

噴霧乾燥法による合成雲母造粒粒子の作製と評価

Preparation and Characterization of Synthetic Mica Agglomerated Particle by Spray Drying

須貝 幸廉*, 出井 浩

Yoshiyuki Sugai, Hiroshi Idei

Received 14 January 2010; Accepted 11 March 2010

Synthetic micas were agglomerated by using a spray drying with a disc atomizer (rotary wheel). The agglomerated synthetic micas were shaped like a corolla. The composite materials of these agglomerated synthetic mica particles with flaky titanate compound were successfully prepared without any binders. In order to fix each micas, these agglomerated particles were baked at 900°C for 2 hours. The detailed structures of these particles were examined by a scanning electron microscope. The mechanical and frictional characteristics of the moldings mixed with the baked agglomerated particles were investigated by comparing with the baked synthetic micas. As a result, it was proven that the wear rate decreased with the addition of the baked agglomerated particles.

Keywords: Spray drying, Synthetic mica, Agglomerated particle, Friction material

1. 緒 言

粘土鉱物の雲母粉体は、各種のゴム、プラスチックなどの充填剤から化粧品、医薬品用の添加剤やオレフィン類の重合反応触媒などの工業的用途など、その利用分野は広範囲にわたっており古くから利用されてきた。近年では、膨潤性を示す雲母の層間に金属酸化物などのゾルをインターカレートした層間架橋多孔体の合成にも利用されている¹⁾。しかし、その不定形の薄片状のため、そのまま充填剤として添加した場合、成形体内で異方性を示す場合がある。これら雲母粉体を形状改良する検討は様々されており、噴霧乾燥を用いた方法も提案されてきた²⁾。ブレーキ用摩擦材においても、雲母は摩擦特性の調整のため使用されているが、使用には成形体へ及ぼす影響を配慮する必要がある。本研究では出発材料として合成雲母を使用し、3

次元的に等方的な構造を持った粒子作製を噴霧乾燥法により試みた。試料分散液の噴霧にはディスクアトマイザおよび2流体ノズルを使用し、それぞれの噴霧法が噴霧乾燥された粒子の形状へ及ぼす影響について検討した。また、出発材料に膨潤性および非膨潤性の合成フッ素雲母を用い、出発材料の膨潤性の違い、および分散液濃度とディスク回転速度が噴霧乾燥粒子の形状へ及ぼす影響を検討した。また、ブレーキ摩擦材用フィラーとして一般に使用されているチタン酸カリウムを選択し、合成フッ素雲母との複合化を試みた。さらに、噴霧乾燥粒子の焼成品をブレーキ摩擦材の主要構成成分からなる基本配合に添加し、熱間圧縮成形した成形体の物性と摩擦特性へ及ぼす影響を確認した。

2. 実 験

2.1 試料分散液の調製

出発材料として、膨潤性合成フッ素雲母 (ME-100, コープケミカル株式会社製, 平均粒子径 d_{50} : 6 μm), 非膨潤性合成フッ素雲母 (MK-100, コープケミカル株式会社製, d_{50} : 5 μm) を用いた。複合化実験に使用した添加成分には、フレーク状のチタン酸カリウム

(株)曙ブレーキ中央技術研究所

(〒348-8511 埼玉県羽生市東5-4-71) TEL 048-560-1476

Akebono Research & Development Center LTD.

(5-4-71 Higashi, Hanyu, Saitama 348-8511, Japan)

* 現 曙ブレーキ工業株式会社 開発部門 摩擦材開発プロジェクト

(〒348-8509 埼玉県羽生市東5-4-71) TEL 048-560-1582

(テラセス PM, 大塚化学株式会社製, d_{50} : 7 μm) を用いた。平均粒子径には体積基準のメディアン径 d_{50} を用いた。分散媒には蒸留水を用い, 所定量の出発材料を分散させた分散液を調製した。分散液の粘度は C 型粘度計 (TVC-5 型, 東機産業株式会社) により測定した。

2. 2 噴霧乾燥装置および条件

噴霧乾燥にはスプレードライヤー (CL-8 型, 大川原化工機株式会社製) を使用した。液滴の噴霧には回転ディスク (ディスク径 50 mm, 回転数 15000 rpm ~ 30000 rpm) および 2 流体ノズル (液キャップ径 0.71 mm, エアキャップ径 1.78 mm, 噴霧圧力 0.2~0.4 MPa) を使用した。分散液の送液にはチューブポンプを使用した。なお, 予備実験から, 熱風の入り口温度は 453 K, 乾燥塔内静圧は 1.0 kPa となるよう調整した。分散液送液量は, 15~38 g/min の範囲では噴霧乾燥粒子への影響がほとんど認められなかったため, 38 g/min とした。なお, 40 g/min 以上では噴霧された液滴が缶体内壁に付着し, 乾燥が不十分な場合が認められた。所定濃度に調整した分散液を上記条件により噴霧乾燥し, 噴霧乾燥粒子を作製した。実験にはサイクロンで捕集された噴霧乾燥粒子を使用した。噴霧乾燥粒子および出発材料の膨潤性合成フッ素雲母はマッフル炉で焼成 (1173 K, 120 min) し, 後述の基本配合へ添加し実験に供した。

2. 3 粒子径分布および外観観察

原材料, 噴霧乾燥粒子およびそれらの焼成品の粒子径分布は, レーザ回折散乱法粒子径分布測定装置 (LS 13320, ベックマン・コールター株式会社製) を用い乾式法で測定した。外観観察には SEM (JSM-5800 LV: 日本電子株式会社, S-4800: 日立ハイテク) を使用した。

2. 4 成形体強度および摩擦評価

ブレーキ摩擦材の主要成分から成る基本配合を設定し, これを熱間圧縮成形することにより成形体を作製した。バルク粉体として, フィラーには炭酸カルシウム (丸尾カルシウム), バインダーには熱硬化性樹脂のフェノール樹脂 (ノボラック樹脂: 住友), 成形体の強化用繊維にはアラミド繊維 (DuPont) を使用し, 質量比で炭酸カルシウム: フェノール樹脂: アラミド繊維 = 87: 5: 8 とした。この基本配合に, 噴霧乾燥による膨潤性合成フッ素雲母造粒粒子焼成品, および膨潤性合成フッ素雲母原料焼成品を, 炭酸カルシウムとの体積置換により所定量を配合した。上記の混合物は熱間圧縮成形 (40 MPa, 423 K, 240 s) 後, 熱処理

Table 1 Conditions of wear test

Initial velocity of disk	(m/s)	7.5
Deceleration	(m/s ²)	3.4
Force	(N)	Variable
Disk temperature	(K)	373
Number of braking	(-)	100

(473 K, 180 min) し成形体を得た。成形体は所定の寸法 (試験片サイズ, 5×5×t8 mm) に加工し, 引張試験機 (AUTOGRAPH AGS-J 10 kN, 島津製作所) を用いて 1 mm/min の速度で荷重し, 圧縮破壊したときの強度を求めた。圧縮試験の荷重方向は, 成形時の圧縮軸方向, および圧縮軸とは垂直な方向について実施した。成形体の空隙率測定は, 水銀圧入方式ポロシメータ (マイクロメリティックス, ポアサイザ 9320, 島津製作所製) を使用した。また, 成形体の摩擦特性は, 小型摩擦試験機^{3,4)} を使用し, 摩擦係数 μ (-) および摩耗率 V (m³/J) で評価⁵⁾ した。摩擦試験条件を **Table 1** に示す。 V は Eqs. (1), (2) より算出した。

$$V = \frac{\delta_h \cdot A_T}{E_k} \quad (1)$$

$$E_k = I \omega^2 n_b \quad (2)$$

ここで, δ_h (m) は摩耗厚み, A_T (m²) は摺動面積, E_k (J) は試験片 1 個あたりに加えられた総エネルギー, I (kg・m²) は慣性モーメント, ω (rad/s) は制動開始時の角速度, n_b (-) は制動回数である。

3. 結果と考察

3. 1 噴霧乾燥粒子に及ぼす分散液の影響

膨潤性および非膨潤性合成フッ素雲母を使用し, 分散液濃度を 1.0~5.0 mass% まで変化させた場合の噴霧乾燥粒子の d_{50} を分散液粘度と共に **Fig. 1** に示す。ディスク回転数は 20000 rpm とした。膨潤性合成フッ素雲母の噴霧乾燥粒子は, 分散液濃度の上昇と共に大きくなった。また, 分散液の濃度と共に粘度も増大していることが分かる。このことは, ニュートン性流体に対して用いられる Friedman の式⁶⁾ および Fraser の式⁷⁾ を, 非ニュートン性を示す分散液に適用した松嶋ら⁸⁾ の報告とも一致しており, 分散液の濃度と共に噴霧された液滴径が増大するため噴霧乾燥粒子の d_{50} も大きくなると考えられる。なお, 分散液濃度が 7 mass% 以上の場合, チューブポンプでは分散液を送液できず造粒粒子形成の可能性は確認できなかった。膨潤性合成フッ素雲母の出発材料と, 噴霧乾燥粒子の外観

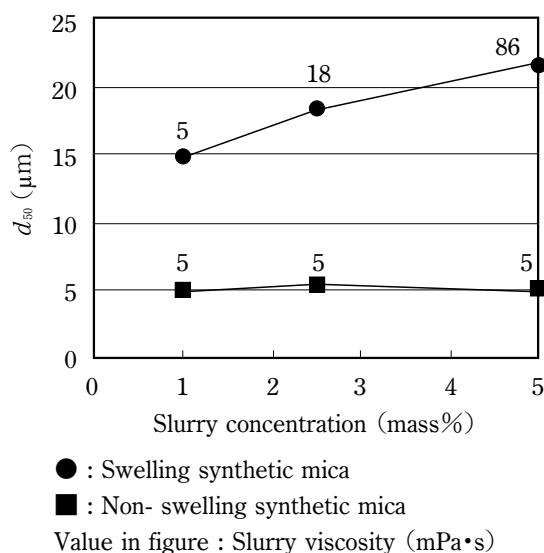


Fig. 1 Relationship between mean diameter, d_{50} of spray-dried granule and slurry concentration of swelling synthetic mica

を **Fig. 2** に示す。噴霧乾燥粒子では、薄片が3次元的に等方的に凝集した構造を形成していることが認められた。一方、非膨潤性合成フッ素雲母の場合、噴霧乾燥前後で粒子の d_{50} 、形状に違いは認められなかった。出発材料と噴霧乾燥粒子の外観を **Fig. 3** に示す。これより、膨潤性合成フッ素雲母のような造粒体を形成していないことが分かる。これは薄片が膨潤しないため薄片同士の付着が起こりにくいためと考えられ、出発材料と噴霧乾燥後の粒子の d_{50} に差違が認められないこととも一致する。

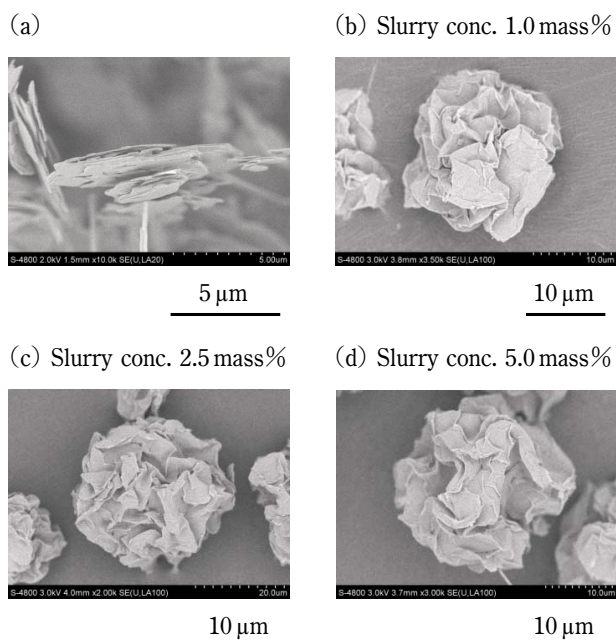


Fig. 2 SEM image ; (a) swelling synthetic mica, (b), (c) and (d) its spray-dried granules

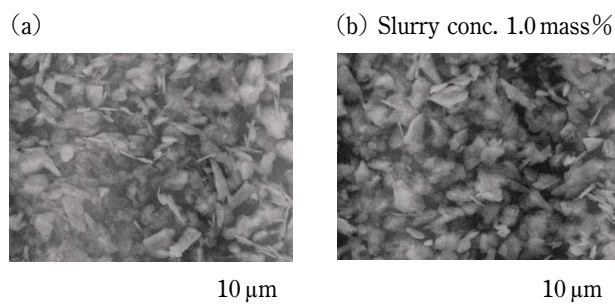


Fig. 3 SEM image ; (a) non-swelling synthetic mica, (b) its spray-dried particles

3. 2 噴霧乾燥粒子に及ぼす噴霧装置の影響

膨潤性合成フッ素雲母の分散液濃度を 2.5 mass% とし、ディスク回転数を 15000 rpm~30000 rpm まで変化した場合の噴霧乾燥粒子の d_{50} を **Fig. 4** に示す。ディスク回転数の上昇と共に噴霧乾燥粒子は小さくなっていることが分かる。SEM 観察より、どの回転数においても噴霧乾燥粒子は **Fig. 2** と同様な構造を形成していることが確かめられた。分散液の噴霧に 2 流体ノズルを使用した場合の噴霧乾燥粒子の外観を **Fig. 5** に示す。2 流体ノズルによる噴霧では、膨潤性合成フッ素雲母はディスクアトマイザ使用のような造粒体を形成していないことが分かる。2 流体ノズルによる噴霧の場合、分散液が狭い流路を急速に押し出されることから粒子に高いせん断力がかかり、粒子間の付着が起こりにくいか、あるいは、一旦付着した粒子が再分散されてしまう可能性があるためと考えられる。一方、ディスクアトマイザによる噴霧の場合、2 流体ノズルほどの強いせん断力がかからず、粒子間の付着が維持されたまま乾燥するため 3 次元的に等方な構造の造粒粒子を形成すると考えられる。膨潤性合成フッ素雲母のディスクアトマイザ噴霧乾燥による造粒粒子

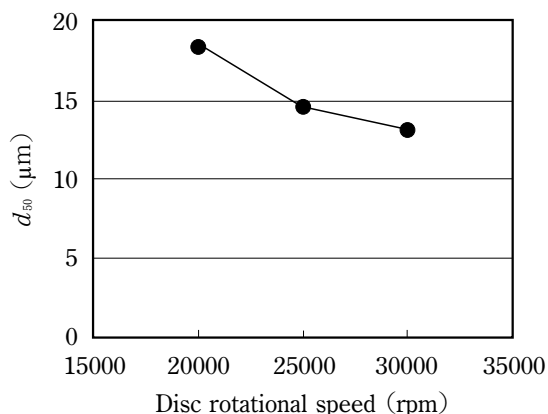


Fig. 4 Relationship between mean diameter, d_{50} of spray-dried granule and disc rotational speed

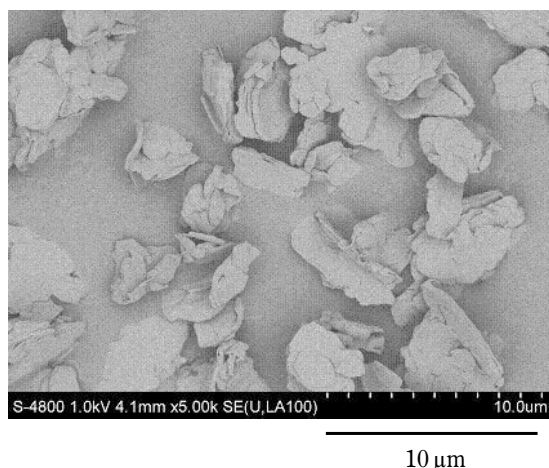


Fig. 5 SEM image of swelling synthetic mica spray-dried by two-fluid nozzle

を、以降は顆粒と呼称する。

3. 3 複合粒子の作製

膨潤性合成フッ素雲母を基材として使用し、添加成分としてフレーク状のチタン酸カリウムを使用した場合の噴霧乾燥粒子の d_{50} を、分散液の合成フッ素雲母濃度との関係として **Fig. 6** に、また、粒子外観と切断面の SEM 像を **Fig. 7** に示す。膨潤性合成フッ素雲母とチタン酸カリウムを体積比 1:1 とし、膨潤性合成フッ素雲母濃度を 1.0~5.0 mass% まで変化させた場合、本実験条件の範囲では、チタン酸カリウムは膨潤性合成フッ素雲母と付着し複合粒子を形成した。膨潤性合成フッ素雲母濃度が 7.0 mass% 以上の場合、本実験で使用したチューブポンプでは分散液を送液することができず、造粒粒子の複合粒子形成の可能性は確認できなかった。また、本実験において分散液に接着性を示す結合成分は添加していないことから、これら 2 成分間の付着は機械的な接合と考えられる。

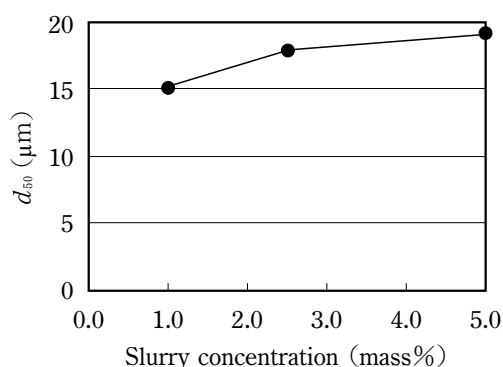


Fig. 6 Relationship between mean diameter, d_{50} of spray-dried granule and slurry concentration of swelling synthetic mica

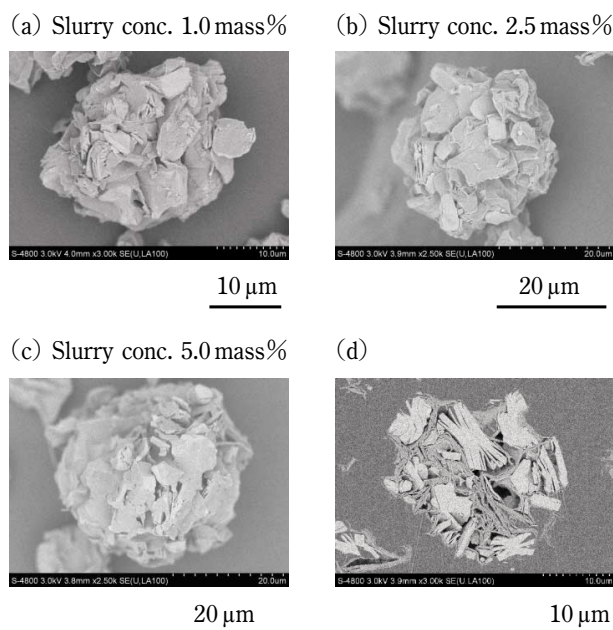


Fig. 7 SEM image ; (a), (b) and (c) spray-dried granule of composite swelling synthetic mica and flaky titanate, (d) cutting-plane of (a)

3. 4 成形体の圧縮強度と摩擦特性

Fig. 8 に、焼成顆粒を配合した成形体の圧縮強度および空隙率を、無添加、および焼成顆粒と同条件で焼成した出発材料の薄片状膨潤性合成フッ素雲母を配合した成形体との比較として示す。焼成顆粒は無添加および出発材料の焼成品と比較して、圧縮強度、空隙率ともにほとんど変化しておらず、成形体に対する補強効果および内部構造へ及ぼす影響は認められなかった。**Fig. 9** に、 V 、 μ と、焼成顆粒および出発材料の焼成粒子の含有率の関係を示す。 μ は焼成顆粒、出発

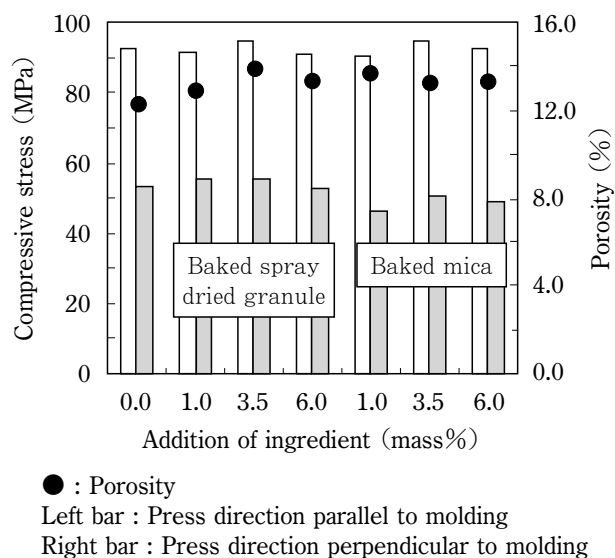


Fig. 8 Effect of added ingredient on compressive stress and porosity

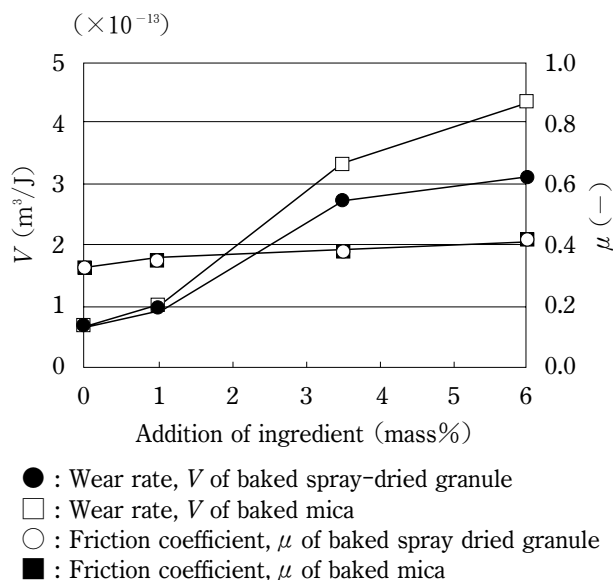


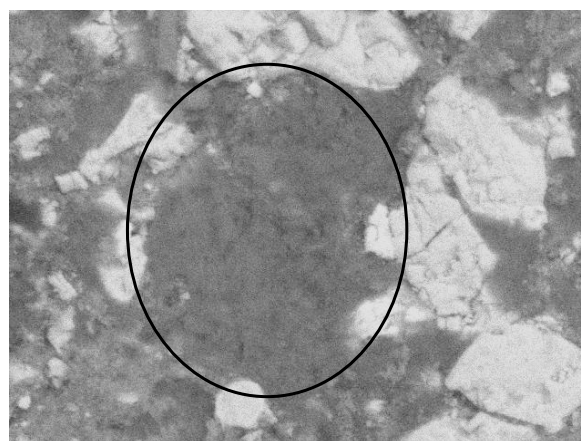
Fig. 9 Effect of added ingredient on wear rate, V and friction coefficient, μ

材料の焼成粒子ともほぼ同じ値を示し、含有率の増加とともに高い値を示した。これより、同じ組成の粒子を添加した場合、 μ へ及ぼす粒子形状の影響は小さいと考えられる。一方、 V は焼成顆粒で出発材料の焼成粒子より低い値を示した。焼成合成フッ素雲母の形状が成形体の摩耗特性へ影響していると考えられるが、焼成顆粒が摩耗機構へ及ぼす影響は不明であり、今後さらに詳細な検討が必要である。Fig. 10 に、焼成顆粒を配合した成形体の断面を示す。EDX による成分分析から、中央の円で囲まれた濃いグレーの部分焼成顆粒である。焼成顆粒は、成形時の圧力を受けても成形体内ではほぼ原形を保っていることが確かめられた。

4. 結 言

噴霧乾燥法により合成フッ素雲母による造粒粒子の作製可能性を検討し、圧縮強度および摩擦特性について検討した結果、以下の知見を得た。

1) ディスクアトマイザを使用した噴霧乾燥法によ



10 μm

Fig. 10 Spray-dried granule at fracture surface of molded sample

り、膨潤性合成フッ素雲母を出発材料とした場合、3 次的に等方的な構造を持った造粒粒子の作製が可能であった。一方、非膨潤性合成フッ素雲母を出発材料とした場合、3 次的に等方的な造粒粒子は作製できなかった。

- 2) 噴霧装置に 2 流体ノズルを使用した場合、膨潤性合成フッ素雲母を出発材料としても、3 次的に等方的な構造を持った造粒粒子は作製できなかった。
- 3) 膨潤性合成フッ素雲母とチタン酸カリウムを出発材料として分散液を作製し、ディスクアトマイザにより噴霧乾燥した場合、これら 2 材料が付着し複合材を形成した。
- 4) 焼成した膨潤性合成フッ素雲母造粒粒子と、同じく焼成した膨潤性合成フッ素雲母粒子をそれぞれ配合した成形体において、圧縮強度および空隙率に有意差は認められなかった。
- 5) 焼成した膨潤性合成フッ素雲母造粒粒子を配合した成形体の摩擦特性において、出発材料の焼成粒子を配合した成形体と比較して、摩擦係数はほぼ同等の値を示したが摩耗率の低下が認められた。

Nomenclature

A_T : sliding surface area	(m^2)	V : wear rate	(m^3/J)
d_{50} : mean diameter of particles	(μm)	δ_h : reduced thickness by wear	(m)
E_k : energy	(J)	μ : friction coefficient	(—)
I : inertia moment	($\text{kg}\cdot\text{m}^2$)	ω : angular velocity	(rad/s)
n_b : number of braking	(—)		

References

- 1) Sudodanwakaihen : “Nendokagaku eno shoutai”, p. 195, Sankyou Shuppan (2000)
- 2) Koukai Tokkyo Kouhou, Shou 63-50311 (Shiseido)
- 3) Sugai, Y., K. Iida, M. Arai and K. Seki : “Friction Characteristics of Graphite for Brake Friction Materials”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **33**, 782-787 (1996)
- 4) Sugai, Y., M. Satoh, M. Kawasaki and T. Iwasaki : “Granulation of Powder Mixture Containing Fibrous Materials”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **36**, 825-832 (1999)
- 5) JASO C 427-83 : “Wear Test Procedure on Inertia Dynamometer - Brake Friction Materials”
- 6) Friedman, S. J., F. A. Gluckert and W. R. Marshall, Jr. : “Centrifugal Disk Atomization”, *Chem. Eng. Progress*, **48**, 181-191 (1952)
- 7) Fraser, R. P. and N. Dombrowski : “Liquid Atomization in Chemical Engineering”, *Brit. Chem. Eng.*, **12**, 496-501 (1957)
- 8) Matushima, K., H. Minoshima, T. Uchiyama, M. Otani, S. Komatsu, H. Liang and K. Shinohara : “Spray Drying Granulation with Spinning Disk from Non-Newtonian Slurries”, *Reports of Hokkaido Industrial Research Institute*, No. 299, 59-66 (2000)