絹雲母の加熱変化

山内俊吉・近藤連一・下平高次郎

(東京工業大学)

On the Thermal Change of Sericite

By Toshiyoshi YAMAUCHI, Renichi KONDO and Takajiro SHIMOHIRA

緒 言

陶石はわが国の陶磁器原料として広く用いられているが、この構成鉱物は主として絹雲母と石英から成る¹⁾。又最近耐火煉瓦のシャモットの焼結を促進する目的でアルカリを加えることが試みられ、絹雲母は最も適当な添加剤の一つと考えられている²⁾。

外国でも、アメリカで、最近カニヨンのパイナイトが広く窯業原料として用いられてきているが、この主要構成鉱物は絹雲母である³⁾。この原料は電気用磁器、タイル等に用いられるばかりでなく、耐火度も 27～32番あるので耐火物としても用いられ、容易に強く焼結し、製品は磨耗に耐え石英を含まず、熱に安定で化学的にも耐アルカリ性が優れているので珪瑯熔融炉、鋳鉄の取鍋や各種金属の製錬の炉材とか、セメントやマグネシヤクリンカ焼成用ロータリキルンの冷却帯のライニング等に用いられ、普通の耐火煉瓦の何倍も寿命があるというので注目されている⁴⁾。ドイツでは戦時中絹雲母と滑石から成るプレス素地を焼成し、広く電気用磁器として用いていた⁵⁾。

粘土鉱物の最も普通のものであるカオリンの加熱変化については多くの研究があり、陶磁器や耐火物の焼成の際の化学的物理的变化は相当にあきらかにされてきているが、絹雲母の加熱変化は余り調べられていない。これはこの鉱物が従来用いられていたとしても、それがカオリンと長石の混合物位に考えられ、その鉱物組成が絹雲母であると確認され注目されなかつたのであろう。

陶石や雲母類を利用した陶磁器に関する窯業工学的研究は R. Rieke と Pu Yi Wen⁶⁾ その他多くの人々が行っている。

絹雲母の加熱変化に関する文献には次のようなものがある。絹雲母は熱分析結果から 500～880°C で脱水することが認められ、なお 1180°C にも吸熱が認められるが、パイロフィライトと同様発熱反応は存在しない⁷⁾。脱水の際に電気伝導度を増大することが報告されてお

り⁸⁾。絹雲母を 700～800°C に煅焼すると酸又はアルカリで Al_2O_3 と K_2O は抽出され易い状態になるという⁹⁾。熱膨張は 800°C 以上から収縮になる^{10), 11)}。

絹雲母を原料とする磁器はアルカリ原料として長石を用いた場合より透明度が低いといわれる^{6), 12)}。これは焼成によつてムライトが出来やすいためと考えられるが、一方そのため機械的強度は増加する^{3), 13)}。

絹雲母は重要な窯業原料の一つであるが、本報ではその利用については他日にゆずり、活用上植めて必要ではあるが余り知られていない加熱変化について研究した結果を報告する。本研究の一部はすでに窯業協会講演会¹⁴⁾で発表した¹⁵⁾が、その後得られた結果とあわせてここにまとめて発表することにした。

1. 実験方法

(a) 試料：窯業方面で絹雲母を利用する場合純粋な絹雲母の加熱変化を調べておくことが望ましいが、一般に試料を得ることが困難である。しかし、幸に福島県に産する冑土といわれる原料は、絹雲母と粗い石英粒子から成つていたので、水篩によつて純粋な絹雲母を取出すことが出来た。又島根県に産する尾原陶石は普通の陶石の間に純粋な絹雲母から成る層がある。この2種類の絹雲母試料について、著者らは主としてX線と顕微鏡的方法により加熱変化を調べたが、冑土は著者らの研究室で鯉江七郎氏が陶磁器の製造研究を行つており、尾原陶石については本学山田研究室で武司秀夫氏が鉱物学的研究を行つている^{15), 16)}。

著者らはこの2種類の絹雲母試料のほかに、比較のため武司秀夫氏より寄贈された長野県金倉鉱山産の純粋な葉蠟石¹⁶⁾と岩井津一氏より寄贈された福島県石川産の白雲母¹⁷⁾についても調べた。

実験に供した試料の化学組成は第1表の通りである。

第1表 原料の化学成分(%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	+H ₂ O	-H ₂ O	Total
冑土絹雲母	47.67	—	37.95	0.69	—	0.06	0.15	6.56	0.81		5.95	99.84
尾原絹雲母	45.76	0.32	36.82	1.23	0.16	0.96	0.21	6.55	1.92	5.51	0.68	100.12

なお青土絹雲母は耐火度 SK26 である。

(b) 実験法：供試試料は前述のように A. 青土絹雲母, B. 尾原絹雲母, C. 石川白雲母, D. 金倉パイロフィライトの4種である。

これら試料を粉末とし 100, 500, 650, 800, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C の各温度に1時間加熱を行い放冷した。1000°C まではニクロム線電気炉で 1300°C までは白金線電気炉で, 1400°C 以上はクリプトル電気炉により加熱した。容器は 1000°C までは石英ガラス製ポート, 1300°C まではジントルコルンド製ポート, 1400°C 以上は白金箔上に試料を置き加熱した。

上記温度に焼成した各試料についてそれぞれ加熱前後の重量変化を調べ, さらにX線粉末法と鉱物顕微鏡による測定を行い, 加熱変化の経過をあきらかにした。なお石川白雲母については単結晶をそのままおよび 1000°C と 1300°C に加熱したものについてそれぞれラウエ法と振動法でX線研究を行った。

II. 実験結果

加熱による構造水の脱水により第1図に示すような重量減少があり, 石川白雲母は 1000°C, その他の試料は 650°C でほぼ恒量に達している。

第1図 加熱重量変化

第2表 加熱による鉱物組成の変化

試料 加熱温度 °C	青土絹雲母 (Kabuto-sericite)	尾原絹雲母 (Obara-sericite)	石川白雲母 (Ishikawa-muscovite)	金倉パイロフィライト (Kanakura-pyrophyllite)
100	M	M	M	P
500	M	M	M	P
650	AM	AM	M	AP
800	AM	AM	AM	AP
1000	AM	AM	AM	AP
1100	AM	AM と少量 γ アルミナ (A.M. & some γ alumina)	γ アルミナと少量白榴石? (γ alumina & some leucite?)	γ アルミナとムライト (γ alumina & mullite)
1200	ムライトと少量 AM (mullite & some AM)	ムライトと γ アルミナ (mullite & γ alumina)	γ アルミナと少量ムライト と α アルミナ (γ alumina, some mullite and α alumina)	ムライトと少量クリストバ ライト (mullite & some cristobalite)
1300	ムライト (mullite)	ムライトと γ アルミナ (mullite & γ alumina)	γ アルミナ, α アルミナと 少量ムライト (γ alumina, α alumina & some mullite)	ムライトと少量クリストバ ライト (mullite & some cristobalite)
1400	ムライト (mullite)	α アルミナと少量ムライト (α alumina & some mullite)	熔融ガラス (glass)	ムライトとクリストバライ ト (mullite & cristobalite)
1500	ムライト (mullite)	α アルミナ (α alumina)		クリストバライトとムライ ト (cristobalite & mullite)

X線粉末法により調べた結果の一部を第2図に示した。比較のため標準物質についても記した。横軸に各廻折線の格子面間距離を取り縦軸に廻折線の強さを示した。

第2図の結果から判定した各試料加熱物の鉱物組成を第2表に示した。

第2図

たゞし M. 白雲母 muscovite 又はこれに極めて類似
AM. 無水雲母 anhydrous mica
P. パイロフィライト pyrophyllite
AP. 無水パイロフィライト anhydrous
pyrophyllite

胃土絹雲母について、原料のままのものと 1000°C
に加熱し脱水させた試料についてカーンバーム製
NaCl を加えて撮影し、格子面間距離を正確に求めた
結果を第3表に示した。

第3表 絹雲母と無水絹雲母のX線粉末法測定結果

胃土絹雲母		1000°C 加熱胃土絹雲母	
d.	Int	d.	Idt
1.255	MW	1.250	MW
		1.235	W
1.237	VW	1.304	MW
1.305	MW	1.333	W
1.345	W		
1.395	W	1.367	VWb
1.434	MW	1.433	MW
1.505	MS	1.513	MW
1.577	VW	1.592	VW
1.656	MW	1.659	M
1.852	VW	1.848	VW
1.908	VW	1.912	VW
2.02	MS	2.02	MS
2.10	VW	2.11	W
2.27	Wb	2.25	MWb
		2.42	VW
2.45	W	2.52	W
2.62	S	2.62	S
2.86	MW	2.85	M
3.03	VW	3.03	W
3.17	VW	3.19	W
3.30	VS	3.34	VS
3.65	W	3.65	VW
3.84	VW	3.83	VW
4.3	MW	4.4	M
4.9	W	4.9	W

第3図a 石川白雲母ラウエ写真(001)

石川白雲母
単結晶のラウ
エ法と振動法
による写真の
二、三の例を
第3、4図に
示した。

顕微鏡観察
による結果は
第4表の通り
で、浸液法に
より屈折率を

測定し、光軸角はコノスコープから概測した。パイロ

フィライトの
光学性はすで
に武司秀夫
氏¹⁶⁾が発表さ
れており、加
熱後の光学性
については吉
本文平氏²⁰⁾の
発表がある。

第3図b 石川白雲母 1000°C 加熱無水雲
母ラウエ写真(001)

第4図a 石川白雲母振動法写真 b 軸廻転+10°~
-10°

第4図b 石川白雲母 1000°C 加熱無水雲母振動法
写真 b 軸廻転 +10°~-10°

第4表 顕微鏡観測結果

試料	胃土絹雲母	尾原絹雲母	石川白雲母
加熱温度°C			
100	α 1.545	α 1.55	α 1.55
	γ 1.585	β 1.59	β 1.585
	β 1.585	γ 1.59	γ 1.59
	$\gamma-\alpha$ 0.04	$\gamma-\alpha$ 0.04	$\gamma-\alpha$ 0.04
			2V=41° 伸長正
1000	α 1.517	α 1.520	α 1.52
	β 1.544	β 1.543	β 1.55
	γ 1.545	γ 1.545	γ 1.55
	$\gamma-\alpha$ 0.023	$\gamma-\alpha$ 0.025	$\gamma-\alpha$ 0.03
			2V=22°
1300		結 晶Ca. 1.54	$\eta\epsilon$ 1.525
		ガラスCa. 1.51	$\eta\omega$ 1.545
			$\omega-\epsilon$ 0.02
			ほとんど一軸性
	結 晶 Ca. 1.54	結 晶Ca. 1.55	
	粒子は板状結 晶外形を保つ も内部は無定 形で其中に伸 長正の針状微 結晶あり、ほ ど粒子の伸長 の方向に配列 している	左と同じ	熔融
1400			
1500	磁器化	半熔融	

III. 考 察

まずX線粉末法による実験の結果について見ると、パイロフィライトの加熱変化については、従来仲井俊雄と深見芳雄両氏¹⁸⁾と、その後 E. Thilo と H. Schunemann¹⁹⁾、また C. W. Parmelee と L. R. Barrett²⁰⁾ が調べ、脱水と共に無水パイロフィライトになるといわれており、著者らの結果も 650°C で脱水すると、それまでの廻折像より著しく収縮した廻折像を示し、パイロフィライト分子から構造水が失われたにもかかわらず、ほとんど構造は変化せず、単位細胞は 3~4% 拡大することを確認した。これは塊状試験片の異状な加熱膨脹に対応するものである。この無水パイロフィライトは 1100°C で分解したが、仲井氏らによると一旦無定形となり、Thilo らによると直接ムライトに変るといわれているが、本実験では始め弱しながら γ アルミナとムライトの廻折を示し、1200°C で γ アルミナが消滅しほとんどムライトとなり、さらに高温でムライトの他にクリストバライトの存在がはっきりなつて行つた。

著者等の実験によると、雲母類もパイロフィライトと同様に加熱により構造水が脱水しても、その結晶構造はもとの雲母と非常に類似しており、1000~1100°C まで安定であるから、これを Thilo の無水パイロフィライトにならい無水雲母と命名することにする。

加熱前の廻折線は尾原絹雲母と石川白雲母は完全に一致するが、胃土絹雲母はわずかな差異がある。無水雲母の廻折線はそれぞれの加熱前のものゝ廻折線とほとんど一致し、多少位置がずれたり線強度が変り、単位胞はわずかに拡大すると思われるが、パイロフィライトと無水パイロフィライトの差異ほど明瞭でない。

さらに加熱温度を高めると無水雲母は分解するが、分解生成物は各雲母によつて相当に異なる。白雲母の場合 A. Zwetsch²¹⁾ によると 1050°C で α アルミナ、 γ アルミナ、白榴石となり、1300°C で α アルミナと白榴石になると報告しており、R. Roy²²⁾ は 980~1050°C の間は無定形となり、1050°C 以上で γ アルミナを生成し、1400°C で α アルミナとなると云つてゐる。

石川白雲母では 1100°C より熔融する 1400°C までの間で γ アルミナが明瞭で、なお他の廻折線も認められ 1200°C 以上では少量の α アルミナとムライトが存在し 1100°C では白榴石かと思われるものが存在するが断定は困難で、加熱後極めて徐冷しガラス相を充分失透させるとこの点はさらに明瞭になるかと思われる。

尾原絹雲母は 1100°C で幾分分解して、 γ アルミナを分離し、1200°C でムライトと γ アルミナとなり、1300°C も同様であるが、1400°C では強く焼結し α ア

ルミナに少量のムライトを含有したものとなり、1500°C では α アルミナのみが存在する。これに対し胃土絹雲母は 1200°C 以上 1500°C でムライトの廻折線のみを示すが、この結果は Kerr²³⁾ の報告しているパイナイトの加熱変化と一致する。

このように雲母は脱水により無水雲母となるが、1000°C 以上で無水雲母の分解する際の生成物は各雲母によつて異なる。これについては更に数多くの試料について研究せねば原因をあきらかにすることは出来ないが、その雲母の化学組成等のわずかな差異に基づくものゝようである。

カオリナイトは脱水により無定形となり、1000°C で γ アルミナを晶出し、1200°C 以上でムライトを生成し、さらに高温で遊離の珪酸が次第にクリストバライトとして結晶化することが知られており、著者も関白カオリンについてこれを確認している。パイロフィライトでも著者の実験の結果はムライトの生成に先だち γ アルミナを生成している。雲母の場合は同様に分解によつてまず γ アルミナを晶出し、この場合はアルカリの存在によつてムライト化が促進され、たゞちにムライトを生成するが白雲母は一般に Li_2O を含み、石川白雲母も Li_2O 1.13% 含有するが、この場合は γ アルミナを安定化し、さらに高温でもムライトを生成せず、 γ アルミナとして存在するものと考えられる。微量の Li_2O は γ アルミナに固溶し γ 型態を高温まで安定化し、よく結晶化させることは良く知られた事実である。尾原絹雲母は又半熔融を越す 1400°C でムライトが減少し α アルミナを生ずるが、アルカリの存在が高温ではムライトの分解を促進し、 α アルミナを生成するという報告²³⁾がありこれから説明されよう。カオリン、パイロフィライト、滑石等の鉱物では、一般に高温で遊離の珪酸がクリストバライトとして結晶化するのが、普通であるが、無水雲母の場合はクリストバライト化しないようである。これはアルカリが多いので、高温で珪酸共にガラス相を形成するためと考えられる。又そのためアルカリが存在するにもかかわらず、遊離したアルミナも β アルミナにならぬのであろう。

石川白雲母の単結晶についてのX線試験からはまだ完全な結論には到達していないが、前掲のX線写真でもあきらかなように無水雲母は加熱前の雲母と非常に類似の構造を示している。単位胞の大きさは $\pm 0.2\text{\AA}$ の実験誤差以内で変化を認めず、060, 008 の面反射が弱まり 040 が強くなつてゐる。細詳は目下研究中である。

顕微鏡観察の結果パイロフィライトで吉木文平氏²⁴⁾ は脱水によつて著しく屈折率を低下することを発表されているが、著者らの結果もこれを確めた。雲母類で

も加熱により脱水し無水雲母になると構造水を失い、しかも結晶格子は収縮しないため原子密度は低くなり、同様に屈折率を低下する²⁰⁾。又同時に複屈折と光軸角の値も共に低下することをあきらかにした。

さらに高温に加熱した場合は無水雲母は分解し、X線によりいろいろの結晶相が認められたが、これらを顕微鏡によつて同定することは出来なかつた。各粒子はガラス相ができて平均屈折率を低下するが、やはり光学的に方向性を有しており、生成した微結晶はある程度の方向性を持つて配列している。白雲母の板状の単結晶も熔融寸前の 1300°C まで加熱しても脆弱になるとはいへその外形はまだそのまゝ保たれている。しかし C 軸方向の複屈折はほとんど認められず、ラウエ法によつて斑点は全く現れず、粉末法では γ アルミナが認められた。ガラス相中に γ アルミナが存在しているわけであるが、光学的には全く識別できなかった。

結 論

1. 絹雲母は加熱によつて 650°C 附近で結晶水を放出し、パイロフィライトの場合と同様に脱水によつて結晶格子は崩壊することなく無水雲母となり、これは 1110°C 附近まで安定である。白雲母も同様無水雲母になる。

2. 無水雲母は加熱前の雲母と比較し屈折率、複屈折および光軸角が低下する。結晶構造はほとんど変化なく、単位胞の大きさもほとんど変わらない。

3. 無水雲母は 1100°C 附近で分解するが、新生成結晶相は試料の化学組成のわずかな差異等によつて一定しない。 γ アルミナを生成する場合や、ムライトを生成し更に高温で α アルミナを析出する場合等がある。遊離の珪酸は結晶化することなくアルカリとガラス相を形成するようになる。

4. 白雲母は 1400°C で熔融するが、絹雲母は FeO ,

CaO 等の含有が少ないので 1500°C では磁器化する程度である。

註

- 1) 窯業原料委員会鉱物組成分科会で調べられている。
- 2) 若林明, 平野英昭, 田島福司, 耐火物工業, 1949, 1, 23, 25; 毛利定男, 同, 1949, 1, 27; 青木熊雄, 同, 1949, 2, 31
- 3) P.F. Kerr, *J. Amer. Cer. Soc.*, 1940, 23, 65
- 4) G.A. Page, F.F. Raine & V.R. Sullivan, *J. Amer. Cer. Soc.*, 1940, 23, 71
- 5) C. Schusterius, *Naturwiss.*, 1938, 23, 395
- 6) *Ber. D.K. G.*, 1939, 20, 43
- 7) 神津徹祐, 益田峰一, *Sci. Rep.*, 1926, 3, 33
- 8) 清水定吉, 東北帝大理科報告, 1933, 22, 633
- 9) 永井彰一郎, 工化, 1944, 47, 748, 857
- 10) J. Hyslop & Mc. Murde, *Trans. Cer. Soc.*, 1938, 37, 180
- 11) 河島千尋, 窯業原料, 第 2 輯, 1949, 226, 286
- 12) 小川新一郎, 寺崎厚治, 窯協, 1936, 44, 394
- 13) E.W. Emrich, *J. Amer. Cer. Soc.*, 1941, 24, 141
- 14) 窯業協会講演会, 昭 24 年 6 月 25 日
- 15) 武司秀夫, 窯協, 1949, 57, 102
- 16) 武司秀夫, 窯協, 1948, 56, 111
- 17) 伊藤貞市, 本邦鉱物図誌, 大地書院, 昭 15, 第 3 巻, p.462, 参照
- 18) 工化, 1933, 36, 1456, 1462
- 19) *Z. anorg u. allgem. Chem.*, 1935, 225, 49; 1937, 230, 321
- 20) *J. Amer. Cer. Soc.*, 1938, 21, 388,
- 21) *Ber. D.K. G.*, 1934, 15, 2
- 22) *J. Amer. Cer. Soc.*, 1949, 32, 202
- 23) K. Skola, *Keram. Rund.*, 1937, 45, 188~215
- 24) 吉木文平, 耐火物工学, 昭 17, p.244, 参照
- 25) K. Spangenberg u.I. Rhode, *Keram. Rund.*, 1927, 35, 331~479

終りに本研究は学振 111 委員会を通じ文部省窯業原料総合研究費の援助を受けた。又顕微鏡観察に当り援助を頂いた本学山田久夫助教授に感謝の意を表する。

中国四国支部発会式, 講演会と見学会

来る 6 月 27~29 日の 3 日間, 岡山市で中国四国支部発会式と特別, 学術の兩講演会, 見学会を開く予定(詳報は 6 月号発表)。目下決定のものは下記の通り。

6 月 27 日(金)	午前 10 時	支部発会式, 支部総会, 同午後 1 時	特別講演会
6 月 28 日(土)	午前 10 時~午後 4 時	学術講演会	
6 月 29 日(日)	片上, 伊部地方の耐火煉瓦工場を見学		

★ 6 月 28 日の学術講演会講演を希望される方は会告の講演募集要項によつて本部宛至急お申込下さい。