

# コロイドプロセスの高度化による高次構造セラミックスの創製 Fabrication of Highly Structural Controlled Ceramics by Advanced Colloidal Processing

目 義雄・鈴木 達・打越 哲郎

Yoshio SAKKA, Tohru SUZUKI, Tetsuo UCHIKOSHI

物質・材料研究機構 ナノセラミックスセンター

Nano Ceramics Center, National Institute for Materials Science

## 1. はじめに

物質・材料研究機構は、旧科学技術庁金属材料技術研究所（1956年7月設立）と旧科学技術庁無機材質研究所（1966年4月設立）が統合し、2001年発足した独立行政法人である。2006年4月からスタートした第2期中期計画の重点研究開発領域は、「ナノテクノロジーを活用した新物質・新材料の創製」および「社会ニーズに対応した材料の高度化」とし、20のプロジェクト研究とそれに対応した20のセンターが設置された。ナノセラミックスセンターは、「ナノ粒子プロセスの高度化によるイノベティブセラミックスの創製に関する研究」プロジェクトを担当している。

近年、IT・半導体、環境、原子力、航空宇宙などの先端産業を支える新デバイスの開発、機器の発展、高効率化、環境負荷の低減が強く求められている。ナノセラミックスセンターでは、光、電磁機能、耐熱性や高強度といった基本的特性の先鋭化に加えて、これらの特性を意図的に重畳あるいは洗練させた多機能性のイノベティブセラミックスを創製することを目指している<sup>1)</sup>。ここでは、種々のナノ粒子プロセスを追求し、高度化を図るとともに、機能発現機構に基づいたナノ構造設計の指針構築と新機能材料の合成・評価までを一貫させ、相互の連携によってより新規な展開を図る。そのためには、(1)均一な組成、結晶子径の制御されたナノ粒子の合成、(2)粒径の揃ったナノ粒子配列・集積化、分散制御、(3)マイクロメートルからナノメートルオーダーまでの高次構造制御、(4)局所構造と対象機能の発現との理論的・実験的検討によるナノ構造設計、がキーとなる要素技術である。特に、ナノ粒

子プロセスの高度化には、外界から反応場に、電場、磁場、電磁波、応力場を印加することが効果的であることが分かってきた<sup>1)</sup>。本稿では、外場を作用させたコロイドプロセスを中心とした研究を紹介する。

## 2. コロイドプロセス

原料粉を一度溶媒中に分散し、溶媒中で粒子間相互作用を制御した状態から固化させることで、成形体組織の微構造制御を行うセラミックスの湿式プロセスをコロイドプロセスと呼ぶ。脱溶媒を伴う代表的なコロイドプロセスとその固化過程における物質移動を表1に示す<sup>2)</sup>。鑄込み成形法（スリップキャスト）は、最も広く用いられている方法であり、石膏等の吸湿性のある型にサスペンションを流し込み着肉層を得る方法である。加圧または減圧鑄込成形は、サスペンション

表1 固化法によるコロイドプロセスの分類

方法	作用する力	物質	
		静止物	移動物
鑄込み成形	毛管力	粒子 イオン	溶媒
加圧/減圧 鑄込み成形	毛管力 及び/又は 加圧力 及び/又は 吸引力	粒子 イオン	溶媒
遠心成形	遠心力	イオン	溶媒 粒子
テープ成形	ブレードによる剪断力 ポリマーによる架橋力	溶媒 粒子 イオン	
電気泳動法	electrohydrodynamics elecrtrochemical	溶媒	粒子 イオン

を加圧または多孔質型の外側から濾液を吸引し、ケーキ濾過速度を増大させる方法である。遠心沈降成型は、サスペンションに遠心力を与え粒子を沈降・堆積させる方法であり、多孔質の型を必要としない。テープキャストは、サスペンションをドクターブレードと呼ばれるナイフエッジから流出させるとともにそれをキャリアフィルム上に受けながら移動させてシート状の膜を成形する方法であり、積層膜の作製にも適用されている。図1にスリップキャストと電気泳動法(Electrophoretic Deposition: EPD)の模式図を示す。スリップキャスト法に代表される濾過プロセスでは、着肉層自身がフィルターの役割を果たし粒子間空隙を溶媒が移動する過程が律速となるため、粒径の細かい粉末ほど粒子間の空隙が小さくなり成形速度が低下する。一方、帯電した粒子自身が外部より印加した電場の作用を受け基板上へ移動・堆積するEPD法では、固化速度が粒径に依存せず速い。また、電場の制御により層厚だけでなく粒子の配置・配列制御までが可能で、微粒子を原料としたセラミックス高次構造体の作製に適している。

コロイドプロセスにおいて、もっとも重要なことは、粒子の分散・凝集制御である。溶媒中におけるセラミックス粒子は、粒子表面または表面吸着基と溶媒間での相互作用により帯電する。例えば、酸化物粒子や表面酸化物層の存在する非酸化物粒子の表面には、水(水系溶媒自身または非水系溶媒中の不純物)の解離吸着による表面ヒドロキシ基(-OH)が形成される。表面ヒドロキシ基は、溶媒のpHにより、水との間でプロトン(H<sup>+</sup>)の授受を行うため、粒子表面は酸性側で正、塩基性側で負に帯電する。粒子の表面電位の大きさは、ゼータ電位として実測される。サスペンションのpHを調整することにより、粒子を正または負に大きく帯電させることで分散性の良い安定なサスペンションを得る方法は、主に水系溶媒を用いたコ

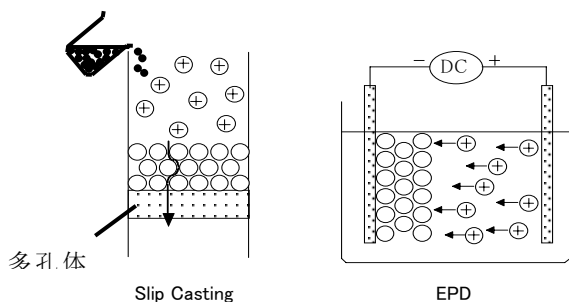


図1 スリップキャストと電気泳動法の模式図

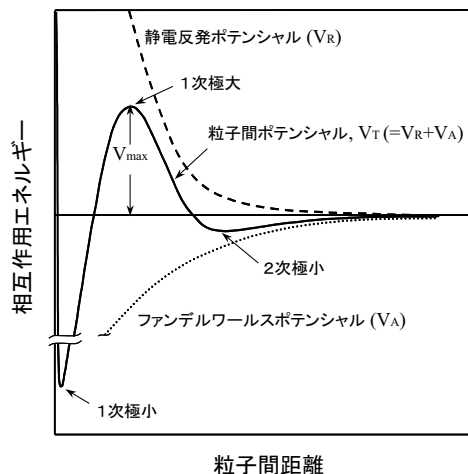


図2 粒子間のポテンシャル曲線

ロイドプロセスでよく用いられる。実際のプロセスでは、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、十分に大きな表面電荷を示さない系や水和や溶解などが問題となる場合もある。そこで、-COOHや-NH<sub>2</sub>などの官能基を持つ有機系の高分子電解質を粒子表面に吸着させる方法も良く用いられる。この場合、側鎖の解離による静電反発効果とポリマーの立体障害効果が期待できる<sup>2)</sup>。

溶媒中で同種の2粒子が接近すると静電反発エネルギー( $V_R$ )が生じる。他方で、粒子間の van der Waals エネルギー ( $V_A$ ) が強くなっていく。Derjaguin-Landauらのグループと Verwey-Overbeek らのグループは、溶媒中における粒子間の相互作用エネルギー ( $V_T$ ) は両者の和 ( $V_T = V_A + V_R$ ) で決定され、そのポテンシャル曲線により粒子の分散・凝集を説明する理論を体系付けた。一般的な粒子間のポテンシャル曲線を図2に示す。この理論はDLVO理論と呼ばれ、液体中における粒子分散系の安定さを論じる際にしばしば用いられる。図2に示すポテンシャル障壁 ( $V_{max}$ ) が粒子の熱振動エネルギー ( $kT$ ) に比較して十分高い場合、粒子同士はある一定距離より接近することはできず、懸濁液中における粒子の分散性は良好となる。逆に  $V_{max}$  が低い場合、熱振動により障壁を越えた粒子同士は容易に凝集する。このとき第2極小は浅いのであまり問題とならない。 $V_{max}$  を大きくするためには  $V_R$  を大きくすればよく、そのためには粒子表面の帯電を大きくすればよい。また、 $V_R$ 、 $V_A$  のいずれも粒径  $a$  に依存するため、他の条件は同じでも  $V_T$  は粒径により異なる。一般に、 $V_{max}$  は粒径が小さくなるほど低くなるため、粒径の細かな粒子ほど分散は

困難になる。そこで、高分子電解質などの分散剤の添加が必要である。粒子表面に高分子電解質が吸着している場合、DLVO理論は説明できない力が作用する。例えば、(i)高分子鎖の立体障害による斥力、(ii)高分子鎖による架橋引力、(iii)粒子の近接により粒子表面近傍の高分子が排除され、バルクと表面近傍の高分子濃度に差が生じることによる枯渴引力、などが知られている<sup>3,4)</sup>。

### 3. 分散による超塑性セラミックスの作製<sup>5)</sup>

市販の3YTZ(東ソー)とアルミナ(大明化学製TMDAR, 粒径100nm:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を使用した。市販の微粒子は凝集しているため、分散したサスペンションを作製し、微細組織を得るためには、超音波照射などにより再分散する必要がある。30vol%のサスペンションをスリップキャストした10vol%ジルコニア分散アルミナは、従来のボールミル混合法を用いてCIP成型した場合に比べて、100℃以上焼結温度を低下させることができ、アルミナの母相の粒径を従来法の半分以下の0.45 $\mu\text{m}$ にすることができた。このとき、分散相の3YTZは、アルミナの粒成長を抑制する効果があり、90nmで粒界多重点に均一に分散した。図3は、 $\text{ZrO}_2$ 分散アルミナ系の変形前後の写真で、550%以上の超塑性体をアルミナ系としてはじめて得ることに成功した例である。また、ジルコニアに微量なアルミナを添加すると焼結が促進され、1300℃の通常焼結で相対密度99%以上、粒径0.23 $\mu\text{m}$ の微細組織が得られた。この試料は、ガラス相を含まない系として最高の約1000%の引張り伸びを示し、歪速度 $10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 以上の高速超塑性を示した<sup>6)</sup>。

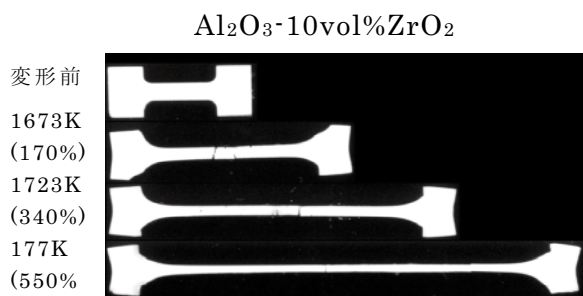


図3 アルミナ基として始めて超塑性を達成した試料の変形前後の写真

### 4. ヘテロ凝集による多孔質体の作製<sup>7)</sup>

図4に多孔体作製の模式図を示す。核となるポリマー粒子表面と修飾するセラミック粒子表面の表面電位が所定のpHで異なるサスペンションを別々に調整する。つぎに両者を混合すると、両者間に静電引力が作用し、ポリマー表面にセラミックス粒子が均一に修飾される。このようにして作製したヘテロ凝集体のサスペンションを、減圧鋳込成形法により固化成形したのちに、所定の温度で焼成する。焼成により、球状ポリマー粒子は燃焼除去され、同時にセラミックス微粒子間が結合することにより、気孔形状が揃いかつ規則的に配列したセラミックス多孔体が作製できる<sup>7)</sup>。

図5は、粒径800nmのPMMA粒子と粒径150nmの $\alpha$ -アルミナ粒子の水系サスペンションの調整例<sup>8)</sup>で、点線の範囲内(領域(b))においてヘテロ凝集体が

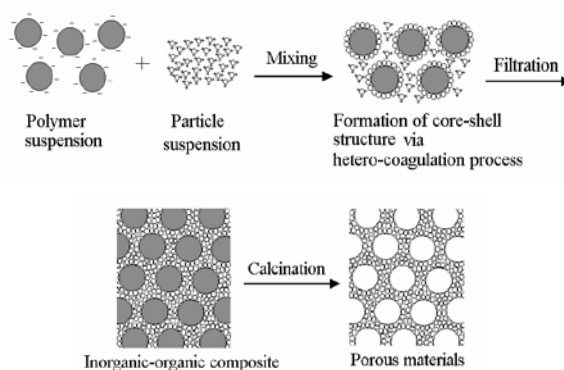


図4 高分子とセラミック粒子のヘテロ凝集によるセラミック多孔体作製の模式図

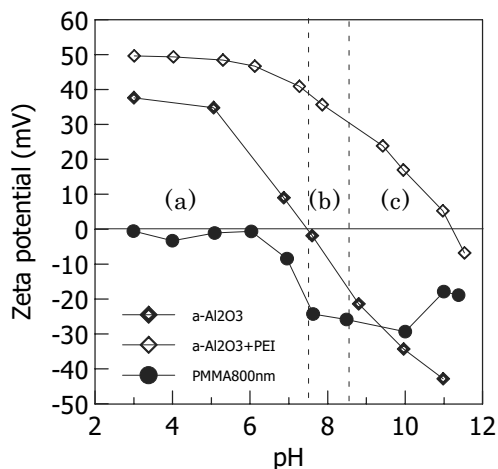


図5 粒径800nmのPMMA粒子と150nmの $\alpha$ -アルミナ粒子の水系サスペンションのpHとゼータ電位の関係

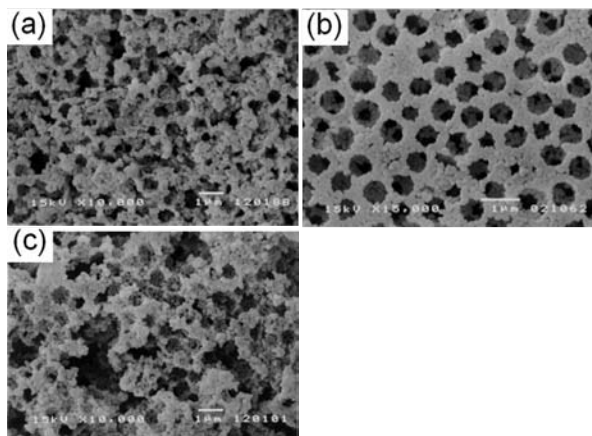


図6 図5の領域(a), (b), (c)でサスペンションを作製し、減圧濾過成形後、1100°Cで焼成した多孔体の破面

作製できる。ここで、 $\alpha$ -アルミナはPMMAと同じ負に帯電したため、 $\alpha$ -アルミナ粒子に正の電荷を付与するため、カチオン性分散剤であるPEI（ポリエチレンイミン）を添加し、ヘテロ凝集体を作製した。比較のため、PMAAがフロクレートする領域(a)とアルミナがフロキュレートする領域(c)についても、減圧濾過成形した成形体を500°C 4時間の仮焼後、1100°Cで焼成した $\alpha$ -アルミナ多孔体の破面のSEM写真を図6に示す。ヘテロ凝集領域で調整したサスペンションからは、細孔径が揃った3次元多孔体が作製できていることが分かる。

本手法は、セラミックスの種類、粒径および高分子の種類、粒径を変えることで、多様な系、粒径の制御が可能な簡便な多孔体作成の手法である。

## 5. 電気泳動法(EPD)による積層体の作製<sup>2,10)</sup>

通常のコロイドプロセスでは、コストが安い、環境に負担が少ない、分散・凝集の制御が容易などの理由から水系溶媒が用いられている。しかし、EPDでは、溶媒の電気分解により発生するガスの巻き込みによる堆積体の多孔質化を防ぐために、通例、非水系溶媒が選択されている。しかし、水系溶媒では高い電場を必要としない等の利点もあり、水系溶媒への転化が求められてきた。

水系サスペンションのEPDで溶媒の電気分解を防ぐには、電極間電圧を水の理論電気分解電圧(1.23V)より低く設定すればよい。実際には、電極における過電圧と堆積層および溶液の抵抗に起因する電圧降下の

ため、水の電気分解電圧はこの値よりやや高い。但し、この方法は、気泡生成の防止方法としては有効であるが粒子の移動度が低く、実際のプロセスには適さない。そこで、厚膜の作製には、より高い電圧を印加して堆積速度を向上させ、発生ガスを何らかの方法でトラップするのが一般的である。1) 多孔質型の使用により発生ガスを型へ透過させる方法、2) 電極基板直前に置かれたマイクロポラスメンブラン上に堆積体を得る方法、3) 負に帯電した粒子を亜鉛等の易酸化金属基板(陽極)上に堆積させ、発生する酸素を基板で吸収させる方法、4) 水素吸収特性に優れたパラジウムを陰極に用い、正に帯電した粒子を陰極基板上に堆積させる方法、が試みられている<sup>13)</sup>。

通常は直流の連続通電で行なわれるEPDプロセスに、パルス直流電場や非対称交流電場などの変調電場を利用することによる堆積膜の微構造制御が最近注目されている。著者らは、図7に示すような矩形波や連続波をサスペンションに印加することで、堆積膜にどのような変化が見られるかについて検討した<sup>10,11)</sup>。図8は、pH4.5に調製したアルミナ(住友化学 AKP-50, 平均粒径0.2  $\mu$ m)水系サスペンションに、ON/OFF

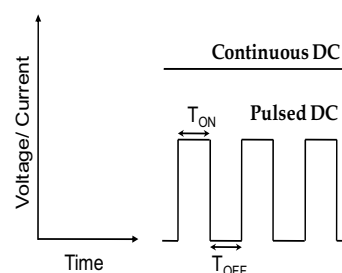


図7 本研究で用いた変調電場の波形

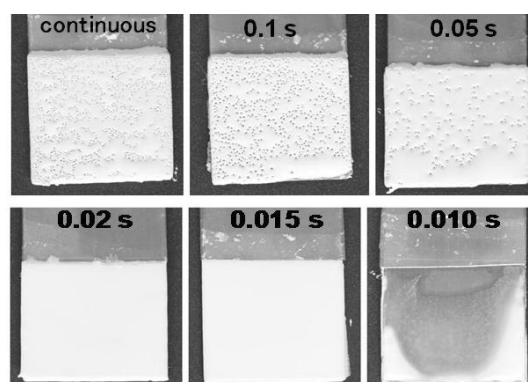


図8 アルミナ水系サスペンションのDCパルスEPDでSUS基板上に形成された堆積膜とパルス幅の関係 (ON/OFF電圧=20V/0V, 積算通電時間3min)

電圧 = 20V/0 V, ON/OFF 時間のパルス幅が同一の矩形波を, 積算通電時間 3 min 印加した時, SUS316L カソード基板上に形成される堆積膜の様子を示したものである。パルスなしの連続通電では, 水の電気分解により堆積膜表面に無数の気泡が生成するが, ON/OFF のパルス周波数を高くするにつれ気泡の生成は少なくなり, ある一定のパルス周波数で気泡の発生が完全に抑止されたためらかな堆積膜が形成できる。またパルス周波数をさらに高くしていくと粒子は堆積しなくなり, パルス周波数の最適値にはある一定の幅が存在した。印加電圧を高くすると, 最適値は高周波数側へシフトし, 最適値の幅は狭くなった。同様の結果は, 電流一定の条件下でも認められた。定電流モードで DC パルスを印加した時, 気泡のない良質な堆積膜が得られる条件を図示すると図 9 のようになる。また, アニオン性分散剤で負に帯電させた粒子のアノード上へ堆積でも, パルス周波数の最適化で, 気泡の発生が抑止できた。そのメカニズムについては現在検討中であるが, ON/OFF のスイッチングを速くしていくと, 図の斜線内の条件では,  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  の解離による水素の発生は抑制されるが, 粒子は OFF タイム時も慣性力で泳動を続け基板に到達するため, 気泡の無い堆積膜が得られるものと解釈される。変調電場の利用は, 従来の非水溶媒プロセスを環境負荷の少ない水系溶媒プロセスへと転換させる方法として, 今後さらに重要性を増すものと思われる。

セラミックス積層体は構造, 機能材料の両分野で注目されており, その作製法として EPD は近年注目されている<sup>12,13</sup>。EPD による積層体の作製では, 通電時間の制御により層厚の制御が容易, 層間の密着性が高く無加圧焼結が可能, などの利点がある。実際の積層体の一例として, 正方晶ジルコニアおよびアルミナ粒子の交互堆積体は無加圧焼結して得たジルコニア/アルミナ積層コンポジットの界面組織写真を図10に示す。EPD で作製した積層体界面の密着性は良好で, 一般に加圧焼結により積層体を作製されているテープキャスト法に比べ, 常圧焼結で積層体作製が可能である<sup>2)</sup>。

EPD 法による積層体の作成では, 電極基板の形状により任意形状の積層体の成形が容易である利点がある<sup>12,13</sup>。例えば, 円柱状の電極を用いた積層チューブや, 波形の積層体など作成例が報告されている。この他, EPD 中にサスペンションの組成変化させることによる傾斜組成材料 (Functionally Graded Material : FGM) や, 組成は同じでも粒径を変化させることに

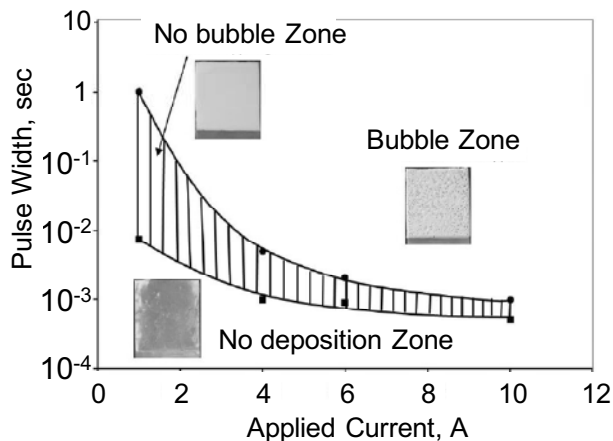


図 9 DC パルス EPD (定電流モード) における印加電流およびパルス幅と膜質の関係

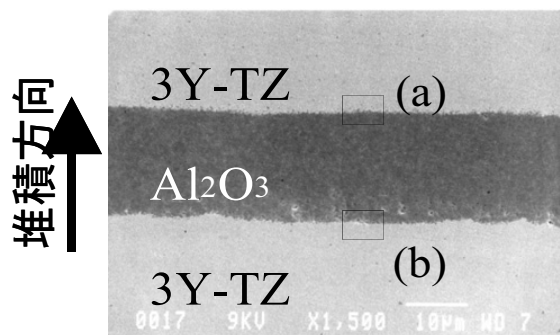


図10 ジルコニア/アルミナ積層コンポジットの微構造

よる傾斜組織材料<sup>13)</sup>の作製が試みられている。

## 6. 磁場中コロイドプロセスによる配向体の作製<sup>2)</sup>

著者らは, アルミナのような弱磁性体でもその結晶磁気異方性を利用することにより, 10T 程度の強磁場中スリップキャストにより配向体を作製できることを実証した<sup>14,15)</sup>。要件としては, 単結晶粒子が単分散していること, 磁化エネルギーが熱エネルギーよりも大きいこと, 粒子が回転できる程度に粘度が小さいこと, 粒状粒子の場合粒成長することなどが挙げられ, その他の種々のプロセス因子も配向へ影響すると考えられる<sup>15)</sup>。ここでは, 一例としてサスペンション中の固体量と磁場強度が配高度に与える影響について示す。

図11は30, 40, 45vol% 固体量のアルミナサスペンションの見かけ粘度 (上図) と, これらのサスペンシ

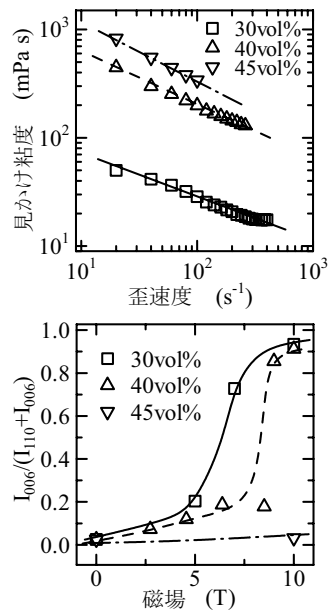


図11 固体量の異なるサスペンションの見かけ粘度 (上図) と所定の磁場でスリップキャスト後に1873Kで焼結した試料の配向度 (下図)

を磁場の強さを変えてスリップキャストし、1873 Kで焼結した試料のX線回折強度比より算出した配向度 (下図) を示したものである。固体量が多くなると見かけの粘度が大きくなり、良く分散したサスペンションでも粒子同士の相互作用が大きくなっていることが分かる。粒子同士の相互作用が強いほど配向性が低くなることから、サスペンション中での粒子の相互作用が大きいと粒子の回転が阻害されるため配向性が悪くなると考えられる。また、同じ固体量であっても高分子電解質量などでその分散性を制御することが可能であり、分散性が良く見かけ粘度の低いサスペンションほど粒子同士の相互作用が小さく最終的な焼結体の配向性が高くなることも分かっている。さらに、必要な磁場の大きさを見てみると、一番配向性の高い30vol% 固体量のサスペンションでも7T以上の磁場が必要である。

本プロセスは、上記要件を満たす多様な系に適用可能である。現在までに、ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, 水酸アパタイト, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiCなどの配向体を得られている<sup>15)</sup>。また、アルミナにZrO<sub>2</sub>やSiCウィスカー、を添加した場合<sup>15,16)</sup>など、分散相や添加元素を加える場合においても配向体を得ることができる。さらに、 $\beta$ -アルミナのように反応焼結による配向体の作製<sup>17)</sup>、キャスト中に強磁場印加することによる配向メ

ソポラスシリカの作製<sup>18)</sup>、も可能である。

EPDを強磁場中で行うことにより、基板の向きを変えても結晶方位は磁場印加方向のみに依存することが分かってきた<sup>2)</sup>。磁場と電場の重畳印加を行なう際に磁場と電場のなす角度 ( $\varphi_{B-E}$ ) を調節することにより、基板に対する結晶方位が制御可能となる。また、EPD中に時間毎に  $\varphi_{B-E}$  を変化させることで、結晶方位が違った層を堆積することが可能となる。平均粒径0.2  $\mu\text{m}$  のアルミナ微粒子を用いて磁場中EPD後、1600°Cで焼結を行い、堆積面に対してXRD測定を行なった結果を図12に示す。ここでは、基板と磁場方向の角度 ( $\varphi_{B-E}$ ) を0°, 45°, 90°と変化させた。 $\varphi_{B-E}=0^\circ$ で00l反射が強く、 $\varphi_{B-E}=45^\circ$ では116反射が強く、 $\varphi_{B-E}=90^\circ$ ではhk0反射が強くなっていることが確認され、これらはc面との面角度がそれぞれ0°, 42.3°, 90°の面であり、 $\varphi_{B-E}$ の変化に従ってc面と基板とのなす角もほぼ  $\varphi_{B-E}$  と同じ値になっていることが分かる。この結果は、磁場の印加方向と直流電流の印加方向を制御することで結晶方位を基板に対して所望の方向へ向けることが可能であることを示している。

図13は、強磁場中EPDにより実際に作製した多層配向制御積層アルミナの微細組織をEBSP解析した結果を示す<sup>16)</sup>。磁場と電場のなす角を  $\varphi_{B-E}$  としたとき、 $\varphi_{B-E}=0^\circ$ と  $\varphi_{B-E}=90^\circ$ を交互に繰り返して積層させたアルミナの例であり、色が濃いほどアルミナ0001面が紙面内に揃っていることを表している。 $\varphi_{B-E}=0^\circ$ の層で板状のアルミナ結晶粒が基板に横た

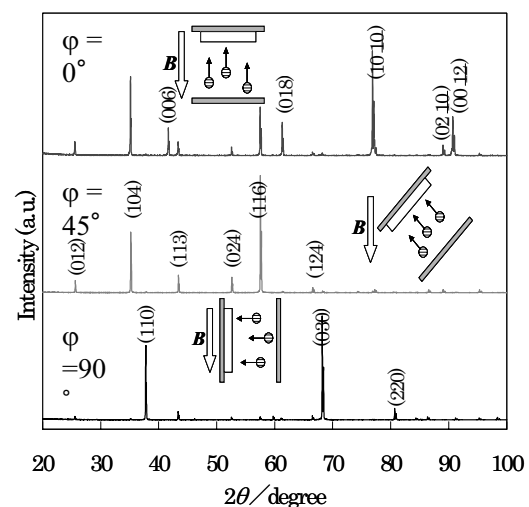


図12 電界—磁界印加方向を変えて堆積したアルミナを1873Kで焼結した後のX線回折パターン



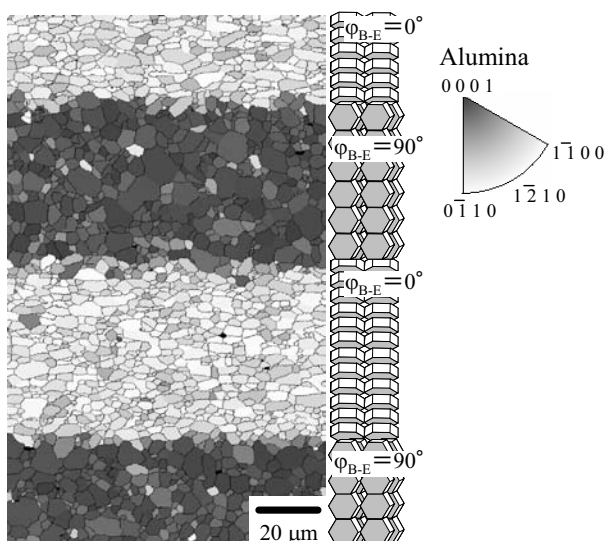


図13 アルミナにおいて実際に作製した配向制御積層体のEBSP解析

わるように堆積しており，c面は見られない。逆に  $\phi_{B-E} = 90^\circ$  の層では板状結晶粒が基板に立って並ぶように堆積しており，c面が面内に揃っていることが確認できる。EBSPでの解析を行うことにより， $\phi_{B-E}$ を制御することで配向層を積層した場合でも，下地の堆積層の結晶方向に引きずられることなく，結晶方位を揃えることが可能であることが確認できる。

以上のように，強磁場中EPDにより配向制御積層体の作製が可能であり，多様な分野への適用が期待される。

## 7. おわりに

コロイドプロセスは，伝統的なセラミックスの成形法－鑄込成形法－として古くから使用されている。この手法にコロイド科学の知見を取り入れ，微粒子の特性を生かした成形法として注目されて来た。ここでは，著者らの研究を中心に微構造の制御にコロイド科学的手法が極めて有用であることを示した。さらに，外界から電界や磁界を印加することにより，配向体，積層体が作製できることを紹介した。今後，適用系の拡大とともに，粒子サイズを変化させること，さらに，ヘテロ凝集，表面被覆などのサスペンション中での複合粒子作製手段と併用することで，多孔構造，傾斜組織構造，高次の階層構造，高配向構造体などの高次構造制御された特殊なナノ物質体の創製も期待できる。これらは，IT・半導体，環境，原子力，航空宇

宙などの先端産業を支えるイノベティブセラミックスに繋がるものと期待される。

本研究の一部は，日本学術振興会科学研究費補助金により行われたものである。

## 参考文献

- 1) Y. Sakka, K. Hiraga, H. Tanaka, N. Hirosaki, T. Ishigaki, S. Inoue, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8, p. 571 (2007).
- 2) 北澤宏一監修，石垣隆正，目 義雄，伊ヶ崎文和編著，“反応場制御による新しい材料プロセッシング” アイピーシー，p.207 (2004).
- 3) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, p.3 (1989).
- 4) 例えば，北原文雄，古澤邦雄，“分散・乳化の化学” 工業図書，p.104 (1991).
- 5) 目 義雄，平賀啓二郎，*日化誌*，p.497 (1999).
- 6) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Morita and K. Hiraga, *Scripta Mater.*, 43, p.705 (2000).
- 7) F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24, p.341 (2004).
- 8) F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, p.2050 (2003).
- 9) 打越哲郎，目 義雄，*セラミックス*，35, p.521 (2000).
- 10) L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki and Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, p.3154 (2008).
- 11) L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki and Y. Sakka, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 29, p.1837 (2009).
- 12) 小浦延幸，“湿式プロセスハンドブック” 日刊工業新聞社，p.124&600 (1996).
- 13) P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, p.1987 (1996).
- 14) 鈴木 達，大塚 秀幸，目 義雄，平賀 啓二郎，北澤 宏一，*粉体および粉末冶金*，47, p.1010 (2000).
- 15) Y. Sakka and T. S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113, p.26 (2005).
- 16) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7, p.356 (2006).
- 17) Y. Sakka, T. S. Suzuki and T. Uchikoshi, *J. Eurp. Ceram. Soc.*, 28, p.929 (2008).
- 18) Y. Yamauchi, M. Sawada, A. Sugiyama, T. Osaka, Y. Sakka and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, 16, p.3693 (2006).

## Captions

- Fig. 1 Schematic diagrams of slip casting and electrophoretic deposition
- Fig. 2 Interparticle potential energy curve
- Fig. 3 Photos of alumina-based ceramics before and after superplastic elongation
- Fig. 4 Schematic diagram of preparing ordered polycrystalline ceramics through heterocoagulation of polymer and ceramic particles
- Fig. 5 pH dependence of zeta potential of 800 nm sized PMMA particle and 150 nm sized  $\alpha$ -alumina particle with and without polyelectrolyte (PEI)
- Fig. 6 SEM photos of vacuum filtration followed by sintering at 1100°C for the samples prepared under the conditions (a), (b) and (c) shown in Fig. 5
- Fig. 7 Waveforms of modulated electric fields used in this study
- Fig. 8 Relationship between pulse width and deposited layers formed by pulsed DC EPD from an aqueous suspension of alumina on an SUS substrate (ON/OFF voltage = 20 V/0 V, 3 min in total)
- Fig. 9 Relationships between applied current and pulse width in pulsed DC EPD (in constant-current mode) and quality of the membrane
- Fig. 10 Microstructure of laminated composite of zirconia and alumina
- Fig. 11 Apparent viscosity (upper) and degree of orientation after sintering at 1873 K (lower) for suspensions with different solid loadings
- Fig. 12 Changes in the XRD patterns of the top planes with the angle between the direction of B and E
- Fig. 13 EBSP analysis of a crystalline-textured alumina / alumina laminated composite prepared by electrophoretic deposition in a strong magnetic field (12 T), in which the direction of the electric current relative to the magnetic field is alternately changed from 0° to 90°, layer by layer