圧密・緩和法による噴霧乾燥顆粒の力学特性評価

——圧密領域の解析——

椿 淳一郎・森 隆昌・小西利幸・鶴田明久・森 英利・横山豊和*・松原定信**

名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

*ホソカワミクロン(株), 573-1132 大阪府枚方市招提田近 1-9

**Kanyo Corporation, 470-0451 愛知県西加茂郡藤岡町飯野 1169-44

Mechanical Characterization of Spray-Dried Granules by Compression Stress-Relaxation Technique

——Analysis of Compression Behavior——

Junichiro TSUBAKI, Takamasa MORI, Toshiyuki KONISHI, Akihisa TSURUTA, Hidetoshi MORI, Toyokazu YOKOYAMA* and Sadanobu MATSUBARA**

Department of Molecular Design and Engineering, University of Nagoya, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603

*Hosokawa Micron Corporation, 1-9, Shoudai Tajika, Hirakata-shi, Osaka 573-1132

**Kanyo Corporation, 1169-44, Fujioka-cho, Nishikamo-gun, Aichi 470-0451

Mechanical properties of spray-dried alumina granules have been characterized by applying and continuous compression stress, repeatedly. The microstructure of compacts was analysed after each compaction level, in order to identify the main factor governing the compaction mechanism. The compressive stress curves were clearly different from those observed after conventional compression test. It is also shown that the slope of the compressive stress curve strongly depended on dispersant and binder contents. The identification of granules based on the analysis of compression behavior is well correlated to the breaking and/or deforming behavior of granules observed by optical microscopy.

[Received May 26, 1999; Accepted August 23, 1999]

Key-words: Granule, Compression, Stress relaxation, Yield strength, Deformation

1. 緒 言

ファインセラミックス製造プロセスにおいて、成形体に一度賦与された不均質性は後工程の焼結操作によって更に助長されるため、製品の高強度・高信頼性を実現するためには、均質・緻密な成形体を作製することがキーテクノロジーとなる。そのため汎用の金型プレス成形においては、原料となる顆粒の特性を的確に評価することが求められている。顆粒の評価は従来より顆粒充填層を一定速度で圧密しその相対密度変化を測定する連続圧密試験^{1)~3)}、あるいは個々の顆粒の強度を微小圧縮試験機により測定する^{4),5)}等の方法で行われている。しかしながら、連続圧密試験においては最終充填率、あるいは線図の変曲点で定義される顆粒強度をさまざまな調製条件で作製した顆粒間で比較する研究が主であり、成形体の均質性に関する評価項目が含まれていない。また、微小圧縮試験においては、形状が不規則な顆粒の評価が困難であること、実際の成形時の顆粒充填層の圧密とは条件が異なるといった問題点がある。

プレス成形において、顆粒は変形・破壊を繰り返して圧密されていくため、今まで評価の対象とされてきた顆粒の形状や強度のみならず、その変形・破壊挙動の違いによっても最終的な成形体の密度及び均質性が異なってくる、すなわちある特定の変形・破壊挙動と成形体の均質性は強く相関していると考えられる。したがって、顆粒の評価においては、その変形・破壊機構の違いを識別し、成形体の均質性との関連を明らかにすることは意義のあることと考えられる。そこで本研究では顆粒充填層に圧密・圧密停止操作を繰り返し行い、得られた圧密・応力緩和曲線の解析から顆粒の変形・破壊挙動を識別する新たな顆粒評価法を開発することを目的としている。

本報ではまず圧密過程に着目し、顆粒の変形・破壊挙動との対応を考察した結果を報告する。また従来から行われている連

続圧密試験を行い、圧密・緩和法との比較を行った結果についても報告する。

2. 実 験

2.1 顆粒の作製

実験は結合剤の有無の影響を見ること、結合剤の種類、添加量の影響を見ることを目的として系Ⅰ、系Ⅱの二つの系で行った。系Ⅰでは、原料粉体には易焼結性アルミナ（住友化学工業製、AES-11E、平均粒子径 $0.48\ \mu\text{m}$ ）を使用した。分散媒にはイオン交換水、分散剤にはポリアクリル酸アンモニウム塩（東亜合成化学工業製、A-30SL）を、結合剤にはワックス系バインダー（中京油脂製、セルナ）をそれぞれ使用し、分散剤、結合剤の濃度を変化させて4種類のスラリーを作製した。スラリーの粒子濃度は体積濃度で35%で一定とした。表1に系Ⅰのスラリー調製条件の詳細を示す。スラリー調製は、イオン交換水に分散剤、結合剤を添加した媒液455 mlをアルミナポットに入れ、原料試料を所定濃度になるよう投入し、それを転動ボールミル（直径5 mmのアルミナボール1500 gを使用、90 rpm）により1 h混合するという方法によった。次に調製したスラリーをポンプにより小型スプレッドライヤー（大川原化工機製、CL-8型）に送り込み、循環加熱空気により噴霧乾燥して顆粒を作製した。

系Ⅱでは、原料粉体には易焼結性アルミナ（昭和電工製、AL-160SG-3）を使用した。分散媒にはイオン交換水を使用し、分散剤（ポリカルボン酸系）濃度を重量濃度で0.5%で一定として、結合剤の種類、及び添加量を変化させて3種類のスラリーを作製した。スラリーの粒子濃度は体積濃度で27%とした。表2に系Ⅱのスラリー調製条件の詳細を示す。スラリー調製は、イオン交換水に分散剤を添加した媒液2000 mlを

Table 1. Characteristics of Prepared Slurries and Spray-Dried Granules (System I)

Sample	Dispersant conc. [g/100gAl ₂ O ₃]	Binder conc. [g/100gAl ₂ O ₃]	Viscosity [mPa·s]	Granule shape
G14	0.14	-	956	spherical and no dimpled
G24	0.24	-	26	irregular and dimpled
G60	0.60	-	676	irregular and dimpled
G24B	0.24	3.20	69	irregular and dimpled

Table 2. Characteristics of Prepared Slurries and Spray-Dried Granules (System II)

Sample	Dispersant conc. [g/100gAl ₂ O ₃]	Binder type	Viscosity [mPa·s]	Granule shape
G1	0.5	polyvinyl alcohol	160	irregular and dimpled
G2	0.5	polyvinyl alcohol polyacrylates	815	irregular and dimpled
G3	0.5	polyethylene glycol	3340	spherical and no dimpled

Fig. 1. Optical micrographs of spray-dried granules (a) G14 and (b) G1.

アルミナポットに入れ、原料試料を所定濃度になるよう投入し、それを転動ボールミル（直径10 mm と15 mm のアルミナボールをそれぞれ1500 g ずつ使用、60 rpm）により8 h 混合し、その後結合剤を添加して更に2 h 混合するという方法による。次に調製したスラリーをポンプにより小型スプレードライヤー（正栄工業製）に送り込み循環加熱空気により噴霧乾燥して顆粒を作製した。作製した顆粒の浸液透光法⁶⁾による内部構造観察結果を図1に示す。

2.2 圧密・緩和試験及び連続圧密試験

圧密・緩和試験及び連続圧密試験に用いた実験装置の概略を図2に示す。作製した顆粒を45~63 μm に整粒した後、内径

Fig. 2. Experimental apparatus used for observing compaction behavior of granules.

① Standard mechanical testing machine, ② Sample, ③, ④ Punch, ⑤, ⑥ Die, ⑦ Spacer, ⑧ Dial gauge, ⑨ Data recorder, ⑩ Computer system.

16 mm の金型に充填層厚さが2 mm となるように充填した。これを圧密・緩和試験においては、1 min 圧密し15 min ピストンを停止させるという操作を、圧力が90 MPa となるまで繰り返し、連続圧密試験においては圧力が90 MPa となるまで圧密し続けた。その間の充填層にかかる圧力とピストン変位を測定した。ピストン変位速度は0.1 mm/min で一定とした。

2.3 成形体内部構造観察

顆粒の変形・破壊機構を直接観察するために、任意の回数で圧密・緩和試験を中断し、試験片を取り出して光学顕微鏡により観察した。試験片の内部構造観察には、アルミナ（屈折率：1.77）と近い屈折率を持つ1-プロモナフタレン（屈折率：1.66；19.4℃）を使用し、浸液透光法⁶⁾による。

3. 結果及び考察

3.1 圧密・緩和試験及び連続圧密試験

系I、系IIの顆粒について、従来の連続圧密試験により評価した結果を図3(a)、(b)に示す。いずれの顆粒においても、試験開始直後に一定圧力を示しており、この領域でまず顆粒の再配列が発生し、その後充填層内に応力伝達線が形成されると圧力が急上昇し、図の屈曲点以後は顆粒の変形・破壊が発生して

Fig. 3. (a) A series of data observed by the conventional compression test (system I), (b) A series of data observed by the conventional compression test (system II).

いると考えられる。図の屈曲点以後に顆粒の変形・破壊が始まることから、このときの圧力に注目することにより顆粒の見掛け強度が評価でき^{1)~3)}、系Ⅰの顆粒に比べ系Ⅱの顆粒の方が見掛け強度が高いことが分かる。また、最終充填率はG60が最も高くなっている。しかし、以上の評価からは顆粒の変形・破壊挙動の違いを識別することは困難である。

次に圧密・緩和試験の結果の例として系Ⅰの顆粒の結果を図4に示す。この図は試験全体の概要を示すために緩和領域を省略し、圧密停止時と次の試験回数の圧密開始時を直線で結んで表示したものである。ここで、各顆粒の圧密時の圧力の上昇傾向及び比例領域の挙動を比較するために図5のような処理を行った。まず、図4において各試験回数の圧密開始点から応力時間曲線に接線を引き、圧密開始点から接線が応力時間曲線から離れる点までの圧力の変化量を P_y 、また直線近似された領域を比例領域と呼ぶ。図の横軸を充填率に換算し、試験回数1回目の緩和部分と試験回数2回目以降の各試験回数の比例領域と緩和領域を取り除き残った部分（圧密領域とする）をつなぎ合わせる。この処理によって、もし $(n-1)$ 回目の緩和量よりも n 回目の比例領域の圧力の変化量 P_y の方が大きければ、圧密領域をつなぎ合わせた際のつなぎ目の形状は図5のパターンAのようになり、逆の場合はパターンBのようになり、比例領域の挙動の違いを評価できる。また、充填率の変化しない緩和部分を取り除くことによって、充填層にかけた圧力の充填率による変化を見ることができ、連続圧密試験と圧力の

Fig. 4. Compression and stress relaxation behavior of granules (system I).

Fig. 5. Schematic illustration of compression and stress relaxation curve for analyzing compression behavior.

上昇傾向を比較することができる。

連続圧密試験結果と圧密・緩和試験結果を図5に基づいて処理した結果との比較を、分散剤の量が最も少ないG14については図6(a)に、結合剤を含むG24Bについては図6(b)に、結合剤を多く含むG1については図6(c)にそれぞれ示す。G14(図6(a))で圧力の上昇傾向を比較すると、圧密・緩和試験結果の圧力の上昇傾向は充填率が0.45付近から連続圧密試験の圧力の上昇傾向よりも大きくなっていることが分かる。したがって、G14は緩和過程を入れることによって充填層の構造がより圧密されにくくなっていると考えられる。一方G24B(図6(b))、G1(図6(c))について見てみると、圧密・緩和試験の圧力の上昇傾向はG24Bでは充填率が0.45付近から、G1は0.4付近から連続圧密試験よりも小さくなっており、この傾向は結合剤の量の多いG1の方がより顕著であると言える。したがって結合剤を添加した顆粒においては、緩和過程を入れることによって連続で圧密するよりも圧密されやすくなり最終充填率が大きくなると考えられる。また圧密・緩和試験のつなぎ目の形状に着目すると、分散剤の量の少ないG14はいずれの試験回数 n においてもつなぎ目の形状はパターンAで、 $(n-1)$ 回目の緩和量よりも n 回目の比例領域の圧力の変化量 P_y の方が

Fig. 6. (a) A comparison of the compression test and compression and stress relaxation test. The sample granules are G14, (b) A comparison of the compression test and compression and stress relaxation test. The sample granules are G24B, (c) A comparison of the compression test and compression and stress relaxation test. The sample granules are G1.

大きくになっているが、結合剤を多く含む G1 は試験回数が少ない段階ではつなぎ目の形状はパターン B で、 $(n-1)$ 回目の緩和量よりも n 回目の P_y の方が小さくなるが、試験回数が多くなるとつなぎ目の形状がパターン A に移行している。したがって結合剤の有無あるいは添加量によって、圧密・緩和試験の比例領域の挙動にも違いが現れると言える。

図 7 (a), (b) に系 I, 系 II の圧密・緩和試験結果を図 5 にもとづいて処理した結果のみを示す。先に示したように緩和過程

Fig. 7. (a) Compressive stress curves observed by compression and stress relaxation technique (system I), (b) Compressive stress curves observed by compression and stress relaxation technique (system II).

を含むことによって結合剤を含まない顆粒は圧密されにくくなり、結合剤を含む顆粒は圧密されやすくなることから、G14, G24 が圧力の上昇傾向が大きく、G1, G2, G3 が圧力の上昇傾向が低くなっており、圧密・緩和試験の圧密過程の評価と結合剤の有無が対応していることが分かる。しかし連続圧密試験(図 3(a), (b))においては結合剤を含まない顆粒 G14 と結合剤を含む顆粒 G24B, G1 とが同様の圧力の上昇傾向を示しており、結合剤の有無に対応した評価結果にはなっていないことが分かる。

3.2 成形体内部構造観察

図 8, 図 9, 図 10 に圧密・緩和試験を任意の回数で中断し、試験片を取り出して浸液透光法により内部構造観察した結果の特徴的な例を示す。図 8 は分散剤の最も少ない顆粒 G14, 図 9 は結合剤を含む顆粒 G24B, 図 10 は結合剤の添加量の多い顆粒 G1 について、各サンプルで充填率がほぼ等しくなるような試験回数で観察を行ったものである。まず分散剤の量が最も少ない G14 の場合を見ると、顆粒は脆性的に破壊しており、徐々に細分化していく様子が見てとれる。G24 についてもこの G14 と同様な破壊挙動が観察された。図 9 で結合剤を含む G24B の場合を見ると、顆粒の端の部分がかれたり変形している様子が見てとれるが、G14 ほど脆性的に破壊し細分化してはいないことが分かる。分散剤の添加量の多い G60 についても G24B と同様の破壊挙動が観察された。更に結合剤を多く含む

Fig. 8. Structure of the compressed beds observed by the liquid immersion technique. The sample granules are G14 (a) $n=4$, (b) $n=7$ and (c) $n=9$.

Fig. 9. Structure of the compressed beds observed by the liquid immersion technique. The sample granules are G60 (a) $n=4$, (b) $n=5$ and (c) $n=7$.

Fig. 10. Structure of the compressed beds observed by the liquid immersion technique. The sample granules are G1 (a) $n=4$, (b) $n=7$ and (c) $n=10$.

G1 の場合を図10で見ると、顆粒は徐々に変形して圧密が進行しており破壊していないことが分かる。G2, G3 についても同様の変形挙動が観察された。したがって分散剤の量が少ない顆

粒は脆性的に破壊しやすく顆粒が細分化されるのに対して、分散剤の量を増やす、もしくは結合剤を添加すると顆粒が破壊し細分化する度合いが少なくなり、更に結合剤の添加量を増加さ

せると顆粒は破壊するのではなく、徐々に変形するようになることが分かった。このように図 7(a), (b)に示した圧密・緩和試験の結果と同様に、結合剤の有無により顆粒の変形・破壊挙動は異なることが分かり、圧密・緩和試験の圧密領域の解析によって顆粒の変形・破壊挙動が識別できることが示された。

4. 結 言

高分子分散剤の添加量及び結合剤の種類、添加量を変化させたアルミナ顆粒を使用し、顆粒充填層の圧密・緩和試験ならびに連続圧密試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 圧密・緩和試験における圧力の上昇傾向、ならびに比例領域の挙動には、従来の連続圧密試験には見られなかった結合剤の有無に対応した変化が見られた。

(2) 圧密・緩和試験の圧密領域の解析に基づく顆粒の識別と試験片の内部構造観察による顆粒の変形・破壊機構の識別とは良く対応していることが分かった。

文 献

- 1) P. R. Mort, R. Sabia, D. E. Niesz and R. E. Riman, *Powder Technol.*, **79**, 111-19 (1994).
- 2) R. L. K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 465-68 (1990).
- 3) B. J. Briscoe and N. Ozkan, *Powder Technol.*, **90**, 195-203 (1997).
- 4) N. Miyata, Y. Ishida, T. Shiogai and Y. Matsuo, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1275-81 (1995) [in Japanese].
- 5) H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo and J. Tsubaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 49-57 (1995).
- 6) K. Uematsu, M. Miyashita, J.-Y. Kim, Z. Kato and N. Uchida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2170-74 (1991).