

研究論文

蛙目粘土における可塑性数値評価の検討

長田貢一^{*1}、山口敏弘^{*2}

Study for Numerical Plasticity Evaluation of Gairome-Cray

Kouichi OSADA^{*1} and Toshihiro YAMAGUCHI^{*2}Seto Ceramic Research Institute ^{*1} Mikawa Ceramic Research Institute^{*2}

瀬戸近郊の蛙目粘土を水簸してカオリナイト鉱物を分取し、土の液性限界・塑性限界試験およびペッフアーコロン試験による可塑性の数値化を行った。カオリナイト鉱物の可塑性発現のモデルにおける推測から、結晶性の乱れが良好な可塑性を助長すると考えられる。また、ヒンクレイ指数(結晶性の高さ、結晶化度)と可塑性の指数との相関(絶対値 0.6 以上)を明らかにした。

1. はじめに

窯業に欠かせない粘土の鉱山枯渇問題は深刻な局面を迎えており、良好な可塑性の粘土を大量に手に入れられなくなっている。現在の鉱山の蛙目粘土は、ほぼ取り尽くされており、法規制等諸事情により新規鉱山開発も難しい。したがって、現在利用できる複数の原料を調製することで、従前以上の可塑性を維持した、坏土の安定供給が必要とされる。

また、製造現場での可塑性の評価は、人間の経験と感覚に依存している。多種類の粘土、珪石類、および長石類等の組み合わせによる坏土の調製を行うには、膨大な時間と手間が必要である。そのため、製造コストとリードタイムが増大し、国内産業として成り立たない。

そこで本研究では、窯業技術者の感覚と相関があり、かつ、可塑性を正確かつ迅速に数値化できる評価方法として、KCI(Kaolinite Crystallinity Indices、カオリナイト結晶性指数)¹⁾のなかの HI(Hinckely Index、ヒンクレイ指数)²⁾による、既存の可塑性評価との相関による数値評価を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

2.1.1 化学組成分析用(水簸 15 種類+原土 4 種類)

均整化处理(解砕し 5.6mm 以下に篩分)した後、分散媒(0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液)に均一攪拌・静置し、沈降法により 2 μ m 以下の主に粘土成分を水簸した。この泥漿を遠心沈降してから風乾し、解砕し粉末化した。

2.1.2 土の液性限界・塑性限界試験用(5 種類)

2.1.1 と同じ条件にて、原土として入手した 4 種類の

蛙目粘土を水簸・遠心沈降して生土として得た。また、市販の乾燥粉末化した水簸粘土 1 種類を入手し清水と混練して生土とした。

2.1.3 ペッフアーコロン試験用(水簸 15 種類+原土 4 種類)

2.1.3.1 土の液性限界・塑性限界試験用と同じ粘土(5 種類)

2.1.2 と同じ粘土を用いた。

2.1.3.2 協力企業の製品(10 種類)

協力企業の製品で、製土現場の水簸条件で得られた粘土に加水した後混練し生土にした。

2.1.3.3 水簸 4 粘土の原土

2.1.2 で水簸した 4 粘土の原土を均整化处理し、清水を加え混練し、生土とした。

2.2 化学組成分析

蛍光 X 線分析装置(RIX3001、(株)リガク製)を用いて JISR2216 に準じて強熱減量(LOI)を測定した後、ビーダ法による定量分析を行った。カオリナイトの定量は、蛙目粘土の主要鉱物とその化学式より、ノルム計算で鉱物組成を推計した³⁾。

2.3 粒度分析

粒度分布は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(LA-700、(株)堀場製作所製)を用いて測定した。カオリナイトの相対屈折率は、得られた粒度分布の妥当性を加味して、メーカーの推奨する 1.1 を用いた。また、球に近似した粒子と仮定して粘土粒子の比表面積(cm²/cm³)を求めた。

2.4 結晶性の数値化

あいちシンクロトン光センターの BL5S2 を使用し、リンデマンガラスキャピラリー(外径 0.3mm 及び 0.5mm)試料を作製し、同一試料に対しそれぞれ 2 回 X 線回折測定を行った。測定範囲は、波長 10⁻¹⁰m(1 Å)に

*1 産業技術センター 瀬戸窯業試験場 *2 産業技術センター 三河窯業試験場(現企画連携部)

3.3 ヒンクレー指数

ヒンクレー指数導出に当たっては、精細で迅速な X 線回折を実行するため、シンクロトロン光を用いて検討を重ねた。その結果、図 1 に示すように高分解能・低雑音な測定が可能であった。また、キャピラリー封入試料であることで試料粒子が配向しにくいいため、結晶性指数を阻害する、結晶粒の定方位反射が、ラボ機に比べ大幅に軽減されることが分かった。

ヒンクレー指数は、同一粘土試料を 2.4 のとおり 4 回測定した結果(1 回目を#1、2 回目を#2 とする)を表 1(d) に示す。原土の評価は、ヒンクレー指数が粒度や他の成分に擾乱されたり、太めの $\Phi 0.5\text{mm}$ キャピラリーでも試料封入できないこともあり割愛した。これらのヒンクレー指数の値をグラフにしたものが、図 2 である。最小 0.12、最大で 0.41 であった。中国カオリン 0.24、スペインカオリン 1.26、ブルガリアカオリン 1.08、ドイツカオリン 0.84 と比べ非常に低く、瀬戸近郊の蛙目粘土の可塑性が高いことが分かった。4 データとも同一物質であるが、1 回目の測定の 0.3mm 径のデータが他と大きく乖離しているものが多かった。これは、試料調製時にキャピラリー表面の汚染もしくは充填粒子の偏りが発生したためであると考えられる。また、外径の小さな 0.3mm では、本来の信号強度が 0.5mm の $(0.3/0.5)^2$ と小さく、汚染に影響されやすいためと考えられる。

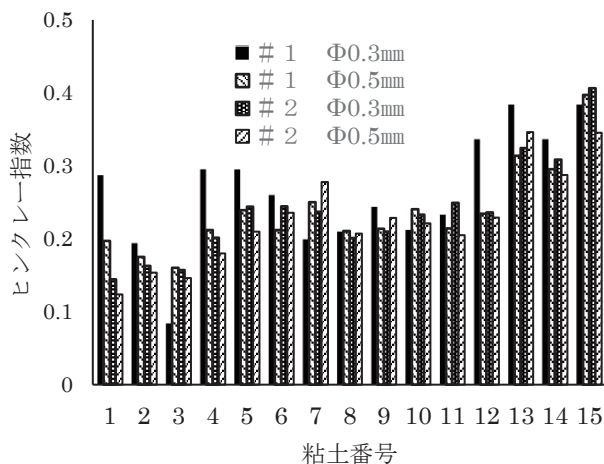


図 2 蛙目粘土のヒンクレー指数測定結果

ヒンクレー指数はカオリナイト結晶の健全性を示すが、個々の結晶が微細化するにつれて、X 線回折に寄与する周期性が弱くなり、かつ、結晶の乱れも大きくなると考えられる。より慎重に試料調製した、#2 の $\Phi 0.5\text{mm}$ および $\Phi 0.3\text{mm}$ のキャピラリー試料による 15 種類の蛙目粘土粒子のヒンクレー指数と比表面積との関係を図 3 に示す。予想通り $\Phi 0.5\text{mm}$ で $R=-0.89$ 、 $\Phi 0.3\text{mm}$ で $R=-0.83$ と高い相関性があることが分かった。

3.4 土の液性限界・塑性限界試験

瀬戸近郊の蛙目粘土 1~5 の液性限界・塑性限界試験により可塑性の数値化(塑性指数)を行い、カオリナイト含有量/HI との関係を図 4 に示す。図 4 の番号は表 1 に示した粘土番号 1~5 を表している。HI との関係ではなく、カオリナイト含有量/HI との関係とした理由は、後段の 3.6 に示す。

この結果、非常に高い相関係数 0.99 を超える値が得られた。これは、ほぼ同じ生成環境を経てきて、性状の似通った瀬戸近郊の蛙目粘土であるためと考えられる。

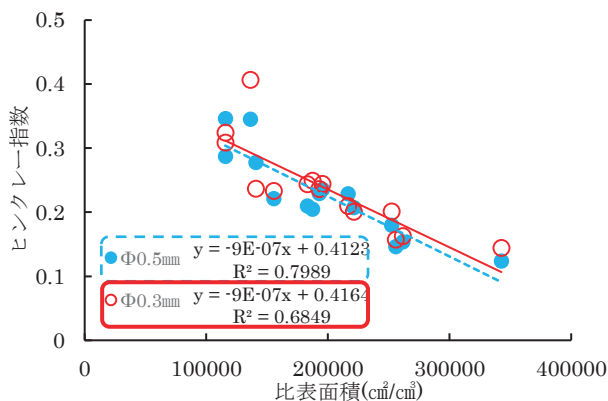


図 3 蛙目粘土の比表面積とヒンクレー指数

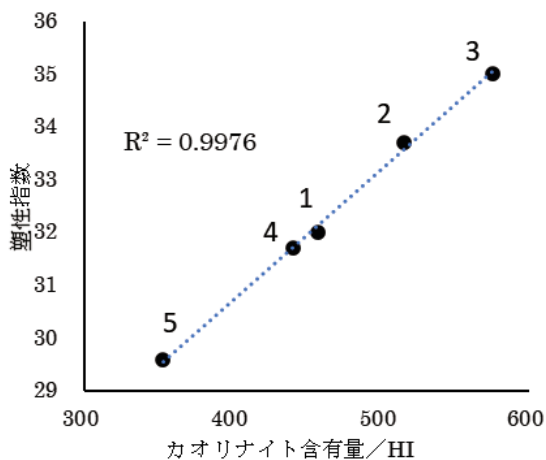


図 4 土の液性限界・塑性限界試験の塑性指数とカオリナイト含有量/HI の関係

3.5 ペツファーコロン試験

15 粘土および原土として入手できた 4 原土の計 19 粘土のペツファーコロン試験により可塑性評価を行った。

3.4 と共通な 5 粘土およびその粘土に対応する入手可能な原土のデータにおける試験結果を図 5 に示す。試験後の試料高さと含水率は、いずれも絶対値で 0.95 以上の線形の相関があり、粘土・坏土の製品管理に対する有効性が確認できた。特に 2 群の坏土がはっきり区別できることが確認できた。原土は含水率が小さくともすぐに変形してしまい、含水率の変化に対する感受性が大きく、

水簸粘土は可塑性を発現する含水率の幅が大きく可塑性が高いことが分かった。カオリナイト含有量/HI に対する、各可塑性試験と塑性指数の関係を図6に示す。ペッファーコルン試験の塑性指数とカオリナイト含有量/HI の相関係数は-0.65であった。

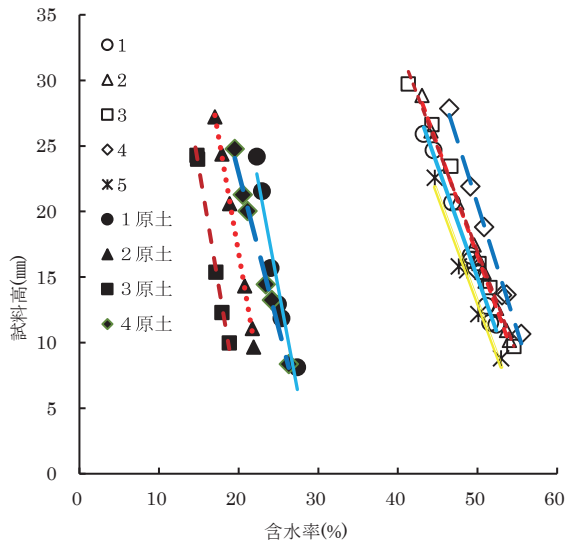


図5 ペッファーコルン試験後の試料高さと含水率の関係

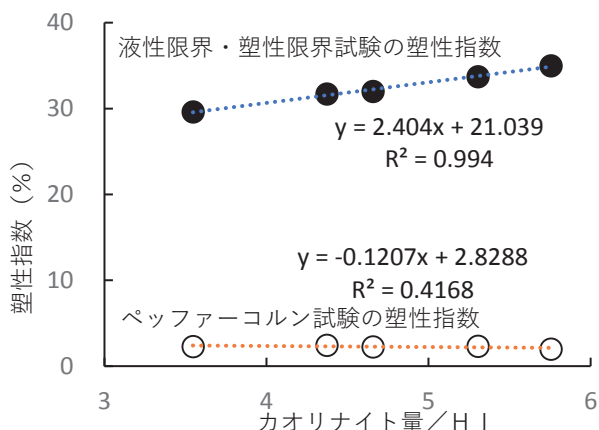


図6 カオリナイト含有量/HI に対する各可塑性試験と塑性指数の関係

3.6 可塑性の数値化とヒンクレー指数(結晶性)の関係

蛙目粘土の可塑性発現の原因は、微細カオリナイトおよびその周りに配位する水分子である⁵⁾。カオリナイト結晶が巨大であると、結晶相互の自由度は、水分子を介した緩やかな相互作用により、平面同士の滑り合いと平面内での回転しかない。結晶が微細化すると、他の微細化粒子と協調しあい、水平移動方向だけでなく、滑りによる3次元的な並進移動が広がる。更に微細化すると結晶自身も球形に近づくため、結晶の回転の自由度も増えて、粘土の結晶粒子および水の集合体として様々な塑性変形が可能となる。水分子は増えすぎると、結晶と水分子との間の緩やかな相互作用が少なくなり、変形応力が

減少し、自重による変形応力を釣り合わせる反応力が小さくなり、液状化する。反対に少なくなると潤滑油としても働く水分子が少なくなり変形応力が増大し、最終的に変形すると破壊が起きる可塑性の限界に達する。

このように考えると、可塑性の発現物質であるカオリナイトは、粒子径が小さい(HI も小さくなる)ほど可塑性発現力を増大し、結晶粒子の数(組成量)が増えれば可塑性を増大させる。どちらも可塑性に正の相関があり、カオリナイト含有量/HI をとれば相乗効果的に可塑性(塑性指数)に寄与する指数になると考えた。

4. 結び

蛙目粘土の旧来の可塑性試験およびシンクロトロン光を用いた結晶性評価の比較を行い次のような結果が得られた。

- (1) 可塑性に大きく寄与すると考えられる粘土粒子の比表面積と HI 相関係数は絶対値で 0.8 以上である。
- (2) 2 μ m に水簸した 5 種類の蛙目粘土の「カオリナイト量/HI」と JISA1205 塑性指数には 0.99 を超える相関係数があった。
- (3) ペッファーコルン試験の可塑性値(12.12mm と 16mm の含水率差と定義)と HI との間は、相関係数が -0.65 であった。

謝辞

本研究の実施に当たって、試料を提供していただきました、丸石窯業原料株式会社水野秀之様および丸仙陶器原料株式会社牧千太様に、お礼申し上げます。

付記

本研究のカオリナイト結晶の結晶性数値化のための X 線回折実験は、公益財団法人科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 で実施した(実験番号 2020P0122)。

文献

- 1) Aparicio P. & Galán E.: *Clays Clay Miner.* **47**, 12-27(1999)
- 2) Hinckley D.N.: *Clays Clay Miner.*: **11**, 229-235(1963)
- 3) 工業技術連絡会窯業連合部会: 日本の窯業原料, P875(1992), 株式会社ティー・アイ・シー
- 4) Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft: *Ceram. foam. Int.*, **58**, 311(1981)
- 5) 素木洋一: 坏土の調整方法と特性, 51(1960), 社団法人窯業協会