

原料への化学的処理が押出成形能に及ぼす影響

竹内 繁樹 深澤 正芳 久野 徹

The Influence of Chemical Processing for Material on the Extrusion Behavior
by

Shigeki TAKEUCHI, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

常滑地区で流通している頁岩粘土に化学的処理を行い、その押出成形能に及ぼす影響について調べた。化学的処理は、2 mm全通物を塩酸あるいは水酸化ナトリウムの濃度が0～1.0%の溶液で、それぞれ約19時間ポットミル処理し、フィルタープレスにより固形分を回収した。また、125 μ m全通物に炭酸ナトリウムを外割0～1.0%添加して混合機処理し、約19時間ねかした。これらを、押出成形試験、ベッファーコロン試験及び乾燥・焼成試験を行い評価した。ポットミル処理物のベッファーコロンの成形水分 W_{20} が、混合機処理物のそれに比べ約6～8%大きく、変形のためにより高い含水率が必要であることがわかった。また、ポットミル処理物は、乾燥切れ、焼成切れが多くみられた。各種性状が良好だった炭酸ナトリウムを0.1%添加した混合機処理物でハニカムの試作を行ったところ、成形性、乾燥・焼成性状ともに良好であった。

1. まえがき

成形性に優れた良質な原料の枯渇化やコスト引き下げのために、成形性の乏しい低品位原料を使用せざるを得ない状況にある。しかし、これら原料を用いると、成形が困難になったり、乾燥切れ等の欠点を生じることがある。そこで、常滑地区で流通している頁岩粘土に化学的処理を行い、その押出成形能に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

2.1 頁岩粘土の化学的処理

2.1.1 頁岩粘土

本研究で用いた頁岩粘土は、塊状の状態入手し風乾を行った後、およそ15mm以下まで解砕し使用した。この頁岩粘土の化学分析値¹⁾を表1に示す。また、交換性陽イオン¹⁾の測定値を表2に示す。

2.1.2 塩酸、水酸化ナトリウム処理

衝撃粉碎機により2 mm全通まで乾式粉碎した頁岩粘土

を、塩酸あるいは水酸化ナトリウムの濃度が0～1.0%の溶液で、それぞれポットミル処理した。ポットミルはアルミナポットミルを使用し、頁岩粘土、溶液、アルミナボールをそれぞれ2 kg、4 kg、2 kg投入した。処理時間は約19時間とし、得られた泥漿から、フィルタープレスにより固形分を回収した。

2.1.3 炭酸ナトリウムによる処理

頁岩粘土を衝撃粉碎機により2 mm全通まで乾式粉碎し、その粉碎物から振動ふるいにより125 μ m全通物を分離した。これに、外割で0～1.0%となるように炭酸ナトリウムを調合し、水を加えてプラネタリーミキサー（以下、混合機）で混合した。得られた混合物を約19時間ねかして、押出成形試験に用いた。

2.2 押出成形試験及びベッファーコロン試験

押出成形試験は、一軸式の押出成形機を使用して、幅35mm、厚さ5 mmの平板状に成形し、その成形能を以下の2項目により評価した。

- 1) 成形が可能か
- 2) 成形体に切れが発生するか

表1 頁岩粘土の分析値 (%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
頁岩粘土	63.1	17.6	5.65	0.69	0.61	0.93	1.03	4.11	5.86

表2 頁岩粘土の交換性陽イオン(neq/100g)

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	total
0.48	0.57	9.30	7.19	17.54

ベッファーコロン試験²⁾は、塩酸、水酸化ナトリウム処理物については、フィルタープレスケーキで行った。炭酸ナトリウム処理物は、混合機で混合したものを用いて試験した。

2.3 乾燥・焼成物性の測定

それぞれ化学的処理したものを、2.2と同じ成形機で、幅33mm、長さ135mm、厚さ15mmの直方体に成形した。この試験体を110℃、17時間乾燥し、乾燥収縮率及び曲げ強さを測定した。また、頁岩粘土は吸湿膨張により切れる可能性がある³⁾ため、乾燥後、室内に放置し切れが発生するかどうかが調べた。

焼成収縮率及び曲げ強さは、試験体を700～900℃の焼成温度で焼成し測定した。焼成条件は、昇温速度100℃/hで、所定の焼成温度で1時間保持後、室温まで放冷した。また、焼成後、室内に放置し切れの発生について調べた。

頁岩粘土は吸湿性をもつ^{4), 5)}ことから、吸湿率を測定した。吸湿率測定用試験体は、焼成後炉内が100℃前後になったとき、試験体を取り出しシリカゲルにより除湿したデシケータ中で室温まで放冷した。その重量を測定した後、相対湿度を42～98%まで4段階に調整したデシケータ中で吸湿させ、24、72、168時間後に重量を測定し、吸湿率の変化を求めた。

2.4 ハニカムの試作

2.1.2及び2.1.3の化学的処理の中から、押出成形能及び乾燥・焼成性状の良好なものを選定し、ハニカムの成形を試みた。ハニカムは、隔壁の厚さ0.5mm、30×30mm、144室の金型を使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 押出成形試験及びベッファーコロン試験

押出成形試験の結果を表3に示す。いずれの処理物でも、押出成形は可能で、そのときの成形水分は概ね24～29%の範囲であった。得られた成形体には、犬歯(dog's teeth)と呼ばれる切れ⁶⁾やその他の欠点は見られなかった。

それぞれの処理物でのベッファーコロン試験の結果を図1～3に示す。これらの結果から、ベッファーコロンの成形水分 W_{25} (変形後の高さ25mmのときの含水率)を求めた(表3)。この W_{25} と化学的処理により供給した陽イオン(水素またはナトリウム)量との関係を図4に示す。いずれの化学的処理物でも、供給した陽イオン量(q)の増加に対して、 W_{25} は一旦減少し、極小値を経て増加する傾向にあった。これは、以下のように考えられる。 q の増加に伴い、頁岩粘土中の粘土鉱物がもつ交換性陽イオンが水素イオンあるいはナトリウムイオンと交換され、粘土鉱物に水膜が発達することにより、変形に必要な流動性がより少ない含水率で得られるようになる。しかし、水素イオンあるいはナトリウムイオンが粘土鉱物の交換性陽イオンとすべて交換し飽和すると W_{25} の減少は止り、それ以上に供給した陽イオンは水膜の発達を妨げ⁷⁾、含水率を高めないと変形に必要な流動性を得られなくなる。

ただし、 W_{25} が極小値となるときの q については、塩酸あるいは水酸化ナトリウムでポットミル処理したもの

表3 押出成形能の評価とベッファーコロン試験結果及び乾燥体の物性

化学的処理	成形時の欠点	成形水分 (%)	W_{25} (%)	乾燥収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	乾燥切れ
HCl						
0%	なし	24.4	40.6	7.6	4.0	なし
0.1%	なし	26.6	40.2	7.9	2.3	なし
0.3%	なし	24.6	38.4	6.6	2.3	なし
0.5%	なし	28.1	41.4	7.6	3.8	なし
1.0%	なし	29.0	40.8	7.8	4.8	なし
NaOH						
0.1%	なし	24.5	38.8	8.0	1.6	あり
0.3%	なし	25.9	38.0	8.1	2.3	なし
0.5%	なし	26.1	40.5	8.1	6.3	なし
1.0%	なし	26.9	46.2	8.1	4.4	あり
Na_2CO_3						
0%	なし	28.0	32.6	8.2	8.8	なし
0.1%	なし	21.0	31.9	7.0	9.8	なし
0.3%	なし	26.9	32.4	7.9	9.8	なし
0.5%	なし	25.0	34.1	7.4	9.3	なし
1.0%	なし	29.3	33.6	8.6	10.3	なし

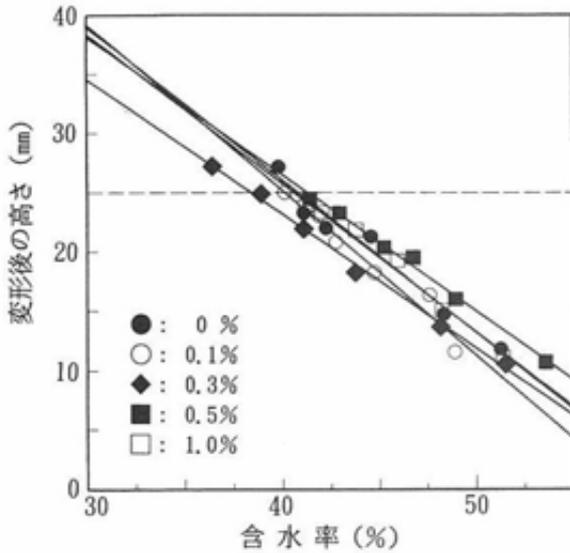


図1 塩酸処理

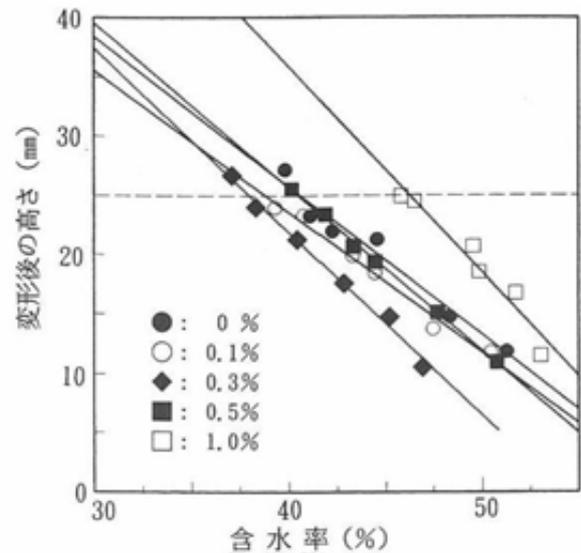


図2 水酸化ナトリウム処理

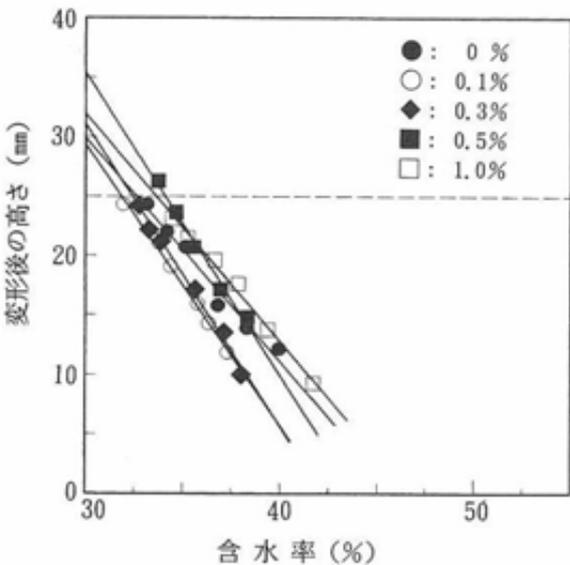


図3 炭酸ナトリウム処理

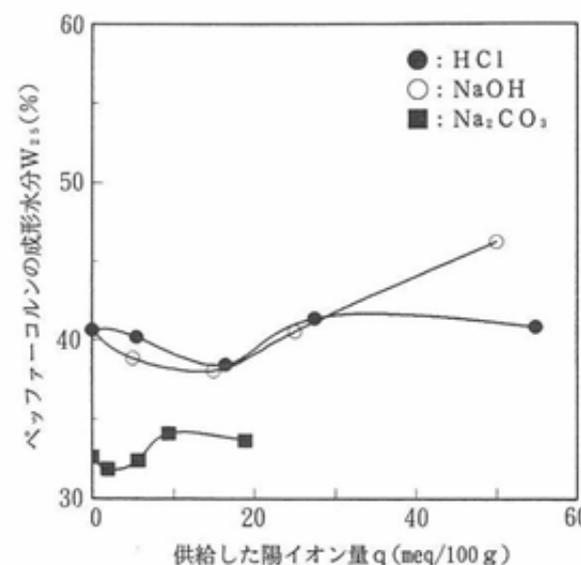


図4 供給した陽イオン量とベッファーコルンの成形水分 W_{25} の変化

と炭酸ナトリウムで混合機処理したものとは差がみられた。ポットミル処理物は、15~16ミリグラム当量 (meq) / 100gで W_{25} が極小値となっているが、これは、頁岩粘土の交換性陽イオン (表2) の合計量にほぼ等しいことから、化学的処理により供給した水素イオンまたはナトリウムイオンの交換が十分に行われていると考えられる。一方、混合機処理物では、約6 meq / 100gで極小値となった。これは、混合機で処理した頁岩粘土は125 μ m全通程度の粗い粒子であり、供給したナトリウムイオンは粒子表面近傍の粘土鉱物の交換性陽イオンとは容易に交換するが、粒子内部の粘土鉱物とは交換が起きにくい。したがって、qの増加に伴って、粒子表面近傍の粘土鉱物に水膜が発達するが、交換に消費されるナトリウムイオンが少ないため、ポットミル処理に比較して小さいqで過剰となり、水膜の発達が妨げられるようになると考えられる。

ポットミル処理物と混合機処理物の W_{25} に約6~8%の差がみられる。これは、多量の水で混合するポットミル処理では、混合と同時に粉砕が行われることから、水中に原料が分散し、処理物の保水性が増し、 W_{25} が大きくなったと考えられる。

3.2 乾燥・焼成物性

乾燥収縮率、乾燥体の曲げ強さ及び乾燥切れの有無について表3に示す。乾燥切れは、110℃乾燥した後に観察された切れ及び室内で放置したものに生じる切れの有無について目視で判定した結果である。

乾燥収縮率は、水酸化ナトリウム処理物が他の処理物に比較して大きな値となった。曲げ強さは、塩酸、水酸化ナトリウム処理物が、炭酸ナトリウム処理物のそれに比べ全体に小さく、また系統だった変化は示さなかった。乾燥切れは、水酸化ナトリウム処理物にのみ発生した。

焼成収縮率、焼成体の曲げ強さ及び焼成切れの有無に

表4 焼成体の物性

化学的処理	焼成収縮率 (%)			曲げ強さ (MPa)			吸水率 (%)			吸湿率 (%)
	700℃	800℃	900℃	700℃	800℃	900℃	700℃	800℃	900℃	700℃
HCl										
0 %	-0.3*	-0.2*	-	×	×	-	15.3*	×	-	0.56
0.1%	-0.3*	-0.4*	-	×	×	-	×	×	-	-
0.3%	-0.3*	-0.4	0.5*	×	5.2	×	×	16.9	×	0.49
0.5%	-0.3	-0.3	0.5	2.3	9.0	19.6	17.1	17.6	16.7	-
1.0%	-0.4*	-0.3	0.5	×	5.4	17.7	19.4*	18.7	17.7	0.60
NaOH										
0.1%	-0.3*	-0.2*	-	×	×	-	×	×	-	-
0.3%	-0.4	-0.2	-	3.5	4.5	-	15.1	14.6	-	0.48
0.5%	-0.3	-0.3	0.5	6.1	12.2	18.0	15.1	14.5	12.9	-
1.0%	-0.3	-0.2	-	8.1	9.4	-	14.2	14.8	-	0.48
Na ₂ CO ₃										
0 %	-0.4	-0.4	0.4	6.0	9.1	21.8	13.9	13.7	13.4	-
0.1%	-0.2	-0.2	-	4.2	11.1	-	11.7	11.4	-	-
0.3%	-0.3	-0.3	-	4.2	9.1	-	14.4	14.0	-	-
0.5%	-0.4	-0.4	0.4	5.0	9.9	18.6	13.8	13.4	12.8	-
1.0%	-0.4	-0.4	0.5	6.6	9.2	19.0	15.2	14.7	14.2	-

×：焼成切れが生じたもの。吸湿率は相対湿度74%、24時間後の値。

ついて表4に示す。なお、700、800℃焼成では、焼成後に吸湿膨張が起きたため、焼成収縮率は負の値で表記した。焼成切れは、焼成後に観察された切れ及び室内で放置した物に生じる切れの有無について目視で判定した結果である。

焼成収縮率は、いずれの処理物でも顕著な差は認められなかった。曲げ強さは、塩酸、水酸化ナトリウム処理物の値が、炭酸ナトリウム処理物のそれより全体に小さく、また系統だった変化は示さなかった。焼成切れは、塩酸、水酸化ナトリウム処理物で多数発生した。

塩酸、水酸化ナトリウム処理物の乾燥体の曲げ強さが、炭酸ナトリウム処理物のそれに比べて小さいこと、さらには、乾燥切れ、焼成切れが多いことから、これらの成形体に目視では観察できない切れあるいは密度の不均一が生じていたと推定される。その原因の1つとして、ポットミル処理では、水中に原料が分散されることから、得られるフィルタープレスケーキの粒子充填構造が、混合機処理物と比べて練土の流動性を高める大きな空隙⁹⁾が少なくなり、成形体に欠点が発生しやすくなったと考えられる。

焼成体の吸湿率は、いずれの相対湿度及び時間においても、化学的処理による顕著な差はみられなかった。表4に測定結果の1例を示す。

3.3 ハニカムの試作

3.1及び3.2の結果に基づき、乾燥切れや焼成切れが発生せずW₂₅が最小となる炭酸ナトリウム0.1%処理物で、

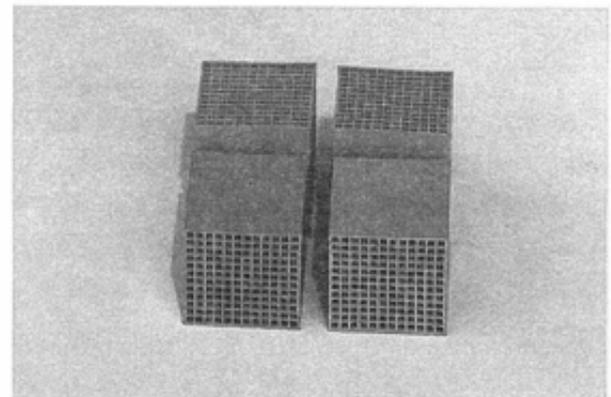


写真 ハニカムの焼成体 (800℃焼成)

ハニカムの試作を行った。成形性は良好で、格子切れ等の欠点は生じなかった。また、乾燥・焼成においても切れは発生せず、良好な焼成体(写真)が得られた。

4. まとめ

頁岩粘土を化学的処理し、その押出成形能に及ぼす影響について調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 押出成形試験では、いずれの処理物でも成形可能で得られた成形体に欠点はみられなかった。
- (2) ベッファーコルン試験では、いずれの処理物もqの増加に伴い、W₂₅は一旦減少し、極小値を経て増加した。しかし、ポットミル処理物と混合機処理物では、W₂₅が極小値になるqに差がみられた。また、ポットミル処理物のW₂₅は混合機処理物のそれに比べ、約6

～8%大きな値となった。

- (3) 乾燥・焼成性状については、混合機処理物は良好であったのに対して、ポットミル処理物では、乾燥切れ、焼成切れが多くみられた。この原因の1つとして、ポットミル処理物の粒子充填構造が、混合機処理物と比べて練土の流動性を高める大きな空隙が少なくなり、成形体に欠点が発生しやすくなったと考えられる。
- (4) 押出成形能や乾燥・焼成性状の良好だった炭酸ナトリウムを0.1%添加した混合機処理物でハニカムの試作を行ったところ、成形性、乾燥・焼成性状ともに良好であった。

文 献

- 1) 窯業原料利用の手引き, 愛知県常滑窯業技術センター(1978)p. 208.
- 2) DKG - Richtlinie 1.5(Juli 1981):Ceram. foram. Int., Ber. Dtsch. Keram. Ges., 58, 311(1981).
- 3) 深澤正芳, 山崎達夫, 久野 徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 24, 19～24(1997).
- 4) 山崎達夫, 山口知宏, 深谷英世, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 21, 6～9(1994).
- 5) 竹内繁樹, 深澤正芳, 山崎達夫, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 25, 14～18(1998).
- 6) 素木洋一, セラミック製造プロセスII, 技法堂出版(1978)p. 45.
- 7) 須藤俊男, 粘土鉱物学, 岩波書店(1974)pp. 236～258.
- 8) 川合秀治, 市川ゆかり, 石田秀輝, 芝崎靖雄, 小田喜一, セラミックス論文誌, 107[1], 54～59(1999).