カオリン-石英-滑石-酸化鉄系マトリックス 素地の焼成条件による鉄の変化

稲垣 甲子郎・鳥居 高夫

(愛知県陶磁器試験場)

Behaviors of Fe_2O_3 in the Refractory Body of the System Kaolin-Quartz-Talc- Fe_2O_3 by Heating Conditions

By

Kineo INAGAKI and Takao TORII

(Ceramic Research Center of Aichi Prefecture)

Behaviors of Fe_2O_3 in the matrix of refractory body were studied under different heating conditions.

Kaolin-quartz-talc- Fe_2O_3 body was fired at varied temperatures in oxygen or nitrogen atmospheres. Mineral composition, variation of the lattice constant of mullite formed, color of the body, and the ratio of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in glass matrix were examined.

The results obtained were as follows:

1. The color of the body containing iron oxide depended on the ratio of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in the glass matrix rather than the color of crystalline itself. Brightness was affected by the degree of sintering of the body.
2. The amount of iron oxide solid soluted into mullite crystal was affected by the heating temperature and time as well as by the composition and the amount of matrix.
3. Iron oxide in the body heated in nitrogen atmosphere was liable to be reduced to FeO below 1200°C , and to form spinel instead of dissolution into glass matrix

[Received July 20, 1964]

I. 緒 言

粘土質耐火物を始めとして、一般の粘土製品は $1200^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ 程度に焼成される。また、原土中にはカオリン主成分の外に石英、雲母および 1~3% の酸化鉄、酸化チタンを含有している。このうち鉄の大部分は粘土原料に由来するものであるが、その外に製造工程中の粉砕機、混練機から混入する鉄がある。これらの不純物は焼成途中で酸化あるいは還元されて素地中に拡散され、または拡散されずに斑点として素地中に残る。そうして焼成素地の主要鉱物であるムライト中の鉄、チタン固溶については既に多くの研究者が詳細に述べているが、素地のうちマトリックス中に一様に拡散し、分布している鉄の状態には従来あまり大きな関心が払われにくい。

本実験はカオリン-石英-滑石系素地に酸化鉄を加えて急熱急冷抵抗性を与えた粘土質耐火物のマトリックス素地になぞらえたものを酸素および窒素雰囲気中で $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱し、焼成素地中の酸化鉄がムライトに固溶してムライトの格子定数が変化する状態とか固溶の限界などをX線回折から調べた。また、重液処理によって素地中のムライトとガラス成分とを分離してガラス中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の量を比色により分析した。そのほか、素地の表面色とか硬度を

測定して素地の性質に及ぼす鉄の影響を調べて素地中のマトリックス部分の品質改善の指針をえようとした。

II. 実験方法

素地原料には化学用石英砂、朝鮮カオリン、埼玉県秩父産滑石を用い、これらを一度乳鉢で粉砕し、200 目以下の粒度とした。朝鮮カオリンと滑石の化学分析値を表-1 に示す。表-2 には素地調合を表わしたが、酸化第二鉄はカオリン 30%、石英 25%、滑石 45% の基本調合の外枠へ加えた。試験体は 7% の成形水量と $200\text{ kg}/\text{cm}^2$ の成形圧で成形し、直径約 4 cm、高さ約 1 cm の円板状とした。この素地を 図-1 に示す炭化珪素質抵抗体電気炉中に $200\text{ cc}/\text{min}$ に酸素あるいは窒素を通して $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温で加熱し、所定温度に 1 時間保って後、放冷したものを試料とした。焼成したものは次の順序で測定した。

(1) 色、硬度の測定

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

Raw materials	Ig. loss (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	Total (%)
Talc (Chichibu)	11.08	47.46	3.94	8.54	3.22	26.38	0.32	0.54	99.18
Kaolin (Korea)	13.07	44.90	37.81	1.42	1.22	0.50	0.38	0.26	99.56

Table 2. Amount of Fe_2O_3 added to the body and heating condition.

Sample No.	Amount of Fe_2O_3 added (%)	Heating temperature (°C)	Heating time (hr)	Atmosphere
4-2	8	1200	3	O_2
4-3	8	1300	3	O_2
5-2	12	1200	3	O_2
5-3	12	1300	3	O_2
6-1	16	1100	3	O_2
6-2	16	1200	3	O_2
6-2A	16	1200	6	O_2
6-2B	16	1200	9	O_2
6-3	16	1300	3	O_2
5-2N	12	1200	3	N_2
6-1N	16	1100	3	N_2
6-2N	16	1200	3	N_2
5-2-2N	12	1200	3 hrs in O_2 and then 3 hrs in N_2	
5-2-2NA	12	1200	3 hrs in O_2 and then 6 hrs in N_2	
5-2-2NB	12	1200	3 hrs in O_2 and then 9 hrs in N_2	
5-2N-2	12	1200	3 hrs in N_2 and then 3 hrs in O_2	
5-2N-2A	12	1200	3 hrs in N_2 and then 6 hrs in O_2	
5-2N-2B	12	1200	3 hrs in N_2 and then 9 hrs in O_2	

Note: The body consists of kaolin, quartz and talc in the ratio 30 : 25 : 45.

Fig. 1. Schematic diagram of heating apparatus.

素地の焼成呈色には東芝製精密形光電色沢計を用いて表面色の色度 (x, y), 明度 (Y) を測定し, 硬度測定にはショア硬度計を用いた。

(2) 生成鉱物のX線分析

素地の鉱物組成を知る目的で東芝製X線分析装置を用いて素地のX線回折をおこなった。測定には 2θ で $100^\circ \sim 110^\circ$ までを測り, $\text{Cr}, \text{K}\alpha\beta, 30 \text{ kV}, 10 \text{ mA}, \text{Slit } 1^\circ, 0.2 \text{ mm}, 1^\circ$, ゴニオメータ $2^\circ/\text{min}$, Chart 2 cm/min , Time const. 4, Multiplier 1, Operation 1, Scale factor 1 の条件である。この測定後, 試料を比重 2.970 のトゥレー液¹⁾を用いてムライト組成とガラス成分に分離した。すなわち, 微粉碎した試料をわずかにアルコールで湿らせたのち, 遠心管中に試料とトゥレー液とを入れて 2800 rev/min , 8 時間の条件で遠心器にかけた。

(3) ムライト格子の大きさの測定

トゥレー液より重いものをX線試料とし, ムライト格子定数を測定した。測定条件は $\text{Slit } 4^\circ, 0.2 \text{ mm } 4^\circ$, Chart 0.5 cm/min で, その他の条件は前述と同じである。回折角は半価幅の中点で読みとり, 鉄を固溶したムライトの格子定数の計算基礎とした。純ムライトはシリカゲルとアルミナゲルとから製造した。すなわち, あらかじめ, 原

Fig. 2. X-ray analysis of fired bodies on some heating conditions.

料を 1000°C 附近に焼成し、ただちにデシケータ中に保存し、これを $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3 : 2$ のモル比になるように秤量した。これを直径約 1 cm、高さ約 1.5 cm の円筒状にプレス成形してのち、酸素-プロパン炉を用いて約 1650°C に加熱し、この温度に約 5 時間保持してのち放冷した。このものの X 線回折結果ではムライト以外のものは認められなかった。ムライトの精密測定には弗化カルシウムを内部標準物質としてゴニオメータその他の補正に用いた。

(4) ガラス中の鉄の定量分析

トウレー液より軽いものを X 線分析した結果、回折線が表われないところからガラス成分がほとんどであろう。このものの Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 量を知るために平間式光電比色計を用いて Fe^{3+} の定量を、また Fe^{2+} は滴定による方法²⁾を採用した。

III. 実験結果とその考察

(1) 焼成素地の X 線による同定

結果を図-2 に示す。生成鉱物は素地の調合条件、焼成温度、加熱雰囲気如何にかかわらずムライト、 α -クリストバライトおよびスピネルであり、一部のものには石英と鉄が残留していた。このうちのある鉱物が消失している素地もある。X 線強度から生成鉱物量を推定すると、一般にムライトの生成量を増加するには加熱温度、保持時間の大きいほどよいことは勿論であるが、酸化第二鉄の添加量が多い素地ほどムライト量が多い。酸化第二鉄はムライト生成のための鉱化剤の作用をするのであろう。加熱雰囲気によるムライト生成量の影響は酸素雰囲気よりも窒素雰囲気での加熱のほうが比較的低い温度で加熱しても多い。このことは加熱の途中で雰囲気が変化する場合、例えば初め酸素雰囲気です素地を加熱し、後窒素雰囲気です長く加熱したほうが、これと逆の方法で加熱するよりもムライトの生成量が多い。

(2) 素地の表面色、硬度その他

素地の表面色を測定した結果を表-3 に示す。一般に素地の明度は鉄の添加量が多く、加熱温度、保持時間の高いほど、また窒素雰囲気です加熱したほうが明度が小さ

Table 3. Color, hardness and apparent porosity of the fired body.

Sample No.	Color (Measured value)					Color (by the naked eye)	Shore hardness	Apperent porosity (%)
	x	y	Brightness (Y)	Wave length $\lambda_D(m\mu)$	Color			
4-2	0.365	0.364	20.4	578	yellow	khaki	35	36.2
4-3	0.371	0.344	6.4	588	yellow> orange	dark khaki	57	32.8
5-2	0.440	0.322	25.7	609	orange> red	khaki	39	34.0
5-3	0.545	0.228	7.3	495 C	reddish purple> red	deep red	70	31.6
6-1	0.376	0.343	24.5	589	yellow> orange	reddish orange	35	36.9
6-2	0.388	0.344	18.2	591	yellow> orange	light brown orange	35	35.5
6-2A	0.452	0.297	12.5	498 C	reddish purple> red	a little deep khaki	47	34.7
6-2B	0.371	0.358	17.6	582	yellow	khaki	38	34.9
6-3	0.521	0.232	7.8	496	reddish purple> red	deep brown	55	9.5
5-2N	0.336	0.358	11.3	572	yellow> green	brackish khaki	38	34.5
6-1N	0.338	0.351	22.7	588	yellow> orange	reddish orange	28	35.8
6-2N	0.348	0.335	9.7	591	yellow> orange	brackish brown	35	35.5
5-2-2N	0.341	0.333	7.8	588	yellow	brackish brown	37	35.0
5-2-2NA	0.348	0.335	7.9	586	yellow> orange	brackish brown	35	35.8
5-2-2NB	0.374	0.361	11.9	578	yellow	brackish brown	34	35.1
5-2N-2	0.363	0.363	12.7	578	yellow	khaki	37	34.2
5-2N-2A	0.372	0.363	14.4	581	yellow	a little deep khaki	38	34.2
5-2N-2B	0.374	0.361	12.1	583	yellow	a little deep khaki	36	34.1

く濃い色を示す。次に素地の色調を主波長の変化から観察すると、加熱温度が高くなるにしたがって波長の大きい方向へ移動し、黄色調から橙色あるいは赤味を加えた色調へと変化した。この色調変化は肉眼でもカーキ色から赤味があった橙色あるいは濃い茶色に変色しているのがわかる。窒素雰囲気での加熱は酸素雰囲気です素地を加熱した場合と比較して波長の変化が少なく色調は黄色から黄色があった橙色となる。しかし、肉眼では明度がかなり影響してカーキ色から赤味あるいは黒味があった褐

Table 4. Amount of iron oxide in the glass of the fired body.

Sample No.	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO/Fe ₂ O ₃	Iron in the glass as Fe ₂ O ₃ (%)
4-2	0.54	5.31	0.10	5.92
4-3	0.72	5.64	0.12	6.54
5-2	0.15	6.81	0.02	6.98
5-3	0.07	3.56	0.02	3.64
6-1	0.18	4.51	0.04	4.70
6-2	0.04	7.52	0.09	8.35
6-2A	trace	3.16	—	3.16
6-2B	0.61	2.34	0.26	3.02
6-3	0.41	3.90	0.10	4.35
5-2N	0.62	1.35	0.45	2.04
6-1N	3.14	15.25	0.20	18.65
6-2N	1.25	6.32	0.19	7.71
5-2-2N	0.57	6.13	0.09	6.77
5-2-2NA	0.75	4.31	0.17	5.15
5-2-2NB	trace	4.74	—	4.74
5-2N-2	0.85	6.27	0.13	7.22
5-2N-2A	—	—	—	—
5-2N-2B	trace	6.21	—	6.21

色調へと変化している。

上述の原因をガラス成分中の鉄の酸化状態と量から検討する目的で、ガラス中の Fe^{2+} , Fe^{3+} の化学分析値、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及びガラス中の全鉄量を分析した結果を表-4に示す。表から、酸素雰囲気での加熱で素地中へ酸化第二鉄の添加量が増加するにしたがってガラス中の鉄量は 1200°C 加熱で増加し、 1300°C では逆に減少した。窒素雰囲気では素地を加熱した場合には酸素雰囲気では素地を 1200°C に加熱した場合と同様に素地中へ鉄の添加量が増すにつれてガラス中への鉄の量も増加した。また、いずれの雰囲気でも素地を加熱しても加熱保持の時間が長い場合は逆にガラス中の鉄が減少の傾向にある。そうして表-3と表-4とを比較して鉄が素地の色調に及ぼす影響は、素地中のガラス成分における鉄の総量よりむしろ FeO と Fe_2O_3 との比の影響が大きいようである。すなわち、本実験では表-4におけるガラス成分中の鉄の総量に対して FeO 含有量が約 10% 以下の素地の色調は Fe_2O_3 量の影響が大きくて全体に赤味を帯び、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が 0.4 以上の素地は FeO の色が素地の色調にも表われて緑色を示す。

素地の硬度は表-3に示す見かけ気孔率、加熱温度からわかるように焼結度と一番関係が深い。鉍物組成からなめると硬度の大きい素地は図-2で示される石英の回折線の消失したものであり、 $495\text{ m}\mu$ 附近の波長を示す赤系統から赤紫色をした素地が大きい硬度を示したが、窒素雰囲気での加熱のほうが酸素雰囲気よりもわずかに硬度が下がる。

(3) 酸化第二鉄のムライトへの固溶

図-3には素地への酸化第二鉄固溶量とムライト格子定数との関係を表わす。図から、酸素雰囲気では 1200° , 1300°C に加熱した素地中のムライトの格子定数は Murthy³⁾ らの 1300°C で 200 時間加熱した鉄とムライトとの固溶状態とその傾向が似る。特に、酸化第二鉄の添加量が 12% 以下で 1300°C 加熱した素地の格子定数の膨脹は加熱時間が極端に短かくても Murthy らの結果と一致した。しかし、酸素雰囲気では 4~6 時間という比較的長い加熱方法とかその他の雰囲気では加熱するとムライト格子は純ムライトの格子定数に近い値を示し、格子の膨脹が認められない。すなわち、ムライト中へ鉄が固溶するためには加熱温度、加熱保持時間の外に加熱雰囲気とマトリックスの組成、ガラス量の影響も大きい。本実験では雰囲気中の酸素圧を高めることによって酸化第二鉄の還元が相当さけられ、さらに短時間の加熱でもガラス成分の共存によって相当量の鉄がムライトに固溶して Murthy らの結果と似たのであろう。次に鉄固溶によるムライト格子の伸びが酸素雰囲気よりも窒素雰囲気による加熱で小さくなる原因については、Cooke⁴⁾ らが

Fig. 3. Relation between the amount of Fe_2O_3 added and the lattice constant of mullite.

Fe_2O_3 の酸素脱出は大気中で 1230°C でおこることを見出しているが、窒素雰囲気のように酸素圧が大気圧よりも低い場合には Fe_2O_3 の酸素の脱出はもっと低い温度でおこると思われる。このために窒素雰囲気において 1230°C 以下で 2 時間程度の試料の加熱条件では鉄がムライト格子に固溶するまえに、既に還元をうけてムライト中に入りえないか、あるいは比較的低温度でムライトに固溶した鉄もムライトから飛び出したのかも知れない。そうして図-2、表-4 から推定して Fe_2O_3 が還元して出来た FeO はガラス成分中に FeO が急激に増加していないことから考えて鉄スピネルの生成に貢献したのであろう。滑石成分中のマグネシア分もスピネル以外に鉍物が確認されないところから推定してコージュライトになるよりむしろスピネルの生成あるいはガラス成分となったのであろう。

IV. 総 括

粘土質耐火物のマトリックス部分の加熱変化による鉄の状態を研究し、品質改善の指針とする目的でカオリン-石英-滑石-酸化鉄系素地を調製し、酸素および窒素雰囲気中で二、三の温度に加熱したものについて組成鉍物、ムライトの格子定数変化、素地の色とかガラス中の鉄の状態について調べた。

結果を要約すると次の通りである。

1) 鉄含有マトリックス素地の色調は結晶部分の色よりもガラス成分中に含有される FeO と Fe_2O_3 との比によって変化する。また、その明度は素地の焼結度に影響をうける。

2) ムライト中へ固溶する鉄の量は加熱温度、加熱時間の外に加熱雰囲気とマトリックスの組成、ガラスの量の影響も大きい。

3) 窒素雰囲気では加熱した素地中の酸化鉄は 1200°C 以下の比較的低温度で還元され易く、素地のガラス成分中へ入るよりもスピネルの生成に貢献する。

終りに本研究にあたり御指導をいただいた名古屋大学工学部
応用化学教室の野田稲吉教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 須藤俊男, 粘土鉱物, p. 12 (1959) (岩波).

- 2) 湊秀雄, 鉱物学誌, 4 (6), 456 (1960).

- 3) M.K. Murthy, F.H. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*,
43 [5] 267 (1960).

- 4) S.R.B. Cooke, T.E. Ban, *Mining Engineering*, 11,
1053 (1952). (7/20/64 受付)

VITRIFICATION OF SILICA GEL

By

Kinjiro FUJII and Yoshihiko ISHIDO

(Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo)

シリカゲルのガラス化

藤井 欽二郎・石 堂 善 彦

(東京工業試験所)

要 旨

高温における純シリカゲルの変化を再検討した。テトラエチルオルソシリケートから調製した微粉状シリカゲル (I) を圧縮成形してつくった円板は、石英ガラス容器中、約 1150°C の加熱でガラス化して半透体になる。白金容器中では、このゲルはクリストバライトに変わりやすい。4 塩化珪素を加水分解して塊状に乾燥したシリカゲル (II) は、上記より多少低温、1050°C で透明になり、1100°C では、少量成分おそらく内包された水分を放出してポッピングを起し始める。

ABSTRACT

Transformation of pure silica gel at high temperature was reexamined. Finely divided silica gel (I) was prepared from tetraethyl ortho silicate and then pressed to a disc. It was found to vitrify into translucent mass by heating at about 1150°C in a vessel made of silica glass. In platinum vessel, it was liable to convert into cristobalite. Silica gel (II) was prepared by the hydrolysis of silicon tetrachloride with water and dried to a lump. It became transparent at somewhat lower temperature of 1050°C, then began to pop at about 1100°C owing to the release of minor component, probably water confined therein.

1. Introduction

Vitrified silica bodies are commonly fabricated by melting of high purity quartzite, but they are able to be prepared by sintering of finely divided silica as reported by Vasilos¹⁾ and by Hearn²⁾.

Vasilos described a hot pressing by which powdered fused silica was converted into vitrified silica shape of high density at temperature ranging from 1100°C to 1200°C. In Hearn's process finely divided silica, produced by decomposition of silicon compounds such as silico-chloroform and ethyl silicate in gaseous state, is used to form shape by conventional fabrication techniques. This material is then consolidated into translucent and nonporous body by firing at a temperature above 1200°C, but below the fusion point of silica.

On the other hand, when silica gels made from sodium silicate solution by neutralizing with acid or made from ethyl silicate by hydrolysis are heated at a temperature above 1000°C, they become in general cristobalite^{3),4)} and do not form glass at temperatures ranging from 1000° to 1400°C.

The present study was performed to reexamine that which form of silica, crystalline or glassy,

1) T. Vasilos, "Hot Pressing of Fused Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 517 (1960).

2) J.A. Hearn, "Producing Vitreous Silica Articles", U.S. Pat. No. 2,268,589, January 6, 1942.

3) R.F. Walker, S. Zerfoss, S.F. Holly and L.J. Gross, "Temperature of the Inversion in Cristobalite", *J. Research Natl. Bur. Standard*, 61, 251 (1958).

4) V.G. Hill and R. Roy, "Silica Structure Studies: V, The Variable Inversion in Cristobalite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 532 (1958).