ガラスにおけるゆるやかなクラック成長に及ぼす表面力の影響

武田真一・田里伊佐雄

岡山大学工学部物質応用化学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Effect of the Surface Force on Subcritical Crack Growth in Glass

Shin-ichi TAKEDA and Isao TARI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

The effect of the surface force on subcritical crack growth in glass was investigated in various aqueous solutions. Microcracks were induced on the glass surface by indentation method, which enabled to determine the fatigue limit, K_{sc} , with good precision. K_{sc} values obtained in solutions containing K^+ or Na^+ ions showed that a different factor other than the surface force dominates the crack growth. For solutions containing Li^+ or Cs^+ ions, a trend opposite to that predicted by the surface force theory was observed, which also suggests that the surface force does not affect the crack growth. For solutions containing n -alkyl-trimethyl-ammonium ions the effect of the surface force on subcritical crack growth was almost negligible, namely in the range 0.010 – $0.027 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ in the region of an applied stress intensity factor $> 0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

[Received June 12, 2000; Accepted November 13, 2000]

Key-words: Glass, Vickers indentation, Microcracks, Surface force, Subcritical crack growth, Aqueous solution

1. 緒 言

これまで著者らはガラスにおけるゆるやかなクラック成長はクラック先端領域でのガラスの長範囲構造にかかわる化学反応, すなわち, 応力誘起型化学反応によるものとして考察を進めてきた^{1)~4)}. この考え方以外に, クラック成長を促進する因子として, 二つのクラック壁間に働く表面力がLawnらによって検討されている^{5)~8)}. 彼らはBarenblatt型の破壊力学モデルを用いて計算を行い, 表面力が十分に大きければ, 過去に測定されたクラック成長曲線(K - V 関係)の位置と傾きの変化を表面力効果で合理的に説明できると予想している. この論文で議論されている表面力とは溶液中で対峙した表面が100 nm以下の距離まで接近したときに生じる力の総称で, IsraelachviliとAdamsが雲母やガラスなどの対峙する平滑な表面間距離をnmオーダーで調節しながらそこに働く非常に微小な力を測定できる特殊な装置を開発してはじめて実測されるようになった⁹⁾.

一般に精度よく測定された表面力には, (1)固体原子間に働く誘起双極子-双極子相互作用に起因する分散力, (2)水溶液中に浸漬したガラス表面に形成された電荷に由来する電気二重層間の反発力, (3)表面間距離が1 nm以下になったときの溶液構造の歪からくる構造力の三つがある^{10)~12)}. 表面力の中では構造力が最も大きいことが立証されており, その結果クラック成長への影響も最も大きいものと予想されている^{9), 13)~17)}.

構造力は中性付近の水溶液中で多く調べられており, その大きさは界面の構造と界面近傍の電解質の組成に依存する^{9), 14)~17)}. 雲母の場合, 電解質濃度が高くなるに従い構造力は大きくなり, 濃度が1 mol/dm³のオーダーに達すると最大値をとる¹⁷⁾. クラック先端のような狭い領域に存在する電解質は, 自由表面近傍に存在するときとは異なる構造を持つと説明されている. すなわち, 水和したカチオンは約0.7 nmの大きさを持つため, 成長しているクラックの先端部分に入っていくのは難しい. 一方, 水溶液中の自由表面に形成される水和層は, クラック先端のような狭い空間では形成されにくい. したがって, 狭い空間で水分子は秩序だった構造を持つとし, カチオンからは水和殻がはずれようとする. その際に要するエネ

ルギーは, 空間的束縛を受けるほど, またカチオンと水和殻との結合力が強いほど大きくなる. このようなエネルギーは二つの破面間の水和斥力として働く. この斥力が構造力である^{9), 13)~17)}.

これまで報告された論文では, クラック成長と表面力の実験における溶液組成の違いや, クラック成長実験の技術的な問題から, 表面力の寄与を定量的に十分見積れたとはいえない. そこで本報では, 表面力の測定が行われているpH 5~6のアルカリ金属硝酸塩及びアルキルトリメチルアンモニウム塩を含む水溶液を用いてビッカース圧子押し込み法によるクラック成長実験を行い, 疲労限界値に及ぼす表面力の影響を調べてみることにした.

2. Wiederhorn/Lawnらの理論とその問題点

2.1 表面力の見積もりと問題点

1989年にWiederhornとFullerは, Lawnらが用いた計算式

$$K_{\pi} = \sigma_0 D_0 G / [K_{Ia}(1-\mu)] \quad (1)$$

に従って, 応力拡大係数への表面力の寄与 K_{π} を表面力の測定値から算出した⁸⁾. ここで σ_0 は二つのクラック壁が接したときの分離圧, D_0 は緩和距離(クラック壁間距離)であり, 積 $\sigma_0 D_0$ は接触した壁面を無限遠まで分離するのに必要な単位面積当たりの仕事である. また, G は剛性率, μ はポアソン比, K_{Ia} は外部から印加した応力拡大係数である. 計算にはpH 5~6の溶液中で測定されたシリカガラスの表面力が用いられた. その結果, 表面力による応力拡大係数 K_{π} は $3.54 \times 10^{-5}/K_{Ia}$ と見積もられた. すなわち, 得られた K_{π} 値は印加応力 K_{Ia} の0.1%にも満たなかった(0.056%)ので彼らは中性域では表面力の影響はないと結論づけた.

構造力の寄与だけを見積もるのであれば, 同じpHの溶液を用いてカチオン種の効果を比較するべきところだが, Wiederhornらは中性域では表面力の影響がないと結論づけ, 塩基性と中性のときの差が構造力による差に対応すると見なしている. この取り扱いには疑問は残るが, 4.2節で論じるので, 本節では彼らの理論に従って表面力の見積もりに対する数値的な検討を行う.

彼らは塩基性水溶液と蒸留水中で得られた K - V 曲線のプロットに対し最小二乗法によりフィッティングを行い、クラック速度が 10^{-6} m/s のときの K_I 及び K_{Ia} を算出し、それらの値から次に示す(2)式により

$$K_I = K_{Ia} + K_\pi = K_{Ia} + \sigma_0 D_0 G / [K_{Ia} (1 - \mu)] \quad (2)$$

$\sigma_0 D_0$ を決定した。Wiederhorn らの測定値から算出された $\sigma_0 D_0$ の値は 0.85 J/m^2 であった。表面力のエネルギー的寄与はこの $\sigma_0 D_0$ に種々のクラック壁間距離を代入して σ_0 を見積もり、図 1 に示すような形式のグラフで実測値との比較を行った⁸⁾。Peschel¹³⁾、Pashley¹⁷⁾、LeNeveu¹⁸⁾ による表面力の測定値から計算した σ_0 と D_0 も図中にプロットしてあるが、これらは Wiederhorn らの測定値から算出された $\sigma_0 D_0 = 0.85 \text{ J/m}^2$ に対応する直線⁸⁾からは大きく離れている。そこで Wiederhorn らは表面間に働く力は 0.85 J/m^2 であるとし、Peschel, Pashley, LeNeveu らが求めた表面力との差を表面間に働くその他の力からの寄与であるとして説明しようと試みた。彼らは表面間に働く表面力以外の力を Michalske と Fuller の論文¹⁹⁾ を参考に検討しているが、その論文ではクラックヒーリングと再成長に必要な力の大きさについて検討している。クラックヒーリングと再成長に寄与する力として(1)破面上のシラノール基と吸着水の間の水素結合、(2)クラック面に吸着しているカチオンによる架橋力、(3)シロキサン結合形成、の3種が挙げられている。Wiederhorn らはこれらの力についてエネルギー値で定量的な比較を行ったが、水素結合を切断するのに 0.15 J/m^2 の臨界歪エネルギー解放率が必要となる。この値はマイカの表面力実験から得られた値の10倍の大きさにもなる

が Wiederhorn の算出した 0.85 J/m^2 より小さい。次にカチオンによる架橋力は約 1.6 J/m^2 ¹⁹⁾であり、 K - V 曲線におけるシフトの根拠とするには大きすぎる。最後のシロキサン結合力は計算するまでもなく大きすぎる。このように、破壊実験から得られた $\sigma_0 D_0 = 0.85 \text{ J/m}^2$ は表面間に働く力の大きさからかけ離れているので、定量的な詳細については今後の更なるデータの蓄積が必要であると彼らは論文の最後で述べている。

以上のことから、著者らは Wiederhorn らの表面力測定値から算出された $\sigma_0 D_0 = 0.85 \text{ J/m}^2$ と Peschel¹³⁾、Pashley¹⁷⁾、LeNeveu¹⁸⁾ らの表面力から算出された $\sigma_0 D_0$ の差は、Wiederhorn/Lawn らの理論式((1), (2)式)や Michalske らの考えた力に起因するものではないと判断し、測定値自体に含まれる他の因子からの寄与、とくに溶液条件に関係する因子からの寄与により大きな差が生じたものと考えた。

2.2 溶液条件に起因する問題点

クラック成長に及ぼす表面力の影響を調べる場合にはクラック成長実験と表面力実験の溶液組成が同一もしくはほぼ同一と見なされる条件で行われることが議論を簡単にするための有効な方法と思われる。しかしながら、上述の Wiederhorn らの論文⁸⁾では 1 mol/dm^3 KOH 水溶液や LiOH 水溶液中でのクラック成長データをもとに表面力の値が見積もられており、一方、表面間力測定装置を用いて直接、表面力を測定する場合には中性水溶液が用いられている。クラック成長実験と表面間力測定実験の溶液条件が異なっているため、純粋にカチオン種の違いによるエネルギー差を見積もっているとはいえない。更に中性域では結合切断反応に関係する化学種は水分子であり、塩基性域でのそれは OH^- イオンであると Wiederhorn からも述べているにもかかわらず、中性水溶液中でのデータと塩基性水溶液中でのデータを比べるのは論理性に欠けるし、この比較ではカチオン、 OH^- のいずれが影響していたのかを区別することはできない。このほかにも塩基性水溶液中ではアルカリ水酸化物の析出によるクラック壁間距離の変化やクラック先端付近の形状変化²⁰⁾が起こる可能性がある。

更に、たとえ中性域に限定しても、表面力が作用する金属イオン濃度域はイオンの種類によって変化する。例えば、Pashley と Israelachvili^{14), 21), 22)} は $0.1 \sim 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ の KCl 水溶液中に浸漬した二つの雲母表面間に働く力を測定したが、 10^{-3} mol/dm^3 以上の濃度で表面間距離が約 3 nm 以下になると付加的な指数関数的水和斥力(表面力)が、DLVO 理論から予測される van der Waals 引力の代わりに働くことを実験的に確認している。また、種々の濃度の NaCl 水溶液を用いて同様の実験を Rabinovich がシリカに対して行っているが²³⁾、 Na^+ の場合には K^+ の場合と異なり、 $0.1 \sim 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ のどの濃度でも表面間距離が約 3 nm 以下になると水和斥力が作用することを見出している。

上述の比較における諸問題を解消するため、本報では表面力の測定が行われた溶液組成に合わせてクラック成長実験を行うことにした。ただし、ビッカース圧子押し込み法によるクラック成長実験には雲母やシリカガラスは試験技術上使えないので、ソーダ石灰ガラスを用いた。著者らは既にガラス/水溶液界面の帯電状態や機構について報告しているので詳細は省くが、ソーダ石灰ガラスの等電点は 2.5 付近にあり、シリカガラスのそれはほぼ同じ pH 2 付近にあるので²⁴⁾、実験を行った pH $5.0 \sim 5.6$ ではソーダ石灰ガラス、シリカガラスとも負に帯電するといえる。通常負に帯電した表面には正電荷を持つ金属イオンが対峙し、電気二重層を形成するので、ソーダ石灰ガラス表面にも雲母やシリカ表面と同様に金属イオンが運ばれると判断さ

Fig. 1. Comparison of $\sigma_0 D_0 = 0.85, 0.071$ and 0.212 with several surface force measurements reported in the literatures. Only measurements in which the force has been reported as a function of surface separation are given above: Structural forces on mica tested in 1 mol/dm^3 KCl, Pashley and Israelachvili¹⁷⁾ structural and double-layer forces on vitreous silica tested in water, Peschel et al.,¹³⁾ ionic forces in mica, Breitmeier and Bailey.¹⁹⁾ In addition, an estimated value of the cohesive strength of silica glass²⁰⁾ is plotted assuming a decay distance of 0.3 nm . The data on lecithin are obtained by a nonfracture technique in which the layer spacing is determined as a function of pressure by X-ray diffraction analysis.¹⁸⁾

れる。したがって、本報で取り扱うような問題にソーダ石灰ガラスを雲母やシリカと同様に扱っても問題はないと判断した。更にここで示した pH は溶液バルク中の pH であり、クラック内の pH とは異なるが⁴⁾、前報の結果を参考にし、この場合の pH は高くとも 8~9 までしか上昇しないと考えた。

3. 実験方法

3.1 ガラス試料

松浪硝子工業製ソーダ石灰ガラスから、20 mm × 26 mm × 1.2~1.5 mm の板状試片を切り出し、蒸留水で洗浄し、常温で乾燥したものを試験に供した。

3.2 試験溶液の調製

クラック成長実験に用いる水溶液は次のようにして調製した。まずアルカリ金属硝酸塩を蒸留水で溶かして 1 mol/dm³ RNO₃ (R: Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) 水溶液を調製し、更に希釈を繰り返すことによって 10⁻⁶~1 mol/dm³ の RNO₃ 水溶液を調製した。また、炭素鎖長の異なる塩化アルキルトリメチルアンモニウム (C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃Cl, n=6, 12, 18) を所定量を蒸留水に溶かし、希釈を繰り返すことによって 10⁻⁴~10⁻² mol/dm³ の溶液を調製した。

3.3 クラック成長実験ならびに疲労限界値 K_{SCC} の算出

Wiederhorn らの論文では破壊力学的試片を用いてクラック先端での応力値を評価しており、印加応力を徐々に大きくしているために疲労限界値に近い応力域で多くの測定点を得ることが難しい。実際 Wiederhorn らの論文でも 10⁻⁹ m/s 以下のクラック成長速度域では測定はされていない⁸⁾。それに対し、ビッカース圧子押し込み法を用いると従来の破壊力学的試片に比べてかなり低い応力域、すなわち疲労限界値に近い応力域までクラック成長を精度よく追跡でき、中性域でのカチオン種の違いによる差も顕著にとらえることができる¹⁾。そこで本報でも前報と同様にビッカース圧子押し込み法¹⁾によりクラック先端の応力値を見積もった。詳細については前報¹⁾で述べているので省略するが、今回の実験でも 24 h の浸漬でクラックの成長はほぼ定常状態に達したので、24 h 後のクラック長さを用いて疲労限界値を算出することにした。

4. 実験結果及び考察

4.1 アルカリ金属イオンの濃度と種類の影響

クラック成長実験を 10⁻⁶~1 mol/dm³ の KNO₃ 及び NaNO₃ 水溶液で行い、種々の金属イオン濃度での疲労限界値を決めた。その結果を図 2 に示す。2.2 節でも述べたように K⁺ の場合には 10⁻³ mol/dm³ 以上の濃度で、Na⁺ の場合にはどの濃度でも表面力が働くと報告されている^{14), 21)~23)}にもかかわらず、疲労限界値はいずれの溶液でもほぼ同様の濃度依存性を示し、K⁺ と Na⁺ の間での差は見いだされなかった。このことから、これらの水溶液中では表面力以外の因子が疲労限界値を支配していることが分かった。

Cs⁺ と Li⁺ を含む水溶液中で測定した疲労限界値のカチオン濃度依存性を図 3 に示す。水和斥力からの予想とは逆に、ほとんどの濃度で疲労限界値は Li⁺ > Cs⁺ となっている。通常、水和斥力の大きさはカチオンへの水和の強さに依存し、Li⁺ ~ Na⁺ > K⁺ > Cs⁺ の順になると報告されている^{14), 15)}。したがって、水和斥力が疲労限界値を決める因子となるならば、疲労限界値は Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ ~ Li⁺ の順に小さくなるはずである。しかしながら、実際結果はこれとは逆の傾向を示していることから、イオンの種類は疲労限界値に影響を与えるものの水和斥力が疲労限界値を支配するとは言えないことが分かった。

Fig. 2. Stress corrosion limit, K_{SCC} , as a function of concentration of K⁺ and Na⁺ ions for soda-lime silicate glass. The immersion time was 24 h.

Fig. 3. Stress corrosion limit, K_{SCC} , as a function of concentration of Li⁺ and Cs⁺ ions for soda-lime silicate glass. The immersion time was 24 h.

4.2 (C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃Cl, n=6, 12, 18) の炭素鎖長の影響

金属イオンを用いた実験から、表面力がゆるやかなクラック成長の主な支配因子として寄与していないことは分かったが、全く影響しないかどうかは 4.1 節の実験結果からでは判断できない。そこで表面力だけの差で疲労限界値がどの程度変化するかを定量的に明らかにするため、直鎖型のカチオン性界面活性剤の溶液で実験を行ってみた。この系を選んだのは、表面力の実験がすでに報告されており、更に層間にインターカレートしたときの層間距離の変化も報告されており²⁵⁾、表面力の存在

が確認できているためである。

$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Cl$ ($n=6, 12, 18$) 水溶液中での疲労限界値を図4に示す。蒸留水中でも応力腐食反応は起こり、クラックは成長するので、蒸留水中での疲労限界値を表面力が働かなかった場合の値として基準にとることにした。蒸留水中での疲労限界値は $0.274 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であるが、 $n=18, 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ のときに疲労限界値は $0.247 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となり、 $0.027 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ だけの影響があることが分かった。この差にはアルキルトリメチルアンモニウムイオンによる表面力からの寄与に加えてインターカレートしたアルキルトリメチルアンモニウムイオン自身のアミノ基からの腐食作用も含まれている可能性がある。そこで、 $n=6, 12, 18$ の間で疲労限界値を比較してみた。アルキル基には腐食作用がないので、疲労限界値の差はアルキル基の長さの差に基づく表面力の差によるものと考えることができる。疲労限界値は $n=6$ で $0.260 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $n=18$ で $0.250 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。したがって、 n が $6 \sim 18$ に増加するときに見られる表面力の寄与の増加は $0.010 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度であることが分かった。

この系での表面力実験は Clunie らにより行われており²⁶⁾、表面間距離が 10 nm 以下になると付加的な水和斥力が働くことが確認されている。また層状ケイ酸ナトリウムに $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]^+$ をインターカレートすると層間距離が $1.11 \sim 2.35 \text{ nm}$ へと増大し、炭素数を増やすと層間距離が 2.54 nm ($n=14$)、 2.71 nm ($n=16$)、 2.92 nm ($n=18$) と増大することが報告されている²⁵⁾。したがって、本系で表面力が存在することは確かである。

以上のように、直鎖型のカチオン性界面活性剤の炭素数 n が $6 \sim 18$ に大きくなったときでも疲労限界値が $0.247 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ よりも小さくならなかったことから、表面力はおおよそ $0.25 \sim 0.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の応力範囲で作用し、しかもクラック成長への表面力の寄与は $0.010 \sim 0.027 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度しかないことが分かった。このことはクラック先端に $0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の応力が印加されているとクラック成長に表面力は影響を及ぼすことが可能であること、炭素数が 18 よりも大きくなると表面力の影響ももう少し大きくなる可能性があることを示している。

Fig. 4. Stress corrosion limit, K_{scc} as a function of concentration of alkyltrimethylammonium ions ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Cl$, $n=6, 12, 18$) for soda-lime silicate glass. The immersion time was 24 h.

得られた表面力の寄与分に相当する応力拡大係数 $K_{\pi}=0.010 \sim 0.027 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を(1)式に代入し、 $\sigma_0 D_0$ を計算してみた。ただし、Wiederhorn らの論文⁸⁾と同じ $G=28 \text{ GPa}$, $\pi=0.21$ と $K_{Ia}=0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を用いた。その結果、 $\sigma_0 D_0=0.071 \sim 0.212 \text{ J/m}^2$ が得られたので、種々のクラック壁間距離 D_0 に対する σ_0 を算出して図1中に帯状の領域として図示した。これまでに報告されている構造力の大きさ¹⁷⁾と比べるとオーダー的によく一致していることが分かった。したがって、表面力がクラック成長に及ぼす影響は、水分子や OH^- イオンの攻撃による結合切断反応の影響と比べてかなり小さいことが確認できた。ただし、室温の蒸留水中でも $0.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の応力が残っているとクラックは成長するので、この応力以上の領域では水分子の反応による影響と表面力のそれとを区別することはできない。逆に $0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以下の応力でもアルカリ金属イオンを含む水溶液中でクラックが成長することは、水分子の反応や表面力以外の因子が作用していることを示唆している。

5. 結 論

ソーダ石灰ガラスにおける水溶液中でのゆるやかなクラック成長への表面力の影響の程度をビッカース圧子押し込み法を用いて調べ、以下のことを明らかにした。

(1) 種々の濃度の K^+ 及び Na^+ を含む水溶液中でのクラック成長実験より、表面力の有無にかかわらず疲労限界値のイオン濃度依存性は両イオンではほぼ一致した。このことから、これらの水溶液中では表面力以外の因子が疲労限界値を支配していることが分かった。

(2) 種々の濃度の Li^+ 及び Cs^+ を含む水溶液中での疲労限界値は表面力の大きさから予想される順列とは逆であり、 $Li^+ > Cs^+$ となっていた。このことより、ゆるやかなクラック成長はイオンの種類の影響は受けるが、表面力によって支配されるのではないことが示唆された。

(3) アルキルトリメチルアンモニウムイオンを含む水溶液を用いた実験より、表面力は $0.25 \sim 0.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の応力範囲で作用し、 $0.010 \sim 0.027 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度の影響しかクラック成長に及ぼさないことが分かった。このことはクラック先端に $0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の応力が印加されているとクラック成長に表面力は寄与できることを示しているが、 $0.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の応力域では水分子の反応による寄与もあるため表面力による寄与とを区別することはできなかった。

文 献

- 1) Takeda, S. and Tari, I., *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 31-35 (1999) [in Japanese].
- 2) Takeda, S., Sakamoto, Y. and Tari, I., *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 36-40 (1999) [in Japanese].
- 3) Takeda, S., Sakamoto, Y. and Tari, I., *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 51-56 (2000) [in Japanese].
- 4) Takeda, S., Wada, R. and Tari, I., *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 983-985 (1999) [in Japanese].
- 5) Lawn, B. R., *Appl. Phys. Lett.*, 47, 809-811 (1985).
- 6) Clarke, D. R., Lawn, B. R. and Roach, D. H., "Fracture Mechanics of Ceramics," Vol. 8, Ed. by Bradt, R. C., Evans, A. C., Hasselman, D. P. H. and Lange, F. F., Plenum Press, New York (1986) pp. 341-50.
- 7) Roach, D. H., Heuckel, D. M. and Lawn, B. R., *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 292-294 (1986).
- 8) Wiederhorn, S. M. and Fuller, Jr., E. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 248-251 (1989).
- 9) Israelachvili, J. N. and Adams, G. E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, 74, 975-1001 (1978).
- 10) Israelachvili, J. N., *Philos. Mag., [Part A]*, 43, 753-770 (1981).

- 11) Israelachvili, J. N., "Intermolecular and Surface Forces," Academic Press, New York (1985).
- 12) Israelachvili, J. N., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 31-47 (1982).
- 13) Peschel, G., Balauschek, P., Muller, M. M. and Konig, R., *Colloid Polymer Sci.*, **260**, 444-51 (1982).
- 14) Pashley, R. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 531-45 (1981).
- 15) Pashley, R. M. and Israelachvili, J. N., *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 446-55 (1984).
- 16) Pashley, R. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 23-35 (1984).
- 17) Pashley, R. M. and Israelachvili, J. N., *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 511-23 (1984).
- 18) LeNeveu, D. M., Rand, R. P. and Parsegian, V. A., *Nature (London)*, **259**, 601-03 (1976).
- 19) Michalske, T. A. and Fuller, Jr., E. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 586-90 (1985).
- 20) Takeda, S., Wada, R. and Tari, I., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 144-49 (2000) [in Japanese].
- 21) Israelachvili, J. N. and Pashley, R. M., "Biophysics of Water," Ed. by Franks, F., Wiley, New York (1982) pp. 183-94.
- 22) Pashley, R. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 153-62 (1981).
- 23) Rabinovich, Y. I. and Derjaguin, B. V., *Colloids Sur.*, **30**, 243-51 (1988).
- 24) Takeda, S., Nakada, S. and Tari, I., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **97**, 911-15 (1989) [in Japanese].
- 25) Endo, K., Sugahara, Y. and Kuroda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3352-55 (1994).
- 26) Clunie, J. S., Goodman, J. F. and Symons, P. C., *Nature*, **216**, 1203-04 (1967).