粘土懸濁液の揺変性の測定*

梅 屋 薫**

Some Considerations on the Measuring Method of the Thixotropic Properties of Some Clay Slips

by

Kaoru UMEYA

(The Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka)

Two measuring methods are mainly used to obtain the thixotropic properties of clay slips. One of these is the method to measure the thixotropic properties by the stress decay,¹⁾ and the other is the hysteresis loop method.⁴⁾

The author has already reported the results obtained through the stress decay method,³⁾ and here in this paper, the results gained from the hysteresis loop method are reported.

The results obtained by this method indicate that

(1) the hysteresis area, that is, thixotropic behavior, of the clay slips, decreases exponentially with the increase of the water content.

(2) the hysteresis area, also, decreases exponentially with the increase of the amount of deflocculant quantity.

The thixotropic levels are decided by the method of the stress decay,¹⁾ and the degrees of thixotropic behavior may be obtained by the hysteresis loops,⁴⁾ and yet no distinct relation has been found so far between the thixotropic levels and degrees of thixotropy. However, we are obtain the conversing constant between the two quantities experimentally. In this paper, this able to conversing constant are decided using several clay slips. (Received Mar. 2, 1961)

1. 緒 言

揺変性の測定法には種々あるが、粘土懸濁液において広く用いられているのは

(測定法A)、せん断速度を一定にした場合のせん断応力の時間的な変化を測定する場合

(測定法B)、いわゆる履歴曲線を測定して、その履歴面積から揺変性を決定する場合の二つの方法である。

報告者は測定法Aによって、粘土懸濁液の揺変性を測定する場合については、既に前報において報告している³⁾ので、当報文においては測定法Bによって揺変性を測定するときに現われる濃度依存性ならびに解こう(膠)度依存性について観察を行ないたいと思う。なお、最後のところにおいて両測定法の比較についても観察

を行ないたいと思う。

2. 測 定 法

(I) 測定機

用いた測定機は島津製作所製のUR-1型ユニバーサルレオメーターである(Photo. 1)。これは回転二重円筒型の構成で、外筒が回転するが回転数は0~400rpmの間連続的に変化させることが可能である。せん断応力は内筒のねじれから求められる。検液部の温度は250°Cまで可能であるが、当測定では30°Cに固定した。

(II) 測定試料

試料粘土は、粘土工業において可塑剤の主体をなしている猿投木節粘土の中枝下木節粘土を用いた。枝下木節粘土には高級陶磁器用としての上級粘土と、一般耐火物用の下級粘土とがあるが、測定は両者について行なった。

粘土原礦をフレットミルで粉碎した後、25/寸の傾

* 原稿受付 昭和36年3月2日

** 正員 京都大学化学研究所

斜ふるいを用いて選別したものを原料粉体とした。原料粉体を家庭用電気ミキサー(1.5 l 内容)の中に入れ、これに可塑水と解こう剤を加えて混練し泥しょうとしたものを、調製後2昼夜後に測定に供した。

調製泥しょうの濃度ならびに解こう度は Table 1 に示すとおりである。解こう剤としてモノケイ酸ソーダの水溶液を用いた。基礎とした水溶液の比重は1.27で、これを Table 1 に表示のcc数添加した。添加量1ccは0.5 (m.e./100 gr 粘土)に相当する。

Photo. 1 Apparatus used; "Universal Rheometer, Type UR-I, Shimazu"

Fig. 1 Measuring chart

3. 測定結果

用いた測定機により粘土泥しょうを測定すると、一般に Fig. 1 に示す測定図形が記録板上に得られる。図において縦軸は時間、横軸は内筒のねじれ角(したがってせん断応力の大きさ)が示されている。測定は時間の幅(Δt)30秒、回転数の幅($\Delta \dot{\gamma}/dt$)50 rpm、最高回転数($T.R.$)400 rpm で履歴曲線を描いた結果である。この曲線において回転数が変化した瞬間のねじれ角の値を、そのときの回転数に対して目盛ると、一般には Fig. 2 に示すような一つの環ができて、この環は履歴曲線と呼ばれている。履歴曲線は Pryce-Jones や Green などによって揺変性の尺度として採用されている^{1,4)}。

Table 1 Relation indicating the solid concentration and the deflocculation degree of sample slips

Clay for supper duty			Clay for ordinary use		
Sample No.	Solid concentration (% wet base)	Deflocculation degree (c.c.%)	Sample No.	Solid concentration (% wet base)	Deflocculation degree (c.c.%)
S-1-1	62.5	8	S'-1-28	63.5	8
2		10	29		10
3		12	30		12
4		14	31		14
5		16	32		16
S-2-6	61.0	8	S'-2-33	62.0	8
7		10			
8		12	S'-3-34	60.6	8
9		14	35		10
10		16	36		12
			37		14
S-3-11	59.5	8	38		16
12		10			
13		12	S'-4-39	59.3	8
14		14			
15		16	S'-5-40	58.0	8
S-4-16	58.1	8	41		10
17		10	42		12
18		12	43		14
19		14	44		16
20		16			
S-5-21	56.8	4			
22		6			
23		8			
24		10			
25		12			
26		14			
27		16			

* 1 cc equals 0.5 m.e. (SiO₂, Na₂O) per 100 gr clays

今例として Table 1 に示した44種の泥しょうの中から、S'-3に属する5種類の泥しょう、ならびにS'系列において解こう度8ccに相当するものを選び出して、履歴曲線の測定結果を示すと Fig. 3, 4 が得られる。同様の測定を残りの泥しょうについても行ない、その後で履歴面積の測定にあたるわけであるが、そのためにはなるべく一様な厚さを持った厚手の紙に図形を写し、切り取って化学てんびんにより重量を測定した。Fig. 5, 6, 7 の縦軸に示した値はそのときの重量を直接に示したものである。Fig. 5 は上級粘土, Fig. 6 は下級粘土についての値である。

4. 結果の検討

Fig. 7 は Fig. 5, 6 を基礎として履歴面積の水分依存性の模様を示すように点綴しなおしたものである。上級粘土についても、下級粘土についても水分依存性の形は多くの研究者によって研究されているように、大体指数関数形で表わされる。この際上級粘土と下級

Fig. 2 Hysteresis curve drawn from measuring chart

Fig. 3 Hysteresis curves of the S'-3 series

粘土の区別は観察上に現われない。上級粘土は高級陶磁器用に、下級粘土は主として耐火物用にと使い分け

Fig. 4 Hysteresis curves indicating the effect of solid concentration

Fig. 5 Relation between hysteresis area and deflocculation degree of the samples, S-series

られているが、それらの揺変挙動には明りょうな区別は検出できない。

解こう度が増加する場合の揺変性の挙動もやはり指数関数形である (Fig. 5, 6). 低下の仕方は水分が増加するほどゆるやかである。したがって揺変という面から (現場的には鑄込みにおける造形性の面から) 泥しょうを考察するときには、濃い泥しょうより薄い泥しょうを使用するほうが制御は容易である。もちろんこの

Fig. 6 Relation between hysteresis area and deflocculation degree of the samples, S'-series

Fig. 7 Relation between hysteresis area and water content of both series

ことは泥しょうに要求される他の面たとえば沈降性あるいは鑄込成形時の脱型性の面からの要求とは矛盾する。とにかく解こう剤をあまり多く加えると、泥しょうの揺変性は低下するものと考えねばならない。

報告者は前報において測定法A、すなわちせん断速度を一定に保った際のせん断応力の時間的変化を測定する方法により、粘土懸濁液について揺変性を測定した。Fig. 8はそのときの測定結果の一つであるが、使用粘土は枝下下級粘土、解こう度は8 cc、固体濃度は63.5, 62.0, 60.6, 59.3, 58.0%の5種類である。この図より粘性の値を算出し水分に対して目盛ると Fig. 9の結果が得られる。図で $\eta(M)$ は瞬間応答 (揺変崩壊前に相当) より、 $\eta(E)$ は平衡応答 (揺変崩壊後に相当) より決まる粘性である。いま各測定水分において

Fig. 8 Flow curves of the sample slips of the S'-series

Fig. 9 Correlation between method A and method B

$$\Delta\eta = \eta(M) - \eta(E) \quad (1)$$

の値を採り、これを Pryce-Jones の方法を踏襲して揺変性の大きさを表す数値と考えると、 $\Delta\eta$ の水分依存性は図示のように指数関数形を持ったものになる。なお、同図における η' の曲線は Fig. 7 (10) の曲線すなわち測定法 B (前記) によって揺変性を決定したときの関係から得られた履歴面積の水分依存性 (下級粘土についての値) を示すものである。これより Fig. 7 における縦軸 S の値と Fig. 9 における縦軸 (瞬間粘性と平衡粘性の差) $\Delta\eta$ の間には次の関係が成立することがわかる。

$$\Delta\eta = 5S \frac{g_r(\text{rpm})}{\text{deg}} \quad (2)$$

すなわち転換数は 5 である。この値は解こう度を変化させた場合 (添加量 10 cc, 14 cc の場合のみを測定) においても、粘土を変化させた場合 (技下上級粘土、ならびに瀬戸蛙目粘土の場合を測定) においても大体 5 の近くの値に収まった (これについては別に詳報する予定である)。

5. 測定法 A と B との比較

測定法 A も B も粘土泥しょうの揺変性を測定するにあたり、おもに用いられる方法であるが、そのうち A はまずせん断速度 $d\gamma/dt$ を一定 D_1 にして、せん断応力 S の時間的な変化を追跡する。次いで D の値を D_2 , D_3 と変えることにより測定値を採っていくわけである。これに反し B は $\Delta(d\gamma/dt) = \Delta D$ の値をまず ΔD_1 に固定して、測定時間間隔 $\Delta t = \Delta t_1$ の間測定を行ない、次いで $\Delta D = 2\Delta D_1 = \Delta D_2$ として時間間隔のほうは同じ Δt_1 の間測定を行なう。次いで $\Delta D = 3\Delta D_1 = \Delta D_3$ としてやはり Δt_1 時間測定をし、このようなことを繰り返して $n\Delta t_1$ の後に $\Delta D = n\Delta D_1 = \Delta D_n$ (最高回転数 T.R.) まで持っていく、いわゆる上昇曲線を完成させる。その後では時間の間隔 Δt_1 、回転数の幅 ΔD_1 で下降曲線を描く。上昇曲線と下降曲線により履歴曲線が構成される。この場合、測定法 A によるときは変数は $D = d\gamma/dt$ ただ一つであり、測定法 B によるときは ΔD , Δt , $n\Delta D$ の三つが変数となりうる。

揺変性の特性として測定的时间尺度はなるべく広く採ることが望ましい。したがってどちらの方法を採用するにしても、変数の範囲はなるべく広く採らねばならない。すなわち揺変性を完全測定によって比較しようとするれば、変数の範囲とその密度を大きく採らねばならない。その場合、変数が一つである測定法 A によ

るほうが、変数の多い B 法による場合より簡便である。したがって揺変性を完全な姿で測定せんとする場合には A 法によるほうが推奨されるべきである。

しかし揺変性は必ずしも完全な姿において測定されとはかぎらない。完全測定には変数の範囲も密度もできるだけ大きく採らねばならないので、多くの場合手数がかかる。しかし近似の組成を持った泥しょうにおいては揺変性の完全測定を行なわないで、ある規定した条件で測定した比較値を得るだけでも有用な場合が多い。比較測定ではこのように変数のある規定された条件に固定するので、その場合 A 法によると一つの変数 $d\gamma/dt = D$ での測定値を基礎として判断を行ない、B 法によるときは ΔD , Δt , $n\Delta D$ の三変数を規定して採った一つの履歴関係を基礎として判定を行なうわけである。この場合は変数が多いということが利点となつて、B 法による結果は A 法による結果より多くの内容を物語ってくれるのが常である。したがって簡便法としては履歴曲線による測定が推奨されるべきである。

また、あらかじめ (2) 式の変換定数を決めておくことにより、両測定法の結果をある程度関係づけて考察することも可能である。

6. 結 言

(1) 履歴曲線の方法 (B 法) によって粘土泥しょうの水分依存性と解こう度依存性を測定した。

(2) その結果と、もう一つの測定法である A 法によって測定した値との比較を行なった。

(3) A 法は揺変性の完全測定に、B 法は比較測定に使い分けることが望ましいことを提案した。

(4) A 法での値を B 法での値に転換する定数を二、三の泥しょうについて決定した。

京大工学部繊維化学教室小野木重治助教授の御好意により、測定機の使用と、使用についての御指導をいただいた。上記の測定を完成できたのは一にその賜物である。厚く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Pryce-Jones, J., Koll. Zeit., 129, 96 (1952)
- 2) 梅屋, 材料試験, 9, 78, 164 (1960)
- 3) 沢井, 梅屋, 西川, 川本, 材料試験, 4, 27, 581 (1955)
- 4) Green, H., Industrial Rheology and Rheological Structures, p. 52 (1949)
- 5) Johnson, A.L., F.H. Norton, J. Amer. Cer. Soc., 25, 387 (1942)
- 6) 中川, 神戸, レオロジー, 456 (1960)
- 7) 梅屋, 材料試験, 8, 70, 562 (1959)