

研究論文

カオリナイト系粘土における可塑性評価の数値化

長田 貢一*1

Study for a Numerical Plasticity Estimate of Kaolinitic Clay

Kouichi OSADA*1

Seto Ceramic Research Institute

粘土の可塑性評価は、実際に手で扱っての粘土の性状(作業者の経験と直感)で判断されている。客観的評価は、作業者の官能評価と未だ乖離がある。さらに客観的評価には相当な作業時間が必要であるため、有効に活用されていない。当試験場では、過去2年間でこの2種類の粘土の可塑性の数値化を結晶性数値で評価することを検討してきた。本研究では、更に外国産のカオリナイト系粘土等までに広げて、従前の可塑性評価と相関0.7を目標として可塑性評価を試みた。

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¹⁾な局面を迎えており、良好な可塑性の粘土の入手が困難になっている。そこで、坏土の安定供給を目的として、複数の原料の調製により、従前と同等の可塑性の維持が試みられている。しかし、それには膨大な時間が必要であり、産業として成り立たない。その解決策として、可塑性の迅速簡便な数値化を、結晶性数値で評価することを検討してきた。これまでに、蛙目粘土²⁾、木節粘土³⁾について評価を行い、今回は、それ以外のカオリナイト系粘土での調査を行った。すなわち KCI(Kaolinite Crystallinity Indices、カオリナイト結晶性指数)のなかの HI(Hinckley Index、ヒンクレイ指数、以後 HI とする)と、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

原土を5.6mm以下に解砕・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、沈降法により基本的に2 μ m以下の粒度を狙い水簸した。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あと、1週間程度寝かして可塑性試験用の練土とした。また、生土を風乾したのち、乳棒、乳鉢で解砕し粉末にして成分分析、粒度解析、及びX線回折のための試料とした。原土に関しても、供試材とした。

2.2 化学組成分析

JIS R 2216 に準じて強熱減量(LOI)を測定した後、蛍光 X 線分析装置(RIX3001、(株)リガク製)を用いてビー

ド法による定量分析を行った。カオリナイトの定量は、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。

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、水に対する相対屈折率を1.17に設定し、メディアン径、平均粒径、累積90%径を測定した。また、球に近似した粒子と仮定して粘土粒子の比表面積(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)試料を作製した。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(1Å)にて、2 θ が0から95degとした。結晶性の評価は、2 θ :12~15deg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中に示した式により HI を算出した。

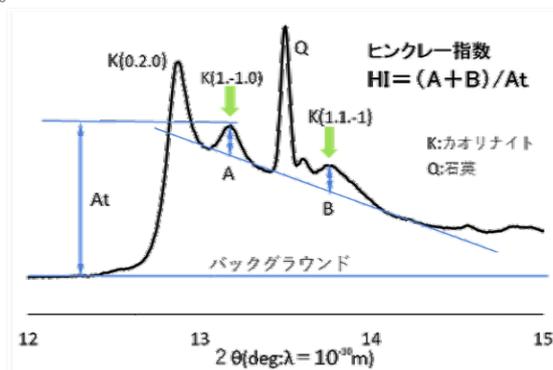


図1 粘土のXRDとヒンクレイ指数の定義

*1 産業技術センター 瀬戸窯業試験場 セラミックス技術室

瀬戸市近郊粘土 3 種類、外国産粘土(カオリン)4 種類、ブラジルカオリン・D 木節(生土質量で 1:1 混合)、ブルガリアカオリン・D 木節(生土質量で 1:1 混合)及び D 木節の 10 種類の粘土を対象に HI の測定を実施した。

2.5 可塑性試験

2.5.1 アッターベルク試験

2.1 の生土を用い、JIS A 1205(以降アッターベルク試験と記す)に準じて試験した。試験中の室温は 20℃から 23℃に調整した。試験結果を次式で、「アッターベルクの塑性指数」と定義した。

$$\text{アッターベルクの塑性指数} = \text{液性限界} - \text{塑性限界}$$

2.5.2 ペッフアーコロン試験

2.1. の混練した生土を、事前処理として、荒練りした後、200 回以上菊練りを加えた。金型を用いて中実かつ抜型時の塑性変形が最小になるように成形した。供試体の寸法は Φ33mm×H40mm とした。また、次式に示す、変形高さ 12.12mm(40mm/3.3)及び 16mm のときに相当する含水比の差を、「ペッフアーコロンの塑性指数」と定義した。

$$\text{ペッフアーコロンの塑性指数} = \frac{\text{12.12 mm の含水率} - \text{16mm の含水率}}$$

3. 実験結果と考察

表 1 に今回入手した粘土の原土及び水簾処理土の、化学組成、鉱物組成及び粒度分析結果を示す。鉱物組成に関して、原土の石英成分及び長石成分が水簾処理土では減少し、その代わりに粘土(カオリナイト)成分が大幅に増加し、その結果 65%から 99%を占めた。

原土のメディアン径、平均粒径、及び累積 90%径は、水簾粘土の数倍から 30 倍ほどになり、比較的微細な粘土分の増加と共に、粒度も大幅に微細化していることが分かった。また、比表面積に関しては、逆に微細化した水簾粘土が原土の比表面積の 2 倍弱から 6 倍強に増加していた。いずれにしても、水簾により微細化したカオリナイトを中心に分取されていることを示す結果となった。

表 2 に今回 HI を測定できた各種粘土のアッターベルク試験及びペッフアーコロン試験結果を示す。これら粘土の X 線回折結果(20:12.5×10⁻¹⁰~14.5×10⁻¹⁰m)を表 2 の数字に対応させて図 2 に示す。各種粘土は、外国産粘土 4 種類、品野、小名田、樺、D 木節粘土及びブルガリア・ブラジル両カオリン原土それぞれとの質量比 1:1 混合土、全部で 10 種類の粘土である。表 2 の粘土名に対応する回折結果を示している。外国産粘土の HI は、この地域粘土に比べ 1 桁程の開きがあった。

しかし、2 可塑性試験いずれの結果の数値とも比較すると、HI の差ほどの相違はなかった。また、D 木節とカオリンの 2 種類の混合粘土の HI は、アッターベルク試験では 2 粘土の間の値であったが、ブルガリアカオリン原土のペッフアーコロン試験の塑性指数 1.99 が、高い可塑性をもつ D 木節(2.40)との混合粘土ではペッフアーコロンの塑性指数が 1.68 と減少した。

以上のことから、HI の非常に大きな外国産粘土を含めた相関は低いと予想される。そこで、アッターベルク試験の塑性指数と HI の相関を図 3 に、また、ペッフアーコロン試験の塑性指数と HI の相関を図 4 に示す。

表 1 原土及びその水簾土の、化学組成、鉱物組成及び粒度解析結果

		原 土							水 簾						
		ブルガリア アカオリン	ドイツカ オリン	バンカカ オリン	ブラジ ルカオリ ン	品野	小名田	樺	ブルガリア アカオリ ン	ドイツカ オリン	バンカカ オリン	ブラジ ルカオリ ン	品野	小名田	樺
化学組成	SiO ₂	49.1	52.4	46.8	46.2	62.3	83.0	62.6	46.0	47.8	46.0	45.9	46.0	55.9	46.5
	Al ₂ O ₃	35.6	33.9	37.8	39.4	24.1	10.4	22.9	37.8	37.1	38.6	39.9	36.3	28.2	33.7
	Fe ₂ O ₃	1.03	0.45	0.85	0.08	2.74	0.71	3.00	1.14	0.54	0.83	0.06	2.17	1.76	4.21
	TiO ₂	0.57	0.19	0.42	0.00	0.94	0.90	0.87	0.62	0.20	0.26	0.00	1.18	0.98	1.42
	CaO	0.19	0.19	0.02	0.02	0.11	0.16	0.11	0.17	0.23	0.03	0.02	0.17	0.43	0.20
	MgO	0.18	0.27	0.04	0.00	0.18	0.29	0.47	0.20	0.37	0.00	0.00	0.30	0.83	0.65
	Na ₂ O	0.09	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.11	0.11	0.04	0.00	0.00	0.00	0.11	0.10
	K ₂ O	0.51	0.39	0.59	0.10	0.50	0.79	1.99	0.45	0.46	0.50	0.04	0.53	1.91	0.73
	LOI	12.6	12.1	13.2	13.9	9.1	3.7	7.9	13.4	13.2	13.4	14.0	13.2	9.8	12.4
	合 計	99.87	99.89	99.72	99.72	99.94	99.96	99.95	99.89	99.94	99.62	99.92	99.85	99.89	99.91
鉱物組成	長石分	3.8	2.3	3.5	0.2	3.0	4.7	12.7	3.5	3.1	2.9	0.1	3.1	12.2	5.2
	粘土分	88.4	84.7	94.4	99.7	60.0	24.1	52.1	94.0	92.3	96.1	99.9	90.7	65.3	82.9
	石英分	5.5	11.5	0.8	0.0	32.8	68.7	30.1	0.0	2.7	0.0	0.0	1.9	17.3	4.5
	その他	2.3	1.5	1.4	0.1	4.3	2.5	5.1	2.5	1.9	1.0	0.0	4.3	5.2	7.4
		合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
粒度解析 結果	メディアン径 μm	3.614	3.499	7.260	5.074	3.001	5.785	10.190	0.172	1.288	3.159	1.663	0.171	0.436	2.655
	平均粒径 μm	4.244	4.014	11.498	8.185	5.919	10.103	15.340	0.833	1.555	3.797	2.203	1.160	1.605	3.446
	累積90%径 μm	10.034	7.088	17.218	17.812	14.981	20.583	30.957	2.834	2.858	7.314	3.927	3.912	4.223	8.629
	比表面積 cm ² /cm ³	175440	27633	11205	25551	195340	45576	36333	355230	68124	44712	46017	345510	226180	222570

表2 アッターベルク・ペップァーコロン試験及び
ヒンクレー指数測定の結果

番号	粘土名	アッターベルク試験			ペップァーコロン試験			ヒンクレー指数
		塑性指数	液性限界	塑性限界	塑性指数	H = 12.12	H = 16	
1	原ブルガリア	30.21	52.54	22.33	2.08	38.71	36.63	0.96
2	原ブラジル	21.16	51.89	30.73	1.99	44.07	42.08	1.25
3	原バンカ	40.74	77.98	37.24	3.62	59.59	55.96	1.02
4	原ドイツ	35.95	69.11	33.16	2.95	52.76	49.81	0.84
5	品野	59.37	89.68	30.31	3.07	58.71	55.65	0.09
6	小名田	36.14	65.17	29.03	2.45	49.66	47.21	0.10
7	樺	53.39	88.41	35.02	4.43	59.30	54.87	0.18
8	原ブルガリア : D 木節 = 1:1	31.37	57.57	26.19	2.15	45.66	43.50	0.59
9	原ブラジル : D 木節 = 1:1	24.03	49.47	25.45	1.68	40.15	38.48	0.96
10	D木節	37.97	74.27	36.30	2.40	57.34	54.93	0.09

アッターベルク試験においては、 $R=-0.70$ 強であり、目標よりはやや高い値であった。外国産粘土と瀬戸近郊の粘土の HI と大きく異なるとともに、可塑性との相関が全く異なることが分かった。異なる出発材料・異なる生成環境に、相関が大きく影響されていると予想される。図4のペップァーコロンは、 -0.36 であり、ほとんど相関がなかった。

それゆえ、適正な可塑性の指標を得るため、ペップァーコロン試験の塑性指数の定義を、試料の変形後の高さ 12.12mm や、16mm といった定点に取った解析も試すなど、工夫が必要であると考えられる。可塑性試験と HI の相関が、2つの可塑性試験で異なるため、2つの試験の妥当性を検証するための試みとして、可塑性試験の相関を塑性指数でとった。その結果を図5に示す。2試

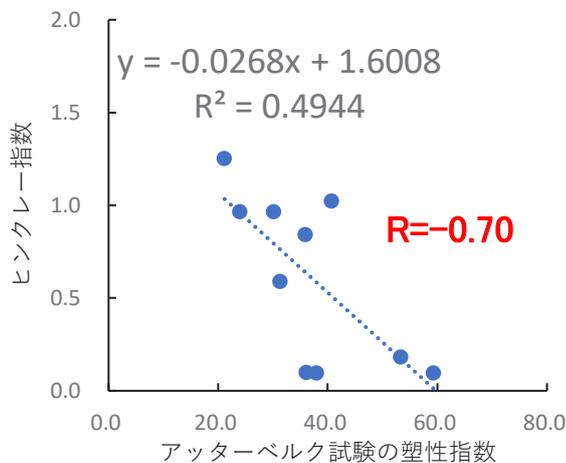


図3 アッターベルク試験の塑性指数とヒンクレー指数

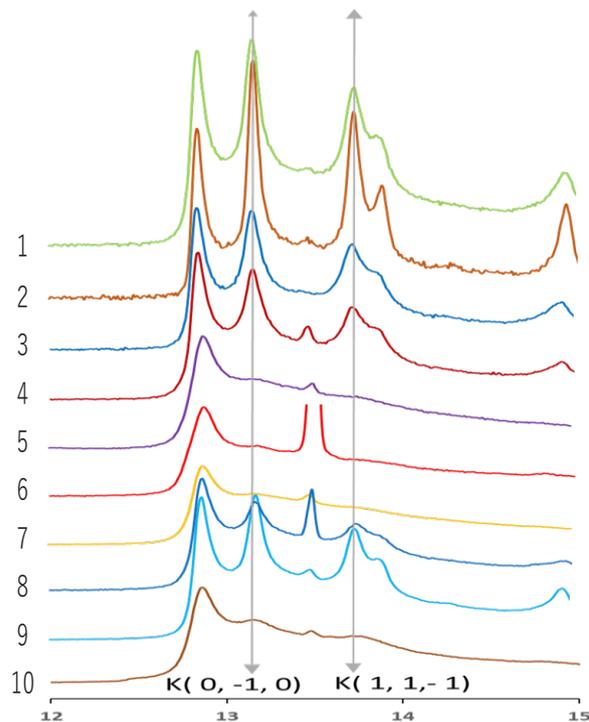


図2 X線回折結果

験の塑性指数間の相関は、 $R=+0.79$ と 0.8 に近い数字で、この結果からは十分条件でないにしても、可塑性の数値化として、適正であると考えられる。

表2から、ブラジルカオリン原土(以下、原ブラとし、ブルガリアカオリン原土を原ブルと表記する)の HI は 1.25、原ブラ・D木節混合土の指数は 0.96、D木節の指数は 0.09 であった。質量にして 1:1 混合粘土の HI は単純な算術平均の 0.67 ではなかったが、原ブラと木節粘土の間の値であった。同様ブル 0.96、原ブル・D木節混合土は 0.59、D木節は 0.09 であり、算術平均の 0.525 ではないが、両粘土の間の値を取った。

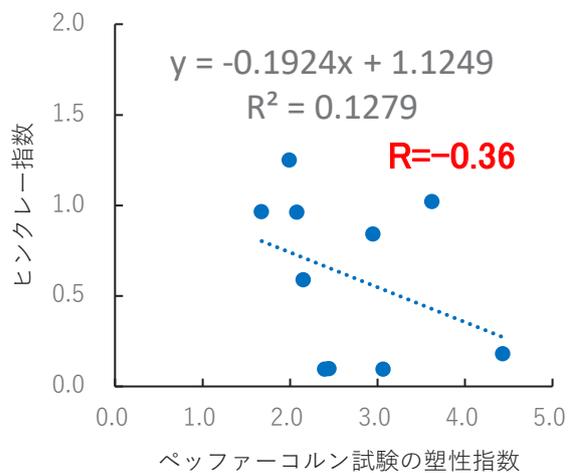


図4 ペップァーコロン試験の塑性指数とヒンクレー指数

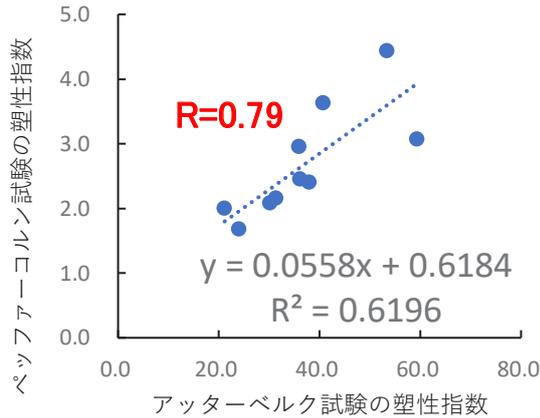


図5 アッターベルク試験とペPPERコーン試験の塑性指数

アッターベルクの塑性指数は、同様に表2から、
原ブラ:21.16<原ブラ・D木節混合土:24.03<D木節:37.97
(算術平均:29.57)

原ブル:30.21<原ブル・D木節混合土:31.37<D木節:37.97
(算術平均:34.09)

となり、混合粘土の指数はHI同様に2粘土の間の値を取った。

次に、ペPPERコーンの塑性指数についても、表2から、同様に示すと次のようになる。

原ブラ:1.99>原ブラ・D木節混合土:1.68<D木節:2.40
(算術平均:2.20)

原ブル:2.08<原ブル・D木節混合土:2.15<D木節:2.40
(算術平均:2.24)

ペPPERコーンの塑性指数だけは、原ブラ・D木節混合土の値が原ブラの指数を、大きく下回った。

以上、混合粘土の考察から、HI、塑性指数は算術平均できないことが分かった。実施数が少ないためはっきりとは結論できないが、粘土の混合によって、単調に増加もしくは減少する値を取らないことがあることも分かった。

さらに、粘土・坏土の種類によってはペPPERコーン試験の可塑性評価方法が適さないか、もしくは、原ブラ、D木節粘土との混合土の鉛直方向のペPPERコーン試験の高速圧縮変形時に液状化現象のような特殊な現象が生じていることも考えられる。

原ブラ及び水簸粘土に関しては荒練り、菊練りなどが難しく、十分な加水条件でも大きな変形を与えると、ひび割れが起きた。また、長時間放置すると含水率の偏りが生じ、水分が減少し部分的な硬化や水がにじみ出てく

るようなこともあり、他の粘土と比較し性質が異なるように感じた。HIとアッターベルク試験の相関は比較的高いが、製土に活用するには不十分である。アッターベルク試験、ペPPERコーン試験より有効な可塑性数値評価方法を検討しつつ、引き続きHIおよび他のKCIとの関係を調査し、より、相関性の高い方法を見出すことを今後の課題としたい。

4. 結び

3種類の瀬戸近郊、4種類の外国産粘土、外国産粘土の内2種類とD木節粘土との等量混合粘土、コントロールとしてのD木節粘土(合計10種類)に対して、アッターベルク試験、ペPPERコーン試験及びあいちSRセンターの光源でHIの測定を、それぞれ実施した。

その結果、以下の結果を得た。

- (1) HIに対する塑性指数の相関は以下のとおりであった。
アッターベルク試験 :-0.70
ペPPERコーン試験:-0.36
- (2) 可塑性試験の塑性指数の相関は、+0.79であった。
- (3) 混合粘土において、HI、塑性指数は平均等、線形計算ができないことが分かった。

謝辞

この研究に必要な支援をしていただきました、丸石窯業原料株式会社、及び丸仙陶器原料株式会社の関係各位に感謝いたします。

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粉末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:202105094、2020P0122及び201904054)

文献

- 1) 産総研: 愛知県瀬戸地域に分布する未利用原料「青サバ」の賦存状況と利用技術開発, https://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2019/nr20190204/nr20190204.html (2023/6/26)
- 2) 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告, **10**, 26(2021)
- 3) 長田貢一, 深澤正芳: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **11**, 27(2022)