



瀬戸近郊の粘土の結晶性と粒度分析結果の相関性

長田貢一¹、山口敏弘²、水野秀之³、牧千太⁴

1 あいち産業科学技術総合センター産業技術センター瀬戸窯業試験場， 2 あいち産業科学技術総合センター産業技術センター三河窯業試験場， 3 丸石窯業原料株式会社， 4 丸仙陶器原料株式会社

キーワード：カオリナイト，ヒンクレイ指数，定方位，粒度分布，比表面積(cm^2/cm^3)，泥漿

1. 測定実施日

2020年8月21日 BL5S2 (2 シフト)

2020年11月25日 BL5S2 (2 シフト)

2. 概要

やきものに用いられる基本的原料である粘土は、良好な鉱脈が枯渇してきているため、同じ可塑性の粘土を持続的に生産するためには、異なる種類の粘土を組み合わせ、従前の可塑性を付与した材料調製を行う必要がある。瀬戸地域におけるカオリナイト鉱物を主体とする、蛙目粘土、木節粘土に代表される粘土と同様に良好な粘土を製土するには、可塑性を迅速に把握する必要がある。粘土の製造を粘土鉱物の構造からして結晶性と可塑性の相関関係があると予想され、この結果を利用できれば、迅速な可塑性評価ができ、持続可能な材料供給が可能になると期待される。

この最終目的のため、今回は、瀬戸近郊で採取された 22 種類の水簸粘土（いずれもカオリナイト系粘土であり、原土は同じで異なる水簸条件も種類に含めた）の X 線回折から求められたカオリナイト結晶性指数^[1]（以下 KCI と略す）（複数存在する KCI 中で、最も使用頻度の高いヒンクレイ指数（以下 HI と略記する）^[2]）を採用した）および可塑性に重要な影響を与える粒度分析を測定し、相関関係を調査した。

その結果、可塑性に高い相関性のあると考えられる比表面積(cm^2/cm^3)と HI の間にも高い相関があることが分かった。

3. 背景と研究目的

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。粘土の鉱脈はあるものの、法整備上の問題により活用できない土地になっていたり、地権者の問題であったり、既に宅地化されていたりと、利用できる鉱脈は新規に開発が難しい状況である。したがって、現在利用できる原料を複数調製しながら、可塑性の維持・向上を図り、粘土の持続可能な安定供給がもとめられる。

しかし、可塑性の評価は人間の感覚に大きく依存している。多数の原料の調製・評価の試行錯誤を技術者による官能試験を繰り返しては、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、技術者の感覚と相関があると思われ、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 のなかの HI を検討し、もって持続可能な窯業原料供給に寄与し、およびそれによって可能となる持続可能な窯業生産を支援することを目的としている。HI 導出に当たっては、強力で指向性が高いシンクロトロン放射を用いることで、高精度な光学装置により、なおかつキャピラリーにランダムに封入された試料であるため、配向がほとんどなく、高分解能・低ノイズ・定方位反射の少ない、データが得られ、数十種類の試料を速やかに解析できるため、時間短縮と解析労力の軽減を図った。

4. 実験内容

原土として入手可能であった 10 種類の粘土を 5.6 mm 以下に均整化処理し、分散媒として 0.1% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に十分に攪拌分散させ、沈降法により、2 μm 以下の粒径の粒子を含む懸濁

液を分取し、遠心分離機により濃収した後、風乾した。他の 12 種類は、それぞれの製造現場での水簾条件により製品として入手した（したがって、条件はコントロールできなかったが、上記 10 種類よりも粒度は大きかった）。いずれも乾燥後解砕して試料とした。

レーザー回折散乱式粒度分布分析装置 LA-700（堀場製作所）により、各粘土の粒度分布を測定した。

水簾した 22 種類の粘土のヒンクレイ指数を調査するため、あいちシンクロトン光センターの BL5S2 を利用した。キャピラリーは外径 0.3 mm および外径 0.5 mm を使い、モノクロメーターにより波長 1 Å で測定した。

5. 結果および考察

ヒンクレイ指数を算出するため、波長 1 Å で 2θ を 12 から 15deg までに絞った、粘土 20 番の X 線回折結果（データ処理していない生データ）を図 1 に示す。この区間に明らかなカオリナイトの 3 ピーク K(0,2,0)、K(1,-1,0) および K(1,1,-1) があり、更に、 $2\theta = 13.5\text{deg}$ に石英の鋭く強い反射が観測される。特に、この石英の反射の左右に位置するカオリナイトのピークから、図 1 のような右下がりの斜線に向かって、それぞれのピークから 2θ 軸に垂直下向きに伸ばしている両端矢印で示した距離を A および B を分子に足し合わせ、バックグラウンドから K(1,-1,0) までの高さ At との商をヒンクレイ指数(HI)と定義する^[2]。この粘土では、今回の粘土の中でも最も大きく 0.40 であった。

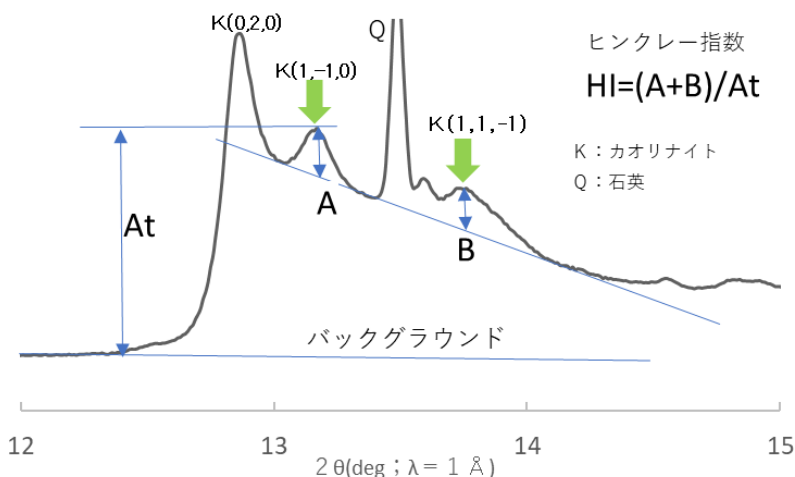


図 1 蛙目粘土(20 番)の XRD とヒンクレイ指数(HI)の定義

図 1 の式により定義された HI を、今回調査した 22 種類の粘土に対して実行した。図 2 に各粘土の Φ 0.3 mm、Φ 0.5 mm の 2 種類のキャピラリー試料で 2 回に亘りヒンクレイ指数を測定したそれぞれ 1 回目(#1)、2 回目(#2)の測定結果を示す。1 回目の測定で 0.3 mm と 0.5 mm の値のばらつきが大きく 2 回目の測定を行った。いずれも 0.4 程度以下と小さいため、可塑性が良好である粘土であることが示唆された。

1 回目の Φ 0.3 mm の測定値は、他の 3 測定と比較すると番号 1, 3, 4, 5, 8, 9, 11, 17, 18 の粘土などで値が外れていた。1 回目 Φ 0.3 mm の測定に問題があることが分かった。0.3 mm の利点は、試料の X 線スポット径が小さくなることで、測定方向の分解能が高くなることであるが、照射断面の結晶粒数が 0.5 mm に比べ $(0.3/0.5)^2 = 36\%$ となるため、強度と平均値としての値の信頼性に劣り、試料封入もかなり困難である。0.5 mm 試料の測定の分解能は HI を求めるのに十分なため、この測定には 0.5 mm キャピラリーが有

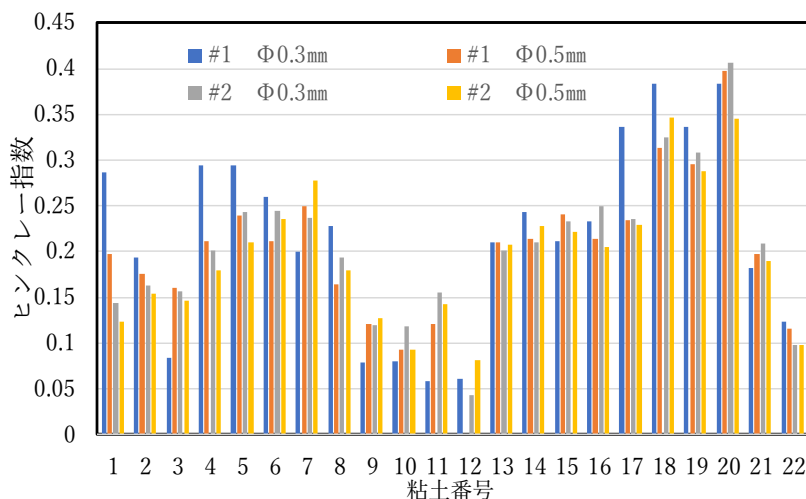


図 2 各粘土のヒンクレイ指数測定結果

利であると考えられる。

図3に今回水簾調製した22種類の粘土のうち、HIが異常であった粘土12を除く21種の粘土について、0.3 mmと0.5 mmではほぼ安定した値をとっていた、測定2回目のHIと粒度解析装置の計算結果として得られる比表面積(cm^2/cm^3)の相関関係を表す。HIと粘土の可塑性は負の相関関係があると予想され、粒度も微細である方がより可塑性が良好で、正の相関が得られると予想される。相関係数Rの計算結果を示すと、粒度の代表値として、粒径のメディアン($R = -0.61(0.3\text{mm})$ 、 $R = -0.67(0.5\text{mm})$)でなく、比表面積をとると、HIと $R = -0.84(0.3\text{mm})$ 、 $R = -0.89(0.5\text{mm})$ と高い相関が得られた。この結果から、可塑性、粘土粒子の比表面積(cm^2/cm^3)およびHIの間に高い相関が予想されることが分かった。

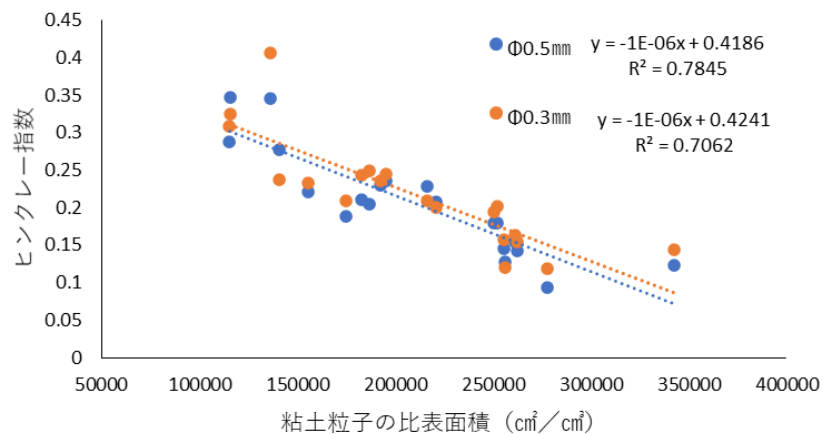


図3 ヒンクレイ指数と粘土粒子の比表面積

6. 今後の課題

水溶液に分散させることにより、非配向的で理想的なX線回折が得られ、かつ、より成形時の使用状態に近い状態、乾燥粉末との差異が生じ新たな知見が得られないかと考え、シンクロトロン光での2回の実験で、20種の泥漿の測定を行ったが、封入方法もしくは封止方法が不十分であるためか、分散媒の非結晶性バックグラウンドに粉末粘土鉱物のX線回折反射が重畳しただけの結果で、納得できるものではなく、試料の封入および封止技術を検討し、再度挑戦したい。

KCIは、15000以上定義できる^[1]と言われる。カオリナイトの可塑性と関連し、石英、長石類等他の鉱物の反射に影響されないHI以外のKCIも検討していきたい。

7. 参考文献

1. Aparicio P. & Galán E., Clays and Clay Minerals **47**(1999)12-27.
2. Hinckley D., Clays Clay Miner. **11**(1963)229-235