

混練セラミック原料の成形性の迅速簡易評価について

神尾 典¹・木村 邦夫²

1元九州工業技術研究所, ケイテック研究所 841-0201 佐賀県基山町小倉 1011-23

2元産業技術総合研究所, ケイ・エム・アール 841-0081 佐賀県鳥栖市萱方町 218-34

1. はじめに

各種セラミック工業における成形に関する混練、押出し、成形、保形など、諸操作の解明が求められている。陶磁器では、成形の多くは、原料特有の可塑性を利用したものである。また、セメント系押出建材は、混練物の可塑性を利用して押出成形を行っている。これらの原料の可塑性は、製造工程上、最も重要な要因である。

土質力学では、同様の高濃度サスペンションを塑性体とみなし、破壊基準にもとづく内部すべり線解析が行われているが、従来の研究は大まかである¹⁾。

セメント系建材の押出成形における成形性を、一面せん断試験で得られるせん断応力から推定することが試みられている²⁾。セメントの水和反応は、セメントモルタルの混合・混練直後から始まる。一般に、普通ポルトランドセメントを用いた場合、外力を加えても流動しなくなる凝結は、水を加えてから3時間弱で始まり、4時間弱で終結する³⁾。一面せん断試験は、日本土質学会「土の一面せん断試験法」に準拠して行われている。この方法によりせん断応力を求めるためには、数回、垂直応力を変化させて、水平応力を求める必要があり、測定に長時間を要する。この間、セメントの水和反応も進行して、測定開始直後と測定終了時点では混練物の物性も変化していると考えられる。

一方、陶磁器原料では、圧入、圧縮による可塑変形に関して多くの研究がなされている⁴⁾。Pfefferkorn⁵⁾は、高さ40mm、直径33mmの粘土円柱の上に146mmの高さから1192gの円盤を落下して押しつぶしたときの高さ h_1 を測り $a=40/h_1$ の数値が2.5と4.0の間にあるときに良好な可塑性が見られると結論した。そして $a=3.3$ のとき

の水量を可塑数(Plastizitätszahl)とよんだ。ペエツフェルコルンの可塑数は25～35%間にある。Hecht⁶⁾は、2"立方の供試体に8kgの静荷重を加え、30秒の後の高さが1 3/16"～1 3/8"になれば良好な可塑状態にあるとした。Cohn⁷⁾は、直径20mmまたは直径26mmの球を試料に押しあて、荷重の増加に対する沈下を測定している。荷重が降伏値をこえると球は試料を完全に貫く。水量を変化させるときは一定荷重に対する沈下、または一定沈下(たとえば10mm)に対する加荷重を測定する。水量の増加に対する沈下の増加が著しくなり始める前後が成形に都合がよい範囲であって、そのときの水量は30～33.5%である。Whittemore⁸⁾は、粘土に直径25.4mm(=1")の円柱を一定速度で押し当て、そのときの荷重 w と沈降 d (cm)から、実験式 $w=adm$ (a は水量の関数)を導いている。また、直径76.2mm(=3")の半球に6.8kg(=15 lb)の荷重を架けたときの、時間 t に対する沈降 d (cm)から、実験式 $d=at^p$ (a は粘土による関数)を導いている。これらの実験式の m 、 p が可塑性を示すとしている。

このように、成形性あるいは可塑性の評価に関する研究は数多くなされているが、何れの方法も一長一短があり、未だ確立されていないのが現状である。筆者は先に、セメントモルタルの押出成形における成形性あるいは可塑性を、簡易且つ迅速に評価することを目的にした実験を行った⁹⁾。この実験では、混練した原料に、鋼球を一定速度で圧入した時の圧入距離と負荷との関係、あるいは一定圧入距離における負荷から、押出成形における成形性あるいは可塑性を評価することを提案した⁹⁾。今回、陶土混練物を用いて同様の測定を行い、セメントモルタル混練物の測定結果と比較検討した。この結果をもとに、成形性あるいは可

塑性の評価法としての球圧入試験の適用性を検討した。ここでは、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

混練セラミック原料として、セメント－砂－水系のセメントモルタル、粘土－水系あるいは陶石粉砕物－水系の陶土を用いた。

セメントモルタルの混合割合を表1に示す。なお、セメントは普通ポルトランドセメント、砂は珪砂（平均粒度 110 μ m）、繊維は 3mm パルプ繊維を用い、セメント系建材の押出成形に不可欠な可塑性付与剤として、下記の A ～ C の 3 種類を用いた。A: 信越化学製メトロース 90SH30000, B: ダイセル化学工業製アクアセル R700/R150P, C: ダイセル化学工業製アクアセル R700。

表1 セメントモルタルの混合割合

ポルトランドセメント	(g)	4000
珪砂	(g)	4000
パルプ繊維	(g)	160 (2wt%)*
水	(g)	1440 (18wt%)*, 1600 (20wt%)*, 1760 (22wt%)*
可塑性付与剤の種類	(-)	A, B, C
可塑性付与剤	(g)	40 (0.5wt%)*, 80 (1wt%)*, 320 (4wt%)*

注) *セメントと珪砂の含量に対する重量割合

混合は、千代田技研工業製 30L オムニミキサーを用い、始めに、セメント、珪砂、繊維、可塑性付与剤を低速で 10 秒間、高速で 10 秒間混合した後、水を加え、低速で 10 秒間、高速で 20 秒間混合した。混練は、宮崎鉄工製 MP-100 混練機を用い、口金を外して 1 回混練後、内径 50mm の口金を取付け 2 回繰り返し混練した。なお、この混練機は、1 軸スクリータイプで、スクリー径は 100mm である。回転数は 18rpm 一定とした。

陶土は、各種陶土（佐賀県窯業技術センター提供）、低品位天草陶石粉砕物（天草陶石鉱業協同組合提供）等を用い、含水率 28 ～ 25wt%で湿空中に保存した試料を用いた。

2.2 球圧入測定

セメントモルタル試料の場合、内径 40mm × 高さ 40mm のパイプを混練機の口金に当てて混練試料を充填した。陶土試料の場合は、脱気した混練物を上記パイプに充填した。これらの充填物の上部より、直径 10mm の鋼球を 6mm/min の一定速度で圧入したときの負荷を、不動工業製 NRM-1010A-CW 型レオメーターを用いて測定すると同時に、コンピューターに 1 秒毎に入力した。

なお、測定は、鋼球が充填物に接触してから 20mm 移動する迄とした。測定時間は、3 分 20 秒である。

2.3 押出成形性の評価

セメントモルタルを混練後、本田鉄工製 DE-50 型押出成形機を用いて、断面が 60 × 12mm の平板を押出成形した。なお、この押出成形機のオーガースクリュー¹⁰⁾の直径は 50mm である。オーガースクリューの回転数は 17rpm 一定とした。押出成形性の評価のため、成形圧力、成形速度、成形品の変形を測定し、成形品の表面の肉眼観察を行った。なお、成形圧力は口金後方に取り付けた圧力計の読み、成形速度は成形品の押出速度、成形品の変形は成形直後の断面が 60 × 12mm の平板の一端を垂直に切断し、切断面を卓上角から 60mm 出した時の切断面の下がり量を 60mm で除した値⁹⁾とした。

3. 実験結果と考察

3.1 セメントモルタル混練物

一例として、水添加量 20wt%、可塑性付与剤 B を 0.5wt%添加したセメントモルタル混練物の球圧入測定結果の一例を図1に、球圧入による変形と移動の模式図を図2に示す。図1によると、負荷係数は、接触面積が最大になる距離、つまり球の半径の高さが圧入される距離 L_r (5mm) 付近までは接触面積にほぼ比例して増加し、 L_r から球

1ヶ分の距離 $Ld(10\text{mm})$ までは減少し、その後、球2ヶ分の距離 $L2d(20\text{mm})$ まで徐々に減少している。球の半径の高さが圧入される距離 Lr に至る間に、迂り帯¹¹⁾の生成や粒子配向が起これり塑性変形へと移行し、さらに圧入すると、混練物の上下方向への移動に加え、圧入により生じた空洞への移動も可能となることと、塑性変形へと移行していることなどから、負荷係数は低下すると推察される。

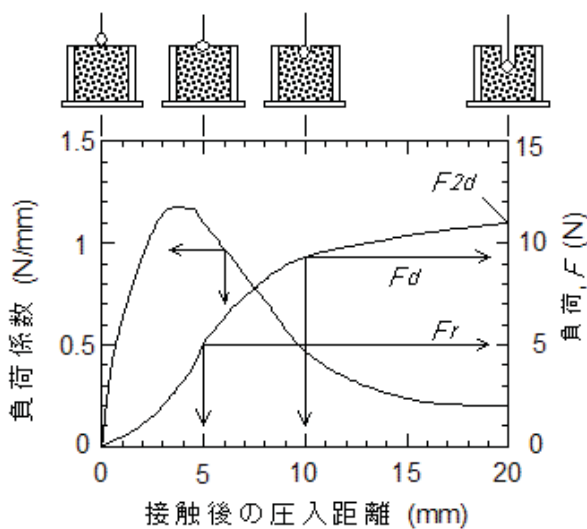


図1 混練物の球圧入測定結果の一例

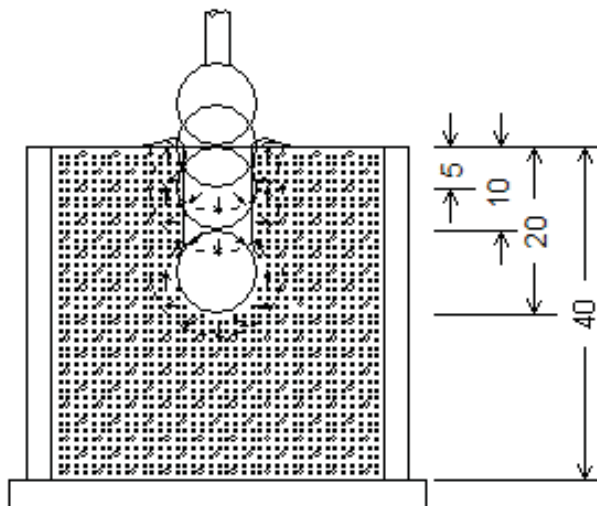


図2 球圧入による変形と移動の模式図

可塑性付与剤添加量が 0.5wt% の場合、水添加量 18wt% では押出成形ができなかった。また、水添加量 20wt% および 22wt% では、押出成形品の表面がフェザーエッジング¹⁰⁾状に荒れていた。

その他の条件では、押出成形が可能で、成形品の表面も荒れていなかった。これらの関係は、可塑性付与剤添加量と圧入距離 5mm おける負荷 Fr および 20mm における負荷 $F2d$ との関係から見いだすことはできなかった。

可塑性付与剤を添加しない材料では、図1における距離 5mm 以上の負荷係数の低下が少なかった。このことは、球圧入時の距離 5mm, 10mm, 20mm における負荷を Fr , Fd , $F2d$ とし、 Fr/Fd あるいは $Fr/F2d$ を算出すると、この値が大きいほど、成形性は良好になると考えられる。可塑性付与剤添加量と Fr/Fd あるいは $Fr/F2d$ との関係を図3に示す。可塑性付与剤添加量の増加と共に、 Fr/Fd あるいは $Fr/F2d$ は増加する傾向を示していることから、 Fr/Fd あるいは $Fr/F2d$ を成形性の指数とすることができるとと思われる。

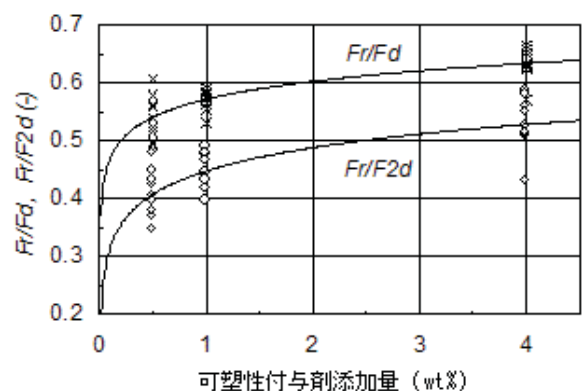


図3 可塑性付与剤添加量と Fr/Fd , $Fr/F2d$ の関係

表1に示した混練物による $Fr/F2d$ と押出圧力との関係を図4に示す。なお、図中×印は押出成形ができなかった条件、●印は押出成形品の表面がフェザーエッジング状に荒れていた条件である。 $Fr/F2d$ が小さいと、押出成形が困難であるため、押出圧力は高くなり、 $Fr/F2d$ が 0.5 付近までは、 $Fr/F2d$ が大きくなるに従って、押出圧力は低下していると考えられる。また、 $Fr/F2d$ が大きすぎると、粘着力が増加するために押出圧力も高くなると考えられる。図によると、良好な押出成形品が得られた条件は、 $Fr/F2d$ が 0.45 以上の条件と 0.40 ~ 0.45 の半数、成形品の表面がフェザー

エッジング状に荒れていた条件は、 $Fr/F2d$ が 0.40 ～ 0.45 の半数となっている。また、押出成形ができなかった条件は、 $Fr/F2d$ が全て 0.40 以下となっている。両者の二次関係式を最小二乗法により求め(1)式を得た。

$$Pe = 31.9 - 126Si + 129S^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

なお、 Pe は押出圧力(MPa)、 Si は $Fr/F2d(-)$ を表す。(1)式による両者の相関係数は 0.707 であった。相関係数は高い値ではないが、良好な押出成形品が得られた条件の $Fr/F2d \geq$ 成形品の表面が荒れていた条件の $Fr/F2d >$ 押出成形ができなかった条件の $Fr/F2d$ の関係もあり、この $Fr/F2d$ で大まかに成形性の評価ができると思われる。

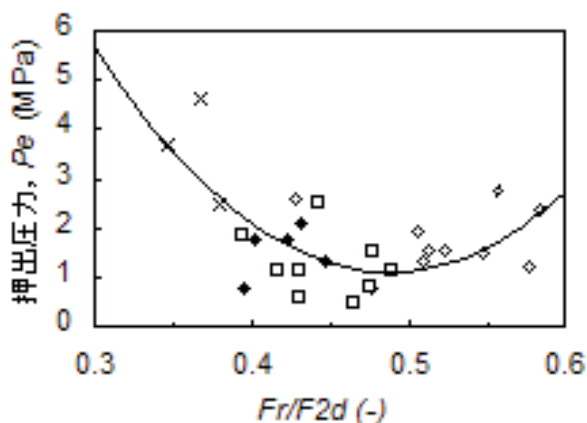


図4 $Fr/F2d$ と押出圧力との関係

可塑性付与剤：×● 0.5wt%，□ 1wt%，○ 4wt%
 ×：押出成形ができなかった
 ●：表面がフェザーエッジング状に荒れていた

押出速度および押出成形品の変形は、押出成形品の軟度に比例し、これは、球圧入負荷に比例すると考えられる。

球圧入距離 20mm における球圧入負荷と押出速度との関係を図5に示す。最小二乗法により、相関式(2)を得た。

$$Ve = 50.0 - 0.934F2d \quad \dots\dots\dots(2)$$

なお、 $F2d$ は球圧入距離 20mm における球圧入負荷(N)、 Ve は押出速度(cm/min)を表す。(2)式による両者の相関係数は 0.783 であり、大まかに押出速度が予測できると思われる。

次に、球圧入負荷と押出成形品の変形との関係を図6に示す。最小二乗法により、相関式(3)を得た。

$$Hr = 0.977e^{-0.102F2d} \quad \dots\dots\dots(3)$$

なお、 Hr は押出成形品の変形(-)を表す。(3)式による両者の相関係数は 0.908 であり、かなり高い。このことから、(3)式により、押出成形品の保形性が予測できると思われる。

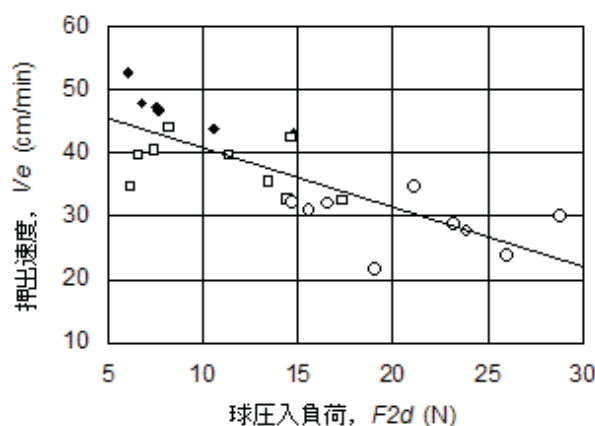


図5 球圧入負荷($F2d$)と押出速度との関係
 可塑性付与剤：● 0.5wt%，□ 1wt%，○ 4wt%

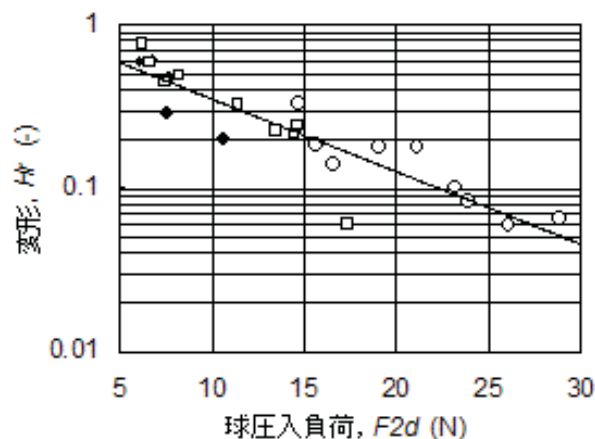


図6 球圧入負荷と押出成形品の変形との関係
 可塑性付与剤：● 0.5wt%，□ 1wt%，○ 4wt%

図6に示したように、保形性は、負荷($F2d$)と負の相関があり、球圧入における負荷が大きい混練物、つまり、固い混練物を押出成形すると、成形体の保形性は良くなることを示しているが、成形時の圧力は高く、押出速度は遅くなり、成形性は低下する傾向を示す。

上記した全ての傾向は、骨材として微粒シラスバルーンを用いたセメントモルタルでも同様であった¹²⁾。

3.2 陶土混練物

含水率を徐々に少なくしながら、Pfefferkornの高さを測定すると同時に、球圧入測定を行った。一例として、天草陶石から製造されている陶土の含水率が異なる試料の球圧入測定における圧入距離と負荷との関係を図7に、圧入距離と負荷係数との関係を図8に示す。含水率を26.5wt%から徐々に少なくしていくと、両図とも、比例して縦軸の値が大きくなり、その形状はほぼ近似している。

形状がほぼ近似していることから、接触面積が最大になる距離、つまり球の半径の高さが圧入される距離(5mm)の負荷 $Fr(N)$ を、球1ヶ分の距

離(10mm)の負荷 $Fd(N)$ で除した値 Fr/Fd 、あるいは球2ヶ分の距離(20mm)の負荷 $F2d(N)$ で除した値 $Fr/F2d$ は、ほぼ一定である。表2に含水率と Fr/Fd 、 $Fr/F2d$ および Pfefferkorn の高さを示す。 Fr/Fd の標準偏差は 0.018、 $Fr/F2d$ の標準偏差は 0.015 である。

しかし、含水率が多く $F2d$ の値が 5N 以下になると、再現性が悪く標準偏差も大きくなる傾向があった。本実験条件下では、 $F2d$ の値が 5～15N になる含水率で $Fr/F2d$ を測定することが望ましいと思われる。Pfefferkorn は、初期高さ 40mm を押しつぶした高さで除した値が 3.3 のときの水量を可塑性数 (Plastizitätszahl) とよんだ。表2に示した含水率と高さの相関式から得られた可塑性数は 23.3 であった。

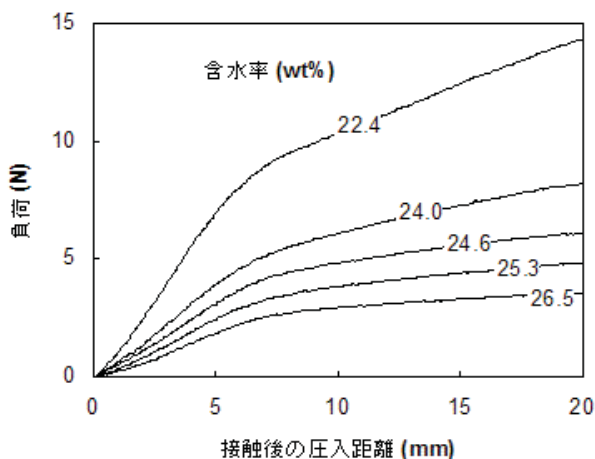


図7 含水率が異なる試料の球圧入測定結果

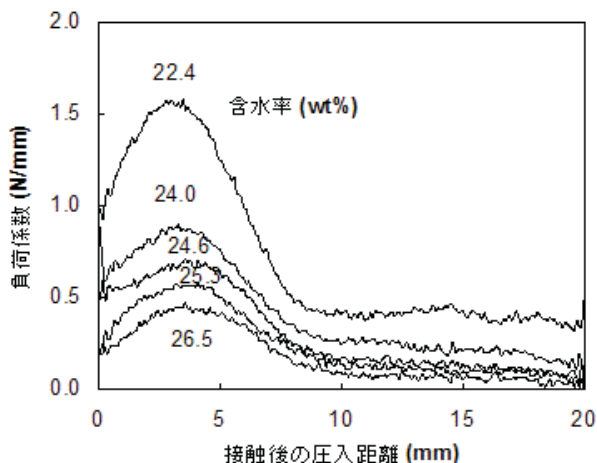


図8 圧入距離と負荷係数との関係

表2 含水率と Fr/Fd 、 $Fr/F2d$ 、Pfefferkorn 高さ

含水率 (wt%)	Fr/Fd (-)	$Fr/F2d$ (-)	Pfefferkorn 高さ (mm)
26.5	0.619	0.512	5.70
25.3	0.633	0.496	9.00
24.6	0.631	0.502	8.00
24.0	0.642	0.476	10.30
22.4	0.667	0.481	15.25
平均	0.638	0.493	

各種の陶土混練物を用い、同様の測定を行った。球圧入測定時の負荷と Pfefferkorn の高さとの関係を図9に示す。図は全データを使用したものである。球圧入測定時の負荷と Pfefferkorn の高さとは良好な相関を示し、相関係数も 0.964～0.985 と高いことから、球圧入測定で可塑性数の推定も可能と思われる。

次に、8種類の低品位天草陶石粉を Pfefferkorn の可塑性数付近の含水率($F2d$ の値が 5～15N になる含水率)で混練した混練物を用いて球圧入測定を行ったときの $Fr/F2d$ と、佐賀県窯業技術センター(佐窯技)で測定された官能試験(1～10で数値の高いものほど可塑性が良好)結果と長崎県窯業技術センター(長窯技)で測定された官能試験(8

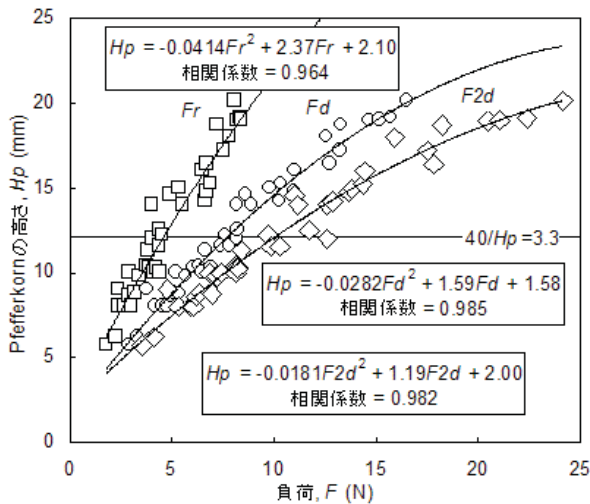


図9 球圧入測定時負荷とPfefferkornの高さの関係

種類の順位付けの平均値)結果との関係を図10に示す。低品位天草陶石粉は主にボールミルで粉碎されているため、ほとんど可塑性を示さないものも含まれている。そのため、 $Fr/F2d$ の値は幅広い値となった。図10によると、相関係数は0.827あるいは0.941である。

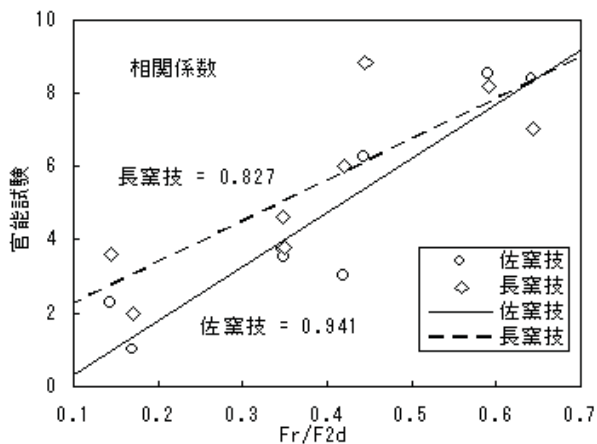


図10 $Fr/F2d$ と官能試験結果との関係

同様に、8種類の配合陶土を用いた結果を図11に示す。図に示した試料は、鋳込用から、ろくろ用までの各種陶土が含まれており、ろくろ用陶土は最も可塑性があり、鋳込用陶土は可塑性を必要としないと思われる。相関係数は、いずれも0.9以上を示し、良好な相関関係となった。これらのことから、球圧入法による陶土の可塑性の簡易評価が可能と思われる。

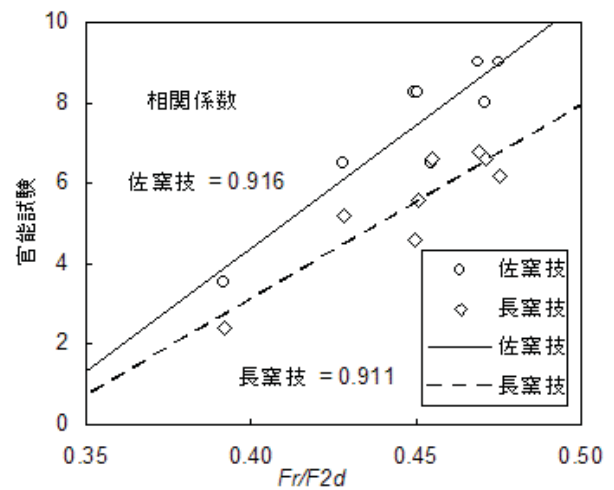


図11 $Fr/F2d$ と官能試験結果との関係

4. まとめ

押出成形建材の製造時に重要な因子となる成形性を5分程度の短時間で評価することを目的として、実験を行った。セメント系建材の押出成形に不可欠な可塑性付与剤として、3種類を用い、セメント、珪砂、パルプ繊維の一定量に、水および可塑性付与剤の添加量を変化させた混練物に、直径10mmの球形の治具を6mm/minの一定速度で圧入し、その距離と負荷から、成形性を定量化することを試みた。

- 1) 球圧入時の距離5mm、20mmにおける負荷を Fr 、 $F2d$ とし、 $Fr/F2d$ を算出し、成形性指数とした。この値が0.45以上の混練物では良好な押出成形品が得られたが、0.40～0.45の混練物の半数ではフェザーエッジング状に成形品の表面が荒れており、0.40以下の混練物では押出成形ができなかった。
- 2) 最小二乗法により、成形性指数と押出成形圧力との相関式を算出した。この式により得られる値と押出成形圧力との相関係数は0.707であった。
- 3) 押出速度と $\log F2d$ あるいは押出成形品の変形の対数値と $\log F2d$ とは直線関係があり、相関式による相関係数は、各々0.788、0.911であった。
- 4) これらのことから、球圧入試験により、セメントモルタルの押出成形時の成形性・保形性

の評価ができると思われる。

- 5) 陶土の場合，球圧入測定時の負荷と Pfefferkorn の高さとは良好な相関を示し，相関係数も 0.964 ～ 0.985 と高いことから，球圧入測定で Pfefferkorn の可塑性の推定も可能と思われる。
- 6) Pfefferkorn の可塑性付近の含水率 ($F2d$ の値が 5 ～ 15N になる含水率) で混練した混練物を用いて球圧入測定を行ったときの $Fr/F2d$ と，官能試験の値とは，相関係数 0.9 以上の良好な相関関係を示すことから，球圧入法による陶土の可塑性の簡易評価が可能と思われる。

謝辞

セメントモルタルに関する実験は，ダイセル化学工業(株)の坂根義久氏，上村明良氏，不二利彦氏の協力を得た。また，陶土の可塑性の官能試験は佐賀県窯業技術センターの中尾浩氏と長崎県窯

業技術センターの大串邦男氏にお願いした。心より謝意を表します。

文献

- 1) 中丸八郎，砂田良雄，長瀬洋一，日本レオロジー学会誌，18-22 Vol.22 (1994)。
- 2) 田中均，松岡勝幸，白井敏文，堀江龍一，島崎正博，前園和己，大阪セメント技報，77-80 [54] (1987)。
- 3) 日本セラミックス協会編，"セラミック工学ハンドブック"，p.1056-1059，技報堂 (1989)。
- 4) 橋本謙一，濱野健也，「セラミックスの基礎」，p.136，共立出版 (1981)。
- 5) K.Pfefferkorn, *Sprechs*, 57 (1924) 297-9.
- 6) H.Hecht, *Tonind. Ztg.* 59 (1935) 130/1.
- 7) W.H.Cohn, *Ber. DKG.* 10 (1929) 245-57.
- 8) J.W.Whittemore, *J. Am. Ceram. Soc.* 18 (1935) 325-9.
- 9) 木村邦夫，神尾典，資源・素材学会平成 6 年度春季例会講演要旨集，22-24 (1994)。
- 10) 日本セラミックス協会編，"セラミック工学ハンドブック"，p.1460-1464，技報堂 (1989)。
- 11) 井上圭吉，セラミックス，606-614，18 [7] (1983)。
- 12) 神尾典，木村邦夫，VSI 研究会ニュース，9-12，Vol.13, No.2 (1998)