

坏土の押出成形能

島村 修 山崎 達夫 清水 覺

Extrusion Behavior of Structural Clay

by

Osamu SHIMAMURA, Tatsuo YAMAZAKI and Satoru SHIMIZU

頁岩粘土の可塑性並びに代替原料の活用による坏土の可塑性等について試験し、タイル等窯業建材品用坏土の押出成形能について検討した。

頁岩粘土は粉碎度を高めるほど、成形水分の範囲が広くなり、坏土の可塑性も増大した。また、頁岩粘土を炭酸ソーダ等で化学的处理すると、モンモリロナイト等粘土鉱物の結晶構造に変化が起り、可塑性が増大した。

瓦用配合粘土等を活用し、頁岩粘土と置換したり、頁岩粘土の配合量を減ずることによって、従来の坏土よりも成形能が大幅に向上した。

1. ま え が き

常滑地区ではタイル、陶管等窯業建材品の原料として、常滑市及びその周辺から産出する頁岩粘土を大量に使用しているが、最近、頁岩粘土の品位が低下し、従来から常滑地区で行われている製土方法では、欠点が発生しやすくなっている。

特に、頁岩粘土の粉碎度が悪く水の浸透が不十分となるため、坏土の混練が不均質になり、押出された成形品の寸法精度の低下やラミネーションの原因になっている。

本研究では、頁岩粘土（大流頁岩、乳母子頁岩）、富貴赤粘土等を用い、頁岩粘土の粉碎度が可塑性に及ぼす影響、化学的处理が鉱物及び可塑性に及ぼす影響並びに代替原料の活用による可塑性等について試験し、坏土の調整面から窯業建材品の成形能の改善と品質向上について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 使用原料

原料の粉碎度が可塑性に及ぼす影響並びに化学的处理が鉱物及び可塑性に及ぼす影響を検討するため、大流頁岩を用いた。また、代替原料の活用による可塑性を検討するために、乳母子頁岩、富貴赤粘土、瓦用配合粘土、悦洞木節、神明粘土及び内福寺粘土を用いた。これらの原料の粒度分布を図1-1及び図1-2に示し、化学組成は表1に示す。

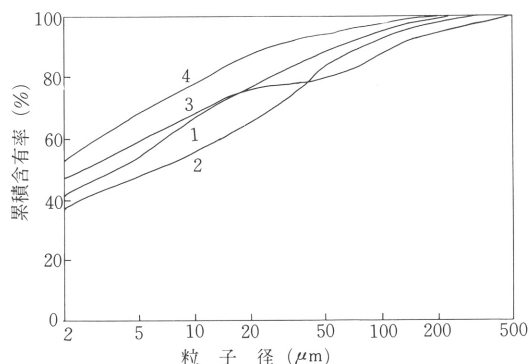


図1-1 原料の粒度分布

1. 大流頁岩 2. 乳母子頁岩
3. 瓦用配合粘土 4. 内福寺粘土

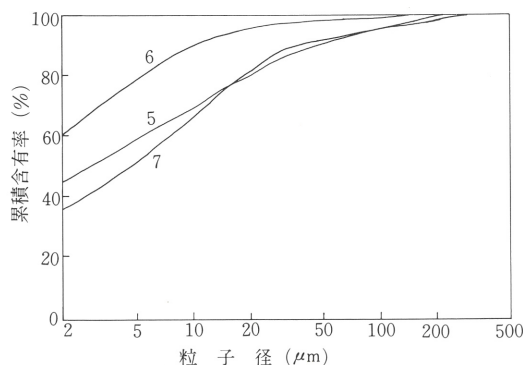


図1-2 原料の粒度分布

5. 富貴赤粘土 6. 悦洞木節粘土
7. 神明粘土

表1 化学組成

原 料	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
大 流 頁 岩	5.31	66.6	17.2	5.13	0.67	0.30	0.83	0.76	2.94
乳 母 子 頁 岩	4.94	68.7	16.1	4.27	0.66	0.40	0.75	1.24	2.70
瓦 用 配 合 土	6.05	67.8	18.4	3.12	0.69	0.27	0.56	0.73	2.42
富 貴 赤 粘 土	5.32	66.7	17.0	5.54	0.83	0.11	0.70	0.82	2.95
悦 洞 木 節 粘 土	6.88	70.2	18.6	0.87	0.96	0.14	0.41	0.21	1.71
内 福 寺 粘 土	14.13	49.9	26.6	8.20	1.92	0.00	0.51	0.51	0.75
神 明 粘 土	5.16	76.4	15.0	0.41	0.82	0.10	0.01	0.77	1.41

その他、収縮調整材としてシャモットを使った。

2.2 可塑性試験

ペファーコルン法及び圧縮法により可塑性の測定をした。ペファーコルン法では変形比3.3に相当する含水率を可塑性指数とした。なお、圧縮法による試験方法は、含水率の異なる各種坏土を金型で3.3cmφ×4cmの大きさに成形し、圧縮試験機により試験体上部から圧縮速度5mm/minで加圧し、試験体側面にキレツが発生した時の荷重積分値(圧縮縮みと荷重曲線で囲まれる面積)を比較し、この値を、ここでは可塑性値とした。

2.3 押出試験

押出し能力500kg/hrの二軸真空押出成形機を用いて、1.5×3×13cmの角柱状試験体を成形できる条件で押出試験を行った。成形時の圧力は押出成形機の先端部に取り付けられた圧力センサーによって成形圧を測定した。

上記の試験体を凍結試験、ホログラフィー試験及び乾燥、焼成性状等の測定に供した。

2.4 凍結試験

2.3で述べた試験体を成形直後に-20±3℃に保持した冷凍試験機に入れ、3時間経過した後取り出し自然乾燥した。この試験体を1100℃で焼成し、成形時の押出方向に直角に切断して、切断面のラミネーションの有無を観察した。

2.5 ホログラフィー試験

2.3で述べた試験体を成形直後にホログラフィーで観察し、試験体の押出歪を干渉縞の状態によって判定した。その結果を、ホログラフィーカメラを使って、露光間隔30秒、二重露光条件で撮影した。

2.6 乾燥、焼成性状

2.3で述べた試験体を自然乾燥後110℃で7時間

乾燥して、乾燥性状を測定した。乾燥収縮は線収縮率を求め、乾燥曲げ強さは三点曲げ法によって試験した。

同様の試験体を1050℃、1100℃、1150℃及び1200℃の4段階で焼成し、全収縮率及び焼成曲げ強さを求め、3時間煮沸法により吸水率を測定した。

3. 試験結果と考察

3.1 頁岩粘土の成形能

3.1.1 大流頁岩の可塑性

(1) 粉砕度が可塑性に及ぼす影響

16メッシュと32メッシュ篩を全通した頁岩粘土を用いて測定した可塑性値は、ペファーコルン法による値を図2に、圧縮法による値を図3に示す。

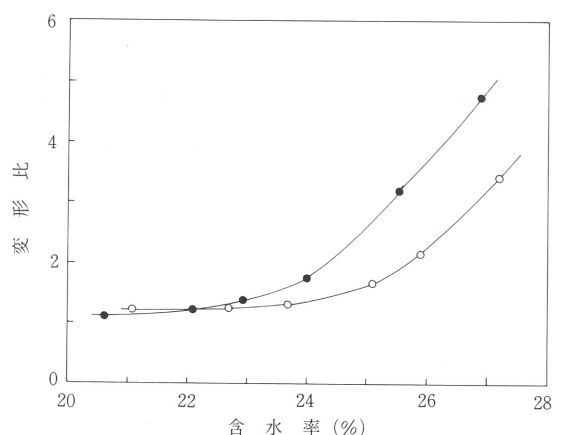


図2 粉砕度の違いによる含水率と変形比の関係

○ — ○ 32メッシュ篩通過試料
● — ● 16メッシュ篩通過試料

ペファーコルン法による測定結果では、可塑性

指数が16メッシュ篩通過試料で25.6%, 32メッシュ篩通過試料で27.1%となり, 32メッシュ篩通過試料の方が可塑性指数が大きい。

圧縮法による測定結果でも, 16メッシュ篩通過試料は含水率22.9%のときに39cm³の可塑性値を示し, 32メッシュ篩通過試料は含水率23.6%のとき58cm³の可塑性値を示し, 32メッシュ篩通過試料の方が可塑性が大きく, 成形に必要な水分範囲が広がっている。

これらのことから, 大流頁岩は粉砕度を高めるほど可塑性が大きくなり, 成形能が向上する。

(2) 化学的処理が鉱物組成に及ぼす影響

塩酸, 炭酸ソーダ等で大流頁岩を化学的に処理し, 処理前後のX線強度比を表2に示す。X線強度から次のことがわかった。

表2 化学的処理前後のX線強度比

	モンモリロナイト		クロライト		カオリナイト		雲		母
	原 土	粉砕物	原 土	粉砕物	原 土	粉砕物	原 土	粉砕物	
無 添 加	0.24	0.24	0.16	0.16	0.44	0.44	0.45	0.45	
塩 酸	0.10	0.09	0.16	0.13	0.37	0.32	0.48	0.37	
炭 酸 ソ ー ダ	0.20	0.06	0.16	0.14	0.36	0.36	0.45	0.45	
エチレングリコール	シフト	シフト	0.16	0.23	0.40	0.40	0.46	0.47	
塩化ナトリウム	0.12	0.04	0.16	0.15	0.47	0.39	0.42	0.39	

注) 石英の (1010) 面のX線強度を1とする。

① 原土に及ぼす影響

塩酸処理：モンモリロナイト及びカオリナイト鉱物が一部破壊されるが, クロライト及び雲母はほとんど変化しない。

炭酸ソーダ処理：モンモリロナイト及びカオリナイト鉱物が一部破壊されるが, クロライト及び雲母は変化しない。

エチレングリコール処理：モンモリロナイトのピークのシフトによる変化のみで, 他の鉱物の変化はない。

塩化ナトリウム処理：モンモリロナイトが一部破壊されるが, 他の鉱物はほとんどない。

② 粉砕物に及ぼす影響

①で述べた化学的処理を粉砕物について行った場合, いずれも原土のときよりも鉱物の結晶構造変化が大きい。

以上のことから, 化学的処理を行うことにより, 頁岩粘土を構成している粘土鉱物の一部が破壊さ

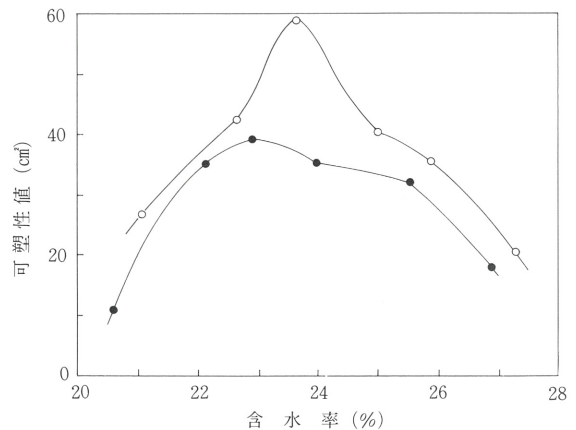


図3 粉砕度の違いによる含水率と可塑性値の関係

○ — ○ 32メッシュ篩通過試料
● — ● 16メッシュ篩通過試料

れ, 強固な結合をほぐすので, 水の浸透性が良くなるとともに, 可塑性が増大するものと思われる。

また, 化学的処理の効果を高めるためには, 原料の粉砕を十分行う必要がある。

(3) 化学的処理が可塑性に及ぼす影響

16メッシュ篩通過試料で坏土を調整し, 塩酸, 炭酸ソーダ, エチレングリコール及び塩化ナトリウム処理したものについて可塑性を測定した結果を図4, 図5に示す。

ペファーコルン法では, 可塑性指数が, それぞれ, 塩酸の場合25.9%, 炭酸ソーダの場合27.2%, エチレングリコールの場合25.7%, 塩化ナトリウムの場合25.9%であった。

圧縮法では, 含水率と可塑性値が, それぞれ, 塩酸の場合24.0%, 32cm³, 炭酸ソーダの場合24.5%, 57cm³, エチレングリコールの場合22.9%, 40cm³, 塩化ナトリウムの場合23.2%, 43cm³であった。

以上のことから, 炭酸ソーダによる処理が最も

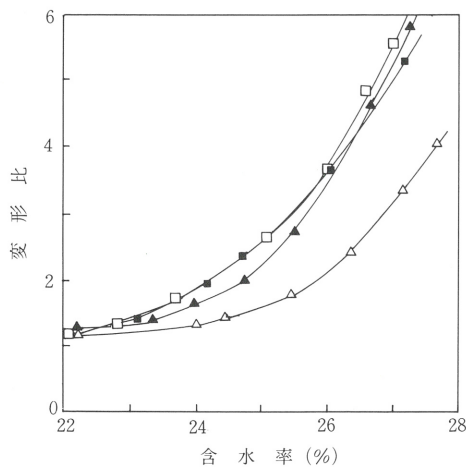


図4 化学的処理による含水率と変形比の関係

△—△ 炭酸ソーダ □—□ エチレングリコール
▲—▲ 塩酸 ■—■ 塩化ナトリウム

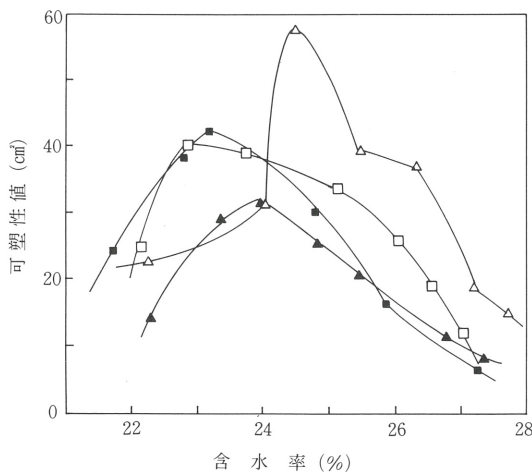


図5 化学的処理による含水率と可塑性値の関係

△—△ 炭酸ソーダ □—□ エチレングリコール
▲—▲ 塩酸 ■—■ 塩化ナトリウム

大きい可塑性を示し、その時の含水率も高い値を示した。これは、(2)で明らかなように、モンモリロナイト及びカオリナイト鉱物を破壊する効果が大きく、水の浸透性が良くなり、可塑性が増大したと思われる。従って、以後の試験では化学的処理の場合、炭酸ソーダを1%添加したものについて評価した。

3.1.2 大流頁岩の押出試験

(1) 成形水分と押出圧力

成形水分と押出圧力の関係を図6に示す。成形水分23.1%を境にして、炭酸ソーダを1%添加し

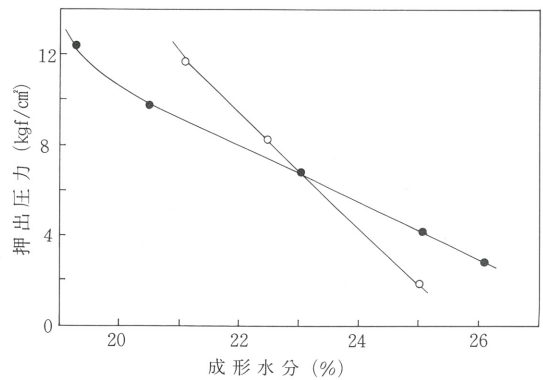


図6 成形水分と押出圧力の関係

○—○ 無添加 ●—● 炭酸ソーダ1%添加

た坯土は、無添加のものより低水分側で、押出圧力が小さくなった。また、成形に必要な水分量の設定範囲を広くとることが可能になり、押出成形能が大幅に向上した。

(2) 押出成形体の配向性

押出成形体の押出方向に対して平行な面をA面とし、垂直な面をB面として、大流頁岩の試験体のA、B面のX線回折をした。その結果は、図7

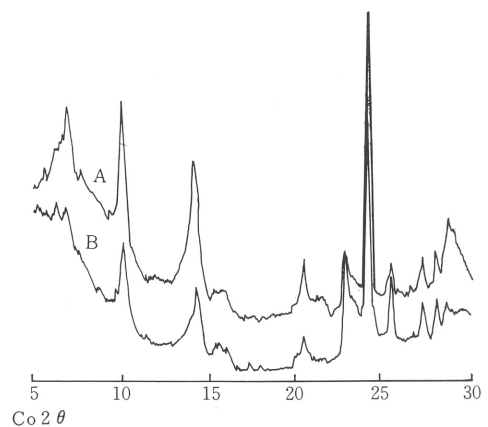


図7 押出成形体のX線回折図

A 押出方向に平行 B 押出方向に直角

に示すようにモンモリロナイト、カオリナイト鉱物及び雲母の扁平粒子はいずれも押出方向に平行な配向になっていることがわかった。炭酸ソーダを添加した坯土についても同様な配向がみられる。

上記の押出成形体を1100℃で焼成し、配向について調べた結果、A面にムライト及び赤鉄鉱が多くみられ、押出時に粘土鉱物が表層へ集中したこ

とがわかった。

(3) 凍結試験によるラミネーションの評価

2.4で述べた方法で作製した試験体の切断面の状態を観察すると、図8にみられる様に、炭酸ソ

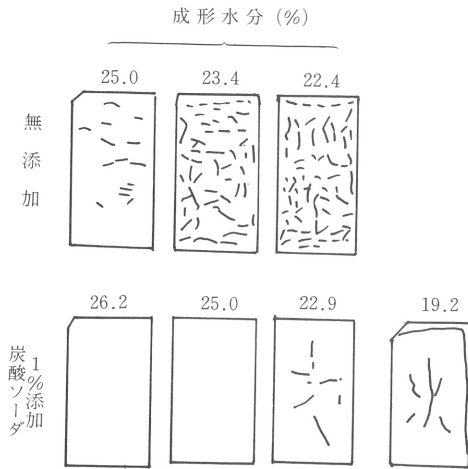


図8 凍結試験体の切断面

ーダ無添加物についてはラミネーションが確認されたが、炭酸ソーダ1%添加物については、成形水分22.9%をこえるものはラミネーションの発生が認められなかった。これは、炭酸ソーダの添加により成形時の水分均一化が促進されるため、凍結させた時に氷の応力の緩和が容易となって試験体に亀裂が発生しにくくなっているからである。

(4) ホログラフィー法による収縮異方性の評価

大流頁岩の押出成形体をホログラフィー法により観察すると、図9に示すように、同心円状の干渉縞が試験体上部に現われており、縞の間隔が不規則に乱れている。これは、試験体の乾燥歪を表わしており、不規則な乱れは収縮異方性の大きい

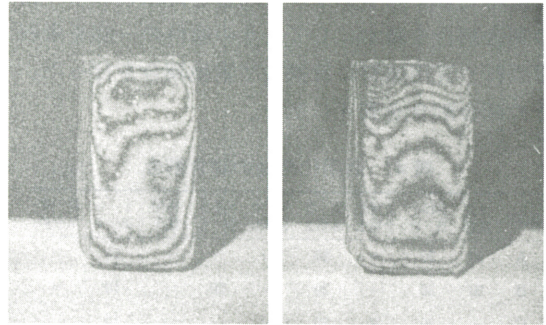


図9 成形体のホログラム

ことを示している。また、炭酸ソーダを添加した押出成形体は、干渉縞がほぼ水平方向に並んでいる。これは、収縮が試験体の上部から始まることを表わしており、収縮異方性が小さいことを示している。以上のことから、坏土に炭酸ソーダを添加すると押出成形体の収縮異方性は小さくなる。

3.1.3 大流頁岩の乾燥、焼成性状

大流頁岩の乾燥性状及び焼成性状は表3に示すとおり、乾燥性状では、炭酸ソーダ添加物は無添加物よりも乾燥収縮率及び乾燥曲げ強さが大きくなった。また、成形時の水分量を減ずるほど乾燥収縮は小さくなり、乾燥曲げ強さが大きくなった。焼成性状では、炭酸ソーダ添加物は無添加物よりも曲げ強さが増大し、吸水率が低下した。これは、炭酸ソーダの添加により、焼結が促進されたものと思われる。

3.2 代替原料活用による坏土の成形能

3.2.1 素地調合試験

2.1で述べた原料を自然乾燥後粉碎し、16メッシュ篩を全通された試料を用い、従来から常滑地区

表3 大流頁岩の物理的性質

試料	成形水分 (%)	炭酸ソーダ (%)	乾 燥		全 収 縮 率 (%)				曲 げ 強 さ (kgf/cm ²)				吸 水 率 (%)			
			収 縮 率 (%)	曲げ強さ (kgf/cm ²)	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1	25.0	0	7.85	28.2	12.1	14.9	16.0	16.5	183	268	314	351	13.3	6.37	2.24	0.19
2	23.4	0	7.41	29.2	11.8	14.7	15.3	16.0	220	303	334	422	11.7	5.15	1.72	0.15
3	22.4	0	7.06	29.1	11.7	14.4	15.0	15.6	224	313	368	395	11.6	5.19	2.12	0.26
4	26.2	1	8.50	26.2	13.8	16.6	17.2	17.0	275	322	372	406	10.3	2.12	0.37	0.12
5	25.0	1	8.08	35.5	13.2	15.9	16.6	16.6	257	320	384	416	10.1	1.90	0.43	0.15
6	22.9	1	7.60	45.8	12.5	15.0	15.3	15.3	287	388	415	467	9.06	2.03	0.37	0.12
7	19.2	1	6.79	98.3	10.6	12.5	12.7	12.6	218	260	237	289	8.30	3.92	1.57	0.82

で使用されているタイルや陶管の押出成形用坯土の調合割合を基本にして、その原料の一部を未利用原料や瓦用原料に置換して素地調合を行った。その調合割合を表4に示す。

表4 活用化素地の調合割合 (%)

試料	大流 頁岩	乳母子 頁岩	瓦用配 合粘土	富貴 赤粘土	悦洞木 節粘土	内福寺 粘土	神明 粘土	シャ モット	炭酸 ソーダ
A	20	30	—	20	20	—	—	10	—
B	20	30	—	20	—	20	—	10	—
C	—	30	20	20	20	—	—	10	—
D	25	50	—	—	—	—	20	5	—
E	20	30	—	20	20	—	—	10	0.5
F	20	30	—	20	—	20	—	10	0.5
G	—	30	20	20	20	—	—	10	0.3
H	25	50	—	—	—	—	20	5	0.75

表の試料記号A及びDは、従来からのタイル及び陶管素地であり、BはAの悦洞木節を内福寺粘土に、CはAの大流頁岩を瓦用配合粘土に置き換えたものである。

また、3.1.1の(3)で述べたように、粘土の化学的処理で可塑性の増大に顕著な効果があった炭酸ソーダを添加したときに、活用化素地においての効果を確かめるため、A、B、C、Dに対応するものとして、それぞれに炭酸ソーダを0.3～0.75%添加して調合し、E、F、G、Hとした。

3.2.2 活用化素地の可塑性

活用化素地の中からC及びGを選定し、圧縮法による可塑性の測定を行いA及びEの可塑性と比較検討した。

図10-1及び図10-2に示したとおり、C、Gはそれぞれ対応するA、Eよりも大きい可塑性値を示した。この結果から、大流頁岩を配合粘土に

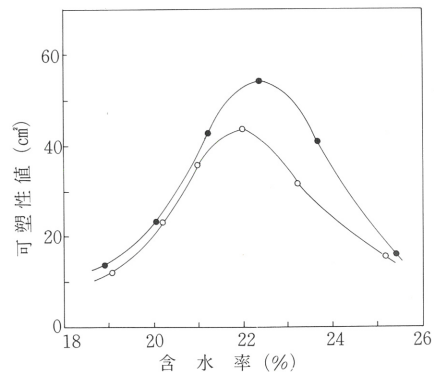


図10-1 活用化素地の含水率と可塑性値の関係
○—○ A試料 ●—● E試料
(A試料に炭酸ソーダ1%添加)

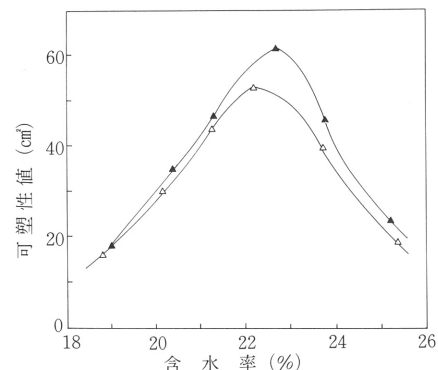


図10-2 活用化素地の含水率と可塑性値の関係
△—△ C試料 ▲—▲ G試料
(C試料に炭酸ソーダ1%添加)

置き換えることにより可塑性が増し、成形能が向上することがわかった。また、炭酸ソーダを添加したE及びGは、対応するA及びCと比較していずれも可塑性が増大し成形水分範囲が広がった。

3.2.3 活用化素地の乾燥、焼成性状

2.3で述べた方法で1.5×3×13cmの角柱状の試験体を成形し、活用化素地の乾燥性状、焼成性状を測定した結果を表5に示す。

表5 活用化素地の物理的性質

試料	成形水分 (%)	押出圧力 (kg f/cm ²)	乾 燥		全 収 縮 率 (%)				曲 げ 強 さ (kg f/cm ²)				吸 水 率 (%)			
			収 縮 率 (%)	曲げ強さ (kg f/cm ²)	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
A	20.2	12.0	7.08	67.5	9.43	11.3	12.3	12.7	195	280	298	309	12.1	8.03	7.82	3.20
B	19.9	12.5	7.23	67.8	10.0	11.5	12.5	12.8	194	280	286	293	12.4	9.75	8.75	5.09
C	19.6	12.0	6.82	72.1	8.95	10.8	11.7	12.2	198	261	265	316	12.4	9.98	8.71	3.96
D	19.5	10.5	6.38	62.7	8.20	9.83	10.9	12.4	155	216	258	331	13.8	10.3	7.53	3.62
E	20.6	11.0	6.87	82.4	9.70	11.8	12.4	12.7	235	327	348	379	10.2	6.22	2.63	0.71
F	20.4	12.0	7.01	90.0	10.4	12.0	12.5	13.0	238	312	330	343	9.57	6.05	3.51	1.48
G	20.2	10.5	6.77	82.1	9.20	11.0	11.5	12.0	218	281	297	335	10.8	6.74	5.00	1.77
H	20.1	10.5	6.67	82.2	9.30	10.7	11.6	12.1	195	267	292	348	11.9	8.56	5.13	1.28

悦洞木節を内福寺粘土に置き換えた素地は、元の素地と比較して、乾燥、焼成性状にほとんど差異はなかったが、大流頁岩を瓦用配合粘土に置き換えた素地は、吸水率が0.5～1.0%増大した。

また、炭酸ソーダ添加物は無添加物よりも乾燥性状、焼成性状共に物性値の向上が著しく、乾燥曲げ強さが4～22kgf/cm²、焼成曲げ強さが20～70kgf/cm²大きくなった。

4. ま と め

1. 頁岩粘土は粉碎度を高めるほど成形水分範囲は広くなり、可塑性が増大するなど押出成形能が向上する。
2. 頁岩粘土に炭酸ソーダ等を添加して化学的に処理すると、モンモリロナイト等粘土鉱物の結

晶構造に変化が起り、水の浸透性が良くなり可塑性が増大する。

3. 頁岩粘土に炭酸ソーダを1%添加すると、押出成形時の押出圧力が低下するなど、成形能が向上する。特に、成形水分23%以下の坏土の成形における効果は著しい。

4. 頁岩粘土を瓦用配合粘土に置き換えた調合の坏土は、従来の坏土よりも成形能が良好であった。

5. 代替原料を用いて試験した活用化素地に、炭酸ソーダを添加すると、可塑性が増大し、頁岩粘土の場合と同様に成形能は向上する。また、焼結効果が著しく、焼成曲げ強さが20～70kgf/cm²増大し、吸水率が2～5%減少した。