

バインダーによる非可塑性原料の押出成形

深澤 正芳 山崎 達夫 久野 徹

Extrusion of Nonplastic Material with Binder

by

Masayoshi FUKAZAWA, Tatsuo YAMAZAKI and Toru KUNO

可塑性に乏しい原料（ゼオライト、シリカ質粘土）や廃棄物（下水道溶融スラグ）にバインダーを加えて押出成形を行った。無機バインダーとしてベントナイトや粘土を、有機バインダーとして総合バインダーと単独バインダー（メチルセルロース、アクリル、デンブン）を用いた。ゼオライトの成形で粘土をバインダーとして使った場合には調湿性能を有する焼成体が得られた。有機バインダーを使った場合には押出成形は可能であるが、一部のバインダーでは焼成体が吸湿膨張で割れてしまうため、粘土と併用した方が良い。下水道溶融スラグの成形で粘土をバインダーとして使った場合には、良く焼き締まった強度のある焼成体が得られた。有機バインダーを使った場合でも押出成形は可能で、焼成体は吸水率が高いが、強度では粘土の場合と遜色のないものが得られた。シリカ質粘土に少量の有機バインダーを加えることにより押出成形能が向上した。

1. まえがき

良質で可塑性の優れた粘土質原料の枯渇化に伴い、地元のタイルメーカーでは押出成形において可塑性に乏しい原料の使用を余儀なくされている。これらの原料は押出成形能が乏しく、切れなどの欠点が発生する場合があるため、成形能の改善が必要である。また、廃棄物などの可塑性の無い原料の押出成形技術も求められている。

本年度は可塑性の乏しい原料に無機及び有機バインダーを添加して押出成形能の向上を図るとともに、それらの焼成性状も合わせて調べた。

2. 実験方法

2.1 使用原料

原料はゼオライト（ジークライトSGW：斜ブチロル沸石、モルデン沸石が主成分）、下水道溶融スラグ（500

μm篩全通：非晶質）、低品位粘土（シリカ質粘土：含有鉱物は石英、正長石、カオリナイト、白雲母）を用いた。化学分析値は表1のとおりである。下水道溶融スラグでは鉄分が十分に酸化されていないため、強熱により増量した。

バインダーは無機及び有機バインダーを用いた。無機バインダーとしては大洞MIX、ベントナイト、瀬戸白土B、可塑性粘土（絹雲母質粘土）、頁岩粘土を用いた。なおスラグの成形には着色の面から鉄分の多い原料が有効と考え、ほ号粘土を用いた。

有機バインダーとしては総合バインダーA及びB、メトローズ（メチルセルロース系）、アクリル（アクリル乳剤とpH調整剤を混合して使用するバインダー）、デキストリンを用いた。

なお、バインダーではないがゼオライトの成形、焼成性状の改善の目的でセピオライトも使用した。

表1 原料の化学分析値

(%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig. loss
ジークライトSGW	72.1	11.7	1.14	0.12	1.26	0.14	2.52	3.80	—	7.12
下水道溶融スラグ	30.8	14.4	8.93	0.81	27.9	2.42	1.01	1.02	12.1	-1.85
シリカ質粘土	70.1	18.4	0.64	0.59	0.13	0.13	0.22	3.53	—	6.09

2.2 成形と焼成

原料とバインダーを配合して水分を加え、真空土練機で混練した後33×15mmの金型で押出成形した。無機バインダーは内割配合とし、有機バインダーは焼成により失われるため外割配合とした。アクリルバインダーの配合量は固形分換算とした。低品位粘土については35×5mmの金型で押出成形し、成形能を検討した。ゼオライト成形体については110℃乾燥後に放冷し、試験体の割れの有無を確認した。

乾燥した成形体は昇温速度100℃/hで、所定の温度で1時間保持して焼成した。焼成温度はゼオライトで800、850及び900℃、下水道溶融スラグで1100、1150及び1175℃、低品位粘土で1150、1200及び1250℃とした。

2.3 物性試験

乾燥成形体、焼成体について寸法変化から収縮率を求めた。また3点曲げ試験法(スパン90mm、クロスヘッド速度1mm/min)による曲げ強さを測定した。

ゼオライト焼成体は乾燥させた後に相対湿度93%のデシケーター中に入れ、その重量増で調湿性能を評価した。スラグ及び低品位粘土焼成体は3時間煮沸による吸水率を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ゼオライトの押出成形

3.1.1 成形体物性

表2にゼオライト押出成形体の各物性を示す。無機バインダーの場合には成形体表面の仕上がりは滑らかであった。成形水分は粘土の場合には約30%、ベントナイトの場合には約40%必要であった。乾燥収縮率は粘土で6~8%程度だが、ベントナイトでは10~13%と大きかった。ゼオライト成形体は110℃乾燥後に空气中に放置すると吸湿膨張により割れることがあるが、大洞MIXや瀬戸白土Bは40%、可塑性粘土では20%以上の添加量で割れなかった。ベントナイト、頁岩粘土の場合には40%まで添加量を増やしても割れた。乾燥体の曲げ強さは、大洞MIXと瀬戸白土Bの40%添加物では0.5MPaと弱い、可塑性粘土では2~4MPaと十分な強さが得られた。

有機バインダーのうち総合バインダーA、Bとメトロースでは成形面が粗く、押出成形後に成形体は膨らんだ。成形水分は50%程度と多く必要だった。成形体は乾きにくく、乾燥収縮率も11~14%と大きかった。配合量も多く必要で、これらのバインダーはゼオライトの押出成形には適していないと考えられる。しかしながら成形

表2 ゼオライトの押出成形体物性

調 合	成形水分 (%)	乾燥収縮 (%)	曲げ強さ (MPa)	110℃乾燥後 放冷
40%大洞MIX	32.5	7.2	0.49	○
20%大洞MIX	36.6	7.3	0.50	×
40%ベントナイト	41.3	13.3	—	×
20%ベントナイト	38.1	10.2	—	×
40%瀬戸白土B	28.2	6.2	0.54	○
40%可塑性粘土	30.6	6.6	3.86	○
20%可塑性粘土	31.3	6.5	2.55	○
10%可塑性粘土	34.4	6.6	2.87	×
40%頁岩粘土	30.8	8.3	—	×
20%頁岩粘土	33.6	7.4	—	×
10%バインダー-A	52.0	14.1	9.68	△
6.5%バインダー-B	49.4	11.6	5.69	○
5%メトロース	50.8	13.4	11.4	○
4%メトロース	48.5	11.5	7.42	△
2%アクリル	39.0	7.7	4.97	×
1%アクリル	42.5	8.7	2.16	×
0.5%アクリル	40.8	8.6	2.00	×
5%デキストリン	31.7	5.7	3.86	×
2.5%デキストリン	30.6	5.4	2.78	×
40%ゼオライト +3%アクリル	52.2	15.9	10.8	○

(○: 割れない △: 長期放置でひび割れ ×: 割れる)

体は乾燥後の吸湿膨張には強く、総合バインダーBやメトロース5%添加物では割れなかった。バインダー量が多いために乾燥体の曲げ強さはいずれも高い値を示した。

アクリルでは成形面は滑らかで、他のバインダーに比べて低配合量でも押出成形が可能だったが、乾燥後の吸湿膨張には弱かった。デキストリンでも成形面が滑らかに仕上がり、有機バインダーの中では約30%という低水分で成形が可能で、収縮も小さい。しかし成形体は非常に乾燥に弱く、風乾状態で切れを生じた。乾燥の問題を克服すれば、これらの有機バインダーはゼオライトの押出成形に適していると思われる。その改善例として、ゼオライトにセピオライトを40%配合し、アクリルバインダーで押出成形を試みた。3%のアクリル添加で押出成形が可能で、成形面も滑らかだった。セピオライトは吸湿性の高い原料のため、成形水分は50%以上必要で、乾燥収縮も16%程度と非常に大きかった。しかしながら乾燥後の吸湿膨張に強く、曲げ強さも乾燥体としては非常に強いものが得られた。

表3 ゼオライトの焼成体物性

調 合	焼成収縮 (%)			曲げ強さ (MPa)		
	800	850	900	800	850	900(°C)
40%大洞MIX	0.2	0.7	2.3	×	0.74	×
40%瀬戸白土B	0.3	1.3	3.6	×	×	×
40%可塑性粘土	0.0	0.4	1.9	5.44	8.86	14.8
20%可塑性粘土	0.6	2.1	6.4	×	11.9	26.8
10%可塑性粘土	0.9	2.5	9.1	×	×	×
40%頁岩粘土	0.9	2.8	5.9	12.2	17.2	19.0
20%頁岩粘土	-	-	9.9	×	×	22.7
10%バインダーA	1.5	2.6	7.7	×	×	9.59
6.5%バインダーB	1.3	3.8	9.7	×	1.02	7.83
5%メトローズ	1.2	2.9	8.7	×	0.75	7.63
4%メトローズ	1.5	3.0	10.9	×	×	10.7
2%7クリル	1.7	3.5	9.5	×	×	×
1%7クリル	-	3.9	10.0	×	×	13.4
0.5%7クリル	1.4	3.8	10.0	×	×	10.8
5%デキストリン	1.6	4.0	10.6	×	×	×
2.5%デキストリン	1.7	4.6	11.5	×	×	×
40%セピオライト +3%7クリル	2.8	3.4	6.5	7.39	9.16	12.4

(×:割れる)

3.1.2 焼成体物性

表3にゼオライト焼成体の各物性を示す。無機バインダーの場合、焼成収縮は温度を上げると大きくなるが、粘土の種類、添加量によって変わる。40%添加量で比較すると、頁岩粘土、瀬戸白土B、大洞MIX、可塑性粘土の順に収縮が大きい。粘土の添加量を減らした場合、可塑性粘土、頁岩粘土でも収縮が大きくなった。

ゼオライトは乾燥だけでなく焼成後の段階でも吸湿膨張により割れることがあるが、可塑性粘土、頁岩粘土40%添加物では800°Cの焼成温度で割れなかった。ただし粘土の添加量を減らすと割れた。大洞MIX、瀬戸白土Bでは40%添加しているにも関わらず、焼成温度を900°Cに上げて割れた。無機バインダーを使用した場合にはゼオライト焼成体の製造は可能であるが、その種類と量を適当に選択する必要がある。

有機バインダーの場合にはゼオライト単味の焼成となるため、焼成収縮は似たような値を示し、900°C付近から急激に焼結が始まる。800°C焼成体は全て粉々に割れてしまったが、6.5%バインダーB、5%メトローズ添

表4 相対湿度93%におけるゼオライト焼成体の吸湿率 (%)

調 合	24時間後			96時間後		
	800	850	900	800	850	900(°C)
40%可塑性粘土	2.7	2.1	0.9	4.8	3.6	1.4
20%可塑性粘土	-	2.3	0.8	-	3.4	1.2
6.5%バインダーB	-	2.8	0.8	-	3.9	1.3
5%メトローズ	-	3.1	0.8	-	4.3	1.4
40%セピオライト +3%7クリル	3.5	1.9	0.9	5.0	4.1	1.4

加物では850°C以上で割れなかった。ただし焼成体の曲げ強さは弱い。2%アクリル、デキストリン添加物の場合には900°Cまで焼成温度を上げて割れた。有機バインダー単独ではゼオライトの焼成は困難であるが、セピオライトを配合した場合は、800°Cという低い焼成温度でも良好な試験体が得られた。

表4にゼオライト焼成体の調湿性能を示す。吸湿は24時間では完了せず、96時間後も持続した。このとき可塑性粘土40%添加物の800°C焼成体では約5%の吸湿率があったが、900°C焼成体は少し焼き締まるので吸湿率が1%程度しかなかった。20%添加物との比較では差はほとんど見られず、添加量の影響は低い。6.5%バインダーB、5%メトローズ、セピオライト添加物も同じ程度の吸湿性能だった。ゼオライトの調湿性焼成体を作成するにはなるべく焼結させないように低温で焼成する必要があり、可塑性粘土やセピオライトを配合することは有効である。

3.2 下水道溶融スラグの押出成形

3.2.1 成形体物性

表5に下水道溶融スラグ押出成形体の各物性値を示す。無機バインダーの場合、ベントナイトは10%添加で押出成形が可能であった。ほ号粘土の場合には40%添加では成形可能だったが、20%では成形できなかった。ただし、その内5%をベントナイトに置き換えた場合には成形できた。成形水分、乾燥収縮はいずれも小さい。乾燥体の曲げ強さは3MPa程度の強度だった。

有機バインダーの場合には総合バインダーBでは2%、メトローズでは1%、アクリルでは2%添加で成形可能だった。成形水分、乾燥収縮は小さく、乾燥曲げ強さはいずれも3MPa以上と大きい。メトローズの場合にはバインダー量は多くても成形可能だが、成形水分が多くなり、乾燥収縮も大きくなった。デキストリンだけではスラグの成形はできないが、粘土と組み合わせることに

表5 スラグの押出成形体物性

調 合	成形水分	乾燥収縮	曲げ強さ
	(%)	(%)	(MPa)
10%ベントナイト	16.1	2.0	3.10
40%ほ号粘土	14.9	4.8	2.89
15%ほ号粘土 +5%ベントナイト	13.7	3.1	2.85
2%バインダー-B	11.1	0.9	3.35
5%メトロース	22.2	4.3	5.76
1%メトロース	13.7	1.0	3.20
2%アクリル	14.8	0.4	8.27
15%ほ号粘土 +4.4%デキストリン	9.0	2.0	13.9

より、ベントナイト同様成形性を高めることができた。スラグに保水性がないため、バインダーには保水力のあるものが有効であると考えられる。なお、スラグは粒が粗いために、ほ号粘土40%添加物以外は成形体表面は平

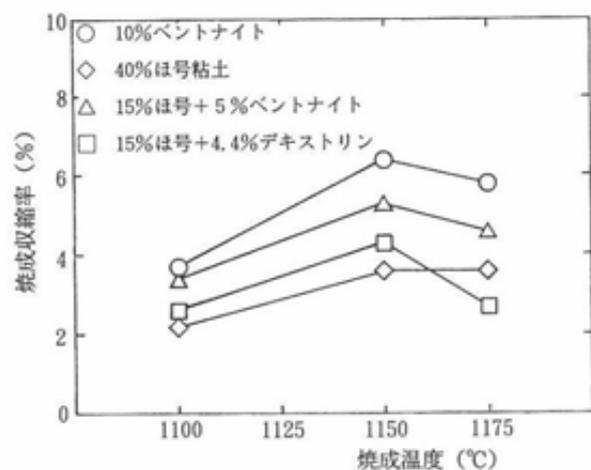


図1 スラグの焼成収縮 (無機バインダー使用)

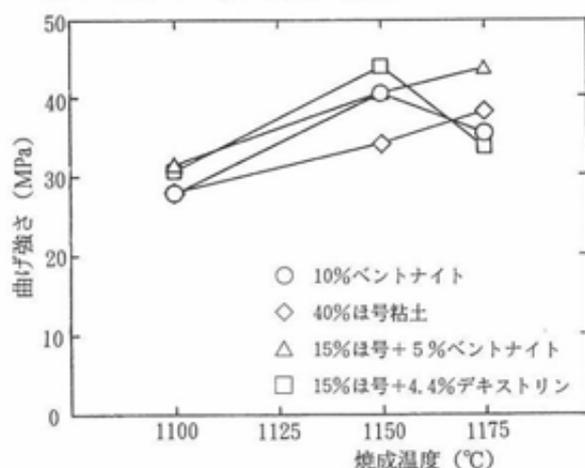


図3 スラグ焼成体の曲げ強さ (無機バインダー使用)

表6 スラグの焼成状態

調 合	1100	1150	1175 (°C)
	10%ベントナイト	○	○
40%ほ号粘土	○	○	×
15%ほ号粘土 +5%ベントナイト	○	△	×
2%バインダー-B	○	○	×
5%メトロース	○	○	△
1%メトロース	○	○	△
2%アクリル	○	○	△
15%ほ号粘土 +4.4%デキストリン	○	△	×

(○: 正常、△: ぶくの兆候が出る、×: ぶくが発生する)

滑に仕上がらなかった。

3.2.2 焼成体物性

表6 にスラグ焼成体の焼成状態を、図1～2 に焼成収

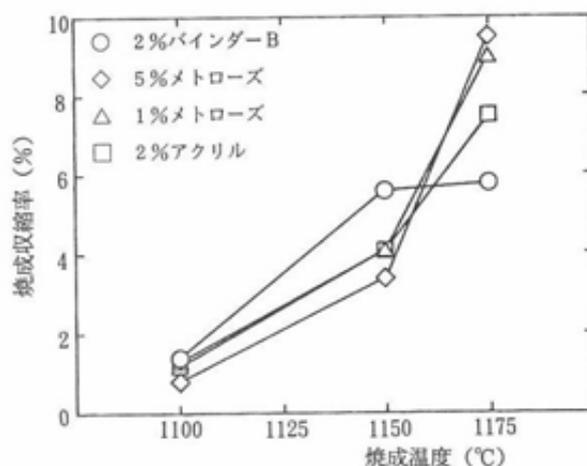


図2 スラグの焼成収縮 (有機バインダー使用)

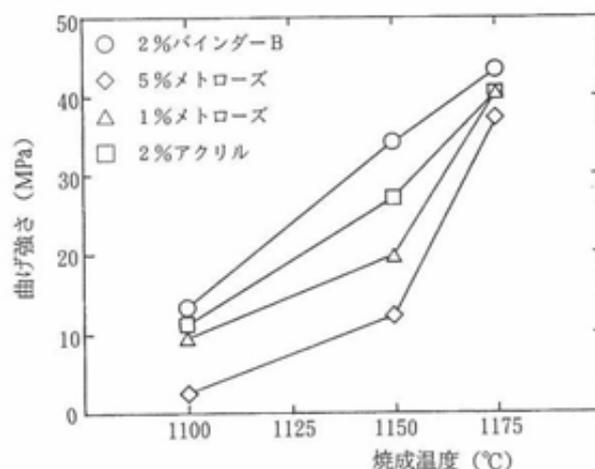


図4 スラグ焼成体の曲げ強さ (有機バインダー使用)

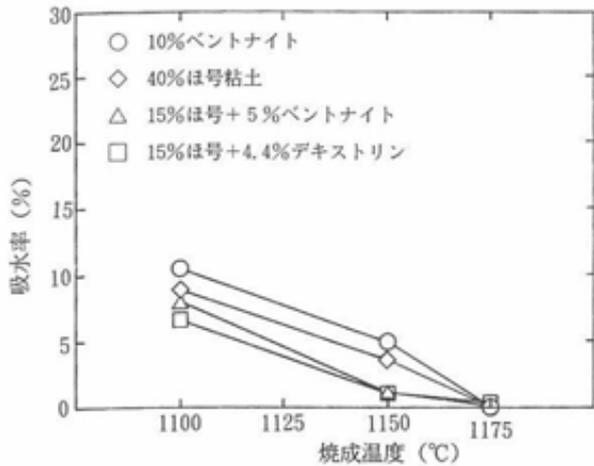


図5 スラグ焼成体の吸水率（無機バインダー使用）

縮、図3～4に曲げ強さ、図5～6に吸水率を示す。

無機バインダーの場合には1150℃焼成でぶくの兆候が出て、1175℃ではいずれもぶくが発生した。焼成収縮は比較的小さいが、ベントナイトを加えたものは大きくなった。1150℃で焼成したものは曲げ強さは30～40MPaと強く、吸水率も1～5%と低くかなり良く焼き締まった。焼成体の色は、ほ号粘土添加物では濃褐色で、ベントナイト添加物では黄褐色であった。各焼成体の表面にはいずれもスラグの鉄分による黒斑が顕著に見られた。

有機バインダーの場合には1175℃でぶくが発生しはじめた。しかしながら1100、1150℃の吸水率は高く、十分に焼き締まっていないことから、スラグ単味では非常に焼成温度幅が狭く、焼成が難しい。総合バインダーBやアクリル成形体では1150℃で、吸水率が大きいにも関わらず曲げ強さの大きい焼成体が得られた。これらは押出成形時に密に成形できたために比較的焼結が進んだものと思われる。焼成体の色はいずれのバインダーでも黄褐色で、無機バインダーと同様に黒斑が見られた。

3.3 シリカ質粘土の押出成形

3.3.1 成形体物性

表7にシリカ質粘土の押出成形体の各物性値を示す。

表8 シリカ質粘土の焼成体物性

添加物	焼成収縮 (%)			曲げ強さ (MPa)			吸水率 (%)		
	1150	1200	1250 (°C)	1150	1200	1250 (°C)	1150	1200	1250 (°C)
無添加	3.6	4.1	5.1	12.9	14.3	20.0	14.4	13.3	11.0
5%ベントナイト	3.2	3.7	4.7	14.1	17.5	21.7	14.5	12.8	10.1
1%バインダー-B	3.1	3.6	4.5	12.1	13.9	18.5	16.1	14.9	12.4
1%メトロース	3.0	3.4	4.2	14.2	16.3	21.1	14.7	13.5	11.0
1%アクリル	3.7	4.0	4.8	16.7	18.0	22.6	13.8	12.8	10.5
2%デキストリン	3.2	3.7	4.6	11.9	15.3	19.4	15.5	14.2	11.8

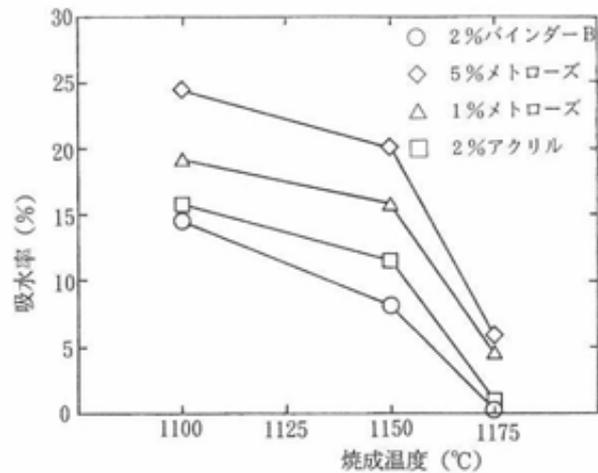


図6 スラグ焼成体の吸水率（有機バインダー使用）

シリカ質粘土だけでは厚さ5mmの平板の成形は難しいが、ベントナイトを添加したり有機バインダーを1,2%加えることにより成形できるようになった。乾燥収縮はシリカ質粘土単味のものと同大差ないが、メトロースを加えたものはやや収縮が大きかった。乾燥体の曲げ強さはいずれも単味のものより大幅に大きくなった。

3.3.2 焼成体物性

表8にシリカ質粘土焼成体の焼成収縮、曲げ強さ、吸水率を示す。バインダーを加えてもこれらの物性は単味

表7 シリカ質粘土の押出成形体物性

添加物	成形水分	乾燥収縮	曲げ強さ
	(%)	(%)	(MPa)
無添加	18.8	4.9	1.53
5%ベントナイト	19.5	5.8	2.59
1%バインダー-B	20.0	5.3	4.25
1%メトロース	21.7	7.1	6.09
1%アクリル	18.9	5.2	4.53
2%デキストリン	18.2	4.6	6.83

のものと同程度である。ベントナイトやアクリルバインダーを加えると他のバインダーよりも焼結性が良くなった。ベントナイトは焼成時に融剤として働いたため、またアクリルバインダーでは、添加したpH調整剤がアルカリ性であることから、成形体中の粘土分の分散が良くなり、焼結性が向上したと考えられる。少量のバインダー添加はシリカ質粘土の押出成形に有効である。

4. まとめ

(1) ゼオライトの成形で粘土をバインダーとして使った場合には調湿性能を有する焼成体が得られた。有機バ

インダーを使った場合には押出成形は可能である。有機バインダー単独での焼成は困難だが、セピオライトを併用することにより焼成体が得られた。

(2) スラッグの成形で粘土をバインダーとして使った場合には、良く焼き締まった強度のある焼成体が得られた。有機バインダーを使った場合でも押出成形は可能で、焼成体の吸水率は大きいですが、強度的に満足なものが得られた。

(3) シリカ質粘土に少量の有機バインダーを加えることにより押出成形能が向上し、粘土単味と同等の焼成体が得られた。