



Title	MgO-Al ₂ O ₃ 系相平衡状態図と離溶析出反応
Author(s)	白須賀, 公平
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.48, p.5-19; 1993
Issue Date	1993-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/32248
Right	

This document is downloaded at: 2019-06-15T21:47:28Z

MgO—Al₂O₃ 系相平衡状態図と離溶析出反応

白 須 賀 公 平

長崎大学教育学部化学教室
(平成4月10月30日受理)

Exsolution Phenomena in the MgO—Al₂O₃ System

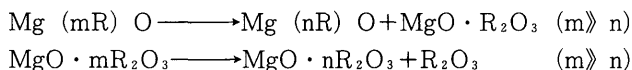
Kouhei SHIRASUKA

Department of Chemistry, Faculty of Education,
Nagasaki University, Bunkyo-machi, Nagasaki 852, Japan
(Received October 30, 1992)

Abstract

Both periclase and spinel solid solutions with cation vacancies at high temperatures through the ionic substitution expressed as, $3\text{Mg}^{++} \rightleftharpoons 2\text{R}^{+++}$ (R: Al, Cr and Fe).

When the solid solutions are annealed at the temperatures lower than those for their synthesis, both periclase and spinel solid solutions separate into two phases according to the following reactions, respectively;



The phase separation, which is called exsolution, causes the coherent precipitation of MgO · R₂O₃ and R₂O₃ mainly to the grain boundaries of periclase and spinel, respectively; the coherent precipitation partly fills up pores among the grains.

The decrease in R₂O₃ content due to the exsolution expanded the lattices of both periclase and spinel solid solutions.

1. はじめに

固体—固体反応を利用した酸化物の焼結体では、その生成機構の上で、乾燥収縮や焼成収縮が不可避免的に発生し、製品の寸法を設定する上で極めて困難な問題を惹き起こす。

粘土質耐火煉瓦などでは、従って、予備焼成という操作を行ったあと、少量の生粘土を混合して成形し、本焼成するが、それでもなお焼成収縮がおこる。

ここでは、あらかじめ作成した不安定または準安定な酸化物固溶体相を離溶析出させて

焼結体をつくる基礎的研究を紹介する。この製造法は、東芝セラミックス(株)との特許(49-85109)であるので、この特許に至るまでの基礎的知見について述べる。

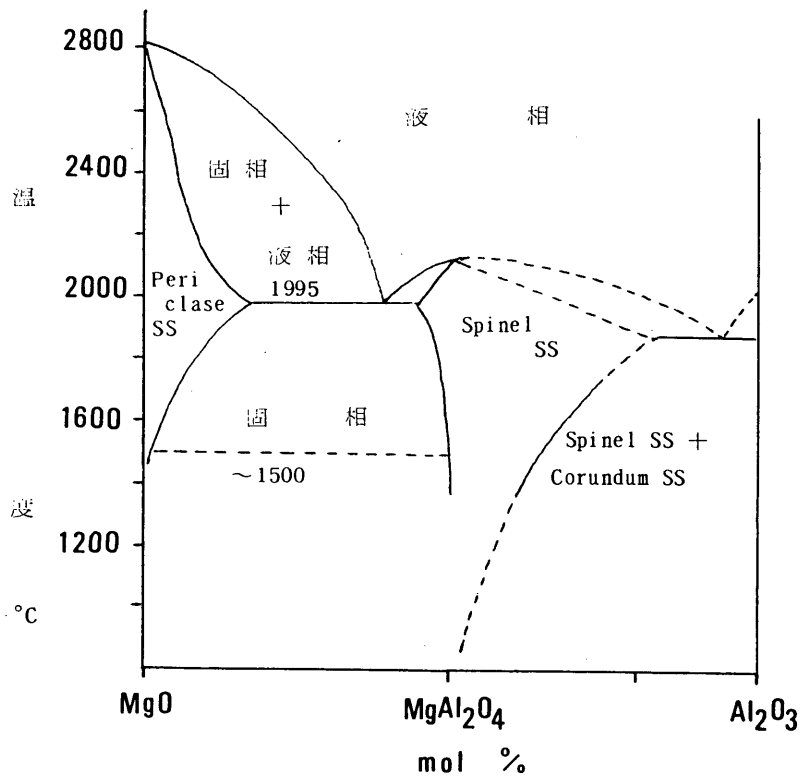
この方法で作製した焼結体は、いわゆる焼成収縮がまったくなく、成形寸法がそのまま製品寸法になることが特徴である。

2. MgO—Al₂O₃ 系相平衡状態図

MgO—Al₂O₃ 系相平衡状態図は、当該二成分系のものではなく、1962年、A. M. Alperらの発表した MgO—MgAl₂O₄ 系、1953年、D. M. Roy らの発表した MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系にわかれて“Phase Diagrams for Ceramists” American Ceramic Society (1964) に掲載されている。

この2つの相平衡状態図を1つにまとめたのが、図1である。

図1でもみられるように、この系には2つの大きな固溶体領域がみられる。1つはペリクレーヌ固溶体とよばれる領域で、他の1つはスピネル固溶体とよばれる領域である。この2つの固溶体領域の存在はふるくから知られた事実であるが、スピネル固溶体の MgO 側すなわち、MgO rich の MgAl₂O₄ スピネル固溶体の存在は、当時から疑問視されていた。筆者らは、ZnO—Al₂O₃ 系について、ZnO rich の ZnAl₂O₄ スピネル固溶体の存在を確認し



MgO—MgAl₂O₄ 系

MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系

A. M. Alper et al.
(1962)

D. M. Roy et al.
(1953)

図1 A. M. Alperらと、D. M. RoyらによるMgO—Al₂O₃ 系相平衡状態図

たが、後述するように MgO rich の MgAl₂O₄ スピネル固溶体の存在は認められなかった。

V. S. Stubicanらは、MgO—MgAl₂O₄ 系のペリクレーヌ固溶体に関して、格子定数と密度を測定し、図2に示すように、この固溶体は、陽イオン欠陥型であることを明らかにした。

また、I. I. Visknevskiiらは、MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系について、格子定数と密度を測定し、陽イオン欠陥濃度を計算した。これを図3に示した。しかし、この格子定数の変化は直線的でなく、Al₂O₃ 30 mol%のところでクニックがあるように見受けられ、これを確認するため、次にMgAl₂O₄—Al₂O₃ 系の実験にとりかかった。

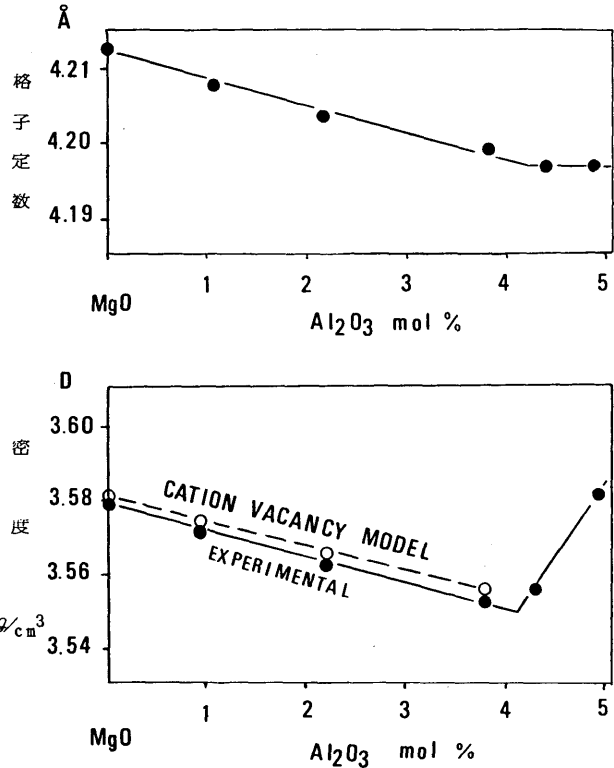


図2 V. S. Stubican et al. によるMgO中のAl³⁺ 固溶体の判断

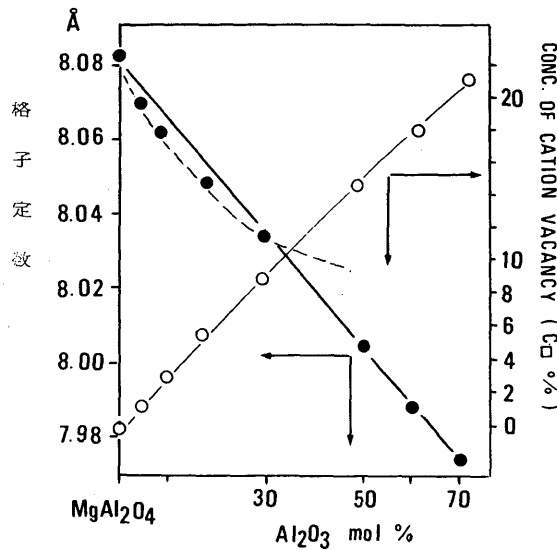


図3 I. I. Visknevskii et al. (1966) MgAl₂O₄—Al₂O₃固溶体に関する知見

3. $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ 系3・1 MgO rich の $MgAl_2O_4$ スピネル固溶体の否定

構造的化学量論組成スピネル $MgAl_2O_4$ に、MgO が過剰に固溶するかどうかは古くからのこの方面の研究者にとって、関心事であったが、 $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ 系の研究に先だって、これを明らかにするため、表1のような実験を行った。

表1 構造的化学量論組成スピネル $MgO \cdot Al_2O_3$ のデータ

Mixing ratio & Reference	Preparation	Refractive Index	Lattice Const. Al_2O_3 (Å)	Chemicals MgO (%)
50MgO : 50 Al_2O_3	1680°C, 60min heated in a sealed Pt capsule, quenched	1.720	8.083	
50MgO : 50 Al_2O_3	1800°C, 15min sintered in air, quenched	1.719	8.083	71.6 28.0
54MgO : 46 Al_2O_3	1800°C, 15min sintered in air, quenched, acid treated	1.721	8.083	71.7 28.2
56MgO : 44 Al_2O_3	1680°C, 60min heated in a sealed Pt capsule, quenched	1.720	8.083	
56MgO : 44 Al_2O_3	1800°C, 15min sintered in air, quenched, acid treated	1.721	8.083	71.7 28.3
58MgO : 42 Al_2O_3	1800°C, 15min sintered in air, quenched, acid treated		8.083	
60MgO : 40 Al_2O_3	1800°C, 15min sintered in air, quenched, acid treated	1.721	8.083	71.8 28.3
75MgO : 25 Al_2O_3	1450°C, 120min sintered in air, quenched, acid treated		8.083	
75MgO : 25 Al_2O_3	1550°C, 120min sintered in air, quenched, acid treated		8.083	
75MgO : 25 Al_2O_3	1800°C, 30min sintered in air, quenched, acid treated		8.083	
75MgO : 25 Al_2O_3	$C_2H_2-O_2$ flame fused, quenched, acid treated	1.721	8.083	71.7 28.3
L. Navias	Solid-solid reaction in H_2 atmosphere, 1900°C, 50 h	1.719	8.083	as Al as Mg
R. H. Arlett et al.	Synthetic single crystal by Verneuil method		8.081	38.11 16.94
R. J. Bratton et al.	Gaseous growth upon Al_2O_3 with reaction between MgO		8.083	
R. J. Bratton	Sintering of hydroxide co-precipitation, 1400°C		8.085	
	Sintering of oxalate co-precipitation, 1400°C		8.083	
J. T. Bailey et al.	Sintering of MgO-rich powder mixture, 1650°C		8.083	
J. D. Dana et al.	Synthetic from reagent grade chemicals	1.720		

MgO と Al_2O_3 を mol% で、1 : 1 あるいは、MgO を rich に配合したものを表にみられるように加熱して供試体をえた。表中、1680, 1800°C というのは、図4にみるように、炭化珪素発熱体を炭素管で巻き、炭素管を保護するために、 N_2 ガスを導入する方式の電気炉（蔵持科器株との実用新案にかかわるもの）で加熱したものである。通常炭化珪素発熱体電気炉では、1500°C が最高使用温度で、当時これを超える実験電気炉は高周波電気炉以外にはなかった。高周波電気炉は大型で、温度制御もたいへん困難であるのに対し、この電気炉は sp 14（シリコニット高熱工業株）のスパイラル発熱体の記号）を使うならば MAX. 30 A のスライダックスで自由に制御できる特徴をもっている。

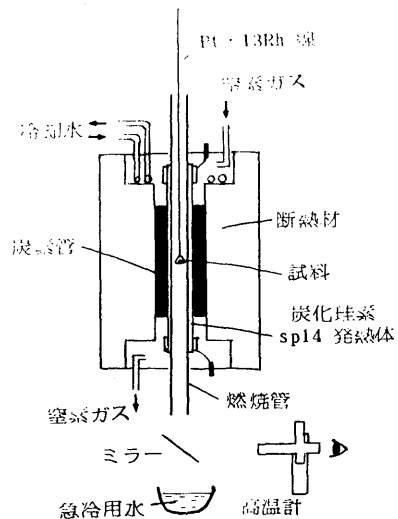


図4 1800°C 電気炉による急冷実験

加熱，水中急冷したあと，余分のMgO は塩酸で処理し，格子定数の精密測定，屈折率及び化学成分の分析を行った。

格子定数の精密測定は，標準物質

MgO を内部標準とするX線回折で，図5に示すように，スピネルの回折線440と，内部標準 MgO の回折線220を比較す

る方法で行った。屈折率の測定は，沃化メチレン (CH₂I₂) とベンゼン (C₆H₆) などの浸液を用い，Abbe の屈折計で測定した。

化学成分は，通常の珪酸塩湿式分析法を用い分析したものである。

この結果は，表1にみられるように，屈折率は，1,720±0.001，格子定数は，8,083 Å，化学成分は，MgO 71.7重量%，Al₂O₃ 28.3重量%と，化学量論組成 MgO · Al₂O₃ に過剰分の MgO が固溶したとみられるものが検出されなかった。参考のため，L. Naviasらのデータも付記しておく。

3・2 MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系の格子定数

MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系のスピネル固溶体の Alイオン量の増加に伴う格子定数の変化は，この系の相平衡とくに固溶線を確立する上で，基本になるものである。

ここでは主に，焼結体の急冷法によってえられた供試体につき，3・

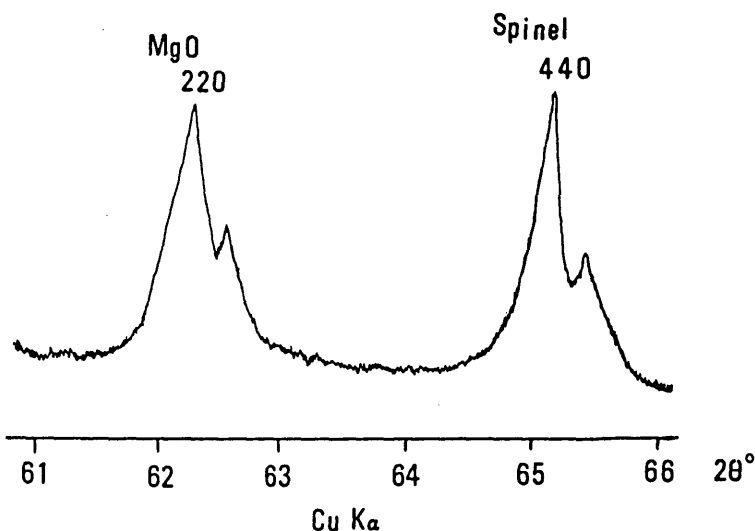


図5 MgOを内部標準とした Spinel 格子の精密測定

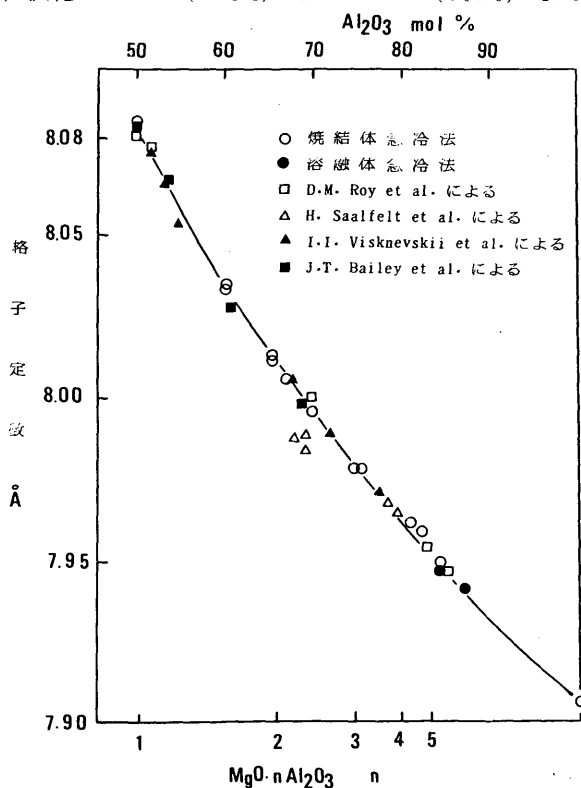


図6 スピネル固溶体のAl³⁺イオン量による格子定数の変化

1で説明した格子定数の精密測定を行い、 Al_2O_3 mol%に対しプロットしてみた。
この結果を、図6に示す。

D. M. Roy らのデータも付記すると、少し下側に弯曲したカーブがえられた。

この結果は、系の間に連続した固溶体の存在を示すいわゆる Vegard 則に一致している。

3・3 MgAl_2O_4 — Al_2O_3 系の屈折率変化

MgAl_2O_4 — Al_2O_3 系に固溶体が存在する
とすると、格子定数だけでなく、他の物性でも一定の変化が認められるはずである。ここではこの系の供試体の物性の1つとして屈折率を測定してみた。

この結果を、図7に示す。

参考のため、F. Rinne のデータも付記した。ここでも一様の変化が観察され、この系に連続した固溶体のあることが確認された。

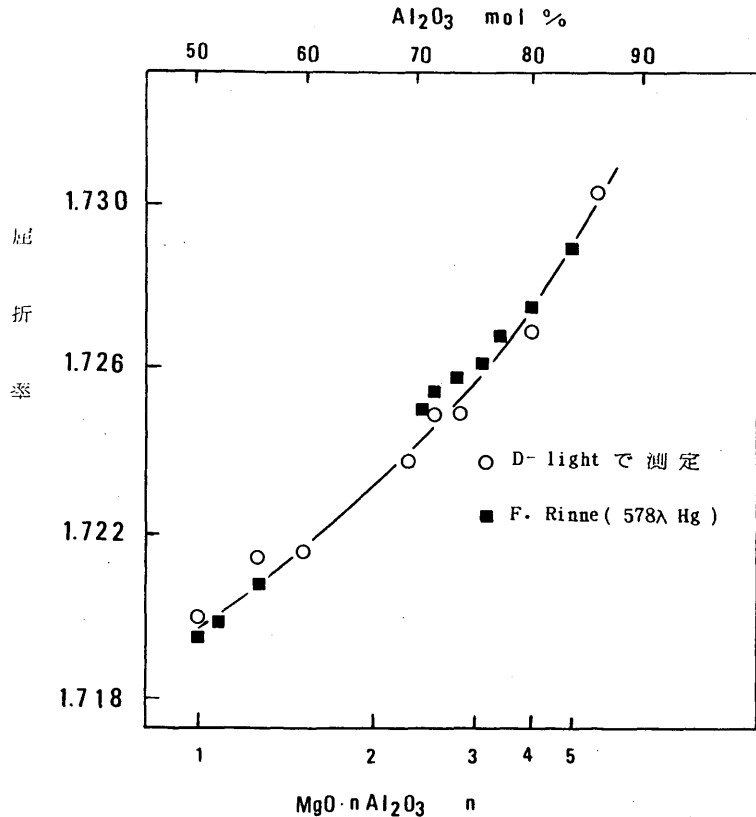


図7 スピネル固溶体の Al^{3+} イオン量による屈折率の変化

3・4 MgAl_2O_4 — Al_2O_3 系相平衡状態図

いままでにえられているこの系の状態図は先に紹介した D. M. Roy らのほか、H. Saalfeld らの部分的な状態図が知られている。これを図8に示す。図8で明らかのように、現在最も確かなものとして“Phase Diagrams for Ceramists”に記載されている D. M. Roy らの状態図は、X線の定量でその焼成物にスピネルが何%位、アルミナ（多分、 α Al_2O_3 ）が何%位含まれているかで判断し、作成した固溶線で画いている極めて粗雑なものであった。そしてこの固溶線の Al_2O_3 側に外挿した点が、アルミナ（多分、 α Al_2O_3 ）の融点になるようにしている。また H. Saalfeld らの部分的な固溶線は格子

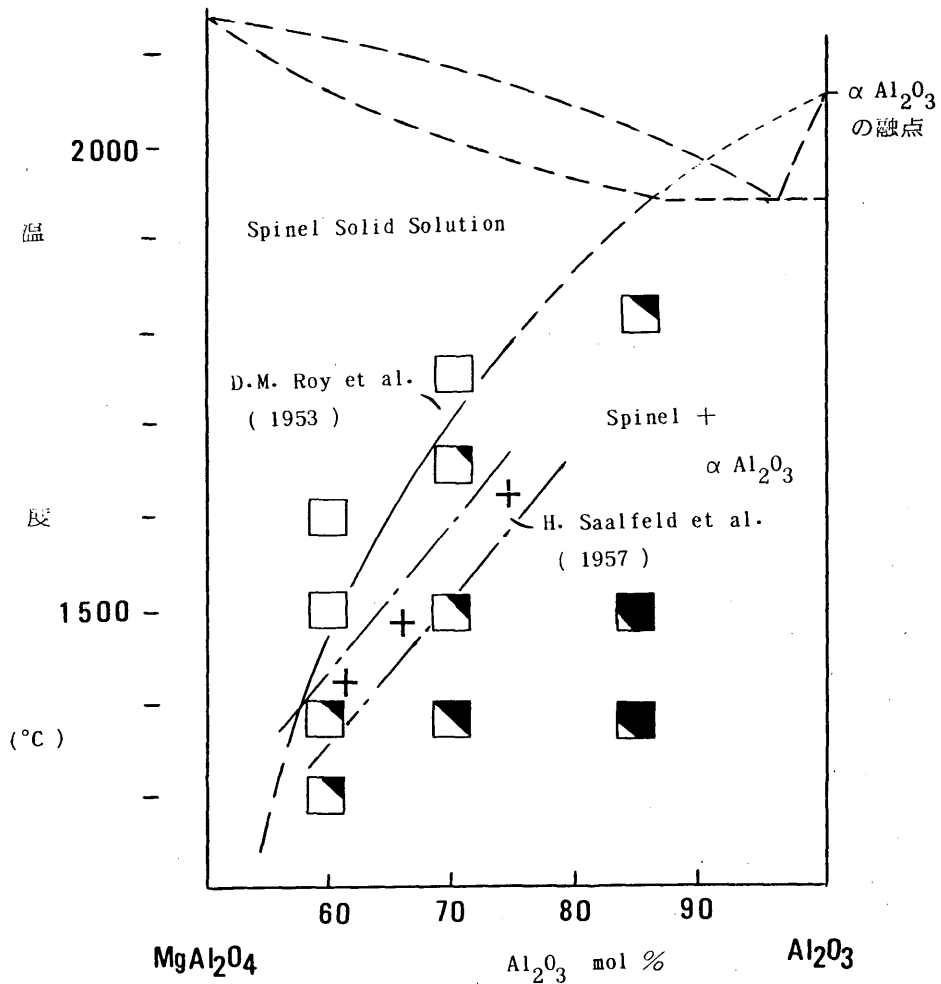


図8 D. M. Roy et al. と H. Saalfeld et al. の MgAl₂O₄-Al₂O₃ 平衡状態図

定数の測定から導き出したものとおもわれるが、基礎となる格子定数の変化が記録されていない不十分なデータである。

焼結体急冷法のほかに、溶融体急冷法、離溶析出法、接合反応対法などでえられた供試体のデータも含めた。

焼結体急冷法では、Al₂O₃ 配合量に対し Vegard 則にのっとって格子定数に変化している間は、それが固溶領域内にあると判断し、Vegard 則からはずれた配合量の寸前の位置を固溶限界と定めた。

溶融体急冷法も焼結体急冷法と同じ方法であるが、離溶析出法は後述する離溶析出反応を利用する焼結体製造に結びつく方法で、高温で焼結あるいは溶融した試料を、それより低温で離溶析出させ、焼結体急冷法でえられた Vegard 則に照合し、格子定数から Al₂O₃ 量を求めたものである。

接合反応対法は、MgO 片と Al₂O₃ 片を接合し熱処理で生成するスピネルの反応面の

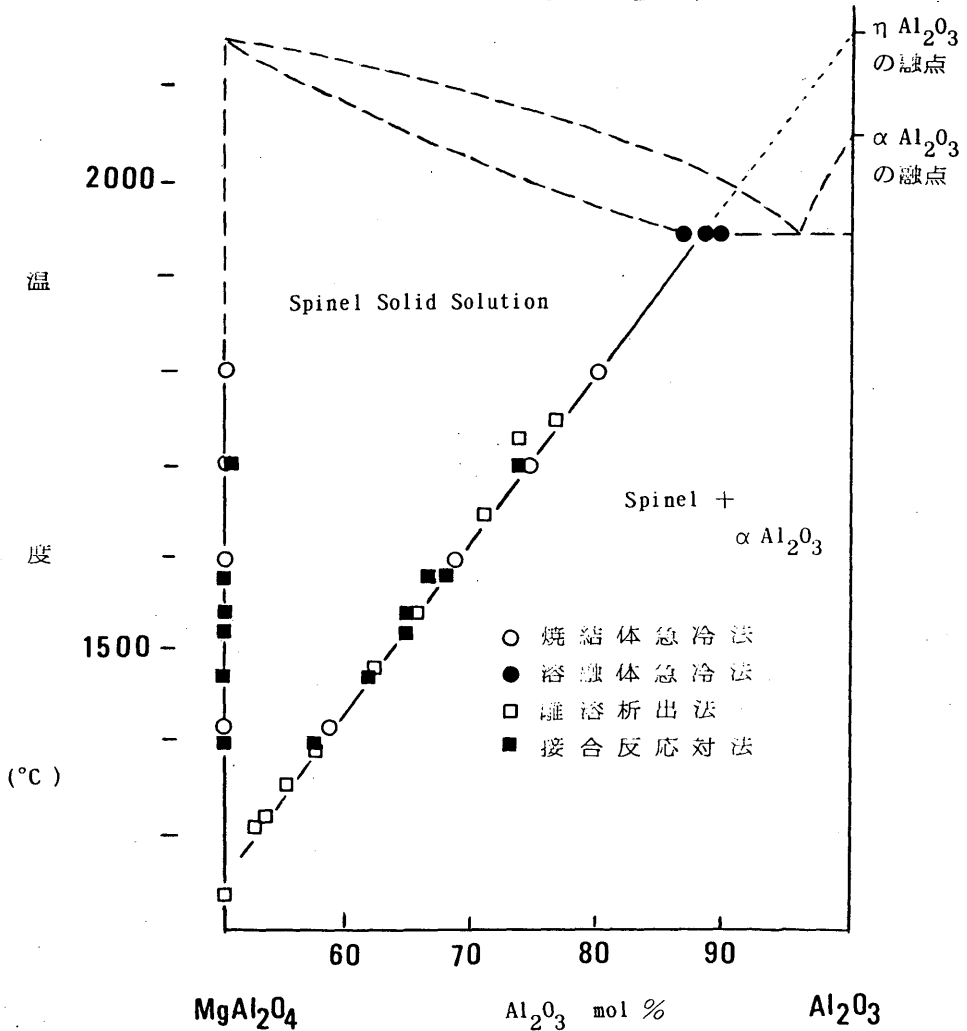


図9 各種の実験から得られた $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 系平衡状態図

格子定数を測定し、焼結体急冷法でえられた Vegard 則に照合し、格子定数から Al_2O_3 量を求める方法を採用した。

こうしてえられた固溶線の Al_2O_3 側に外挿した点は、アルミナ（多分、 $\alpha-Al_2O_3$ ）の融点より高温側にずれた。この点は後述するが、 $\eta-Al_2O_3$ （立方晶）の融点を示唆するものであると考える。

3・5 $MgAl_2O_4$ スピネル- $\gamma-Al_2O_3$ 準安定域

$MgAl_2O_4$ スピネルと、 $\gamma-Al_2O_3$ （正方晶）の間には古くから固溶体が存在するのではないと言われてきた。 $\gamma-Al_2O_3$ は、水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$ 、あるいは $AlO(OH)$) が脱水して直ちに作る変態で古くは立方晶と考えられていたが、X線の回折線

440のスプリットから、最近正方晶と改められたアルミナの変態の1つである。

水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムの種々の混合物を、1150, 1200, 1280°Cから急冷し、格子定数を測定し、含有する Al₂O₃ mol% に対しプロットしたのが、図10である。

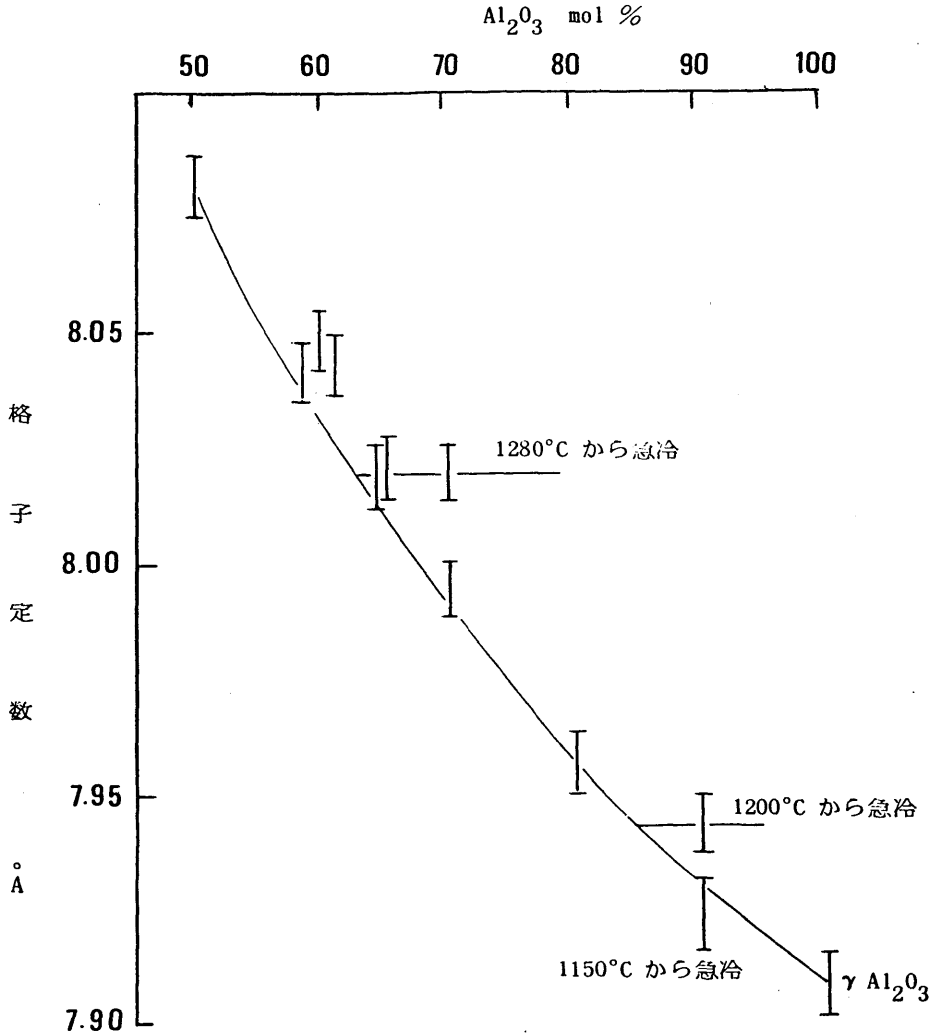


図10 MgAl₂O₄—γ Al₂O₃ 系の格子定数の Vegard 則

3・2の MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系の格子定数の変化とほとんど同じ、Vegard 則が認められた。

またこの混合物の仮焼物 (500~600°C) の示差熱分析を行い、発熱反応ピークの位置から、図11にみられる準安定相の存在することを確認した。

これは比較低い温度で生成するスピネル固溶体の一種で、いわゆる相平衡状態図には記録されないが、確かに存在する固溶体領域で、英文では、γ-Spinel Solid Solution Metastable region と名付けた。

これらは準安定領域を超えて高温になると、スピネルと γ - Al_2O_3 の混合相になるいわゆる準安定相である。

4. 離溶析出反応

MgAl_2O_4 - Al_2O_3 系相平衡状態図をつくるに当り、高温で合成した固溶体 ($\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) を粉砕し、それより低い温度でこれを加熱したとき、著しい焼結性を示した。粉砕物の成形はいずれ粉末X線回折で測定するのだからという気持ちで、手で加圧する程度の弱い

圧力で成形しておいたのだが、低い温度でこれを加熱したところ、顕著な焼結を示した。

この現象は、 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体から Al_2O_3 が離溶析出し、 $\text{MgO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n > m$) の低濃度固溶体になるときにおこる反応で、離溶析出反応 (exsolution reaction) と名付けた。

4・1 ペリクレス固溶体の離溶析出

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系については、A.M. Alper らが1962年、 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系については、同じく A. M. Alper らが1964年、 $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系については、B. Phillips らが1961年、図12に示すようなペリクレス固溶領域を発表している。

Cr_2O_3 や Fe_2O_3 はかなり幅広い固溶領域をもっている。これらが複合すると、1800°C位の温度でも相当の幅の固溶領域を示す。

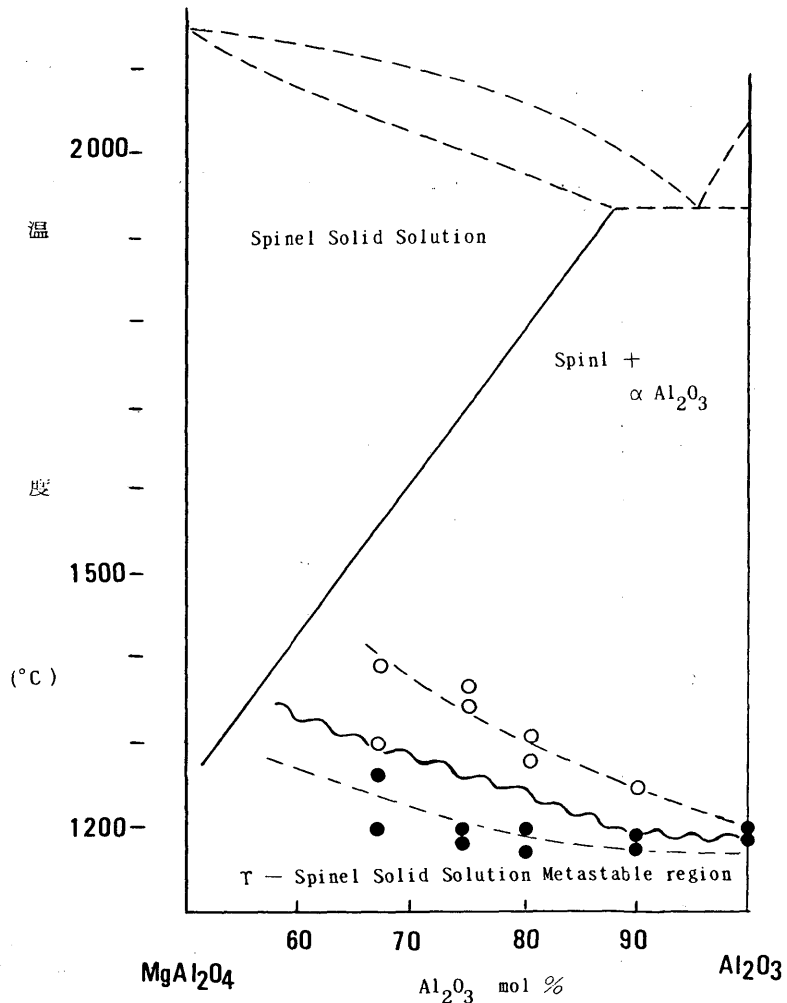


図11 MgAl_2O_4 - γ - Al_2O_3 系準安定領域の示差分析による確認

これらの格子定数の変化をみると、 $3Mg^{++} \rightleftharpoons 2R^{+++}$ (R: Al, Cr, Fe) の置換で、多くの陽イオン空位を作り、収縮した小さい格子を示すようになる。

MgO—Al₂O₃—Fe₂O₃—Cr₂O₃ 系の混合物をプラズマ溶融あるいは1750℃焼成し、急冷(水中)してえられる供試体を、1200℃、1300℃で徐冷し、離溶析出させた。

1750℃からの急冷体の示差熱分析結果を、図13に示す。600~1200℃にわたる幅広い温度範囲で、大きな発熱反応のあることがわかった。

この離溶前後の状態分析を、EPMA で行い、離溶により、Al₂O₃、Fe₂O₃、Cr₂O₃ がペリクレスの粒界に析出していることを確認した。

これは当時、塩基性耐火物の業界で、“ダイレクトボンド”とよばれる現象がさわがれ、一部製品も販売されていたようであるが、この離溶析出反応が関与していたものでないかと考えている。

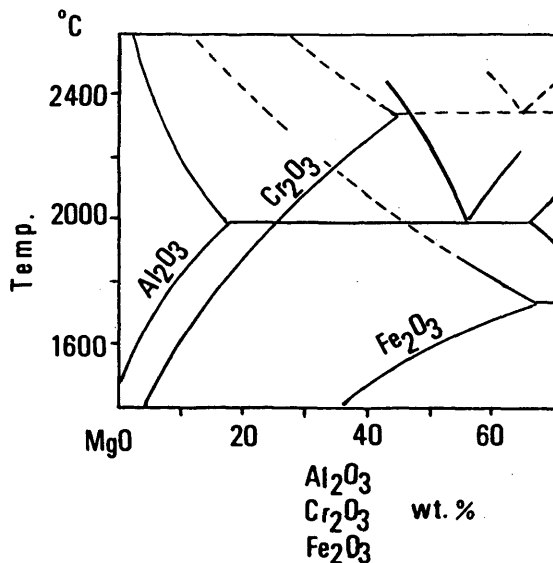


図12 MgO—Al₂O₃、MgO—Cr₂O₃、MgO—Fe₂O₃ 系のペリクレス固溶領域

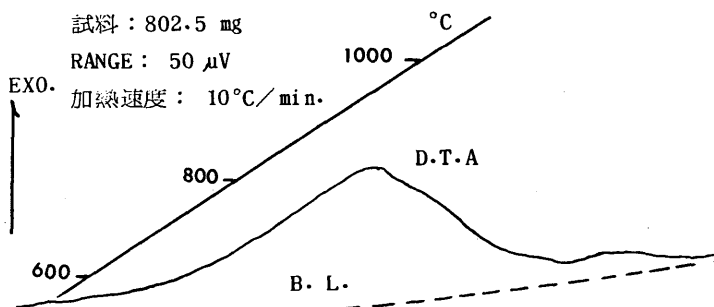


図13 マグネシアのR³⁺イオン固溶体の示差熱分析

4・2 スピネル固溶体の離溶析出

MgAl₂O₄—Al₂O₃ 系には通常の相平衡状態図にはない大きなスピネル固溶体の領域がある。

先述したように、高温あるいは溶融状態で高濃度のスピネル固溶体 MgO nAl₂O₃ を合成、これを急冷(水中)してえられる供試体を、より低い温度で徐冷すると、α Al₂O₃ を離溶析出し、本体は低濃度のスピネル固溶体になる現象がおこる。このとき、スピネル固溶体の格子定数は大きくなる方向に動く。

これを図示したのが、図14に示す図である。例えば、1900℃で合成した MgO 5.6Al₂O₃ スピネル固溶体の水中への急冷物は、その格子定数は7.95 Åで、これを1450℃の温度で離溶すると、MgO 1.5Al₂O₃ 組成をもつ低濃度のスピネル固溶体になり、4.1Al₂O₃ を析出する。この低濃度のスピネル固溶体の格子定数は8.04 Åへと膨張する。析出アルミナは

α Al_2O_3 の形で、スピネル固溶体の粒界に析出する。

この析出を図解したのが、図15である。

組織的には、高濃度のスピネル固溶体の成形物には不可避免的に空隙が残っているが、この成形物を離溶析出すると、析出物が粒界に析出し、それを埋める効果がある。従って、空隙の少ない焼結体を作ることが予想できる。

合成した $\text{MgO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の示差熱分析結果を、図16に示す。

いずれも、1450、1319、1238℃で最大になる発熱反応で、離溶析出反応は発熱反応であることを示している。

この発熱が、自己焼結を惹きおこす原因と考えられるが、これが離溶中に全体的におこり、連鎖的に徐冷温度よりも高温になる部分反応が惹起し、焼結を促進するものと考えられる。

$\text{MgO} \cdot 5.6\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル固溶体について、1200、1500℃の離溶析出を、X線回折で追跡してみた結果を、図17に示す。

離溶する以前のX線回折図は、スピネル（実はスピネル固溶体で、回折線はいずれも僅かに高角側にシフトしている。）だけであるのに対し、1200℃徐冷の場合は2種類のスピネル相に分相、1500℃徐冷の場合のX線回折図は、スピネル相以外の回折線があらわれ、スピネル相との混合系になっている。このスピネル相以外の相は、 α Al_2O_3 相で、離溶析出したものである。

こうして離溶析出反応で生成する焼結体は図15の図解図でもみられるように、空隙が析出物によって埋められ、

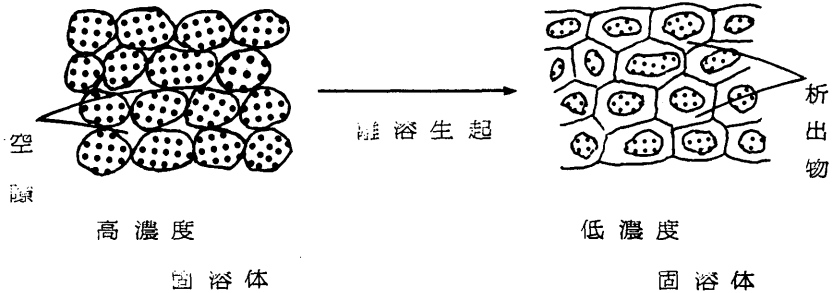


図15 離溶析出にみられる組織変化

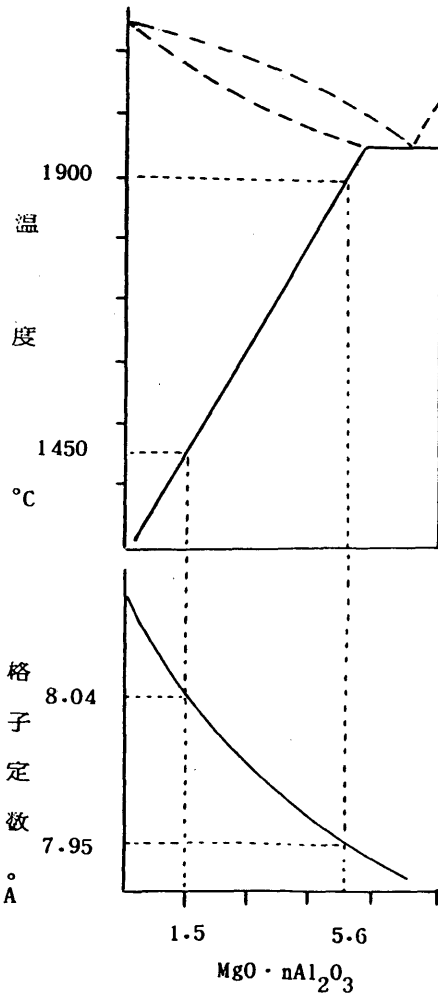


図14 Spinel Solid Solution からの離溶析出と格子定数

本体であるスピネル固溶体は、格子を膨張し、しかも離溶時の発熱反応で、焼結するもので、収縮がおこらないという特徴をもっている。

4・3 η Al₂O₃ の確認

図9の結果は、α Al₂O₃ (m. p. 2050 °C, 六方晶) より高融点のη Al₂O₃ の存在することを示唆している。

アルミナの溶融を目的として、水酸化アルミニウムを脱水したいわゆるγ Al₂O₃ をプラズマで溶融する作業を、名古屋工業試験所で行った。プラズマの温度計測は、超高温のため計測器がなく、ただアルミナの融点以上の高温が発生可能というだけである。

γ Al₂O₃ をプラズマで溶融し、これを水幕捕集した場合は、α Al₂O₃ が生成していたのに対し、金属板 (冷却器付き) で捕集した場合は、η Al₂O₃ (m. p. 不詳, 立方晶) がえられた。

当時、立方晶のアルミナというと、γ Al₂O₃ だけが知られ (これも後には回折線440のスプリットしていることから、正方晶とみられるに至った。) ているに過ぎなかった。

新しく立方晶、高融点のアルミナ、η Al₂O₃ の発見で、従来の高温安定型といわれてきたα Al₂O₃ との間に、どんな関係があるのか安定度曲線を書いてみた。

この概念図を、図18に示す。

α Al₂O₃ はプロトン (H⁺) によって、構造的に安定化していると、よくいわれているが、プラズマ溶融でも水幕捕集という水系で得られるのに対し、η Al₂O₃ は水を使わない金属板捕集で得られている。

図18 (A) は、α Al₂O₃ → η Al₂O₃ への実相での転移がおこる場合で、

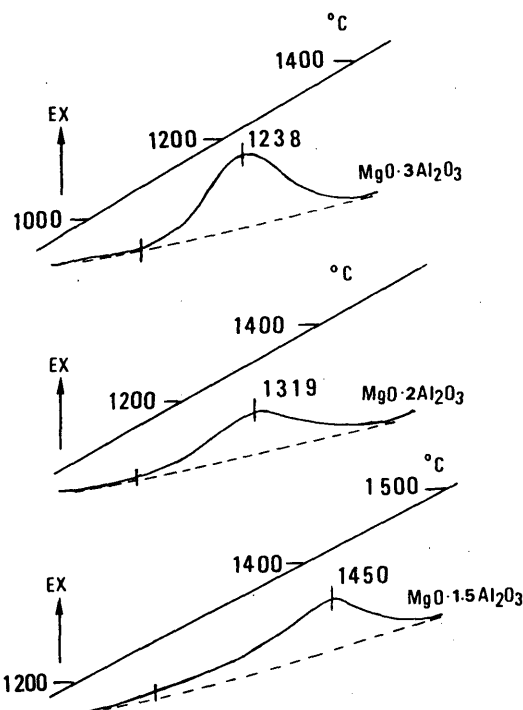


図16 DTA of Nonstoichiometric Spinel

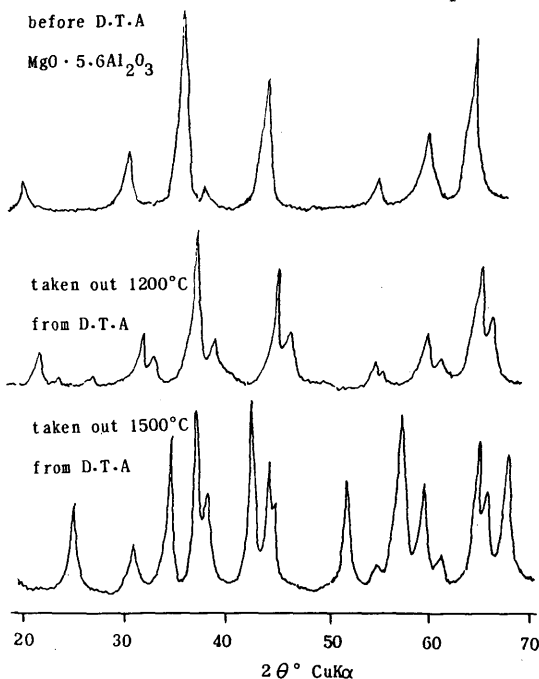


図17 MgO_{0.6}Al₂O₃スピネル固溶体の示差熱分析のχ線回折図

(B)は、それぞれが独立的に存在する場合である。

各種の実験データから、 α Al_2O_3 は熱的に安定といわれている以上、(A)の場合是否定的で、(B)の場合が考えやすいものであろうと考える。

プラズマ溶融で得られた η Al_2O_3 の構造解析から、 η Al_2O_3 は陽イオン欠陥型スピネル構造で、 $\text{Al}(\text{Al}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_4$ と考えられる。

5. おわりに

以上の実験結果をまとめると、

(1) $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図における $\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 系の、 MgO rich スピネル固溶体は、この実験の温度範囲では存在しなかった。

(2) $\text{MgO}-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} : \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) 系のペリクレーヌ固溶体の離溶析出反応はいわゆるダイレクトボンド煉瓦の生成メカニズムを示唆するものと思われる。

(3) $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図における $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のスピネル固溶線は、横軸の組成をモルでとった場合、直線で、その外挿線の Al_2O_3 側では、従来いわれてきた α Al_2O_3 より融点の高いアルミナの存在を示唆した。

(4) スピネル固溶体の離溶析出反応は、次の理由から新しい焼結体の製造法となることを示唆している。

1. 高濃度スピネル固溶体の製作は粉粒体の状態のままでもよい。従って高温が必要ならば、プラズマを利用することもできる。ただし急冷する必要がある。
2. 離溶析出反応は、発熱反応で焼結体の生成に大きく寄与する。
3. 加圧成形後、成形体内にある空隙は、離溶で析出する α Al_2O_3 によって埋められ、スピネル粒子を結合する。

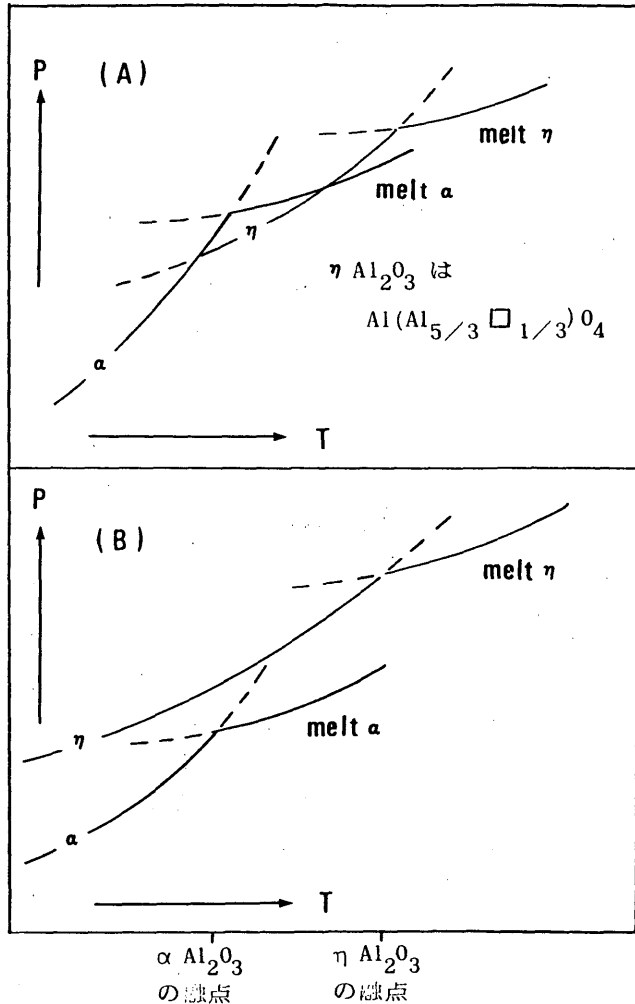


図18 $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$ と $\eta \text{Al}_2\text{O}_3$ の P-T 概念図

4. 離溶析出によって、本体のスピンル固溶体の格子定数は大きくなる方向に動くため、全体を収縮させる因子はなく、無収縮性の焼結体製造法を示唆する。
- (5) α -Al₂O₃より融点の高いアルミナの存在は、 η -Al₂O₃の発見で明白となった。

謝 辞

この研究は、筆者が昭和45～50年、東京大学工学部工業化学科山口研究室に在籍中に行ったものの総括である。

これを総括するようになった切っ掛けを作ってくださったのは、長崎県立水産高等学校の化学担当教官の平田一喜先生である。

平成4年10月12日、大村工業高等学校で開催された長崎県高等学校理科教育研究会化学部会研究集会での特別講演を平田一喜先生から依頼され、20年も前のことをまとめてみる気持になった。

長崎県立水産高等学校の平田一喜先生に深く感謝いたします。

参考文献

1. 山口, 白須賀, 宗片, 窯協誌 76, 64 (1971) “MgO-Al₂O₃系スピンル生成固相反応における諸現象”
2. 山口, 白須賀, セラミックス誌 6, 955 (1971) “空気流中1800℃常用の実験用小型電気炉の試作”
3. 白須賀, 山口, 窯協誌 81, 97 (1973) “1400～1600℃での MgO-Al₂O₃系接合固相反応で生成するスピンル結晶の配向関係”
4. 白須賀, 山口, 高橋, 窯協誌 82, 393 (1974) “ η -スピンル固溶体の準安定領域”
5. K. Shirasuka, G. Yamaguchi, Yogyo-Kyokai-Shi 83, 650 (1974) “Precise Measurement of the Crystal Data and the Solid Solution Range of the Defective Spinel, MgO_nAl₂O₃”
6. K. Shirasuka, G. Yamaguchi, Yogyo-Kyokai-Shi 83, 603 (1975) “Application of the Exsolution Phenomenon in the Al₂O₃-rich Spinel Solid Solution to the Sintering”
7. 白須賀, 山口, 宮地, 窯協誌 84, 170 (1976) “ZnO-Al₂O₃系スピンル固溶体の組成と構造”
8. 白須賀, 山口, 窯協誌 84, 271 (1976) “MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃-Cr₂O₃系ペリクレス固溶体における離溶析出反応”
9. K. Shirasuka, G. Yamaguchi, M. Momoda, Yogyo-Kyokai-Shi 84, 523 (1976) “Differential Thermal Analysis of the Non-stoichiometric Spinel, MgO_nAl₂O₃”
10. 白須賀, 柳田, 山口, 窯協誌 84, 610 (1976) “ η -アルミナの作製とその結晶構造”
11. 山口, 柳田, 白須賀, 能登, 窯協誌 85, 110 (1977) “MgO-Al₂O₃系接合固相反応のトポタキシー”

(以上)