

## 資 料

# 粘土鉱物種が瓦白地の乾燥切れに与える影響 －粉末試料を用いた簡易乾燥試験法－

中島 剛\*・江木 俊雄\*

### 1. 目 的

鳥根県西部の石見地域では、石州瓦とよばれる釉薬瓦が生産され、本地域の重要な産業となっている。石州瓦の特長は、低い吸水率に裏付けられた高い耐久性であり、これは石見地方に胎胚する耐火度の高い良質な粘土質堆積物（都野津層堆積物）を1200℃近傍の高温で焼成することによって起因する。しかしながら、良質な粘土の枯渇が指摘されて久しく<sup>1)</sup>、粘土資源の確保は石州瓦業界の重要な課題の一つとなっている。

さて、粘土とは“主に天然の細粒の鉱物からなる、可塑性を持ち、乾燥あるいは焼成したときに固結する物質”だとされている<sup>2)</sup>。通常、粘土は層状珪酸塩鉱物からなり、都野津層の粘土質堆積物中にはカオリナイト、雲母粘土鉱物、そしてスメクタイトなどの粘土鉱物が存在する。また土質工学や土壌学の観点からは、粘土は極めて細かい粒子であることを示し、前者では粒径5μm以下の粒子、後者では2μm以下の粒子を表す。本報告において“粘土鉱物”という用語は特定の鉱物名称を示し、“粘土分”は2μm以下の粒子全般を示す。また、“粘土”は両者の総称を表すものとする。

瓦用原料の枯渇対策として、これまで鳥根県産業技術センターでは未利用粘土活用技術の開発<sup>3)</sup>、変質花崗岩の利用検討<sup>4)</sup>といった種々の取り組みを行ってきた。また1年に1度、全石州瓦製造会社から製品瓦及び瓦坏土（複数種の原料土を瓦製造用に配合、調製したもの）を提供頂き定期的な品質のモニタリングも続けている<sup>5)</sup>。坏土の分析項目には、粒度と耐火度がある。粒度は砂分（75μm以上）、シルト分（2～75μm）、そして粘土分からなる坏土を構成する粒子の粒径分布を表す。また、耐火度は耐熱性を表す指標となり、これは粘土分を含む全粒子の影響を反映する。定期調査の結果によると、20年前は粘土分の割合が40mass%近い値であったものの、この20年間減少傾向が続き、近年では30mass%台の前半に減少している。しかしながら、この調査では1981年を除き粘土鉱物の種類は調べられておらず、粘土分に含まれる鉱物種の変化は不明である。また各種粘土鉱物の存在量を定量的に評価することは簡単でない。他方、耐火度はこの20年間でSK18（換

算温度1500℃）前後と大きな変化はない。ただし、シルト分や砂分に普遍的に含まれる石英は高い耐火度を示すため、一概に坏土中に含まれる粘土の鉱物種が安定しているとは断定できない。

粘土は瓦製品を製造する上で不可欠な必須の要素であり、瓦坏土における粘土分の減少や粘土自体の低品位化は、成形および乾燥工程での不良を誘発する可能性がある。乾燥工程における不良発生の種類として、白地（坏土を瓦形状に成形し乾燥した、焼成前の素地）の一部に亀裂が入る“切れ”や白地が歪む“ねじれ”が挙げられる。これらは粘土分の割合だけでなく、粘土の構成鉱物にも影響を受けると考えられる。粘土の品質は主に耐火度によって評価されるが、耐火度は粘土鉱物の種類や粘土分に含まれるアルカリ元素や鉄分量、そして亜炭等の不純物に左右される。

本研究では、先に挙げた種々の要因中、瓦の白地に含まれる粘土鉱物の種類に着目し、エックス線回折測定による各種試料間での粘土鉱物の存在量を比較する手法を確立した。続いて、各粘土鉱物が乾燥工程における切れに与える影響を見積もるため、粉末試料を用いた簡易亀裂発生評価法を考案した。本評価法に基づき、乾燥切れの促進因子および、抑制因子となる粘土鉱物を明らかにしたので報告する。

### 2. 方 法

#### 2.1 粘土鉱物の同定分析

粘土鉱物の分析に際し、次の方法で試料を調製した。まず、比重計法による粒度分布測定と同じ手法<sup>6)</sup>で1000mLのメスシリンダー中に白地懸濁液を作製する。分散剤にはヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を使用し、その濃度は0.035mass%とした。分散剤を添加し、よく攪拌した懸濁液を約20時間静置した後、液面から15cmまでの部分を分取し、遠心分離操作（6000rpm20分）により濃縮懸濁液とした。ストークスの法則によれば、この操作により白地中の粒径2μm以下の粘土分に相当する部分を回収したことになる。それをスライドガラス上に適量塗布（乾燥質量で約20mg）し、室温で十分に乾燥させて定方位試料を調製し、エックス線回折測定に供した。測定は、株式会社島津製作所製エックス線回折装置（XRD-6000）を用いて行った。管球の出力は40kV-40mA、Cuターゲットを使用した。

\*無機材料・資源科

14-15Åのピークの帰属はエチレングリコール処理によるピークの移動の有無により判定した。

なお、定方位試料におけるスライドガラス上への試料塗布量は、塗布質量とエックス線回折測定による各粘土鉱物のピーク強度の関係を検証し、ある程度の定量性が得られるよう定めた。

## 2.2 乾燥試験用試料の調製

乾燥試験には白地から集めた粘土分の他、純粋なカオリナイトとして都野津層の単味粘土（陶器用白粘土）、スメクタイトとして市販のベントナイト（カサネン工業株式会社：島根ベントナイト）、さらに雲母鉱物としてインド産白雲母（株式会社ヤマグチマイカ：A-51S、平均直径約50μm）を使用した。なお、本白雲母はペグマタイト中の結晶に由来し、雲母粘土鉱物とは粒子径が異なるものの、結晶構造・形態は両者で同一であり共に雲母族鉱物に分類される。

このうち白地からの粘土分の収集は次のように行った。エックス線回折測定用に2.1の遠心分離操作により調製した濃縮懸濁液を40℃の乾燥器中で保持し、完全に水分を蒸発させた。続いて、乾燥した固形分を乳鉢で十分に搗り潰し均一な微粉末にしたものを乾燥試験用試料とした。

カオリナイト、スメクタイト、白雲母および白地中の粘土分について、単一または複数種の混合物により乾燥試験を行った。なお、幾つかの粉末粘土鉱物を混合する場合も、乳鉢により十分攪拌・混合を行った。このようにして得られた約1.5gの粉末試料を、直径40mm高さ40mmの秤量瓶の中に入れ、表面が平坦になるようテーブル上で秤量瓶底面を数回タッピングし、乾燥試験に供した。

## 2.3 粉末試料による簡易乾燥試験法と亀裂発生の評価

粉末試料を用いた簡易乾燥試験は、2.2により準備した試料を40℃95%RHの恒温恒湿槽中（エスベック株式会社製PSL-2KTH）で12時間程度保持し、十分に水蒸気を吸湿させた飽和状態とした上で、続いて50℃に設定した乾燥器中に速やかに試料を移し、4時間経過後の試料の表面状態を目視観察することで行った。表面状態の確認は、タッピングした粉末試料表面の亀裂の有無を目視確認する定性的な判断であるため、繰り返し実験をおこない傾向を確定した。また、乾燥試験における各鉱物の吸水率（吸湿率）の測定は、乾燥器で50℃4時間保持後の乾燥質量を基準とし、40℃95%RHで12時間程度吸湿させた時の質量の増加分を百分率として求めた。

# 3. 結 果

## 3.1 粘土鉱物の同定と存在量の比較

図1に白地から集めた粘土分の定方位試料によるエックス線回折測定結果の一例を示す。粘土分はカオリナイトを主要成分とし、雲母粘土鉱物、そしてスメクタイトが少量成分として存在した。なお、スメクタイトの同定はエチレングリコール処理による、14-15Åの(001)ピークの移動の

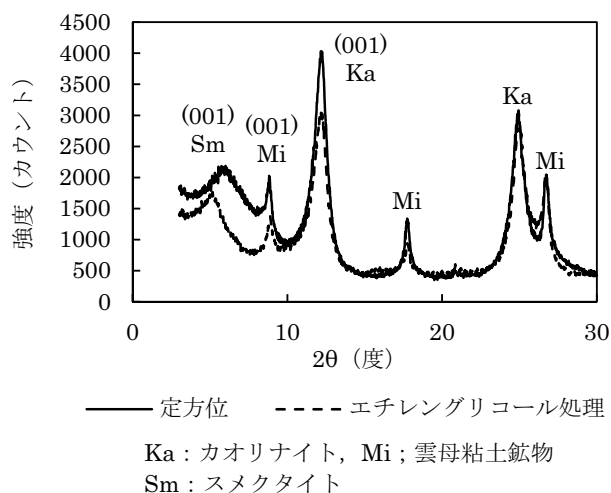


図1 白地から集めた粘土分の定方位エックス線回折測定結果

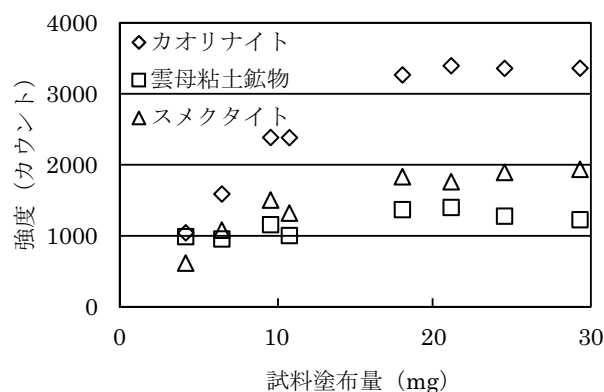


図2 試料塗布量と各鉱物の(001)エックス線回折測定ピーク強度

確認により行った。

続いて、各成分の定量分析が重要となるものの、カオリナイトに卓越した試料は別として、都野津層中には雲母粘土鉱物やスメクタイトのみの単一相は存在しないため、標準物質を添加する方法による各鉱物の定量はできない。そこで、定性的な比較として次のような手順で判定を行った。

最初に、定方位試料調製時のスライドガラスへの試料塗布量と各粘土鉱物のエックス線回折強度との相関関係を検討した。カオリナイト、雲母粘土鉱物、及びスメクタイトについて、試料塗布量と(001)回折ピーク強度の関係を図2に示す。いずれの鉱物も約20mg程度の塗布量でピーク強度が最大となり、場合によって塗布量のさらなる増加とともに多少のピーク強度の増減がみられた。また、カオリナイトに対する雲母粘土鉱物及びスメクタイトのピーク強度比は、試料塗布量の増加とともに小さくなり、塗布量約20mgで最小を示し、それ以上の試料塗布量ではほぼ一定の値を示した。

そこで、エックス線回折測定における各鉱物のピーク強度の絶対値と比が共に安定する約20mg程度の試料塗布量

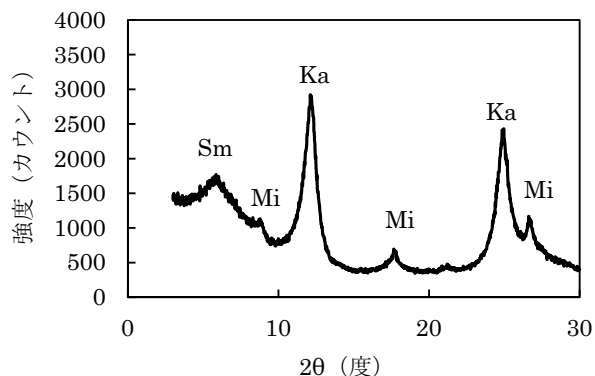


図3 A社の白地から集めた粘土分の定方位エクス線回折測定結果（凡例は図1と同じ）

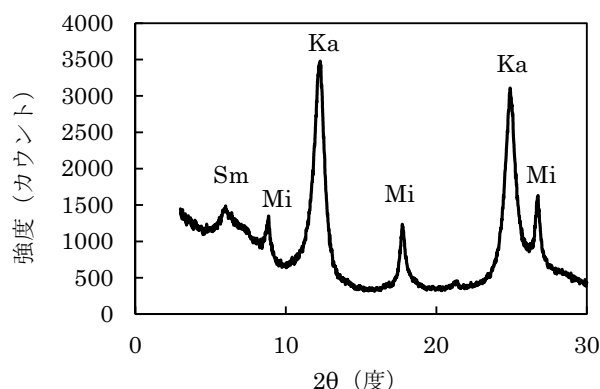


図4 B社の白地から集めた粘土分の定方位エクス線回折測定結果（凡例は図1と同じ）

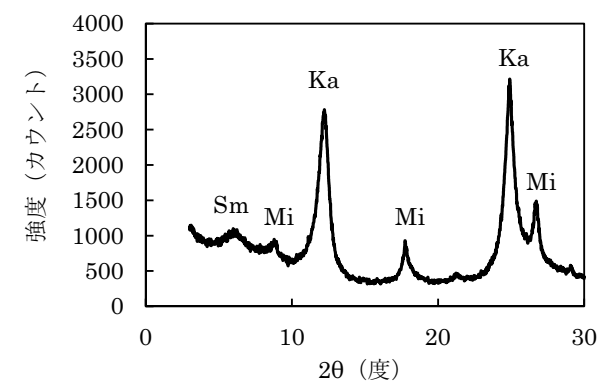


図5 C社の白地から集めた粘土分の定方位エクス線回折測定結果（凡例は図1と同じ）

を定方位試料の作製条件と決定した。実際には、懸濁液濃度が未知なため、スライドガラスへの懸濁液塗布量を変えた試料を複数枚準備し、乾燥後にそれぞれエクス線回折測定を行った後に、試料塗布量が20mg前後で、同時にカオリナイトのピーク強度が最大を示す測定結果を、その試料の代表値とみなした。このように試料調製条件をできるだけ均一にすることで、複数試料間でのカオリナイトを基準とした、スメクタイトと雲母粘土鉱物の相対強度（試料中の含有量）が比較できることが明らかとなった。

この方法に基づき2011年の定期調査によって得た、石州瓦製造会社の白地の特徴的な測定例を図3-5に示す。い

表1 各社の白地の粘土分中のスメクタイトと雲母粘土のカオリナイトに対する(001)ピークの強度比\*

	スメクタイト	雲母粘土鉱物
A社	24	7
B社	14	15
C社	8	8

\*1) カオリナイトの強度を100とする

ずれの試料もカオリナイトを主要鉱物とし、他にスメクタイトと雲母粘土鉱物の3種類の粘土鉱物が確認された。その中でも、微量成分である雲母粘土鉱物とスメクタイトの存在量に基づき、相対的にスメクタイト含有量が多いA社試料、雲母粘土鉱物の顕著なピークが特徴的なB社試料、そしてスメクタイトや雲母粘土鉱物に乏しく比較的カオリナイトに卓越したC社試料といった3種類に分類できることが分かった。その他の瓦製造会社の白地に含まれる粘土は上記3タイプの特徴を組み合わせたものだといえる。

さらに各鉱物の存在量を比較する目的で、バックグラウンド除去後のスメクタイトと雲母粘土鉱物のカオリナイトに対する(001)ピーク強度比を求めた結果を表1に表す。その結果、A社のスメクタイトの強度比はB社の約2倍、C社の3倍であった。また、雲母粘土鉱物について、B社の強度比はA社及びC社の約2倍の値を示した。C社はスメクタイトと雲母粘土鉱物の強度比が全社の中で最も低い結果であった。なお、全試料ともに、主要構成鉱物のカオリナイトの(001)ピーク強度が3000カウント前後で安定していたことから、その含有量は同等と考えられ、表1に示すスメクタイトと雲母粘土鉱物のカオリナイトに対する強度比は、それぞれ粘土鉱物の含有量の目安を示していることとなる。

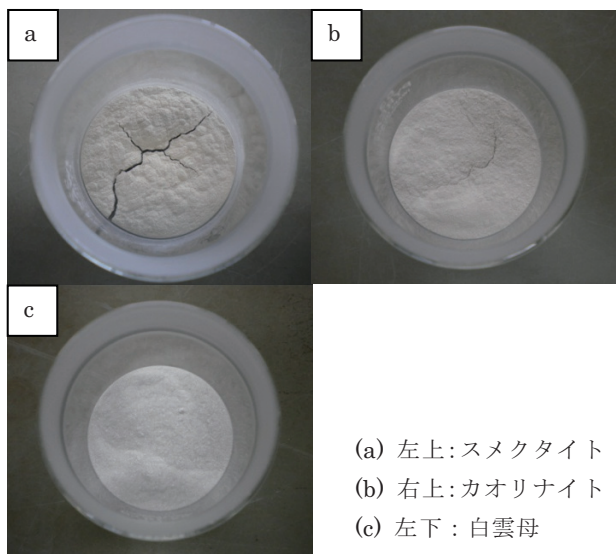
### 3.2 乾燥試験

#### 3.2.1 単一鉱物の乾燥試験

石州瓦の原料に含まれる3種類の粘土鉱物の乾燥収縮に対する挙動を明らかにするため、市販品を含む単一鉱物を用いた乾燥試験を行った。

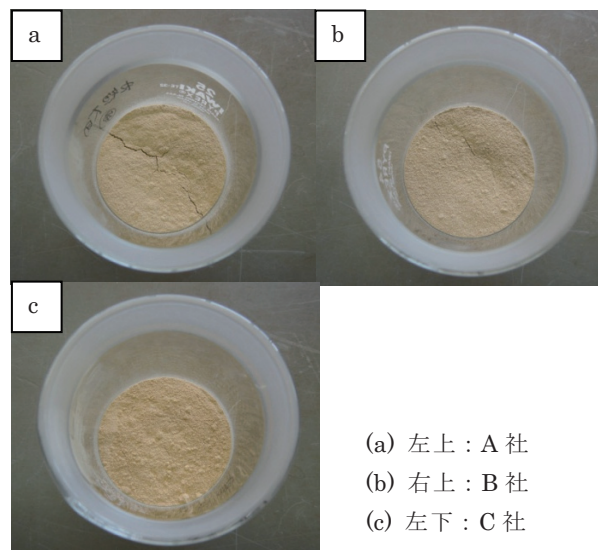
その結果を図6に示す。スメクタイト（ベントナイト）には大きな亀裂が発生したのに対し、カオリナイト（都野津層白粘土）には僅かな亀裂が確認されたのみであった。他方、雲母試料（インド産白雲母）では全く亀裂が認められなかった。

これより、今回行った乾燥試験の条件ではスメクタイト及びカオリナイトは乾燥収縮による亀裂が発生し易く、特にスメクタイトは顕著であることが確認された。逆に、白雲母は乾燥収縮が小さく亀裂が発生しにくいといえる。今回の乾燥試験条件での各鉱物の吸水率（吸湿率）を測定すると、スメクタイト：19mass%、カオリナイト：14mass%、そして白雲母：1.2mass%という値であった。したがって、スメクタイトでみられる乾燥試験時の顕著な亀



(a) 左上:スメクタイト  
(b) 右上:カオリナイト  
(c) 左下:白雲母

図6 単一鉱物による乾燥試験結果



(a) 左上: A社  
(b) 右上: B社  
(c) 左下: C社

図8 白地から集めた粘土分による乾燥試験結果

裂は、吸放出する水分量が他の鉱物に比べて多いためであると推察される。逆に、吸水率の低い白雲母は亀裂を抑制する可能性がある。

通常、瓦製造時における乾燥前の原料粘土は乾燥質量基準で20mass%以上の含水量であり、この水分の一部は粒子間隙に存在し、残りは層間水や吸着水として粘土鉱物に保持される。また、各粘土鉱物間の水分保持量は同一でなく、様々である。これは原料坯土の可塑性とも関連し、原料の良否を決定する一つの指標となる。そのような粘土鉱物の水分親和性が、乾燥工程に与える影響を評価することが本研究の目的であることから、今回の乾燥試験では吸湿条件を統一し、各鉱物を飽和状態まで吸湿させた後、急激に乾燥させるといった操作を行った。

### 3.2.2 スメクタイトに雲母族鉱物を添加した乾燥試験

乾燥試験における雲母族鉱物の亀裂抑制効果を確認するため、スメクタイトに白雲母を添加した試料を準備し、乾燥試験を行った。その結果、図7に示すように白雲母の添加量の増加に伴い亀裂が減少することが明らかとなった。今回の実験では、5mass%以上の白雲母の添加によ



(a) 2.5%白雲母添加 (b) 5%白雲母添加

図7 スメクタイトに白雲母を混合した試料の乾燥試験結果

り亀裂の発生が抑制できた。

この原因として白雲母の低い吸水率が挙げられるものの、スメクタイトに対する添加量が5mass%程度では、混合試料の吸水率は19mass%が18mass%に減少するに留まる。また、カオリナイトと同程度の吸水率に低下させるためには、少なくとも30mass%以上の白雲母を添加しなければならない。さらに、白雲母同様に吸水率の低い石英粉末(西日本鉱業株式会社製:珪石)をスメクタイトに添加し乾燥試験を行った場合、20mass%の添加でも亀裂は抑制できなかった。

したがって、白雲母添加による乾燥試験時のスメクタイトの亀裂抑制効果については、雲母族鉱物が有する別の機能が働いている可能性があると考えられた。例えば形態に着目すると、雲母族鉱物はアスペクト比の高い板状の構造を有している。したがって、これが乾燥時のスメクタイトの収縮に対して試料全体の形態を安定させ、寸法を維持させる骨材の役割を果たすものと推察できる。

また、平均直径のより大きな白雲母(株式会社ヤマグチマイカ:B82,平均直径193 $\mu$ m,B92,平均直径386 $\mu$ m)をスメクタイトに添加することにより、雲母族鉱物の粒径による影響を確認した。しかし、この範囲では亀裂抑制効果に対する粒径依存性は認められず、B82,B92ともに図7に示すA-51Sと同様に5mass%以上の添加で亀裂の発生が抑制された。

### 3.2.3 白地から収集した粘土分の乾燥試験

単一鉱物およびそれらの混合物による乾燥試験でみられた、粘土鉱物種の亀裂発生・抑制効果を確認するため、石州瓦の白地から集めた粘土分に対して乾燥試験を行った。試料は図3-5のエクス線回折測定結果に示した、主要構成鉱物のカオリナイトに加えスメクタイトに富む試料(A社)、微量元素にスメクタイトを含むが相対的に雲母粘土

鉱物に富む試料（B社）、比較的スメクタイトと雲母粘土鉱物に乏しい単一カオリナイトに近い試料（C社）の3種類で行った。

その結果を図8に示す。A社の試料は亀裂が多く発生し、B社は僅かに亀裂が見られたが、C社においてはほとんど亀裂の発生が確認されなかった。これは、単味の鉱物の乾燥試験で得られた、スメクタイトは亀裂が発生しやすく雲母族鉱物は亀裂を抑制する、という傾向とよい一致を示す結果であった。

ただし、今回の乾燥試験は粘土鉱物種間の乾燥時における収縮や亀裂の起こり易さと抑制効果を比較・検討したものであり、また乾燥条件も通常の瓦製造工程と大きく異なるものであることから、直ちにA社の坏土が乾燥切れを発生すると結論付けるものではない。

### 3.3 まとめ

乾燥時における白地の切れの発生挙動を調べる場合、本来土練機により作製したテストピースを用いることが好ましい。しかしながら、一般的に土練機により作製した直方体の形状をしたテストピースでは、乾燥試験において乾燥時に極めて急激に加熱した場合でも切れが発生しない。そこで、定性的な方法にはなるが、粉末試料による今回の乾燥試験による方法が有効となる。

最後に、本研究の結果を以下にまとめる。

- 1) 石州瓦の原料である都野津層中の粘土質堆積物は、粘土鉱物としてカオリナイトを主成分とし、微量成分としてスメクタイトと雲母粘土鉱物を含むものであった。
- 2) 定方位試料を用いたエックス線回折測定による粘土鉱物の分析に対し、スライドガラスに塗布する試料塗布量を乾燥後の質量で約20mgに調製することにより、異なる試料間でカオリナイトに対する相対的なスメクタイトと雲母

粘土鉱物のピーク強度比を比較することができ、それが各鉱物の相対的な含有量の尺度となることを明らかにした。

3) 石州瓦製造会社における白地は、カオリナイトに加えスメクタイトを比較的多く含む白地、雲母粘土鉱物に富む白地、あるいはスメクタイトや雲母粘土鉱物に乏しい白地の3種類に分類できた。

4) 粉末試料を用いた簡易的な乾燥試験後の試料状態を観察すると、単一相のスメクタイトあるいはスメクタイトが比較的多い白地は試料表面に亀裂が発生しやすく、逆に単一相の白雲母あるいは雲母粘土鉱物に富む白地においては試料表面に亀裂が発生しにくいという結果となった。

5) 雲母族鉱物による亀裂抑制効果は、雲母族鉱物の有する板状の形態が機能していると推察される。本研究の実験条件下では、スメクタイトの多い低品位粘土は切れが発生しやすく、またそのような原料であっても雲母族鉱物を添加することで切れの発生が抑制できる可能性があることが示唆された。

## 文 献

- 1) 塩村隆信, 大西亜城, 永島晴夫, 長野和秀, 若槻和郎, 石州瓦坏土の基本特性. 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1981, no. 18, p. 64-68.
- 2) 吉村尚久編著. 粘土鉱物と変質作用. 地学団体研究会. 2001.
- 3) 原田達也, 若槻和郎, 川谷芳弘. 瓦坏土としての低品位粘土活用技術の開発－低品位粘土と金城風化花崗岩の配合基礎実験－. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2001, no. 38, p. 72-75.
- 4) 原田達也, 江木俊雄, 草野圭弘, 清水一郎, 高田潤. 圧密試験による瓦用粘土成形体の乾燥変形要因の検討. 粘土科学. 2013, vol. 51, p. 95-106.
- 5) 中島剛, 原田達也, 江木俊雄. 石州瓦坏土および瓦製品の品質調査. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2012, no. 48, p. 39-42.
- 6) 中島剛, 前原清霞, 江木俊雄. 比重計法による瓦坏土の粒度分析条件の検討. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2013, no. 49, p. 42-47.