

# 噴霧造粒から乾式プレスまで 「最適な顆粒」とは何か？

From Spray-Drying to Press Forming., What is the Best Granules for Press Forming?

名古屋大学大学院 森 隆昌、椿 淳一郎  
Takamasa MORI, Junichiro TSUBAKI

## 1. はじめに

セラミックスの大量生産のためには再現性のある経済的なプロセスが必要であり、その一つに図-1に示すプレス成形があげられる。プレス成形では、原料が微粉で、そのままプレスして良い製品を得ることは困難で、通常、まず媒液と混合してスラリーを作り、そのスラリーをスプレードライ（噴霧乾燥）して顆粒を作る。粒を大きく（造粒）してプレス成形しやすくするわけである。この顆粒が、プレスしやすい、「潰れやすい」と、高密度で欠陥のない均質な成形体ができあがる。この「潰れやすい」のかどうかは、いわゆる「顆粒の強度」で決まると言され、顆粒の強度評価に関する研究が数多くなされてきた。しかしながら、すでにいくつかの報告の中で、いわゆる「顆粒強度」と、成形体の均質性を反映する成形体（もしくは焼結後の焼結体）強度が相関しない場合がある例が報告されているように、「顆粒強度」だけでは万全とはいえない。そこで本稿では、このような背景のもと、我々が独自に開発した顆粒の圧密・応力緩和試験による評価を中心に、プレス成形に適した顆粒に求められる特性についてせまつてみたい。

## 2. 顆粒の形状

プレス成形用の顆粒は前述の通り、噴霧乾燥によって作製される。できあがった顆粒を顕微鏡でのぞいてみると、図-2のように中実球形のきれいな顆粒もあれば、図-3のように大きなくぼみを持つ陥没顆粒があることがわかる（写真は一次粒子径0.5μmのアルミナを噴霧乾燥した顆粒を透明化する手法により光学顕微鏡で撮影した顆粒内部の様子）。直感的に中実球形の顆粒の方が陥没顆粒よりも良さそうだが、潰れやすければ陥没顆粒でも問題はないはずである。実際には残念な

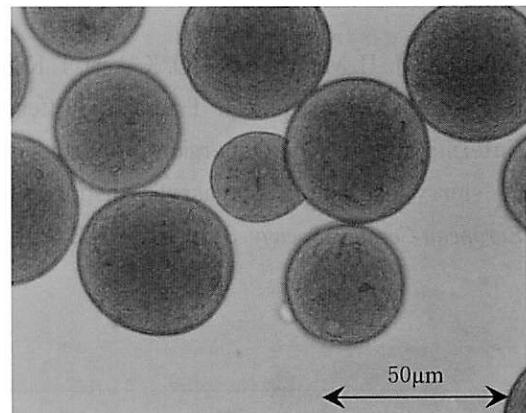


図-2 中実球形アルミナ顆粒の内部構造

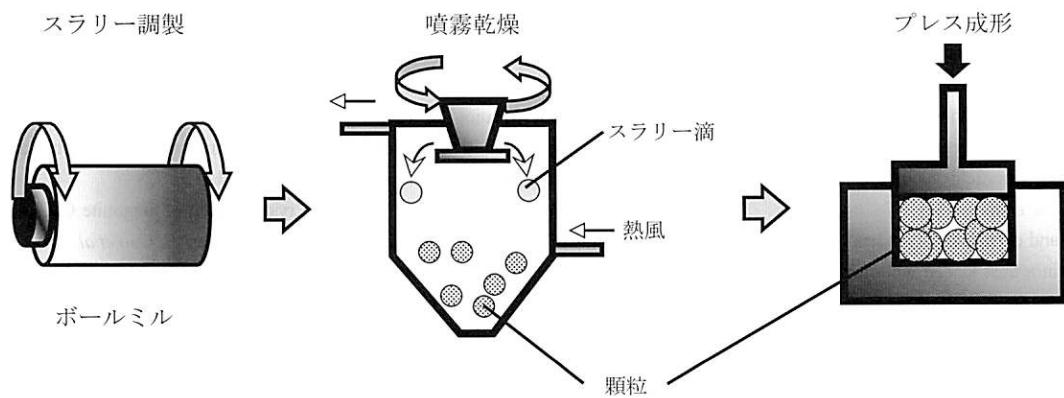


図-1 噴霧乾燥・プレス成形法の概略

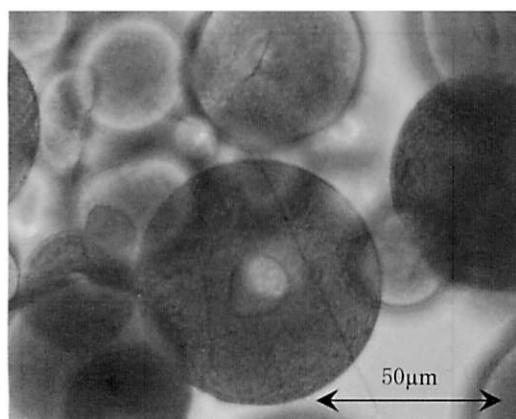


図-3 陥没アルミナ顆粒の内部構造

がら（当然ながらというべきか）中実球形の方が陥没よりも優れた成形体になるわけだが、どうしてそのような結果になるのか、また噴霧乾燥時にどこをどうすれば中実の顆粒ができるのかが重要である。研究を重ねた結果、噴霧乾燥で異なる形狀の顆粒ができるメカニズムは、以下のように考えられ、キーポイントは噴霧乾燥するスラリー中の粒子集合状態であることがわかった。

図-4に噴霧乾燥時のスラリー液滴が乾燥していく過程を模式的に示す。2通りの顆粒形成過程が存在するのは、スラリー中の粒子集合状態が異なるためである。まず粒子が凝集している場合は、液滴の乾燥の初期段階で粒子がネットワークを形成する。このネットワークが乾燥時に作用する応力に比べ十分強い強度を持っていると、構造が維持されたまま液面が下がっていき、中実の顆粒ができる。一方で、粒子がよく分散していると、粒子は液滴乾燥時に液の流れに乗って液表面に集まり、緻密に充填され、密度の高いシェルを形成する。液面はセルの内側に入ってしまうため、液の蒸発はシェルの内部で起こり、蒸発が進むとシェ

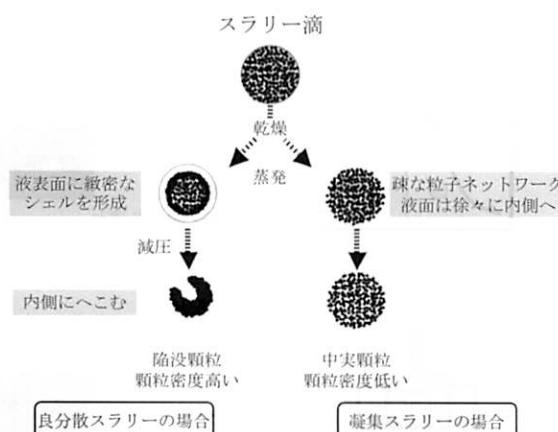


図-4 顆粒の形狀が粒子集合状態によって変わるメカニズム

ル内部が減圧され、最終的に内側にへこむ。これが陥没顆粒の形成メカニズムである。

以上のようなメカニズムであれば、どのようなスラリーを噴霧乾燥すると中実球形の顆粒になるのか、陥没顆粒になるのかは、スラリー中の粒子の分散・凝集状態、つまり外力（この場合は乾燥応力）が作用したときの充填されやすさで決まるはずであり、充填されやすさを評価すれば良いことになる。

そこで以下のような条件でスラリーを調製し、粒子の充填性を評価するとともに、実際に噴霧乾燥して顆粒の形狀を観察した。スラリーはpH調整によって粒子の分散・凝集状態を変えたもの（G-P4、P6；スラリーpHがそれぞれ4、6）から、高分子系の分散剤と結合剤を含んだ実プロセスで使われる配合の物（G1、2、3；分散剤は全て同一のポリカルボン酸系、結合剤は、G1はポリビニルアルコール、G2はポリビニルアルコールとポリエチレングリコール、G3はポリエチレングリコールを使用）まで幅広く用意した。充填性は遠心分離器でスラリーを遠心分離し、形成された堆積層の高さを測り、充填率（堆積層全体積中に占める粒子体積の割合）を求め、評価した。形成された堆積層の高さが低いほど充填率が高く、充填性が良いことになる。図-5には、5種類のスラリーについて、横軸に遠心分離時のスラリーに作用する応力を、縦軸に形成された堆積層の充填率をプロットした。図から明らかなように充填率の高いスラリーからは陥没顆粒が、充填率の低いスラリーからは中実の顆粒が得られた。しかもG-P4およびG-P6はpH調整によって作製したスラリー、G1、2、3は高分子系の分散剤および結合

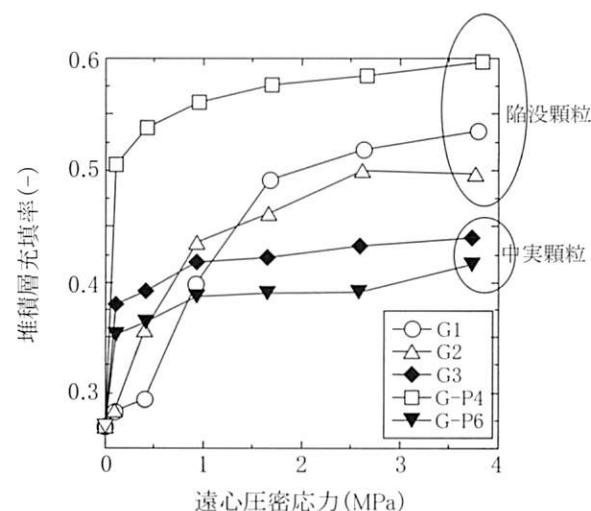


図-5 遠心場における粒子充填性と顆粒形狀の相関

剤を添加して作製したスラリーであることから、スラリー調製方法によらずこの関係は成り立ち、一般性が裏付けられた。

初めに述べたように中実球形であろうが陥没であろうが「潰れやすい」顆粒であれば問題はないが、前述のようなメカニズムで中実球形になるか、陥没するかが決まっているため、中実球形顆粒の方が陥没顆粒よりも顆粒密度が低くなる（陥没顆粒の密度は大きくなくほみの部分をのぞいたもの）。そうすると図-6に示すように、陥没顆粒の方が中実顆粒よりも、顆粒密度とプレス後の成形体の密度差が小さくなる。これはすなわち、陥没顆粒の方が十分に圧密されなくても成形体密度に達してしまうことを意味しており、潰れ残りが多くなる可能性が高いということになる。したがって、陥没顆粒よりも中実球形の顆粒がプレス成形には適しており、そのためにはどのような添加剤でスラリー調製をしても良いが、粒子が充填されにくくなっていることが重要で、この状態が達成できているかどうかは遠心分離器によって簡単にチェックすることができる。

### 3. 顆粒の変形・破壊機構

では、この顆粒形状の制御だけで、プレス成形に最適な顆粒が得られるかというとそうではない。図-7には先ほどの5種類の顆粒から作製した焼結体の密度と強度の関係を示した。確かに中実球形の顆粒の方が陥没顆粒よりも強度の高い焼結体を作製できるが、実線と点線のサンプルでは異なる傾向線を示していることがわかる。両者の違いは、大別すると前述の通り、結合剤と呼ばれる添加剤

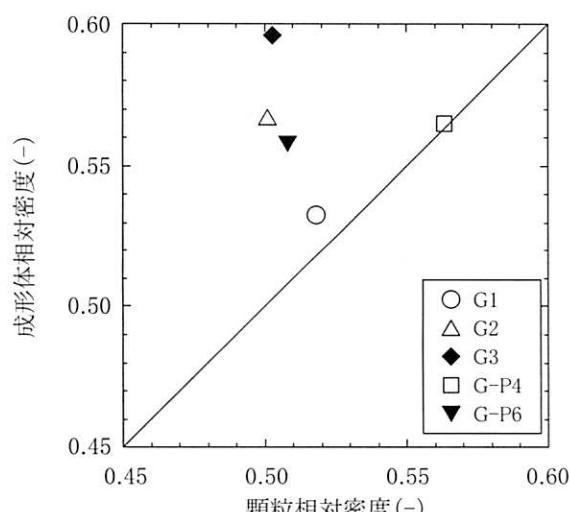


図-6 顆粒密度と成形体密度の比較

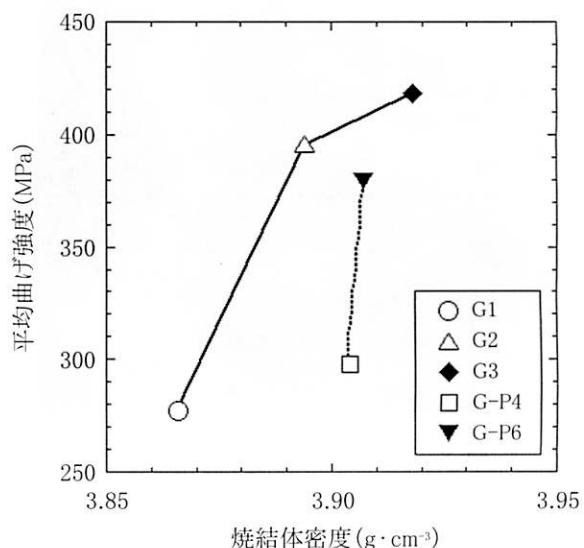


図-7 焼結体密度と平均曲げ強度の関係

が入っているかいないかである。詳細<sup>4)</sup>は割愛するが、すでに述べたように従来の顆粒強度では、結合剤の入っている顆粒の方が入っていない顆粒よりも強度が高く（すなわち「潰れにくい」）、結合剤の有無による焼結体強度の差を説明できない。そうすると、結合剤によって顆粒の変形・破壊機構そのものが変わっているのではないかと考えられる。顆粒の変形・破壊機構が成形体の均質性に及ぼす影響は図-8のように考えることができる。もし顆粒が完全塑性体であれば、顆粒は降伏値（顆粒強度）以上の力が作用すると圧密される。ところが、通常顆粒には強度分布があり、さらに成形時には、型の内部に圧力分布が生じる。したがって平均的に見れば、顆粒強度 < 成形圧力（より正確には成形時に顆粒に作用する応力）となっていても、必ず成形体内には顆粒強度 > 成形圧力となる顆粒があり、それが未潰れの顆粒として成形体内に残存する。すなわち不均質な成形体とな

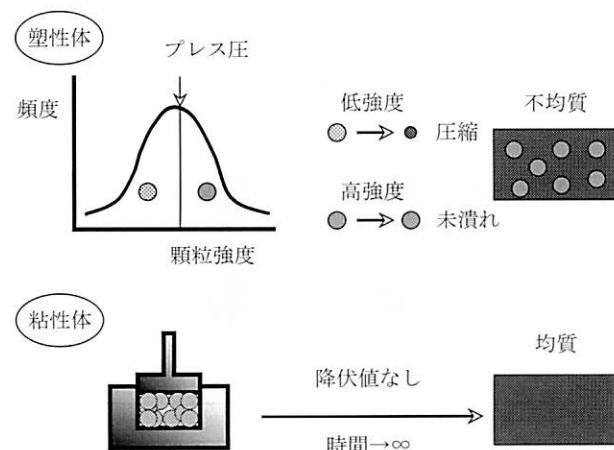


図-8 顆粒の変形・破壊機構が成形体の均質性に及ぼす影響

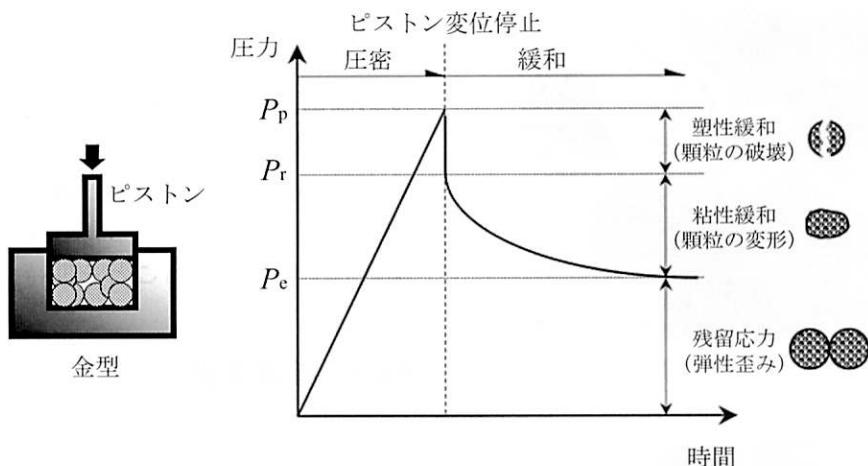


図-9 顆粒充填層の典型的な応力緩和挙動

り、その結果、成形体強度が低下する。一方で顆粒が完全粘性体であるとすると顆粒は降伏値を持たないため、変形速度に早い遅いはあるかもしれないが、十分に時間をかけて自重でも圧密が進行する。したがって型内に圧力分布があつても変形しない顆粒はないため均質な成形体となり、焼結体強度が向上する。

以上の考察から、顆粒評価においては、顆粒の変形・破壊機構が塑性的なのか粘性的なのかを評価する必要がある。そこで我々は顆粒充填層の圧密・緩和試験で顆粒の変形・破壊機構を評価することを試みた。評価原理は以下の通りである。

顆粒充填層を一定変位だけ圧密後に、ピストンを停止させると、図-9のように応力緩和現象が観察される。一般的に応力緩和現象は主に3つの要因によって成り立っている。まず顆粒が塑性変形した場合、その分の圧力はピストンの変位を止めると同時になくなるため、図のようにピストン停止直後の急激な応力減少が観察される（塑性緩和）。一方、顆粒が粘性変形している場合には、図のように応力は時間経過と共に減少していく（粘性緩和）。最後に顆粒や一次粒子の弾性ひずみに起因する圧力が残存する。したがって応力緩和現象を解析することで顆粒の変形・破壊機構が塑性的なのか粘性的なのかを評価することができる。

図-10、11には前述の顆粒充填層の応力緩和試験結果の一例を示す。横軸には顆粒充填層の充填率を、縦軸には各充填率の層に一定の歪みを与えたときの応力緩和現象から求めた塑性応力、粘性応力が全圧力に占める割合をとったものである。まず顆粒の変形・破壊機構に関する大きな特徴として、結合剤を含まないモデル的な顆粒でのみ塑性緩和が観察され、逆に何らかの結合剤を含む実

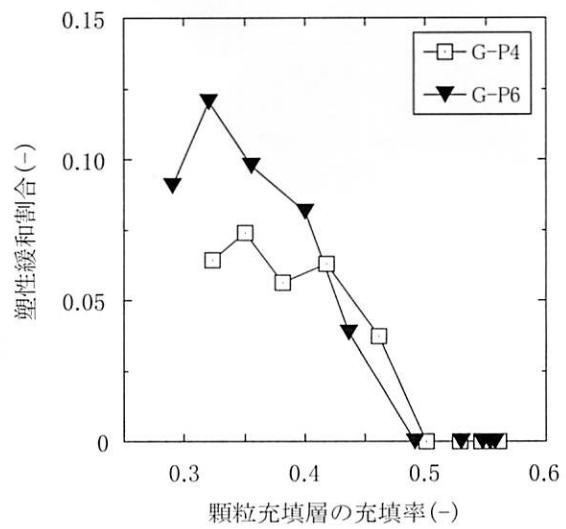


図-10 塑性緩和割合の変化

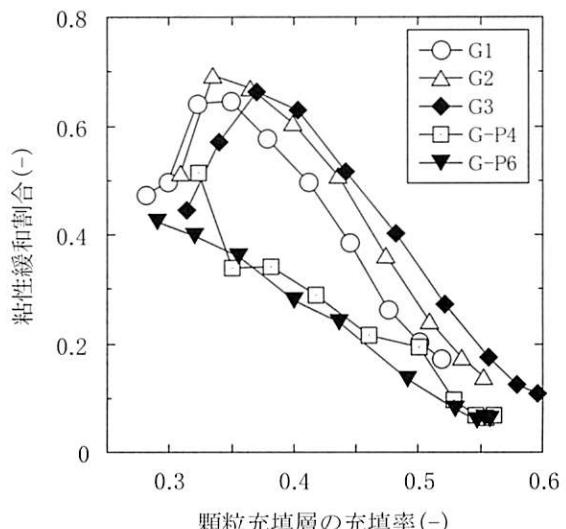


図-11 粘性緩和割合の変化

プロセスで用いられるような顆粒では粘性緩和が顕著に表れることが見て取れる。すなわち顆粒の特性として重要なのはこの“粘性”であるこ

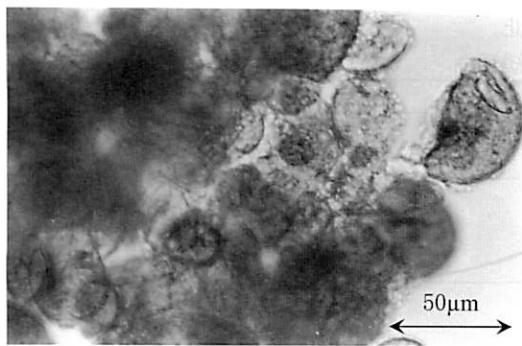


図-12 塑性緩和が観察される顆粒の破壊の様子 (G-P6)

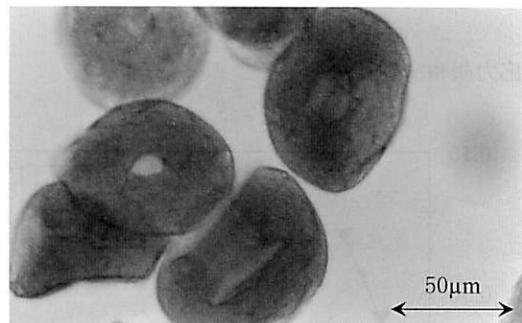


図-13 粘性緩和が顕著に見られる顆粒の変形の様子 (G2)

とが示唆されている。実際に充填率が0.4程度の顆粒充填層を取り出し、内部を観察した結果を図-12、13に示すが、塑性緩和が観察された顆粒は脆的に破壊し、粘性緩和が顕著に見られた顆粒は顆粒の形態を保つつつ“変形”していることがわかる。さらに前述の、図-7に示した通り、結合剤を含む顆粒から、より強度の高い焼結体が得られることから、粘性変形しやすい顆粒から均質な成形体が得られ、その結果、焼結体の強度が向上するといえる。

#### 4. おわりに

以上の実験結果および考察を総合すると、「プレス成形に最適な顆粒は?」という問い合わせに対しては、「密度が低い中実球形の顆粒で、かつ粘性変形しやすい顆粒が最も良い」という答えになり、顆粒形状・密度に関してはスラリーの遠心圧密試験で、粘性変形しやすさは顆粒充填層の圧密・応力緩和試験から評価することができるということである。

これまでにも噴霧乾燥・プレス成形プロセスに関する研究報告は数多くなされているが、それらの多くはある特定の限られた系で最適なスラリー調製条件、顆粒作成条件を試行錯誤的に求めているに過ぎず、統一的なスラリー・顆粒設計指針は

示されていなかった。これに対して、本稿で紹介したスラリーの充填性評価に基づく顆粒形態・密度の制御、および顆粒充填層の圧密・応力緩和試験による顆粒の変形・破壊機構の制御は、粒子や添加剤の種類によらない普遍性のある顆粒特性の制御方法であることから、さまざまな産業分野で実践していただけることを期待している。

#### 引用・参考文献

- 1) 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：“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—”，日本セラミックス協会誌、107(11)、p. 1093–1098 (1999)
- 2) 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：“圧密・緩和法による噴霧乾燥顆粒の力学特性評価—緩和領域の解析—”，日本セラミックス協会誌、107(12)、p. 1183–1187 (1999)
- 3) T. Mori, H. Mori and J. Tsubaki : “Optimization of Experimental Conditions for the Compression and Stress Relaxation Test of Spray-Dried Granules”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110(3) (2002)
- 4) J. Tsubaki, H. Yamakawa, T. Mori and H. Mori : “Optimization of Granules and Slurries for Press Forming”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110(10), p. 894–898 (2002)
- 5) 森 隆昌、椿 淳一郎：“粒子・顆粒状物質の変形破壊挙動の評価”，ファームテックジャパン、20(1)、p. 141–148 (2004)



もり たかまさ  
森 隆昌  
名古屋大学大学院  
工学研究科物質制御工学専攻 助教  
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町  
B2-3 (611)  
TEL : 052-789-2571 FAX : 052-789-2566  
E-mail : tmori@nuce.nagoya-u.ac.jp



つばき じゅんいちろう  
椿 淳一郎  
名古屋大学大学院  
工学研究科 物質制御工学専攻 教授  
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町  
B2-3 (611)  
TEL : 052-789-3096 FAX : 052-789-3097  
E-mail : tsubaki@nuce.nagoya-u.ac.jp