水の異常物性とセラミックス

藤　正督 *,**・石井健斗 *・荻谷泰斗 **

* 名古屋工業大学　先進セラミックス研究センター
〒 507-0033　岐阜県多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ

** 名古屋工業大学大学院　工学研究科　工学専攻
〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ

Anomalous Properties of Water and Their Relevance to Ceramics

Masayoshi Fuji*,**, Kento Ishii*, Taito Ogiya**

*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
Crystal plaza, 3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan

**Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Crystal plaza, 3-101-1, Honmachi, Tajimi、Gifu 507-0033, Japan

Abstract

Although water is one of the most familiar and widely used chemical substances, it exhibits numerous anomalous properties that distinguish it from other liquids. These unique features are fundamental to many processes in nature and technology. In ceramic science and engineering, the influence of water extends across a broad range of issues, including processing, microstructural development, functional performance, and degradation mechanisms. This review article outlines the anomalous properties of water and examines their relevance to and impact on ceramic materials.

Keywords: Interparticle adhesion, Ceramic forming, Freeze damage, Dielectric constant, Dielectric loss

1．緒言

水は人間にとって最も身近で、安全かつ不可欠な化学物質の一つである。水は、気体としての水蒸気、液体としての水､固体としての氷という三つの存在状態をとり、その相は圧力および温度により変化する。この関係は水の状態図（Figure 1 [1]）から理解することができる。通常の生活環境における圧力は大気圧、すなわち約 101325 Pa（1 気圧）である。この圧力条件下で温度を低温側から上昇させると、0 ℃（融点）において固液平衡線を越えて氷から水へと相転移し、さらに温度を上昇させると 100 ℃（沸点）で液気平衡線を越えて液体水は水蒸気へと変化する。逆に高温から低温へと温度を下げた場合には、水蒸気、水、氷の順に相が変化する。これらはいずれも、我々の日常生活において身近に観察される水の相変化である。

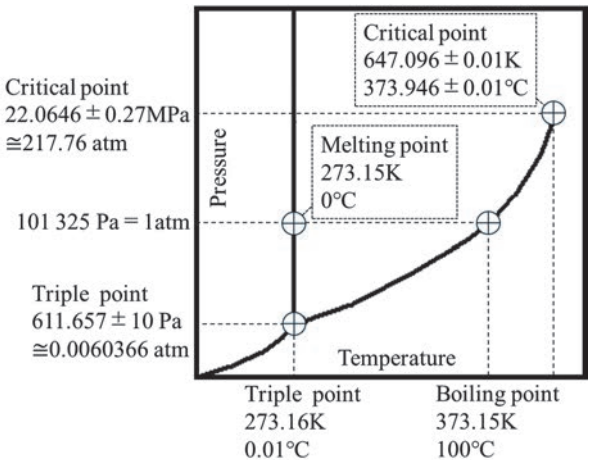


Fig.1. Simplified phase diagram of water in pressure and temperature

状態図に基づき、ここでは水に特有な幾つかの重要な特徴について触れる。第一に挙げられるのは、固相・液相・気相の三つの相境界が交わる三重点（0.01 ℃、611.657 Pa）である。この条件下では､氷（固体）､水（液体）、水蒸気（気体）が熱力学的に平衡に共存する。かつては、この三重点温度 273.16 K がケルビン温度の定義基準として採用されており､水の相転移（融解、蒸発、昇華）を理解する上での基本概念として位置づけられてきた。第二の特徴は臨界点（373.946 ℃、217.76 気圧）である。この温度と圧力条件では、水と水蒸気の相境界が消失し、それ以上の温度では、いかなる圧力を加えても水を液相として存在させることができなくなる。すなわち、液体と気体の区別が失われた特異な状態が実現する。この条件下の水は超臨界流体と呼ばれ、液体のよう

な高い溶解性と、気体のような高い拡散性を併せ持ち、化学反応性にも富むという独特の物性を示す。これらの特性を利用して、超臨界水は抽出技術[2, 3]、材料合成[3, 4]、廃棄物の処理[5]など、さまざまな化学工業プロセスに応用されている。

このような高温高圧下における特異な状態に限らず、常圧かつ我々の日常的な温度範囲においても、水は極めて特異な物性を示す興味深い物質である。我々はこれらの水の特異な性質を無意識のうちに利用しながら日常生活を営んでいる。同様に、セラミックスの製造プロセス、材料機能の発現、さらには材料劣化挙動などの多くの場面においても、水の物性は重要な役割を果たしている。本稿では、まず水の特異な物性について概説し、続いてそれらの性質がセラミックスとどのように関わっているのかを幾つかの事例を示し説明する。

2. 水の特異な物性の源泉

大気圧下における、我々の生活温度範囲での水の特異な物性について説明する前に、まずその源泉となる要因について述べる。

第一に、水分子の大きさに着目する。分子サイズの定義は、分子が必ずしも球形ではないため一義的ではないが、本稿では拡散・衝突・透過現象の議論において広く用いられている気体分子の運動直径（kinetic diameter）を、分子の有効サイズとして用いることとする[6-8]。運動直径とは、分子が細孔を通過可能な見かけの大きさを表す指標であり、ファンデルワールス（van der Waals）直径や単純な幾何学的分子サイズと比較して、拡散や吸着などの現象をより実質的に捉えることができると考えられている。比較的分子サイズの小さい代表的な気体分子の運動直径を Table 1[6-8] に示す。周期表上部に位置する水素（H_2）および単原子分子であるヘリウム（He）は、極めて小さな分子としてよく知られている。水分子の運動直径は、ヘリウムと水素の中間に位置し、ヘリウムに近い約 0.265 nm である。水は三原子分子であるにもかかわらず運動直径が小さいが、これは水素原子自体の体積が小さいことに起因する。親水性・疎水性などの化学的環境依存性はあるものの、水分子が極めて狭い空間へも侵入可能であり、多様な現象を引き起こし得ることが予見される。さらに、水の異常な物性の本質は、多体水素結合ネットワークの形成と、それに伴う自由エネルギー最小化にある。水分子は一分子あたり最大四つの水素結合（受容 2、供与 2）を形成することができ、全体として四面体配位（tetrahedral order）をとろうとする傾向を示す。この「理想四面体構造」への指向性は、温度変化に伴い、結合形成によるポテンシャルエネルギー低下に起因するエネルギー的安定化と、構造の乱雑さに由来するエントロピー的寄与との間で競合する。

すなわち、水の諸物性は、内部エネルギー U とエントロピー S の競合の結果として決定される自由エネルギー F の最小化問題として理解することができる。

$$F = U - TS$$

Table 1. Kinetic diameters of some small molecules

Substance	Molecular formula	Kinetic diameter
Helium	He	0.260 nm
Water	H_2O	0.265 nm
Hydrogen	H_2	0.289 nm
Oxygen	O_2	0.346 nm
Nitrogen	N_2	0.364 nm

3. 水の特異な物性について

3.1 水と氷の密度異常性

水に氷が浮いている光景は、幼少期から日常的に目にしてきたものであり、特段異常な現象とは感じられないかもしれない。しかしながら、一般に固体がその液体相よりも密度が低いという性質は極めて稀である。水以外の例としては、常温条件ではないが、ケイ素（Si）、ガリウム（Ga）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）、ゲルマニウム（Ge）などが知られている。これらの物質では、固体相において結合が強い方向性を持ち、特定の結合角や配置を保持する必要があるため、結晶構造中に空隙が生じやすく、その結果として固体の密度が低下するという共通点を有している。水以外の分子性結晶の例としては、アンモニア（NH_3：融点 −77.73 ℃）が挙げられる。アンモニアは水と同様に水素結合を形成し、配向性の強い結晶構造をとるため、分子配列が揃った空隙の多い構造となる。ただし、アンモニアは身近な物質ではあるものの、我々が日常生活で遭遇するのは気体分子としてのアンモニアではなく、水に溶解したアンモニア水である。この場合、水中ではアンモニアは分子としてではなく、主としてアンモニウムイオンとして存在している。また、二酸化ケイ素（SiO_2）は高温において固体相と液体相が同程度の低密度となることが知られている。SiO_2 結晶（β-クリストバライト）では、SiO_4 四面体が強固に連結したネットワーク構造を形成しており、高温ではこれらが熱膨張する。また、一方、液体状態（溶融シリカ）ではこのネットワークが部分的に崩壊し、密な構造をとりやすい。その結果、低密度となる。SiO_2 は純粋な分子結晶ではないものの、高温での相転移挙動においては、氷との類似性が高い系と位置づけることができる。以上の事例を踏まえると、水は我々の生活環境（大気圧・常温）において、存在量が多く、かつ顕著な密度異常を示す実質的に唯一の物質であると言える。

ここで、改めて氷の密度に話を戻したい。水の状態図を低温・高圧側まで含めて詳細に見ると、氷には複数の結晶構造（多形）が存在することが知られている。しか

し、常圧下で安定な氷は氷 Ih と呼ばれる相であり、本稿において「氷」と表記するものはすべて氷 Ih を指す。氷 Ih の構造は、水素結合がほぼ完全に形成された剛直な四面体ネットワークから成り、六角形リングを基本単位とする。この構造は平均密度を低下させるいわゆる「開いた構造（open structure）」である（Figure 2）。統計力学的に解釈すると、水素結合は強い方向性を持つため、氷の構造では結合角および結合距離がほぼ固定される。その結果、許容されるミクロ状態の数 W は著しく制限され、エントロピー S（$S = k_B \ln W$）は小さくなる。一方で、水素結合形成によるポテンシャルエネルギーの低下は極めて大きく、内部エネルギー U は著しく低下する。したがって、低温域ではエントロピー項の不利を上回って内部エネルギー低下の効果が支配的となり、四面体ネットワーク構造が安定化する。その結果、氷は体積膨張を伴い、液体水よりも低密度となる。以上により、氷が水より低密度である理由は理解できる。

次に、液体水の密度について、特に 4 ℃ で最大密度を示す密度異常に注目して説明を進める。Figure 3 は、大気圧（$p = 101325$ Pa）における水の密度を IAPWSIF97 [1, 9] に基づいて厳密に算出した結果であり、最大密度温度（Temperature of Maximum Density, TMD）は約 3.98 ℃ である。液体の水では、氷のような完全な四面体構造は形成されず、水素結合の切断と再形成がピコ秒（ps）スケールで高速に繰り返されている。統計力学的には、液体の水は比較的秩序だった低密度構造を持つ領域（low density liquid, LDL）と、水素結合が乱れた高密度構造領域（high density liquid, HDL）からなる二状態モデル（two state model）として記述される [10]。密度異常は、温度変化に伴う LDL と HDL の割合変化に起因する現象である。具体的には、4 ℃ 未満では LDL の割合が増加し、氷構造に近づくことで密度は低下する。4 ℃ 付近では HDL が比較的多く、かつ分子熱運動の寄与も小さいため密度が最大となる。4 ℃ を超えると、HDL が優勢であるにもかかわらず、水分子の熱運動により平均分子間距離が拡大し、熱膨張によって密度は再び低下する。

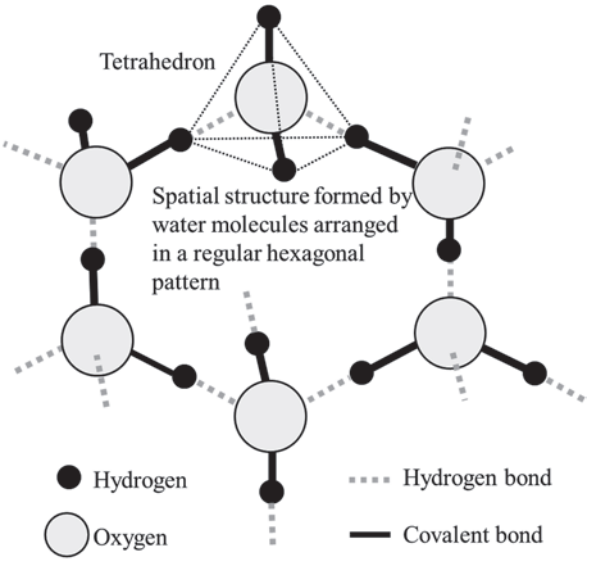


Fig. 2. Molecular structure and hydrogen bonding in hexagonal ice（Ih）

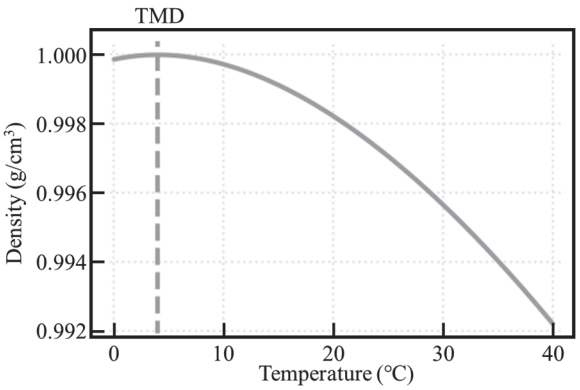


Fig.3. Change in water density under 1 atmosphere

以上が､水および氷に見られる密度異常の本質である。近年の地球温暖化問題においては、氷の融解による海面上昇が重要な課題として挙げられている。北極海に浮かぶ氷が融解しても海面上昇は生じないが、南極のように大陸上に存在する氷床が融解すると、海面上昇が引き起こされる。これは、コップ中の氷水に浮かぶ氷がすべて融けても水位が変化しない現象と本質的に同じである。

3.2　大きな表面張力

Table 2 [11] に、常温において表面張力の大きな代表的な液体と溶媒として良く使われる液体の表面張力を示す。水銀は金属結合からなる液体であるため、極めて高い表面張力を示すが、これは分子性液体とは本質的に異なる特別なケースである。一方、分子性液体に限定すると、水の表面張力は異常に大きいことが分かる。この大きな表面張力は、水素結合ネットワークが示す強い協同（cooperativity）を反映したものであり、以下の二つの観点から理解することができる。

第一の理由は、液体内部において水分子同士が水素結

Table 2. Liquids with high surface tension and common surface tension at room temperature

Substance	Surface tension
Mercury (Hg)	485.5 mN/m
Water (H_2O)	71.9-72.8 mN/m
Ethylene glycol ($C_2H_6O_2$)	47.7-48.0 mN/m
Dimethyl sulfoxide (C_2H_6OS)	42.9-43.5 mN/m
Bromine (Br_2)	40.7-41.0 mN/m
Ethanol (C_2H_5OH)	22.0-22.3 mN/m
Acetone (C_3H_6O)	22.7-23.0 mN/m
1-hexane (C_6H_{14})	17.8-18.0 mN/m

合によって強く結び付いている点にある。水分子は、電気陰性度の高い酸素原子と水素原子からなる共有結合分子であり、この電荷の偏り（双極子モーメント）に起因して、隣接する水分子間に水素結合が形成される。水素結合の結合エネルギーはおよそ 20 ～ 30 kJ mol^{-1} とされており [12]、一般的なファンデルワールス力（数 kJ mol^{-1} 程度）と比較して一桁以上大きい。このため、水分子同士は強固に引き合う。また前述のように、水分子は一分子あたり最大四つの水素結合を形成することが可能であり、液体状態においても瞬間的には高度に発達した三次元的水素結合ネットワークが維持されている。この強い内部凝集力が、水の高い表面張力の重要な要因となっている。

第二の理由は、界面における不平衡力に基づく熱力学的要因である。表面張力を工学的・熱力学的に理解するためには、バルク（内部）と表面におけるエネルギー状態の差に着目する必要がある。バルク内部の水分子は、全方向から周囲の分子と相互作用しており、力のベクトル和はゼロとなる。一方、液体表面に存在する分子は、気相側には引き合う相手がほとんど存在せず、主として液相側（内部）からの引力を受ける。そのため、分子を表面にとどめておくためには外部から仕事を与える必要が生じる。この単位面積あたりのエネルギーを表面自由エネルギー（J m^{-2}）と呼び、これは力学的な表面張力（N m^{-1}）と等価である。

要するに、液体表面では結合相手（結合手）が減少するためエネルギー的に不利となり、新たな表面を形成するには高い表面自由エネルギーを要する。その結果、外場の影響がない場合、液体は表面積を最小化するよう振る舞い、球形に近い形状をとる。例えば、Figure 4 に示す液滴は、重力の影響によって多少変形しているものの、表面張力によって球形に近づこうとした結果である。

3.3　高い誘電率

代表的な物質の静的比誘電率（常温）を Table 3 [13] に示す。水の誘電率は常温において約 78 ～ 80 と極めて高く、ほとんどの液体と比較しても例外的に大きい値を示す。これは水の最も重要な物性の一つであり、水が優れた極性溶媒である理由の一因でもある。水および氷の誘電率を Figure 5 に示す [14, 15]。両者の誘電率には高周波で特に大きな差が認められ、固体（氷）と液体（水）とで電場応答の様相が大きく異なることが分かる。水素結合を介した分子性結晶状態にある場合と、液体中で水素結合によりクラスタリングしつつも水分子が電場に対して比較的自由に配向できる場合とでは、電場応答が著しく異なることは容易に理解できる。以下では、この点について詳しく検討した代表的な研究を紹介する [16, 17]。

水の誘電率が物理的・統計力学的に見て異常に高い値を示す理由は、水特有の分子構造および集合構造に強く起因している。特に、以下の四点が重要である。

1）水分子の強い永久双極子モーメント

水は O–H 結合角 104.5° をもつ非対称分子であり、分子一個あたりの双極子モーメントは約 1.85 Debye と非常に大きい。そのため、外部電場を印加すると水分子は強く配向し、電場を遮蔽する方向に分極が生じる結果、誘電率が大きくなる。

Table 3. Static relative permittivities of representative material

Material	Chemical Formula	Dielectric Constant
Water	H_2O	~78–80
Ammonia	NH_3	~22
Ethanol	C_2H_5OH	~25
Methanol	CH_3OH	~33
Acetone	C_3H_6O	~21
Benzene	C_6H_6	~2.3
Hexane	C_6H_{14}	~1.9
Silicon dioxide (quartz)	SiO_2	~3.8
Air	–	~1.0006

Note: Values are typical static (low-frequency) dielectric constants measured at room temperature.

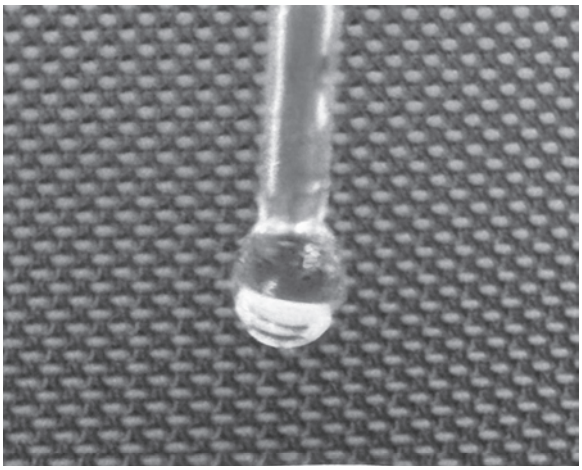


Fig.4. Spherical droplet of water

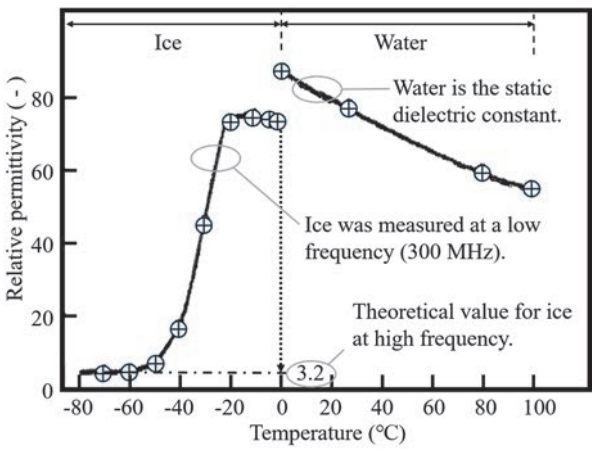


Fig.5. Relative permittivity of water and ice under 1 atmosphere

2）広域な水素結合ネットワーク
統計力学的に重要なのは、水素結合によって多数の水分子が協同的に運動する点である。分子配向の相関が長距離にわたって持続し、外部電場の印加に対して単一分子ではなく「分子集団」として応答する。その結果、電気双極子間の相関が非常に強くなり、誘電率は他の分子性液体と比べて著しく大きくなる。

3）HDL–LDL 構造ゆらぎの存在
すでに述べたように、液体水中には高密度液体（HDL）と低密度液体（LDL）の構造が共存し、常に揺らぎを伴って存在している。この構造ゆらぎは、外部電場に対する応答の自由度をさらに増大させ、配向揺らぎという追加的な統計力学的自由度として誘電率の増大に寄与する。

4）常温においても活発な分子回転運動
水分子は小さく軽いため回転緩和時間が短く、外部電場に対して極めて迅速に分子配向を変化させることができる。その結果、静的誘電率が高いだけでなく、高周波領域（ミリ波～ THz 帯）における誘電応答も特徴的な挙動を示す。

以上のように、水の誘電率が他の物質と比較して圧倒的に高いのは、これらの統計力学的自由度が電場応答に強く寄与しているためである。

ここで年報の総説であることを踏まえて誘電率の定義等について整理しておく。物質の誘電率 ε は、電場中における分極の起こりやすさを表す物理量であり、マクロには電場 E に対する電束密度 D の比例係数として次式で定義される[18]。

$$D = \varepsilon E$$

この誘電率 ε を真空の誘電率 ε_0 で規格化した無次元量

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

を比誘電率と呼ぶ[18]。物理学・電磁気学分野では相対誘電率（relative permittivity, relative dielectric constant）、材料科学や電気工学分野では比誘電率（specific permittivity, specific dielectric constant）と呼ばれることが多いが、同一の物理量である[19]。これらの定義は直流または十分低周波の電場下、すなわち静的条件で与えられるものであり、厳密には静的比誘電率と表記すべきであるが、慣例的に単に比誘電率と略される場合も多い[18, 20]。

一方、誘電率は外部電場の周波数に依存する量であり、交流電場下では周波数応答を考慮する必要がある[18]。時間的に変化する電場に対しては、分極応答が即座に追従できず応答遅れが生じるため、誘電率は周波数依存の複素量として記述される。このとき比誘電率は一般に $\varepsilon^*(\omega)$ と表され、複素誘電率と呼ばれる（$*$ は複素誘電率を明確にする為に付されるが、省略される場合もある。）。ここで ω（rad s^{-1}）は外部電場の角周波数であり、$\omega = 2\pi f$（f は周波数）で定義される[18]。静的比誘電率は $\omega = 0$ の極限に対応し $\varepsilon^*(0)$ と表記されることもある。

複素誘電率の理解は水の物性を考える上でも重要である。極性分子系では、外部電場による分子配向に起因して分極が生じるが、電場変化が速くなると配向が追従できず、分極応答は減衰する。この現象は誘電緩和と呼ばれ、Debye により最も基本的なモデルが提案されている[21]。Debye モデルでは、分極応答は単一の緩和時間 τ によって特徴づけられ、複素誘電率は次式で表される[21]。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

ここで ε_s は静的誘電率、ε_∞ 高周波極限における誘電率であり、後者は電子分極など応答時間の短い分極成分のみが寄与する極限値を示す[20, 22]。複素誘電率は実部 $\varepsilon'(\omega)$ と虚部 $\varepsilon''(\omega)$ に分解され、実部は電場エネルギーの蓄積成分、虚部はエネルギー散逸成分に対応する[22, 23]。虚部 $\varepsilon''(\omega)$ は誘電損失を表し、交流電場中で電気エネルギーが熱へ変換される度合いを定量化する指標である[23]。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

虚部を実部で割った量として誘電正接（loss tangent）が定義される。

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

誘電正接は材料の誘電損失特性を表す代表的な無次元量として広く用いられている[22]。Debye 緩和においては、$\varepsilon'(\omega)$ は周波数の増加とともに単調に減少し、$\varepsilon''(\omega)$ は $\omega\tau = 1$ 付近で最大値を示す。緩和時間 τ は分子双極子が外部電場に対して再配向するために要する時間を表し、分子回転運動や分子間相互作用を反映する重要な動的パラメータである[21, 22]。水の場合、この Debye 緩和時間は $\tau \approx 8$ ps と報告されている[21, 23]。これは水分子の双極子モーメントが外部電場に応答して再配向するための特性時間が約 8 ピコ秒であることを意味する。この値から、水の誘電緩和周波数は

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \approx 20\ \text{GHz}$$

と見積もられる。実際、液体水の複素比誘電率測定においても、20 GHz 付近に主たる Debye 緩和が観測されている [21, 23, 24]。

国内で使用されている電子レンジの周波数は 2.45 GHz であり、この値は水の Debye 緩和周波数より一桁低い [13]。一見すると、電子レンジ周波数は誘電損失が最大となる条件から外れているように見えるが、Table 4 に示すように 2.45 GHz においても誘電損失は十分に大きく、実用上十分な加熱速度が得られることが分かる [21, 24]。

Table 4. Dielectric properties of water in the Debye model（around 25℃）

Frequency	$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon''(\omega)$	$tan\delta$
1 GHz	~78	~10	~0.13
2.45 GHz	~75	**~12**	**~0.16**
20 GHz	~50	~40	~0.8

重要なのは、「誘電損失が最大となる周波数」と「実用的に最適な加熱条件」が必ずしも一致しない点である。誘電加熱における単位体積あたりの加熱電力（損失密度）P は、次式で与えられる [22, 25]。

$$P = \frac{1}{2}\,\omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega)E^2$$

ここで P（W m^{-3}）は損失密度、ε_0 は真空の誘電率、E（V m^{-1}）は電場強度である。すなわち、加熱効率は $\varepsilon''(\omega)$ のみならず、角周波数 ω や電場強度にも強く依存する。しかし、周波数を高くすると必ずしも加熱効率が向上するわけではなく、電磁波の浸透深さという制約が存在する。浸透深さ δ は概ね次式に従う [25, 26]。

$$\delta \propto \frac{1}{\omega\varepsilon''(\omega)}$$

液体の水では、2.45 GHz における浸透深さは数 cm 程度であるのに対し、20 GHz では数 mm 以下まで低下する [13, 25, 26]。したがって高周波加熱では表面近傍のみが加熱され、内部温度が十分に上昇しない。さらに、高周波になるほど波長が短くなり、定在波による局所的ホットスポットが形成されやすく、均一加熱が困難となる [25, 27]。

以上より、材料的観点から見ると、2.45 GHz は液体水に対して十分な誘電損失と適度な浸透深さを併せ持ち、表面と内部を同時に加熱可能な周波数帯である [13, 25, 26]。加えて、2.45 GHz は国際電気通信連合（ITU）により工業・科学・医療用途（ISM バンド）として国際的に確保されており、通信への干渉が制度的に排除されている [28]。この点に加え、安全性や高出力マグネトロンの量産性も、電子レンジに採用されている理由である。

後述するが、実際のセラミックス材料中では、水は理想的なバルク液体として存在するわけではない。セラミックスは一般に多孔質構造を有し、水は粒子間空隙、微細気孔、あるいは粒子表面の吸着水層として存在する。このような不均質系では、電磁場は水相・固相・空隙相界面で複雑に分布し、その結果として誘電応答および局所的加熱挙動はバルク水とは大きく異なることに注意が必要である。

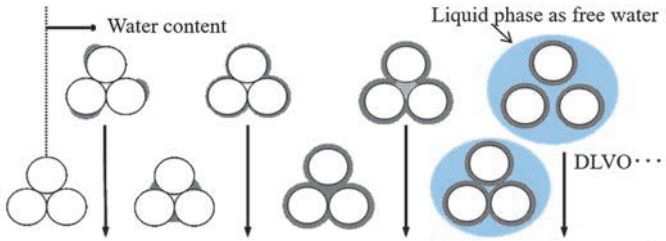
4. 水とセラミックスの関係

鋳込成形はもちろんのこと、押出成形や加圧成形においても水は深く関与している。製造工程の各単位操作を見ても、原料の合成、粉砕、混合、成形、乾燥に至るまで、あらゆる段階で水の影響を受ける。さらに、焼成後のセラミックスにおいても、強度や電気的特性など多くの物性が水の影響を受ける。これは、粉体物性および材料物性の双方が、水の存在状態や挙動に強く依存しているためである。ここからは、前章で述べた水の特異な物性と、セラミックスプロセスおよびセラミックス物性との関係について述べる。

4.1 成形への影響

セラミックスをはじめとする工業用固体材料の多くは、粉体成形工程を経て作製される。粉体成形とは、「密着が不十分な粉体を、所望の形状および構造を有する粘着かつ密着した物体へ転換する操作」と定義される。すなわち、原料粉体を所定の形状に成形し、その形状を保持する工程である。これは粉体材料特有の利点を活かした操作である。一方、粉体であるがゆえに生じる特有の困難もある。種々の要因が関与するが、ここでは水が関与する粉体現象の観点から整理する。

粉体・空気・水からなる三相系の充填構造について、横軸に水分量をとって整理し、粉体物性と対応する成形法との関係を Figure 6 に示す [29-31]。まず、水分量 0 の完全乾燥状態を考える。この場合、粒子に作用する力が重力支配か粒子間力支配かによって充填状態は異なるものの、いずれの場合も粒子間は点接触となる。また、粒子間空隙は空気によって満たされている。ここに少量の水分が介在すると、理想的な分散状態では、水に対する粉体の濡れ特性および水の表面張力により、水は粒子接点を中心としたドーナツ状の水環として不連続に存在する。この状態では、粒子は点接触ながら連続構造を形成し、空気も粒子間空隙において三次元的な網目構造を持つ連続相となっている。物理吸着水については考慮されていないことに注意が必要である。さらに水分が増加すると、水は空気を置換しながら侵入し、それぞれのドーナツ状水環の体積が増加する。一方で、空気の立体網構造は体積が減少し、細くなっていく。最終的には、離散



Packing state	pendular	Funicular		Capillary		Slurry	
	P	F-1	F-2	C-1	C-2	S-1	S-2
Critical Point	Plastic limit			Liquidous limit			
Mixed state	Dry	Semi dry or Semi wet		Wet		Slurry	
Saturation (S)	0 < 0.3	0.3 < 0.5		1		1 <	
Forming method	Pressure			Extrusion Injection		Casting Taping	

Fig. 6. Some phenomena and processes related to powder and water

的に存在していた水環が相互に接触し、水相は連続構造へと移行する。しかし、この段階においても、空気相がなお連続的な立体網構造を維持できる領域が存在する。この区間をファニキュラー領域と呼び、その初期段階をファニキュラー 1（F1）として区別する。前述した空気の立体網は粒子充填空間に対応しており、その網を構成する通路断面には広い部分と狭い部分が存在する。水による空気相の置換が進行するということは、この網目構造全体が次第に細くなることを意味し、特に狭い部分は著しく細くなる。やがて、連続していた空気相は分断され、独立した空間、すなわち空気泡として閉じ込められるようになる。水相が不連続から連続へ移行したことがファニキュラー領域の開始点であったのに対し、この段階では、気相である空気が連続性を失うことになる。この区間をファニキュラー 2（F2）として区別する。

次にキャピラリー領域の説明に入る前に、理解を容易にするため、スラリー領域から説明する。ここでは、水と粒子の濡れ性、すなわち水と粒子表面との相互作用の強弱を区別する必要がある。多くのセラミックスは酸化物であり、化学的表面緩和により表面に水酸基を有するため、水との相互作用は強く、一般に濡れ性が良好である。濡れ性の良い粉体を水中に投入すると、粉体表面には水が付着した水膜が形成される。したがって、このような粉体の充填構造を議論する際には、付着液膜の寄与を考慮する必要がある。本稿では、これを付着水として説明する。粉体を水中に分散させる際には、粉体相および水相に加え､付着水を考慮する必要がある。すなわち、粉体が単純に水中に分散するのではなく、付着水をまとった粉体が自由水中に分散する状態として理解される。水中における付着水の存在は理解し難いかもしれないが､DLVO 理論（Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek thory）における電気二重層、ゼータ電位測定において粒子とともに移動する表面層の存在、さらには NMR（Nuclear magnetic resonance）測定において粒子表面近傍のプロトン緩和時間が異なるといった実験事実は、水中における付着水の存在を支持している。ただし、電気泳動において電気二重層のすべり面内側は粒子とともに移動し、外側は溶媒に残るものの、すべり面の厳密な位置を特定することは困難である。まして、すべり面内が水分子で構成されている場合、それが物理吸着水とどのように対応しているかは明確ではない。本稿では便宜的にこれらを総称して付着水と呼ぶ。付着水が表面ポテンシャルにより吸着していることは確かであるが、その定義や物理吸着水量との定量的対応は未解明であり、今後の湿式表面分析の発展が期待される。

ここで再びスラリー系に戻る。少量の粉体を大量の水中に分散させると、粒子表面は付着水に覆われ、自由水中に分散した希薄スラリーを形成する。希薄系では、粉体濃度が十分低く、粒子間相互作用による凝集の影響を無視できる。一方、濃度が上昇し、粒子運動に付着水による水膜同士の接触が影響を与えるようになると、濃厚スラリーと呼ばれる。文献や分野によってはサスペンジョンとスラリーが使い分けられる場合もあるが、コロイド化学では理想分散系を扱うことが多くサスペンジョンが用いられるのに対し、セラミックス分野では実系に近い状態を扱うためスラリーが一般的に用いられる。本稿では、希薄スラリーおよび濃厚スラリーという用語を用いる。

希薄スラリーでは、分散媒である自由水は連続相を形成し、粒子は自由水および付着水によって遮蔽され不連続相となる。付着水自体も自由水によって遮蔽されているため不連続相である。したがって、濡れ性の良い粉体の充填系は、粒子および付着水が不連続相、自由水が連続相となる状態から出発する。この状態をスラリー 2（S2）と定義する。

さらに水分量を減少させると、付着水の変形特性も関

与して、自由水は次第に付着水によって置換される（S1）。やがて自由水は連続性を失い、液滴として包み込まれる状態となる。この領域がキャピラリー 2（C2）である。さらに減水が進むと、液滴として存在していた自由水は体積を減少させ、最終的には消失する。この状態をキャピラリー 1（C1）と呼ぶ。すなわち、この領域では粒子は不連続、付着水は連続、自由水は不連続となる。その後、さらに減水が進むとファニキュラー 2（F2）、ファニキュラー 1（F1）を経て、最終的に乾燥状態（P）へと至る。

以上をまとめると、濡れ性の良い粒子では、水分量の多い側から S2、S1、C2、C1、F2、F1、P の順に充填状態が変化する。この過程において、自由水、付着水、空気および粒子の連続・不連続状態が段階的に変化している。

次に、これらの充填状態と粉体成形法との関係を整理する。固／気／液分散系の充填状態は、ドライ域からスラリー域に至るいずれかの状態をとる。飽和度 S はマクロな充填状態を表す指標であり、次式で定義される。

$$\text{飽和度 } S = \text{液相体積} \,/\, (\text{気相体積} + \text{液相体積})$$

$S > 1$ はキャピラリー域における液相過剰状態を示し、この場合の分母の液相体積は $S = 1$ のときの値を用いる。一般に、加圧成形では $S = 0 \sim 0.5$、射出成形および押出成形では $S = 0.9 \sim 1$、鋳込成形では $S = 1.5 \sim 2.0$ が目安となる。このように、固／気／液分散系の充填状態は、各種粉体成形法と密接に関係している。これは、臨界点の概念および粉体成形法における固化原理から理解することができる。鋳込成形では S2 から P（F1 を経由する場合も含む）へ、押出成形では C2 または C1 から P（同様に F1 を経由する場合も含む）へ、半湿式条件下での加圧成形では F2 から P（F1 を経由）へと状態が推移する。以上の説明はうまく整理され理解の手助けとなるが、物理吸着水と付着水の境界が曖昧なこと、粒子凝集が水中で完全になくなることが前提であるので、実系で F と S の状態を明確に区別することが難しい事を理解していただきたい。

以上のように、いかなる成形方法においても、成形体の強度は原料粒子間に作用する相互作用力によって支配される。以下では、粒子間力について概観する。Rumpf による整理に基づき、これに若干の補足を加えてまとめる[32]。

粒子間に介在物が存在しない場合、主として三つの相互作用が考えられる。第一はファンデルワールス力であり、ロンドン分散力に起因する。この力は、粒子径が数百 μm 以下の場合には粒子の自重を上回ることもある。第二は静電付着引力であり、粒子の帯電量に起因する力で、一般に大きな付着力を示す。ただし、湿度が高くなると帯電量は減少し付着力は低下する。著者らの経験では、湿度が約 40 % 以上になると静電付着力は顕著に弱くなる。この湿度条件では、次に述べる介在物が存在する場合の相互作用が支配的となる。その他の特殊な例としては、磁性粉体における磁力による相互作用が挙げられる。

次に、粒子間に介在物が存在する場合（物質間に化学的変化が生じる場合を含む）について整理する。まず挙げられるのは液体架橋力である。特殊な条件を除けば、一般には吸着水分に基づく液体架橋を考慮すればよい。湿度の高い日本の環境においては、液体架橋力は特に重要な相互作用である。この力はファンデルワールス力と比較して一桁以上強い。工業的には、バインダーのような高粘度物質による付着力も含まれ、付着力は物質の粘性に強く依存する。

次に固体架橋力について述べる。これは結晶の析出や固化性介在物の生成によって生じる力であり、ファインセラミックス製造工程で使用されることが多いバインダーが乾燥・固化する場合にも該当する。粒子間付着力の中で最も大きな力を示すことが多い。最後に化学結合力について説明する。反応、焼結、あるいは外力による変形などにより、粒子間に新たに共有結合、イオン結合、金属結合、水素結合などが形成される場合の付着力である。広義には、先に示した液体架橋において、酸化物表面の水を介して形成される表面水酸基間の水素結合も含まれる。また、液体架橋が乾燥する過程で、酸化物表面間に共有結合が生成する場合もある。固体架橋においても、バインダーが粒子表面と化学結合する場合があり、他の相互作用と明確に区別することは難しいが、粒子間力に強く関与する重要な要素である。本稿は水との関係に注目しており、成形においては特に液体架橋力が成形体の強度や、乾燥過程における収縮およびクラック発生に大きな影響を及ぼす。

液体架橋に基づく粒子間付着力は、液体架橋内部に生じる負圧と液体の表面張力との和として表される。負圧は Figure 7 に示すように、狭い空間内に存在する液体界面が凹形状となる場合に発生し、その大きさはヤング･ラプラス（Young･Laplace）の式によって次のように表される。

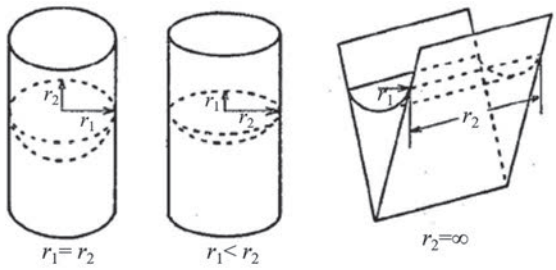


Fig.7. Various liquid surface shapes in pore.

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

ここで、Δ P は負圧、γ は液体の表面張力、r_1 は液面の曲率半径、r_2 は r_1 と直交方向の曲率半径であり、液面が凹形の場合には符号は負となる。

液体架橋による粒子間付着力を、最も単純なモデルとして Figure 8 に示す系で考える。互いに接触した同一半径の球形二粒子間に水蒸気が毛管凝縮し、凸面からなるリング状液体架橋が形成された場合、液体架橋による付着力 F は次式で表される。ただし、液体橋は最もくびれた部分で破断すると仮定する。

$$F = \pi R_2^2\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)+2\pi R_2\gamma$$

$$F = \pi R_2^2\gamma\left(\frac{R_1+R_2}{R_1}\right)$$

さらに、$R_1 = R_2 = R$ の幾何学的関係を仮定すると、次式が得られる。

$$F = \frac{2\pi R\gamma}{1+\tan(\alpha/2)}$$

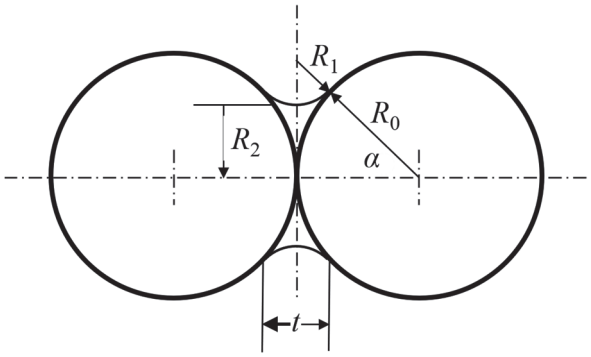


Fig.8. Model of liquid bridge between two spherical particles with same size

ここで、α は粒子中心から液体架橋を見上げた角度である。この式を用いて付着力 F に対する液体架橋量の影響を考える。粒子径が一定の場合、液体架橋量が増加すると、すなわち α が大きくなると、付着力はそれに伴って次第に小さくなる。空気中の湿度が増大すれば液体架橋量も増加すると考えられるため、理論的には粉体の液体架橋による付着力は湿度の増加とともに低下するはずである。しかし、一般的な経験則では、湿度が高くなるほど付着力は大きくなる。一方、多くの報告に基づく測定結果では、付着力は湿度の増加に伴っていったん増大し、極大値を示した後に減少することが知られている [33-35]。この違いを説明するために、次の三つの解釈が提案されている [36]。

1）粒子は完全に接触しているのではなく、粒子間に間隙 a が存在すると考える。球形粒子の場合、α の値に依存して付着力の変化挙動は多少異なるが、Figure 9 に示すように、液体架橋量の増加に伴い付着力はいったん増加し、極大値を示した後に減少する [37]。一般に粒子表面は完全に平滑ではなく、表面凹凸により見掛け上の粒子間隙が存在すると考えることができる。

2）実際の粒子表面は平滑面とはみなせず、例えば球面上の円錐状突起物同士の接触としてモデル化する方が適切である。このような接触形態では、液体架橋量の増加に伴い付着力が増大することが理論的に示されている [38]。

3）吸着水膜の物性変化を考慮する。すなわち、相対湿度約 60 % 付近で初めて毛管凝縮により液体架橋が形成されるが、この凝縮液体の物性はバルク液体とは異なる。また、それ以下の湿度域における付着力は、液体架橋に基づくものと考えるのは適切ではなく、吸着水同士の水素結合的相互作用によって付着力が発生すると解釈すべきである [39, 40]。

ここまで、水が関与する液体架橋力について詳述してきた。液体架橋力を表す式には表面張力 γ が含まれており、付着力 F は γ に比例する。したがって、表面張力が大きいほど付着力も大きくなる。3.2 で示したように、水の表面張力は他の多くの液体と比較して極めて高い。こ

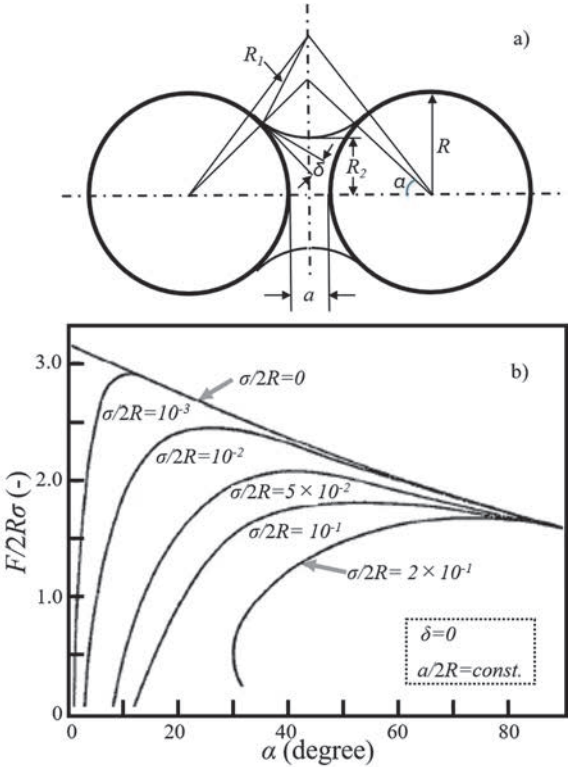


Fig.9. Change in adhesion due to liquid bridge formation: (a) schematic diagram of a liquid bridge, (b) nondimensionalized adhesion

の性質を利用することで、成形体は高い強度を得ている。

乾燥過程において、原料粉体が比較的均質に成形され、表面と内部の乾燥速度差が小さい場合には成形体全体が収縮する。この場合も、水の高い表面張力により大きな収縮が生じ、結果として高強度な成形体が得られる。一方、原料粉体の充填が不均質である場合や、成形体の寸法に対して乾燥速度が速すぎる場合には、表面と内部で乾燥量が異なり、マクロには反りや割れが発生する。ミクロには、Figure 10 に示すように、乾燥部と未乾燥部の液体架橋力の差によりクラックが発生する。これらのトラブルの主因も、水の高い表面張力に起因している。また、水は比熱容量が大きく沸点も高いため、乾燥過程において内部と外部の温度差を助長し、トラブル発生につながる場合がある。

4.2　凍害との関係

セラミックスや陶磁器における凍害（とうがい）とは、材料内部に含まれる水分が凍結および融解を繰り返すことによって生じる、ひび割れ、剥離、強度低下などの劣化現象を指す。建築用タイル、レンガ、瓦、ならびに屋外に設置される陶磁器製品においては、特に重要な耐久性上の課題である。典型的な凍害の症状としては、以下のようなトラブルが挙げられる。

・表面の微細なひび割れ（クラック）
・釉薬層の剥離
・粒状あるいは鱗片状の表層剥離（スケーリング）
・強度および靱性の低下
・外観の劣化（白化、粉化）

Figure 11 に、タイルの凍害による鱗片状表層剥離の様子を示す。

凍害の基本的なメカニズムは、以下の三点に整理される。

1）吸水と凍結膨張

セラミックスや陶磁器は完全に緻密な材料ではなく、微細な気孔（開気孔）を有している。これらの気孔内に水が浸入し、温度が 0 ℃ 以下になると水は氷へと相変化する。この水 - 氷の相転移に伴い、体積は約 9 % 膨張する。

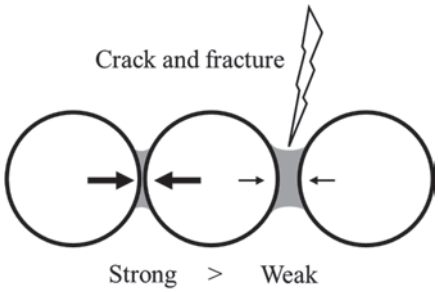


Fig.10. Dependence of adhesion strength on the distance between neighboring particles in compacted powder

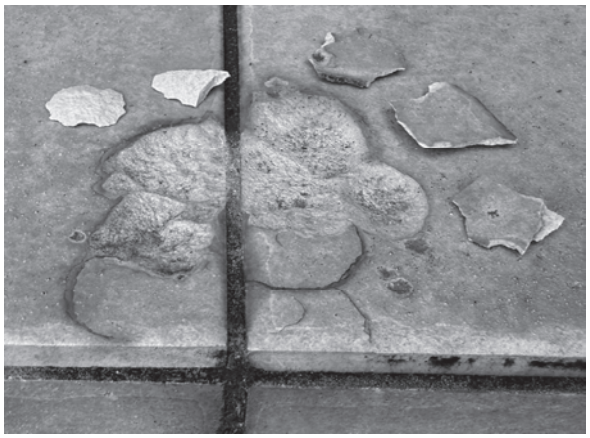


Fig. 11. An example of surface deterioration in which thin flakes or layers peel off due to freeze damage（scaling）at my home

2）内部応力の発生

氷の体積膨張により、気孔壁には引張応力が発生し、気孔間に応力集中が生じる。この過程が繰り返されることで、微小亀裂の発生、亀裂の進展および連結、さらには表面剥落（スケーリング）が引き起こされ、最終的には材料破壊に至る。

3）凍結・融解の繰り返しによる劣化促進

凍害の進行は、単一の凍結事象よりも、凍結と融解の繰り返し回数に強く依存し、これが最も有害な要因となる。

代表的な凍害試験（耐凍害試験）の概要[41, 42]を示す。試料を水に浸漬した後、−20 ℃ 前後で凍結させ、次いで常温水中で融解する。この凍結・融解操作を数十〜数百サイクル繰り返し、質量変化、残存曲げ強度、ならびに目視による損傷評価を行う。建築材料分野では、JIS や ISO に基づく規格試験が広く用いられている。

凍害を抑制するための材料設計および対策としては、焼成条件の最適化による高焼結化、ガラス相の増加による緻密化（原料配合の改善）、微細気孔の低減や排水性を考慮した構造設計など、気孔径分布の適切な制御が一般的に行われている。

気孔径分布の適切な制御についてはセラミックスでは適用例は多くない。しかしながら、気孔径自体をより小さく制御することは、凍害抑制に対して有効である。以下では、その物理的根拠を与える研究例について紹介する。

Gibbs ら[43]は、曲率をもつ界面では相平衡温度が変化することを示し、これが細孔内水の凍結温度低下の物理的根拠であるとして Gibbs–Thomson 効果を提唱した。Everett[44]はさらに、細孔径が小さいほど水の凍結温度が低下することを、熱力学的視点（Gibbs–Thomson 効果）に基づいて理論的に導出した。具体的には、細孔半径 r と凍結温度低下 ΔT との関係式として次式を導いている。

$$\Delta T = \frac{2\gamma_{sl} T_f}{\rho L r}$$

ここで、γ_{sl} は固液界面張力、T_f はバルク水の融点、ρ は密度、L は融解潜熱を表す。この式から、ナノ～サブミクロンサイズの細孔では－10 ℃以下においても水が凍結しない場合があることが示されている。また Everett は、凍害は単なる体積膨張現象ではなく、細孔中に存在する凍結水と未凍結水との平衡関係が重要であると指摘している。Powers, T. C. [45] は、コンクリート中の凍害を毛細管空隙、ゲル空隙、および空気泡の概念に基づいて整理した。細孔径の違いにより、凍結する水と凍結しない水が共存することを明確に示し、凍害に直接寄与するのはある臨界サイズ以上の毛細管孔中の水に限られると結論づけている。また、ゲル孔中の水は通常の寒冷条件では凍結しないとしている。さらに､AE（Air Entraining：空気連行）剤による耐凍害性向上は、水の膨張圧を逃がすための空間を確保するという細孔構造制御効果によるものであるとした。なお、AE 剤とは、コンクリート中に直径 10 ～ 100 μm 程度の独立気泡を均一に分散させるために用いられる界面活性剤の一種である。Litvan, G. G. [46] は、セラミックスおよび多孔質材料中の吸着水について、細孔径別に凍結挙動を実験的に調べた。示差走査熱量測定（DSC:Differential Scanning Calorimetry）を用い、凍結ピーク温度と細孔径を直接対応付けることで、細孔径 1 μm 以上では凍結温度がおよそ 0 ℃、0.1 ～ 1 μm では －5 ～－15 ℃、0.01 μm 以下では凍結が観測されないことを示している。Litvan はさらに、セラミックス多孔質材料中の水の凍結挙動を体系的に整理し、細孔径が数 nm 以下になると凍結ピークは －30 ℃以下に低下し、一部の水は －50 ℃においても凍結しないことを報告している。この結果から、凍害に寄与する水と寄与しない水を区別する概念が提示された。数 nm 領域の拘束水は －40 ℃以下まで液相として存在し得ると整理されており、これらの知見は後続研究の重要な基盤となっている。Brun ら [47] は、凍結・融解 DSC 法（Thermoporometry）を提案し、細孔中水の凍結温度から細孔径分布を逆算できることを示した。すなわち、凍結温度測定を通じて細孔構造評価が可能であることを体系化し、凍害研究のみならず細孔径評価法としても現在広く用いられている。また、細孔径 2 ～ 3 nm 領域では、融解ピークが －30 ～－45 ℃に現れることを実験的に確認している。これは Everett の式から直接計算される結果とは差異があるものの、Gibbs–Thomson 関係に基づき、非凍結水層を除いた実効細孔径を導入することで説明されている。論文中では、2 nm 級細孔に対応する融解温度が －40 ℃前後になることが定量的に示されている。Jähnert ら [48] は、MCM41（細孔径 2.5 ～ 4.4 nm）中に閉じ込められた水を DSC により測定した。その結果、細孔径 2.5 nm の場合には明確な凍結ピークが消失し、融解・凍結の事実上の下限温度が －40 ℃付近であることを示唆した。これは単なる測定限界ではなく、非凍結水層の存在や氷核生成の抑制といった物理的要因によるものであると結論づけている。Xia, Y. ら [49] は、有効拘束層が 4 nm 以下の場合、凍結が段階的（layerbylayer）に進行し、最内層の水は －40 ℃近傍まで液状を保つことを報告している。Gibbs–Thomson 関係はスケーリング則として有効である一方、実測される凍結・融解温度は理論式よりも低温側にずれることを明言している。

Everett ら [44] は、細孔内水の凍結温度の理論的下限を －20 ～－30 ℃と見積もっている。一方、Litvan [46] 以降の報告 [47-49] では、2 nm 級の細孔において －30 ～－50 ℃の範囲に凍結温度が分布するとの報告が多数存在する。次に、この差異について考察する。

Table 5 [50, 51] の氷および水の物性値を用いて Everett の式により凍結温度低下を見積もると､次のようになる。

$$\Delta T \approx \frac{2 \times 0.032 \times 273}{1000 \times 3.34 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-9}}$$

$$\Delta T \approx 26 \sim 30\ \mathrm{K}$$

したがって、理論的な凍結温度は

$$T_f \approx 273 - 30 \approx 243\ \mathrm{K} \approx -30\ ^\circ\mathrm{C}$$

と求められる。ナノ細孔内の融点が －30 ～－50 ℃と報告されている例 [46-49] は非常に多く、上記の計算結果とは定性的には整合しているものの、定量的にはより低温側へシフトしている。このように－ 40 ℃ 付近の値が観測される理由は、Everett の式が単純な理想モデルに基づいているためであり、実材料および実験条件下では以下に示す複数の効果が加わることで、凍結温度がさらに低温側へ移動すると考えられる。

1）非凍結水（unfreezable water）層の存在

細孔壁近傍には、厚さ約 0.3 ～ 0.6 nm 程度の強く拘束された非凍結水層が存在すると考えられる。その結果、有効な凍結半径r_{eff}は

Table 5. Typical physical properties of the ice–water system

Symbol	Physical property	Value
γ_{sl}	Ice–water interfacial energy	≈ 0.032 J/m²
T_m	Bulk melting point	273 K
ρ	Density of ice	1000 kg/m³
L	Latent heat of fusion	3.34×10⁵ J/kg
r	Pore radius	2 nm = 2×10⁻⁹ m

Note: Values are representative physical properties under ambient pressure.

$$r_{\mathrm{eff}} = r - \delta$$

と表される。ここでrは細孔半径、δは非凍結水層の厚みである。例えば、名目細孔径 2 nm の場合でも、有効凍結半径は 1.4 ～ 1.6 nm 程度に低下し、凍結温度は －35 ～－ 45 ℃ 付近まで低下すると推定される。

2）表面張力（γ）の増大（ナノ効果）

Everett の解析では平坦界面に対応する表面張力 γ が用いられているが、実際のナノ細孔内では、強い曲率効果、細孔壁表面との水素結合（Si–OH、Al–OH など）、さらには水素結合の配向性の影響を受ける。このようなナノ効果により、水は連続相としてではなく離散的な水分子集合体として振る舞いやすくなり、結果として有効な表面張力が増大し、凍結温度のさらなる低下を引き起こす。

3）過冷却（supercooling）

DSC により観測される凍結開始温度は融解温度とは異なり、核生成過程に支配される。特に 2 nm 級のナノ細孔では凍結核の形成が著しく抑制されるため、融点よりもさらに低温まで過冷却状態が維持される。その結果、実験的に得られる凍結温度は理論融点よりも低温側に観測されやすい。

4）凍結温度と融解温度の不一致（ヒステリシス）

多くの研究において、融解挙動は Gibbs–Thomson 関係に比較的忠実である一方、凍結挙動では －10 ～－20 ℃ 程度のヒステリシスが観測されている。－40 ℃という代表的な値は、融解温度ではなく凍結側のピーク温度に対応している可能性が高い。

各文献の値は丁寧に読み取る必要があるが、小さな細孔であれば凍結しない。よって吸水率が比較的高いセラミックスであっても、細孔構造を適切に制御することにより凍害を抑制することは十分に可能であると考えられる。近年、環境問題やエネルギー消費削減の観点から、低温かつ短時間での焼成プロセスが強く求められている。凍害耐性の観点からも、微細気孔制御を活用した低温焼成プロセスは検討に値するアプローチである。

次に、筆者が関与した研究について紹介したい。Takei ら[52]は、多孔質シリカ中に毛管凝縮した有機液体の相転移温度（主として融点）が、細孔径のみならず、シリカ表面に存在する表面水酸基の量や性質によってどのように影響を受けるかを明らかにした。従来、毛管凝縮液体の相転移は主に Gibbs–Thomson 効果、すなわち細孔径効果によって説明されてきたが、本論文は表面化学状態の影響に着目している点に特徴がある。凍結・融解挙動やガラス転移を議論する際には、Gibbs–Thomson 式のみでは不十分であり、表面水酸基（親水性）の役割が決定的となり得ることを示した初期の重要な研究と位置づけられる。本研究は、その後のナノ拘束水、非凍結水、表面支配型凍結といった研究の基盤となっている。

吉田ら[53]は、直接的に凍害対策を目的とした研究ではないものの、セメントペースト硬化体の空隙中への水分浸透が、コロイダルシリカによって生成したケイ酸ゲルにより抑制されることを報告している。このような浸透抑制技術は、新たな凍害防止対策へと発展する可能性を有していると考えられる。その他の浸透抑制手法としては、撥水処理（シラン系、フッ素系）などの表面処理や、含浸処理によって水の浸入を低減する手法も考えられる。

4.3　誘電率への影響

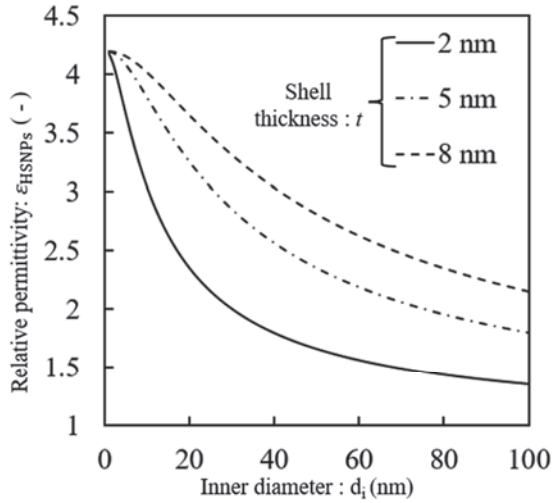
比誘電率の低い代表的な無機物質を Table 6[4]に示す。シリカは、カップリング剤を用いた表面改質により各種有機材料との界面濡れ性を改善しやすく、低誘電率コンポジットを作製する際のフィラーとして広く利用されている。例えば、接着性を有するエポキシ樹脂（比誘電率: 4.2–4.8、誘電正接：0.015–0.03 @1 GHz、比誘電率：3.6–4.2、誘電正接：0.006–0.02 @10 GHz）[55]や、ポリイミド（比誘電率：3.2–3.6、誘電正接：0.004–0.01 @1 GHz、比誘電率：3.1–3.5、誘電正接：0.006–0.02 @10 GHz）[55]にシリカを混合することで、誘電率を低下させる、あるいは少なくとも誘電率を悪化させることなく材料を補強することが可能であり、同時にポリマー使用量の低減にも寄与する。一方、フッ化リチウムは分極しにくいイオン結晶であるため誘電率自体は低い。しかしながら、シリカのような容易な表面改質が困難であることに加え、リチウムイオンの移動性が高く、特に GHz 帯では誘電正接が増大する傾向を示す。また、わずかではあるが吸湿性および溶解性を有するため、樹脂ポリマー中においてリチウムイオンが溶出し、電気特性の経劣化を引き起こす可能性がある。その結果、比誘電率はシリカより低いにもかかわらず、フィラーとしての実用例はほとんど見られない。低誘電率材料を検討する際には、比誘電率の数値そのものが唯一の評価指標ではないことに留意すべきである。

以上のように、シリカは低誘電率材料として有力であ

Table 6. Inorganic materials with low Relative permittivity

Material	Empirical formula	Relative permittivity, ε_r (typical)
Vacuum	–	1.000
Air	–	1.0006
Lithium fluoride	LiF	≈ 1.9
Magnesium fluoride	MgF_2	≈ 1.9–2.0
Silicon dioxide (quartz, fused)	SiO_2	≈ 3.8–3.9
Boron nitride (hexagonal, h-BN)	BN	≈ 4.0
Alumina (α-phase)	Al_2O_3	≈ 9.0
Calcium fluoride	CaF_2	≈ 6.8–8.0
Silicon nitride	Si_3N_4	≈ 7.5–8.5
Magnesia	MgO	≈ 9.5–10

るが、マトリックスポリマーに単純に混合した場合、顕著な低誘電率化効果を得ることは難しい。そこで近年、中空粒子への期待が高まっている。空気の比誘電率はおよそ 1 であり、内部に空間を有する中空シリカ粒子は、同一粒子径の中実粒子と比較して、低誘電率化が可能であることが容易に予想される。Figure 12 にはナノシリカ中空粒子の内径と比誘電率の試算結果を示す。試算式および用いた物性値も図内に収めた。また、ポリイミドをマトリックスとしたコンポジットを作製し、比誘電率および誘電損失を測定した結果の一例を Figure 13 に示す [56]。これらの成果に至るまでには、水に起因する課題が存在した。中空シリカ粒子のシェルにはマイクロポアが存在し、その表面にはシラノール基（表面水酸基）が形成されている。これらの水酸基には物理吸着水が吸着するだけでなく、シェルの中及び内外表面にも水酸基が存在するため、内部空間にも吸着水が残存する可能性がある。疎水性表面改質を施した場合でも、改質基間の立体障害により、すべての水酸基を完全に疎水化することは困難であり、改質基間に水分子の吸着サイトが残存すると考えられる。また、粒子内部まで十分に疎水化されているかについても疑問が残る。水分子は極めて小さいため、マイクロポアを介さずとも吸着が可能である一方、改質剤が内部まで侵入して反応できるかは不明確である。仮に改質が達成されていたとしても、外表面と同様に残存水酸基が存在し、そこへの水分子吸着は避けられないと考えられる。これらを直接評価することは重要であるが容易ではない。そこで我々は、物理吸着水が脱離する温度条件下でナノシリカ中空粒子を減圧加熱脱水処理し、水分量を低減させることで、誘電率測定結果の安定化を図った。その結果、Figure 13 に示すように、比誘電率は粒子径には依存せず、マトリックス体積、シリカ体積（シェル厚）、および中空空間体積によって支配されることが明らかとなった。一方、誘電損失については、粒子径やシェル厚みによる顕著な差異は認められなかった。これは、表面水酸基量が比較的抑制されていること、ならびにコンポジット作製時にナノシリカ中空粒子に十分な前処理を施したことで、物理吸着水が少なかったことに起因すると推察される。断定的な結論を下すにはさらなる検討が必要であるが、比誘電率は粒子径に依存せず、誘電損失は粒子径（比表面積）に依存するという岡部 [57] による中実シリカ粒子の報告と、本結果の傾向は良く一致している。今後は吸着水の定量分析や、表面改質基の状態評価などを進める必要がある。シリカ粒子、メソポーラスシリカ（MCM41）、ゼオライトなどのケイ酸材料の表面特性については、これまで熱重量分析（TGA: Thermogravimetric Analysis）、各種振動分光法（フーリエ変換赤外分光法、ラマン分光法）、固体 NMR 分光法など、複数の分析手法を組み合わせて精力的に研究されてきた [58-64]。これらの研究は主としてシ



$$\varepsilon_{HSNPs} = \varepsilon_{air} \times \frac{{d_i}^3}{(d_i + 2t)^3} + \left(\varepsilon_{SiO2} \times \frac{\rho_{HSNPs}}{\rho_{SiO2}}\right) \times \frac{(d_i + 2t)^3 - {d_i}^3}{(d_i + 2t)^3}$$

ε_{SiO2}	Relative permittivity of SiO_2	4.2
ε_{air}	Relative permittivity of air	1.0
ρ_{SiO2}	Density of Silica	2.2 g/cm^3
ρ_{HSNPs}	Shell density of HSNPs	2.2 g/cm^3

Fig.12. Dependence of the relative permittivity of a single hollow silica nanoparticle（HSNP）on shell thickness and inner diameter（model calculation）

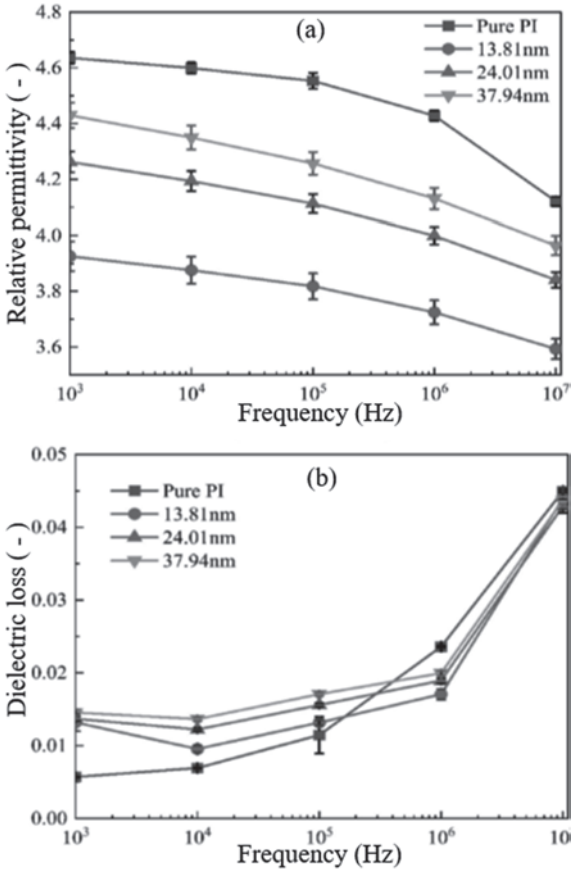


Fig. 13. Effect of HSNP shell thickness on relative permittivity（a）and dielectric loss（b）of polyimide/HSNP composites（20 vol.% HSNPs）

リカ表面構造、表面化学、および水の吸着挙動に焦点を当てている。また、MCM41 や類似材料の細孔内に閉じ込められた水の誘電特性に関する研究も報告されており[65-69]これらは主にマトリックス中よりも深く過冷却された状態の水の動的挙動に注目している。さらに Zuravlev[70, 71]は、多様な実験結果に基づき、非晶質シリカ表面における脱水、脱水酸化、再水酸化の状態モデルを提案している。誘電特性の観点からは、シリカ表面水の運動に関する有益な知見が得られる可能性がある一方で、シリカ粒子自体の動的応答に関する研究は依然として限定的である。Cerveny ら[72]は、シリカナノ粒子に対する水分含有量の影響を、TGA、複素誘電率測定（10^{-2}–10^{7} Hz）、および広範囲温度領域（110–250 K）における示差走査熱量測定を用いて系統的に検討した。ナノ粒子を十分に乾燥させた後、異なる水分含有量で再水和し、水和水および水和水酸基の挙動を分離して解析し誘電応答を支配する要因を特定している。水和水の挙動は水分含有量に強く依存する一方、水和水酸基に由来する応答は最大水酸基化量に達すると水分量にほとんど依存しなくなることが示された。また、水和過程において水分子は粒子表面を均一に覆う層を形成するのではなく、クラスター状に分布する傾向があることも明らかにされている。さらに他の含水系とは対照的に、水分子に対応する緩和時間において、高温域でのスーパーアレニウス挙動から低温域でのアレニウス挙動へのクロスオーバーが観測されないことが報告されている。ここでいうスーパーアレニウス挙動とは、固体表面や細孔内に吸着した水の運動（緩和時間、導電率、拡散係数など）の温度依存性が、通常のアレニウス則から逸脱し、運動量の対数を $1/T$ に対してプロットした際に直線とならない挙動を指す。吸着水はバルク水とは異なり、固体表面によって拘束されるため、水素結合ネットワークは不均一かつ断片的となり、自由体積が小さい。その結果、分子運動は協同的となり、低温では単一分子の運動に際して周囲の分子や表面官能基の再配置が必要となる。したがって、吸着水の運動は本質的に多分子協同運動として理解され誘電挙動に影響する。今後、Cerveny ら[72]の手法を参考にしつつ、水蒸気吸着を含めたシリカ表面に関する我々のこれまでの知見を統合することで、水分子および表面水酸基が誘電率および誘電正接に及ぼす影響を、より詳細に解明できるものと考えている。

5. 結言

ここまでに紹介した性質以外にも、水は高い溶解能力を有する強力な溶媒としての側面を持つなど、数多くの異常な性質を示す物質である。溶解したイオン、分子、微粒子と水とが構成する構造や相互作用については、いまだ未解明な点も多い。例えば、イオンが水中に溶解すると、イオンは水和され、特有の水和構造を形成する。一方で、コロイド粒子に働く拡散二重層由来の反発力は、主としてイオン濃度との関係として記述される。これらは通常、独立した現象として取り扱われているが、コロイド粒子周辺で電気二重層を構成するイオンは水和されているはずであり、両者の関係は必ずしも明確に整理されていない。酸化物粒子の表面では、化学的緩和現象により水酸基が形成されている。常温・常圧環境下において、日本の平均湿度はおよそ 60 % と高いため、これらの表面水酸基には水分子が吸着し、物理的緩和現象が生じている。このような粒子をスラリーとして用いた場合、物理吸着水は表面緩和に起因するものであり、水分子は表面水酸基と水素結合を介して強く吸着していると理解される。水系スラリー中においては、溶媒である自由水と物理吸着水との間で交換が生じる一方、粒子表面近傍には、表面状態の影響を受けた構造がある程度維持されている可能性が高いと考えられる。これらの現象を実験的に立証し、目的とする材料物性にどのような影響を及ぼすのかを解明することは、工学的観点から極めて意義深い。さらに、水の異常な物性を機能材料として積極的に利用する、あるいは材料プロセスに巧みに生かすことができれば、その社会的意義も極めて大きいと思われる。今後、本分野のさらなる発展に期待したい。

参考文献

［1］W. Wagner, A. Pruß, J. Phys. Chem. Ref. Data 31（2002）387-535.

［2］松山　清「亜臨界・超臨界水の工業的利用技術の開発」スマートプロセス学会誌，6，206-210（2017）

［3］福島喜章「超臨界流体応用技術」 豊田中央研究所 R&D レビュー，35，57-65（2000）

［4］近藤英一「超臨界流体と微細プロセス」 精密工学会誌，86，671-674（2020）

［5］佐伯健治「超臨界水廃液処理装置の開発」J. Vac. Soc. Jpn.，52，566-569（2009）

［6］D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use” John Wiley & Sons p.771,（1973）

［7］J. Kärger, D. M. Ruthven “Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids” John Wiley & Sons p.605（1992）.

［8］R. T. Yang,“Gas Separation by Adsorption Processes” Butterworth-Heinemann, p.632（2013）.

［9］International Association for the Properties of Water and Steam（IAPWS），Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam（IAPWS-IF97），Lucerne, Switzerland, 2007（original release 1997）.

［10］P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, Nature 360（1992）324-328.

［11］R. C. Weast et al., CRC Handbook of Chemistry and Physics: Section: Surface Tension of Common Liquids

(25℃), CRC Press.
[12] 片岡洋右「水の基礎化学」表面技術，51 128-133 (2000)
[13] J. R. Rumble et. al. CRC Handbook of Chemistry and Physics: Static Dielectric Constants (Relative Permittivity) of Liquids / Solids, CRC Press.
[14] 河野照哉 「極低温における誘電現象」電気学会誌，94，363-366 (1974)
[15] C. P. S. Smyth，C. S. Hitchcock，J. Am. Chem. Soc. 54，(1932) 4631-4647.
[16] P. H. Poole，F. Sciortino，U. Essmann，H. E. Stanley，Nature 360 (1992) 324-328.
[17] P. Debenedetti, Nature 392 (1998) 127-128.
[18] J. D. Jackson，Classical Electrodynamics，3rd ed., Wiley, 1999.
[19] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices，4th ed.，McGraw-Hill, 2018.
[20] C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, 1955.
[21] P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog Company, 1929.
[22] A. von Hippel, Dielectric Materials and Applications, MIT Press, 1954.
[23] C. P. Smyth and C. S. Hitchcock，J. Am. Chem. Soc., 54，(1932) 4631-4639.
[24] Y. Kaatze, J. Chem. Eng. Data, 34 (1989). 371-374
[25] A. C. Metaxas, R. J. Meredith，Industrial Microwave Heating，Peter Peregrinus Ltd.，1983.
[26] D. M. Pozar, Microwave Engineering, 4th ed., Wiley, 2011.
[27] M. A. Hill, A. J. Sabbagh, J. Microwave Power Electromagn. Energy, 8, (1973) 3-15.
[28] ITU-R, Radio Regulations, Article 5 (Frequency Allocations): ISM bands (2.45 GHz)， International Telecommunication Union, Geneva.
[29] 梅屋 薫「セラミックス成形工学におけるレオロジーの役割」日本レオロジー学会誌，145-166，13 (1985)
[30] 藤　正督　粉体および粉末冶金 ,「無焼成焼成セラミックスを用いた多孔体」70 (2023) 89-99
[31] 藤　正督・石井健斗「粉体成形体の本質とちょっと気になる成形方法の紹介」粉体技術，15，988-999 (2023)
[32] H. Rumpf, J. Soc. Powder Technology, Japan, 9 (1972) 3-26.
[33] 近沢正敏・中島 渉・金沢孝文「湿潤粉体の付着力に関する研究」粉体工学会誌，14，18-25 (1977)
[34] 西野 操・荒川正文「粉体層の付着・凝集挙動に及ぼす水分の影響」材料，22，658-662 (1973)
[35] 浅川貞雄・神保元二「遠心法による粒子－平面間の付着力測定」材料，16，358-363 (1967)
[36] 奥山喜久夫・増田弘昭・東谷和弘・近沢正敏・金沢孝文「粉体の付着・凝集現象の体系的整理」粉体工学会誌，22，451-475 (1985)
[37] W. Pietsch, H. Rumpf, Chem. Ing. Tech., 39 (1967) 885-893.
[38] 井伊谷鋼一・村元溥司「水膜による粒子付着力の近似計算」材料，16，352-357 (1967)
[39] Chikazawa, T. Yamaguchi, T. Kanazawa, Proceeding of International Symposium on Powder Technology (1982) 202-204.
[40] M. Chikazawa, T. Kanazawa, T. Yamaguchi, KONA (Powder Sci. and Tech.), 2 (1984) 54-61.
[41] JIS A 1509-9「セラミックタイル試験方法 ― 第 9 部：耐凍害性試験方法：Test methods for ceramic tiles - Part 9: Determination of frost resistance」
[42] ISO 10545-12 “Ceramic tiles — Part 12: Determination of frost resistance”
[43] J. W. Gibbs, On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, in The Collected Works of J. Willard Gibbs, Vol. 1: Thermodynamics， Longmans, Green and Company, London, 1928. (original work published in 1878))
[44] D. H.　Everett, Trans. of Faraday Soc., 57 (1961) 1541-1551
[45] Powers，T. C., Proceedings of the Highway Research Board，Vol. 27 (1947)
[46] G. G. Litvan , J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 193-197.
[47] F. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, C. Eyraud, Thermochimica Acta, 21 (1977) 59-88.
[48] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff and G. H. Findenegg, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008) 6039-6047
[49] Y. Xia, H. Cho, M. Deo, S. H. Risbud, M. H. Bartl, S, Sen, Scientific Reports, 10, (2020) 5327
[50] S. C. Hardy, Philosophical Magazine, 35, (1977) 471-484.
[51] H. C. Dickinson, D. R. Harper 3d, N. S. Osborne, NIST Bulletin, 10 (1914) 235-265.
[52] T. Takei, T. Konishi, M. Fuji, T. Watanabe, M. Chikazawa,Thermochimica Acta, 267 (1995) 159-167.
[53] 吉田亮・近藤政晴・藤 正督「劣化因子の侵入により空隙中にケイ酸ゲルを生成させる水分浸透抑制工法の提案」セメント・コンクリート論文集，78，365-371 (2024)
[54] Y. Wu, X. Fan, Z. Wang, Z. Zhang, Z. Liu, 35, (2024) e6241.
[55] M. Tomikawa, H. Araki, Y. Kiuchi, A. Shimada, Proceedings of IMAPS 2018-51st International Symposium on Microelectronics , 1, (2018) 476-482.
[56] Q. Wen, K. Ishii, F. Tanahashi, M. Fuji, Adv. Powder Technol., 36, (2025) 104854
[57] 岡部拓人，「次世代通信等向け低誘電正接シリカの開発」

FC Report，44，28-33（2026）
［58］S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinisto, Themochimica Acta, 379（2001）201-212.
［59］N. M. Dimitrijevic, A. Henglein, D. Meisel, J. Phys. Chem. B, 103（1999）7073-7076.
［60］X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, J. Phys. Chem. B, 10（1997）6525-6531.
［61］J. M. Kim, S. M. Chang, S. M. Kong, K. S. Kim.J.Kim, W. S. Kim, Ceram. Int., 35,（2009）1015-1019.
［62］R. F. de Farias, C. Airoldi, J. Therm. Anal. Calorim., 53（1998）751-756.
［63］M. R. Yalamanchili, A. A. Atia, J. D. Miller, Langmuir 12（1996）4176-4184.
［64］T. W. Dijkstra, R. Duchateau, R. A. van Santen, A. Meetsma, G. P. A. Yap, J. Am. Chem. Soc., 124（2002）9856-9864.
［65］J. Sjostrom, J. Swenson, R. Bergman, S. Kittaka, J. Chem. Phys., 128（2008）154503.
［66］A. Spanoudaki, B. Albela, L. Bonneviot, M. Peyrard, Eur. Phys., 17（2005）21-27.
［67］H. Jansson, J.Swenson, Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys., 12,（2003）51-54.
［68］L. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, S. Frunza, A. Schönhals, J. Phys. Chem. B, 109,（2005）9154-9159.
［69］F. Bruni, R. Mancinelli, M. A. Ricci, Phys. Chem. Chem. Phys., 13,（2011）19773-19779.
［70］L. T. Zhuravlev, Colloids Surf. A, 173,（2000）1-38.
［71］L. T. Zhuravlev, Langmuir, 3,（1987）316-318.
［72］S. Cerveny, G. A. Schwartz, J. Otegui, J. Colmenero, J. Loichen, S. Westermann, J. Phys. Chem. C, 116,（2012）24340-24349.