である $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液と NiSO_4 水溶液とを別々に等容量準備し、これに別々に $10N$ NaOH 水溶液を室温において各液の pH が約 11 になるまで加えて、それぞれの水酸化物沈殿を生ぜしめた。沈殿生成が完了するのを待ち、直ちに沈殿を含んだ両液を混合し、これをボールミルに入れて約 20 時間湿式混合した。この沈殿を試料 (1a) の要領で蒸留水中にたくわえた*。

(4b) 試料 (4a) を試料 (1b) の要領で減圧乾燥した。

(5) $\alpha\text{-FeOOH}$ 鉄片を FeSO_4 の稀水溶液に浸漬し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を空気酸化してつくった $\alpha\text{-FeOOH}$ を核として加て、加温しながらこれに空気を吹き込み $\alpha\text{-FeOOH}$ (針状) を成長せしめた。この沈殿を試料 (1a) の要領で洗浄し、(1b) の要領で減圧乾燥した。

(6) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 市販純品

(7) NiO 市販純品

III 水熱処理

上記の試料を適量の蒸留水中に懸濁せしめ NaOH 水溶液で液の pH を 11 に調整し、これをオートクレーブ中で加熱した。一定時間加温後冷却し試料を取り出したのであるが、加熱および冷却の速度は化学変化にある程度影響があると思われたが装置の関係上徐熱徐冷を常とした。

IV 測定

水熱処理を施した試料はこれを常温で 1mm Hg 程度に減圧したデシケーター中で約 1 週間程度乾燥した。

このようにして生成された試料について粉末法による X 線分析**、示差熱分析、熱天秤分析、振子法による磁気分析などを行なった。

V 実験結果

(1) 共沈物および混合沈殿の水熱処理

水中保存した共沈物 (3a) および水中保存した混合沈殿 (4a) を常温で減圧乾燥したもの、すなわち (3b) および (4b) の X 線回折図を Fig. 1 に示す。これにははっきりした回折線と認められるものは現われていないが、両者ともスピネル格子に相当する最強線の付近にハローが認められる。共沈物に現われるこのハローはすでに所見も発表されているように、フェライトの格子の基となるような不完全微結晶が存在するためとも考えられる^{12)~15)}。また共沈物を X 線分析すると何本かの回折線は認められるが、それがいかなる原因によるかははっきりしないという報告もある²⁶⁾。湿式沈殿混合物に共沈物とほぼ同様のハローが現われている原因はよくわからないが、湿式混合によっても共沈物の場合と同様な不完全微結晶ができるとも考えられる。また沈殿混合のボールミル処理中に摩砕のために同様なものができるとも

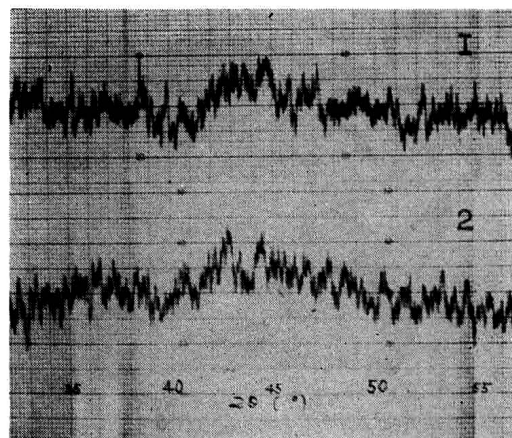


Fig. 1 X-ray diffraction pattern.
Sample 1. Ni-Fe hydroxide coprecipitate.
Sample 2. Wet mixture of Ni and Fe hydroxides.

考えられる。いずれにしても共沈物と湿式混合物は X 線的にはかなりよく似ている。この試料を常温で $1,800\text{Oe}$ 程度の磁場中において磁気分析したが、いずれも強磁性はほとんど認められなかった。

共沈物 (3a) および混合沈殿 (4a) を 100°C ~ 330°C において 3 時間水熱処理***した試料の X 線回折図を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。両図とも加熱温度が高いほど回折線が明瞭である。その回折角は乾式法によって生成されたニッケルフェライトの回折角とよく一致する。

ここで注目されることは第一に、 100°C 、3 時間程度の処理では生成がほとんど行なわれないことで、これは共沈物にも混合沈殿にも共通である。 150°C では両者ともわずかながらフェライトを生成している。その間に差がない。 200°C 以上においては両者とも多量のフェライトを生成しているようであるが²⁶⁾、とくに混合沈殿のほうが回折線がより鋭く、かつ温度による差があまり見られない。共沈物では回折線がやや幅広く、温度上昇とともに幾ぶん狭くなっている。このような事実から、混合沈殿のほうが共沈物よりも生成結晶がよく発達しているように思われる。これは予想外に思われるが、生成機構考察の際の一つの手がかりである。

330°C で 3 時間水熱処理を施した試料の磁気分析結果を Fig. 4 に示す。これによると共沈物も混合沈殿も乾式法でつくられたニッケルフェライトとほぼ等しいキューリー温度を有する。しかし磁化の状況は試料によってそれぞれ異なる。スーパーパラマグネティックである傾向も見られる****。共沈物はとくにその傾向が著しい。

*硝酸塩、ハロゲン塩その他の塩を使用した試料についてはこの報告ではふれない。

**使用した X 線は $\text{Fe-K}\alpha_1$ である。

***この際の沈殿濃度は $4\sim 5\text{g}/100\text{cc}$ 程度であった。

****水熱処理で生成されたフェライトはスーパーパラマグネティックな性質を持つことは他の報告でも認められている¹⁾。

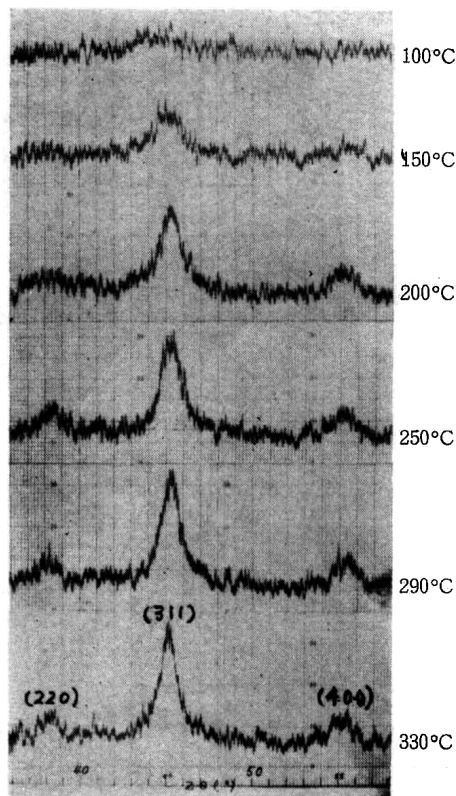


Fig. 2 X-ray diffraction pattern.
Sample : Ni-Fe hydroxide coprecipitate
heated at various temp. for 3hrs
hydrothermally.

Fig. 5 は水熱処理の温度と常温における磁化の強さとの関係を示したものである。これによると共沈物の磁化の強さのほうが混合沈殿に比べて相当に小さい。しかし Fig. 4 を見ると低温度 (-200°C) では共沈物の磁化値と混合沈殿のそれとの間にはそれほど大きな差がない。

以上のことから考えると、常温における共沈物の磁化値が混合沈殿のそれに比べて小さいのは前者がよりスーパーパラマグネティックであるためであって、実際にフェライトが生成されている量は両者ともそれほど差はないように思われる。Fig. 6 は水熱処理温度とガイガー計数管を用いて測定した最強線の計数との関係を示すものである。これによっても処理温度が高いと両者間にフェライト生成量に大きな差のないことがわかる。

水熱処理を施した試料を常温乾燥後熱天秤分析および示差熱分析に処した。Fig. 7 は熱天秤分析の例である。共沈のままで水熱処理を受けていないものは 400°C 付近までに多量の水を離脱するが 150°C で 3 時間水熱処理したものでは水の離脱量が少ない。 330°C で 3 時間処理したものは脱水量はきわめて少ない。脱水は大部分 200°C 以下で行なわれている。しかも 100°C 以上における脱水量は 1% 程度であった。示差熱分析においても吸着水の離脱と思われる吸熱が 200°C 以

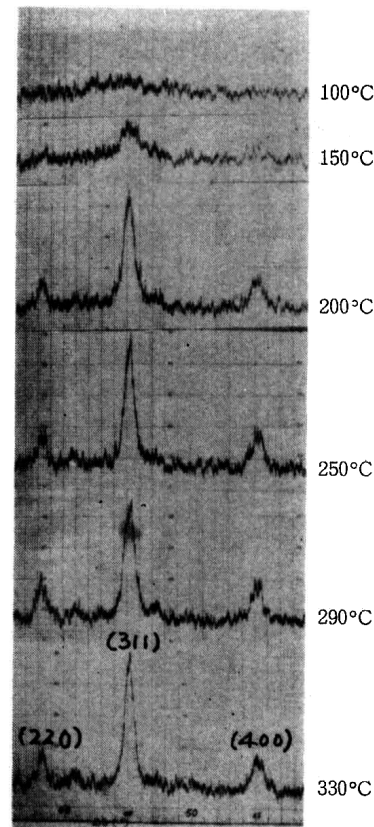


Fig. 3 X-ray diffraction pattern.
Sample : Wet mixture of Fe and Ni
hydroxides heated at various
temp. for 3hrs hydrothermally.

下においてわずかに認められる以外には、特定の吸熱が認められなかった。混合沈殿においてもほぼ同様の結果が認められた。

以上の熱天秤分析および示差熱分析の結果から、水熱

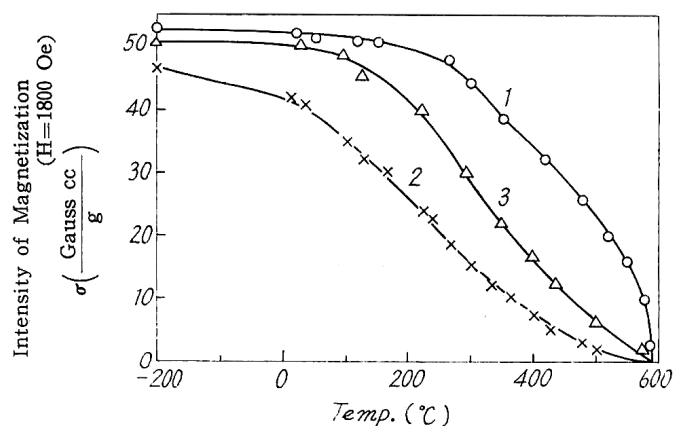


Fig. 4 Thermo-magnetic analysis.
Curve 1. Ni-ferrite calcined at 1000°C for 2hrs.
Curve 2. Ni-Fe hydroxide coprecipitate heated
 330°C for 3hrs hydrothermally.
Curve 3. Wet mixture of Ni-Fe hydroxides
heated 330°C for 3hrs hydrothermally.

処理によっては得られるニッケルフェライトは結晶水を持たないもののように思われる。付着または吸着による

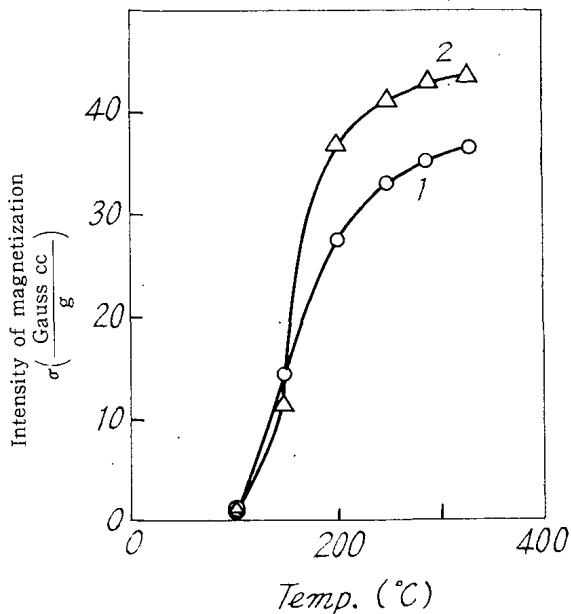


Fig. 5 Relation between reaction temperature in hydrothermal treatment for 3hrs and intensity of magnetization in 1800 Oe, at room temp.

Curve 1. Ni-Fe hydroxide coprecipitate.
Curve 2. Wet mixture of Ni and Fe hydroxides.

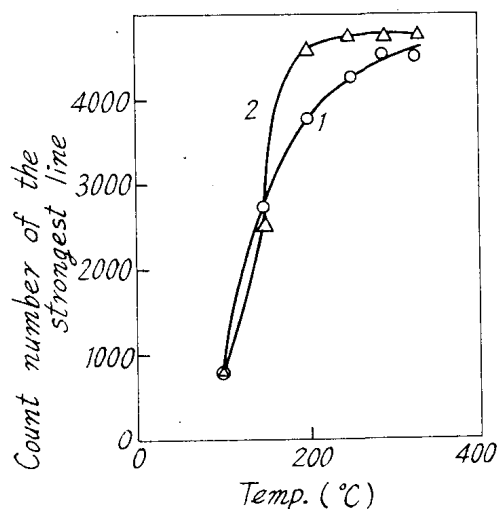


Fig. 6 Relation between reaction temperature in hydrothermal treatment for 3hrs and count number of the strongest line in X-ray analysis.

Curve 1. Ni-Fe hydroxide coprecipitate.
Curve 2. Wet mixture of Ni and Fe hydroxides.

水があってもそれは少量のようである。これは今まで報告された結果とほぼ一致する²⁾。

(2) 乾式混合物の水熱処理

試料 (1b) と (2b) を $F^{3+} : Ni^{2+} = 2 : 1$ になるように秤量、乳鉢でよく混合し乾式混合物とした。この乾式混合物およびこれを水熱処理した生成物について行なった X 線回折図の例を Fig. 8 に示す。図の (1) に見られるよ

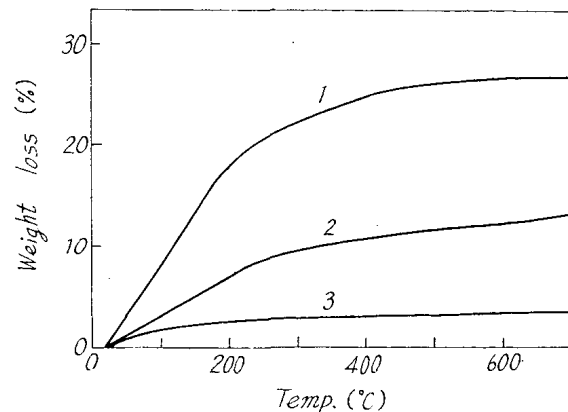


Fig. 7 Thermo-balance analysis.

Curve 1. Ni-Fe hydroxide coprecipitate dried at room temperature in reduced pressure (about 1mmHg) for about 10 days.
Curve 2. Ni-Fe hydroxide coprecipitate heated at 150°C for 3hrs hydrothermally dried same as the coprecipitate.
Curve 3. Ni-Fe hydroxide coprecipitate heated at 330°C for 3hrs hydrothermally dried same as the coprecipitate.

うに乾式混合物には $Ni(OH)_2$ のほかに $\alpha\text{-FeOOH}$ が存在していた*。これを水熱処理すると (2) のようになる。これにはわずかにフェライトが生成されている程度**で、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が残存している。 $\alpha\text{-FeOOH}$ の残存程度から推定すると、この場合には非晶質の水酸化鉄が主としてフェライト化に関与しているようである。

つぎに (1b) と (2b) とを別々に種々な温度で 2 時間空気中加熱し、その後に前記と同様に混合を行ない水熱処理を施した。この場合にはニッケルフェライトがわずかながら生成された。そして混合前の空気中加熱温度が高いほど生成量は少ない。Fig. 9 にその有様を示す。

試料 (1b) または (2b) のいずれか一方のみをあらかじめ各種温度に空気中加熱し、しかる後乾式混合した試料についても、水熱処理によってニッケルフェライトが少量生成されるのみであった。

このように空気中加熱温度が高くなるほどフェライトの生成が困難になるのは空気中加熱によって脱水が起こるためであり、湿式フェライト化反応には水または OH^- が必要であることを示すものと思われる。300°C に加熱したものについては生成率がとくに小さいが、300°C となれば、すでによく知られているとおり、水酸化鉄は多量の水を失って X 線的にはほぼ $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ となり、水酸化ニッケルは NiO となるから、これが生成率を減少している原因であろう。

しかるに試料 (1c) は加熱によって幾ぶん脱水されるが、300°C に 2 時間加熱してもなお、X 線的にはほぼ非晶質であり、これを用いた水熱処理の結果は Fig. 9 の曲

* $\alpha\text{-FeOOH}$ の含有量は全酸化鉄の 20% 程度と推定された。

** 生成率は約 16% と推定された。

線(2)に示すようにニッケルフェライトの生成量はきわめて多く、かつ(1c)の空气中加熱温度が高くても生成量は相当に大である。著者らはこの実験結果に疑問を持ち、目下検討中である。

このように非晶質の水酸化鉄でも沈殿剤の差によってフェライト生成量が顕著に変わるとは湿式法によるフェライト生成の機構を考察するうえに一つの手がかりであると思われる。なお、Fig. 10は(1c)を用いて水熱処理を行なったもののX線回折図である。

以上の結果からフェライトの生成には非晶質の水酸化鉄が必要のように思われたので、つぎによく結晶した α -FeOOH (5)と水酸化ニッケル(2a)を混合して水熱処理を施した。その結果フェライトの生成は認められなかった*。また α -Fe₂O₃ (6)と水酸化ニッケル(2a)を混合して水熱処理したが、この場合もフェライトの生成は認められなかった。しかるに水酸化第二鉄(1a)と酸化ニッケル(7)とを混合して水熱処理(250°C, 3hrs)したところわずかながらフェライトが生成された。

(4) 空气中加熱した共沈物および湿式沈殿混合物の水熱処理

共沈常温乾燥物(3b)および湿式混合常温乾燥物(4b)をそれぞれ空气中において250°Cに3時間加熱し、つぎにこれを250°Cに3時間水熱処理した。生成物を磁気分析した結果多量のニッケルフェライトの生成が確認された(3bの場合は生成率約50%, 4bの場合は約60%)。X線回折図はFig. 11およびFig. 12のようである。空气中加熱では非晶質に近いが、これを水熱処理するとスピネル型フェライトが多量に生成されることがわかる。

VI 検 討

この実験は水熱処理によるフェライトの生成に関する観察の序に当たるもので、これだけではもちろん生成の機構などを論ずることはできない。ただ、これで行なうにはどのような実験を行なったらよいかの見当をつけることができた。それと同時に実験結果を振り返って、試料の製造方法その他に不手ぎわが多く、そのために結果を十分に解析吟味できなかったことを感ずる。得られた実験結果について二、三の吟味を行ない、課題を提供する。

共沈物からフェライトの生成されることはよく知られているが、この実験で湿式混合物からも水熱処理によってフェライトの生成されることがわかった。幾つかの実験結果から湿式混合物から得られたフェライトのほうが共沈物から得られたものよりもよく結晶成長していることが認められたが、結晶成長は実験条件に左右されることが大であるので、この現象は一般的とはいえないと思われる。ここで問題になるのは混合のしかたである。今回

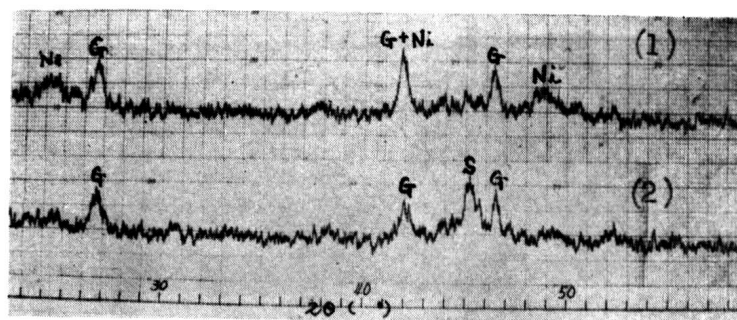


Fig. 8 X-ray diffraction pattern.

- (1) Dry mixture of Ni and Fe hydroxides.
(2) Dry mixture of Ni and Fe hydroxides, heated at 230°C for 3hrs hydrothermally.
G: α -FeOOH, Ni: Ni(OH)₂, S: Spinel.

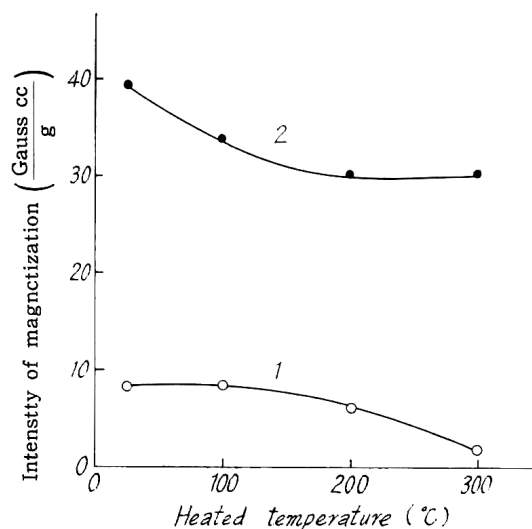


Fig. 9 Relation between intensity of magnetization and heated temperature.

- Curve 1. Dry mixture of (1b) and (2b) (mixed after heating at various temperature separately for 2hrs) heated at 230°C for 3hrs hydrothermally.
Curve 2. Dry mixture of (1c) and (2b) (mixed after heating at various temperature separately for 2hrs) heated at 230°C for 3hrs hydrothermally.

Intensity of magnetic field in magnetic analysis: 1800 Oe.

Measuring temperature: Room temperature.

の実験では常に成分水酸化物ができた直後に液もろとも混合された試料を使用している。各沈殿を熟成させてから混合したらどのようなになるか。これが課題である。水熱処理では処理液のpHが問題になっているが、湿式混合物の場合にはとくにこの影響が大きいようにも考えられる。pHを変えて実験したら新しい示唆が得られるかもしれない。

湿式混合物の場合に、さらに気にかかることは混合をボールミルで長時間行なったことである。この操作によ

* この結果は文献(19)の結果と一致しない。その原因は試料の状態および処理条件の相異にあるように思われる。

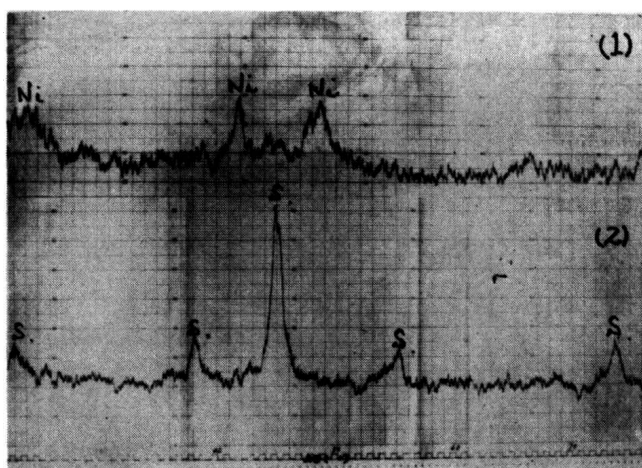


Fig. 10 X-ray diffraction pattern.

- (1) Dry mixture of Ni hydroxide precipitated with NaOH and Fe hydroxide precipitated with NH_4OH .
- (2) Dry mixture of Ni hydroxide precipitated with NaOH and Fe hydroxide precipitated with NH_4OH , heated at 230°C for 3hrs hydrothermally.

Ni: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, S: Spinel.

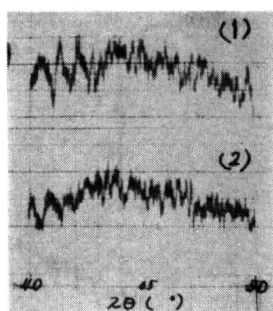


Fig. 11 X-ray diffraction pattern.

- (1) Ni-Fe hydroxide coprecipitate heated at 250°C for 3hrs in air.
- (2) Wet mixture of Ni-Fe hydroxides heated at 250°C for 3hrs in air.

ってフェライトがある程度生成されたとみることでもできる。できていてもそれがX線の的に明瞭に現われない程度の状態のものと思われる。(Fig. 1 参照) 摩砕の影響のない湿式混合物についての確かな実験を著者らは計画している。

乾式混合物からも水熱処理によってフェライトが生成される。これはすでに知られたことであるが、この実験で注目されたのはアンモニアを沈殿剤とした水酸化鉄を用いると生成率が顕著に大きいことである。この現象は単に非晶質であるとか、含水物・水酸化物であるとかいうだけでは説明困難のように思われる。試料の作製方法いかにによって生成率が大きく左右されることを感じさせる。原料塩の種類、沈殿剤の種類と加える条件、沈殿処理の条件などをいろいろに変えて実験し知見を得ることが重要と思われる。

今回の実験では $\alpha\text{-FeOOH}$ を用いると生成が困難であった。これは従来の結果と一致しない。著者らが実験に使用した試料はやや大きい針状結晶のものであったの

で、著者らは不一致の原因を反応速度の差によると推定している。微粒子の $\alpha\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$ などについて新しい知見を得たいと思っている。

生成反応機構を考察するうえの有力な手がかりとして反応速度の吟味がある。今回の実験からはこれを推定することが困難である。著者らが定性的に観察した範囲では液中の粒子濃度は生成速度に大きな影響を与えないようであるが、これについても確かな結論は得られていない。懸濁粒子の荷電状況や凝集程度が生成速度に及ぼす影響もこの実験からは推定できない。このような反応速度の吟味は生成反応が液中のイオン間で起こるのか、粒子間で起こるのか、粒子内で起こるのかを推定するのに相当役立つと思われるので、これに当たる実験を進めている。

熱分析、磁気分析、化学分析などの結果を総合

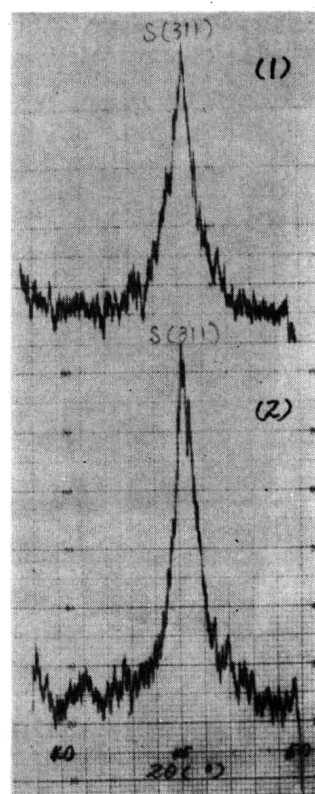


Fig. 12 X-ray diffraction pattern.

- (1) Ni-Fe hydroxide coprecipitate heated at 250°C for 3hrs hydrothermally after heating at 250°C for 3hrs in air.
- (2) Wet mixture of Ni and Fe hydroxides heated at 250°C for 3hrs hydrothermally after heating at 250°C for 3hrs in air.

すると、水熱反応による脱水量と生成量との間には密接な相関関係があるようにみられる。このことも生成機構を論ずるうえに重要な手がかりであるが、これについても今回の実験は不十分である。さらにくわしい結果を得

たうえて吟味考察する。

共沈物や湿式混合物の場合には、これを空気中である程度に加熱した後でも水熱処理によって容易にフェライトが生成される。ここで問題になるのは水和の現象である。成分共沈乾燥物、湿式混合乾燥物、乾式混合物などに起こる水和の状況を観察すればフェライト生成機構への示唆が得られると思われる。

終わりに本実験に終始ご協力下された上岡久芳氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 佐藤, 杉原, 斎藤: 工化誌, 65 11 (1962), 1748—1753.
- 2) 佐藤, 杉原, 斎藤: 第一回酸化物および水酸化物シンポジウム予稿集, (1963), 1—9.
- 3) 高田, 木山: 同上 (1963), 49—56.
- 4) H. Forester, J. Longuet. Compt rend, 208 (1939), 1729—1730.
- 5) J. Longuet: Compt rend, 213 (1941), 483—484.
- 6) J. Longuet: Compt rend, 213 (1941), 577—579.
- 7) W.J. Schuele, V.D. Deetstreek: J. Appl. Phys., 32 3 (1961), 235S—236S.
- 8) 斎藤, 佐藤, 長谷川, 杉原: 粉体粉末冶金秋季大会, 講演概要集, (1964), 32.
- 9) 佐藤, 長谷川, 斎藤, 杉原: 粉体粉末冶金春季大会講演概要集, (1965), 43—44.
- 10) W.O. Milligan, J. Holmes: J. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 149—150.
- 11) W. Wolski: Roczniki Chem., 34, (1960), 1815—1818.
- 12) 田崎: 第一回酸化物および水酸化物シンポジウム予稿集, (1963), 10—19.
- 13) 田崎, 出石: 名工試 7 (1958), 833—846.
- 14) 田崎: 同上 10 (1961), 537—548.
- 15) 田崎, 出石: 同上 10 (1961), 791—809.
- 16) 田崎, 伊藤: 粉末粉末冶金秋季大会講演概要集, (1964), 30.
- 17) 高田, 木山, 浅井, 伊原: 同上 (1964), 34.
- 18) 木山, 高田: 湿式法によるフェライトの生成と物性に関する討論会講演概要集, (1965), 19—24.
- 19) 桐山, 金丸, 玉井: 第一回酸化物および水酸化物シンポジウム予稿集, (1963), 20—27.
- 20) 安藤, 信岡: 第一回酸化物および水酸化物シンポジウム予稿集, (1963), 31—38.
- 21) 安藤, 南, 梅本: 大工誌秀報 6, 1 (1955), 1—6.
- 22) 甘利, 斎藤, 武井: 粉体粉末冶金秋季大会講演概要集, (1964), 31.
- 23) 桐山, 金丸: 湿式法によるフェライトの生成と物性に関する討論会講演概要集 (1965), 25—34.
- 24) 安藤, 信岡: 同上 (1965), 40—43.
- 25) 信岡, 安藤: 粉体粉末冶金秋季大会講演概要集 (1965), 48—49.
- 26) 岡本, 馬場: 同上 (1965), 46—47.