

特集 水—無機材料とのかかわり—

水系懸濁液を用いたセラミックス プロセッシング*

安達 直己・櫻田 修・橋場 稔**

1 はじめに

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酸化チタン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、加工などのさまざま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的に成形体を作製する。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、その懸濁液からさまざまな成形方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^{3),4)}が注目されている。とく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。本解説では、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とともに、懸濁液の調製方法や成形方法について具

体例をあげながら述べる。

2 水系懸濁液における分散機構

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図1に示す。この電気二重層は粒子表面上近くに対イオンが強く引き寄せられて固定された層と対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。対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⁵⁾。コロイド粒子はある場の中で運動する際、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 ζ 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

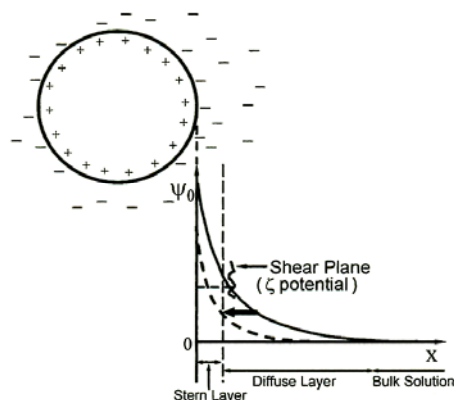


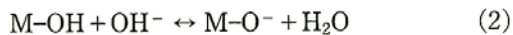
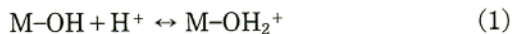
図1 水系溶媒中におけるセラミックス粒子の電気二重層のモデル

* Ceramic Processing Using Aqueous Suspension

** Naoki ADACHI, Osamu SAKURADA and Minoru HASHIBA

となる。粒子間には静電反発力(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。しかし、コロイド粒子は粒子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 理論と呼ばれる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增大すると図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、金属酸化物セラミックス粒子の表面は大気中の水を吸着、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 変化で正または負に帯電する^{7)~9)}。



セラミックス粒子表面は pH が酸性側で式(1)のように正に帯電する。また、pH が塩基性側で式(2)のように負に帯電する。ここで、ある pH ではセラミックス粒子表面でセラミックス粒子表面は見かけ上、電荷が正にも負にも帯電していない等電点と呼ばれる pH が存在する。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。図2には、筆者らが測定したセラミックス粒子の ζ 電位と

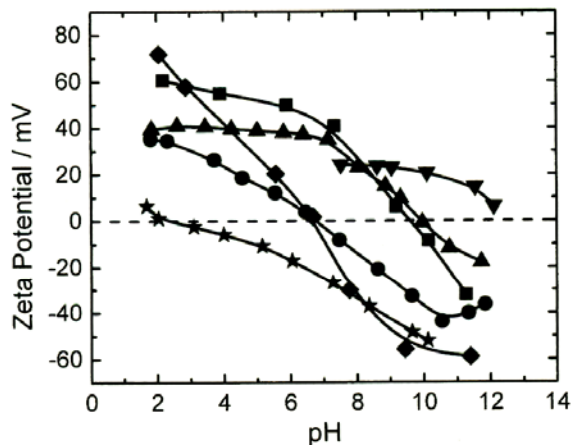


図2 各種セラミックス粒子のゼータ電位と pH の関係
 ■: Al_2O_3 , ◆: TiO_2 , ●: ZrO_2 , ▲: PSZ
 ▼: Y_2O_3 , ★: SiO_2

pH の関係を示す。酸化アルミニウムの等電点は pH 10 付近であるのに対して酸化チタンや酸化ジルコニウムは pH 6 付近であり、酸化ケイ素は pH 2 である。

また、酸化ジルコニウムに 3 mol% 酸化イットリウムを添加した正方晶の酸化ジルコニウム (PSZ) 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の等電点が非常に高いために酸化ジルコニウムより高い pH にシフトしたためと考えられる。

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。pH を粒子の等電点の pH から酸またはアルカリの添加で酸側またはアルカリ側にシフトすることで、粒子の ζ 電位を大きくし粒子同士を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、静電反発力が小さくなり電気二重層の圧縮を招き、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水和や溶解などの障害がおこったりする可能性がある。

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(PAA)などのポリカルボン酸^{10)~12)}、無水マレイン酸共重合体などが用いられ、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。図3には高分子電解質の添加量と吸着の模式図を示す。分子量の大きい高分子電解質を添加したとき、低濃度では粒子間を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

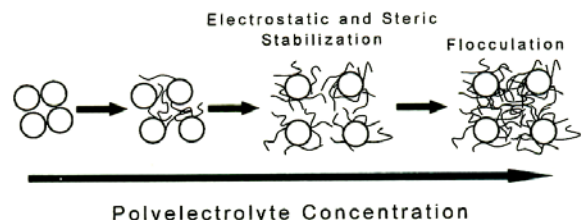


図3 高分子分散剤の添加量と粒子表面の模式図

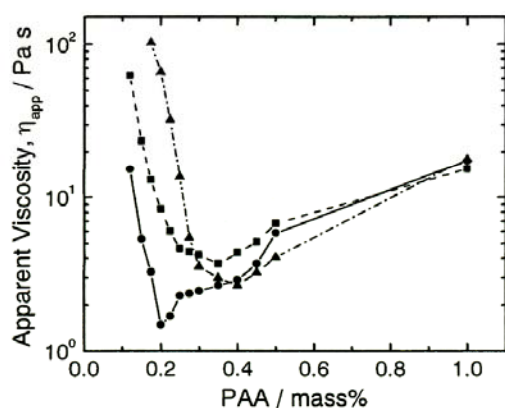


図4 分子量の異なる PAA の添加量と酸化アルミニウム懸濁液の見かけ粘度
PAA の分子量 ■: 2500, ●: 6200, ▲: 29000

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、必要以上に過剰に添加すると高分子電解質が立体障害をおこし凝集する。図4に、異なる分子量のPAAを種々量添加した酸化アルミニウム懸濁液の見かけ粘度を示す¹³⁾。最適添加量は分子量2,500では0.35 mass%，分子量29,000では0.40 mass%であるのに対し、分子量6,200では0.20 mass%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2,500のように低分子量のPAAを添加した懸濁液ではPAAが立体安定化が期待で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。いったん凝集してしまうと再度分散させることが困難である。また、分子量29,000のような高分子の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6,200程度のPAAではほどよい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必要がある。

一方、筆者らはこれまでに酢酸ジルコニウムのような有機酸金属塩水溶液を添加することで酸化アルミニ

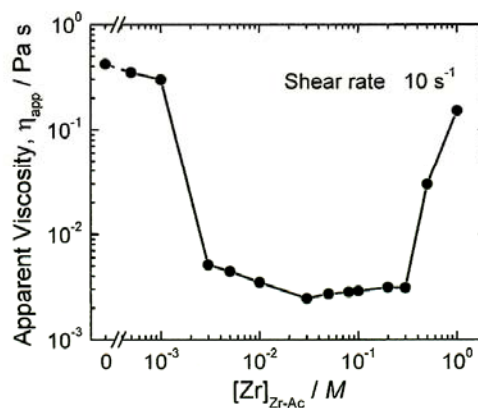


図5 酢酸ジルコニウムの添加量と酸化ジルコニウム懸濁液の見かけ粘度

ウムや酸化ジルコニウムなどのセラミックス懸濁液の分散性が向上することを報告した¹⁴⁾。これまでコロイド科学では多価の電解質の添加は電気二重層の圧縮が顕著になり凝集することから分散安定化のために加えるという報告はない。図5に示すように0.003～0.3 Mの酢酸ジルコニウム添加量で酸化ジルコニウム懸濁液の見かけ粘度が急激に減少し流動性が向上する。

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。とくに、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。

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最もよく用いられる方法のひとつである¹⁵⁾。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。図6には、酸化アルミニウムに種々量のPA(分子量2,500)を添加して調製した17 mass%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

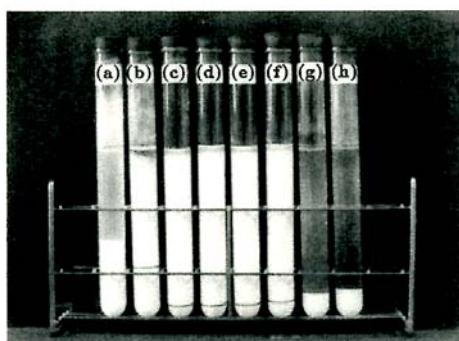


図6 種々濃度のPAA(分子量2500)を添加した酸化アルミニウム懸濁液の沈降試験
(a): 0, (b): 0.0025, (c): 0.125, (d): 0.25
(e): 1.25, (f): 2.5, (g): 12.5, (h): 25 mass%

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¹⁶⁾。

筆者らは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¹⁷⁾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を提唱した¹⁸⁾。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、定量的な流動性はレオロジー測定で評価される。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を検討する学問である¹⁹⁾。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。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。

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

ここで図7に示すように、 $n=1$ の場合は $\dot{\gamma}$ が τ に比例しニュートン流体(Newtonian flow)と呼ばれ

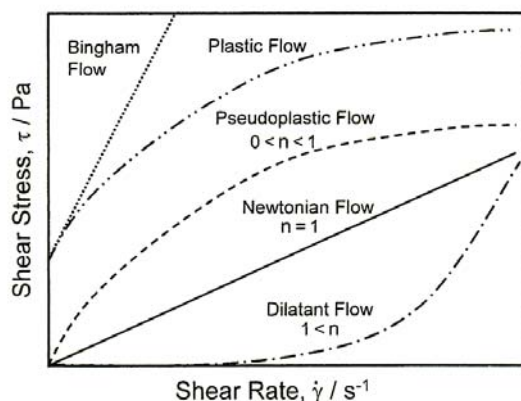


図7 せん断速度-せん断応力曲線(流動曲線)

る。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。 $0 < n < 1$ の場合は、擬塑性流体(Pseudoplastic flow)、チキソトロピー(Thixotropy)、ずり速度流動化流動(Shear thinning flow)と呼ばれる。これに対して $1 < n$ の場合は、ダイラタント流体(Dilatant flow)、ずり速度粘稠化流動(Shear thickening flow)と呼ばれる。一方、せん断応力が低い時には弾性を示すが、ある一定のせん断応力以上で流動化する流体を塑性流体(Plastic flow)と呼び次式で示される。

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n + b \quad (4)$$

このときの 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。このとき $n=1$ の場合をとくにBingham流体と呼ぶ。

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。

4 懸濁液の調製方法

水系懸濁液を調製するにあたり、原料と水をかくはん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。とく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、さまざま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²⁰⁾。適量のボール、分散媒、セラミックス粉末を入れた円筒状の容器(ポット)を水平方向に回転させる。するとボール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、ボール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、ボールの量、材質、その大きさ、さらに調製する懸濁液の容量、固体濃度、かくはん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ボール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、ボール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かくはん棒をつけて強制的にボールをかくはん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、近年開発されたかくはんと脱泡が同時に可能な遊星かくはん脱泡機が注目されている²¹⁾。遊星かくはん脱泡機では、図8に示すように試料を入れた容器を45°傾けて公転と自転を同時に行なう。公転運動のみを与えると容器内の試料は、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、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かくはんされないが、容器に公転と自転を同時に与えると試料は、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かくはんされる。かくはんは自転方向の回転数を上げるほど有効である。しかし、かくはん能力が高いために時間をかけ過ぎると試料が発熱する。そこで、筆者らは、溶媒に氷を加えて温度上昇を抑制するとともに、その氷の粒子がボールミリングのボールと同様、粉の解砕に効果があることを見出した²²⁾。図9に、81 mass%酸化ジルコニウム懸濁液の流動挙動を示す。24時間ボールミリングを行って調製した

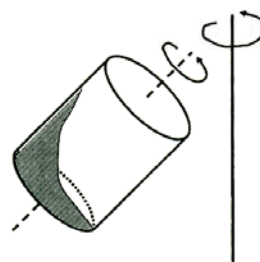


図8 新規な遊星かくはん脱泡機の概略図

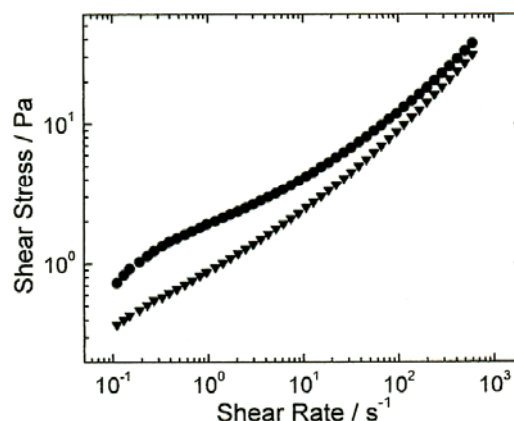


図9 酸化ジルコニウム懸濁液の調製法の比較

● : ボールミリング (24 時間)
▼ : 遊星かくはん (300 秒)

懸濁液と、ミリングボールと氷を添加して遊星かくはんを300秒間行なった懸濁液はほとんど変わらない流動曲線を示した。遊星かくはん脱泡機を用いると300秒という非常に短い時間でボールミリングを24時間かけて行った懸濁液に匹敵する流動性の良好な懸濁液が調製可能であることがわかった。このように水系懸濁液を調製のみならず後述するその場成形法で用いるような短時間で均一に分散させる必要がある添加剤を混合するのには非常に有効な方法である。

この他、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。このように原料の混合・解砕にはさまざまな方法があるが、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。

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鑄込み成形法、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リング、直接凝集成形法、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3次元成形技術などがある。ここでは、そのいくつか

について解説する。

5・1 鋳込み成形法

鋳込み成形法は、セラミックス懸濁液を多孔質な型（主にセッコウ型）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²³⁾。図10に鋳込み成形法の概略図を示す。鋳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とからニアネット成形法の一つである。使用する懸濁液の分散安定性が最も重要であり、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、鋳込みする際の懸濁液にかかるせん断速度はおよそ $1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、この時の見かけ粘度が 2 Pa s 以下にすることが望ましいといわれている²⁴⁾。筆者らは、焼結が困難といわれる β -SiCについてスチレン-マレイン酸共重合体を用いてカーボンをうまく分散させることによって調製した濃厚な β -SiC-カーボン混合水系懸濁液を用いて鋳込み成形法で高い密度の焼結体の作製に成功した²⁵⁾。さらに、チタン酸アルミニウムなどの低熱膨張セラミックスと酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム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鋳込み成形法で作製することができた²⁶⁾。

一方、鋳込み成形法では、懸濁液中の粒子の凝集の程度が問題となる。目的のセラミックスと同じ屈折率を有する溶媒に成形体を浸漬して光学顕微鏡で成形体内部を観察することによって、セラミックス成形体の内部構造と、成形に用いる懸濁液の凝集の程度を評価する試みもなされている²⁷⁾。

5・2 テープ成形（ドクターブレード）法

テープ成形法は基板などの電子部品に用いられており、またシート状の成形体を得られることで多分野に

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、キャリアフィルムを一定スピード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、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²⁸⁾。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再度懸濁液が構造をもつ必要がある。懸濁液の粘度があまりにも高いとブレードから均一に流れ出すことが難しく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フィルム上でブレードの厚さ以上に懸濁液が広がり厚さの制御ができなくなる。

5・3 その場成形法

高強度で脆い性質をもつセラミックスは焼成後の加工が難しいために、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。このような技術はニアネットシェイピングと呼ばれ、さまざまな方法が試みられている。とくに、ゲルキャスト²⁹⁾、直接凝集法³⁰⁾など種々のその場成形法が提唱され注目を集めている。これらの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、鋳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、セッコウ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げられる。この成形法を実現するためには、

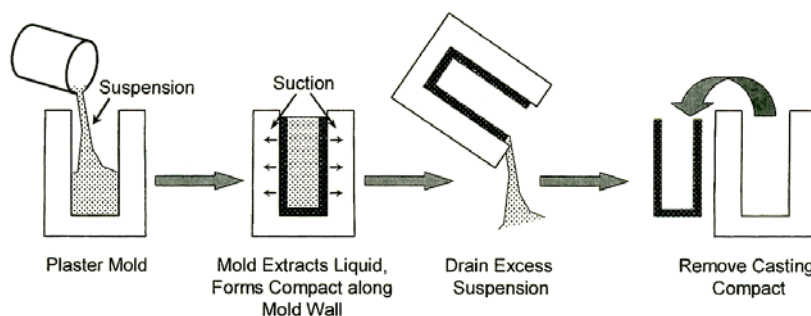


図10 鋳込み成形法の概略図

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²⁹⁾。ゲル化の速度は、ゲル化剤の添加量、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直接凝集 (direct coagulation casting, DCC) 法³⁰⁾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などが提唱されている。どちらの場合も分散安定な系が均一に凝集固化することが要求される。

その一つの方法として酵素反応を利用して懸濁液の pH をシフトさせることで凝集固化することができる。筆者らは酢酸ジルコニウムを分散剤として添加した酸化アルミニウム懸濁液を用いたその場成形法を提唱した³¹⁾。この懸濁液の最適 pH は 4.3 付近であり、pH が上昇すると凝集し、濃厚化極限近傍の懸濁液では固化する。そこで、尿素を含む懸濁液を調製し、型に流し込む直前にウレアーゼを添加し、酵素触媒反応で、尿素を分解させて pH を上昇させ系を均一に凝集固化することができた (図11)。

一方、懸濁液中の電解質濃度を上昇させて凝集させる DCC 法も有効となる。筆者らは濃厚な懸濁液を型に流し込む直前に酸化イットリウム、窒化アルミニウムの微粉末の適量を素早く遊星かくはん混合機を用いて短時間で均一に混合させ、それらが徐々に懸濁液中に溶解してイオン強度を上昇させて流動性を失なわせ、固化成形体を得られる方法を見出した^{32),33)}。酸

化イットリウムを用いて酸化アルミニウム懸濁液を固化させた成形体を焼成すると、粒界に適量の YAG 層が形成されることが確認され、強度の高い酸化アルミニウムの焼成体を簡便な操作で得ることができた³³⁾。このように、直接凝集法では凝集のために添加した成分が助剤として機能することもあり、凝集剤の選択も一つのキーポイントとなりうる。

5・4 電気泳動堆積法

電気泳動堆積 (electrophoretic deposition, 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³⁴⁾。この成形法は、膜厚や構造の制御が容易であることが特徴である。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³⁵⁾。一方、筆者らは還元力が強く容易に酸化されるヒドロキノン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を見出した³⁶⁾。この方法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図12に示す酸化ア

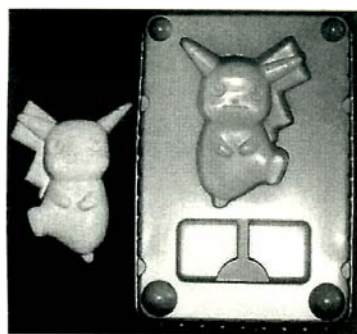


図11 酵素触媒反応を利用したその場成形法で作製した成形体(左と用いた型(右))

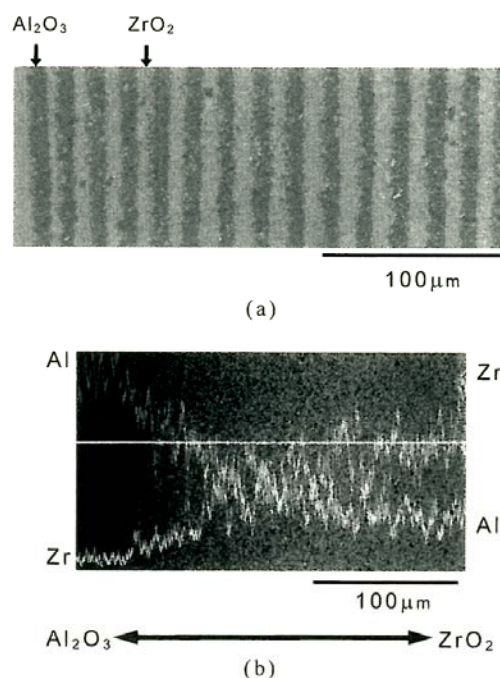


図12 電気泳動法で作製した酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムの多積層体(a)と傾斜材料(b)

ルミニウムと酸化ジルコニウムの多積層体や傾斜材料の作製に成功した³⁷⁾。

5・5 その他の成形技術

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方法³⁸⁾が報告されている。さらに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、これを積み重ねて成形体を作製する三次元成形法がある³⁹⁾。この方法では、型が不要で複雑形状の制御が可能のため注目されている。

6 ま と め

水系懸濁液を用いたセラミックスプロセスは、成形体の構造制御が簡単なうえ低環境負荷といった観点からも有効なプロセスである。より高い成形性を実現するためには、懸濁液の分散・流動性を評価し最適化することが重要である。とくに、ナノ粒子領域のセラミックスは、電子材料、生体材料、高温材料などのさまざまな新規な高機能材料として注目されている。このような機能材料の形状をナノレベルからマクロレベルまで制御することが可能な分散安定な水系懸濁液を用いることはナノテクノロジーの確立に必要不可欠であると考えられる。

謝 辞

複雑形状な型を提供してくださいました明治製菓株式会社に感謝いたします。また、紹介した研究の一部は平成14年度(2002)文部科学省科学研究費補助金により行われました。多大なる研究助成を賜りましたことに感謝いたします。

文 献

- 1) H. Uetsuka, A. Fujishima, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **11**, 347 (2004).
- 2) G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999).
- 3) W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1557 (2000).
- 4) J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2341 (2000).
- 5) 池田勝一, “コロイド化学”, 裳華房(1986), p. 105.
- 6) D. H. Everett, “Basic Principles of Colloid Science”, The Royal Society of Chemistry, London (1988), p. 130.
- 7) J. S. Reed, “Principles of Ceramics Processing, 2nd ed.”, John Wiley & Sons, Inc., NY, (1995) p. 150.
- 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.
- 9) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行, “ゼータ電位”, サイエントリスト社, (1995) p. 96.
- 10) J. Cesarano III, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1062 (1988).
- 11) M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mater. Sci.*, **24**, 873 (1989).
- 12) H. Okamoto, M. Hashiba, Y. Nurishi, K. Hiramatsu, *J. Mater. Sci.*, **26**, 383 (1991).
- 13) M. Itoh, O. Sakurada, M. Hashiba, K. Hiramatsu, Y. Nurishi, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3321 (1996).
- 14) O. Sakurada, M. Hashiba, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, **132**, 375 (2001).
- 15) 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.
- 16) O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, P. Snabre, *Talanta*, **50**, 445, (1999).
- 17) 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.
- 18) 竹本紀明, 島田 忠, 岡本秀樹, 橋場 稔, 平松宏一, 塗師幸夫, ニューセラミックス, **3**, 75 (1989).
- 19) 中川鶴太郎, 神戸博太郎, “レオロジー”, みすず書房(1959) p. 265.
- 20) 日本セラミックス協会編, “セラミックスの製造プロセス 一粉末調製と成形一”, 日本セラミックス協会(1992) p. 65.
- 21) N. Adachi, M. Hashiba, O. Sakurada, *Ceram. Inter.*, **30**, 1055 (2004).
- 22) N. Adachi, M. Hashiba, O. Sakurada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S196 (2004).
- 23) 島田 忠, 正宝敏貴, 米屋勝利, セラミックス, **32**, 556 (1997).
- 24) J. S. Reed, “Principles of Ceramics Processing, 2nd ed.”, John Wiley & Sons, Inc., NY, (1995) p. 492.
- 25) S. Obata, H. Asakura, H. Asano, O. Sakurada, M. Hashiba, T. Shimada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*,

- 112, S187 (2004).
- 26) T. Shimada, O. Sakurada, M. Hashiba, Y. Nursihi, *Key Engin. Mater.*, **159-160**, 411 (1999).
- 27) Y. Hotta, M. Naito, K. Uematsu, H. Abe, H. Kamiya, *Ceram. Trans.*, **133**, 159 (2002).
- 28) D. Hotza, P. Greil, *Mater. Sci. Eng. A*, **202**, 206 (1995).
- 29) 高橋 実, 鵜沼英郎, セラミックス, **32**, 102 (1997).
- 30) L. J. Gauckler, T. Graule, F. Baader, *Mater. Chem. Phys.*, **61**, 78 (1999).
- 31) N. Adachi, O. Sakurada, M. Hashiba, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **29**, 2037 (2004).
- 32) M. Hashiba, M. Kawamoto, O. Sakurada, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **29**, 2041 (2004).
- 33) O. Sakurada, S. Imaeda, M. Hashiba, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **29**, 2045 (2004).
- 34) P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987 (1996).
- 35) T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton, Y. Sakka, *J. Mater. Res.*, **16**, 321 (2001).
- 36) O. Sakurada, K. Suzuki, T. Miura, M. Hashiba, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1845 (2004).
- 37) O. Sakurada, K. Suzuki, M. Hashiba, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, S153 (2004).

38) S. Obata, H. Yokoyama, T. Oishi, M. Usui, O. Sakurada, M. Hashiba, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2581 (2004).

39) W. D. Teng, M. J. Edirisinghe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1033 (1998).

筆者紹介

安達直己 岐阜大学大学院工学研究科物質工学専攻博士
後期課程3年 修士(工学)

2003年岐阜大学大学院工学研究科応用精密化学専攻
博士前期課程修了, 現在に至る.

連絡先 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1(勤務先)

櫻田 修 岐阜大学工学部機能材料工学科助教授 理学
博士

1991年北海道大学大学院理学研究科化学専攻博士後
期課程修了, 同年, 岐阜大学助手を経て, 2004年助
教授, 現在に至る.

連絡先 安達氏に同じ

橋場 稔 岐阜大学工学部機能材料工学科教授 理学博
士

1970年北海道大学大学院理学研究科化学専攻修士課
程修了, 同年, 岐阜大学助手, 1988年助教授を経て,
1997年教授, 現在に至る.

連絡先 安達氏に同じ

(2005. 6. 15 受付)

(2005. 7. 11 受理)