

固相法による Tazheranite の粉末合成と導電性

倉持豪人・小林秀彦・森 利之*・山村 博*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

*東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

Preparation of Tazheranite Powders by Solid Phase Reaction and Conductivity of Sintered Bodies

Hideto KURAMOCHI, Hidehiko KOBAYASHI, Toshiyuki MORI*,
Hiroshi YAMAMURA* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338

*Tsukuba Research Laboratory, TOSOH Co., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

[Received February 5, 1992; Accepted May 21, 1992]

$\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ composition ($x=0.04-0.25$) powders, whose phases were the tazheranite ($x=0.04-0.10$) and the calzirtite ($x=0.20$) of single phases, were prepared at 1300°C for 10h by the solid phase reaction. The range of the tazheranite composition was broadened up to $x=0.15$ by firing them at 1500°C for 4-10h. The conductivity of the sintered bodies, fabricated at 1500°C for 4h in $x=0.04-0.15$ and 10h in $x=0.20$, was measured at $400^\circ-900^\circ\text{C}$ using the complex impedance method in the air. The activation energies of the conductivity were 120-130 kJ/mol, thus it is presumed that the mechanism of electric conduction was dominated by an oxygen ion conduction in the range of these temperatures. In the case of $x=0.04-0.15$ composition samples, the resistance of grain decreased with an increase of x , while that of grain boundary increased. With regard to the calzirtite ($x=0.20$) composition sintered body, it is made ascertained that the specific resistance took a figure up one place. The results have suggested that the elevation of conductivity is due to the increase of dissolved TiO_2 amount, the valence deviation of Ti, the change of grain size and the segregation of a trace amount of calzirtite phase at the grain boundaries of the tazheranite of single phase.

Key-words : Tazheranite, Calzirtite, Fluorite structure, Conductivity, Complex impedance method

1. 緒言

$\text{CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 系酸化物は、高レベル放射性廃棄物の固定化物質¹⁾あるいは陰イオン欠陥を持つ固体電解質材料²⁾として関心の高い物質である。中でも、 ZrO_2 リッチな組成領域の物質に関する研究は相転移や物理的特性に及ぼす TiO_2 添加の影響としてまとめられており、立方晶 ZrO_2 相の不安定化^{3),4)}、立方晶格子の収縮^{4),5)}、液相の生成による焼結の促進^{5),6)}、耐熱衝撃性の向上⁷⁾などが報告されている。

この3成分系の鉱物に正方晶系の Calzirtite と立方晶系の Tazheranite がある。前者は $\text{CaZr}_3\text{TiO}_9$ ⁸⁾ 又は $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ ⁹⁾ と記され、CaO 含有量は約20 mol% であ

る。後者は Calzirtite とほぼ同組成であるにもかかわらず、含有する Ti の一部が4価から3価へと変化するため酸化物イオン空孔を持つ立方晶ホタル石型構造をとる¹⁰⁾。このように、二つの鉱物は結晶構造の観点から非常に興味深い、それぞれの単一相を合成したという報告¹¹⁾はほとんどない。また、Tazheranite は立方晶系の欠陥ホタル石型構造をとることから、導電性材料としても興味ある物質である。

そこで本研究では、 $\text{CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 系で Calzirtite や Tazheranite の ZrO_2 の一部を TiO_2 で置換した $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ ($y < 2$) 組成の Tazheranite 単一相粉末の合成及び導電性材料としての可能性について調査した。具体的には、まず固相法により ZrO_2 の一部を TiO_2 で置換した粉末を合成し、 TiO_2 置換量と生成相の関係から Tazheranite の単一相領域を調査した。そして、この粉末を用いて焼結体を作製して導電率を複素インピーダンス法により測定し、粒内及び粒界の導電率に影響を与える因子について整理した。

2. 実験方法

2.1 粉末合成

出発原料には市販の CaCO_3 粉末 (関東化学製, 試薬特級), ZrO_2 粉末 (東ソー製, TZ-0, 純度99.9%) 及び TiO_2 粉末 (出光興産製, IT-S) を用いた。各粉末を所定モル比 ($\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$; $x=0.04\sim 0.25$) に秤量し、ジルコニアボール及びエタノールを用いて24 h 湿式混合した。十分に乾燥させた後、 1000°C で10 h 加熱処理して炭酸塩を熱分解させた。この加熱処理条件は示差熱重量分析 (TG-DTA: 理学電機製, TAS-200) の結果に基づいて決めた。加熱処理した粉末は再度24 h 湿式混合した後乾燥させ、 $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ で2~20 h 仮焼した。

得られた生成物の結晶相は粉末法 X 線回折試験 (理学電機製, RAD-C, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 30 mA) により同定した。格子定数は Si を外部標準物質あるいは NiO を内部標準物質として、Tazheranite 相の (111), (200), (220), (311), (222) 及び (400) 面を用いて算出した。また、合成

した粉末の形態、粒子径及び分散状態の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-5400) を用いた。

2.2 焼結体の作製

合成した粉末を十分に混合、粉碎し、分級 (#100) した後、一軸加圧 (49 MPa) で仮成形し、次いで CIP (196 MPa) 成形して円柱状試料 (10 mmφ) を作製した。この成形体を 4°C/min の昇温速度で 1400°~1600°C, 1~10 h 焼成した後、900°C まで 4°C/min で降温し、その後炉冷することにより焼結体を作製した。

焼結体の結晶相の同定及び格子定数の測定は焼結体を粉碎した後、X 線回折試験によって 2.1 節と同様に行った。作製した焼結体表面を鏡面研磨した後、かさ密度は蒸留水を用いたアルキメデス法に準拠して求め、微構造は熱エッチング面を SEM 観察して調べた。また、焼結体中の各元素の分布状態を EPMA (島津製作所製, EMX-SM) で、Ti の価数を XPS (ULVAC-PHI 製, ESCA/AES 558U-P) で調べた。

2.3 導電率の測定

作製した焼結体を厚さ約 2 mm に加工した後、両面に Pt ペースト (昭栄化学工業製, D-4001) を塗布し、大気中、850°C で焼き付けて測定用試料とした。この試料を測定セルに装着して周波数応答解析器 (Schlunberger 製, Solartron 1250FRA) とポテンショスタット (北斗電工製, HA-501G) を用い、大気中、周波数 1 Hz~65 kHz, 測定温度 400°~900°C の範囲で複素インピーダンス法により導電率の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 Tazheranite 粉末の単一相領域

本研究で取り扱う CaO-ZrO₂-TiO₂ 系の状態図³⁾を図 1 に示す。この状態図によると ZrO₂ リッチな組成領域に広い単一相領域が存在し、図中の a-a' 線の左側では立方晶系、右側では正方晶系の構造となる。そこで、立方晶系の組成領域に着目し、CaO を 20 mol% と一定にして、Ca_{0.20}Zr_{0.80-x}Ti_xO_y 組成 (x=0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25; y<2) となるように ZrO₂-TiO₂ モル比を変化させて粉末を合成し、TiO₂ 置換量と生成相の関係を調べた。この際の生成相は組成にかかわらず、ホタル石型立方晶相は Tazher-

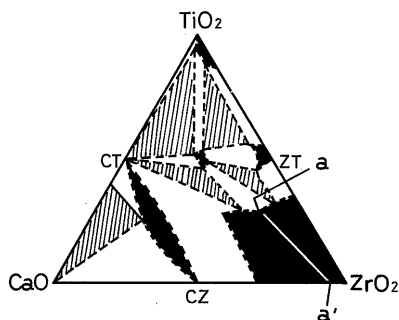


Fig. 1. Phase diagram of CaO-ZrO₂-TiO₂ system.³⁾
 ■: One phase area, ▨: Two phases area, ▩: Three phases area.

anite 相, 正方晶相は Calzirtite 相とし、また 1460°C 以上では液相の生成により粒子間の熔融^{5),6),12)}が起こるので、仮焼温度は 1300°C 以下とした。

まず、仮焼条件を調べるために x=0.15 組成粉末を 1200°~1300°C で 2~20 h 仮焼したところ、1300°C, 10 h の条件で出発原料も残存せず CaO-ZrO₂-TiO₂ 系化合物のみが同定されたので、各種組成粉末を 1300°C で 10 h 仮焼した。得られた生成物の X 線回折図を図 2 に示す。x=0.04 及び x=0.10 組成ではほぼ単一相の Tazheranite (トレース程度の Calzirtite 相, CaTiO₃ を含む) が生成した。x=0.15 組成では Tazheranite と Calzirtite の混相 (図 2 中では Tazheranite と Calzirtite の回折ピークは重複するが、2θ=60° 以上の回折ピークで確認できた) となり、更に TiO₂ 置換量を増加させた x=0.20 ではほぼ単一相の Calzirtite (トレース程度の Tazheranite 相と単斜晶系 ZrO₂ を含む)、x=0.25 では Calzirtite 相の他に出発原料の単斜晶系 ZrO₂ が認められた。

以上のことから、TiO₂ 置換量で Ca_{0.20}Zr_{0.80-x}Ti_xO_y 組成を制御することにより、Tazheranite 単一相粉末は x=0.04~0.10 組成の範囲で合成できることが明らかとなった。また、1300°C で 10 h 仮焼した x=0.04~0.20 組成の各種粉末を SEM 観察したところ、各粉末の粒子径は 1~2 μm 程度であり、一部に凝集が認められた。

3.2 焼結体の微構造と導電率

図 3 に作製した x=0.04~0.20 組成の各焼結体 (焼成条件: 1500°C, 4 h; x=0.20 のみ 10 h) の X 線回折図を示す。x=0.04 及び 0.20 組成の焼結体の生成相は用いた粉末と一致していたが、x=0.10 及び 0.15 組成の焼結体では混在している Calzirtite 相が Tazheranite 相へと相転移していた。そこで、Tazheranite 相の確認に焼結体中の Ti の価数を調べた。図 4 に TiO₂ 置換量の異なる Tazheranite 単一相 x=0.04 及び x=0.15 組成の焼結体の結果を示す。x=0.04 及び 0.15 組成の焼結体とも Ti の 2p_{1/2} ピークが 4 価の位置から 3 価の位置方向へと化学シフトしており、価数変化が認められた。また、Ti の 3 価の割合は x=0.15 組成の焼結体の方が大きかった。これらのことから、Tazheranite 単一相領域は 1500°C で焼成により見掛け上 x=0.15 組成 (トレース程度の Calzirtite, CaTiO₃ を含む) まで広がることが分かった。

TiO₂ 置換量の異なる Tazheranite 単一相の x=0.04 及び 0.15 組成の焼結体 (焼成条件: 1500°C, 4 h) の熱エッチング面を SEM 観察した。その一例を図 5 に示す。両焼結体とも粒成長が著しく、粒径は x=0.04 組成では約 30 μm, x=0.15 組成では約 15 μm であった。x=0.04 組成の焼結体の場合には粒内に 0.4 μm 以下の球状ポアが観察された。粒界及び三重点のポアの周辺では十分に緻密化が進行していることから、粒成長速度が速いためにポアが粒内に取り残された状態になったものと推測される。一方、x=0.15 組成の焼結体の場合には、トレース程度の第 2 相 (図 3 から Calzirtite, CaTiO₃) が粒成長を抑制したために粒径は x=0.04 組成の場合よりも小さく、粒内のポアもほとんど

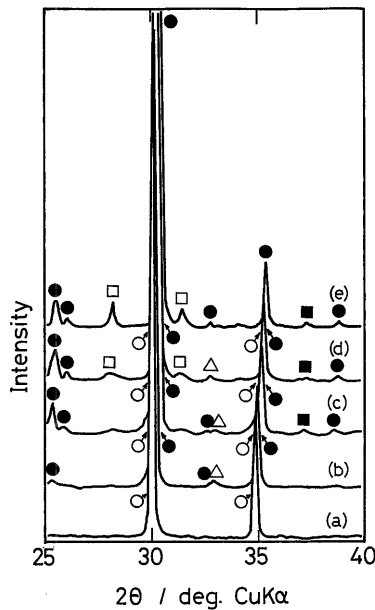


Fig. 2

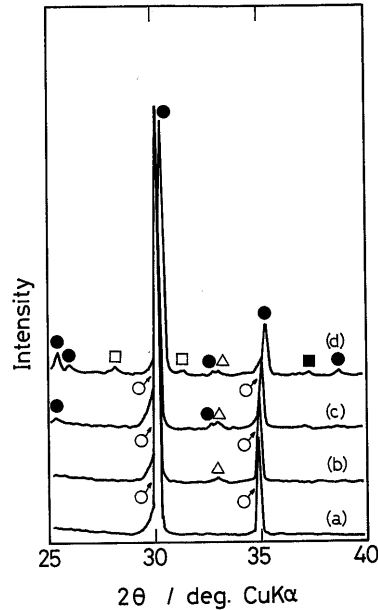


Fig. 3

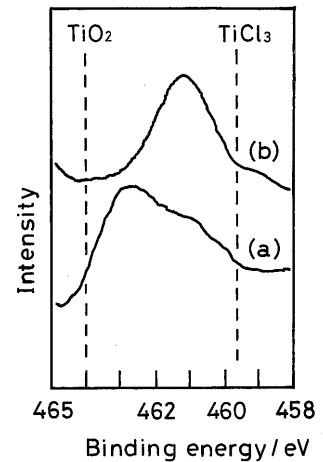


Fig. 4

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ powders prepared at 1300°C for 10h.

Composition $x =$ (a) 0.04, (b) 0.10, (c) 0.15, (d) 0.20, (e) 0.25

○ : Tazheranite, ● : Calzirtite, △ : CaTiO_3 , □ : m-ZrO_2 , ■ : unknown.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ sintered bodies fabricated at 1500°C .

Holding time; (a), (b), (c) : 4h, (d) : 10h; Composition $x =$ (a) 0.04, (b) 0.10, (c) 0.15, (d) 0.20,

○ : Tazheranite, ● : Calzirtite, △ : CaTiO_3 , □ : m-ZrO_2 , ■ : unknown.

Fig. 4. XPS analysis of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$.
Composition $x =$ (a) 0.04, (b) 0.15.

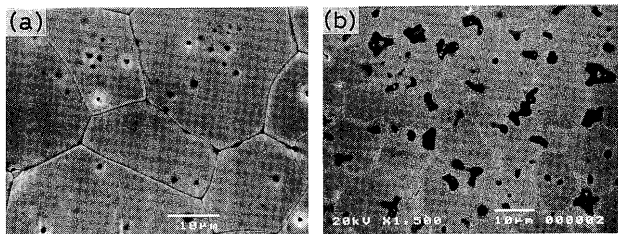


Fig. 5. SEM photographs of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$.
Composition $x =$ (a) 0.04, (b) 0.15.

ど認められなかった。また、第2相の析出も粒界及び三重重点付近で観察された。この第2相を確認するために両焼結体中の各元素の分布状態をEPMAにより調べた。Tazheranite 単一相である $x=0.04$ 組成の焼結体では、粒内、粒界とも、Ca, Zr, Ti の各元素は一定の割合で分布していたが、トレース程度に第2相を含む $x=0.15$ 組成の焼結体では三重重点付近に Zr は少なく、Ca, Ti は多く分布していた。

したがって、Tazheranite 焼結体の微構造は TiO_2 置換量に依存し、 TiO_2 置換量の増加とともに粒内ポアは減少する傾向を示すことが分かった。また、 $x=0.15$ 組成の焼結体のトレース程度の第2相は、Ca, Ti リッチな組成の物質 (CaTiO_3) が三重重点付近に、粒内とほぼ同一組成の物質 (Calzirtite) が粒界にそれぞれ偏析していることも分かった。

TiO_2 置換量の異なる Tazheranite 焼結体 ($x=0.04\sim 0.15$) 及び Calzirtite 焼結体 ($x=0.20$) の導電率を複素インピーダンス法により調べた。なお、この際には各焼結体の気孔率は SEM 観察からなるべく同一であるものを試料として用いることで、ポアの影響が各焼結体で同一であると見なした。

電気伝導がイオン伝導に支配される場合には、酸素空孔のランダムな輸送機構を仮定すると、 $\log \sigma T - 1/T$ プロットの傾きは導電率の活性化エネルギーを与える¹³⁾。ここで、 σ は導電率、 T は絶対温度である。図6に作製した各焼結体のバルクの導電率 (以下、バルクは粒内と粒界の和とする) に関して $\log \sigma T - 1/T$ プロットしたものを示す。直線の傾きから求めた導電率の活性化エネルギーは $120\sim 130$ kJ/mol で、 TiO_2 置換量及び生成相の影響をほとんど受けていなかった。この値は、 $15\sim 16$ mol% CaO 安定化 ZrO_2 における約 126 kJ/mol¹⁴⁾ 及び 5 wt% CaO 安定化 ZrO_2 に 5 mol% TiO_2 を添加した場合の 130 kJ/mol¹⁵⁾ とほぼ一致していた。また、 TiO_2 を含む系の場合には電子伝導性を生ずることがあるが、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 系においては電子伝導性の寄与は大気中でほとんどないことが既に報告されている^{16),17)} ので、本研究では電子伝導性については考慮しなかった。また、同時に測定した直流抵抗値は時間とともに増加した。したがって、本研究で作製した Tazheranite 及び Calzirtite 焼結体の電気伝導機構は CaO 安定化 ZrO_2 の場合と同様に、酸化物イオンによるイオン

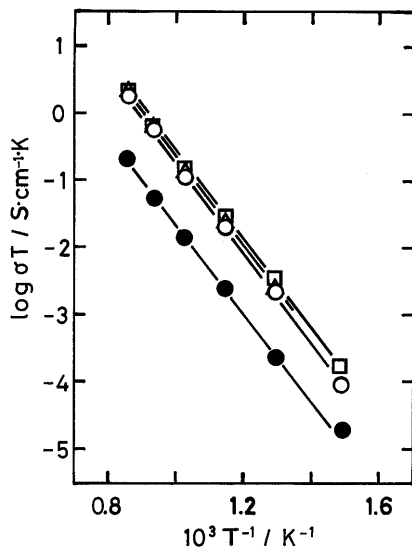


Fig. 6

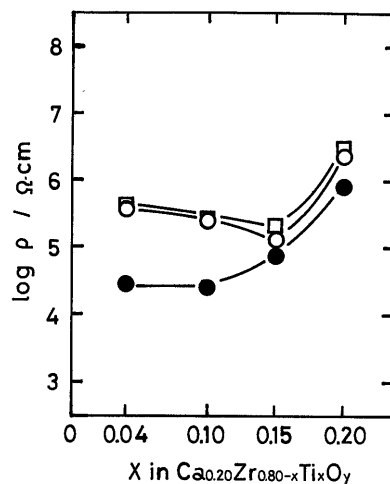


Fig. 7

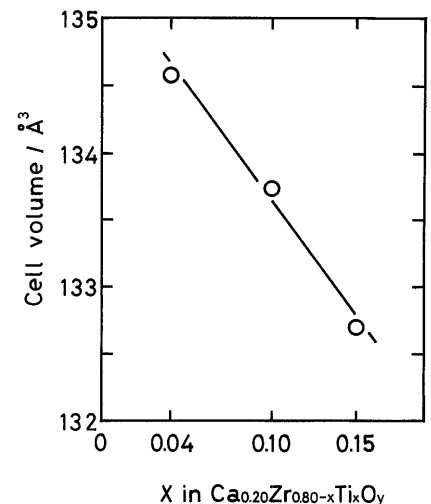


Fig. 8

Fig. 6. Arrhenius plots of conductivity of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$.
Composition $x = \bigcirc : 0.04, \triangle : 0.10, \square : 0.15, \bullet : 0.20$.

Fig. 7. Dependence of Ti concentration on specific resistance of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ at 500°C .
 \square : Total, \bigcirc : Grain, \bullet : Grain boundary.

Fig. 8. Dependence of Ti concentration on cell volume of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$.

伝導機構が支配的であるものと考えられる。

また、立方晶構造の Tazheranite 焼結体 ($x=0.04\sim 0.15$) と正方晶構造の Calzirtite 焼結体 ($x=0.20$) の導電率を比較すると、測定温度の全域 ($400^\circ\sim 900^\circ\text{C}$) において後者の方が 1 けた程度低かった。

3.3 粒内及び粒界の抵抗に影響を及ぼす因子

前節では各焼結体のバルク導電率について検討したが、本節では粒内及び粒界の導電率について検討を加えた。

図 7 に 500°C におけるバルク、粒内及び粒界の各抵抗率と TiO_2 置換量の関係を示す。粒内とバルクの抵抗率が $x=0.04\sim 0.20$ 組成においてほぼ一致していることから、粒内抵抗が焼結体の抵抗を支配していることが分かった。また、粒内抵抗は Tazheranite ほぼ単一相の $x=0.04\sim 0.15$ 組成の焼結体では TiO_2 置換量の増加とともに減少する傾向を示したが、Calzirtite がほぼ単一相の $x=0.20$ 組成の焼結体では逆に顕著に増加した。一方、粒界抵抗は $x=0.10$ 組成までほぼ一定で、 $x=0.15$ 組成以上になると TiO_2 置換量の増加とともに増加した。以上のような抵抗値の傾向は、粒内及び粒界抵抗を実験的に分離できた $400^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ では同様であった。

そこで、粒内抵抗が TiO_2 置換量の増加とともに減少傾向を示した Tazheranite 焼結体 ($x=0.04\sim 0.15$) について抵抗値を支配する因子の定性的な検討を行った。

粒内抵抗が TiO_2 置換量が $x=0.15$ 組成まで減少傾向を示した原因としては、粒内への TiO_2 固溶量の増加、粒内の Ti の価数変化に伴う欠陥量の増加などが考えられる。ほぼ単一相の Tazheranite 焼結体の $x=0.04\sim 0.15$ 組成では主成分のホタル石型立方晶相が粒内抵抗を支配している

ものと推察される。そこで、粒内への TiO_2 の固溶を確認するためにホタル石型立方晶相の単位胞体積と TiO_2 置換量の関係を調べた。その結果を図 8 に示す。 TiO_2 置換量の増加とともに格子体積は減少した。これは、立方晶系のホタル石型構造中の Zr^{4+} イオンとイオン半径の小さい Ti^{3+} 及び Ti^{4+} イオンが置換するためである⁵⁾。また、図 4 に示したように Tazheranite 相中の Ti は価数変化を生じており、 TiO_2 置換量の多い $x=0.15$ 組成の焼結体の方が Ti^{3+} イオンの割合が高く、欠陥量が増加しているものと考えられる。したがって、Tazheranite 単一相の粒内抵抗の減少は、ホタル石型格子中への TiO_2 の固溶量の増加とそれに伴う Ti の価数変化による欠陥量増加に起因していると推測した。

一方、粒界抵抗の変化の原因としては、ポアの存在、第 2 相の偏析及び粒径変化などが考えられる。SEM 及び EPMA の結果から、 TiO_2 置換量の増加により析出相は粒界及び三重点付近に存在し、粒径は $40\ \mu\text{m}$ 程度から $15\ \mu\text{m}$ 程度へと小さくなっていった。また、図 3 から TiO_2 置換量の増加とともに $x=0.10$ 組成で CaTiO_3 相、 $x=0.15$ 組成で更に Calzirtite 相がトレース程度に析出していた。これらのことから、 $x=0.15$ 組成以上の場合での粒界抵抗の増加は $x=0.04$ 及び 0.10 組成と比較して、X 線回折試験でトレース程度に同定された Calzirtite 相の粒界近傍への偏析によるものと考えられる。このトレース程度に同定された Calzirtite 相の影響を確認するために、降温速度を $25^\circ\text{C}/\text{min}$ として $x=0.15$ 組成の焼結体を作製し、その複素インピーダンスを測定した。X 線回折試験の結果から生成相は見掛け上 Tazheranite 単一相 (トレース程度の

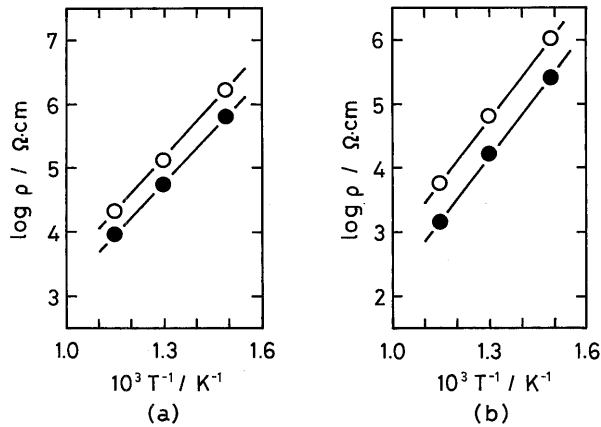


Fig. 9. Dependence of temperature on specific resistance of $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$. (a) Grain conductivity, (b) Grain boundary conductivity. Cooling rate; ○: 4°C/min, ●: 25°C/min.

CaTiO_3 を含む)であり、トレース程度に同定された Calzirtite 相は認められなかった。

図9に粒内(a)及び粒界(b)の抵抗率の温度依存性を示す。焼結体作製時の降温速度25°C/minの方が4°C/minよりも粒内及び粒界の抵抗率とも小さくなった。これはトレース程度に存在した Calzirtite 相の Tazheranite 相への相転移に起因するものと考えられる。この傾向は粒内と粒界の抵抗率を分離できた400~600°Cで同様であった。

以上のことから、立方晶系のホタル石型構造を維持したまま TiO_2 を多く置換した Tazheranite 単一相の焼結体を作製することにより、バルク抵抗を支配する粒内抵抗は低下することが明らかとなった。

4. 結 言

固相法による $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ 組成 ($x=0.04, 0.10, 0.15, 0.20$) の粉末合成及び焼結体の作製を行い、それぞれの Tazheranite 単一相領域を調べた。そして、作製した Tazheranite 及び Calzirtite 焼結体の導電率を複素インピーダンス法により調べた。その結果、以下の知見を得た。

(1) $\text{CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 系において $\text{Ca}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ 組成を TiO_2 置換量で制御することにより、Tazheranite 単一相は $x=0.04\sim 0.10$ 組成の範囲で合成できた。また焼結体作製時に1500°Cで焼成することにより単一相領域は見掛け上 $x=0.15$ 組成まで広がった。

(2) 作製した Tazheranite ($x=0.04\sim 0.15$) 及び Cal-

zirtite ($x=0.20$) 焼結体の導電率の活性化エネルギーは120~130 kJ/molであり、電気伝導機構は、大気中、400~900°Cの測定条件下ではイオン伝導機構が支配的であると考えられ、 TiO_2 置換量及び生成相の影響を受けなかった。

(3) ほぼ Tazheranite 単一相の $x=0.04\sim 0.15$ 組成の焼結体では TiO_2 置換量の増加に伴って粒内抵抗は減少したが、粒界抵抗は増加した。粒内抵抗の減少はホタル石型立方晶格子中への TiO_2 固溶量の増加及び固溶した Ti の価数変化による欠陥量の増加に対応し、粒界抵抗の増加は粒径変化及びトレース程度に存在した Calzirtite 相の偏析の影響であると考えられた。

謝 辞 複素インピーダンスの測定では秋田大学鉱山学部の金児紘征教授、泰松 斉助教授に御指導頂きました。深く感謝致します。

文 献

- 例えば, A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hiberson and A. Major, *Nature*, **278**, 219-23 (1979); W. J. Buykx, D. J. Cassidy, C. E. Webb and J. L. Woolfrey, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 1284-88 (1981).
- J. M. Reau, J. Portier, A. Levasseur, G. Villeneuve and M. Pouchard, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1415-23 (1978).
- L. W. Coughanour, R. S. Roth, S. Marzullo and F. E. Sennett, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **54**, 191-99 (1955).
- D. C. Agrawal, R. Gopalakrishnan and D. Chakravorty, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 912-15 (1989).
- Y. Hon and P. Shen, *Mater. Sci. Eng.*, **A131**, 273-80 (1991).
- K. C. Radford and R. J. Bratton, *J. Mater. Sci.*, **14**, 59-65 (1979).
- N. C. Biswas and D. Chakravorty, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 119-20 (1982).
- 例えば, T. B. Zdorik, G. A. Sidorenko and A. V. Bykova, *Dokl. Akad. SSSR*, **137**, 681-84 (1961).
- 例えば, Y. A. Pyatenko and Z. V. Pudovkina, *Kristallografiya*, **6**, 196-99 (1961).
- A. A. Konev, Z. F. Ushchapovskaya, A. A. Kashaev and V. S. Lebedeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **186**, 917-20 (1969).
- M. O. Figueiredo and A. C. D. Santos, "Zirconia '88: Advances in Zirconia Science and Technology", Elsevier Applied Science, London (1989) pp. 81-87.
- A. Jongejan and A. L. Wilkins, *J. Less-Common Metals*, **20**, 273-79 (1970).
- 日本化学会編, "機能性セラミックスの設計", 学会出版センター (1982) p. 65.
- T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339-76 (1970).
- K. C. Radford and R. J. Bratton, *J. Mater. Sci.*, **14**, 66-69 (1979).
- S. S. Liou and W. L. Worrell, *Appl. Phys.*, **A49**, 25-31 (1989).
- 内藤 均, 嵐 治夫, 第17回固体イオニクス討論会講演要旨集, A-208 (1991).