ジメチルホルムアミドを用いるゾルゲル法による シリカゲル体の調製とゲルのガラス化

足立 龍彦*・作花 済夫・岡田 正夫*

(京都大学化学研究所)
(*宇部日東化成 (株))

Preparation of the Silica Gel Monolith by the Sol-Gel Method Using N,N-Dimethylformamide and the Vitrification of the Gel

Tatsuhiko ADACHI*, Sumio SAKKA and Masao OKADA*

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)
(Uji-shi, Kyoto 611)
(*Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.)

Monolithic dried silica gels were synthesized from tetramethoxysilane (TMOS) solutions using N,N-dimethylformamide (DMF) as a drying-control chemical additive. Solutions of the system TMOS-DMF-CH₃OH-H₂O-NH₄OH (or HNO₃) with varying amounts of catalyst, concentrations of DMF and [H₂O]/[TMOS] molar ratios were reacted to obtain dried gel monolith, in order to find an optimum composition. A crack-free cylindrical rod of 32 mm in diameter and 120 mm in length could be obtained from the solutions of the composition 1 TMOS·1 DMF·2 CH₃OH·10 H₂O·5×10⁻⁴ NH₄OH in mole and some other compositions. The pore size distribution varied with the kind and amount of catalyst, the concentration of DMF, and the [H₂O]/[TMOS] molar ratio. The beneficial role of DMF in producing crack-free dried gel monolith was attributed to the effect of keeping the average pore size of the gel large and of lowering the surface tension of liquid filling pores in the drying gel. When the composition of the starting solution was appropriate, the dried gel monolith could be converted into transparent silica glass without cracking and bloating by heating to 1050°C and holding there for more than two hours. The change of gel structure of the dried gel was investigated by infrared and Raman spectroscopy.

[Received February 26, 1987; Accepted June 16, 1987]

Key-words : N,N-dimethylformamide, Tetramethoxysilane, Silica gel monolith, Pore size distribution, Surface tension

1. 緒 言

ゾルゲル法によってシリコンアルコキシドからシリカガラス体を合成する場合、溶媒を含むウェットゲルを乾燥する過程で、ゲル体にき裂が入りやすいという問題がある。したがって、大きいシリカガラス体を合成するためには、乾燥過程の制御が必要であり、従来多くの研究者がこの点について検討している^{1),2)}。Henchら^{3),4)}は、出発アルコキシド溶液中のアルコールをDCCA(Drying control chemical additive)と名付けたホルムアミドで一部置換することにより、100 cm³程度の大きい乾燥シリカゲルが短時間で合成できることを示した。この理由として、ホルムアミド添加によりゲル中の細孔の直径が大きくなり、しかも細孔径が均一になることがあげられている。またホルムアミドはシリコンアルコキシドの加水分解速度及び重縮合速度を変化させる⁵⁾。このようなゾルゲル変化に対するホルムアミドの効果は、その強い極性や水素結合の力によるものであるとされているが⁶⁾、詳しいことはまだよく分かっていない。

本研究は新しいDCCAを探索し、DCCAを含む溶液

からき裂のない乾燥ゲル体及びガラス体ができる過程を調べることを目的として始めたものである。本報告では、N,N-ジメチルホルムアミド[HCON(CH₃)₂, 以下DMFと略す]がDCCAとして優れており、これを用いることにより、大きな寸法の乾燥ゲル体及びガラス体が得られることを示し、更にDMFを用いた場合のゲル化過程及びガラス化過程について検討した結果を記す。

2. 実験方法

2.1 出発液の調製及びpH

シリコンアルコキシドとしてチッソ製テトラメトキシラン(TMOS)を用いた。溶液量はSiO₂として約12 g (0.2 mol)になるように調製した。所定量のTMOSとDMFを混合した溶液に、あらかじめメタノールと混合した硝酸水溶液もしくはアンモニア水溶液を室温で滴下、かくはんして混合した。

溶液のpHは、堀場製作所製M-7型pHメーターを用いて、水溶液を加え終わった直後の25°Cの溶液について測定した。

2.2 ゲル化及びゲルの熟成

調製した溶液は、内径 37 mm、長さ 245 mm のポリメチルペンテン (TPX[®]) 製シリンダーに入れ、アルミはくで覆い密閉した。酸触媒を用いた場合は、60°C の乾燥器中で、塩基触媒を用いた場合は、35°C の乾燥器中でゲル化させた。いずれの場合も、ゲル化後、48 時間かけて 80°C まで昇温し、ゲルを熟成させた。

2.3 ゲルの乾燥及び焼結

ゲルの乾燥は、乾燥器内の温度が 80°C に達した後、アルミはくはくピンホール (直径 1 mm) を数個あけて行った。80°C で 120 時間保持した後、150°C まで 96 時間かけて連続的に昇温し、150°C で 24 時間保持して乾燥を終了した。

乾燥ゲルの焼結は、空気中で、室温から 1050°C まで、

毎時 20°C で昇温し、1050°C で恒温保持することにより行った。

2.4 ゲルの細孔構造

乾燥ゲルの細孔構造を評価するため、比表面積及び細孔径分布をマイクロメリティクス製 AccuSorb 2100 E 型表面積測定装置を用いて、77 K における窒素の吸着により測定した。試料としてゲルを 75~106 μm に粉碎したものをを用い、吸着測定前に 120°C で 12 時間脱ガス処理を行った。比表面積は BET 法により、また細孔径分布は Cranston-Inkley の円筒型モデルを用いて算出した。

2.5 ゲルの赤外スペクトル及びラマンスペクトル

乾燥ゲルの昇温に伴う構造の変化を調べるために、赤外スペクトル及びラマンスペクトルを測定した。前者は日本分光工業製 FT/IR-5M 型フーリエ変換赤外分光光度計により、後者は日本分光工業製 NR-1000S 型レーザーラマン分光光度計により測定した。赤外スペクトル測定用の試料は、KBr ペレット法により作製した。またラマンスペクトル測定は、5145 Å の Ar⁺レーザーにより、150 mW の出力で測定した。

3. 結 果

3.1 ゲル体の調製の成否と溶液組成及びゲルのガラス化

き裂のないゲル体を合成するための最適組成を調べるため、溶液組成を以下のように変化させた。すなわち、塩基のアンモニアを触媒として、a シリーズでは触媒量、b シリーズでは TMOS に対する DMF のモル比、c シリーズでは TMOS に対する H₂O のモル比を変化させた。また酸を触媒として、d シリーズでは TMOS に対する H₂O のモル比、e シリーズでは触媒量を変化させた。ここで、a, b, e の 3 シリーズにおいては、TMOS 濃度を 1.7 mol/l と一定にした。組成、ゲル化時間、pH 及び得られた乾燥ゲル体のき裂の有無を、表 1 及び表 2 に示す。

Table 1. Compositions, gelation time, pH and gel monolith formation of the starting solutions catalyzed by NH₄OH.

Series No.	Molar ratio					Gelation time (h)	pH (25°C)	Gel monolith formation*
	TMOS	DMF	CH ₃ OH	H ₂ O	NH ₄ OH			
a a-1	1	1	2.2	10	-	5.6	4.5	×
a a-2	1	1	2.2	10	7.4X10 ⁻⁵	4.4	4.8	×
a a-3	1	1	2.2	10	3.7X10 ⁻⁴	4.4	7.3	○
a a-4	1	1	2.2	10	7.4X10 ⁻⁴	5.6	7.4	○
a a-5	1	1	2.2	10	3.7X10 ⁻³	0.05	7.6	○
b b-1	1	0.29	4.93	10	3.7X10 ⁻⁴	5.6	7.4	×
b b-2	1	0.72	4.11	10	3.7X10 ⁻⁴	5.5	7.4	△
b b-3	1	1.44	2.74	10	3.7X10 ⁻⁴	7.2	7.4	○
b b-4	1	2.16	1.37	10	3.7X10 ⁻⁴	8.9	7.4	△
b b-5	1	2.88	-	10	3.7X10 ⁻⁴	10.7	7.4	△
c c-1	1	1.4	2.7	2	3.7X10 ⁻⁴	96.0	-	○
c c-2	1	1.4	2.7	4	3.7X10 ⁻⁴	29.3	-	△
c c-3	1	1.4	2.7	10	3.7X10 ⁻⁴	7.5	-	○
c c-4	1	1.4	2.7	20	3.7X10 ⁻⁴	4.1	-	○
c c-5	1	1.4	2.7	30	3.7X10 ⁻⁴	3.2	-	×

* ○ Gel monolith without cracks

△ Occurrence of one or a few cracks

× Occurrence of severe cracks

Table 2. Compositions, gelation time, pH and gel monolith formation of the starting solutions catalyzed by HNO₃.

Series No.	Molar ratio					Gelation time (h)	pH (25°C)	Gel monolith formation*
	TMOS	DMF	CH ₃ OH	H ₂ O	HNO ₃			
d d-1	1	2	5.50	2	0.05	8.6	-	○
d d-2	1	2	4.40	4	0.05	5.5	-	△
d d-3	1	2	1.87	10	0.05	5.2	-	○
d d-4	1	2	1.87	20	0.05	11.1	-	×
d d-5	1	2	1.87	30	0.05	12.9	-	×
e e-1	1	2	1.93	11	-	0.9	4.3	×
e e-2	1	2	1.91	11	0.01	5.1	1.4	△
e e-3	1	2	1.84	11	0.05	7.2	1.0	○
e e-4	1	2	1.82	11	0.1	8.2	0.8	×
e e-5	1	2	1.46	11	0.5	8.6	0.3	XX

* ○ Gel monolith without cracks

△ Occurrence of one or a few cracks

× Occurrence of severe cracks

XX Broken into tiny fragments

表1においてアンモニア濃度を变化させたシリーズaでは、アンモニアの増加に伴ってpHは大きくなるが、ゲル化時間はa-5を除いてあまり変化しなかった。a-5は非常に短時間でゲル化した。このシリーズでは、アンモニア添加量がTMOSに対するモル比で 3.7×10^{-4} 以上では、き裂が生じることなくゲル体が生成した。

DMFとメタノールの割合を変化させたシリーズbでは、DMF量が少ないb-1では多数のき裂が生じた。またDMF量には最適値があり、DMFが多すぎても少なすぎてもき裂が生じやすいことが分かった。ただし、き裂の数はDMFの多いb-4及びb-5では数か所であり、ゲル体は円柱の形を保持していた。ゲル化時間は、DMF濃度が増加するに従い長くなった。

TMOSに対する H_2O のモル比(以後 $[H_2O]/[TMOS] = R$ とする)を2から30まで変化させたシリーズcでは、 R が2, 4, 10及び20のc-1, c-2, c-3及びc-4でき裂がないか少ない乾燥ゲル体ができたが、 R が30のc-5では、ゲルに著しいき裂が生じた。ゲル化時間は H_2O の量が増加するに従い短くなった。

触媒として硝酸を用いた場合には、表2に示すように、 H_2O の量を変化させたシリーズdで、 R が2の

d-1及び R が10のd-3においてき裂のない乾燥ゲル体が得られた。硝酸濃度を変えたeシリーズでは、硝酸がTMOSに対するモル比で0.05のe-3のみき裂のないゲルが得られた。ゲル化時間は硝酸を加えた場合には、加えなかった場合に比べて著しく長かった。

以上に記したき裂の生成の有無を考慮し、また記さなかったが、乾燥時のわん曲の有無あるいはより大きいバッチについての実験の結果に基づいて、大きな寸法のゲル体を合成するための最適組成として1 TMOS・1 DMF・2 CH_3OH ・10 H_2O ・ $5 \times 10^{-4} NH_4OH$ をとりあげた。この溶液組成に基づいて、TMOS 165 ml (1.1 mol)を用いて図1に示すように直径32 mm、長さ120 mmの円柱状の乾燥ゲル体を合成することができた。図1には、同じ組成の溶液より作製した直径21 mmの円柱状の乾燥ゲル体を空気中で焼結して得られたき裂のない透明なガラスも示してある。

3.2 乾燥ゲルの比表面積、かさ密度及び細孔径分布

表1及び表2に示した組成の溶液より合成した乾燥ゲルのかさ密度を表3に示す。き裂が生じたゲル体については、き裂のない部分を選んで測定に使用した。

表から、かさ密度は $0.57 \text{ g/cm}^3 \sim 0.99 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが分かる。なお、出発溶液の組成により比表面積は $590 \text{ m}^2/\text{g} \sim 830 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で変化した。

触媒として加えたアンモニアの量の異なる溶液からできたゲルの細孔径分布曲線を図2に示す。アンモニアを加えないa-1と微量のアンモニアを加えたa-2の細孔径分布はほぼ同じであり、微量のアンモニアは細孔径の変化に影響しないことが分かった。更にアンモニアを加えたa-4では、a-2に比べて約2倍細孔径が大きくなった。このようにアンモニア量の増加に伴う細孔径の増大⁷⁾が、DMFを含むアルコキシド溶液から合成したゲルにおいても観察された。またかさ密度の変化はわずかであった。

硝酸を触媒とする系におけるゲルの細孔径分布曲線を図3に示す。硝酸の添加、無添加にかかわらず、乾燥ゲルの細孔径分布はほとんど変化しなかった。硝酸を微量加えたe-2のかさ密度は、硝酸を加えなかったe-1よりもわずかに大きくなったが、更に硝酸を加えたe-4ではかさ密度は変化しなかった。

アンモニアを触媒とし、TMOSに対する H_2O のモル比の異なる溶液から合成した乾燥ゲルの細孔径分布曲線を図4に示す。図4では、TMOSに対する H_2O の量が少ない試料($R=2$)の細孔径分布曲線が、 H_2O の多いときに比べて著しく異なっていることが分かる。すなわち、 H_2O が多いとき($R=10$ 及び $R=30$)に比べて細孔径分布が広く、大きな細孔もある。またこのときのかさ密度は 0.571 g/cm^3 と最も小さかった。

3.3 ゲルの焼結に伴う赤外スペクトル及びラマンス

Dried gel monolith
(32mm ϕ ×120mm)

Sintered glass (1050°C)

Fig. 1. Photographs of the large dried gel monolith and the sintered glass prepared from the solution of the composition 1TMOS・1DMF・2 CH_3OH ・10 H_2O ・ $5 \times 10^{-4} NH_4OH$.

Table 3. Bulk density of gels prepared from solutions of compositions shown in Table 1 and Table 2.

Series No.	Bulk density (g/cm ³)
a a-1	0.719
a a-2	0.621
a a-4	0.683
b b-1	0.738
b b-3	0.656
b b-5	0.652
c c-1	0.571
c c-3	0.621
c c-5	0.652
d d-1	0.990
d d-3	0.696
d d-5	0.673
e e-1	0.585
e e-2	0.670
e e-4	0.674

Fig. 2. Pore size distribution curves of dried gels prepared with different amounts of NH_4OH .

ペクトルの変化

a-3 の組成の溶液から合成した乾燥ゲル体の各加熱段階での赤外及びラマンスペクトルをそれぞれ図5及び図6に示す。測定のための試料は、合成した直径 21 mm の円柱状乾燥ゲル体から厚さ 10 mm の円板を切り出し、これを電気炉に入れて温度を上昇させ、所定の温度で炉から取り出した。

図5において、150°C まで加熱して得た乾燥ゲルには、1657 cm^{-1} に吸収ピークが認められる。これは DMF のカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) による吸収ピークであるから、150°C までの加熱では、まだ微量の DMF が残留していることが分かる。しかし、350°C に昇温すると、このピークは消滅しており、DMF は全く残留していないことが分かる。このことから、DMF が Si-O-Si 結合からなるゲル骨格中に化学的に結合することはほとんどないと

Fig. 3. Pore size distribution curves of dried gels prepared with different amounts of HNO_3 .

Fig. 4. Pore size distribution curves of dried gels prepared with different amounts of H_2O .

考えられる。したがって DMF がゾルゲル変化に影響するのは乾燥ゲル体の生成の段階までで、加熱によるガラス化の際には影響しないことが分かる。

Si-OH の伸縮振動に帰属される 980 cm^{-1} のピーク及び O-H 伸縮振動に帰属される 3450 cm^{-1} のピーク⁸⁾は、ゲルの加熱による脱水反応の進行につれて減少している。しかし、1050°C まで加熱したときには、なお OH 基は残留しており、1050°C で 2 時間保持することにより、ほとんど認められなくなる。これに伴ってスペクトルの形は市販の石英ガラスのスペクトルと一致した。

ラマンスペクトル (図6) においても、1050°C で 2 時間加熱した試料のスペクトルでは、溶融法によって作られた石英ガラス (Infrasil[®]) のスペクトルと本質的に同様である。ラマンスペクトルでは 990 cm^{-1} の Si-OH 伸縮振動に帰属されるピークがあるが、1050°C で 2 時間加熱した試料のスペクトルにはこのピークは認められ

Fig. 5. Infrared spectra of gels heated at different temperatures. The spectrum of the fused silica glass (Infrasil®) is also shown.

Fig. 6. Raman spectra of gels heated up to 700° and 1050°C for 2 h. The spectrum of the fused silica glass (Infrasil®) is also shown.

ない。600 cm⁻¹のピークは、石英ガラスの構造欠陥によると考えられている⁸⁾が、このピークは700°から1050°Cに昇温するに従い小さくなっている。

4. 考 察

4.1 乾燥ゲル体の生成に対する DMF の効果

Hench は、ホルムアミドをシリコンアルコキシドの溶液に添加した場合に、き裂が生じることなく大きいゲル体を得られるのは、ゲルの細孔径が大きく、しかも均一になって、毛管力による局所的な応力が減少するためであるとしている³⁾。また細孔径が大きくなるのは、ホルムアミドがゾル中の粒子表面のシラノール基と水素結合し、粒子表面に層を形成して粒子間の距離を大きくするためといわれている⁹⁾。本研究で用いた DMF は、ホルムアミドの NH₂ 基の水素をメチル基によって置換した分子構造をもち、水素結合を作らない。したがって、DMF が乾燥ゲル体におけるき裂の発生を防ぐ主な理由として、ゲル体から DMF が蒸発するときに細孔表面に及ぼす表面張力が小さいことが考えられる。

ゲルの細孔を毛細管と考えると、細孔に働く力の大きさ Δp は、Laplace の式¹⁰⁾

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

により表され、液体の表面張力 γ に比例する。ここで θ は液体が管壁となす接触角であり、 r は細孔半径である。大野ら¹¹⁾は、アルコキシドからゲル体を合成する場合、あまり温度が高くないと、乾燥が進行するにつれて、アルコールが揮発してウェットゲル体を含む溶液中の水の割合が増加することを示している。H₂O の表面張力は 72.8 dyne/cm であり、メタノール ($\gamma = 22.6$ dyne/cm) に比べて大きい。このため、DCCA を含まない TMOS、メタノール及び水からなる溶液から作製したウェットゲルでは、乾燥が進行するにつれて、ゲル中の溶液の水の割合が増加して表面張力は大きくなり、ゲル体を受ける毛管力が大きくなってき裂の発生の原因となる。これに対して DMF を含むウェットゲルでは、温度が高くなって乾燥が進むと、DMF に比べて沸点の低い H₂O やアルコールが蒸発して沸点の高い DMF が残り、ゲル体に含まれる溶液中の DMF の割合が増加する。DMF の表面張力は、36.8 dyne/cm と小さいため、ゲル中の液体の表面張力は小さくなり、ゲル体を受ける毛管応力は減少し、き裂の発生が抑制されと考えられる。

一方、 Δp は、細孔半径に反比例する。実験結果の部で示したように、DMF を含む溶液から得られた乾燥ゲル中には、DMF を含まない溶液中におけるよりも大きい細孔が認められた。このことはウェットゲル中の液体を含む細孔が大きいことに対応し、毛管応力 Δp を小さくすると考えられる。このように DMF は、ウェットゲル中の溶液の表面張力を小さくし、また細孔の収縮を防ぐという両方の効果により、乾燥時にゲル体に生じる毛管応力を減少させてき裂の発生を抑制すると考えられる。

なお、DMF は沸点が高く (b. p. 153°C)、細孔から

急激に蒸発することが少ない。したがって、ウェットゲルの乾燥には高温を必要とするので、乾燥のために昇温する際に縮合反応が促進され、Si-O-Siの骨格の結合強度が強められてゲル体は強固になり、この点でもDMFを含む溶液からき裂のない乾燥ゲル体が生成しやすいと考えられる。

4.2 焼結過程におけるゲル構造の変化

図5の赤外スペクトルにおいて、1050°Cまで加熱した場合、954 cm⁻¹のSi-OH伸縮振動に帰属されるピークが、1100 cm⁻¹のSi-O-Si伸縮振動に帰属されるピークのショルダーとして明確に認められ、高温でもOH基が残留していることが分かる。

1050°Cまで昇温したときには、試料のかさ密度は1.134 g/cm³でまだ細孔が残留しているが、昇温後1050°Cで2時間保持して無孔化したガラスでは、Si-OHによるピークはほとんど消滅している。すなわち、無孔化前の高温域で細孔表面に存在するSi-OH基が反応してシロキサン結合となって細孔の閉塞が進行すると考えられる。ガラス化過程では、ゲル体の発泡やき裂は発生しなかったことから、DMFを添加して合成したゲルは、焼結に適した細孔構造をもつことが分かる。また1050°Cで無孔化したガラスの赤外及びラマンスペクトルの形は、熔融法によって作られた石英ガラスのスペクトルの形と一致することにより、DMFを用いて合成したゲルから焼結したガラスは、本質的に熔融により作られた石英ガラスと同じだといえる。

図6のラマンスペクトルで、490 cm⁻¹の網目欠陥によると考えられているピークと、430 cm⁻¹のSi-O-Si変角振動に帰属されるピークとの強度比に注目すると、1050°Cで無孔化したガラスの方が、熔融法で作られた石英ガラス(Infrasil®)に比べて強度比が若干小さい(0.89/0.94)。このことは、DMFを添加して合成したゲルから焼結したガラスは、熔融法で作られた石英ガラスよりも欠陥がわずかに少ないガラスであることを示唆している。

5. 総 括

DMFをDCCAとしてTMOSを含む出発溶液に加えることにより、比較的大きな寸法の円柱状乾燥ゲル体を合成し、その性質を調べることにより以下の知見を得た。

(1) TMOS-DMF-CH₃OH-H₂O-NH₄OH (又はHNO₃)系で溶液組成を選ぶことにより、き裂のない乾燥ゲル体を合成することができた。触媒の種類及び量、

DMF濃度、TMOSに対するH₂Oのモル比についてき裂のないゲル体を得るための最適な条件を求め、モル比が1TMOS・1DMF・2CH₃OH・10H₂O・5×10⁻⁴NH₄OHで、1.1 molのTMOSを含む溶液から直径32 mm、長さ120 mmの円柱状乾燥ゲル体を合成することができた。

(2) 乾燥ゲル体の細孔径分布は、触媒の種類及び量、DMF濃度及びTMOSに対するH₂Oのモル比によって変化した。DMFの添加により、触媒の有無にかかわらず、添加しないときに比べて細孔径が大きく、かさ密度の小さいゲル構造が形成されることが分かった。

(3) DMFが大きい乾燥ゲル体の合成に有効であるのは、ウェットゲル中の残存溶媒の表面張力を小さくし、また、DMFを加えないときに比べてウェットゲル体の細孔径を大きくすることにより、乾燥後期にゲル体に働く毛管力を小さくするためと判断された。

(4) 合成したゲルを加熱すると、800°C以上の温度でガラス化し、シリカガラスとなった。1050°Cで焼結して透明になったガラスの赤外及びラマンスペクトルは、熔融によって作られる石英ガラスのスペクトルとほぼ一致した。

謝 辞 本研究を進めるに当たり、多大な御助言を頂いた京都大学化学研究所の幸塚広光氏に感謝致します。

文 献

- 1) L. C. Klein and G. J. Garvey, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 97-104 (1982).
- 2) J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3371-79 (1982).
- 3) L. L. Hench, "Science of Ceramic Chemical Processing", Eds., L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986) p. 52.
- 4) S. Wallace and L. L. Hench, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 47-52 (1984).
- 5) G. Orcel and L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **79**, 177-94 (1986).
- 6) I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 381-95 (1986).
- 7) M. Yamane, S. Aso and T. Sakaino, *J. Mater. Sci.*, **13**, 865-70 (1978).
- 8) A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 117-28 (1982).
- 9) I. Artaki, M. Bradley, T. W. Zerda, J. Jonas, G. Orcel and L. L. Hench, "Science of Ceramic Chemical Processing", Eds., L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986) p. 72.
- 10) J. Zarzycki, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", Eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York (1984) p. 27.
- 11) 大野正善, 山田 武, 高戸範夫, 窯協, **94**, 644-50 (1986).