

# アルミナセラミックスの押出成形

山崎 達夫 星 幸二

Extrusion molding of Alumina  
by  
Tatsuo YAMAZAKI and Koji HOSHI

ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の成形助剤を使って、アルミナセラミックス素地の各種配合試験、押出成形試験を実施し、成形性について検討した。その結果、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースが結合剤として有効であり、グリセリン、界面活性剤が可塑分散剤として優れており、界面活性剤は押出圧力及び成形水量を低下させる効果が大きく、ステアリン酸エマジョンが潤滑剤として有効であることが判明した。アルミナ原料は微粒子であるため、成形体の乾燥には特に注意を払う必要がある。アルミナセラミックス素地の乾燥特性は可塑分散剤の種類、量、粒度分布に影響される。

## 1. まえがき

ファインセラミックスの製造において成形技術は基本的な技術であり、成形技術の開発を図ることは急務とされている。本研究では、アルミナセラミックスの押出成形技術の確立を図るために、成形助剤、成形条件について検討した。

## 2. 試験方法

### 2.1 使用原料

アルミナ原料として、易焼結性低ソーダアルミナ A(平均粒子径  $0.6\mu\text{m}$ ), B(平均粒子径  $2\mu\text{m}$ ) の2種類を取り上げた。アルミナ A は  $1550^\circ\text{C}$  という低温で焼結するとされており、本研究におい

表1 成 形 助 剤

| 番号 | 種 類       | 名 称                         |
|----|-----------|-----------------------------|
| 1  | 結 合 剤     | ヒドロキシプロピルメチルセルロース<br>(HPMC) |
| 2  |           |                             |
| 3  |           |                             |
| 4  |           |                             |
| 5  |           | カルボキシメチルセルロース<br>(CMC)      |
| 6  |           | ポリエチレングリコール<br>(PEG)        |
| 7  |           |                             |
| 8  |           | ポリエチレンオキサイド<br>(PEO)        |
| 9  |           |                             |
| 10 |           | ポリビニールアルコール<br>(PVA)        |
| 11 | 可 塑 分 散 剤 | グリセリン                       |
| 12 |           | プロピレングリコール                  |
| 13 |           | 界面活性剤                       |
| 14 | 潤 滑 剤     | ワックスエマルジョン                  |
| 15 |           | ステアリン酸エマルジョン                |

て配合試験, 押出成形試験を通して使用した。アルミナ B は粒度調整しており, チクソトロピックな流動特性をもつとされており, 本研究において, アルミナ A の比較例として押出成形試験で使用した。

成形助剤は表 1 に示すとおりで, 結合剤 10 種, 可塑分散剤 3 種, 潤滑剤 2 種の計 15 種類を使用した。

## 2.2 配合試験

### 2.2.1 結合剤の添加試験

アルミナ A に対して結合剤を水溶液として溶かしたものを 3, 5% (固形物換算量) 加え, 乳鉢中で混合した後, 圧延法により混練した。混練物を 1 日熟成した後, 図 1 に示すピストン型の押出治具を万能試験機に取り付け, 約 50 g を投入し, ピストンを 5 mm/min の速度で降下させ, 押出した。その時ピストンにかかる圧力をロードセルで検出記録した。また, 混練物の水分を順次変えて押出圧力を測定した。更に, 押出成形体を図 2 に示す方法により, 5 分後の自重によるたわみ量を測定した。

### 2.2.2 可塑分散剤, 潤滑剤の添加試験

2.2.1 で有効であった結合剤の他に, 可塑分散剤, 潤滑剤を 2, 4% 添加し, 2.2.1 と同様の測定を実施した。

## 2.3 押出成形試験

成形性が良好であった調合例について, 品川式万能混合攪拌機及び押出成形機を用いて混練し, 押出成形機により, 円柱 (17  $\phi$   $\times$  140  $\ell$ mm) を押出し, その時の押出圧力を測定した。その調合を表 2 に示す。アルミナ成形体は乾燥後焼成し, 収縮率, かさ比重について測定した。

## 3. 試験結果と考察

### 3.1 配合試験

#### 3.1.1 結合剤の添加試験

図 3 はピストンの降下量と押出圧力の関係を示したものである。ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) の場合, ピストンが 10 mm 程度降下し, 押出治具の中で充てんされれば, 押出圧力は一定となる。ポリエチレングリコール (PEG) の場合は, ピストンの降下と共に, 押出圧力は上昇して一定になることがない。押出圧力の上昇と

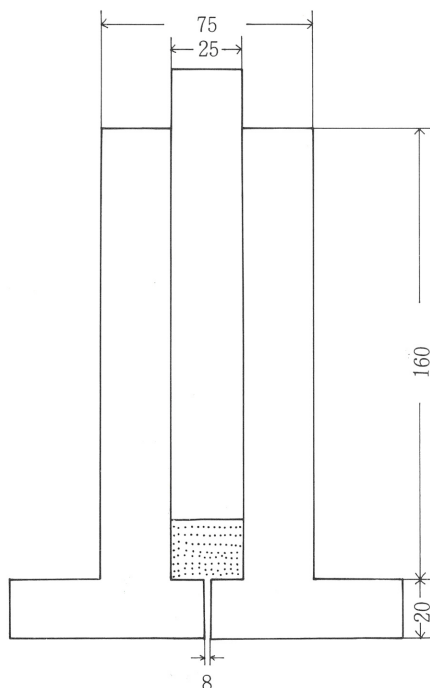


図1 押出治具 (単位mm)

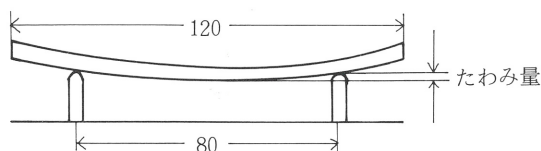


図2 たわみ量の測定 (単位mm)

表2 調 合 表 単位%

| 調<br>合<br>番<br>号 | アル<br>ミ<br>ナ<br>A | H<br>P<br>M<br>C | C<br>M<br>C | グ<br>リ<br>セ<br>リ<br>ン | 界<br>面<br>活<br>性<br>剤<br>C-08 | エ<br>マ<br>ル<br>ジ<br>ョ<br>ン | 水    |
|------------------|-------------------|------------------|-------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|------|
| A 1              | 100               | 5                |             | 2                     |                               |                            | 19   |
| A 2              | 100               | 5                |             | 2                     |                               |                            | 20   |
| A 3              | 100               | 5                |             | 4                     |                               |                            | 17   |
| A 4              | 100               | 5                |             | 6                     |                               |                            | 18   |
| A 5              | 100               | 5                |             |                       | 4                             |                            | 14   |
| A 6              | 100               | 5                |             | 6                     |                               | 2<br>(ワックス)                | 16   |
| A 7              | 100               |                  | 5           |                       | 4                             |                            | 17   |
| A 8              | 100               | 5                |             |                       |                               | 4<br>(ステアリン酸)              | 15   |
| A 9              | 100<br>(アルミナB)    | 5                |             | 2                     |                               |                            | 13.5 |

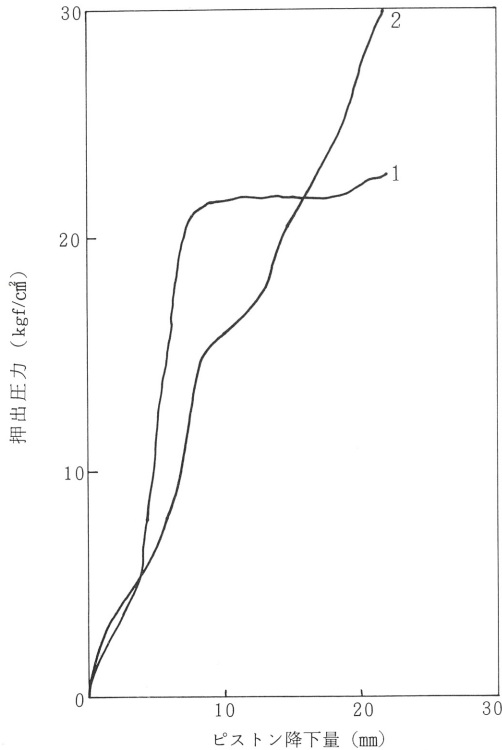


図3 押出圧力とピストン降下量の関係

|               |      |          |      |
|---------------|------|----------|------|
| 1. アルミナA      | 100  | 2. アルミナA | 100  |
| HPMC60SH-4000 | 5    | PEG 4000 | 5    |
| 水分            | 21.5 | 水分       | 18.5 |

共に水が絞り出されることにより、押出圧力がますます上昇することになり、保水性に乏しいといえる。

図4は成形助剤を3%添加した時の押出圧力と水分の関係を示したものである。HPMCはいずれも同傾向を示し、水分の増加と共に押出圧力は低下する。カルボキシメチルセルロース(CMC)はHPMCに比べて、添加水分が5%以上多く必要である。

図5は成形助剤を3%添加した時のたわみ量と水分の関係を示したものである。HPMC及びCMCは共に水分の増加と共にたわみ量は上昇する。

図6-1,6-2は成形助剤を5%添加した時の押出圧力と水分の関係を示したものである。1~5までのセルロース系は3%添加の場合と比べて、同じ傾向を示しているが、傾きが緩やかになっており、圧力も同じ水分に対して低い値を示し、3%の場合と比べて、成形し易いと考えられる。6~10

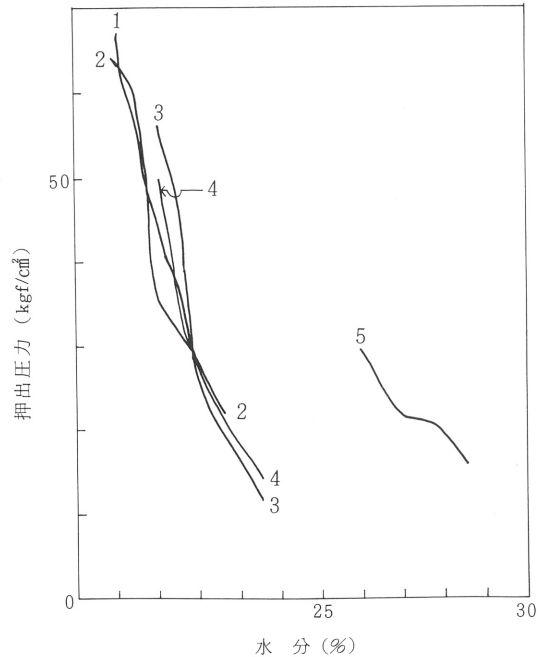


図4 押出圧力と水分の関係(成形助剤3%)

1. HPMC 60SH-4000
2. HPMC 65SH-4000
3. HPMC 90SH-4000
4. HPMC 90SH-15000
5. CMC CB-60

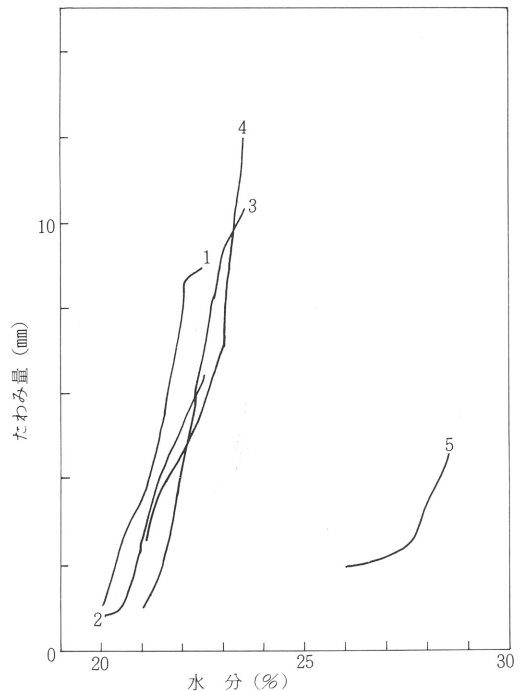


図5 たわみ量と水分の関係(成形助剤3%)

1. HPMC 60SH-4000
2. HPMC 65SH-4000
3. HPMC 90SH-4000
4. HPMC 90SH-15000
5. CMC CB-60

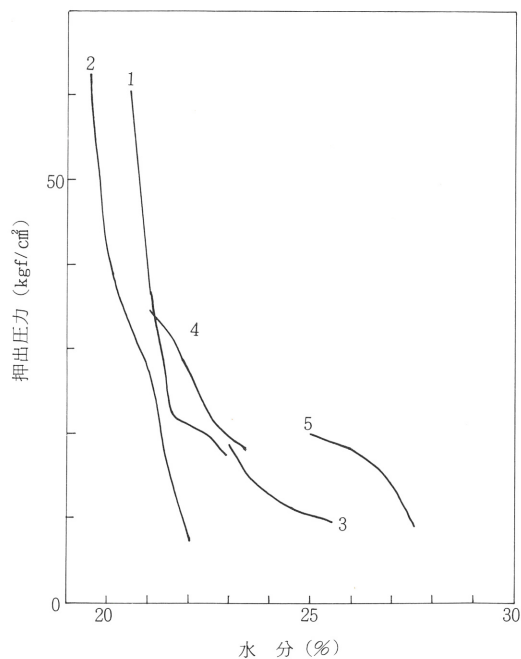


図6-1 押出圧力と水分の関係 (成形助剤5%)

- |                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| 1. HPMC 60SH-4000 | 2. HPMC 65SH-4000  |
| 3. HPMC 90SH-4000 | 4. HPMC 90SH-15000 |
| 5. CMC CB-60      |                    |

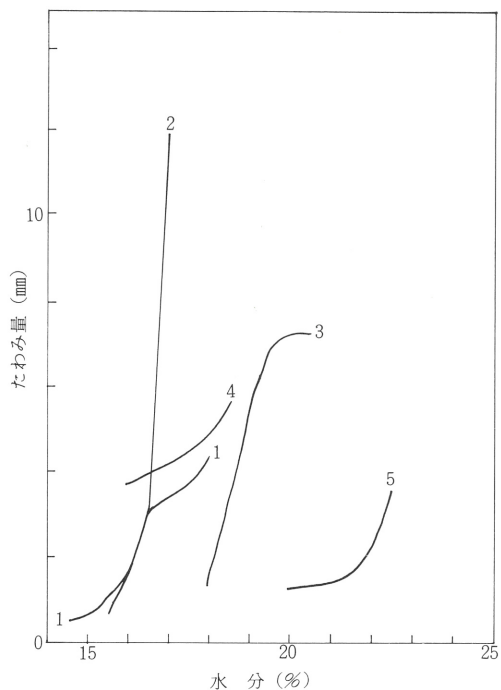


図7-1 たわみ量と水分の関係 (成形助剤5%)

- |                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| 1. HPMC 60SH-4000 | 2. HPMC 65SH-4000  |
| 3. HPMC 90SH-4000 | 4. HPMC 90SH-15000 |
| 5. CMC CB-60      |                    |

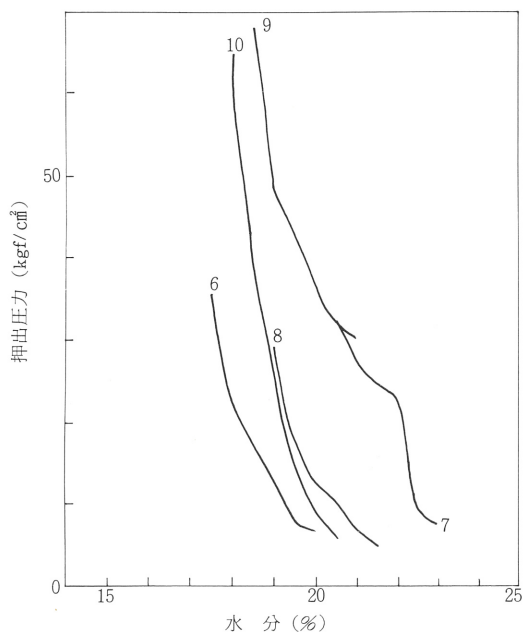


図6-2 押出圧力と水分の関係 (成形助剤5%)

- |               |              |
|---------------|--------------|
| 6. PEG 4000   | 7. PEG 11000 |
| 8. PEO R150   | 9. PEO R1000 |
| 10. PVA PA-05 |              |

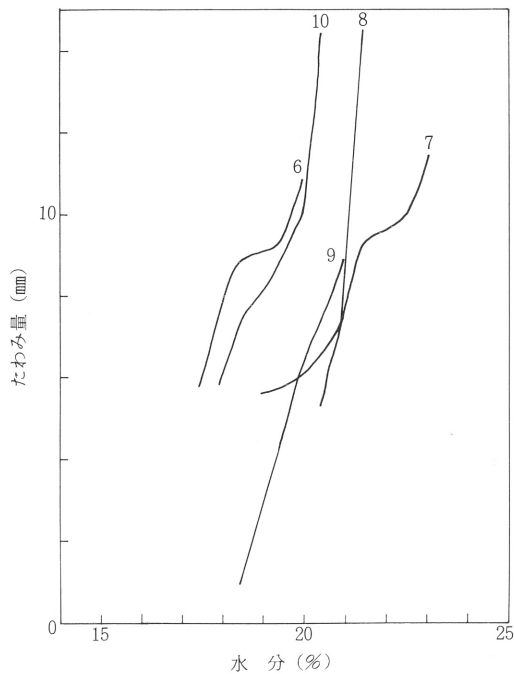


図7-2 たわみ量と水分の関係 (成形助剤5%)

- |               |              |
|---------------|--------------|
| 6. PEG 4000   | 7. PEG 11000 |
| 8. PEO R150   | 9. PEO R1000 |
| 10. PVA PA-05 |              |

は非セルロース系であるが、押出圧力に関してはセルロース系と同じ傾向を示す。

図 7-1, 7-2 は成形助剤を 5 % 添加した時のたわみ量と水分の関係を示したものである。セルロース系は 3 % の場合と比べて、全体にたわみ量が少なく傾きも緩やかであり、押出圧力の結果と合わせて考えると、5 % の方が成形しやすいといえる。非セルロース系の場合、ポリエチレンオキサ이드 (PEO) を除いて、たわみ量が 5 mm 以上を示している。PEO はたわみ量 5 mm 以下になるが、押出圧力が大きい値を示している。従って、非セルロースは結合剤の主成分とはならないと考えられる。

結合剤として必要な性質は潤滑性、保形性及び保水性に優れていることである。潤滑性に優れていることは、粒子間の摩擦の減少により、押出圧力の低下が期待される。保形性の効果は自重による変形を防ぐことにある。保水性の効果は押出成形時の絞り出しを防ぐことである。

従って、結合剤の選定条件として押出圧力 30  $\text{kgf/cm}^2$  以下、たわみ量 5 mm 以下、水分の絞り出しが無いこととすると、HPMC, CMC が条件を満足している。ただし、CMC は HPMC と比べて添加水分を数 % 多く必要とする。

### 3.1.2 可塑分散剤、潤滑剤の添加試験

HPMC の代表例として 60 SH-4000 に可塑分

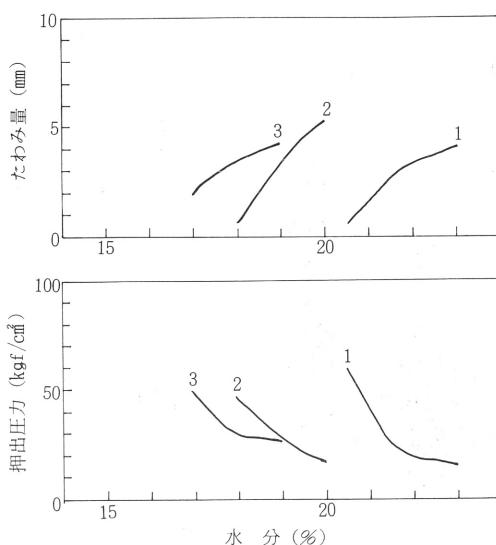


図 8 グリセリンの添加効果

1. 無添加 2. 添加量 2 % 3. 添加量 4 %

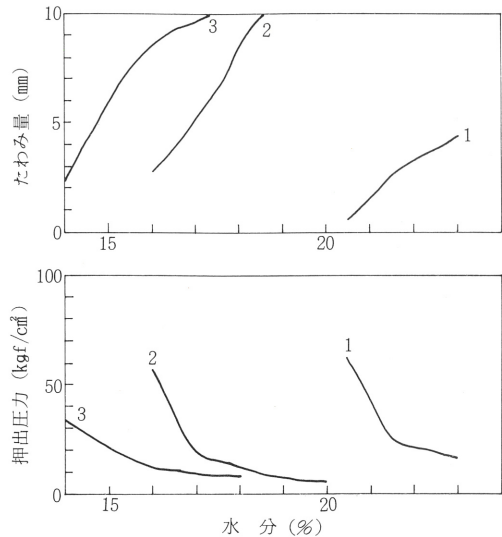


図 9 界面活性剤の添加効果

1. 無添加 2. 添加量 2 % 3. 添加量 4 %

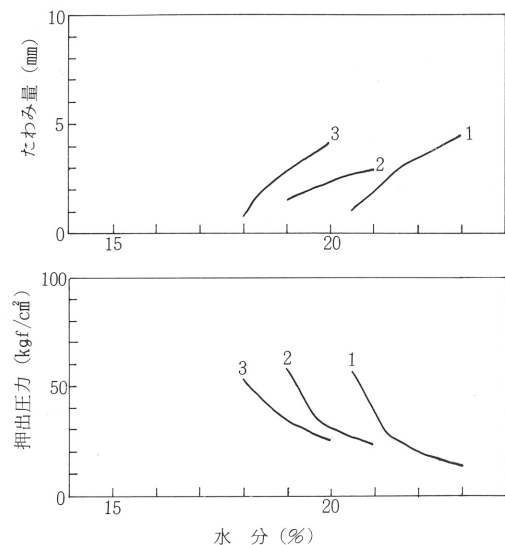


図10 ワックスエマルジョンの添加効果

1. 無添加 2. 添加量 2 % 3. 添加量 4 %

散剤、潤滑剤を添加した試験結果を図 8, 9, 10, 11 に示す。

グリセリンは水分を減らす効果が大きく、2 % 添加で顕著であった。界面活性剤は水分の減少効果がより大きく、押出圧力 30  $\text{kgf/cm}^2$  の場合、無添加のものは 21.2%, 2 % 添加は 16.6%, 4 % 添加は 14.1% の水分になった。

ワックスエマルジョンによる成形物はワックスエマルジョンの添加により水分が低下しているが、エマルジョン中に水分がかなり含まれている

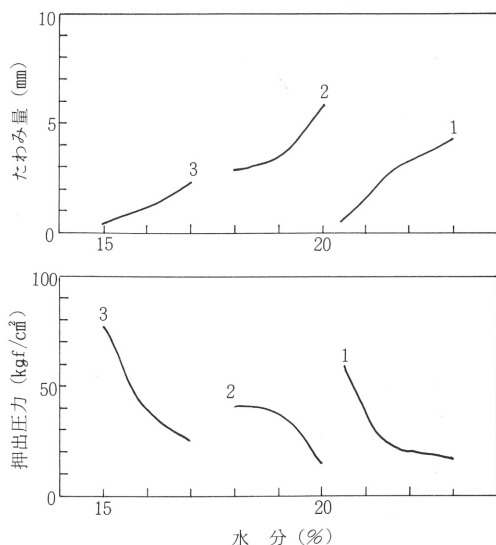


図11 ステアリン酸エマルジョン添加効果

1. 無添加 2. 添加量2% 3. 添加量4%

のでトータル的には水分を少なくする効果は乏しい。ステアリン酸エマルジョンは水分の減少が大きく潤滑剤として効果があつた。

### 3.2 押出成形試験

押出成形試験結果を表3に示す。グリセリン等の可塑分散剤の量及び成形水分の増加に伴い、押出圧力は低下する。これは3.1.2の試験結果と合致する。界面活性剤を用いた調合では、著しく押出圧力が低下している。

成形物のかさ比重は2.31~2.66であり、界面活性剤を用いた調合は2.5以上で大きい値を示している。界面活性剤によりアルミナ粒子の分散性が向上し、充てん密度が高まったことによる。

グリセリン2%添加物は、押出成形後自然放置

すると、亀裂等の乾燥切れを起こす場合がある。グリセリン添加量が多い調合では乾燥切れは発生しにくい。この乾燥切れは、アルミナ原料が微粒子であるため、急速に表面から乾燥し、内部からの水分の供給が十分でないことにより、発生すると考えられる。

焼成性状は成形助剤の種類と量により異なっている。グリセリンの量が4%以下の場合、かさ比重は1550℃焼成で3.7以上であるが、グリセリン6%では3.6以下となっている。界面活性剤を使用した焼成体は1550℃で3.90と最高かさ比重である。これは減水効果により、気孔の量が少なくなったためと考えられる。

原料が異なるA1, A9を比較すると、平均粒子径の大きいA9は成形水量がかなり少なく、押出圧力も低く、押し出し易い。このように粒子の大小により、成形性がかなり異なっているため、成形助剤の効果については、原料ごとに詳細に検討する必要がある。

本研究において、アルミナ原料と成形助剤の混練に、混合攪拌機及び押出成形機を用いたが、混練操作による不純物の混入が想定され、性能上も問題になる場合がある。各々の工程で混入した不

表4 混練操作による不純物の混入 (ppm)

| 試料            | Cr   |     | Ni |    |
|---------------|------|-----|----|----|
|               | Cr   | Ni  | Cr | Ni |
| アルミナ A        | 0.1  | 0.1 |    |    |
| 混合攪拌機による混練物   | 1.2  | 0.4 |    |    |
| 押出成形機による1回混練物 | 3.5  | 1.0 |    |    |
| " 2回混練物       | 6.5  | 1.9 |    |    |
| " 成形物         | 10.3 | 2.7 |    |    |

表3 乾燥性状及び焼成性状

| 調査番号 | 押出圧力<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 乾燥収縮率<br>(%) | 乾燥曲げ強さ<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 成形かさ<br>比 重 | 焼成収縮率(%)       |                | 焼成かさ比重          |                 |
|------|--------------------------------|--------------|----------------------------------|-------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|      |                                |              |                                  |             | 1550℃          | 1600℃          | 1550℃           | 1600℃           |
| A 1  | 49                             | 3.9          | 148                              | 2.31        | 14.1           | 15.9           | 3.71            | 3.86            |
| A 2  | 32                             | 4.8          | 142                              | 2.33        | 15.0           | 15.8           | 3.74            | 3.88            |
| A 3  | 53                             | 4.2          | 117                              | 2.35        | 14.4           | 15.7           | 3.72            | 3.84            |
| A 4  | 19                             | 1.6          | 86                               | 2.39        | 13.0           | 15.5           | 3.59            | 3.84            |
| A 5  | 37                             | 1.2          | 100                              | 2.58        | 12.1           | 12.9           | 3.90            | 3.92            |
| A 6  | 19                             | 3.0          | 100                              | 2.43        | 13.9           | 15.2           | 3.59            | 3.88            |
| A 7  | 12                             | 2.9          | 85                               | 2.30        | 12.8           | 14.5           | 3.58            | 3.80            |
| A 8  | 44                             | 3.6          | 228                              | 2.34        | 14.3           | 15.4           | 3.70            | 3.84            |
| A 9  | 22                             | 4.1          | 94                               | 2.66        | (1650℃)<br>8.6 | (1700℃)<br>9.4 | (1650℃)<br>3.44 | (1700℃)<br>3.64 |

純物について ICP によって測定した結果を表 4 に示す。混練操作のくり返しにより、原料接触部に使用しているステンレス鋼の主成分である Ni, Cr が一様に増加している。高純度なものを取り扱う場合、混練操作に留意する必要がある。

#### 4. まとめ

1, 結合剤としてはヒドロキシプロピルメチルセルロース, カルボキシメチルセルロースが有効である。

2, 可塑分散剤としてはグリセリン等の多価アルコール及び界面活性剤が有効である。

3, 乾燥特性は成形助剤の影響を大きく受けるため、乾燥条件等の設定には注意する必要がある。

4, アルミナ原料の粒子径により、成形性は大きく変わるので成形助剤, 成形水分は原料毎に検討する必要がある。

#### 謝辞

本研究実施にあたり、御協力いただいた本センター研究生の杉浦重仁氏に深く感謝します。