SERAMİK
Journal of the Turkish Ceramics Society

Seramik - Journal of the Turkish Ceramics Society, 3 (1) 7-12 (2023)

Özgün Araştırma Makalesi / Original Research Article

Yaş Granülasyon İşleminin Toz Reometrisiyle Optimizasyonu

A. Kuday Karaaslan[1], Berna Sert[2]

[1] *Terralab Laboratuvar Malzemeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., 06460Ankara*

[2] *KİM Kayseri İleri Malzemeler Sanayi ve Teknoloji A.Ş., 38210Kayseri*

Sorumlu Yazar / Corresponding Author
A. Kuday Karaaslan
kudaykar@gmail.com

Makale Bilgisi / Article Info
Sunulma / Received : 28/07/2021
Düzeltme / Revised : 14/07/2022
Kabul / Accepted : 26/07/2022

Anahtar Kelimeler
Toz Reolojisi
Toz Karakterizasyonu
Yaş Granülasyon
Seramik Zırh

Keywords
Powder Rheology
Powder Characterization
Wet Granulation
Ceramic Armor

Özet

Yüksek hızlı yaş granülasyon, ilaç, gıda, tarım başta olmak üzere çeşitli kimya endüstrilerinde sıklıkla tercih edilen önemli bir işlemdir ve çok ince tozları çok daha büyük tane boyutuna sahip granüllere dönüştürür. Bu işlem sonucunda iyi akış özellikleri, segregasyonda azalma ve dolayısıyla daha iyi ve homojen içerik bütünlüğü, aktarım esnasında tozuma riskinin azaltılması, artan yoğunluk, daha düşük paket hacmi ve tozun preslenme performansının artırılması gibi avantajlar elde edilir. Granül özelliklerinin ölçülmesi, granülasyon işlemini anlamak ve bunu optimum şekilde uygulamak için çok önemlidir. Optimum noktadan uzaklaştıkça ürün kalitesi düşerken üretim maliyetleri de gereksiz yere yüksek kalmaktadır. Bu çalışmada, balistik koruyucu seramik plakaların üretiminde kullanılan ortalama tane boyutu 3 µm olan SiC tozun 40-400 µm arası boyutlarda basıma hazır granül haline getirilebilmesi için gerekli proses adımlarının ve parametrelerinin, reolojik karakterizasyondan faydalanarak nasıl tasarlandığı gösterilmiştir. Spreyleme yöntemiyle granülasyonu yapılmış iki farklı basıma hazır SiC ticari ürünün bazı önemli reolojik karakterizasyon parametreleri ölçülerek referans olarak belirlenmiştir. Çalışmada üretilen basıma hazır SiC granüllerinin dinamik akış davranışları, kayma ve yığın özellikleri bu referans ürünlerin test sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve buna göre ürün ve yöntem geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Toz reometresinden elde edilen veriler ışığında yaş granülasyonda kullanılan sıvı miktarı, bağlayıcı tipi/oranı ve granülasyon süresinin optimizasyonu sağlanmıştır.

Optimization of Wet Granulation Process Through Powder Rheometry

Abstract

High shear wet granulation is an important process which is frequently preferred in various chemical industries, especially in pharma, food, agriculture, and it transforms very fine powders into granules having much larger particle size. As a result of this process, advantages such as good flow properties, reduced segregation and thus better and homogeneous content integrity, reduced risk of dusting during transfer, increased density, lower packing volume and increased press performance are obtained. Measuring granule properties is crucial to understanding the granulation process and applying it optimally. Getting away from the optimum point results in product quality decrease and unnecessarily high production costs. In this study, it is shown how the necessary process steps and parameters are designed using rheological characterization to process SiC powder with an average particle size of 3 µm into granules between 40-400 µmto be pressed into ballistic protective ceramic plates. The dynamic flow behavior, shear and bulk properties of the SiC granules produced in the study were compared with the properties of twospray driedSiC commercial products as references. By utilizing the powder rheometry data, liquid addition, binder type/ratio and the granulation time were optimized.

1. GİRİŞ

Yaş granülasyonda, su veya bir bağlayıcı çözeltisinin eklenmesi, aglomerasyonu destekleyen partikül ıslatma sürecini başlatır. Sıvı parçacıkların yüzeyine yayıldıkça, bir parçacık ile diğeri arasında köprüler oluşmaya başlar. Daha yüksek sıvı seviyelerinde bu bağlantılar daha belirgin hale gelir ve daha fazla ilave ile sıvı fazı sürekli hale gelebilir. Sıvı kılcal hareketle partikül gözeneklerine nüfuz etmeye başlar. Bu sonuncu, kılcal aşama, aşırı ıslatma veya aşırı granülasyon ile ilişkilidir ve sıvı ilavesi bu noktaya kadar devam ettirilirse, oluşan granüller yaş bir kütleye geri dönebilir. Yaş granülasyon için ideal son nokta, kapiler aşamanın başladığı nokta civarında olma eğilimindedir.[1]

Yaş granülasyon işlemi durdurulduğunda, granüller kurutulur. Bu, parçalanmaya neden olabilir, ancak ideal olarak sıvı bağların katılaşması ve kararlı granüllerin oluşumu ile sonuçlanır. Kuru granülasyonda olduğu gibi, bir partikül boyutu spesifikasyonunu karşılamak için öğütme gerekebilir.

Bir granülasyon sürecinin son noktasını sağlam bir şekilde tanımlamak için hangi parametrenin en uygun olduğu konusunda devam eden tartışmalar vardır ve son nokta tespitinin zayıf yapılmasının getirdiği olumsuz etkiler açıktır. Zayıf kontrol yüzünden aşırı granülasyona yönelik doğal eğilim karşısında baştaki sıvı miktarı optimumdan daha az tutulduğunda, verim gereksiz yere düşük kalır. Dolayısıyla ürün kalitesi düşerken üretim maliyetleri de gereksiz yere yüksek kalır. Nihai amaç, optimal granül kalitesini sağlamak için yeterli granülasyonu sağlamaktır. Bunu sağlamak, granül kalitesini prosesteki sonraki aşamalarla ilgili ve son noktaya yakın küçük dalgalanmalara yeterince duyarlı bir şekilde nicelleştiren parametrelerin belirlenmesine ve ölçülmesine dayanır. Böyle bir yaklaşım, daha kesin ve güvenilir son nokta tespiti anlamına gelir.

Granül kalitesini etkileyen bazı önemli parametreleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Granülasyon işlemi parametreleri:
   a. Havalandırma hızı, süresi
   b. Bağlayıcı ilave hızı, süresi
   c. Granülasyon hızı, süresi
2. Formülasyon parametreleri:
   a. Bağlayıcı tipi, oranı
   b. Sıvı oranı
3. Kurutma işlemi:
   a. Etüvde kurutma
   b. Akışkan yataklı kurutma

Granül kalitesini belirlemede toz reometrisinin kullanıldığı bir çalışmada granülasyon performansını etkileyen su içeriği ile basit akış enerjileri ve hava geçirgenliği arasında güçlü bağlantılar sunulmuştur.[2]

Aynı grubun diğer bir çalışmasında ilaç tozlarının granülasyon sonrası basit akış enerjileri ile presleme sonrasında tablet sertlikleri arasında güçlü bir korelasyon bulunduğu gösterilmiştir3. Preslenip sinterlenerek zırh plakaları haline getirilen silisyum karbür (SiC) seramik tozunun da dinamik akış davranışı, kayma ve yığın özellikleriyle granülasyon ve preslenme performansı arasında nasıl bir korelasyon olduğunun incelenmesi ara ürün ve proses geliştirilmesi, kontrolü ve optimizasyonu açısından değerlidir.

Bu çalışmanın amacı;

- Yaş granülasyon proseslerinin kontrolünde ve geliştirilmesinde dinamik toz testinin, kayma hücresi testinin ve yığın özellik ölçümlerinin önemini ikna edici kanıtlarla sunmak ve bu bağlamda toz karakterizasyonunun neler sunabileceğine odaklanmaktır.
- SiC seramik granüllerinin reolojik karakterizasyonundan faydalanarak yaş granülasyon işleminin ve reçetesinin nasıl optimize edilebileceğini göstermektir.

2. YÖNTEM

İyi performans gösterdiği bilinerek referans alınan spreyleme yöntemiyle üretilmiş basıma hazır iki ticari SiC ürünü (Panadyne ve Horchein IKH-601) ile benzer performansa ulaşmada granülasyon parametreleri ve reçetesi geliştirilerek üretilen Tablo 1'de verilen yedi farklı SiC granüllerinin dinamik akış davranışları, kayma ve yığın özellikleri karşılaştırılmıştır. Toz reometresi (Freeman Technology, FT4) kullanılarak elde edilen veriler ışığında reçetede sıvı oranı, bağlayıcı tipi/oranı ve granülasyon süresinin optimizasyonuna çalışılmıştır. Birçok deney arasındanoptimuma doğru gelişme sağlanan bazı deneyler bu çalışmada sunulmuştur. D01-D06 aralığındaki tüm tozlar etüvde tepsi içinde kurutulurken, D07 kodlu deneyde diğerlerinden farklı olarak akışkan yataklıkurutma yapılmıştır.

Tablo 1. Granülasyon deneylerinde kullanılan sıvı ve bağlayıcı oranları ile granülasyon süreleri

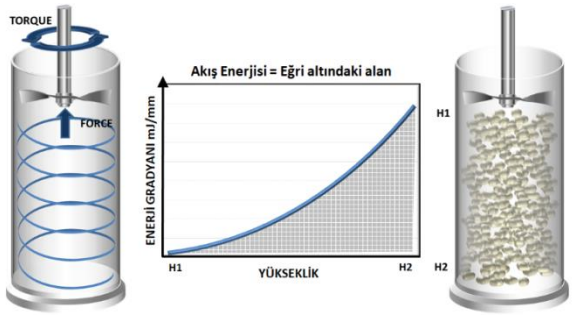
Deney Kodu	Sıvı Miktarı (%)	Fruktoz (%)	PEG 6000 (%)	PVA (%)	Granülasyon Süresi (sn)
D01	12.5	4	2.5		30
D02	12.5	4	2.5		360
D03	18	4	2.5		420
D04	18	4	2.5		130
D05	18	1	2.5	2.5	140
D06	18		2.5	3	90
D07	18		2.5	3	90

Granül karakterizasyonu için toz reometrisine ek olarak optik mikroskopla (Nikon Eclipse LV150N) alınan görüntülerden görüntü analiz yazılımı (Clemex Captiva) kullanılarak granül boyut dağılımları elde edilmiştir. Granülasyon sonrası kurutulup soğuk preslenen granüllerden elde edilen plakaların elektromekanik evrensel test cihazında (MTS Exceed E43) mekanik dayanım testleri yapılmıştır.

2.1. Dinamik Akış Testi

Dinamik akış özellikleri, bir toz numunesi boyunca helisel dönen özel bir bıçak üzerine etki eden eksenel ve dönme kuvvetlerinin hassas ölçümlerinden belirlenir. Temel Akışkanlık Enerjisi (TAE), bıçak kanadının aşağı doğru hareketi için gereken enerji ile ölçülür (Bkz. Şekil 1) ve sınırlandırılmış akış (veya zorlamalı akış) koşulları altındaki

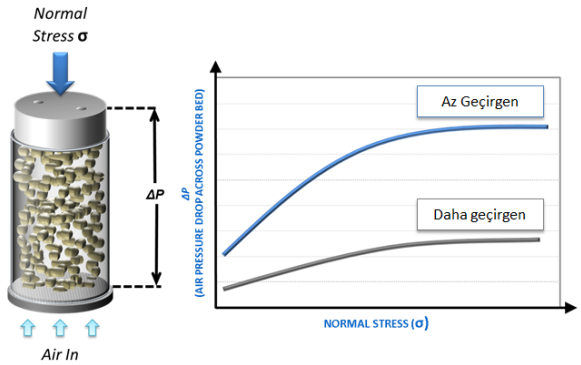
akış davranışını nicelendirir. Bu ölçümün 7 kez tekrarı ile test edilen numunenin fiziksel kararlılığı belirlenir ve bu Kararlılık Endeksi (KE) olarak tanımlanır. KE, akış enerjisinin ve dolayısıyla tozun kendisinin test edilme fonksiyonu olarak değişip değişmediğini gösterir. Partikül aşınması, ayrışması, (de)aglomerasyon ve hava(sız)lanma, kararsızlığa neden olabilecek etkilere örnektir.



Şekil 1. Akış enerjisi, özel tasarlanmış bir bıçağı, hacmi bilinen bir toz sütunu içinde helisel bir yolla ilerletmek için harcanan enerjidir. Yol boyunca uygulanan dikey kuvvet ve torkun toplamından hesaplanır.

2.2. Hava Geçirgenliği ve Sıkıştırılabilirlik Testleri

Tozların hava geçirgenliği ve sıkıştırılabilirlik gibi yığın özellikleri, toz yatağına normal (dikey) kuvvet uygulanırken, havanın kaçmasına izin veren bir piston kullanılarak belirlenir (Bkz. Şekil 2).



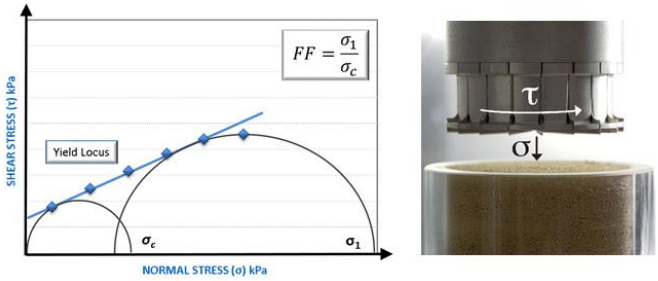
Şekil 2. Hava geçirgenliği testinde yüksek basınç düşüşü, düşük hava geçirgenliği demektir.

Hava geçirgenliği testi, normal stres arttırılırken sabit bir hava akışını sürdürmek için gereken hava basıncını ölçer. Genellikle, daha yüksek bir normal stres, partiküllerin daha yakından paketlenmesi nedeniyle daha yüksek bir basınç düşüşü ile sonuçlanır. Toz hacmi boyunca yüksek basınç düşüşü, düşük hava geçirgenliği demektir.

Sıkıştırılabilirlik, tozun normal (dikey) strese maruz kaldığında bir araya gelebilme yeteneğini yansıtan bir yığın özelliği ölçümüdür. Normal stres arttıkça toz yatağı hacminin azalma miktarı üzerinden ölçülür. Akışkanlığın doğrudan bir ölçüsü değildir, ancak torbalarda veya fıçılarda depolama gibi çeşitli işlem veya işleme ortamlarında davranışları anlamakta kullanılabilir.

2.3. Kayma Hücresi Testi

Kayma hücresi testi, önceden birleştirilmiş bir tozda akışı başlatmak için gereken kayma gerilimini belirlemeye yöneliktir. Bu, bir tozun statik bir durumdan - örneğin bir haznenin ağzı açılınca - dinamik akışa ne kadar kolay geçeceğinin göstergesidir. Test, toza bilinen bir normal gerilimin uygulanmasını ve ardından akış noktasını belirlemek için bir dönme momenti uygulanmasını içerir. Kayma verilerinin analiz edilmesinin geleneksel yöntemi, birçok matematiksel olarak türetilmiş parametre üreten Mohr daire analizinin gerçekleştirilmesidir (Bkz. Şekil 3).



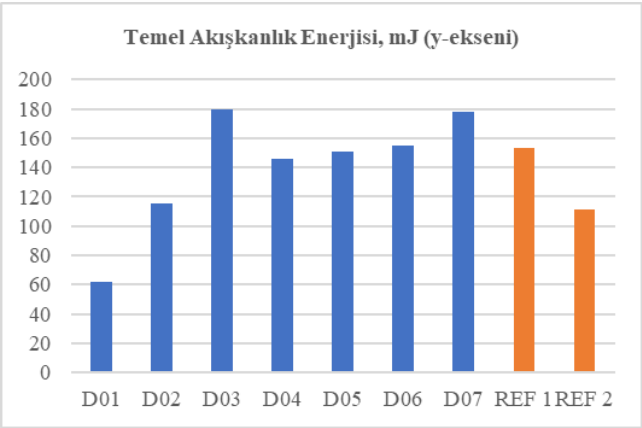
Şekil 3. Kayma hücresi testinin sonucunda analiz edilen birçok parametreden önemli olan bazıları kohezyon (y-ekseni kesişimi) ve akış fonksiyonu (FF) değerleridir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

7 farklı deney sonucu üretilen numuneler D01 ile D07 arasında adlandırılmış ve deney parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. 2 referans ürün REF1 (Panadyne) ve REF2 (Horchein) olarak adlandırılmıştır. Referans ürünlerin toz reometrisi verilerine yaklaştırmak üzere tasarlanan deneylerden elde edilen numunelerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

3.1. Dinamik Akış Testi

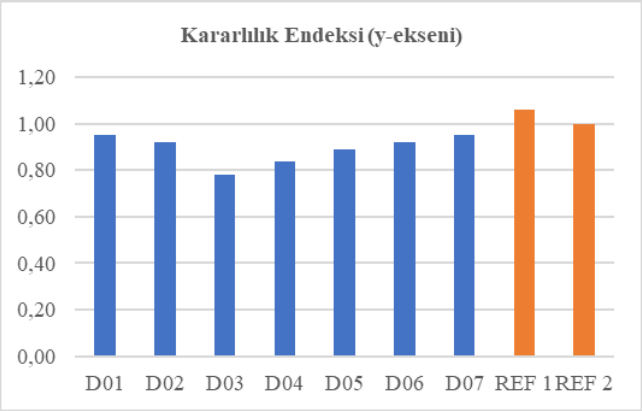
Temel akışkanlık enerjisindeki artış, elde edilen ürünlerin görsel farkıyla da teyit edilen, yaş kütleden granüllere geçişe karşılık gelmektedir. Parçacıkların aglomerasyonu, malzeme yığını içinde artan boyut ve yoğunluğa sahip granüller ile sonuçlanır. Bu durum, toz sisteminin sertliğini ve ayrıca paketleme yoğunluğunu da arttırır, bu da test bıçağının numuneden geçmesi için gereken enerjide bir artışa neden olur. Ek olarak, partiküller ve granüller arasındaki yapışma kuvvetleri, sıvı ilavesiyle büyümeye devam eder ve daha yüksek bir TAE değerine katkıda bulunur (Bkz. Şekil 4).



Şekil 4. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) TAE kıyaslaması.

Kararlılık endeksinin 1'e yakın olması, granüllerin tekrarlı testler boyunca fiziksel değişime dayanıklı olduğunu göstermektedir. Bu

endeksin 1'den düşük olması, granüllerin topaklı olup tekrarlı testler sırasında topakların açılması, küreselliği düşük granüllerin daha kolay aşınmaya uğraması gibi etkilere dayanmaktadır (Bkz. Şekil 5).

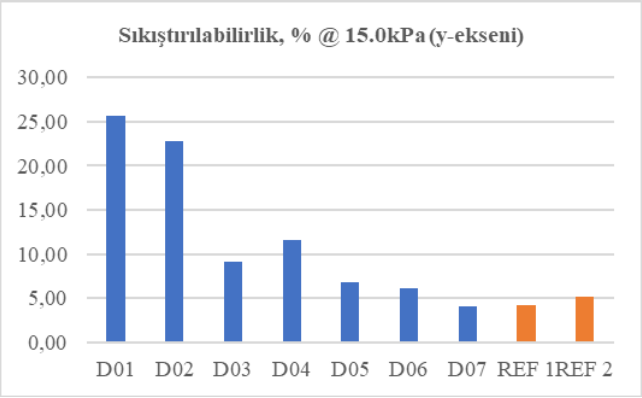


Şekil 5. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) KE kıyaslaması.

3.2. Hava Geçirgenliği ve Sıkıştırılabilirlik Testleri

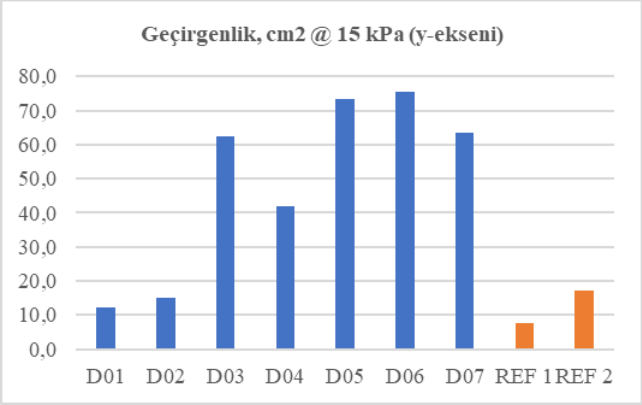
Düşük sıkıştırılabilirlik ve yüksek hava geçirgenliği, tozun kendi ağırlığı altında daha verimli bir şekilde paketlendiğini, daha iyi yapısal bütünlüğe sahip olduğunu ve granüller arasında havanın kolayca geçebileceği sabit boşluklara yol açtığını gösterir. Granüller arasında hapsolmuş hava genellikle daha yüksek sıkıştırılabilirliğe neden olur. Hava geçirgenliği yüksek numunelerde hapsolmuş hava daha az olacağından sıkıştırılabilirlik düşük olur (Bkz. Şekil 6).

Granüller havanın yataktan akmasına izin verirken, yaş kütle hava akışına çok daha fazla direnç gösterir. Granüller maksimum boyutlarına ulaştıkça hava geçişi için daha büyük kanallar sunarlar, bu nedenle yatak direnci minimuma yaklaşır.



Şekil 6. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) sıkıştırılabilirlik kıyaslaması.

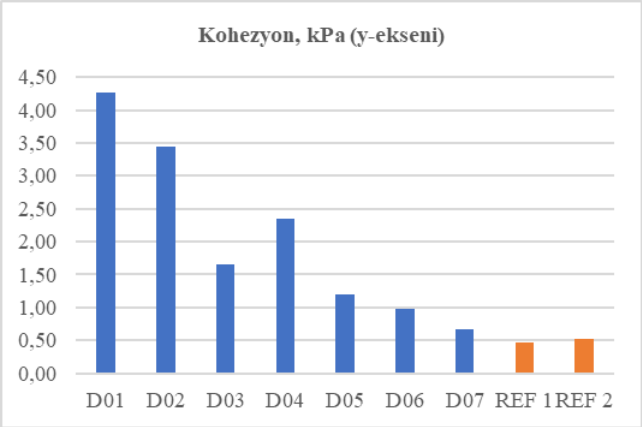
Spreyleme yöntemiyle üretilen referans ürünlerin genel itibariyle daha düşük hava geçirgenliğine sahip olmaları, yaş granülasyonla üretilen numunelerden daha küçük granülleresahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.En küçük ortalama granül boyutlu REF1 numunesi en düşük hava geçirgenliğine sahip olup, en büyük ortalama granül boyutlu D06 numunesi ise en yüksek hava geçirgenliğine sahiptir (Bkz. Şekil 7).



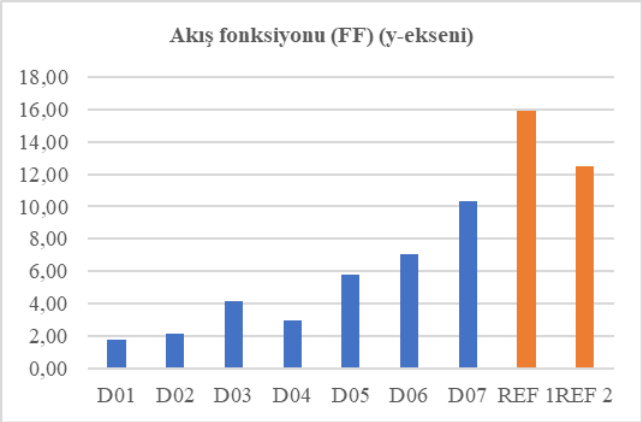
Şekil 7. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) hava geçirgenliği kıyaslaması.

3.3. Kayma Hücresi Testi

Düşük kohezyon ve yüksek akış fonksiyonu, granüllerin kendi ağırlıklarıyla daha serbestçe akmasına ve kalıptaki mevcut alanı daha kolay işgal etmesine olanak tanır. Daha serbest akan bir malzeme, sinterleme kalıbını daha düzgün bir şekilde dolduracak ve öngörülebilir bir büzülme profili ile daha tutarlı sinterlemeye yol açacaktır (Bkz. Şekil 8 & 9).



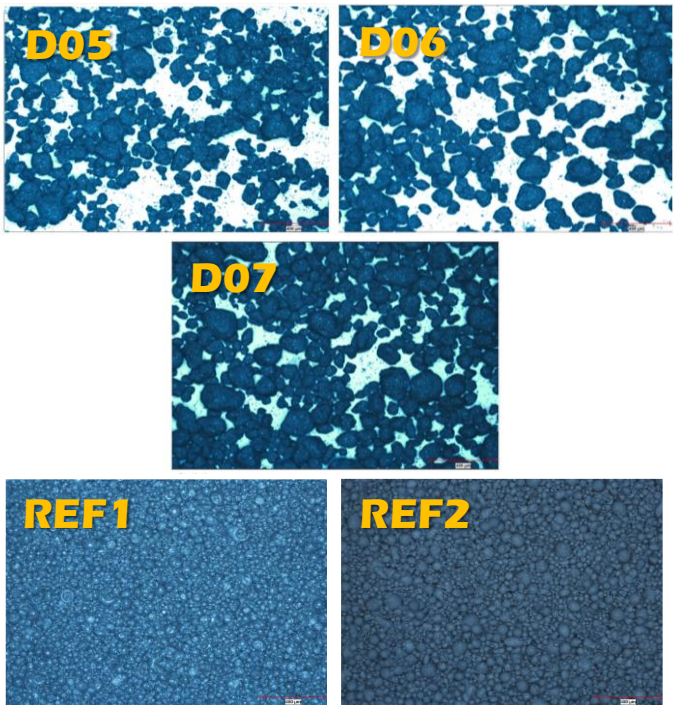
Şekil 8. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) kohezyon kıyaslaması.



Şekil 9. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) akış fonksiyonu kıyaslaması.

3.4. Optik Mikroskopi Analizi

Toz reometri sonuçları referans ürünlerinkine en çok yaklaşan numunelerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 10'da ve bu görüntülerden elde edilen partikül boyut dağılımları Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 10. Üstte D05, D06, D07 deney kodlu ve altta REF1, REF2 referans kodlu numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

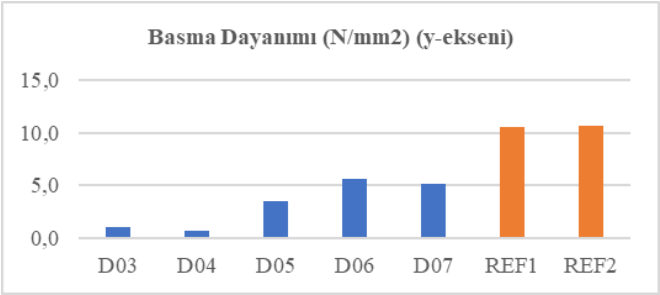
Tablo 2. Optik mikroskop görüntülerinden elde edilen sayıca partikül boyut dağılımları.

Kodu	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Ortalama (µm)	Std. Sapma (µm)
D05	46.8	71.9	136.0	82.7	37.1
D06	66.4	99.6	150.5	104.7	36.0
D07	66.4	90.5	156.1	99.7	37.9
REF1	46.7	58.3	73.9	60.1	11.4
REF2	54.8	71.9	95.2	74.2	13.8

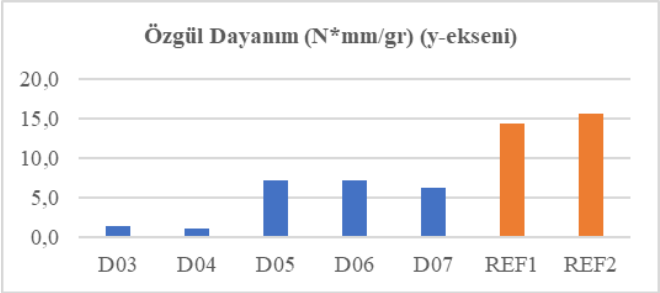
3.5. Mekanik Dayanım Analizi

D01 ve D02 reçetelerinde %12,5 sıvı kullanılmıştır ve granül oluşumu gerçekleşmediği için bu reçetelerin akış özellikleri istenen seviyelerde değildir. Soğuk pres numuneleri hazırlanmış ancak numuneler kırma testine giremeden parçalanmıştır.

Sıvı miktarı %18 olan numunelerle referans ürünlerin mekanik dayanım analizi sonuçları aşağıda verilmiştir. Her bir reçete için beşer numune basılmış ve tamamına kırma testi yapılarak ortalama değerler hesaplanmıştır. Reçetedeki bağlayıcı değişikliği ve granülasyon sürelerinin optimizasyonu, toz davranışını iyileştirmekle beraber preslenmiş plakada basma dayanımı ve özgül dayanım değerlerini de büyük oranda arttırmış ve referans ürünlere yaklaştırmıştır (Bkz. Şekil 11 ve 12).



Şekil 11. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) basma dayanımı değerlerinin kıyaslaması.



Şekil 12. Farklı granülasyon reçetesi ve parametreleriyle üretilen numunelerle (mavi) referans alınan numunelerin (turuncu) özgül dayanım değerlerinin kıyaslaması.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, aynı anda çoklu granül özelliğinin gelişimi toz reometrisinden sağlanan verilerle kontrol edilmiştir. Birçok deney arasından optimuma doğru gelişim sağlanan deneyler seçilerek sunulmuştur.

%18 sıvı oranında sadece fruktoz ve PEG6000 kullanılan reçetelerden D03 reçetesinde uzun granülasyon süresinden dolayı aşırı granülasyon oluşurken, D04 reçetesinde daha kısa granülasyon süresi uygulanmış ancak kısmi granülasyon gerçekleştiği görülmüştür. Üretilen bu tozlarda kohezyon yüksek, kararlılık düşük, kullanılan bağlayıcı tipine bağlı olarak yeterli dayanımda granül oluşmadığı için sıkıştırılabilirlik yüksek ve hava geçirgenliği düşüktür. Bu tozlarla üretilen soğuk preslenmiş zırh plakalarına kırma testi yapıldığında basma dayanımı ve özgül dayanım değerlerinin referans tozlara göre oldukça düşük olduğu görülmüştür.

D05 reçetesinde bağlayıcı sisteme eklenen %2,5 PVA, yığın özellikleriyle beraber kararlılıkta ve kayma hücresiparametrelerinde ve aynı zamandamekanik dayanım değerlerinde iyileşme sağlamıştır. D06 ve D07 reçetelerinde artırılan PVA oranına bağlı olarak tüm reometriparametreleri daha da iyileşmiştir. D07 deneyinde uygulanan akışkan yataklıkurutma yöntemiyle,özellikle kohezyon ve akış fonksiyonu değerlerinin en iyi seviyeye ulaştığı, sıkıştırılabilirliğin referans ürünlerin seviyesine geldiği gözlenmiştir.

Toz karakterizasyon verilerinin bütüncül değerlendirilmesiyle proses ve formülasyon parametrelerinin optimizasyonu sağlanmıştır. Böylece bu çalışmanın sonucunda:

- Hava geçirgenliği yükselen; yığın içinde hava tutmayıp kolayca bırakan,
- Sıkıştırılabilirliği düşen, basılmadan önce kendi ağırlığıyla hali hazırda iyi paketlenen ve yerleşen,
- Akış fonksiyonu yükselen, kohezyonu düşen; kendi ağırlığıyla kolayca akarak yayılan ve presleme kalıbını düzgün dolduran,
- Kararlılık endeksi 1'e yaklaşan; zorlamalı akışta fiziksel değişime dayanıklı
- Temel akışkanlık enerjisi yükselen; kısıtlanmış bir hacme yerleştikten sonra normal kuvvet ve torkla sıkıştırılarak akmaya karşı dirençli numunelerin, granülasyon ve preslenme performanslarının, referans alınan ticari ürünlere yaklaştığı gösterilmiştir.

Teşekkür

Numune üretimi ve ölçümleriyle bu çalışmaya katkı sağlayan, Mert Taşkesen ve Egemen Şengün'e teşekkürler.

Çıkar Çatışması Beyanı

Bu çalışma gerçekleştirilirken A. Kuday Karaaslan Terralab Laboratuvar Malzemeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. ve Berna Sert KİM Kayseri İleri Malzemeler Sanayi ve Teknoloji A.Ş. firmalarının çalışanıydı.

Araştırmacıların Katkı Beyanı

Her iki yazar çalışmanın tüm aşamalarına katkı sunmuştur.

Kaynakça

[1] B. De Schepper et al. "Relations between in-line dynamic torque measurement and off-line rheometry of high shear wet granulate", *PBO World Meeting* (2014).

[2] T.C. Freeman, and B. Armstrong, "The characterisation of granulation wet masses using powder rheometry", *5th International Granulation Workshop,* Lausanne, Switzerland, 20-21 June (2011).

[3] T. Freeman, A. Birkmire, B. Armstrong, "A QbD approach to continuous tablet manufacture" *Procedia Engineering*, **102**, 443-449 (2015).