

水系セラミックス懸濁液を用いたその場成形
と焼成に関する研究

**Studies on *in-situ* Forming and Sintering
through Aqueous Ceramic Suspensions**

学位論文：博士(工学) 甲280

2006

安達 直己

目次

第1章	序章	
	－ 水系懸濁液を用いたセラミックスプロセッシングについて －	
1-1	緒言	1
1-2	水系懸濁液における分散機構	2
1-3	水系懸濁液の分散・流動性の評価	8
1-4	懸濁液の調製方法	11
1-5	水系懸濁液を用いた成形法	12
1-5-1	鑄込み成形法	13
1-5-2	テープ成形(ドクターブレード)法	14
1-5-3	押出成形法	15
1-5-4	電気泳動堆積法	15
1-5-5	その場成形法	16
1-5-6	その他の成形法	17
1-5-7	まとめ	17
1-6	本研究の概要	18
第2章	酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ泥漿のその場成形	
2-1	緒言	23
2-2	実験方法	26
2-2-1	原料および使用試薬	26
2-2-2	泥漿調製	26
2-2-3	流動挙動の測定	28
2-2-4	固化挙動の測定	28
2-2-5	成形体および焼成体の作製とその評価	29
2-3	結果と考察	31
2-3-1	酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ泥漿への尿素の添加効果	31
2-3-2	固化成形体の作製条件の検討	32
2-3-3	成形体および焼成体の作製と物性の検討	36
2-4	まとめ	43

第3章	酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ-ジルコニア混合泥漿 のその場成形	
3-1	緒言	45
3-2	実験方法	47
3-2-1	原料および使用試薬	47
3-2-2	泥漿調製	48
3-2-3	流動挙動の測定	48
3-2-4	固化挙動の測定	50
3-2-5	成形体および焼成体の作製と評価	50
3-3	酢酸ジルコニウムを添加したジルコニア泥漿のその場成形	52
3-3-1	酢酸ジルコニウム無添加で pH 無調整における各ジルコニア泥漿 の濃厚化	52
3-3-2	各ジルコニア泥漿への酢酸ジルコニウムの添加効果	53
3-3-3	最適量の酢酸ジルコニウムを添加した各ジルコニア泥漿の最適 pH の検討	54
3-3-4	最適条件下での各ジルコニア泥漿の濃厚化	56
3-3-5	尿素を添加した泥漿の流動性の検討	57
3-3-6	固化開始時間の温度依存性	58
3-3-7	尿素とウレアーゼの添加量と固化開始時間の関係	59
3-3-8	成形体および焼成体の作製	60
3-3-9	結論	61
3-4	酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ-ジルコニア泥漿のその場 成形	63
3-4-1	混合泥漿に対する酢酸ジルコニウムの添加効果	63
3-4-2	酢酸ジルコニウムを最適添加した混合泥漿の最適 pH の検討	64
3-4-3	最適条件下での混合泥漿の濃厚化	65
3-4-4	成形体の作製と線収縮率の検討	66
3-4-5	焼成時の線収縮率と複合体の密度の検討	67
3-4-6	結論	70
3-5	まとめ	72
第4章	ジルコニアに含まれるイットリアの溶出を利用した その場成形法の検討	
4-1	緒言	75
4-2	実験方法	78
4-2-1	原料と使用試薬	78
4-2-2	ゼータ電位の測定	78

目次

4-2-3	ジルコニア泥漿中のジルコニウムとイットリウムの溶出挙動の測定	78
4-2-4	新規な遊星攪拌脱泡機を用いた攪拌	79
4-2-5	泥漿調製と流動性の評価	80
4-2-6	沈降試験による分散性の評価	82
4-2-7	泥漿の調製と流動挙動の測定	82
4-2-8	固化挙動の測定	84
4-2-9	成形体および焼成体の作製と評価	84
4-3	ジルコニアに含まれるイットリアの溶出量の測定	85
4-3-1	ジルコニア泥漿の pH に対するゼータ電位の挙動	85
4-3-2	ジルコニア泥漿中のジルコニウムとイットリウムの溶出挙動の検討	86
4-3-3	結論	87
4-4	新規な遊星攪拌脱泡機を用いた泥漿調製の検討	88
4-4-1	新規な遊星攪拌脱泡機の攪拌効率の検討	88
4-4-2	ボールミリングの前に新規な遊星攪拌で泥漿調製することによる流動性への影響の検討	90
4-4-3	新規な遊星攪拌のみでの泥漿調製の検討	94
4-4-4	結論	98
4-5	ジルコニアに含まれるイットリアの溶出を利用した酸性ジルコニア泥漿のその場成形	100
4-5-1	ジルコニア泥漿の流動挙動	100
4-5-2	ジルコニア泥漿の固化挙動	103
4-5-3	成形体および焼成体の作製と物性の検討	104
4-5-4	結論	106
4-6	まとめ	107
第5章	その場成形法によるアルミナ系セラミックス 多孔体の作製	
5-1	緒言	109
5-2	実験方法	111
5-2-1	原料および使用試薬	111
5-2-2	泥漿調製	111
5-2-3	流動挙動の測定	111
5-2-4	マグネシアの溶出量の測定	112
5-2-5	固化挙動の測定	112
5-2-6	成形体および焼成体の作製と評価	112
5-3	結果と考察	115
5-3-1	分散剤の添加効果の検討	115
5-3-2	最適量の分散剤を添加したときのアルミナ泥漿の濃厚化	116

目次

5-3-3	マグネシアの溶出挙動	116
5-3-4	固化開始時間の検討	118
5-3-5	成形体および焼成体の線収縮率と密度	119
5-3-6	作製した多孔体の気孔率と強度	120
5-3-7	作製した多孔体の生成相の同定と微細構造観察	123
5-4	結論	125
	第6章 総括	127
	論文リスト	131
	参考論文リスト	131
	国際学会発表リスト	132
	国内学会発表リスト	132
	謝辞	

- 序章 -

- 水系懸濁液を用いたセラミックスプロセッシングについて -

第1章 序章

- 水系懸濁液を用いたセラミックスプロセッシングについて -

1-1 緒言

セラミックスは高強度、高耐食性、耐摩耗性、耐熱性などの構造材料として非常に優れた性質をもっている。さらに、光触媒作用を有するチタニア⁽¹⁻¹⁾や強誘電体であるチタン酸ジルコン酸鉛やチタン酸バリウムなど⁽¹⁻²⁾の機能的なセラミックス材料が注目を集めている。このような材料を形づくるセラミックスプロセッシングでは原料から製品までに混合、成形、焼成、加工などの様々な工程を経ることによって実現される。

セラミックスの成形法は一般に乾式成形法や湿式成形法などに類別される。乾式成形法では、原料粉をいろいろな方法で加圧し圧粉することで直接成形体を作製する。それに対して湿式成形法では、原料粉を一度溶媒中に分散させた懸濁液を調製し、その懸濁液から様々な成形法を用いて成形体を作製する。湿式成形法の特徴としては、均一に分散した懸濁液を調製することで乾式成形法と比較して微構造の制御に優れ、さらに高密度の成形体が比較的容易に作製可能なことがあげられる。湿式成形法の中でも比較的粒径のそろったサブミクロンサイズのセラミックス粒子を溶媒に分散させた懸濁液を用いるコロイドプロセッシング^{(1-3), (1-4)}が注目されている。特に、水系懸濁液を用いたコロイドプロセッシングは、有機溶媒系と比較して溶媒として用いる水は誘電率が非常に高いために分極しやすく粒子がより帯電しやすい特徴がある。また、揮発性が小さく環境にも負荷が少ないために水系懸濁液を用いたセラミックスプロセッシングは環境にやさしいプロセスであるといえる。本序章では、水を用いたセラミックスプロセッシングについて本研究で行なったその

場成形法の特徴を其他成形法と比較するとともに、これらの成形法で重要となるセラミックス粒子の水系懸濁液中の分散状態および流動挙動について述べる。

1-2 水系懸濁液における分散機構

その場成形法に限らず水系懸濁液を用いたセラミックス成形において懸濁液の分散安定性を検討することは必要不可欠である。

水溶液中のセラミックス粒子表面には表面電荷と逆の対イオンが集まってくる⁽¹⁻⁵⁾。この対イオンは、水溶液の解離したイオンや分散剤の解離したイオン、pH 調整に用いた酸や塩基に起因するイオンなどがあげられる。これらの対イオンは粒子表面から一定の間隔で拡散する。これら対イオンの拡散によって電気二重層が形成される。電気二重層のモデルを Fig. 1-1 に示す。この電気二重層は、粒子表面近傍

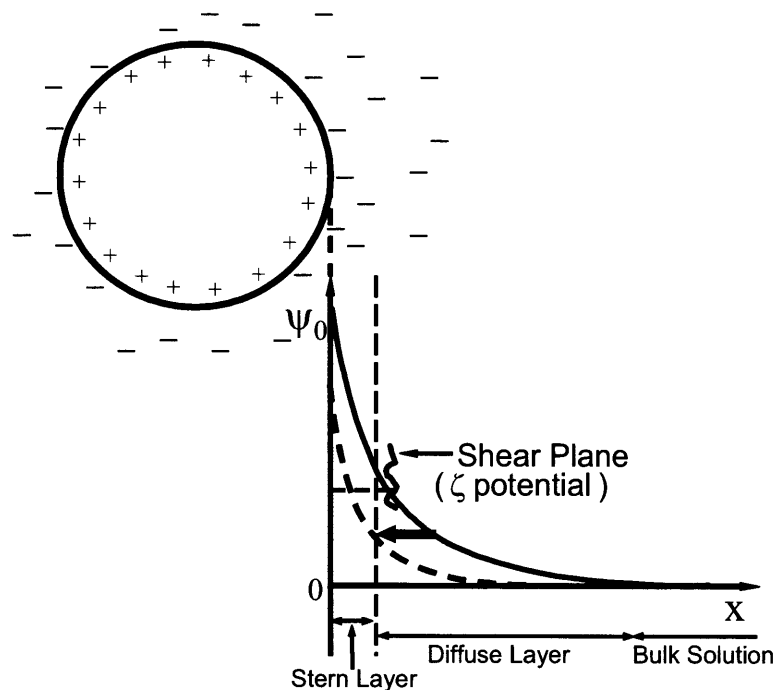


Fig. 1-1 Electrical double layer model for particle charging in a polar liquid.

に對イオンが強く引き寄せられて固定された層と對イオンと逆のイオンである副イオンを含んだイオン雲が存在する。對イオンが固定された層は Stern 層と呼ばれ、Stern 層より遠方の層は拡散層と呼ばれる⁽¹⁻⁵⁾。コロイド粒子は重力場、電場等の中で運動する際、Stern 層と拡散層の内側の一部を伴って移動すると考えられ、この移動がおこる面を“すべり面”と呼ぶ。このすべり面の電位はゼータ電位と呼ばれセラミックス懸濁液の分散安定化を検討するうえで重要となる。粒子間には、静電反発力のような斥力 (V_R) の他に粒子間の引力として働く van der Waals 力 (V_A)、重力、浮力が働く。ここで、コロイド粒子は粒径が小さいために相互作用として分散もしくは凝集を決定する大きな要因は V_R と V_A である。粒子間における全相互作用のエネルギー (V_T) は $V_R + V_A$ で決定される。このような電荷をもつ粒子の分散、凝集の理論は DLVO 理論と呼ばれている⁽¹⁻⁶⁾。粒子表面の静電反発力を増大させ、van der Waals 力に打ち勝つことで粒子は分散安定化する。また、懸濁液中の電解質濃度が増大すると Fig. 1-1 の矢印に示すように電気二重層の圧縮がおこり、静電反発力がおよぶ距離が短くなるために、van der Waals 力が優勢となり粒子は凝集する。

一般に、酸化物セラミックス粒子の表面は大気中の水分を吸着、水和し水酸基 (M-OH) を形成していると考えられている。そのためセラミックス粒子を水溶液中に分散させると、粒子表面は次式に示すように懸濁液の pH 変化とともに正または負に帯電する⁽¹⁻⁷⁾⁻⁽¹⁻⁹⁾。



酸化物セラミックス粒子表面は pH が酸性側で式 (1-1) のように正に帯電する。また、pH が塩基性側で式 (1-2) のように負に帯電する。ここで、セラミックス粒子表面

では見かけ上、電荷が正にも負にも帯電していない点が存在する。一般的に、電荷に代わり先に述べたすべり面での電位であるゼータ電位が静電反発力の尺度となる。ここで、ゼータ電位がゼロとなるpHが存在しこの点は等電点と呼ばれている。この等電点はセラミックスの種類、製造履歴などによって異なることが知られている。Fig. 1-2には、測定したセラミックス粒子のゼータ電位とpHの関係を示す。アルミナ (Al_2O_3) の等電点はpH 10付近であるのに対してチタニア (TiO_2) やジルコニア (ZrO_2 , TZ-0) はpH 6付近であり、シリカ (SiO_2) はpH 2である。また、ジルコニアに3 mol%のイットリア (Y_2O_3) を添加した正方晶のジルコニア (PSZ, TZ-3Y) ではpH 10付近となる。これは、添加剤である酸化イットリウム等の等電点が非常に高いために ZrO_2 より高いpHにシフトしたためと考えられている。

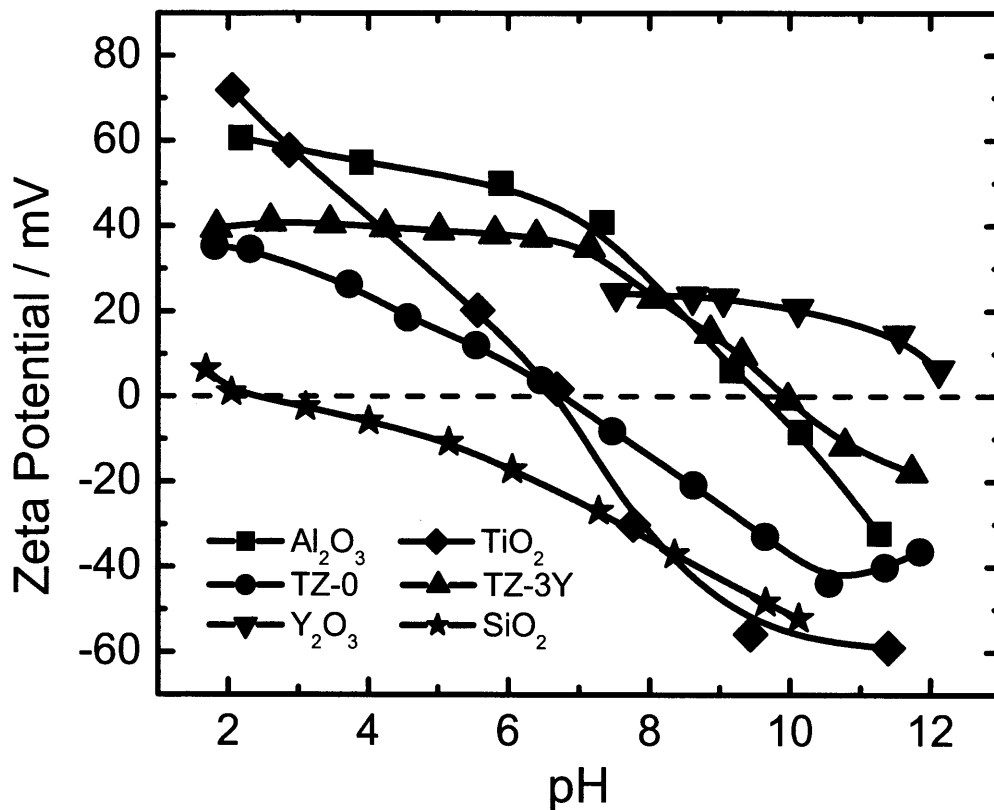


Fig. 1-2 Zeta potential of various ceramics suspension as a function of pH value.

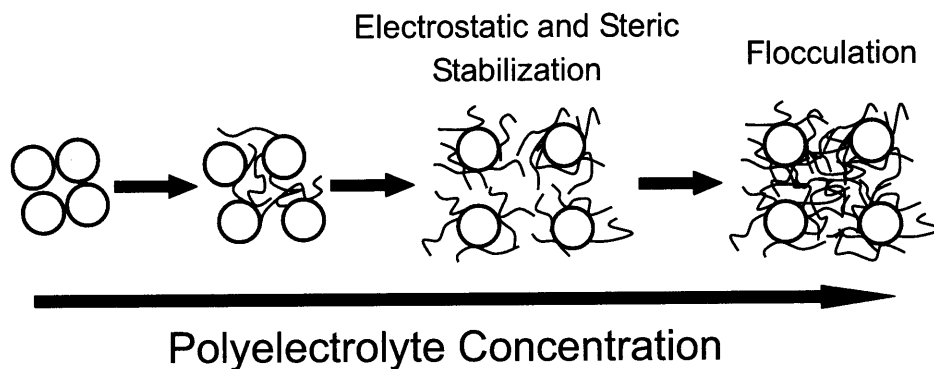


Fig. 1-3 Schematic representation of electrosteric stabilization.

セラミックス粒子の水系懸濁液の調製のためにこの粒子の静電的反発力を利用する方法が広く用いられている。懸濁液の pH を粒子の等電点の pH から酸側またはアルカリ側にシフトすることで、粒子のゼータ電位を高くし粒子同士を静電的に反発して分散安定な懸濁液を調製する。しかし、この酸や塩基を過剰に添加すると懸濁液中のイオン強度が増大する。これによって前述したように電気二重層の圧縮を招き、静電反発力が小さくなり、粒子は凝集する。したがって、過剰な酸や塩基の添加は系中のイオン強度を大きくするので必要以上の添加は逆効果となる。また、pH の制御だけで分散状態を制御できる系は限られており表面電荷を十分もたなかったり、粒子の溶解などの障害がおこったりする可能性もある。

そこで、高分子電解質を分散剤として添加し粒子表面に吸着させることで静電立体的に分散安定化する方法が多く用いられる。陰イオン性高分子電解質としてポリアクリル酸アンモニウム (PAA) などのポリカルボン酸、無水マレイン酸共重合体などが用いられ⁽¹⁻¹⁰⁾⁻⁽¹⁻¹²⁾、陽イオン性高分子電解質としてポリエチレンイミンなどが用いられている⁽¹⁻¹³⁾。Fig. 1-3 は高分子電解質の添加量と吸着状態の関係を示す模式図である。分子量の大きい高分子電解質を添加したとき、低濃度では粒子間で高分子電解質が吸着し合い架橋を形成し凝集することがある。また、粒子表面の電荷と異なる電荷をもつ高分子電解質を添加した場合、吸着が進むにつれて表面電

荷は中和され凝集がおこる。しかし、さらに添加すると粒子表面の電荷は高分子電解質と同じ電荷を帯び分散安定となる。一方、粒子表面の電荷と同じ電荷をもつ高分子電解質を添加した場合、添加量が増えるにしたがい吸着した分子の電荷による静電反発に加えて、吸着した分子のサイズ効果による粒子間斥力のために立体安定化がおこり分散安定となる。しかし、過剰に添加すると凝集する。これは、懸濁液中のイオン強度の増大や懸濁液に必要な水を高分子が取り込むことによると考えられる。Fig. 1-4 に、異なる分子量の PAA を種々量添加した Al_2O_3 懸濁液の見かけ粘度を示す⁽¹⁻¹⁴⁾。最も見かけ粘度が低くなる添加量である最適添加量は分子量 2500 では 0.35 wt%、分子量 29000 では 0.40 wt%であるのに対し、分子量 6200 では 0.20 wt%と少ない添加量で、他の分子量と比較して低い粘度を示す。分子量 2500 のように低分子量の PAA を添加した懸濁液では PAA の立体安定化が期待で

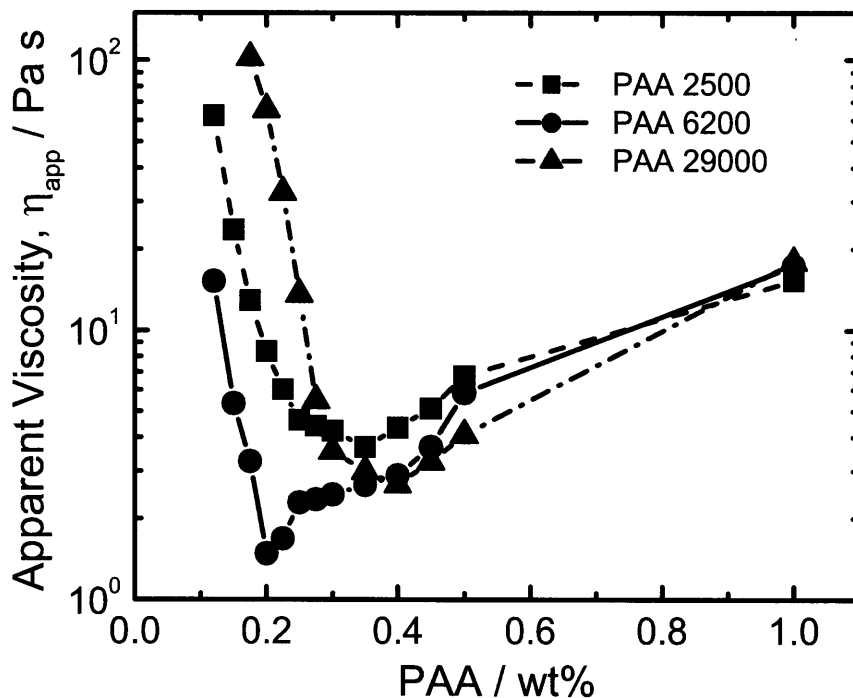


Fig. 1-4 Apparent viscosity of Al_2O_3 slurries as a function of various PAA concentration.

きるほどの大きさではないために静電安定化による分散効果が主となり、降伏値をもつ流動曲線となる。したがって、いったん凝集してしまうと再度分散させるには、降伏値に打ち勝つ力を与える必要があるため再分散が困難となる。また、分子量 29000 のような高分子量の PAA を添加した懸濁液では、立体安定化による分散効果が大きくなり流動曲線における降伏値は減少するが懸濁液の固体濃度を高くすることは困難となる。これは、粒子間に存在する PAA の鎖長が長くなるために見かけの粒子の大きさが大きくなるためと考えられる。このように PAA の分子量で懸濁液の流動性の質が異なり、分子量 6200 程度の PAA を用いると静電反発力と立体反発の両方についてバランスのとれた分散剤となり高分散で高固体濃度の懸濁液を調製できる。したがって、高分子電解質の添加には、セラミックス原料、pH、イオン強度、添加する高分子電解質の分子量とその性質を見極めて最適な条件を検討することが必要である。

一方、酢酸ジルコニウム (Zr-Ac) を弱酸性領域で添加すると Al_2O_3 や ZrO_2 などのセラミックス懸濁液の分散性が向上することが報告されている⁽¹⁻¹⁵⁾。この Zr-Ac は、数 nm から数十 nm の会合体を形成しており、セラミックス粒子と吸着していないことが明らかとなっている。したがって、この分散機構は枯渇安定化効果⁽¹⁻¹⁶⁾が得らると考えられる。

コロイドプロセスにおいて分散安定な懸濁液を調製する際に粒子間の相互作用を考慮することが必要である。特に、極性溶媒である水系の懸濁液調製には粒子表面の状態により分散挙動は大きく変化する。したがって、懸濁液の分散・凝集のメカニズムを理解するのは非常に重要である。

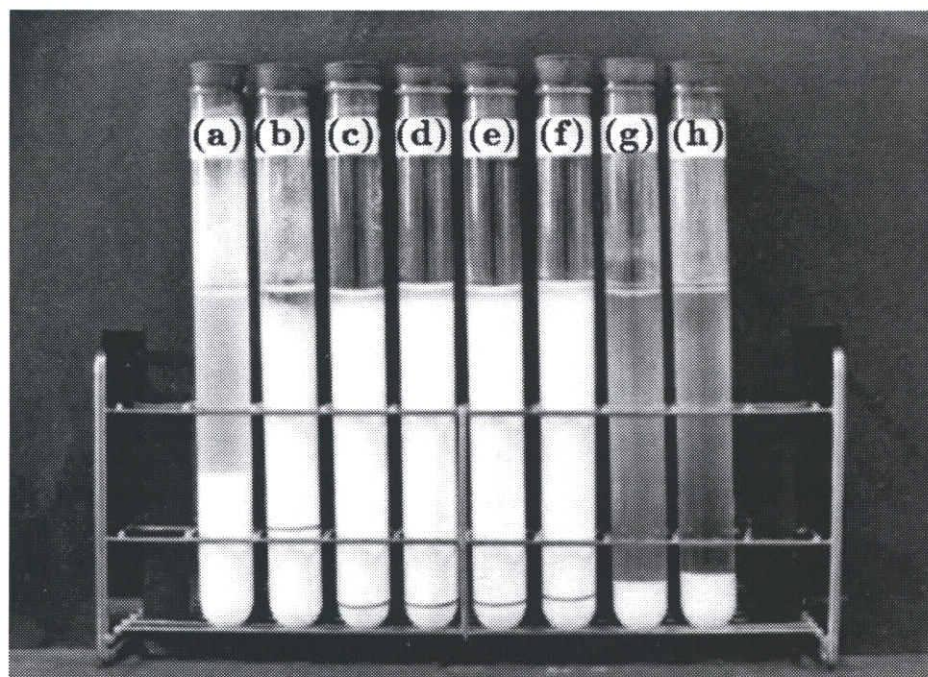


Fig. 1-5 Photograph of sedimentation test on Al_2O_3 suspensions by the addition of various PAA (M. W. 2500) concentrations.

1-3 水系懸濁液の分散・流動性の評価

水系懸濁液の分散安定性を評価するために沈降試験法はよく用いられる方法のひとつである⁽¹⁻¹⁷⁾。希薄な懸濁液をメスシリンダーのような背の高い容器に入れて静置し、その後時間とともに沈降する粒子の沈降量から分散性を検討する方法である。さらに、この結果から Stokes の式を用いることで懸濁液中の粒子の大きさを検討することが可能であり、同様な手法で粒子径分布を測定する装置も市販されている。Fig. 1-5 には、 Al_2O_3 に種々量の PAA (分子量 2500) を添加して調製した 17 wt% の懸濁液を 1 週間放置した後、観察した沈降試験の結果である。(a) は PAA が無添加の場合であり、(b) 以降は添加量を Al_2O_3 に対して PAA を 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0 wt% と順次増やした結果を示す。(a) や (b) と比較すると (c) から (f) までは分散性が向上し粒子があまり沈降していないことがわかる。しかし、大過剰量添加すると

(g)、(h)のように粒子は凝集し沈降することがわかる。このように、沈降試験によって懸濁液の分散性を評価することが可能である。これまでの沈降試験では結果を得るまでに非常に時間がかかったが、近年では沈降速度を速めるために遠心力を利用する遠心沈降法も行われている⁽¹⁻¹⁸⁾。

懸濁液の流動性の目安の一つとして、塗料の分散・流動の評価で用いられている湿潤点と流動点の測定⁽¹⁻¹⁹⁾をセラミックス懸濁液の分散・流動性の評価に用いることができることが報告されている⁽¹⁻²⁰⁾。湿潤点は一定量の原料粉中に溶媒を滴下し混練してひと塊にするために必要な最少量の溶媒量で定義される。また流動点は、湿潤点からさらに溶媒を添加し混練したときに流動性をもち始める最少量の溶媒量で定義される。この手法により分散剤の有効性を評価することができる。分散剤の最適添加量は流動点と湿潤点の差が最も小さくなった添加量である。また、濃厚化の限界の評価にも有効であり、懸濁液の濃厚化の限界は流動性を保つための最少量の溶媒であるため流動点と一致する。

また、流動性は定量的にレオロジー測定から評価することができる。レオロジーとは1929年に Bingham によって提唱された物質の流動性と変形挙動についての学問分野である⁽¹⁻²¹⁾。物質に対する応力とその変形を時間のパラメータとして物質の微視的および巨視的な構造の情報を得ることを目的とする。レオロジー特性は、回転型レオメーターによってレオロジー特性を評価することができ、せん断速度を変化したときのせん断応力もしくはその逆によって評価する。これら懸濁液の流動挙動からせん断速度($\dot{\gamma}$)とせん断応力(τ)の次式の関係を用いて粘度(η)が求められる。

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n + b \dots\dots\dots (1-3)$$

ここで b は降伏値と呼ばれ弾性的な性質から流動的な性質に変化する応力値である。Fig. 1-6 に示すように、この降伏値 $b=0$ のときで、 $n=1$ の場合は $\dot{\gamma}$ が τ に比

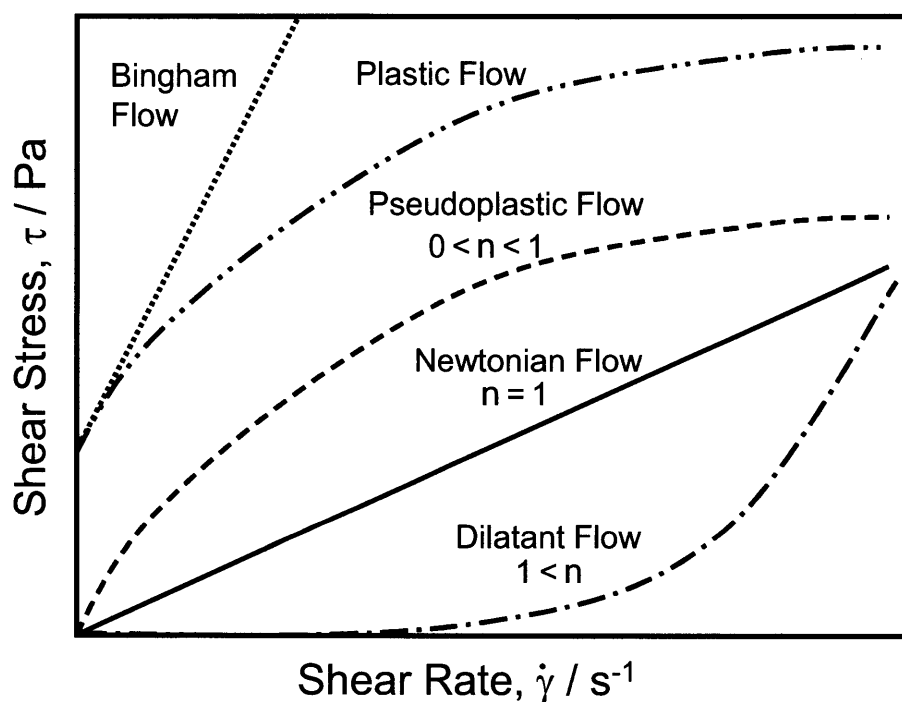


Fig. 1-6 Typical flow curves of ceramic suspensions.

例しニュートン流体 (Newtonian flow) と呼ばれ、例として一定温度下での水やアルコール、ベンゼンなどがあげられる。しかし、このような流体は少なくほとんどの場合、ニュートン流体とは異なる流動挙動を示す。このような流体は非ニュートン流体 (Non-Newtonian flow) と呼ばれている。このなかで、 $0 < n < 1$ の場合は、塑性流体 (Plastic flow)、ずり速度流動化流動 (Shear thinning flow) と呼ばれる。このなかでも、特に降伏値をもたない $b = 0$ となる場合は、擬塑性流動 (Pseudoplastic flow) と呼ばれる。これに対して $1 < n$ の場合は、ずり速度粘稠化流動 (Shear thickening flow) やダイラタント流動 (Dilatant flow) と呼ばれる。また、 $n = 1$ で $b \neq 0$ の場合は、ビンガム流体 (Bingham flow) と呼ばれるがこのような流動性をしめす流体は非常に少ない。また、せん断応力を与えると流動性を増すが、再度、一定時間静置すると流動性を失うような性質を持つ流体は、チキントロピー流動 (Thixotropic flow) と呼ばれ、インクやペンキなど多くの流体がこの性質を示す。このように懸濁液の流

動特性を検討することは、実際に懸濁液の流動性を利用する成形を行う際に必要不可欠となる。

1-4 懸濁液の調製方法

水系懸濁液を調製するにあたり、原料と水を攪拌するだけでは均一に分散させることは難しい。原料として用いるサブミクロンサイズのセラミックス粒子は、たいていの場合凝集しているためである。特に粒径が小さな原料であるほど van der Waals 力によって強く凝集しており、均一な分散を得るためには機械的なエネルギーにより解砕する必要がある。そこで、様々な方法を用いて懸濁液を調製することが試みられている。

ボールミリングは、セラミックス懸濁液を調製する方法として操作が簡単でよく用いられる方法の一つである⁽¹⁻²²⁾。適量の玉石、分散媒、セラミックス粉体を入れた円筒状の容器（ポット）を水平方向に回転させる。すると玉石が容器の回転で、ある高さまでもち上げられ、それが下方に転がりながらだれをおこして落下する。この現象によって、玉石の間の粒子は衝撃力と強いずり応力を受けて粒子の解砕、分散が促進される。ボールミリングによる懸濁液の調製には、使用するポットの大きさと回転速度、玉石の量、材質、その大きさ、さらに調製する懸濁液の容量、固体濃度、攪拌時間が大きく影響する。回転速度が速すぎると遠心力が強く働きポット内で玉石が空回りし解砕ができないことがあり、遅すぎるとは解砕するエネルギーが得られない。ミリング条件により懸濁液の分散状態は大きく変わるために、各種条件を検討することが重要である。また、摩擦によってポット、玉石が削られ懸濁液の汚染を無視できないような場合には、原料と同じ材質のものを選択するかライニングすることが望ましい。

アトライターは、ボールミリングをさらに強力化したもので、垂直に固定したドラムにアームがついた攪拌棒をつけて強制的に玉石を攪拌する構造をもっている。このために、ボールミリングよりも強い衝撃力とせん断力が得られるために、凝集粒子の解砕のみならず粒子のさらなる微細化も期待される。

また、超音波ホモジナイザーを用いて凝集粒子を解砕・分散する方法も用いられる。この方法は、一定の超音波を不均一な懸濁液に照射する事で凝集粒子を解砕し、分散安定な懸濁液を比較的短時間に調製可能である。

さらに、近年開発された攪拌と脱泡が同時に可能な遊星攪拌脱泡機が注目されている。試料を入れた容器を公転回転軸から 45 度傾けて公転と自転を同時に行なうことで攪拌および脱泡を行なう。この方法は、もともとインクや塗料の攪拌と脱泡や TFT 方式の液晶のシーリング剤や銀ペースト類の調製に用いられていた装置である。このように原料の混合・解砕には様々な方法があるが、用いる原料や懸濁液の濃度などを考慮し、最適な方法で懸濁液を調製することが望まれる。本研究では、この遊星攪拌脱泡機を用いて懸濁液の調製法を検討した。

1-5 水系懸濁液を用いた成形法

水系懸濁液を用いた成形法には、古くから行われている鋳込み成形法、テープ成形（ドクターブレード）法その他、新しいニアネット成形法としてゲルキャストイング、酵素触媒反応を利用したその場成形法、電気泳動堆積法、コンピューター上のイメージを元型を必要とせずに直接作製する三次元成形法などがある。この節では、これらの成形法の特徴とそれらの比較を行う。

1-5-1 鑄込み成形法

鑄込み成形法は、セラミックス懸濁液を多孔質な型に流し込み多孔質型の毛管吸引力を利用して、型の内面にセラミックス粒子をろ過、着肉して成形する方法である⁽¹⁻²³⁾。Fig. 1-7 に鑄込み成形法の概略図を示す。鑄込み成形法の特徴として、型を2分割や3分割する（割り型）ことで、複雑形状で、比較的高密度な成形体を作製できる。この鑄込み成形法では、緻密な成形体を作製するには濃厚で分散安定な懸濁液を調製する必要がある。一般に、鑄込みする際の懸濁液にかかるせん断速度はおよそ 1 s^{-1} から 10 s^{-1} 程度であり、この時の見かけ粘度が $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下にすることが望ましいと言われている⁽¹⁻²⁴⁾。

Obata ら⁽¹⁻²⁵⁾は、焼結が困難といわれる $\beta\text{-SiC}$ にスチレン-マレイン酸共重合体を用いてカーボンを高分散させることによって調製した濃厚な $\beta\text{-SiC}$ -カーボン混合水系懸濁液を用いて鑄込み成形法で高い密度の焼結体の作製に成功した。

さらに、Shimada ら⁽¹⁻²⁶⁾は、チタン酸アルミニウムなどの低熱膨張セラミックスと Al_2O_3 、 ZrO_2 などの高強度セラミックスをよく分散した流動性のよい濃厚化極限付近の懸濁液を使って、低熱膨張で高強度なセラミックスを鑄込み成形法で作製できることを報告した。

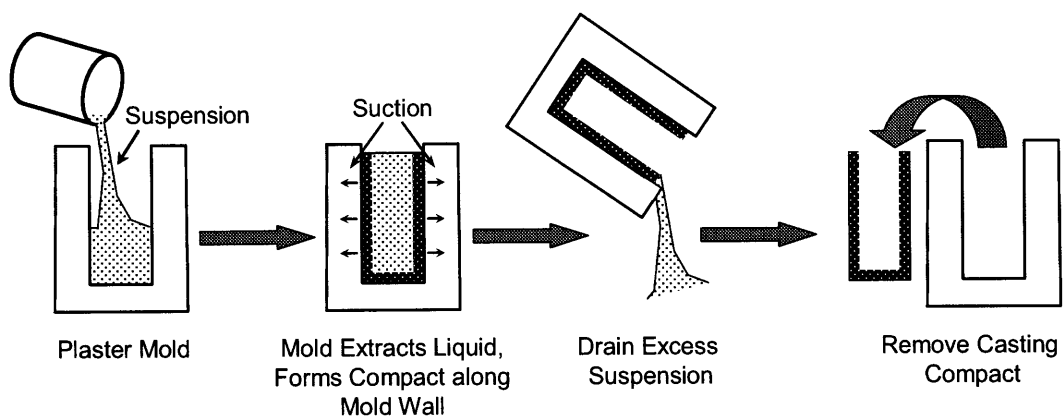


Fig. 1-7 Schematic model of slip casting.

鑄込み成形法は、主に多孔質な石膏型や樹脂型を使用して行われる。ここで石膏型を使用する場合は、主成分が硫酸カルシウムのために酸性のセラミックス懸濁液を用いると型から溶出したカルシウムイオン等の汚染を受けるため注意する必要がある。すなわち、石膏型を用いて鑄込み成形を行うためには中性から塩基性の懸濁液を使用しなければならないといった制限がある。このように、鑄込み成形法では、使用する多孔質な型の材質による汚染等を考慮する必要がある。

1-5-2 テープ成形(ドクターブレード)法

テープ成形法は、シート状の成形体を得られることで IC 基板などの電子部品の製造等多分野で広く用いられている。一般的に、テープ成形はドクターブレードと呼ばれる刃でテープ厚さを調節し、キャリアフィルムもしくはブレードを一定速度で移動させることによりフィルム上に成膜する方法である。ほとんどのテープ成形法では非水系溶媒(アルコール、トルエン、アセトンなど)が用いられる。その理由として、可塑剤や添加剤がなじみやすい点、乾燥が水系と比較して容易なことにある。しかし、最近では人体への影響や環境への負荷、製造コストを考慮した水系懸濁液の研究が行われている⁽¹⁻²⁷⁾。

テープ成形法で用いる懸濁液はチキソトロピーを示す流体であることが望まれる。それは、キャリアフィルムもしくはブレードを引く際には懸濁液は流れやすくなければならないが、その後の成形段階では粒子の沈降による密度むらを抑えるためになるべく短時間に懸濁液は流動性を失う必要がある。懸濁液の粘度があまりにも高いとブレードから均一に懸濁液を流し出すことが困難となり表面の状態や厚さの制御ができなくなる。また、反対に懸濁液の粘度があまりにも低いと懸濁液が広がり厚さの制御ができなくなる。このテープ成形法は、二次元的な成形法として膜厚の制

御といった面で非常に優れており、さらにこの膜をラミネート化することで三次元構造を持つような成形体を作製することも可能である。

1-5-3 押出成形法

セラミックス懸濁液にメチルセルロース等の有機バインダーを添加し、可塑性を発生させた非常に濃厚な懸濁液をノズルから押し出すことで柱状やパイプ状の成形体を作製する方法である⁽¹⁻²⁸⁾。この方法では、非常に濃厚な懸濁液が可塑性を示すことが重要である。それは、ノズルから押し出される時は変形する必要があるが、押し出された成形体は、変形をともしなく保たれることが必要なためである。この方法は、近年注目されている多孔体を作製する方法として用いられている。

1-5-4 電気泳動堆積法

電気泳動堆積 (Electrophoretic Depositin, EPD) 法は、懸濁液中に電極を浸漬し、電場を印加することで帯電した粒子を電気泳動させ電極基板上に堆積させる方法であり、Sarkar と Nicholson によって詳細が解説されている⁽¹⁻²⁹⁾。しかし、水系懸濁液の電気泳動堆積法では、水の電気分解のために、気孔のない堆積体を得ることが問題となっていた。水素吸蔵特性に優れたパラジウムを陰極に使用して水系懸濁液からマクロな気孔のない均一な成形体を陰極上に堆積できることが報告されている⁽¹⁻³⁰⁾。一方で、還元力が強く容易に酸化されるヒドロキノン⁽¹⁻³¹⁾を懸濁液に添加することでセラミックス粒子を陽極板上に堆積できることが報告されている⁽¹⁻³¹⁾。この方法ではステンレス板に堆積することが可能であり、パラジウム板を用いるのと比較して非常に安価な点で有効な方法である。さらに、このヒドロキノンを含む懸濁液を用いて Al_2O_3 と ZrO_2 の多積層体や傾斜材料の作製が可能であることも報告され

ている⁽¹⁻³²⁾。このように EPD 法は、他の成形法では難しい多積層体や傾斜材料の作製が可能であるため更なる開発が期待されている。

1-5-5 その場成形法

その場成形法には、固化成形体の作製工程によってゲルキャストリング⁽¹⁻³³⁾、ダイレクトコアギュレーション (DCC) 法⁽¹⁻³⁴⁾ など様々なその場成形法が提唱され注目を集めている。その場成形法は次のような特徴をもつ。濃厚な懸濁液を型の中で直接固化させることにより緻密で均一な成形体を得られる、いろいろな型を用いることができる、鑄込み成形法より複雑形状のセラミックス製品が作製可能である、石膏型以外の型を用いることができるので型からの汚染をうけないなどの利点がある。この成形法を実現するためには、型に流し込む時点において懸濁液はできるだけ濃厚で分散安定性を保つことが必要となる。

ゲルキャストリングはラジカル重合をするようなモノマーの重合反応や寒天などの温度変化によるゲル化反応を利用して系を均一に固化させる方法である⁽¹⁻³²⁾。ゲル化の速度は、ゲル化剤と架橋剤の添加量、懸濁液の温度を調整することで制御可能である。

Gaucklerらによって提唱された DCC 法⁽¹⁻³⁴⁾は、濃厚化極限近傍の懸濁液を型に流し込んだ直後から懸濁液の凝集固化が均一に始まるような反応を組み込んだ成形法である。凝集固化させる方法として、懸濁液の pH を等電点にシフトさせて凝集させる方法、懸濁液中の電解質濃度を上昇させて静電反発力を弱めて凝集させる方法が提唱されている。

1-5-6 その他の成形法

成形体の完成図をコンピューター上で画像処理し、市販のインクジェットプリンター技術を応用し加飾するインクジェット法⁽¹⁻³⁵⁾が開発されている。また、得られた画像を高さ方向に垂直な断面を何層にも分割し、各々の断面に相当する部分に懸濁液を噴霧し固化させてこれを積み重ねて成形体を作製する三次元成形法⁽¹⁻³⁶⁾がある。その中でも、セラミックス懸濁液を光硬化性樹脂と混ぜ合わせて、成形したい部分だけ紫外線を照射させ重合反応により固化させる光造形法⁽¹⁻³⁷⁾は、DCC法と同様にニアネット成形技術を達成することが可能であり、さらに型が不要といった利点をもっているため注目されている。しかし、いずれの方法も成形体を作製するのに多くの時間を要するために大量生産には不向きである。

1-5-7 まとめ

これらの水系懸濁液を用いた成形法の特徴を Table. 1-1 に示す。いずれの成形法においても一長一短があり、最終的な製品の形状や目的に応じて選択される。本研究では後加工を必要としないニアネット成形技術を達成することを目標として成形体を作製することとした。ここで三次元成形法では一つの成形体を作製するのに非常に長時間を要することや脱脂工程に手間が掛かる等の問題が存在する。そこで、その場成形法の一つであるダイレクトコアキュレーションキャストリング法に着目して成形を行なうこととした。

Table 1-1 Comparison of various ceramics forming techniques using aqueous ceramics suspension.

	濃度	必要条件	形状の複雑化	注意点
鋳込み成形法	濃厚	多孔質な型	可能	複雑な形状を作製することが可能だが薄肉
テープ成形法	比較的濃厚	可塑剤	ラミネート化で可能	平板形状をラミネート化で複雑化可能
押出成形法	非常に濃厚	有機バインダー	長尺な柱状	ノズルの設計とバインダーの選択が重要
電気泳動堆積法	比較的希薄	電極板	可能	電極上での水の電気分解の抑制が必要
ゲルキャストイング法	非常に濃厚	ゲル化剤、架橋剤	可能	懸濁液の温度制御が必要
DCC 法	非常に濃厚	流動性を徐々に悪化させる添加剤	可能	短時間で添加剤を均一にすることが必要
インクジェット法	比較的希薄	インクジェット式プリンター、接着剤	可能	ノズル径で解像度が左右され大量生産不可
三次元成形法	比較的希薄	紫外線照射により硬化する樹脂	可能	使用可能な樹脂が限定的で大量生産不可

1-6 本研究の概要

高強度で脆い性質をもつセラミックスは焼成後の加工にコストが掛かるために、なるべく成形段階で再現性、信頼性の高い成形精度で成形し、それを最終製品に反映することが望まれる。このような後加工を必要としないニアネット成形技術の達成が課題となっている。このニアネット成形技術の確立を目的として、水系セラミックス懸濁液を用いた DCC 法について本研究では検討した。

第2章では、 Al_2O_3 に対して分散剤として Zr-Ac の添加が有効であるという報告をもとに、分散安定で濃厚な Al_2O_3 懸濁液の調製を試みる。さらに、調製した濃厚な

Al_2O_3 懸濁液を用いて尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した DCC 法について試み、この Zr-Ac の添加が最終的な Al_2O_3 焼成体への添加効果を検討した。

第3章では、第2章で検討した結果をもとに DCC 法によって優れた物性を持つ Al_2O_3 - ZrO_2 複合体の作製が可能であるかどうかを検討した。そのために、3-1 では ZrO_2 泥漿における Zr-Ac の分散剤としての添加効果を検討した。得られた結果から Zr-Ac を添加した ZrO_2 泥漿を酵素触媒反応を用いた DCC 法で成形体および焼成体の作製を試みる。また、3-2 では第2章と3-1 で得られた結果から、 Al_2O_3 - ZrO_2 混合泥漿への Zr-Ac の添加効果を検討するとともに、濃厚な混合泥漿を用いて酵素触媒反応による DCC 法を検討した。

第4章では、 ZrO_2 を安定化するために添加されている Y_2O_3 の酸性領域での溶出量を検討し、得られた結果から DCC 法への応用を検討した。しかし、この DCC 法を達成するためには、極めて短時間に懸濁液を調製することが必要である。そこで近年開発された新規な遊星攪拌脱泡機に着目し懸濁液の調製の検討した。さらに、得られた結果から部分安定化するために ZrO_2 に含まれている Y_2O_3 の溶出を利用した DCC 法について試みた。

第5章では、マグネシア (MgO) の溶出を利用した DCC 法による Al_2O_3 系セラミックス多孔体の作製を試みた。原料に形状異方性の板状 Al_2O_3 を用いて、分散剤 PAA を添加して分散安定で濃厚な懸濁液を調製を試みた。得られた泥漿に MgO を添加し、溶出させることで懸濁液を固化させて成形体を作製する DCC 法を検討した。この系では焼成時に MgO と Al_2O_3 が反応しスピネルを形成しこの反応によって多孔質な焼成体が作製できると考えられる。

このように様々な DCC 法を検討することで成形体および焼成体の作製を試みるとともにニアネット成形技術の達成を試みた。

参考文献

- 1-1) H. Uetsuka, A. Fujishima, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **11**, 347 (2004)
- 1-2) G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999).
- 1-3) W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1557 (2000).
- 1-4) J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2341 (2000).
- 1-5) 池田勝一, “コロイド化学”, 裳華房, (1986) p.105.
- 1-6) D. H. Everett, “Basic Principles of Colloid Science”, The Royal Society of Chemistry, London (1988) p. 130.
- 1-7) J. S. Reed, “Principles of Ceramics Processing, 2nd ed.”, John Wiley & Sons, Inc., NY, (1995) p. 150.
- 1-8) 北原文雄, “界面・コロイド化学の基礎”, 講談社サイエンティフィク, (1994) p. 91.
- 1-9) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行, “ゼータ電位”, サイエнтиスト社, (1995) p. 96.
- 1-10) J. Cesarano III, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1062 (1988).
- 1-11) M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mater. Sci.*, **24**, 873 (1989).
- 1-12) H. Okamoto, M. Hashiba, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mater. Sci.*, **26**, 383 (1991).
- 1-13) F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 584 (2005).
- 1-14) M. Itoh, O. Sakurada, M. Hashiba, K. Hiramatsu, Y. Nurishi, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3321 (1996).
- 1-15) O. Sakurada, Y. Nakanishi, M. Hashiba, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 929 (2001).

- 1-16)K. Furusawa, A. Sato, J. Shirai, T. Nashima, *J. Col. Int. Sci.*, **253**, 273 (2002).
- 1-17)北原文雄, “分散・凝集の解明と応用技術”, テクノシステム, (1992) p. 191.
- 1-18)O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, P. Snabre, *Talanta*, **50**, 445 (1999).
- 1-19)T. C. Patton 著, 植木憲二訳, “塗料の流動と顔料の分散”, 共立出版, (1983) p.152.
- 1-20)竹本紀明, 島田 忠, 岡本秀樹, 橋場 稔, 平松宏一, 塗師幸夫, “水で形をつくる – 鑄込懸濁液における分散剤と水のバランスと流動性–”, ニューセラミックス, **3**, 75 (1989).
- 1-21)中川鶴太郎, 神戸博太郎, “レオロジー”, みすず書房, (1959) p. 265.
- 1-22)日本セラミックス協会編, “セラミックスの製造プロセス – 粉末調製と成形–”, 日本セラミックス協会, (1992) p. 65.
- 1-23)島田 忠, 正宝敏貴, 米屋勝利, セラミックス, **32**, 556 (1997).
- 1-24)J. S. Reed, “Principles of Ceramics Processing, 2nd ed.”, John Wiley & Sons, Inc., NY, (1995) p. 492.
- 1-25)S. Obata, H. Asakura, H. Asano, O. Sakurada, M. Hashiba, T. Shimada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S187 (2004).
- 1-26)T. Shimada, O. Sakurada, M. Hashiba, Y. Nursihi, *Key Engin. Mater.*, **159-160**, 411 (1999).
- 1-27)D. Hotza, P. Greil, *Mater. Sci. Eng. A*, **202**, 206 (1995).
- 1-28)S. Ananthakumar, P. Manohar, K. G. K. Warriar, *Ceram. Int.*, **30**, 837 (2004).
- 1-29)P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987 (1996).
- 1-30)T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton, Y. Sakka, *J. Mater. Res.*, **16**, 321 (2001).
- 1-31)O. Sakurada, K. Suzuki, T. Miura, M. Hashiba, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1845 (2004).
- 1-32)O. Sakurada, K. Suzuki, M. Hashiba, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S153 (2004).

- 1-33)高橋 実, 鶴沼英郎, *セラミックス*, **32**, 102 (1997).
- 1-34)L. J. Gauckler, T. Graule, F. Baader, *Mater. Chem. Phys.*, **61**, 78 (1999).
- 1-35)S. Obata, H. Yokoyama, T. Oishi, M. Usui, O. Sakurada, M. Hashiba, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2581 (2004).
- 1-36)W. D. Teng, M. J. Edirisinghe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1033 (1998).
- 1-37)S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Kajiyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1369 (2002).

- 第2章 -

酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ泥漿のその場成形

第2章 酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ泥漿のその場成形

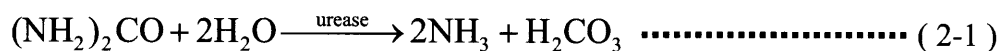
2-1 緒言

一般的な泥漿調製は、泥漿の pH を等電点から正または負に移動させることにより静電反発力を安定化する方法や、高分子電解質を分散剤として添加し粒子表面に吸着させることで静電立体的に分散安定化する方法がよく用いられる。陰イオン性高分子電解質としてポリアクリル酸アンモニウムのようなポリカルボン酸、無水マレイン酸共重合体などが用いられ⁽²⁻¹⁾⁻⁽²⁻³⁾、陽イオン性高分子電解質としてポリエチレンイミンなどが用いられる⁽²⁻⁴⁾。これら高分子電解質の添加は、一般に塩基性条件下で行なわれている。それに対しイオン強度の増大により泥漿の分散安定性を低下させると考えられていた酢酸ジルコニウム (Zr-Ac) を添加することで分散安定性の向上することが報告されている⁽²⁻⁵⁾。本研究では、この結果をもとに Zr-Ac を添加した濃厚な Al₂O₃ 泥漿を用いた成形法の検討を行った。

古くから行なわれてきた鋳込み成形法では、溶媒を吸収する多孔質な石膏型が広く用いられている⁽²⁻⁶⁾。この石膏型の主成分は硫酸カルシウム (CaSO₄) であり、酸性泥漿を用いると CaSO₄ が溶出し、カルシウムイオンを成形体に取り込むことになり、成形体の汚染の原因となる。また、添加した Zr-Ac が成形体や焼成体に与える影響を検討する際に、多孔質な石膏型を用いると泥漿の溶媒に含まれる Zr-Ac は、型の毛管吸引力で石膏内に取り込まれることとなり、定量的に Zr-Ac の添加効果を評価することが難しくなる。このような理由から石膏型を用いる鋳込み成形法にて成形体を作製することは不適當であると考えた。そこで本研究では、ポリプロピレン製の孔を持たない型を用いて成形体を作製することとし、いろいろな材質の型を使用することが可能で、特に型が多孔質である必要がないその場成形法の一つであるダイレクトコアギュレーションキャストイング (DCC) 法に着目した。

この DCC 法は、Gauckler らによって提唱された方法⁽²⁻⁷⁾であり、分散安定で濃厚なセラミックス泥漿の pH のシフト (Δ pH 機構) やイオン強度の増大 (Δ I 機構) を利用して流動性を悪化させ、最終的に固化させて固化成形体を作製する方法である。この方法は、(1) 濃厚な泥漿を型の中で直接固化させることで緻密で均一な成形体を得られる、(2) いろいろな材質の型を使用することが可能であり、型が特に多孔質である必要がない、(3) 鋳込み成形法より複雑形状の型を使用することで、より複雑形状のセラミックス製品が作製可能であるといった利点が挙げられる。このような利点から、DCC 法は非常にコストがかかる研削や切削等の後加工を必要としないニアネット成形技術を達成することが可能である。本研究では、酸性条件で調製した泥漿に尿素とウレアーゼを添加し、酵素触媒反応により泥漿を固化させる DCC 法を検討した。

本研究で使用する酵素触媒反応は次のような式 (2-1) 尿素の加水分解反応によるものである。



この式 (2-1) の反応の速度は、尿素とウレアーゼの濃度と温度によって決定され、これらのパラメータを制御することでこの反応の反応速度を制御することが可能であることが特徴である。この反応によって尿素とウレアーゼを含む水溶液の pH は発生したアンモニアの影響を受けて上昇する。この現象を利用して最適な pH に調整した泥漿の pH をシフトさせることで流動性を悪化させる (Δ pH 機構)。また式 (2-1) の反応により、溶液中の炭酸の解離による炭酸イオンの増加によってイオン強度は増大する。このイオン強度の増大にともない泥漿の流動性を悪化させる (Δ I 機構) が提唱されている。したがって、尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した DCC 法は Δ pH と Δ I の2つの機構を利用することで達成することが期待される。

提唱者である Gauckler らは、これまでに尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利

用した DCC 法について数多く報告している⁽²⁻⁷⁾⁻⁽²⁻¹¹⁾。彼らは、この尿素とウレアーゼの酵素触媒反応による DCC 法における Δ pH と Δ I の 2 つの機構について比較検討した⁽²⁻¹¹⁾。 Δ pH 機構を検討するために塩酸で pH 4 に調整した分散安定な濃厚なアルミナ (Al_2O_3) 泥漿を用い、さらに Δ I 機構を検討するためにクエン酸アンモニウムを添加して pH を 9 に調整した分散安定な濃厚な Al_2O_3 泥漿を用いて尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した DCC 法を行った。その結果、 Δ pH 機構を利用した方が Δ I のそれと比較して早く凝集することを明らかにした。また、 Δ I は凝集するのに時間がかかるために固化中に再度粒子が配列することが可能であり充填率を上げることが可能であると報告している。

本章では Zr-Ac を添加した濃厚な Al_2O_3 泥漿を用いて尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した DCC 法について検討した。さらに Zr-Ac の添加による成形条件の検討と作製した成形体と焼成体の線収縮率、相対密度、曲げ強度の測定および微細構造観察を行うことで Zr-Ac の添加効果を検討した。

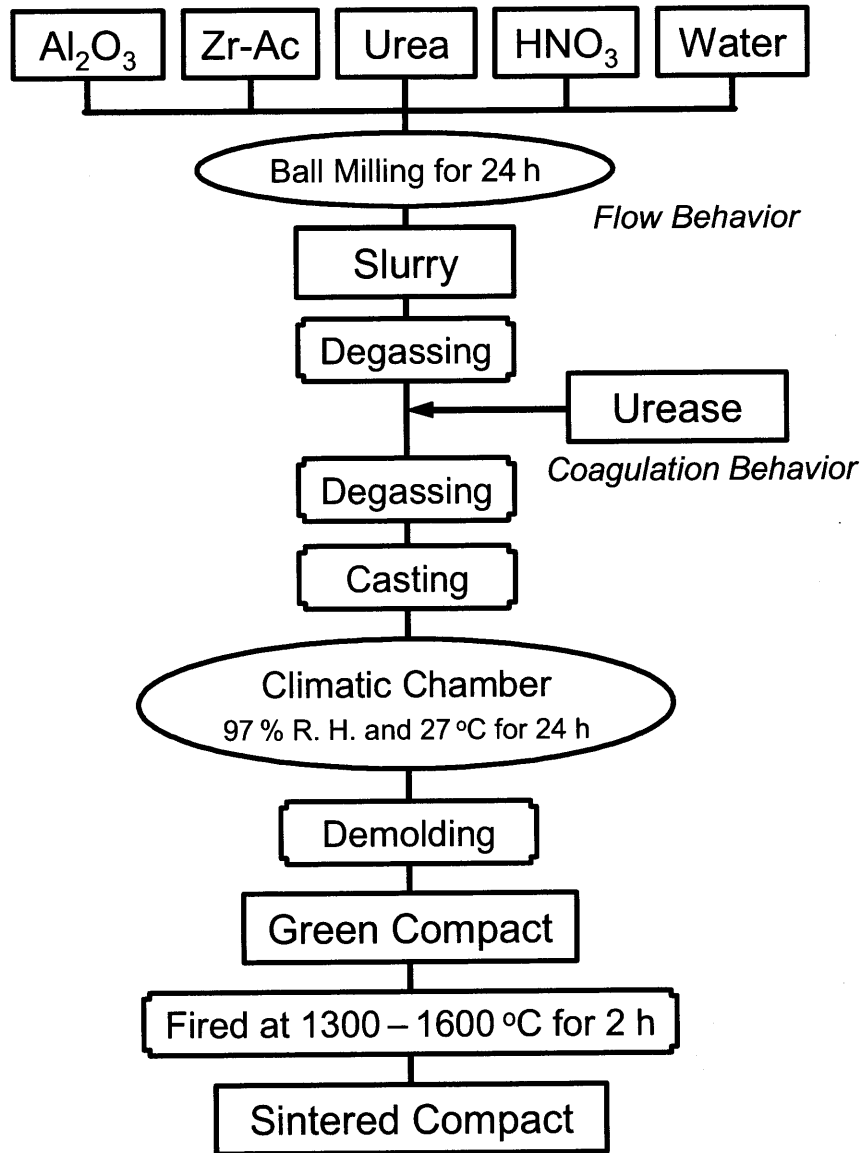
2-2 実験方法

2-2-1 原料および使用試薬

原料の Al_2O_3 には AKP-30 (メーカー公表値: 比表面積 $7 \pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、住友化学工業製) を用いた。この粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000J、島津製作所製) で測定した結果、平均粒径 D_{50} は $0.43 \mu\text{m}$ であり、粉体密度は、ヘリウムピクノメーター (AccuPyc1330、Micromeritics) で測定した結果、 $3.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であった。溶媒は Milli Q システム (Milli Q Plus、Millipore 社製) の超純水を使用した。分散剤として Zr-Ac 水溶液 (Aldrich 製) を用い、この Zr-Ac の Zr としての濃度は誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES、PS-1000 UV、Leeman Labs. 社製) で測定した結果、 2.0 M であった。また、pH 調整剤として硝酸およびアンモニア水を用いた。さらに、調製した泥漿を固化させるための酵素触媒反応の添加剤として、尿素 (メーカー公表値: 純度 99.0 %、ナカライテスク製) と高純度ウレアーゼ ($125 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、東洋紡製) をそれぞれ純水に溶解して用いた。ここで、ウレアーゼの酵素活性は pH 7.3、 37°C 、の条件下で 1 分間に $2 \mu\text{mol}$ のアンモニアを生成する (尿素として $1 \mu\text{mol}$ を加水分解する) 酵素量が 1 U と定義されている (2-12)。

2-2-2 泥漿調製

本研究で検討した DCC 法における焼成体の作製工程のフローチャートを Fig. 2-1 に示す。ポリプロピレン製の瓶 (ポリ瓶) にあらかじめ調製する泥漿の Al_2O_3 とほぼ同じ重量の ZrO_2 製の玉石 ($\phi = 10 \text{ mm}$) を入れ、必要量の Zr-Ac や pH 調整剤を添加した。その後、所定量の Al_2O_3 を秤量し純水とともにポリ瓶に入れた。この瓶を 24 時間ボールミリングすることによって泥漿の調製を行なった。



*Linear Shrinkage, Relative Density,
Three-point Bending Strength, and SEM Image*

Fig. 2-1 Flow chart of the DCC process investigated in this study.

2-2-3 流動挙動の測定

調製した泥漿は、最適な Zr-Ac の添加量や pH の検討や最適条件での泥漿の濃厚化を検討するために調製した泥漿はレオメーター (HAAKE 製 RS-150) を用いて流動性の評価を行なった。測定セルにはダブルギャップタイプ (DG-41) を用いて 25 °C で行なった。流動挙動の測定は、せん断速度を制御して 0.1 s⁻¹ から 600 s⁻¹ までのせん断速度で測定を行なった。得られた結果から各せん断速度の見かけ粘度を算出し流動性を評価した。

2-2-4 固化挙動の測定

酵素触媒反応を行なうために泥漿調製時に尿素を所定量添加した。調製した濃厚な泥漿は、ボールミリング後に 15 分間真空脱泡した。その後、所定量のウレアーゼを添加し均一となるように短時間で攪拌し、再度真空脱泡を 10 分間行った。その後、調製した泥漿は最適な固化条件を検討するために固化挙動を測定した。この固化挙動の測定は測定セルに平行プレート (PP-35) を用い、27 °C で一定のせん断応力 3 Pa を、周波数 1 Hz で変化させて測定した。また、測定時間は最大 3600 s まで測定し、その間に急激に G' が上昇した場合はその時点で測定を終了した。

ここでレオメーターのオシレーション測定では、周波数 (f) で周期的に変化させたせん断 (τ) 応力を加えることで、ひずみ (γ)、位相のずれ (δ) の測定が可能である。そして式 (2-2) により複素弾性率 (G^*) を求めることが可能である。

$$G^* = \frac{|\gamma_0|}{|\tau_0|} \dots\dots\dots (2-2)$$

この複素弾性率 G^* から貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') を式 (2-2)、(2-3) から求めることができる。

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \dots\dots\dots (2-3)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \dots\dots\dots (2-4)$$

式(2-3)の G' は内部に蓄えられた応力を保持する能力であり弾性成分を示し、式(2-4)の G'' は与えたエネルギーが熱となって逃げてしまう粘性成分を示す。弾性成分のパラメータである G' が増大すればサンプルの弾性力が強くなるので、そのサンプルは硬くなったと言い換えることができる。したがって、 G' の時間変化を測定することによって泥漿の固化挙動を観察することが可能である。即ち、泥漿の固化が始まると共にサンプルは硬化していくことになる。この硬化を G' の上昇で検知することが可能である。本研究では、この G' が上昇し始めた点を固化開始時間とした。

2-2-5 成形体および焼成体の作製とその評価

調製した Al_2O_3 泥漿をポリプロピレン製の型(50 x 80 x 10 mm)に流し込んで恒温恒湿器(MHT-2200、三洋電機製)を用いて湿度97%、温度27°Cで一定に保った条件下で48時間静置して固化成形体を作製した。作製した成形体は室温で2日間以上乾燥した後、1300°Cから1600°Cで2時間焼成した。この時の昇温速度は室温から700°Cまでは50°C・h⁻¹で昇温し、700°CでZr-Ac等に含まれる有機物を除去するために2時間保持し、700°C以降の昇温速度は100°C・h⁻¹で昇温した。冷却速度は100°C・h⁻¹で行なった。

作製した成形体と焼成体は、線収縮率、相対密度、曲げ強度、微細構造観察によって評価した。成形体の線収縮率は、使用した型からの線収縮を求め、焼成体の線収縮率は作製した成形体から求めた。また、成形体の密度は嵩密度を測定し、焼成体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。得られた密度は、 Al_2O_3 の焼成密度3.987 g・cm⁻³を理論密度として⁽²⁻¹³⁾用いて相対密度を算出した。

また、作製した焼成体は、万能試験機 (UCT-5、オリエンテック製) を用いて3点曲げによって測定した。この3点曲げ試験の条件は、日本工業規格の JIS R 1601₁₉₉₅ に従い、スパン距離 30 mm、クロスヘッドスピード $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。曲げ強度は、信頼性を得るために1試料につき7回行った。また、作製した焼成体の微細構造を走査電子顕微鏡 (SEM、S-430、日立ハイテクノロジー製) を用いて観察した。

2-3 結果と考察

2-3-1 酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ泥漿への尿素の添加効果

これまでに Zr-Ac を Al_2O_3 泥漿に添加すると弱酸性領域の pH 4.3 で 10^{-6} から 10^{-2} M の添加量で泥漿の分散と流動性が向上することが報告されている⁽²⁻⁵⁾。そこで、本研究ではこの Zr-Ac の添加が最終的な焼成体に与える影響を検討した。DCC 法で行う泥漿の濃度を決定するために 10^{-3} M の Zr-Ac を添加し、pH 4.3 にて Al_2O_3 泥漿の濃厚化の限界を検討した結果を Fig. 2-2 に示す。 Al_2O_3 泥漿は 80 wt%まで非常に低い粘度を示すが、それ以上固体濃度が上昇すると泥漿の粘度は急激に上昇し、最終的に 86 wt%まで濃厚化することが可能であった。しかしながら、この濃度ではあまりに粘度が高いため泥漿を型に流し込むことが困難であるので固化成形体を作製する際の濃度は 85.5 wt%とした。

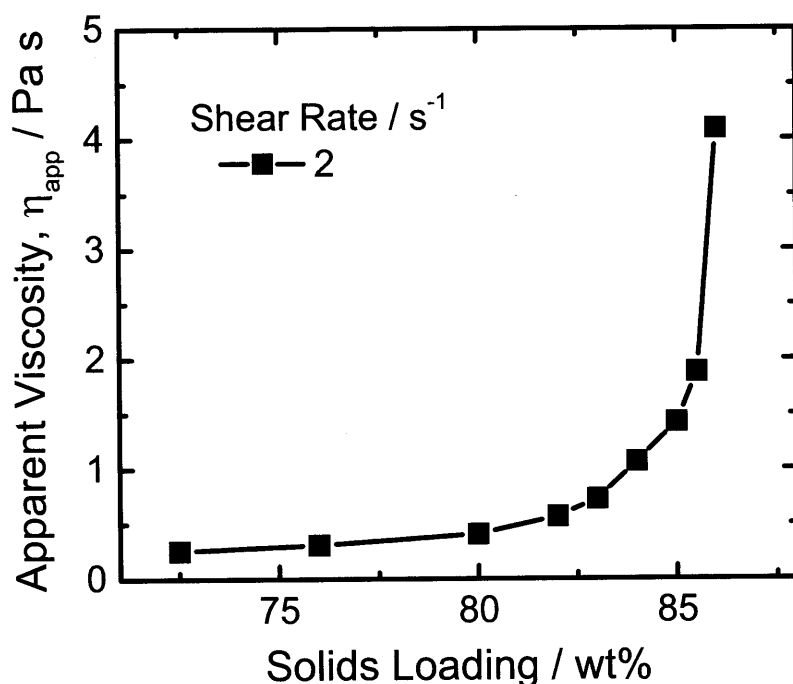


Fig. 2-2 Apparent viscosity of Al_2O_3 slurries as a function of solids loading in the presence of optimum Zr-Ac amount.

次に濃厚な Al_2O_3 泥漿に尿素を添加したときの流動性に与える影響について検討した。 10^{-3} M の Zr-Ac を添加し、pH 4.3 に調整した 85.5 wt% の Al_2O_3 泥漿に種々量尿素を添加したときの流動挙動を Fig. 2-3 に示す。いずれの尿素添加量においても泥漿の粘度はほぼ一定であり尿素の添加が流動性へ与える影響はほとんどないことがわかった。

2-3-2 固化成形体の作製条件の検討

尿素とウレアーゼの添加量を変化させた際の Al_2O_3 泥漿の固化開始時間を検討した。ここで 10^{-3} M の Zr-Ac を添加し pH 4.3 に調整した Al_2O_3 泥漿に種々濃度の尿素とウレアーゼを添加したときの固化開始時間の結果を Fig. 2-4 に示す。この結果、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ の尿素を添加した Al_2O_3 泥漿は、ウレアーゼの添加量が $2400 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下の添加量では 3600 s 以内では固化が起こらなかった。また、それ以上のウレア

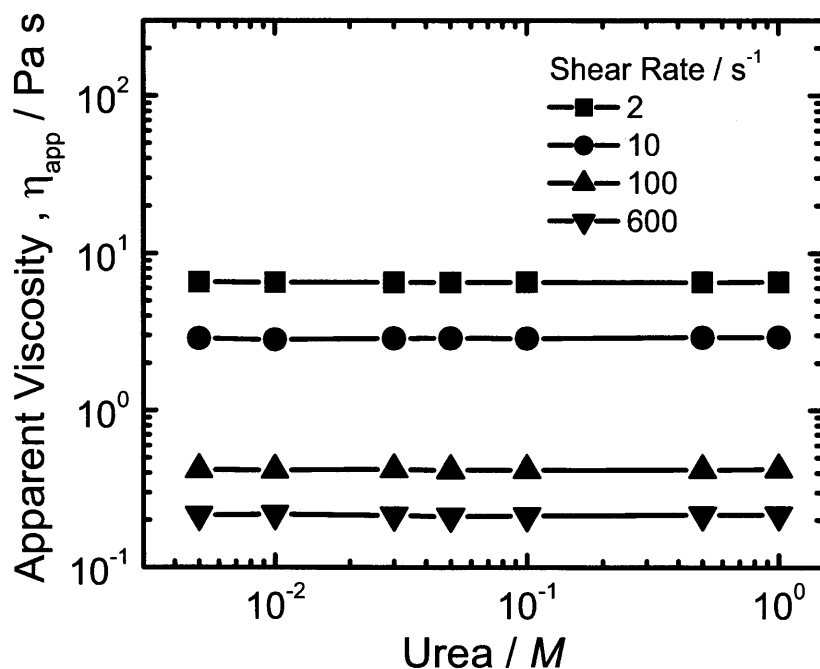


Fig. 2-3 Apparent viscosity of 85.5 wt% Al_2O_3 slurries as a function of added amounts of urea.

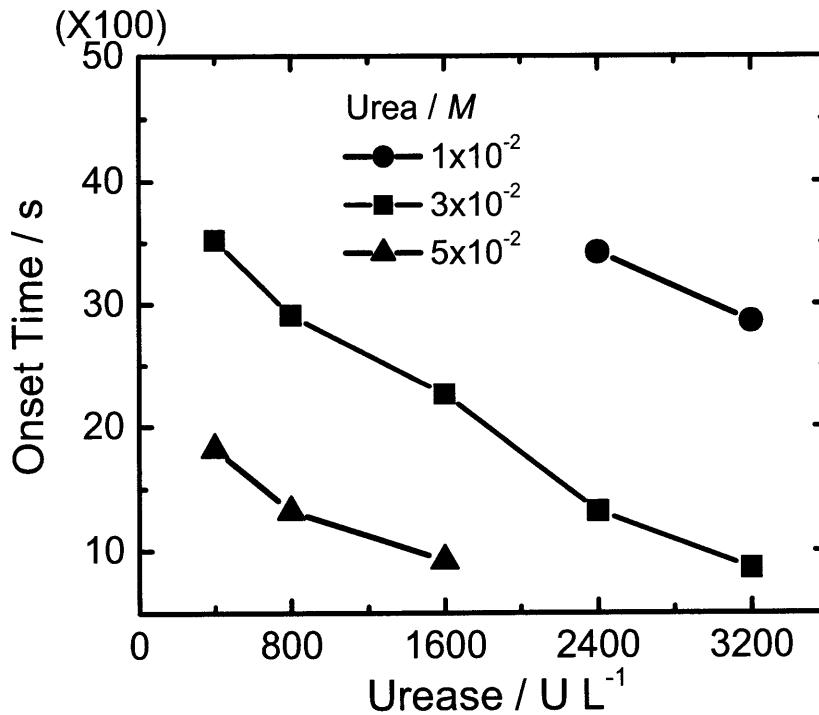


Fig. 2-4 Effects of the amount of urea and urease added to Al₂O₃ slurry with 10⁻³ M Zr-Ac at 27 °C on the solidification onset time.

一ゼ添加量で 3600 s 以内に固化が開始するが添加量が 3200 U・L⁻¹ のウレアーゼを添加しても 2800 s の時間を必要とする。ここで尿素の添加量が少なすぎると酵素触媒反応によって泥漿が完全に固化することができなかった。また、3x10⁻² M の尿素を添加した Al₂O₃ 泥漿では、ウレアーゼの添加量が 400 U・L⁻¹ のとき泥漿は 3500 s 後に固化し始め、それよりも添加量が少ないと泥漿は 3600 s 以内に固化が起こらなかった。一方、ウレアーゼ添加量が 3200 U・L⁻¹ のとき泥漿は 800 s で固化し始め、それよりも添加量が多いと泥漿は瞬時に固化した。ここで、ウレアーゼの添加直後に固化が始まると脱泡や型に泥漿を流し込むなどの作業を行うことができない。一方、あまりに固化開始時間が遅すぎると、型中で粒子が沈降し成形体の内部で密度むらが起こる可能性があると考えられる。そこでウレアーゼ添加後に脱泡や型に

泥漿を流し込むといった作業をする時間を考慮し、2300 s 後に固化が開始する $1600 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ が最適なウレアーゼの添加量であると決定した。さらに、尿素の濃度を高くし、 $5\times 10^{-2} \text{ M}$ の尿素濃度で検討した結果、 $400 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ のウレアーゼを添加したときでも 1800 s と非常に短い時間で固化し始めるために脱泡等の作業時間が得られないことから適当ではないと判断した。以上の結果から Al_2O_3 泥漿に対する尿素とウレアーゼの最適添加量を、それぞれ $3\times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $1600 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ とした。

次に最適条件で調製した Al_2O_3 泥漿の温度と固化開始時間との関係を検討した。その結果を、Fig. 2-5 に示す。温度の上昇とともに、酵素活性が高くなることで固化開始時間は短くなった。泥漿の温度が 40°C 以上の条件では、泥漿は瞬時に固化

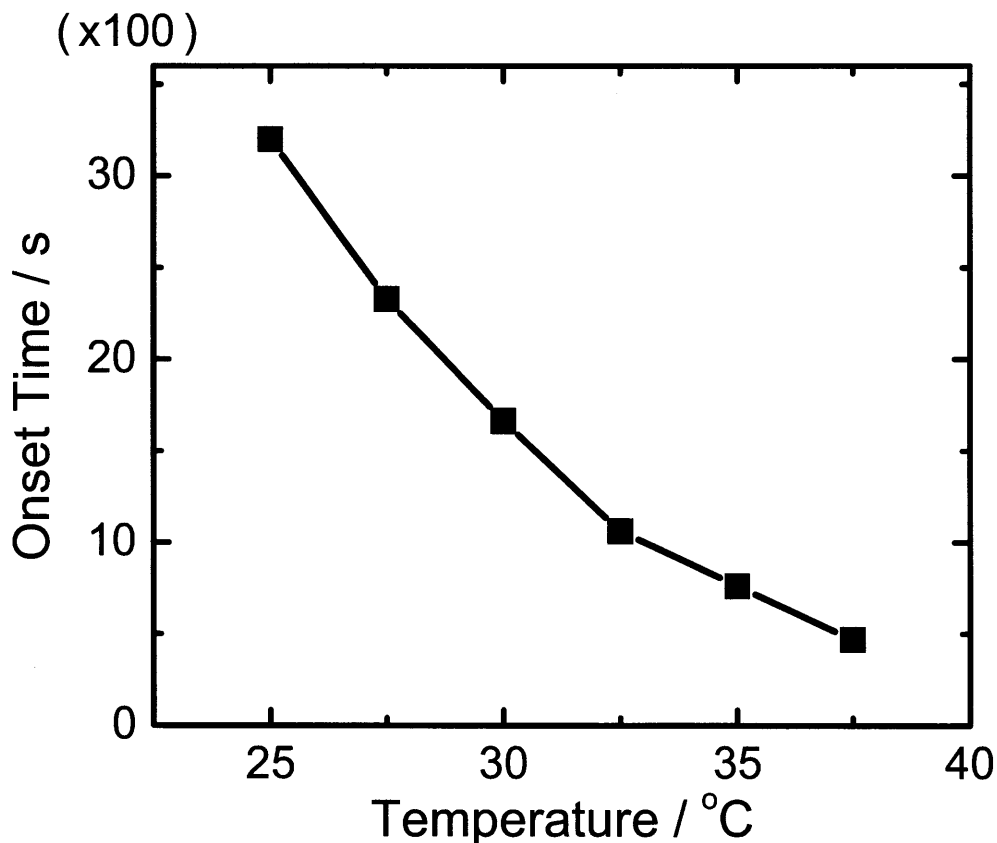


Fig. 2-5 Effects of temperature in Al_2O_3 slurries with $3\times 10^{-2} \text{ M}$ urea and $1600 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ urease on the consolidation onset time.

してしまい測定できなかつた。また、 $32.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度では酵素触媒反応の進行が早いために脱泡等の作業時間が得られないので DCC 法を行なうことは難しいと判断した。また、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では 3600 s 経過しても固化しないことがわかる。これは、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では、酵素であるウレアーゼの働きが低下するために、触媒反応速度が非常に遅くなり固化が起こらなかつたものと考えられる。このことから温度は、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことが必要であることがわかつた。本研究では、泥漿の温度を常温である $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ で一定に保って DCC 法を行なつた。

次に Zr-Ac の添加量が固化開始時間に与える影響について検討した。Zr-Ac はそれぞれ 0 M から 10^{-1} M の濃度となるように Al_2O_3 泥漿に添加した。各泥漿の固化開始時間を Fig. 2-6 に示す。Zr-Ac の添加量が 10^{-3} M までは固化が 2300 s 付近で

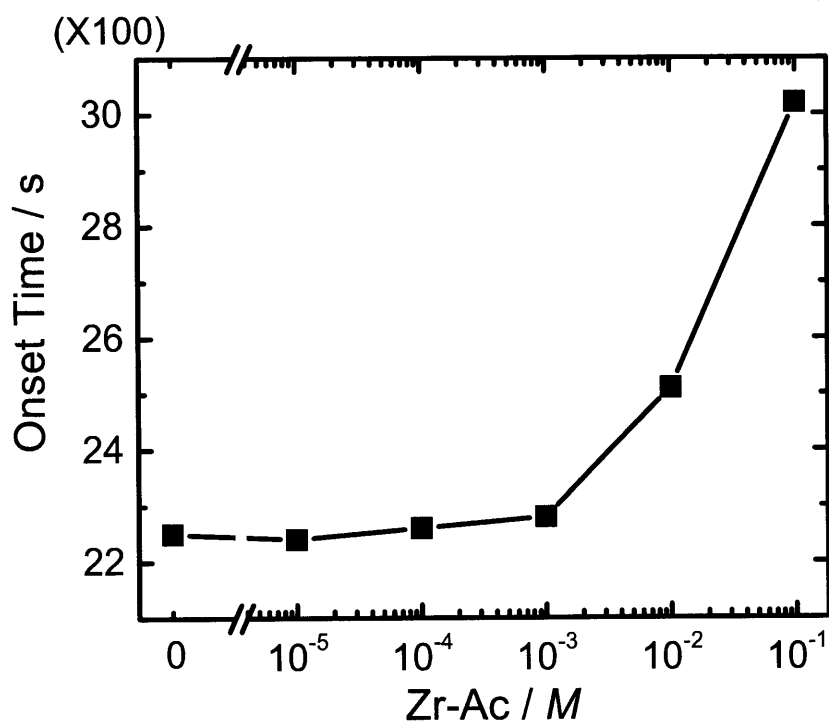


Fig. 2-6 Effects of Zr-Ac concentration in Al_2O_3 slurry with $3.0 \times 10^{-2}\text{ M}$ urea and $1600\text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ urease on the consolidation onset time.

始まることがわかる。しかし、それ以上の Zr-Ac の添加量では固化開始時間が遅くなり、 $10^{-2} M$ のときは 2500 s、 $10^{-1} M$ のときは 3000 s の時間を必要とした。この現象は、Zr-Ac 中に含まれる酢酸が増加したために、酵素触媒反応による泥漿の pH のシフトが遅延したと考えられる。得られた結果から、尿素-ウレアーゼの酵素触媒反応を用いた DCC 法にて種々量 Zr-Ac を添加した Al_2O_3 成形体を作製した。恒温恒湿器で静置した Al_2O_3 泥漿はすべて 48 時間後に、均一な固化成形体を作製することが可能であった。このことから Zr-Ac は泥漿の pH が塩基側へシフトするにともなって、水酸化物を形成し分散剤としての作用を失ったため、Zr-Ac を無添加の系と比較してより短時間に均一な固化成形体を作製することが可能であったと考えられる。得られた成形体は乾燥後、 $1300^{\circ}C$ から $1600^{\circ}C$ で 2 時間加熱し焼成体を作製した。

2-3-3 成形体および焼成体の作製と物性の検討

Zr-Ac を種々量添加した Al_2O_3 成形体と種々温度で加熱し作製した焼成体の相対密度および線収縮率の結果を Fig. 2-7 と Fig. 2-8 に示す。ここで、最も添加量が多い $10^{-1} M$ の Zr-Ac を添加し、すべての Zr-Ac が ZrO_2 となったと仮定しても Al_2O_3 に対して ZrO_2 として 0.20 wt% (2000 ppm) と非常に微量なので、 ZrO_2 は本試料の理論密度にほとんど影響しないと考えた。成形体の相対密度は Zr-Ac の添加量が $10^{-3} M$ まではほぼ 65 %であるのに対し、Zr-Ac の添加量が増加するに伴い相対密度が低下することがわかる。また、同様に、成形体の線収縮率は Zr-Ac の添加量が $10^{-3} M$ までは 2 %であるのに対して Zr-Ac の添加量が増加するに伴い収縮率が大きくなることがわかる。一方、焼成体に関しては Zr-Ac の添加量が $10^{-3} M$ までは相対密度が 97 %前後と非常に高いのに対して Zr-Ac の添加量がさらに増加すると急激に相対密度は低下した。同様に線収縮率に関しても Zr-Ac が $10^{-3} M$ までの添加

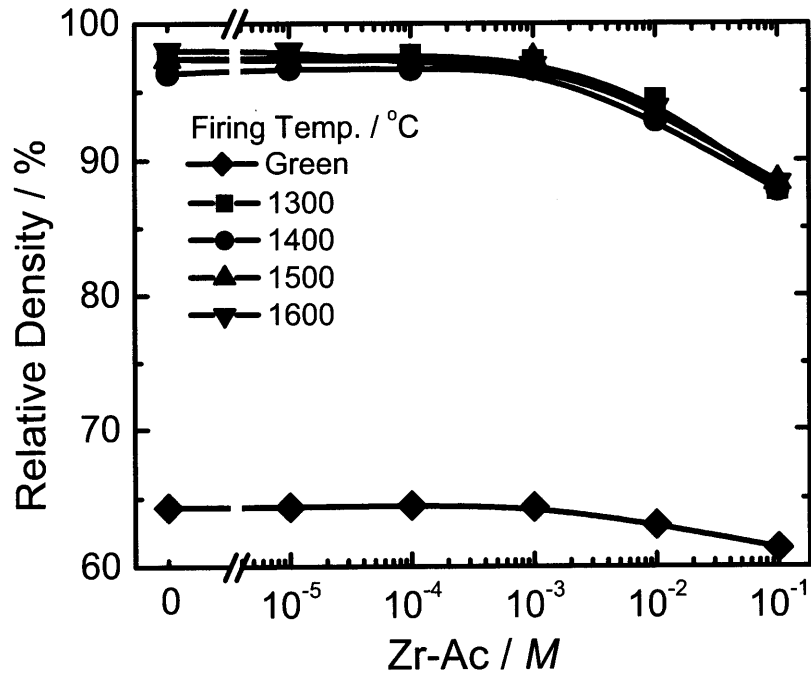


Fig. 2-7 Effects of zirconium acetate concentration on relative density of the green and sintered compacts fired at 1300, 1400, 1500, and 1600 °C.

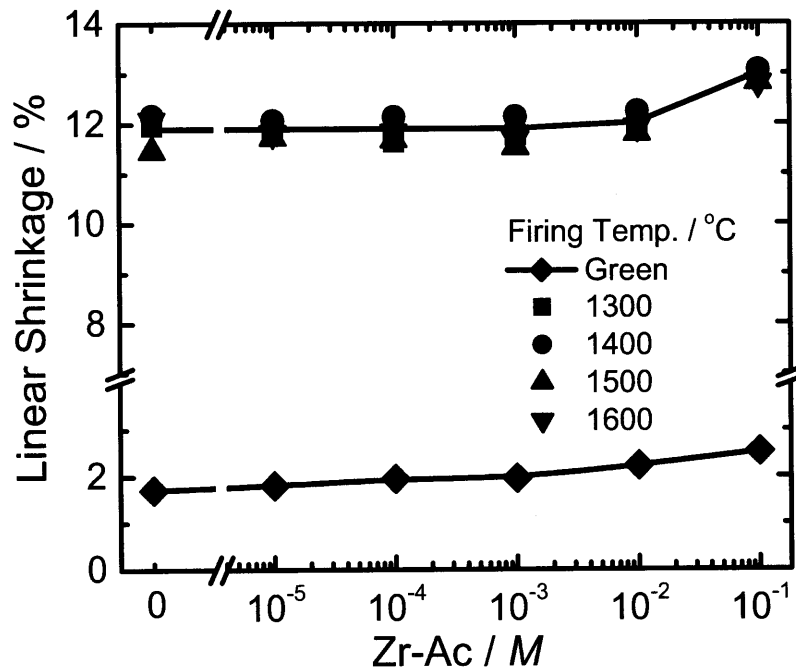


Fig. 2-8 Effects of zirconium acetate concentration on linear shrinkage of the green and sintered compacts fired at 1300, 1400, 1500, and 1600 °C.

量では12%程度の収縮であったのに対し、 10^{-2} M以上添加するとより収縮し 10^{-1} Mの添加では13%程度収縮していることがわかる。また、焼成温度と相対密度および線収縮率を比較すると1400 °Cから1600 °Cでの焼成体はそれぞれのZr-Ac添加量によらずほぼ一定の値となるが1300 °Cで焼成したときのみ他の焼成温度のデータと比較して劣る結果となった。これらの理由は後述する各焼成体の微細構造観察の結果によって説明する。

次にZr-Acを種々量添加し1400 °Cで加熱した焼成体の3点曲げによる強度の結果をFig. 2-9に示す。Zr-Acの添加量が増加するに伴い焼成体の曲げ強度は高くなった。 10^{-3} MのZr-Acを添加したとき最も高く平均曲げ強度は550 MPaを示した。さらに、Zr-Acを添加した焼成体の曲げ強度は急激に低下した。これらの結果は、相対密度や線収縮率の結果とよく一致した。また、 5×10^{-4} Mと 2×10^{-3} MのZr-Ac

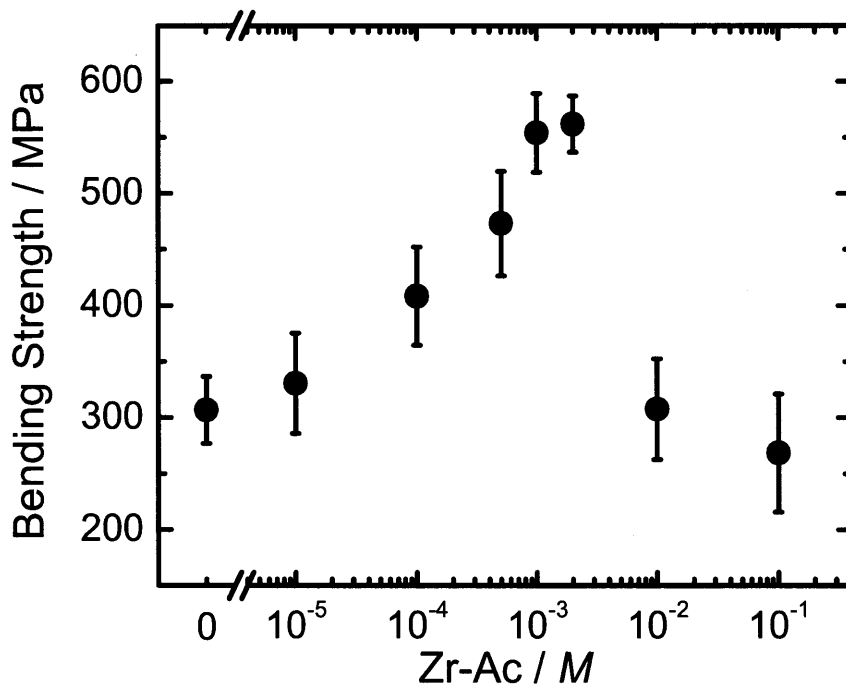


Fig. 2-9 Effects of Zr-Ac concentration on bending strength of sintered compacts fired at 1400 °C.

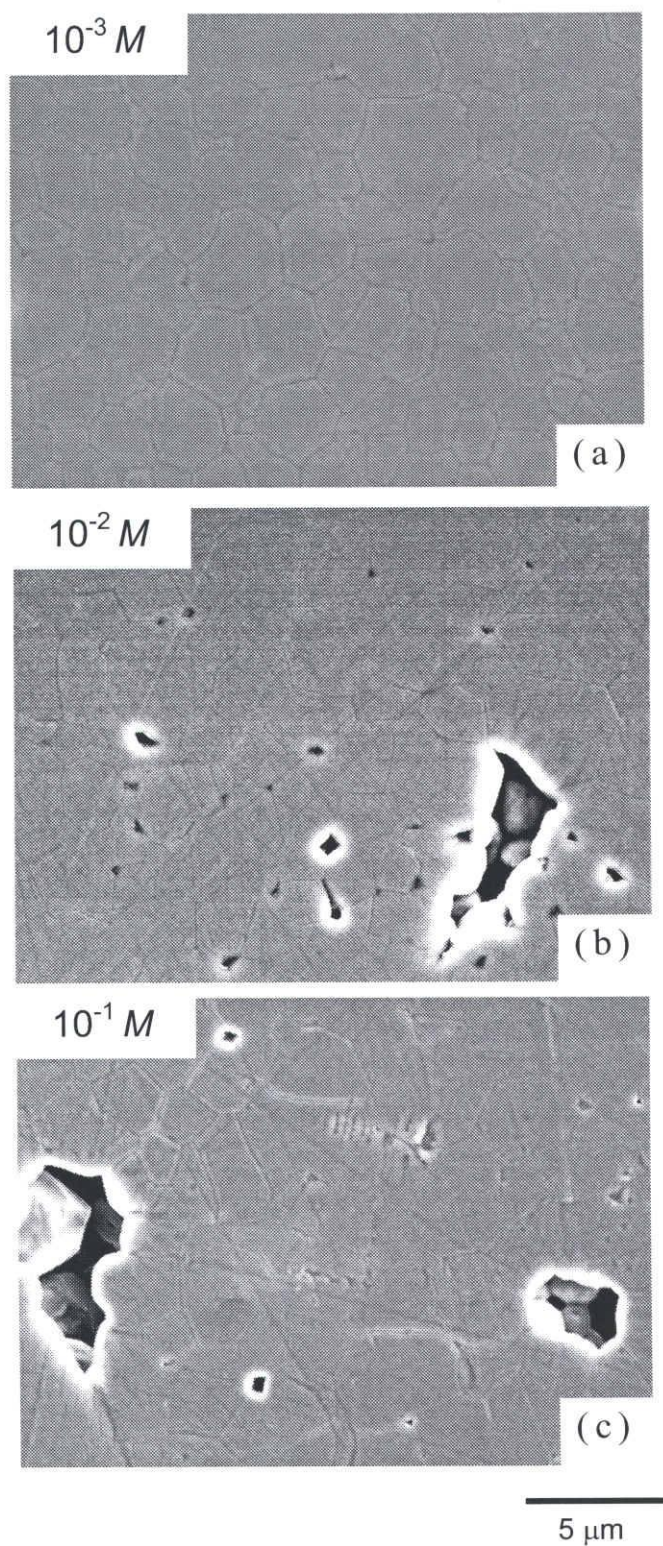


Fig. 2-10 SEM images of the compacts fired at 1400°C with (a) 10^{-3} , (b) 10^{-2} , and (c) $10^{-1} M$ Zr-Ac.

を添加した焼成体について比較した結果、Zr-Ac の添加量が多い焼成体のほうが曲げ強度が高くなり、さらに曲げ強度のばらつきが小さくなることがわかった。この結果は、Zr-Ac の添加によって Al_2O_3 泥漿の分散性と流動性が向上したことにより Zr-Ac を添加した焼成体は緻密化し曲げ強度が増加したと考えられる。しかし、 $10^{-2} M$ 以上の Zr-Ac の添加条件で曲げ強度などの物性値は大きく低下することがわかった。これらの原因に関して検討するために微細構造観察を行なった。Fig. 2-10 には、最も高い強度を示した $10^{-3} M$ の Zr-Ac と物性値が大きく低下した 10^{-2} 、 $10^{-1} M$ の Zr-Ac を添加した焼成体の SEM 像を示す。Zr-Ac の添加量が $10^{-2} M$ 以上の添加では試料内部に多くの空孔が確認でき添加量が増加するに伴いより大きくてたくさん空孔が存在していることが観察された。この結果は、Zr-Ac が非常に泡立ちやすい性質を持つために $10^{-2} M$ 以上添加すると、真空脱泡が気泡発生のため非常に難しかったため完全に脱泡ができなかったことを示した。したがって、脱泡ができないために成形体および焼成体の特性が低下したものと考えられる。この空孔の存在のために $10^{-2} M$ 以上の Zr-Ac を添加した Al_2O_3 焼成体では、空孔を埋めようとするためにより収縮し、さらに残存した空孔のために相対密度や曲げ強度が低下したと考えられる。しかしながら、 $1 \times 10^{-3} M$ よりも $2 \times 10^{-3} M$ の Zr-Ac を添加した Al_2O_3 焼成体の強度は高かったため、完全に脱泡を行うことにより空孔を取り除くことが可能であれば、より多くの Zr-Ac を添加したほうが焼成体に有効であると考えられる。

次に、 $10^{-3} M$ の Zr-Ac を添加し種々温度で加熱した Al_2O_3 焼成体の曲げ強度と微細構造観察の結果を Fig. 2-11 と Fig. 2-12 に示す。その結果、 1400°C から 1500°C で加熱し作製した焼成体が最も高い強度を示した。これは、微細構造観察からもわかるとおり Fig. 2-12 (a) に示した 1300°C で作製した焼成体は焼成温度が低いために焼成が進んでおらず、焼成体中に微細なクラックが観察される。それに対して Fig. 2-12 (b)、(c) に示す 1400°C および 1500°C で作製した焼成体は空孔もな

く緻密であった。さらに焼成温度を上昇させて Fig. 2-12 (d) に示す 1600 °C で作製した焼成体は Al_2O_3 粒子が大きく成長していることがわかる。この粒子の成長が原因で曲げ強度が大きく低下したと考えられる。

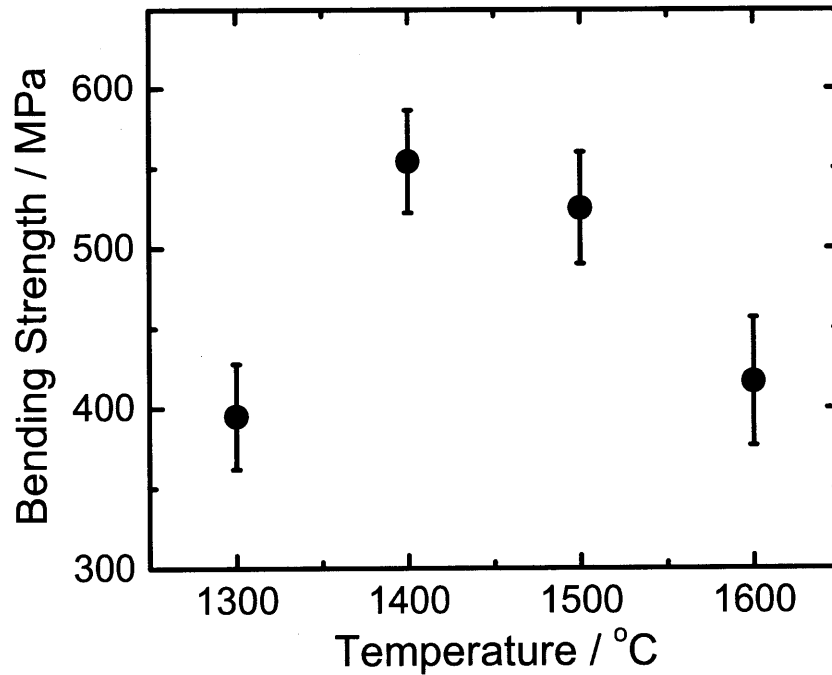


Fig. 2-11 Effects of firing temperature on bending strength of sintered compacts with $10^{-3} M \text{Zr-Ac}$.

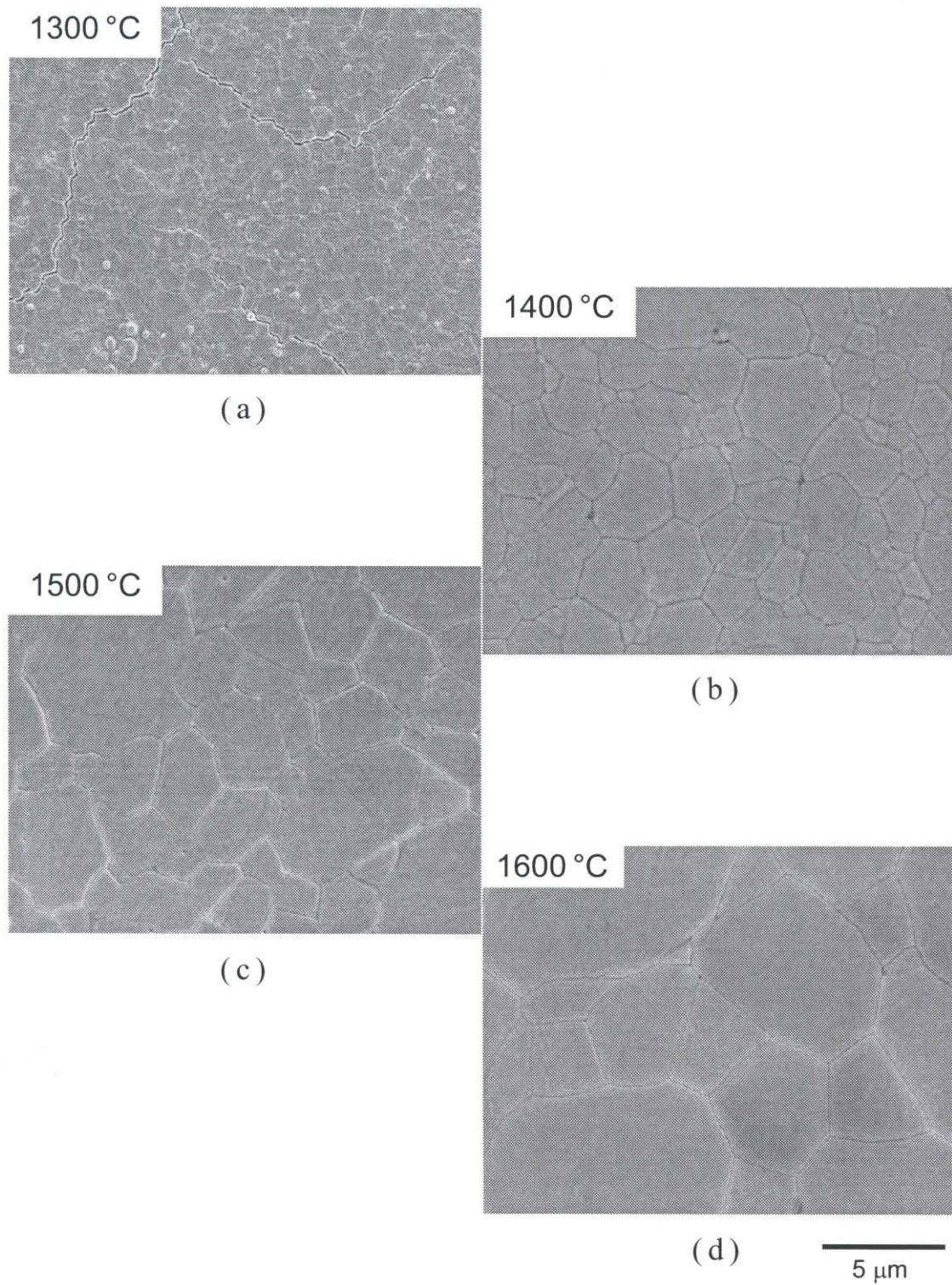


Fig. 2-12 SEM images of the compacts fired at (a) 1300, (b) 1400, (c) 1500, and (d) 1600 °C with $10^{-3} M$ Zr-Ac.

2-4 まとめ

種々量の Zr-Ac を添加した 85.5 wt% の Al_2O_3 泥漿は尿素とウレアーゼの酵素触媒反応によって固化成形体を作製する DCC 法を行った。 Al_2O_3 泥漿の固化開始時間は尿素とウレアーゼの添加量で制御することが可能であり Zr-Ac の添加量が多いと Zr-Ac 中の酢酸の緩衝作用で pH のシフトが遅延され固化時間が遅くなる傾向を示した。作製した Al_2O_3 焼成体は $10^{-3} M$ の Zr-Ac を添加し 1400°C で加熱した焼成体が最も良い性質を示した。このときの相対密度は 97%、線収縮率は 12%、3 点曲げ強度は 550 MPa を示した。また、 $10^{-2} M$ 以上 Zr-Ac を添加すると Zr-Ac の泡立ちやすい性質のために真空脱泡が完全に行うことができず焼成体中に非常に多くの空孔が観察された。このために、Zr-Ac の添加量が多すぎると線収縮率や相対密度、曲げ強度等の性質が低下したと考えられる。

参考文献

- 3-1) J. Cesarano III, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1062 (1988).
- 3-2) M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mater. Sci.*, **24**, 873 (1989).
- 3-3) H. Okamoto, M. Hashiba, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mater. Sci.*, **26**, 383 (1991).
- 3-4) F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 584 (2005).
- 3-5) O. Sakurada, Y. Nakanishi, M. Hashiba, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 929 (2001).
- 3-6) 島田 忠, 正宝敏貴, 米屋勝利, *セラミックス*, **32**, 556 (1997).
- 3-7) L. J. Gauckler, T. Graule, F. Baader, *Mater. Chem. Phys.*, **61**, 78 (1999).
- 3-8) B. Balzer, M. K. M. Hruschka, L. J. Gauckler, *J. Coll. Inter. Sci.*, **216**, 379

(1999).

3-9) A. R. Studart, V. C. Pandolfelli, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1695 (2002).

3-10) W. Si, T. J. Graule, F. H. Baader, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1129 (1999).

3-11) B. Balzer, M. K. M. Hruschka, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1733 (2001).

3-12) H. G. Schlegel, H. Kalteasser, "Methods of Enzymatic Analysis", Vol. 2, p. 1081 (H. U. Bergmeyer, ed.), Verlag Chemie Weinheim, Academic Press, New York – London (1974).

3-13) JCPDS 46-1212.

- 第 3 章 -

酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ-ジルコニア
混合泥漿のその場成形

第3章 酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ-ジルコニア混合 泥漿のその場成形

3-1 緒言

セラミックス材料は、高強度、高硬度、低熱膨張性、耐酸性、耐薬品性等々様々な性質に優れている。しかし、セラミックスは高強度の反面、もろいという性質を持っている。このような欠点を補うべく、アルミナ (Al_2O_3) とジルコニア (ZrO_2) を複合化したジルコニア強化アルミナ (Zirconia Toughened Alumina, ZTA) が開発され多くの研究が報告されている⁽³⁻¹⁾⁻⁽³⁻⁷⁾。この ZTA は、 Al_2O_3 マトリックス中に ZrO_2 を均一に分散し複合化することで Al_2O_3 の靱性値が向上することが知られている。このような靱性の強化は、応力誘起転移説⁽³⁻⁸⁾とマイクロクラック説^{(3-9),(3-10)}の 2 つの強化機構で説明されている。これらの違いは、ZTA の焼成体の構造によって生じる。応力誘起説は、 Al_2O_3 マトリックス内に正方晶 (tetragonal, *t*) の ZrO_2 が準安定状態で取り込まれ、単斜晶 (monoclinic, *m*) への転移が抑制されてしまうために起こるとされている。このような焼成体に圧力が加わったときに ZrO_2 が *t* 相から *m* 相へ転移することで応力を緩和し、その結果靱性値が向上する。もう一方のマイクロクラック説は、焼成体の作製時にすでに *t* 相が *m* 相に転移して安定化することで Al_2O_3 マトリックス内にマイクロクラックを生成したために起こるとされている。このようなマイクロクラックを持つ焼成体に圧力が加わるとマイクロクラックが応力を分散し、緩和するために靱性値が向上する。Shimada ら^{(3-11), (3-12)}は、 Al_2O_3 マトリックス中に安定化処理していない ZrO_2 とイットリアを添加して部分安定化した ZrO_2 の 2 種類の ZrO_2 を添加することで機械的性質の比較や破壊源の発生に関して報告した。

一方で、 ZrO_2 マトリックス中に Al_2O_3 を添加し複合化させることで、より低温で焼成

が可能であることが報告されている⁽³⁻¹³⁾。第2章では、 Al_2O_3 のその場成形(DCC)法が可能であることを報告した。そこで本研究では、 Al_2O_3 - ZrO_2 複合体の作製が可能であるかどうかを検討した。そのために、3-1節では酵素触媒反応を用いたDCC法によって、酢酸ジルコニウムを添加した ZrO_2 の作製を試みる。その際、DCC法を達成するために ZrO_2 泥漿に酢酸ジルコニウムを添加することでの分散効果を検討した。また、3-2節では第2章と3-1節で得られた結果から、 Al_2O_3 - ZrO_2 混合泥漿へのZr-Acの添加効果を検討するとともに、濃厚な混合泥漿を用いて酵素触媒反応によるDCC法を検討した。

3-2 実験方法

3-2-1 原料および使用試薬

原料には異なる3種類の ZrO_2 粉末TZ-0、TZ-3Y、TZ-3YS（いずれも東ソー製）と Al_2O_3 粉末（住友化学工業製）を用いた。各原料の物性値をTable 3-2-1に示す。比表面積はメーカー公表値を使用し、平均粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J、島津製作所製）で、粉体密度はヘリウムピクノメーター（AccuPyc1330、Micromeritics製）で、等電点は超音波方式粒度分布・ゼータ電位測定装置（DT-1200、Dispersion Technology製）で測定した。ここでTable 3-2-1に示すようにTZ-0は特に添加物を添加していない ZrO_2 に対し、TZ-3YおよびTZ-3YSは、 ZrO_2 を部分安定化するために3 mol%の Y_2O_3 を含む ZrO_2 である。また、TZ-3YSは鋳込み成形を目的として開発された原料であり、基本的な性質はTZ-3Yと同様であるが、粒径の大きさを比較するとわかるとおりTZ-3YSはTZ-3Yと比較して比表面積が大きいことが特徴である。

Table 3-2-1 Powder characteristics of various raw materials.

	Y_2O_3 (mol%)	Spec. Surf. Area ($m^2 g^{-1}$)	Density ($g cm^{-3}$)	Particle Size D_{50} (μm)	IEP
TZ-0	0	14±3	5.73	0.27	6.0
TZ-3Y	3	16±3	5.90	0.25	10.0
TZ-3YS	3	7±3	5.93	0.39	10.0
AKP-30	-	7±3	3.97	0.43	10.0

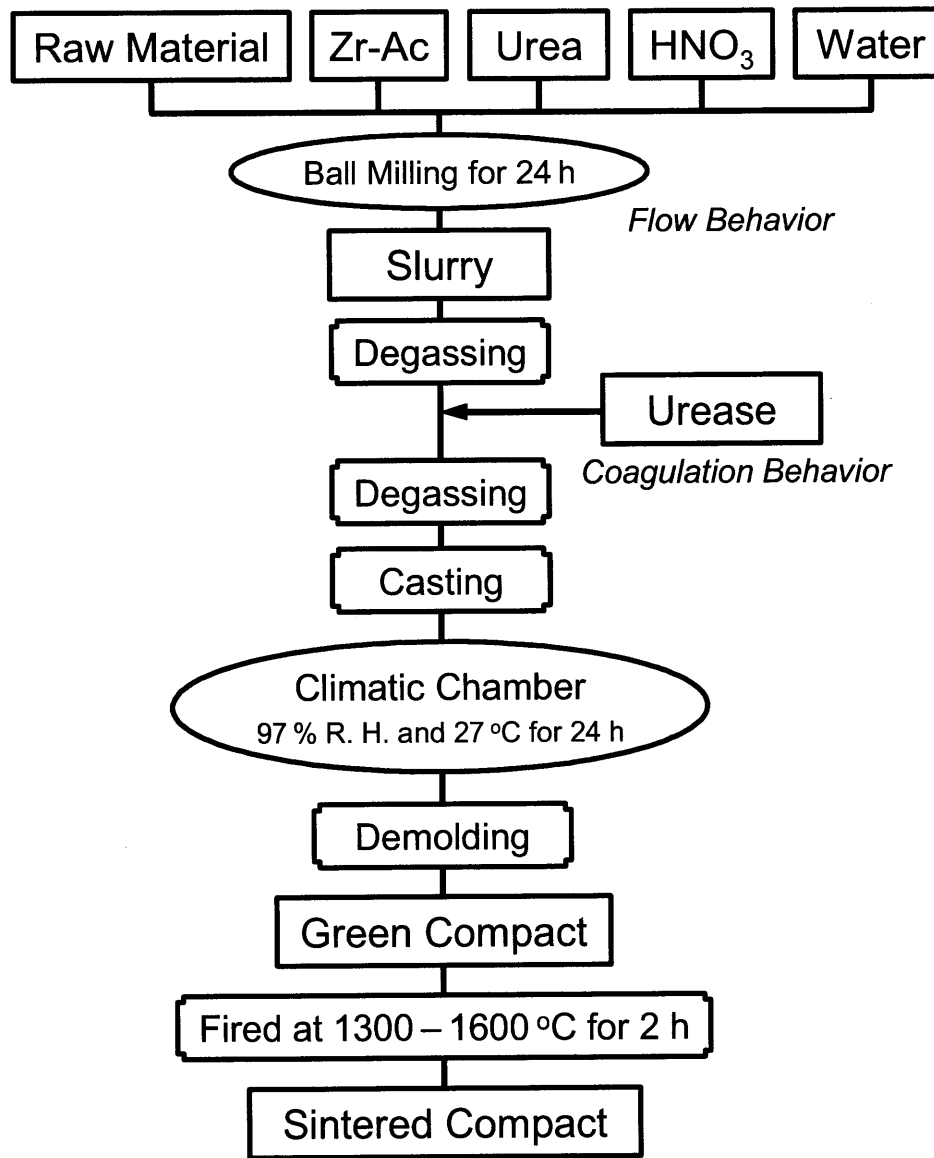
溶媒は Milli Q システム (Milli Q Plus、Millipore 製) の超純水を使用した。分散剤として Zr-Ac (Aldrich 製) を用い、pH 調整剤として硝酸およびアンモニア水を用いた。さらに、調製した泥漿を固化させるための酵素触媒反応の添加剤として、尿素 (純度 99.0 %、ナカライテスク製) と高純度ウレアーゼ (125 U・mg⁻¹、東洋紡製) をそれぞれ純水に溶解して用いた。ここで、ウレアーゼの酵素活性は pH 7.3、37 °C、の条件下で 1 分間に 2 μmol のアンモニアを生成する (尿素として 1 μmol を加水分解する) 酵素量が 1 U と定義されている⁽³⁻¹⁴⁾。

3-2-2 泥漿調製

本研究で検討した DCC 法における焼成体の作製工程のフローチャートを Fig. 3-2-1 に示す。ポリプロピレン製の瓶 (ポリ瓶) にあらかじめボールミリングを行なうために、ZrO₂ 製の玉石 (φ = 10 mm) を調製する泥漿とほぼ同じ重量だけ入れた。必要に応じて種々量の Zr-Ac および硝酸、アンモニア水を添加し、各 ZrO₂ 粉末を所定固体含有量となるように秤量し純水とともにポリ瓶に入れ 24 時間ボールミリングを行ない泥漿の調製を行なった。

3-2-3 流動挙動の測定

調製した泥漿は、最適な Zr-Ac の添加量や pH の検討や最適条件での泥漿の濃厚化を検討するためにレオメーター (RS-150、HAAKE 製) を用いて流動性の評価を行なった。測定セルにはダブルギャップタイプ (DG-41) を用い 25 °C で行なった。流動挙動の測定は、せん断速度を制御して 0.1 s⁻¹ から 600 s⁻¹ までのせん断速度で測定を行なった。得られた結果から各せん断速度の見かけ粘度を算出し流動性を評価した。



*Linear Shrinkage, Relative Density,
Three-point Bending Strength, and SEM Image*

Fig. 3-2-1 Experimental procedure.

3-2-4 固化挙動の測定

最適条件で調製した泥漿を用いて酵素触媒反応を用いたDCC法で焼成体の作製を試みた。ここで酵素触媒反応を行なうために泥漿調製時に尿素を所定量添加した。調製した濃厚な泥漿は、ボールミリング後に15分間真空脱泡した。その後、所定量のウレアーゼを添加し均一となるように短時間で攪拌し、再度真空脱泡を10分間行った。その後、調製した泥漿は最適な固化条件を検討するために泥漿の固化挙動を測定した。この固化挙動はレオメーターでオシレーション測定を行い評価した。(第2章を参照)。種々濃度を添加した尿素を含む ZrO_2 泥漿を真空脱泡した後、ウレアーゼ溶液を種々量添加し固化開始時間の測定を行なった。測定セルには平行プレートタイプ(PP-35)を用い、種々温度で測定した。測定時間は最大で3600sまで測定した。また、温度を一定にして尿素とウレアーゼの添加量を種々変化させることによる固化開始時間の変化についても同様な方法を用いて検討を行なった。

3-2-5 成形体および焼成体の作製と評価

調製した ZrO_2 泥漿をポリプロピレン製の型(50 x 80 x 10 mm)に流し込んで恒温恒湿器(MHT-2200、三洋電機製)を用いて湿度97%、温度27°Cで一定に保った条件下で24時間静置することで固化成形体を作製した。作製した成形体は室温で2日間以上乾燥した後、1500°Cで2時間焼成した。この時の昇温速度は室温から700°Cまでは $50^{\circ}C \cdot h^{-1}$ で昇温し、700°CでZr-Ac等に含まれる有機物を除去するために2時間保持し、700°C以降の昇温速度は $100^{\circ}C \cdot h^{-1}$ で昇温した。冷却速度は $100^{\circ}C \cdot h^{-1}$ で行なった。成形体および焼成体の線収縮率を測定した。成形体に関しては嵩密度とし、焼成体に関してはアルキメデス法によって密度を測定し

た。これらの密度は、理論密度から算出した相対密度にて評価した。このときの焼成密度は、 Al_2O_3 が $3.987 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ で ZrO_2 が $6.134 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ とし^{(3-15),(3-16)}、混合系においては、各組成において加成性が成り立つと仮定して理論密度を決定した。

3-3 酢酸ジルコニウムを添加したジルコニア泥漿のその場成形

3-3-1 酢酸ジルコニウム無添加でpH無調整における各ジルコニア泥漿の濃厚化

3種類のZrO₂粉末と純水のみで泥漿の濃厚化を行なった結果をFig. 3-3-1に示す。各泥漿の流動性は、せん断速度が2 s⁻¹のときの見かけ粘度で評価した。このときの泥漿のpHはそれぞれTZ-0が5.4(45 wt%)、TZ-3Yが5.5(78 wt%)、TZ-3YSが6.5(81 wt%)であった。ここでTZ-3YとTZ-3YSはそれぞれ78 wt%、81 wt%と特に泥漿のpH等を調整しなくても濃厚な泥漿を得ることが可能であった。それに比較してTZ-0は45 wt%までしか濃厚化できなかった。ここで、TZ-0がTZ-3YやTZ-3YSと比較して濃厚化ができないのは、各原料の等電点を考えることにより理解できる。それぞれの等電点はTable 3-2-1に示すようにTZ-0がpH 6.5であり、TZ-3YとTZ-3YSはpH 10.0であった。したがって、pH無調整で濃厚化を行なった

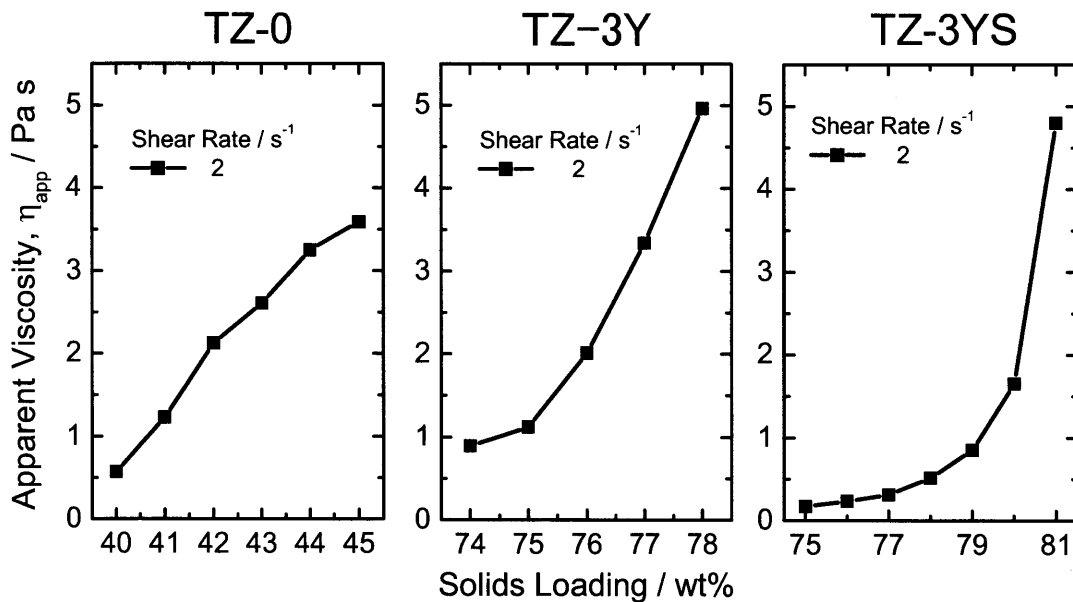


Fig. 3-3-1 Apparent viscosity as a function of solids loading of TZ-0, TZ-3Y and TZ-3YS.

ときの TZ-0 泥漿の pH は 5.4 となり、この pH が等電点に近くあまりゼータ電位が高くないために、濃厚化ができなかったと考えられる。逆に、TZ-3Y、TZ-3YS 泥漿の pH はそれぞれ 5.5 と 6.5 であり、いずれのものも等電点 10.0 から大きく酸性側の pH になるため、ゼータ電位は正に大きく帯電することで静電反発力の影響を大きく受け、分散安定化した泥漿となり濃厚化が可能であったと考えられる。

3-3-2 各ジルコニア泥漿への酢酸ジルコニウムの添加効果

次に第2章で報告した Al_2O_3 の DCC 法の結果をもとに ZrO_2 泥漿に Zr-Ac を添加することによる分散剤としての効果を検討した。その結果を Fig. 3-3-2 に示す。それぞれの泥漿の濃度を TZ-0 は 45 wt%、TZ-3Y は 75 wt%、TZ-3YS は 80 wt% で検討した。また、このときの各泥漿の pH は、最も Zr-Ac の濃度が高い pH にあわせて。これは、Zr-Ac が酢酸の効果で酸性の水溶液であるため Zr-Ac の添加により各

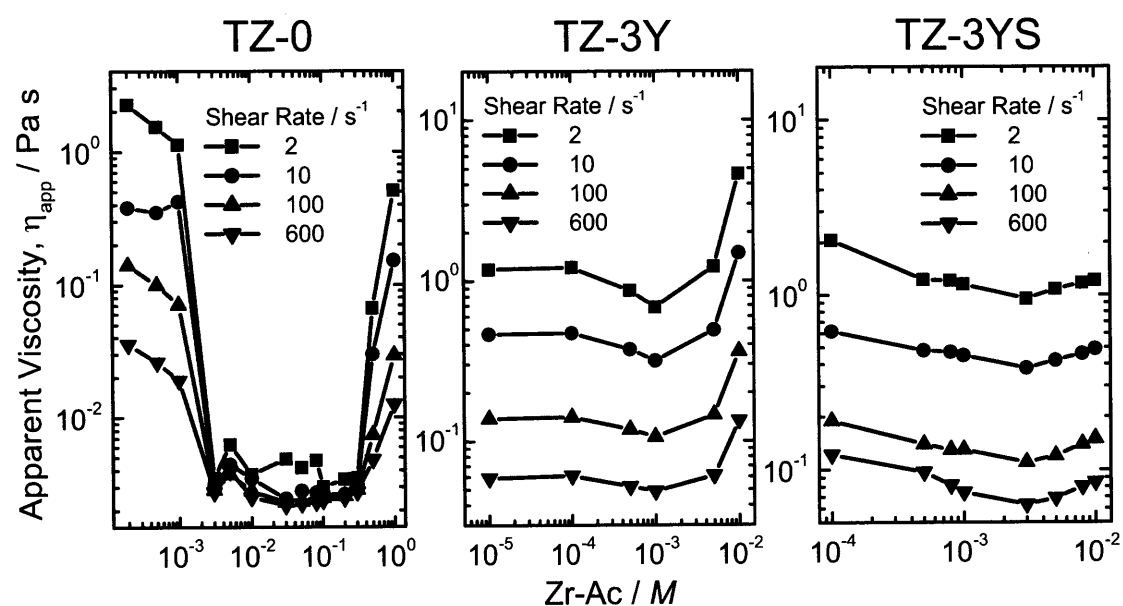


Fig. 3-3-2 Apparent viscosity of various ZrO_2 slurries as a function of Zr-Ac concentration. The pH of slurries with TZ-0, TZ-3Y, TZ-3YS were 5.2, 5.4 and 5.9, respectively.

泥漿の pH が低下する。このときの流動挙動はせん断速度 2、10、100、600 s^{-1} のときの見かけ粘度で評価した。TZ-0 は Zr-Ac の添加量が 3×10^{-3} から 3×10^{-1} M の範囲で、見かけ粘度が急激に低下したことによって流動性が大きく向上したことがわかる。また、 3×10^{-1} M 以上を添加すると急激に泥漿の流動性が悪化するのは Zr-Ac の過剰な添加により泥漿中のイオン強度が増大したために電気二重層が圧縮したためと考えられる。また、TZ-3Y と TZ-3YS に関しても TZ-0 と同様に Zr-Ac の添加によって泥漿の見かけ粘度は低下し分散剤としての効果が認められた。その結果、TZ-0 の場合は 5×10^{-2} M、TZ-3Y の場合は 1×10^{-3} M、TZ-3YS の場合は 3×10^{-3} M で見かけ粘度が最も低下し流動性が向上した。以上のことから、Zr-Ac は各 ZrO_2 粉末に対しても分散剤として効果が得られることがわかった。

3-3-3 最適量の酢酸ジルコニウムを添加した各ジルコニア泥漿の最適 pH の検討

Fig. 3-3-3 には、Fig. 3-3-2 で得られた結果をもとに最適量の分散剤 Zr-Ac を添加し、pH を変化させたときの泥漿の流動挙動を示す。泥漿の濃度は、最適な pH を評価するために、より濃厚な泥漿条件で行ない、それぞれの濃度は TZ-0 が 70 wt% (5×10^{-2} M Zr-Ac)、TZ-3Y が 75 wt% (1×10^{-3} M Zr-Ac)、TZ-3YS が 80 wt% (3×10^{-3} M Zr-Ac) で検討した。その結果、TZ-0 は pH 無調整の状態から pH を低下させるにしたがって泥漿の見掛け粘度は低下し流動性が向上した。そして、pH 3.0 で最も低い見かけ粘度となり、さらに酸を添加すると泥漿の流動性は悪化した。したがって、TZ-0 泥漿は pH 3.0 が最適な pH であることがわかった。次に TZ-3Y、TZ-3YS についても同様に検討を行なった。その結果、共に pH 5.2 で見かけ粘度が最も低下し流動性が向上した。しかしながら、TZ-0 と TZ-3Y、TZ-3YS は pH の変化に伴う流動

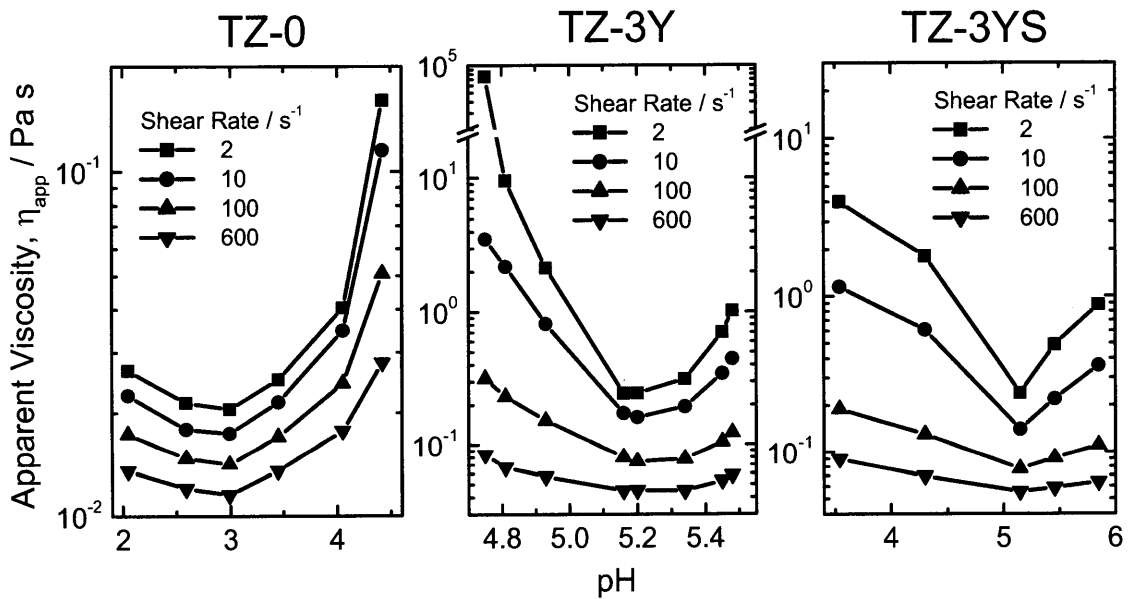


Fig. 3-3-3 Apparent viscosity of various ZrO_2 slurries as a function of pH. The optimum amount of Zr-Ac of 5×10^{-2} , 1×10^{-3} and 3×10^{-3} M was added to TZ-0, TZ-3Y and TZ-3YS, respectively.

挙動が大きく異なった。それは、pH を最適条件から更に低下させたときに見られる。TZ-3Y、TZ-3YS は、最適な pH より僅かに pH を低下させただけで、大きく見かけ粘度が増大し泥漿の流動性が悪化した。この現象は、TZ-0 には見られず最適条件から pH を低下させても TZ-3Y、TZ-3YS のように極度な流動性の悪化を示さなかった。この現象は TZ-3Y、TZ-3YS 中に含まれる Y_2O_3 の溶出のためであると考えられる。以上の結果から各泥漿における最適な分散剤 Zr-Ac の添加量および pH は Table 3-3-1 に示す結果とした。

Table 3-3-1 Optimum conditions of various ZrO_2 slurries.

	Optimum Zr-Ac Conc.	Optimum pH	Thickening Limit
TZ-0	5×10^{-2} M	3.0	82 wt%
TZ-3Y	1×10^{-3} M	5.2	81 wt%
TZ-3YS	3×10^{-3} M	5.2	83 wt%

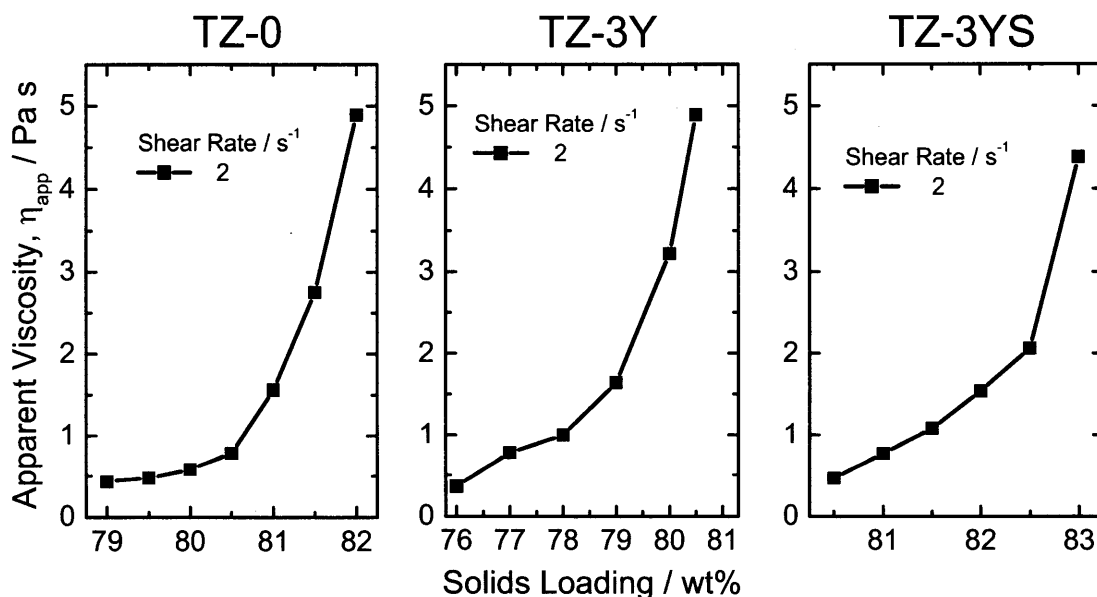


Fig. 3-3-4 Apparent viscosity of ZrO₂ slurries with each raw material as a function of solids loading in the presence of optimum Zr-Ac amount.

3-3-4 最適条件下での各ジルコニア泥漿の濃厚化

最適な Zr-Ac 添加量と最適 pH に調整した各 ZrO₂ 泥漿の濃厚化を検討した。このときの結果を Fig. 3-3-4 に示す。ここで実際に泥漿を型に流し込むことを考慮して、せん断速度が 2 s⁻¹ のときにみかけ粘度が 5 Pa・s を超えるときに濃厚化の限界とした。このときの各泥漿の最適条件における濃厚化の限界は Table 3-3-1 で示すように、TZ-0 が 82 wt%、TZ-3Y が 81 wt%、TZ-3YS が 83 wt% であった。TZ-0 に関しては 45 wt% から 83 wt% と最適条件で濃厚化が非常に向上した。

以上の結果から尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した ZrO₂ 成形体および焼成体を作製する際に、最も濃厚化が可能であった TZ-3YS を用いることとした。

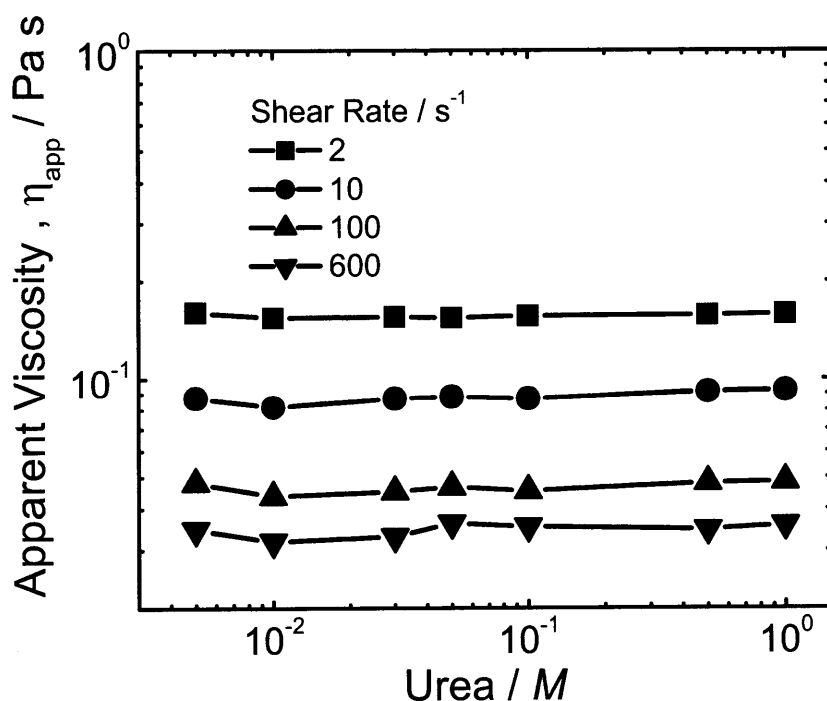


Fig. 3-3-5 Apparent viscosity of ZrO₂ slurries as a function of added amounts of urea.

3-3-5 尿素を添加した泥漿の流動性の検討

泥漿に尿素を添加することで流動性に及ぼす影響が起るかを検討した。ここで、尿素を添加したことにより流動が悪化すると濃厚な泥漿を調製することができなくなり、また型に泥漿を流し込むことができなくなる可能性がある。そこで最適条件下で尿素を種々量添加した 81 wt% の TZ-3YS 泥漿についての流動挙動を評価した。その結果を Fig. 3-3-5 に示す。TZ-3YS 泥漿の見かけ粘度は、尿素の濃度に依らずほぼ同じ値を示した。このことから尿素を添加しても泥漿の流動性に大きな影響がないことが明らかとなった。この結果から、尿素を含み Zr-Ac を添加し分散安定化した濃厚な TZ-3YS 泥漿が可能であったことから、この泥漿にウレアーゼを添加して酵素触媒反応を起こすことで pH をシフトさせて固化成形体を作製する DCC 法につい

て検討した。

3-3-6 固化開始時間の温度依存性

$5 \times 10^{-3} M$ の尿素を含む TZ-3YS 泥漿に、 $2000 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ のウレアーゼを添加した泥漿の固化開始時間と温度との関係を検討した。本研究で使用した酵素であるウレアーゼは 45°C のときに最も活性が高くなり 50°C 以上の温度では酵素活性が失活することがわかっている。したがって、測定温度は 20°C から 45°C の温度範囲で行うこととした。

25°C から 35°C の範囲での固化開始時間の結果を Fig. 3-3-6 に示す。この測定範囲は、 25°C より低い泥漿温度では固化が始まらず、また、泥漿温度が 35°C よりも高くなると瞬時に固化が開始し固化開始時間を測定することができなかつたためである。泥漿温度が 25°C のときは 1300 s 後から固化し始めるのに対して 35°C のと

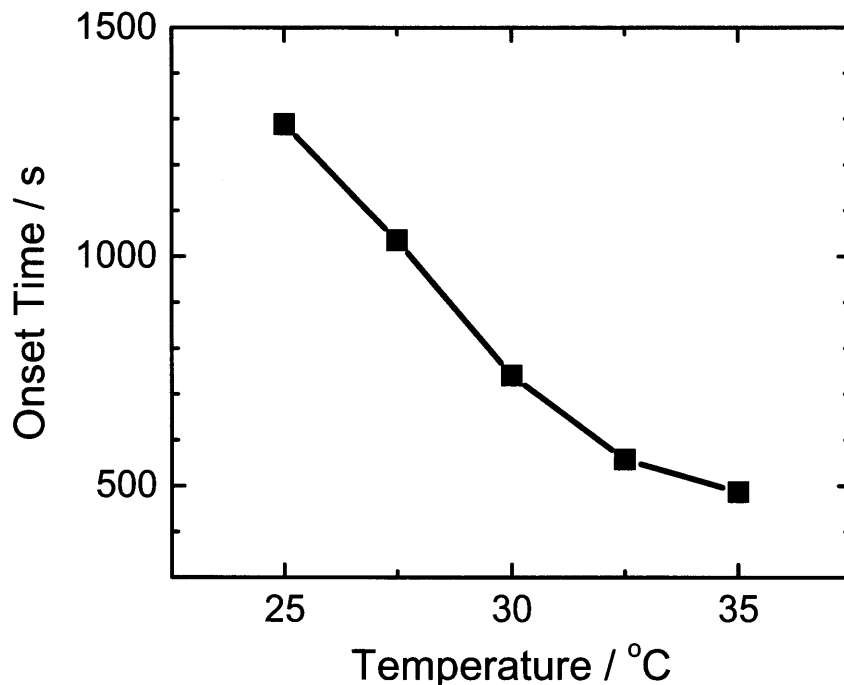


Fig. 3-3-6 Effects of temperature in TZ-3YS slurries with $3 \times 10^{-2} M$ urea and $1600 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ urease on the consolidation onset time.

きは 500 s 後から固化し始めることがわかる。したがって、泥漿温度の上昇とともに、固化開始時間は短くなることがわかる。25 °C から 35 °C の範囲内で固化成形体を作製することが可能であるが、本研究では常温である 27 °C の温度で固化成形体の作製を行った。

3-3-7 尿素とウレアーゼの添加量と固化開始時間の関係

一定温度条件下 (27 °C) で、種々濃度の尿素を含む TZ-3YS 泥漿に種々量のウレアーゼ溶液を添加した泥漿について固化開始時間を検討した。尿素濃度が $2 \times 10^{-2} M$ から $1 \times 10^{-1} M$ の濃度範囲でウレアーゼの添加による固化開始時間を検討したときの結果を Fig. 3-3-7 に示す。 $2 \times 10^{-2} M$ よりも少ない尿素濃度では、ウレアー

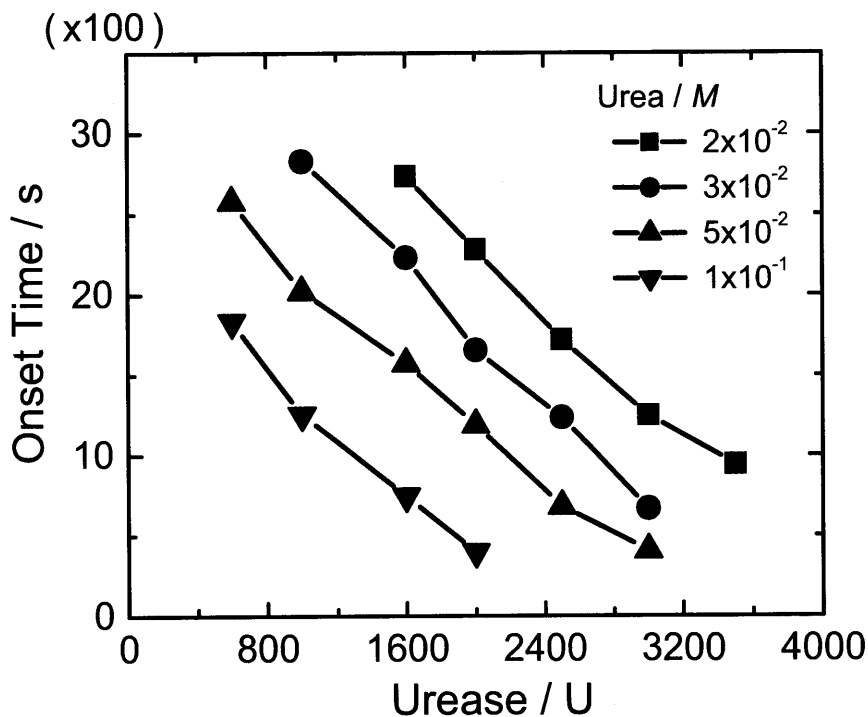


Fig. 3-3-7 Effects of added amounts of urea and urease on onset time of slurry coagulation.

ゼの添加量に関わらず 3600 s 以内に固化が開始せず、また、 $1 \times 10^{-1} M$ よりも多い尿素濃度ではウレアーゼの添加量にかかわらず瞬時に固化が始まってしまったためこの測定範囲で測定した。その結果、TZ-3YS 泥漿中の尿素添加量が増加すると固化開始時間は短くなり、また、ウレアーゼの添加量が増加すると同様に固化開始時間は増加した。この結果から、尿素とウレアーゼの添加量は固化開始時間に密接に関係することがわかる。このことから、TZ-3YS 泥漿中の尿素濃度とウレアーゼの添加量を変化させることにより、固化開始時間を制御可能であることがわかる。本研究では、ウレアーゼ添加後の真空脱泡や泥漿を型に流し込む作業時間を考慮して、 $3 \times 10^{-2} M$ の尿素濃度で $1600 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ のウレアーゼ添加量で固化が約 2000 s 後から始まる時間を最適条件とした。

3-3-8 成形体および焼成体の作製

$3 \times 10^{-3} M$ の Zr-Ac、 $3 \times 10^{-3} M$ の尿素を添加した TZ-3YS 泥漿に $1600 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ のウレアーゼを添加し攪拌した後、真空脱泡を 15 分間行なった。その後、TZ-3YS 泥漿を型に流し込み恒温恒湿器内で湿度 97 %、温度 27 °C で 24 時間静置することで固化成形体を作製した。得られた成形体を 1500 °C で 2 時間焼成することにより焼成体を作製した。作製した成形体、焼成体を Fig. 3-3-8 に示す。成形体と比較して焼成体は線収縮で約 22 % と大きく収縮したがクラック等は確認されず相対密度 96 % の焼成体が作製できた。

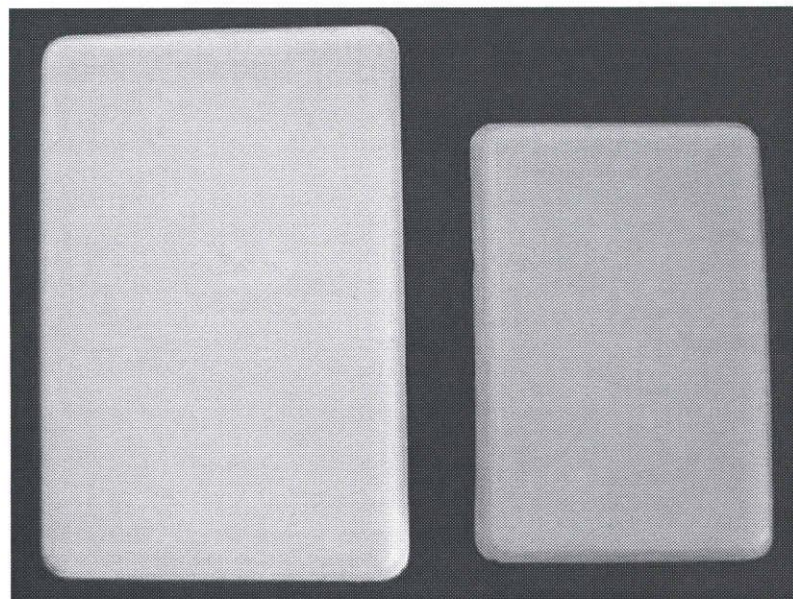


Fig. 3-3-8 A green body (left) and the sintering body (right) formed via DCC process for ZrO_2 slurry.

3-3-9 結論

各泥漿で Zr-Ac の分散剤としての効果を検討した結果、TZ-0 においては広い範囲で添加効果 (3×10^{-3} から $3 \times 10^{-1} M$) が認められた。また、泥漿の pH を低下させたときに TZ-3Y、TZ-3Y 泥漿は最適条件を境に泥漿の流動性が急激に悪化した。最適条件において濃厚化を行なった結果、TZ-0、TZ-3Y、TZ-3YS はそれぞれ 82 wt%、81 wt%、83 wt% であった。この結果から DCC 法には最も濃厚化できる TZ-3YS を用いた。

濃厚な TZ-3YS 泥漿を用いて酵素触媒反応による DCC 法の検討を行った結果、泥漿調製時に尿素を添加しても、泥漿の流動性に影響は見られなかった。固化開始時間の検討の結果、温度および尿素とウレアーゼの添加量を制御することで固化開始時間の制御が可能であることが分かった。得られた結果をもとに成形体を作

製し、さらに加熱することで焼成体を作製することができた。この結果と第2章の Al_2O_3 の結果をもとに酵素触媒反応による DCC 法によって Zr-Ac を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 複合体の作製を次に検討した。

3-4 酢酸ジルコニウムを添加したアルミナ-ジルコニア泥漿のその場成形

3-4-1 混合泥漿に対する酢酸ジルコニウムの添加効果

分散剤として Zr-Ac を添加したときの添加効果が有効な領域について検討した。その結果を、Fig. 3-4-1 に示す。図の斜線部分は Zr-Ac の添加により泥漿の見かけ粘度が減少した添加範囲であり、分散剤としての添加効果が確認された添加量である。ここで Al_2O_3 が 100 % の時と ZrO_2 が 100 % の結果は、それぞれ第 2 章と 3-3 で得られた結果である。その結果、 Al_2O_3 が 100 % の時 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ と非常に幅広い濃度範囲で添加効果が得られたのに対し、 ZrO_2 が 100 % の時は $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ 付近の狭い範囲であった。また、混合泥漿では Al_2O_3 の割合がそれぞれ 30、50、70% において $1 \times 10^{-3} \sim 7.5 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ の領域で Zr-Ac の添加効果が得られた。したがって、 Al_2O_3 の割合が増加するにつれて Zr-Ac の添

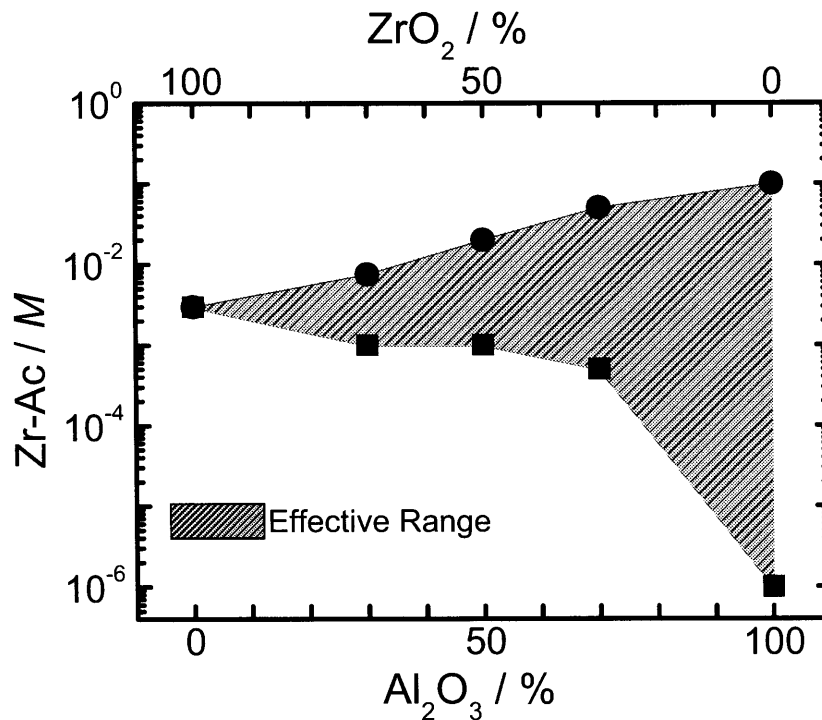


Fig. 3-4-1 Effect of Zr-Ac on the fluidities of Al_2O_3 - ZrO_2 binary systems.

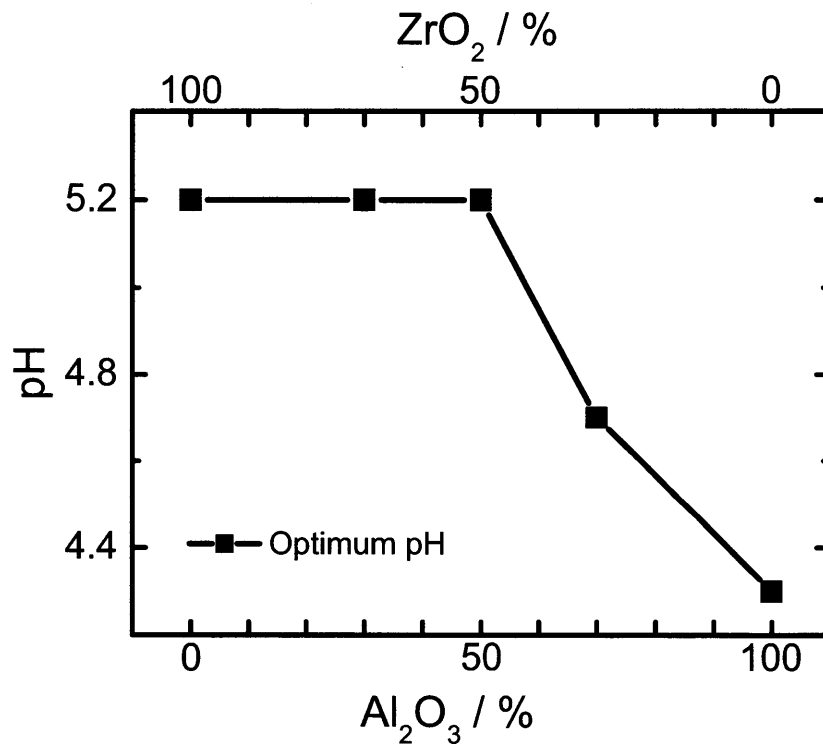


Fig. 3-4-2 Optimum pH for the fluidities of Al₂O₃-ZrO₂ systems.

加効果が広い範囲となることがわかった。また、ZrO₂ の割合が 100 %のときを除いた泥漿においては、さらに泥漿濃度を 80wt%まで高めることによって、再度最適な Zr-Ac の添加量を検討した。その結果、Al₂O₃ の割合が 30、50、70、100%において Zr-Ac の最適添加量は、 1×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 1×10^{-2} 、 1×10^{-3} Mであった。

3-4-2 酢酸ジルコニウムを最適添加した混合泥漿の最適 pH の検討

pHを変化させて各泥漿の流動性を測定し、最適なpHを検討した。Fig. 3-4-2には、得られた最適pHを示す。ZrO₂だけの場合は泥漿濃度80 wt%で検討し、混合泥漿およびAl₂O₃だけの場合は泥漿濃度75 wt%で検討した。また、各泥漿には最適添加量のZr-Acを添加した。その結果、Al₂O₃の割合が50 %以下のときは最適なpHが

5.2であり、70 %のときが4.7、100 %のときが4.3であった。これにより Al_2O_3 の割合が増加するにつれて泥漿の最適なpHが低くなることがわかった。ここでTable 3-2-1から Al_2O_3 も ZrO_2 も等電点が10である。したがって、いずれの泥漿も等電点よりもpHを低くした方が泥漿中の粒子は正に帯電するため泥漿の流動性の向上が期待できる。しかし、最適なpHは Al_2O_3 のみで調製した泥漿がpH 4.3であったのに対して ZrO_2 の割合が50 %以上の泥漿ではpH 5.2であった。これは、 ZrO_2 を部分安定化するために添加された Y_2O_3 が酸性領域で溶出するためと考えられる。以上の結果、最適なpHは混合泥漿において ZrO_2 の割合が50 %以上では5.2でありそれ以下の割合では、 Al_2O_3 の最適なpHに近づくと考えられる。

3-4-3 最適条件下での混合泥漿の濃厚化

各泥漿におけるZr-Acの最適添加量および最適pHの条件下で、各泥漿の濃厚化を行なった。その結果を、Fig. 3-4-3に示す。各泥漿の濃厚化の限界は Al_2O_3 の割合が0、30、50、70、100 % のとき83 (46)、83 (48)、83 (50)、83.5 (53)、85.5 wt% (60 vol%) であった。 Al_2O_3 の割合が多いほど最適条件では濃厚化が可能であることがわかった。 ZrO_2 の割合が50 %以上になると濃厚化限界はすべて83 wt%であった。しかし、本実験で用いた ZrO_2 の密度は $6.134 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり Al_2O_3 の密度は $3.987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。密度のデータを用いて泥漿の濃度を体積分率に換算した結果をFig. 3-4-4中に破線で示す。原料の密度が大きく違うために体積分率で泥漿濃度を示した場合には右肩上がりのグラフとなることがわかる。 ZrO_2 の割合が100 %の時と Al_2O_3 が100 %のときを比較すると体積分率では46 vol%と60 vol%と Al_2O_3 で調製した方が25 vol%程度泥漿を濃厚化することが可能であった。

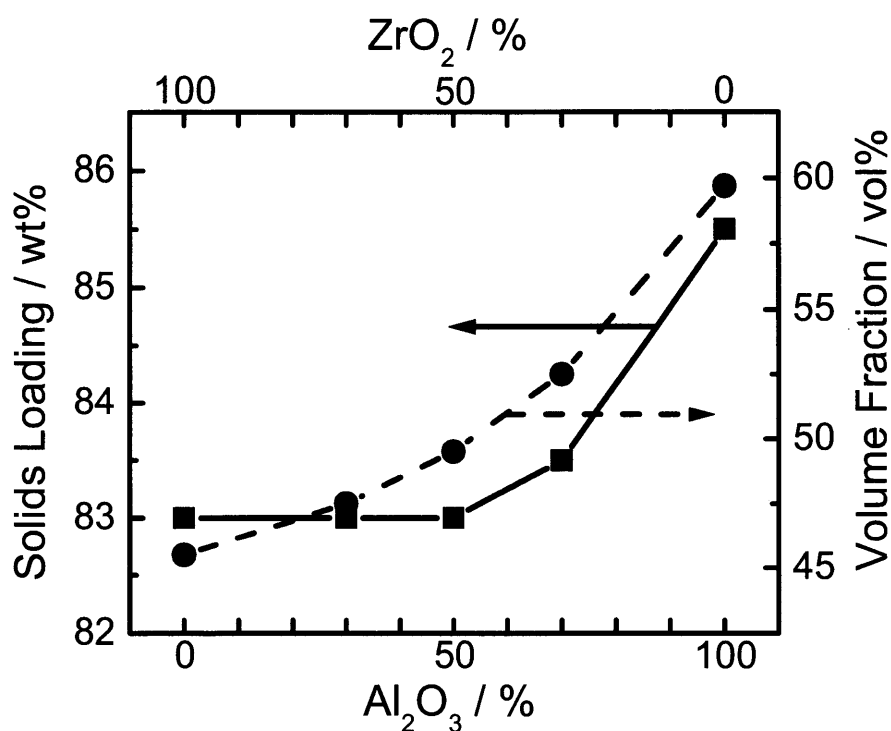


Fig. 3-4-3 Solids loading and volume fraction of slurries for Al₂O₃-ZrO₂ systems under optimum conditions.

3-4-4 成形体の作製と線収縮率の検討

尿素 $3 \times 10^{-3} M$ を含んだ混合泥漿に $1600 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ のウレアーゼ溶液を添加し型に流し込み恒温恒湿器内で湿度97%、温度 27°C で24時間保つことにより固化成形体を作製した。いずれの混合割合で作製した成形体においても、クラック等も見受けられずもとの型に近い成形体を作製することができた。

各組成における成形体の線収縮率の測定を行なった。この結果をFig. 3-4-4に示す。いずれの複合体においても線収縮率が2.5%を超えることはなくもとの型に近い成形体を作製することが可能である。また、成形体の収縮率に関しては、組成の割合で差はなかった。このような成形体が作製可能であったことは、この成形法によってニアネット成形技術すなわちセラミックスにおいてはコスト面で不利な焼成後の研

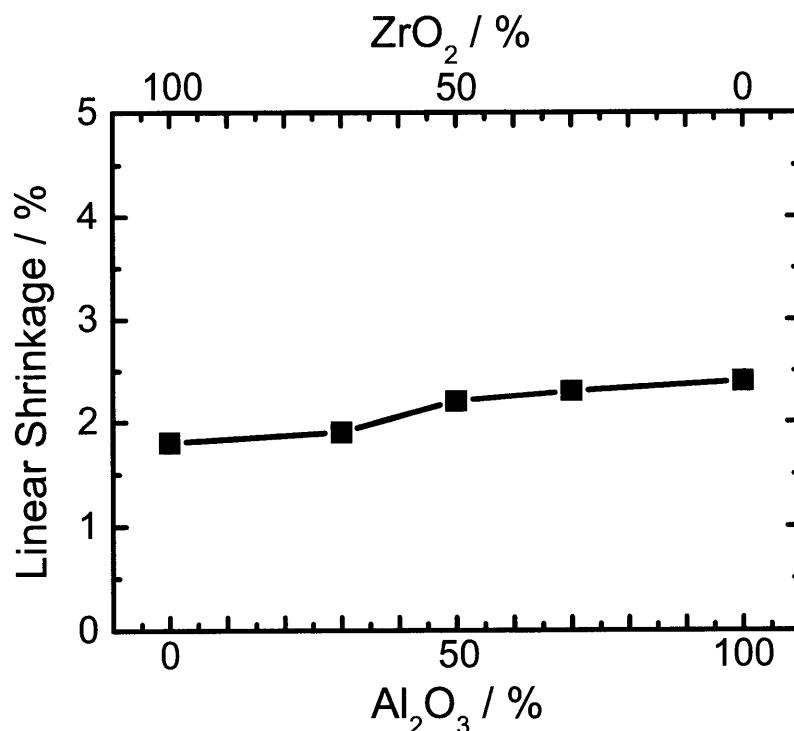


Fig. 3-4-4 Linear shrinkage of green bodies for Al₂O₃-ZrO₂ systems via DCC process.

削や研磨等による後加工の作業を大幅に削減できる技術が実現可能であることが期待できる。また、成形体の強度に関しては、ハンドリングを行うには十分な強度を持っていた。

3-4-5 焼成時の線収縮率と複合体の密度の検討

各組成の線収縮は、組成を変化させることで大きく異なることが確認できた。そこで、Fig. 3-4-5には各組成における焼成体の線収縮率を測定した結果を示す。Al₂O₃の割合が100 %のときに最も線収縮率が小さくその収縮は12.6 %であった。Al₂O₃の割合が少なくなるにつれて線収縮率は大きくなりZrO₂の割合が100 %になると21.7 %も収縮した。調製した泥漿の体積分率が高いと溶媒の占める割合が小さくなるために焼成時の収縮が抑えられると考えられる。

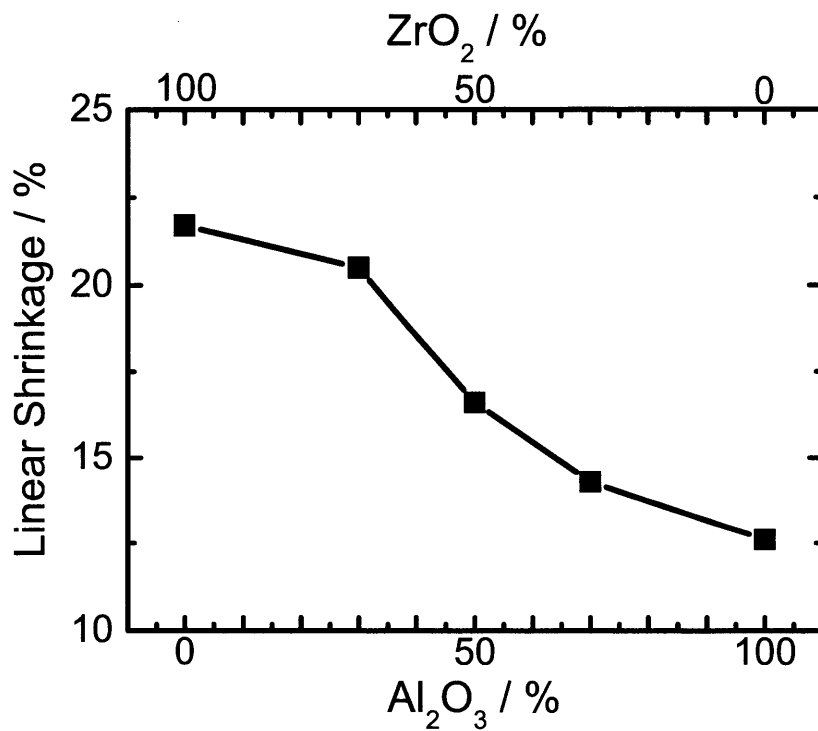


Fig. 3-4-5 Linear shrinkage of sintered bodies for Al₂O₃-ZrO₂ systems.

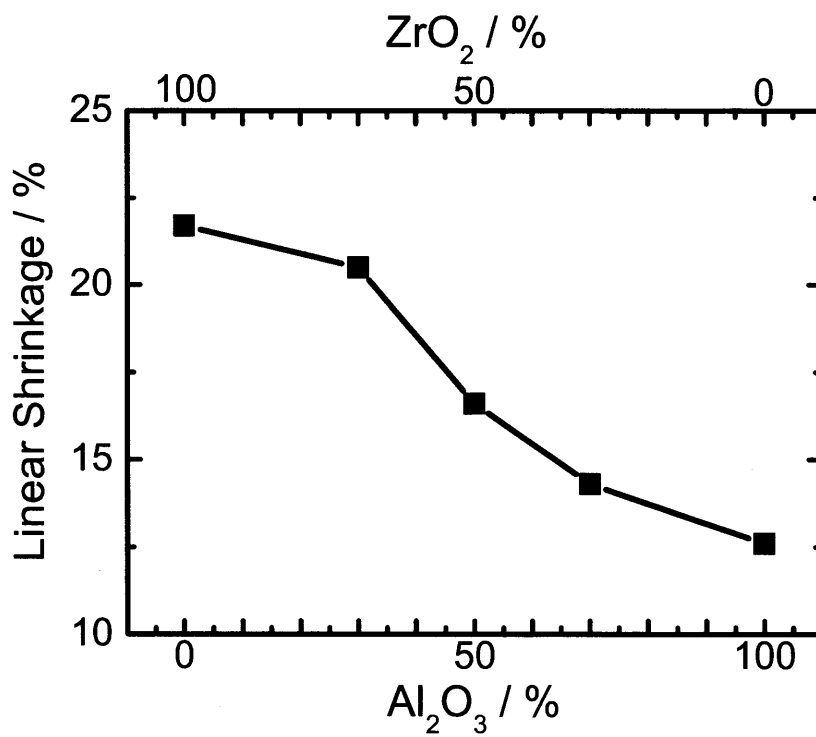


Fig. 3-4-6 Relative density of green and sintered bodies for Al₂O₃-ZrO₂ systems.

作製した成形体および焼成体の相対密度の結果をFig. 3-4-6に示す。このときの相対密度は Al_2O_3 と ZrO_2 の間では高温で焼成した場合でもほとんど反応が起こらないことから複合体の相対密度は各組成において加成性が成り立つと仮定して Al_2O_3 および ZrO_2 の焼成密度を理論密度から計算した。成形体は嵩密度を測定し、焼成体はアルキメデス法によって見かけ密度を測定した。成形体の相対密度は、 Al_2O_3 の割合が増大するに従い高い値となり、 ZrO_2 の割合が100%の時には相対密度が55.9%であったのに対して Al_2O_3 の割合が100%の時には相対密度が61.7%となった。この結果は線収縮率と同様の結果であり、本研究で調製した泥漿の体積分率が高いことからこのような結果となったと考えられる。さらに、1500℃で2時間焼成した焼成体の相対密度はいずれの組成においても96%以上の値を示した。

最後に、DCC法により後加工をほとんど必要としないニアネット成形技術を達成



Fig. 3-4-7 A intricate green body (left) and the sintered body (right).

するために複雑な形状の型を用いてDCC法を検討した。その結果、Fig. 3-4-7に示す。写真の左側は Al_2O_3 の割合が50 %で作製した複雑形状の Al_2O_3 - ZrO_2 複合体の成形体であり、右側はその成形体を 1500°C で2時間焼成した焼成体である。成形体および焼成体は、いずれも型を忠実に再現し複雑な形状を作製することが可能であった。また、加熱焼成することによって試料にクラックが入るという現象は確認されず緻密な焼成体を作製することができた。このような複雑な形状の成形体を作製することはセラミックスの分野においては今まで非常に困難であったが、このDCC法を行うことで、比較的容易に作製可能であることがわかった。

3-4-6 結論

各泥漿における分散剤として効果があるZr-Acの添加量の領域は Al_2O_3 の割合が増えるにつれて幅広くなることがわかった。最適添加量のZr-Acを添加した泥漿のpHを種々変化させ最適なpHの検討を行なった。その結果、 ZrO_2 の割合が50 %を超えると5.2が最適なpHとなりそれ以下の割合では30 %で4.7、 Al_2O_3 が100 %で4.3となった。このような挙動を示すのは、原料の ZrO_2 に含まれる Y_2O_3 の溶出のためと考えられる。濃厚化を行なった結果、 Al_2O_3 の割合が多い方が濃厚化することが可能で、その濃度は Al_2O_3 の割合が100 %において、86 wt% (60 vol%) と泥漿条件としては極限に近い泥漿の調製が可能であった。

$3 \times 10^{-3} \text{ M}$ 尿素を含んだ Al_2O_3 - ZrO_2 混合泥漿に $1600 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$ のウレアーゼを添加し型に流し込み固化条件を制御することで各組成において複雑形状な Al_2O_3 - ZrO_2 複合成形体が作製可能であった。この成形時の線収縮率はいずれの組成においても 2 %程度でありニアネット成形技術が期待できる結果となった。各組成の成形体の相対密度は Al_2O_3 の割合が増加するに従い増加する傾向が見られ、この結果

は泥漿の体積分率とよく一致した。成形体を 1500 °C で 2 時間焼成することで高い相対密度を示す複合焼成体が作製可能であった。

3-5 まとめ

Zr-Ac で分散安定化した ZrO_2 泥漿と Al_2O_3 - ZrO_2 混合泥漿に尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した DCC 法について検討した。その結果、酸性領域でいずれの泥漿も Zr-Ac を添加することで流動性が向上した。このことから Zr-Ac は分散剤として有効であることがわかった。さらに、Zr-Ac の添加は Al_2O_3 の割合が多いほうが効果的であることがわかった。いずれの泥漿も尿素とウレアーゼの酵素触媒反応による DCC 法によって固化成形体を作製することが可能であった。複雑形状の型を使用することで鋳込み成形法よりも複雑な成形体を作製することが可能であり、この成形体を加熱することで複雑形状の焼成体を作製することが可能であった。

本研究では、DCC 法によって複雑形状の Al_2O_3 - ZrO_2 複合体が作製可能であることを示した。しかし、残念ながら、ZTA 等の複合化によるメリットを検討するまでには至らなかった。今後、この DCC 法を用いて作製した Al_2O_3 - ZrO_2 複合体を様々な方向から評価することで複合体の特異的な性質が提示されるのを期待する。

参考文献

- 3-14) K. R. Wilfonger, W. R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1256 (1989).
- 3-15) M. Bengisu, O. T. Inal, J. R. Hellmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 346 (1990).
- 3-16) B. L. Karihaloo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1703 (1991).
- 3-17) K. B. Alexander, P. F. Becher, X. L. Wang, C. H. Hsueh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 291 (1995).
- 3-18) D. Casellas, M. M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1958 (2005).
- 3-19) X. Liu, Y. Huang, J. Yang, *Ceram. Inter.*, **28**, 159 (2002).

- 3-20)D. Casellas, M. M. Nagl, L. Llanes and M. Anglada, *J. Mater. Process. Tech.*, **143-144**, 148 (2003).
- 3-21)N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85 (1978).
- 3-22)N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 49 (1976).
- 3-23)D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 610 (1982).
- 3-24)T. Shimada, K. Nagata, M. Hashiba, E. Miura, T. Ono, Y. Nurishi, *Adv. Ceram.*, **24**, 397 (1988).
- 3-25)T. Ono, K. Nagata, M. Hashiba, E. Miura, Y. Nurishi, T. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1974 (1989).
- 3-26)O. Vasykiv, Y. Sakka, V. V. Skorokhod, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 299 (2003).
- 3-27)H. G. Schlegel, H. Kalteasser, "Methods of Enzymatic Analysis", Vol. 2, p. 1081 (H. U. Bergmeyer, ed.), Verlag Chemie Weiheim, Academic Press, New York – London (1974).
- 3-28)JCPDS 46-1212.
- 3-29)JCPDS 50-1089.

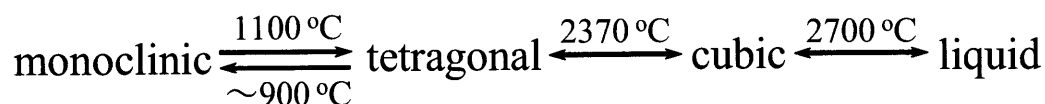
- 第4章 -

ジルコニアに含まれるイットリアの溶出を
利用したその場成形法の検討

第4章 ジルコニアに含まれるイットリアの溶出を利用した その場成形法の検討

4-1 緒言

近年、ジルコニア (ZrO_2) は固体酸化物型燃料電池の電解質^{(4-1), (4-2)}や自動車の酸素センサー^{(4-3), (4-4)}、光ファイバー用接続部品 (フェルール)⁽⁴⁻⁵⁾等々に使用され注目を集めている材料の一つである。また、従来から非常に高強度な材料であり、更に高温条件で超塑性⁽⁴⁻⁶⁾を示すことが知られている。これは、1975年にGarvie⁽⁴⁻⁷⁾が高靱性であるセラミックスを発表して以来、脆さを克服したセラミックスとして機能材料への応用が注目されるようになった。この性質は ZrO_2 特有のせん断的な体積膨張を伴うような正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態のために起こる。ここで ZrO_2 は、単斜晶 (monoclinic、 m 相)、正方晶 (tetragonal、 t 相)、立方晶 (cubic、 c 相) の3つの多結晶形が存在し、純粋な ZrO_2 の相変化は、次のように示される⁽⁴⁻⁸⁾。



ここで、焼成後の冷却時に起こる t 相から m 相の転移には約 4 vol% の体積膨張がともなう。 ZrO_2 単成分では、この相転移に伴う異常体積膨張のために、冷却中にクラックを生じることで緻密な焼成体を得ることができなかつた。そこで、イットリア (Y_2O_3)、カルシア (CaO)、マグネシア (MgO) などの酸化物を固溶させることで安定化する方法が開発された⁽⁴⁻⁸⁾。この方法は、安定化剤を固溶させる事によって m 相への転移温度を下げ、常温で準安定な正方晶や立方晶にすることで緻密な焼成体を作製することが可能となり高強度で機能が優れているために機能材料として急成長することとなった。

しかし、安定化剤である Y_2O_3 は、Klein ら⁽⁴⁻⁹⁾によると pH を酸性条件の懸濁液を調製した時に溶出することが報告されている。このような Y_2O_3 の溶出を避けるために、打越らは、ポリエチレンイミンを添加し、表面に吸着させることで Y_2O_3 の溶出が抑えられ分散安定な懸濁液の調製が可能であることを報告している⁽⁴⁻¹⁰⁾。本研究では、このような酸性領域で調製した ZrO_2 泥漿から溶出する Y_2O_3 に着目し、逆にこの Y_2O_3 の溶出を利用して ZrO_2 泥漿のイオン強度を増大させることで固化成形体を作製する DCC 法について検討した。

しかし、このような方法で DCC 法を達成するためには、 Y_2O_3 の溶出が泥漿の流動性に影響を及ぼさない程度の短時間で泥漿を調製する必要がある。そこで、本研究では、近年開発されたブレードレスの遊星攪拌脱泡機を用いて短時間に泥漿を調製することを試みた。この遊星攪拌脱泡機はインク、塗料の攪拌脱泡や TFT 方式の液晶のシーリング剤や銀ペースト類の調製に用いられ短時間で均一な混合ペーストや泥漿を作製することが可能であることが報告されている⁽⁴⁻¹³⁾。この新規な遊星攪拌脱泡機を使用してセラミックス懸濁液を調製した報告は少なく十分に調製条件が検討されていない⁽⁴⁻¹⁴⁾, ⁽⁴⁻¹⁵⁾。そこで、本研究では、このような新規な遊星攪拌脱泡機を用いた泥漿調製を検討した。

これまでに濃厚な泥漿に添加剤を添加してその添加剤を徐々に溶出させることで固化成形体を作製する DCC 法がいくつか報告されている。その例として、ポリアクリル酸アンモニウム (PAA) で分散安定化した濃厚な Al_2O_3 泥漿に Y_2O_3 を少量添加し、添加した Y_2O_3 を Al_2O_3 泥漿中に均一に溶出させることで泥漿のイオン強度を増大させ、流動性を悪化させて固化成形体を作製することが可能であったと報告されている⁽⁴⁻¹¹⁾。しかも、この系では、 Al_2O_3 と Y_2O_3 が反応し、 $1400^\circ C$ で作製した焼成体は $AlYO_2$ が生成し、更に $1450^\circ C$ 以上で作製した焼成体 YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) が生成した。この反応によって得た Al_2O_3 焼成体は Y_2O_3 を含まない焼成体と比較して強度が高くなること

を報告されている。その他にも、窒化アルミニウムの加水分解反応を利用し、泥漿中の pH のシフトや泥漿のイオン強度を増加させることで固化成形体を作製する方法についても報告されている⁽⁴⁻¹²⁾。

本研究では、もともと準安定な正方晶の ZrO_2 を得るために添加されている Y_2O_3 からの Y^{3+} の溶出を利用させることでイオン強度を増大させて固化成形体の作製を試みた。そこで、本研究の4-2では、 ZrO_2 の溶出挙動をとゼータ電位について検討した。その結果をもとに、4-3 では、新規な遊星攪拌脱泡機を用いて ZrO_2 泥漿の調製条件を検討した。

また、本研究の4-2と3では、4-3 で得られた結果を基にして短時間で調製した ZrO_2 から Y_2O_3 の溶出を利用したその場成形法の検討を行った。この際に多孔質でない型を選択することで、溶出した Y^{3+} を ZrO_2 泥漿中に残存させた。その結果から、溶出した Y^{3+} は再度安定化剤として有効に働かせ、均一な固化成形体や焼成体が作製可能であるかどうかを検討した。

4-2 実験方法

4-2-1 原料と使用試薬

原料の ZrO_2 には TZ-3Y (メーカー公表値:比表面積 $16\pm 3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、焼成密度 $6.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、東ソー製) と TZ-3YS (メーカー公表値:比表面積 $7\pm 3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、東ソー製) を用いた。溶媒は Milli Q システム (Milli Q Plus、Millipore 製) の超純水を使用し、pH 調整には硝酸を用いた。

4-2-2 ゼータ電位の測定

Y_2O_3 で部分安定化した ZrO_2 (TZ-3Y)、安定化していない ZrO_2 (TZ-0)、安定化剤として添加されている Y_2O_3 のゼータ電位を固体含量 2 vol% で種々の pH に調整した懸濁液を用いた。これらの懸濁液はボールミリングを 24 時間行って調製し、各懸濁液の pH は硝酸とテトラメチルアンモニウム水溶液を用い調整した。ゼータ電位の測定には超音波方式粒度分布・ゼータ電位測定装置 (DT-1200、Dispersion Technology 製) を用いた。この測定法は次のような原理に基づいている。懸濁液中の粒子に超音波を照射すると、溶媒と粒子の密度差により粒子は相対的に振動する。その際、粒子とその周囲の対イオンが分極を生じ、コロイド振動電位による電場を発生する。この電場は懸濁液中の電極表面の電位変化を生じ、電流として検出される。その電流値からゼータ電位を測定する方法である。

4-2-3 ジルコニア泥漿中のジルコニウムとイットリウムの溶出挙動の測定

TZ-3Y からの Zr^{4+} イオンと Y^{3+} イオンの溶出量を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES、PS-1000 UV、Leeman Labs. 製) によって測定した。比較のために粒径が TZ-3Y よりも大きい TZ-3YS (メーカー公表値:比表面積 $7\pm 3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、焼成密度 6.05

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、東ソー製)も同様に測定した。種々pHに調整した5 wt%の ZrO_2 懸濁液を5分間マグネティックスターラーで攪拌し調製した。得られた懸濁液は24時間静置し、その後上澄み溶液を分取した。上澄み溶液は1500gで100分間高速遠心分離機(H-1500DR、コクサン製)によって完全に溶液を分離した。この溶液中のZrとYの濃度から元の ZrO_2 に含まれる Zr^{4+} と Y^{3+} の溶出量を算出した。 Y_2O_3 の全量は ZrO_2 中に3 mol%含まれると仮定した。

4-2-4 新規な遊星攪拌脱泡機を用いた攪拌

使用した遊星攪拌脱泡機は、試料を入れた容器を公転回転軸から45度傾けて公転と自転を同時に行なうことにより攪拌および脱泡を行なう⁽⁴⁻¹³⁾。公転運動のみを与えると容器内の試料は、Fig. 4-2-1 (a)のように公転軸に対して垂直に遠心力が加わり試料は容器の外側に押しつけられる。一方、自転運動のみを与えると容器内の試料は、Fig. 4-2-1 (b)のように円の中心を通る自転軸に対して容器の円周方向に遠心力

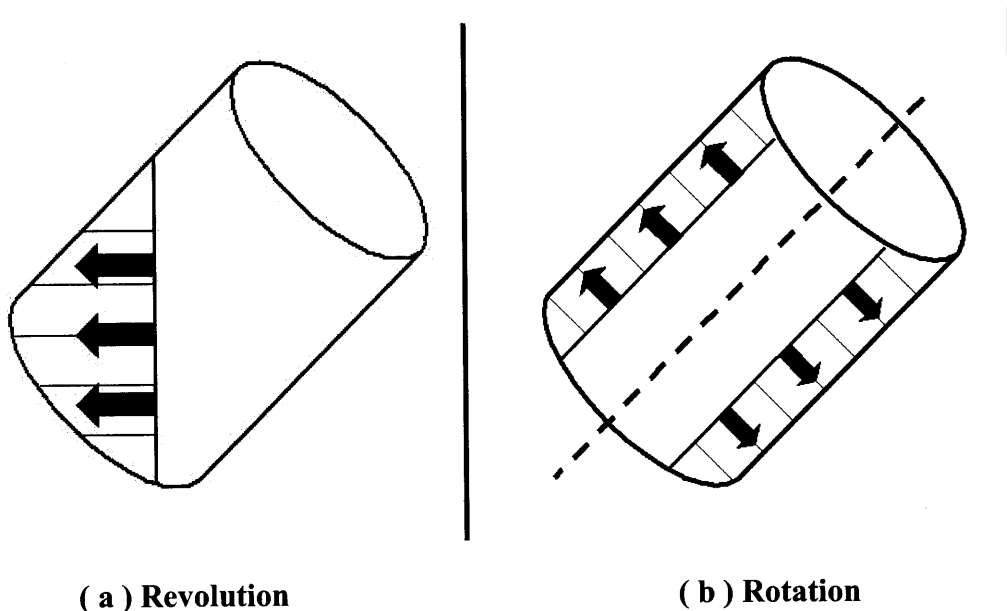


Fig. 4-2-1 The schematic of the planetary mixer used in this study.

が加わり試料は円筒状になる。個別に回転を加えても試料が攪拌されないが、容器に公転と自転を同時に与えると試料は、合成ベクトルと捻りトルクにより容器の円周方向に渦を巻きながら自転軸に対して上下に運動する。このようにして試料は均一に攪拌される。攪拌は自転方向の回転数を上げるほど有効である。また、本研究では検討しないが脱泡に関しては、公転運動が有効であり遠心力によって容器の外側に押しつけられる際に、試料中に存在する気泡が試料の外に押し出されることを利用し脱泡する。

本研究では新規な遊星攪拌脱泡機(MS-SNB 350N、松尾産業製)を使用し、Table 4-2-1、4-2-2 には各設定における公転および自転の回転数を示す。公転回転数は 268 rpm から 1340 rpm で 9 段階に設定可能であり、自転回転数は公転回転数に対して 0 から 1.0 倍で 10 段階の設定が可能である。遊星攪拌の時間は 10 s 間隔で 10 から 990 s 間まで設定可能である。本装置の容器の容量は 1 個につき最大で 200 mL であり、一度に 2 個の容器を攪拌することが可能である。

4-2-5 泥漿調製と流動性の評価

新規な遊星攪拌脱泡機を用いて ZrO_2 (TZ-3YS) と超純水により泥漿調製を行なった。本研究では、分散剤は無添加で行ない泥漿の pH 調整等も行なわなかった。泥漿は、全量が 25 mL となるように調製した。また、ボールミリングには ZrO_2 製の玉石 ($\phi = 10 \text{ mm}$) を原料の TZ-3YS とほぼ同じ重量を使用した。

調製した泥漿はレオメーター (HAAKE 製 RS-150) を用いて流動性の評価を行なった。測定セルにはダブルギャップタイプ (DG-41) を用い 25°C で行なった。流動挙動の測定は、せん断速度を制御して 0.1 s^{-1} から 600 s^{-1} までのせん断速度で測定を行なった。各せん断速度の見かけ粘度を算出し流動性を評価した。

Table 4-2-1 Revolution (Rev.) speed.

Setting values	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rev. (rpm)	268	402	536	670	804	935	1058	1218	1340

Table 4-2-2 Rotation (Rot.) speed.

Rot. \ Rev.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	20	44	59	74	88	103	116	134	147
2	59	88	118	147	177	206	233	268	295
3	88	133	177	221	265	309	349	402	442
4	118	177	236	295	354	411	466	536	590
5	147	221	295	369	442	514	582	670	737
6	177	265	354	442	531	617	698	804	884
7	206	310	413	516	619	720	815	938	1032
8	236	354	472	590	703	823	931	1072	1179
9	268	402	536	670	804	935	1058	1218	1340

(rpm)

4-2-6 沈降試験による評価

泥漿の分散安定性を評価すべく60 wt%のTZ-3YSで沈降試験を行った。沈降試験には泥漿25 mLをメスシリンダー（直径: 1 cm、高さ: 30 cm）に入れて行った。沈降試験は泥漿をメスシリンダーに入れた直後から開始し30日間（108000 s）測定を行い、沈降した粒子の堆積量を測定することで評価した。

4-2-7 泥漿の調製と流動挙動の測定

本研究におけるその場成形法による焼成体の作製工程を Fig. 4-2-2 のフローチャートに示す。TZ-3Y 泥漿は新規な遊星攪拌脱泡機（MS-SNB 350N、松尾産業製）を用いた遊星攪拌とボールミリングの2通りで調製した。遊星攪拌での調製方法は前から得られた結果からより玉石と氷を用い、さらに発熱を抑えるために公転速度と自転速度を1058 rpmとし240 s間攪拌することで調製した。また、ボールミリングは24時間行い泥漿を調製した。75 wt%のZrO₂泥漿にpH調整剤である硝酸を種々量添加し流動挙動を検討することで最適な硝酸の添加量を決定し、その時のpHは泥漿調製後に測定した。泥漿の流動挙動はレオメーター（RS-150、HAAKE製）を用いて行なった。測定セルにはダブルギャップタイプ（DG-41）を用いた。測定はせん断速度制御（CR mode）で温度25°Cで行ない、せん断速度が0.1 s⁻¹から600 s⁻¹までの範囲で測定を行なった。得られた結果から各せん断速度の見かけ粘度を算出し流動性を評価した。

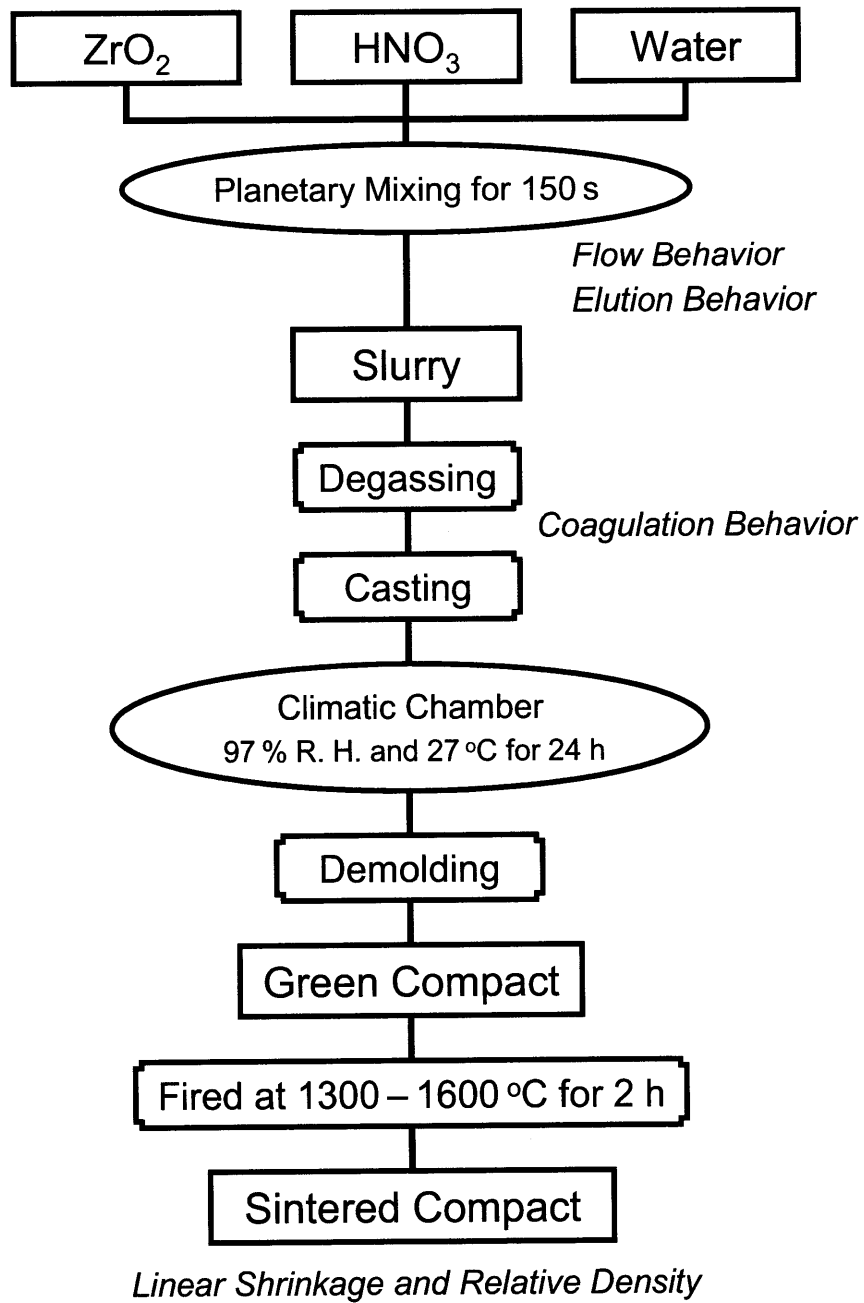


Fig. 4-2-2 Experimental procedure.

4-2-8 固化挙動の測定

得られた結果から、 Y_2O_3 の溶出を利用したその場成形を行う際に、泥漿の固化挙動を検討した。その前に調製した泥漿は 15 分間真空脱泡を行った。固化挙動はオシレーション測定にて $27^{\circ}C$ 、一定の周波数 1 Hz、応力 3 Pa の条件で行い、測定セルにはパラレルプレート (PP-35) を用いた。また、測定時間は最大 3600 s 間測定し、その間に急激に G' が上昇した場合はその時点で測定を終了した。このオシレーション測定によって固化開始時間を検討した。

4-2-9 成形体および焼成体の作製と評価

遊星攪拌によって調製した泥漿は真空脱泡を行った後、ポリプロピレン製の型 (50 x 80 x 10 mm) に流し込んで恒温恒湿器 (MHT-2200、三洋電機製) を用いて湿度 97 %、温度 $27^{\circ}C$ に保った条件下で 24 時間泥漿を固化させて成形体を作製した。成形体は焼成温度 $1300^{\circ}C$ から $1600^{\circ}C$ で 2 時間加熱することで焼成体を作製した。焼成体は、アルキメデス法によって見かけ密度を測定し、その結果と理論密度 $6.134 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ から相対密度を算出した。また、線収縮率は成形体からの収縮を測定することで算出した。

4-3 ジルコニアに含まれるイットリアの溶出量の測定

4-3-1 ジルコニア泥漿のpHに対するゼータ電位の挙動

Y_2O_3 で部分安定化した ZrO_2 のTZ-3Y、安定化していない ZrO_2 のTZ-0、安定化剤として添加されている Y_2O_3 のゼータ電位の挙動をFig. 4-3-1に示す。それぞれの等電点はTZ-3YがpH 10、TZ-0がpH 6.5であり、 Y_2O_3 は測定範囲内で等電点を得ることができず常に正に帯電していた。このことから、部分安定化のために添加した Y_2O_3 の影響でTZ-3Yの等電点はTZ-0の等電点に比べて大きく塩基性側にシフトしたと考えられる。この結果、安定化剤である Y_2O_3 の添加は ZrO_2 泥漿の分散と流動性に大きく影響を与えることがわかった。

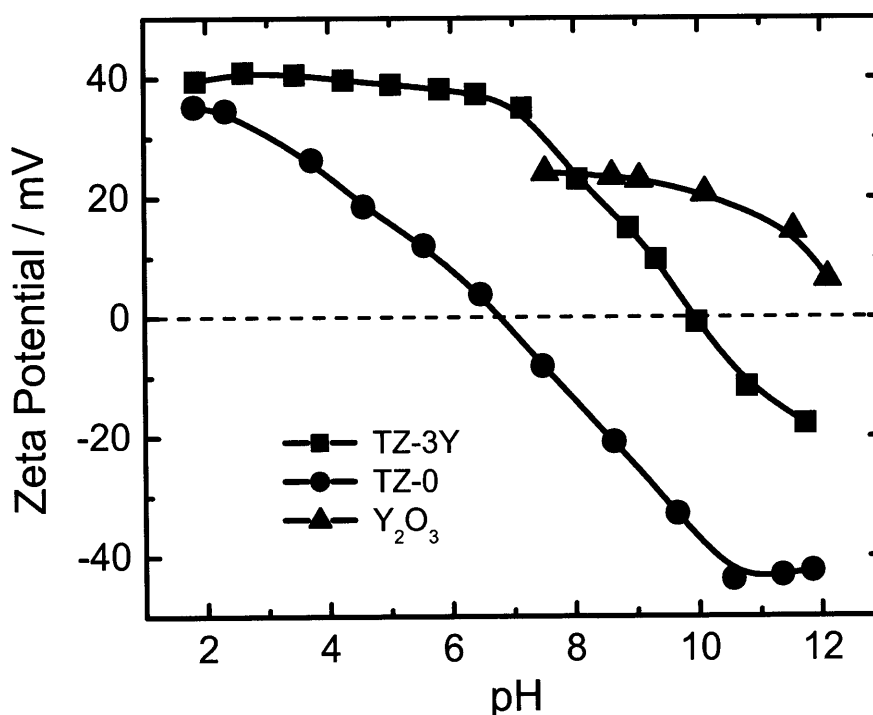


Fig. 4-3-1 Zeta potentials of the TZ-3Y, TZ-0, and Y_2O_3 versus pH curves.

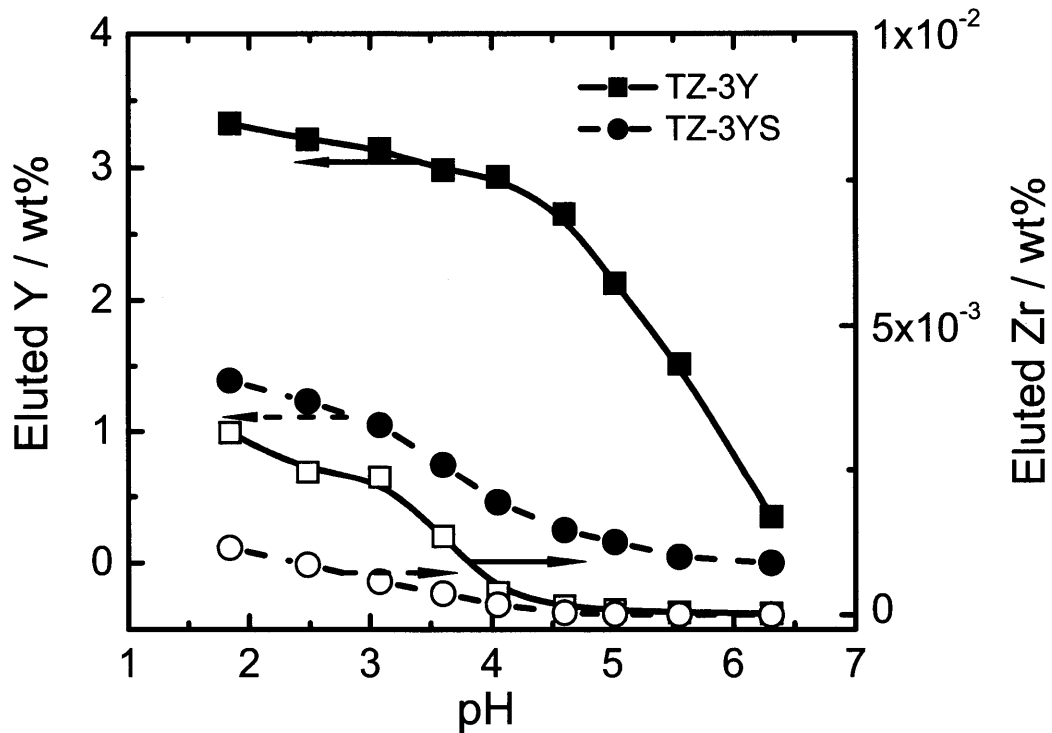
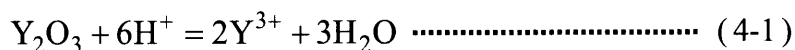


Fig. 4-3-2 Elution behaviors of Zr^{4+} and Y^{3+} versus pH curves for TZ-3Y and TZ-3YS.

4-3-2 ジルコニア泥漿中のジルコニウムとイットリウム の溶出挙動の検討

部分安定化した ZrO_2 の Zr^{4+} と Y^{3+} の溶出挙動を TZ-3Y と TZ-3YS の酸性懸濁液を用いて検討した。その結果を Fig. 4-3-2 に示す。Zr の溶出量は TZ-3Y も TZ-3YS も 5×10^{-3} wt% 以下の溶出しか認められずほとんど溶出していないことがわかる。しかし、 Y_2O_3 中の Y^{3+} の溶出は pH の添加とともに顕著に増加することがわかる。TZ-3Y は TZ-3YS と比較して非常に Y の溶出量が多く pH 5 付近で 2 wt%、pH 4 付近では 3 wt% 溶出したことがわかる。これは、TZ-3Y の方が TZ-3YS と比較して Table 3-2-1 に示したように比表面積が広いいため溶出量が pH の低下にもなって大きくなると考えられる。この溶出は次の式 (4-1) に示すような反応のために起こると考えられる⁽⁴⁻⁹⁾。



ここで ZrO_2 泥漿のイオン強度 (I) は、このような Y^{3+} の溶出のために pH の低下とともに顕著に増加することがわかる。このイオン強度は次の式 (4-2) で示される。

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \dots\dots\dots (4-2)$$

式 (4-2) の C_i はイオン i のモル濃度、 Z_i はイオン i の価数である。ここで Y^{3+} イオンは 3 価の陽イオンであるためイオン強度の増大に大きく影響し、 ZrO_2 泥漿に与える影響が非常に大きいことがわかる。この Y^{3+} の溶出量を制御することで泥漿の分散安定性を制御することが可能である。本研究では、 Y^{3+} の溶出量が非常に多い TZ-3Y を用い、この溶出量を制御することで泥漿を固化させるその場成形法を確立することとした。

4-3-3 結論

ZrO_2 の等電点は安定化剤として添加される Y_2O_3 の影響を受けることが明らかとなった。また、この Y_2O_3 は、酸性泥漿で溶出することが明らかとなり、粒径が細かいほどその溶出量は多くなることが明らかとなった。

4-4 新規な遊星攪拌脱泡機を用いた泥漿調製の検討

4-4-1 新規な遊星攪拌脱泡機の攪拌効率の検討

遊星攪拌脱泡機の攪拌効率を検討するために泥漿濃度 81 wt%にて公転および自転の速度を種々変化させてその時の流動性を測定した。公転速度は設定値 5、7、9で行ない、それに伴う自転速度は設定値 7、8、9で行ない攪拌時間は、すべて 150 sで固定し流動性を測定した結果を Fig. 4-4-1 に示す。左側の縦軸は粘度を、右側の縦軸は遊星攪拌により上昇した泥漿の温度の結果である。公転および自転の回転数を増加させると、粘度は減少する傾向が見られる。しかしながら公転速度を 9 に設定すると急激に泥漿の温度が上昇することがわかる。この際、Fig. 4-4-2 に示すような牛乳を加熱した時にみられるラムスデン現象に似た現象が認められ泥漿の表面上に薄い膜

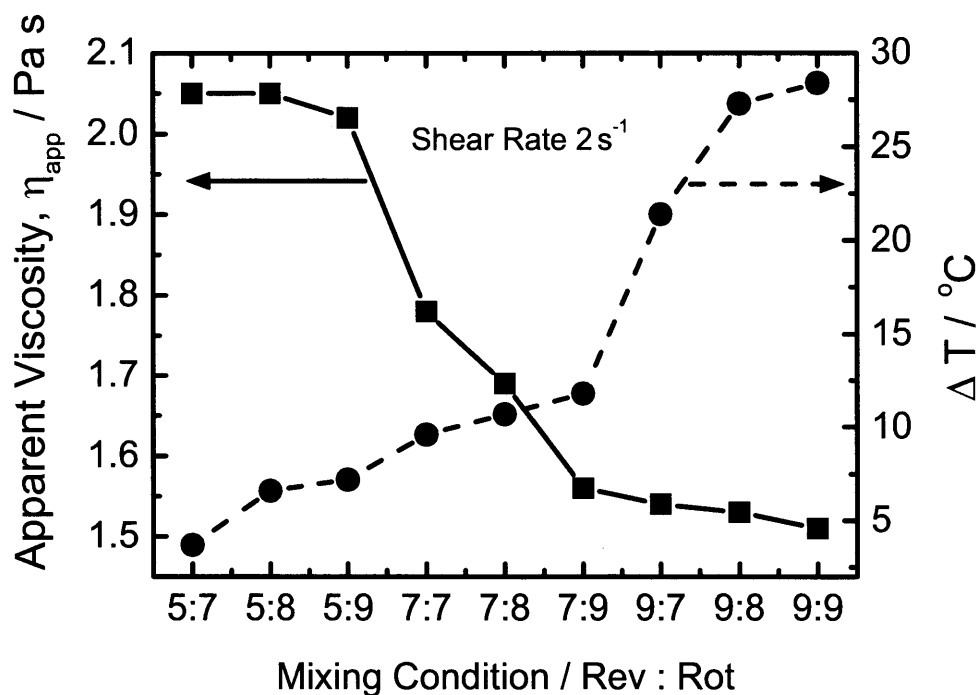


Fig. 4-4-1 Apparent viscosity and temperature change for 81 wt% ZrO_2 slurries as a function of revolution and rotation ratio.

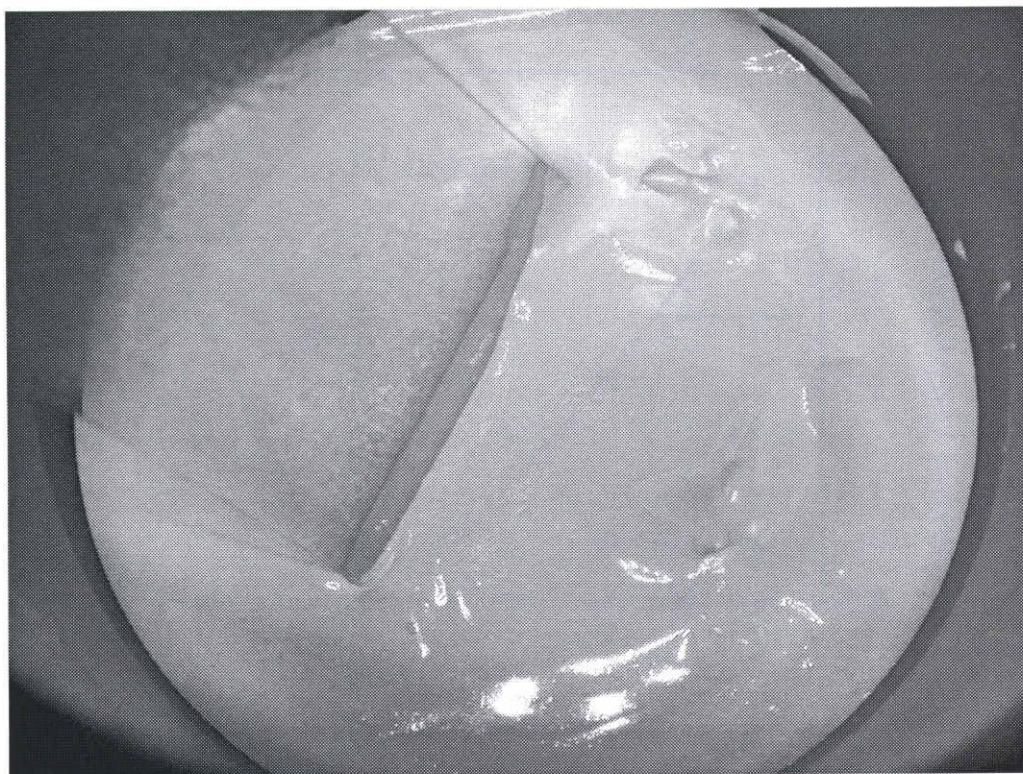


Fig. 4-4-2 Photograph of the forming film on the surface of ZrO_2 slurry.

が形成した。この膜がレオロジー測定の際に含まれると粘度は大きく上昇した。Fig. 4-4-1 の公転速度の設定値が 9 のデータは、その膜を含まないで測定ができたため粘度は低い値となった。しかし、この皮膜の形成により泥漿は濃度が不均一となると判断したため以降の実験では公転速度の設定値 9 を除いて粘度が最も低下した公転速度の設定値 7、自転速度の設定値 9 により遊星攪拌を行なうこととした。

次に遊星攪拌の公転速度を 7、自転速度を 9 に固定し遊星攪拌の時間を種々変化させて 81 wt% の泥漿を調製したときの流動性の結果を Fig. 4-4-3 に示す。遊星攪拌の時間が 150 s から 180 s にかけて粘度は低下し良好な流動性を持った泥漿が調製できた。しかし、210 s 間遊星攪拌を行なうと粘度が上昇する結果が得られた。この結果は、

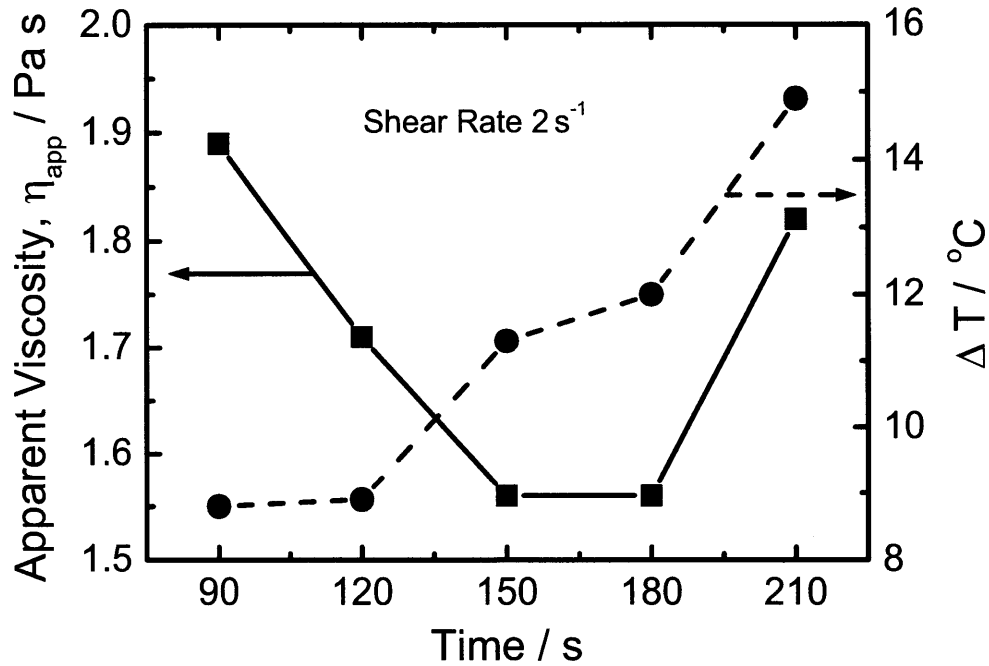


Fig. 4-4-3 Apparent viscosity and temperature change for 81 wt% ZrO₂ slurries as a function of planetary mixing time.

前述した皮膜が泥漿表面に形成されたために起こった。したがって、遊星攪拌の時間も泥漿の温度上昇を考慮して設定すべきである。

4-4-2 ボールミリングの前に新規な遊星攪拌で泥漿調製することによる流動性への影響の検討

通常ボールミリングを行なったときのミリングの時間変化による流動性と遊星攪拌機により遊星攪拌を行なった後ボールミリングを行なったときのミリング時間による流動性の違いを比較検討した。ボールミリングのみで調製した泥漿とボールミリングの前に遊星攪拌を公転速度 7、自転速度 9 で 150 s 間行なったときの結果を Fig. 4-4-4 に示す。いずれの泥漿調製においてもボールミリングを長時間行なうことで泥漿の流動性

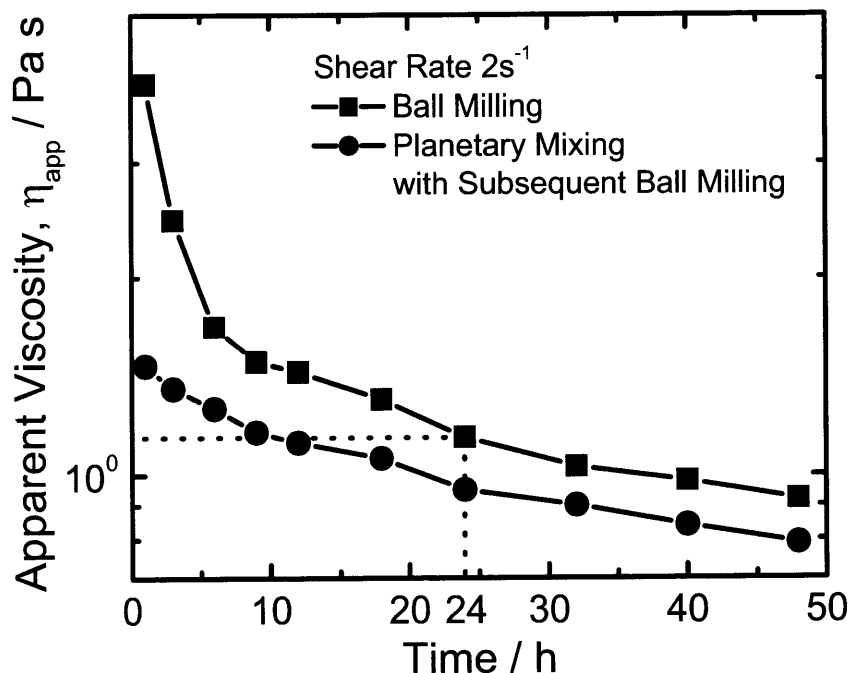


Fig. 4-4-4 Apparent viscosity for 81 wt% ZrO₂ slurries as a function of ball milling time with or without planetary mixing.

は、向上する。しかし、ボールミリングのみで行なった泥漿はミリング時間が6時間まで非常に泥漿の流動性が悪いのに対して、あらかじめボールミリングの前に遊星攪拌を行なったほうが短い時間のボールミリングでも流動性が良いことが確認できる。また、いずれのミリング時間においてもあらかじめ遊星攪拌して調製した泥漿の方がミリングのみで調製した泥漿より粘度が低く、ミリング時間を長くしてもほぼ均等に粘度の差を保ち続ける。これまではボールミリングを24時間行ない泥漿調製していたが、あらかじめ遊星攪拌を行ない泥漿調製することによって12時間で同等程度の粘度となる。したがって、ボールミリングを行なう前にあらかじめ遊星攪拌を行なうことによって、ボールミリングだけで泥漿を調製するのに必要であった時間の半分で泥漿が調製可能であることがわかった。

次に調製方法による泥漿の分散性の違いを検討するために、各方法にて 60 wt%で調製した ZrO_2 泥漿を用いて沈降試験を行った。この結果を Fig. 4-4-5 に示す。遊星攪拌のみで調製した泥漿は他の調製方法と比べて沈降速度が速く短時間に堆積したことがわかる。これは、遊星攪拌のみで泥漿を調製した場合、凝集した粒子を解砕するほどのエネルギーがないために 2 次粒子のままで分散したため沈降速度が速くなったと考えられる。また、ボールミリングのみで調製した泥漿も遊星攪拌後にボールミリングした泥漿も 10 日間以上粒子の堆積が確認できなかったため粒子はよく解砕され、分散していることがわかった。

これらの結果から、ボールミリングを行なう前に遊星攪拌を行ない調製した泥漿の濃厚化の限界を検討した結果を Fig. 4-4-6 に示す。ここで、遊星攪拌の条件においてこれまでの公転速度 7 で行なうと遊星攪拌後の泥漿温度が急激に上昇し、極端な場合は泥漿の固体濃度が上昇するにつれ粘度が上昇するため泥漿の動きが回転速度について行くことができずにそのまま原料の粉体が水を包むようにして塊になってしまった。そこで、公転速度を 5 まで落とし自転速度を 9、遊星攪拌の時間を 270 s 間の条件で行なった。ここで、濃厚化の限界はボールミリングのために遊星攪拌の容器から調製した泥漿をポリ瓶に移す際に明らかに原料の粉体が容器の底に残った時点で泥漿が不均一となったと考え濃厚化の限界とした。その結果、泥漿は 83 wt%まで濃厚化が可能であった。ボールミリングのみで泥漿を調製したときの泥漿の濃厚化限界が 81 wt%に比較して 2 wt%の濃厚化が可能であることがわかった。

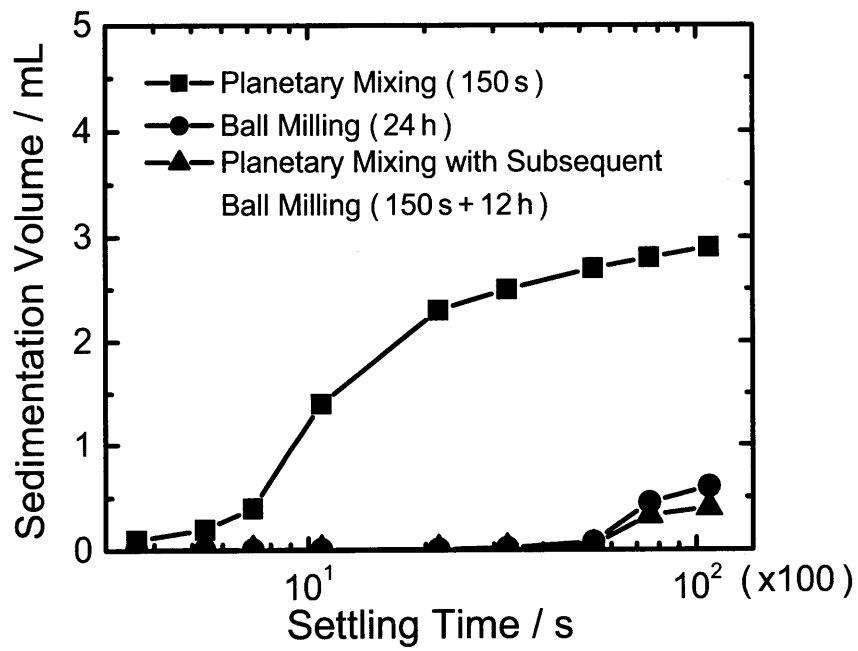


Fig. 4-4-5 Sedimentation volume as a function of settling time for 60 wt% ZrO₂ slurries prepared using various techniques.

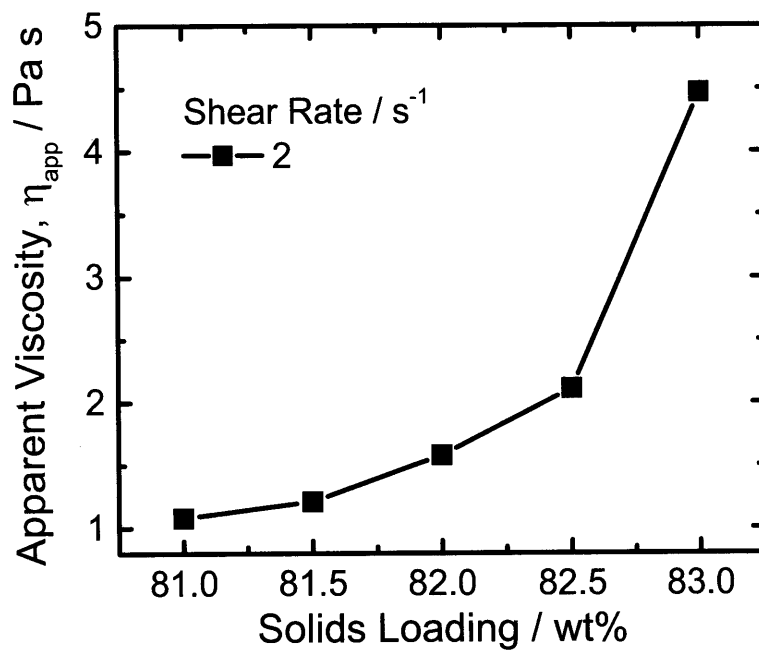


Fig. 4-4-6 Apparent viscosity as a function of solids loading for ZrO₂ slurries prepared by ball milling with planetary mixing.

4-4-3 新規な遊星攪拌のみでの泥漿調製の検討

これまでの結果、遊星攪拌のみで濃厚な泥漿の調製を行うと、急激な泥漿の温度上昇に伴う濃度斑が起き、また 2 次粒子の解砕ができないために分散が不安定な泥漿となってしまった。しかし、非常に短時間で泥漿調製が行えるという利点をより生かすために泥漿調製に工夫を行った。まず、2 次粒子の解砕を目的として、遊星攪拌を行なう際にボールミリングで用いる玉石（ジルコニア製、 $\phi = 10 \text{ mm}$ ）を容器に入れて泥漿を調製した。このときの玉石の量は原料の ZrO_2 とほぼ同じ重量を用いた。遊星攪拌のみで行なったときの結果から泥漿濃度を 81 wt% で公転速度を 7、自転速度を 9 に設定して種々の攪拌時間で泥漿の調製を行った。その結果を Fig. 4-4-7 に示す。左縦軸には、泥漿の見かけ粘度を示し、右縦軸には調製に用いた溶媒の温度と遊星攪拌後の泥漿の温度差を示す。この結果、玉石を入れることで大きく見かけ粘度が低下し良好な泥漿が調製できる。しかし、泥漿の温度差を比較すると玉石を入れたことで

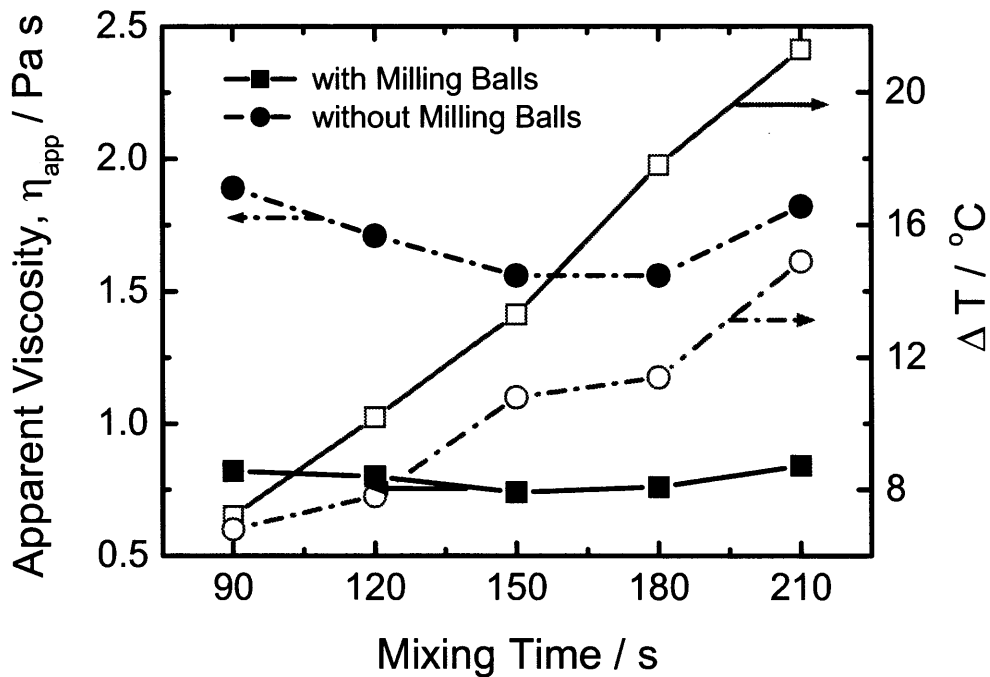


Fig. 4-4-7 Apparent viscosity and temperature as a function of mixing time of planetary mixing with or without milling balls for 81 wt% ZrO_2 slurries.

泥漿の温度は急激に上昇する。この結果、玉石を入れた遊星攪拌では 180 s 間以上で泥漿表面に膜の形成が見られた。

そこで、泥漿調製後の温度上昇を抑えるために玉石の代わりに氷 (約 5 mm x 5 mm x 5 mm) を用いて遊星攪拌を行った。この際の氷の添加量は、泥漿調製に必要な純水の半分の重量とした。その結果を Fig. 4-4-8 に示す。氷を用いることで泥漿の温度差は小さくなり発熱はほとんど見られなかったが、90 s 間遊星攪拌した泥漿は完全に氷が溶けず一部泥漿中に残ってしまった。また、120 s 以上の遊星攪拌では氷はすべて溶解したが、見かけ粘度は玉石を添加して調製した泥漿と比較するといずれの攪拌時間においても高い結果となった。したがって、氷は泥漿の温度上昇を抑える効果はあるが玉石で解砕するほどの効果が得られないことがわかった。

以上のことから、それぞれの利点を生かすために玉石と氷を両方用いて遊星攪拌を行った。その結果を Fig. 4-4-9 に示す。いずれの攪拌時間においても玉石と氷を両方用いた泥漿の方が見かけ粘度は低下した。この結果から玉石と氷を遊星攪拌時に用いることで非常に良好な泥漿を調製することが可能であった。一方、遊星攪拌による温度上昇を確認したところ 210 s 間以上攪拌すると泥漿の温度は急激に上昇した。また、90 s 間の遊星攪拌では完全に氷が溶解せず一部分泥漿中に残ってしまった。この結果から、玉石と氷を用いて 120 s から 180 s 間遊星攪拌を行うことで、温度上昇がほとんどなく非常に粘度の低い泥漿を遊星攪拌で調製可能であることがわかった。

種々調製方法で調製した泥漿の分散状態を検討するために、各遊星攪拌の方法で 150 s 間攪拌した ZrO_2 泥漿とボールミリングを 24 時間行うことで調製した ZrO_2 泥漿を用いて沈降試験を行った。その結果を Fig. 4-4-10 に示す。この結果、ボールミリングで調製した泥漿と氷の添加にかかわらず玉石を用いた泥漿はほとんど粒子が沈降しておらず分散していることがわかる。しかし、氷のみを用いた遊星攪拌では沈降堆積

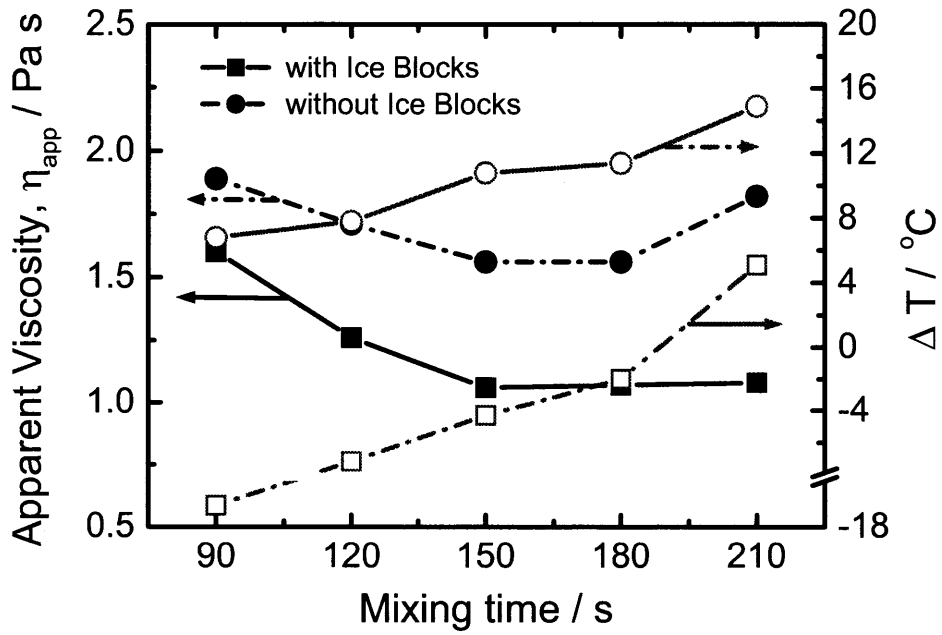


Fig. 4-4-8 Apparent viscosity and temperature as a function of mixing time of planetary mixing with or without the ice blocks for 81wt% ZrO₂ slurries.

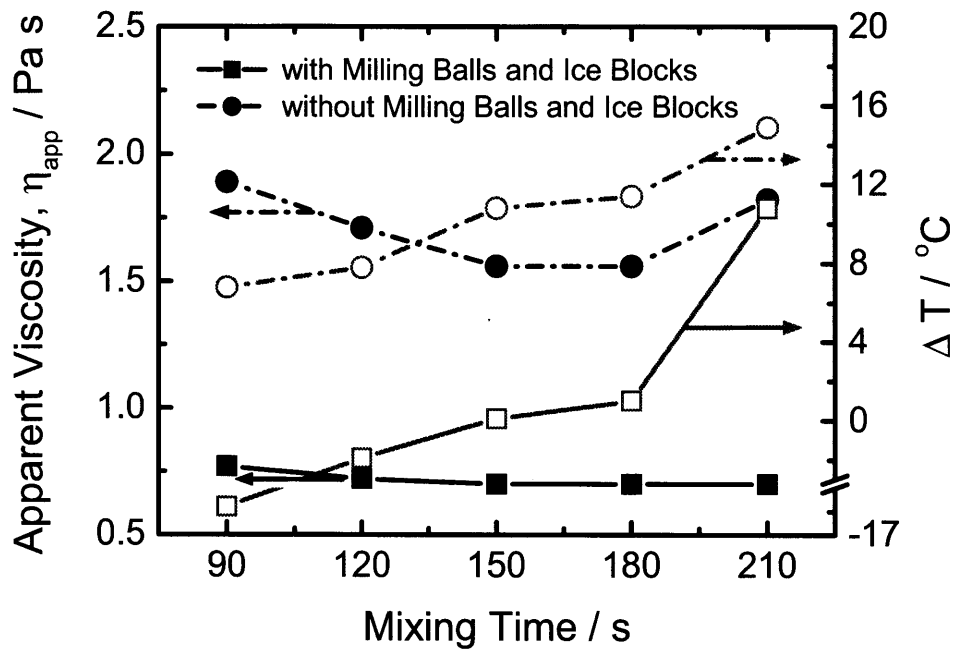


Fig. 4-4-9 Apparent viscosity and temperature as a function of mixing time of planetary mixing with or without milling balls and ice blocks for 81 wt% ZrO₂ slurries.

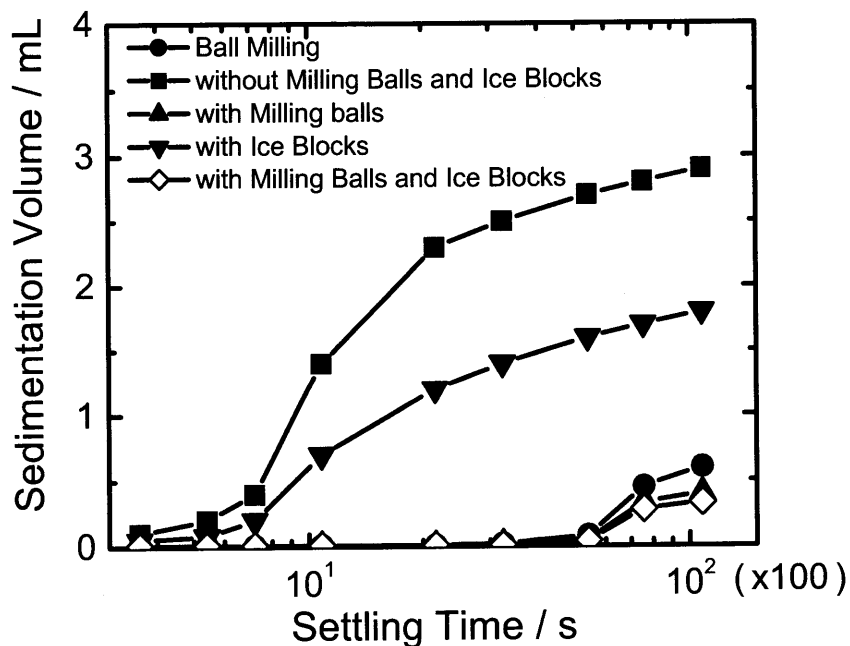


Fig. 4-4-10 Sedimentation volume as a function of settling time for 60 wt% ZrO_2 slurries prepared using various preparation techniques.

が多いために、分散が安定ではなかった。この結果からも遊星攪拌の際に玉石と氷の両方を用いることが有効であることがわかった。

以上の結果から玉石と氷を用い、150 s 間遊星攪拌を行って調製した泥漿の濃厚化の限界を検討した。その結果を Fig. 4-4-11 に示す。比較として Fig. 4-4-6 と同じ条件で遊星攪拌を行った後、12 時間ボールミリングを行って調製した泥漿の濃厚化の結果も示す。その結果、遊星攪拌後にボールミリングして調製した泥漿は 83.0 wt% までしか濃厚化できなかったのに対して玉石と氷を用いて調製した泥漿は 83.5 wt% まで濃厚化することができた。また、いずれの固体含量に対しても玉石と氷を用いた遊星攪拌で調製した泥漿の方が見かけ粘度が低い泥漿を調製することができた。以上の結果から、玉石と氷を用いて遊星攪拌を行うことでボールミリングよりも非常に短時間に濃厚な泥漿の調製が可能であることがわかった。

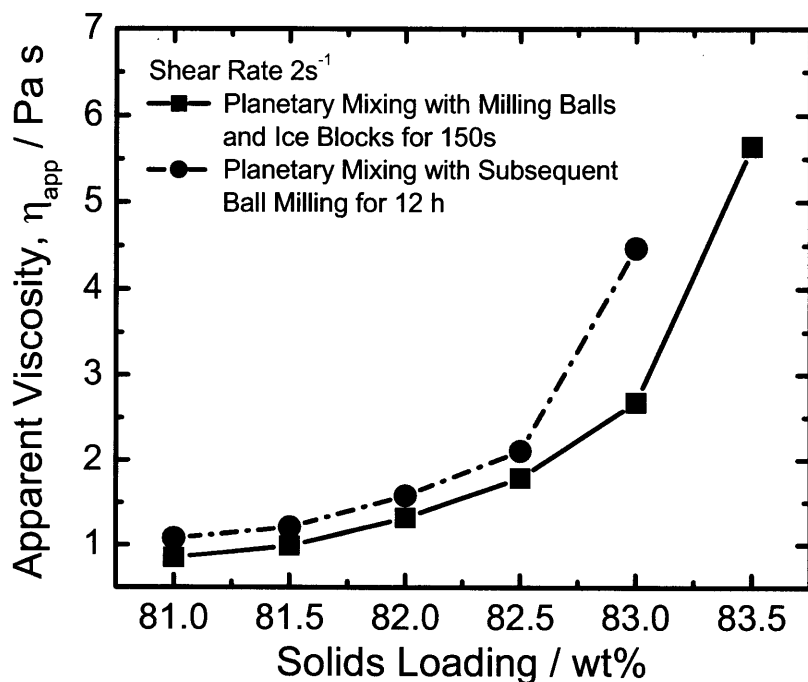


Fig. 4-4-11 Apparent viscosity as a function of solids loading for ZrO_2 slurries prepared by (■) planetary mixing with milling balls and ice blocks or (○) a combination of planetary mixing without ice blocks and ball milling.

4-4-4 結論

近年開発されたブレードレスの遊星攪拌脱泡機を用いることにより泥漿調製を行なった。ボールミリングで調製した泥漿と比較検討を行なったが、ボールミリングの前に遊星攪拌であらかじめ泥漿を調製するによって、これまで以上に短時間で且つ良い流動性を持った泥漿の調製が可能となった。しかし、より短時間で泥漿調製を行うために遊星攪拌のみで泥漿の調製を検討したが、凝集した粒子の解砕と泥漿調製後の温度上昇が問題となった。そこで、凝集粒子の解砕のために玉石を用い、温度上昇を抑制するために氷を用いることでこれらの問題を解決することができた。そこで玉石と氷を同時に両方用いて遊星攪拌を行うことで 150 s 間という非常

に短時間に泥漿の調製が可能であった。更に、この調製方法によって ZrO_2 泥漿は 83.5 wt%まで濃厚化することができた。非常に短時間に泥漿を調製することが可能になったことで時間経過に伴うイオンの溶出や pH 変化が起こる系においても、これらの影響を最小限に抑えることが可能である。

4-5 ジルコニアに含まれるイットリアの溶出を利用した酸性ジルコニア泥漿のその場成形

4-5-1 ジルコニア泥漿の流動挙動

遊星攪拌で 240s 間攪拌して調製した ZrO_2 泥漿とボールミリングで 24 時間ミリングして調製した ZrO_2 泥漿を比較するために種々量 pH 調整剤の硝酸を添加し 75 wt% の ZrO_2 泥漿を調製した。ここで、Fig. 4-5-1 には硝酸の添加量がジルコニア泥漿に与える影響について検討し、Fig. 4-5-2 には各硝酸添加量で調製した泥漿の pH の変化を示す。Fig. 4-5-1 から ZrO_2 泥漿への硝酸の添加はいずれの調製方法においても $4 \times 10^{-2} M$ のとき最も見かけ粘度が低下した。したがって、硝酸の添加量は $4 \times 10^{-2} M$ が最適添加量であることがわかる。しかし、流動曲線からいずれの添加量においても遊星攪拌で調製した泥漿のほうがボールミリングで調製した泥漿と比

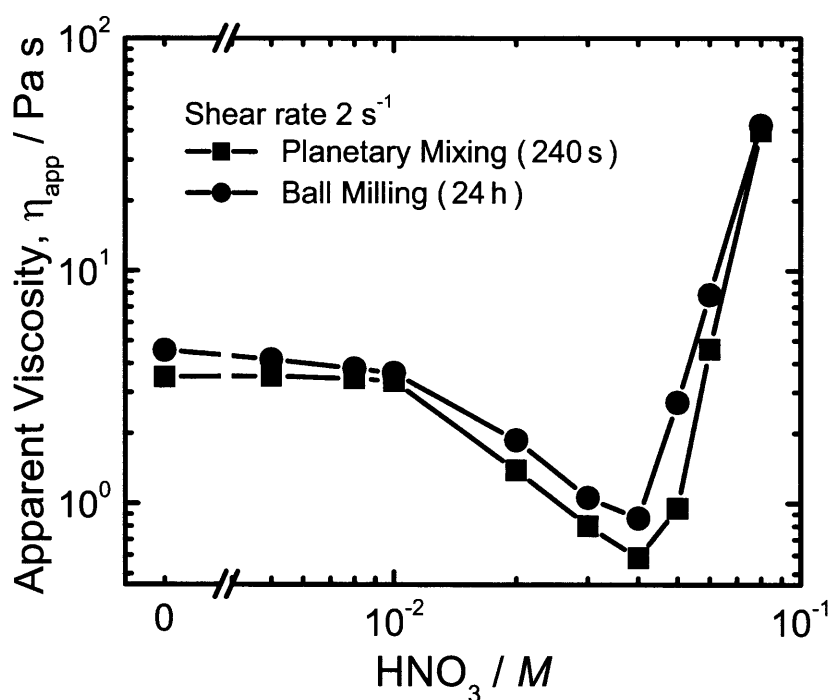


Fig. 4-5-1 Apparent viscosity of 75 wt% ZrO_2 slurries as a function of concentrations of HNO_3 for ZrO_2 slurries prepared by planetary mixing or ball milling.

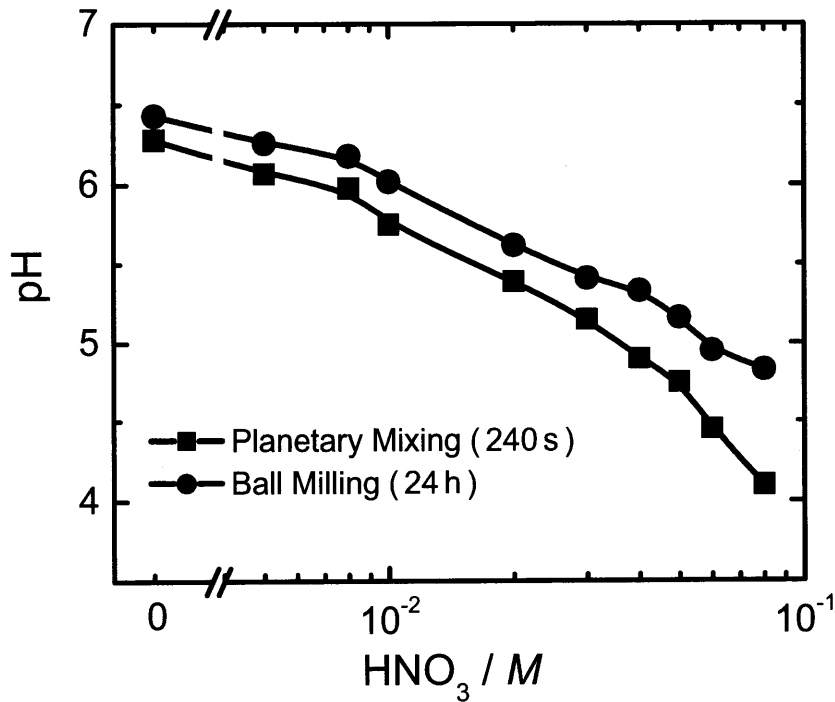


Fig. 4-5-2 pH values as a function of concentrations of HNO₃ for ZrO₂ slurries prepared by planetary mixing or ball milling.

較して見かけ粘度が低いことがわかる。これは、ボールミリングの泥漿の調製時間が24時間と長いためにその間にY³⁺が溶出し泥漿中のイオン強度が増大したために見かけ粘度が高くなったと考えられる。また、Fig. 4-5-2に示すように硝酸の添加量と泥漿調製後のpHを比較したところいずれの硝酸添加量においても遊星攪拌で調製した泥漿のほうがボールミリングで調製した泥漿よりもpHが0.5から1程度低いことがわかる。これは式(4-1)に示すようにY³⁺が溶出する際にH⁺を消費するためにボールミリングで調製した泥漿はpHが高くなったと考えられる。したがって、最適な硝酸添加量4×10⁻²Mを添加した泥漿のpHは、それぞれ遊星攪拌で調製した泥漿のpHが4.8に対して、ボールミリングで泥漿を調製した泥漿のpHは5.3であった。この結果、遊星攪拌で短時間に調製した泥漿は、Fig. 4-3-2から24時間後に2.5%程度Y₂O₃が溶出すると考えられる。

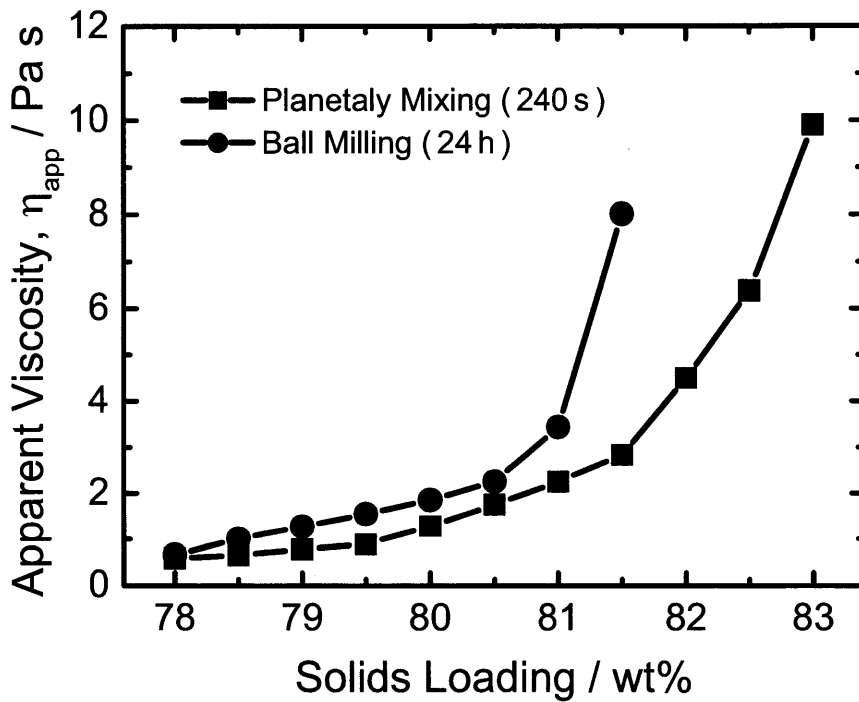


Fig. 4-5-3 Apparent viscosity as a function of solids loading for ZrO_2 slurries prepared by planetary mixing or ball milling.

さらに、それぞれの調製方法で $4 \times 10^{-2} M$ の硝酸を添加して泥漿の濃厚化限界を検討した。その結果を Fig. 4-5-3 に示す。ボールミリングで調製した泥漿は 81.5 wt%まで濃厚化することができたが、遊星攪拌で調製した泥漿は 83 wt%まで濃厚化することが可能であった。したがって、遊星攪拌で短時間に泥漿を調製することでボールミリングでは調製できない濃度まで濃厚化することが可能であることがわかった。また、遊星攪拌にて 81.5 wt%以上の濃度で泥漿を調製することで時間とともに泥漿のイオン強度が上昇し固化成形体が作製可能であると考え、83 wt%の ZrO_2 泥漿で固化成形体の作製を試みた。

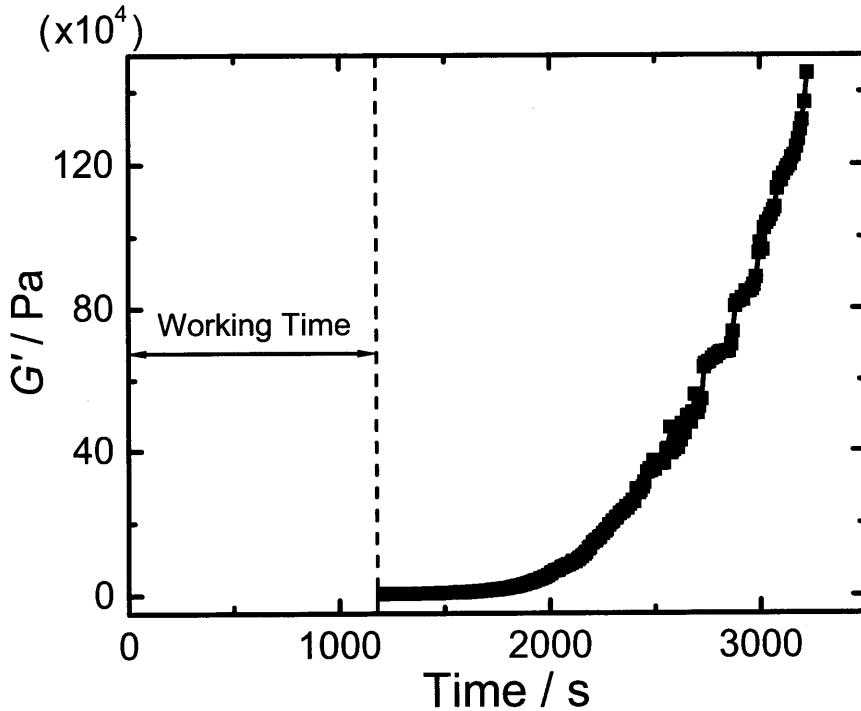


Fig. 4-5-4 Consolidation behavior of 83 wt% ZrO_2 slurry with 0.04 M HNO_3 .

4-5-2 ジルコニア泥漿の固化挙動

調製した泥漿の固化挙動を検討すべく遊星攪拌で調製した 83 wt% の ZrO_2 泥漿のオシレーション測定を行った。その結果を Fig. 4-5-4 に示す。図中の作業時間は、泥漿調製後に真空脱泡を行うために要した時間である。 ZrO_2 泥漿は 2000s 後に貯蔵弾性率 G' が急激に上昇し始めた。したがって、泥漿調製後から約 30 分後に固化が始まるのでその前に真空脱泡し、泥漿を型に流し込む必要がある。しかし、15 分の脱泡後に泥漿を型に流し込むことは 20 分程度で可能であることからこの条件で固化成形体の作製を試みた。以上の結果から、型に流し込んだ泥漿は湿度 97 %、温度 27 °C に保った条件下で 24 時間静置することで固化成形体を作製した。

4-5-3 成形体および焼成体の作製と物性の検討

遊星攪拌で調製した 83 wt% の ZrO_2 泥漿を真空脱泡後、型に流し込み温度 27 °C、湿度 97 % の恒温恒湿条件下で 24 時間静置することで固化成形体を作製した。作製した成形体は 1300、1400、1500、1600 °C で加熱し焼成体を作製した。Fig. 4-5-5 には本研究で用いた型と作製した成形体および 1500 °C で加熱し作製した焼成体の写真を示す。成形体は使用した型とほとんど同じ形であることからニアネット成形技術に利用可能であることを示す。この成形体の線収縮率は約 2.5 % であった。また、焼成体は成形体と比較し大きく収縮するが形は成形体の形を保ちクラック等のない緻密な焼成体を作製することが可能であった。したがって、溶出した Y^{3+} は偏析することなく均一に分散したまま固化したため、加熱段階で再度安定化剤として働いたと考えられる。

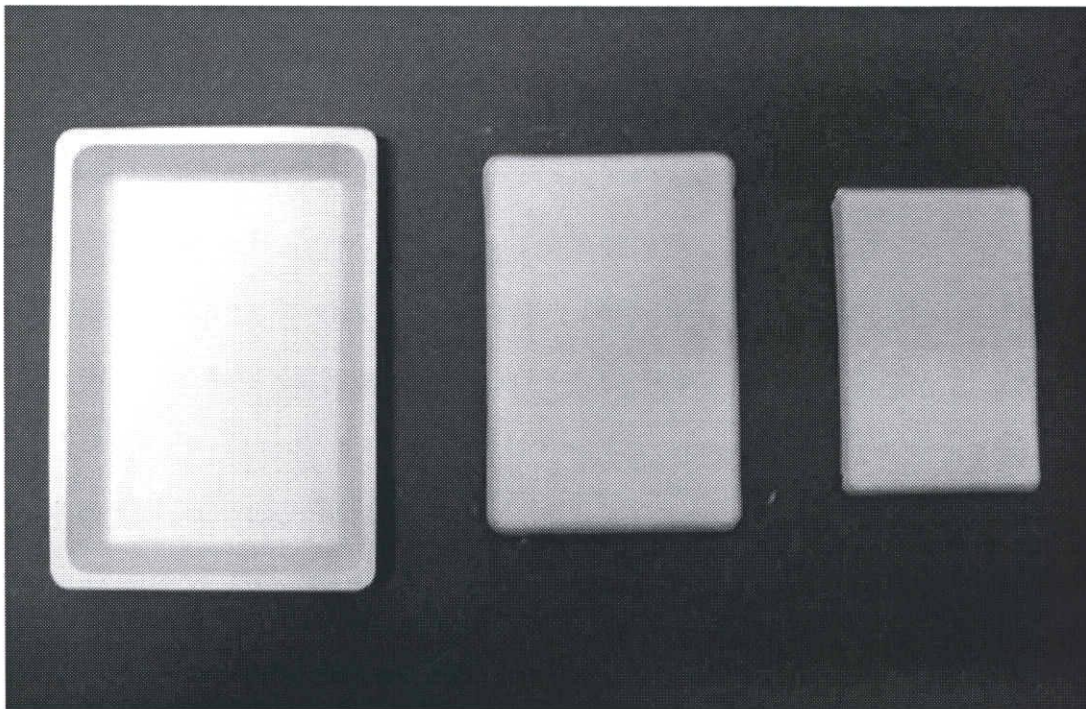


Fig. 4-5-5 A using mold, a green compact, and a sintering compact formed via this DCC process for ZrO_2 slurry.

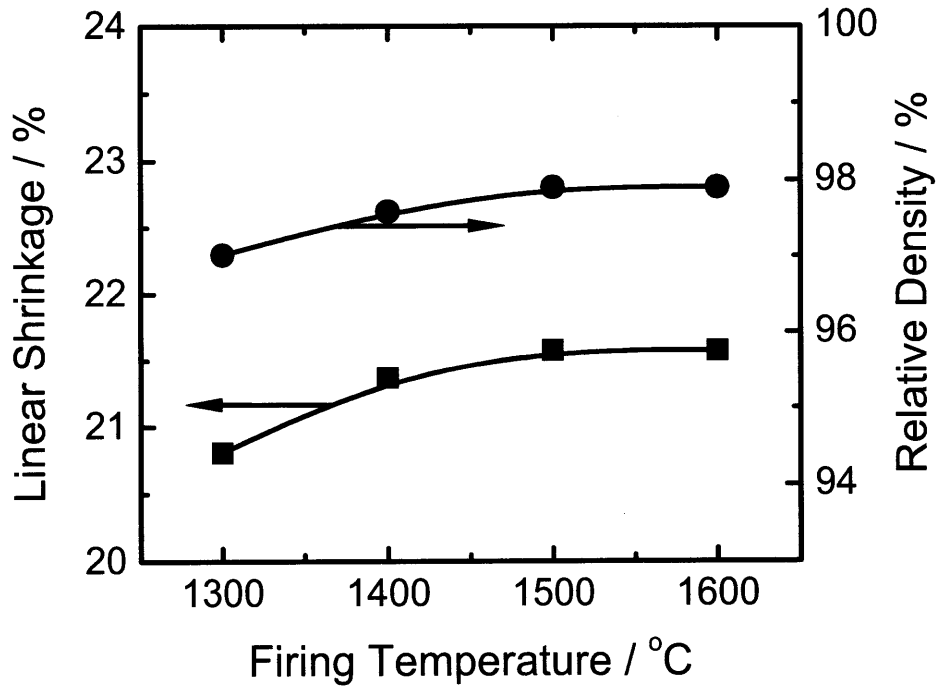


Fig. 4-5-6 Effects of firing temperature on linear shrinkage and relative density of the sintered compacts.

得られた焼成体は、線収縮率と相対密度で評価した。その結果をFig. 4-5-6に示す。成形体を1400°C以上で加熱し作製した焼成体は約21.5%収縮したが相対密度は約98%と高い焼成密度を示した。一方で、1300°Cで加熱し作製した焼成体は線収縮率が20.7%で相対密度は約97%であった。これは、焼成するまでの温度に達していないためであると考えられる。以上の結果から安定化剤として原料中に添加されている Y_2O_3 の溶出を利用したその場成形法が非常に容易に達成することが可能であることが示された。また、本研究では部分安定化するため(常温で正方晶にするため)に3 mol%の Y_2O_3 を添加した ZrO_2 を使用した。より安定化するため(常温で立方晶にするため)に8 mol%の Y_2O_3 を添加した安定化 ZrO_2 泥漿にも応用可能であると考えられる。

4-5-4 結論

ZrO₂を安定化するために添加されている Y₂O₃の溶出を利用して固化成形体を作製する DCC法を確立できた。この成形法を達成するには、短時間で分散安定な泥漿調製が重要となり新規な遊星攪拌による泥漿調製が有効であった。泥漿の pH は Y₂O₃の溶出のため時間の経過とともに塩基性側にシフトした。この Y₂O₃の溶出のために泥漿のイオン強度は時間とともに増大する。泥漿はイオン強度の増大により流動性が低下し固化成形体となった。この方法では溶出した Y₂O₃は ZrO₂泥漿中に残り、焼成時に安定化剤として働くため焼成体が作製可能であった。

4-6 まとめ

ZrO₂を安定化するために添加されている Y₂O₃の溶出を利用して緻密で均一な固化成形体を作製するその場成形法を確立することができた。酸性 ZrO₂泥漿で Y₂O₃の溶出が確認され、この溶出が ZrO₂泥漿の流動性に大きな影響を与えることがわかった。この Y₂O₃の溶出を利用した DCC 法を達成するには、短時間で分散安定な泥漿調製が重要となり新規な遊星攪拌による泥漿調製が必要不可欠であった。そこで遊星攪拌では、凝集粒子の解砕のために玉石を用い、攪拌中の温度上昇を抑制するために氷を用いることで 150 s 間という非常に短時間に泥漿の調製が可能となった。この調製方法によって ZrO₂泥漿は 83.5 wt%まで濃厚化することができた。

新規な遊星攪拌によって調製した酸性 ZrO₂泥漿の pH は Y₂O₃の溶出のため時間の経過とともに塩基性側にシフトした。この Y₂O₃の溶出のために泥漿のイオン強度は時間とともに増大して、泥漿の流動性が低下し固化成形体を得ることができた。この方法では溶出した Y₂O₃は ZrO₂泥漿中に残り、焼成時に安定化剤として働くため焼成体が作製可能であった。この焼成体は 1400 °C 以上で焼成したときに相対密度が約 98 %と高い相対密度を示した。本研究では分散剤等の有機物の添加を一切行っていないため、コスト面から見ても有効な方法であると考えられる。

参考文献

- 3-30)N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 563 (1993).
- 3-31)C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, *Solid State Ionics*, 176, 253 (2005).
- 3-32)W. C. Maskell, *Solid State Ionics*, 134, 43 (2000).
- 3-33)M. J. Lance, E. M. Vogel, L. A. Reith, W. R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84,

2731 (2001).

3-34)D. R. Lesuer, J. Wadsworth, T. G. Nieh, *Ceram. Inter.*, 22, 381 (1996).

3-35)I-W. Chen, L. A. Xue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2585 (1990).

3-36)R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, *Nature*, 258, 703 (1975).

3-37)日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会編, “セラミックスの化学 —現象から原理へ—”, 日本セラミックス協会 (1982) p. 93.

3-38)S. Klein, M. Fisher, G. Franks, M. Colic, F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 513 (2000).

3-39)打越哲郎, 久重哲郎, 目 義雄, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 110, 840 (2002).

3-40)O. Sakurada, S. Imaeda, M. Hashiba, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 29, 2045 (2004).

3-41)M. Hashiba, M. Kawamoto, O. Sakurada, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 29, 2041 (2004).

3-42)T. Kumondai, Pat. No. 2711964, Jpn. Pat., Aug. 27 (1992).

3-43)M. Fukuoka, N. Suigetsu, Y. Morita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 110, 1092 (2002).

3-44)N. Omura, Y. Hotta, K. Sato, Y. Kinemuchi, S. Kume, K. Watari, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 113, 1323 (2005).

3-45)Toshio Kumondai, Pat. No. 2711964, Jpn. Pat., Aug. 27 (1992).

- 第5章 -

その場成形法によるアルミナ系セラミックス多孔体の作製

第5章 その場成形法によるアルミナ系セラミックス多孔体の作製

5-1 緒言

セラミックス多孔体は、物質の吸着、分離および選択的な透過等の機能性を有するだけでなく高強度、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、軽量化等に優れており注目されている^{(5-1),(5-2)}。セラミックス多孔体は、ディーゼルエンジン排ガス中の微粒子状物質の除去フィルター (DPF)⁽⁵⁻³⁾ やクリーンエネルギーとして注目される水素を効率よく選択的に取り出すための水素分離膜の支持体⁽⁵⁻⁴⁾、燃料電池の支持体⁽⁵⁻⁵⁾、浄水用のフィルター、消臭用の吸着媒体など使用用途は様々で地球環境問題を解決するのに重要な役割を担う材料の一つである。さらに、セラミックスフィルターは、高温でも安定であるために使用済みのフィルターを焼成することで吸着した有機物を消失させて再度フィルターとして利用でき、リサイクルといった面からも非常に優れている。ここで、一般的に多孔体は、その構造に基づいて次の5つに分類される⁽⁵⁻⁶⁾。(1) 微粒子を焼成もしくはバインダーで固化させたアグリゲート構造体、(2) 固体中に種々の大きさの空孔が分散したスポンジ構造体、(3) 中空の球を固めたバルーン構造体、(4) 繊維状の基本構造を形成してそれを積み重ねることで大きな空洞を作る網目構造体、(5) 分子レベルでの細孔を制御したゼオライト構造体である。

工業的に作製されるセラミックス多孔体は、押し出し成形法によって成形体を作製し、触媒作用の失活と焼成による緻密化を避けるために低温で加熱焼成する方法が用いられている⁽⁵⁻¹⁾。このように作製された多孔体は、アグリゲート型の構造体を有する。また、セラミックス多孔体におけるスポンジ構造体の作製方法としてセラミックス懸濁液をポリウレタンやポリスチレン等のスポンジに含浸させ、乾燥することで

成形体を作製し、加熱焼成することで高分子を除去し多孔体を作製する方法が用いられる⁽⁵⁻⁷⁾⁻⁽⁵⁻¹¹⁾。この方法は、Schwartzwalderらが1963年に特許として報告した技術⁽⁵⁻¹²⁾であり、作製したセラミックス多孔体の細孔径は、スポンジの気孔径から焼成時の収縮を考慮して計算することが可能である。また、近年では、テンプレートとして単分散の粒子を最密充填し、金属アルコキッドで含浸させた後、焼成することでセラミックスの多孔体を作製する方法⁽⁵⁻¹³⁾や水系セラミックス懸濁液を用いて電気泳動堆積法を用いることで、堆積中に意図的に水素ガスを発生させることで貫通気孔を有したセラミックス多孔体を作製する方法^{(5-14),(5-15)}、フリーズドライを応用し多孔体を作製する方法⁽⁵⁻¹⁶⁾等が報告されている。これら多孔体は、均一な細孔を有し、一定の強度を保ちながらも気孔率を上げることが要求されている。さらに、後処理を必要としないニアネット成形技術を達成することで、より複雑形状の多孔体の作製が可能であると考えDCC法での多孔体作製を試みた。

本研究では、気孔率の高いアルミナ (Al_2O_3) 多孔体の作製を試みるために、嵩高く形状異方性を有した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を原料として用い、マグネシア (MgO) が水に溶出する性質を利用するDCC法を検討した。ここで、 Al_2O_3 と MgO は、加熱焼成時にスピネル (MgAl_2O_4) を形成し、この MgAl_2O_4 生成は体積膨張を伴う。この MgAl_2O_4 生成反応によって加熱時の収縮が抑えられてより多孔質な多孔体を作製できることが期待できる。また、生成したスピネルは形状異方性を有した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とうしの結合に寄与することも期待できる。

5-2 実験方法

5-2-1 原料および使用試薬

本研究で使用した原料の板状 Al_2O_3 は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の BMM-B (メーカー公表値: 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 10、河合石灰工業製) を使用し、 MgO は、特級試薬 (メーカー公表値: 純度 99 %、ナカライテスク製) を使用した。溶媒は Milli Q システム (Milli Q Plus、Millipore 製) の超純水を使用した。ポリアクリル酸 (メーカー公表値: M_w 5000、Aldrich 製) のカルボキシル基の水素をアンモニアで中和してポリアクリル酸アンモニウム (PAA) を調製した。この調製した PAA の M_w は 6200 であり、この溶液はアンモニア水で pH は 10 に調整した。

5-2-2 泥漿調製

本研究における多孔体の作製工程のフローチャートを Fig. 5-1 に示す。泥漿調製には、板状 Al_2O_3 の形状を保持するために ZrO_2 製の玉石は用いずにテフロン製の玉石を使用した。このテフロンボールをポリプロピレン製の瓶 (ポリ瓶) に入れた後、必要量の PAA を添加した。その後、所定量の Al_2O_3 を秤量し純水とともにポリ瓶に入れた。このポリ瓶を 24 時間ボールミリングすることによって泥漿の調製を行なった。

5-2-3 流動挙動の測定

調製した Al_2O_3 泥漿はレオメーター (HAAKE 製 RS-150) を用いて流動性の評価を行なった。測定セルには 35 mm 径の平行プレート (PP-35) を用い 25°C で測定した。流動挙動の測定は、せん断速度を制御して $0.1\ \text{s}^{-1}$ から $600\ \text{s}^{-1}$ までのせん断速度で測定を行なった。

5-2-4 マグネシアの溶出量の測定

PAA を無添加もしくは種々量添加し pH 10 に調整した水溶液 50 mL に MgO 粉末 1.0 g を添加しスターラーにて 5 分間混合して懸濁液を調製した。得られた懸濁液は、微量用冷却高速遠心機 (H-1500DR、コクサン製) を用いて 10 分間遠心分離を行った。その後、上澄み溶液を 5 mL 分取して純水にて 50 mL とした。調製した試料を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP、PS1000UV、Leeman Labs.製) を用いて MgO の溶出量を測定した。

5-2-5 固化挙動の測定

最適量の PAA を添加し 24 時間ボールミリングすることで調製した Al_2O_3 泥漿に MgO を添加し新規な遊星攪拌脱泡機 (MS-SNB 350N、松尾産業製) を用いて混合した。ここで、MgO は、 Al_2O_3 と MgO のモル比が 4:1 となるように添加した。また、遊星攪拌の条件は、公転速度と自転速度を 1058 rpm で 360s 間攪拌した。得られた泥漿はレオメーターでオシレーション測定を行なって固化開始時間を検討した。測定セルには平行プレート (PP-35) を用い、27 °C で一定の周波数 1 Hz で 3 Pa の応力で測定した。また、測定時間は最大 3600 s まで測定し、その間に急激に G' が上昇した場合はその時点で測定を終了した。

5-2-6 成形体および焼成体の作製と評価

新規な遊星攪拌脱泡機で調製した泥漿は、真空脱泡を 15 分間行った後、ポリプロピレン製の型 (50 x 80 x 10 mm) に流し込んで恒温恒湿器 (MHT-2200、三洋電機製) を用いて湿度 97 %、温度 27 °C で一定に保った条件下で 24 時間静置することで固化成形体を作製した。作製した成形体は室温で 2 日間以上乾燥した後、

1100 °C から 1300 °C で 2 時間焼成した。この時の昇温速度は室温から 700 °C まで 50 °C・h⁻¹ で昇温し、700 °C で PAA の有機物を除去するために 2 時間保持し、700 °C 以降の昇温速度は 100 °C・h⁻¹ で昇温した。冷却速度は 100 °C・h⁻¹ で行なった。

作製した焼成体は線収縮率および嵩密度を測定した。さらに、焼成体を蒸留水中で真空脱泡した後にアルキメデス法を用いて見掛け気孔率を算出した。また、細孔径の分布を水銀ポロシメーター (Pore Master、Quantachrome 製) で測定した。結晶相は X 線回折 (MO3XHF22、Bruker 製) で同定した。このときの測定条件は、 $2\theta = 10^\circ$ から 70° 、X 線源には Cu-K α 線を用いた。また、作製した焼成体は、万能試験機 (UCT-5T、オリエンテック製) を用いて 3 点曲げによって測定した。この 3 点曲げ試験の条件は、日本工業規格の JIS R 1601₁₉₉₅ に従い、スパン距離 30 mm、クロスヘッドスピード 0.5 mm・s⁻¹ で行った。曲げ強度は、信頼性を得るために 1 試料につき 7 回行った。また、1300 °C で加熱し作製した焼成体の微細構造を走査電子顕微鏡 (SEM、S-4300、日立ハイテクノロジー製) を用いて観察した。

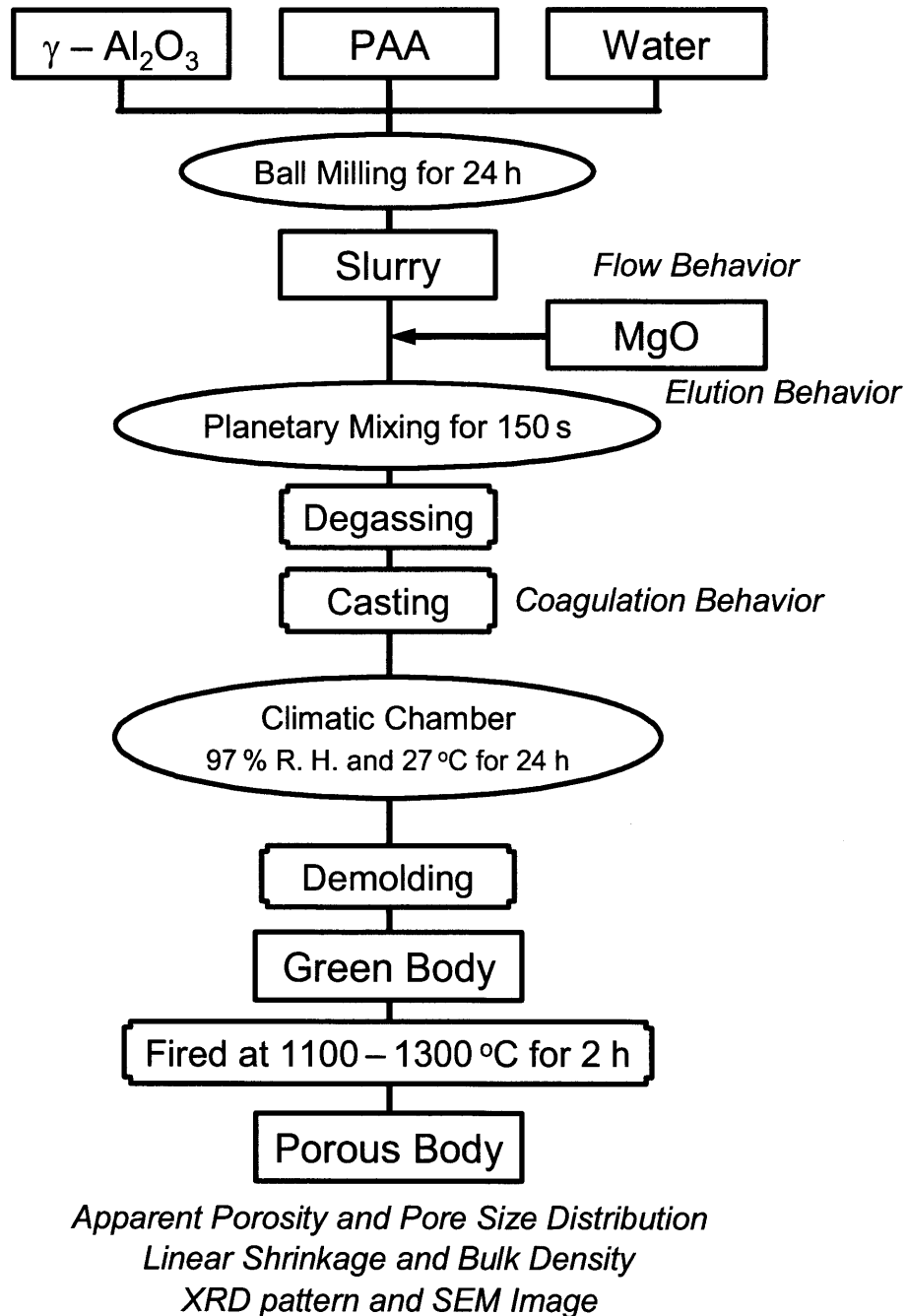


Fig. 5-1 Experimental procedure.

5-3 結果と考察

5-3-1 分散剤の添加効果の検討

その場成形法を確立するためには、分散安定で濃厚な泥漿の調製が重要となる。そこで 60 wt%の Al_2O_3 泥漿に分散剤として PAA を種々量添加することで、それぞれの泥漿の流動挙動を検討し PAA の最適添加量を決定した。その結果を Fig. 5-2 に示す。 Al_2O_3 の固体含量に対して 0.75 wt%以下の PAA 添加量ではそれ以上に PAA を添加した場合と比較して低いせん断速度では、せん断応力は小さくよい流動性を保っているが、せん断速度が高くなると突然せん断応力が大きくなる現象を起こした。これは、原料である Al_2O_3 が板状構造をもっており、高いせん断速度ではこれら板状 Al_2O_3 がカードハウス型の構造を形成するために急激にせん断応力が大きくなったと考えられる。また、PAA を Al_2O_3 に対して 0.9 wt%以上添加した場合

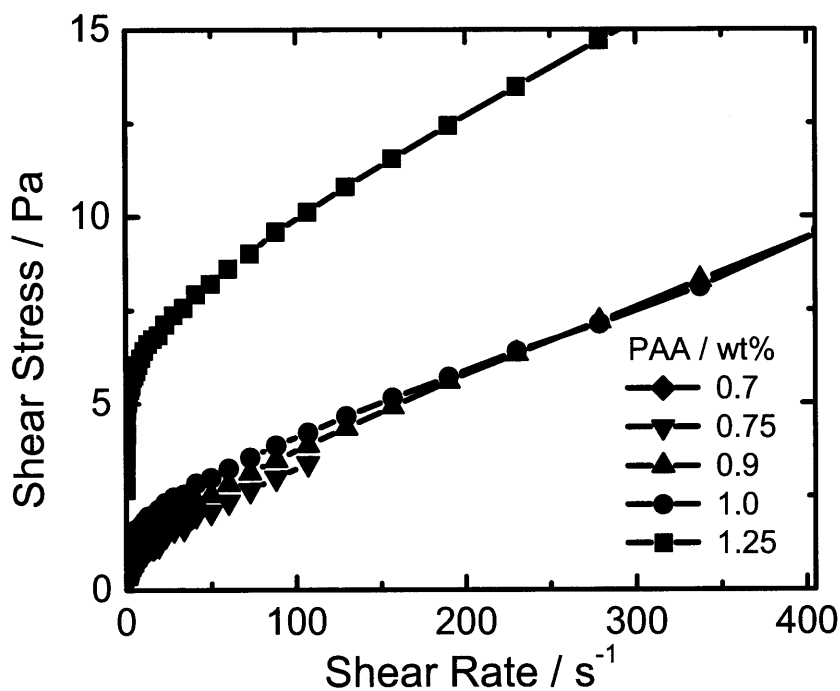


Fig. 5-2 Fluidity of 60 wt% Al_2O_3 slurries in the presence of various amounts of PAA.

は粘度が急激に大きくなることはなかった。さらに、0.9 wt%以上の PAA を添加した Al_2O_3 泥漿のなかでは、0.9 wt% PAA 添加量のとき最もせん断応力が小さくなるため、この 0.9 wt% PAA 添加量を最適添加量とした。

5-3-2 最適量の分散剤を添加したときのアルミナ泥漿の濃厚化

最適添加量である 0.9 wt% PAA を添加して Al_2O_3 泥漿の濃厚化を行なった。この結果を Fig. 5-3 に示す。 Al_2O_3 泥漿は、62.5 wt%まで濃厚化することが可能であった。しかし、61 wt%以上の濃度では、せん断速度が高くなるとせん断応力が急激に大きくなる現象が認められた。したがって、本研究でその場成形を行なう際の Al_2O_3 泥漿の濃度では、急激にせん断応力が大きくなならない 60 wt%とした。

5-3-3 マグネシアの溶出挙動

水系溶媒に MgO を添加したときの溶出挙動を検討した。このとき、種々量の PAA を含んだ pH 10 の溶媒に MgO を添加し、そのときの溶出挙動を ICP-AES で測定した結果を Fig. 5-4 に示す。PAA を添加していない系では、時間が経過してもほとんど MgO が溶出しなことがわかる。それに対し、PAA を添加した系では、MgO の溶出が確認でき、この MgO の溶出量は PAA の添加量が増加するにしたがって多く溶出していることがわかる。また、時間が経過すると MgO の溶出量は一定となるが、PAA の添加量が増加するに従い MgO の溶出量が一定となるのに長時間必要となる。この結果から、溶出したマグネシウムイオンは、PAA がキレート剤として働き、錯形成をしたと考えられる。したがって、Fig. 5-4 の結果から MgO の溶出量が飽和状態となった値からマグネシウムイオンと単位ユニットあたりの PAA のモル比を計算すると $\text{Mg}^{2+} : \text{PAA} = 1:3$ となった。以上の結果から、MgO の溶出によるイオン強度の増大により流動性が悪化して固化する以外に、PAA が溶出した Mg イオンと錯

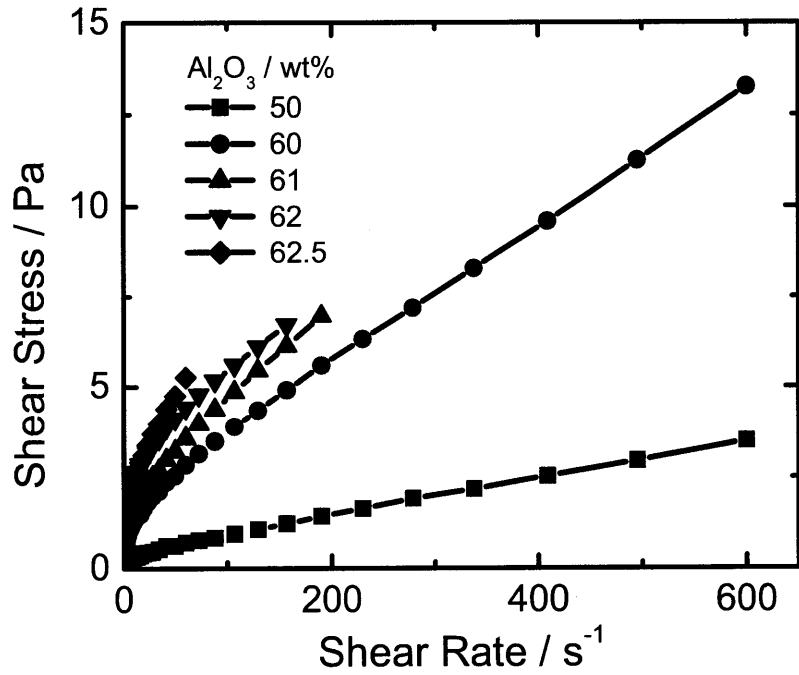


Fig. 5-3 Fluidity of the Al₂O₃ slurries with optimum amount of PAA in various solids loading.

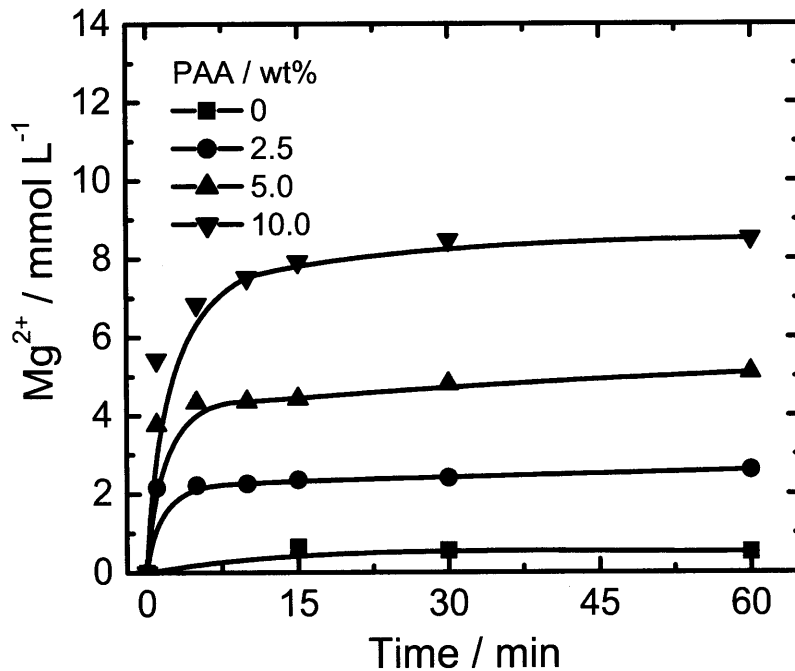


Fig. 5-4 Elution behavior of MgO into the aqueous media with various concentrations of PAA.

形成することにより Al_2O_3 への分散剤としての効果を失い、泥漿を凝集固化させる効果が得られると考えられる。また、PAA の添加量を変化させることで固化開始時間が制御できると考えられる。

5-3-4 固化開始時間の検討

PAA を種々量添加した 60 wt% の Al_2O_3 -MgO 混合泥漿の固化開始時間を検討した。その結果を Fig. 5-5 に示す。PAA の添加量が増加するにともない固化開始時間は長くなるが、PAA の添加量が 1.35 wt% を境に PAA の添加量が増加するにともなって固化開始時間は短くなるのがわかる。これは、PAA の添加量が 1.35 wt% までは、PAA の添加による MgO が溶出し終わるのに必要な時間が長くなるために固化開始時間が長くなったと考えられる。一方で PAA の添加量が 1.5 wt% を超えると Fig. 5-1 で示したように Al_2O_3 泥漿への PAA の添加量が最適条件を大きく越えるこ

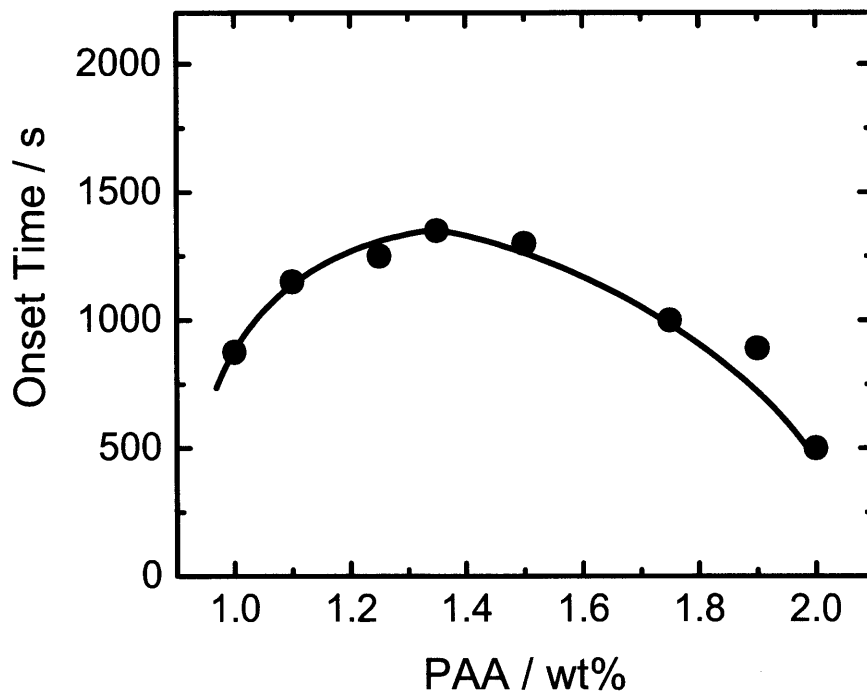


Fig. 5-5 The consolidation onset time of the slurries with various concentrations of PAA.

とになり、 Al_2O_3 泥漿の流動性が悪化するために固化開始時間が短くなったと考えられる。以上の結果から、PAAの添加量を変化させることで固化開始時間が制御できることがわかった。また、 Al_2O_3 -MgO 混合泥漿へのPAAの最適添加量は、脱泡等の作業時間を考慮して最も固化が開始するのに時間がかかる1.35 wt%とした。

5-3-5 成形体および焼成体の線収縮率と密度

固化成形体は1.35 wt%のPAAを添加した60 wt%の Al_2O_3 -MgO混合泥漿を型に流し込んだ後、温度27°C、湿度97%の恒温恒湿条件下で24時間静置して作製した。さらに、作製した成形体を1100、1200、1300°Cで2時間加熱することで焼成体を作製した。作製した焼成体は、線収縮率および嵩密度を測定し評価した。この結果をFig. 5-6に示す。加熱温度の上昇とともに焼成体は収縮し、それにともない

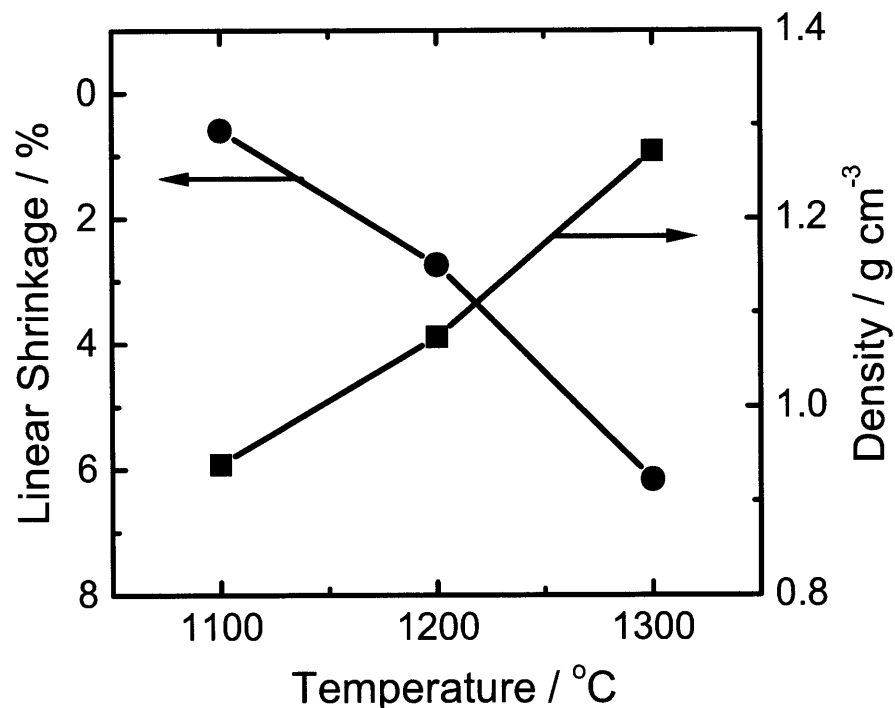


Fig. 5-6 Linear shrinkage and bulk density of porous bodies fired at various temperatures.

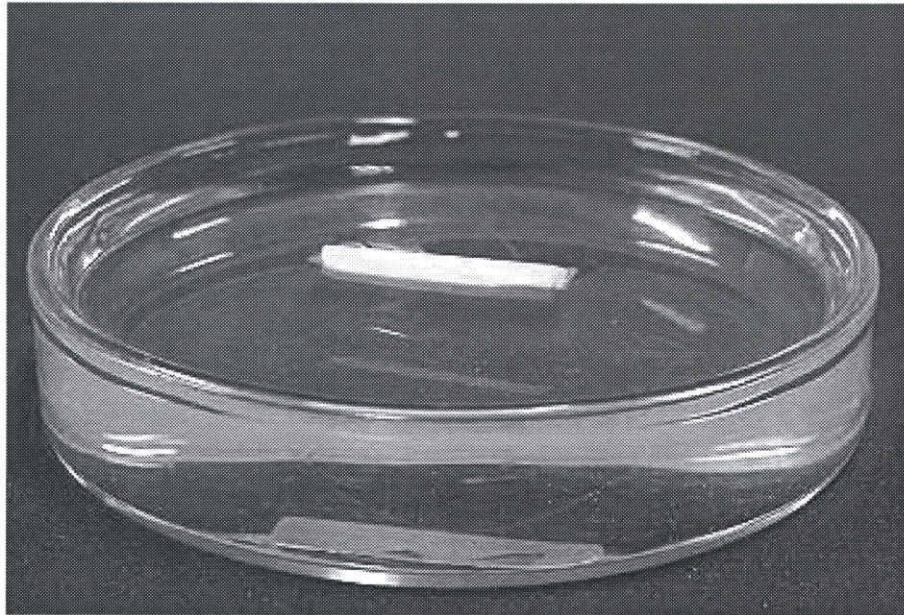


Fig. 5-7 Photograph of the fabricated porous body floated in water.

嵩密度が上昇する。また、1100 °C で作製した焼成体の嵩密度は、 $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下であり非常に多孔質な構造を有していることがわかる。Fig. 5-7 に示すように、1100 °C で作製した多孔体を水に浮かべてみると多孔体はすぐに沈むことなく多孔体は水に浮いた。このように非常に軽量な多孔体をこの方法で作製することが可能であった。

5-3-6 作製した多孔体の気孔率と強度

作製した多孔体は、アルキメデス法を用いて見掛け気孔率を算出した。その結果を Fig. 5-8 に示す。作製した多孔体は加熱温度の上昇にともない見かけ気孔率は低下するものの 1400 °C で作製した多孔体の見かけ気孔率でも 60 % と非常に高气孔率であった。次に、1300 °C で作製した多孔体の細孔径分布を水銀ポロシメーターによって測定した。この結果を Fig. 5-9 に示す。0.1 μm から 10 μm の範囲で測

定した結果、細孔系の分布は非常にシャープでモノモーダルな曲線を描き、この多孔体は約 $0.6\ \mu\text{m}$ の平均細孔径を有していることがわかる。

作製した多孔体の強度を3点曲げ試験によって評価した結果を Fig. 5-10 に示す。1100 °C で作製した多孔体は、約 5 MPa の強度しかなかったのに対して 1300 °C で作製した多孔体は約 45 MPa の強度を示した。この強度は、一般に使用されている陶器とほぼ同じ程度の強度であり、多孔体として十分な強度を有していることがわかる。また、この結果から多孔体は加熱するにともない大きく強度が上昇することがわかった。そこで、さらに強度を上げるために 1400 °C で加熱し多孔体を作製した。しかし、この温度で作製した多孔体は、非常に大きな収縮にともなう変形のために、成形体の形状を保持することができなかつた。したがって、1400 °C 以上の加熱温度で多孔体を作製することは難しいと判断した。

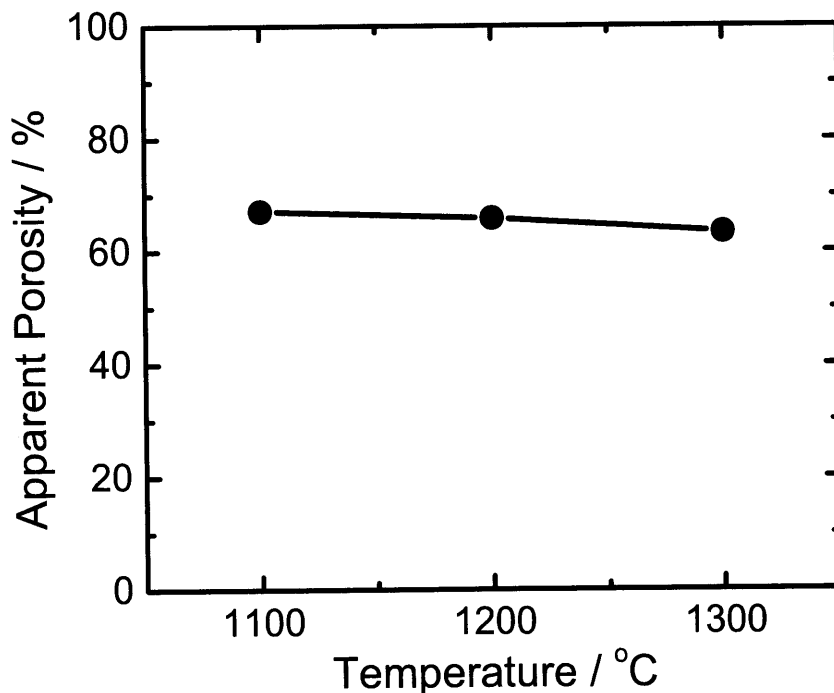


Fig. 5-8 Effects of firing temperature on the apparent porosity.

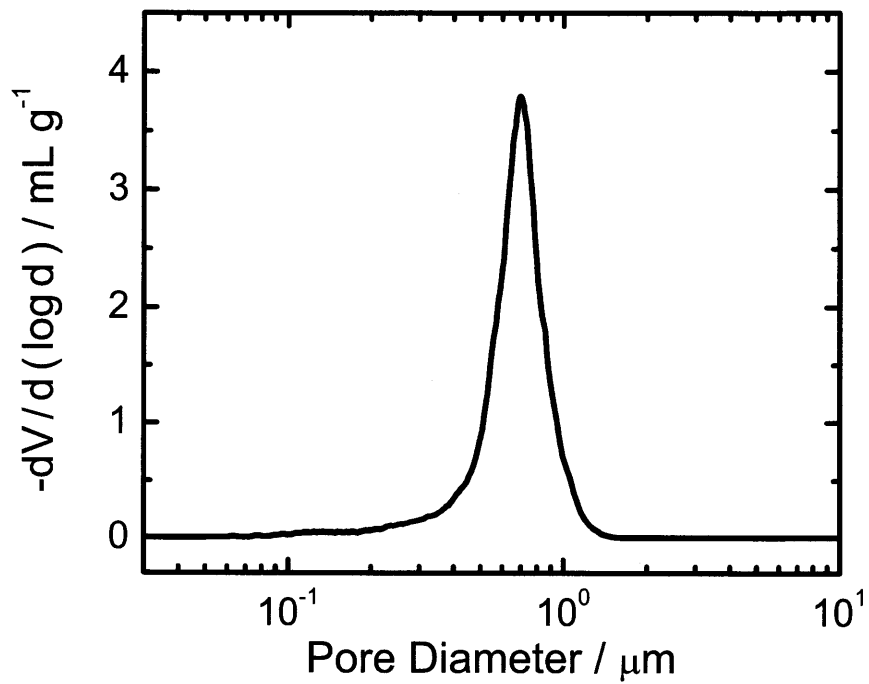


Fig. 5-9 The pore size distribution curve of the body fired at 1300 °C for 2 h.

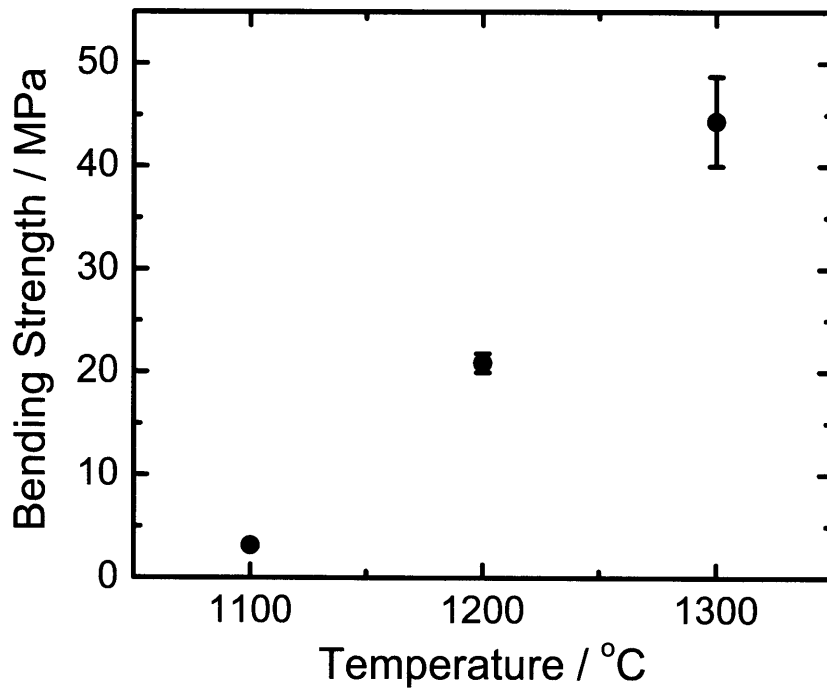


Fig. 5-10 Three-point bending strengths of porous bodies fired at various temperatures.

5-3-7 作製した多孔体の生成相の同定と微細構造観察

1300 °C で作製した多孔体の生成相を XRD で同定した。その結果を Fig. 5-11 に示す。この結果、原料の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は加熱によって安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転移し、添加した MgO は、 Al_2O_3 と固体反応してスピネル (MgAl_2O_4) を生成したことがわかった。

多孔体の多孔質構造を解析するために 1300 °C で作製した多孔体の破断面の微細構造を SEM で観察した結果を Fig. 5-12 に示す。多孔体は、板状粒子がカードハウス型構造を形成する構造を有していた。このカードハウス型の構造のために多孔質な焼成体が作製できたと考えられる。また、この微構造から原料の板状 Al_2O_3 は、ボールミリング等で板状構造を破壊することなく、また $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移による影響を受けずにそのままの形状を保持することがわかった。さら

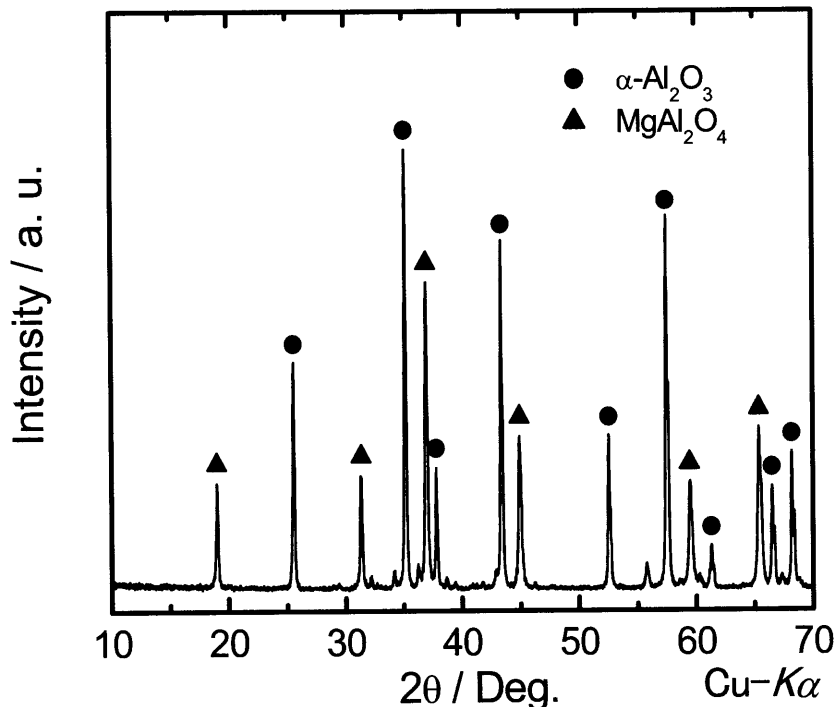


Fig. 5-11 XRD pattern of the body fired at 1300 °C for 2 h.

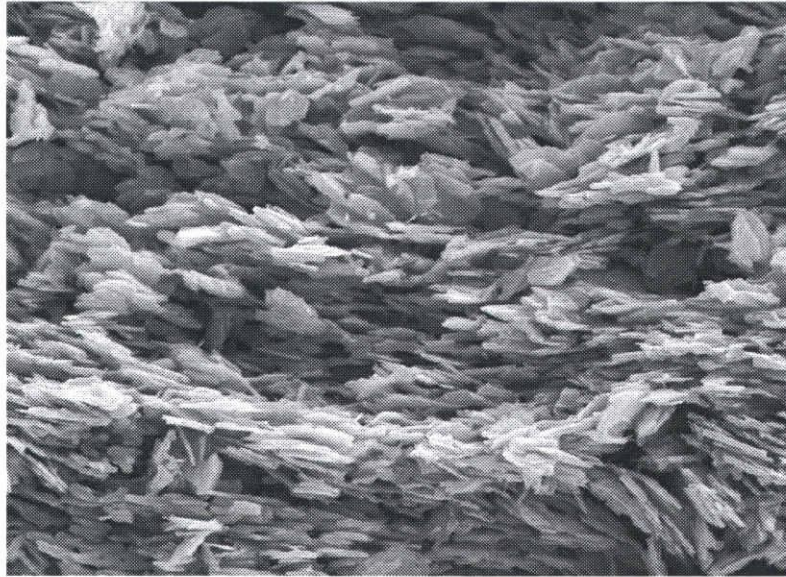


Fig. 5-12 SEM image of the body fired at 1300°C for 2 h.

に、この多孔体の粒子は比較的一方向に配向していることがわかる。これは、 Al_2O_3 泥漿に MgO を添加した際、瞬時に固化してしまうのではなく、完全に泥漿が固化するまでに一定の時間を有するためその間に板状粒子は重力の影響を受けて再配列し一方向に配向した構造となったと考えられる。

5-4 結論

分散剤としてPAAを添加した濃厚な板状 Al_2O_3 泥漿にMgOを添加し、このMgOの溶出させることによって多孔体を作製するDCC法を確立することができた。このDCC法が達成された最も大きな要因は、MgOからMgイオンの溶出により Al_2O_3 泥漿の分散剤として添加したPAAと錯体を形成し、分散剤として必要なPAA量の不足により泥漿の流動性が悪化し、固化することにある。1300℃で加熱し作製した多孔体は、曲げ強度が約45MPaで見かけ気孔率が約65%と強度を有した多孔体であることがわかった。しかし、1400℃以上の加熱温度では、収縮が大きいため成形体の形状を保つことができなくなり均一な焼成体を作製できなかった。また、1100℃で加熱し作製した多孔体の嵩密度は $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ よりも低いため、水に浮かぶほど軽量な多孔体であった。

参考文献

- 3-46)J. S. Woyansky, C. E. Scott, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** 1675 (1992).
- 3-47)Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, T. Ohji, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2091 (2000).
- 3-48)K. Umehara, *Ceram. Div.*, **11**, 7 (1998)
- 3-49)H. Ohya, H. Nakajima, N. Togami, H. Ohashi, M. Aihara, S. Tanisho, Y. Negishi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 509 (1997).
- 3-50)Y. Liu, M. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 2139 (2004).
- 3-51)竹内 雍 監修, “多孔質体の性質とその応用技術”, フジテクノシステム, (1999) p. 2

- 3-52)P. Colombo, M. Modesti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 573 (1999).
- 3-53)X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1654 (2001).
- 3-54)Y. S. Han, J. B. Li, Y. J. Chen, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 373 (2003).
- 3-55)T. D. Senguttuvan, H. S. Kalsi, S. K. Sharda, B. K. Das, *Mater. Chem. Phys.*, **67**,
146 (2001).
- 3-56)S. Dhara, P. Bhargava, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1645 (2003).
- 3-57)K. Schwartzwalder, A. V. Somers, U. S. Pat. No. 3 090 094 (1963).
- 3-58)F. Tang, H. Fudouzi, J. Zhang, Y. Sakka, *Scripta Materialia*, **49**, p.735 (2003)
- 3-59)J. Will, M. K. M. Hruschka, L. Gubler, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**,
328 (2001).
- 3-60)S. Kato, M. Iwata, S. Takeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1230 (2003).
- 3-61)T. Fukasawa, Z. Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**,
2151 (2002).

- 第6章 -
総括

第6章 総括

本研究では水系懸濁液を用いたセラミックスプロセッシングにおけるその場固化成形法の一つであるダイレクトコアギュレーションキャストイング (DCC) 法に着目し検討した。この成形法は、(1) 濃厚な泥漿を型の中で直接固化させることで緻密で均一な成形体が得られる、(2) いろいろな材質の型を使用することが可能であり、型が特に多孔質である必要がない、(3) 鋳込み成形法より複雑形状の型を使用することで、より複雑形状のセラミックス製品が作製可能であるといった利点が挙げられる。このDCC法は、複雑な型を作製することが可能であるために、後加工の必要としないニアネット成形技術の達成が期待される。これらの利点を生かしながら固化メカニズムを検討して成形体および焼成体の作製を行なった。

第2章では、酢酸ジルコニウム (Zr-Ac) を添加したアルミナ (Al_2O_3) 泥漿のその場成形法について検討した。Zr-Ac を添加することによって酸性領域で Al_2O_3 泥漿の流動性が向上し、分散安定で濃厚な Al_2O_3 泥漿を調製することが可能であった。この Zr-Ac を添加した Al_2O_3 泥漿を尿素とウレアーゼによる酵素触媒反応によって泥漿の pH を分散安定の最適条件からシフトさせることで流動性が失われ固化成形体を作製することができた。このとき、尿素とウレアーゼの添加量と泥漿の温度を制御することで固化開始時間を制御することが可能であった。Zr-Ac を種々量添加し作製した Al_2O_3 成形体および焼成体を評価した結果、 $10^{-3} M$ の Zr-Ac を添加し 1400°C で加熱し作製した Al_2O_3 焼成体は、これらの系で最も優れた性質を示した。また、 $10^{-2} M$ 以上 Zr-Ac を添加すると Zr-Ac の泡立ちやすい性質のために真空脱泡がうまくいかないため焼成体に多くの空孔が観察された。したがって、このような空孔を排除できれば、より高い強度を達成することが期待できる。

第3章では、第2章で得られた結果をもとに、Zr-Ac を添加したジルコニア

(ZrO_2) 泥漿を尿素とウレアーゼの酵素触媒反応を利用した DCC 法について検討し、得られた結果から Zr-Ac を添加した Al_2O_3 - ZrO_2 混合泥漿を用いて DCC 法による複合体の作製を検討した。この Al_2O_3 - ZrO_2 複合化は、 Al_2O_3 マトリックス中で ZrO_2 を分散させることで靱性値が向上することや、 ZrO_2 マトリックス中で Al_2O_3 を分散させることで、より低温で焼成が可能であることが報告されてきている。本研究では、その場成形法がこのような複合化に応用可能であるかどうかを検討した。その結果、Zr-Ac を添加すると Al_2O_3 泥漿と同様に分散と流動性が向上することから、Zr-Ac で分散安定化した ZrO_2 泥漿について尿素とウレアーゼの酵素触媒反応による DCC 法が達成できることが明らかとなった。それらの結果をもとに Al_2O_3 - ZrO_2 混合泥漿について検討した結果、いずれの組成においても Zr-Ac の添加効果が確認され、濃厚な混合泥漿が調製可能であった。この濃厚な泥漿を用いて DCC 法により成形体を作製し、その成形体を加熱することで焼成体を作製した。その結果、これら複合体は相対密度 96%以上の焼成体を作製することが可能であった。

第4章では、本研究では、もともと準安定な正方晶の ZrO_2 を得るために添加されているイットリア (Y_2O_3) の溶出を利用することで固化成形体の作製を検討した。 ZrO_2 泥漿の pH と Y_2O_3 の溶出量を評価したところ、pH の低下にともない Y_2O_3 は溶出し、最適な pH で調製した ZrO_2 泥漿から、24 時間経過後に全体の約 2%の Y_2O_3 が溶出した。そこで、短時間で泥漿を調製し Y_2O_3 を溶出させることで流動性を失わせ固化させる DCC 法を検討した。ここで、近年開発されたブレードレスの遊星攪拌脱泡機を用いて短時間に泥漿を調製することを試みた。その結果、ボールミリング用の玉石を添加することで凝集粒子を解砕し、氷を溶媒の一部として添加することで泥漿の温度上昇を抑制することで、極めて短時間で泥漿が調製可能であることが明らかになった。これらの結果をもとに調製した ZrO_2 泥漿を型に流し込み 24 時間静置することで固化成形体を作製し、これを加熱することで焼成体を作製した。

溶出した Y_2O_3 は、多孔質でない型を用いたことから溶出したイットリウムは再度 ZrO_2 の安定化剤として効果があったと考えられる。

第5章では、分散剤として PAA を添加した濃厚な板状 Al_2O_3 泥漿に MgO を添加し、この MgO から溶出させることによって多孔体を作製する DCC 法を検討した。この DCC 法は、MgO から溶出したマグネシウムイオンが Al_2O_3 泥漿の分散剤として添加した PAA と錯体を形成し、そのために分散剤として必要な PAA 量が不足し泥漿が固化することで達成した。この成形法では PAA の添加量を制御することで Al_2O_3 -MgO 混合泥漿の固化開始時間を制御することが可能であった。1300 °C で加熱し作製した多孔体は、曲げ強度が約 45 MPa で見かけ気孔率が約 65 %と非常に優れた機能を有しており、また、1100 °C で加熱した焼成体は、密度が $1 \text{ g} \cdot \text{cm}$ 以下であり水に浮くほどの軽量なセラミックス多孔体であった。

以上のように、いずれの DCC 法においても分散安定で濃厚なセラミックス泥漿を用いることで焼成体の作製が可能であった。DCC 法は、操作が簡便な上、後加工を特に必要としないためにニアネット成形技術を比較的容易に達成できると思われる。さらに、時間とともに泥漿中の pH のシフトやイオン強度を増大させるような工夫によって比較的簡単に DCC 法を達成することが可能であるため、更なる発展と新規なプロセスが期待される。

第6章 総括

発表論文リスト

1. Naoki Adachi, Minoru Hashiba, Osamu Sakurada, “Rheological properties of slurries prepared using a planetary mixer”, *Ceramics International*, **30**, 1055-1058 (2004).
2. Naoki Adachi, Osamu Sakurada, Minoru Hashiba, “Rheological Properties of Zirconia Slurries Prepared Using a New Planetary Mixer”, *Journal of Ceramic Society of Japan*, **112**, S196-S198 (2004).
3. Naoki Adachi, Osamu Sakurada, Minoru Hashiba, “Direct Coagulation Casting of Alumina Slurries Stabilized through Zirconium Acetate Using an Enzyme-Catalyzed Reaction”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**, 2037-2040 (2004).
4. Minoru Hashiba, Akinobu Harada, Naoki Adachi, Seizo Obata, Osamu Sakurada, Koichi Hiramatsu, “Near-Net-Shape Fabrication of Porous Alumina-Spinel Castings”, *Materials Transactions*, **46**, (2005), in press.

参考論文リスト

1. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “水系懸濁液を用いたセラミックスプロセッシング”, 無機マテリアル学会, **12**, 463-471 (2005).

国際学会発表リスト

1. N. Adachi, O. Sakurada, M. Hashiba, “Rheological Property of Zirconia Slurries Prepared in a Planetary Mixer”, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Pac Rim 5, 02-P-24 (愛知県・名古屋国際会議場, 2003年9月).
2. N. Adachi, O. Sakurada, M. Hashiba, “Direct Coagulation Casting of Alumina Slurries Stabilized through Zirconium Acetate Using an Enzyme-Catalyzed Reaction”, International Union of Materials Research Societies, 8th International Conference on Advanced Materials, IUMRS-ICAM 2003, C1-08-P11 (神奈川県・パシフィコ横浜, 2003年10月).

国内学会発表リスト

1. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “酢酸ジルコニウムを添加した酸性ジルコニア泥漿の流動挙動と濃厚化”, 日本セラミックス協会 2001 年年会, 1L10 (東京都・早稲田大学, 2001 年 3 月).
2. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “種々のジルコニア粉末に酢酸ジルコニウムを添加した泥漿の流動挙動と濃厚化”, 日本セラミックス協会第 14 回秋季シンポジウム, 1C14 (東京都・東京工業大学, 2001 年 9 月).
3. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “酢酸ジルコニウムを添加した酸性チタニア泥漿の流動挙動と濃厚化”, 第 32 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2J02 (岐阜県・岐阜大学, 2001 年 10 月).

4. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “酢酸ジルコニウムで安定化したジルコニア泥漿の酵素反応を用いたその場成形”, 日本セラミックス協会 2002 年年会, 2J25 (大阪府・関西大学, 2002 年 3 月).
5. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “酵素反応を用いた酢酸ジルコニウムを含む酸化アルミニウムジルコニア混合泥漿のその場成形”, 日本セラミックス協会第 15 回秋季シンポジウム, 2A19 (秋田県・秋田大学, 2002 年 9 月).
6. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “遊星攪拌脱泡機を用いて調製した泥漿の流動挙動”, 日本セラミックス協会 2003 年年会, 2E06 (東京都・東京都立大学, 2003 年 3 月).
7. 安達 直己, 櫻田 修, 橋場 稔, “部分安定化ジルコニアに含まれるイットリアの溶出を利用した酸性ジルコニア泥漿のその場成形”, 日本セラミックス協会 2004 年年会, 1G30 (神奈川県・湘南工科大学, 2004 年 3 月).
8. 安達 直己, 齊藤 雅昭, 大矢 智一, 櫻田 修, 橋場 稔, 高橋 康隆, “ハロゲンフリーチタン酸水溶液を用いた微粒子の分散”, 第 57 回コロイドおよび界面化学討論会, P051 (山口県・山口東京理科大学, 2004 年 9 月).
9. 安達 直己, 長谷川 洋外, 櫻田 修, 橋場 稔, “分散剤酢酸ジルコニウム存在下でその場成形した酸化アルミニウム成形体および焼成体の評価”, 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム, 2C12 (石川県・北陸先端科学技術大学院大学, 2004 年 9 月).

10. 櫻田 修, 安達 直己, 尾畑 成造, 斉藤 雅昭, 橋場 稔, 高橋 康隆, “酸化チタンの分散剤としてのチタン酸水溶液の添加効果”, 第43回セラミックス基礎科学討論会, 2A11 (千葉県・新日鐵幕張研修センター, 2005年1月).
11. 安達 直己, 斉藤 雅昭, 尾畑 成造, 櫻田 修, 橋場 稔, 高橋 康隆, “チタン酸水溶液を添加した酸化チタン泥漿を用いたその場成形”, 日本セラミックス協会 2005年年会, 2P50 (岡山県・岡山大学, 2005年3月).
12. 原田 明信, 安達 直己, 尾畑 成造, 櫻田 修, 橋場 稔, “酸化マグネシウムの溶出を利用した酸化アルミニウム多孔体のその場成形”, 日本セラミックス協会 2005年年会, 2P52 (岡山県・岡山大学, 2005年3月).

謝辞

「セラミックスの研究がやりたい」と心躍らせ大学を入学してから早9年、長い月日
が経ち、ようやく私も学生生活も終焉を迎えることができました。学部4年生から博
士後期課程3年の今日までの6年間、指導教官として非力な私に研究の道筋を示
して頂くとともに、研究を継続するなかで生じた様々な問題に対して熱意ある御指
導および御助言を頂きました岐阜大学工学部機能材料工学科 橋場 稔 教授なら
びに岐阜大学工学部機能材料工学科 櫻田 修 助教授に深く感謝いたします。
橋場先生と櫻田先生の細部にまでわたる的確なご指示により本論文をまとめること
ができました。

本論文を副査として審査していただきました岐阜大学工学部生命工学科 平松
宏一 教授および岐阜大学工学部機能材料工学科 大矢 豊 教授には、審査等
を通じて有益な御助言を頂きありがとうございました。

岐阜大学を退官されました岐阜大学 高橋 康隆 名誉教授ならびに三浦 英二
先生には、研究内容の助言のみならず研究者としての姿勢や態度について貴重な
体験をもとにアドバイスして頂いたこと大変感謝しております。

本研究を行なうに際し貴重な御助言を頂くだけでなく、測定等に快く付き合っ
て下さいました岐阜県セラミックス技術研究所 主任研究員 尾畑 成造様には大変感
謝いたします。また、多くの測定装置を快くお貸しいただきました岐阜県セラミックス
研究所の皆様にも感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、研究面で協力していただいた平成16年度 岐阜大学
大学院博士前期課程修了の原田 昭信君をはじめとする研究室の皆様には大変感
謝いたします。

最後に9年間もの間、学生生活を暖かく見守って下さいました家族には大変感
謝しております。