

ジョージアカオリンの表面イオン交換とレオロジー特性

刀根如人・芝崎靖雄*・山本 治

三重大学工学部分子素材工学科エネルギー変換講座, 514 三重県津市上浜町 1515
*名古屋工業技術研究所, 462 名古屋市中区平手町 1-1

Surface Ion-Exchange of Georgia Kaolin and Rheological Properties

Kisato TONE, Yasuo SHIBASAKI* and Osamu YAMAMOTO

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, 1515, Kamihama-cho, Tsu-shi, Mie 514

*National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku Nagoya-shi 462

Effect of surface ion-exchange of Georgia kaolin on the dispersion characteristics and the rheological properties were studied. The ion-exchange was carried out individually with mono-valent cations (Li^+ , Na^+ , K^+), divalent cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+}), and tri-valent cations (Al^{3+} , Fe^{3+}), using corresponding chloride solution. The zeta potential increased positively from -30 to $+7$ mV by the ion-exchange in the order of mono- < di- < tri-valent cations and simultaneously the viscosity of the slip increased, while the pH decreased from 6.2 to 3.7. Therefore, the zeta potential was considered to be strongly affected by the pH of slurry, but not by absorbed cations on the kaolinite particle. The water film thickness was evaluated by both the measurement of weight loss from 40 to 100°C for the green body and the DSC measurement. A positively linear relationship was observed on the values between the former and the later measurement, excluding tri-valent cations, though the later values are about four-times higher than the former values. The water film thickness was increased by the ion-exchange with di-valent cations rather than mono-valent cations. The water film thickness is found to be related with the hydration energy of ion-exchangeable cations.

[Received August 6, 1996; Accepted December 11, 1996]

Key-words : Ion-exchange, Georgia kaolin, Zeta potential, pH, Slurry, Viscosity

1. 緒 言

カオリナイト質粘土粒子の Face 面は、酸性、アルカリ性いずれの領域の泥漿状態においても結晶内部のイオン置換や表面の OH 基により負に帯電しており、その表面には陽イオンが吸着していることが知られている^{1),2)}。著者らは、可塑性の良好な木節、蛙目粘土のカオリナイト粒子表面には 2 価陽イオンが比較的多く吸着しておりその表面水膜厚も大きい、可塑性に乏しい熱水成因のジョージアカオリン等には 2 価陽イオン吸着量が少なく、その表面水膜厚も小さいことなどを既に明らかにした³⁾。したがって、表面吸着イオンは、粘土練土の成形性に影響すると考えられる。

吸着陽イオンは、化学的处理により比較的容易に交換することができる。このような観点から、泥漿状態における粘性及び練土状態における可塑性などに及ぼす交換陽イオン種の影響について多くの報告がある。イオン交換の処理は、塩酸と粘土を混合し、H-粘土とした後、アルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物塩と混合するか、これらの塩化物塩と直接混合する方法が一般的である。Galazzo⁴⁾によると、 Na^+ でイオン交換したジョージアカオリンの泥漿粘度は、イオン交換前のそれと比較して低下することが確認されている。また、Sullivan と Graham^{5),6)}は、カオリン、フリントクレイ等の粒子表面に Li^+ , Na^+ でイオン交換すると同一含水量において降伏値と最大トルクが減少するが、逆に Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} でイオン交換した場合は、増加することなどを報告している。更に Rosenthal⁷⁾は、Dietzel 法によりカオリン粒子表面を Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H^+ でそれぞれイオン交換すると、 H^+ でイオン交換した場合が Na^+ イオンのそれより可塑性が低下することを報告している。

実際の陶磁器等の製造工程においては、泥漿に塩化物塩を添加すると、泥漿粘度や練土の成形性が変化することを経験している。しかし、泥漿粘度と練土の成形性の関係及びこれらに影

響を与える要因は不明確である。これは、上記の報告並びに実際の製造工程において塩化物塩を混合してイオン交換した後水洗を行っていないため、粘土粒子表面のイオン交換量 (CEC) 及び溶媒中の陽イオン濃度、泥漿の pH 等が一定とならず、イオン交換して表面に吸着した陽イオンの種類が粘土のレオロジー特性に直接影響したのか否かは不明なためである。

本研究では、価数の異なる陽イオンでカオリナイト粒子表面をそれぞれイオン交換した後水洗を行い、泥漿溶媒 (水) 中の残留イオン量の影響を極力排除し、イオン吸着量及び泥漿の pH 等の測定を行い、イオン交換処理前と処理後の粘土のレオロジー特性の差異について検討した。具体的には、 ζ 電位及び粘度測定を行うことにより泥漿の分散性を検討した。更に練土時の可塑性についても、Pfefferkorn 法による可塑含水率、可塑保水率、可塑特性値並びに DSC による水膜厚の測定を行い、相互に比較検討した。

2. 実験方法

2.1 陽イオン交換

測定用試料の調製方法を図 1 に示す。カオリナイト質粘土としてジョージアカオリンを選択した。X 線回折の結果、カオリナイトのみが検出され、化学分析値からも不純物は非常に少ない。陽イオン交換のため、ジョージアカオリン 800 g と 0.5 N の塩化物 (LiCl , KCl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , CoCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3) 水溶液 4 l を混合し、2h かくはんした後、24h 放置した。その後、電気伝導度が蒸留水程度になるまで水洗を繰り返すことにより過剰なイオンを除去し、40°C で乾燥後、解砕し 70 mesh のふるいを全通したものを測定用試料とした。

2.2 測 定

2.2.1 pH, 電気伝導度, 比表面積

ビーカーに試料 5 g を秤量し、蒸留水 25 ml を加え 3 min か

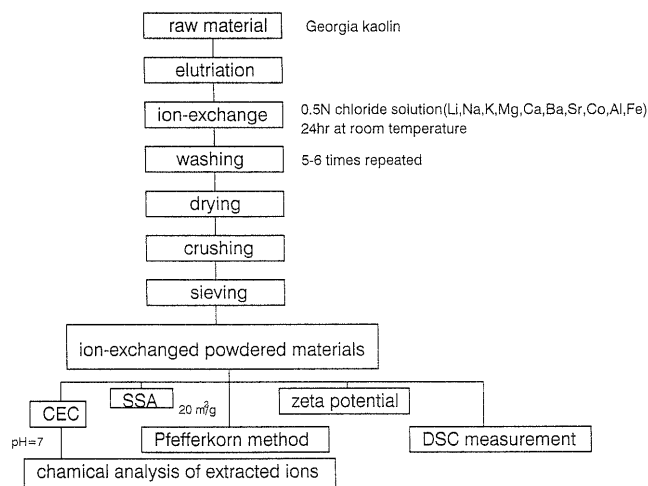


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

くはんした後、ガラス電極を挿入してから30 s後にpHを読み取った。電気伝導度は、試料10 gをメスシリンダー (100 ml) に秤量し、蒸留水を加えて100 mlとし3 min かくはん後、電気伝導度計 (京都電子工業製装置; CM-05) を用いて測定した。なお、pH及び電気伝導度は、陽イオン交換後水洗した時点で測定した。比表面積は、N₂ ガスの物理吸着によるBET多点法 (カルロエバ製, Sorptomatic1800) で測定した。

2.2.2 CEC, 溶出陽イオン量

CEC (陽イオン交換容量) の測定は、溶媒として1N酢酸アンモニウム溶液 (pH = 7) を用いる Schollenberger 法に準じた吉田⁸⁾の方法で行った。CECの測定で得られた抽出液を用いて原子吸光光度計 (島津製作所製, AA-650) により各イオンの定量分析を行った。そして各種陽イオン交換を行った試料のイオン交換率は、定量分析の結果から算出した。

2.2.3 粘度測定, ζ 電位測定

粘度測定用試料として、水分66 mass%の泥漿を調製した。循環式恒温槽により測定温度を20°C±0.1°Cに制御し、回転式粘度計 (東京計器製: E型粘度計) を用いて測定した。ローター回転数は1~100 rpmの範囲とし、自動操作でずり速度-ずり応力の関係を求め、見掛け粘度値は、降伏値を採用した。ζ電位は、陽イオン交換した粘土を2 vol%になるように0.01N KCl水溶液に対して混合し、24h 放置後かくはんしながら超音波振動電位方式ζ電位測定装置 (Pen Kem社製, System7000) を用いて測定した。測定時のpHは、1N HCl水溶液と1N KOH水溶液で調整した。

2.2.4 Pfefferkorn 法による水膜厚

試料粘土約150 gにハンドリングできる程度まで蒸留水 (含水量約40~50 mass%) を加え、ポリ塩化ビニル製の袋に密封後十分に混練し、恒温槽中で40°Cにて5日間保持した。その間、ポリ塩化ビニル製の袋に密封した状態で毎日30 min程度混練を行い、熟成を行った。可塑性は、Pfefferkorn法に準じ以下のように評価した。試料粘土を所定の形 (30 mmφ×40 mmH) に成形し、高さ186 mmから1192 gの円盤を落下させ、変形比 (H_0/H_1) = 3.3を得るのに必要な水分を可塑含水率 (PI), 40°C~100°Cの乾燥で減量する水分を保水率 (WR) とした。両者の比を可塑特性値 ($CV = WR/PI \times 100$) とした⁹⁾。可塑性の指標としての水膜厚は、WR値を単位重量当たりの試料粘土が含有する水分量に換算し比表面積で割った値とした。算出した式を以下に示す。

$$\text{水膜厚} = \frac{\text{WR}(\%) \times 1(\text{m}^3/\text{g})}{(100 - \text{PI}(\%)) \times \text{比表面積}(\text{m}^2/\text{g})} \times 1000(\text{nm})$$

2.2.5 DSC 測定による水膜厚の定量

陽イオン交換した試料は、以下の方法により15°C飽和水蒸気中で7日間水蒸気吸着させた。密封容器中に、1 gの試料の入った秤量瓶を置き、蒸留水の入った同様の秤量瓶を周囲に置いた。密封容器の蓋をしっかりと閉じた後、15°Cにおける飽和水蒸気中で水蒸気を吸着させた。水蒸気を吸着させた試料は、すばやくアルミニウム製容器に秤量しDSC測定装置 (SEIKO電子製; DS-10) を用いて測定した。冷媒には液体窒素を用い、室温から-120°Cまで-2°C/minで降温させ、再び2°C/minで200°Cまで昇温した。氷の融解と水の気化に相当するそれぞれのピーク面積から水分量を算出し、両者の差を不凍結水量とした¹⁰⁾。不凍結水膜厚は、不凍結水量を比表面積で割った値とした。算出した式を以下に示す。

$$\text{不凍結水膜厚} = (H_v/Q_v - H_f/Q_f) / \text{比表面積} \times 100(\text{nm})$$

H_v : 気化水分量に相当する熱量 (mJ)

Q_v : 水の蒸発熱 2258.9 (mJ/mg)

H_f : 凍結水分量に相当する熱量 (mJ)

Q_f : 氷の融解熱 333.9 (mJ/mg)

3. 結果及び考察

3.1 陽イオン交換した試料の物性

陽イオン交換した試料の特性を表1に示す。水洗後の電気伝導度はほぼ蒸留水程度であるが、水洗終了時のpHは、それぞれ1価でイオン交換した場合が5.5~6.2, 2価のそれが4.6~5.4, 3価のそれが3.8~4.0であった。

1価, 2価の陽イオンでイオン交換した場合の陽イオン交換率は、試料のCECに対する比率で、38~56%であった。CECを測定したpH=7は3価イオンの沈殿領域のため、3価で陽イオン交換した場合には測定できなかった¹¹⁾。

したがって、陽イオン交換前後のCECはほぼ一定であり、また比表面積の値も同一であることから粒子表面に吸着する陽イオン量は、ほぼ一定であると考えられる。

3.2 泥漿時の分散性への影響について

図2にイオン交換後、水洗した試料の、pHに対するζ電位の変化を示す。各試料とも強酸性領域においてζ電位は正の値を示し、アルカリ領域では電荷が負の値であり Melton の測定結果¹²⁾と一致する。等電点は、2価≤1価<3価の順でアルカ

Table 1. pH, Electric Conductivity (ρ), CEC, Zeta Potential and Viscosity

	pH ¹⁾	ρ ¹⁾ (μS/cm)	CEC ²⁾ (meq/100g)	Ion exchange ratio ³⁾ (%)	ζ ⁴⁾ (mV)	Viscosity (mPa S) ⁵⁾	pH=7
non exchange	5.2	35.0	5.5	-	-13.0	10.0	< 0.1
Li	5.7	53.0	5.3	40.0	-29.0	0.1	< 0.1
K	5.5	52.0	5.3	53.0	-30.0	6.0	< 0.1
Na	6.2	50.0	5.3	47.5	-30.0	1.5	< 0.1
Mg	5.4	14.0	5.3	49.0	-20.0	14.0	< 0.1
Ca	4.9	29.0	5.3	56.0	-11.0	21.0	< 0.1
Ba	4.7	77.0	5.3	52.0	-4.5	12.0	< 0.1
Sr	4.6	63.0	6.0	38.0	-10.0	16.0	< 0.1
Co	4.8	50.0	5.5	40.0	-10.0	12.0	< 0.1
Al	4.0	60.0	6.2	- ⁶⁾	+3.2	48.0	< 0.1
Fe	3.8	57.0	5.3	- ⁶⁾	+7.3	40.0	< 0.1

1) Measured with the supernatant after washing

2) By a modified Schollenberger method (pH=7)

3) Amount of exchange cation/CEC

4) Measured at pH after washing

5) Measured at water content 66%

6) Could not measured for formation of hydroxide

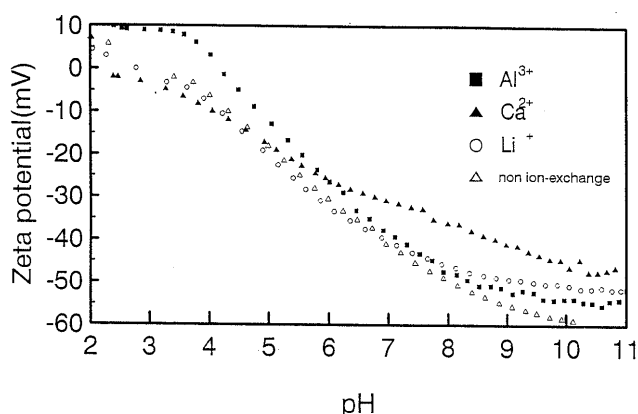


Fig. 2. Effect of pH on zeta potential charge of ion-exchanged Georgia kaolin.

り側にシフトする傾向にあった。すべての試料とも電位の値は、pHの増加とともに負の大きな値になる。水洗終了時のpHにおける電位の値は、陽イオン交換前が -13 mV であるのに対し、 Li^+ , K^+ , Na^+ でイオン交換した場合はそれぞれ -29 mV ～ -30 mV であり、2価の陽イオンの場合は -4.5 mV ～ -20 mV , 3価の陽イオンの場合は $+3.2\text{ mV}$ ～ $+7.3\text{ mV}$ であった。しかし、同一pHにおける電位の値は、1価, 2価, 3価共、例えばpH=5で -12 mV ～ -20 mV , pH=7で -33 mV ～ -39 mV の値を示し価数の違いによって電位の変化は小さい。

他方、水洗終了時のpHにおける粘度の値は、表1に示すように陽イオン交換前が $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるのに対し、 Li^+ , K^+ , Na^+ でイオン交換した場合は低くなり、 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} の場合はいくぶん増加した。更に、 Al^{3+} , Fe^{3+} でイオン交換した場合は著しく増加した。しかし、pH=7ではすべての試料において $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であった。

Van Olphen¹³⁾は、水中に分散した粒子間は、反発力と引力(van der Waals 力)によりバランスが保たれた状態であり、その分散凝集に表面電位、陽イオン価数、陽イオン濃度が影響すると述べている。図3に泥漿時の粘度と水洗終了時のpHにおける電位の関係を、図4に水洗終了時のpHと泥漿時の粘度の関係を示す。図3から粘度は水洗終了時のpHにおける電位と正の関係にあること、及び図4から粘度は水洗終了時のpHとは負の関係にあることが分かる。同一pHにおける電位の値並びに粘度は、ほぼ同一であることを考え併せると、陽

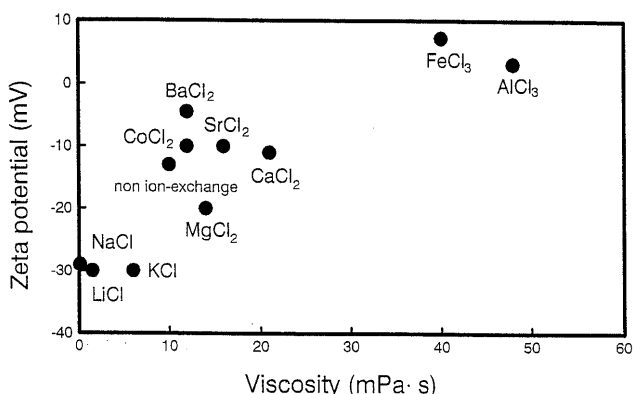


Fig. 3. Plot of the zeta potential vs. viscosity for Georgia kaolin ion-exchanged with various cations.

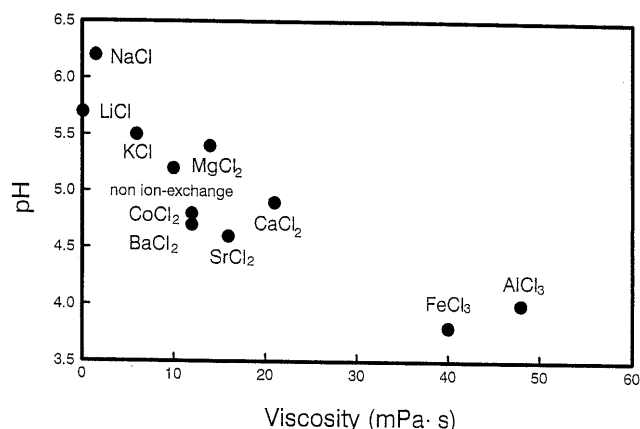


Fig. 4. Plot of pH vs. viscosity for Georgia kaolin ion-exchanged with various cations.

イオン交換した試料の泥漿時の粘度はpHに強く影響されると考えられる。

つまり洗浄しきれなかった溶媒中の余剰の陽イオンによりpHが変化し、それに伴って電位が変化したと考えられる。そして電位の絶対値が大きいほど粒子-粒子間の反発力が増加し、泥漿の粘度が低下したと考えられる¹⁴⁾。MeltonとRand¹²⁾は、カオリナイトの電気泳動法による移動度がpHに依存していると述べており本研究の結果と一致する。

3.3 水膜厚への影響について

可塑性試験より求めた各特性値(PI, WR, CV)及びこれらの値と比表面積から算出した水膜厚並びにDSC測定から求めた不凍結水膜厚を表2に示す。交換陽イオンごとに各特性値が異なる。PI値は、 Li^+ , Na^+ イオンの場合最も小さく、 K^+ イオン及び2価陽イオンは、約32%～33%の範囲であった。また、 Al^{3+} , Fe^{3+} の3価イオンは、それぞれ35.9%、34.2%と大きな値であった。WR値は、1価イオンが小さく、逆に2価イオンが0.36%～0.44%と大きくその中でも特に Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} イオンがそれぞれ0.42%, 0.42%, 0.44%と最も大きい。また、3価イオンは1価イオンと2価イオンの値の間である。そのため水膜厚は、1価イオン及び3価イオンに比較して2価イオンが大きく特に Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} イオンがそれぞれ0.31 nm, 0.31 nm, 0.33 nmと大きな値を示した。一方、DSC測定から求めた不凍結水膜厚は、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} イオンがそれぞれ1.25 nm, 1.23 nm, 1.27 nmと大きく、それ以外のイオンは、小さい値を示した。

Table 2. Plastic Properties and Water Film Thickness for Kaolin Exchanged with Several Cations

	PI(%)	WR(%)	CV	water film thickness (nm)	
				WR	DSC
non ion-exchange	34.47	0.37	1.06	0.28	1.16
Li	30.42	0.34	1.13	0.24	1.07
K	33.50	0.31	0.94	0.24	1.07
Na	31.63	0.35	1.10	0.26	1.17
Mg	32.19	0.42	1.29	0.31	1.23
Ca	32.35	0.42	1.31	0.31	1.25
Ba	33.17	0.36	1.09	0.27	1.16
Sr	32.29	0.39	1.22	0.29	1.18
Co	32.37	0.44	1.35	0.33	1.27
Al	35.86	0.35	0.98	0.27	0.97
Fe	34.16	0.37	1.09	0.28	1.03

PI; Pfefferkorn plasticity, WR; water ritentivity, CV; characteristic value of plasticity

Williams ら¹⁵⁾は、石英とアルミナの ζ 電位を組み合わせることによりカオリナイトの edge 面の等電点を推定したところ、edge 面の等電点は pH=7.2 であると述べ、edge 面は、その pH より酸性側で正の電荷を帯び、アルカリ側では、負の電荷を帯びていることを示した。また、face 面は、全 pH 領域において負の電荷を帯びていると言われている¹⁶⁾。本研究において、すべての陽イオン交換した試料の水洗終了時の pH は 7.2 以下であることから、交換陽イオンは、正の電荷を帯びた edge 面には吸着されず face 面に吸着していると考えられる。

図 5 に練土の WR から求めた水膜厚と DSC 測定から求めた不凍結水膜厚の関係を示す。1 価、2 価で陽イオン交換した試料の場合、この関係はほぼ正の関係であり 2 価陽イオンで交換した場合が両者とも大きな値となった。また 2 価陽イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+}) でイオン交換した泥漿の pH と練土の水膜厚の間には相関性が認められないことから、pH は粒子表面に束縛されている水膜厚には影響を及ぼさないと考えられる。なお、3 価陽イオンの場合、水洗終了時の pH 値から考えて沈殿領域内であるため、すべてがイオン状態では存在できないと推定される¹¹⁾。

1 価の陽イオンでイオン交換した練土に比較して 2 価の陽イオン特に Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} でイオン交換した練土は、水膜厚が大きくなった。水田ら¹⁷⁾は水熱合成で作られたカオリナイトを 2 価の陽イオンでイオン交換すると、不凍結水膜厚が大きくなると報告しており、本研究結果と一致した。また、種々の天然カオリナイト質粘土表面の Al^{3+} イオン量が多いほど水膜厚が小さいと報告されており³⁾、本実験の Al^{3+} の結果とよく一致している。

一方、陽イオンを交換した試料の力学的評価は、Sullivan と Graham^{5),6)} 及び Henry と Siefert¹⁸⁾ がカオリン、フリントクレー等の粒子表面に Li^+ , Na^+ イオンが吸着すると同一含水量において降伏値と最大トルクが減少するが、変形量が増加し、逆に Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} イオンが吸着した場合は、降伏値と最大トルクが増加すると述べている。Norton は、単一粒子のカオリナイトにおける粒子間の反発力として圧密化の圧力と水膜厚において吸着イオンとして H^+ イオンに比較して Na^+ イオンは、水膜厚が小さいと述べている。そして水膜の大小は、粒子間の反発力に影響を及ぼすことから、同時に練土の降伏値にも影響すると結論している^{1),2)}。また、Macey^{19)~22)} が、粘土粒子表面の水膜は粘着性があると述べている。つまり本研究における Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンが吸着した場合の水膜厚

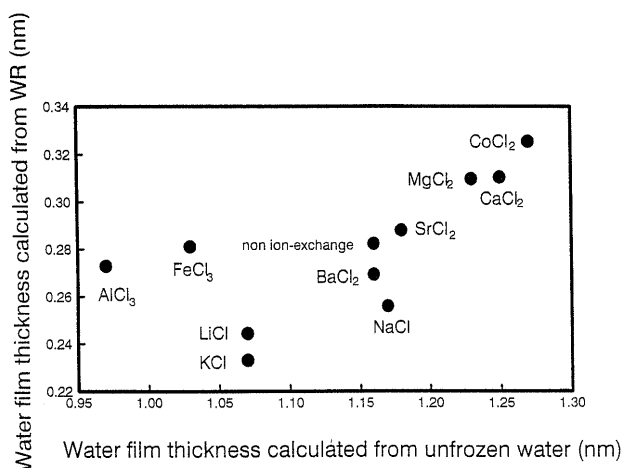


Fig. 5. Relation between the water film thickness calculated from WR and that calculated from unfrozen water.

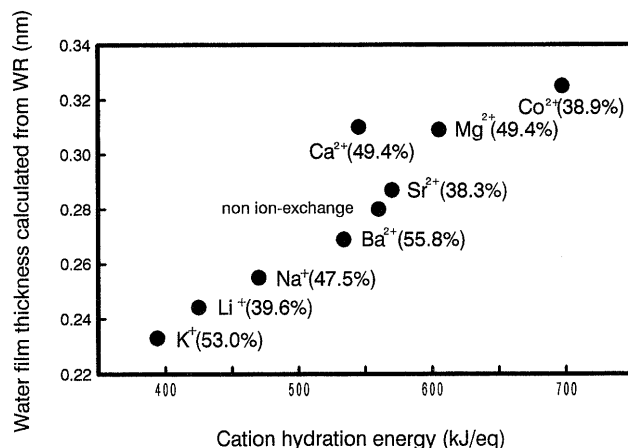


Fig. 6. Plot of the water film thickness calculated from WR vs. cation hydration energy.

は、 Li^+ , Na^+ イオンが吸着した場合より大きくなり、上記 Sullivan と Graham^{5),6)} 及び Henry¹⁸⁾ の Li^+ , Na^+ イオンに比較し Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} イオンが吸着した場合は、降伏値が増加する力学的評価と概ね一致する。

図 6 に水膜厚と分析値から算出した吸着陽イオンの単位面積当たり水和エネルギーの総和の関係を示す。なお、括弧内は、各種交換イオンの交換率を表す。両者の関係は、ほぼ正の関係にあることから水膜厚と粒子表面の吸着陽イオンの水和エネルギーは密接な関係にあることが分かる。水和エネルギーの高い Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} イオンが吸着した場合は、水膜厚が大きくなる。East²³⁾は、 $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 粒子のジョージアカオリンの表面を Ca^{2+} , Na^+ , H^+ でイオン交換した試料の水膜と含有水分は正の関係にあり、水膜の変化は吸着イオンの水和度に影響を受けると報告している。したがって本研究における水膜厚の増減理由は、粒子の face 面に吸着した陽イオンの種類により水膜厚が変化し、水和エネルギーの高い陽イオンが吸着すると水膜厚が大きくなったためと考えられる^{24)~26)}。

4. まとめ

同一カオリナイト質粘土粒子表面を各種 Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} の 1 価～3 価の塩化物でイオン交換し、陽イオン種が及ぼす泥漿時の分散性及び、練土時の水膜厚への影響を調べた。

結果を以下に示す。

(1) カオリナイト質粘土粒子の分散性は、交換陽イオンの種類より pH の影響が大きい。1 価陽イオンを吸着したカオリナイト粒子の pH は高くなる傾向にあり、分散性が高い。

(2) 水膜厚は、吸着陽イオンの影響を受ける。水和エネルギーの高い 2 価陽イオン特に Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} イオンを吸着すると水膜厚が大きくなることが分かった。一方、3 価陽イオンの場合、水洗終了時の pH 値から考えて沈殿領域内であるため、水膜厚は小さい。

文 献

- 1) F. H. Norton and A. L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 27, 77-80 (1944).
- 2) F. H. Norton and A. L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 31, 236-41 (1948).
- 3) 刀根如人, 加守雅信, 芝崎靖雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 1395-99 (1993).
- 4) J. L. Galazzo, *Applied Clay Science*, 1, 367-73 (1986).
- 5) J. D. Sullivan and R. P. Graham *J. Am. Ceram. Soc.*, 23, 39-

- 51 (1940).
- 6) J. D. Sullivan and R. P. Graham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 152-56 (1939).
- 7) G. Rosenthal, *Science of Ceramics*, **1**, 139-51 (1962).
- 8) 吉田 稔, 岩手大学農学部報告, **1**, 29-33 (1953).
- 9) 芝崎靖雄, 金岡繁人, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 粉体および粉末冶金, **27**, 256-60 (1980).
- 10) 芝崎靖雄, 前田雅喜, 西岡明祐, 刀根如人, 粘土科学, **32**, 78-85 (1992).
- 11) M. Pourbaix, Ed. Atlas of Electrochemical in Aqueous Solutions, Pergamon Press, New York (1991) pp. 168-76.
- 12) I. E. Melton and B. Rand, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 321-30 (1977).
- 13) H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," 2nd ed., Wiley, New York, N. Y. (1977).
- 14) B. Rand and I. E. Melton, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 308-20 (1977).
- 15) D. J. Williams and K. P. Williams, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 79-87 (1978).
- 16) N. Street and A. S. Buchanan, *Aust. J. Chem.*, **9**, 450 (1965).
- 17) 水田博之, 芝崎靖雄, 渡村信治, 加藤裕三, 粉体および粉末冶金, **35**, 31-33 (1988).
- 18) E. C. Henry and A. C. Siefert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 281-85 (1941).
- 19) H. H. Macey, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **43**, 5 (1944).
- 20) H. H. Macey, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **47**, 183 (1948).
- 21) H. H. Macey, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **47**, 258 (1948).
- 22) H. H. Macey, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **47**, 291 (1948).
- 23) W. H. East, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 211-18 (1950).
- 24) R. C. Mackenzie, *Clay Min. Bull.*, **1**, 115-19 (1950).
- 25) W. O. Williamson, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **50**, 10-34 (1951).
- 26) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉, 窯協, **66**, 299-305 (1958).