

研究論文

木節粘土における可塑性数値評価の検討

長田 貢一^{*1}、深澤 正芳^{*2}

Study for Numerical Plasticity Evaluation of Kibushi-Cray

Kouichi OSADA^{*1} and Masayoshi FUKAZAWA^{*2}Seto Ceramic Research Institute ^{*1} Mikawa Ceramic Research Institute ^{*2}

瀬戸近郊の木節粘土を水簾してカオリナイト鉱物を分取し、土の液性限界・塑性限界試験及びペップァーコル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を求め、ヒンクレイ指数の可塑性評価への適用を試みた。

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。現在の鉱山の木節粘土及び蛙目粘土は、ほぼ取り尽くされており^{1),2)}、法規制等諸事情により新規鉱山開発も難しい。特に木節粘土は可塑性に優れた粘土と知られ、代用粘土の選定が困難である。それゆえ、現在利用できる複数の原料を調製することで、可塑性の維持・向上を図りつつ、坏土の安定供給を実現することの意義は大きい。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。多種類の坏土の組み合わせ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ると思われ、前報同様⁶⁾、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)³⁾のなかのHI(ヒンクレイ指数)⁴⁾による、既存の可塑性評価との相関(絶対値で0.6を目標)による数値評価を検討した。HI導出に当たっては、カオリナイト結晶に対し精細で迅速な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。

2. 実験方法

2.1 試料調製

瀬戸近郊で採掘した木節粘土の原土を均整化処理(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、沈降法により水簾した。この泥漿を遠心沈降して生土を得た。

この生土を混練した後、1週間程度寝かして可塑性試験用の練土とした。また、生土を風乾・乾燥した後、解砕して粉末にし、成分分析、粒度解析、及びX線回折に供する試料とした。水簾粘土は全 11 種類で、基本的に 2 μ m 以下としたが、原土を入手できなかった粘土が 3 種類あり、水簾条件は内 1 種類が 1 μ m 以下で、残りの 2 種類が 10 μ m 以下である。

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 JIS R 2216 に準じて強熱減量(LOI)を測定した後、ビード法による定量分析を行った。カオリナイトの定量は、木節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⁵⁾。

2.3 粒度分析

粒度分布は、JIS R 1629:1997 に準じ、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(LA-960、(株)堀場製作所製)を用いて測定した。その際、異なる機種で測定した前報と比較するため、相対屈折率を 1.1 に設定し測定した。ま

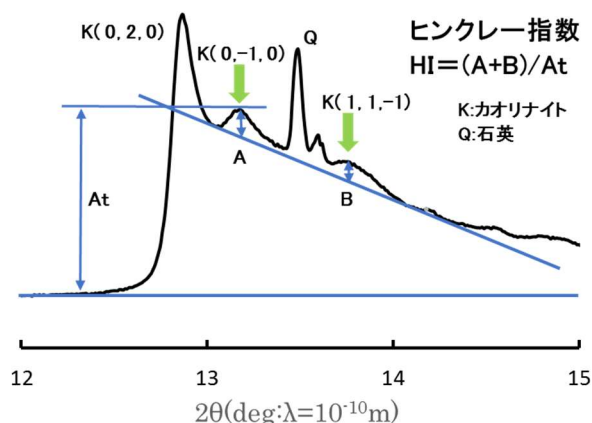


図1 粘土の XRD とヒンクレイ指数の定義

た、球に近似した粒子と仮定して粘土粒子の比表面積 (cm^2/cm^3) も求めた。

2.4 結晶性の数値化

あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 を使用し、リンデマンガラスキャピラリー(外径 0.5mm)試料を作製し、波長 10^{-10}m (1 Å) にて、 $2\theta:0\sim95\text{deg}$ の範囲で X 線回折測定を行った。結晶性の評価は、 $2\theta:12\sim15\text{deg}$ に見られるカオリナイト (1, -1, 0) 及び (1, 1, -1) ピーク、バックグラウンドなどから図 1 の HI の式に示されたヒンクレ指数により行った。

2.5 可塑性試験

2.5.1 土の液性限界・塑性限界試験(JIS A 1205)

2.1 の生土約 300g を均一混練し、3 日以上寝かせた。試験当日にヘラで混練しなおして JIS A 1205 に準じて試験し、次式により塑性指数を数値化した。また、室温を $20\sim23^\circ\text{C}$ に調整して試験した。

塑性指数 = 液性限界 - 塑性限界

また便宜上、土の液性限界・塑性限界試験を JIS A 1205 と表記する。

2.5.2 ペッフアーコルン試験⁷⁾

2.1 の混練した生土を 10 日以上寝かせ、事前処理として、荒練した後に、100 回以上菊練を加えて金型通りの(空隙の少ない)中実かつ抜型の変形が極少になるよう成

形し、寸法 $\Phi 33\text{mm}\times\text{H}40\text{mm}$ の供試体とした。また、変形高さ $12.12(=40/3.3)\text{mm}$ 及び 16mm のときに相当する含水比の差を「ペッフアーコルンの塑性指数」と定義した。また、室温は $20\sim23^\circ\text{C}$ に調整して試験した。

3. 実験結果及び考察

表 1 に今回水簾調製した粘土及び入手可能な原土の化学組成、鉱物組成及び粒度分析結果を示す。原土なしの粘土番号及びその水簾条件を() 内に示すと、3($\leq 1\mu\text{m}$)、8($\leq 10\mu\text{m}$)、11($\leq 10\mu\text{m}$)、粘土の 1 から 11 が水簾粘土で、その下段に入手できた原土を対応する数字と共に表示(原 1 から原 10)した。水簾により石英分が取り除かれ、粘土分が $50\sim80\%$ から 90% 程度へ増加している。その結果、化学成分の Si が減少し、その分 Al が増加している。水簾条件が $\leq 10\mu\text{m}$ である粘土 8、粘土 11 は粘土分(カオリナイト)が約 86% となり、他の粘土と比較して $5\sim7\%$ 低かった。

粒度分析の結果は、水簾条件の緩い粘土 8 及び 11 において、平均粒径(粘土 8: $1.758\mu\text{m}$ 、粘土 11: $1.769\mu\text{m}$) 及び 90% 径(粘土 8: $5.581\mu\text{m}$ 、粘土 11: $5.616\mu\text{m}$) は最も大きく、比表面積(粘土 8: $246810\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 、粘土 11: $250610\text{cm}^2/\text{cm}^3$) は小さく、ともに粒度が大きい傾向にあり、可塑性が低いことを示す結果となった。一方、

表 1 水簾した木節粘土の化学組成、鉱物組成及び粒度分析結果

粘土	化学組成									鉱物組成				粒度分析結果		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	長石分	粘土分	石英分	その他	平均粒径 (μm)	90% 径 (μm)	比表面積 (cm^2/cm^3)
1	45.3	35.9	1.04	0.79	0.27	0.21	0.12	0.38	15.9	3.4	92.2	1.6	2.8	0.423	0.905	330530
2	43.4	34.7	1.04	0.83	0.29	0.20	0.11	0.24	18.9	2.5	92.9	1.6	3.0	0.423	1.000	323950
3	45.3	35.6	1.01	0.76	0.31	0.21	0.09	0.35	16.2	3.0	91.9	2.3	2.9	0.341	0.577	330010
4	45.3	35.9	1.03	0.77	0.32	0.20	0.12	0.27	15.8	2.7	92.5	1.9	2.9	0.379	0.921	313080
5	45.5	35.9	1.16	0.91	0.24	0.24	0.11	0.27	15.4	2.6	92.2	2.1	3.1	0.831	2.036	306320
6	45.0	36.5	1.09	0.98	0.29	0.21	0.14	0.23	15.3	2.6	93.4	0.9	3.1	0.343	0.787	312540
7	45.0	36.5	1.14	0.97	0.28	0.22	0.11	0.27	15.2	2.6	93.4	0.9	3.1	0.332	0.671	323370
8	47.1	34.7	1.57	0.92	0.20	0.34	0.12	0.64	14.3	4.9	87.3	4.2	3.6	1.758	5.581	246810
9	46.5	36.1	1.70	0.99	0.19	0.35	0.15	0.42	13.3	3.8	90.1	2.3	3.8	0.418	1.172	307540
10	46.3	35.6	2.13	1.18	0.22	0.40	0.12	0.39	13.3	3.3	89.2	2.9	4.6	0.375	0.921	319320
11	47.8	34.4	1.79	1.04	0.21	0.37	0.08	0.62	13.6	4.4	86.1	5.4	4.0	1.769	5.616	250610
原 1	49.7	29.7	0.90	0.75	0.35	0.18	0.00	0.68	17.6	4.3	78.9	13.9	2.9			
原 2	51.7	29.8	0.91	0.80	0.26	0.18	0.06	0.73	15.5	5.1	77.0	15.2	2.7			
原 4	50.1	29.7	0.90	0.76	0.31	0.19	0.05	0.74	17.2	5.1	78.1	13.9	2.8			
原 5	52.9	28.4	0.93	0.84	0.19	0.18	0.06	0.67	15.7	4.7	74.1	18.6	2.6			
原 6	59.3	24.5	0.79	0.80	0.23	0.15	0.05	0.75	13.3	5.1	62.7	29.7	2.4			
原 7	59.8	24.4	0.83	0.81	0.21	0.16	0.04	0.77	12.9	5.1	62.2	30.2	2.5			
原 9	66.2	22.0	0.96	0.62	0.10	0.17	0.13	2.13	7.7	13.8	49.6	34.5	2.1			
原 10	60.0	25.4	1.66	0.87	0.15	0.30	0.11	1.60	9.9	10.5	60.2	25.9	3.5			

水簸条件が $\leq 1\mu\text{m}$ であり細かいと予想される粘土 3 は比表面積が 2 番目に大きく、平均粒径は 2 番目に小さく、90%径は最も小さかった。図 2 に粘土 1 から 11 のあいちシンクロトロン光センターBL5S2 で測定した X 線回折像($\lambda=10^{-10}\text{m}$, $2\theta:12\sim15\text{deg}$)を示す。また、表 2 に粒度分析、粘土の可塑性の指標である塑性指数を与える JIS A 1205 及びペップァーコルン試験の結果、更に図 2 の X 線回折から求めたヒンクレイ指数(HI)の測定値を示す。回折像全体として、カオリナイトの結晶の健全さを示す $K(1,-1,0)$ 及び $K(1,1,-1)$ の 2 ピークが、極めて小さいことが挙げられる。これは、木節粘土の結晶性が著しく乏しいことに起因している。前報の蛙目粘土と本報の木節粘土のヒンクレイ指数の平均値を比較すると、蛙目粘土 0.20、木節粘土 0.10 と倍以上の開きがあった。このことから、木節粘土の結晶性指数が極めて小さく、可塑性の良好な蛙目粘土に対しても更に可塑性がよいことが示唆された。また、可塑性試験では、JIS A 1205 の塑性指数が木節粘土:39.6・蛙目粘土:32.4 であり、ペップァーコルン試験の塑性指数は、木節粘土:2.69、蛙目粘土:2.26 であった。いずれの塑性指数も木節粘土が蛙目粘土より大きく、可塑性が高いことが分かった。これは、結晶性を示すヒンクレイ指数から示唆された結果と整合性が取れている。

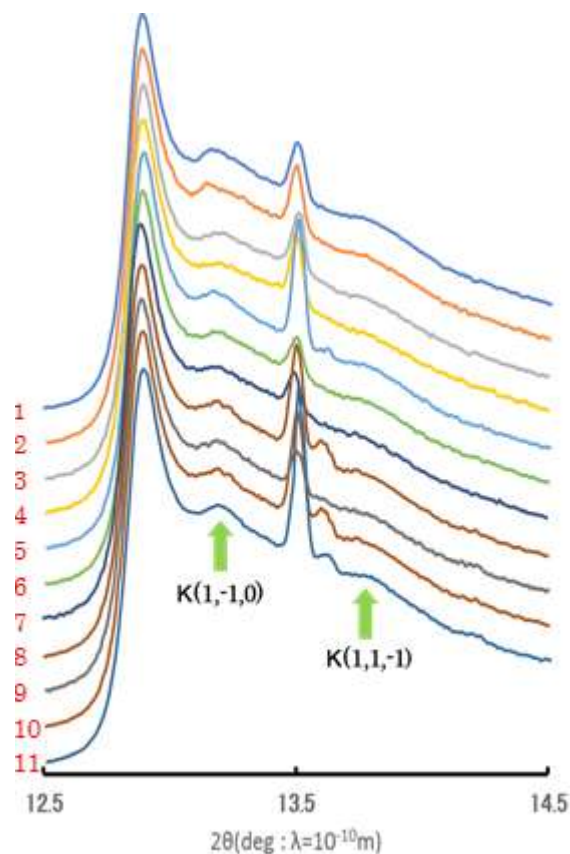


図 2 各木節粘土に対応する XRD

表 2 ヒンクレイ指数、JIS A 1205 結果及びペップァーコルン試験結果

粘土	ヒンクレイ指数	JIS A 1205			ペップァーコルン試験		
		塑性指数	液性限界	塑性限界	塑性指数	H = 12.12	H = 16
1	0.141	33.2	67.6	34.5	2.33	55.39	53.06
2	0.127	37.5	72.2	34.7	2.33	55.39	53.06
3	0.095	44.8	80.1	35.3	2.97	59.80	56.83
4	0.064	36.9	71.8	34.9	2.55	57.26	54.71
5	0.101	35.6	69.7	34.1	2.46	53.68	51.22
6	0.093	38.0	74.3	36.3	2.40	57.34	54.93
7	0.078	38.7	74.7	36.0	2.24	59.07	56.38
8	0.106	37.8	74.9	37.1	2.60	56.16	53.56
9	0.082	39.8	78.8	39.0	3.13	60.55	57.42
10	0.108	45.9	85.2	39.3	3.76	64.11	60.36
11	0.129	36.3	71.9	35.7	2.77	54.90	52.13

各可塑性試験の塑性指数は、表 2 の液性限界及び $H=12.12$ での含水率が高い粘土ほど、可塑性指数が高い傾向にある。これは、粘土の可塑性の発現力が、水分子を表面に纏った粘土粒子間の相互作用の大きさによるものであることを示唆している。含水率の増加は、粘土粒子間に多くの水分子が入り込み、形状を維持している粘土粒子の相互作用を減少させると考えられるが、可塑性の高い粘土は含水率が高くても、自重による変形応力以上の相互作用があると考えられるからである。

図 3 に木節粘土のヒンクレイ指数と JIS A 1205 による塑性指数の関係を示す。相関係数-0.216 と弱い相関であった。図 4 に木節粘土のヒンクレイ指数とペップァーコルン試験の塑性指数の関係を示す。こちらも相関係数は 0.047 で、両可塑性試験とも目標の 0.6 には届かなかった。これらのことから、ヒンクレイ指数と 2 つの可塑性試験の塑性指数との間には、非常に弱い相関性しかないことが分かった。

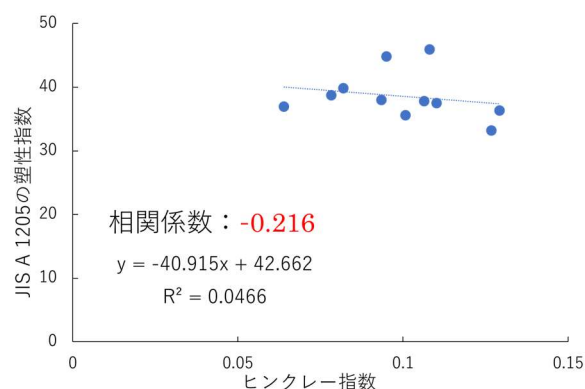


図 3 ヒンクレイ指数と JIS A 1205 の塑性指数の関係

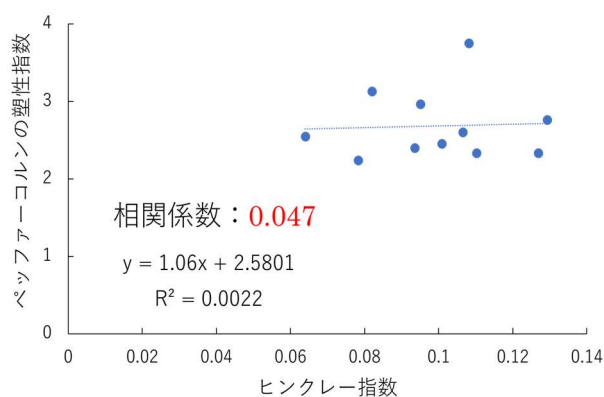


図 4 ヒンクレイ指数とペップァーコルンの塑性指数の関係

そこで、可塑性試験の妥当性を確認するため、2 つの可塑性試験の塑性指数同士の相関性を求めた結果を図 5 に示す。相関係数は約+0.8 となり、可塑性評価試験間の整合性は取れていると考える。

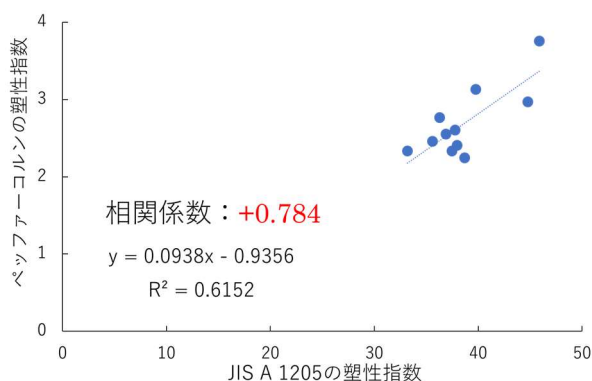


図 5 JIS A 1205 とペップァーコルンの塑性指数の関係

以上の通り、ヒンクレイ指数と可塑性試験の塑性指数との相関係数の絶対値が 0.6 に満たなかった原因として、
 ①水簾調製が不十分である
 ②ヒンクレイ指数の導出に使用する X 線回折ピークが非常に小さく、カオリナイト以外の成分やコンタミの影響が蛙目粘土に比較して相対的に大きい
 ③木節粘土に含まれている有機化合物が、可塑性向上に大きく寄与している可能性
 などが考えられるため、今後の検討課題としたい。

4. 結び

水簾した 11 木節粘土に対して、JIS A 1205、ペップァーコルン試験及びあいちシンクロトロン光センターでヒンクレイ指数の測定を実施し、以下の結果を得た。

- (1) 2 つの可塑性試験において、木節粘土の塑性指数は蛙目粘土の塑性指数より高かった。
- (2) ヒンクレイ指数に対する、JIS A 1205 及びペップァーコルン試験の相関係数は、それぞれ、-0.216、-0.047 となり、相関性は非常に弱かった。
- (3) 2 つの可塑性試験同士の相関係数は 0.784 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、丸仙陶器原料株式会社牧千太様及び愛知県農林基盤局県有林事務所に、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:0210509)。

文献

- 1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所地質調査総合センター地圏資源環境部門：地圏資源環境研究部門 研究成果報告会 2018 GREEN Report 2018 粘土・粘土鉱物—枯渇の危機にある貴重な国内資源—(平成 30 年 12 月 5 日発行), p6
- 2) 一般社団法人日本粘土学会, http://www.cssj2.org/wp-content/uploads/1clay_occurrence202110.pdf (2022/8/23)
- 3) Aparicio P. & Galán E.: *Clays Clay Miner.*, **47**, 12-27(1999)
- 4) Hinckley D.: *Clays Clay Miner.* : **11**, 229-235(1963)
- 5) 工業技術連絡会窯業連合部会：日本の窯業原料, p875(1992)
- 6) 長田貢一, 山口敏弘：あいち産業科学技術総合センター研究報, **10**, 26 (2021)
- 7) Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft : *Ceram.foam.Int.*, **58**, 311(1981)