

# セラミック球の製造 No.98054

キ - ワ - ド : 多糖類のゲル化、アルギン酸ナトリウム、ジルコニア、多孔体、球

## 概要

近年、ファインセラミックス、機能性材料、顔料、塗料など多くの粉体を取り扱う分野で品質の高性能化、小型化などの要請により、有害不純物の少ない微細な粉体に対するニーズが高まっている。この粉体を得るために最近ビーズミル法が注目されているが、ビーズの改良が必要である。ビーズの製造方法としては、スプレードライ法、破碎造粒法、攪拌造粒法、流動層造流法など種々の方法が考えられる。スプレードライ法では32~63 $\mu$ m径の球が80%程度の収量で得られ、球の真球度も良かったが径が小さく、流動層造流法では粉をまぶしたような球が得られ、球の形状も悪かった。そこで多糖類のゲル化(アルギン酸化合物)法を応用してセラミックス球の製造を試みたところ、ビーズミルなどに実用的に使えるような、0.5~3mm径程度の球が得られた。製造時の水分調整と成形体及び焼結体の特性、組織、ならびにこの製法の特徴を述べる。

## アルギン酸ゲル法によるジルコニア球の製造

アルギン酸化合物は酸あるいは2価以上の金属イオンを含む溶液に滴下するとゲル化し球状になる性質がある。このゲル形成は瞬時に行われるとともに生成ゲルの強度を幅広く任意に制御できる。この性質は食品、医薬の製造に利用されており、よく知られているものに人工イクラがある。

図1にアルギン酸化合物を用いたジルコニア球の製造法を示す。ここではジルコニアは市販のジルコニア(平均粒径0.45 $\mu$ m)を用いている。まずアルギン酸ナトリウム(ジルコニアに対して0.3~0.5wt%)とジルコニア粒子、分散剤(アクリル酸オリゴマー)及び水をポットミルで24時間混合する。できた泥漿をビュレットのノズル(口径0.5~3mm)より塩化カルシウム溶液(3.5および10wt%)に滴下する。球状の生成物(以下ジルコニア成形球と呼ぶ)を塩化カルシウム溶液中に1時間放置し、十分にゲル化反応をさせた後、蒸留水でPHが6~7になるまでジルコニア成形球を洗浄する。100 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥後、1450 $^{\circ}$ Cで2時間焼成するとジルコニア焼結体球が出来上がる。

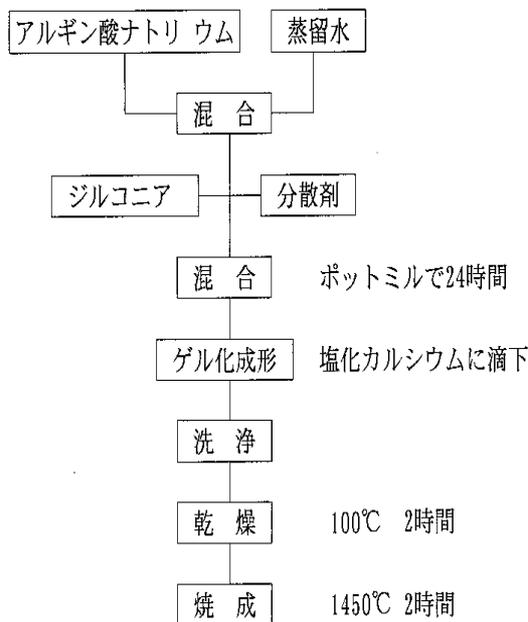


図1 アルギン酸ナトリウムを用いたジルコニア球の製造方法

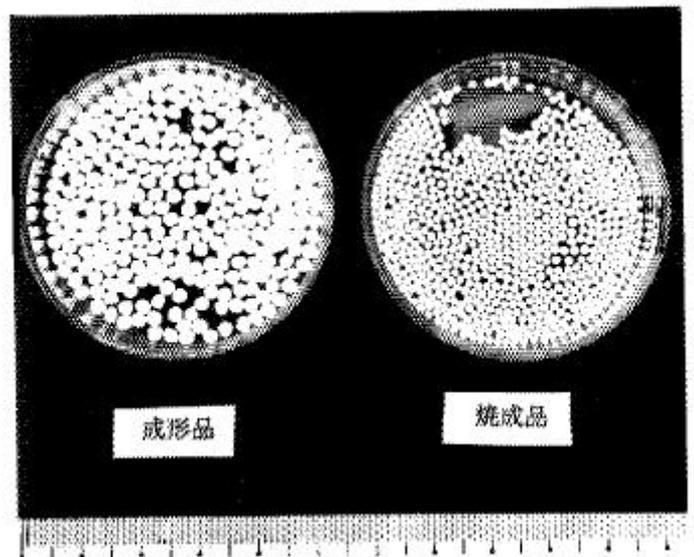


図2 ジルコニア成形球および焼結球

## ジルコニア球の特性

表1に泥漿濃度(ジルコニア粉体/ジルコニア粉体+蒸留水)を変化させたときの泥漿粘度、成形球かさ密度、焼結体球かさ密度、見掛比重、焼結度(かさ比重/見掛比重)を示した。泥漿濃度が高くなると成形球かさ密度、焼結体球かさ密度も大きくなっている。なお、泥漿濃度が高くなると泥漿粘度も高くなり、泥漿濃度が71%以上では粘度測定も困難であり、ノズルから滴下できなくなる。

表2にジルコニア成形球の水銀ポロシメータによる細孔測定結果を示す。アルギン酸ナトリウム濃度が低いほど極大細孔直径、容積基準細孔直径も大きくなっている。粒子間を繋ぐアルギン酸ナトリウムのゲル層が薄くなるためと考えられる。図2にジルコニア成形球およびジルコニア焼結体球の写真を示す。なお、アルギン酸ナトリウム濃度が0.3wt%以下ではゲル化しにくく、球にならずに扁平になり、0.5wt%以上では粘性が高過ぎてピュレットより滴下しにくくなる。塩化カルシウム濃度はゲル化の速度と成形体の強度に影響し、3~5wt%程度が適当である。

## 用途

塩化カルシウムのかわりに各種、遷移金属イオンの5wt%溶液(塩化鉄、塩化銅、塩化マンガン、塩化ニッケル、塩化コバルト)に滴下してゲル化成形体球を作り、これを1450 で2時間焼成したところ各種着色物が得られた。これら遷移金属のイオン交換量については測定していないが触媒としての可能性があるものと思う。今回はセラミックスの焼結体としての利用であったが、焼結する前のゲル成形体球に芳香剤、農薬などの薬剤を含浸させ徐放剤として利用することも考えられる。この方法はジルコニア粒子以外のセラミックス粒子にも適用でき、アルミナ-ジルコニア複合体、アナターゼ型チタニアに遷移金属を含浸させ光触媒に利用するなど考えられる。また、球形は流動性があることからセラミックス製造時のプレス金型への粒子の均一充填ができ欠陥のない成形体のできる可能性がある。また、近年各種工業用セラミックスフィルター、化学センサー素子、水処理など様々な分野で多孔体の利用が広まっており工夫によってはいろいろな展開が計れる。

表1 ジルコニア成形球密度および焼結体球密度

ZrO <sub>2</sub> 0.5wt% アルギン酸ナトリウム					
泥漿濃度	泥漿粘度	成形体かさ密度	焼結体かさ密度	見掛比重	焼結度(%)
58.5(%)	765cps	2.95	5.83	5.89	94.5
62.5	1330	4.97	5.88	5.94	95.8
66.7	2290	3.61	5.91	6.01	96.9
71.0	----	5.05	6.03	6.07	97.9

表2 ジルコニア成形球の水銀ポロシメーターでの細孔分布

アルギン酸ナトリウム	0.5wt%				0.4%	0.3%
	58.8%	62.5%	66.7%	71.0%	66.7%	66.7%
泥漿濃度						
累積細孔容積 cc/g	0.16	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
累積比表面積 m <sup>2</sup> /g	9.25	10.4	10.7	12.1	13.1	10.0
平均細孔直径 μm	0.07	0.11	0.11	0.09	0.09	0.11
容積基準細孔直径 μm	0.26	0.22	0.21	0.23	0.27	0.29
表面積基準細孔直径 μm	0.01	0.08	0.08	0.05	0.01	0.05
極大細孔直径 μm	0.30	0.25	0.21	0.29	0.36	0.42

作成者 材料技術部 環境関連材料グループ 高橋弓弦 Phone:0725-51-2660  
発行日 1999年2月17日