人工粘土の現状と将来*

芝 崎 靖 雄**

The Present and the Future for Synthetic Technology of Artificial Clay

Yasuo SHIBASAKI

1. 研究開発の必要性

東海北陸地区には、カオリナイト質粘土を主原料にした多くのセラミック産業があり、例えば瀬戸、常滑、多治見、笠原、土岐、瑞浪、四日市、伊賀、九谷などの中小企業ならびに名古屋、小牧、刈谷、豊田、安城、金沢地区の大手セラミックおよびエレクトロセラミック企業を含め、セラミック関連事業所数が全国の約80%、セラミック製品の生産高で約90%、耐火粘土の生産高が約82%とセラミック産業が圧倒的に集中しており、また、日本陶磁器連盟や、日本ファインセラミックスセンター(JFCC)が名古屋に本拠を置くことから、東海北陸地区に置けるセラミック産業の重要性が裏づけられている。

このセラミック業界にとって、第一に、良質な原料を安定して確保する事が大きな命題である。急激に需要が増大しているニューセラミック分野のハニカムセラミックス、アルミナセラミックス、磚子、セラミック基板、高級白磁器などに可塑性兼主原料として使用される高品質な天然カオリナイト質粘土資源の枯渇化が急激に進行し、産地内での原料配給制度の導入や瀬戸地域以外への供給ストップ策がとられ、将来におけるセラミック業界の基盤をゆるがし始めている。これらを解決し、セラミック業界の健全な発展を図るためには、高品質なカオリナイト質人工粘土の経済的合成技術の確保を図る必要がある。

産出高(トン)

図1 国内産粘土の産出量(t) (本邦鉱業の趨勢による)

* 平成3年11月21日本会第87回例会において発表

平成3年9月28日受理

** 名古屋工業技術試験所セラミックス応用部原料技術課

表 1 瀬戸地域の現行44鉱区の今後の採掘見込み年数

可採年数	鉱区数 (%)
5年未満	11 (25)
10年未満	10 (23)
15年未満	6 (14)
20年未満	10 (23)
30年未満	5 (11)

2. カオリナイト質粘土資源問題

セラミックスを製造するには最良の瀬戸地域の木節・蛙目粘土は、昭和35年頃には、需要に応じきれなくなってきた。このころ板ガラスのケイ砂源として、東海地方の蛙目粘土層中のケイ砂（国内使用量50～76%を生産）が採掘され、水洗工程で出る粘土は河川に放流していた。このケイ砂水簸粘土を蛙目粘土の代替えにできるようになり、粘土及びケイ砂価格を抑制する効果と資源対策という両面をうまく切り抜けることができた。昭和50年代の中頃に入ると図1に示すようにカオリナイト質粘土及びカオリン（製紙用）の産出量が頭打ちとなり、絶対的不足が顕著となった。日本の可塑性粘土の主生産地（瀬戸・東濃地区の生産量は木節粘土80%、蛙目粘土90%その他の伊賀地区が数%を占める）のうち、瀬戸地域では鉱業鉱区の可採推定寿命は表1のように、良質な可塑性粘土の枯渇が顕著に現れた。

3. 東海地方のカオリナイト質粘土を調べてみたら

花崗岩の造岩鉱物であるカリ長石が年間の降雨量と温帯地方の気温に従って、カリ及びシリカの溶脱に伴って分解する過程でカオリナイトは生成する。この風化作用で生成した微細なカオリナイトは原子の配列の乱れた不規則型構造を有する。しかし、生成後時間経過が長く、

続成作用を受けたものは、不規則型から、徐々に規則型カオリナイトに変質していく。このためセラミックス用粘土からフィラー用にと、用途も変化する。この変質過程は、カオリナイトの結晶度（ヒンクレイ指数）からも推定できる（表2）¹⁾。不規則型のカオリナイトが、花崗岩地帯の湖沼（瀬戸、枝下、豊田、伊賀、多治見地区等）などに濃集堆積したのが粘土鉱床である。この鉱床の原鉱にはその堆積環境により、二つのタイプに分類される。

一つは、大雨の時にこの風化物（カオリナイトと石英が主で微量のカリ長石類を含む）が一度に沼地に流入し、それらが同時に堆積したもので、抗道内ではカンテラの光に大粒（～6 mm）の石英が反射して蛙目のように見えるので蛙目（ガイロメ）粘土と呼ばれている。

もう一つは、微細なカオリナイト（比表面積＝40～60 m²/g）がゆっくり水に運搬されて、湖沼の植物や流木と共に沈積埋没した結果、腐植を含んで亜炭色を呈する粘土がある。これはちょうど流木などの木質部が鏝節のようになっているので木節粘土と呼ぶ。

可塑性粘土の固形分の中心である微細で結晶度の低い不規則型カオリナイトの表面は、各種の吸着イオンの他に交換性イオン類を持つ性質がある。これらを各種分析法で調べるとその陽イオン交換能は約1～10ミリ当量/100 gを有し、その交換性イオン種及び単位面積当たりの量は堆積地域によって異なる。例えば瀬戸地域ではK, Caイオンが多く、他の地域ではモンモリロナイトや海緑石などの含有量が瀬戸産のものよりも多く含まれることもあって、Al, Mg, Ca, Fe, Naイオンが多い。このため、水ガラスを用いての泥漿粘性調整能は難交換性のAl, Feイオンの少ない瀬戸産のものが容易である。更に、粘土中の腐植は水に溶出しやすい伊賀、信楽地域と瀬戸や東濃の地域の間には大きな差がある。この腐植の成分は現代の有機化学を持っても充分に解明されていないが、粘土に可塑性、泥漿粘性調整能を付与したりするこ

表 2 カオリナイトのヒンクレイ指数と成因及びその時期

試 料	ヒンクレイ指数	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	熱水鉱床
三信カオリン	1.47	熱水鉱床

とは経験的に知られている。

このようなカオリナイト質粘土の粒子表面には、多量の H_2O が強く結合しやすい傾向がある。例えば、液体窒素温度に下げても、凍結しない H_2O が存在する。特に木節粘土系の粉体表面の不凍結水の厚さは約 $20 \text{ \AA}$ 、蛙目粘土表面のそれは $16 \text{ \AA}$ 程度、水熱合成カオリナイトでは $10 \sim 12 \text{ \AA}$ 相当の不凍結の H_2O が存在する。これが可塑性に大きく寄与していると演者は考えている²⁾。

4. カオリナイト質人工粘土

東海地方に多量に産出する世界一良質な可塑性粘土の枯渇化対策として演者らが1977年に開始した粘土原鉱の精製技術、粘土特性改質技術、特性評価法の開拓及びカ

オリナイトの合成法と泥漿調整法の研究を総括する目的で人工粘土の合成法の研究開発を提案した。以下この研究の目標値を表3に示し、その研究概要を図2に示す³⁾。1988年度後半から5年間の計画で通商産業省工業技術院計画課の重要地域技術研究開発制度に基づいて“ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発”を名古屋工業技術試験所を中核に公設試験研究6機関（石川、富山、信楽、瀬戸、岐阜、三重）と民間が組織する人工粘土合成技術研究組合（日本ガイシ、日研化成、ニッコー、東ソー、東洋電化）からなる共同体制の下で研究が進められている。さらに、研究成果及び粘土を工業的に利用する目的で人工粘土研究会を設立し、71社の参加を得、現在まで11回余の講演会などを開催している。

表3 人工粘土の合成目標値

項 目	目 標 値		(参 考)
	工業試薬による	天然原料による	天然粘土（平均値）
合成カオリナイト水熱合成技術			
Fe_2O_3 成分	0.01%以下	1.0%以下	1.2%
TiO_2 成分	0.01%以下	0.4%以下	0.5%
アルカリ・アルカリ土類	0.01%以下	2.5%以下	4.0%以下
比表面積 (m^2/g)	10~40	10~40	25~55
人工粘土化処理技術			
比表面積 (m^2/g)	25~55	25~60	25~55
結晶度指数 (Hinckley 指数)	0.2~1.2	0.2~0.8	0.2~0.4
可塑特性値 (%)	1.5~2.5	1.5~2.5	2.0~3.5

図2 ニューセラミックス用人工粘土の合成技術に関する研究

4.1 カオリナイトの水熱合成

カオリナイトの合成法に関する解説は多く出ているが、出発原料を中心においたものを表4に記す。水熱合成法は、出発原料の溶解度を高め、原子やイオンの移動・再配列を容易にし、短時間に目的とする結晶を合成する方法の一つである。カオリナイトの場合、温度 (T) は約 350°C 以下、水蒸気圧 (PH₂O) は100気圧もあれば充分である。これらの反応を行うポイントは出発原料の組成の均一性をねらうか、逆にトポタックティック反応を行えるようなある種の原子配列を持つ出発原料の選択である。調整された出発原料を水熱処理してカオリナイトを得るが、この処理では、温度は 170°C 以上が現実的に必要である。反応速度は 150~180°C の反応温度を境目として著しく異なる場合が多い。

いずれの方法を採用するにしても、X線回折的にカオリナイトの合成は容易であるが、充填した試料をすべてカオリナイトにすることは困難である。

このため、反応温度が高温になりがちであり、得られるカオリナイトの結晶度（ヒンクレイ指数）は1近くになることが多い。このため、これらのカオリナイト粉末と H₂O からなる練土の可塑性は良好ではない。

4.2 低結晶度カオリナイトの合成

構造不整が多く薄板状カオリナイトを大量にかつ迅速

に合成することが本開発研究の技術的課題である。反応を早めるためには、高温の水熱条件が必要となるが、逆に反応制御は困難となる。このため水熱合成の温度を低温側にシフトさせれば、ヒンクレイ指数の低いカオリナイトは容易に得られるが、カオリナイトの生成率は著しく低下し、これらを練土としたものは、カオリナイト質粘土にほど遠いものとなっている。このジレンマに対して、天然のカオリナイトの生成環境と似た状況下で合成は出来ないものかとの意見に基づき、各種共存イオンの存在下での水熱合成を試みた。その中には、ヒンクレイ指数の低いカオリナイトが多く得られたが、それらを詳細に調べると形状効果（球状³⁾、タマネギ状、凝パイプ状）によるものと、C軸方向の積層のズレを有した厚板状結晶等であり、可塑性粘土中の薄板状で低結晶度のカオリナイトではなかった。

この低結晶度のカオリナイトを水熱合成で製造しようとするのが自然の摂理に反しているのではないかとの疑問？水熱条件下での Al₂O₃ や SiO₂ 成分の溶存状況は？等々の行き詰まり感が交錯したが、3年前に発想転換に成功し、蛙目粘土中のカオリナイトと同等のものを合成することに成功した⁶⁾(写真参照)。

4.3 市販合成カオリナイトの特徴

合成した薄板状カオリナイトのヒンクレイ指数は

表4 出発原料を中心にしたカオリナイトの水熱合成法

反応方法及び出発原料	反応温度 反応時間
1. アルミノ珪酸塩の風化溶脱促進法 ゼオライト, セリサイト 斜長石, 正カリ長石) + HCl	140-350°C 1-158日
2. 層状珪酸アルミニウム塩等に Al ₂ O ₃ 成分添加法 (パーミキュライト, 金雲母 アタパルジャイト, ゼオライト 雑粘土, 混合層粘土, 火山灰 灰長石, 石綿, 蛇紋石, トバモライト等) Al モンモロロナイトの層間化合物 + Al ₂ (SO ₄) ₃) + AlCl ₃	175-300°C 1-30日
3. 非晶質アルミノ珪酸塩の結晶化促進法 アロフェン) + (H ₂ O イモゴライト) + HCl	200-350°C 0.2-25日
4. 人工共沈沈物, ゾル・ゲル混合物の反応法 r-Al ₂ O ₃) + (非晶質 SiO ₂ Al(OH) ₃) + 含水 SiO ₂	200°C 以下 1-180日
5. 各種シリカと強酸アルミニウム塩の反応法 シリカゲル, 珪華, 石英) + (AlCl ₃ ケイソウ土) + Al(NO ₃) ₃	170-350°C 1-7日

* 反応温度によって著しく反応時間は変動する。

0.35～0.65であり、それらを練土にしたものの可塑性値 (CV) は2.6% (蛙目粘土 (CV)=3～4%)⁷⁾ であり、良好なものとなっている。今後、この合成品に粘土化処理 (イオン修飾等) を行い、CV 値を天然品以上に高めることはほぼ確実となっている。

1991年4月から販売した合成カオリナイトは、理論値

図3 合成カオリナイト (T-5) と他の粘土粉末の Fe_2O_3 と TiO_2 成分の含有量の関係

のカオリナイト組成に近く (表5参照)、セラミックス用粘土として Fe_2O_3 、 TiO_2 成分は天然品よりも少ない高純度品であり、新たな目標はこれらの成分の含有率を0にすることである (図3参照)。また、粒度分布曲線 (図4参照) から判るように微細で粒子径が揃った特徴を有している (写真参照)。このように技術的な課題はほぼ終了しつつあるが、今後は、安価な製造法の開拓及び成形性能評価が研究の主題となる。

表5 合成カオリナイトと天然粘土の分析値の比較

名 称 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 簾)	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_2O_3	33.58	13.59	34.43	37.42	39.50
Fe_2O_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_2O	—	—	—	0.10	
K_2O	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)

図4 合成カオリナイト，蛙目粘土とジョージアカオリンの粒度分布曲線

文 献

- 1) 芝崎靖雄，エネルギー・資源，**11** (3) 59-64 (1990)
- 2) 芝崎靖雄，MOL，(9) 32-38 (1989)
- 3) 芝崎靖雄，JETI，**36**，113-117 (1988)
- 4) 芝崎靖雄，渡村信治，宮脇律郎，ニューセラミックス，(7) 51-57 (1989)
- 5) 渡村信治，芝崎靖雄，水田博之，北村雅夫，窯協，**91** (6) 306-307 (1983)
- 6) 芝崎靖雄，宮脇律郎，前田雅喜，山下芳孝，西岡明祐，第33回粘土科学討論会要旨集，150-151 (1989)
- 7) 芝崎靖雄，前田武久，渡村信治，窯協，**92** (2) 77-82 (1984)