

人工粘土

Artificial Clay

芝崎靖雄*

Yasuo Shibasaki

はじめに

日本の自然科学や工学分野にたずさわる方々の中に、粘土の定義に関して大きな混乱があるので、本稿では、天然・人工粘土の定義を中心に据えて人工粘土の研究開発の現状を紹介する。

1. 粘土の定義

粘土は物質を表意するものではなく、物性を表す言葉である。日本粘土学会編「粘土ハンドブック（第2版）」で長沢敬之助会長は「微細で土状の天然物で、水で湿った状態で可塑性のあるもの」と定義づけている¹⁾。この定義から、あえて物質を規定するような言葉を採るならば「水」と「土」があり、その両者がありなす複合体（練土）が可塑性を示すことが重要な要件である。「土」の中には微粉末、腐植、可溶性塩類等の他に水（H₂O）があり、そこを棲家とする土壌微生物の新陳代謝活動から生産される多糖類等も共存しているはずである。

一方、米国の粘土学会誌のタイトルは「clay and clay minerals」となっており、物性と粘土鉱物（物質）が並列的に取り扱われている。日本の有識者の粘土に対する認識のなさを嘆いてみたが、一般人の方々は「紙粘土」、「ゴム粘土」、「貴金属粘土」等の商用語を認知しており、粘土に特定の物質の意味を付加したいときには〇〇質粘土との表現が妥当と考える。

2. 人工粘土の定義

前記したように特定の合成物質の粉末に水を加えた練土が可塑性を示せば、〇〇質人工粘土と呼ぶことに定義上なる。図-1に人工粘土と天然粘土の概念図を示す²⁾。人工粘土の事例は、我々の研究室でチェックし、

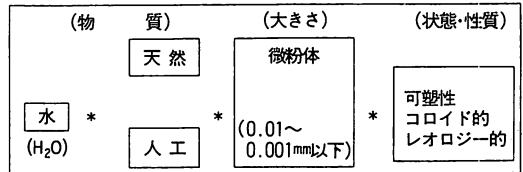


図-1 粘土と人工粘土の定義

表1 人工粘土の例と可塑性の良否

人工粘土の材質	板状	球状・粒状
カオリナイト質	◎	○
リシオフォライト質	◎	
アルミナ質	◎	○
酸化鉄質 (Fe ₃ O ₄)		○
” (α-Fe ₂ O ₃)	○	○
酸化クロム質 (Cr ₂ O ₃)	○	
炭酸カルシウム質	○	×
SiC質	○	○
ムライト質	○	△

◎可塑性良好性（非常に良い）、◎良い、○ある、△少しある、×ない、白地はチェックしていない

認知したものの一部を表1に示す。概略的には酸化物の微粉体で比表面積が4 m²/g（比重4程度）以上あれば、練土は可塑性を示すことが多く、その成形体に保形性を付与するためには、微粉末の形状を板状にするか、少量の多糖類を添加すれば改善できることが明らかになっている（後述）。

表1から判るように、今後、多くの材質が人工粘土に昇格する可能性は大きい。特に板状性の高い形状の微粉末ほど、その練土の可塑性（流動性、保形性等）が良好となることが推定できる。以下、人工粘土、粘土の定義の主体である可塑性の評価法の構築に向けた事例を示す。

3. 練土の可塑性評価法の開発

ここでは、著者らが白磁用の天然（カオリナイト質、

*名古屋工業技術研究所 セラミックス応用部部长
〒462 名古屋市北区平手町1

セリサイト質、混合粘土鉱物質等)粘土練土の可塑性を含水率(自由水、束縛水)で評価する方法を開発したので紹介する。

3.1 従来の可塑性評価法の比較

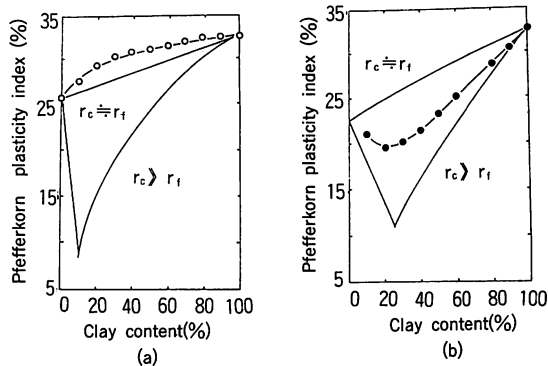
これまでの粘土練土の可塑性評価法には、アッターベルグ法、粘土硬度計法、ベッファコロン法などが国や企業により別々に使用されており、相互の値の比較ができず不便であった³⁾。これらの測定法が何を意味しているのかを調べた結果、主に土壌学で使用されるアッターベルグ法での含水率表示の液性限界(W_L)と塑性眼界(W_p)と独国の窯業界を中心に使用されるベッファコロン法の可塑性指数(PI)との間に次式の関係があるのが明らかになっている⁴⁾。

$$PI(\%) = 1/2(W'_L + W'_p)$$

これより含水率表示系は、練土中の粒子のpackingの空隙に入った充填水量との仮説に立ち、球状粒子径の異なる2種類の粒子のパッキング様式による空隙率計算値と現実の酸化鉄微粉-蛙目粘土系及び長石粉-蛙目粘土系の混合割合の異なる練土のPIの実測値がよく合致することが判っている(図-2)⁵⁾。

3.2 束縛水(水膜)の測定法

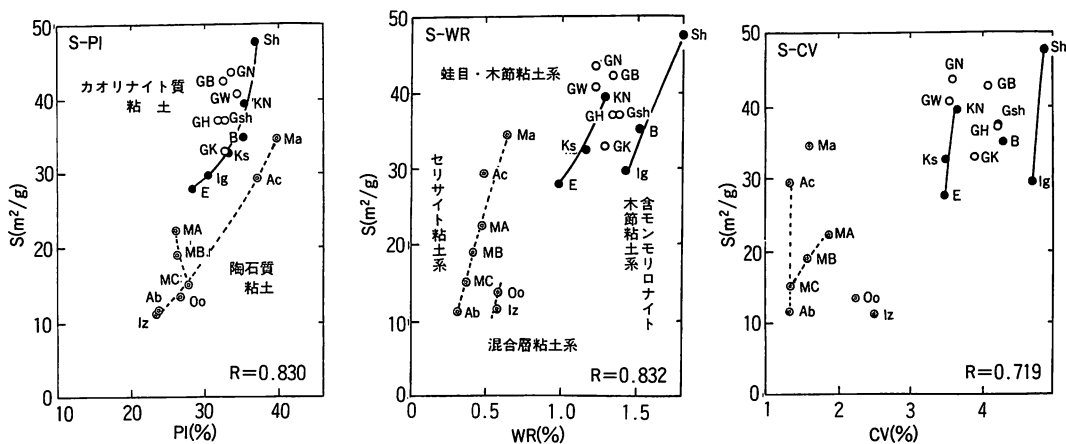
ベッファコロン法は、ロクロ成形に都合の良い柔らかさを与える変比(H₀/H₁)=3.3における含水率(PI)で表示する方法である。一方、カオリナイト質粘土練土の可塑性の良さの原因として、微細板状粒子の表面に束縛された水分(水膜)があって、力が加わると変形(滑って)しやすく、力を除去すると保形できるとの多くの説があった。著者らは、この水膜(量)を見積もる方法として、ロクロ師の体温を考慮して、



(a)酸化鉄 (S≈7.2m²/g)-蛙目粘土(S≈42.3m²/g)系練土
(b)長石粉 (S≈1m²/g)-蛙目粘土系練土

図-2 粗粒子〔径(r_c)〕と微細粒子(r_f)の混合割合によって生じる空隙率の計質値曲線(実線)とベッファコロン法による可塑性含水率(PI)の実測値

40℃では酸化しない水分を束縛水と仮定し、ベッファコロン法による供試験体を十分に乾燥して40~100℃で蒸発する水分を保水率(WR)と決めた。そして、保水率が室温での含水率に占める割合を可塑性値(CV)と定めた。日本の白磁用に利用される粘土練土粉末を試験体とし、その中の構成粘土鉱物種とその粘土鉱物の含有量の関係を表2に示す。図-3には練土粉末の比表面積(S)を縦軸に、横軸にPI, WR, CVで示す。これより、物質の種、成因によりPI, WR, CVが異なることが読み取れる。特にCVは比表面積に対してWRよりも独立的事象であることから、構成粘土鉱物種の依存性が大きい。この結果、物質表面によ



(a)可塑性含水率(PI)と比表面積(S)との関係 (b)保水率(WR)と比表面積(S)との関係 (c)可塑性値(CV)と比表面積(S)との関係

図-3 白磁用練土の含水率とその粉末の比表面積(S)との関係

表2 陶磁器用粘土の分類と構成粘土鉱物

粘土の分類		試料名	粘土鉱物種の量比	
カオリナイト質粘土	木節粘土 (含モンモリロナイト)	Sh	K>>>M	Org
		Ig	K>>>M	Org
		B	K>>>M>G>S	Org
	木節粘土	KN	K	Org
		Ks	K	Org
		E	K>S	Org
珪目粘土	GH	K	Org	
	Gsh	K		
	GB	K		
	GK	K		
	GW	K		
	GN	K		
陶石質粘土	混合層粘土	Iz	T>>>K	
		Oo	M/I>>>K	
	セリサイト質粘土	Ma	S>>>K	
		Ab	S>>>K	
		Ac	S>>>K	
		MA	S>>>K	
MB	S>>>>K			
MC	S>>>>>K			

K:カオリナイト M:モンモリロナイト
 G:ギブサイト S:セリサイト
 T:トスダイト Org:有機物
 M/I:モンモリロナイト-イライトの混合層粘土
 (石英, 長石, 副造岩鉱物等は除去してある)

て水膜厚(束縛水)が異なることが示唆される⁶⁾。

3.3 不凍結水の評価法

物質表面に束縛されている水分は、0℃以下になっても凍結しないのではないかとこの著者の仮説に基づき、不凍結水をDSC(示差走査熱量計)法で定量化することを試みた。飽和水蒸気下(15℃)で粘土練土粉末に充分水分を吸着させた試料をDSC測定(液体窒素温度から2℃/分で220℃まで昇温)し、得られた融解熱及び気化熱のそれぞれから求めた水分量が等しくないことが判った。すなわち、凍結しない水分があることが明らかとなり単位面積当たりで計算した水膜厚(D_{UF})は、可塑性の良好な木節粘土では約21Å、陶石(セリサイト質)粘土では10~11Åとなった。これらの値は、ロクロ師の手の触感で、前者は粘ばいが成形容易、後者はサクイという表現を数値化していることになる。この表現は、水膜厚が約7分子層から3分子層程度の差を示している。一方、3-2節で記述したWRから求めた束縛水を比表面積で割って求めた水膜厚(D_B)からは、前者に比較して小さめの値にしかならず、WRは束縛水全量を示しているとは考えにくく、物質表面が水分子に対する束縛力を傾向的に示していることが推定される。両者の関係を図-4に示す⁷⁾。

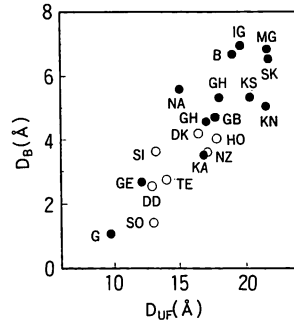


図-4 カオリナイト(●印)とハロイサイト(○印)質粘土練土から求めた束縛水の膜厚(D_B)とDSC法から求めた不凍結水の膜厚(D_{UF})の関係(●印においてヒンクレー指数が小さいものと右上に分布)

4. 人工粘土の事例

人工粘土を合成するに当たって、天然粘土の解析結果から引き出されるモデルが重要である。ここでは、カオリナイト質粘土について記したあとに、人工粘土用カオリナイトの特性に触れる。

4.1 カオリナイト質粘土のモデル

天然のセラミック用粘土の主成分であるカオリナイト(カオリン鉱物)は、人類にとって最も身近な粘土鉱物であるが、その本性は我々の前に完全には開示されていない。まず、カオリナイトの結晶構造、表面物性、及びその粒子表面の束縛水、その練土の可塑性について再度触れる。

4.1(1) 結晶構造

カオリナイト(Al₂Si₂O₅(OH)₄)の基本的構造は、SiO₄四面体シートとAl(OH)₆八面体シートがそれぞれの頂点酸素を共有して交互に組み合い1:1型の層を形成したものである。この場合、八面体シートの(OH)基の全ては、四面体シートの酸素の全てと共有できないので、(OH)基は層の内と外に向かって残るが、この層内のプロトンの位置決めは今日まで完了していない⁸⁾。また、この層の積み重ね方によって、カオリナイト、ディッカイト、ナクライトの多形が存在する。更に、この層間にH₂O(水)分子が規則的に入ったのがハロイサイトであり、周囲の湿度や温度によりH₂Oの出入りが可能となる。

この様にカオリナイトの基本的構造からも、その多様性は十分に類推されるが、現実のカオリナイト粉末を評価するには、X線粉末回折法だけでは不十分であり、電子顕微鏡観察や熱分析等を併用することが必要

表3 カオリナイトのヒンクレー指数と成因及びその生成時期

試料	ヒンクレー指数	成因及びその時期
加仙蛙目粘土	0.31	鮮新世の堆積粘土
丸仙蛙目粘土	0.32	同上
本山木節粘土	0.38	同上
合成カオリナイト	0.55~0.65	熱水条件 (250℃, 1週間)
オーストラリア	0.65	ペグマタイト長石の風化残留型
ジョージア (米国)	0.71	古第三紀~白亜紀の堆積型
関白カオリン (特級)	1.44	熱水 鋳床
三信カオリン	1.47	同上

とされる。一方、同一の尺度でカオリナイトの結晶度合を評価したいとの要望は強く、多くの提案がなされているが、今日よく用いられているものに、ヒンクレー指数がある⁹⁾。板状のカオリナイトについては、表3に示すように、成因とヒンクレー指数の間にはかなりの相関性が見られる。例えば、高温高压の熱水成因のカオリナイトのヒンクレー指数は高く、風化成因のものは逆に小さい。

4.1(2) 表面物性

カオリナイトの板状粒子表面には負の電荷が発生するが、更に微量元素の固溶置換があれば、その電荷分布の乱れは大きくなる。これを陽イオン交換容量(CEC)で示すと、水簸精製したカオリナイト質粘土粉末は約十数ミリ当量/100gにもなる。この負の電荷をH₃O⁺で中和すると、水素結合の介在により多量の水分子がカオリナイト粒子表面に引きつけられる。この状態の水を束縛水と呼ぶ。前述したように、この束縛水は1気圧下で0℃以下になっても凍結しない特徴がある。このH₂Oとカオリナイト粒子表面の相互作用が非常に強いことからレオロジー特性(可塑性、分散性、粘性)が顕著に発現すると考えられる。

4.1(3) 束縛水と腐植や陽イオンの関係

可塑性(作業性、特に成形体の保形性)の良好な粘土中のカオリナイトのヒンクレー指数は0.3~0.5である場合が多く、これらのカオリナイトは腐植や交換性のCaイオン等の2価イオンと共存することが多い。可塑性の良好な木節粘土の水膜厚(束縛水)は約20Å

程度を示すが、この粘土から腐植を過酸化水素水で分解除去したり、希塩酸で交換性陽イオンや可溶性塩類を除去して粘土粒子表面をH⁺イオンに変えると、いずれも水膜の厚みは4~6Å程度低下する。前述のように練土の可塑性試験法で40~100℃で乾燥する水分量(保水率:WR)も減少傾向が認められ、これらの練土の可塑性も悪くなる¹⁰⁾。

上記の結果から、可塑性発現に重要な要因は①カオリナイトの本質である表面荷電、②表面近傍に共存する腐植等の有機物、及び③2価の陽イオン類などであることが判っている^{11,12)}(図-5)。また、この腐植の分析も進み¹³⁾、多糖類系物質であることも判明し¹⁴⁾、可塑性付与のための添加剤として市販されるようになっている。

4.2 天然粘土と人工粘土の比較

人工粘土合成技術研究組合と名古屋工業技術研究所が水熱合成したカオリナイト(TD-5)のヒンクレー指数は表3に示すように天然粘土中のものより少し高めではあるが0.7以下である¹⁵⁾。

4.2(1) 合成カオリナイト(TD-5)粒子の特徴

TD-5と蛙目粘土粉末の電顕像を写真1に示した。全体的にはTD-5の方が少し厚板状であり、その外形がシャープである。また、BET法による比表面積(S)から、天然品に比較してTD-5は微細粒子から構成されている(図-6)。これらに多量の分散剤を投入して粒度分布を測定すると図-7が得られる。この結果より、TD-5は粒径が0.2μm付近にそろった微細粒子から構成され、天然品は幅広い粒度分布を示すのが特徴である。

4.2(2) 天然・人工粘土粉末の分析値

TD-5の分析値を天然粘土と共に表4に示す。理論値に比較してSiO₂成分がわずかに多く、少量のFe₂O₃、TiO₂、MgO、Na₂O成分が含まれる。これらは出発原料(珪藻土)中に含まれるもの及び微細なTD-5の分散・凝集操作に伴い天然粘土の水簸分級法

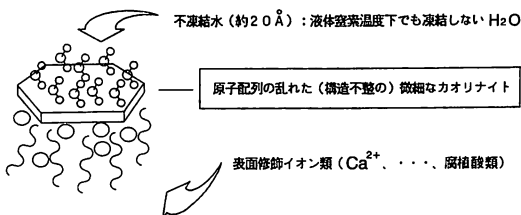


図-5 カオリナイト質粘土のモデル

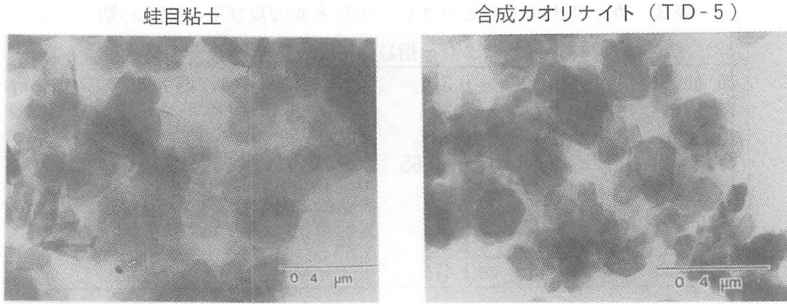


写真1 蛙目粘土と合成カオリナイト (TD-5) 粉末の電子顕微鏡写真

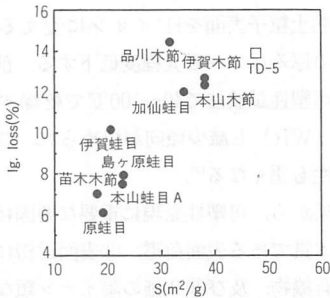


図-6 カオリナイト質粘土と人工粘土用合成カオリナイト (TD-5) 粉末の比表面積 (S)

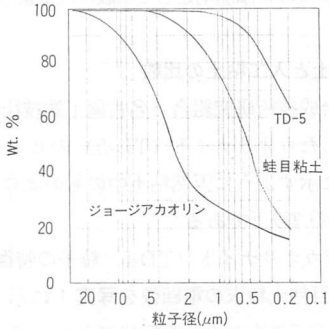


図-7 カオリナイト質粘土と合成カオリナイト (TD-5) 粉末の粒度分布図

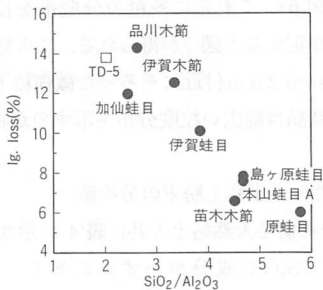


図-8 カオリナイト質粘土と合成カオリナイト (TD-5) 粉末のモル比 (SiO₂/Al₂O₃) とIg.lossの関係

表4 合成カオリナイト (TD-5) と天然粘土の分析値

分析項目	本 山 木節粘土 (原土)	本 山B 蛙目粘土 (原土)	本 山 蛙目粘土 (水簸)	カオリナイト	
				試作品	理論値
SiO ₂	48.62	77.69	49.65	47.42	46.54
TiO ₂	0.69	0.64	0.60	0.12	
Al ₂ O ₃	33.58	13.59	34.43	37.42	39.50
Fe ₂ O ₃	1.02	0.71	1.04	0.19	
MnO	0.02	0.03	—	—	
MgO	0.22	0.13	0.25	0.14	
CaO	0.24	0.10	0.17	0.19	
Na ₂ O	—	—	—	0.10	
K ₂ O	0.72	1.38	1.19	0.03	
Ig.loss	14.89	5.72	12.66	13.48	13.96

(蛍光X線法(ビード)によりwt%表示)

(粘土原鉱に水ガラスを添加して粘土粉末を解膠分級し、粗粒子の長石、石英等を分離した後、凝集剤としてニガリを添加し、濃厚スラリーを得、これをフィルタープレスケーキとして得る方法) に準じた精製工程から入るものである。現在ではFe₂O₃、TiO₂成分をほとんど含まないものも合成可能となっている。図-8には、各試料のIg.lossとSiO₂とAl₂O₃成分のモル比(カオリナイト理論値: SiO₂/Al₂O₃=2) の関係を示した。この結果、天然粘土粉末に比較すればTD-5は、ほぼ理論値に近いことが判る。天然粘土粉末中には腐植、石英等が入っているためカオリナイト組成の理論値からはずれる。図-8は水簸分級によりSiO₂(石英)を除去する精製の度合いが横軸に、縦軸のIg.lossは有機物とカオリナイトの含有の和を比例的に示している。図-9には、高級磁器や電磁用セラミックス原料として最も嫌われるFe₂O₃とTiO₂成分の含有量を示している。TD-5は天然品に比較して明らかに良好である。

4.2(3) カオリナイト質粘土

カオリナイト質粘土練土の可塑性値 (CV) の大きいものほど可塑性が良好なることを判断基準に据

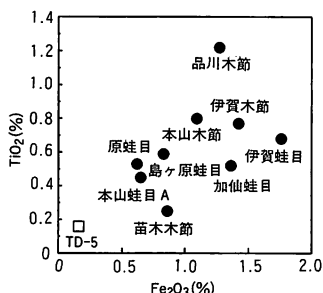
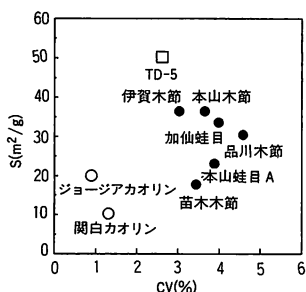


図-9 カオリナイト質粘土と合成カオリナイト (TD-5) 粉末のFe₂O₃とTiO₂成分の関係



〔ジョージアカオリンは製紙用、開白カオリン〕
〔ンは白色顔料用、他は陶磁器用〕

図-10 カオリナイト質粘土と合成カオリナイト (人工粘土) の比表面積 (S) と可塑性値 (CV) の関係

えれば、瀬戸産のカオリナイト質粘土の可塑性より、TD-5からなる人工粘土は少し劣る (図-10)。しかし、これに腐植等の保水剤を添加し、熟成すれば同様なものが得られることが証明されている¹⁰⁾。なお、現状、TD-5は試作販売品であり、その価格は少量生産のため、1万円/kg程度であり、天然の良質可塑性粘土には太刀打ちできないが、化学的純度及びカオリナイトの粒径分布範囲の狭さは天然品に比較して著しく良好である。このため、エレクトロニクス用のフィルター等への用途が検討されている。

5. おわりに

人工粘土の定義からすれば、カオリナイト質以外にリシオフォライト、酸化鉄、アルミナ等々質人工粘土についても触れなければならないが、紙面の都合で割愛させていただいた。カオリナイトの資源的背景については本誌¹⁷⁾や粘土の活用状況については別紙¹⁸⁾を参照されたい。特に、人工粘土の合成研究開始時点 (1980年頃) の白磁用可塑性粘土の枯渇に対する切迫感陶磁器生産地が円高に伴って海外移転したために、

行政上弱くなっている。この原因の一つには、世界全体から白磁に対するあこがれは強いが、購買力の低下が最大の要因である。しかし、資源的観点に立てば高純度で白色可塑性粘土の不足には変わりはない。

文 献

- 1) 長沢敬之助: 粘土の定義, 日本粘土学会編「粘土ハンドブック (第2版)」(技報堂) (1987)18-27
- 2) 芝崎靖雄: ニューセラミックス用人工粘土の合成技術研究開発の背景とその体制, ニューセラミックス, 2 (7), (1989)51-66
- 3) 芝崎靖雄, 渡村信治: 粘土の力学的性質, 日本粘土学会編「粘土ハンドブック (第2版)」(技報堂) (1987)525-533
- 4) 金岡繁人, 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 照屋善義, 神野好孝: 陶磁器素地の Pfefferkorn法及び Atterberg法による可塑性の評価, 粘土科学, 21 (2) (1981) 37-46
- 5) 芝崎靖雄, 金岡繁人, 前田武久, 渡村信治, 水田博之: 酸化鉄-水-粘土系の可塑性, 粉体及び粉末冶金, 27 (8) (1980) 256-260
- 6) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治: 陶磁器用粘土の分類と評価-特に含水系を中心にして-, 窯業協会誌, 92 (2) (1984) 77-82
- 7) 芝崎靖雄, 前田雅喜, 西岡明祐, 刀根如人: DSCによる粘土粒子表面の不凍結水の測定と可塑性, 粘土科学, 32 (2) (1992) 78-85
- 8) 宮脇律郎: カオリナイト Al₂Si₂O₅(OH)₄の結晶構造, 化学と工業, 41 (8) (1988) 753-754
- 9) P. LANCAN, A. GIBSE, R. F. and S. NYDER, R.: The Hinckley index for kaolinite, Clay Minerals, 23 (1989) 249-260
- 10) 前田武久, 芝崎靖雄, 尾関義信, 柴田正三: 化学処理した木節粘土の特性, 粘土科学, 26 (3) (1986) 151-156
- 11) 刀根如人, 加守雅信, 芝崎靖雄: 天然カオリナイト質粘土表面の吸着イオンと水膜厚, J. Cer. Soc. Japan, 101 (12) (1993) 1395-1399
- 12) 刀根如人, 芝崎靖雄, 山本 治: ジョージアカオリンの表面イオン交換とレオロジー特性, J. Cer. Soc. Japan, 105 (3) (1997) 228-232
- 13) 芝崎靖雄, 堀尾正和, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 渡辺栄次: 陶磁器用可塑性粘土中の有機物, 名工試報告, 32 (3, 4) (1983) 61-68
- 14) 芝崎靖雄, 竹内辰郎: バイオポリマー「ビオポリ- P」を用いたセラミックス成形例 (バイオで作るセラミック成形体), ニューセラミックス, 6 (1992) 55-66
- 15) 芝崎靖雄, 加守雅信: 天然粘土と人工粘土, セラミックス, 27 (1992) 740-746
- 16) Yasuo SIBASAKI: Synthesis and Evaluation of clays as Raw Materials, Ceramics: Charting the Future, P. Vincenzini (Editor) © Techna Sri, (1995) 13-22
- 17) 芝崎靖雄, 前田雅喜: カオリナイト資源の現状と将来-セラミックスの立場から-, エネルギー資源, 11 (3) (1990) 257-262
- 18) 芝崎靖雄: 粘土の活用への新たなる動き, 地質ニュース (481) (1994) 18-30