

8) ファイン部材の押出成形技術に関する研究

古田祥知子

アルミナ及び YSZ を用い、原料種の違いによる坏土特性の違いを調べた。同じ添加剤の配合でも原料の違いによって坏土の保形性、流動特性は異なり、YSZ の方がより少ない水分量で流動性の良い坏土が得られることが分かった。また同じ配合であっても YSZ の方が潤滑性は良好であったが、一方で粒子同士の接着力は小さく、乾燥時のひび割れが起りやすかった。

1.はじめに

押出し成形法は、各種セラミックス製品の製造に多く用いられている。最近では燃料電池関連部材をはじめとして製品の利用分野は多様化・高度化している。本研究では、セラミックス成形の基礎となる、種々の原料特性に対応した配合条件、成形条件と成形体特性の傾向等に関する技術データを集積するとともに、ファイン部材を成形する際の製造条件を確立し、製品製造現場における新製品開発に貢献することを目指す。

昨年度は、アルミナ粉末を原料に用いて成形助剤の種類の違いによる坏土特性及び成形性の変化を調べた。できるだけ少ない成形助剤と溶媒(水分)の使用で良好な成形体を得るために、結合剤(バインダー)や潤滑剤など各種添加剤の使用による坏土特性の改善を試みたところ、成形助剤の一部をより接着力の強いバインダーに置き換えたり潤滑剤を添加することによって、成形助剤及び水分量をおさえることが可能であり、粒子同士の結合力不足によるひび割れや潤滑性の不足による成形体表面のささくれを防止することができた¹⁾。

本年度は、アルミナ及び YSZ を原料に用い、原料の種類による坏土特性、成形特性の変化を調べるとともに、坏土調製時の温度の違いによる流動特性の変化、成形体特性の変化についても調べた。

2.実験方法

2.1 使用原料

原料粉末にはアルミナ(住友化学製、AES-21)及び YSZ(第一稀元素、UZY-8H-4000、以下 UZY-8H と略記)を用いた。坏土を調製するための成形助剤にはユケン工業製 YB-132A、YB-154 を使用した。

2.2 坏土の調製

原料粉末に対し、成形助剤を 10~12mass%、溶媒として水を 12~22mass% 添加してミキサーで予備混合を行った後、混練機(宮崎鉄工製 MP-30)に 3 回通して坏土を調製した。成形助剤はメチルセルロースなどの有機物を多く含有しており、混練による発熱でゲル化すると良好な坏土が得られないため、ジャケットに冷却水を流し $7 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ちながら混練を行った。ただし、混練温度の違いによる坏土特性の変化を確認するため、冷却温度を $14 \pm 1^\circ\text{C}$ とした場合、冷却を行わなかった場合(室温 22°C 時)の条件でも同様に混練を行った。

2.3 坏土の特性評価

調製した坏土は、レオメータ(島津製作所製 CFT-100D)でせん断応力とせん断速度の相関から流動特性を評価した。

成形時の特性としては、前年度に行ったのと同様の方法¹⁾で、簡易押出成形機で 5mm φ のノズルから水平に 20mm 押出した時の垂直方向への変形量によって、◎(2mm 以下)、○(2~4mm)、△(4~8mm)、×(8mm 以上)の 4 段階で保形性の評価を行った。また、成形体中の原料粒子同士の結合力及び潤滑性の評価として、原料粒子同士の結合力不足による成形体のひび割れが生じた場合を△、潤滑性が不足してノズルに坏土が粘着し、成形体表面がささくれた場合を×、良好な成形体を得られた場合を○とした。

3. 結果と考察

AES-21 及び UZY-8H に対し、成形助剤として YB-154 を用いて調製した坏土の流動特性を図 1~5 に示す。同じ調合比であっても原料の違いにより流動特性は大きく異

なり、図 1 からわかるように、同一の配合において流速の変化に対するせん断応力の変化は UZY-8H より AES-21の方が若干大きく、UZY-8Hの方が高い流動性を示している。図2と3の比較から、助剤添加量10mass%の場合、AES-21 で水分 16mass%の坏土と UZY-8H で水分 12mass%の坏土が同程度の流動性をもつことがわかる。すなわち、UZY-8Hの方がより少ない水分量で流動性の高い坏土を得ることができるといえる。助剤添加量12mass%の場合においても同様の傾向で、図4と5の比較から、同一の配合ではUZY-8Hの方が高い流動性を示した。

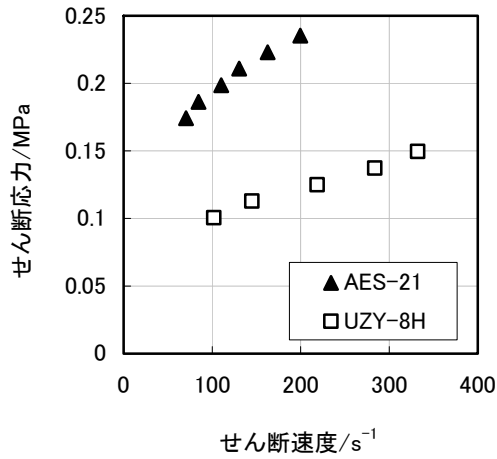


図 1 AES-21 及び UZY-8H に YB-154 を 10mass%加えて調製した坏土の流動特性。水分: 12mass%。

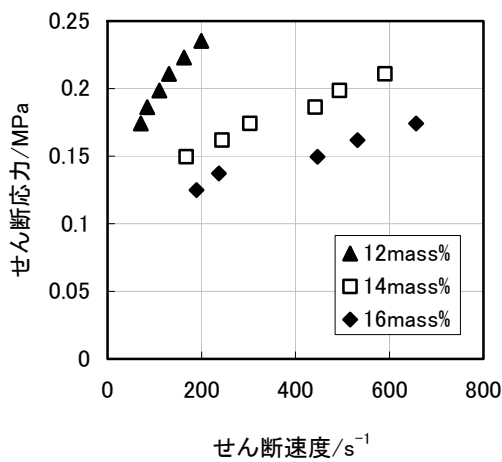


図 2 AES-21 に成形助剤 YB-154 を 10mass%加えて調製した坏土の流動特性。水分: 12~16mass%。

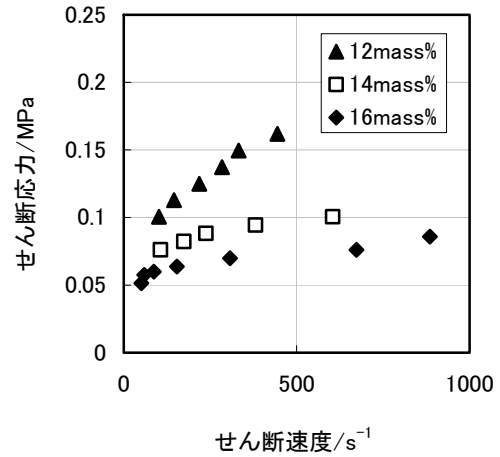


図 3 UZY-8H に成形助剤 YB-154 を 10mass%加えて調製した坏土の流動特性。水分: 12~16mass%。

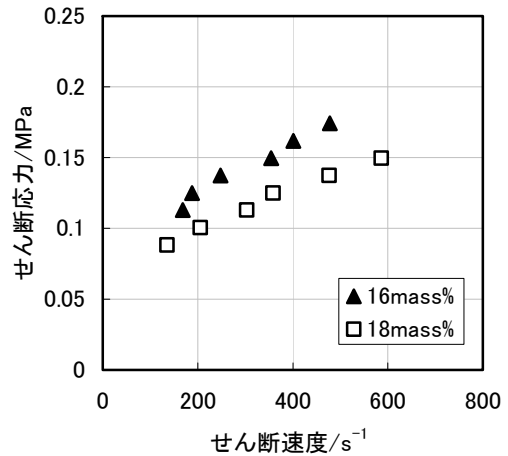


図 4 AES-21 に成形助剤 YB-154 を 12mass%加えて調製した坏土の流動特性。水分: 16~18mass%。

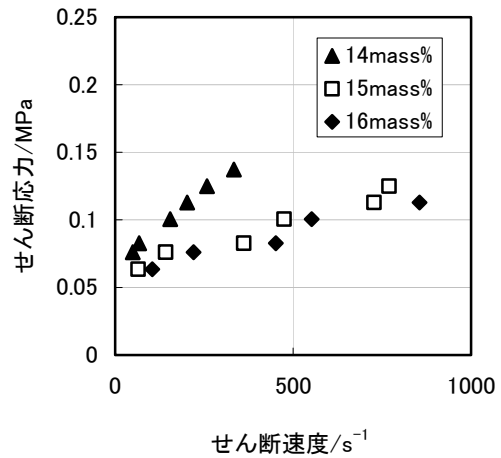


図 5 UZY-8H に成形助剤 YB-154 を 12mass%加えて調製した坏土の流動特性。水分: 14~16mass%。

AES-21 及び UZY-8H に YB-154 を用いて調製した坯土で簡易成形を行ったときの成形体の保形性比較を表 1 に、成形体中粒子同士の結合力(密着性)、潤滑性の比較を表 2 に示す。坯土の流動性が高かった UZY-8H では、AES-21 と比較して同じ水分量でも保形性が全体的に小さいことがわかる。特に助剤 10mass% で水分量が 16mass% まで高くなると、成形時変形量は 4mm 以上となった。一方で、粒子同士の結合力、潤滑性については UZY-8H の方が良好で、水分量が多いときに AES-21 で見られるような、ベタつきによる成形体表面のささくれは見られなかった。表 1 で◎、表 2 で○の条件を両方満たす配合を選択することで、それぞれの原料において適した成形体を得ることができた。

表 1 AES-21 及び UZY-8H に YB-154 を添加して調製した坯土で簡易成形を行ったときの成形体の保形性比較

◎ 押出時変形量 2mm 以下、○ 押出時変形量 2-4mm、
△ 押出時変形量 4-8mm、× 押出時変形量 8mm 以上、
- 坯土調製不可。

原料		AES-21		UZY-8H	
助剤添加量 (mass%)		10	12	10	12
水分量 (mass%)	12	◎		○	
	13	○	-	○	
	14	○	◎	○	◎
	15	○	◎	○	○
	16	○	○	△	○

表 2 AES-21 及び UZY-8H に YB-154 を添加して調製した坯土で簡易成形を行ったときの成形体中粒子の結合力及び潤滑性の比較

○: 良、△: 結合力不足によるひび割れ有り、
×: 潤滑性不足によるささくれ有り、-: 坯土調製不可。

原料		AES-21		UZY-8H	
助剤添加量 (mass%)		10	12	10	12
水分量 (mass%)	12	○		○	
	13	○	-	○	
	14	×	○	○	○
	15	×	○	○	○
	16	×	○	○	○

次に、成形助剤として YB-132A を用い、AES-21 及び UZY-8H で調製した坯土の流動特性を図 6 に示す。原料種の違いと流動性の傾向は YB-154 を成形助剤に用いたときと同様に、AES-21 の方が同一配合においてはせん断速度に対してのせん断応力の変化が大きく、UZY-8H の方が高い流動性を示した。簡易成形を行ったときの成形体の保形性比較を表 3 に、成形体中粒子同士の結合力(密着性)、潤滑性の比較を表 4 に示す。YB-132A は坯土調製のために YB-154 より多くの水分を必要とするが、保形性は優れていた。原料として AES-21、UZY-8H のいずれを用いた場合でも、調製した坯土の簡易押出変形量は 2mm 以下で保形性は極めて良好であった。一方、成形体中粒子の結合力は、AES-21 と比べて UZY-8H では小さく、乾燥時に密着不足によるひび割れが生じた。潤滑性についてはいずれも問題なかった。

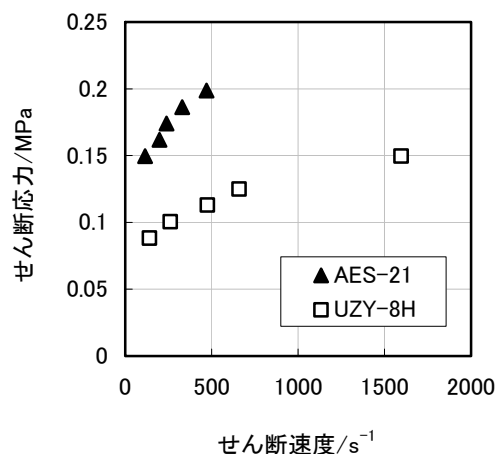


図 6 AES-21 及び UZY-8H に YB-132A を 12mass% 加えて調製した坯土の流動特性 水分: 22mass%。

表 3 AES-21 及び UZY-8H に YB-132A を 12mass% 添加して調製した坯土で簡易成形を行ったときの成形体の保形性比較

◎ 押出時変形量 2mm 以下、○ 押出時変形量 2-4mm、
△ 押出時変形量 4-8mm、× 押出時変形量 8mm 以上、
- 坯土調製不可。

原料		AES-21	UZY-8H
水分量 (mass%)	18	◎	◎
	20	◎	◎
	22	◎	◎

表4 AES-21及び UZY-8Hに YB-132Aを 12mass 添加して調製した坏土で簡易成形を行ったときの成形体中粒子の結合力及び潤滑性の比較。

○: 良、△: 結合力不足によるひび割れ有り、
×: 潤滑性不足によるささくれ有り、-: 坏土調製不可。

原料		AES-21	UZY-8H
水分量 (mass%)	18	○	△
	20	○	△
	22	○	△

次に、混練時のジャケット冷却温度が $7\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 $14\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、及び冷却を行わなかった場合(室温 22°C 時)、で作製した坏土の流動特性を評価した結果を図7、図8に示す。AES-21、UZY-8Hのいずれにおいても、冷却なしのときが最もせん断応力が小さく、せん断速度に対しての傾きに変化はないが、せん断応力の大きさとしては $7\pm 1^{\circ}\text{C}$ に冷却した場合が最も大きい。せん断応力と粘度の関係でみると、冷却温度が低い方が粘度が高くなっており、混練時に冷却を行うことによって成形助剤のもつ粘性が発現することが確認できる(図9、10)。

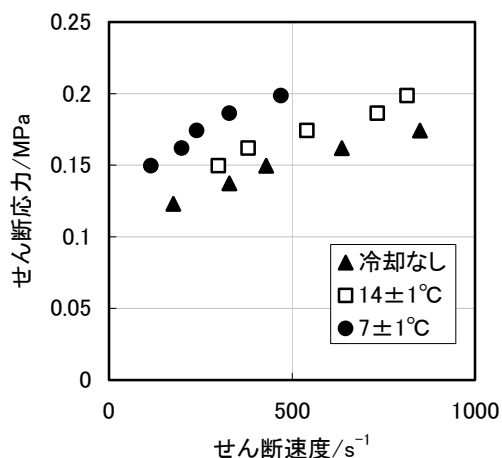


図7 AES-21に YB-132Aを 12mass%、水を 22mass% 加えて調製した坏土の流動特性の混練温度による変化。

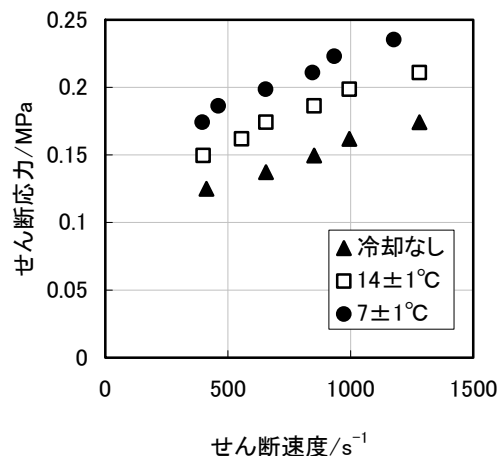


図8 UZY-8Hに YB-132Aを 12mass%、水を 18mass% 加えて調製した坏土の流動特性の混練温度による変化。

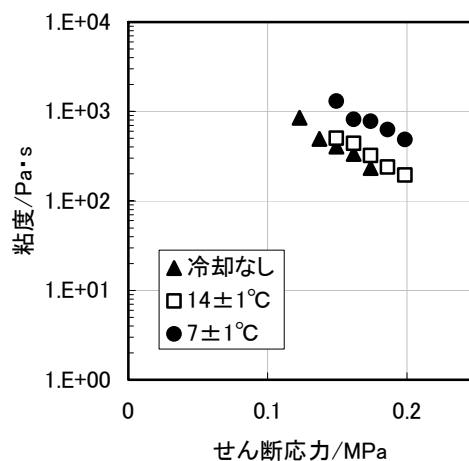


図9 AES-21に YB-132Aを 12mass%、水を 22mass% 加えて調製した坏土の粘性に及ぼす混練温度の影響。

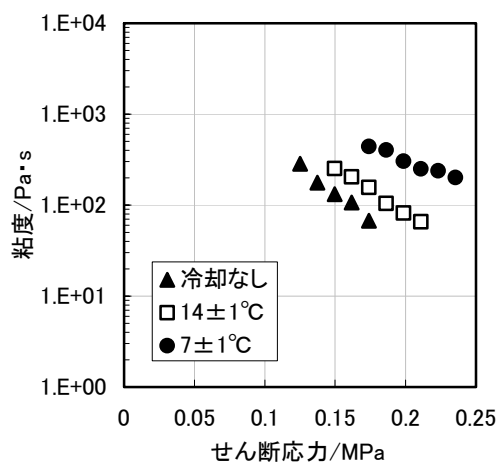


図10 UZY-8Hに YB-132Aを 12mass%、水を 18mass% 加えて調製した坏土の粘性に及ぼす混練温度の影響。

UZY-8H を原料にして調製した坏土で 5mm ペレット状成形したサンプルの 1400°C 焼成体の気孔分布(微分曲線)を図 11 に示す。坏土調製の混練時に冷却を行わなかったものは、冷却を行ったものと比較して気孔の分布が若干ではあるが気孔サイズが大きいほうに広がっており、分布のピークトップも気孔サイズが大きいほうにシフトしていることがわかる。これは、冷却を行った場合には混練時に成形助剤が完全に播り潰され、原料粒子の周囲に均一に分布しているのに対し、冷却を行わなかった場合にはゲル化によって大きな粒で残存している部分もあり、原料粒子の周囲への分布に不均一が起こったものと推測され、混練時の温度コントロールの重要性が確認された。

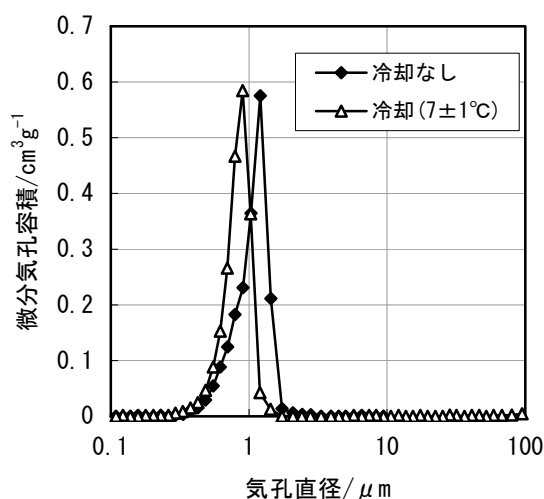


図 11 UZY-8H で調製した坏土で成形・焼成したサンプルの気孔特性における、混練温度の影響。
 調合条件 YB-132A: 12mass%、水: 18mass%、
 焼成温度: 1400°C。

4.まとめ

アルミナ及び YSZ を用い、原料種の違いによる坏土特性の違いを調べた。同じ添加剤の配合でも原料の違いによって坏土の保形性、流動特性は異なり、YSZ の方がより少ない水分量で流動性の良い坏土が得られることが分かった。また同じ配合であっても YSZ の方が潤滑性は良好であったが、一方で粒子同士の接着力は小さく、乾燥時のひび割れが起こりやすかった。また、混練時の冷却の

有無と坏土の特性、成形体の特性について評価し、良好な坏土を得るための温度管理の重要性が確認された。

これまでに得られた配合条件と坏土特性の傾向に関する知見については、今後、燃料電池部材関連の部材の成形の研究を行う中で活用していく予定である。さらに、様々な原料を用いたケースにおいても成形条件に関するデータを収集していく必要があるので、実際の開発研究の中で得られるデータを今後ともさらに蓄積していく予定である。

参考文献

- 1) 古田祥知子、佐賀県窯業技術センター平成 20 年度研究報告書、31-34 (2009).