

天草磁器土を原料とする泥漿の流動性と成形性に及ぼす 含水率とケイ酸ナトリウム添加量の影響

赤津 隆、高丘 明里、園田 詩穂、西岡 彩那、
穂高 葵、前田 紗弥

Effect of the Water and Sodium Silicate Contents on the Fluidity and Moldability of
the Slurry made of Amakusa Clay

Takashi AKATSU, Akari TAKAOKA, Shiho SONODA, Ayana NISHIOKA,
Aoi HODAKA, Saya MAEDA

佐賀大学芸術地域デザイン学部研究論文集 第6巻
JOURNAL OF THE FACULTY OF ART & REGIONAL DESIGN
SAGA UNIVERSITY
NUMBER 6
March 2023

天草磁器土を原料とする泥漿の流動性と成形性に及ぼす 含水率とケイ酸ナトリウム添加量の影響

赤津 隆^{1,2}、高丘 明里¹、園田 詩穂¹、西岡 彩那¹、
穂高 葵¹、前田 紗弥¹

Effect of the Water and Sodium Silicate Contents on the Fluidity and Moldability of
the Slurry made of Amakusa Clay

Takashi AKATSU^{1,2}, Akari TAKAOKA¹, Shiho SONODA¹, Ayana NISHIOKA¹,
Aoi HODAKA¹, Saya MAEDA¹

要 旨

天草磁器土を原料とする泥漿の流動性と成形性は、通常、含水率とケイ酸ナトリウム（水ガラス）添加量で調整される。本研究では、泥漿のレオロジー特性を回転粘度計で定量的に評価し、含水率の小さな泥漿において石膏型泥漿鑄込み成形可能となる調整条件を検討した。その結果、泥漿はビンガム流体的なレオロジー特性を示し、降伏せん断応力 τ_y は主としてケイ酸ナトリウム添加量の増加により減少し、塑性粘度 η_p は主として含水率の増加により減少することがわかった。本研究で採用した鑄込み用天草磁器土の場合、流動性と成形性が共に比較的良好な泥漿にするためには、含水率26 mass%に対しケイ酸ナトリウム添加量が0.4mass%以上、含水率25mass%に対しケイ酸ナトリウム添加量が0.5mass%以上である必要があり、含水率24mass%以下では良好な泥漿調整が困難であることがわかった。

【キーワード】 天草磁器土、泥漿、含水率、ケイ酸ナトリウム、レオロジー特性、着肉速度

1. はじめに

同じ形状・大きさの陶磁器を比較的大量に生産する工程の成形方法の1つとして、石膏型泥漿鑄込み成形が陶磁器産業で頻繁に活用されている。失敗することなく泥漿鑄込み成形を行うため、高い流動性（小さな粘性）と良好な成形性（適度な着肉速度など）が泥漿に要求される。泥漿の粘性が大きすぎると、石膏型への泥漿の流入速度が小さくなって鑄込縞などの欠点が成形体に生じ、極端な場合、型の細部にま

¹ 佐賀大学 芸術地域デザイン学部 芸術表現コース 有田セラミック分野
Arita Ceramic Field, Fine Arts Course, Faculty of Art and Regional Design, Saga University

² 佐賀大学 肥前セラミック研究センター
Ceramic Research Center of Saga University

で泥漿が入り込まなくなる。さらに、排泥時に余分な泥漿を石膏型から十分に流出させることができず、それにより厚さが不均一となった成形体は乾燥時に切れるリスクが高くなる²。含水率 (water content) を高くすれば泥漿の粘性を容易に小さくできるが、泥漿の粘性が小さすぎると、泥漿中の粗粒子が比較的速く沈降して成形体の組織が不均一になるばかりでなく、極端な場合、石膏型の合わせ目から泥漿が漏れるリスクが高まる²。さらに、泥漿の含水率が高すぎる場合、着肉速度の低下による生産効率の悪化 (成形に要する時間の増大)²に加えて、大きな乾燥収縮により成形体の寸法精度が悪くなる。したがって、できるだけ小さな含水率で高い流動性を示すような二律背反を克服して、泥漿は調整されなければならない。

粘土粒子の水中への分散を補助して上記の二律背反を克服するために、近年では高性能な解膠剤 (例えば、ポリリン酸ナトリウム系解膠剤など) が開発されているが、陶磁器産業では古くからケイ酸ナトリウム、いわゆる水ガラス、が解膠剤として頻繁に使用され、小さな含水率でも高い流動性を鑄込み泥漿で実現している。粘土粒子は一般に積層構造の板状結晶であり、酸性水溶液中では層面が負に、端面が正に帯電する³ため、静電引力によってカードハウス型の凝集構造を形成するが、ケイ酸ナトリウムを水に溶かすと、ケイ酸ナトリウムの末端の酸素イオンの一部が水から水素イオンを引き抜いて水酸基となるため、水溶液は pH9 以上のアルカリ性となり (ケイ酸と水酸化ナトリウムの水溶液状態)、凝集した粘土粒子が分散する⁴。アルカリ性を実現する陽イオンが Ca^{2+} や Mg^{2+} のような 2 価ではなく 1 価 (Na^+) であることは、DLVO 理論 (水中の固体粒子表面の電気 2 重層が拡張する (= 電荷密度が小さい) と粒子が分散し、収縮する (= 電荷密度が大きい) と凝集することを説明する理論)⁵から、価数の小さい陽イオンが粘土粒子表面の電荷密度を大きくしないという点で水中の粒子分散には有利である。加えて、分散効果を損ねる Ca^{2+} や Mg^{2+} のような 2 価の陽イオンはケイ酸塩 (CaSiO_3 など) となって沈殿を生成してしまう⁶。さらにケイ酸ナトリウム分散剤では、ケイ酸イオンやコロイド性 SiO_2 の保護コロイド作用 (粘土粒子に吸着して粒子の全表面を負に帯電させる作用) による分散機構も提唱されている⁶。

ケイ酸ナトリウムが添加された泥漿において、どのくらいまで小さな含水率で鑄込み成形が可能か? にチャレンジすることを通して、鑄込み泥漿の特徴とその支配因子を科学的に把握することが本研究の目的である。本研究の 1 つの特徴は、低含水率の鑄込み泥漿のレオロジー特性を回転粘度計で定量的に評価したことであり、これまで感覚的に把握されてきたレオロジー特性を科学的に解明する。

2. 実験方法

原料には鑄込み用天草磁器土 (撰中、塩田陶土(株)製) を用いた。押し出し成型された柱状磁器土塊において位置が大きく異なる 3 か所からそれぞれ 80g 程度を採取し、小さくちぎって 120℃ のオーブン (Drying Oven DSN-115、(株)いすゞ製作所製) で 24 時間以上かけて完全に乾燥させ、乾燥前後の重量変化を測定して磁器土の含水率を求めた。その結果、入手した鑄込み用天草磁器土には、平均として 20.8mass% の水が含まれていることがわかった。天草磁器土の粒度分布はレーザー回折粒度分布測定装置 (LMS-2000、(株)セイシン企業製) で測定した。

含水率がおおよそ 22 から 26mass% と段階的に変化するように泥漿を調整した。具体的には、イオン交換水約 22~36g に対し、解膠剤としてケイ酸ナトリウム ((有)林ケミカル製) 約 0.8~2g (水を除いた磁器土に対して約 0.2~0.5mass%) を加え、超音波洗浄機 (Ultrasonic Cleaning Unit Elmasonic S 60(H)、Elma Schmidbauer GmbH) を用いて十分に溶解させ、それをパワーブレンダー (14072JP, Russell Hobbs Co. Ltd.) に投入・攪拌した後、天草磁器土約 500g を数回に分けて解膠剤が溶解したイオン交換水に投入・攪

拌して完全に溶かし、泥漿を得た。

得られた泥漿のレオロジー特性を回転粘度計 (HAAKE MARS 40, Themo Fischer Scientific Inc.) で測定した。具体的には、ゴムベラで攪拌・混練して十分に流動性を出現させた泥漿を20℃のステージ (室温は25℃に設定) 上に適量乗せ、回転子 (直径35mm、先端角度2°) をステージとの間隔が0.1mmとなるように近づけた状態で約5分静置した後、泥漿のせん断速度 (shear rate) が500/sとなるまで、回転子の回転速度を増加させながら、せん断応力 (shear stress) を計測した。各せん断速度でのせん断応力は、誤差が0.01%となるまで計測し続け、収束した値を採用した。

各条件で調整した泥漿を、奥行約30～約35mm、深さ約10～約25mm、幅約55mmのテストピース成形用石膏型を用いて、保持時間 (dwell time) を2、6、18分間と変化させた排泥鑄込みを行い、脱型後、120℃のオーブン (Drying Oven DSN-115、(株)いすゞ製作所製) で24時間以上かけて完全に乾燥させ、乾燥した成形体 (dried green body) の約35×25mm²の面の厚さをマイクロメータ (MDC-25PX、ミットヨ(株)製) で、重量を電子天秤 (AB-204S、Mettler-Toledo International Inc.) で計測した。さらに、各成形体を卓上型高速昇温炉 (MSFT-1530、山田電機(株)製) で1300℃にて大気雰囲気中で焼成した。昇温速度は100℃/hとし、最高温度で1時間保持した後、炉冷した。焼成体 (sintered body) の厚さと重量を上記と同じ機器で計測し、それぞれの焼成前後の変化を評価した。

3. 結果および考察

3-1 泥漿のレオロジー特性に及ぼす含水率とケイ酸ナトリウム添加量の影響

図1に泥漿中の粒子の粒径分布を示す。泥漿中のほぼ全ての天草磁器土粒子の大きさは50 μ m以下になることがわかった。ちなみに、ガウス関数で粒径の頻度分布を最小2乗近似した結果、最頻粒径はおおよそ5.7 μ m (頻度14.8%) となった。

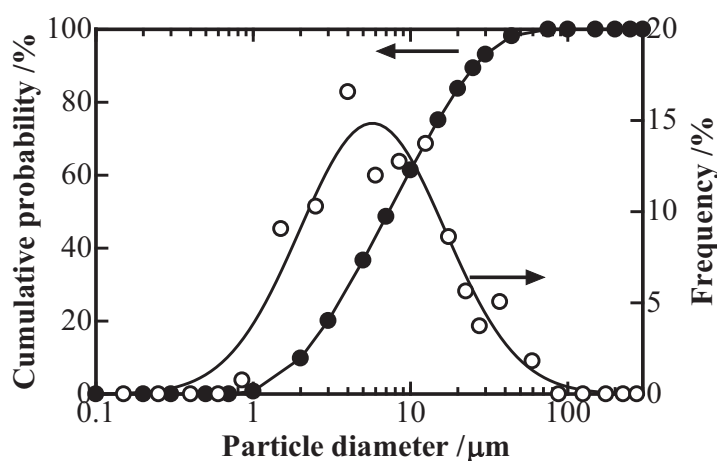


図1. 泥漿作製に用いた天草磁器土粒子の粒度分布

上記の天草磁器土粒子からなる泥漿のレオロジー特性 (せん断応力のせん断速度依存性) を含水率ごとに図2～4に示す (図2、3および4は、それぞれ含水率26mass%、25mass%および24mass%の泥漿のレオロジー特性、各図 (b) はせん断速度範囲0～100/sを拡大したもの)。

従来から、鑄込み泥漿はチキソトロピックに流動する (流動速度が増すほど流動抵抗が小さくなる非ニュートン流動を示す)、と言われている⁷。少なくとも本研究で作製した低含水率の泥漿では、鑄込みできないほど極端に高粘性な泥漿 (例えば、含水率26mass%でケイ酸ナトリウム添加量0.1mass%の泥漿 (図

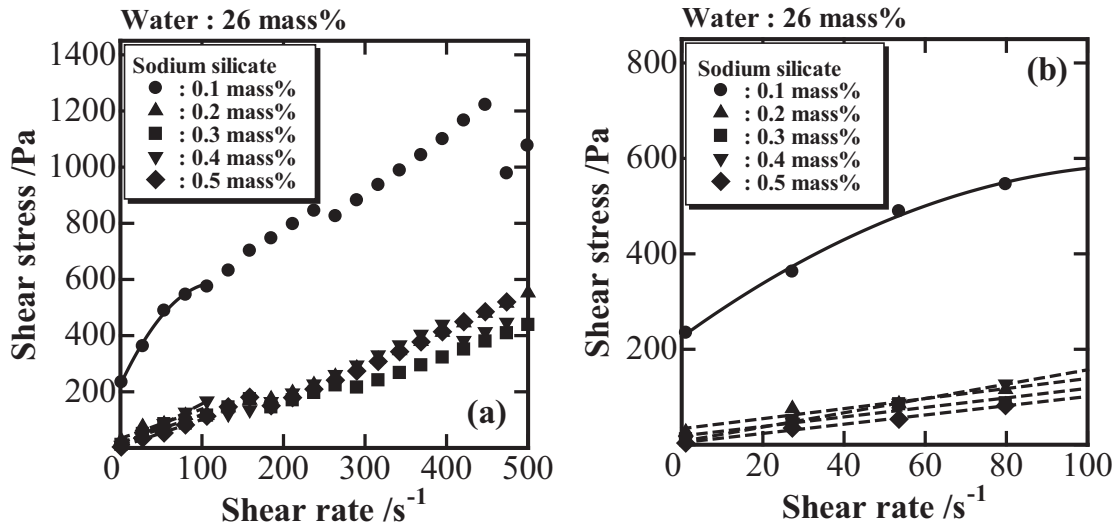


図 2. 含水率26mass%の泥漿におけるせん断応力のせん断速度依存性

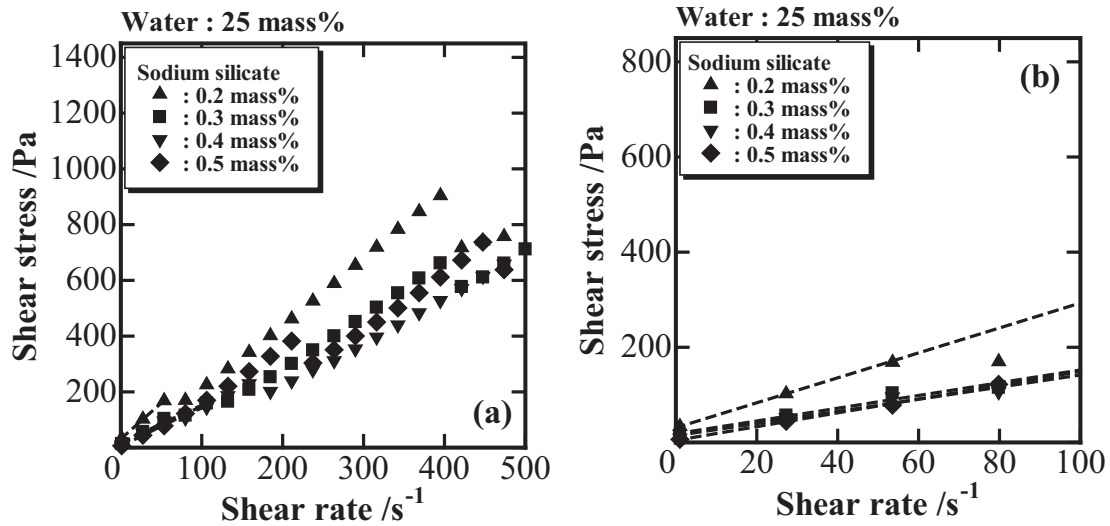


図 3. 含水率25mass%の泥漿におけるせん断応力のせん断速度依存性

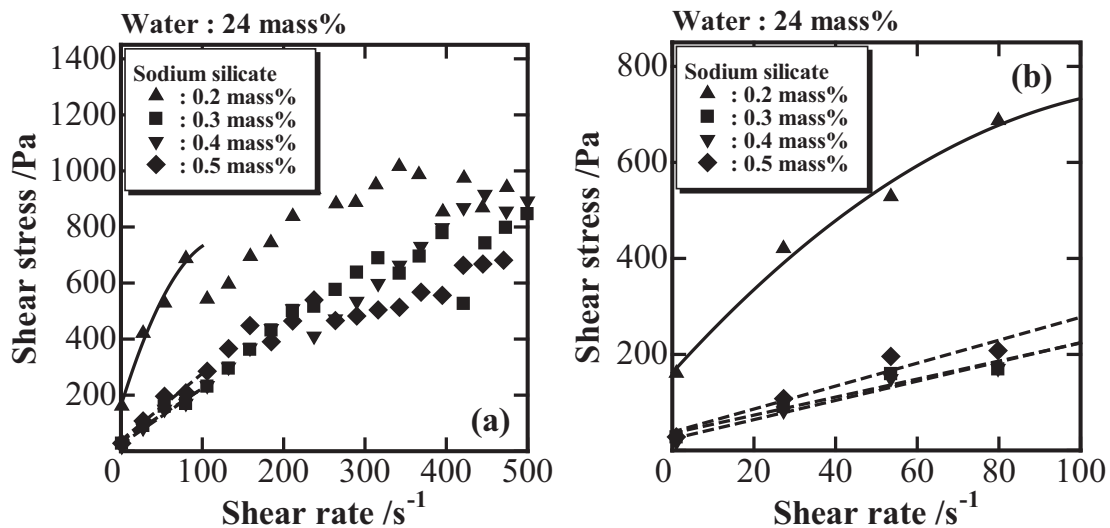


図 4. 含水率24mass%の泥漿におけるせん断応力のせん断速度依存性

2) や含水率24mass%でケイ酸ナトリウム添加量0.2mass%の泥漿 (図4) など) を除けば、いわゆる典型的なチキソトロピーはレオロジー特性で顕著には認められず、降伏せん断応力 (yield shear stress) τ_Y (図2~4のy切片で与えられ、静止した泥漿を流動させ始めるのに必要なせん断応力) が存在し、それを越えた流動状態では、せん断速度 $\dot{\gamma}$ の増加とともにせん断応力 τ がほぼ直線的に増加する (塑性粘度 (plastic viscosity) η_p ($\equiv \Delta\tau/\Delta\dot{\gamma}$) がほぼ一定となる) ようなビンガム流体的なレオロジー特性 (図2~4の点線) を見て取ることができる⁸。泥漿の流動性がチキソトロピーとして実感されるのは、恐らく、泥漿を流動させ始めるためには、ある程度大きなせん断応力 ($=\tau_Y$) が要るのに対し、一旦流動した泥漿では、小さな η_p により、わずかなせん断応力増加で流動速度が大きく増加するため、だと推察される。結果として、鑄込み泥漿のレオロジー特性は τ_Y と η_p で特徴付けられることがわかった。

図5に泥漿の τ_Y のケイ酸ナトリウム添加量依存性 (a) と含水率依存性 (b) を示す。含水率24mass%でケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿を除けば、ケイ酸ナトリウム添加量の増加に従って τ_Y が低下する傾向が見て取れる。特に、含水率が25mass%以上では、 τ_Y は含水率に依らず、主としてケイ酸ナトリウム添加量に依存する。上述したように、粘土粒子は静電引力でカードハウス型凝集体となるが、その凝集構造を破壊して粘土粒子を水溶液中に分散させるために要する応力に τ_Y は相当する。ケイ酸ナトリウム添加による泥漿のpHの増大 (アルカリ側への遷移) によって水溶液中の粘土粒子の電気2重層は拡張し (粒子間のエネルギー障壁が高くなり)、それによって粘土粒子間の凝集力が低下するため^{4,5}、0.5mass%までのケイ酸ナトリウム添加量の増加は τ_Y の低下をもたらしたと考えられる。

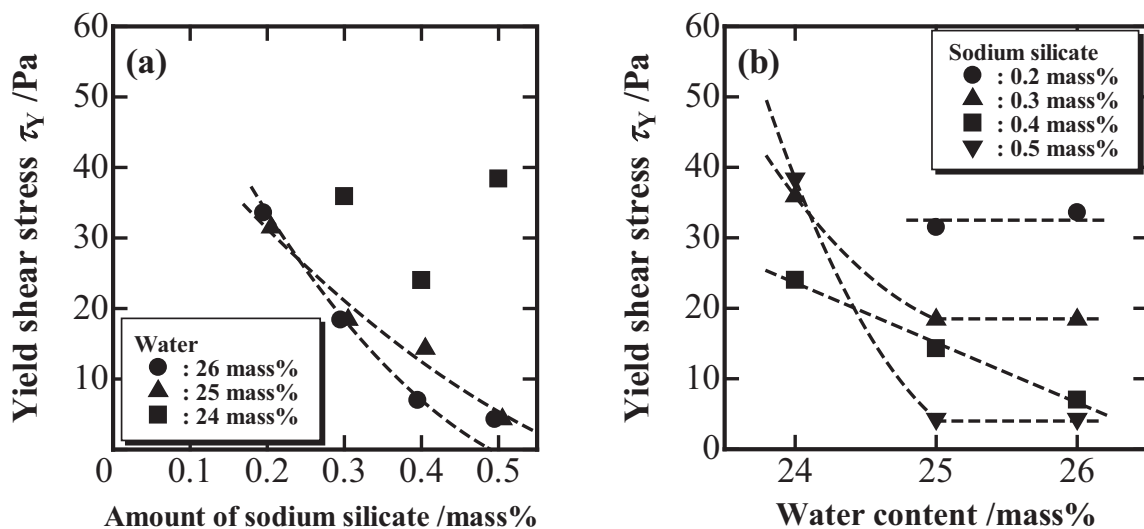


図5. 泥漿の降伏せん断応力 τ_Y に及ぼすケイ酸ナトリウム添加量 (a) と含水率 (b) の影響

図6に泥漿の η_p の含水率依存性 (a) とケイ酸ナトリウム添加量依存性 (b) を示す。含水率が大きくなるほど η_p が小さくなる傾向が見て取れる。特に、ケイ酸ナトリウム添加量が0.3mass%以上では、 η_p はケイ酸ナトリウム添加量に依らず、主として含水率に依存する。 η_p は流動する泥漿の流れ難さの指標であり、鑄込み泥漿のような固体粒子が高濃度に分散した流体の粘度は、主として粒子間のすべり抵抗によって決まる (粒子/溶媒間作用は無視できる)⁹。粒子間のすべり抵抗は粘土粒子間の結合力と粒子接触面積との積に比例し、粒子充填率 (泥漿中の粘土粒子の体積分率) が小さいほど粒子接触面積が小さくなる⁹ので、粘土粒子間結合力 (粒子表面の水膜の厚さや水和度) が含水率によって大きく変化しないとすれば、含水率の大きな泥漿 (泥漿中の粘土粒子の体積分率が小さい) ほど η_p は小さくなると考えられる。

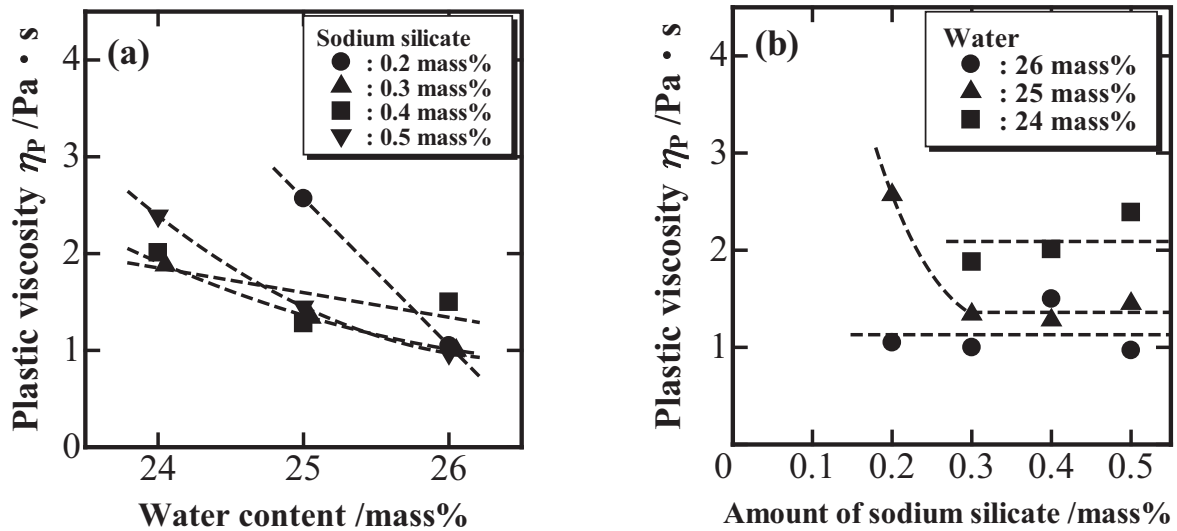


図6. 泥漿の塑性粘度 η_p に及ぼす含水率 (a) とケイ酸ナトリウム添加量 (b) の影響

3-2 泥漿の成形性に及ぼす含水率とケイ酸ナトリウム添加量の影響

ケイ酸ナトリウム添加量を変化させた含水率26mass%の泥漿において、乾燥した成形体の厚さの鑄込み時間依存性を図7 (a) に、含水率を変化させたケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿において、乾燥した成形体の厚さの鑄込み時間依存性を図7 (b) に示す。いずれにおいても、鑄込み時間が増えるに従って成形体が厚くなることがわかる。泥漿鑄込みでの石膏型への粘土粒子の着肉挙動を、ケーキ (着肉した粘土粒子層) と石膏型の2つの異なる多孔体を通る流体のダルシー流れで説明できるとすれば、ケーキ厚 L は次式で与えられる¹⁰。

$$\frac{L^2}{t} = \frac{2JK\Delta P}{\eta} \quad (1)$$

ここで、 t は鑄込み時間、 J は単位浸透流量に対するケーキ体積、 K はケーキの透水率、 ΔP は吸水圧 (泥漿表面から型湿潤表面までの圧力差)、 η は分散媒粘度、である。従って、成形体の厚さは $t^{1/2}$ に比例することが予想されるが、図7では、成形体の厚さは $t^{0.2-0.4}$ に比例して増大することがわかった。実験結果 (図7) が上記理論と完全に一致しない原因は明らかではないが、成形体中の粘土粒子充填密度によって乾燥収縮量が異なること、式(1)の各パラメータ (J 、 K 、 ΔP) が時間 t に対して一定とは限らないこと、などが原因と考えられる。図7より、ケイ酸ナトリウム添加量が小さいほど、含水率が小さいほど、短い鑄込み時間で成形体が厚くなることがわかる。ケイ酸ナトリウム添加量が小さい泥漿では粘土粒子凝集体の大きさが比較的大きいこと、含水率が小さい (粒子充填率が高い) と石膏によるわずかな吸水で比較的厚いケーキが容易に形成すること、などが原因と考えられる。

ケイ酸ナトリウム添加量を変化させた含水率26mass%の泥漿において、乾燥した成形体の重さの鑄込み時間依存性を図8 (a) に、含水率を変化させたケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿において、乾燥した成形体の重さの鑄込み時間依存性を図8 (b) に示す。いずれにおいても、成形体厚さの増加に従って、成形体の重さも鑄込み時間の増加とともに増加することがわかる。

成形体の (重さ/厚さ) はケーキ内の粘土粒子充填率の指標であるので、図9 (a) および (b) に、それぞれの成形体の重さを図7に示した厚さで割ったものを鑄込み時間に対してプロットした。含水率26 mass%の泥漿 (図9 (a)) においては、ケイ酸ナトリウム添加量を変化させても成形体の (重さ/厚さ) は鑄込み時間に依らずほぼ一定となり、ほぼ一定の粒子充填率でケーキの着肉が進行したことがわかる。

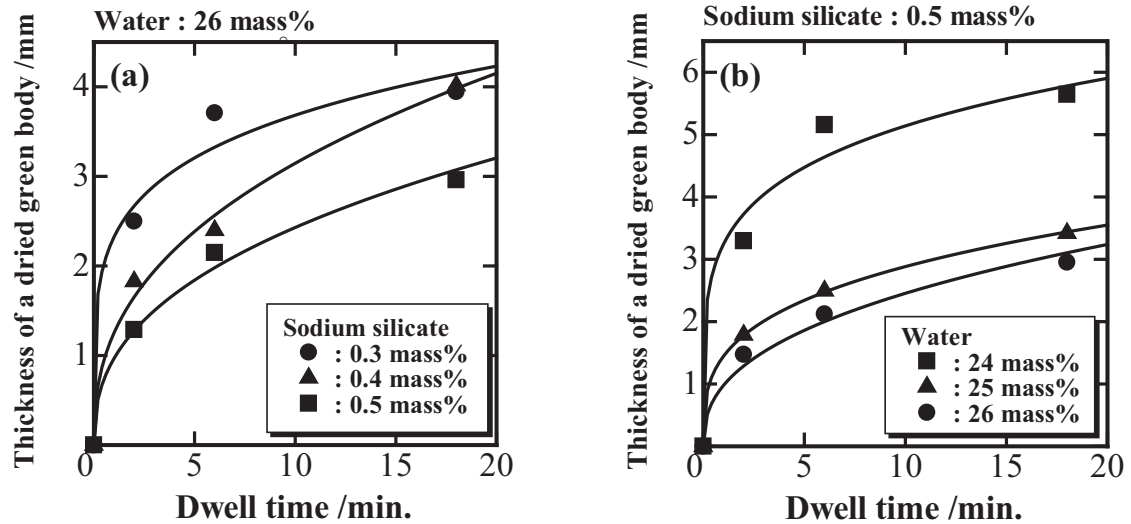


図7. 乾燥した成形体の厚さと鑄込み時間の関係 (ケイ酸ナトリウム添加量を変化させた含水率26 mass%の泥漿 (a) と含水率を変化させたケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿 (b))

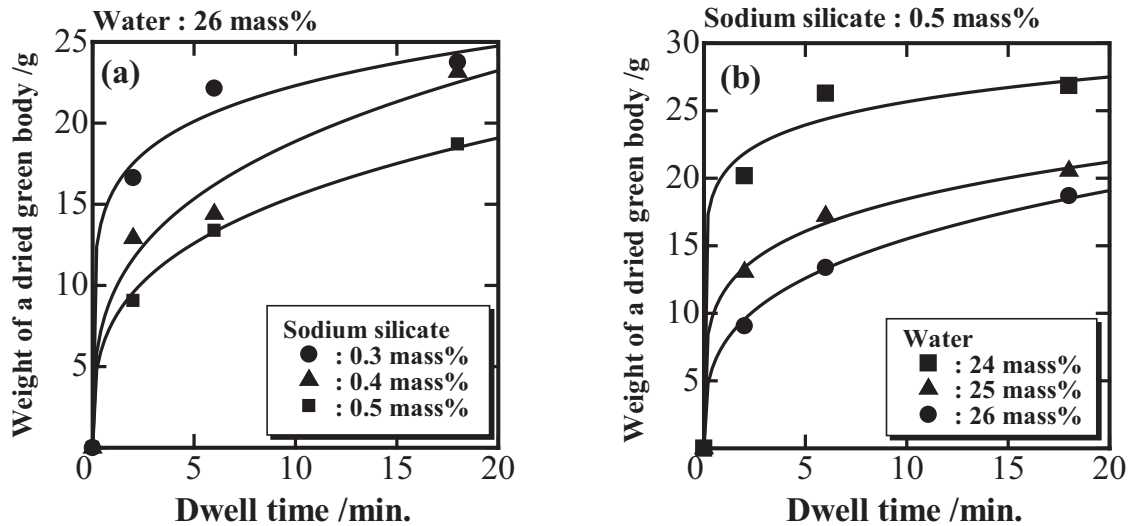


図8. 乾燥した成形体の重さと鑄込み時間の関係 (ケイ酸ナトリウム添加量を変化させた含水率26 mass%の泥漿 (a) と含水率を変化させたケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿 (b))

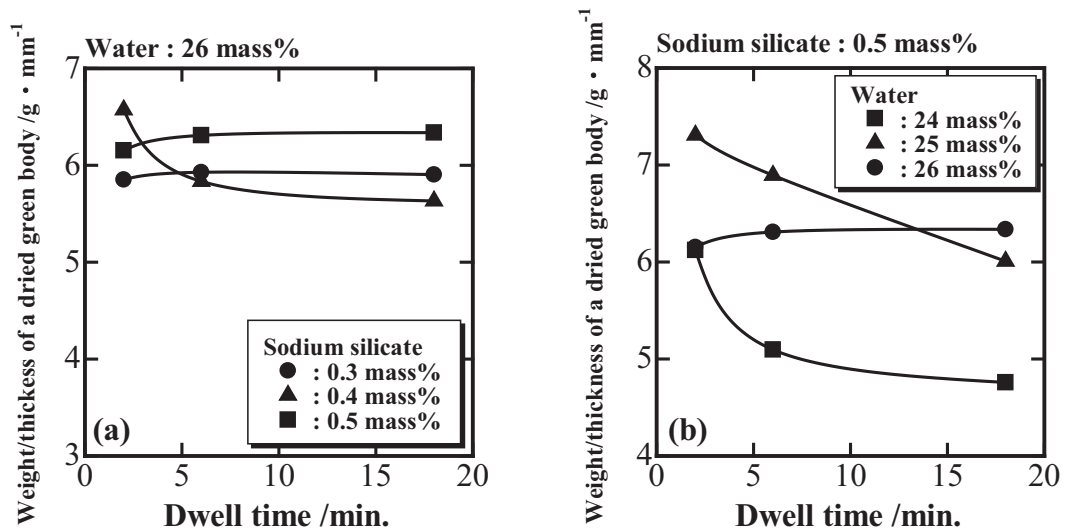


図9. 成形体の (重さ/厚さ) と鑄込み時間の関係 (ケイ酸ナトリウム添加量を変化させた含水率26mass%の泥漿 (a) と含水率を変化させたケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿 (b))

一方、ケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿では、含水率26mass%を除き、鑄込み時間が増加するほど成形体の（重さ/厚さ）が減少した。含水率が小さい泥漿では、鑄込み直後の着肉効率が高い（わずかな石膏型の吸水で比較的厚いケーキが容易に形成する）ため、粒子充填率が比較的高いケーキが鑄込み始めてすぐに比較的厚く形成される（図7（b））が、形成したケーキの透水率が小さいため、その後の着肉効率が顕著に低下し、着肉速度の低下（図7（b））とともに、ケーキ内の粘土粒子充填率も低下したと考えられる。特に、含水率24mass%でケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%の泥漿は τ_V が高いため、粘土粒子凝集体の大きさが比較的大きいと考えられる。そのため、成形体が厚い割には粒子充填率が小さく、成形体の（重さ/厚さ）が全体として小さくなった（図9（b））と思われる。

1300℃焼成後の重量減少は、いずれの成形体でも約4.5%であり、主に粘土鉱物の結晶水の離脱によるものと思われる¹¹。焼成収縮はおよそ8～15%であった。図10に成形体の（重さ/厚さ）と焼成体の（重さ/厚さ）との関係を示す。焼成前後の（重さ/厚さ）間に比較的よい正の相関が認められることから、粘土粒子充填率が低い成形体ほど焼成収縮率が大きい傾向が若干認められるものの、結局のところ、粘土粒子充填率が高い成形体の方が高密度な焼成体になるので、粘土粒子充填率の高い成形体となるような泥漿に調整することが重要であることがわかった。

4. おわりに

本研究では、含水率の小さな泥漿において石膏型泥漿鑄込み成形可能となる調整条件を、レオロジー特性の定量化を通して検討した。その結果、泥漿はビンガム流体的なレオロジー特性を示し、 τ_V は主としてケイ酸ナトリウム添加量の増加により減少し、 η_P は主として含水率の増加により減少することがわかった。前者は泥漿がアルカリ性になることによってカードハウス型粘土粒子凝集体の凝集力が低下したこと、後者は泥漿中の粘土粒子接触面積の低下によって粘土粒子間のすべり抵抗が低下したこと、でそれぞれ説明できる。

調整した様々な泥漿を石膏型に実際に鑄込んでみると、泥漿の τ_V がおよそ10Pa以下でないと鑄込みや排泥が非常に困難（静止した泥漿を再度流れさせるのが困難）となることがわかった。さらに η_P はおよそ1.5Pas以下であることが、鑄込み易さの観点から好ましい。3-2節で議論した着肉特性と焼成体の緻密化（鑄込み直後の着肉速度が高すぎると石膏型中で泥漿が目詰まりするリスクが高くなる上に、成形体の粘土粒子充填率低下が焼結体の密度低下をもたらす）も考え合わせると、本研究で調整した範囲では、含水率26mass%に対してケイ酸ナトリウム添加量0.4mass%以上、含水率25mass%に対してケイ酸ナトリウム添加量0.5mass%以上、の泥漿が石膏型鑄込み成形に適している。含水率24mass%以下では良好な泥漿を調整することは困難であった。

参考文献から推察されるように、鑄込み泥漿のレオロジー特性はかなり古くから精力的に研究されており、正直なところ、「新たな発見はあまり期待できないが、レオロジーの勉強になるから、とりあえずやってみよう。もしかしたら、通常行われる泥漿調整条件よりももっと良い条件が見つかるかも…」といった

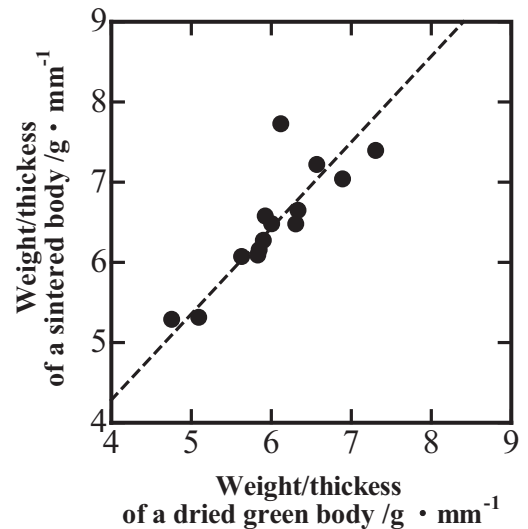


図10. 成形体の（重さ/厚さ）と焼成体の（重さ/厚さ）の関係

スタンスで研究に着手した。実際にやってみると、通常行われる泥漿調整条件（含水率28~30mass%に対してケイ酸ナトリウム添加量0.2~0.3mass%）は最適（低い含水率で高い流動性）にかなり近いことを再確認する結果となったが、少なくとも低含水率の泥漿では、多くの人々がチキソトロピーだと信じているレオロジー特性が、実はビンガム流体であることを明らかにできた。そればかりでなく、ビンガム流体を特徴付ける τ_Y と η_P をコントロールする因子を明らかにできたことがこの研究の成果である。

謝辞

回転粘度計の使用については、佐賀大学肥前セラミック研究センター特任教授 一ノ瀬弘道先生に、磁器土の粒度測定については、佐賀県窯業技術センター 蒲地申明氏に御指導頂いた。記して感謝します。

参考文献

1. 陶磁器欠点防止技術 第4集；総合通信社（1976）.
2. 渡辺信彦：陶磁器素地の泥漿性質と基礎パラメーターとの関係；*窯業協会誌* **80** [8]、313-318（1972）.
3. 粘土ハンドブック 第2版；日本粘土学会編、技報堂出版、134-140（1987）.
4. J. Duran, M. Ramos-Tejada, F. Arroyo, F. Gonzalez-Caballero, Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions., *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 107-117 (2000).
5. P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan: Principles of Colloid and Surface Chemistry; Marcel Dekker, New York, 1997, Chapter 13.
6. 浜田繁之、中林徹郎、井口隆臣、大橋 明、岡林邦夫：水ガラスとベントナイトとの化学反応について；*鋳物* **40** [8]、638-645（1968）.
7. 川崎種一：回転粘度計による粘土測定の実際；*New Food Industry* **22**, 4-6 別冊（1980）.
8. 梅屋 薫：泥漿鑄込みに関する二三の問題；*材料試験* **4** [22]、195-200（1955）.
9. 渡辺信彦：陶磁器素地の強度と基礎パラメーターとの関係；*窯業協会誌* **80** [6]、233-238（1972）.
10. D. S. Adcock, I. C. McDowall: The Mechanism of Filter Pressing and Slip Casting; *J. Am. Ceram. Soc.* **40** [10], 355-360 (1957).
11. 水城勝美、鈴木正男、秋山 宏：粘土鉱物の加熱による構造の変化；*関税中央分析所報* **25**、49-57（1985）.

この研究は令和3年度のセラミック科学演習（佐賀大学芸術地域デザイン学部の授業）で主に行われた。