研 究

アルミナ粉末の造粒とプレス成型

高木一太郎, 寺下敬次郎, 宮南 啓

大阪府立大学工学部化学工学科, 〒593 堺市学園町1-1.

Granulation and Dry-pressing of Al_2O_3 Fine Powder

Ichitaro Takaki, Keijiro Terashita and Kei Miyanami

Dept. Chem. Eng., Fac. Eng., University of Osaka Prefecture, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 593.

Received January 11, 1993

In general manufacturing process of ceramics with dry compaction, quantitative analysis of each element of the process and of whole process is necessary. In this study, it is clarified that the diameter of spray-dried granulated Al_2O_3 particle can be controlled effectively by choosing rotation rate of atomizer. We showed that apparent density of green-compact is greatly influenced by apparent density of granulated Al_2O_3 particle, especially at low compaction pressure. Both granulated Al_2O_3 particle and the green-compact have higher density, if concentration of slurry is relative high. And then, only density of sintered Al_2O_3 jumps up at about 57 wt%. So, we decide that the optimum concentration is 57.0 wt%, where there is no problem on this condition.

1 緒 言

セラミックス焼結体は、原液調製、造粒、成型、焼結プロセスにより調製される。したがって、これら各プロセスの相互関係を系統的に明らかにすることは不可欠である。

そこで本研究では、まずアルミナ微粒子を用いて、顆粒の粒径とスプレッドライの造粒条件の関係を定量的に調べた。つぎに、グリーン成型体の密度に及ぼす顆粒の見掛け密度の影響を検討した。さらに、造粒操作で用いる原液の原料粉末濃度を変えて得られた顆粒や成型体ならびに焼結体の密度変化を調べるとともに、高密度の焼結体を得る原液濃度に考察を加えた。

2 実験方法

原料粉末には、低圧容易焼結アルミナ微粒子(平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$, 真密度 3912kg/m^3)を用いた。スラリー状の原液は、アルミナ粒子、分散媒(イオン交換水)および分散剤とともにボールミルにより2時間解砕・分散した後、さらに結合液(PVA)と消泡剤を添加し1時間混合して調製した。ここで、不純物混入防止のためにアルミナ製のボールおよびポットを採用した。ポットの回転速度は、限界速度の87%である 1.2s^{-1} とした。この回転速度においては、スラリーの分散状態が良好になることを確認している。また、仕込質量

比率は, 原料粉末100, 分散媒60-120(基準値80), 分散剤0.1, 結合剤0.2, 消泡剤0.01とした。この場合, 原液濃度 X_p は45.4-62.4wt% (基準値55.5wt%) となる。

造粒操作には, アトマイザーとして回転円盤型を設置したスプレッドライヤを用いた。造粒実験はアトマイザー回転速度 N , 原液供給速度 F および熱風入口温度 T_i を変化させて行った。これらの基本的な造粒条件はTable 1に示されている。

Table 1 Standard condition of granulation.

Atomizer revolution rate ; N	350 s^{-1}
Slurry feed rate ; F	$4 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$
Hot air feed temperature ; T_i	450 K

成型体は乾式プレスでフローティングダイ法により, 顆粒5gを充填し, 成型圧 P を25, 50, 100MPaに変化させて行った。Fig.1に成型用金型と成型体の概略を示す。

Fig.1 Schematic diagram of mold and a green-compact.

焼結は MoSi_2 ヒーターを用いた箱型電気炉中で, Fig.2に示した温度パターンにより行った。ここで, 基本的な昇温速度は 0.15K/s であるが, PVAを分解させることを目的として, 500-850Kの範囲では 0.05K/s とした。

Fig.2 Time schedule of sintering temperature.

造粒によって生成された顆粒の評価としては, ①画像解析システム¹⁾を用いた個数基準の粒度分布(円相当径の平均粒子径 D_{50} および幾何標準偏差 σ_g)の測定, ②ゆるめおよび固め見掛け密度 ρ_a, ρ_p の測定を行った。グリーン成型体および焼結体については,

その寸法と質量から求めた見掛け密度 ρ_g, ρ_s をそれぞれ算出した。さらに, 焼結時の体積収縮率 S_v は Eq.(1)より算出した。

$$S_v = (\text{体積変化量}) / (\text{成型体体積}) \quad (1)$$

したがって, S_v が小さいほど収縮率は小さいことになる。

3 結果および考察

原液スラリー調製では, ボールミルによる解砕・分散時間を変化させて分散を行い, アルミナ微粒子の解砕状態を粒径分布の測定によって調べた。Fig.3は原液のアルミナ微粒子の頻度分布と解砕時間の関係を示したものである。未解砕(0時間)および解砕1

Fig.3 Frequency distribution of Al_2O_3 fine particles in slurry.

時間では, 数十 μm 前後のアルミナの凝集体が確認されたが, 2時間以上になれば最大頻度径が $1\mu\text{m}$ 付近であることから凝集体が見られないといえる。さらに, 解砕2時間と5時間の頻度分布には大差のないことがわかった。この結果から, 本研究ではボールミルによるアルミナ粒子の解砕時間を2時間とした。

Fig.4は造粒操作によって得られた顆粒の粒度分布の一例を示したものである。平均粒子径 $D_{50} = 20-30$

Fig.4 Particle size distribution of spray-dried Al_2O_3 particles.

μm 付近で、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.5$ 前後の比較的シャープな顆粒が生成していることがわかる。なお、質量基準とした場合の D_{50} は30-50 μm となる。

3.1 顆粒の粒径と造粒条件の関係

スプレードライヤの操作条件を変化させて造粒実験を行った。その結果を顆粒の平均粒子径 D_{50} とスプレードライヤの各操作条件の関係としてFig. 5に示す。平均粒子径 D_{50} とアトマイザー回転速度 N の相関関係は、原料供給速度 F および熱風入口温度 T_i に比べて良好であることがわかった。そこで、 D_{50} と N の関係を両対数プロットし、その結果をFig. 6に示した。 D_{50} と N の間に良好な直線関係が成立している。したがって、図中の式により、目的とする粒径の顆粒はアトマイザーの回転速度を変化させることで得られることになる。さらにFig. 6より、 D_{50} は回転速度 N の増加により小さくなる傾向にあることがわかる。このような結果が得られるのは、 N が増加することによって、アトマイザー周辺の遠心力が原液の粘度による付着力よりも大きくなることから、大きな液滴が生成しにくくなり、その結果として、造粒物の平均粒子径は小さくなったものと考えられた。

3.2 グリーン成型体密度と顆粒の見掛け密度の関係

スプレードライにより生成された顆粒は、真球に近く流動性が良好であったので、充填性が良く成型体にはラミネーションなどは観察されなかった。

Fig. 7に成型体の見掛け密度 ρ_g と顆粒の固め見掛け密度 ρ_p の関係を示した。成型体が高密度となっているのは、成型圧 P が大きい場合であることがわかった。また、成型体の見掛け密度 ρ_g は顆粒の固め見掛け密度 ρ_p の増加に伴い大きくなる傾向にあるといえる。この傾向は成型圧が小さい場合に顕著に認められた。高成形圧の場合、顆粒の密度が成型体の密度にほとんど影響しないのは、成型時に顆粒が破壊されることに起因していると考えられた。

3.3 最適な原液濃度の決定

原液濃度を变化させて調製した顆粒・グリーン成型体・焼結体のそれぞれの密度について考察を加える。Fig. 8は、顆粒のゆるめ見掛け密度 ρ_a および固め見掛け密度 ρ_p とスラリー原液濃度 X_p の関係を示したものである。 ρ_a 、 ρ_p は原液濃度が高くなるのに伴って、ほぼ同程度の勾配で増大していることがわかる。このような結果が得られるのは、高原液濃度になると、造粒過程において噴霧される液滴が高密度になり、その結果、顆粒の密度が高くなったと考

Fig. 5 Relationship between mean diameter D_{50} of Al_2O_3 particle and granulating conditions.

Fig. 6 Relationship between mean diameter D_{50} of Al_2O_3 particle and atomizer revolution rate N .

Fig. 7 Relationship between density of green-compact ρ_g and tapping density of Al_2O_3 particle ρ_p .

Fig. 8 Relationship between bulk density ρ_a , tapping density ρ_p and slurry concentration X_p .

えられた。

Fig. 9にグリーン成型体の見掛け密度 ρ_g と原液濃度 X_p の関係を示した。成型体の見掛け密度は、原液濃度の増加とともに大きくなっている。高原液濃度の場合、顆粒の密度が高くなることから(Fig. 8参照)、高密度な成型体になったといえる。しかし、成型体の見掛け密度 ρ_g は、顆粒の密度 ρ_p よりむしろ成型圧 P の影響が大きいことが認められた。

焼結体の見掛け密度 ρ_s と原液濃度 X_p との関係をFig. 10に示した。原液濃度 $X_p=55.5\sim 57.0\text{wt}\%$ において、 ρ_s が急激に大きくなる結果が得られた。Fig. 9に示したグリーン成型体の密度 ρ_g では、このような傾向は認められない。したがって、Fig. 10のような結果を示すのは、Fig. 11のような焼結機構が考えられた。焼結過程では結晶粒の成長が生じるが、原液濃度を高くした場合、周囲の組織との距離が短くなり、ある間隔以下(すなわち、ある濃度以上)になると順次結合と成長が生じる。その結果として、結晶粒間の細孔が減少し、焼結体は高密度になったと考えられた。このような機構が生じる場合、Fig. 11中の破線で示したように、高原液濃度において体積変化が大きくなることが予測された。これは、Fig. 12に示した焼結時の体積収縮率 S_v と原液濃度 X_p の関係から確認できた。さらに、原液濃度を約57.0wt%以上にすれば、高密度な焼結体が調製できることがわかった。しかし、高濃度原液では、高粘度となることからボールミルによる凝集体の解砕効率が悪くなる、またスプレッドライヤへの原液供給および噴霧が困難となるなどの、操作上の問題点が多くなってくる。これらの考察より、本研究においては、高密度な焼結体を得る最適原液濃度は約57.0wt%であると考えられた。

4 まとめ

- (1) スプレッドライヤを用いて生成される顆粒の粒径は、アトマイザーの回転速度によって制御できることを明らかにした。
- (2) グリーン成型体は成型圧の増加に伴って高密度となる。また、低成型圧の場合には顆粒の見掛け密度の増大によって高密度となることが確認された。
- (3) 原液濃度が高くなるとともに、顆粒およびグリーン成型体の密度は増加する傾向が見られた。一方、焼結体は原液濃度57wt%付近において急激に高密度になることがわかった。このような結果が得られるのは、焼結時の微細組織間の間隔が一定の距離以下

Fig. 9 Relationship between density of green-compact ρ_g and slurry concentration X_p .

Fig. 10 Relationship between density of sintered Al_2O_3 ρ_s and slurry concentration X_p .

Fig. 11 Combination mechanism of micro-structures in sintering.

Fig. 12 Relationship between shrinkage rate of volume S_v and slurry concentration X_p .

になることによると考えられた。

- (4) 高密度の焼結体を得る最適原液濃度は57.0wt%であるといえる。この条件では、操作的な問題はほとんど生じない。

文 献

- 1) 水野善久, 寺下敬次郎, 宮南啓: 化学工学会論文集, 19 (1993) 21.