TiO₂ を含む正方晶 ZrO₂ 粉末の合成と焼結[†]

草 薙 宏 信^{**} 塩 野 剛 司^{*} 岡 本 泰 則^{*}

Synthesis and Sintering of Titania-Containing Tetragonal Zirconia Powders

by

Hironobu KUSANAGI^{**}, Takeshi SHIONO^{*} and Yasunori OKAMOTO^{*}

In order to synthesize t-ZrO₂ containing TiO₂ as a stabilizing agent, two kinds of ZrO₂ precursors were prepared by coprecipitation method. One was TiO₂-ZrO₂ system with the compositions of 5~20mol% of TiO₂ and the other was CeO₂-TiO₂-ZrO₂ system with the compositions of total 20mol% of TiO₂ and CeO₂. Synthesized precursors were calcined at 800°C and then sintered at 1450°C for 3h. In the binary system, t-ZrO₂ phase was observed in calcined powders at any content of TiO₂. Formation of t-ZrO₂ increased with increasing addition of TiO₂, and the calcined powder with 18mol% TiO₂ was composed of only tetragonal phase at room temperature. For the sintered bodies of the calcined powders, however, t-ZrO₂ phase could not be retained, regardless of TiO₂ content. For 5~10mol% TiO₂, they are composed of only m-ZrO₂ phase, and for 15~20mol% TiO₂, m-ZrO₂/ZrTiO₄ composites were obtained. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) could not be obtained. In the ternary system, t-ZrO₂ phase was also obtained by calcination of precursors at any content of TiO₂ and CeO₂. The sintered body consisted of only t-ZrO₂ phase by using the powder with 10mol% TiO₂ and 10mol% CeO₂. The polycrystal has the relative density of approximately 98%.

Key words : Tetragonal zirconia, Sintering, Solid solution, Titania, Coprecipitation method

1 緒 言

ZrO₂ は融点が 2700°C と高く、化学的にも安定であり、耐熱性、耐食性、高強度等、多くの機能を備えているため、構造用材料や機能性材料など幅広い用途が見出されている。¹⁾

純粋な ZrO₂ には、単斜晶 (m)、正方晶 (t)、立方晶 (c) の 3 つの異なった結晶構造が存在する。正方晶や立方晶の高温相を室温にて安定に存在させるためには MgO、Y₂O₃ などの安定化剤を ZrO₂ に固溶させる必要がある。²⁾特に、安定化剤に Y₂O₃ や CeO₂ を使用すると、すべて正方晶からなる ZrO₂ が得られ、その焼結体は TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) と呼ばれている。^{3), 4)}

TiO₂-ZrO₂ 系状態図については 2, 3 報告されているが、^{5), 6)} Fig. 1 はその一例である。⁷⁾ TiO₂ を ZrO₂ に固溶させた場合、高温では t-ZrO₂ が生成する。しかし、室温での安定性については未だ十分に検討されていない。さらに、TiO₂ の ZrO₂ に対する固溶度が大きく、これは Y₂O₃-ZrO₂ 系状態図、⁸⁾ CeO₂-ZrO₂ 系状態図⁹⁾ によく類似しており、TiO₂ で安定化した TZP を作製できる可能性を示唆している。TiO₂ を含む t-ZrO₂ 微粉末に関する報告はあるものの、¹⁰⁾ 製造コストや装置の複雑化などが問題となり、また、室温での安定性については未だ十分に検討されておらず、正方晶単相の ZrO₂ は得られていない。そこで、本研究では粉末の合成手段に安価で均一性の高い粉末を

得る方法として優れている共沈法¹¹⁾を採用し、TiO₂ を含む正方晶 ZrO₂ 粉末の合成およびその焼結体の作製を目的とする。

また、近年では Y₂O₃ や CeO₂ を含むレアアースに関する

Fig. 1 Phase diagram for TiO₂-ZrO₂.⁷⁾

[†] 原稿受理 平成 22 年 10 月 18 日 Received Oct. 18, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 京都工芸繊維大学物質工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

^{**} 京都工芸繊維大学物質工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

る問題が注目されている。そこで、TiO₂の一部を Ti⁴⁺ イオンと価数が等しいカチオンを持ち、TZP 作製時に使用される安定化剤である CeO₂ に置換し、CeO₂ の使用量が少ない TZP の作製を試みると共に TiO₂ の安定化剤としての可能性についても検討した。

2 実 験

前駆体合成の出発原料には 0.2mol/L オキシ塩化ジルコニウム八水和物 (ZrOCl₂ · 8H₂O) 水溶液とオキシ硫酸チタン水和物 (TiOSO₄ · nH₂O)、塩化セリウム水和物 (CeCl₃ · nH₂O) を用いた。

2・1 二元系ジルコニア固溶体

ZrO₂ と TiO₂ のモル比が 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20 となるように、オキシ硫酸チタン水和物をオキシ塩化ジルコニウム水溶液に混合、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌し、溶液を調製した。攪拌を継続しながら、アンモニア水 (25wt%) をこれらの混合溶液に pH が約 9 になるように添加し、それぞれのイオンを共沈させた。

2・2 三元系ジルコニア固溶体

ZrO₂, TiO₂ および CeO₂ のモル比が 80 : 15 : 5, 80 : 10 : 10 となるように、オキシ硫酸チタン水和物と塩化セリウム水和物をオキシ塩化ジルコニウム水溶液に混合、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌し、溶液を調製した。攪拌を継続しながら、アンモニア水をこれらの混合溶液に pH が約 9 になるように添加し、それぞれのイオンを共沈させた。

2・3 熱処理

得られた混合物を十分に水洗後、100℃にて各試料を乾燥し、目的の前駆体を得た。各前駆体を 20MPa で一軸成形後、800℃、2h の条件で焼した。各焼粉末に対してボールミルによる湿式粉碎を 24 時間行った。得られた試料を再び 20MPa で一軸成形した後に 200MPa で CIP 成形を行い、1450℃、3h の条件で焼成した。

2・4 キャラクタリゼーション

各焼体および焼結体に対して X 線回折 (XRD) 分析 (理学電機 (株) 製 RINT2200V) による結晶相の同定と定量を行った。また、SEM (日本電子 (株) 製 JSM-7600F) による組織観察、EDS による元素の定量分析およびマッピングを行った。得られた試料の見掛け密度と気孔率はアルキメデス法で測定した。

3 結 果・考 察

3・1 二元系ジルコニア固溶体

各前駆体粉末、800℃で焼して得た各焼体およびそれを粉碎して得た焼粉末を XRD 分析した結果を Fig. 2 に示す。すべての試料において前駆体粉末はハローのみが観察され、非晶質であることが明らかになった。か焼体に回折ピークが観察され、TiO₂ 添加量が 5mol%、10mol% と少ない場合は t-ZrO₂ と m-ZrO₂ から構成されており、20mol% 添加した場合は t-ZrO₂ のみで構成されていることが明らかになった。しかし、か焼体を粉碎すると一部の t-ZrO₂ が m-ZrO₂ に相転移し、t-ZrO₂ の回折強度は減少し、m-ZrO₂ の回折強度は増大することが認められた。m-ZrO₂ は 28.3° に回折強度が最大の (111)_m ピー

Fig. 2 XRD patterns for calcined samples (ZrO₂-TiO₂).
[measurement range of 2θ : (a) 20° ~ 70° (b) 23° ~ 37°]

クと 31.5° にそれに次ぐ回折強度の (111)_m ピークがあり、¹²⁾t-ZrO₂ は 29.8° に回折強度が最大の (101)_t ピークがある。¹³⁾また、t-ZrO₂ は応力が加わると応力誘起変態により、き裂や空隙周辺の正方晶が単斜晶へ相転移する。¹⁴⁾すなわち、粉碎による応力が単斜晶への相転移を誘起していると考えられる。

次に、各焼体について m-ZrO₂ と t-ZrO₂ を定量分析した結果を Table 1 に示す。m-ZrO₂ の (111)_m ピークと (111)_m ピークおよび t-ZrO₂ の (101)_t ピークの 3 つのピークの面積から相対強度を求めて、式 (1) に示す Toraya の式¹⁵⁾にて m-ZrO₂ と t-ZrO₂ の体積分率を求めた。v は体積比、X はピークの面積比、H は構造因子や温度因子、ローレンツ偏向因子などを含む関数である。構造因子の算出には TiO₂ はすべて正方晶相に固溶しているものと仮定した。

$$v_m = \frac{P}{X_m + (P-1)X_m} \quad (1)$$

$$P = \frac{H_t(101)}{H_m(111) + H_m(111)}$$

また、得られた体積比よりモル比を求めた。m-ZrO₂ の理論密度 ρ_m は 5.87 g/cm³、¹²⁾TiO₂ が固溶した t-ZrO₂ の理論密度 ρ_t は 5.76 g/cm³ [a : 3.57Å, c : 5.21Å] である。ピークの分離および t-ZrO₂ の格子定数の算出には解析ソフト JADE6 を用いた。

Table 1 Composition of calcined samples (ZrO₂-TiO₂).

TiO ₂ (mol%)	m-ZrO ₂		t-ZrO ₂	
	vol%	mol%	vol%	mol%
5	89.5	89.7	10.5	10.3
10	74.2	74.6	25.8	25.4
20	0	0	100	100

TiO₂ 添加量の増加と共に t-ZrO₂ の生成量が増加している。これらの結果より、TiO₂ を固溶させることによって、室温にて t-ZrO₂ を得られること、また、TiO₂ を 20mol% 添加した場合、正方晶単相の ZrO₂ が得られることが明らかになった。

次に、得られた焼粉末から 1450℃ で 3h の焼成により、焼結体の作製を試みた。TiO₂ を 5mol%、10mol% 添加した試料は破壊したが、20mol% 添加した試料は破壊せず、クラックも認められなかった。得られた試料を XRD 分析した結果を Fig. 3 に示す。なお、5mol%、10mol% 添加した試料は焼成後に破壊したので粉末で測定した結果である。

5mol%、10mol% 添加した試料は m-ZrO₂ の回折ピークのみ観察された。20mol% 添加した試料は m-ZrO₂ の回折ピークではない小さな回折ピークが 30.2° に観察された。この回折ピークは粉碎後に応力誘起変態による m-ZrO₂ への相転移が観られなかったことより、これは Zr と Ti の化合物、チタン酸ジルコニウム (ZrTiO₄) の回折ピークであり、20mol% 添加した試料は m-ZrO₂ と ZrTiO₄ の複合体になったと考えられる。すべての組成において t-ZrO₂ を室温まで安定化させることができず、TiO₂ は他の安定化剤と比較し、ZrO₂ への安定化作用が小さいことが明らかになった。

Fig. 1 に示した状態図を見ると、ZrO₂ が安定化されなかった場合ではすべての組成において低温では m-ZrO₂ と ZrTiO₄ の混合物が得られると予想できる。しかし、実験結果は 5mol%、10mol% 添加した場合は m-ZrO₂ のみで ZrTiO₄ は生成しなかった。20mol% 添加した場合のみ TiO₂ が ZrO₂ の一部と反応し、ZrTiO₄ が生成した。

次に、TiO₂ を 20mol% 添加した試料について m-ZrO₂ と ZrTiO₄ を RIR 分析した結果を Table 2 に示す。RIR 分析とは、ICDD または ICSD カードに記載されている

Table 2 Composition of sintered samples (TiO₂ 20mol%).

TiO ₂ 20mol%	m-ZrO ₂		ZrTiO ₄	
	mass%	mol%	mass%	mol%
As-sintered	84.2	89.8	15.8	10.2
Pulverised after sintering	84.2	89.8	15.8	10.2

RIR 値 (Reference Intensity Ratio) と最強線の積分強度を用いて、検量線を用いず、簡易的に定量する方法である。

RIR 値は m-ZrO₂ は 4.78,¹²⁾ ZrTiO₄ は 6.05¹⁶⁾ を採用し、得られた重量比よりモル比を求めた。

焼成後の試料は m-ZrO₂ が約 90mol%、ZrTiO₄ が約 10mol% を占めていることが明らかになった。TiO₂ のモル比が 20mol% という事より、ZrO₂ に対する TiO₂ の固溶限界は約 10mol% であると推察され、この固溶限界以上の TiO₂ を添加することで ZrTiO₄ が生成すると考えられる。5mol%、10mol% 添加した試料は固溶限界以下だったので ZrO₂ に完全に固溶したと考えられる。

次に、ZrTiO₄ が生成する温度を調べるために、TiO₂ を 20mol% 添加した焼粉末を成形し、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ の各温度で 3h の焼成を行った。各試料を XRD 分析した結果を Fig. 4 に示す。

t-ZrO₂ と ZrTiO₄ の最大強度の回折ピークが共に 30° 付近にあること、また、m-ZrO₂ と ZrTiO₄ の回折ピークが広範囲に渡って重なっていることより、試料表面の測定だけでは判断が難しい。したがって、試料を粉碎し、応力誘起変態の有無を調べた。30° 付近の回折ピークが粉

Fig. 3 XRD patterns for sintered samples (ZrO₂-TiO₂). [measurement range of 2θ: (a) 20° ~ 70° (b) 23° ~ 37°]

Fig. 4 XRD patterns for samples sintered at various temperature. [(a) As-sintered (b) Pulverised after sintering]

砕後に減少すれば $t\text{-ZrO}_2$ が、しなければ ZrTiO_4 が試料中に含まれていることが分かる。1000℃、1100℃での焼成では $t\text{-ZrO}_2$ の一部が $m\text{-ZrO}_2$ に相転移し、1200℃でほぼ相転移が完了していることが分かる。1300℃での焼成では $m\text{-ZrO}_2$ と TiO_2 が反応し、 ZrTiO_4 が生成し始めている。したがって、 ZrTiO_4 の生成は 1200℃～1300℃間で起きると考えられる。

次に、各温度で焼成した試料の見掛け密度と気孔率を Fig. 5 に、SEM による組織の観察結果を Fig. 6 にそれぞれ示す。

1100℃での焼成ではほとんど焼結せず、粒子同士の凝集が観られた。この時点での粒径は 1μm より小さいが、焼成温度の増加と共に粒径が増大している。1300℃での焼成で粒子どうしの癒着が起り、焼結機構の初期段階である neck growth¹⁷⁾が生じることが明らかになった。それに伴い、1300℃から 1450℃にかけて気孔率が急激に減少している。

Fig. 5 Apparent density and apparent porosity of samples vs sintering temperature.

Fig. 6 SEM images for samples ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$).
[Sintering temperature (°C) : (a) 1100 (b) 1200 (c) 1300 (d) 1450]

見掛け密度は焼成温度の増加にも関わらず、減少している。その原因として、焼成温度が低い試料 (1000℃、1100℃) では焼成温度が高い試料 (1200℃～1450℃) と比較して空孔が多数あるので、減圧時に試料の深部まで飽水される。よって、水中質量が本来の値より大きくなり、焼成温度が低い試料では見掛け密度が過大評価されたからだと考えられる。

1450℃で焼成した試料でも粒径が約 1μm で、多数の空孔が見られる。 ZrTiO_4 の理論密度は 5.12g/cm^3 ¹⁶⁾ なので、複合体の理論密度は Table 2 に示した重量比より 5.75g/cm^3 となる。よって、相対密度は 96.9% となったが、開気孔率の測定結果も 19.9% と大きく、緻密な焼結体を得られなかったことが明らかになった。なお、複合体の理論密度は上述で示した TiO_2 が固溶した $t\text{-ZrO}_2$ の理論密度とほぼ等しく、焼成後に $t\text{-ZrO}_2$ が生成したか複合体が生成したかを密度で判断することはできないことが分かる。

ZrO_2 の安定性は粒径に大きく依存するので、¹⁸⁾これらの結果より、相転移が生じた原因は粒成長に伴う各粒子の表面エネルギーが低下したからだと判断できる。

3・2 三元系ジルコニア固溶体

TiO_2 を ZrO_2 に固溶させることにより、室温にて安定な正方晶ジルコニア粉末を合成することができたが、焼結体の作製までは至らなかった。そこで、固溶させる TiO_2 の一部を CeO_2 に置換し、同様の実験を行った。なお、安定化剤の合計添加量は TiO_2 のみで完全に安定化させるのに必要な量、20mol% となるように設定した。各前駆体粉末、800℃で焼して得た各か焼体およびそれを粉碎して得たか焼粉末を XRD 分析した結果を Fig. 7 に示す。

安定化剤のモル比に関わらず、室温にて安定な $t\text{-ZrO}_2$ が得られた。二元系ジルコニア固溶体と比較し、粉碎に伴う応力誘起変態がほとんど生じなかった。これは TiO_2 より安定化作用の大きい CeO_2 を添加したことにより $t\text{-ZrO}_2$ の室温における安定性が向上したからだと考えられる。

Fig. 7 XRD patterns for calcined samples ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$).
[measurement range of 2θ : (a) 20°～80° (b) 23°～37°]

次に、得られた焼粉末から焼結体の作製を試みた。 CeO_2 を5mol%添加した試料は破壊に至らなかったものの、クラックが観察された。一方、10mol%添加した試料は破壊せず、焼結体を得られた。得られた試料をXRD分析した結果をFig. 8に示す。なお、10mol%添加した焼結体は粉碎できなかったため、破面について測定を行った。

5mol%添加した試料は一部 t-ZrO_2 の回折ピークが観察されたものの、ほぼ単斜晶単相であった。一方、10mol%添加した焼結体は t-ZrO_2 の鋭い回折ピークのみが観察され、室温にてTZPを得ることができた。破面に m-ZrO_2 は認められなかった。得られたTZPの相対密度は約98%であった。

焼結体のSEMによる組織の観察結果およびEDSによる元素マッピングの結果をFig. 9に、焼結体に含まれる元素の定量分析結果をTable 3にそれぞれ示す。なお、定量分析はスペクトルによる点分析を25点行い、その

Table 3 Quantitative analysis for sintered samples (ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2).

Zr (mol%)	Ti (mol%)	Ce (mol%)
79.0 (1.1)	10.4 (1.0)	10.6 (0.7)

測定結果より平均値を算出した。括弧内は標準偏差値である。

三元系ジルコニア固溶体は粒径が約 $3\mu\text{m}$ で空孔が見られず、二元系ジルコニア固溶体と比較すると十分に焼結している。また、定量分析結果より、焼結体に含まれる各元素は出発原料の組成比とほぼ一致しており、元素マッピングより、それぞれの元素が凝集することなく、均一に分散していることが明らかになった。

得られた焼結体は ZrO_2 に対する CeO_2 の添加量が11.8mol%と ZrO_2 を安定させるのに十分な量であり、⁴⁾当初の目的である CeO_2 の使用量が少ないTZPの作製には至らなかったものの、代わりに TiO_2 と CeO_2 が共に固溶した新規 ZrO_2 材料が得られた。

4 結 言

(1) TiO_2 を固溶させた二元系ジルコニア固溶体

前駆体は ZrO_2 と TiO_2 のモル比が95:5, 90:10, 80:20となるように、オキシ塩化ジルコニウム八水和物とオキシ硫酸チタン水和物の混合溶液から、それぞれのイオンを共沈させることにより作製した。

得られた前駆体を 800°C で焼した結果、 TiO_2 添加量の増加と共に t-ZrO_2 の生成量が増加した。さらに、20mol%固溶させると正方晶単相からなる ZrO_2 が得られた。

得られた焼粉末を 1450°C で焼成した結果、か焼時には t-ZrO_2 が生成したにも関わらず、 TiO_2 を5mol%, 10mol%添加した場合は単斜晶単相の ZrO_2 が得られ、相転移に伴う体積変化に起因し、試料は破壊した。一方、20 mol%添加した場合は m-ZrO_2 と ZrTiO_4 の複合体が得られた。すべての組成において t-ZrO_2 を室温まで安定化させることができず、 TiO_2 は他の安定化剤と比較し、 ZrO_2 への安定化作用が小さいことが明らかになった。

(2) TiO_2 と CeO_2 を固溶させた三元系ジルコニア固溶体 ZrO_2 , TiO_2 および CeO_2 のモル比が80:15:5, 80:10:10となるように、オキシ塩化ジルコニウム八水和物、オキシ硫酸チタン水和物および塩化セリウム水和物の混合溶液から、それぞれのイオンを共沈させることにより作製した。

得られた前駆体を 800°C で焼した結果、安定化剤のモル比に関わらず、室温にて安定な t-ZrO_2 が得られた。

得られた焼粉末を 1450°C で焼成した結果、 CeO_2 を5mol%添加した場合は m-ZrO_2 が得られ、試料は破壊した。一方、 CeO_2 を10mol%添加した場合は二元系ジルコニア固溶体より緻密な t-ZrO_2 の焼結体、TZPが得られた。

Fig. 8 XRD patterns for sintered samples (ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2). [measurement range of 2θ : (a) $20^\circ \sim 80^\circ$ (b) $23^\circ \sim 37^\circ$]

Fig. 9 SEM images and elemental mappings for sintered samples (ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2).

参 考 文 献

- 1) Seramikkusuzairyo gijutsushuseiinkai, "Seramikkusu zairyo gijutsushusei", pp.532-533 (1989) Sangyogijutsusenta.
- 2) S. Somiya, "Seramikkusu no hentaikyoka", pp.4-7 (1992) Uchidaroukakuho.
- 3) T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff and B. R. Rossing, "Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia", Journal of Materials Science, Vol.12, No.12, pp.2421-2426 (1977).
- 4) K. Tsukuma and M. Shimada, "Strength, fracture toughness and vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals", Journal of Materials Science, Vol.20, No.4, pp.1178-1184 (1985).
- 5) T. Noguchi and M. Mizuno, "Phase changes in the ZrO₂-TiO₂ system", Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.41, No.12, pp.2895-2899 (1968).
- 6) F. H. Brown, Jr. and P. Duwez, "The Zirconia-Titania system", The Journal of American Ceramic Society, Vol.37, No.3, pp.129-132 (1954).
- 7) Anna E. McHale and Robert S. Roth, "Investigation of the phase transition in ZrTiO₄ and ZrTiO₄-SnO₂ solid solutions", The Journal of American Ceramic Society, Vol.66, No.2, pp.C-18-C-20 (1983).
- 8) V. S. Stubican, G. S. Corman, J. R. Hellman and G. Senft, pp.99-106, "Science and technology of Zirconia II", edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, Advances in Ceramics Vol.12, The American Ceramic Society (1984).
- 9) P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado and C. Pascual, "A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO₂-CeO₂ system in air", Journal of Materials Science, Vol.25, No.12, pp.5001-5006 (1990).
- 10) Ki-Lyong Seo and Chang-Seop Ri, "Synthesis and characterization of Titania-partially-stabilized Zirconia by ultrasonic spray pyrolysis", Journal of the Korean Chemical Society, Vol.44, No.6, pp.592-599 (2000).
- 11) S. Furuyama and N. Muraishi, "Kisomukikotai Kagaku", pp.210-211 (1990) Sankyoshuppankabushikigaisha.
- 12) ICDD-PDF#80-0966.
- 13) ICDD-PDF#42-1164.
- 14) S. Somiya, "Seramikkusu no hentaikyoka", pp.16-17 (1992) Uchidaroukakuho.
- 15) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction", Journal of the American Ceramic Society, Vol.67, No.6, pp.C-119-C-121 (1984).
- 16) ICDD-PDF#74-1504.
- 17) H. Yanagida, "Seramikkusunokagaku", pp.127-129 (1982) Maruzenkabushikigaisha.
- 18) S. Somiya, "Seramikkusu no hentaikyoka", pp.10-13 (1992) Uchidaroukakuho.