

アルミナ及びイットリア安定化ジルコニア（YSZ）のストリップキャスト

武部, 博倫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

吉原, 直樹
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

森永, 健次
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17167>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 11 (4), pp.369-377, 1990-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

アルミナ及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の スリップキャスト

武部博倫*・吉原直樹**・森永健次***

(平成元年11月30日 受理)

Slip Casting of Alumina and Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)

Hiromichi TAKEBE, Naoki YOSHIHARA and Kenji MORINAGA

In order to get the dense sintered bodies of alumina (Al_2O_3) and yttria-stabilized zirconia (YSZ) by a slip casting, the conditions to make a well-dispersed and high concentrated suspension have been studied in terms of the ζ -potential and pH of suspensions and variety and content of deflocculant.

The ζ -potential, which was capable to be measured only in dilute suspensions, was not representative parameter for the properties of high concentrated suspension. The other three parameter had influence on the viscosity and height of sedimentation of the concentrated suspensions, which were the important properties of slip in the slip casting process. Under the optimized condition of these properties controlled by these three parameters, we have obtained the dense sintered bodies of Al_2O_3 and YSZ with the relative density up to 99%.

1. 緒 言

スリップキャスト (泥漿鑄込) 法は陶磁器をはじめとする伝統的セラミックス (トラディショナルセラミックス) の成形技術として古くから利用されている方法である。この成形法はファインセラミックスの分野では低コストで、均一な肉厚を持つ複雑形状品の成形が可能な方法として位置づけられている¹⁾。著者らはスリップキャスト法において着肉時間により着肉層厚が制御可能なことに注目し、固体電解質型燃料電池用イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 厚膜²⁾や積層型アルミナセラミックス³⁾の作製を行ってきた。

ファインセラミックスの製造における最終目標は均一な微細組織をもつ高密度の焼結体の作製である。この目標を達成するためには均一に粉体が充填した高密度の成形体を作製する必要があり⁴⁾、スリップキャスト法では原料粉体を安定に分散させた高濃度のサスペンションを調整しなければならない。

しかし原料粉体の分散条件は原料の種類によって異

なり、しかも分散系に関する理論及び評価法⁵⁾は低濃度サスペンションについてのものが多いために、高濃度サスペンションを利用するスリップキャスト法についての系統的な研究はほとんど行われていない。

本研究では代表的な酸化物であるアルミナとジルコニアを取り挙げ、希薄なサスペンションから高濃度サスペンションにおける原料粉体の分散条件について検討した。さらに、スリップキャスト法により均一な微細構造をもつ高密度の焼結体を得ることを最終目的とした。

2. 実験方法

2.1 原料

Table 1 に原料粉末の特性を示す。アルミナ (以下 Al_2O_3) は平均粒径及び比表面積の異なる4種類 (A~D) を用いた。イットリア安定化ジルコニア (以下 YSZ) は入手時に含まれる不純物の塩素がサスペンションの特性に影響するため、入手時の原料 (A-YSZ) と不純物の塩素を蒸留水により繰り返し洗浄して除去したもの (L-YSZ) を使用した²⁾。サスペンションの溶媒には蒸留水 (pH 5.8) を用いた。解こう剤には無機系電解質として HCl 及び NH_4OH を、また有機ポリ

*材料開発工学専攻博士後期課程

**材料開発工学専攻修士課程

***材料開発工学専攻

Table 1 Characteristics of starting Al₂O₃ and YSZ powders.

Al ₂ O ₃ and YSZ powders	Grade	Average particle size* (μm)	Specific surface area** (m ² /g)
Al ₂ O ₃ (A)	TM-D [†]	0.2	13.1
Al ₂ O ₃ (B)	UA5105 [‡]	0.4	10.0
Al ₂ O ₃ (C)	AL-160SG-4 [‡]	0.6	7.1
Al ₂ O ₃ (D)	AL-150SG-1 [‡]	2	6.0
A-YSZ	As-received TZ-8Y [#]	0.3	14.6
L-YSZ	Laundered TZ-8Y	0.6	10.6

[†]Taimei kagaku Co., [‡]Showa Denko Co., [#]Tosoh Co.
 * Median particle size by centrifugal particle size analysis.
 ** BET method.

マー系電解質としてポリアクリル酸アンモニウム塩系のセラモ D-134 (第一工業製薬製) を使用した。なお、本報では高濃度のスリップも含めて粉体を蒸留水に分散させたものをサスペンションと表現し、以下では原料の種類及び粒子体積率によって、例えば“Al₂O₃ (A) の 0.50vol% サスペンション”のように記す:

2.2 ゼータ電位の測定

各粒子が個々に分散しており粒子間の衝突が起こらないような希薄なサスペンション (<500ppm) における原料粉体の分散性の評価として光源にレーザー光を用いたマイクロ電気泳動法⁶⁾によるゼータ電位を測定した。装置は PEN KEM 社製の LASER ZEETM System 3000 である。測定には、pH を調整した水溶液中に原料粉体を一昼夜分散させることであらかじめ調整しておいたサスペンションを用いた。測定は各点について 5 回行い、データとしてそれらの平均値をとった。

2.3 沈降高さの測定

希薄なサスペンション (<500ppm) よりさらに粒子体積率を高くすると粒子間で衝突が起こり、粒子の分散性が悪い場合には凝集した二次粒子の沈降が観察される⁷⁾。沈降高さを求めるためのサスペンションにおける粒子体積率は Al₂O₃ で 0.50vol%, YSZ で 0.16vol% とした。これらの濃度は、沈降高さによって粒子の分散性が評価可能な最も薄い濃度として選択した。沈降高さを求めるために粉体を加え pH を調整したサスペンションは、約 50ml を内径 30mm φ、高さ 60mm のプラスチック製の容器に入れ、次に超音

波攪拌器によりサスペンション内の粒子を十分に分散させた後 24 時間静置した。沈降高さとしては容器底面に堆積している粒子沈降層の高さを読み取った。

2.4 粘性の測定

高濃度 (≧ 5 vol%) のサスペンションにおける粒子の分散性は粘性で評価される⁸⁾。すなわち、粒子の分散性が悪く凝集粒子によりクラスターが形成される場合には、サスペンションの粘性は増加する。サスペンションの粘性は B 型粘度計 (東京計器製、形式 BM) を用い、ずり速度 12s⁻¹ にて求めた。

2.5 スリップキャスト法により成形した試料の焼結性

以上の実験結果より、原料粉体が安定に分散した高濃度のサスペンションを用いてスリップキャスト法により約 10×25×5 mm³ の成形体を作製した。着肉は石膏型を用いて一方向 (重力方向) に行った。得られた成形体の焼結性は各焼成温度における相対密度により評価した。焼成は 1,000~1,500℃ の温度で 2 時間保持とした。かさ密度は溶媒に白灯油を用いてアルキメデス法により求めた。相対密度の算出の際にはアルミナ (Al₂O₃) 及びイットリアを 8 mol% 固溶した安定化ジルコニア (YSZ) の理論密度としてそれぞれ 3.987⁹⁾、6.08¹⁾ g/cm³ の値を用いた。また、焼結体の破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 結果及び考察

3.1 無機電解質 (HCl, NH₄OH) の添加による分散

Fig. 1, 2 にそれぞれアルミナ (Al₂O₃) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) について HCl 及び NH₄OH を用いて調整したサスペンションの pH に対するゼータ電位、沈降高さ及び粘性の変化を示す。

① Al₂O₃

Fig. 1 (a) に示した Al₂O₃ の希薄なサスペンション (<500ppm) におけるゼータ電位より、Al₂O₃ の等電点 (i. e. p) はいずれの Al₂O₃ 粉末もほぼ pH 5~6 である。また、これにより Al₂O₃ 粒子は pH 5~6 より酸側で正に、アルカリ側で負に帯電し、粒子間の静電的な反発力⁹⁾が働き安定に分散すると予想される。

Fig. 1 (b) に示した Al₂O₃ の 0.5vol% サスペンションについての沈降高さはいずれの Al₂O₃ 粉末 (A~D) においても pH 7 以下の酸側で低く、pH 7 以上のアルカリ側で高くなっている。従って、沈降高さよ

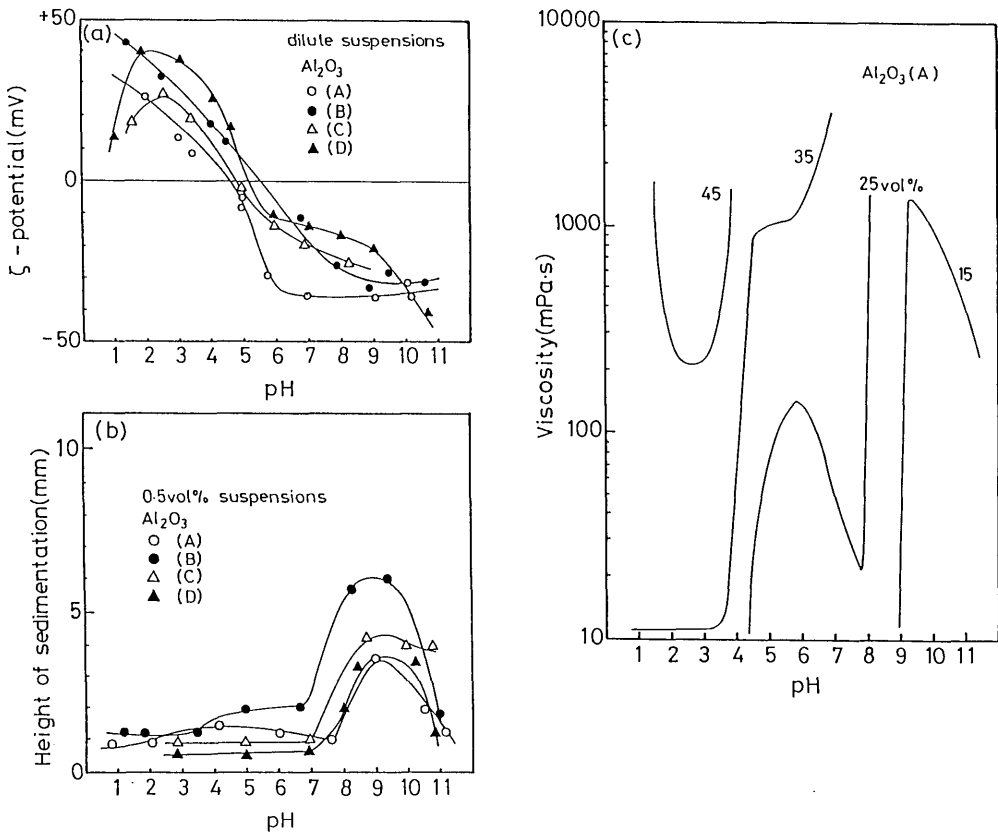


Fig. 1 (a) ζ -potential, (b) height of sedimentation and (c) viscosity for Al₂O₃ suspensions as a function of pH.

り Al₂O₃ 粒子は pH 7 以下の酸側で安定に分散し, pH 7 以上のアルカリ側では分散性が悪いので凝集・沈降したことがわかる。

Fig. 1 (c) には一例として Al₂O₃ (A) の高濃度サスペンションの粘性を示した。同一濃度のサスペンションで比較すると粘性は pH 4 以下の酸性領域で低く, NH₄OH を添加したアルカリ性では Al₂O₃ 粒子の分散性が悪いために粒子体積率 25vol% よりも高濃度のサスペンションは作製できなかった。最も高濃度の 45vol% サスペンションにおける粘性の最小値は HCl の添加により pH を 2~3 付近に調整したときに得られた。なお, この傾向は他の Al₂O₃ (B~D) 粉末においても同様であった。

② イットリア安定化ジルコニア (YSZ)

Fig. 2 (a) の希薄なサスペンションについての

ゼータ電位より入手時の A-YSZ 粒子も洗浄して塩素を除去した L-YSZ 粒子も等電点 (i. e. p) は pH 4.5 付近である。pH 7 付近よりアルカリ側でゼータ電位が最も高く, この条件下で A 及び L-YSZ 粒子は安定に分散すると予想される。

Fig. 2 (b) に示した 0.16vol% サスペンションについての沈降高さより A-YSZ は pH 3~6 付近において安定に分散し, L-YSZ は pH 5 以下の酸側か pH 10 以上のアルカリ側で安定に分散することがわかる。

Fig. 2 (c) に示した粘性より A-YSZ は pH 5.5 付近で 30vol% と高濃度で最も低粘性のサスペンションが得られている。この高濃度 (30vol%) かつ低粘性 (2,000mPa·s) のサスペンションは A-YSZ を蒸留水に分散させただけの pH 未調整のものである。また, L-YSZ については 15vol% サスペンションの粘性につ

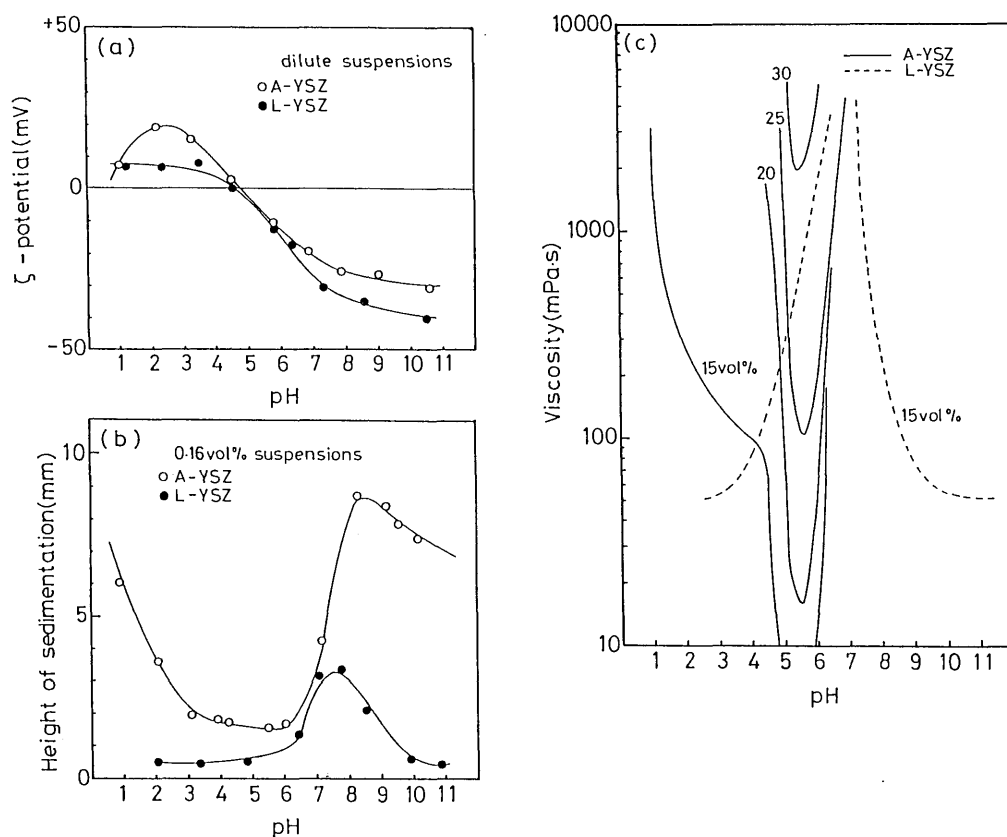


Fig. 2 (a) ζ -potential, (b) height of sedimentation and (c) viscosity for YSZ suspensions as a function of pH.

いてのみ示すが、pH 5 以下、あるいは pH 9 以上で低粘性となっている。

以上の結果より無機電解質 (HCl, NH_4OH) を添加したときの Al_2O_3 と YSZ 粒子の分散条件について検討する。

Al_2O_3 や YSZ のような酸化物の表面は水系サスペンション中で水和しており、pH によって表面電位が変化する⁹⁾。HCl, NH_4OH を添加したときには酸側では正にアルカリ側では負に帯電し、 Cl^- 及び NH_4^+ を対イオンとする電気二重層が形成される¹⁰⁾。また、酸化物の表面においてある pH で見かけ上電荷がゼロになる等電点 (i. e. p) が存在する。DLVO 理論⁹⁾によれば粒子の帯電による静電的な反発力と粒子間のファンデルワールス引力との相互作用により粒子の分散性は決定される。従って等電点付近では粒子の分散性が悪

くなることが予想される。

前述のように Al_2O_3 及び YSZ の希薄なサスペンション (<500ppm) におけるゼータ電位から求めた等電点は沈降高さ及び粘性の結果とほとんど対応していない。希薄なサスペンションにおいて添加した無機系電解質 (HCl, NH_4OH) に含まれる H^+ 及び OH^- イオンはほとんど pH の変化として現れるのに対し、サスペンション中の粒子体積率が高い場合加えた電解質 (HCl, NH_4OH) に含まれる H^+ 及び OH^- イオンのほとんどは粒子の表面に吸着され、pH の変化としては現れにくい。例えば、 Al_2O_3 (A) のサスペンションの pH を 4 に調整する場合、ゼータ電位の測定を行った希薄なサスペンション (<500ppm) に加えた水素イオン濃度は約 $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であったのに対し、沈降高さを評価した 0.50 vol% サスペンションでは約

4.0×10^{-4} mol/l と約4倍であった。従って希薄なサスペンションにおけるゼータ電位は加えた電解質の量によって影響されやすいものと考えられる。

Hashiba ら¹¹⁾ はゼータ電位を高濃度 (20wt% \approx 5 vol%) の Al_2O_3 サスペンションにおいて測定し、 Al_2O_3 の等電点は pH 8 であると報告している。彼らは電気泳動によって移動した帯電粒子の質量によりゼータ電位を求めている (Mass-transport electrophoresis¹²⁾)。この方法ではサスペンションが高濃度であるため、理論的には帯電粒子の電気二重層同士の重なりにより粒子の移動に遅延が生じるなどの問題があるが¹³⁾、沈降高さや粘性などの現象から推定される粒子の分散性とよく対応しており高濃度サスペンションにおける粒子の分散性の評価法として有効である。

また、A-YSZ のサスペンション中には原料不純物として含まれていた Cl^- イオンが溶出しており、この Cl^- イオンが YSZ 粒子の分散性に影響を及ぼしている。この YSZ 粒子の分散性に及ぼす Cl^- イオンの影響は希薄なサスペンションにおけるゼータ電位からは推定できず、 Cl^- イオンを含む A-YSZ 及び Cl^- イオンを含まない L-YSZ のサスペンションについての沈降高さ及び粘性の結果を比較することで判断される。すなわち、A-YSZ は弱酸性である pH 5.8 の蒸留水に分散しただけでも対イオンとなる Cl^- イオンの存在により電気二重層が形成され安定に分散する。HCl の添加によりさらに pH を酸側に調整したときには、 Cl^- イオンが過剰となり電気二重層が圧縮され分散性は悪くなる¹⁴⁾。また NH_4OH の添加により pH をアルカリ側に調整したときには対イオンである NH_4^+ の働きが Cl^- イオンの存在により妨げられる。

3.2 有機ポリマー系電解質 (ポリアクリル酸アンモニウム塩系の解こう剤) の添加による分散

3.1節の結果より希薄なサスペンションにおけるゼータ電位は粒子が安定に分散した高濃度 (\leq 5 vol%) のサスペンションを調整するために有効な評価法ではないことが判明した。そこで、本節ではポリアクリル酸アンモニウム塩 (以下 PAA- NH_4) 系の解こう剤の添加によるアルミナ (Al_2O_3) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粒子の分散条件を沈降高さ及び粘性により評価した。なお、PAA- NH_4 系解こう剤は沈降高さを求めるときには約1,000倍に希釈した pH 8.0 の水溶液を、粘性を求めるときには pH 9.2 の原液を用いた。

① Al_2O_3

Fig. 3 (a) に一例として Al_2O_3 (B) について PAA- NH_4 系解こう剤の添加量に対する 0.50 vol% サスペンションにおける沈降高さとそのときの pH 変化を示す。PAA- NH_4 系解こう剤を添加していくと沈降高さは一旦高くなった後、0.07 wt% 以上の解こう剤の添加により低くなっている。このときのサスペンションの pH は 7.5 である。Fig. 3 (b) に一例として Al_2O_3 (B) について高濃度サスペンションの粘性の

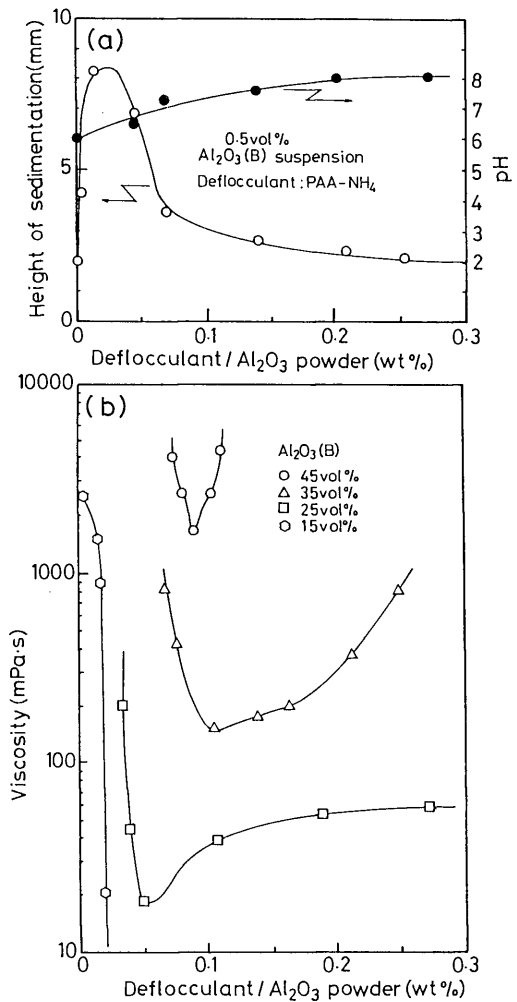


Fig. 3 (a) Height of sedimentation and (b) viscosity for Al_2O_3 suspensions as a function of deflocculant content (wt%).

解こう剤添加量に対する変化を示す。15及び25vol%サスペンションにおいて粘性の低下より判断される分散に必要なPAA-NH₄系解こう剤の添加量は沈降高さのときよりも少なく、例えば25vol%のサスペンションにおいて約0.05wt%である。また、過剰にPAA-NH₄系解こう剤を添加したときは再び粘性の上昇が認められる。このような傾向は、他のAl₂O₃((A), (C), (D))についても同様であった。但し、Al₂O₃粒子の比表面積が大きいほど分散により多くのPAA-NH₄系解こう剤を必要とした。

② YSZ

Fig. 4 (a), (b) 及び Fig. 5 (a), (b) にそれぞれ入手時のYSZ (A-YSZ) 及び洗浄して塩素を除去したYSZ (L-YSZ) についてPAA-NH₄系解こう剤の添加量に対する沈降高さ及びそのときのサスペンションの

pH変化と粘性の変化を示す。Fig. 4 (a) 及び Fig. 5 (a) に示した0.16vol%サスペンションにおける沈降高さより判断すると分散に必要な解こう剤添加量はA及びL-YSZいずれについても約0.1wt%である。

また、Fig. 4 (b) に示した入手時のYSZ粉末(A-YSZ)の5, 15, 25vol%サスペンションにおける粘性の低下より判断される、分散に必要な解こう剤添加量はそれぞれ0.14, 0.23, 0.41wt%とサスペンションの濃度が高いほど多くなっている。これはFig. 4 (a) に示したA-YSZの0.16vol%サスペンションにおける沈降高さの結果とは一致しない。一方、洗浄により塩素を除去したYSZ (L-YSZ) の5, 15, 25vol%サスペンションにおいて分散に必要な解こう剤添加量は0.07wt%とサスペンションの濃度を変えてもほぼ同じである。

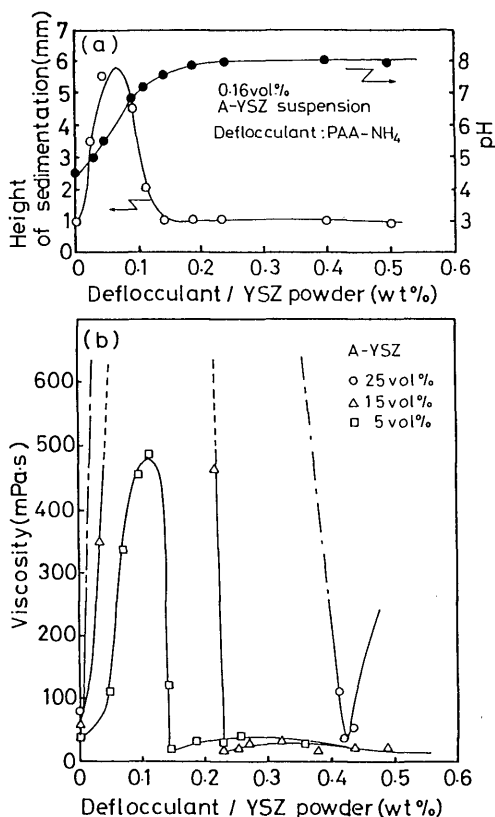


Fig. 4 (a) Height of sedimentation and (b) viscosity for as-received YSZ suspensions as a function of deflocculant content (wt%).

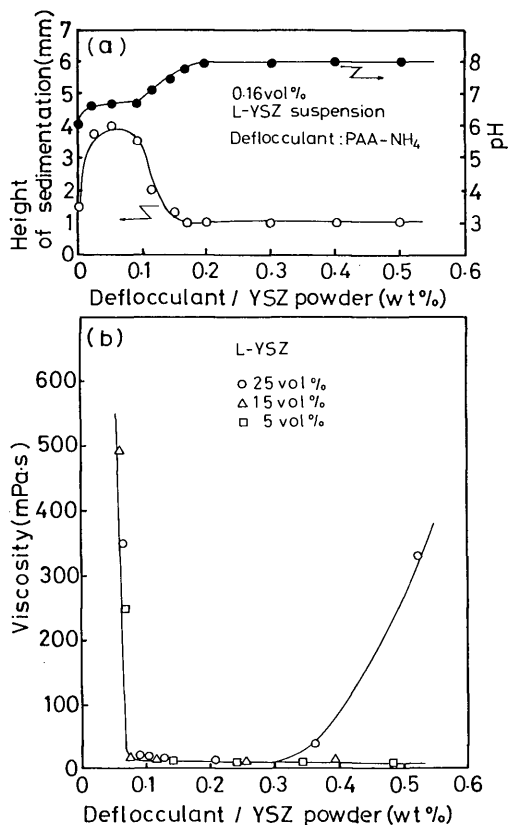
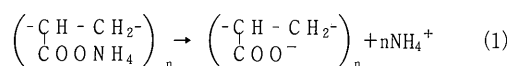


Fig. 5 (a) Height of sedimentation and (b) viscosity for laundered YSZ suspensions as a function of deflocculant content (wt%).

以上の結果よりポリアクリル酸アンモニウム塩 (PAA-NH₄) 系の解こう剤を添加したときのアルミナ (Al₂O₃) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の分散条件について検討する。

ポリアクリル酸アンモニウム塩はポリメタクリル酸ナトリウム¹⁵⁾と同様に主としてアルカリ側で (1) 式に示すように解離する。



このとき生じたポリアクリル酸イオン, $(-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-)_n$ が Al₂O₃ や YSZ 粒子の表面に吸着し, Al₂O₃ や YSZ 粒子は静電立体的 (electrosteric) な反発力により安定に分散する¹⁶⁾。

前述のように解こう剤を添加していくといずれの粉末においても一旦粒子は凝集し, 沈降高さの増加及び粘性の上昇が認められる。これは粒子表面を十分に覆うのに必要なポリアクリル酸イオン, $(-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-)_n$ が不足するために, 粒子間で橋かけ凝集が起こるためである¹⁷⁾。また, Fig. 3 (a), (b) や Fig. 5 (a), (b) に示したように沈降高さにより評価したときの方が粘性の結果に比べて分散により多くの解こう剤添加量を必要とする。これは沈降高さの評価には解こう剤の原液を約1,000倍に希釈した水溶液を使用したため, 粘性の測定に用いた高濃度サスペンションでは解こう剤添加量に伴いサスペンションの pH がアルカリ側へより早く推移したためと考えられる。すなわち, pH が高いほど分散に必要なポリアクリル酸イオン, $(-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-)_n$ の量が減少する¹⁷⁾ことに対応している。さらに, A-YSZ の高濃度サスペンションにおいては高濃度ほど多くの Cl⁻ イオンが溶出するため, 分散に寄与しない PAA-NH₄ が存在し, 分散により多くの PAA-NH₄ 系解こう剤の添加を必要とする²⁾。また, 過剰の PAA-NH₄ 系解こう剤は粒子に吸着せずにサスペンション中に存在し粘性を増大させるものと考えられる。

3.3 粘性によるアルミナ (Al₂O₃) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粒子の分散性の評価

3.1及び3.2節の結果よりアルミナ (Al₂O₃) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粒子が安定に分散した高濃度のサスペンションを作製するための評価方法について以下の知見が得られた。

- (1) Al₂O₃ 及び YSZ いずれについても希薄なサスペンションにおけるゼータ電位は有効でない。
- (2) Al₂O₃ については 0.50vol% の, YSZ については 0.16vol% のサスペンションにおける沈降高さより高濃度のサスペンションが作製できない, いわゆる粒子の分散性が悪い領域が推定できる。
- (3) 粒子が安定に分散した高濃度のサスペンションを作製するためには粘性を測定する必要がある。

Street¹⁸⁾ は 3.1 節で記述した mass-transport electrophoresis による電気泳動易動度と粘性の分散剤添加量に対する変化との間に相関関係があることを報告している。また, Hashiba ら¹⁹⁾もジルコニアの高濃度サスペンションにおけるゼータ電位と粘性が対応するとしており, mass-transport electrophoresis によって求めた高濃度サスペンションにおける粒子の電気泳動易動度 (v_e) と粘性 (η_s) の間に (2) 式の関係が成立するものと考えられる。

$$v_e \propto 1/\eta_s \quad (2)$$

もちろん現時点では高濃度サスペンションにおいて粘性がニュートン流体と異なることや, 粒子間士の相互作用が大きいことなどの問題が残っているが¹³⁾, 高濃度サスペンションにおける粒子の分散性の評価として粘性が最も有効である。

3.4 スリップキャスト法によるアルミナ (Al₂O₃) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) セラミックスの作製

3.1~3.3節の結果から最も高濃度かつ低粘性のサスペンションを用いてスリップキャスト法により成形体を作製した後, 常圧焼結を行った。Table 2 に一例として Al₂O₃ (A) 及び入手時の YSZ (A-YSZ) について成形に使用したサスペンションの濃度及び解こう剤と成形体の相対密度を示す。なお, 成形体の作製には

Table 2 Characteristics of suspensions and green bodies for Al₂O₃ (A) and as-received YSZ.

Powders	Concentration of suspensions (vol %)	Deflocculant	Relative green density (%)
Al ₂ O ₃ (A)	45	HCl	64
	45	PAA-NH ₄	63
A-YSZ	30	As-dispersed	46
	35	PAA-NH ₄	51

マグネティックスターラーを用いて7日間静かに攪拌することにより、粒子を十分に解こうさせたサスペンションを用いた。

Fig. 6 に焼結体の相対密度と焼結温度の関係の一例として Al₂O₃ (A) 及び A-YSZ について示した。Al₂O₃ (A) 及び A-YSZ いずれにおいても 1,300℃で2時間焼結することにより Fig. 7 に示すように均一な微細組織をもつ、相対密度約 99%の緻密な焼結体を得ることができた。

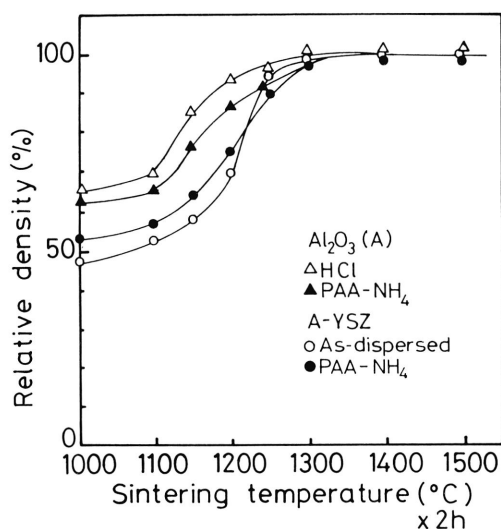


Fig. 6 Relation between relative density and sintering temperature for Al₂O₃ (A) and as-received YSZ.

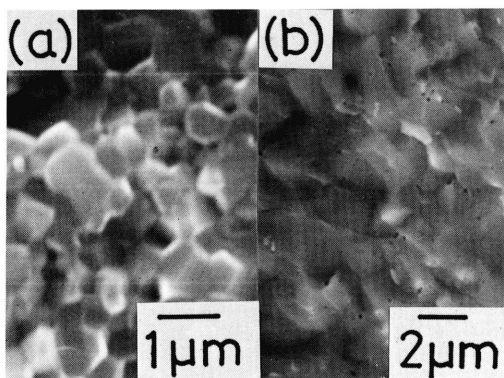


Fig. 7 SEM photographs of fracture surfaces of sintered (a) Al₂O₃ (A) and (b) A-YSZ at 1,300°C for 2h.

4. 結 言

スリップキャスト法によりアルミナ (Al₂O₃) とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の高密度の焼結体を得ることを最終目的として、希薄なサスペンションから高濃度サスペンションにおける原料粉体の分散条件について検討した。

解こう剤には無機系電解質として HCl 及び NH₄OH を、有機ポリマー系電解質としてポリアクリル酸アンモニウム塩を使用した。

希薄なサスペンション (<500ppm) におけるゼータ電位は粉体が安定に分散した高濃度のサスペンションを作製するための評価法として有効でない。

0.50vol% Al₂O₃ サスペンション及び 0.16vol% の YSZ サスペンションにおける沈降高さにより高濃度サスペンションが作製不可能な、すなわち粉体の分散性が悪い条件が推定できる。

解こう剤の種類にかかわらず、Al₂O₃ および YSZ 粒子の分散性を評価するためには、高濃度 (≦ 5 vol%) サスペンションの粘性が最も有効である。

Al₂O₃ について 45vol%、また YSZ について 30 及び 35vol% と高濃度かつ低粘性 (≦ 2,000mPa・s) のサスペンションを用いてスリップキャスト法により成形体を作製した。これらの成形体を 1,300℃で2時間焼結することにより Al₂O₃ 及び YSZ いずれについても均一な微細組織をもつ相対密度約 99%の緻密な焼結体が得られた。

参 考 文 献

- セラミックス材料技術集成, 産業技術センター, p. 653 (1979).
- 武部博倫, 吉原直樹, 森永健次: 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 136 (1990).
- 武部博倫, 森永健次: 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 1149 (1988).
- F. F. Lange: J. Am. Ceram. Soc., **72**, 3 (1989).
- 北原文雄, 吉澤邦夫: 分散, 乳化の化学, 工学図書, p. 77 (1979).
- 北原文雄: セラミックス, **19**, 38 (1984).
- 渡辺信淳, 渡辺 昌, 玉井康勝: 表面および界面, 共立出版, p. 157 (1973).
- 渡辺信彦: セラミックス, **18**, 419 (1983).
- 堀 三郎: 二成分系酸化物セラミックス, 内田老鶴園, p. 98 (1988).
- 渡辺信彦: セラミックス, **18**, 324 (1983).
- M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi and K. Hiramatsu: J.

- Mater. Sci., **23**, 2893 (1988).
- 12) S. Ross and R. F. Long: Ind. Eng. Chem., **61**, 58 (1969).
- 13) P. Sennett and J. R. Olivier: Ind. Eng. Chem., **57**, 33 (1965).
- 14) 水谷惟恭, 尾崎義治, 木村敏夫, 山口 喬: セラミックプロセッシング, 技報堂出版, p. 106 (1985).
- 15) J. Cesarano III and I. A. Aksay: J. Am. Ceram. Soc., **71** 1062 (1988).
- 16) D. H. Napper: *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, p. 1, London (1983).
- 17) 川口正美, 高橋 彰: 表面, **25**, 601 (1987).
- 18) N. Street: Australian J. Chem., **9**, 467 (1956).
- 19) M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi and K. Hiramatsu: J. Mater. Soc., **24**, 873 (1989).