

南九州産白色粘土の研究

第12報 粘土の加熱によるムライト生成

小 牧 高 志

STUDIES OF THE WHITE CLAY IN THE SOUTH KYUSHU REPORT 12. GROWING OF MULLITE FROM CALCINATION OF CLAY

Takashi KOMAKI

GROWING OF MULLITE FROM CALCINATION OF CLAY

Clay mineral becomes Mullite when calcinated, but this formation varies which the kinds of clay.

The author studied on the formation of mullite by calcinating white clay in the South Kyushu, Ibusukiclay and Aira Fukugano clay as kaolinite, Ōkuchi clay and Iriki clay as hydrohalloysite, Yoshinoyama clay as montmorillonite, each up to 1000°C, 1200°C and 1500°C. there were not apper the peak of mullite by X-ray diffraction in calcinate clay at 1000°C, but the peak of cristobalite is observed in Iriki clay and Yoshinoyama clay.

Calcinating kaolinite and hydrohalloysite at 1200°C, observed much mullite, but in montmorillonite observed cristobalite instead of mullite.

at 1500°C, except montmorillonite, much more mullite was observed and in case of Ōkuchi cristobalite is developed, too.

In Ōkuchi clay 80% of the clay became mullite in Ibusuki clay 67% and in Yoshinoyama clay only 13%.

緒 言

ムライトは分子式としては $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ としてあらわれ、一般に粘土鉱物を焼成すると約 1000°C あたりから生成し始める。ムライトの融点は 1880°C¹⁾ であつて耐火性に富むことから焼成炉壁用材として、その利用が多く、したがつてムライトの生成は基本的に重要な問題であり数多くの報告がなされている。しかしながらそれらは熱分析、X線などによつてその加熱変化をしらべることからムライトの生成を推論する

か、あるいは製品についての熱間荷重試験の結果から論じているものが多く、非常に高温で焼成してできる電融煉瓦のように直接肉眼で観察されるもの以外はムライトを論じたものが少なく、奥田ら²⁾ や日下ら³⁾ の報告があるにすぎない。著者はカオリナイト系およびモンモリロナイト系粘土について各温度に焼成したもののについてのムライト生成の過程をしらべたので本報において報告する。

試 料

第 1 表 粘 土 の 化 学 成 分

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	H ₂ O	Ig. loss	Total
大	口	42.22	38.06	0.70	—	Tr.	0.35	—	5.60	13.18	100.11
入	来	42.50	33.95	0.45	—	Tr.	1.50	—	11.57	10.50	100.47
福	ヶ	46.95	29.15	6.71	—	1.50	2.01	—	14.90		101.22
指	宿	45.97	37.51	0.16	0.85	0.26	0.57	0.21	1.40	13.48	100.41
吉	野	66.55	14.23	3.25	—	1.60	2.63	—	9.68		97.94

* 応用化学教室

カオリナイトとして指宿粘土, 福ヶ野粘土を, ハイドロハロイサイトとして大口粘土, 入来粘土を, またモンモリロナイトとして川内吉野山粘土をえらび実験に供した. これらの試料のおもな化学成分は第1表に示すとおりである.

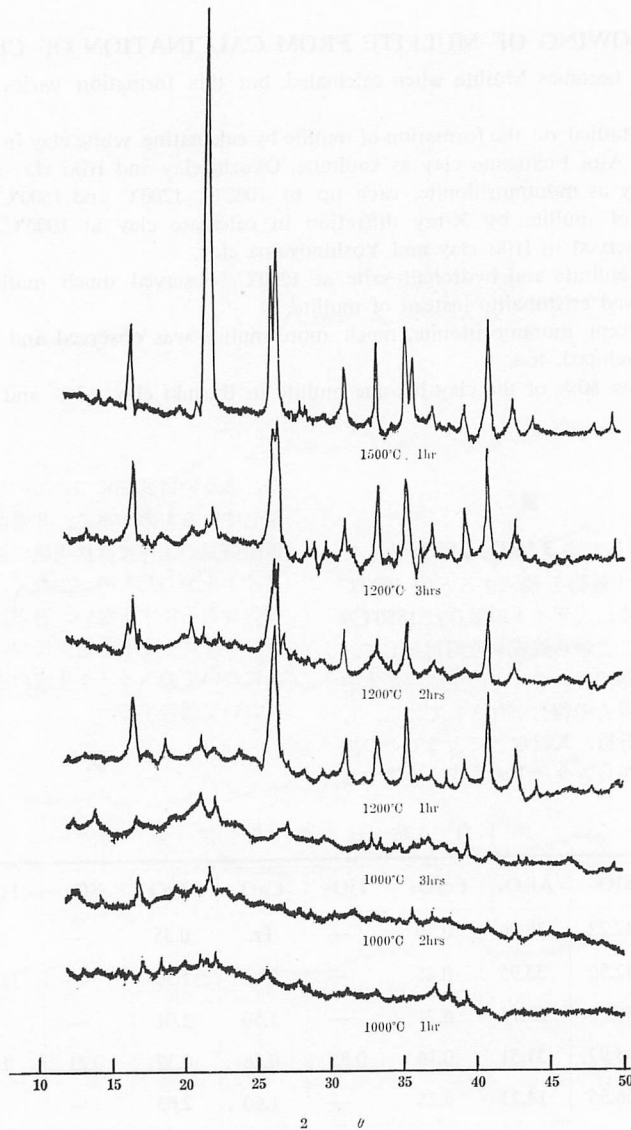
実験方法および結果

上記の試料はすべて 100mesh を通過させたものを直径 2cm, 高さ 2cm の円筒状に圧縮器で成形して60°C

附近まで徐々に温度をあげて粘土鉱物組成を変化させたのち, 1000°C, 1200°C で1時間, 2時間, 3時間 また 1500°C で1時間焼成させてこれらについてX線回折, 化学分析, および電子顕微鏡観察をおこなつた.

a. X線回折

各試料を1000°C, 1時間, 2時間, 3時間, 1200°C 1時間, 2時間, 3時間, および 1500°C, 1時間焼成したものをメノー乳鉢で粉砕したものについて東芝

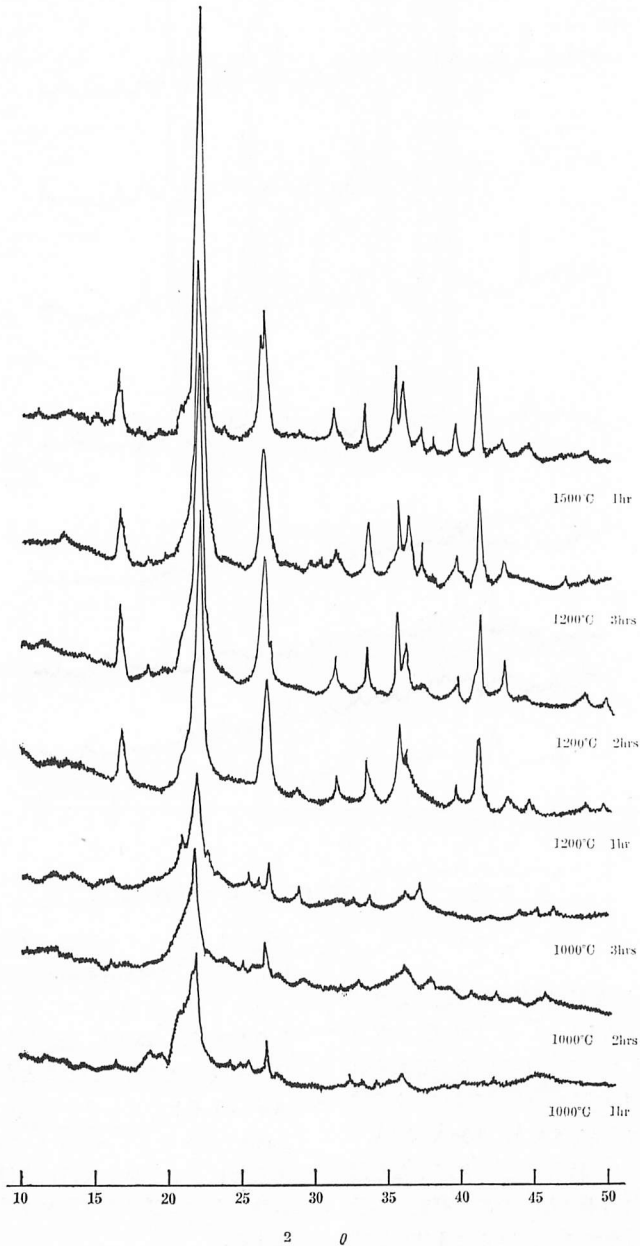


第1図 大口粘土のX線回折

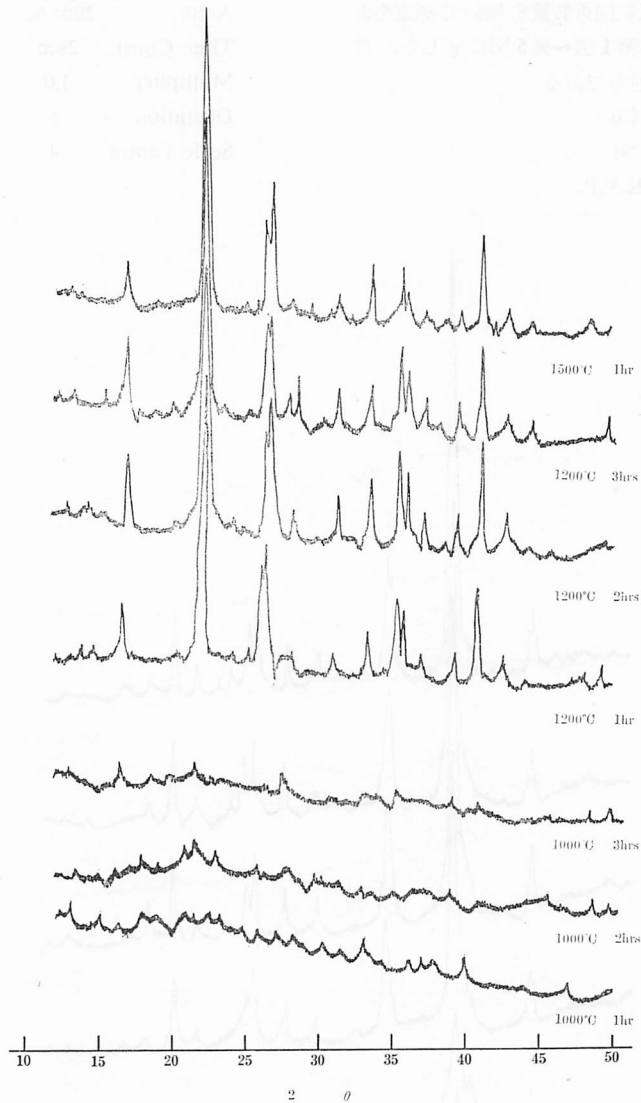
製 ADX-103 形自記X線回折装置を用いて測定をおこなった。その結果を第1図～第5図に示した。なお、測定条件は下記の通りである

Target Cu
Filter Ni
Volt 30 K.V.P.

Amp. 20m.A.
Time Const. 2sec
Multiplier 1.0
Operation 1
Scale Factor 4



第2図 入来粘土のX線回折



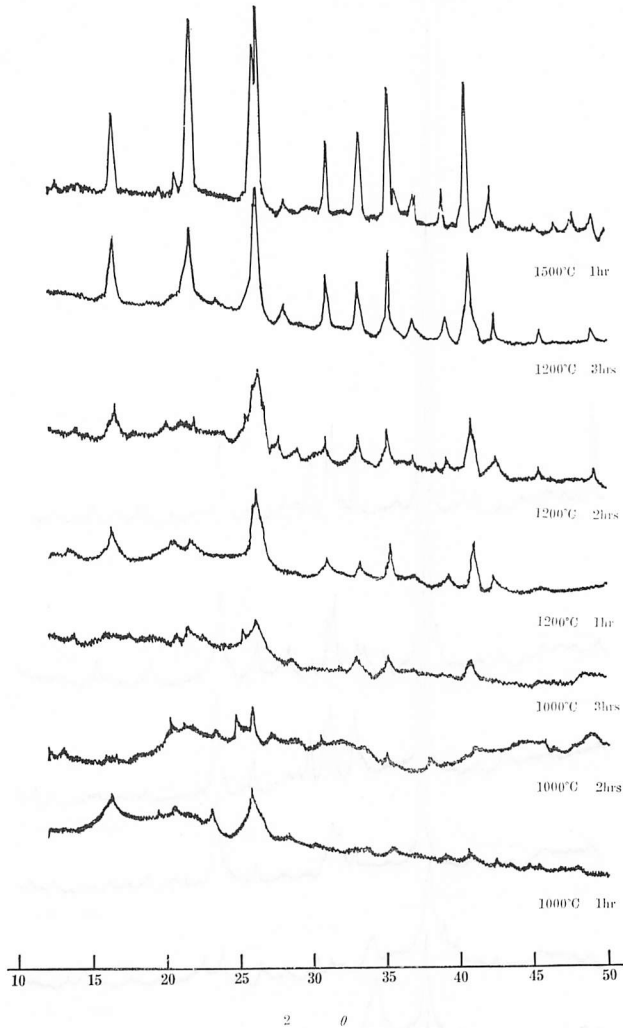
第3図 福ヶ野粘土のX線回折

大口粘土

1000°C 焼成物の場合は焼成時間に関係なくムライトの生成ははつきりと認められないが 1200°C になると、かなりはつきりとしたムライトの生成が認められる。1時間および2時間焼成物においてはピークの強さはあまり変っていないが、5.41Å, 3.38Å, 2.7Å, 2.55Å, 2.11Å などムライト特有のピークがかなり鮮明に生ずることから大口粘土はかなりこの温度でムライト化していることがうなずける。さらに3時間焼成物になるとピークは一層鮮明になり、3.43Å, 3.38Å

の接近したムライトのピークがはつきりと二つにわかれていることが判明する。それにもなつてクリストバライトも一部発達していることが 4.04Å のピークからわかる。1500°C 焼成物においてはムライトの結晶は一段と発達していることが判るが、4.04Å のクリストバライトのピークが非常に発達しさらに 3.13Å, 2.48Å のクリストバライトの特徴ピークがはつきりあらわれることから大口粘土は 1500°C ではつきりとムライトおよびクリストバライトに変化することが判明する。

入来粘土



第4図 指宿粘土のX線回折

1000°C 焼成物においては 4.04\AA のクリストバライトのピークおよび 3.35\AA , 4.25\AA の石英のピークがよくあらわれているが1時間および2時間焼成物ではムライトのピークは殆んどあらわれていないで3時間焼成物において 3.38\AA , 5.41\AA , 2.55\AA のムライトのピークが僅かながら見られるようになる。しかしながら 1200°C 焼成物になるとムライトは急激に生長して 5.41\AA , 3.38\AA , 2.55\AA 以外に 2.69\AA , 2.42\AA , 2.28\AA , 2.20\AA , 2.11\AA のムライト特徴ピークが鮮明にあらわれてくる。そして 1000°C であらわれた石英はクリストバライトに変化するために石英のピークは消失するかわりに 4.04\AA のクリストバライトのピー

クが急激に大きくなることから 1200°C 焼成物で入来粘土はムライトとクリストバライトに変化していることが判明する。そして加熱時間の増加とともにムライトは発達して 3時間焼成物では、 3.42\AA , 3.38\AA の二つのムライトのピークがわかれて生じてきている。1500°C 焼成物ではクリストバライトは、あまり生成度が進まないがムライトはますます発達して来ることがわかる。これら二つの hidrohalosait系ものを比較した場合、大口粘土の方が入来粘土よりクリストバライトの生成は温度が高くないと生じにくい、ムライトの生成は大体同温度で生じて来ることがわかる。



第5図 吉野山粘土のX線回折

始良福ヶ野粘土

福ヶ野粘土の 1000°C 焼成物において1時間および2時間の場合はいくらかクリストバライとムライトの生成がみられるようであるがピークは全般的に鮮明でないが3時間焼成物ではいくらか鮮明になつてきているが、この温度では総体的に核がいくらか生じて来た

程度と考えてよい状態である。しかし 1200°C に焼成するとムライトおよびクリストバライトは急激に生長して 5.41Å, 3.42Å, 3.38Å, 2.69Å, 2.55Å, 2.42Å, 2.29Å, 2.20Å, 2.11Å などのムライトのピーク、および 4.04Å, 3.13Å, 2.48Å のクリストバライトのピークがはつきりと見えてくる。前記の大口および入来

粘土に較べて 福ヶ野 粘土は 1200°C, 1 時間 焼成物で 3.42Å と 3.38Å の接近したピークがはつきりと二つにわかれてみられることからムライトの生成は容易であることがわかる. 1500°C 焼成物は 1200°C 焼成物に較べてあまり発達していないように思われる.

指宿粘土

1000°C 焼成物においては 1 時間の場合, すでに 5.41Å のほかに 3.38Å 附近に広いムライトのピークがあらわれている. しかし焼成時間を長くした場合ムライトの生長度は僅かに発達しているにすぎない. 1200°C の場合には加熱効果が急激にあらわれて前述のピーク以外に 2.55Å, 2.20Å の強いピークがはつきりとあらわれてきており, とくに 3 時間焼成物ではムライトがかなり発達していることがわかる. そして 1200°C 2 時間焼成物までは, 判然としなかつたクリストバライトが 4.04Å, 2.48Å および 3.13Å にあらわれてきていることから指宿粘土の場合はこの条件以上で始めてクリストバライトがあらわれることが判かる. さらに 1500°C 焼成物になるとムライトおよびクリストバライトにますます発達成長してくることがピークの強さから歴然とわかる.

吉野山粘土

モンモリロナイト系の吉野山粘土の 1000°C 焼成物では主としてクリストバライトがあらわれる. すなわち 4.04Å, 2.48Å のはつきりしたピークのほかに 3.13Å のピークがそれである. 一方ムライトのピークは判然とせず, わづかに 3.38Å のピークがムライトと思われるくらいであり 3.35Å の石英のピークもみられるようであるのでこの回折図からはつきりと指摘し得ない. 1200°C 焼成物の場合も 1 時間の場合はクリストバライトが発達しているがムライトは歴然としない. しかし 2 時間焼成物では 3.38Å, 2.55Å, 2.69Å のはつきりとしたムライトのピークがあらわれてくることから, この条件からムライトは成長してくるのではないかと考えられる. そして 3 時間焼成物ではさらにムライトの結晶に発達し 3.42Å と 3.38Å のピークがはつきりと二つ存在することが判明する. 1500°C の場合はやはり温度効果が認められムライトは更に発達してくるが, 上記五つの試料を比較するとカオリナイト系, ハイドロハロイサイト系に較べてモンモリロナイト系においてはムライトの量は全般的に小さいことがわかる.

b. 化学分析

焼成した際にムライトの生ずることはX線回折からも判るが, このほかに未反応の鉱物そのほかのものが存在しているのでムライト結晶を分離する方法が必要になつてくる. 一般に珪酸塩化合物が HF に対して溶解度に差があることは判つていたが W. J. Rees⁴⁾ Thompson, Vormelker⁵⁾, Schwartz, Merck⁶⁾ Miehr⁷⁾ 吉岡・磯松⁸⁾ などがその定量法について述べている. 特に吉岡・磯松⁸⁾ は 200 mesh 篩全通に粉碎したムライトは 40% HF に 0°C で 6 hrs 作用させると 14% とけ, 同じ条件で石英や珪酸質のものは完全に溶けることを述べているが, Parmelee, Rodriguez⁹⁾ は同じ条件で 17% 溶けると報告している. 又奥田・羽賀²⁾ は 325 mesh 通過のものを上記条件で実験した結果ムライトの溶解量は珪石-アルミナ系およびカオリン系のいずれにおいても例外なく 17% ± 1% の溶解度を示すことを報告している. 本実験では 325 mesh を通過させた結果ムライトの定量を奥田・羽賀の方法でおこなつた. その結果を第 2 表に示した.

第 2 表 HF 処理によるムライト量

試 焼	焼成温度 (°C)	ムライト生成量 (%)		
		1 hr	2 hrs	3hrs
大 口	1,000	6.19	8.17	8.47
	1,200	12.31	14.71	21.77
	1,500	44.86	—	—
吉 野 山	1,000	2.54	2.81	2.85
	1,200	2.59	4.19	6.47
	1,500	3.08	—	—
入 来	1,000	1.67	1.83	1.94
	1,200	12.23	14.74	16.48
	1,500	35.21	—	—
福 ヶ 野	1,000	3.86	4.37	5.10
	1,200	18.35	20.23	22.85
	1,500	31.63	—	—
指 宿	1,000	3.57	4.41	7.72
	1,200	12.80	16.92	22.58
	1,500	39.58	—	—

大口粘土は 1000°C 焼成物の場合 1 時間処理物で, 6.19% のムライトが生じ加熱時間の増加につれて少しずつ生成量が増してきていて 3 時間 焼成物では 8.47% となつている. 1200°C 焼成物になると温度効果が顕われて 1 時間焼成物で 12.31% に増加し 3 時間 焼成物では 21.77% と 1 時間焼成物の約 2 倍のムライトが生成してくることからこの温度以上では温度効果とともに焼成時間もかなりの要素があることが判

る. さらに 1500°C 焼成物では 44.86% と粘土の約半分がムライトになるが $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 / 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ の比をみると 55.90% になることから原土の 80% がムライトになつてゐることが判る. 入来粘土の場合は同じハイドロハロイサイト系である大口粘土に較べて 1000°C 焼成物ではほとんどムライトが生じず, わずかに 1~2% である. これは原土が管状のはつきりした結晶⁹⁾で大口粘土の無定形にくらべて熱に対して強いことを示すものと考えられる. しかし 1200°C 焼成物では大口粘土とはムライトの生成量が同じになり 1500°C の場合でも 35% 以上生成していることから約 63% がムライトになつてゐることが判る. 福ヶ野粘土の場合は 1000°C 焼成物では大口粘土と入来粘土の中間の値を示すが 1200°C 焼成物では最も多量のムライトが生成してくるが 1500°C 焼成物ではさほど発達せず 31.63% と前述の二試料に較べて

少ない. 指宿粘土の場合は福ヶ野粘土と似ているが 1500°C 焼成物では約 40% 近い数値を示している. これを $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 / 3(2\text{SO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ の比即ち 58.7% から考えると原土の 67.5% がムライトに変化していることが判る. 一方吉野山粘土に他の粘土に較べてムライトの生成量は極めて少なく 1000°C 焼成物で 2% 程度であり時間の効果は全くないと考えてよい. 1200°C 焼成物においても 1 時間焼成物では 2.6% 程度であり焼成時間を長くしても全体からみれば僅かな量しかムライト化しない. 1500°C でも 13% と他に較べてその量は極めて低い, これはモンモリロナイト系の粘土であるためムライトよりもクリストバライトの方が成長することを示しているものである.

c. 電子顕微鏡観察

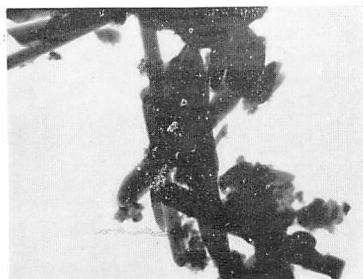
各試料の各温度に焼成したもののうち 1 時間焼成物について電子顕微鏡写真を撮りムライトの生成状態を



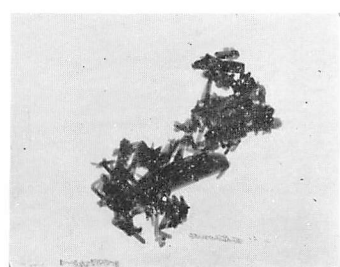
1000°C 1 hr



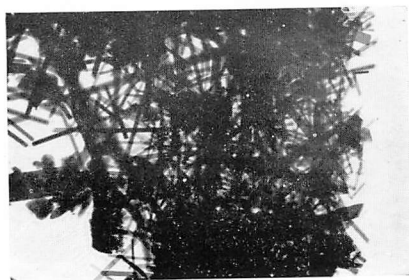
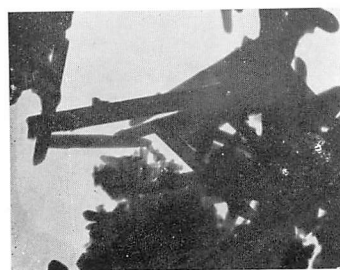
1000°C 1 hr



1200°C 1 hr



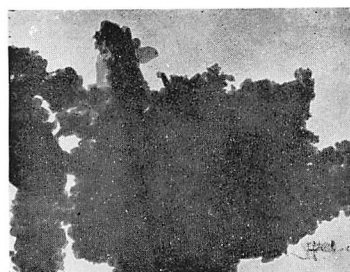
1200°C 1 hr

1500°C
1 hr

1500°C 1 hr

第6図 大国粘土電子顕微鏡図
2万倍

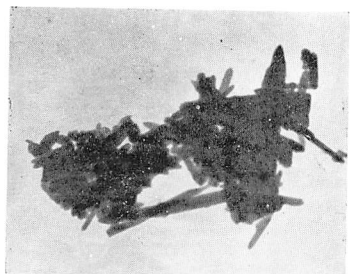
第7図 入来粘土電子顕微鏡図
2万倍



1000°C
1 hr



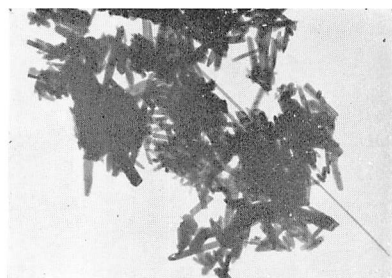
1000°C
1 hr



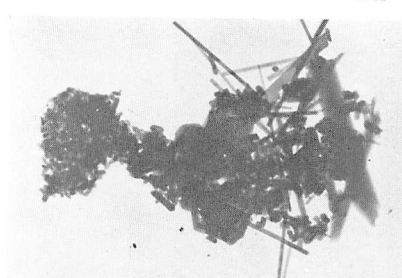
1200°C
1 hr



1200°C
1 hr



1500°C
1 hr



1500°C
1 hr

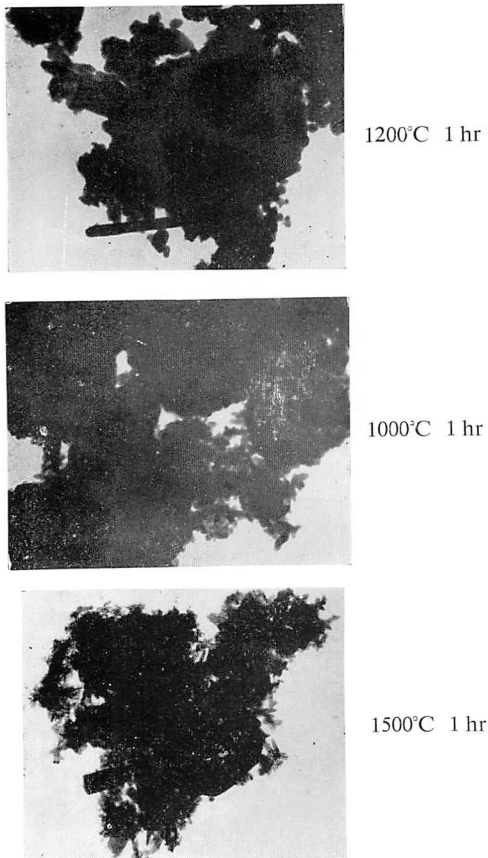
第8図 福ヶ野粘土電子顕微鏡図
2万倍

第9図 指宿粘土電子顕微鏡図
2万倍

観察した。試料は前述の化学処理をしてムライトのみ残つたと考えられるものである。その結果を図6～図10に示した。

大口粘土の場合 1000°C 焼成物で一部ムライトの針状結晶がみられるが原土の hidrohalloysite はまだいわゆるメタカオリンの無定形な形状のまゝであることが観測される。X線回折では判然としていないが一部ムライトが生成していることがわかる。1200°C の場合はメタカオリンが分解してムライトにかわつていくことがわかるが針状のムライトの結晶度はまだ低くて角がはつきりしていない。しかしながら 1500°C 焼成物になると結晶は極めて発達した状態になり美しい針状結晶が生成していることが判然としている。又ムライト結晶の中に比較して厚さは極めて薄く、おそらく数 10m μ 程度のもと考えられる。入来粘土の 1000°C 焼成物を観測するとムライトの針状結晶はは

つきりと判らないが 1200°C 焼成物では小さな針状結晶がかなりはつきりと生成していることがわかる。これはX線回折と比較してみても入来粘土は 1200°C 焼成物からはつきりとムライトが析出してくるのではないかと考えられる。1500°C 焼成物ではこのムライトの結晶が急激に成長してきていることがわかる。福ヶ野粘土の 1000°C 焼成物ではメタカオリンの無定形物質の中にわずかにムライトの針状結晶がみられるのみであるが 1200°C 焼成物ではほとんどムライトになつてきている。しかしその結晶度は低くて無定形に近いものがかなり存在する。それが 1500°C になると極めて美しい針状結晶の集合体が見られるこの傾向は大口粘土と非常によく似ている。指宿粘土の 1000°C 焼成物は Comeforo¹¹⁾ らも述べているようにメタカオリン状態のもの先端にムライト結晶が析出してくているのがわかるが量的には極めて少ない。しかし 1200°C 焼成



第10図 吉野山粘土電子顕微鏡図
2万倍

第3表 生成ムライトの長さ

試料	焼成温度 (°C)	長さの範囲 (μ)	平均値 (μ)
大口	1,000	0.35 ~ 1.29	0.69
	1,200	0.50 ~ 2.75	1.38
	1,500	1.20 ~ 2.60	1.63
吉野山	1,000	0.05 ~ 1.30	0.26
	1,200	0.20 ~ 0.35	0.28
	1,500	0.30 ~ 0.65	0.46
入来	1,000	—	—
	1,200	0.30 ~ 0.75	0.45
	7,500	0.15 ~ 2.75	1.12
福ヶ野	1,000	0.10 ~ 0.65	0.22
	1,200	0.50 ~ 1.75	0.77
	1,500	0.45 ~ 1.65	1.25
指宿	1,000	0.10 ~ 1.05	0.42
	1,200	0.20 ~ 1.50	0.87
	1,500	0.35 ~ 1.80	1.28

物になるとメタカオリンの無定形の部分はほとんど消失してムライトの針状結晶が生成している状態がよくわかるがその結晶度は低い。さらに 1500°C 焼成物では綺麗なムライトの針状結晶が極度に成長していることがわかるがまだ一部では微結晶状態のムライトの集合が認められる。モンモリロナイト系の吉野山粘土は 1000°C, 1200°C 焼成物とも結晶度の低いムライトが僅かばかり生成していることがわかるが 1500°C 焼成物においても大きなムライトの結晶は数少なく殆んどが微結晶ムライトの集積である。これらのことからモンモリロナイト系のはムライトの成生率が少ないと考えられる。さらに生成ムライトの長さとその平均値をみると第3表のような結果になっている。これで見ると大口粘土は 1000°C 焼成物で 1μ 以上のムライトがすでに生成しており 1200°C 焼成物ではさらに発達して平均長も 1.4μ 程度になってきている。又 1500°C 焼成物ではそのほとんどが 1μ 以上の長さに成長して平均長も 1.6μ 以上になってきていることがわかる。入来粘土の場合は 1000°C 焼成物の電子顕微鏡写真ではムライトの存在がはつきりしないが 1200°C 焼成物では少量ながらはつきりみとめられて 0.45μ の平均長があり 1500°C では急激に成長して平均長も 1.1μ 程度になってきている。福ヶ野粘土は 1000°C 焼成物ではその長さも短かくて数も少なく小さなムライト結晶でしかないが 1200°C 焼成物では 0.8μ 程度に成長してくる。さらに 1500°C 焼成物では 1.25μ というぐあいに温度効果が著しい傾向をみせている。指宿粘土の場合は 1000°C 焼成物ではムライトの結晶は小さく 0.4μ 程度であるが温度の上昇とともに、ムライトの結晶も発達して 1500°C では 1.3μ 程度の平均長を示している。一方吉野山粘土の場合は温度効果はカオリン系粘土に較べて小さくて 1000°C 焼成物で平均長 0.26μ, 1200°C 焼成物で 0.28μ と、ほとんど成長していず、さらに 1500°C 焼成物の場合でも 0.46μ とムライト結晶は発達していないことが判る。

結 論

南九州産白色粘土のうちカオリナイト系の指宿粘土、始良福ヶ野粘土、ハイドロハロイサイト系の大口粘土、入来粘土、およびモンモリロナイト系の川内吉野山粘土を焼成してX線回折、化学分析および電子顕微鏡観察をおこなつてムライトの生成状態についてしらべた結果。

1) 1000°C 焼成物では X線回折 においてはムライ

トと推測されるはつきりしたピークは現われず、入来粘土や吉野山粘土においてクリストバライトが発達していることが認められるが 1200°C 焼成物では特に大口粘土、福ヶ野粘土においてムライトの発達したピークが所見され、指宿粘土、入来粘土にも同じくすどいピークが見られるがモンモリロナイト系の吉野山粘土ではクリストバライトの成長が目立つてきてムライトの量は他の粘土に較べて少ないことが判る。1500°C 焼成物では温度効果が著しくあらわれてムライトの量も増してきているが特に大口粘土は 1200°C 焼成物までは余りあらわれなかつたクリストバライトが急激に成長していることが 4.04Å あたりのすどいピークから観察される。

2) HF 処理で他の珪酸塩を溶解し去つた残量を奥田、羽賀方式で測定し計算をおこないムライトの生成量をしらべたが 1000°C 焼成物では大口粘土がもつともムライトの量が多く入来粘土は極めて少ない。又モンモリロナイト系の吉野山粘土は入来粘土よりも生成量は多くなつている。カオリナイト系およびハイドロハロイサイト系の粘土は焼成温度が高くなるにつれてムライトの生成量は急激に上昇しており、たとえば大口粘土では 1500°C 焼成物では 44.86% のムライトが出来ており理論式から計算すると粘土の 80% がムライトになつていることが判る。一方吉野山粘土は温度効果があらわれず、1500°C 焼成物でもわずかに

13.08% 生成するにすぎない。

おわりに本研究は昭和 37 年 4 日京都大学における日本化学会 15 年会で報告したものであり実験を手伝つた現小野田セメント中央研究所勤務の奥村徳太郎君、および電子顕微鏡に便宜を与えられた鹿大医学部佐藤堅教授に深謝するものである。

文 献

- 1) 無機、有機工業材料便覧, 423, 東洋経済新報社(1960).
- 2) 奥田・羽賀：名古屋工業技術試験所報告, 4, 510 (1955).
- 3) 日下・小泉・斎藤・池田：大阪工業技術試験所季報, 10, 75 (1959).
- 4) Ress, W. J.: J. Soc. Glass. Techn: 8, 277 (1924).
- 5) Thompson, F. S. & Vormelker, H. I.: J. Amer. Ceram. Soc.: 9 639 (1926).
- 6) Schwartz, R. & Merck, H.: Z. anorg, allgem Chem.: 156 1 (1926).
- 7) Miehr, W.: Ber. deut. keram. Ges.: 9, 339 (1928).
- 8) 吉岡・磯松：窒協誌, 38, 705 (1930).
- 9) Parmelee, C. W. & Rodrigurz, A. R.: J. Amer. Ceram. Soc, 25 1 (1942).
- 10) 菊池・島田・小牧：窒協誌, 63, 713 (1955).
- 11) Comeforo, J. E., Fischer, R. B. Bradley, W. F.: J. Ame Ceram. Soc, 31, 254 (1948).