

研究論文

カオリナイト系粘土の可塑性評価と結晶化度の相関性

長田 貢一*1

Study for a Numerical Plasticity Estimate of Wide Variety of Kaolinitic Clays by its Crystallinity

Kouichi OSADA*1

Seto Ceramic Research Institute*1

日本の代表的粘土やカオリンと呼ばれる外国産の比較的低可塑性の粘土の可塑性数値化を目標としてきた中で、中間的な可塑性を有する粘土のデータを確保するため、低可塑性粘土(ドイツカオリン、ブルガリアカオリン)と可塑性の高い瀬戸地域の代表的蛙目粘土の混合を考えた。比率を変えることにより、両者の中間的な可塑性の粘土を調製し、可塑性及び結晶性が中間的な粘土を用いて、その検証を行った。その結果、ブルガリアカオリン混合粘土の可塑性は、結晶性との強い相関がみられたが、ドイツカオリンでは相関が低かった。

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、国際競争に負けない安価で良好な可塑性の粘土の入手が困難になっている。そのため、現在入手できる複数の原料を調製し、従前以上の可塑性を維持した坯土の安定供給が必要とされている。その解決策として、昨年度まで蛙目粘土²⁾および木節粘土³⁾などの高可塑性粘土と、カオリンなどの低可塑性粘土について、結晶性(シンクレイ指数^{4,5)}(以下、HI と略記))を用いた可塑性の迅速・簡便な数値化を検討した。

これまで、極端な高可塑性粘土及び低可塑性粘土(各種カオリン)を使用してきた。中間的な可塑性を有する粘土は工業的利用に適さないためか、粘土としての採掘が少ないからである。そのため、広く様々な粘土を対象に可塑性の良否と結晶性の相関性を論じるには無理があった。そこで、低可塑性粘土であるドイツカオリン、ブルガリアカオリンと、高可塑性である瀬戸近郊の蛙目粘土(以下、加と略記)を混合し中間的な可塑性・結晶性が予想される粘土を調製することで、より広範囲な可塑性・結晶性の相関の調査を目指し、研究を行った。

2. 実験方法

2.1 中間的な可塑性の粘土調製

水簸粘土の調製は 1L および 2L メスシリンダーを用いて、重力を利用した沈降法により、上澄みをサイホン採取することで、2 μ m 以下の粒径条件で分取した。

中間的な可塑性の粘土は、加の割合をそれぞれ 1, 3,

5, 6, 7, 8, 9 割に限定し、水簸した原料粘土を含め 17 種類の粘土を調製した。

具体的には、カオリン 2 種類と加 1 種類の粘土を十分に均一に捏ね、各々の粘土の含水率を求めた。乾燥重量を基に上記の割合に混合し、各土の化学組成は基本粘土の化学組成で按分計算し求めた。この生土を可塑性試験用の土とした。3つの基本粘土とすべての混合土を必要量乾燥・粉砕し、すべての粘土の X 線回折測定用の試料とした。そのうち 3 つの基本粘土のみを化学組成測定用の試料として別に調製した。

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。化学組成はドイツカオリン、ブルガリアカオリンおよび加のみを強熱減量およびガラスビーダ法による蛍光 X 線分析装置を用いて JIS R 2216 を実施した。

混合粘土の化学組成は、まず混合粘土の調製方法として、3種類の基本粘土の含水率を求め、乾燥重量ベースでそれぞれの割合になるよう、カオリンと蛙目粘土を混合した。その混合粘土の混合比で按分計算した化学組成量を求めて、混合粘土の化学組成とした。

鉱物組成は、化学組成からのノルム計算で推計した。

2.3 結晶性の数値化

あいちシンクロトン光センターの X 線回折測定用ビームライン BL5S2 を使用した。バックグラウンドが小さ

*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 (現技術支援部 瀬戸窯業試験場 セラミックス技術室)

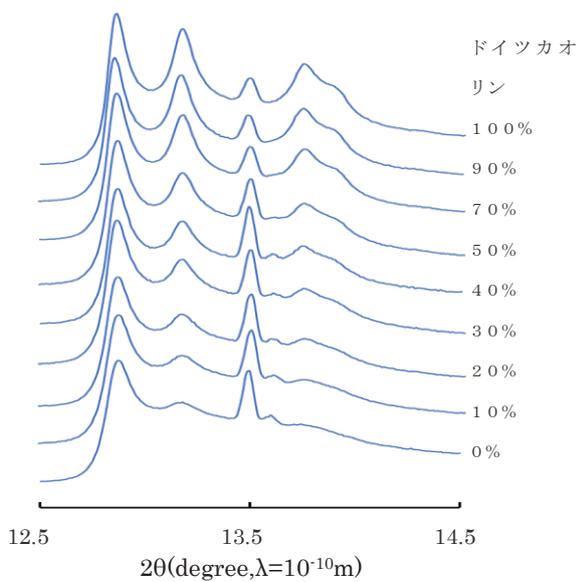


図2 ドイツカオリン・加混合土の配合率とX線回折結果

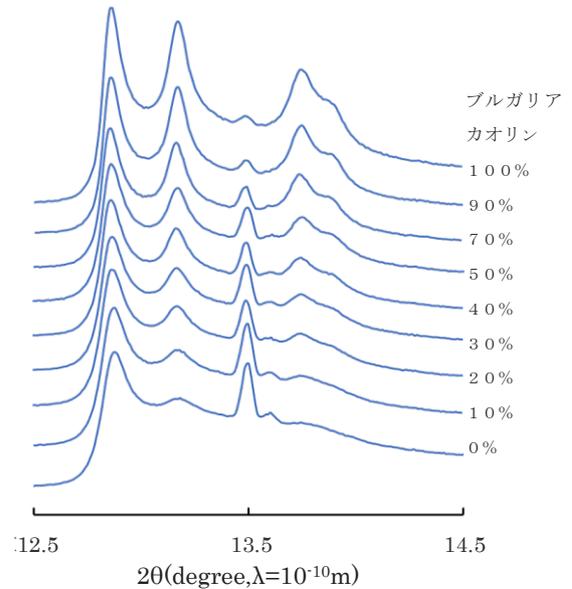


図3 ブルガリアカオリン・加混合土の配合率とX線回折結果

表3 全カオリン配合土のアッターバルクおよびペツファーコルンの試験結果

	粘土名	加10	加9ド1	加8ド2	加7ド3	加6ド4	加5ド5	加3ド7	加1ド9	ド10	加9プ1	加8プ2	加7プ3	加6プ4	加5プ5	加3プ7	加1プ9	プ10
		HI	0.225	0.289	0.409	0.452	0.548	0.587	0.737	0.816	0.842	0.352	0.433	0.501	0.609	0.675	0.838	0.915
配合率		0	10	20	30	40	50	70	90	100	10	20	30	40	50	70	90	100
アッターバルク	塑性指数	45.4	43.4	43.8	44.0	41.6	42.5	38.2	37.4	39.2	42.2	40.1	38.2	36.6	34.7	31.7	30.5	27.3
	液性限界	77.5	75.9	76.0	75.8	74.4	74.5	71.9	72.5	74.8	73.8	71.2	68.6	65.6	64.0	59.6	56.0	52.8
	塑性限界	32.1	32.5	32.2	31.8	32.8	31.9	33.7	35.2	35.6	31.5	31.1	30.4	29.0	29.3	27.9	25.5	25.5
ペツファーコルン	塑性指数	2.6	3.6	3.2	3.1	2.9	3.4	3.0	3.6	2.6	2.8	2.7	2.8	2.6	2.8	2.3	2.3	2.2
	変形高さ12.12mmの含水率	53.6	56.2	52.4	53.0	52.3	54.0	53.8	56.2	56.7	51.5	50.8	50.1	48.4	48.5	46.0	44.0	42.9
	変形高さ16mmの含水率	51.0	52.7	49.2	49.9	49.4	50.6	50.8	52.7	54.1	48.7	48.1	47.3	45.8	45.7	43.7	41.7	40.7

いが、ドイツカオリン、ブルガリアカオリンとその加粘土との全ての混合粘土と、HI との相関係数を図4同様に求めたところ、相関係数-0.84(R²=0.7048)と比較的高い相関が得られた。図4で見るとドイツカオリン混合土が-0.93(R²=0.8597)、ブルガリアカオリン混合土-0.99(R²=0.9777)と、それぞれのカオリン単体の方がはるかに相関が高くなった。特に、ブルガリアカオリン混合土は-0.99と非常に高い値を示した。次に図5にすべての粘土のペ

ツファーコルン試験の塑性指数とHIの相関を示す。非常に弱い相関-0.41(R²=0.173)であった。ドイツカオリンでは+0.0094(R²=0.00009)と全くと言っていいほど相関がみられず、ブルガリアカオリンは-0.90(R²=0.8183)と高かった。ドイツカオリンの可塑性の指数がブルガリアカオリンに比べ低いことと、ペツファーコルンの塑性指数のヒンクレイ指数との相関性がアッターバルクに比較し低くなっていること、更に2種のカオリンの関係を混合粘土

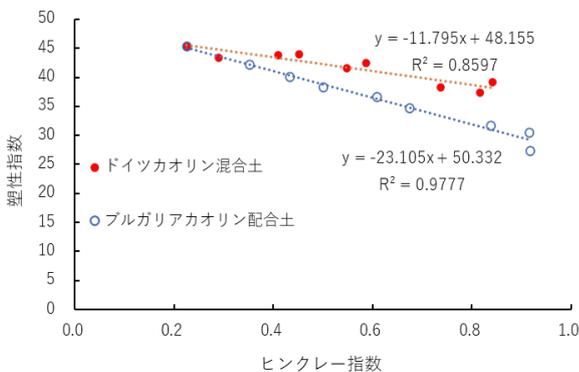


図4 ドイツカオリン混合土とブルガリアカオリン混合土のアッターバルク塑性指数とヒンクレイ指数

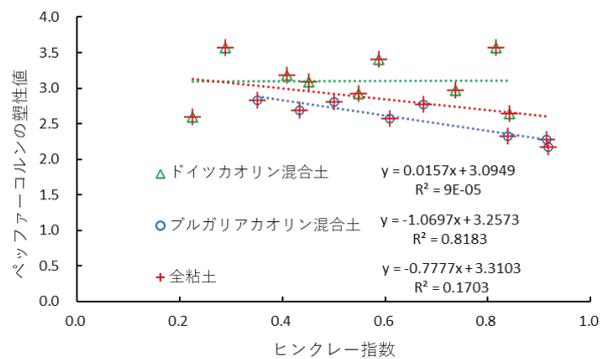


図5 カオリン混合土のペツファーコルン塑性指数とヒンクレイ指数

別に比べた場合に、高い相関が得られていることがわかった。

特にアッターベルクの試験結果は、ドイツカオリン混合土が-0.93($R^2=0.8597$)、ブルガリアカオリン混合土が-0.99($R^2=0.9777$)と高い相関となった。また、2つのカオリン混合土間の塑性指数と HI の相関がずれたことは、様々な粘土における評価の難しさを示唆している。

3.3 まとめと今後の課題と展望

アッターベルク試験とペッファーコルン試験の2つの可塑性試験、ドイツカオリン混合土、ブルガリアカオリン混合土および全粘土3系列合種類の相関係数を表4にまとめた。

表4 アッターベルク試験及びペッファーコルン試験可塑性指数とドイツカオリン混合土及びブルガリアカオリン混合土の HI の相関係数

	ドイツ	ブルガリア	全体
アッターベルク	-0.93	-0.99	-0.84
ペッファーコルン	0.01	-0.90	-0.41

全粘土を対象とした相関は低かった。特にペッファーコルンの塑性指数は全体で-0.41、ドイツカオリンだけでは0.01と、ほとんど相関がなかった。可塑性試験の比較では、アッターベルクの塑性指数は-0.84と全般的に相関が高く、ペッファーコルンは-0.41と相関が低かった。ドイツカオリン、ブルガリアカオリンの比較ではブルガリアカオリンの混合土の方がアッターベルクで0.06、ペッファーコルンで0.91高かった。

アッターベルクの塑性指数の相関は-0.93、-0.99であり、予想通りの非常に高い相関がみられた。ドイツカオリン混合粘土の混合率と可塑性の関係、HIと可塑性の関係は予想に反して相関があまりないことが分かり、ブルガリアカオリンとの相違がどこにあるのか、今回は確認できなかった。ドイツカオリン、ブルガリアカオリンで相関関係が異なることと、ドイツカオリンと加粘土との混合比と可塑性が一様に変化していなかった理由もわからないため、今後検討が必要である。

現在、産技術総合研究所中部センターによって、セラミックス微粒子同士の可塑性を、原子間力顕微鏡に働くnN程度の相互作用を直接計測し、説明する試みがなされている⁶⁾。このような積極的に粒子間相互作用を探る手法も、粘土の可塑性を理解することへの有益な情報を得られると期待している。

4. 結び

ドイツカオリンおよびブルガリアカオリン2種類の低可塑性粘土を、瀬戸地域の高可塑性の加粘土にそれぞれ1, 2, 3, 4, 5, 7, 9割混合してそれぞれの中間的な可塑性の粘土を調製し、結晶性と可塑性の相関性を探った。HIとペッファーコルン試験の塑性指数が、ブルガリアカオリン混合土では-0.91と高かったが、ドイツカオリン混合土で+0.01、2カオリン混合粘土全体で-0.41と低かった。それに対し、アッターベルクの塑性指数は、ペッファーコルン試験と比較して、ドイツで-0.93、ブルガリアで-0.99、2カオリン混合土全体で-0.84と高かったが、単独では高い相関が得られたにも関わらず全体では低いため、全カオリナイト系粘土を対象にしたとき、相関がさらに低くなる可能性を示した。

今後、簡便に機械的特性を数値化し、最適な評価ができるような方法を検討する必要がある。

謝辞

研究を遂行するにあたって、研究の主旨に賛同していただき、多大な研究助成をいただきました公益財団法人土科学センター財団に感謝いたします。また、この研究に必要な支援をいただきました、加仙鉱業株式会社、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

本研究の粘土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ン光センターのビームラインBL5S2で実施した(実験番号: 202304110)。

文献

- 1) 高木哲一: 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-, 6(2018), 国立研究開発法人産業界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
- 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)
- 4) D. N. Hinckley: *Clays Clay Miner*, 11, 229(1963)
- 5) P. Aparicio, E. Galán: *Clays Clay Miner*, 47, 12 (1999)
- 6) H. Yilmaz, K. Sato, K. Watarai: *J. Colloidal and Interface Sci.*, 307, 116(2007)