

ジルコニア微粉体製造に対するソノケミカル効果

余白

10mm 以上

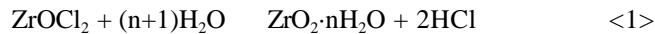
(九大院・工) 榎本尚也、唐 軍民、上原雅人、北條純一

上マージン

21mm

1. はじめに

ジルコニアは、光ファイバ用フェールや人工関節、粉碎メディアなどに広く用いられており、代表的なエンジニアリングセラミックスとしての地位を不動のものにしている。優れたジルコニアセラミックスの製造のためには優れた原料粉体プロセスが不可欠であり、これまでの研究開発の結果、高純度で大量生産が可能な粉体製造方法として、オキシ塩化ジルコニウム水溶液の自己加水分解によるプロセスが採用されている。



ひとつの問題は、上記の反応が極めて遅いことで、100 に煮沸した状態を数十時間保持することで漸く水和ジルコニア粒子が得られる。本研究では、この反応を超音波照射により著しく促進する可能性について検討する。

2. 実験方法

市販試薬の ZrOCl_2 を蒸留水に溶解して所定濃度の出発溶液を調製した。一部の溶液については、予め Ar ガスでパブリングした後、超音波処理に供した。はじめにホーン浸漬タイプの超音波ホモジナイザ (Branson, model 450) を用いた直接照射を試みたが、オキシ塩化ジルコニウム水溶液は pH~2 程度の強酸であるため、チタン合金製ホーンの腐食が顕著で、超音波照射は困難であった。そこで、溶液を入れたガラスビーカーを定在波型超音波発生装置 (本多電子、W-115T) に設置し、間接的な超音波照射を行った。温度は、装置付属の加温槽により一定となるように調整した。

所定時間の反応の後、生成物を遠心分離により固液分離・洗浄し、走査型電子顕微鏡 (SEM) による微構造観察、粉末 X 線回折 (XRD) による相同定を行った。遠心分離した上澄み液中の ZrO^{2+} 濃度をエチレンジアミン四酢酸を用いたキレート滴定により求め、出発溶液からの減少割合よりジルコニア生成率を見積もった。

3. 結果および考察

今回初めて用いた定在波型音場を検証するために、超音波周波数と溶液面の位置を変化させて、KI 水溶液からの I_2 遊離反応を調べた。着色した溶液の吸光度 (460 nm) は照射時間にほぼ比例したので、その傾きを溶液面高さに対してプロットした結果を図 1 に示す。反応性は 28kHz よりも 45kHz の方が高いことが分かり、反応に最適な液面の位置を決定した。

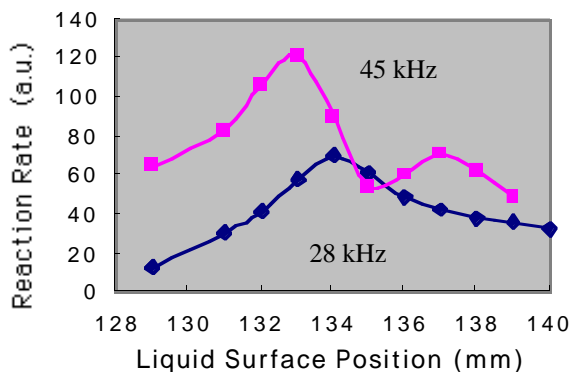


Fig.1 I_2 formation from KI aqueous solution under various condition of ultrasonication.

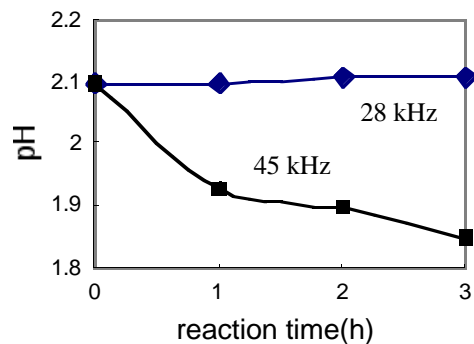


Fig.2 pH change during the sonohydrolysis of ZrOCl_2 aq. at 28 and 45 kHz, 60°C

下マージン

30mm

左マージン

25mm

右マージン

25mm

図1において極大値を示した溶液面位置にて、 0.02mol/dm^3 の ZrOCl_2 水溶液を60で超音波照射した際のpH変化を図2に示す。pHが低下するのは、反応式<1>の進行により塩酸が生じることと、溶存窒素由来の亜硝酸生成が考えられるが、図1の結果同様に45kHz照射の方が効率的であることが分かる。

45kHz照射の下、溶液濃度・温度・溶存ガス・反応時間を变化させた際のジルコニア生成率を表1に示す。濃度が低いほど、温度が高いほど生成率が高まるのは道理であるが、反応時間については奇妙な現象が見られた。すなわち、Ar置換を行っていない場合には、6時間での生成率が3時間のものより低下する傾向があった。これに対しAr置換を行った場合には、3時間から6時間で収率は単調に増加したことから、置換を行わない場合には、溶存窒素からの亜硝酸生成が生成率減少に關与している可能性がある。また、同じ濃度でAr置換の有無を比較すると、キャビティ到達温度の高さが生成率を高めていることが示唆された。SEM観察によると、Ar置換無し(図3)では乾燥時に生成したと思われる亀裂を含むキセロゲル状であり、Ar置換した方(図4)が粒子状の形態が認められた。XRDによると生成物はいずれも非晶質であった。

Table. 1 Yield of ZrO_2 at various conditions. (45kHz, Honda Elec. W-115)

ZrOCl ₂ conc. (mol/dm ³)	temp. (°C)	dissolved gas	ZrO ₂ yield (%)			
			1h	2h	3h	6h
0.002	60	air	---	---	65	40
0.002	80		---	---	79	---
0.01	60		---	---	45	42
0.02	60		38	49	54	25
0.01	60	Ar	---	---	73	79
0.02	60		---	---	50	68

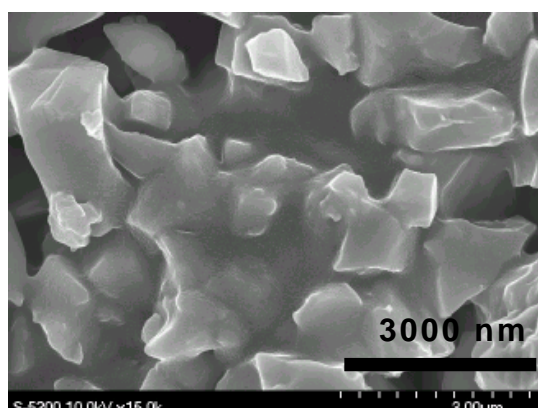


Fig.3 SE micrograph of the as-precipitated powder, No substitution, 60°C, 6hrs.

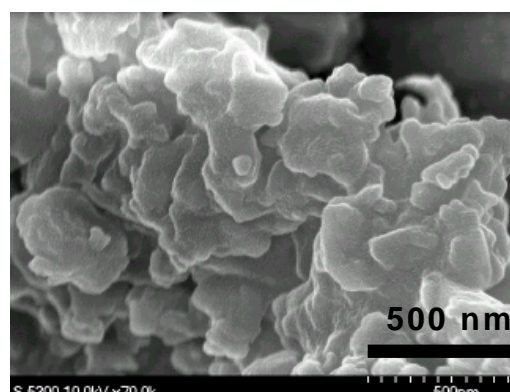


Fig.4 SE micrograph of the as-precipitated powder, Ar-substituted, 60°C, 6hrs.

【謝辞】.

本研究は、科学技術庁の平成12年度科学技術振興調整費による「協奏反応場の増幅制御を利用した新材料創製に関する研究」の一環として、(社)未踏科学技術協会からの委託により行われた。

Sonochemical Processing of Zirconia Powders

Naoya ENOMOTO, Jun-Min TANG, Masato UEHARA, Junichi HOJO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University

Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

Abstract

Hydrolysis of ZrOCl_2 aqueous solution was subjected to high intensity ultrasound. It should be noted that this slow reaction promptly proceeded at 60°C in the presence of ultrasound, while usually in the absence of ultrasound it takes tens of hours at 100°C .



Direct sonication using an ultrasonic homogenizer appeared inappropriate due to considerable erosion of Ti horn in the acidic condition. Employed was a standing-wave sonicator with a thermostat. Comparing two frequencies of 28 and 45 kHz, the latter was found to be effective in the enhancement of the hydrolysis. Products after centrifuged and dried were amorphous zirconia. Argon substitution of the starting solution increased the formation of zirconia.

e-mail: enomoto@cstf.kyushu-u.ac.jp