

## 研究論文

## NTC サーミスタ合成に及ぼす粉碎の影響

二階堂 満,\* 佐野 茂,\* 齋藤 文良\*\*

Effects of Grinding Condition on Synthesis of NTC thermistor

Mitsuru NIKAIIDO†, Shigeru SANÔ† and Fumio SAITÔ††

## Abstract

Starting raw materials prepared by a thermal decomposition of a mixture obtained from aqueous solutions of Mn, Co, Ni nitrates, were ground under dry (in air) and wet (in water and alcohol) conditions by a tumbling ball mill to investigate sinterability and characteristics of NTC thermistor. The dry grinding causes aggregation of fine particles even in early stage of grinding, while the wet grinding reduces the particle size of the product. The sintered bodies from the products ground in wet using water possess large cracks, while they are fairly free from the defects when the mixture was ground in alcohol. Wet grinding in methanol with high ( $\mu/V$ ) value is more advantageous for producing dry fine particles, resulting in the improvement in characteristics of NTC thermistor with high density.

**Key Words** : Grinding, Negative Temperature Coefficient Thermistor, Sintering, Tumbling Ball Mill, Grinding Solvent

## 1. 緒言

温度センサーの一つである NTC (Negative Temperature Coefficient) サーミスタは Mn, Co, Ni などの遷移金属の酸化物をある割合で混合したものを, 成形, 焼結して作られる酸化物半導体である。この NTC サーミスタは, 温度の上昇に伴って電気抵抗が大きく減少する特性を持つことから高感度の温度センサーとして広く利用されている。一般にこのようなサーミスタは, 原料粉を仮焼した後, 1473K~1673Kの温度で焼結し, 焼鈍工程を経て商品化される。近年, 各種電子機器の高性能化に伴い, 温度計測にも精密さが要求され, サーミスタ製品の 1) 高精度, 2) 高安定性の要求が強い<sup>1)</sup>。そのため原料粉のファイン化の要求も強まっている。

エレクトロセラミック原料粉としては, 液相合成法と固相合成法による粉体が用いられているが, 両者はエレクトロセラミックス製品の特徴・用途によって選択されている。しかし, コスト的には固相合成法の方が明らかに有利である。エレクトロセラミックスの分野において, 粉碎による原料の微粒化を行い, 焼結性や電気的特性を向上させる研究例は多い。例えば, 電子基板用のアルミナ<sup>2)-4)</sup>, 誘電体材料のチタン酸バリウム<sup>5)-9)</sup>, バリスター材料の ZnO, あるいは超伝導材料<sup>10) 13)</sup> などがそれに相当する。しかしながら, NTC サーミスタ材料においては, 原料粉の粉碎による微粒化およびメカノケミカル活性の焼結体

特性への影響に関する研究例はない。

本研究では, 原料として金属の硝酸塩熱分解法から調整した蒸発乾固塊を用い, それを粉碎して微粒化した。一般に, 原料の乾式粉碎においては, メカノケミカル活性が発現することや, 乾燥や媒液処理などの後処理が不要で, 全プロセスが簡略化できるなどの利点がある。一方, 液中粉碎では, 粉碎機への付着・凝集が少なく, さらに, 媒液の分散効果によってより細かい粉体が生成できるという利点がある。そこで, 本研究では, まず, 乾式粉碎と湿式粉碎での原料の粉碎性を比較し, その後, 湿式粉碎により, 界面化学的性質 (粉体の表面電位, 溶媒の双極子モーメントなど) を制御しながら原料粉の微粒化を行い, より緻密なサーミスタ素子が得られるか否かについて検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 原料粉の調整

Fig. 1 に実験のフローシートを示す。本実験では, 硝酸塩熱分解法により原料粉を調整した。すなわち, Mn, Co, Ni の各金属の硝酸塩 (水和物) (関東化学 (株) 製, 特級) を Mn : Co : Ni = 約 4 : 2 : 1 の配合比にて所定量混合し, それを蒸発乾固 (約 773K) して金属酸化物塊を得, それを乳鉢で粉碎し, 篩いにより 500  $\mu\text{m}$  以下とし, それを仮焼処理 (1273K  $\times$  3 h) したものを粉碎の出発原料とした。なお, 次に示す乾式-湿式粉碎の比較実験のときのみ仮焼処理していないものも出発原料として用いた。

## 2.2 原料の粉碎

原料の粉碎実験は, 転動ボールミルを用い, 1) 乾式-湿式粉碎の比較と, 2) 湿式粉碎における粉碎媒液の検討の 2 通りで行った。まず, 1) の実験では, ポットは内容積 2 dm<sup>3</sup> のアルミナ製を用いた。そして, 乾式粉碎では 15mm  $\phi$  のアルミナボールを使用し粉碎助剤としてトリエタノールアミンを砕料に対して 1 mass% 加えた。一方, 湿式粉碎では 15mm  $\phi$  のジ

平成13年4月9日受付

\* 一関工業高等専門学校物質化学工学科

〒021-8511 岩手県一関市萩荘字高梨

\*\* 東北大学多元物質科学研究所

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

† Department of Chemical Engineering, Ichinoseki National College of Technology, Takanashi, Hagisho, Ichinoseki, 021-8511, Japan

†† Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

ルコニアボールを用い粉碎媒液としてメタノール500mlを加えた。また、粉碎用ボールのポット充填率は40vol%とし、原料粉（仮焼していないものと仮焼しているものを使用）の仕込量は300g、ポット回転速度は68rpmとし2h、16h、40h粉碎した。湿式粉碎した試料については、約393Kで乾燥しメタノールを完全に除去し乾燥粉末を得、乳鉢で十分に解砕処理を行った。次に2)の湿式粉碎においては、内容積500mlのポリエチレン製ポットを用いた。そして、6mmφのジルコニアボールを用い、原料粉（仮焼しているものを使用）50g、各種粉碎媒液（メタノール、エタノール、イオン交換水）200mlを投入し、ポット回転速度120rpmで2h、16h、40h粉碎した。湿式粉碎後、乾燥粉末を得るときは約393Kで乾燥し、溶媒を完全に除去し、乳鉢で十分に解砕処理を行った。

### 2.3 サーミスタ素子の作製

上記粉碎産物（乾燥粉末）10gに約4mlの硝酸塩混合溶液（原料として配合に用いたものと同じ溶液）を加えて自動乳鉢で10min間混練を行い、ペースト状の試料に調整し、それを二本の白金線（間隔：約1mm）にビード付け（直径：約1~1.5mm）し、1373K~1673Kで焼結を行いサーミスタ素子を作製した。また、ペースト状試料を作製する際、ポリビニルアルコール（PVA）を添加することも行った。

### 2.4 評価

#### 2.4.1 粉碎産物の評価

粉碎産物は平均粒子径（ $D_{50}$ ）と懸濁粒子のゼータ電位（ $Zp$ ）および粉末X線回折（XRD）の測定を行った。すなわち、平均粒子径の測定は粉体試料を3mass%NaCl電解水溶液（分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを0.5mass%添加）に懸濁させ、超音波で分散（2hおよび16h粉碎産物は5分間、40h粉碎産物は10分間）後にパーティクルデータ製のElzone-Particle Counterで測定した。平均粒子径測定に供した試料

としては、乾燥粉末の他、湿式粉碎直後の懸濁粒子も用いた。さらに、水系を用いた湿式粉碎においては、ボールミル粉碎前の懸濁粒子のゼータ電位を流動電位法による（株）島津製作所製ZP-10Bで測定した。また、粉碎産物の結晶性を評価するため粉末X線回折測定を日本電子（株）製JDX-3530で行った。

#### 2.4.2 焼結体の評価

サーミスタ素子は298Kでの電気抵抗値と素子研磨面のSEM観察（日本電子（株）製、JSM-35C）により評価した。SEM観察は、サーミスタ素子を導電性の樹脂に埋め込み、鏡面研磨後に行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 乾式・湿式粉碎の比較

Fig. 2は粉碎時間と産物の平均粒子径（ $D_{50}$ ）の関係であり、乾式（Dry）と湿式粉碎（Wet, メタノール中）の比較を示す。図中、Dryは仮焼していない試料の乾式粉碎、Wetは仮焼していない試料の湿式粉碎、C-Wetは仮焼している試料の湿式粉碎を示す。Dryでは約6hから造粒現象が観察される。仮焼粉の乾式粉碎も行ったが、ポット内壁などへの付着や凝集が激しくて粉碎できなかった。さらに、乾式粉碎においては、約6h以上の粉碎で凝集粒子が多くなることが予想され、これらの粉碎産物を用いて実際にサーミスタ素子を作製すると、ひび割れ等が発生し良好なサーミスタ素子が得られなかった。

一方、WetおよびC-Wetでは、仮焼の有無による差はほと

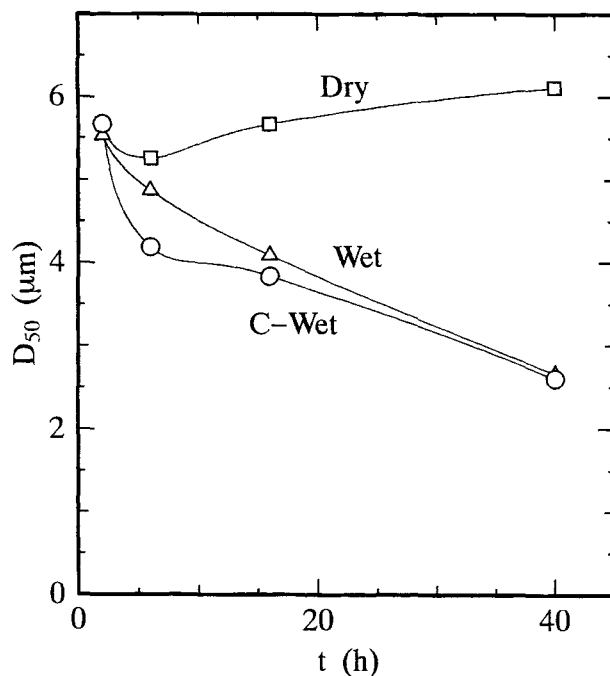


Figure 2 Average particle size of the mixtures ground under dry and wet conditions as a function of grinding time.

Dry: Dry grinding (in air) using the uncalcined mixtures

Wet: Wet grinding (in methanol) using the uncalcined mixtures

C-Wet: Wet grinding (in methanol) using the calcined mixtures

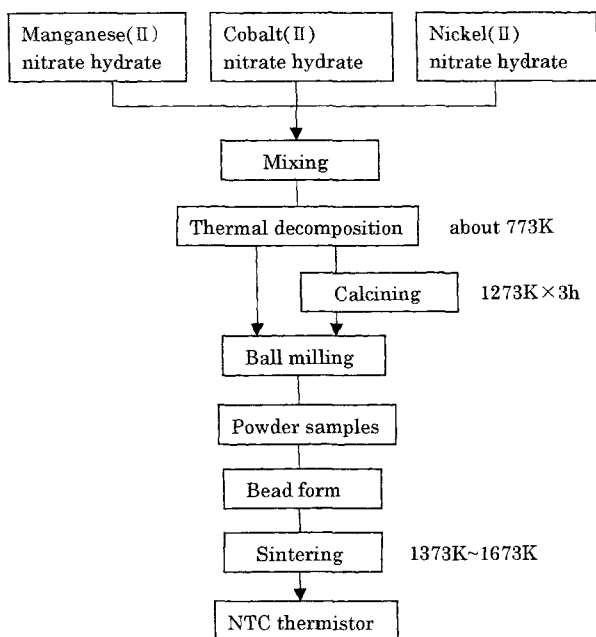


Figure 1 Preparation process of NTC thermistor

んどなく順調に粉碎が進み、40h 粉碎では  $D_{50}$  が約  $2.6 \mu\text{m}$  になっている。一般に、液中粉碎においては、分散効果により、乾式粉碎で見られる粉体のボール表面やポット内壁へのコーティングが抑制され、より細かい粉体を得ることが可能であると言われている。横山ら<sup>12)</sup>も YBaCuO 系複合酸化物の振動ミル粉碎において、乾式粉碎では約 5h で造粒現象が生じてくるが、エタノール中粉碎では約 10h までの範囲で造粒現象はみられなかったと報告している<sup>13)</sup>。

Fig. 3 には、各種粉碎様式で 40h 粉碎した粉碎産物の XRD 図形を示し、未粉碎物（仮焼していないものと仮焼しているものの両者）の結果と併せて示している。蒸発乾固だけの試料は結晶性が低く生成相の確認は難しいが、粉碎（Dry-40h および Wet-40h）による変化はほとんど観察されない。一方、蒸発乾固後に仮焼した試料においては、結晶性は良くなりマンガンスピネルの生成が確認できるが、こちらも粉碎（C-Wet-40h）による変化はほとんど観察されない。つまり、乾式および湿式粉碎工程における結晶構造破壊については、無定形化になりやすく、40h 粉碎でも原子の配列を大きく変化させるような変化は観察されなかった。これより、本実験での原料粉は粉碎によるメカノケミカル活性の発現は少ないものと推定される。

### 3. 2 湿式粉碎における粉碎媒液の検討

#### a) 水系使用の場合

水を媒体とする湿式粉碎（液中粉碎）においては、砕料粒子の周りに安定な電気二重層が形成されているので、粉碎性を向上させるには、砕料の表面化学的性質（表面電位）を制御することが重要である<sup>13)</sup>。この方法として、pH 調整あるいはクエン

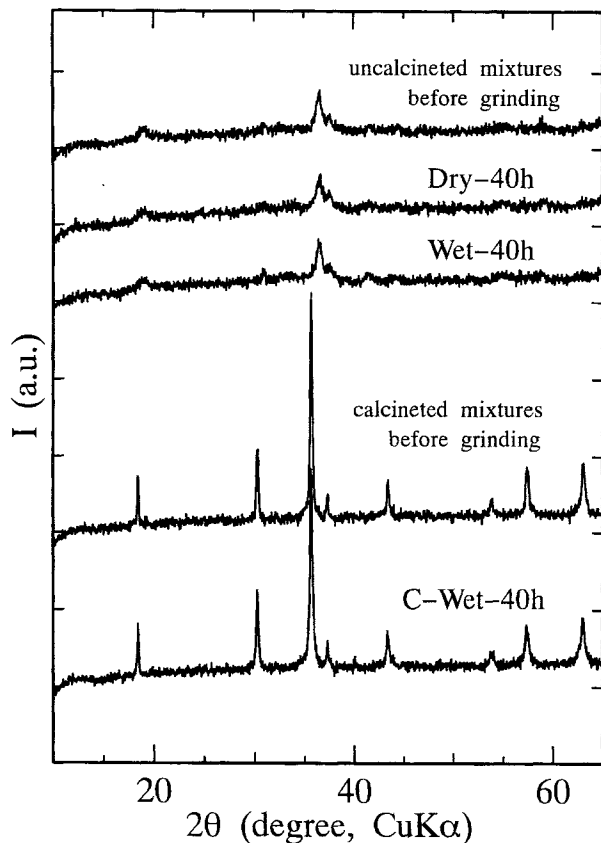


Figure 3 XRD patterns of unground and ground mixtures

酸三ナトリウムなどの分散剤添加が挙げられる。ここで、分散剤としてクエン酸三ナトリウムを用いた実験では、Sacksら<sup>14)</sup>の報告を参考にした。すなわち、彼らは、アルミナ粒子の水中振動ボールミル粉碎においてクエン酸三ナトリウム添加の影響を検討し、アルミナ粒子のゼータ電位 ( $Z_p$ ) が負で最大値となるときに粉碎性が良好になると報告している。

Fig. 4 には、液の pH による (a)  $Z_p$  および (b) 2h 粉碎後の  $D_{50}$  の変化を示す。pH 調整用としては  $\text{NH}_4\text{OH}$  を用いた。ここで、(a)  $Z_p$  は、ボールミル粉碎前の懸濁粒子の状態で測定し、(b) 粉碎性の評価としては、ボールミル粉碎を 2h 行い、その後、懸濁粒子のまま  $D_{50}$  を測定した。図 (a) より、粉碎媒液の pH が大きくなると  $Z_p$  はマイナスに大きくなるのがわかる。これは、粒子表面において  $\text{O}^-$  あるいは  $\text{OH}^-$  が多く存在するためと推定できる。一方、図 (b) より、 $D_{50}$  の最小値は pH = 9~10 の間にあることがわかり、 $Z_p$  が大きいほど粉碎性が良いという結果にはなっていない。

Fig. 5 には、クエン酸三ナトリウムの添加量 (mass% 対砕料) と (a)  $Z_p$  および (b) 2h 粉碎後の  $D_{50}$  の関係を示す。図 (a) より、クエン酸三ナトリウムの添加量が 0.5mass% で  $Z_p$  が負で最大となり、それ以上添加すると逆に  $Z_p$  の絶対値は小さくなるのがわかる。また、図 (a) 中には懸濁液の pH も示しているが、クエン酸三ナトリウムを添加すると若干アルカリ性に変わることがわかり、これにより  $Z_p$  がマイナス側に大きくなることも考えられる。例えば、クエン酸三ナトリウ

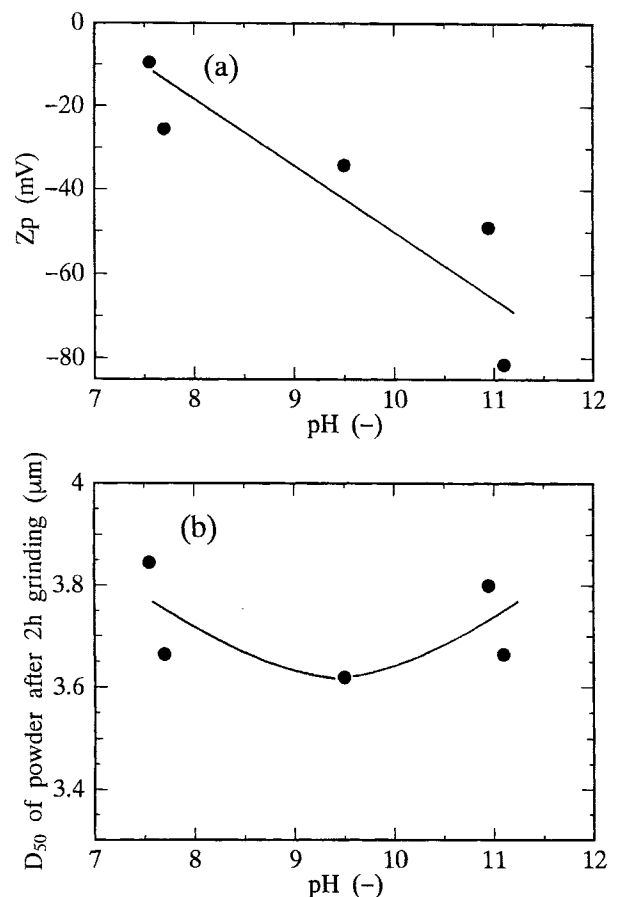


Figure 4 (a) zeta potential and (b) average particle size vs. pH of solutions

ムを0.5mass%添加した場合は、pHは8.5となり、pHの影響のみを考えた場合はFig. 4より $Z_p$ は約 $-30\text{mV}$ になることが予想される。しかし、実際の $Z_p$ は約 $-80\text{mV}$ を示し、これは、懸濁液が弱アルカリ性になった要因の他、クエン酸三ナトリウムのアニオン部分が懸濁粒子に吸着したことが大きく影響しているものと推定する。一方、図(b)より、クエン酸三ナトリウムの添加量が0.5mass%のところでは $D_{50}$ が最小となっており、 $Z_p$ との相関性がみられる。つまり、 $Z_p$ が負側に大きいところで粉碎性が向上していることがわかる。

Fig. 6には、pH=9およびクエン酸三ナトリウム0.5mass%添加(pH=8.5)の条件で長時間粉碎(16h~40h粉碎)したときの $D_{50}$ の結果をイオン交換水を用いたとき(pH=6.7)の結果と併せて示す。図中、黒色マークのものが乾燥粉体で測定したものであり、白色マークのものが溶媒除去前の懸濁粒子の状態での測定したものである。乾燥粉体では、乳鉢による解砕処理を十分に行っているが、懸濁粒子より $D_{50}$ がかなり大きくなっており、特に、粉碎時間が長い場合、 $D_{50}$ が大となる傾向にある。これは、粉碎時間が長くなると、より微細な粒子が生成されるが、乾燥過程(溶媒の蒸発過程)でそれら微細粒子が凝集しやすくなるためと推定される。また、この乾燥過程での凝集の程度は、イオン交換水の場合に大きく、pH=9の水溶液では小さくなるようである。次に、懸濁粒子での測定結果に注目すると、粉碎初期(2h粉碎)においては、pH=9あるいはクエン酸三ナトリウム0.5mass%添加のときに粉碎性が向上した

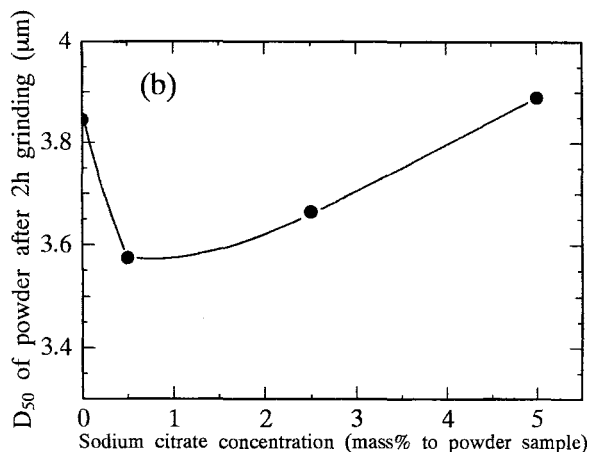
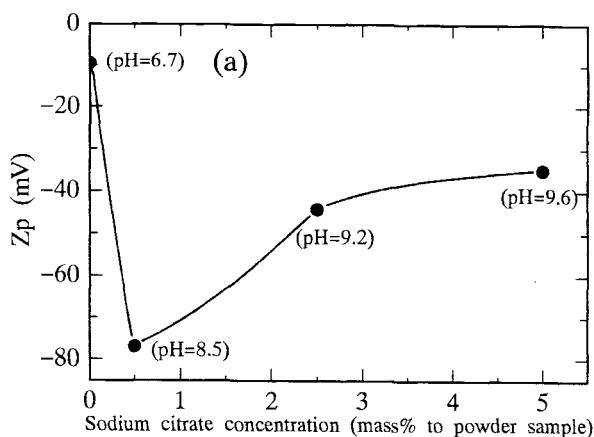


Figure 5 (a) zeta potential and (b) average particle size vs. sodium citrate concentration

(Fig. 4, Fig. 5)が、40h粉碎では、pH調整およびクエン酸三ナトリウム添加の効果はなく、むしろ無添加のイオン交換水の場合に一番粒子径が小さくなった。

Fig. 7には、水系での粉碎産物(40h粉碎)を用いた場合の、サーミスタ素子研磨面SEM写真を示す。いずれの場合も素子内部にはひび割れやポイド等の欠陥が多く生成しており、水系粉碎は望ましくないことがわかる。

#### b) アルコール系とイオン交換水使用の場合

Fig. 8には、粉碎媒液として、メタノール(M)、エタノール(E)およびイオン交換水(W)を用いたときの粉碎時間と $D_{50}$ との関係を示す。メタノールおよびイオン交換水での懸濁粒子においては、粉碎時間が長くなるにつれて $D_{50}$ が小さくなっており、40h粉碎で $D_{50}$ は約 $2\mu\text{m}$ になることがわかる。一方、乾燥粉体で測定したのものについては、やはり粉碎時間が長くな

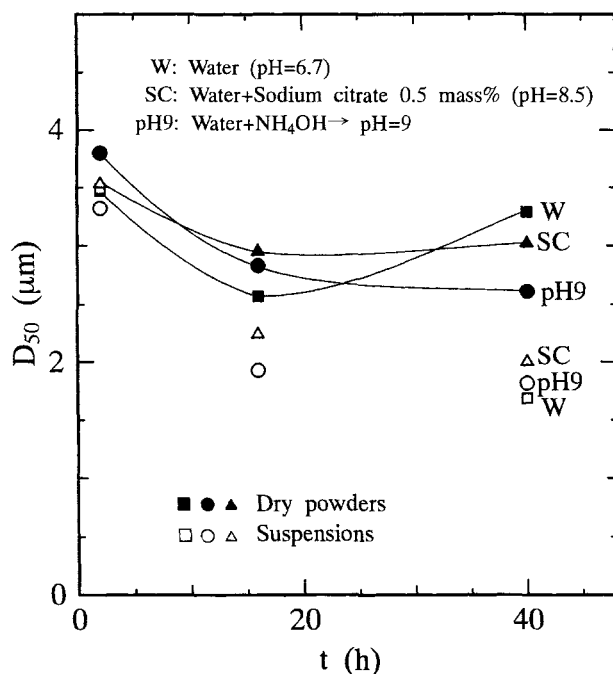


Figure 6 Average particle size of the ground mixtures as a function of grinding time (grinding in water system)

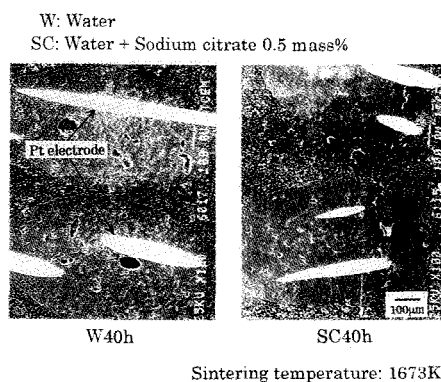


Figure 7 SEM photographs of polished surfaces of sintered bodies prepared from ground mixtures (grinding in water system)

る(40h 粉碎)と  $D_{50}$  が大きくなるが、その傾向は、メタノールなどのアルコール系溶媒では小さく、イオン交換水では大となっている。これは、乾燥過程での微粒子の凝集傾向が、アルコール系溶媒では小さく、イオン交換水ではそれが大となるためと推定する。図には示していないが、粉碎産物の SEM 観察を行ってみると、イオン交換水40h 粉碎(乾燥粉体)のもので大きな凝集粒子が確認されており、これらの凝集粒子が焼結したときに Fig. 7 に示したひび割れやボイド等の欠陥の原因になったものと推定する。

Fig. 9 には、粉碎初期における粉碎性(2h 粉碎後の  $D_{50}$ (乾燥粉体)と粉碎媒液の  $\mu/V$  との関係を示す。この粉碎媒液の  $\mu/V$  値と粉碎性との相関については、久保ら<sup>15)</sup>が提案したものであり、溶液中の粉碎において新生表面の安定と分散性が重要となり、砕料が極性表面を有している場合には、溶媒の双極子モーメント( $\mu$ )が重要な因子となることを示している。さらに、溶媒分子の物理的大きさ( $V$ )も粉碎性に関与し、溶媒として小さい方がクラックへの侵入速度が大きいと予想した。これらの理由から、 $\mu/V$  値を粉碎性を規定する因子として提案している。図より、粉碎初期では  $\mu/V$  値が大きいほど  $D_{50}$  が小さくなっており、 $\mu/V$  値が大きいほど初期の粉碎性が良いことがわかる。伊ヶ崎ら<sup>16)</sup>も、ソーダガラスの振動ミル粉碎において溶媒(ペンタノール、ブタノール、メタノールを使用)を変化させた場合において、粉碎性と溶媒の  $\mu/V$  値とは良い相関があることを示している。

Fig. 10 には、アルコール系液中粉碎から得たサーミスタ素子の研磨面 SEM 写真を示す。この場合には、多少ひび割れやボイドが生成するものの比較的緻密で良好な素子が得られていることがわかる。さらに、ビード付け前のペーストにバインダーとして PVA を添加(0.1mass% 対原料粉)すると、ひび割れ

やボイド等の欠陥が減少することがわかる。以上より、今回使用したサーミスタ原料粉の粉碎には、 $\mu/V$  値の比較的大きなメタノールが粉碎媒液として望ましいものと考えられる。つまり、欠陥の無いサーミスタ素子を作製するためには、乾燥粉体の状態で微粒子の凝集が少ないものが望ましく、そのための粉碎溶媒としてはアルコール系溶媒(今回検討したのはメタノールとエタノール)が適しており、さらに、その中で粉碎性が良好なのは  $\mu/V$  値の比較的大きなメタノールであると言える。

### 3.4 焼結温度の検討

Fig. 11 には、焼結温度とサーミスタ素子の電気抵抗値(298K)との関係を示す。原料粉に PVA を加えた場合と加えない場合について示したが、図より、M(メタノール中粉碎)40hのものでは、M2hのものより電気抵抗値が低く、M40hから得られる焼結体はより緻密になっているものと推定できる。また、PVA 添加によるサーミスタ電気抵抗値の差はほとんど無いこ

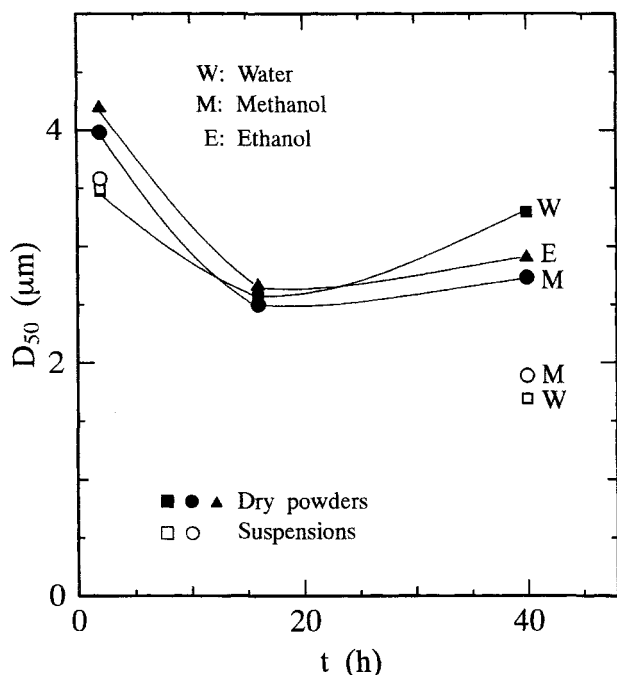


Figure 8 Average particle size of the ground mixtures as a function of grinding time (grinding in alcohol and water systems)

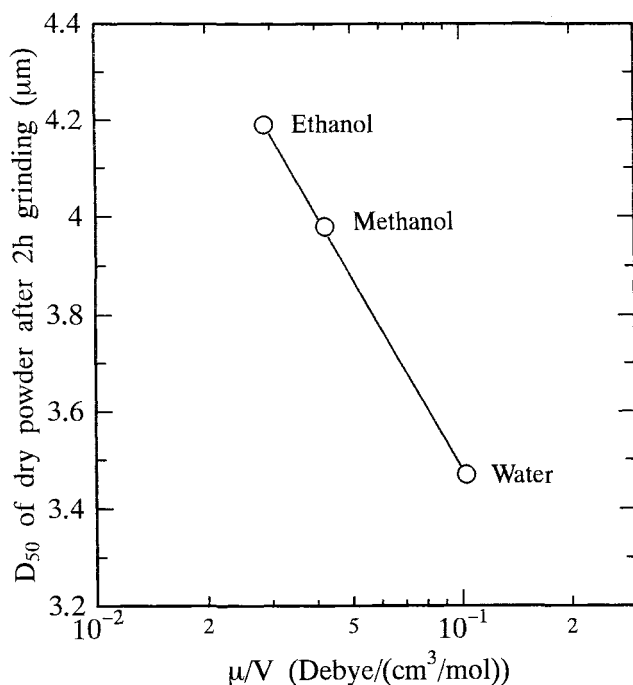


Figure 9 Average particle size ground for 2 h vs.  $\mu/V$  of solutions

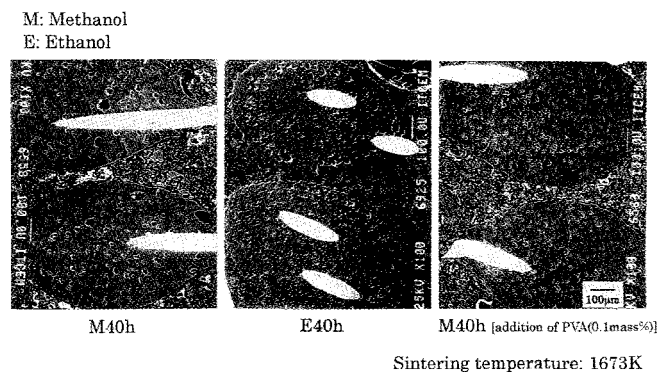


Figure 10 SEM photographs of polished surfaces of sintered bodies prepared from ground mixtures (grinding in alcohol system)

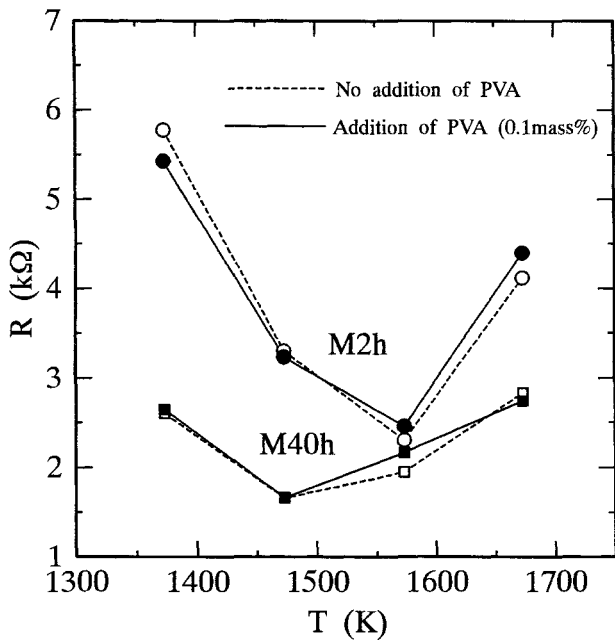


Figure 11 Resistance of NTC thermistor at 298K as a function of sintering temperature, depending on grinding time

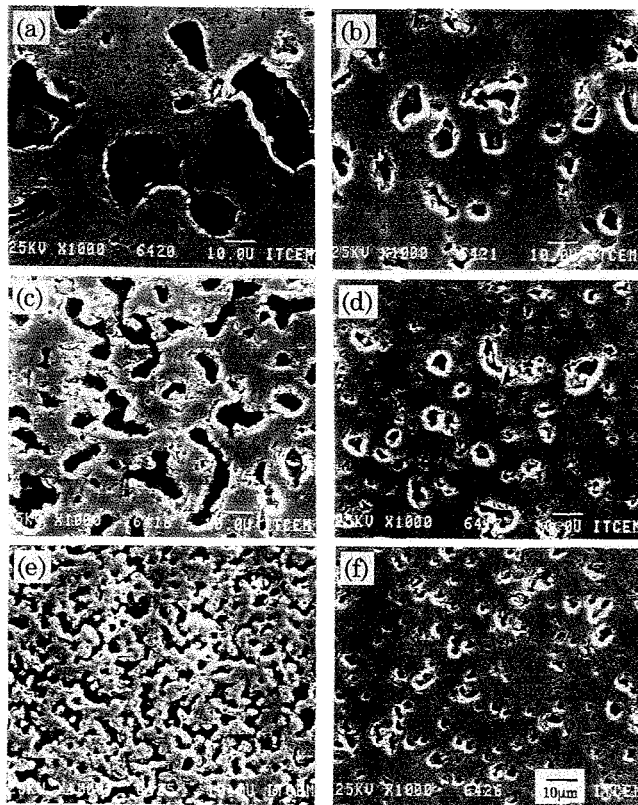


Figure 12 SEM photographs of polished surfaces of sintered bodies prepared from ground mixtures. Addition of PVA (0.1mass% to powder sample)  
 (a) M 2 h, 1673K, (b) M40h, 1673K,  
 (c) M 2 h, 1573K, (d) M40h, 1573K,  
 (e) M 2 h, 1473K, (f) M40h, 1473K

とがわかる。Fig. 12はサーミスタ素子 (PVA0.1mass%添加) 研磨面の SEM 写真を示すが, M40h 粉のもので焼結温度を低くしても緻密な焼結体を得られることがわかる。さらに, M40h 粉では1473K という低温で電気抵抗値が最小となっており (Fig. 11), 焼結体内部の気孔も少なくなっていることが確認できる。

#### 4. 結言

サーミスタ原料として, 金属硝酸塩熱分解法から調整した粗粒試料を用い, ボールミルを用いて乾式と湿式粉碎の比較と, 湿式粉碎における粉砕媒液の検討を行い, サーミスタの焼結性やその電気的特性に及ぼす影響について検討した。その結果, 以下のような知見を得た。

- (1) サーミスタ原料の乾式 (空气中) 粉碎では, 粉体の造粒現象が現れやすく, 乾式粉碎産物で作製したサーミスタ素子にはひび割れ等が発生しやすい。
- (2) サーミスタ原料を湿式粉碎すると微粒化が進みやすい。しかし, 水系で粉碎したものでは, 溶媒の乾燥過程で凝集粒子を形成しやすく, サーミスタ素子の欠陥も多くなる。粉砕媒液としては  $\mu/V$  値の比較的大きなメタノールが望ましく, 粉砕性が良好であり, さらに, 凝集の少ない乾燥粉体を得ることができ, サーミスタ素子の欠陥も少ない。
- (3) メタノール中40h 粉碎では, 平均粒子径は約  $2 \mu\text{m}$  となり, 焼結後のサーミスタ素子は緻密となる。さらに, ビード付け前のペーストにバインダーとして PVA を添加するとひび割れ等の欠陥はなくなり, 1473K の低温焼結でサーミスタ電気抵抗値が最小になる。

#### Nomenclature

- $D_{50}$ : average particle size ( $\mu\text{m}$ )  
 I: intensity (a.u.)  
 R: resistance of NTC thermistor at 298K ( $\Omega$ )  
 T: sintering temperature (K)  
 t: grinding time (h)  
 $Z_p$ : zeta potential (mV)  
 $2\theta$ : diffraction angle (degree)

#### References

- 1) Tamai, T. and M. Matuoka: "Nyukerasu7 Handoutaiseramikkusu to Sonoouyou", p.18-26, Gakkensha (1990)
- 2) Tanaka, K., I. Inada, K. Wakino and I. Uei: "Submicron Grinding of Low-soda Alumina by Ball Milling", *Zairyou*, **37**, 1319-1325 (1988)
- 3) Kondo, Y., Y. Hashizuka, M. Nakahara, K. Yokota and K. Ishizaki: "Influence of Combination of Ball Diameters and Rotation Speed on Grinding Performance of Alumina by Ball Milling", *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 819-823 (1993)
- 4) Yokota, K., Y. Hashizuka, M. Nakahara and Y. Kondo: "Characteristics of the Ground Alumina Powders by Wet Rotation Ball Milling", *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1167-1171 (1995)

- 5) Tanaka, K., K. Minai, K. Wakino and I. Uei : "Submicron Grinding of BaTiO<sub>3</sub> by Ball Milling", *Zairyou*, **35**, 54-58 (1986)
- 6) Tanaka, K., K. Minai, K. Wakino and I. Uei : "Submicron Grinding of BaTiO<sub>3</sub> by Ball Milling (Effects of Specific Gravity of Ball and Concentration of Powder)", *Zairyou*, **36**, 29-33 (1986)
- 7) Tashiro, S. and H. Igarashi : "Effects of Ball Size and Particle Size on the Rate of Wet Ball-Milling", *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**, 1082-1087 (1990)
- 8) Koshika, I., K. Tanaka, I. Inada and K. Wakino : "The effects of the Fine Grinding of Additives on Sheet Formation and the Sintering Ceramic Dielectrics", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **28**, 150-154 (1991)
- 9) Liang, R. and M. Kuwabara : "Influence of Ball Milling Time on the PTCR Effect in Porous Semiconducting (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> Ceramics", *J. Ceram. Soc. Japan*, **97**, 645-648 (1989)
- 10) Motai, T. and N. Ichinose : "Preparation of Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Powders by Ball Milling and Their Properties", *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**, 373-377 (1988)
- 11) Yokoyama, T., Y. Yoshida, A. Kondo, M. Naito, M. Yoshikawa, H. Kamiya and G. Jimbo : "The Effect of Wet Ball Milling in the Production Process of YBaCu Composite Oxide on its Superconducting Properties", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **28**, 501-507 (1991)
- 12) Yokoyama, T. A. Kondo, M. Naito, M. Yoshikawa, H. Kamiya and G. Jimbo : "Effect of Vibration Ball Milling on the Superconducting Properties of a YBaCu-System Composite Oxide", *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**, 1097-1102 (1990)
- 13) Ikazaki, F. : "On Physico-Chemical Phase in Comminution", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **29**, 772-781 (1992)
- 14) Sacks, M. D. and T. Y. Tseng : "Role of Sodium Citrate in Aqueous Milling of Aluminum Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 242-247 (1983)
- 15) Kubo, T. and T. Miyazaki : "Mechanochemistry of Inorganic Materials", *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 1301-1309 (1968)
- 16) Ikazaki, F., K. Uchida and M. Kawamura : "Chemically Assisted Comminution", *Kagaku Kogaku*, **55**, 61-63 (1991)