



論文

ゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成 (第2報)— $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件—

小林秀彦・寺崎敏広・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)新材料研究所, 252 綾瀬市早川 2743-1)

Preparation of $ZrSiO_4$ Powders by Sol-Gel Process (Part 2)—Preparation Conditions of $ZrSiO_4$ Composition Precursor Gels—Hidehiko KOBAYASHI, Toshihiro TERASAKI, Toshiyuki MORI*, Hiroshi YAMAMURA*
and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338)
 (* Advanced Materials Research Laboratory TOSOH Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252)

ZrSiO₄ powders were prepared from partially hydrolyzed solutions of Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) and ZrOCl₂ aqueous solutions by the sol-gel processing, and the influence of amount of water for partial hydrolysis of TEOS, pH of the ZrOCl₂ aqueous solution and mixing time on the formation rate of ZrSiO₄ was investigated. The preparation conditions were evaluated by the formation rate of ZrSiO₄ after 1.5 wt% ZrSiO₄ seed crystals were added to the precursor powders and then the powder mixtures were heated at 1200° to 1500°C for 2h. In the preparation of ZrSiO₄ composition precursor gels from TEOS-ZrO₂ sol and SiO₂ sol-ZrOCl₂, the H₂O/TEOS molar ratio of about 2 and the pH of the ZrOCl₂ aqueous solution of about 3 were appropriate. About 2h were necessary for mixing of partially hydrolyzed solution of TEOS and ZrOCl₂ aqueous solution to improve the homogeneity of precursor sols, and more than 10h was required for the mechanical mixing of precursor sols. The formation of ZrSiO₄ produced by firing the precursor sols obtained from the partially hydrolyzed solution of TEOS and ZrOCl₂ aqueous solution at 1300° to 1400°C showed an accelerative increase through the Hedvall effect by silica.

[Received April 9, 1990; Accepted July 16, 1990]

Key-words : $ZrSiO_4$ powder, Sol-gel process, $Si(OC_2H_5)_4$, TEOS, $ZrOCl_2$, Precursor

1. 緒言

ジルコン ($ZrSiO_4$) は、高温構造材料としての用途が期待されている数少ない複合酸化物セラミックスである。しかしながら、高純度 $ZrSiO_4$ 粉末の合成に関する研究は少なく、これらの報告は Komarneni と Roy の総説¹⁾にまとめられているに過ぎない。

最近、ケイ酸エチル ($Si(OC_2H_5)_4$) とオキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) を使用したゾル-ゲル法^{2)~6)}及び水熱合成法¹⁾による高純度 $ZrSiO_4$ 粉末の合成が試みられている。著者らも前報⁷⁾で $Zr(OPr^i)_4-Si(OEt)_4$, $Zr(OPr^i)_4-SiO_2$ ゾル, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O-Si(OEt)_4$ 及び $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O-SiO_2$ ゾルの組み合わせを使用したゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 粉末の合成において、 $ZrSiO_4$ 粉末の合成に及ぼすいくつかの因子の検討を行い、 $ZrSiO_4$ の生成率は昇温速度及び $ZrSiO_4$ 種子結晶添加の影響を顕著に受けることを見いだした。この際には、 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲル調製時の諸因子の検討を行わ

なかつた。

$Si(OC_2H_5)_4$ と $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ を出発原料に使用した $ZrSiO_4$ 粉末の合成に関する報告^{2)~4), 6)}では、 $ZrSiO_4$ 組成前駆体ゲルの調製方法が異なっており、それぞれの出発原料を門側と山手²⁾は蒸留水に溶解させ、また Vilmin^ら⁶⁾及び管野と鈴木^{3), 4)}はエタノール溶媒に溶解させて混合溶液を調製している。しかしながら、これらのお出発原料を使用したゾル-ゲル法で $ZrSiO_4$ 組成の均質な前駆体粉末を調製する場合には、 $Si(OC_2H_5)_4$ の部分加水分解条件及び $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ による水の強制的な解離挙動を考慮する必要がある。

そこで本研究では、 $Si(OC_2H_5)_4$ をエタノール溶媒に溶解させた後部分加水分解した溶液と $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ の水溶液を組み合わせた混合溶液から、ゾル-ゲル法により $ZrSiO_4$ 粉末の合成を試み、 $ZrSiO_4$ 組成前駆体ゲルの調製条件である $Si(OC_2H_5)_4$ の部分加水分解水の量、 $ZrOCl_2$ 水溶液の pH 及び前駆体ゲル調製時の混合時間

の ZrSiO₄ 生成率に及ぼす影響を検討した。この際に、Si(OC₂H₅)₄-ZrO₂ ゾル及び SiO₂ ゾル-ZrOCl₂ の組み合わせを用いて、ZrO₂ ゾルあるいは SiO₂ ゾルによりジルコニアあるいはシリカ成分の構造と形態を固定した。また、これらのゲル調製条件の評価には、上述した各条件で調製した ZrSiO₄ 組成の前駆体粉末に 1.5 wt% ZrSiO₄ 種子結晶を添加して 1200°~1500°C, 2 h で仮焼し、ZrSiO₄ 粉末を合成させることにより、ZrSiO₄ 組成の前駆体ゲルの調製条件の相違に基づく ZrSiO₄ の生成率の大小関係を利用した。

2. 実験方法

出発原料にジルコニア成分としてオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl₂·8H₂O: 関東化学製, 特級試薬, 以下, ZOC と略記する), ZrO₂ ゾル (日産化学工業製, NZS-20 A), シリカ成分としてケイ酸エチル (Si(OC₂H₅)₄: 高純度化学研究所製, 以下, TEOS と略記する), SiO₂ ゾル (日産化学工業製, スノーテックス-O) をそれぞれ使用した。

まずこれらの出発原料を組み合わせることにより、次の 3 種類の ZrSiO₄ 組成の前駆体粉末を調製した。

(a) TEOS の部分加水分解水の量 (H₂O/TEOS モル比) の ZrSiO₄ 組成前駆体ゲルに与える影響を調べるために、出発原料に TEOS と ZrO₂ ゾルを使用した。TEOS の濃度を 0.2 mol/l·EtOH に調製した溶液に、HCl で pH 2 に調整した 2 回蒸留水を TEOS の濃度に対し 1, 2, 4, 10 倍モル量加えて 70°C で 1 h 混合し、TEOS を部分加水分解させた。この溶液に TEOS と等モル量の ZrO₂ ゾルを加えて 1 h 混合してゲル化させた。その後、エバポレーターにより溶媒を除去し、200°C で乾燥させて試料粉末 (以下, 試料 (a) とする) とした。

(b) ZrSiO₄ 組成前駆体ゲルの調製時における ZOC 水溶液の pH の影響を調べるために、出発原料に ZOC と SiO₂ ゾルを使用した。0.2 mol/l の ZOC 水溶液にアンモニア水を加え pH を 1.0, 2.3, 3.8, 5.0 に調整したものに、かくはんしながら等モル量の SiO₂ ゾルを加え、1 h 混合してゲル化させた。その他は試料 (a) と同様にして、試料粉末 (以下, 試料 (b) とする) を調製した。

(c) 0.2 mol/l の ZOC 水溶液の pH をアンモニア水で pH 3 に調整した。この溶液にあらかじめ触媒の 0.003 mol/l HCl と H₂O/TEOS モル比 2 及び 10 で TEOS を部分加水分解した等モル濃度の溶液をかくはんしながら加え、混合時間を 0.5, 1, 2, 5, 10 h と変化させてゲル化させた。その他は試料 (a) と同様にして、試料粉末 (以下, 試料 (c) とする) を調製した。

次いで、調製した試料 (a~c) をめのう乳鉢で粉碎して、アルコール溶液中に分散させてかくはんした後、この溶液のアルコールと水分をエバポレーターで除去し

た。この操作を 2 回繰り返した。試料 (a~c) 粉末をタンマン炉で 4°C/min の昇温速度、600°C, 5 h の条件で仮焼した。

更に、仮焼後の試料 (a~c) 粉末に市販の ZrSiO₄ 粉末 (高純度化学研究所製, 98%, 不純物として Hf を 0.3%, Fe, Ti, Al をそれぞれ 0.06% 及び Y を 0.03% 含む) を 1.5 wt% 加えてめのう乳鉢で混合・粉碎し、ボックス型高温大気炉 (Necco 製) を使用して、20°C/min の昇温速度で 1200°~1500°C, 2 h で仮焼した後、昇温速度と同一の降温速度で 900°C まで降温し、その後炉内放冷した。

これらの実験で得られた ZrSiO₄ の生成率の測定は、前報⁷⁾のように、粉末 X 線回折試験 (理学電機製, RAD-C システム) により次のように行った。X 線回折パターン中の回折角 2θ で 26°~33° に現れた ZrSiO₄ (200), m-ZrO₂(11 $\bar{1}$, 111) 及び t-ZrO₂(101) の 4 本のピークをそれぞれの結晶相の指標とみなし、これらの回折ピーク面積から相対強度を求めて、ZrSiO₄ の生成率 (α_{ZrSiO_4}) を $\alpha_{\text{ZrSiO}_4} = I_{\text{ZR}(200)} / (I_{\text{ZR}(200)} + I_{\text{M}(11\bar{1})} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{T}(101)})$ として算出した^{2), 3)}。ここで、ZR は ZrSiO₄, M は m-ZrO₂, T は t-ZrO₂, 括弧内は面指数である。

3. 結果と考察

3.1 TEOS 部分加水分解時の水/TEOS モル比の影響

TEOS の部分加水分解時の H₂O/TEOS モル比は、酸触媒 (HCl) 下で、TEOS の加水分解初期に生成するオリゴマーの構造及びその後のシロキサンポリマーの形態に影響を与える因子となることが知られている^{8)~15)}。そこで、ジルコニア成分の構造と形態を固定しておくために ZrO₂ ゾルを使用して、あらかじめ部分加水分解をさせておいた TEOS の構造及び形態が ZrSiO₄ 組成の前駆体ゲル調製に及ぼす影響を調べた。

TEOS の部分加水分解条件として H₂O/TEOS モル比を 1~10 の範囲で変化させ、この溶液を ZrO₂ ゾルと混合して調製した試料 (a) の ZrSiO₄ 組成の前駆体粉末を 1300°~1400°C, 2 h で仮焼した際に得られた ZrSiO₄ の生成率と H₂O/TEOS モル比の関係を図 1 に示す。この際に、ZrSiO₄ 種子結晶の無添加の場合の ZrSiO₄ 生成率についても調べた。この場合には ZrSiO₄ の生成率が低く、1400°C, 2 h で仮焼しても図 1 に示したように 10~15% 程度であったが、1300°~1400°C, 2 h の仮焼において ZrSiO₄ の生成率は、H₂O/TEOS モル比 2 付近で他のモル比の場合よりもわずかではあるが増加した。これに対して、ZrSiO₄ 種子結晶の添加の場合には、どの仮焼温度においても ZrSiO₄ の生成率は H₂O/TEOS モル比を変化させてもほとんど変化しなかった。

TEOS の加水分解時の水の量は TEOS の重合体の形

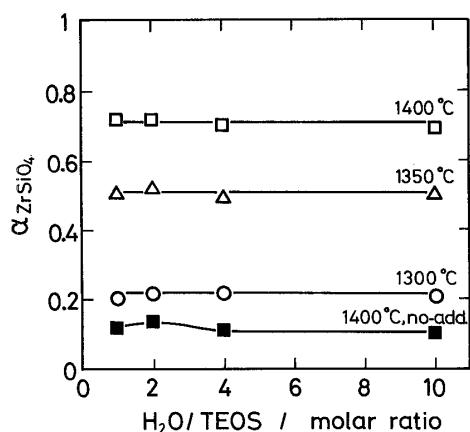


Fig. 1. Relation between α_{ZrSiO_4} and molar ratio of water to TEOS for sample (a).

態に影響を与える^{11)~15)}ことから、ZrSiO₄粉末の合成においても重合体の形態はZrSiO₄の生成率に影響を与えているが、ZrSiO₄種子結晶を添加することによりZrSiO₄の生成率が顕著に増加するために、TEOSの加水分解初期に生成するオリゴマーの構造及びその後のシロキサンポリマーの形態の相違による影響がZrSiO₄の生成率に現れなかったものと考えられる。また、ジルコニア成分としてZrO₂ゾルを使用したことから、TEOSの部分加水分解溶液とZrO₂ゾルの混合でTEOSに対するH₂Oの量が過剰となり、TEOSの加水分解が速やかに進行し、ゲル化が促進された^{9),10)}こともTEOSの重合体の形態がZrSiO₄の生成率に影響を与えなかった要因となっているものと思われる。

3.2 ZrOCl₂水溶液のpHの影響

ZrOCl₂·8H₂Oは水に溶解させると水を強制的に解離してHClを副生成するために、水溶液は酸性を示す。このHClによる酸性の程度がTEOSの加水分解とゲル化に影響を与える^{9),13),16),17)}ため、TEOSとZOCの混合溶液の状態を複雑にしてしまう。更に、ZOCはアルコール及び水に対して易溶性であることから、ゾル-ゲル法にZOCを使用する場合にはZOCのエタノール溶液あるいは水溶液の加水分解条件を調べる必要がある。ZOCの加水分解による結晶性のジルコニア粒子生成において、溶液濃度、加水分解温度、溶液のpHなどが生成する粒子の大きさ、形状及び結晶相に影響を及ぼす^{18)~20)}ことが知られている。

予備的な検討として、50°~70°Cの加温下でZOCのエタノール溶液に水を添加した場合と室温でZOCの水溶液にエタノールを添加して50°~70°Cに加温した場合のゲル化の状態を比較したところ、前者では速やかに寒天状のゲル化が進行したのに対して、後者では白濁するもののゲル化は遅いことが分かった。このことから、TEOSとZOCの組み合わせを使用してZrSiO₄組成の均質な前駆体ゲルを調製するためには、白濁するがゲル

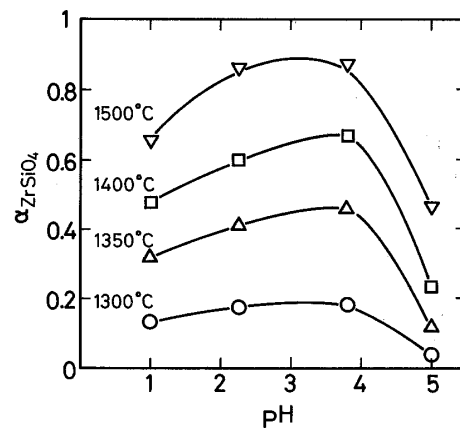


Fig. 2. Relation between α_{ZrSiO_4} and pH of ZrOCl₂ solution for sample (b).

化の遅いZOC水溶液の方が有利であると考えられる。

そこで、ZOC水溶液のpHを1~5の範囲に調整し、ZrO₂·H₂O、ZrO(OH)₂あるいはZr(OH)₄のような水酸化物^{18),21),22)}を生成させ、これにシリカ成分としてSiO₂ゾルを加え共沈させて試料(b)を調製した。この試料(b)を1300°~1500°C、2hで仮焼することによって、ZrSiO₄の生成率とZOC水溶液のpHの関係を調査した。その結果を図2に示す。ZrSiO₄の生成率はZOC水溶液のpHを2~4の範囲に調整した場合に増加するが、ZOC水溶液のpHを5にすると逆に急激に減少した。また、ZOC水溶液のpHに対するZrSiO₄の生成率曲線の形状は各仮焼温度とも同様であった。

ZOCの加水分解によるZrO₂粒子の生成においてZOC水溶液のpHを調整した場合に、村瀬ら²¹⁾はpHの増加はZOCの加水分解を促進しpH2付近でZrO₂の生成率は最大となるが、更にpHを過剰に増加させた場合にはZr(OH)₄の沈殿を生成してZrO₂の生成を抑制することを明らかにしている。ZrSiO₄粉末の合成の場合にも同様な傾向が現れ、特にZOC水溶液をpH5に調整した場合にはZr(OH)₄の沈殿によりZrO₂の生成が抑制され、その結果ZrSiO₄の生成率が急減することになった。また、pH1と5の場合にZrSiO₄の生成率が低下する原因の一つとして、ZOC水溶液のpH調整により生成するH⁺とCl⁻の共存イオンの影響がある。H⁺イオンの増加はZrO₂の核生成速度を、またCl⁻イオンの増加はZOCの加水分解速度をそれぞれ低下させることが報告²³⁾されており、更にpH調整時のアンモニア水の添加によりH⁺イオン濃度が減少することと4価の金属塩の加水分解が塩及び酸の高濃度化に伴い抑制される²³⁾ことを考慮すると、ZrSiO₄の生成率はZOC水溶液のpH1と5の場合に低くなり、pH2~4の範囲で高くなるものと考えられる。

3.3 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体調製に及ぼす混合時間の影響

金属アルコキシド溶液を加水分解した後の混合あるいは熟成時間は生成物の形態に影響を及ぼすが、TEOS-ZOC の組み合わせによる $ZrSiO_4$ 粉末の合成に関する報告では、大気中で放置しゲル化²⁾、かくはん下での混合溶液の粘度増加に伴うゲル化後風乾³⁾あるいは 100°C で数日間の乾燥⁶⁾のように、混合時間に対する検討は行われていない。

$H_2O/TEOS$ モル比 2 で調製した試料 (c) を 1300°C ~ 1400°C , 2 h で仮焼した際に得られた $ZrSiO_4$ の生成率と混合時間の関係を図 3 に示す。なお、 $H_2O/TEOS$ モル比 10 で調製した場合も同様な結果となった。各仮焼温度とも $ZrSiO_4$ の生成率は、TEOS の部分加水分解溶液と ZOC 水溶液の混合時間 2 h で最大となったが、更に混合時間を 5 h とすると減少する傾向を示し、そして 10 h まで混合すると 2 h の場合に近い $ZrSiO_4$ の生成率を示した。

$ZrSiO_4$ の生成率の向上には、管野と鈴木³⁾が指摘しているように、混合ゲル調製時の均質性の向上が重要である。多量の水の存在下では TEOS と ZOC 水溶液の混合による均質性の向上に 2 h 程度を必要とすることが分かった。また、多量に存在する水が溶媒と凝集体を希釈し混合溶液は粘性低下を引き起こしている²⁴⁾ために、2 h を越える混合時間ではそれぞれの加水分解生成物の構造及び比重差の影響が現れて不均質な混合状態になる傾向を示すものと推察した。しかしながら、機械的な混合による均質化の効果は 10 h の混合で現れることが分かった。

3.4 TEOS-ZOC の組み合わせによる $ZrSiO_4$ 粉末の合成条件

TEOS の部分加水分解溶液と ZOC 水溶液を使用したゾル-ゲル法による $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製時の種々の因子を TEOS 及び ZOC に対して個々に検討を加え、それぞれの適切な調製条件 ($H_2O/TEOS$ モル比

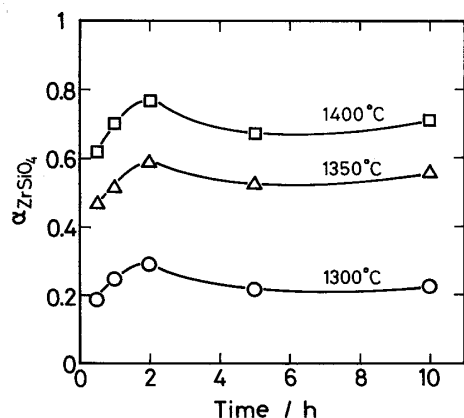


Fig. 3. Relation between α_{ZrSiO_4} and mixing time after hydrolysis for sample (c).

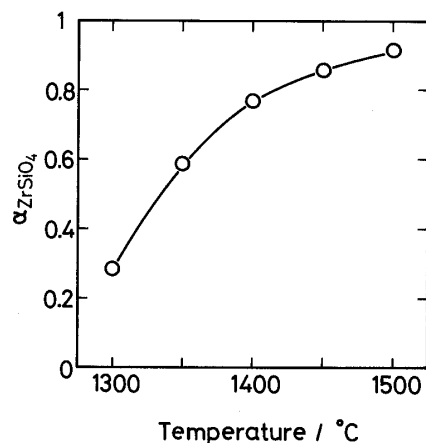


Fig. 4. α_{ZrSiO_4} as a function of firing temperature for sample (c).

2, ZOC 水溶液の pH 3, 混合時間 2 h) を見いだした。この $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件を使用して $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末を調製し、この粉末に 1.5 wt% の $ZrSiO_4$ 粉末を添加したものを 1250°C ~ 1500°C , 2 h で仮焼して $ZrSiO_4$ 粉末を合成した。

図 4 には $ZrSiO_4$ の生成率と仮焼温度の関係を示す。なお、 1250°C , 2 h の仮焼の場合には $ZrSiO_4$ はほとんど生成しなかった。 $ZrSiO_4$ の生成率は仮焼温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、S 字形の生成率曲線を示すシリカの前駆体から結晶質への転移に伴う“Hedvall 効果”による加速度的な $ZrSiO_4$ 生成の促進^{3), 25), 26)}は観測されなかった。また、混合溶液のゲル化を促進させるために、TEOS-ZOC の混合溶液をかくはんしながら 70°C で加温⁶⁾して、 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末を調製し、 1300°C ~ 1500°C , 2 h で仮焼したところ、 $ZrSiO_4$ の生成率に混合溶液の加温効果はほとんど見られなかった。

一方、ZOC 水溶液の pH を調整する際にアンモニア水を使用したため、ZOC の Cl^- イオンとアンモニア水の NH_4^+ イオンの反応により NH_4Cl を副生する。この NH_4Cl 塩が $ZrSiO_4$ の核生成を抑制している可能性があ

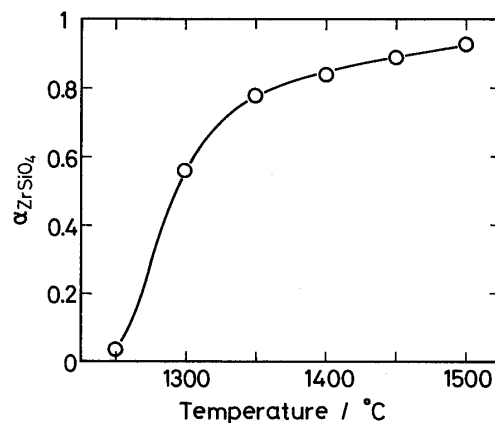


Fig. 5. α_{ZrSiO_4} as a function of firing temperature for gels prepared with $ZrOCl_2$ and TEOS.

り、シリカの“Hedvall 効果”による加速度的な $ZrSiO_4$ 生成の促進が観測されなかったと考えられる。そこで、TEOS-ZOC の混合溶液のゲル化後 NH_4Cl 塩を蒸留水により繰り返し洗浄除去した。このようにして調製した $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末に 1.5wt% の $ZrSiO_4$ 粉末を添加したものを $1200^\circ\sim 1500^\circ C$, 2 h で仮焼した際に得られた各仮焼温度と $ZrSiO_4$ の生成率の関係を図 5 に示す。ここで、 $1200^\circ C$, 2 h では $ZrSiO_4$ はほとんど生成せず、 $1250^\circ C$, 2 h の場合で $ZrSiO_4$ の生成率は 4% 程度であった。 $ZrSiO_4$ の生成率は $1250^\circ\sim 1350^\circ C$ の範囲で急激に増加しており、図 4 の結果と比較すると、明らかにシリカの“Hedvall 効果”によって促進されていることが分かった。また、 $1450^\circ C$ 以上では $ZrSiO_4$ の生成率は $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末中の NH_4Cl 塩の有無による影響をほとんど受けていなかった。したがって、 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末中に NH_4Cl 塩が残存すると、 $ZrSiO_4$ の核生成をある程度抑制してしまうことから、シリカの“Hedvall 効果”により $ZrSiO_4$ の生成が促進される仮焼温度範囲では $ZrSiO_4$ の生成率は残存する NH_4Cl 塩の影響を受けているものと考えられる。

4. 結 言

ケイ酸エチルの部分加水分解溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液を使用したゾル-ゲル法により $ZrSiO_4$ 粉末の合成を試み、 $ZrSiO_4$ 組成の前駆体ゲルの調製条件として、(a) ケイ酸エチルの部分加水分解水の量、(b) オキシ塩化ジルコニウム水溶液の pH 及び (c) 前駆体ゲル調製時の混合時間の $ZrSiO_4$ 生成率に及ぼす影響を検討した。(a), (b) を調べる際に、 $Si(OC_2H_5)_4-ZrO_2$ ゾル及び SiO_2 ゾル- $ZrOCl_2$ の組み合わせを用いた。また、これらの調製条件の評価には、各条件で調製した $ZrSiO_4$ 組成の前駆体粉末に 1.5wt% $ZrSiO_4$ 種子結晶を添加して $1200^\circ\sim 1500^\circ C$, 2 h で仮焼した際の $ZrSiO_4$ の生成率の大小関係を利用した。その結果、次の知見が得られた。

(1) TEOS と ZrO_2 ゾル及び SiO_2 ゾルと $ZrOCl_2$ の組み合わせを使用して、最適の TEOS の部分加水分解水の量と $ZrOCl_2$ 水溶液の pH を調べたところ、 $H_2O/TEOS$ モル比で 2 及び $ZrOCl_2$ 水溶液の pH=3 前

後が適当であった。

(2) TEOS の部分加水分解溶液と $ZrOCl_2$ 水溶液の混合時間は前駆体ゲルの均質性の向上に 2 h 程度を必要とした。また、機械的な混合による前駆体ゲルの均質化には 10 h 以上の混合が必要であった。

(3) $1300^\circ\sim 1400^\circ C$ の仮焼で $ZrSiO_4$ の生成率はシリカの“Hedvall 効果”によって加速度的に増加した。

謝 辞 本研究の遂行に御協力頂いた当時埼玉大学工学部学生・羽石幸彦氏(現在:日産化学工業(株))に深く感謝の意を表します。また、シリカゾル及びジルコニアゾルを提供して下さいた日産化学工業(株)に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 宗宮重行編, S. Komarneni and R. Roy, “新素材シリーズ, ジルコン”, 内田老鶴圃 (1989) pp. 289-98.
- 2) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, 93, 338-40 (1985).
- 3) 菅野善則, 鈴木 正, 材料, 37, 378-84 (1988).
- 4) 菅野善則, 鈴木 正, 表面科学, 9, 207-12 (1988).
- 5) 宗宮重行編, 菅野善則, “新素材シリーズ, ジルコン”, 内田老鶴圃 (1989) pp. 35-41.
- 6) G. Vilmin, S. Komarneni and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, 22, 3556-60 (1987).
- 7) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 567-72 (1990).
- 8) 神谷寛一, ケミカル・エンジニアリング, No. 9, 723-28 (1989).
- 9) G. W. Scherer, 窯協, 95, 31-54 (1987).
- 10) C. J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 70, 301-22 (1985).
- 11) 神谷寛一, 横尾俊信, 作花濟夫, 窯協, 92, 242-47 (1984).
- 12) 神谷寛一, 作花濟夫, 水谷通利, 窯協, 86, 552-59 (1978).
- 13) M. F. Bechtold, R. D. Vest and L. Plambeck, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4590-98 (1968).
- 14) M. F. Bechtold, W. Mahler and R. A. Schunn, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 18, 2823-55 (1980).
- 15) D. L. Wood and E. M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, 107, 199-211 (1989).
- 16) B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, 83, 375-90 (1986).
- 17) J. C. Ro and I. J. Chung, *J. Non-Cryst. Solids*, 110, 26-32 (1989).
- 18) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日化, 425-30 (1976).
- 19) B. H. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-168 (1984).
- 20) E. Crucean and B. Band, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78, 58-64 (1979).
- 21) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, 92, 64-70 (1984).
- 22) J. C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 343-49 (1986).
- 23) 加藤悦朗, 江副正信, 近藤正保, 村瀬嘉夫, 的場香磁, 窯協, 95, 984-90 (1987).
- 24) H. D. Gesser and P. C. Goswami, *Chem. Rev.*, 89, 765-88 (1989).
- 25) 功刀雅長, 小西昭夫, 真鍋征一郎, 材料, 15, 615-20 (1966).
- 26) K. V. G. K. Gokhale, S. V. Ramani and E. C. Subbarao, *J. Mater. Sci.*, 4, 468-69 (1969).