

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-122103

(P2004-122103A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B01J 2/06

F I

B01J 2/06

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2003-64447 (P2003-64447)	(71) 出願人	399101854 コリア インスティテュート オブ サイ エンス アンド テクノロジー
(22) 出願日	平成15年3月11日 (2003.3.11)		大韓民国, ソウル 136-130, スン ブーク, ハウォルコックードン 39- 1
(31) 優先権主張番号	2002-013003	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成14年3月11日 (2002.3.11)	(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100113653 弁理士 東田 幸四郎
		(72) 発明者	李 海源 大韓民国ソウル特別市東大門区清涼里洞 美住アパート5-1503

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体凝結法による粉末顆粒の調製およびその粉末充填物の製造

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】液体凝結法による粉末顆粒の調製方法およびその粉末充填物の製造法を提供する。

【解決手段】粉末と結合剤と結合剤可溶性溶媒とを混合してスラリーを調製し、スラリーを結合剤不溶性溶媒に滴下して結合剤をスラリーの液滴表面から抜け出させないように固定し、液滴内部の可溶性溶媒と液滴の表面の不溶性溶媒との間の溶接置換により液滴を凝結させ、そして凝結された液滴を不溶性溶媒から分離し、乾燥させ、残留溶媒を完全に取り除くことを含む、液体凝結法による粉末顆粒の調製方法である。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

液体凝結法による粉末顆粒を調製する方法であって、  
粉末と結合剤と結合剤可溶性溶媒とを混合して、スラリーを調製する工程；  
スラリーを結合剤不溶性溶媒に滴下して、結合剤をスラリーの液滴表面から抜け出させないように固定する工程；  
液滴内部の可溶性溶媒とスラリー液滴表面の不溶性溶媒との間の溶接置換によって液滴を凝結させる工程；および、  
凝結された液滴を不溶性溶媒から分離し、それを乾燥させ、残留溶媒を完全に除去する工程；  
を含むことを特徴とする方法。

10

**【請求項 2】**

スラリーの均一な混合のために、スラリーを攪拌、ミールングまたは超音波処理する工程をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

スラリーが分散剤または可塑剤をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 4】**

結合剤が、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの混合物である、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 5】**

スラリー内の粉末の含有量がスラリーの 1 ~ 5 体積%である、請求項 1 記載の方法。

20

**【請求項 6】**

粉末が繊維状または板状の幾何学的異方性粒子を含む場合、スラリー内の粉末の体積分率が 0.5 ~ 4 % である、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 7】**

液体凝結法による粉末顆粒を成形する方法であって、  
成形しようとする粉末と結合剤と結合剤可溶性溶媒とを混合してスラリーを調製する工程；  
スラリーを結合剤不溶性溶媒に滴下して、結合剤をスラリーの液滴表面から抜け出させないように固定する工程；  
液滴内部の可溶性溶媒とスラリー液滴表面の不溶性溶媒との間の溶接置換によって液滴を凝結させる工程；  
凝結された液滴を不溶性溶媒から分離し、それを乾燥させ、残留溶媒を完全に除去する工程；  
乾燥した顆粒を金型中で加圧して成形体を製造する工程；および  
成形体を加熱して結合剤を脱脂する工程；  
を含むことを特徴とする方法。

30

**【請求項 8】**

結合剤が熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを含む、請求項 7 記載の方法。

**【請求項 9】**

成形体を加熱してまず熱可塑性樹脂を取り除き、次いで熱硬化性樹脂を熱分解して脱脂する、請求項 8 記載の方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、液体凝結法による粉末顆粒の調製およびその粉末充填物の製造に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

粉末成形は、成形体の幾何学的形状と大きさに応じて、製造方法を適切に選択すべきである。製造方法は、成形体の形状や大きさを考慮して選択すべきであり、製造方法とともに

50

、出発原料粉末の大きさ、形状、および大きさの分布によっても、選択が実質的に制限される。

【0003】

従来、有機結合剤の存在下で、一次粒子を人為的に凝集させた顆粒 (granule) を形成する方法として、熱噴霧乾燥法 (thermal spray drying method) を使用してきた。熱噴霧乾燥法は、出発原料粉末、有機結合剤および溶媒を含む懸濁液滴を高温の気体中に噴霧して溶媒を取り除くことにより、一次粒子と有機結合剤とからなる凝集体を得る。この方法では、溶媒は懸濁液滴の表面で蒸発するため、懸濁液滴内部の溶媒は一次粒子間に形成された毛細管の孔を通して表面に移動しなければならない。

10

【0004】

懸濁液滴内に含まれる固体粒子間の大きさの差が大きい場合、微細粒子は粗大な粒子間に形成された毛細管の孔を通して溶媒とともに移動して (以下、“毛細管移動” という)、乾燥した顆粒の表面に偏析する。同様に、有機結合剤もまた、毛細管移動を起こして微細粒子の表面に濃化する傾向がある。

【0005】

一般的に、顆粒の充填特性は、一次粒子の充填構造と有機結合剤の特性に依存するが、毛細管移動による構成粒子および有機結合剤の分離 / 偏析現象は、乾燥した顆粒、および最終の成形体のマクロ欠陥につながる。有機結合剤および微細構成粉末の表面偏析は、初期の乾燥段階における急速な毛細管移動から生じる表面クラストの形成等の乾燥や中空顆粒等の乾燥欠陥を発生させる主要原因となる。この欠陥は、懸濁液滴の乾燥収縮、および乾燥した顆粒の充填密度と強化に影響を及ぼす。

20

【0006】

実際、このような熱噴霧乾燥中に発生する顆粒の欠陥は、乾式加圧成形体の充填構造および焼結挙動に影響を及ぼすだけでなく、最終の成形焼結体の特性にも大きな影響を及ぼす。特に、複合系の各構成粒子の密度または大きさの差が著しいとき、または原料粉末が広い粒度分布を有するとき、熱噴霧乾燥法は、乾燥した顆粒中に種々の乾燥欠陥を容易に発生させる。したがって、顆粒自体の均一性は、成形体の充填性と組織を決定する重要な役割を果たす。

【0007】

均一な顆粒は、溶媒を取り除く工程における構成粒子および / または有機結合剤の分離を排除しまたは最小にすることで得ることができる。

30

【0008】

以上説明したように、従来の熱噴霧乾燥法においては、成形体の微細構造と焼結体の特性は、顆粒の均一性と物理的性質によって決定される。従来の熱噴霧乾燥工程により製造される顆粒は、構成物質および微細粒子の表面偏析、中空状顆粒のような形状欠陥、顆粒の大きさ分布による顆粒の特性の変動を避けることができないという不都合な点があった。

【0009】

このような熱噴霧顆粒の短所を解決する最も効果的な方法は、凍結乾燥法であるが、凍結乾燥法は生産性が低く、使用される溶媒も水に制限される。

40

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたもので、欠陥のない均一な顆粒を経済的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

本発明はまた、成形体の組織と特性を制御するために、顆粒の充填密度を自由に变化させることを目的とする。さらに本発明は、有意な物理的性質を有する原料粉末から構成される複合顆粒の成形性を一層改善することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

50

本発明の上記の目的を達成するため、液体凝結法による粉末顆粒を調製する方法であって、粉末と結合剤と結合剤可溶性溶媒とを混合して、スラリーを調製する工程；スラリーを結合剤不溶性溶媒に滴下して、結合剤をスラリーの液滴表面から抜け出させないように固定する工程；液滴内部の可溶性溶媒とスラリー液滴表面の不溶性溶媒との間の溶接置換によって液滴を凝結させる工程；および、凝結された液滴を不溶性溶媒から分離し、それを乾燥させ、残留溶媒を完全に取り除く工程；を含む液体凝結法 (liquid condensation method) による粉末顆粒を調製する方法が提供される。

【0013】

本発明の既に述べた、そして他の目的、特徴、様相および利点は添付する図面を参照して、以下の本発明の詳細な説明から一層明らかになるであろう。

10

【0014】

本発明の一層の理解に供し、本明細書に含まれ、その一部を構成する添付図面は、本発明を例示し、説明と共に本発明の原理を説明するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

添付図に示される本発明の好適な例について詳細に説明する。このような目的を達成するため、本発明に係る液体凝結法によると、スラリーの液滴を、結合剤の溶解度が小さいかまたは全然ない不溶性溶媒に滴下して、所定の形状と粒子充填構造を有する顆粒を形成し、その内部の溶媒を収縮なしに顆粒から取り除くことで、スラリーと同じ粒子分散構造を有する顆粒を製造する。

20

【0016】

すなわち、従来の熱噴霧乾燥法と比較すると、液体凝結法は、顆粒に収縮を発生させないため、成形体の形状欠陥を発生させない。さらに、顆粒の充填および分散構造は、主にスラリーの分散構造によって決定されるので、顆粒の製造工程の制御が容易である。

【0017】

このような液体凝結法により、顆粒の充填性は容易に制御でき、構成粒子の物理的性質、例えば異なる大きさや密度を有する一次粒子、広い粒度分布を有する粉末、乾燥欠陥などを有する微細粒子または幾何学的異方性を有する粉末からなる複合材料に依らず、成形体内の粒子充填構造を均一にすることができる。

【0018】

具体的に、本発明では、粉末と結合剤と結合剤を溶解する溶媒 (可溶性溶媒) とを混合してスラリーを調製する。次に、スラリーを結合剤を溶解しない溶媒 (不溶性溶媒) に滴下して、結合剤が液滴表面から抜け出さないようにする。液滴内部の可溶性溶媒と液滴表面の不溶性溶媒との間の置換により、液滴を凝結させる。次いで、凝結された液滴を不溶性溶媒から分離した後、乾燥させて、残留溶媒を完全に取り除く。

30

【0019】

スラリーは、分散剤または可塑剤をさらに含むことができる。結合剤としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、またはこれらの混合物を使用する。

【0020】

スラリー内の粉末含有量は、スラリーの 0.1 ~ 35 体積% の範囲が成形体の特性を考慮すると適切である。粉末が繊維状や板状の幾何学的異方性粒子である場合、または非常に薄い試験片を製造しようとする場合、スラリー内の粉末の体積分率をできる限り小さくすることが好ましい。

40

【0021】

また、本発明は、液体凝結法による粉末顆粒を成形する方法を提供する。この方法では、成形しようとする粉末と結合剤とを混合し、結合剤中の可溶性溶媒に混合物を分散することによりスラリーを調製する。次に、スラリーを結合剤不溶性溶媒に滴下して、スラリー液滴から結合剤が抜け出さないように固定する。次いで、液滴内部の可溶性溶媒と液滴表面の不溶性溶媒との間の置換により、液滴を凝結させる。次いで、凝結された液滴を不溶性溶媒から分離した後、乾燥させて、残留溶媒を完全に取り除く。乾燥された顆粒を金型

50

で加圧して成形体に成形する。次いで成形体を加熱して結合剤を脱脂する。

【0022】

熱噴霧乾燥法や凍結乾燥法では、セラミック粉末成形において、粉末粒子の大きさと密度が異なる混合粉末を含む複合材料、ナノサイズの粉末、または幾何学的異方性を有する粉末を成形するためには、従来のスラリーの調製工程から顆粒形成工程まで、非常に精密な制御が必要となる。

【0023】

しかしながら、本発明に係る液体凝結法では、構成粒子や構成物質の毛細管移動を抑制できるので、スラリー内の粒子間隔をそのまま維持しつつ顆粒を製造することができる。これは、スラリーの分散構造を制御することにより、顆粒の充填構造を容易に制御できるだけでなく、液滴内に浸透する不溶性溶媒により、結合剤の溶解度が瞬間的に低下するので、液滴表面への結合剤の毛細管移動が最小となるからである。

10

【0024】

一旦結合剤が不溶性溶媒下で固定されると、液滴の体積を一定に維持して体積変化を起こすことなしに液滴内部の溶媒を取り除き、乾燥収縮を起こすことなく顆粒を製造することができる。

【0025】

図1は、熱噴霧乾燥法と液体凝結法により製造した顆粒の粉末充填構造を模式的に比較したものである。「A」は、微細粒子11と粗大粒子12とが溶媒13内に混合されているスラリーの液滴を表している。熱噴霧乾燥法により液滴「A」が処理され、乾燥されると、液滴は顆粒「B」のように乾燥収縮して、この過程で毛細管移動により、構成物質と粒子の分離を避けることができない。反面、液滴「A」が液体凝結法で処理されると、液滴の急激な乾燥および収縮がないため、顆粒「C」のように、初期の液滴と同様に、構成物質と粒子の均一な分布を確保することができる。符号14は顆粒内の気孔を表している。

20

【0026】

したがって、本発明による液体凝結法は、結合剤および構成粒子の均一な分布を維持しながら、顆粒の機械的性質および充填特性に大きな影響を及ぼす粒子の充填密度を制御することができるという大きな長所がある。すなわち、スラリー中の固体粉末の分率を変化させることは、顆粒内の粒子充填構造を制御し、さらに結合剤の組成と含有量を制御することで顆粒の充填挙動を制御することができる。

30

【0027】

乾式加圧成形は、キャピティ充填(die filling)、充填(compact ion)、放出(ejection)の三段階から形成され、成形品の欠陥の主な原因は、成形体の幾何学的形状に依存して変化する。例えば、厚さが非常に薄い成形体では、金型内に満たされた顆粒のキャピティ充填密度の均一性が最も重要であるが、成形品の厚さが増えると、充填段階で発生した弾性エネルギーが放出段階で弾性ひずみに変化するときに生ずる膨脹によって発生する欠陥を抑制することが最も重要である。顆粒のキャピティ充填や放出に関連するマクロ欠陥と同様に、顆粒内のミクロ構造的な欠陥は、成形体の欠陥につながり、これは焼結過程でも取り除くことがほとんどできない。

【0028】

本発明の液体凝結法では、乾式加圧成形法で要求される顆粒の特性を容易に制御し、顆粒内の構成粒子と結合剤との均一な充填と分布が得られる。こうして、マクロ欠陥なしに、一次粒子の均一な充填構造を有する成形体を製造することができる。

40

【0029】

顆粒の調製と成形

以下に、本発明に係る顆粒の調製方法および成形方法を詳細に説明する。

スラリーの調製では、結合剤が容易に溶解することができる溶媒に粉末を混合し、超音波処理やミリングにより、一次粒子の凝集を起こさせずに溶媒中に分散される。次に結合剤をスラリーに添加して完全に溶解させる。このとき、構成粒子の分散性を向上させるために分散剤を添加することができる。結合剤を溶解した溶媒に分散剤が容易に溶解しない

50

場合には、分散剤が容易に溶解する別の溶媒を添加した混合溶媒を使用することもできる。

【0030】

次に、スラリー中の溶媒と混合することができるものの、結合剤に対する溶解度をほとんど有しない結合剤不溶性溶媒に、スラリー液滴を滴下する。スラリー液滴内の結合剤を、可溶性溶媒と不溶性溶媒との溶媒置換 (solvent exchange) の間に固定する。

【0031】

滴下された液滴から可溶性溶媒を取り除き、相互拡散により不溶性溶媒を液滴内部に浸透させるので、液滴凝結を促進するための不溶性溶媒は、融点以下の高い温度を維持するのが好ましい。また、液滴内部と外部の大きな濃度勾配を維持するために、不溶性溶媒を強く攪拌することが好ましい。

10

【0032】

滴下された液滴が一旦凝結されると、液滴内部に残留する溶媒を取り除くために、液滴は、不溶性溶媒中で所定時間強攪拌するとともに、その後、凝結した液滴を重力によって沈降させた後、溶媒を取り除く。あるいは、フィルターを通して溶媒から凝結液滴を分離する。

【0033】

溶媒は依然として、液滴の毛細管に残留する。したがって、分離に次いで残留溶媒を乾燥させて液滴から溶媒を分離させる。残留溶媒を完全に取り除くと、本発明の液体凝結法により顆粒を得ることができる。

20

【0034】

所望の形状と充填構造を有する成形体を形成するために、乾燥した顆粒を金型に充填して、所定の温度で所定時間加圧する。成形が終わると、結合剤が熱分解される過程で気体圧力が累積しないように、成形体を脱脂炉で徐々に加熱することが好ましい。

【0035】

結合剤は、部品の大さや形状によって、熱可塑性結合剤と熱硬化性結合剤とを混合して使用することができる。この点で、初期の脱脂段階で毛細管移動により熱可塑性結合剤を取り除いて連続的な気孔チャンネルを形成し、次いでこのチャンネルを通して熱硬化性結合剤の熱分解を促進する、二段階脱脂方法を使用することが好ましい。このとき、成形体に炭素を意図的に残留させて焼結体の構成物質として使用する場合、熱可塑性結合剤を取り除いた後、真空または不活性雰囲気の後熱処理により残留炭素の量を最大にすることができる。

30

【0036】

脱脂が完了すると、成形体には結合剤が完全に取り除かれた粉末のみが残り、これを次に高温で焼結または反応焼結して、微細で緻密な焼結体を得ることができる。

【0037】

顆粒の充填密度の制御

顆粒の成形性を調節するためには、顆粒内の一次粒子の充填密度または結合剤の組成を制御することが好ましい。充填密度は、スラリー内の粉末の体積分率を変化させることで制御することができる。

40

【0038】

一方、繊維状や板状の分散粒子を含む複合材料の成形には、次の問題がある。まず、幾何学的異方性を有する分散粒子 (分散相) の間の引力は、微細粉末 (マトリクス相) より大きいいため、複合材料はスラリー内でほとんど分散しない。さらに、成形中においてさえも比較的大きなサイズの分散状粒子間の接触により、充填特性が低下する。このような幾何学的異方性粒子は、顆粒を調製する際に、種々の欠陥を誘発する。

【0039】

図2は、熱噴霧乾燥法と液体凝結法で製造した幾何学的異方性粒子を有する顆粒の粉末充填構造を模式的に比較したものである。スラリー内の液滴「A」は、溶媒23中に微細粒

50

子21と繊維状22とを含む。熱噴霧乾燥法を行うと、顆粒「B」のように、液体媒体（溶媒）の毛細管移動と乾燥収縮によって、幾何学的異方性粒子の繊維相の距離が減少し、さらに異方性粒子は相互に接触するようになる。このような異方性粒子間の距離の減少や接触は、成形工程で加えられる圧力に対する抵抗を増加させ、成形体Bのように充填欠陥を生じる。

#### 【0040】

一方、液体凝結法により製造された低密度顆粒である顆粒「C」は、液滴「A」の初期の構造と同一である。顆粒内の粒子の分率が低いので、異方性粒子間の初期の接触を防止することができる。その結果、成形体「C」のように、異方性粒子の方向性が維持され、充填密度を向上させることができる。符号24は顆粒内の気孔を表している。

10

#### 【0041】

##### 【実施例】

以下、本発明の種々の実施例を、添付図面を参照して説明する。

実施例1．顆粒内の粉末の密度変化による多様な充填比を有する試験片の調製粒子大きさが20～30ナノメートルの酸化チタニウム粉末をエチルアルコールに分散させ、そこに粉末重量を基準に、結合剤としてフェノール樹脂1～8重量%、DBP（ジブチルフタレート）0.5～8重量%を添加してスラリーを調製した。スラリー調製中に、凝集した粉末の大きさを減少させて、分散と混合を促進させるために、ミールングまたは超音波処理を行った。調製したスラリーを約50～80の温度に加熱した蒸留水に滴下すると、溶媒置換が急激に起こり、スラリーの液滴がそのまま固化した。攪拌を連続して行い、液滴顆粒内の残留溶媒（エチルアルコール）を最小にした後、滴下顆粒を溶液（蒸留水）から分離して乾燥し、それにより液体凝結法による顆粒を製造した。金型中の顆粒に、常温～120の温度で5～400MPaの圧力を加えて、試験片を製造した。

20

#### 【0042】

充填比（compaction ratio）は、顆粒を充填した金型の高さを成形体の高さで割った値と定義する。非常に薄い試験片を一軸加圧成形で製造する場合、金型に顆粒を均一に充填することが、均一な成形体を製造する重要なポイントである。したがって、非常に薄い試験片を製造するためには、充填比を増加させて金型に均一に顆粒を充填すると同時に、顆粒は容易に変形し壊れるようにすべきである。金型の充填密度の均一性を増加させるためには、顆粒の粉末充填密度を低下させる必要がある。

30

#### 【0043】

本発明の液体凝結法では、スラリーの粉末分散状態を維持しつつ顆粒を製造することができる。したがってスラリー中の固相の体積分率は、顆粒中の粉末の充填密度を決定する。すなわち、スラリー内の粉末の体積分率が大きいほど、液体凝結法によって形成される顆粒の充填密度が大きくなる。薄い試験片、例えば、厚さが1mm以下の試験片を製造するためには、スラリー内の粉末含有量を1～5体積%にして顆粒を製造することが好ましい。

#### 【0044】

表1は、ナノサイズのチタン酸化粉末の体積分率が10体積%（LC-1）と2体積%（LC-2）のスラリーから液体凝結法により製造した顆粒を、120で80MPaの圧力で成形した結果を比較したものである。試験片直径に対する試験片高さの比であるL/D比に関係なく、LC-2顆粒で製造した試験片の成形密度は、LC-1で製造した試験片に比べて、すべて高い値を有しており、特に、薄い試験片、すなわちL/D比が小さい試験片で大きな差がある。

40

#### 【0045】

##### 【表1】

## 試験片の厚さに及ぼす顆粒の粉末充填密度の影響

顆粒種類	L/D比	試験片の厚さ(mm)	成形密度(%)
LC-1	0.069	0.88	48.9
	0.112	1.43	53.5
	0.163	2.08	54.1
	0.214	2.73	54.6
	0.318	4.06	53.4
LC-2	0.050	0.71	55.4
	0.108	1.38	56.1
	0.158	2.02	54.7
	0.212	2.71	54.8
	0.328	4.19	53.8

10

## 【0046】

表1は、粒径が20～30nmの超微細粉末から得た結果であるが、他の粉末でもほとんど同様な挙動を得ることができる。1mm未満の厚さを有する成形体は、熱噴霧乾燥顆粒からはほとんど得ることができないが、本発明の液体凝結顆粒を使用する場合には容易に試験片を製造することができる。

20

## 【0047】

実施例2．幾何学的異方性を有する分散状の複合材料の成形

$Al_2O_3 - SiO_2$  繊維相と  $B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  ガラス粉末とをそれぞれ30体積%、70体積%含む複合材料を製造するために、固相(粉末)の体積分率が2体積%のスラリーから低密度の顆粒を製造した。

イソプロピルアルコールとトルエンの6：4混合溶媒に、結合剤として粉末の重量を基準に1～8重量%のフェノール樹脂、1～8重量%のPVB(ポリビニルブチラール)、そして1～8重量%のDBPを溶解し、この溶液に構成粉末を添加した。スラリーに強い攪拌やミリング、または超音波処理を行い、粉末を均一に混合して凝集体を分離させた。調製したスラリーを約50～80℃で加熱した蒸留水に滴下した。急激な溶媒置換が起きると、スラリーの液滴に滴下された状態のまま顆粒に固化した。継続的な攪拌を通して、顆粒内の残留溶媒を最小にし、顆粒を溶液(蒸留水)から分離して乾燥し、それにより溶液凝結法による顆粒を製造した。

30

## 【0048】

調製された低密度顆粒を金型に充填して、120℃の温度で、5～400MPaの圧力を加えて試験片を製造した。成形された試験片は、幾何学的異方性粒子を含まない試験片(実施例1)とほとんど同様の、理論密度61%のレベルまで充填することができた。図3は圧縮成形した試験片の破面を示している。長さが500～1000μmの繊維状粒子がほぼ二次元的に配列され、非常に均一に分布していることを示している。

40

## 【0049】

本実施例のように、幾何学的異方性粒子を含む粉末で顆粒を製造する場合、顆粒を低密度に維持することが好ましく、そのためには、スラリー内の粉末の含有量を0.5～4体積%に調整する。

## 【0050】

実施例3．粒径差の大きい構成粉末を有する複合材料の成形

スラリー中の粉末粒子の粒径差が大きい場合、構成粒子の分離が起きる可能性が非常に大きい。例えば、数μmの大きさの粉末と数nmの大きさの微細粒子とを混合して顆粒を製造する場合、乾燥過程で発生する微細粒子の毛細管移動と表面偏析は、成形体の粉末充填密度にも影響を及ぼすが、成形欠陥を発生させることもある。

50

## 【0051】

この場合にも、本発明の液体凝結法を利用して顆粒を製造すると、流体の毛細管移動と乾燥収縮を伴う熱噴霧乾燥法で顆粒を製造する場合よりも、均一な混合度と充填構造を有する顆粒を製造することができる。

## 【0052】

本実施例では、構成粉末（数 $\mu\text{m}$ の大きさの炭化ケイ素および10～30nmの大きさのカーボンブラック）0～30体積%と、結合剤としてフェノール樹脂とを添加した炭化ケイ素-カーボンブラック複合材料成形体を製造した。フェノール樹脂は、結合剤として使用した後脱脂過程で残留炭素を残すので、付加的な炭素源としても作用する。エチルアルコールとアセトンの2：8混合溶媒に、粉末重量基準に1～8重量%のフェノール樹脂と1～8重量%のDBPとを溶解し、この溶液に構成粉末を添加してスラリーを調製した。均一な混合と凝集体を分離するために、スラリーに強い攪拌やミールリング、または超音波処理を行った。この場合、カーボンブラックの分散性を向上させるために、分散剤を使用することも可能である。

10

## 【0053】

こうして調製したスラリーを約50～80の温度で加熱した蒸留水に滴下した。急激な溶媒置換が起きると、滴下されたスラリーはそのまま顆粒に固化した。継続的な攪拌を通して、顆粒内の残留溶媒を最小にし、顆粒を溶液から分離して乾燥させて、液体凝結法による顆粒を製造した。製造された顆粒を常温から120の温度で5～400MPaの圧力を加えて試験片を製造した。

20

## 【0054】

表2は、一定のフェノール樹脂の添加条件下で、カーボンブラック含有量の増加による炭化ケイ素-カーボンブラック複合材料の成形密度を比較したものである。炭化ケイ素のみの焼結密度よりも、カーボンブラックを混合した複合材料の焼結密度の方が一層向上していることを示していることは注目すべきである。このような結果は、本発明の顆粒で欠陥のない成形体を製造することができ、その結果、焼結特性も向上し得るということを明らかにする。

## 【0055】

図4は、30体積%のカーボンブラックを含む複合材料の微細構造を示し、炭化ケイ素とカーボンブラック粉末粒子の均一な充填と分布を観察することができる。

30

## 【0056】

## 【表2】

炭化ケイ素-カーボンブラック複合材料の成形および焼結密度

粉末組成（体積%）		成形密度（%）	焼結密度（%）
炭化ケイ素	カーボンブラック		
100	0	53.9	96.7
91.6	8.4	57.0	97.0
83.8	16.2	58.2	97.4
76.6	23.4	60.3	97.5
69.7	30.3	62.8	97.8

40

## 【0057】

## 実施例4．液体凝結顆粒による積層体の製造

セラミック部品の積層体は、一般にテープキャストイングによりセラミックシートを形成し、これらを積層し加熱状態で圧力を加えて得る。通常テープキャストイングのための結合剤の組成は、結合剤、可塑剤、分散剤で構成されている。非常に多量の有機添加剤を含む場合、一般的な製造方法では欠陥のない均一な顆粒を製造することができない。

## 【0058】

50

本発明の液体凝結法によると、結合剤の種類と添加量、そして構成粉末の形状および大きさの分布に関係なく、非常に均一な充填構造の成形体を製造することができる。

【0059】

本実施例では、構成粉末としてアルミナを使用し、結合剤としてフェノール樹脂（KNG-100、Kolion）、PVB（Butavar B-79、Monsanto、USA）、可塑剤としてDBP（Yakuri、日本）、そして分散剤としてKD-1（Uniquema、UK）を使用した。溶媒として、全ての有機添加剤を溶解し得る、トルエン：イソプロピルアルコール＝40：60の混合溶媒を使用した。本実施例で使用した有機添加剤の組成は、アルミナの重量を基準に、分散剤1%、PVB7%、DBP7%、フェノール樹脂4%であった。粉末と有機添加剤とを含むスラリーを製造した後、実施例1と同様にして、50～80 に加熱した蒸留水に滴下して、溶液凝結顆粒を製造した。液体凝結顆粒を60～90、10～100MPaの圧力で3～20分間圧縮して、5cm×5cmのテープを成形した。二つのテープを重ね合わせ、60～100、10～100MPaの圧力で圧縮して積層体を形成した。図5はこの積層体の断面を示したものである。積層面（D）がほとんど区分されない程度に二つのテープが一体化されたことを示している。

10

【0060】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る液体凝結法においては、一次粒子の大きさ、形状およびその分布に関係なく、均一な成形体を得るために、要求される顆粒内の構成粒子と構成物質との均一な分布を維持しつつ、顆粒の充填特性を制御し得るという効果がある。

20

【0061】

したがって、スラリーを構成する溶媒と滴下容器を充填する溶媒との間の溶解度の差を利用した液体凝結法は、次の二つの側面で、顆粒の物理的性質および成形体の物理的性質を制御するのに大きな長所を有している。一つは、構成粉末粒子の大きさや形状に関係なく、均一な顆粒が得られることであり、もう一つは、顆粒または成形体の物理的性質をより制御するために、結合剤の組成や含有量を自由に調節することができることである。

【0062】

構成粉末の粒子大きさや形状に対する自由度に関しては、粒度分布が非常に広い粉末材料、粒子形状が幾何学的異方性を有する繊維状または板状粒子を含む複合材料、構成粒子間の密度差が非常に大きく粒子が容易に分離する起こる複合材料などの顆粒を形成する際、熱噴霧顆粒のような毛細管移動の影響を大きく受ける製造方法ではほとんど得られない、優れた均一性を有する顆粒を製造することができる。また、乾式加圧成形とテープキャストによって製造される成形体は、全く異なる結合剤の種類と含有量を有するので、それにより、成形体の熱的および機械的性質が大きく異なる。液滴凝結法は、結合剤の組成および含有量を自由に制御することができるため、圧縮成形によって製造した成形体から得られるセラミックテープのような柔軟性や積層変形性を得ることができるという効果がある。

30

【0063】

本発明は、その思想または本質から逸脱することなく、種々の形態で実施することができるので、特にことわらない限り、上述した実施例は上記した詳細な説明のいずれかによって限定されるものではなく、むしろ特許請求の範囲に定義された思想と範囲の中で、広く解釈されるべきである。したがって、特許請求の範囲の中に属する変形や改変、またはそれらの範囲と等価なものは、特許請求の範囲に含まれる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】熱噴霧乾燥法と液体凝結法で製造した顆粒の粉末充填構造を示す模式図である。

【図2】幾何学的異方性粒子を有する粉末に対して、熱噴霧乾燥法と液体凝結法で製造した顆粒の粉末充填構造を示す模式図である。

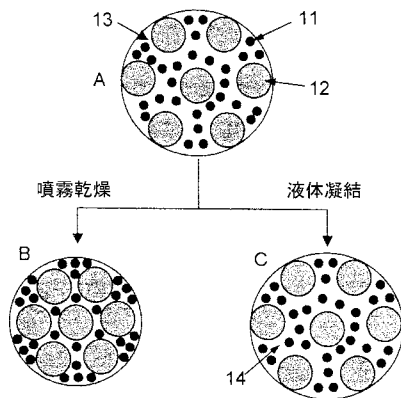
【図3】繊維状粒子を含む複合材料を用いて液体凝結法により得た成形体の破面を示す横断面図である。

50

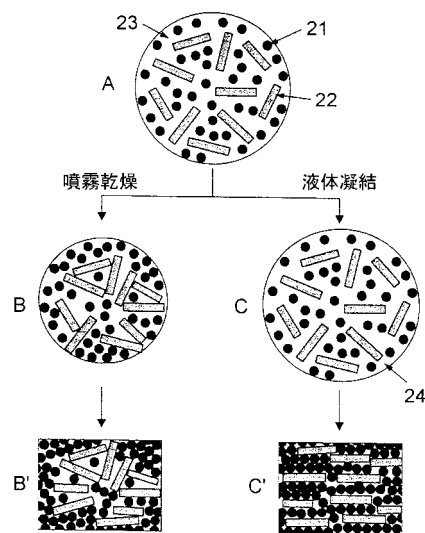
【図4】液体凝結法で製造した炭化ケイ素とカーボンブラック顆粒により得られた成形体の破面を示す横断面図である。

【図5】液体凝結法で得た顆粒を成形して、二つのテープを積層した積層体の破面を示す横断面図である。

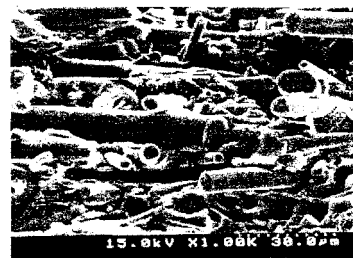
【図1】



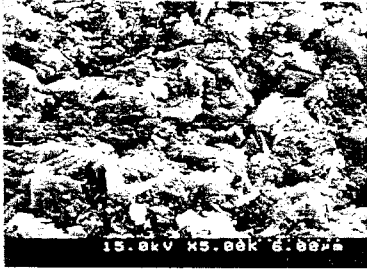
【図2】



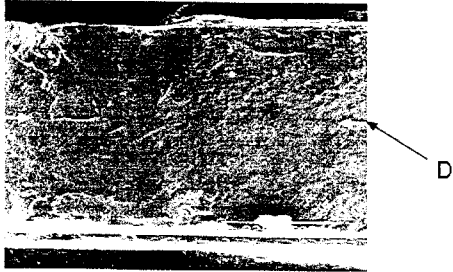
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 金 柱善  
大韓民国ソウル特別市蘆原区月溪洞 グランビルアパート112 - 1801
- (72)発明者 李 鍾鎬  
大韓民国ソウル特別市廣津区廣壯洞 現代アパート304 - 404
- (72)発明者 宋 休燮  
大韓民国ソウル特別市江南区論 ひょん 洞158 - 16
- (72)発明者 柳 長 よん  
大韓民国京畿道廣州市坦伐洞 東寶アパート104 - 192
- (72)発明者 李 東錫  
大韓民国京畿道華城郡八灘面味谷里108
- (72)発明者 許 壯源  
大韓民国京畿道南楊州市誤南面誤南里山18
- (72)発明者 申 鉉翊  
大韓民国ソウル特別市九老区開峰本洞153 - 60

【外国語明細書】

## **1. Title of Invention**

PREPARATION OF POWDER GRANULES BY LIQUID CONDENSATION  
PROCESS AND MANUFACTURE OF POWDER COMPACTS THEREOF

## **2. Claims**

1. A method for preparing powder granules by a liquid condensation process, comprising:

preparing a slurry by mixing powders, a binding agent and a binding agent soluble solvent;

dropping the slurry to a binding agent insoluble solvent to fix the binding agent so that the binding agent can not be released to a surface of a droplet of the slurry,

coagulating the droplet by solvent exchange between the soluble solvent inside the droplet and the insoluble solvent at the surface of the droplets; and

separating the coagulated droplet from the insoluble solvent, drying it and completely removing a residual solvent.

2. The method of claim 1 further comprising the step of agitating, milling or making an ultrasonic treatment of the slurry for a uniform mixture of the slurry.

3. The method of claim 1, wherein the slurry contains a dispersion agent or a plasticizer.

4. The method of claim 1, wherein the binding agent is a thermosetting resin, a thermoplastic resin or their mixture.

5. The method of claim 1, wherein the content of powders of the

slurry is 1-5 vol. % of the slurry.

6. The method of claim 1, wherein if powders contains fibrous or platy geometric anisotropic particles, a volume fraction of the powders in the slurry is 0.5-4%.

7. A method for shaping powder granules by a liquid condensation process comprising the steps of:

preparing a slurry by mixing powders to be shaped, a binding agent and a binding agent soluble solvent;

dropping the slurry to a binding agent insoluble solvent to fix the binding agent so that the binding agent can not be released to a surface of a droplet of the slurry,

coagulating the droplet by solvent exchange between the soluble solvent inside the droplet and the insoluble solvent at the surface of the droplets of the dropped slurry;

separating the coagulated droplet from the insoluble solvent, drying it and completely removing a residual solvent;

pressurizing the dried granules in a metal mold to fabricate a shaped body; and

removing the binding agent by heating the shaped body.

8. The method of claim 7, wherein the binding agent includes a thermosetting resin and a thermoplastic resin.

9. The method of claim 8, wherein the thermoplastic resin is removed first by heating the shaped body, and then, the thermosetting resin is thermally decomposed and removed.

### **3. Detailed Description of Invention**

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### 1. Field of the Invention

The present invention relates to preparation of powder granules by liquid condensation process and its manufacture of powder compacts.

### 2. Description of the Background Art

For a shaping of powders, a manufacture method should be properly selected according to the geometrical shape and size of a body to be shaped. A manufacturing method should be selected in consideration of the shape and size of a body to be shaped, and its adoption as a shaping method could be substantially limited by the size, shape and their distributions of starting powders.

In a conventional art, a thermal spray drying method has been used to form free-flowing granules by artificially coagulating primary particles in the presence of organic additives. The thermal spray drying method is performed by spraying suspension droplets, containing starting powders, organic additives, and liquid medium, into hot air stream to obtain coagulated powder mass called granule consisting of primary particles and organic additives by removing liquid vehicle. In this process, since liquid vehicle is evaporated at the surface of suspension droplets, the liquid vehicle inside the suspension droplets should be moved to the surface through capillary pores formed between the primary particles.

If solid particles in suspension droplets have large differences in their

sizes, fine particles are likely to move together with liquid vehicle through capillary pores formed between coarse particles (capillary migration) and to segregate at the surface of the dried granules. Likewise, organic additives also tend to migrate with liquid vehicle and to be concentrated at the surface similar to the fine particles.

Generally, compaction characteristics of granules are dependent on the packing structure of primary particles and the properties of organic additives, but the separation/segregation of component particles and organic additives by the capillary migration leads to macro-defect in dried granules and final shaped body.

The surface segregation of the organic additives and fine component particles provides a main reason to cause drying defects such as surface crust formation and hollow granules, which originates from rapid capillary migration at the initial stage of drying.

The aforementioned defects have great influences on the drying shrinkage of the suspension droplets during drying and on the packing density and strength of dried granules.

In fact, such defects of granules caused in the thermal spray drying have significant influences on the compaction and sintering behaviors of a dry-pressed body and also on the properties of the shaped and final sintered bodies. Especially, when the component particles in a composite system have large differences in density and size, or when the starting powder has a broad particle size distribution, the spray drying can readily result in various drying defects in dried granules. Thus, the uniformity of granules itself plays a critical role in determining the packing uniformity and structure of a shaped body.

The uniform granules can be obtained by eliminating or minimizing the separation of component particles and/or organic additives during removing liquid

vehicle.

The microstructure of a shaped body and the property of a sintered body are determined by the uniformity and the physical property of the granules. The granules manufactured by the conventional thermal spray drying process can not avoid surface segregation of constituting substances and fine particles, morphological defects such as hollowness therein and variation of granule properties with granule size distribution.

One of effective methods to solve such shortcomings of the thermal spray drying is a freeze drying method, although it has a low productivity and is limited to aqueous suspension.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

Therefore, an object of the present invention is to provide a method for manufacturing economically uniform granules without a defect.

Another object of the present invention is to change freely a packing density of granules so as to control the structure and properties of a shaped body.

Still another object of the present invention is to improve forming capability of composite granules composed of starting powders with significant physical characteristics.

To achieve the above objects of the present invention, there is provided a method for preparing powder granules by a liquid condensation process, comprising: preparing a slurry by mixing powders, a binding agent and a binding agent soluble solvent; dropping the slurry to a binding agent insoluble solvent to fix the binding agent so that the binding agent can not be released to a surface of a

droplet of the slurry, coagulating the droplet by solvent exchange between the soluble solvent inside the droplet and the insoluble solvent at the surface of the droplets; and separating the coagulated droplet from the insoluble solvent, drying it and completely removing a residual solvent.

The foregoing and other objects, features, aspects and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of the present invention when taken in conjunction with the accompanying drawings.

The accompanying drawings, which are included to provide a further understanding of the invention and are incorporated in and constitute a part of this specification, illustrate examples of the invention and together with the description to explain the principles of the invention.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EXAMPLES

Reference will now be made in detail to the preferred examples of the present invention, examples of which are illustrated in the accompanying drawings.

According to a liquid condensation method of the present invention, droplets of slurry are dropped into an insoluble solvent with low or little solubility of a binding agent to form granules having a certain shape and compaction structure, and the solvent is removed from the granules without any contraction, so as to manufacture granules having the same particle dispersion structure as the slurry.

In comparison with the conventional thermal spray drying process, the liquid condensation method does not cause morphological defects in shaped bodies since there is no contraction in granules. In addition, since the compaction structure of granules is mainly determined by the dispersion structure in slurry, it is easy to control the process for manufacturing granules.

By the liquid condensation method, the compaction behavior of granules can be easily controlled and the packing structure of particles in the shaped body can be made uniform, regardless of the physical characteristics of the component powders, such as a composite material consisting of primary particles with different size and density, powders with a wide particle size distribution, fine

particles having a likelihood of drying defect, or powders with a geometric anisotropy.

In detail, in the present invention, powders, a binding agent and a solvent soluble in the binding agent (soluble solvent) are mixed to prepare slurry. Then, the slurry is dropped to a solvent insoluble in the binding agent (insoluble solvent) so as to prevent the binding agent from coming out of droplets of the slurry. The droplets are coagulated by substitution between the soluble solvent inside the droplets and the insoluble solvent at the surface of the droplets. Next, the coagulated droplets are separated from the insoluble solvent and dried so that a residual solvent is completely removed.

The slurry may further include a dispersion agent or a plasticizer. A thermosetting resin, a thermoplastic resin or their mixture is used as the binding agent.

The powders in the slurry are suitably in the range of 0.1 – 35 vol% of the slurry in consideration of the properties of the shaped body. When powders are fibrous or platy geometric anisotropic or when a very thin body is to be manufactured, a volume fraction of powders in the slurry should be preferably reduced as much as possible.

In addition, the present invention also provides a method for shaping powder granules by a liquid condensation method.

In the method, slurry is prepared by mixing powders to be shaped and a binding agent and dispersing the mixture in a solvent soluble in the binding agent. Next, the slurry is dropped into a solvent insoluble in the binding agent so as to prevent the binding agent from coming out of droplets of the slurry. Then the droplets are coagulated by substitution between the soluble solvent inside the

droplets and the insoluble solvent at the surface of the droplets. Next, the coagulated droplets are separated from the insoluble solvent and dried so that a residual solvent is completely removed to prepare dried granules. The granules are pressed in a mold to shape a body. Then, the body is heated to remove the binding agent.

In the thermal spray drying method or in the freeze drying method, in order to shape a composite material containing mixed powders with different sizes and densities, nano-sized powders or powders with the geometric anisotropy, the steps from preparation of slurry to forming granules should be very precisely controlled.

However, in the present invention, since the capillary migration of the component particles or substances is restrained, it is possible to manufacture granules with the same spacing between particles as in the slurry. This is not only because the compaction structure of granules is easily controlled by varying the dispersion structure of the slurry, but also because as the solubility of the binding agent is instantaneously degraded due to the insoluble solvent infiltrating into the droplets, the capillary migration of the binding agent to the surface of the droplets is minimized.

Once the binding agent is fixed under the insoluble solvent, while the volume of the droplet is constantly maintained, the liquid medium of the droplet is removed without causing a change to the volume, and thus, granules without drying contraction can be prepared.

Figure 1 is a schematic view showing compaction structures manufactured by the thermal spray drying method and the liquid condensation process.

The 'A' represents a droplet of slurry in which the fine particles 11 and coarse particles 12 are mixed in the solvent 13. When the droplet 'A' is processed

under the thermal spray drying method, it is dried and contracted like a granule 'B', and in this process, the component substances and particles are inevitably separated due to capillary migration.

Comparatively, when the droplet 'A' undergoes the liquid condensation process, since there is no rapid drying and contraction of the droplet, the component substances and particles maintain just the same as the initial droplet, like a granule 'C'. Reference numeral 14 denotes pores in the granule.

Thus, the liquid condensation process according to the present invention is advantageous in that the packing density of particles, which has much influence on the mechanical characteristics and compaction characteristics of the granule, can be controlled, with maintaining uniform distribution of the binding agent and the component particles. That is, varying the ratio of the solid phase in slurry leads to control the compaction structure of the granule, and additionally, controlling the composition and content of the binding agent can change the compaction behavior of the granule.

In the dry-pressed process consisting of three steps of die filling, compaction and ejection, a main reason for defect of shaped body differs depending on a geometric form of the body. For example, as for a thin body, uniformity of a die-fill density of the granules in a mold is most important, but as the thickness of a body is increased, it is critical to restrain defects caused by expansion occurred when an elastic energy generated in the compaction step is changed into an elastic strain in the ejection step.

A micro-structural defect in a granule, as well as a macro defect related to the die filling or ejection of the granule, leads to a defect of a shaped body, which is hardly removed even in a sintering process.

In the liquid condensation process according to the present invention, the characteristics of granules required for the dry-pressed process can be easily controlled and the uniform compaction structure and distribution of the component particles and the binding agent in granules is obtained. Thus, a shaped body having uniform compaction structure of primary particles without a macro defect can be manufactured.

### Granule preparation and shaping

A granule preparation method and manufacture method will now be described in detail.

In a preparation of slurry, powders are mixed with a solvent in which a binding agent is easily dissolved, and dispersed in the solvent without cohesion of primary particles by ultrasonic treatment or milling. Next, a binding agent is added to the slurry and is completely dissolved.

In this respect, in order to improve the dispersability of the component particles, a dispersion agent can be added to the slurry. If the dispersion agent is not likely dissolved in the solvent where the binding agent is dissolved, a mixed solvent including another solvent where the dispersion agent can be easily dissolvable may be used.

Next, the slurry are dropped to a binding agent insoluble solvent which can be mixed with the solvent in the slurry but with little insolubility for the binding agent. The binding agent in droplets of the slurry is fixed during a solvent exchange of the soluble solvent and insoluble solvent.

Since the soluble solvent is removed from the droplets and the insoluble

solvent is infiltrated into the droplet through mutual diffusion, the insoluble solvent is preferable to maintain a high temperature under its melting point in order to accelerate coagulation of the droplets. In addition, it is preferable to agitate the insoluble solvent so that a large concentration gradient between the inside and the outside of the droplets can be maintained,.

Once the droplets are coagulated, to remove a solvent remaining in the droplets, the droplets are maintained for a predetermined time with being agitated strongly in the insoluble solvent. And then, after the coagulated droplets are come down by gravity, the solvent is removed. Alternatively, the droplets are separated from the solvent through a filter.

The solvent may still remain in the capillaries of the droplets. Thus, next to the separation, the remaining solvent is dried to be removed from the droplets. When the remaining solvent is completely removed, granules are obtained by the liquid condensation process in accordance with the present invention.

To shape a body with a desired shape and compaction structure, the dried granules are to be filled in a mold and to be pressed at a predetermined temperature and for certain time. After finishing the shaping, the shaped body is gradually heated in a furnace, so that a gas pressure may not be accumulated during thermal decomposition of the binding agent.

As the binding agent, a thermoplastic binding agent and a thermosetting binding agent may be mixedly used depending on the size of shape of the parts. In this respect, a two-step for removing is preferable in which a continuous gas channel is formed in the body by removing the thermoplastic binding agent by through capillary migration at the initial stage and then thermal decomposition of the thermosetting binding agent is accelerated through the channel.

In case that carbon remains intentionally in the shaped body so as to be used as a component material of a sintered body, the amount of the residual carbon can be maximized by a post thermal treatment in a vacuum or inert atmosphere after removing the thermoplastic binding agent.

As the removing is completed, only powders without the binding agent remain in the shaped body, which is then sintered or reactively sintered at a high temperature to obtain a fine and densified sintered body.

#### Controlling of compaction density of granules

In order to control forming capability of granules, it is preferred to control the compaction density of the primary particle of the granule or composition of the binding agent. Compaction density of granules is controlled by changing the volume fraction of the powders in slurry.

Meanwhile, the shaping of the composite material containing fibrous or platy dispersed particles has the following problems.

First, since the attraction between dispersed particles (dispersed phase) with geometric anisotropy is greater than that of fine powders (matrix phase), the composite material is hardly dispersed in slurry. Further, the compaction characteristics are deteriorated due to contact between the dispersed particles with a relatively large size even in the shaping. Geometric anisotropy particles cause various defects in preparing granules.

Figure 2 is schematic view showing compaction structures of granules having geometric anisotropic particles prepared by the thermal spray drying method and the liquid condensation process.

The droplet 'A' of slurry includes a fine particle 21 and a fibrous phase 22 in a solvent 23.

When the thermal spray drying is performed, the distance between fibrous phases, the geometric anisotropic particles, is shortened due to the capillary migration and the dry contraction of the liquid medium (solvent) like 'B', and if worse, the anisotropic particles are in contact with each other. Such shortened distance and contact between the anisotropic particles increase a resistance against applied pressure in shaping step, causing a compaction defect like the shaped body 'B'.

On the other hand, low density granules prepared by the liquid phase condensation process, granule 'C' is just the same as the initial structure of the droplet 'A'. Since the fraction of particles in granule is low, the initial contact between anisotropic particles can be prevented.

As a result, the orientation of the anisotropic particles can be maintained and the compaction density can be improved like the shaped body 'C'. Reference numeral 24 denotes pores in the granule.

Various examples of the present invention will now be described with reference to the accompanying drawings.

Example 1: Preparation of samples with diverse compaction ratios through variation of density of powders in granule

Titanium oxide powders with a particle size of 20-30 nano meter were dispersed in an ethyl alcohol, to which 1-8 wt % of phenol resin as a binding agent and 0.5-8 wt % of DBP (Di-butyl phthalate) were added to prepare a slurry.

In preparing the slurry, it is preferred to perform a milling or ultrasonic

treatment in order to reduce a size of agglomerated powder and accelerate dispersion and mixing.

The prepared slurry was dropped into distilled water heated at a temperature of about 50-80°C, solvent exchange took place rapidly and droplets of the slurry were solidified as it is.

After residual solvent (ethyl alcohol) in the droplet granule was minimized through continuous agitation, the dropped granule was separated from the solution (the distilled water) and dried, whereby granules was prepared by the liquid condensation process.

A pressure of 5-400 MPa was applied to the granules in a mold at a room temperature - 120°C, thereby fabricating a test sample.

A compaction ratio is defined as a value dividing the height of a mold with granules filled therein by the height of a shaped body. When a very thin sample is fabricated by uniaxial pressurization shaping, a key point in fabricating a uniform shaped body is to fill the granules in the mold uniformly. Therefore, in order to fabricate a very thin sample, the granules should be filled uniformly in a mold by increasing the compaction ratio while the granules should be easily deformed and broken. In order to increase the uniformity of mold filling density, the powder compaction density of granules needs to be lowered down.

In the liquid condensation process of the present invention, the granules can be prepared while the powder-dispersed state of the slurry is maintained as it is. Therefore, the volume fraction of sold phase in the slurry determines the compaction density of the powders in the granule.

That is, the greater the volume fraction of powders in the slurry, the greater the compaction density of the granule formed by the liquid condensation.

For example, in order to fabricate a sample with a thickness of below 1mm, the content of powders in the slurry is preferably 1-5 vol % to prepare the granules.

Table 1 shows comparison of results that granules prepared through the liquid condensation method from a slurry of which titanium oxide powders with the nano size has a volume fraction of 10 vol % (LC-1) and from a slurry of which titanium oxide powders with the nano size has a volume fraction of 2 volume % (LC-2) were shaped with the pressure of 80 MPa at a temperature of 120°C. Regardless of the L/D ratio, the ratio of the height of the test sample to the diameter of the test sample, the shaping density of the test sample prepared by the LC-2 granules has all the high values compared with the test sample prepared by the LC-1 granules, and especially, the thin test sample, that is, the test sample with the low L/D ratio shows the big difference.

Table 1 : Influence of powder compaction density of granules made on thickness of test samples.

type	L/D ratio	Thickness of test sample	shaping density
LC-1	0.069	0.88	48.9
	0.122	1.43	53.5
	0.163	2.08	54.1
	0.214	2.73	54.6
	0.318	4.06	53.4
LC-2	0.050	0.71	55.4
	0.108	1.38	56.1
	0.158	2.02	54.7
	0.212	2.71	54.8
	0.328	4.19	53.8

Table 1 shows the result obtained from ultra-fine powders with the particle diameter of 20-30nm, almost the same behavior can be obtained from other powders. The shaped body having the thickness of below 1 mm can hardly be obtained from the thermal spray dry granules, but a test sample can be easily fabricated in case of using the liquid condensation granules of the present invention.

Example 2 : Shaping of a composite material having a dispersion phase with a geometric anisotropy

In order to prepare a composite material containing 30 vol % of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  fibrous phase and 70 vol % of glass powders, low density granules were prepared from a slurry in which the volume fraction of solid phase (powders) was 2 vol %.

1-8 wt % phenol resin, 1-8 wt % of PVB (polyvinyl butyral) and 1-8 wt % of DBP (Di-Butyl Phthalate) were dissolved as binding agents in a solvent where isopropyl alcohol and toluene are mixed by 6:4 ratio, to which component powders were added.

The slurry was subjected to strong agitation, or milling or ultrasonic treatment, to uniformly mix the powders and separate agglomerated powders.

The prepared slurry was dropped to distilled water heated up to about 50-80°C. As the rapid solvent exchange occurred, the droplets of the slurry were solidified to granules as it is as in the state of having been dropped.

Residual solvent in the granule was minimized through continuous agitation, and the granules were separated from the solution (the distilled water) and dried, thereby fabricating granules through the solution condensation process.

The thusly prepared low density granules were filled in the mold and pressed by 5-400 MPa at a temperature of 120°C, to fabricate a sample.

The shaped sample was compacted up to the level of 61% of the theoretical density, almost the same as the sample (Example 1) without containing the geometric anisotropy particles.

Figure 3 shows a fracture surface of a compressed and shaped sample. In Figure 3, fibrous particles with a length of 500-1000  $\mu\text{m}$  are mostly arranged two-dimensionally, and are considerably uniformly distributed.

When the granules are prepared with powders containing the geometric anisotropy particles, it is preferred to maintain the granule at a low density, for which the content of powders in the slurry is adjusted to 0.5 - 4 vol %.

Example 3 : Shaping of a composite material in which the component powders are different in particle diameters

If the difference in the particle diameters of powder particles in slurry is great, there is a high probability that the component particles are separated. For example, when granules are prepared by mixing powders with a size of a few  $\mu\text{m}$  and fine particles with a size of a few nm, the capillary migration of the fine particles and the surface segregation occurring in drying process can cause a shape defect, as well as influence on the compaction density of the shaped body.

In such a case, preparation of granules by using the liquid condensation method exhibits a uniform mixture and compaction structure, compared with those fabricated by the thermal spray drying method which accompanies the capillary migration and drying contraction of the fluid.

In this example, silicon carbide-carbon black composite material shaped body was fabricated by using 0-30 vol % of component powders (silicon carbide of a size of a few  $\mu\text{m}$  and carbon black with a size of 10-30 nm) and a phenol resin as a binding agent.

As the phenol resin remains residual carbon during the removing step after being used as the binding agent, it also works as an additional carbon source.

1-8 wt % of phenol resin and 1-8 wt % DBP were dissolved in a solvent in which ethyl alcohol and acetone were mixed by 2:8 ratio, to which component powders were added, thereby preparing a slurry.

For a uniform mixture and separation of agglomerated particles, the slurry was subjected to a strong agitation, milling or the ultrasonic treatment. In this case, in order to improve the dispersability of the carbon black, a dispersion agent can be used.

The thusly prepared slurry was dropped to distilled water heated at a temperature of about 50-80°C. As a rapid solvent exchange took place, the dropped slurry turned to solid as it is.

Residual solvent in the granule was minimized through continuous agitation, and the dropped granule was separated from the solution and dried, thereby fabricating granules through the liquid condensation process.

The thusly prepared granules were pressed by 5-400 MPa at a room temperature  $\sim 120^\circ\text{C}$ , to fabricate a sample.

Table 2 shows a comparison of a shaping density of silicon carbide-carbon black composite material according to increase in the content of the carbon black under the condition of addition of a constant phenol resin. It is noted that the sintering density of the carbon black mixed composite material shows more

improved sintering density than that of silicon carbide solely. Thus result proves that the a shaped body without a defect can be fabricated with the granules of the present invention, and resultantly, the sintering characteristics can be improved.

Figure 4 shows a fine structure of a composite material containing the 30 volume % of carbon black, in which the uniform compaction and distribution of silicon carbide and carbon black powder particles can be observed.

[Table 2] Shaping and sintering density of silicon carbide-carbon black composite material

Powder composition (vol %)		Shaping density (%)	Sintering density (%)
Silicon carbide	Carbon black		
100	0	53.9	96.7
91.6	8.4	57.0	97.0
83.8	16.2	58.2	97.4
76.6	23.4	60.3	97.5
69.7	30.3	62.8	97.8

Example 4 : preparation of a laminated body by liquid condensed granules.

A laminated body of ceramics is generally obtained by forming ceramic sheets through a tape casting, laminating them and applying a pressure thereto with heat treatment.

Typically, composition of a binding agent for the tape casting consists of a binding agent, a plasticizer and a dispersion agent. If a large amount of organic additive is contained, flawless uniform granules can be prepared through the general preparation method.

According to the liquid condensation method of the present invention,

quite uniform granules can be prepared regardless of shape and size distribution of the constituent powders, with which a shaped body can be prepared with a uniform compaction structure.

In this example, alumina was used as the constituent powders, phenol resin (KNG-100, Kolon), PVB (Butavar B-79, Monsanto, USA) was used as a binding agent, a DBP (Yahuri, Japan) was used as a plasticizer, and a KD-1 (Uniquema, UK) was used as a dispersion agent.

As a solvent, a mixture solvent in which toluen: isopropyl alcohol = 40:60 was used that can dissolve every organic additive.

The organic additive used in this example had a composition that 1wt % of the dispersion agent, 7% of PVB, 7% of DBP and 4% of phenol resin on the basis of weight of alumina.

After fabricating a slurry containing powders and the organic additive, it was dropped to distilled water heated up to 50-80°C likewise in Example 1, to prepare solution condensed granules. The liquid condensed granules is compressed with a pressure of 10-100 MPa at a temperature of 60-90°C for 3-20 minutes to shape a tape of 5cm x 5cm. Two tapes are overlapped and compressed with a pressure of 10-100 MPa at a temperature of 60-100°C, thereby forming a laminated body.

Figure 5 shows a section of the laminated body. It is noted that the two tapes are formed so integrated that the laminated face (D) can be hardly discriminating.

As so far described, in the present invention, in order to obtain a uniform shaped body regardless of the size, shape and distribution of the primary particle, while the uniform distribution of the constituent particle and constituent material in

a required granule is maintained, the compaction characteristics of the granule can be controlled.

The liquid condensation method using the solubility difference between the solvent constituting the slurry and the solvent filling the dropped container has such advantages in controlling the physical property of the granule and the physical property of the shaped body in the following two aspects.

That is, one is obtaining of uniform granules regardless of the size of shape of the constituent powder particle, and the other is freely controlling a composition or a content of the binding agent in order to control the granule or the physical property of the shaped body.

As for a degree of freedom over the size or shape of particles of the constituent powders, granules with an excellent uniformity can be fabricated, which can be hardly obtained by the preparation process much affected by the capillary migration such as the thermal spray granules in forming granules such as the powder material with a wide grain-size distribution, the composite material containing the fibrous or platy particles having the geometric anisotropy in its shape or a composite material having a great density difference between constituent particles so that particles are easily separated.

In addition, the shaped body prepared by the dry press process and the tape casting has a completely different type of binding agent and content, and thus, it has much different thermal and mechanical physical property.

The droplet condensation method has such an advantage that since the composition and content of the binding agent can be freely controlled comparatively, a flexibility or lamination deformation amount such as the ceramic tape can be obtained from the shaped body prepared by the compression forming.

#### **4. Brief Description of Drawings**

Figure 1 is a schematic view showing the compaction structure of granules manufactured by a thermal spray drying method and a liquid condensation process;

Figure 2 is schematic view showing the compaction structure of granules manufactured by the thermal spray drying method and the liquid condensation process for powders with geometric anisotropy particles;

Figure 3 is a cross-sectional view showing the fracture surface of a shaped body obtained by the liquid condensation process using a composite material containing fibrous particles;

Figure 4 is a cross-sectional view showing the fracture surface of a shaped body obtained by the liquid condensation process using silicon carbide and carbon black; and

Figure 5 is a cross-sectional view showing the fracture surface of a laminated body formed by laminating two tapes by the liquid condensation process.

## **1. Abstract**

A method for preparing powder granules by a liquid condensation process comprising preparing a slurry by mixing powders, a binding agent and a binding agent soluble solvent, dropping the slurry to a binding agent insoluble solvent to fix the binding agent so that the binding agent can not be released to a surface of a droplet of the slurry, coagulating the droplet by solvent exchange between the soluble solvent inside the droplet and the insoluble solvent at the surface of the droplets, and separating the coagulated droplet from the insoluble solvent, drying it and completely removing a residual solvent.

## **2. Representative Drawing**

**None**

Fig. 1

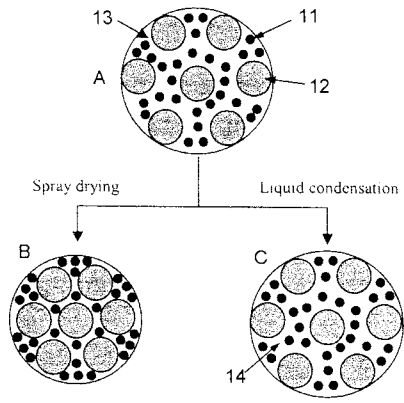


Fig. 2

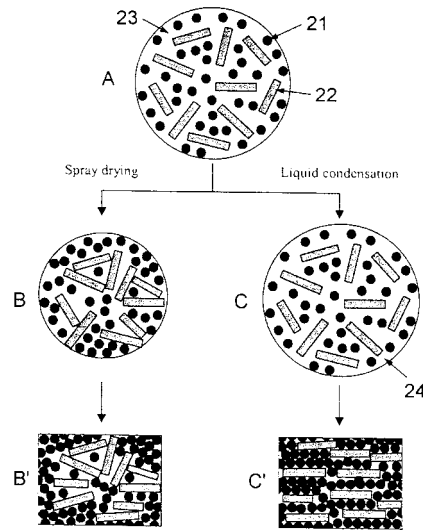


Fig. 3



Fig. 4

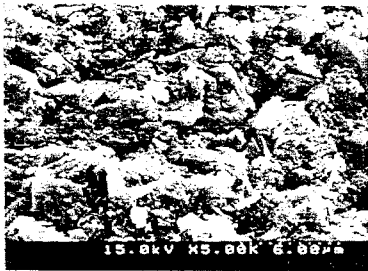


Fig. 5

