ガラスペレットの溶結現象[†]

坂 本 宏* 山 本 満**

Molten Bonding Phenomenon of Glass Pellet

by

Hiroshi SAKAMOTO and Mitsuru YAMAMOTO

(National Research Institute for Pollution and Resources, Ibaraki)

From the experimental results, it has been found that the molten bonding pellet, which is obtained by drying slowly a green pellet in a vinyl chloride bag, shows the strength as much as one thousand times of the strength of dry pellet. When the molten bonding is not formed enough, the strength of this pellet can be expressed by the same equation (3) as that for dry pellet. When the molten bonding proceeds, the strength of the pellet can be expressed by the equation (4) independent of particle diameter.

This phenomenon could be explained as follows:

Na and K constituents in glass pellet dissolve first into water contained in a pellet and congeal to solid state again as the pellet is dried slowly in a vinyl chloride bag. Consequently, the volume of pellet shrinks like in the sintering process as it dries.

(Received Jan. 30, 1981)

キー・ワード：乾燥ペレット，溶結現象，粉体層の強度

1 緒 言

水をバインダとするペレットの乾燥強度は非常に弱い^{1)~3)}ため、通常は、鉄鉱石ペレットなどのようにベントナイトなどを添加して強度を保たせている。また、高炉内の荷重に耐えるような強度にするために焼成し、耐圧荷重約 150 kg⁴⁾の焼成ペレットとしている。しかし、選鉱工程によりせっかく品位を上げた産物に、ハンドリング上だけの都合で、異物のバインダを添加することは決して好ましいことではない。また、ペレットの強度を上げるために添加物を加えることによるコストアップや、焼成に要する経費も膨大なものである。

本報告では、ガラスの生ペレットをビニール袋に入れて自然乾燥したところペレットの強度が非常に強くなることがわかったので、以下に、この乾燥ペレットの性質およびこれから得られる二、三の結果について述べる。

2 実験試料および実験方法

試料は東芝製ガラスビーズ GB 503K である。

ペレットの造粒は前報⁵⁾と同様にして行った。生成し

た生ペレットはビニール袋に入れて自然乾燥した。ペレットの強度は昭和測器製のペレット強度試験機を用いて測定した。

3 溶結ペレットの性質

ガラスの生ペレットをビニール袋中で自然乾燥したところ、ペレットの強度が異常に強くなることを発見した。以下にこの乾燥ペレットの性質について述べるが、この乾燥ペレットのことを、ここでは便宜上、溶結ペレットと呼ぶことにする。

Fig. 1 は乾燥ペレットの強度と溶結ペレットの強度を比較したものである。これより乾燥ペレットの強度は 100 g/cm² 程度と前報ですでに述べたように 1 接触点当りの結合力と内部摩擦係数に支配され、一般的に式(1)⁵⁾で表される非常に小さな力であるのに対して、溶結ペレットは 100 kg/cm² と乾燥ペレットの強度の千倍以上の強度を示すことがわかる。両者の強度の相関はばらつきが大きくあまりよくない。したがって溶結ペレットの強度は乾燥ペレットの強度とは異り何らかの原因により接触点数や内部摩擦係数による結合力以外の力が発生していることが予想される。

$$S = \frac{1}{D_{av}^2} \{ 31(a - \varepsilon')^2 + 1 \} e^{b(a - \varepsilon')H} \quad (1)$$

[†] 原稿受理 昭和57年 1月30日

* 正 会 員 公害資源研究所 茨城県筑波郡谷田部町小野川

** 公害資源研究所 茨城県筑波郡谷田部町小野川

Fig. 1. Comparison in strength between dry pellet and molten bonding pellet.

ここで、 S はペレットの強度、 D_{av} は平均粒子径、 a は見かけ最粗充てん空げき率、 ϵ' はペレットの空げき率、 b は定数、 H は1接触点の付着力である。

Fig. 2 は溶結ペレットの粒子径と空げき率の関係を示したものである。これより乾燥ペレットの空げき率が40%前後であったものが溶結ペレットのそれは30%前後に減少し、ペレットが収縮したことがわかる。また、溶結ペレットの空げき率は粒子径が小さいほど小さくなっている。

Fig. 3 は乾燥ペレットと溶結ペレットの空げき率の差に及ぼす粒子径の影響を示したものである。これよ

Fig. 2. Relation between particle diameter and porosity of molten bonding pellet.

Fig. 3. Effect of particle diameter on the difference in porosity between dry pellet and molten bonding pellet.

り溶結ペレットは乾燥ペレットに比べ空げき率が小さくなっている。そして、その収縮割合は粒子径が小さくなるほど顕著であることがわかる。

4 溶結ペレットの強度を与える基礎式

溶結現象により収縮して空げき率が減少する場合は粒子間の配列は変化しないから、ペレットの接触点数は溶結前のペレットと全く同じである。したがって溶結ペレットの接触点数を求めるためには乾燥ペレットの空げき率の接触点数を求めればよいことになる。この場合の接触点数 N は式(2)で与えられる。

$$N = \frac{1}{D_p^2} \{42(0.4764 - \epsilon')^2 + 1\} \quad (2)$$

また、このときの強度 S は式(3)で与えられる。

$$S = \frac{1}{D_p^2} \{31(0.4764 - \epsilon')^2 + 1\} F \quad (3)$$

ここに、 $F = H e^{84(0.4764 - \epsilon)}$ であり、 ϵ は溶結ペレットの空げき率である。

Fig. 4 は乾燥ペレットの1接触点当りの付着力に及ぼす空げき率の影響と溶結ペレットの1接触点当りの結合力に及ぼす空げき率の影響を示したものである。

Fig. 4. Effect of porosity on the bonding force at point of contact for pellets.

溶結ペレットの場合は粒子径49 μ の場合を示している。このときの溶結ペレットの空げき率はほぼ32%以上である。このように粒子径が比較的大きく、溶結が十分進行しないごく初期の場合は溶結ペレットの1接触点当りの結合力と空げき率との関係のプロットが乾燥ペレットの付着力に及ぼす空げき率の関係を示す直線の延長線に近いことがわかる。したがって、溶結の初期段階では式(3)が近似的に適用できるものと推察される。

ところが、粒子径が小さく溶結が進行した場合は(図は省略するが)、1接触点当りの結合力はもはや1接触点当りの付着力と空げき率との関係を示す直線の延長線には載らず、式(3)が適用できなくなる。

Fig. 5. Effect of particle diameter on the bonding force for pellets.

Fig. 5 は 1 接点当りの結合力に及ぼす粒子径の影響を示したものである。このように溶結ペレットの強度を 1 接点当りの結合力で表した場合、結合力は粒子径の 2 次の関数で表されるものと推察される。

前述のように結合力 F は式(3)より

$$F = SD_p^2 \frac{1}{\{31(0.4764 - \epsilon')^2 + 1\}}$$

であるから Fig. 5 の結果と考え合えると、溶結が初期の段階より進行した場合のペレットの強度は接触点に無関係な値を示すものと考えられる。

Fig. 6 は溶結ペレットの強度に及ぼす粒子充てん率の影響を示したものである。これより溶結の進行したペレットの強度は接触点に無関係にペレットの空げき率に支配されることが認められる。

Fig. 6. Effect of porosity on the strength of molten bonding pellet.

溶結ペレットの強度は実験の範囲内で空げき率と直線関係にあることより空げき率の 1 次の関数で与えられる。この実験式を最小 2 乗法によって求めると式(4)を得る。

$$S = 1690(1 - \epsilon) - 1060 \quad (4)$$

いま、式(4)を外そうし、 $\epsilon = 0$ のときのペレットの強

度を求めれば 630 kg/cm^2 となる。これは式の上からすれば溶結が進み空げきがなくなりペレットがガラス球となったときの値であるから、 630 kg/cm^2 はガラス球の強度を示すことになる。事実、八嶋らによれば、ガラス球の引張強度は 460 kg/cm^2 を得ており、式(4)を外そうした値に比較的近い値となっている。したがって、溶結ペレットの強度は同一物質の非多孔性物質の強度にペレット中に占める固体の割合を乗じた式で表すことができ、近似的に式(5)で表される。

$$S = 630(1 - \epsilon)^{2.68} \quad (5)$$

この式の形は Balshin¹⁰⁾ が多孔性金属セラミック体の破壊強度に及ぼす空げき率の影響を検討した実験式(6)に一致している。

$$S = S_0(1 - \epsilon)^n \quad (6)$$

また、Duckworth¹¹⁾ および Knudsen¹²⁾ が多孔性物質の粒子集合組織体の破壊強度をさらに一般的に拡張したものとして実験式(7)があるが、この式の定数 m , n を

$$S = KD_p^{-m} e^{-n\epsilon} \quad (7)$$

適当に選ぶことによりこの式は(6)に近似させることができるから、結局、式(4)とも近似させることが可能である。Knudsen の式は焼結体の強度に関するものであるが、粒子径の項と空げき率の項との積で表されている点に関しては著者が前報で導いた式(3)と類似している。そこで、以下に両式を総合的に検討してみる。

5 粉体層の強度式の一考察

乾燥ペレットの強度のようにペレットを構成している粒子間の付着力と内部摩擦力によって支配されるような極く小さな力の場合のペレットの強度は接触点数と 1 接点当りの結合力の積で表され、一般的に式(3)で与えられる。したがって、乾燥ペレットの強度のように結合の弱い場合のペレットの強度は粒子径の -2 乗に比例する。また溶結および焼結の初期の段階で比較的結合力の弱い場合の強度も式(3)で表され、強度は粒子径の -2 乗に比例する。溶結および焼結がかなり進行した場合のペレットの強度は接触点数に関係なくなり、式(4)で表され、粒子径の 0 乗に比例する。さらに焼結が進んで空げきが少なくなった場合の強度は Knudsen によれば、式(7)で表され、この場合の定数 m は各種碎屑性多孔性物質について整理して、 $0.39 \sim 0.5$ という値を、また、定数 n は各種多孔性物質のデータより $4 \sim 9$ の値を得ている。また、焼結が完了し空げきが消滅した焼結体の強度は Knudsen によれば式(7)で $\epsilon = 0$ とした式(8)で与えられ、粒子径の $-0.2 \sim -0.9$ に比例する。

$$S = kD_p^{-m} \quad (8)$$

以上のように、粒子集合組織体の破壊強度は粒子間の結合状態により多少ちがうが、いずれの場合も粒径と空げき率の項の関数で表されることが明らかである。

Table I. Relation between bonding mechanism and equations of strength for pellets.

No.	Bonding mechanisms	The exponent of particle	Equation of strength for pellets
1	Dry pellet	- 2	$S = \frac{1}{D_{av}^2} \{31(a-\varepsilon')^2 + 1\} e^{b(a-\varepsilon')} H$
2	The beginning of molten and Sintered pellet	- 2	$S = \frac{1}{D_{av}^2} \{31(a-\varepsilon')^2 + 1\} e^{b(a-\varepsilon')} H$
3	The middle of molten and sintered pellet	0	$S = K(1-\varepsilon)^{-1} \quad (\propto e^{-n\varepsilon})$
4	The end of molten and sintered pellet	-0.39 -0.50	$S = KD_p^{-m} e^{-n\varepsilon}$
5	The complete sintered pellet	-0.2 -0.9	$S = KD_p^{-m}$

Table I に結合状態と強度式をまとめて示した。このように乾燥ペレットおよび溶結・焼結初期の場合は著者が準理論的に強度式を導き、ペレットの強度は粒子間の接触点数とその結合力（内部摩擦をも含む）に支配されることを明らかにしたが、溶結・焼結中期以後の実験式は次のように解釈できる。

焼結完了体の強度に関しては Griffith¹³⁾ の理論に基づき Orowan¹⁴⁾ が欠陥の長さを結合粒子長さに比例すると仮定し、焼結体の強度を与える式として式(9)を得ている。

$$S = kD_p^{-1/2} \quad (9)$$

焼結体の強度はこの式と同形であることより、焼結体の強度は焼結時に発生したクラックによって支配され、このクラックは粒子径が大きいほど大きなクラックになる可能性のあることを示している。

また、焼結完了前の段階で Table I の3および4の段階では焼結体のクラックより大きな空げきが存在するためこの場合の強度はむしろ焼結時に発生するクラックよりも空げきによって支配されるものと考えられる。

6 ガラスペレットの溶結現象の一考察

6・1 走査型電子顕微鏡による観察

溶結ペレットの粒子間における結合状態を正確に把握するために走査型電子顕微鏡により観察したのでその結果について述べる。使用した走査型電子顕微鏡は日本電子製 JSM-50A 型で、加速電圧 10 kV で観察した。

Fig. 7 は溶結ペレットのガラス粒子の走査型電子顕微鏡写真の1例である。これは溶結ペレットを構成しているガラス粒子の大きさが平均49 μ の場合である。ガラス粒子はお互いに焼結した場合のように接合していて、物質移動が起ったことが認められる。これはペレットが乾燥する過程で、最終的にガラス粒子どうしが接触している部分に水分がメニスカス状に残るものと考えられ、この過程で水分を介して可溶性成分が移動を行い、焼結現象と同じように粒子どおしが結合収縮し、空げきが減少するものと考えられる。

Fig. 7. Micro-structure of molten bonding pellet by SEM.

また、ガラス粒子がすべてひび割れていることが観察される。このひび割れ部分をさらに詳細に観察した結果（写真は省略するが）、この現象は粒子表面付近に限られていることが明らかとなった。この原因は上述のようにガラス粒子の表面付近の可溶性成分が移動するため、ガラス粒子の表面部分のガラス組成が変化し、内部ひずみが生じるため、ひび割れが起るものと理解される。

6・2 XMA による検討

前述のようにガラスペレットは徐々に乾燥することにより可溶性物質が水を介して移動を起こし、焼結と類似の現象を呈すことを認めた。この事実を確認するために、最近ガラスなどの組成、特に、分相および結晶化の研究に広く利用されている、XMA^{15)~18)} を使用し、研磨したペレット中の粒子間の結合部分を分析してみる。分析に用いた XMA は日立製の XMA-5B 型であり、加速電圧は 10 kV、試料吸収電流は 0.02 μ A で行った。

Fig. 8 は Na-K α 線のエミッション強度の時間的変化を示したものである。これよりエミッション強度が時間と共に減少してくることが認められる。

エレクトロン・マイクロプローブをアルカリ含有ガラスへ応用する場合には分析中に X 線エミッション強度¹⁹⁾²⁰⁾ の変化があることはすでに認められていて、速水らが詳しく研究して、アルカリ含有量の低いガラスの場合、結晶化したガラスの場合、電子線の弱い場合、すなわち試料電流や加速電圧の低い場合などは Line-

Fig. 8. Na-K α intensity change with time in glass pellet.

weaver 機構によって試料表面のアルカリ濃度が低くなることを報告している。したがって、本実験に用いたガラス試料のアルカリ含有量は低く、しかも電子線の弱い範囲で分析したために Na エミッション強度が減少するものと理解される。このため、溶結状態の分析には各点の Na エミッション強度を分析しても絶対値を把握することが困難と考えられるので、ペレットを構成している粒子の研磨面を一定速度でビームを走査する方法により分析を行うことにした。

Fig.9 は溶結ペレットのガラス粒子の XMA 分析結果の一例である。これはペレットのガラス粒子1個に着目し、ビームを走査して線分析したもので、試料は走査型電子顕微鏡により観察したものと同一ペレ

Fig. 9. EPMA line profiles across the crushed section of molten bonding pellet.

トであり、粒子径が49 μ の場合である。上の実線は試料の吸収電流であり、平らな部分はペレットを構成している1個の粒子の大きさを示し、平らな部分から下がった部分は粒子の境界を示している。下の実線は Si の K α 線でガラス粒子中では一定の強度をもち粒子の外側では強度が小さくなっている。太い実線は Na-K α 線で Si の挙動とは逆にペレットの内側より外側のほうが強度が大きくなっていることがわかる。Si と Na の間の線は K の K α 線を示しているが、Na の場合と同じような挙動を示していることがわかる。これよりガラスペレットの溶結現象はガラス中の可溶性の Na, K が溶出し、それが乾燥することにより物質移動を伴いながら凝結する現象であることが明らかである。

7 結 言

ガラスの生ペレットをビニール袋中で徐々に乾燥する方法により得られた溶結ペレットは 100 kg/cm² と通常の乾燥ペレットの千倍以上の強度を示すことを見いだした。

この溶結ペレットの強度を与える基礎式について検討した結果、粒子径が比較的大きく、溶結が充分進行しない極く初期の場合の溶結ペレットの強度は通常の乾燥ペレットの強度と同様に一接触点当りの結合力と接触点数の積で表され、式(3)が近似的に適用できることを確かめた。また、溶結が進行した場合の溶結ペレットの強度は粒子径に無関係な値となり、空げき率の関数として表され、式(4)で示されることを明らかにした。

溶結ペレットの粒子間における結合状態を正確に把握するために走査型電子顕微鏡により観察したところ、ガラス粒子はお互いに焼結した場合のように接着していて、物質移動が起こったことが認められた。

さらに、物質移動を起こす水に可溶性成分を実験的に確かめるため XMA によりペレット中の粒子の結合部分の分析を行った。その結果、ペレットの粒子間の結合部の組成は粒子中の組成と違い、おもに Na, K で占められていることが明らかとなった。

最後に本研究を遂行するに当たり終始ご懇切なるご指導を賜わった東北大学選鉱製錬研究所教授、八嶋三郎博士並びに東北大学工学部教授、下飯坂潤三博士に深謝する次第である。

(昭和51年4月2日 化学工学協会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 国井和扶, 第2回粉体セミナーテキスト, p 110 (1966) 粉体粉末冶金協会
- 2) 和田正美, 土屋 脩, 東北大学選鉱製錬研究所集報, **24**, 1・2, 29 (1968).

- 3) 佐藤良吉, 笠間美佐雄, 鎌田定彦, 日曹製鋼技報, **1**, 2, 101 (1961).
- 4) 石井小太郎, “造粒”, 工場操作シリーズ No. 18, p. 108 (1968) 化学工業社
- 5) 坂本 宏, 材料, **24**, 677 (1975).
- 6) 坂本 宏, 下飯坂潤三, 化学工学論文集, **1**, 307(1975).
- 7) 坂本 宏, 下飯坂潤三, 化学工学論文集, **1**, 483(1975).
- 8) 八嶋三郎, 諸橋昭一, 栗野 修, 神田良照, 化学工学, **34**, 210 (1970).
- 9) 八嶋三郎, 神田良照, 坂本 宏, 栗野 修, 諸橋昭一, 化学工学, **34**, 1199 (1970).
- 10) F.P. Knudsen, J. Am. Ceram. Soc., **42**, 376 (1959).
- 11) 東畑平一郎, 関口 勲, “粉体工学ハンドブック”, p. 152 (1966) 朝倉書店
- 12) 坂本 宏, 下飯坂潤三, 化学工学論文集, **1**, 307(1975).
- 13) 横堀武夫, “材料強度学”, p. 82 (1964) 技報堂
- 14) 東畑平一郎, 関口 勲, “粉体工学ハンドブック”, p. 151 (1966) 朝倉書店
- 15) 井本文夫, 黒田孝治, 窯業協会誌, **81**, 567 (1973).
- 16) 田草川信雄, 斎藤 肇, 窯業協会誌, **80**, 365 (1972).
- 17) 速水諒三, 若林 肇, 窯業協会誌, **78**, 139 (1970).
- 18) 山本徳治, 表面, **10**, 174 (1972).
- 19) 速水諒三, 若林 肇, 窯業協会誌, **78**, 138 (1970).
- 20) 山本徳治, 表面, **10**, 180 (1972).

書 評

“Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals”

D.M. Brewis (編)

(1981年, Appsiad Science Publishers Ltd. 発刊, 15.5×23cm, xii+266ページ, ￡24.00)

プラスチックおよび金属への印刷, コーティング, 接合を十分に行うためには, しばしばそれらの表面前処理が必要になる. また前処理によって起る表面の物理的および化学的变化を知る必要がある. 本書は多くの例を挙げてその測定法(その中には最新の分光分析法を含む)について述べている.

本書の編者は英国 Leicester Polytechnic の主任教授であり, それぞれ専門に応じて10名の同校の研究者が協力して執筆にあたっている.

なお, 一応基礎事項を説明の後, 実用上重要なアルミニウムおよびその合金, 鋼, ポリオレフィン, フッ素樹脂の各材料についてもとくに章を改めて詳しく述べられている. 印刷, 被覆, 接着関係の技術者の方々にお薦めしたい出版物である.

(同志社大学工学部 奥田 聡)