

Mg 還元テルミット法による ZrC 微粉末の合成と生成過程

小林秀彦・下坂建一・金田由久・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

Preparation and Formation Processes of ZrC Fine Powders by Mg-Thermite Method

Hidehiko KOBAYASHI, Kenichi SHIMOSAKA, Yoshihisa KANEDA and Takashi MITAMURA

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

[Received July 1, 1992; Accepted September 22, 1992]

In the ZrO_2 -Mg- CH_4 system, ZrC fine powders have been prepared by two different methods; (1) direct preparation from ZrO_2 and Mg in a CH_4 gas flow and (2) reduction of ZrO_2 with Mg in an Ar flow and subsequent carbonization of the reduced materials in a CH_4 flow. The formation process of the ZrC powders of single phase has also been studied. In the method (1), the appropriate synthesis conditions were Mg/ ZrO_2 molar ratio ≥ 4 , heating temperature $\geq 700^\circ C$ and heating time = 1 h. In the method (2), on the other hand, the optimum conditions were as follows; Mg/ ZrO_2 molar ratio = 4, and reduction time = 1 h in an Ar flow and carbonization time = 1 h in a CH_4 flow at $800^\circ C$. The formation process of ZrC powders in the ZrO_2 -Mg- CH_4 system was as follows: in the case of Mg/ ZrO_2 ≥ 4 molar ratio, ① $600^\circ C \sim$; $ZrO_2 + 2Mg \rightarrow \alpha-Zr + 2MgO$, ② $650^\circ - 800^\circ C$; $3CH_4 + 2Mg \rightarrow Mg_2C_3 + 6H_2$, ③ $650^\circ - 750^\circ C$; $\alpha-Zr + H_2 \rightarrow \delta-ZrH_2$, ④ $700^\circ C \sim$; $Mg_2C_3 \rightarrow 2Mg + 3C$, ⑤ $750^\circ C \sim$; $\delta-ZrH_2 \rightarrow \alpha-Zr + H_2$ and ⑥ $700^\circ C \sim$; $\alpha-Zr + C \rightarrow ZrC$. Comparison of the two methods (1) and (2) indicated that the former was highly efficient because of an exothermic reaction by the thermite reaction.

Key-words : ZrC, Thermite method, Mg, Carbonization

1. 緒言

炭化ジルコニウム (ZrC) の粉末合成法としては、高周波あるいは直流と交流プラズマを利用した ZrO_2 と C あるいは C_6H_6 、又は ZrH_2 と C からの気相合成¹⁾、ジルコニウムを用いた MOCVD 法²⁾、Zr 金属蒸気と C によるガス蒸発法³⁾ 及びシリコンオイル中での火花放電法⁴⁾ などが報告されている。

著者らは既に Mg 還元テルミット法を用いて、 ZrN ^{5)~7)}、 ZrB_2 ⁸⁾、 ZrC ⁹⁾ 及び HfN ¹⁰⁾ 粉末の合成を行ってきた。その結果、Mg 還元テルミット法は $1000^\circ C$ 以下、短時間で微粉末を合成できる利点を有していることが明らかとなった。しかしながら、これまでの研究では Mg 還元テルミット法による非酸化粉末の生成過程に関する詳細な検討は行わなかった。

本研究ではその一環として、Mg 還元テルミット法による ZrC 微粉末の合成に ZrO_2 -Mg- CH_4 ガスの組み合わせを用いて、(1) CH_4 ガス流通下及び (2) Ar ガス流通下での

テルミット反応と CH_4 ガス流通下での炭化反応を分離した二通りの実験を行い、単一相の ZrC 粉末の合成条件及び生成過程を調べた。

2. 実験方法

2.1 ZrC 粉末の合成

出発原料には市販の ZrO_2 粉末 (東ソー製, TZ-0, 純度 99.9%, 粒子径: $0.1 \mu m$) 及び Mg 粉末 (高純度化学研究所製, 純度 99.9%, 粒子径: 150 メッシュ以下) を、また炭素源には高純度 CH_4 ガス (日本酸素製, 純度 99.9%) をそれぞれ用いた。原料粉末を所定の混合モル比 (Mg/ ZrO_2 = 2~5) に調製し、めのう乳鉢で十分に混合した。この混合粉末 2 g を黒鉛ボートに充填し、石英製反応管内に挿入した後、Ar ガスで反応管内を十分に置換した。

ZrC 粉末の合成には、次の二通りの方法を用いた。

(1) 所定モル比に調製した混合粉末を CH_4 ガス流通 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) 下で、 $700^\circ - 900^\circ C$ 、1 h 加熱した後、石英製反応管を水で急冷して生成物を得た (以下、この方法を直接炭化法と略記する)。(2) 所定モル比に調製した混合粉末を Ar ガス流通 ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) 下で、 $700^\circ - 900^\circ C$ 、1 h 加熱 (還元処理) した後、 CH_4 ガス流通 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) 下に切り替えて、 $700^\circ - 900^\circ C$ 、1 h 再加熱 (炭化処理) した後、石英製反応管を水で急冷して生成物を得た (以下、この方法を還元・炭化分離法と略記する)。なお、加熱温度の測定及び制御はクロメル-アルメル熱電対と PID 型温度コントローラにより行った。

得られた生成物は 1 M HCl で数回繰り返し酸洗処理して副生成物を除去し、水洗、エタノール洗浄後、遠心分離器を用いて粉末を回収した。

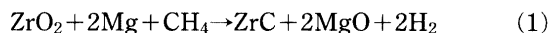
2.2 合成した粉末の評価

生成物中の結晶相の相対強度は粉末法 X 線回折試験により、Al 粉末 (20 wt% 添加) を内部標準物質に用いて、Al の (200) 面、ZrC の (111) 面、 ZrO_2 の ($\bar{1}11$) 面、 α -Zr の (101) 面、 ZrH_2 の (111) 面の各回折ピーク面積値から算出した。また、ZrC の格子定数及び平均結晶子径の測定には (111), (200), (220), (311), (222) 面の回折線を用いた。ZrC 粉末の粒子形態及び粒子径の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、比表面積は BET 法により測定した。

3. 実験結果

3.1 直接炭化法による ZrC 粉末の合成条件

ZrO₂-Mg-CH₄ ガス系からの ZrC の粉末合成に関して、著者らは既に(1)式の総括反応が600°C以上の加熱で進行することを明らかにした⁹⁾。ただし、ZrC の生成は CH₄ ガス流通 (100 cm³/min, 100 vol%) 下, Mg/ZrO₂ モル比 ≥ 4 , 600°C, 1 h 加熱の条件ではわずかであった。



そこで、Mg/ZrO₂ モル比 = 4 とし CH₄ ガス流通 (100 cm³/min, 100 vol%) 下で 600°C ~ 900°C, 1 h 加熱して、ZrC の生成と加熱温度の関係を調べた。その結果を図 1 に示す。ZrC の生成は加熱温度の上昇とともに 700°C で変曲を示すものの増加し 800°C 以上では飽和傾向を示した。これに対して、出発原料の ZrO₂ は加熱温度の上昇とともに減少して 700°C 以上では認められなかった。

また、図 2 には Mg/ZrO₂ モル比 = 4 で単一相の ZrC 粉末が合成できた 700°C ~ 900°C, 1 h 加熱した際の ZrC 粉末

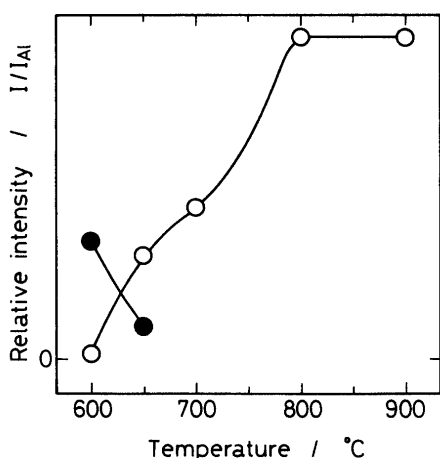


Fig. 1. Change in the relative XRD intensity of products as a function of treatment temperature at Mg/ZrO₂ molar ratio = 4 and at the holding time of 1 h in CH₄.

○: ZrC, ●: ZrO₂.

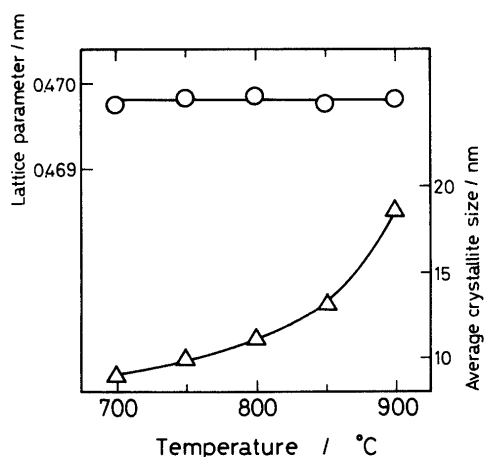


Fig. 2. Variations in lattice parameter and average crystallite size with treatment temperature at the holding time of 1 h in CH₄ and at Mg/ZrO₂ molar ratio = 4.

の格子定数、平均結晶子径と加熱温度の関係を示す。ZrC の格子定数は $a = 0.4698$ nm となり、報告されている ZrC の格子定数 $a = 0.4687 \sim 0.4699$ nm^{11)~13)} と一致した。更に ZrC の格子定数と組成の関係¹¹⁾ から、 α -Zr の炭化は 700°C 以上の加熱でほぼ完了していることも分かった。また、ZrC の平均結晶子径は加熱温度の上昇とともに大きくなるが、900°C でも 18.5 nm であった。

以上のことから、Mg/ZrO₂ モル比 = 4 とし直接炭化法を用いた場合の単一相ではほぼ化学量論組成の ZrC 粉末を合成するには 700°C 以上、1 h の加熱を必要とすることが分かった。

3.2 還元・炭化分離法を用いた ZrC 粉末の合成条件

ZrO₂ の Mg による還元反応 (テルミット反応) とこの反応で生成した α -Zr の CH₄ ガスによる炭化を分離した還元・炭化分離法を用いて ZrC 粉末の合成条件を調べた。

図 3 に Mg/ZrO₂ モル比 = 2 ~ 5 とし Ar ガス流通 (200 cm³/min) 下で 700°C, 1 h 加熱 (還元処理) した後、CH₄ ガス流通 (100 cm³/min) 下に切り替えて更に 1 h 加熱 (炭化处理) した際に得られた生成物と Mg/ZrO₂ モル比の関係を示す。この還元・炭化分離法での生成物は直接炭化法の場合と異なり、ZrC, δ -ZrH₂ (回折ピーク及び格子定数値 $a = 0.4781$ nm は JCPDS カードの δ -ZrH₂ (立方晶, $a = 0.4781$ nm)¹⁴⁾ と一致していた) 及び α -Zr であった。これらの生成物の増加減少傾向は Mg/ZrO₂ モル比の影響を受けていた。ZrC の生成は Mg/ZrO₂ モル比 = 3 で極大を示し、Mg/ZrO₂ モル比 ≥ 4 では認められなかった。 δ -ZrH₂ の生成は Mg/ZrO₂ モル比の増加とともに増加した。 α -Zr は Mg/ZrO₂ モル比 = 2 及び 5 で認められた。

そこで、Mg/ZrO₂ モル比 = 4 とし各生成物と加熱温度の関係を調べた。結果を図 4 に示す。ZrC の生成は 750°C 以上で、 δ -ZrH₂ の生成は 750°C 以下で、 α -Zr の生成は 850°C 以上でそれぞれ認められた。単一相の ZrC は 800°C で合成できたが、700°C では ZrC は全く生成せずに δ -ZrH₂ の単一相となった。

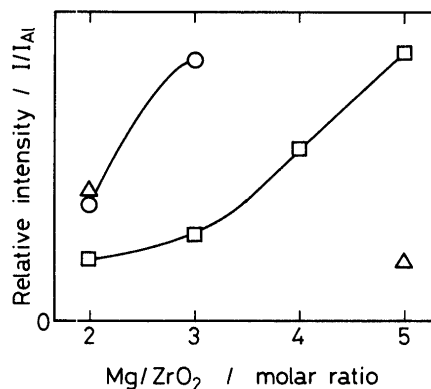


Fig. 3. Relationship between the relative XRD intensity of products and Mg/ZrO₂ molar ratio at 700°C for 1 h in Ar and subsequent in CH₄.

○: ZrC, △: α -Zr, □: δ -ZrH₂.

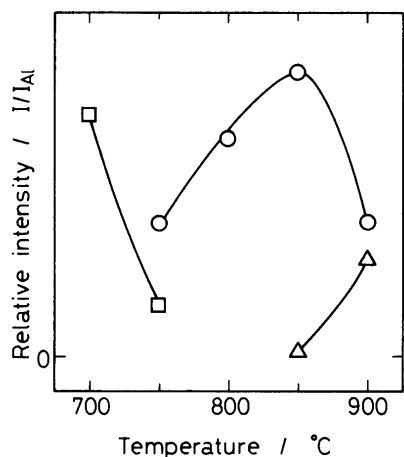


Fig. 4. Change in the relative XRD intensity of products as a function of treatment temperature at Mg/ZrO₂ molar ratio=4 and at the holding time of 1 h in Ar and subsequent in CH₄.
○: ZrC, △: α-Zr, □: δ-ZrH₂.

この δ-ZrH₂ の加熱温度に対する増加減少傾向を検討するために、Mg/ZrO₂ モル比=4 の混合粉末を Ar ガス及び CH₄ ガス流通下でそれぞれ 700°C, 1 h 加熱して単一相の δ-ZrH₂ を合成し、更に Ar ガス流通 (200 cm³/min) 下で 900°C, 1 h 加熱した。得られた生成物は室温で空気中に出したところ自然発火した。発火後の粉末は α-Zr, 単斜晶 ZrO₂, 正方晶 ZrO₂ 及び ZrN の混合物であった。これらの生成物は、δ-ZrH₂ が 900°C で分解して活性な金属 Zr となり、空気中の酸素及び窒素と反応した結果生成したものであると考えられる。したがって、δ-ZrH₂ の生成が 800°C 以上で認められないのは (2) 式の反応で α-Zr と H₂ に分解されるためである。



還元・炭化分離法を用いた ZrC 粉末の合成実験から、ZrO₂-Mg-CH₄ ガス系では Mg テルミット反応による ZrO₂ からの α-Zr の生成反応と系内に過剰に存在する Mg による CH₄ ガスの分解反応が共存するために、ZrC と δ-ZrH₂ が生成したと考えられる。

CH₄ ガス流通下での ZrC と δ-ZrH₂ の生成についての知見を得るために、Mg/ZrO₂ モル比=4 として Ar ガス流通下で 800°C, 1 h 加熱 (還元処理) した後、CH₄/(CH₄+Ar)=25~100 vol% の混合ガス流通下で還元処理と同一の加熱条件で炭化処理を行った。図 5 に CH₄ ガス濃度と各生成物及び ZrC の格子定数の関係を示す。生成相は ZrC のほかに、α-Zr が CH₄ ガス濃度 25 vol% で、ZrC_{0.32}H_{1.20}¹⁵⁾ が 25~50 vol% でそれぞれ認められた。ZrC の格子定数は 25 vol% で $a=0.4691$ nm であり、50~100 vol% で $a=0.4695\sim0.4697$ nm であった。C/Zr 原子比に対する格子定数と相状態図の関係¹¹⁾ からは、ZrC の格子定数 $a=0.4691$ nm 以下では ZrC のほかに α-Zr が共存する可能性が示唆されるが、 $a=0.4693$ nm 以上では単一相の ZrC であり、実験結果と一致していた。また、CH₄ ガス濃度 25 vol% と 50 vol% で同定された ZrC_{0.32}H_{1.20} は還元・炭化分離法を用いていることから、δ-ZrH₂ が炭化されて

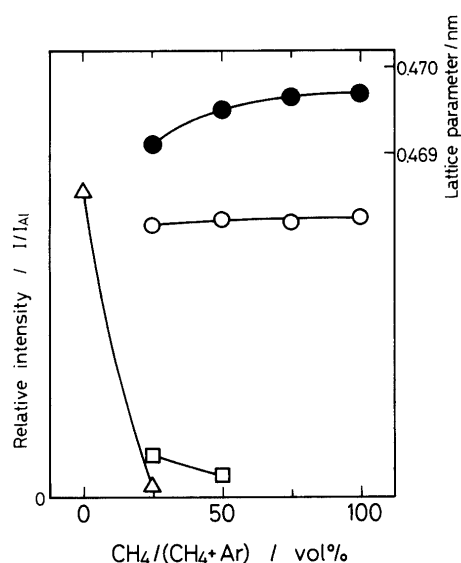


Fig. 5. Variations in the relative XRD intensity of products and lattice parameter with CH₄/(CH₄+Ar) vol% at Mg/ZrO₂ molar ratio=4 and at 800°C for 1 h.
○, ●: ZrC, △: α-Zr, □: ZrC_{0.32}H_{1.20}.

生成したものと考えられる。

以上のことから、還元・炭化分離法を用いた場合の単一相ではほぼ化学量論組成の ZrC 粉末の合成条件としては、Mg/ZrO₂ モル比=4, Ar ガス及び CH₄ ガス流通下でそれぞれ 800°C, 1 h の加熱が適切であった。また、CH₄ ガス濃度を低くすると α-Zr の残存と ZrC_{0.32}H_{1.20} の生成が認められることから、α-Zr あるいは δ-ZrH₂ の炭化には CH₄ ガス濃度の下限が存在することが分かった。

3.3 ZrC 粉末の特性

直接炭化法及び還元・炭化分離法で合成した単一相の ZrC 粉末の合成条件と格子定数、平均結晶子径及び比表面積値を表 1 にまとめて示す。格子定数は合成方法及び合成条件に関係なく $a=0.4697\sim0.4698$ nm であった。平均結

Table 1. Synthesis condition, lattice parameter, average crystallite size and specific surface area by BET method for the synthesized ZrC powders.

Synthesis condition	Lattice parameter (nm)	Average crystallite size (nm)	Specific surface area by BET method (m ² /g)
(a) Direct method			
(1) Mg/ZrO ₂ =4 800°C, 1h in CH ₄	0.4698	11.8	32.9
(2) Mg/ZrO ₂ =4 900°C, 1h in CH ₄	0.4698	18.5	18.8
(3) Mg/ZrO ₂ =5 800°C, 1h in CH ₄	0.4698	14.2	39.5
(4) Mg/ZrO ₂ =5 900°C, 1h in CH ₄	0.4698	25.6	14.2
(b) Separation method			
Mg/ZrO ₂ =4 1st stage: 800°C, 1h in Ar 2nd stage: 800°C, 1h in CH ₄	0.4697	10.6	40.1

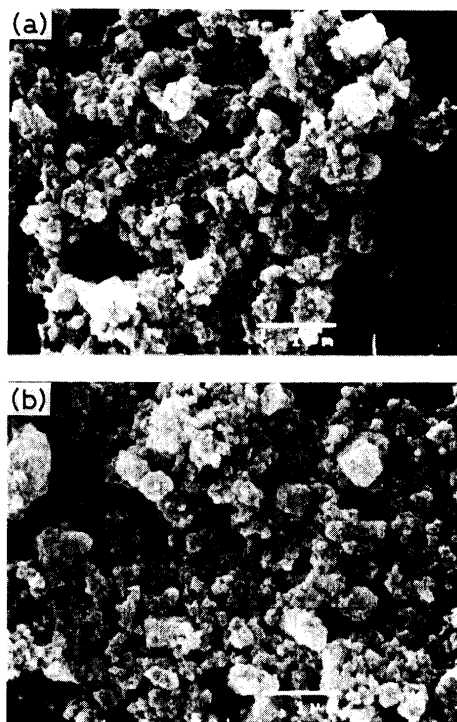


Fig. 6. SEM photographs of ZrC powders.
Starting powder mixture: Mg/ZrO₂ molar ratio=4.

(a) Direct method

Treatment conditions: 800°C, 1 h in CH₄.

(b) Separation method

Treatment conditions: 1st stage 800°C, 1 h in Ar, 2nd stage 800°C, 1 h in CH₄.

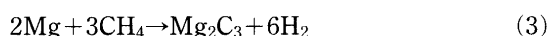
晶子径及び比表面積値は合成方法には無関係で加熱温度の影響を受けていた。図6(a)及び(b)に直接炭化法及び還元・炭化分離法で合成したZrC粉末のSEM写真を示す。(a)及び(b)ともに微粉末であるが凝集が見られた。観察された粉末の粒子形態及び粒子径には合成方法による相違は認められなかった。

4. 考 察

4.1 Mg₂C₃の生成と役割

ZrO₂-Mg-CH₄ガス系を用いたMg還元テルミット法によるZrC粉末の合成過程においても、Mg金属はZrN及びZrB₂の粉末合成の場合と同様^{7),8)}にMg化合物を生成すると考えられる。

Hajekら¹⁶⁾は、Mg₂C₃の生成及び分解反応は(3)及び(4)式で表され、(3)式の最適な反応温度はCH₄ガス流通下では760°Cであり、また(4)式に従ったMg₂C₃の分解反応も700~800°Cで起こることを報告している。



そこで、上述した(3)及び(4)式の反応を確認するために、Mg粉末をCH₄ガス流通(100 cm³/min)下で700°C及び800°Cで1 h加熱した。Arガス置換したグローブボックス内で得られた生成物に流動パラフィン塗布してXRDにより生成相を調べたところ、700°CではMg₂C₃の生成が確認されたが、800°CではMgの炭化物は認められ

ず、Hajekらの結果と一致した。なお、700°Cで生成したMg₂C₃(200)面の回折ピーク面積はMg(200)面の回折ピーク面積を基準にすると14/100であった。また、加熱温度に対するZrCの生成が図1に示したように700°Cで変曲をもつこと、CH₄の熱分解には1000°C以上を必要とすること及び上述した実験結果を考慮すると、加熱温度700°Cでは炭素源のCH₄ガスとMgの反応((3)式)が進行している。つまり、ZrO₂-Mg-CH₄ガス系ではCH₄がMgにより(3)式の反応に従って分解してMg₂C₃を生成し、ほぼ同時にMg₂C₃の分解((4)式)も起こる。800°C以上ではMgの蒸発が加熱温度の上昇とともに激しくなる(Mgの蒸気圧¹⁷⁾は800°Cで3.2 kPa, 900°Cで11.9 kPa)ため、後者の反応とMgの蒸発が優先することにより前者の反応は進行しにくくなる。したがって、高温においてはテルミット反応((5)式)で生成したα-Zrの炭化反応が促進されることになる。なお、(5)式の反応でα-Zrの単一相を得るには700°C以上、1 h加熱の条件でMg/ZrO₂モル比>2となることを確認した。



本研究で還元金属に用いたMgは(5)式の反応のほかに、(3)式の反応にも関与していることが分かった。このようなMgの役割と(5)式の反応の発熱を利用することにより、ZrCは600°C以上で生成するが、単一相のZrC合成には化学量論組成比(Mg/ZrO₂モル比=2)より過剰量のMgを必要とする。

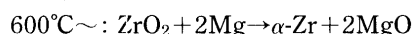
4.2 ZrC粉末の生成過程

ZrO₂-Mg-CH₄ガス系でのZrC生成反応過程としては、前節に記述したように還元金属のMgが700°Cで(5)式のテルミット反応を完了させ、700°C付近から過剰量のMgが(3)式でMg₂C₃と6H₂を生成するとともに、生成したMg₂C₃の分解反応も(4)式に従って進行する。このために、CH₄ガス流通下、700°C以上ではα-Zrの炭化と水素化が並行して起こり、ZrCとδ-ZrH₂が生成する。ただし、δ-ZrH₂は750°C以上で(2)式に従って分解し始める。

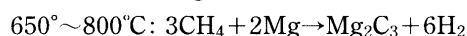
上述したα-Zrの炭化と水素化反応を調べるために、Mg/ZrO₂モル比=4としてArガス流通下で800°C, 1 h加熱した後、更にCH₄ガス流通下で0.5 h及び1 h加熱した。その結果、前者の場合にはZrCとδ-ZrH₂の生成が認められ、後者ではZrCの単一相となった。このことから、δ-ZrH₂とZrCの生成は並発反応となっていることが確認できた。

以上のことから、ZrO₂-Mg-CH₄ガス系からのZrC粉末の生成過程は、Mg/ZrO₂モル比≧4の場合には次のようにまとめられ、総括反応は3.1節に既述した(1)式で表される。

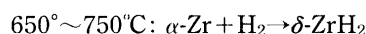
① Mgテルミット反応



② CH₄ガスのMgによる分解反応



③ α-Zrの水素化反応



- ④ Mg_2C_3 の熱分解反応
 $700^\circ\text{C}\sim: \text{Mg}_2\text{C}_3 \rightarrow 2\text{Mg} + 3\text{C}$
- ⑤ $\delta\text{-ZrH}_2$ の熱分解反応
 $750^\circ\text{C}\sim: \delta\text{-ZrH}_2 \rightarrow \alpha\text{-Zr} + \text{H}_2$
- ⑥ ZrC の生成反応
 $700^\circ\text{C}\sim: \alpha\text{-Zr} + \text{C} \rightarrow \text{ZrC}$

しかしながら、Mg/ZrO₂ モル比 ≤ 3 の場合では上記のZrC粉末の生成過程だけでは図3の結果を説明することはできない。恐らく、Mg/ZrO₂ モル比 ≤ 3 では上記の生成過程②において、CH₄とMgの反応で生成するMgC₂(約660°Cで分解してMg₂C₃となる¹⁸⁾)の生成及びMg₂C₃への分解反応を考慮する必要があると推測している。

また、ZrC粉末合成の観点から直接炭化法と還元・炭化分離法を比較すると、前者では①の反応の発熱が利用できるため実験結果では600°C以上でZrCの生成が認められ、単一相のZrCは700°C以上で合成できた。これに対して、後者では①の反応と②~⑥の反応を分離しているために、②の反応の開始とともに①の反応で生成した $\alpha\text{-Zr}$ の水素化反応(③)が優先する。この③の反応は非常に速い¹⁹⁾ことが知られている。このために、Mg₂C₃の分解反応がほとんど進行しない700°Cでは単一相の $\delta\text{-ZrH}_2$ となり、単一相のZrCの合成には800°Cを必要とした。したがって、本研究で取り扱ったZrO₂-Mg-CH₄ガス系でのMg還元テルミット法によるZrC粉末の合成には、直接炭化法の方がテルミット反応の発熱をZrCの合成反応に利用できるため優れており、またZrCの生成過程での副反応($\delta\text{-ZrH}_2$ の生成)を抑制する働きもあることが明らかとなった。

5. 結 言

ZrO₂-Mg-CH₄ガス系を用いたMg還元テルミット法によるZrC粉末の合成条件と生成過程を調べ、次のような知見を得た。

- (1) 直接炭化法による単一相のZrC粉末の合成条件は、Mg/ZrO₂モル比 ≥ 4 、加熱温度 $\geq 700^\circ\text{C}$ 、加熱時間1hであった。
- (2) 還元・炭化分離法による単一相のZrC粉末の合成条件は、Mg/ZrO₂モル比=4、Arガス及びCH₄ガス流通下にて加熱温度800°Cでそれぞれ還元時間1h、炭化時間1hとなった。
- (3) ZrO₂-Mg-CH₄ガス系を用いたMg還元テルミット

ト法によるZrC粉末の生成過程は、Mg/ZrO₂モル比 ≥ 4 の場合には、

- ① $600^\circ\text{C}\sim: \text{ZrO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \alpha\text{-Zr} + 2\text{MgO}$
- ② $650^\circ\sim 800^\circ\text{C}: 3\text{CH}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{C}_3 + 6\text{H}_2$
- ③ $650^\circ\sim 750^\circ\text{C}: \alpha\text{-Zr} + \text{H}_2 \rightarrow \delta\text{-ZrH}_2$
- ④ $700^\circ\text{C}\sim: \text{Mg}_2\text{C}_3 \rightarrow 2\text{Mg} + 3\text{C}$
- ⑤ $750^\circ\text{C}\sim: \delta\text{-ZrH}_2 \rightarrow \alpha\text{-Zr} + \text{H}_2$
- ⑥ $700^\circ\text{C}\sim: \alpha\text{-Zr} + \text{C} \rightarrow \text{ZrC}$

の反応で構成されていた。

(4) 直接炭化法と還元・炭化分離法を比較すると、前者の方がテルミット反応の発熱がZrCの合成反応に利用できるため優れていた。また、ZrCの生成過程での副反応($\delta\text{-ZrH}_2$ の生成)を抑制する働きもあった。

(1992年5月 日本セラミックス協会年会において発表)

文 献

- 1) 斎藤進六監修, 近藤次郎, 久保 紘, “超微粒子ハンドブック”, フジ・テクノシステム (1990) pp. 454-63.
- 2) H. Lang and D. Seyferth, *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 599-606 (1990).
- 3) 安藤義則, 応物, **50**, 153-54 (1981).
- 4) 佐野利夫, 金子泰成, 電気化学, **60**, 63-64 (1992).
- 5) T. Ikeda, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 108-09 (1985).
- 6) 池田 勉, 森 利之, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯協, **93**, 505-10 (1985).
- 7) 小林秀彦, 加藤巳幸, 神山美英, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **99**, 508-13 (1991).
- 8) 小林秀彦, 加藤巳幸, 神山美英, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 172-77 (1992).
- 9) 山根健二, 木田伸一, 森 利之, 飯田武揚, 三田村 孝, 粉体工学会誌, **23**, 665-70 (1986).
- 10) 小林秀彦, 下坂建一, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1338-42 (1992).
- 11) L. Ramqvist, *Jernkont. Ann.*, **153**, 159-79 (1969).
- 12) L. N. Grossman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 457-58 (1963).
- 13) D. K. Smith and C. F. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 566 (1963).
- 14) JCPDS, Powder Diffraction Data, 34-709.
- 15) R. A. Andrievskii, E. B. Boiko and V. P. Kalinin, *Soviet Phys. Cryst.*, **12**, 930-31 (1968).
- 16) B. Hajek, P. Karen and V. Brozek, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **48**, 1963-68 (1983).
- 17) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編II”, 丸善 (1984) p. II-113.
- 18) B. Hajek, P. Karen and V. Brozek, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **48**, 1969-76 (1983).
- 19) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編II”, 丸善 (1984) p. II-429.