

「粘土の科学」入門 (VI)

執筆者：粘土研究懇談会
「粘土の科学」入門執筆分科会

3.2 粘土と水の間の性質

3.2.1 はしがき

粘土と水の関係は深く広い範囲にわたり、簡単にのべることが出来ない。一般に固体液体間の性質を論ずる場合でも粒径、形状、密度、温度、粘度、圧力、数量などの多くの因子の影響があって一律に述べにくい点があるのであるが、粘土にはすでに本講座の粘土鉱物にのべられたように本質的に各種の構造上の差異があり、物理的性質がおのおの違ひし純粋にとり出せぬため（たとえばガラス粉とか鉄粉のように）均質な粒子の一粒を取り出して考えたり論じたりすることが出来ない。従って粘土を単に鉱物の極めて細かいものとしてみる立場もあるかもしれないが、一步を進めて粘土の本質を考えると、砂の細かいものが水に接していることと粘土が水に接していることを同じと考えて取扱うことが出来ないことが判る。

本章では土質工学でもすでに古くより論ぜられている粘土と水との関係を他の学科すなわち鉱物学、農芸土壌学、窯業工学などの立場でどのように考え使っているかをおのおの述べて参考に供したい。

3.2.2 粘土の脱水

水を含んだ粘土に熱を加えれば、他の粉粒体と同じように乾燥してその最初の水分の含有量の大小により塊状物は漸次収縮して固まるとか、あるいは細粒化する現象は日常よく観察するところである。これをさらに加熱して、100°C以上にしてみるとおのおの粘土の種類によりその土の特有な加熱による減量曲線を得る。さらにこの水分放出温度の関係を明かにするため示差熱分析が行われるのである。

鉱物学の立場ではこの加熱変化は粘土鉱物の判別のキーポイントを示すものとして関心があり、窯業では製品をつくるための工学的技術の上から重要視されているものである。

いま常温～300°Cまでの筆者の行なった加熱脱水試験結果の1例を図-1図に示す。（試料はいずれも天産物の直接水簸精製品）。

これをみると粘土によっては100°Cまでの間に温度の

上昇とはほぼ比例して脱水し平衡値を示すものと、100°C過ぎててもなお平衡に達しないで300°C以上までも少しずつ脱水するものがある。カオリナイト、ベントナイト

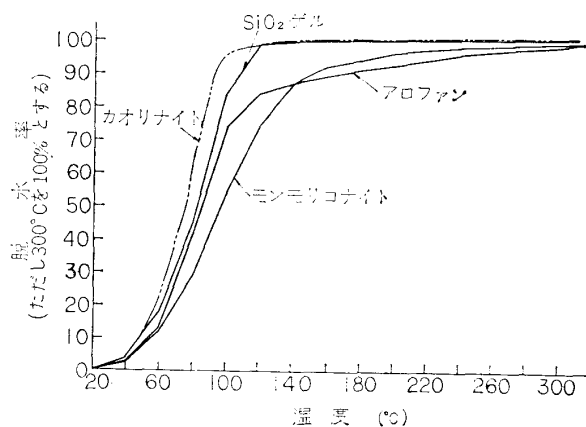


図-1 低温における粘土類の脱水

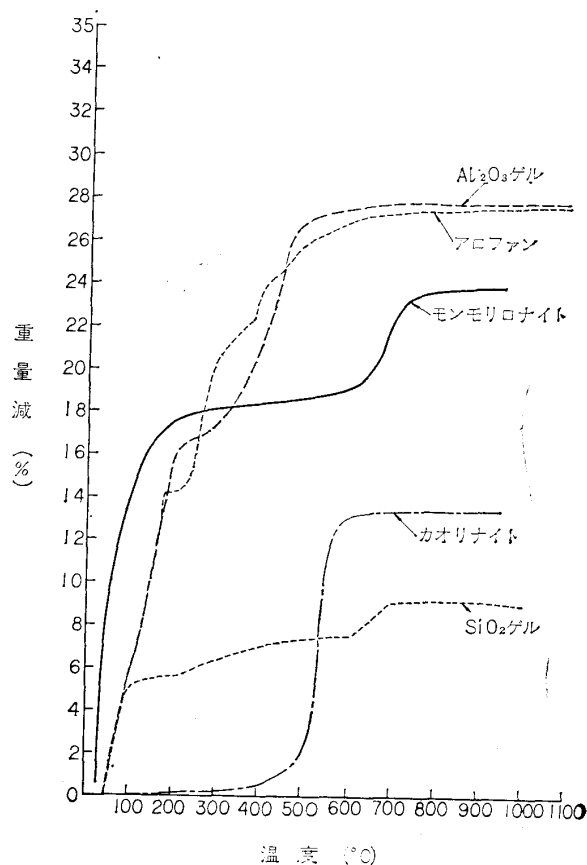


図-2 粘土類の加熱減量曲線

講 座

などが前者に属し、アロファン酸性白土など後者の例である。次に 100°C 以上の脱水の様子は 図—2 のごとくで、これをさらに明かにしたのが示差熱分析 (DTA) 曲線である。(第 2 章参照)

粘土の代表カオリンを例にとってその温度上昇による変化をたどってみると 40°C 位よりまず遊り状の水の蒸発から始まり次に粒子の間にある水が蒸発し、粒子表面に物理的にひきよせられている水分が離れて 100°C 附近でいわゆる附着水は大体とんでしまい後は重量の変化はないが 580°C 附近で急激な脱水を示し結晶水がこの時放出されて構造は破壊されそれ以上で脱水なく高温に焼結の過程をとる。これに対しアロファンは常温より徐々に水分を放ち 100°C に到るもなお脱水を続けてこの多孔性ゲルの中に含まれている層間水、化合水の様なものが温度上昇に伴い放出され、この土が非結晶であるため一定の温度で結晶水を放出することがない。

以上の熱試験の結果から云えることは、粘土と水の関係は常温の状態から 100°C までの附着水の乾燥、100°C 以上の化合水、結晶水の放出という現象からも明かのように砂と水のような単純なものでなくおのおの粘土の固有の表面あるいは結晶組成のあり方の差異が上のような加熱に伴う脱水の変化を現わすものであることが判る。

3.2.3 粘土-水系の扱い方

前節でも述べたように粘土は乾燥加熱のために水分をいろいろの状態放出することより、水と粘土構成物質との結びつきに強弱の別があり、その結びつく場所も形もおのおの異なるものであると推定できるのである。それではどのような工合に結びついているかと言うと対照となる粘土が複雑であるため諸学者の説がおのおの立場から言われて簡単には整理がつかない現状である。本節では参考として鉱物学、農芸土壌学、応用化学、窯業工学等でどのように粘土と水を扱っているのかについて述べる。

(I) 鉱物学：最も粘土については基本的な立場をとるもので、応用より本質に関するものが主な対象で、粘土を微細な鉱物とみて研究が進められており、特に結晶水については結晶構造学の立場より論ぜられている。

前節にも述べたように粘土にはアロファンのようなゲル状非晶の構造をもったものからカオリナイトのように明かに規則正しい結晶格子をもっているものもあり、その構造中の水は不規則、不確定についている水より規則的についている結晶水に変移するに従い脱水温度は高くなり、その粘土特有の温度に一定化してくるものである。これらは粘土鉱物を水との関係が吸着、収着、化合の三つの状態を考えることで説明できるもので、100~200°C で粘土から放出される水を吸着水といい、それ以上のものを化合水、結晶水としている。ここで吸着、収

着、化合の順で結合は強くなるのであるが、おのおのに明確な線をもって区別つけられないので、ある程度連続したものと考えられている。吸着水の中には毛細管の作用により吸いこまれている水をも含めてもいる。また粘土単位粒子相互の間に移動性のある層間自由水や層間に相当な固さをもって(氷に近いような状態で)結合している層間結合水があると考えられている。

(II) 農芸土壌：土壌関係研究者により粘土-水-空気(又はガス)に関する多くの説が提起されていて、いづれもおのおのの立場で合理的な分類をしているが、この場合特に地球の最も表面にある動植物に関連の深い土壌が対照となるので含有する多量のコロイドや有機物の影響もあって極めて複雑で確然たる区別はつきかねる状態である。代表的な土壌水分の分類は次のようである。

[A] 土壌が水でほとんど飽和している場合土壌中の水分は次の 4 種に大別出来、古くから一般に使用されているものである。

(i) 化合水、あるいは結合水 (combined water)……土壌固形分中に化学的に結合している水で 110°C に熱しても蒸発分離しない。

(ii) 吸湿水 (Hydrosopic water)……完全に乾燥した土壌を常温に水蒸気を飽和した空气中に置くと、水は分子間引力により土壌粒子中主としてコロイド性粒子の表面に凝縮し、湿潤熱を発生する。この発熱を伴って凝縮する水を吸湿水という。この吸湿水は薄い極めて強い力で土粒子表面に物理的に結合しており液体とみるより準固体と考えるべきで Bouyongcos, G.I. によれば -78°C にても氷結しないとのべられている。しかしながらこの吸湿水も内側より外側のものはだんだんと弱く毛管水に漸次変移している。この水は粘土粒子から離れて移動しないし、又植物にも吸収されない。

(iii) 毛管水 (Capillary water)……土壌が最大吸湿度に達している時にさらに水が加わると、その水は土壌粒子の表面と間ゲキに液状で保持されるが流れ出すことはない。重力により移動しない毛細管現象により保持された水を毛管水という。この水は降雨などで増加し厚くつくようになり、各種の塩類を溶存し、直接間接に植物に対する養分の供給源となっているものである。

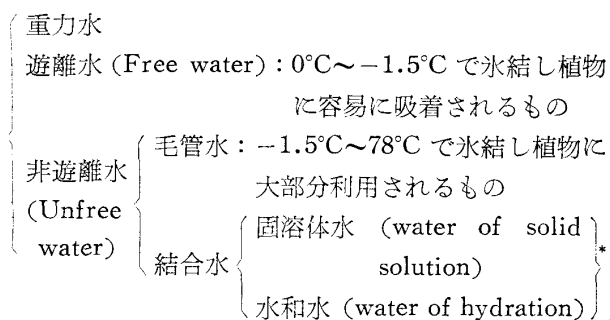
(iv) 重力水 (Gravitational water)……上述のおのおの力による水分が飽和するに至れば粘土粒子の間より水はしみ出し一部は地表に流出し、一部は下層に浸透して地下水となる。このように土壌粒子より遊離して重力により自由に流動する水を重力水とか自由水というのである。

[B] その他の分類

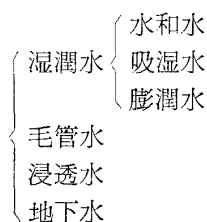
上記の外に研究者により次のような分類がある。

(i) Bonyongcos, G. : 水分の凍結により分類したもの

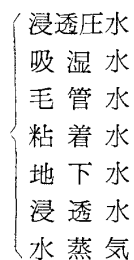
の

* -78°C にても氷結せず植物にも利用されない。

(ii) Stebutt の分類



(iii) Zunker, F の分類



[III] 応用化学

応用化学の立場は、粘土を原料としてさらに価値のあるものに高める目的をもつので薬品処理により粘土の成分を溶出し利用する等であるが、その成分の分析で灼熱減量としての粘土を $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の高温に焼成した減量を以て有機物、あるいは水分の定量を行なうのが常法であり、原料としてその管理上大切なことである。水分としては、カオリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) では理論的には 14.4% の値を得る。又ゲル状物質ではその量は大きく 15~25% 含有するものもある。応用化学部門では酸性白土 (モンモリロナイトとかアロフェン類) は吸着剤、触媒として石油、油脂の精製に広く利用されておりその加熱による脱水あるいは酸処理による結晶水、化合水の破壊の程度により吸着、触媒能は大きく左右されるものである。又粘土類を水蒸気の存在下の加圧、いわゆる水熱合成により合成あるいは改質するか、無機イオン交換体の生成などには添加水分量は圧力と共に重要な影響を製品に与えるものである。このように結晶水、化合水を添加又は減少させ粘土成分の構造を自由に転化改良させる面の研究は益々今後期待される分野である。

[IV] 窯業工学

粘土を主原料とするこの工業では最も深刻に土と水の

関係が追求されていて常温の成形加工から高温の焼成固結まで水の添加や放出に慎重な配慮を行なっているものである。

特に成形、乾燥は土質工学の粘土水系の問題とも関連あり興味もあるものであるが割愛して次の機会にゆずり、ここでは最近の窯業学界で粉体工学的立場より従来の諸説に理論的裏づけを与えんとする傾向があり、粒子の充填構造をどうみるか、その分類表を紹介するに止める。

表-1 粒子充填形式と成形法の区分

固 体	粒 子	連 続	連 続	連 続	不 連 続	不 連 続
液 体	水	不 連 続	連 続	連 続	連 続	連 続
気 体	空 気	連 続	連 続	不 連 続	ゼ ロ	ゼ ロ
充 填 形 式		Pendular 域		Funicular 域		Capillary 域
		F-I		F-II		Slurry 域
臨 界 点		C-1		C-2	C-3 P.L.	C-4 L.L.
分散体の外観		バ サ		バ サ	ネ バネバ	ドロドロ
練土の名称		混 合 物		坏 土	軟泥	硬泥
成形法の区別		乾式成形		半乾(半湿)式成形	湿式成形	鑄込成形

等しい球形の粒子群を外力を加えずただ容器に入れた場合多くの間ゲキのある不規則の積み重なりである。これをゆり動かししたり、つき固めたりすると遂には最密に充填する。次にこの系に水を少しづつ加えると、水の少ない間は粒子の接点を中心として水はリング状に付着し、おのおのの水のつながりはなく不連続である (上表 pendular 域)。水量増加に伴い水は連続化し (F-I), さらに水が増えれば空気が不連続となり (F-II 域), ここでバサバサの状態よりネバネバの状態へと転移する (この境界は可塑性限界 P.L. である)。Capillary 域となると空気はゼロとなり固体も不連続で水のみ連続性であるため可塑性を生じてくる。さらに水が増えたとドロドロの状態すなわち泥漿状 Slurry 域になる (この境界は液性限界 L.L.)。

粘性粒子は形状不定であるが、大体の傾向は上の順序と変りなく移動するが、親水性の大なるものはかなり強く水膜をひきつけており Capillary 域でもそのままの大きさに安定な配位をとりある飽和点まではその状態を保つ。(不活性な水合力の少ない粒子であればその含有水分では当然泥漿状になっている筈である)。この場合飽和点以上の水分の添加か又はその水膜を破壊する外力を与えられれば直ちに泥漿態に転移するのである。

3.2.4 膨 潤

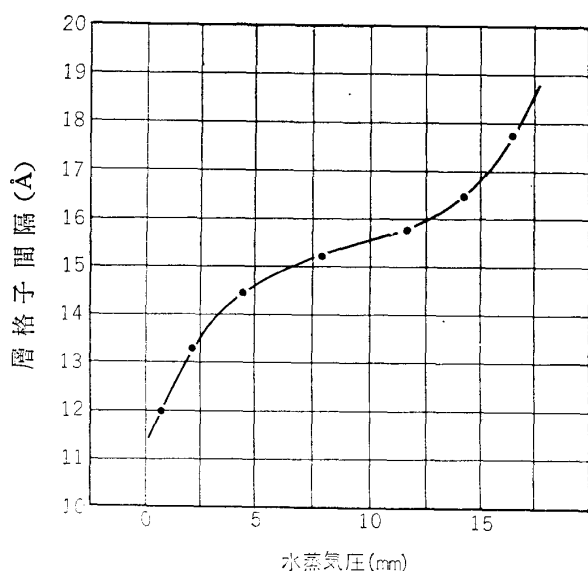
膨潤 (Swelling) とは溶媒の存在のためにその物質がふくらむ現象を言うのであるが、粘土もある種のものは水により膨潤する。

講 座

大雨のあとに起る地すべりの原因の一つとしてそのすべる面が軟弱地盤であるといわれており、それを構成している粘土の大部分がモンモリロナイトである場合が多い。このモンモリロナイトの特長は膨潤性があることであり、これに属するベントナイトは一般に膨潤土とも云はれている。これらの土は水に対する親和性が大きく水と混合すればヌルヌル状となり水中に懸濁させてドロドロの状態を保ち容易に沈降しない。

このような現象はモンモリロナイト属にいちじるしく生じ、そのうちでもナトリウムモンモリロナイトに最もいちじるしく起きる。その原因は今なお完全に明かとはされていないが現在では一応次のような解釈が一般的にされている。

普通の粘土類でも水を吸着してゆく過程をみると、まず毛細管作用などにより粒子間に水が浸みこんで、水がゆきわたるに従い粘土粒子は水膜を形成してゆくのであるが、モンモリロナイトでは特に強い親和力で水を結合し粒子の周囲に水をひきつけると同時にそれ自身の層間結合力が弱いためにその間に積極的に水分子が入り込み膨潤を起すのである。モンモリロナイトの表面に露出している酸素層のために生ずる負電荷に有極性の水分子が定方向に配列して一種の結晶状態の水分子層（これを剛性水分子層という）を形成し、この水層の外側の負電荷面に次々と水分子層が重なり粘土結晶の層間を拡げて膨潤を生ずると考えられるのである。U. Hofman および W. Bilke (1936) は X 線によりモンモリロナイトが水蒸気下に加圧とするとその (001) の層格子間隔を増大し、含



図—3 モンモリロナイトの膨潤

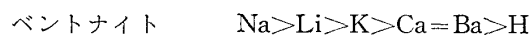
表—2 ゾルに対する凝固剤の影響

凝 固 剤	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	KBr	KI	KNO ₃	HCl	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ₂	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	K-oxalate	K ₄ Fe(CN) ₆
Al ₂ O ₃ ゾル	43.5	46	43.5	—	—	60	—	—	0.30	0.22	0.195	—	—
Fe ₂ O ₃ ゾル	9.25	9.0	—	12.5	16	12	>400	0.42	0.205	—	0.63	0.96	0.08

水量が多くなるに従いいちじるしく膨潤する有様を観察し図—3のような結果を得ている。

膨潤の程度は単位重量当り吸収する水の容積を以て示され、水の吸収速度は始めは速く時間の経過と共にゆるやかに遂に平衡になる。一般のコロイド粒子は1~3 日以内に平衡となるが、アルカリモンモリロナイトは膨潤速度は極めて遅く一週間位もかかるがその吸水量は大である。粘土の成分と膨潤との関係についてBaver等の研究によれば粘土の珪鉄比 $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3]$ と膨潤はある程度正比例関係があるとしている。

又吸着塩基の影響も大きく、塩基の種類や原子価又は大きさにより膨潤は左右される。陽イオンと膨潤との関係は次の順序で変化することが報告されている。



3.2.5 凝固および分散

(I) 凝 固

前章に述べられたように粘土類は一般に水中では負の電荷を有して居り、細かに浮遊しているものは比較的安定な状態で懸濁している。粒子同志が互に反発して、凝集をさまたげているのである。これを凝集沈降させるのには、プラスの電荷を持つイオンを水中に投じて粘土ミセル表面のマイナスの電荷を中和させて水中で懸濁する安定性を失わせると微細粘土粒子は反発力がなくなるために衝突し、凝集するチャンスが増大して、粗大粒子となり沈降するのである。都市水道の浄水場で河川などより流入する浮遊塵や粘土類を硫酸バンドで沈降分離させるのは全くこの理によるもので、 Al^{+++} のプラスのイオンが上記のような作用をするからである。凝固作用の理論は粒子の力をうける方向、大小粒子の区別、凝固による電位の変化などにより分類し各種の理論式が土壤化学系の人々により提出されているが、ここでは省略し粘土類の具体例に関して述べることにする。

i) 添加剤の影響

Al_2O_3 と Fe_2O_3 のゾルはプラスに荷電しているがその分散液を凝固させるのに陰イオンがどのように影響するかを測定した結果は表—2の通りであった。

ただし Al_2O_3 の場合は、粘土が 10% 増加するに要する電解質の最少量、 Fe_2O_3 では 2 時間以内に完全に凝固するに要する電解質の最少量で、いずれも 1 l ゾルについてのミリモル数である。

カオリンについて Hall などの報告によると凝固はある点まで添加した凝固剤の量に比例するがそれ以上では

凝固速度は一定であるとしている。又酸とか塩類の陰イオンの濃度を変えて凝固への影響をみると表—3 のように遊離酸が最も強く、Al のような3価のものから2価、1価と順に弱くなる。

表—3 添加剤の凝固作用への影響

H ₂ SO ₄	20	HCl	>20	HNO ₃	>20
Al ₂ (SO ₄) ₃	20				
CaSO ₄	>5	CaCl ₂	>10	Ca(NO ₃) ₂	10
MgSO ₄	<5			Ba(NO ₃) ₂	10
K ₂ SO ₄	<1	KCl	>2	KNO ₃	22
Na ₂ SO ₄	0.5			NaNO ₃	>1

又 Skeen はカオリン懸濁液を透明にする効果は、Al>Ba>Ca>H で仮に H=1 とすると Ba=3, Al=100 となると報告している。又 Smith は凝固に効果のある電解質を順次次のようにならべた。

Al₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, CaCl₂, MgSO₄, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂ この効果は大体 Al : Ca, Mg =5 : 1 であると云っている。

以上の諸実験結果の傾向より次の事が判る。すなわち一般に膠質溶液に電解質を加えて凝固させる場合、膠質粒子と反対電荷を有するイオンの添加が有効で、又その電荷は大きい程作用が大きいということが判る。又濃度はうすいものの方が濃い液より早く凝固する。

ii) 吸収塩基の影響

膠質性粘土類が種々の塩基で飽和されている場合の凝固の安定性は次のように左より右に増加する。H<Cs<Rb<K<NH₄<Na<Li<Ba<Sr<Ca<Mg すなわち多価イオンで飽和されたもの程凝固しやすく、又離液順位に従って凝固が起りがたくなっている。

(II) 分散

粘土粒子の粒度分布や電子顕微鏡観察などのために、結合した粒子をはぐすにはごくうすいアルカリ性の溶液を用いたりしている。これはアルカリの(OH)はミセルの粒子の吸着イオン層の中に良く侵入して粒子の表面に吸着する力が大なので、そのため各粒子はマイナスに荷電することとなり安定な分散液となるのである。粒子を凝固させると反対の作用である分散は前述の凝固の逆の傾向の操作により分散が期待出来るものである。又最近分散剤として多くの界面活性剤などが利用されている。

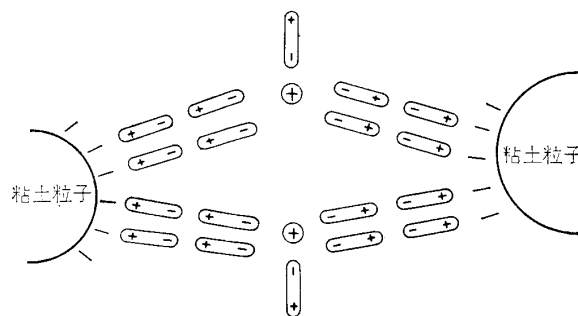
3.2.6 チクソトロピー (Thixotropy) とその応用

ある種のコロイド系がかく拌により流動性を示し、静置すると固化する現象、すなわちゾル状よりゲル状に変

化する現象は古くからコロイド学者によりチクソトロピー（揺変現象）と云われていたものであり、またわれわれも身近に観察する現象でもある。

チクソトロピーは物質の変形と流動を扱うレオロジーの一部分であり、土質工学の立場でも多くの論説が提出されているものである。本節では固くもい議論をはなれてこのような現象と粘土鉱物に対する関係、特に窯業工学関係でチクソトロピーの特性を粘土系に活用して鑄込成形に新分野を開拓しているのこの点について述べてみたい。

粘土粒子が水中でミセルを形成して粒子同志が互いに影響をもっていることはすでに述べたことであるが、そのミセルの間にイオンが解離してくるとか、電解質が入るとかした状態で水分が減少してくると粒子は接近して、たとえば図—4に示すように水などの極性分子が安定した配位をとり強剛性をもった連鎖を成形するに到る。



図—4 模 型 図

このような時にチクソトロピーを起す可能性が生ずるのである。すなわちこのものを外力によりかく乱すれば、この配位は乱れて流動化し、外を力除けば再び元のよう配位に戻って系全体はある固さをもった固形物となる。この場合、極性分子はもちろんイオンも粘土粒子にしても完全にはもとの配位には戻らないのが普通である。従ってそのかく拌の方法、時間や温度、その他の影響のため同じ材料であっても測定の度ごとに粘度や固さが変化することが多い。

イオンがどのように粘土水系の安定性に影響するかを実験例によってみると表—4 のとおりである。

水和度の異なるイオンの吸着によって粘土の塊が水中で崩壊する速度や、水を吸着する能力に差があることが判る。表中の左側のイオンにより飽和された粘土ほど水中の安定性良好であることが認められる。

窯業関係では粘土を主原料として水で練り、成形し、

表—4 イオン飽和粘土の水壊性と吸湿量

粘 土	Na	K	H	NH ₄	Mg	Ca	原 土	Ba
水壊時間	14 分 8 秒	11 分 41 秒	11 分 41 秒	11 分 32 秒	10 分 55 秒	10 分 40 秒	10 分 30 秒	8 分 10 秒
吸 湿 量 (%)	13.10	9.84	7.28	10.61	10.61	11.28	11.48	12.42

講 座

焼成して製品を得るので、古くから粘土—水系についての研究がされているし、いろいろの方法がくふうされている。

その成形の方法としては乾式、半乾式、湿式、鑄込みの諸方法が材料や目的に応じて用いられている現状である。従来の鑄込み成形は流動鑄込み成形であって、これは陶磁器製造などで石膏型を利用して広く行われている方法であるが、近年京都大学梅屋薫氏等の研究によりチクソトロピーを利用した固形鑄込み法が実用化され注目されているのでこれについて概要を述べる。

泥漿鑄込みで普通に行われているのは流動鑄込みであり、この場合は型に石膏を用いて居り、流し込まれた泥漿は鑄型の石膏面に沿って形を造りその際石膏は泥漿の水分を吸収するために泥漿は水分を奪はれ、石膏に接する粘土粒子は流動性を失い凝集し充分に形を保持することの出来る保形能を持つに到るので、型から取り出して乾燥工程に移すのである。これに対し固形鑄込みの場合では石膏の吸水効果には依存しないで、その原料になる土塊（窯業では坯土という）は保形能をもつ水分範囲で

最少の水分をもつものであることが望ましいのであるが、これを外部からの機械力により強制的にかく拌混練あるいは振盪して揺変性により流動化させ、その流動泥漿を鑄型に鑄込み静置すれば、再び固化し保形能を持つに到るもので、これは元の坯土に近い剛性を持つから型をはづしても形をくずさず乾燥工程に移すことが出来るのである。

複雑な形状物についても充分型のすみずみまでゆきわたらせることが出来、機械により操作も出来て従来のもののように熟練を要さないものである。この際再固化の強さを増加させるために少量の電解質の添加なども考えられている。本方法はチクソトロピーを極めて合理的に利用したものと云える。（田中 甫）

参 考 文 献

- 須藤 俊男；粘土鉱物（岩波全書）
 奥田 東；土壤化学（第2編），（養賢堂）
 森田 修二；同 上（第2編）（同上）
 梅屋 薫；業粘土工における成形の理論と実際（窯業協会）
 素木 洋一；坯土の調整方法と特性（同上）
 R.E. Grim；Clay Mineralogy

刊 行 物 の 価 格 改 正 に つ い て

皆様ご存じの通り、物価は昨年末より急激な上昇をたどって来ております。これにともないすでに他学協会においては昭和 37 年度より会費の値上げ、刊行物の値上げを行なっておりますが当学会においては会費、刊行物ともに値上げを見送ってまいりました。

しかるに最近印刷物在庫数が少なくなりいっせいに印刷をすることになりましたところ印刷、製本費、紙代の値上りは意外におゝきく従来の価格（当学会発行図書は物価値上りムード以前に決めた定価が大多数のため）では発行することが困難になりました。ついては下記のとおり 10 月 1 日より価格を改正致しますのでよろしく、ご了承下さい。

書 名	現在までの価格	改正価格	送料（1冊の場合）
土質試験法解説第1集設計版	一般 350 円	400 円	60 円
	会員 280 円	350 円	
土質試験法解説第2集	一般 350 円	450 円	60 円
	会員 300 円	400 円	
土と基礎の新工法	一般 350 円	450 円	60 円
	会員 300 円	350 円	
土と基礎の設計法（その1）	一般 500 円	550 円	都 内 50 円
	会員 450 円	500 円	その他 80 円
土と基礎の設計法（その2）	一般 500 円	550 円	都 内 50 円
	会員 450 円	500 円	その他 80 円