非晶質シリカの焼結に伴う結晶化と相転移におけるアルカリ金属酸化物の影響

樋口昌史・東 保男

東海大学工学部工業化学科, 259-12 平塚市北金目 1117

Effect of Alkali Metal Oxide Addition on Crystallization and Phase Transformation of Sintered Spherical Silica

Masashi HIGUCHI and Yasuo AZUMA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12

A compact of spherical silica with alkali metal oxide addition was fired within a temperature range from 600 to 1200°C for 6h in air. The crystallization and phase transformation behavior of sintered spherical silica were examined by XRD, IR, DTA, density and shrinkage measurements and SEM. The following results were obtained. (1) The silica phases formed in the sintered compacts depended on the kind and amount of added alkali metal oxide and on the firing temperature. (2) The phase transformation behavior of sintered spherical silica proceeded as follows: amorphous silica→keatite→quartz→cristobalite→tridymite. (3) Through SEM observation, it was found that molten phase formed in the sintered compacts with alkali metal oxide. The molten phase is hypothesized to be a factor determining the crystallization and phase transformation of sintered spherical silica.

[Received July 22, 1996; Accepted March 11, 1997]

Key-words: Spherical silica, Crystallization, Phase transformation, Alkali metal oxide addition, Keatite, Quartz, Cristobalite, Tridymite

1. 緒 言

シリカ (SiO_2) は、構造的に柔軟性があり熱力学的に準安定な状態で存在できることから、多くの結晶相及び形態を有している^{1)~3)}。シリカはこの多様性によりセラミックス分野で実用的に優れた原料として多く用いられ、例えば光通信用ファイバー、水晶発振子、絶縁膜、多孔質体など様々な形態や機能を持つ材料に応用されている。しかし材料として加工・熱処理する際、相転移といった基本的性質に変化が起き、既知の知見内で予測できないことが生じる。そのため、従来よりシリカの結晶化や相転移挙動及びその物性への影響について数多く研究されてきた^{3)~11)}。

シリカの相転移は、シリカ原料の形態、処理条件及び添加物の有無等によって影響を受ける。常圧高温下での相転移では、転移挙動が添加物の種類・量に大きく影響を受けると考えられており、その転移促進効果や関連性について多くの報告がある^{10)~16)}。しかし現在まで得られている知見は断片的なものが多く、シリカの相転移挙動の要因を添加物によって系統的にまとめた研究例は少ない。

そこで本研究は、シリカ材料作製温度である600~1200°Cの温度範囲についてシリカの相転移挙動を詳しく追跡した。シリカ原料は高純度で均一な非晶質の単分散球状シリカ粒子を調製して用いた。球状シリカは形状が均一で相転移が起きにくいので、これをシリカ原料とすれば添加物による影響を明らかにすることができる。本報告では、合成した非晶質の球状シリカにアルカリ金属酸化物を系統的に加えて焼成処理を行い、この添加による結晶化と相転移への影響を検討した。

2. 実 験

2.1 単分散球状シリカの調製と焼成処理

シリカ原料である非晶質の単分散球状シリカ粒子は、金属アルコキシドの加水分解によって調製した。その製法は Stöber ら¹⁷⁾及び下平と戸室¹⁸⁾によって報告され、東ら¹⁹⁾が詳細に検討し、均一性の優れたサブミクロンの球状シリカを多量に得て

いる。使用した試薬は市販品で、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、エタノール及びアンモニア水 (いずれも和光純薬工業製、特級) であり、試薬は脱水、精製等の前処理を行った。TEOS の加水分解の条件は TEOS 濃度: 0.1 mol/l, NH_3 濃度: 2.0 mol/l, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=75$ (モル比) であり、溶媒はエタノールを用いた。合成温度は25°C、合成時間は3hとした。合成した球状シリカは遠心分離し、エタノールで十分に洗浄を繰り返した後120°Cで一昼夜乾燥し、更に真空乾燥を施した。

得られた球状シリカ原料に、アルカリ金属の炭酸塩を0.5~7.0 mass% (酸化物換算) の割合でそれぞれ添加し、めのう乳鉢で十分に混合した。なお、アルカリ金属炭酸塩は加熱等によって分解し、酸化物の状態でシリカに作用すると考えられるため、本論文では、アルカリ金属酸化物として記述した。

各混合粉末試料は一軸方向加圧で仮成形した後、ラバープレス法にて100 MPa 下で等軸圧粉成形し、直径8 mm×厚さ8 mmのペレット状の成形体を得た。この成形体を石英ガラス製試料皿上に置き、シリコニット製電気炉で焼成し室温にて放冷した。焼成条件は、大気圧下、焼成温度600~1200°C、焼成時間6hである。

2.2 シリカ試料の分析方法

焼成処理によって得られたシリカ焼成体は、粉末状にしてX線回折装置 (XRD; Philips製, X'Pert) を用い SAND-MAN 検索法でシリカ結晶相の同定を行った。

シリカ焼成体のかさ密度は水銀置換によるアルキメデス法で測定した。シリカの熱分析は示差熱分析装置 (DTA; 理学電機製) で行った。また、熱収縮率は自製の押棒式熱収縮率測定装置を用いて測定した。更に、シリカ焼成体の相変化を検討するため、赤外線吸収スペクトル (IR; 島津製作所製, IR-435型) を測定した。シリカ焼成体の組織観察は、焼成体破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM; エリオニクス製, ESA-2000型) により行い、面組成分析は電子線マイクロアナライザー (EPMA; 島津製作所製, EPMA-8705型) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 アルカリ金属酸化物を添加した球状シリカの結晶化と相転移

各種アルカリ金属酸化物を添加した球状シリカ焼成体の結晶相を XRD により同定した。同定結果をまとめて図 1 に示す。高温状態でのシリカ結晶相を高温 X 線回折装置を用いて検討した結果、高温下で測定し同定したシリカ結晶相と、電気炉で所定時間焼成し室温まで放冷して XRD により同定したシリカ結晶相はほぼ一致した。図 1 で決定したシリカ結晶相は試料の冷却による影響をほとんど受けないことを確認した。

無添加の球状シリカ成形体を焼成した場合では、600～1200℃、6h の焼成を施しても結晶相は認められず、X 線的に非晶質を示した。

添加物が Li_2O の場合には、600℃まで X 線的に非晶質であったシリカ相が 700℃からキータイトに結晶化し、800℃付近では石英が確認された。キータイトは従来、高水蒸気圧下でのみ結晶化が確認されていた相⁹⁾であり、加川ら¹⁵⁾が示したように、単に焼成処理によってもキータイトに結晶化することを確認した。1000℃以上の焼成では、クリストバライトとトリディマイトを確認した。また、3.0 mass%以上の添加量が多い焼成体には、広範囲の焼成温度でリチウムケイ酸塩 ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3) の生成がわずかに認められた。

Na_2O の場合は、添加量が少ない焼成体では 800℃でキータイトと石英の混合相に結晶化し、添加量が多い焼成体では 700℃でクリストバライトが認められた。焼成温度が高くなると、シリカ焼成体はクリストバライトとトリディマイトの混合相へと変化した。また 700℃付近では、ナトリウムケイ酸塩 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) の生成がわずかに認められた。

K_2O の場合は、700℃付近からクリストバライトに結晶化し、800℃からトリディマイトが形成し混合相を示した。

Rb_2O の場合は、800℃付近からクリストバライト及びトリディマイトとの混合相が認められた。

Cs_2O の場合は、900℃付近からクリストバライト及びトリディマイトとの混合相を示した。

K_2O , Rb_2O 及び Cs_2O の場合では、 Li_2O や Na_2O の場合に結晶化したキータイトや石英は確認されず、ケイ酸塩の生成も

確認できなかった。また、いずれのアルカリ金属酸化物でも、添加量が多く焼成温度が高くなるほどトリディマイトに転移する傾向となった。

3.2 熱収縮率及び密度の変化

各種アルカリ金属酸化物を添加した球状シリカの焼結過程を検討するため、熱収縮率及び密度の変化を測定した。

1.0 mass%の各種アルカリ金属酸化物を加えた球状シリカ成形体の昇温収縮曲線を図 2 に示す。各試料は 400℃付近から収縮を開始し始める。無添加の球状シリカは、温度上昇に伴い収縮し、1100℃で収縮率は約 10% となる。

アルカリ金属酸化物を添加した球状シリカ成形体の収縮傾向は、大別すると 2 通りに分かれる。 Li_2O 及び Na_2O の場合は、400℃から収縮し始め 1000℃付近でやや急な収縮を示した。1100℃での収縮率は、 Li_2O で約 12%、 Na_2O で約 14% となった。一方 K_2O , Rb_2O 及び Cs_2O の場合は、高温で急激な収縮を示した。 K_2O は 900℃付近から、 Rb_2O は 950℃付近から、 Cs_2O は 1000℃付近から急激な収縮を始める。1100℃での収縮率は K_2O で約 28%、 Rb_2O で約 32%、 Cs_2O については更に高い収縮率を示した。

次に各種アルカリ金属酸化物 1.0 mass% を添加した球状シリ

Fig. 2. Shrinkage curves of spherical silica compacts with 1.0 mass% alkali metal oxide addition.

Fig. 1. Crystallization and phase transformation behavior of sintered spherical silica compacts.

Fig. 3. Bulk densities of spherical silica compacts with 1.0 mass% alkali metal oxide addition fired at various temperatures for 6h.

カ焼成体の温度によるかさ密度の変化を図3に示す。球状シリカのみでは、焼結による緻密化により、1100°Cからかさ密度の増加が認められた。添加物がLi₂O、Na₂Oの場合では、高温においても密度はほとんど変化しなかった。この結果から、Li₂O、Na₂Oを添加したシリカ焼成体は多孔質構造を有すると推定される。K₂O、Rb₂O又はCs₂Oの場合では、約900°C付近から急激なかさ密度増加を示し、これら添加物の影響により構造がかなり緻密化すると考えられる。

これらの結果から各シリカ焼成体の熱収縮率とかさ密度の値との間には明らかな相関関係が認められた。すなわち、焼成体のかさ密度は収縮率が大きい場合に高くなった。

3.3 アルカリ金属酸化物を添加した球状シリカのDTA分析

アルカリ金属酸化物1.0 mass% Li₂O、1.0 mass% K₂O又は1.0 mass% Cs₂Oを添加した球状シリカのDTA曲線を図4に示す。1.0 mass% Na₂Oを添加した場合のDTA曲線はLi₂Oの場合に類似し、1.0 mass% Rb₂Oを添加した場合はCs₂Oの

Fig. 4. DTA curves of spherical silica compacts with 1.0 mass% Li₂O, K₂O or Cs₂O addition.

場合と類似した曲線を示した。

どのDTA曲線についても、300~500°Cにかけてブロードな比較的大きい発熱ピークが確認された。この発熱ピークは、球状シリカの調製の際に残存する有機物が燃焼することによって生じるものと考えられる。同様のピーク挙動はゾル-ゲル法を用いて作製されたシリカゲルのDTA曲線の報告^{20),21)}でも認められている。また、各炭酸塩の熱分解に伴う吸熱ピークは炭酸塩の添加量が少ないため確認できなかった。

高温領域では、添加物によって異なるDTA曲線の挙動を示した。Li₂Oの場合、860°C付近に発熱ピークがあり、1000°C付近に吸熱ピークが認められた。固体反応において、低温安定相から高温安定相への転移現象の場合は吸熱を示し、ガラスなどの非晶質物質の結晶化の場合は発熱を示す²²⁾。860°C付近の発熱ピークは非晶質からキータイトあるいは石英の結晶化に相当すると推定され、図1の結晶化温度とほぼ一致した。また、1000°C付近の熱変化は石英からクリストバライトの転移熱に相当すると考えられ、図1の転移温度とほぼ一致した。次にK₂Oの場合、960°C、1040°C付近に小さな発熱ピークがあり、Cs₂Oの場合では1100°C付近に発熱ピークが認められた。これらの発熱ピークは図1の結果から、非晶質からクリストバライトあるいはトリディマイトへの結晶化熱に相当すると推定される。しかし非晶質を示す球状シリカの結晶化は単純に起こるのではなく、球状シリカの焼結過程でガラスに類似した相が形成されることや²³⁾、結晶化するクリストバライトやトリディマイトの形成量や転移過程について不明な点があり、今後更に検討する必要がある。

3.4 シリカ結晶相のIRスペクトル分析

シリカの特徴的な吸収ピークは、470~620 cm⁻¹、680~800 cm⁻¹及び1000~1200 cm⁻¹付近にある^{20),21),24)}。

図5に1.0 mass% Li₂Oを添加して焼成した球状シリカの各温度におけるIRスペクトルを示す。温度上昇に伴い、吸収ピークの成長と消失による変化が認められた。いずれのシリカ焼成体も添加物の影響による各結晶相のIRスペクトルの変化がほとんどなく、各結晶相に起因する吸収ピークが得られた。そこでシリカ焼成体におけるIRスペクトルの吸収ピークを結晶相別に分類した。その結果を図6に示す。

Fig. 5. IR spectra of spherical silica compacts with 1.0 mass% Li₂O addition fired at various temperatures for 6h.

Fig. 6. Absorption bands in IR spectra of silica phases formed from sintered spherical silica compacts.

非晶質を示す球状シリカが加熱されると、Si-OH 伸縮振動による 940 cm^{-1} の吸収ピークが消失し、Si-OH の脱水が起こる。非晶質からキータイトに結晶化すると、 560 cm^{-1} の Si-O $^-$ 変角振動が認められた。 1120 cm^{-1} の吸収に加えて、 1200 cm^{-1} の O 原子の動きに関連する非対称性 Si-O 伸縮振動が確認された。また、Si 原子の動きに関連する対称性 Si-O 伸縮振動を示す 800 cm^{-1} の吸収ピークが、 790 と 820 cm^{-1} の二つの吸収ピークとなった。

キータイトが石英に転移すると、 520 と 960 cm^{-1} の吸収ピークが生じる。 520 cm^{-1} の吸収は 470 cm^{-1} と同じ Si-O-Si 及び O-Si-O の変角振動を示し、 960 cm^{-1} は Si-O $^-$ 伸縮振動である。これらの吸収ピークの変化から、非晶質中に存在した Si-OH が加熱により脱水して Si-O $^-$ などを形成し、更に Si-O-Si の重縮合が起きるものと推察される。

次に、石英がクリストバライトとトリディマイトに転移すると、 520 、 560 及び 960 cm^{-1} の吸収ピークが消失し、新たに対称性 Si-O 伸縮振動を示す 620 cm^{-1} の吸収が認められた。また、 470 cm^{-1} の Si-O-Si 及び O-Si-O の変角振動を示す吸収ピークは 480 cm^{-1} にシフトした。これは転移による結晶構造の変化により、Si-O の結合距離、結合伸縮力及び結合角度が変化したことを示す。キータイト及び石英中の 790 と 820 cm^{-1} の二つの吸収ピークは、対称性 Si-O 伸縮振動を示す 790 cm^{-1} の一つの吸収ピークとなった。

シリカ相が非晶質からキータイトと石英に結晶化するとき、及び石英からクリストバライトとトリディマイトに転移するとき、IR スペクトルの吸収ピークは大きな変化を伴うことから、IR スペクトルの測定はシリカ相の同定に有効であることを認めた。本実験の IR スペクトルの測定結果は先の XRD により追跡した相転移挙動と一致した。

3.5 シリカ相の組織観察

シリカ焼成体の各相を SEM により観察した。図 7 は、 $1.0\text{ mass}\%$ 及び $5.0\text{ mass}\%$ Li_2O を添加したシリカ焼成体の組織を示した SEM 写真である。図 7 (a) は球状シリカ原料で約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ の均一な球状粒子が確認できる。球状シリカに $1.0\text{ mass}\%$ Li_2O を添加して 800°C 、 6 h で焼成した焼成体の破断面の組織を図 7 (b) に示す。この焼成体中では球状シリカ粒子の痕跡が認められる融合状態と板状の結晶が多く形成されていることが確認できる。 1000°C (図 7 (c)) の焼成では、球状シリカがさらに融合した状態を示す。 1200°C (図 7 (d)) では球状シリカ粒

Fig. 7. SEM photographs of sintered spherical silica with Li_2O addition.

子の痕跡が認められず、焼成体内一面に熔融した層が広がり、層には小さな結晶粒が混在する。一方 $5.0\text{ mass}\%$ Li_2O を添加した場合は、 1000°C (図 7 (e)) 焼成で熔融した状態を示し、 1100°C (図 7 (f)) では比較的大きな結晶粒の存在が見られた。この結晶粒は更に結晶成長し、 1200°C (図 7 (g)) ではトリディマイトと思われる大きな結晶粒を形成した。

次に K_2O を添加した場合の焼成体の SEM 写真を図 8 に示す。 $1.0\text{ mass}\%$ K_2O を添加した場合は、 800°C (図 8 (a)) の焼成体で球状シリカの融合状態が存在する。これらの融合状態は温度が上昇するにつれて全体的に広がる (図 8 (b))。 1200°C (図 8 (c)) では、焼成体一面に熔融した層が形成され、この層が多数成長した結晶粒を覆った組織が見られる。結晶粒は HF 水溶液で腐食した図 8 (c)2 ではっきりと確認できる。一方 $5.0\text{ mass}\%$ K_2O を添加した場合は、 800°C (図 8 (d)) ではほぼ完全に熔融した層を示した。この熔融層中には結晶粒が存在し、これは XRD の結果からクリストバライトと同定される。更に温度の高い焼成体になると、熔融層中の結晶粒は成長し、図 8 (g) のような大きいトリディマイトの結晶が形成された。

Cs_2O を添加した場合も K_2O の場合と同様に、添加量が多い焼成体ほど熔融した層を形成し、その中で結晶が成長していることが確認された。 $5.0\text{ mass}\%$ Cs_2O を添加した焼成体の SEM 写真が図 9 である。 1000°C 以上では熔融層が一面に広がり、その下には図 9 (a)1 のような多数の結晶粒が存在している。この熔融層中には微粒子が点在しているのが確認された。

<1.0 mass% K₂O><5.0 mass% K₂O>Fig. 8. SEM photographs of sintered spherical silica with K₂O addition. <5.0 mass% Cs₂O>Fig. 9. SEM photographs of sintered spherical silica with 5.0 mass% Cs₂O addition. Fig. 10. EPMA images of sintered spherical silica with 5.0 mass% Cs₂O addition. (a) back scattered electron image, (b) Cs K α X-ray image.

微粒子は K₂O の場合 (図 8 (f)) でも見られ、1200°C になると、シリカ焼成体は図 9 (c) 4 に示すシリカ結晶相 I (トリディマイト) と微粒子の集合相 II とに分相した (図 9 (c) 2, 3)。この面について EPMA で組成分析を行った結果、図 10 に示すように Cs イオンが集合相 II のみに存在していることが確認された。

以上の結果から、シリカ焼成体は加えられたアルカリ金属酸化物の種類と添加量及び焼成条件により、シリカ融合体を形成し石英やキータイトの結晶を形成する。あるいは、熔融層を形成し、クリストバライトとトリディマイトの結晶相を生じる。形成される熔融層は先に Chaklader ら^{10),11)} が示した転移過程で生成する非晶質相と同様なものと考えられる。熔融層はアルカリ金属酸化物の種類と添加量により形成状態が異なり、イオン半径が大きく添加量の多いほど熔融度が高い。成長したクリストバライト及びトリディマイトの結晶中にはアルカリ金属がほとんど含まれず、アルカリ金属イオンはケイ酸塩を生成して集合相を形成し、分相した形で存在すると思われる。

3.6 アルカリ金属酸化物を添加したシリカの結晶化と相転移に対する考察

以上、得られた結果を踏まえて、シリカの結晶化と相転移に及ぼすアルカリ金属酸化物の影響について考察する。球状シリカの昇温焼成による組織の変化は、球状シリカの焼結機構^{25),26)} 及び DTA 曲線、収縮率測定などから考察できる。DTA 曲線において 300~500°C 付近に幅広く見られる発熱ピークと 400°C から生じている成形体の収縮率の変化から、球状シリカ粒子内では温度上昇に伴い、ランダムに存在したシリカの基本四面体構造であるケイ酸イオン (SiO₄⁴⁻) が縮合し再配列が始まる。同時に焼成処理により球状シリカ粒子同士の焼結が進行し、ガラスに類似した相が形成されると推察される。

この過程においてアルカリ金属酸化物が存在すると、球状シリカ粒子は非常に乱れた状態をとっているため、添加したアルカリ金属イオンは容易に拡散しケイ酸イオンと反応することができる。このとき、Li や Na といったイオン半径の小さいイオンは、シリカ構造の間隙に存在し移動しやすい。また、添加

量の少ない場合は、ケイ酸イオンの縮合反応を阻害せず、むしろケイ酸イオンの再配列を促進する効果を示し結晶化が始まる。その結果、非晶質よりキータイトや石英といった各温度で安定な相を形成する。添加量の多い場合は、シリカの Si-O 結合を多く切断するため結晶相の成長を阻害する働きが強くなる。そしてシリカの一部に溶融層を形成することになり、この溶融層を通してクリストバライトやトリディマイトが形成されるものと推察される。

一方、K, Rb 及び Cs イオンの場合は、イオン半径が Li や Na と比較して大きいために、シリカの Si-O 結合を切断して溶融層を形成する傾向がある。そして、Na の添加量が多い場合と同様にクリストバライトやトリディマイトが形成される。クリストバライトやトリディマイトの結晶構造の基本骨格は同じであり、六角環の中心に大きな空所を有するが、キータイトや石英の結晶構造にはこのような空所が存在せず²⁷⁾、アルカリ金属イオンを結晶内に取り込むことはほとんどない。したがって、溶融層から形成される結晶相はクリストバライト、トリディマイトを生じると推察できる。なお、いずれのアルカリ金属酸化物も、添加量が少ないとクリストバライトを形成する傾向を示し、添加量が多いとトリディマイトを形成する傾向となった。これは Flörke²⁸⁾が検討した結果と一致した。

今回得られた結果では、従来、高温安定相とされるクリストバライトから低温安定相とされるトリディマイトへの転移が認められた。過去にもこのような転移挙動が報告されている¹²⁾。熱力学的には、結晶構造の面からもクリストバライトの方がトリディマイトより安定であると言われているが、乱れた構造をもつシリカでは Si-O 結合の切断の数まで考慮すると、必ずしもクリストバライトが安定とは限らないとの指摘がある²⁷⁾。したがって、構造が乱れた状態にある球状シリカでは、ある温度範囲においてトリディマイトの方が安定という可能性がある。よってオストワルドの階段通則に従うと、まず不安定な相からクリストバライトが結晶化し、つぎに安定なトリディマイトに変化するものと考えられる。

4. 結 論

ゾル-ゲル法で調製した非晶質の単分散球状シリカ粒子をシリカ原料として用いた。この球状シリカの焼結に伴う結晶化と相転移におけるアルカリ金属酸化物の影響を検討した。その結果、各種のアルカリ金属酸化物を添加した球状シリカは、焼成温度によって、それぞれ異なる結晶相を形成した。アルカリ金属酸化物を添加したシリカの結晶化と相転移挙動は、次にまとめられる。

非晶質→キータイト→石英

→クリストバライト→トリディマイト

キータイト及び石英は Li_2O や Na_2O を添加した場合で結晶化した。クリストバライトとトリディマイトの転移は添加されたアルカリ金属酸化物の濃度に依存すると考えられる。

アルカリ金属酸化物をシリカに添加した場合、アルカリ金属

イオンの拡散と形成する溶融層が結晶成長支配因子となり、シリカの結晶化と相転移が起こると推察される。この溶融層はアルカリ金属酸化物の添加量が多いほど形成されやすく、シリカの結晶化と相転移に影響を与える。

(1995年4月、日本セラミックス協会年會にて一部発表)

謝 辞 本研究において、X線回折分析にご協力頂いた東海大学工学部工業化学科・平方和則氏、並びに EPMA による面組成分析にご協力頂いた東海大学工学部金属材料工学科・宮本泰男氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 貫井昭彦, セラミックス, 20, 266-73 (1985).
- 2) 貫井昭彦, 耐火物, 44, 479-83 (1992).
- 3) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd ed., Wiley-Interscience Publication (1976) pp. 85-88, pp. 269-318, pp. 505-07.
- 4) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書, 第14号, 5-19 (1977).
- 5) 貫井昭彦, 耐火物, 44, 596-606 (1992).
- 6) 貫井昭彦, ニューセラミックス, 3, 77-82 (1991).
- 7) 柳 奉奇, 坂村博康, 安井 至, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 579-82 (1993).
- 8) G. Devand, C. Hayzelden, M. U. Azizand and D. Turnbull, *J. Non-Cryst. Solids*, 134, 129-32 (1991).
- 9) P. Bettermann and F. Liebau, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 53, 25-36 (1975).
- 10) A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 66-71 (1963).
- 11) A. C. D. Chaklader and A. L. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 35-41 (1961).
- 12) H. Schneider, O. W. Flörke and A. Majdic, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 28, 267-79 (1979).
- 13) 鈴木隆夫, 荒堀忠久, 窯協, 89, 637-42 (1981).
- 14) T. Arahori and T. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, 22, 2248-52 (1987).
- 15) 加川博敏, 富田克利, 河野元治, 鹿児島大学理学部紀要 (地学・生物学), 24, 1-22 (1991).
- 16) G. I. Madsen and L. H. Van Vlack, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 414-18 (1967).
- 17) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62-69 (1968).
- 18) 下平高次郎, 戸室 昇, 粉体及び粉末冶金, 23, 137-42 (1976).
- 19) 東 保男, 田島義巳, 大島信男, 末広建介, 窯協, 94, 559-63 (1986).
- 20) A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J. M. Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst. Solids*, 82, 69-77 (1986).
- 21) F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids*, 82, 57-68 (1986).
- 22) 浅賀喜与志, 大門正機, 石膏と石灰, 185, 43-47 (1983).
- 23) 東 保男, 田島義巳, 大島信男, 末広建介, 窯協, 96, 134-39 (1988).
- 24) E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg, C. E. Weir and E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 61, 61-70 (1958).
- 25) 鈴木 宏, 高木茂之, 森光英樹, 平野眞一, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 272-75 (1992).
- 26) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書, 第14号, 49-58 (1977).
- 27) 橋本謙一, 浜野健也, "セラミックスの基礎", 共立出版 (1977) pp. 18-38.
- 28) O. W. Flörke, *Naturwissenschaften*, 43, 419-20 (1956).