

# ニュー（nm多孔質）セラミックスの 製造方法の開発

芝崎 靖雄

元独立行政法人 産業技術総合研究所  
連絡先 shibasaki@sage.ocn.ne.jp

〔はじめに〕

人類の定住化には雨風を防ぐ家に関する石材、木材、屋根材、壁材等と生活用具としての食料の煮炊きや貯蔵用の容器等を推定できる。例えば、木材、石材の加工から随意に成形できる日干し煉瓦、加熱固化現象の観察から窯材を手に入れたと推察する。nm多孔質土器は有史以前の人類の偶然の発明である。身の回りの土壌(表層)粘土で成形し、土器・須恵器・陶器と燻瓦等のnm細孔径は低温(約900℃以下)焼成中に形成する。磁器素地の素焼体はμm細孔径となり、本焼成は、半熔融(磁器)化の過程である。

以下、多孔質陶器を中心にニューnm多孔質陶器の製法に至った発明を示す。

## 〔I〕 nm多孔質土器・陶器

文明の発祥地では毎年の氾濫堆積物を主原料とする土壌や堆積盆地の粘土を成形・乾燥後焼いたこと由来する。その粘土(無機質の構成微細粒子とその表面を覆う可溶性無機塩類、交換性や吸着イオン類、セルロース系腐植を微生物分解産生の糖アルコール類、微粒子表面に拘束された束縛水、粒子間の間隙水他、水酸化鉄などを含む。この集合体の練土は塑性変形を示す。)特性に従い経験的に人類は陶磁器文明を構築した(1)(図I参照)。

表Iに示すように、nm多孔質な水瓶はH<sub>2</sub>Oを透過し、気化熱吸収で水質保存能を人類は認知した。低温焼成(900℃以下)において、粘土構成物質の分解、脱水、燃焼加熱に伴い発生するH<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>分子の熱運動は無機塩類からなる低粘性の熔融塩との力関係で、nm細孔径を形成する。さらに高温になると、構成粒子表層部を溶解し、高粘性のアルミノケイ酸塩ガラス相とnm~μm細孔径を形成する。この粘性変動するガラス相の発泡と液相焼結が進行し、強度の高い壺となる。

さらに高温ではメルトダウンに至る。

## 〔II〕 燻瓦の細孔径分布の乱れ

粘土の採掘場所(水平方向と深度)が移動すると、粘土特性も変わる。大量消費(1970年代)に、表層から深層粘土への移行に伴い、硫化鉄(FeS<sub>2</sub>)が混在し、均一な瓦素地はできない。焼成時は酸素が多目で発泡性のSO<sub>2</sub>が発生し、冷却時の燻工程で炭化鉄(FeC)ができ、施工後、μm細孔は凍害破損や錆を誘発する(2)(表I参照)。



〔図1〕 日干し煉瓦製造(イメージ)

〔表 I〕 多孔質陶器（素地）へのニーズ（想定細孔径）と商品例

〔ニーズ〕	〔商品例〕	〔想定細孔径範囲〕	〔その他〕
水質保存性	水瓶	n m ~ μ m	熱帯・乾燥地帯
加熱容器	琺瑯・土鍋・行平	n m ~ μ m	日本料理・遠赤外線
耐熱性	耐火煉瓦	n m ~ μ m ~	窯材料
通気性	燻瓦	n m (50 Å以下)	凍害対策 (1975 年頃)
バブリング	散気板 (噴霧)	μ m ~ m m	気体の溶解 (霧)
突沸防止	沸騰石	μ m ~ m m	耐久性 (対溶解)
拡散・耐熱	充填物・多孔板	μ m ~ m m	蒸発気化
吸水性	吸水板	n m ~ μ m	脱水乾燥促進
通気・耐熱性	珪藻土火知林	n m ~ μ m	熱伝導対策、酸素供給
加熱・放熱性	スケルトン	n m ~ m m	酸素供給・遠赤外線
軽量化	白雲陶器	n m ~ μ m	関税対策 (重量)
耐酸性	硫酸瓶・煉瓦	0	重油燃焼用煙道
耐熱・耐酸性	担体 (リング)	0	硫酸・硝酸製造
濾過性	濾過 (多孔) 板	μ m ~ m m	固液分離・充填塔
高比表面積性	触媒担体	n m ~ μ m	強度不足 (仮焼成体)
ハニカム	触媒担体 (通路)	μ m · m m	原料反応後の空孔
バイモーダル	触媒担体 (通路)	n m - μ m · m m	石炭液化反応設計
分離性	膜 (濾過・拡散)	20 n m ~ μ m	粒子間空隙 (U濃縮)
濃縮・分離性	膜 (濃縮)	n m	流体中の水分子凝縮
ガス分離	ゼオライト膜	Å ~ n m ~ μ m	粒子積層体と水熱処理
調湿性	自律調湿建材	n m (45 Å以下)	水蒸気凝縮 (吸放出)
イオン交換性	濾過膜	n m ~ μ m ~	放射性元素濃集捕集

★★ニーズに対して、磁器質及びガラスで対応している商品もある。

(例) 分相ガラスの一方を溶解した細孔径分布の揃ったフィルターもある。

(例) 可燃性消失物 (イオン交換体) を素地混合成形焼成する特許もある (3)。

☆☆【時代の要請】

☆☆原子力発電所の爆発——>原子炉後処理、拡散した放射性同位元素回収減容化

(環境に飛散した放射性元素は粘土のコロイド粒子やフミン酸類と結合している。これらは河川や沼地等に集まる。粘土の水簸工程 (フィルタープレス) で絞り、その濾液を 2 価イオン交換性と強度のある n m 多孔質セラミックスで処理する。)

### 〔Ⅲ〕 nm多孔質陶器から白磁器（ファインセラミックス）

陶器生産量の増加は、窯材の耐熱性を上げ、自然釉への関心を強くする。器としての実用性から美的観賞に耐える陶器を重視し、表面の平滑なガラス質容器に重点が移った。素地については Fe, Ti 成分の少ない白磁用の粘土の探索を～17世紀に日本中で実行した。白磁素地の仮焼成体(nm～ $\mu$ m)の吸水力で呉須顔料の分散液を浸透させるダミ着画技法を現在まで活用している(4)。白磁の輸出が増加するに従い、多孔質への配慮は消え失せ、高温焼成の釉開発に注力するようになった。下絵呉須と上絵(弁柄)で彩画した白磁器が流布すると西欧ではこれを“ファインセラミックス”と呼ぶようになった(5)。

### 〔Ⅳ〕 タイル壁とモンスーン地域の壁

泥を塗る土壁から日干し煉瓦の強固な壁材へ、装飾用のモザイクタイルが中近東や西欧で発展し、現在では、素地の焼成色調のタイルを大量にイタリアが生産している。

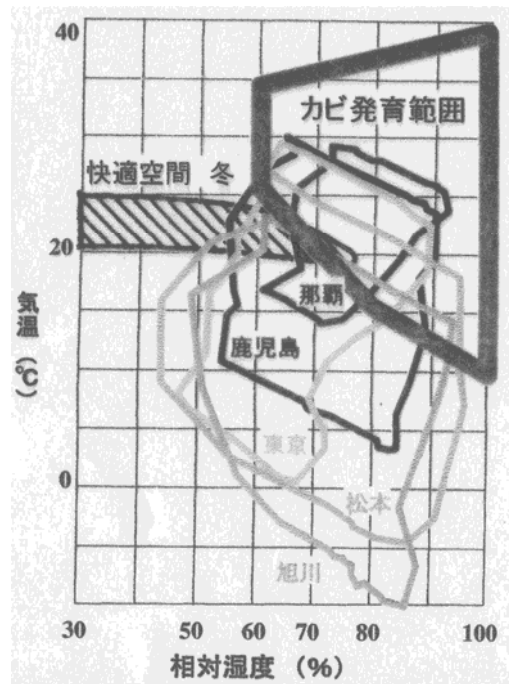
モンスーン地帯(日本)では通気性を重視するので防腐、防黴の多孔質漆喰が発達したが、ハイカラ好きの富裕層がタイル文明を取り入れた。古くは17世紀、神社仏閣の内装用に、明治以後は華族等の邸宅に採用されたが、普及しなかった。敗戦後、庶民にもモザイクタイルが普及したが、木造建築には合致せず、逆に、通気性の悪さで住宅の腐朽を導き出した。石油ショック後の断熱気密住宅の結露とシックハウスの多発から、土蔵壁と漆喰の機能解明やその代替え策が求められた。

粘土の束縛水を定量化する過程で、水蒸気凝縮を知り、細孔径と相対湿度の関係及び有害な黒黴の湿度範囲(80%以上)を確認した。住空間における快適な相対湿度は約40～70%を知り、水蒸気凝縮に必要な細孔径約32～62Åを割り出した(6)

〔第2図〕。

### 〔Ⅴ〕 漆喰壁と呼吸壁

最高品質の土佐漆喰の製法はアルギン酸 Na, 稲藁発酵産生物(糖アルコールとセルロース)、Ca(OH)<sub>2</sub>, 塩基性炭酸 Ca 等の練土で施工性が高く、後ふけのない特徴を持つ。施工後、上塗り部は10数年かけてCO<sub>2</sub>ガスを吸収し、CaCO<sub>3</sub>へ、塩基から中性になる。



〔図2〕都市のクリモグラフと黴の発育条件

このCaCO<sub>3</sub>析出間隙( $\mu$ m→nm)は狭くなり、調湿機能を出す。中塗部分は $\mu$ m細孔径に、粗塗の間隙は $\mu$ m以上の径で水蒸気の貯蔵庫にしている。これをセラミックタイルの厚み以内でいかに実現するか？

〔VI〕可塑性粘土を用いた多孔質陶器（表Ⅰ、Ⅱ参照）

1) 白雲陶器：輸出関税：重量税に対して軽量化陶器

戦前に国立陶磁器試験所での開発は終了したが、戦後、名工試の指導のもと軽量の置物の製法及び西欧デザインを活用し、ドル稼ぎの重要輸出品となった。表Ⅱに示すように白雲陶器素地は1000℃以下の焼成体のため、水和膨張し、施釉製品はひび割れする。焼き締まりの良好品を輸出するために水蒸気水和検査を導入した。業界要望は吸水率=0%の素地開発を求めたが、～1100℃前後でメルトダウンを起こすので水和防止策と細孔径の制御策を提示できなかった経緯がある(7)。

2) 陶磁器素地調合組成

表Ⅰのスケルトンは多孔質仮焼成体であり、加熱補助材及び遠赤外線放射体として長年活用した。製品の強度不足が致命傷となり1980年代にはSiO<sub>2</sub> ガラス等の材質に置き換えた。代表的陶磁器とnm多孔質陶器（開発品）組成を表Ⅱに示した。

〔表Ⅱ〕従来陶磁器素地とニュー（nm）多孔質陶器素地の調合例

	nm多孔質 陶器	白雲陶器 (範囲)	粘土立て磁器 (木節)	(半磁器)	陶石立て磁器 (有田)	(砥部)	骨灰 磁器
SiO <sub>2</sub>	16.52	46.7～57.7	50.10	68.87	75.82	72.10	32.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.38	13.3～15.1	30.58	20.68	15.97	17.87	11.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.28～0.36	1.04	0.24	0.63	0.87	0.14
TiO <sub>2</sub>		0.17～0.26	0.98	0.20	0.02	0.00	0.05
CaO	4.62	7.40～10.63	0.24	0.12	0.14	0.37	24.29
MgO	11.48	4.18～5.86	0.34	0.07	0.13	0.22	0.22
Na <sub>2</sub> O		0.05～0.14	0.08	0.91	0.33	0.71	0.41
K <sub>2</sub> O		0.73～0.80	1.00	1.71	3.11	3.04	1.21
MnO			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.00	0.00	0.00	0.00	18.81
Ig. loss (30)		15.4～20.4	15.45	7.20	3.85	4.82	10.19

☆窯業連合部会編集「日本の窯業原料」（1992年）より転載及び計算

3) 触媒担体：Al(OH)<sub>3</sub>の脱水孔活用

1980年ごろ、化学系会社が多孔質触媒担体を市販した。農業用塩ビを300℃以下で再生反応はできない。セラミック担体がほしいとの駆け込みに出会った。

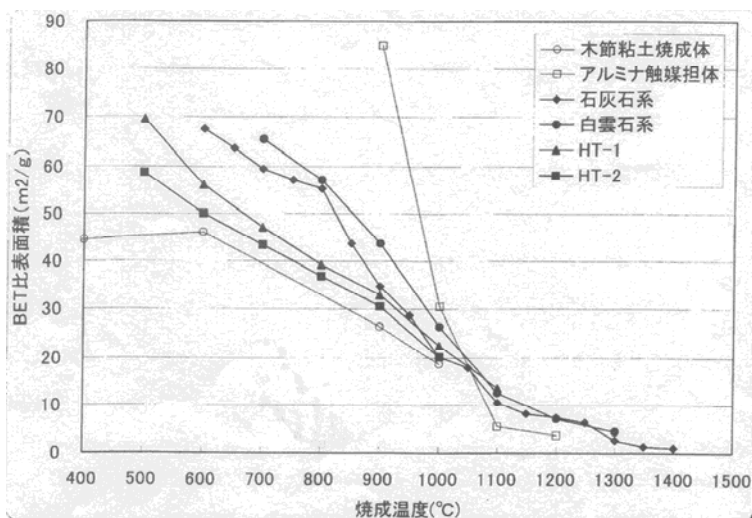
調査結果、800℃以下の仮焼成体であり、強度も弱く、図3に示すように、加熱に伴い比表面積は小さくなり、1000℃でα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶出する。この強度がないことから少量の可塑性粘土とAl(OH)<sub>3</sub>の造粒品と解釈した。また、可塑性粘土単味の焼成温度と比表面積の関係も示すが、この多孔質体の強度はほとんどない。

4) nm細孔構造を有する粘土鉱物及び Al(OH)3 の活用【自律調湿建材】

nm多孔質タイルを製造するにはnm細孔構造を有した粘土鉱物（アロヘン、イモゴライト等）や脱水跡孔を期待して Al(OH)3 を素地に混合、成形後、仮焼成体の強度と比表面積の関係を探索した。アロヘン（火山灰の風化生成物で園芸用の鹿沼土採取後の粘土部分）単味は図3の Al(OH)3 触媒担体と同等のパターンを示し、1000℃以上で比表面積はなくなる。900℃以下の焼成体の強度は10MPa程度となり、使用（エコカラット）可能であった〔図4〕。ただ、資源枯渇問題があるので産業廃棄物の Al(OH)3 の脱水孔の活用に切り替えた（8、9）。

5) 自硬性 Ca(OH)2+CO2+ nm細孔構造粘土鉱物

前記素地に、120℃以下で2気圧程度の CO2 分圧で熟成すれば10数MPaのものはでき、セラミック建材技術研究組合の1社は製造販売に入ったが、社内都合により中断した（6）。



〔図3〕各素地の比表面積と焼成温度の関係

①強化磁器	1630~2150
②ポーンチャイナ	1180
③磚子	900~1200
④磁器	700~1200
⑤衛陶	700~1000
⑥炆器	650~850
朱泥	520
タイル	500
⑦半磁器	400
⑧陶器	160~600
⑨白雲陶器	280
⑩土管	250~300
⑪瓦	189~300
⑫盆栽鉢	132
⑬煉瓦	121
⑭エコ・カラット(調湿建材)	100

〔図4〕各陶磁器の3点曲げ強度 (kgf/cm<sup>2</sup>)

〔VII〕 高強度 nm多孔質セラミックスの開発

すでに記述してきたように、陶磁器素地に nm多孔質構造の粘土鉱物や Al(OH)3 等の混合仮焼成体では強度のあるものは得られないことが判明した。表IIに示すように、従来の陶磁器素地調合ではアルカリ成分が必ず介在し、SiO2-R2O (R=Li,Na,K,Cs) 系ガラスの液相焼結のために、焼成温度及び時間により、形成ガラスの粘性は刻々変化する発泡現象ゆえに、設計した細孔径分布と強度を有するセラミックスは手にできないと判断した。

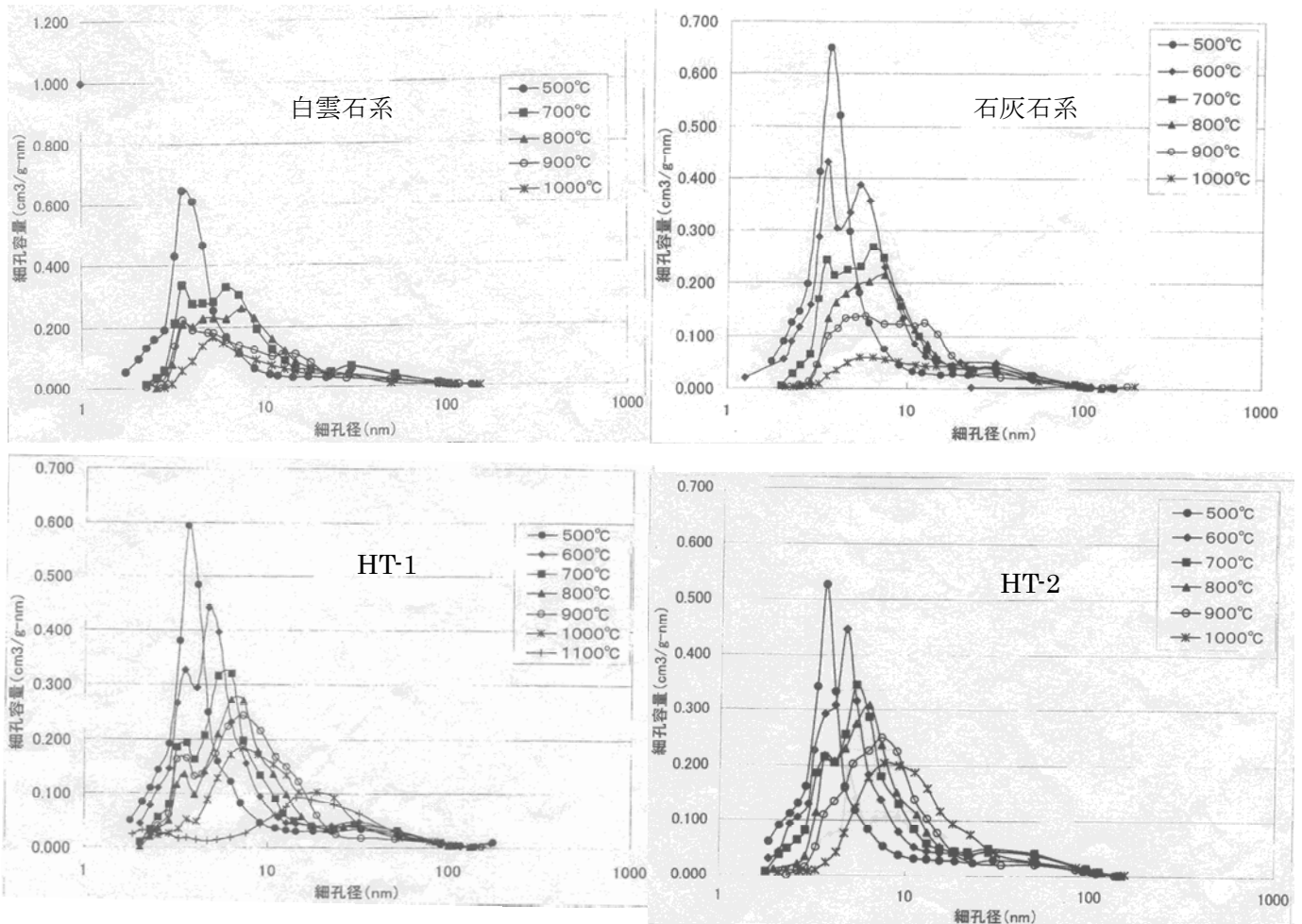
焼成中の液相形成を抑制し、固相焼結のみにするには余剰の石英と R2O 成分のない素地調合（従来の陶磁器組成以外）を探索した。白雲陶器の多孔質を考慮しながら最適調合を求めた。1200℃焼成における結晶相を

① 石灰系素地：(灰長石類、ムライト、Al2O3,CaAl2O4等)

② 白雲石系素地：(スピネル、灰長石類、Al2O3等)

③ MgCO3系素地：(スピネル、輝石類、オリビン、コーヂエライト、Al2O3等)

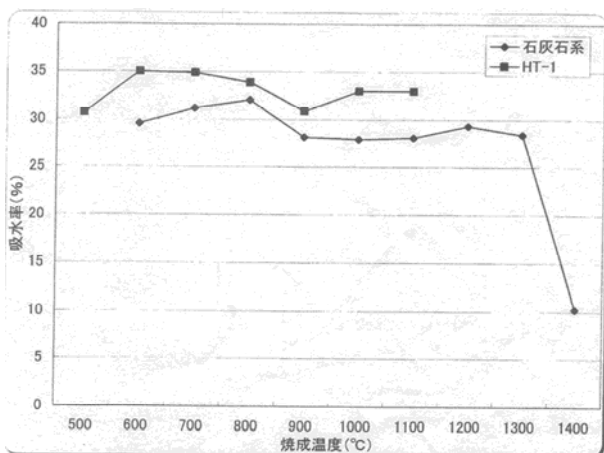
に想定した。その経緯を図3に示す。③系：細孔容積少なめ(T-1)の1350℃までの焼成温度と比表面積が直線になるようにハイドロタルサイトを添加した (HT-1,2)。



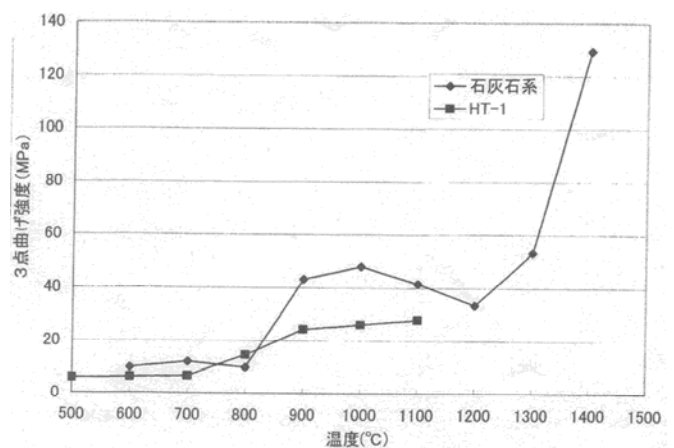
〔図5〕 白雲、石灰石系素地及び MgCO<sub>3</sub> 系素地修正 (HT-1,2) の焼成温度と細孔径分布

各温度における細孔径分布曲線を図5-1,2,3,4に示した。これよりnm細孔径分布曲線を①、②、③系素地及びハイドロタルサイト添加で比表面積と焼成温度の直線関係を制御できる。

nm多孔質セラミックスの製造法が明らかになった原因を考察する。使用原料の炭酸塩、水酸基、複塩類等の分解ガス (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 等) 圧下で固相焼結が進行する。ガス分子サイズは7Å程度以下での熱振動発泡で細孔径分布がガウスタイプになったと考える (図5)。一例であるが焼成温度と吸水率及び強度の関係を図6、7に示す。

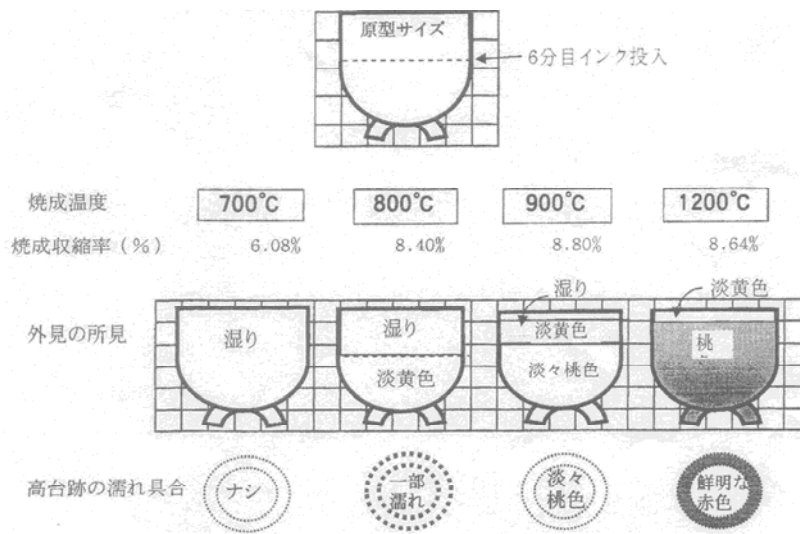


〔図6〕 素地の焼成温度と吸水率



〔図7〕 素地の焼成温度と3点曲げ強度

均一細孔径分布を確認するために、泥しょう鑄込み成形法で作成したルツボを各温度で焼成した。1000℃から水中投下しても破損しなかった。石灰石系調合素地のルツボにパイロット社製赤色インクを投入した。15分後、低温焼成品では水のみが浸透し、数nm～細孔径が大きくなるに従い、黄色染料が、赤色染料が順次浸透してきた〔図8〕。



〔図8〕石灰石系素地ルツボへの赤色インク投入15分後の浸透テスト模式図

この結果は形状付与焼成体の細孔径分布が揃い、分子篩機能やクロマトグラフィー的な活用ができることを示している(6,10,11,12)。

#### 〔VIII〕まとめと応用範囲

★nm細孔径(約20～200Å)分布の揃ったセラミックスの製法が発明できた。

★耐熱(熱衝撃)性は1350℃まで有する。

☆☆ 成功の秘訣は従来の水漏れのない陶磁器(緻密化)の液相焼結生産方式を放棄し、原料の分解ガス圧の下で、多孔化(水浸透タイプ)を目指す固相焼結にある。

★★nm多孔質セラミックスの各種機能をより発現させるには★水可塑成形能の活用(13,14,15)★水蒸気凝縮現象:調湿建材(5,6)や流体中の微量のH<sub>2</sub>O除去★フィルター機能:分子工場における耐熱触媒担体の油化率や転化率及び排ガス中のnm分子の除去★2価イオンとの交換等が予想できる。表Iに示すような各種ニーズにも対応できる。

#### 〔IX〕仮想応用例

現在の社会的な主ニーズには

- ① PM(2.5)発生源には本開発素地系の異なる焼成温度(細孔径制御)のセラミック板の数枚の膜又はハニカム構造並びに各個別発生源形状(煙突・鍋蓋)に対応でき、水洗再利用も可能である。
- ② 原子炉爆発拡散汚染物質回収策:爆発時の気象条件に近い空中から汚染地域に粘土コロイド(糖アルコール系水溶液にモンモリロナイト・カオリナイト系鉱物及びフミン酸類等の分散液又はこれらの乾燥品)を散布し、吸着した放射線同位元素を農業用ため池、河川や沼地の沈殿物を汲み上げ、凝集後、可塑性粘土回収システムのフィルタープレスで濾過する。その濾液を本セラミック膜や形状付与膜で捕集する。さらに低温焼成品で2価イオンを交換する。残液中の1価イオンは交換樹脂

及び粘土コロイド（含ゼオライト）で回収する（2,16,17）。

③ 原子炉冷却水は上記の高濃度システムタイプで回収物を加熱固化後、地下埋蔵及び海底で保存する。

②及び③の処理は汚染物質の回収量の減容化にも寄与する（18）。

④ H<sub>2</sub> ガス増加のベントに対応した耐爆発衝撃用のラプチャーシリンダーに形状付与したnm多孔質セラミックスの耐圧を設計し、金属網と補完し、飛散を避ける。

等の方策が想定できる。

#### 〔文献〕

1) 芝崎靖雄；粘土科学、24（2）47-55（1984）

「練土（粘土）の可塑性の測定とその解析」

芝崎靖雄；工業技術、（2）61-65（1985）

「セラミックスの可塑性～多機能材料：粘土鉱物～」

芝崎靖雄；化学と工業、36（5）324-327(1986)

「わが国のセラミック原料資源」－泥沼の科学－

芝崎靖雄；耐火物（9）44-51（1986）「微粉体の可塑性について」

芝崎靖雄；JETI(石油文化社)、36（8）113-117（1988）

「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術」

芝崎靖雄、水田博之、前田雅樹；ニューセラミックス、2、（7）39-50（1989）

「セラミックス用カオリナイト質粘土資源の枯渇とその精製の問題点」

芝崎靖雄、渡村信治、宮脇律郎；ニューセラミックス、2（7）51-57（1989）

「カオリナイトの合成の基礎研究」

芝崎靖雄；ニューセラミックス、2（7）59-66（1989）

「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術研究開発の背景とその体制」

芝崎靖雄、前田雅樹；エネルギー・資源、1（3）59-64（1990）

「カオリナイト資源の現状と将来～セラミックスの立場から～」

芝崎靖雄；化学工業、42（1）43-53（1991）「セラミック工業と資源」

芝崎靖雄；セラミックス、26（4）298-303（1991）「粘土鉱物の合成と人工粘土」

芝崎靖雄；資源処理技術、38（4）173-178（1991）「人工粘土の現状と将来」

芝崎靖雄；化学と工業、45（5）923-924（1992）「人工粘土～泥沼を創る～」

芝崎靖雄、加守雅信；セラミックス、27（8）740-746（1992）

「天然粘土と人工粘土」～原料部会特別研究技術動向～

芝崎靖雄；資源地質、13、特別号、151-159（1992）「カオリナイト質粘土」

芝崎靖雄、竹内辰郎；ニューセラミックス、5（6）55-60（1992）

「バイオポリマー（ビオポリマーまるP）を用いたセラミックス成形例」

丸山真一、芝崎靖雄；ニューセラミックス、5（6）65-68（1992）

「成形への糖アルコール製剤の利用例」

2) 芝崎靖雄；ニューセラミックスレターNo48、（2013）8-30

「工業技術院の自壊と産総研を垣間見て」特に瓦産業、放射性元素の後処理

3) 芝崎靖雄、渡村信治、水田博之、大沢耐火（株）、大明化学工業（株）、ニチビ（株）；



特願 62-190315, 「耐熱性多孔質触媒の製法」登録 1742512

- 4) 芝崎靖雄、金岡繁人、堀尾正和、渡村信治、延谷浩治、金丸文一；窯業協会誌、92、(4) 195-200 (1984) 「瀬戸産 “呉須” (磁器染付用顔料)」
- 5) 芝崎靖雄；セラミックス、37 (4) 317-321 (2002)  
「セラミック調湿材料の開発の経緯と現状」－陶磁器部会報告－
- 6) 芝崎靖雄；J.Soc.Inorg.Mat.Jap.18.437-443(2011)  
「調湿材料の発明と開発と「調湿壁の家で5年間生活して」の感想」
- 7) 川村資三、黒川利一；窯業協会誌、88、703-712 (1982)  
「カオリン-石灰石系素地の磁器化過程に関する研究」
- 8) 芝崎靖雄、小田喜一、佐野三郎、前田雅喜、村口幸夫、福水浩史、小坂峰雄；  
特願平 6-283143、「調湿建材」特許第 3 0 4 1 3 4 8 号
- 9) 芝崎靖雄、新井敏夫；特願平 9-177802 「アルミナ系調湿材料の製造方法」  
特許第 3 7 8 6 2 3 0 号
- 10) 加藤高福、芝崎靖雄；特願 2006-171662  
「セラミック用素地及びセラミック焼成体」特許第 4 9 6 6 5 9 6 号
- 11) 芝崎靖雄、加藤高福、沖本治；特願 2007-523409 (国際 中国、韓国)  
「セラミック多孔体の製造方法」特許第 5 2 5 5 8 3 6 号 (日本)
- 12) 芝崎靖雄、江尻誠司、加藤高福；特願 2008-174760  
「多孔質セラミックスの製造方法及び多孔質セラミックス」特許第 4488444 号
- 13) 水田博之、芝崎靖雄；金属、59 (6) 14-19 (1989)  
「真空・加圧鋳込法による成形技術の開発～高純度アルミナの高強度化～」  
小田喜一、芝崎靖雄；金属、64 (2) 26-33 (1994)  
「ファインセラミックスの水可塑成形の技術」  
芝崎靖雄；粉体及び粉末冶金、45 (9) 839-848 (1998) 「ファインセラミック粉  
の泥しょう鋳込み成形に関する研究—特に高純度アルミナについて—」  
芝崎靖雄、水田博之、北川邦晴、丸山真一；特願 62-322952 「酸化物系原料をもちいるセラミック  
すまたはセラミックス材料の製造方法」特許第 1863372 号  
芝崎靖雄、水田博之、大島一之、竹内辰郎；特願平 2-4610  
「ファインセラミックスの成形方法及び成形装置」  
芝崎靖雄、水田博之、町田充秀、大島一之、深谷孝洋；特願平 2-056645  
「多結晶アルミナの焼結体の製造方法」特許第 2 6 6 3 1 9 1 号  
芝崎靖雄、小田喜一、福田雄史；特願平 3-193668  
「微細板状アルミナ粒子の製造方法」特許第 2 6 5 4 2 7 6 号  
芝崎靖雄、小田喜一、福田雄史；特願平 3-282015 「アルミナ質可塑材料」  
芝崎靖雄、小田喜一、福田雄史；特願平 4-3 2 4 6 6 4 号  
「板状アルミナ粒子の製造方法」特許第 2 7 9 0 9 5 1 号  
芝崎靖雄、小田喜一、佐野三郎、前田雅喜、松尾洋治；特願平 6-151783  
「板状アルミナ顔料及びその製造方法」特許第 3010247 号  
芝崎靖雄、小田喜一、佐野三郎、前田雅喜、セラミックス水可塑成形技術研究組合；  
特願平 6-231252 「高可塑性アルミナ粒子及びその製造法」

前田雅喜、小田喜一、芝崎靖雄；特願平 7-88702.

「可塑成形用窒化珪素—水系組成物の調整法」

14) 芝崎靖雄；セラミックス、40 (20) 106-110 (2005)

「陶磁器製造から水可塑成形技術の確立へ」—陶磁器部会報告—

芝崎靖雄、小田喜一、佐野三郎、伴野巧、セラミックス水可塑成形技術研究組合；

特願平 9-268178 「練土の可塑性制御法」

15) -1 市川ゆかり、芝崎靖雄、小田喜一；日本セラミックス協会論文誌、Vol.106(12)

1227-1301 (1998) 「セラミック練土の可塑性発現メカニズム (第 1 報) 粘土—水系、アルミ  
ナ—水系練土の微構造」

-2 川合秀治、市川ゆかり、石田秀輝、芝崎靖雄、小田喜一；日本セラミックス協会論文誌、Vol.107(1)54

-59 (1999) 「セラミック練土の可塑性発現メカニズム (第 2 報) ~練土充填構造と可塑性~」

-3 川合秀治、石田秀輝、芝崎靖雄、小田喜一；日本セラミックス協会論文誌 Vol.107(4)372-374

(1999) 「セラミック練土の可塑性発現メカニズム (第 3 報) ~練土充填構造と押出特性~」

16) 原子炉爆発以後、各種学協会から放射性同位元素の吸着回収技術報告特集号が出版。

例、粘土科学、セラミックス、表面科学、エネルギー・資源、ゼオライト、

岩石鉱物科学、等多数の学協会の成果がでている。

17) 守口祐一；エネルギー・資源 Vol.35、No2,81~86(2014)

「総論：福島第一原子力発電所事故の影響——汚染状況と対応、今後の課題——」

18) 佐藤直良；エネルギー・資源 Vol.35.No.2,78~80 (2014) 「国土を考える」