ジョージアカオリンの可塑性に対する加熱処理の影響

川合秀治[†]・市川ゆかり^{*}・石田秀輝^{**}・芝崎靖雄^{***}・小田喜一^{***}

セラミックス水可塑成形技術研究組合, 461-0002 名古屋市東区代官町 39-18

^{*}(株)INAX 建材技術研究所窯業技術研究室, 479-0002 常滑市久米字鎗場 36^{**}(株)INAX 空間デザイン研究所, 479-8588 常滑市港町 3-77^{***}名古屋工業技術研究所セラミックス応用部, 462-8510 名古屋市北区平手町 1-1

Influence of Heat Treatment on the Plasticity of Georgia Kaolin

Shuji KAWAI,[†] Yukari ICHIKAWA,^{*} Hideki ISHIDA,^{**} Yasuo SHIBASAKI^{***} and Kiichi ODA^{***}

Wet Forming of Ceramics Technology Research Association, 39-18, Daikan-cho, Higashi-ku, Nagoya-shi 461-0002

^{*}Technical Research Laboratory, Building Material Headquarters, INAX Corporation, 36, Aza-Yariba, Kume, Tokoname-shi 479-0002^{**}Space Design Research Center, INAX Corporation, 3-77, Minato-cho, Tokoname-shi 479-8588^{***}National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462-8510

Plasticity of clay dough is strongly influenced by the formation of buffer domain consisted of clay aggregates. Change in plasticity of Georgia kaolin along with heat treatment was analyzed by examining the variation of the particle packing structure of the dough. The plastic behavior did not change by the heat treatment up to 350°C. However, above 350°C, plasticity was reduced together with micron sized pores existing among aggregates. The lower plasticity arose from destruction of buffer domains, caused by the increase of particle size upon sintering.

[Received April 16, 1999; Accepted July 21, 1999]

Key-words : Plasticity, Kaolin, Clay, Heat processing, Freeze-drying, Packing structure, Pore size distribution

1. 緒言

著者は、これまで練土の可塑性に関して、その粒子充填構造に着目し研究を行ってきた。前報^{1)~3)}までに、粘土、非可塑性粉体及び非可塑性粉体に成形助剤を添加した種々の練土について可塑性との関係を調べた。その結果、一次粒子の凝集により生成する大きな空隙(数 μm サイズ)又はゲルからなる大きな空隙が練土の可塑性発現に重要な役割を担っていることが分かった。この結果は練土の可塑性の一般的なメカニズムとして広く適応できる。粘土の場合は、粘土粒子の凝集体からなるアグリゲートが、その周りに形成された大きな空隙を使って緩衝材のように変形することで、粒子の流動が起こる。つまり、アグリゲートの緩衝効果によって可塑性が発現する。

粘土の可塑性は、粒度、形状、比表面積、有機物、表面吸着イオン、表面電荷等より影響を受けることが報告されている^{4)~9)}。恐らく、これら因子は充填構造に影響を与えるため、可塑性が変化するものと考えられる。粘土は、加熱処理により焼き付けを起こすことが報告されている¹⁰⁾。加熱処理によって粒度が変わり、可塑性が変化した場合、充填構造がどのような影響を受けるか興味深いと思われる。その効果を純粋に調べるため、可塑性に影響する有機物などの不純物が比較的に少ないジョージアカオリンを用い、加熱処理を行い、粒度による可塑性変化と充填構造への影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料及び試料調製

出発原料には、ジョージアカオリン(Dry Branch Kaolin製, ハイドライト PXN)を用いた。ジョージアカオリンの分析として、粉末X線回折(理学電気製, RAD II-B)にて構成相を

調べるとともに、示差熱重量分析(セコー電子製, RTG220U)を行った。

焼成温度350, 425, 450, 475, 500, 600°Cの6水準で、昇温速度5°C/min, 保持時間を10hの一定保持後放冷として、電気炉にてジョージアカオリンの加熱処理を行った。

2.2 加熱処理粉体の特性

加熱処理によるジョージアカオリン粒度の変化を調べるため、レーザー回折法(HORIBA製, LA-500)を用い粒度分布を測定した。

2.3 可塑性評価

ジョージアカオリンを加熱処理することによって、可塑性の変化を調べるため、粘土の可塑性の簡便な評価方法¹¹⁾として用いられている塑性限界で評価を行った。加熱処理したジョージアカオリンと未処理のものに、蒸留水を加え、所定の含水率に調製し、混練し練土を作製した。各練土をJIS A 1206に準拠し塑性限界を求めた。

Fig. 1. Squeezing tester.

[†] 現在: (株)INAX 建材技術研究所窯業技術研究室, 479-0002 常滑市久米字鎗場 36
Present address: Technical Research Laboratory, Building Material Headquarters, INAX Corporation, 36, Yariba, Kume, Tokoname-shi 479-0002

2.4 粒子充填構造の解析

加熱処理及び未処理ジョージアカオリンの練土の充填構造の差を調べるため、前報^{1)~3)}と同様、各練土の凍結乾燥を行い、水銀圧入式ポロシメーター (Micromeritics 社製, Poresizer 9310) を用い凍結乾燥体の細孔径分布を測定した。

更に、加熱処理と未処理ジョージアカオリンの練土について、外力を加えた場合に充填構造がどのように変化するかについても調べた。図1に示した、ピストン型押し機を用い、練土約0.5 gを沓紙 (5種C) ではさんでシリンダー内に充填し、圧力19.6 MPaで2.5 h圧搾処理¹²⁾を行った。圧搾後の練土を上述と同様凍結乾燥を行い、水銀圧入式ポロシメーターにて充填構造を調べた。また、凍結乾燥体の破断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-5400, 以下SEM) により観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 ジョージアカオリンの分析

図2に、600°Cと350°Cで加熱処理したジョージアカオリンと未処理のものの粉末X線回折パターンを示した。ジョージアカオリンは、ほぼカオリナイトから構成されていることが分かる。350°C処理試料は、未処理試料と同じX線回折パターンを示しており、350°Cでは、構成相であるカオリナイトの構造は保たれている。600°C処理試料は、微量含有するアナターゼによるとされる反射がわずかに認められるのみで、ほとんどメタカオリンに変化していると思われる¹³⁾。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Georgia kaolin heated at various temperatures.

Fig. 3. DTA-TG curves of Georgia kaolin.

1150°CまでのDTA-TG測定結果を図3に示した。300°C付近に発熱ピークが認められないことから¹⁴⁾、ジョージアカオリンは、ほとんど有機物を含まないと思われる。純粋なカオリナイトの相変化と同様¹⁵⁾、400°C付近から、カオリナイトの構造水の脱水とメタカオリンへの変化による加熱減量と吸熱ピークを示し、980°Cにおいてメタカオリンからの非晶質シリカとスピネル相への分解反応による発熱ピークを示した。

3.2 加熱処理による粒度変化

図4に、加熱処理による粒度変化を示した。350°Cでは、未処理のジョージアカオリンの平均粒径とほぼ同じ2 μmであり変わらなかった。350°Cを超えると、平均粒径が大きくなる傾向が現れた。その傾向は、500°Cまで続き、500°Cでは、3.2 μmまで平均粒径は大きくなった。一方、500°C以上では、ほぼ一定であった。

3.3 加熱処理による可塑性変化

図5に、加熱処理したジョージアカオリンと未処理の試料の塑性限界値を示した。350°Cでは、未処理のジョージアカオリンとほぼ同じ塑性限界値 (約33 mass%; Dry base) を示し、あまり可塑性は変化しなかった。しかし、加熱処理温度が350°Cを超えると塑性限界値が大きくなる傾向が現れた。その傾向は、600°Cまで続き、600°Cでは、82 mass%まで塑性限界値は大きくなった。塑性限界値は、練土が塑性を失う含水率を表している。600°C加熱処理試料のように塑性限界値が大きい

Fig. 4. Variation of mean particle size as a function of calcination temperature.

Fig. 5. Effect of calcination temperature on plastic limit of dough.

ということは、小さいものに比べ、塑性を示すだけの変形能を保つのに、より多くの水分が必要であることを示しており、その分、可塑性が劣ると考えられる。

粘土の可塑性は、粒度、形状、比表面積、有機物、表面吸着イオン、表面電荷等によって影響を受ける^{4)~9)}。比較的不純物を含まないジョージアカオリンを用いたため、加熱による有機物の消失の可塑性への影響はほとんど無視して良いと思われる。他の要因としては、構造水の脱水を伴うメタカオリン化によるカオリナイト結晶構造の変化、それに伴う端面・層面の電価の変化あるいは粒子表面吸着イオンの離脱等が考えられる。しかしながら、平均粒径の変化と可塑性の変化(図4と図5)が一致していることから、加熱処理により粒度が増加したことが可塑性低下の主要原因と思われる。

3.4 練土の可塑性と充填構造

加熱処理によりジョージアカオリンの粒度が変化し可塑性が変わった場合の、練土の充填構造への影響を検討するため、ここでは、最も粒径に違いがあり、未処理試料に比べ最も可塑性に差があった、600°C加熱処理試料について未処理試料と比較した。

図6に、600°C加熱処理試料練土(含水率111 mass%; Dry base)未処理試料練土(含水率98 mass%)の凍結乾燥体の細孔分布を示した。600°C加熱処理試料の練土の細孔分布は、カオリナイトの一次粒子間の空隙に相当すると思われる0.1 μm

Fig. 6. Pore size distribution of the doughs calcined at 600°C and as-received Georgia kaolin.

Fig. 7. Pore size distribution of the doughs squeezed under 19.6 MPa for 2.5 h.

オーダーの細孔群の極大細孔径が、加熱処理による粗粒子化のため0.3 μm と未処理試料の0.1 μm に比べ大きくなった。更に、未処理試料の練土には認められた数 μm 付近の細孔群(以下、l-pore)が、600°C加熱処理試料ではかなり少なくなった。0.4 μm 以上のl-pore細孔の体積分率は、未処理試料が35 vol%あるのに対し、600°C加熱処理した場合は19 vol%であった。

次に、各練土に圧搾により応力をかけた場合の細孔分布を図7に示した。圧搾前の練土の含水率は、600°C加熱試料が111 mass%で、未処理試料が98 mass%で、図6と同じ練土を用いた。練土に圧搾により応力をかけると、未加熱処理試料の場合、圧搾前1.00 cm^3/g (体積分率で72 vol%)あった全細孔量が圧搾後0.29 cm^3/g (体積分率で43 vol%)と約70%も減少した。圧搾後の練土には、l-pore細孔群がほとんど消失しており、l-pore細孔の体積分率は3.6 vol%と圧搾前の35%と比べかなり少なかった。圧搾による全細孔量の減少は、主にl-pore細孔群の消失によると思われる。一方、600°C加熱処理試料練土の場合、圧搾応力をかけても、全細孔量は、0.70 cm^3/g (体積分率64 vol%)と圧搾前の約30%しか減少せず、充填性が低下していた。未処理試料の場合、練土中のl-pore細孔群を利用し、練土の可塑性が良好になっているといえる。それに対し、可塑性の低い非可塑性原料の場合²⁾と同様、600°C加熱処理試料練土にはもともとl-poreが少なく、非可塑性原料の場合のような構造をとるため、可塑性が低下したのではないかと考えられる。ジョージアカオリンを加熱処理により可塑性を変化させた場合でも、l-pore細孔群が重要な役割を果たすといえる。

図8に、600°C加熱処理試料練土の圧搾後の凍結乾燥体破断面のSEM像を示した。数 μm サイズの大きな細孔の存在が認められるものの、充填が上がっていない。詳細に見るとやはり粒子は焼き付けを起こし粗粒子化しているのが確認できた。

ジョージアカオリンなどの粘土の場合は、粒子の凝集により生成したアグリゲートの周りに可塑性に重要な役割をするl-poreが形成される²⁾。そのl-poreを使ってアグリゲートが緩衝材のように変形し、粒子の流動が起こる、そのような緩衝効果によって可塑性が発現した²⁾。加熱処理による可塑性の低下と粒子の焼き付けによる粗粒子化が一致していることから、600°C処理試料において、l-poreが少ない構造となっているのは、この粗粒子化によって、アグリゲートの集合構造が崩壊し

Fig. 8. SEM photograph of the Georgia kaolin calcined at 600°C dough squeezed under 19.6 MPa for 2.5 h.

たためではないかと思われる。また、粗粒粒子内の各粒子は焼き付けのため、粒子同士が固着し、粗粒子自身も変形しにくい状態にあると考えられる。したがって、600°C処理試料においても多少のl-poreが存在しているものの、未処理のジョージアカオリン中に存在するアグリゲートのようにl-poreを使って変形するようなことはなく、緩衝領域として働きにくい状態であると考えられる。前報²⁾にも述べたが、今回の結果からも、緩衝領域の変形のしやすさが、可塑性を制御する上で重要な因子であると考えられる。

4. 総 括

ジョージアカオリンを600°Cまでの加熱処理を行い、加熱処理試料練土の可塑性変化と充填構造への影響を調べた結果、以下の結果が得られた。

(1) ジョージアカオリンの可塑性は、350°Cを超えると変化が起こり、粒径が増大するに従い可塑性が低下した。

(2) 600°C加熱処理により可塑性が低下した練土中には、l-poreが少なかった。ジョージアカオリンの加熱処理により可塑性を変化させた場合でも、可塑性にはl-poreが重要な役割を果たした。

(3) ジョージアカオリンの加熱処理に伴う粒子の焼き付けによる粗粒子化により、l-poreを形成しているアグリゲートの集合構造が崩壊し、かつ粗粒子自身も粒子同士の固着のため変形しにくく緩衝領域とならないことが、可塑性を低下させると考えられた。

(本内容の一部は、1997年9月18日日本粘土学会第41回粘土科学討論会において発表)

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院の重要地域技術「陶磁器の成型法を利用したファインセラミックスの成形技術」の研究開発の一環として行われたものである。

文 献

- 1) Y. Ichikawa, H. Ishida, Y. Shibasaki and K. Oda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 1227-31 (1998) [in Japanese].
- 2) S. Kawai, Y. Ichikawa, H. Ishida, Y. Shibasaki and K. Oda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 54-59 (1999) [in Japanese].
- 3) S. Kawai, H. Ishida, Y. Shibasaki and K. Oda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 372-74 (1999) [in Japanese].
- 4) The Ceramic Society of Japan ed., "Ceramic Processing: Powder Preparation and Forming," *Ceram. Soc. Japan* (1988) pp. 173-75.
- 5) T. Maeda, Y. Shibasaki, Y. Ozeki and S. Shibata, *Nendo Kagaku*, **26**, 151-56 (1986) [in Japanese].
- 6) A. Ono, Y. Nomura, T. Banno, S. Sano, K. Oda and Y. Shibasaki, *Proceeding of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan* (1997) p. 529.
- 7) Y. Shiraki, *Yogyo-Kyokai-Shi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **63**, 233-43 (1955) [in Japanese].
- 8) Y. Shiraki, *Yogyo-Kyokai-Shi (J. Ceram. Soc. Japan)*, **67**, 283-93 (1959) [in Japanese].
- 9) H. Tateyama, *Nendo Kagaku*, **31**, 91-96 (1991) [in Japanese].
- 10) H. Ishida, *The Society of Materials Science Japan The 14th Materials Science Course: Funtai o Katachi ni suru Saishin Gi-jyutsu*, (1991) pp. 86-104 [in Japanese].
石田秀輝, 日本材料学会第14回材料講習会「粉体を形にする最新の技術」資料 (1991) pp. 86-104.
- 11) The Clay Science Society of Japan ed., "Nendo Handbook," *Gihodo-shuppan* (1983) pp. 602-08.
日本粘土学会編, "粘土ハンドブック", 技報堂出版(1983) pp. 602-08.
- 12) T. Misawa, "Kogyousosa Siryizu Zouho Roka," K. K. Kagakukougyousha (1987) pp. 16-26.
三澤忠則, "工業操作シリーズ 増補「濾過」," 化学工業社 (1987) pp. 16-26.
- 13) Y. Tsuzuki, *Nendo Kagaku*, **11**, 37-46 (1971) [in Japanese].
- 14) T. Maeda, S. Tomura, H. Mizuta and Y. Shibasaki, *Nendo Kagaku*, **27**, 135-46 (1987) [in Japanese].
- 15) The Ceramic Society of Japan ed., "Ceramic Kagaku," *Ceram. Soc. Japan* (1988) pp. 158-59.
日本セラミックス協会編, "セラミック化学," 日本セラミックス協会(1988) pp. 158-59.