

2.5.2 シラス-石灰, シラス石灰-カオリン系の加熱による固相反応について

蘭田徳幸, 中重 朗, 野元堅一郎

I ま え が き

シラスは焼成温度の上昇にともない, 焼結, 発泡, 溶融の現象を呈し, それぞれ有用な窯業製品が得られることは既に発表してある。(1.2.3.4)

今回はシラス-石灰系およびシラス-石灰-カオリン系の加熱による固相反応機構をX線解析, DTA, TDAによって検討したので報告する。

表 I 原料の化学成分

原 料 成 分	lgloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	Total
シ ラ ス	3.5	73.32	12.19	1.93	1.18	0.40	4.10	3.15	99.12
消 石 灰	25.03	—	—	—	72.86	—	—	—	97.89
入来カオリン	12.17	56.18	30.24	2.04	0.13	Tr	—	—	100.76

III 供試シラスの性状

III-1 鉱物組成および粒度組成

構成鉱物は火山ガラスが主でわずかに斜長石, 石英を含み, 紫蘇輝石, 磁鉄鉱その他は極少である。

図1 供試シラスのX線回折パターン

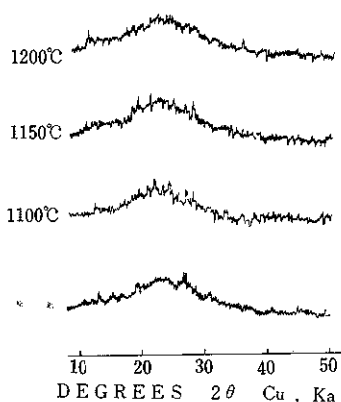


表 2 シラスの粒度組成

mesh 20~42	42~80	80~100	100~150	150~200	200 mesh Pass
0.5%	7.0	18.0	9.0	23.5	42.0

粒度組成は 177 μ ~74 μ の微砂分が約50%を占め, 74 μ 以下のシルト分42%, 特に 105 μ 以下が65.5%で微細粒より構成されている。

IV 調 合

IV-1 シラス-石灰系

II 原 料

本実験に用いたシラスは古江産二次シラスを水力分級した微粒分であり, 消石灰は市販品, カオリンは鹿児島県薩摩郡入来町副田産の入来カオリン⁽⁵⁾である。

それぞれの原料の化学成分を表1に示す。(%)

る。原料シラスおよび, 1100°C, 1150°C, 1200°C焼成物のX線回折を図1, 供試シラスの粒度組成を図2, 表2に示す。

図2 シラスの粒度分布曲線

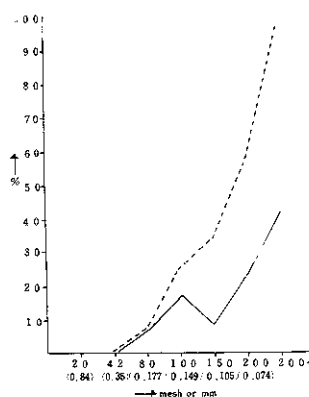


表3に示すようにシラス 100~50%, 消石灰 0~50%, を配合し, 播潰機で1時間乾式で混練した。

表3に配合割合および三成分組成の重量百分比を示す。

表 3 配合割合および組成

	配 合 比 (Wt %)		組 成 (%)		
	シ ラ ス	消 石 灰	S i O ₂	A l ₂ O ₃	C a O
A - 1	100	0	83.86	15.57	0.57
A - 2	97	3	81.58	15.15	3.27
A - 3	95	5	80.05	14.87	5.08
A - 4	90	10	76.24	14.16	9.60
A - 5	85	15	72.35	13.44	14.21
A - 6	80	20	68.46	12.71	18.83
A - 7	70	30	60.51	11.24	28.25
A - 8	60	40	52.41	9.73	37.86
A - 9	50	50	44.14	8.20	47.66

Ⅳ-2 シラス-石灰-カオリン系

シラス-石灰系にAl₂O₃の増加と成型時に可塑性をあたえる目的でカオリンを加えた。

シラス50~60%, 消石灰0~35%, カオリン5

~50%の範囲のものにつき配合し、シラス-石灰

系に準じ調整したものを、金型を用いて含水率10%, 100kg/cm²で加圧成型した。

表4に配合割合および三成分組成の百分比を示す。

表4 シラス-石灰-カオリン系配合割合および組成

試料No.	配 合 比 (Wt %)			組 成 (%)		
	シ ラ ス	カ オ リ ン	消 石 灰	S i O ₂	A l ₂ O ₃	C a O
B - 1	60	40	0	72.61	26.66	0.73
B - 2	60	37	3	71.31	25.46	3.23
B - 3	60	35	5	70.46	24.65	3.23
B - 4	60	30	10	68.34	22.58	9.08
B - 5	60	25	15	66.15	20.47	13.38
B - 6	60	20	20	63.93	18.29	17.78
B - 7	60	15	25	61.63	16.07	22.30
B - 8	60	10	30	59.29	13.79	26.92
B - 9	60	5	35	56.87	11.45	31.67
C - 1	50	50	0	69.60	29.73	0.67
C - 2	50	47	3	68.39	28.53	3.08
C - 3	50	45	5	67.54	27.73	4.72
C - 4	50	40	10	65.40	25.72	8.88
C - 5	50	35	15	63.20	23.66	13.14
C - 6	50	30	20	60.95	21.54	17.51
C - 7	50	25	25	58.63	19.38	21.99
C - 8	50	20	30	56.27	17.15	26.57
C - 9	50	15	35	53.84	14.88	31.28

V 焼 成 試 験

V-1 シラス-石灰系

第3表の配合物を無釉磁製坩堝に各20gとり、エレマ電気炉で焼成した。焼成は800℃、900℃、

1000℃、1100℃、1150℃、1200℃の6段階で昇温度速度は100℃/hrで保持30minとした。焼成温度別色調、焼結状態を表5、図3に示す。

表 5 シラス-石灰系焼成物の色調および焼結状態

試料No.	温度 性状	0 0℃		9 0 0℃		1 0 0 0℃		1 1 0 0℃		1 1 5 0℃		1 2 0 0℃	
		色調	焼締	色調	焼締	色調	焼締	色調	焼締	色調	焼締	色調	焼締
A - 1	1	淡黄	L	黄茶	L	黄茶	L	黄茶	M		H		H
A - 2	2	〃	L	淡黄	L	淡黄	L	〃	M	〃	H	淡黄緑	H
A - 3	3	〃	L	〃	L	〃	L	白	M	淡黄緑	H	〃 H	H
A - 4	4	〃	L	〃	L	白	L	〃	L	〃	H	〃	H
A - 5	5	〃	L	〃	L	〃	L	〃	L	〃	M	暗緑	H
A - 6	6	〃	L	〃	L	〃	L	〃	L	淡黄	M	〃	H
A - 7	7	〃	L	〃	L	〃	L	〃	L	〃	L	〃	M
A - 8	8	〃	L	〃	L	淡黄	L	淡黄	L	〃	L	白	L
A - 9	9	白	L	〃	L	〃	L	〃	L	白	L	〃	L

注：焼結度 L：弱い M：良好 H：熔融

焼成物の焼結状態は表 5、図 3 からも明かなように 1000℃ 迄はシラス自体の焼結は弱くまた CaO の影響も認められないが、1100℃ になるとシラス単味および消石灰低配合の A-2、A-3 は焼結が進み、1150℃、1200℃ では焼結域が広まり試料 A-7 (消石灰 30%) までのものは熔融状態となるが、それ以上の石灰配合比のものは焼結が弱い

色調は焼結度の低い域では淡黄色で、焼結が進むとシラス中の Fe₂O₃ の影響が現れ黄茶→淡黄→暗緑となる。

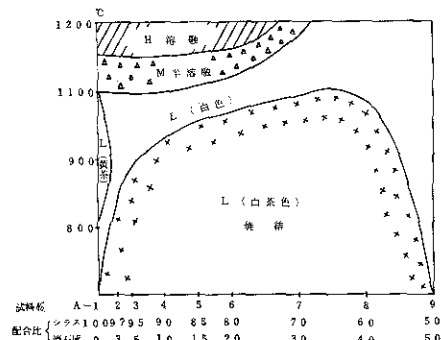
V-2 シラス石灰-カオリン系

表 4 に示す配合比で加圧成型した試験片につき、焼成温度、1150℃、1170℃、1200℃ とし、V-1 と同様な条件で焼成した。

焼成物の焼結状態および呈色は表 6 に示すように、カオリンの添加により焼結温度はシラス-石灰系に比し高まるが、1150℃ 以上では大半が焼結域に入る。

Al₂O₃ の配合比が高く CaO の配合比の低い B-1~B-3、C-1~C-3、のものはシラスお

図 3 シラス石灰系焼結状態



よびカオリン中の Fe₂O₃ の発色による影響で焼結体は黄茶-灰茶色を呈する。

B-5 は 1170℃ で、B-6、C-4、C-5 も 1200℃ になると熔融し淡黄 となるが、CaO の配合比の高い、B-7~B-9、C-7~C-9 のものは、白→白茶の焼結体となる。

表 6 シラス-石灰-カオリン系焼成物の色調および焼結状態

温度 性 状 試料%	1150℃		1170℃		1200℃	
	色	調 焼 締	色	調 焼 締	色	調 焼 締
B - 1	黄	茶 M	黄	茶 M	灰味茶	M
B - 2	〃	〃	灰味茶	〃	〃	〃
B - 3	〃	〃	〃	〃	〃	〃
B - 4	灰味茶	〃	〃	〃	淡黄緑	〃
B - 5	淡黄	〃	淡黄緑	H	〃	H
B - 6	白茶	〃	淡黄	〃	〃	H
B - 7	白	〃	白茶	M	淡黄	M
B - 8	〃	L	白	〃	〃	〃
B - 9	〃	L	〃	L	白茶	〃
C - 1	淡黄	M	淡黄	M	灰味茶	M
C - 2	〃	〃	〃	〃	〃	〃
C - 3	〃	〃	黄茶	〃	黄茶	〃
C - 4	黄茶	〃	〃	〃	淡黄緑	H
C - 5	灰味茶	〃	灰味茶	〃	〃	〃
C - 6	白茶	〃	淡黄	〃	淡黄	M
C - 7	〃	〃	白茶	〃	〃	〃
C - 8	白	〃	〃	〃	白茶	〃
C - 9	〃	L	白	L	白	〃

VI 焼結体のX線解析

シラス-石灰系, シラス-石灰-カオリン系の各温度別の焼結体より結晶の析出温度域, および結晶の種類を検討するため焼成試料を微粉碎して, 理学電機K.K製D-3F型X線回折装置を用い, Target, Cu, Filter Ni, Power 30K.V.P 15mA

Scale Factor 8, Multiplier 0.8,

Timeconst 2の条件で回折を行った。各系の代表的なX線回折パターンとして, A-1, A-5, A-9, B-1, B-7, C-8を図4~9に, 各温度別による析出する結晶の種類を表7, 表8に示す。

表 7 シラスー石灰系

試料 No. °C	析出結晶の種類					
	800	900	1000	1100	1150	1200
A - 1	Glass	Glass	Glass A	Glass	Glass	Glass
A - 2	"	"	" A	"	"	"
A - 3	"	"	L W	"	"	"
A - 4	"	"	L W W		W	"
A - 5	" C	"	W ⁺ L W		W	W
A - 6	C ⁺	C	W ⁺ L W ⁺		W ⁺	W
A - 7	C ⁺	C ⁺ W	W ⁺ R. G W ⁺		W ⁺	P ⁺ W
A - 8	C ⁺	C ⁺ W	W ⁺ R. G W ⁺		W ⁺	W. P
A - 9	C ⁺	C ⁺ W	R ⁺ G. W W		W ⁺	P

A; Andesine

P; Pesudowollastonite

C; Calcite

Q; Quartz

G; Gehlenite

R; Rankinite

L; Labradorite

W; Wollastonite

M; MuLLite

Glass; 特にガラス質

N; Anorthite

表 8 シラスー石灰ーカオリン系

試料 No. °C	析出結晶の種類								
	1150			1170			1200		
B - 1	M.	A	Q	M ⁺	Q	A	M.	Q	
B - 2	M.	A	Q	M ⁺	A	Q	M.	L	Q
B - 3	L.	M	Q	L.	M	Q	L.	M	Q
B - 4	L.	N		L.	N		L.	N	
B - 5	L.	N	G	L.	N	G	A.	L	
B - 6	Glass, W	G		Glass, W			Glass, N		
B - 7	W ⁺			W ⁺	G		N.	W ⁺	P
B - 8	W ⁺	G		W ⁺	G		W.	P	N
B - 9	W.	G		W.	G		W.	P	
C - 1	M.	A	Q	M ⁺	A	Q	M ⁺	Q	
C - 2	M.	A	Q	M ⁺	A	Q	M ⁺	Q	
C - 3	M.	A	Q	M.	Q		M.	L.	Q
C - 4	L.	M		L.	N		L.	N	
C - 5	N.	W		N.	W	P	N.	W.	P
C - 6	N.	W ⁺		P.	N		P		
C - 7	N.	W.	G	P ⁺	N		P ⁺		
C - 8	W.	G		P ⁺			P ⁺		
C - 9	W.	G		P			P.	N	

図4 焼成物のX線パターン (A-1)

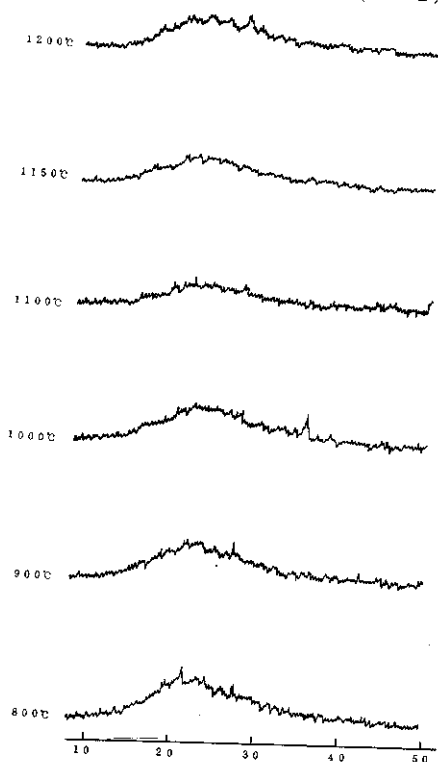


図6 (A-9)

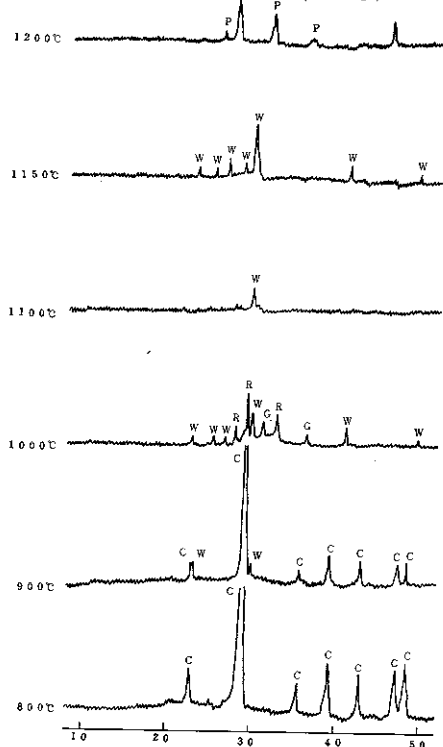


図5 (A-5)

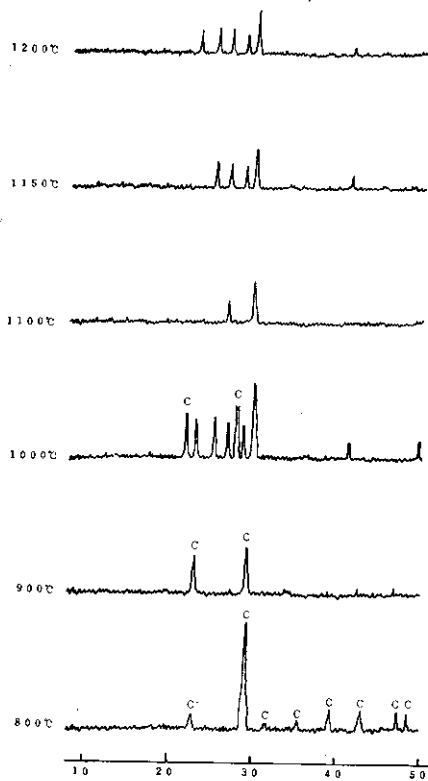


図7 (B-1)

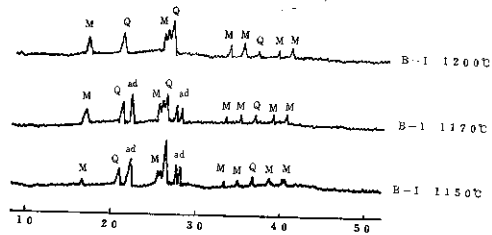


図8 (B-7)

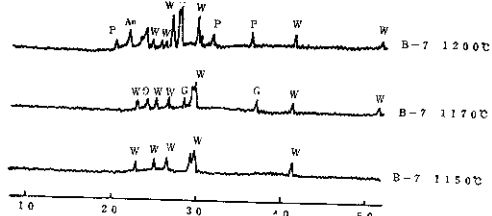
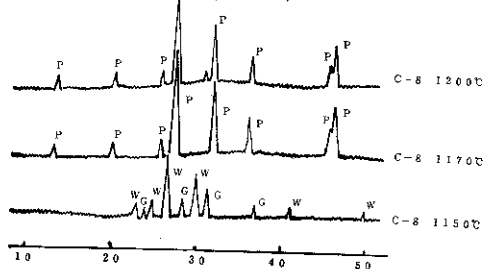


図9 (C-8)



シラス石灰系

A-1: シラス単味では 800℃～1200℃迄は何ら変化なく非晶質なガラスのハローを示すが、900℃～1000℃では微弱な Andesine のピークが見られる。A-5: 消石灰の添加により 800℃、900℃焼成物では未反応の遊離石灰が炭酸化され、非晶質ガラスハロー中に Calcite として晶出してくるが、1000℃になると Calcite のピークは消滅して、 β -Wollastonite (β -CaO $\cdot$ SiO $_2$) の初晶と Labradorite のピークが現れ、1100～1200℃では非晶質ガラスハロー中に結晶の生長した β -Wollastonite のみとなる。

A-9: 800℃では Calcite の明瞭な回折ピークの表れ、900℃で Calcite の他に β -Wollastonite の初晶が A-5 に比し 100℃も低温域で析出する。1000℃では β -Wollastonite の他に Rankinite 3CaO $\cdot$ 2SiO $_2$ の 3.02, 3.18, 2.72Å のピークと Gehlenite 2CaO $\cdot$ Al $_2$ O $_3$ $\cdot$ SiO $_2$ が見出されるが、1100℃、1150℃では β -Wollastonite のみとなり 1200℃では $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転位による高温型の α -CaO $\cdot$ SiO $_2$ (Pseudowollastonite) の 3.20, 2.79 $\cdot$ 1.96Å のピークが現れる。メタ珪配塩 CaO $\cdot$ SiO $_2$ は 1150℃において急速な $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転位を示す⁸⁾一方天然の Wollastonite (β 形) は 1180℃で転移する⁷⁾といわれているが、1150℃焼成物では低温型の β 形のみであるので、シラス-石灰系でやや低く 1150℃を越えた程度で転位が行なわれものと考えられる。

シラス-石灰-カオリン系

B-1: 1100℃焼成物では微弱な Andesine, Quartz, Muillite, のピークが認められ、焼成温度の上昇と共に Muillite 化が進行する。

B-7: 1150℃で β -Wollastonite の結晶が析出し、1170℃は β -Wollastonite の他に Gehlenite のピーク、更に 1200℃になると、Anorthite, CaO $\cdot$ Al $_2$ O $_3$ $\cdot$ 2SiO $_2$ の 3.21, 3.19, 4.05Å のピークと α , β 両種の Wollastonite が

析出する。C-8: 1150℃で β -Wollastonite と Gehlenite のピークが顕著であるが、1170℃になると Gehlenite のピークが消滅して $\beta \rightleftharpoons \alpha$ の転位が行なわれ完全な高温型の結晶度の高い α -Wollastonite のみとなり、1200℃では α -Wollastonite の結晶度が 1170℃に比しやや劣る傾向が見られるがこれはシラスのガラス化が進行する影響を受けたと思われる。

Ⅶ 示差熱分析 (DTA)

シラス-石灰-カオリン系、表 4 の粉末試料 C-7, C-8 について、島津製 DT-2A 型自記式示差熱分析装置を用い、常温から 1200℃までの熱分析を行った。DTA 曲線を図 10 に示す。

条件: Sensitivity $\pm 50\mu v$

Heating rate 10℃/min

C-7, C-8 とともに 520℃附近に Ca(OH) $_2$ の脱水による吸熱ピーク、および 600℃にカオリンの結晶水の放出にともなう吸熱ピークが見られる。

低温型 Wollastonite から高温型 Pseudowollastonite への $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 型転移はその転移温度については諸説があるが⁸⁾ 1150℃附近に $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転移に起因すると思われる吸熱ピークが認められる。

Ⅷ 熱膨脹測定

シラス-石灰-カオリン系生素地および焼結体の熱膨脹曲線を理学電機工業 K.K 製、卓上型微小定荷重熱膨脹計の高温型 (生素地に) および標準型 (焼結体に) を用い各々常温より 1200℃までと 1000℃までとを測定した。代表的な熱膨脹曲線を図 11, 12, 13 に、1170℃、1200℃焼結体の常温より 1000℃迄の平均線膨脹係数を表 9 に示す。

測定条件: (生素地) ϕ 5mm, length 10mm
Sensitivity, 1000 μ , Heating Rate 5℃/min,
Load 5g, (焼結体) ϕ 5mm, length 20mm, Sensitivity 250 μ , Heating Rate 5℃/min, Load 20g

表 9 焼結体の線膨脹係数

線膨脹係数 ($\times 10^{-6}$)		
25℃～1000℃		
試料	(1170℃焼成物)	(1200℃焼成物)
B-7	4.5	7.7
B-8	4.6	7.8
C-7	6.1	8.0
C-8	7.9	8.8

図10 D T A 曲線

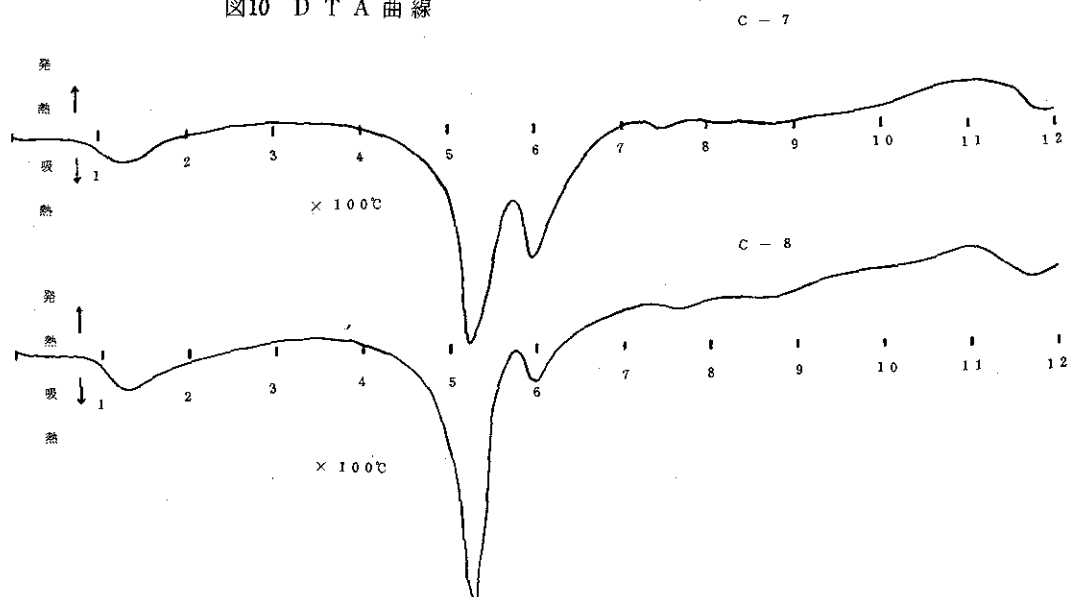


図11の生素地の熱膨脹曲線によると、B-6：400℃附近までわずかに膨脹するが、その後収縮に入り、750～850℃にかけて急激な収縮を示す。850～1150℃まではWollastoniteの析出とガラス化とが相殺される結果、平衡状態となるが加熱温度が上昇するにつれてガラスの生成量が増加するので1150℃附近でまた収縮に入る。

B-7、C-8、それぞれ870℃、920℃まで急激に収縮しつつ膨脹に入る。これは、A-7、およびB-7、C-8のX線解析で認めたWollastoniteの晶出の影響がガラス生成による収縮に打勝つたものと判断される。

表9に示すとおり焼結体の常温より1000℃迄の線膨脹係数は、 $4.5 \sim 8.8 \times 10^{-6}$ 域である。B-7、B-8の1170℃焼結体では未反応石灰の炭酸化の影響で、800℃～900℃にかけて分解をおこし収縮を伴うので、 $4.5, 4.6 \times 10^{-6}$ と小さい値を示すが、1200℃焼結体では反応が促進され低温形の β -Wollastoniteが高温形の α -Wollastoniteに転位することに起因し、 $7.7, 7.8 \times 10^{-6}$ と大きくなる。特に、C-7、C-8の1200℃焼結体で、線膨脹率、線膨脹係数が高いのは α -Wollastoniteの生成量がB-7、B-8

に、比し多いことによるがこのことはX線回析の結果とも一致する。

IX $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 三成分 状態図による検討

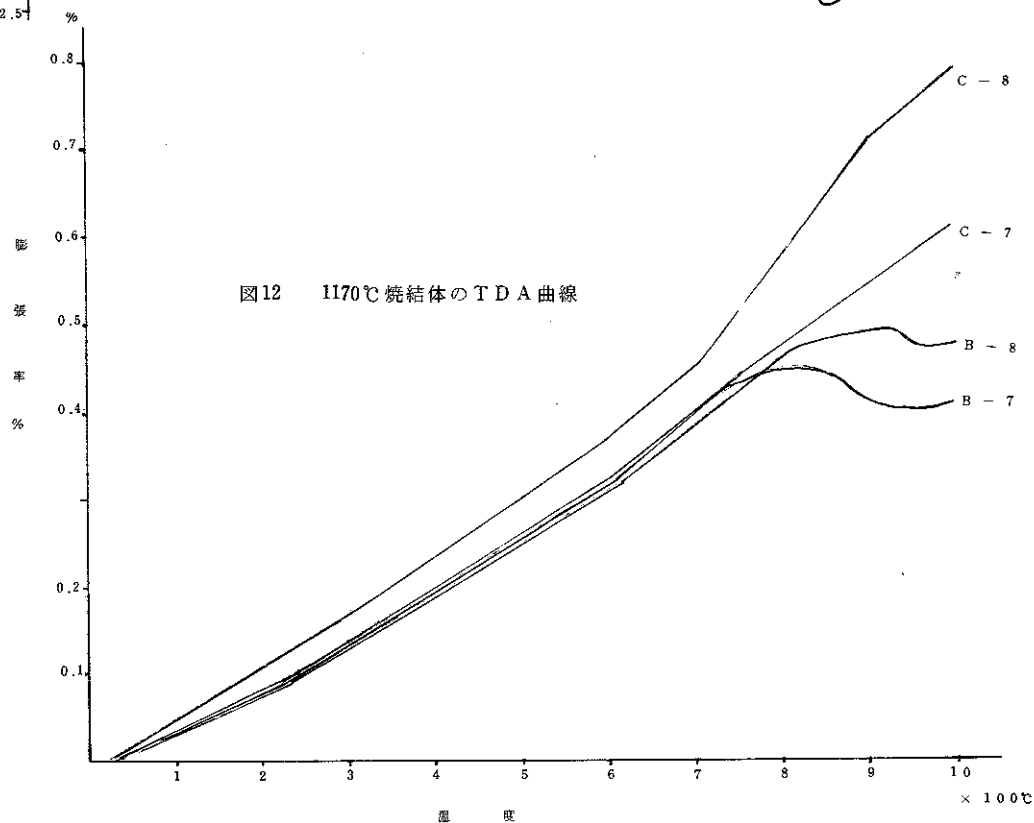
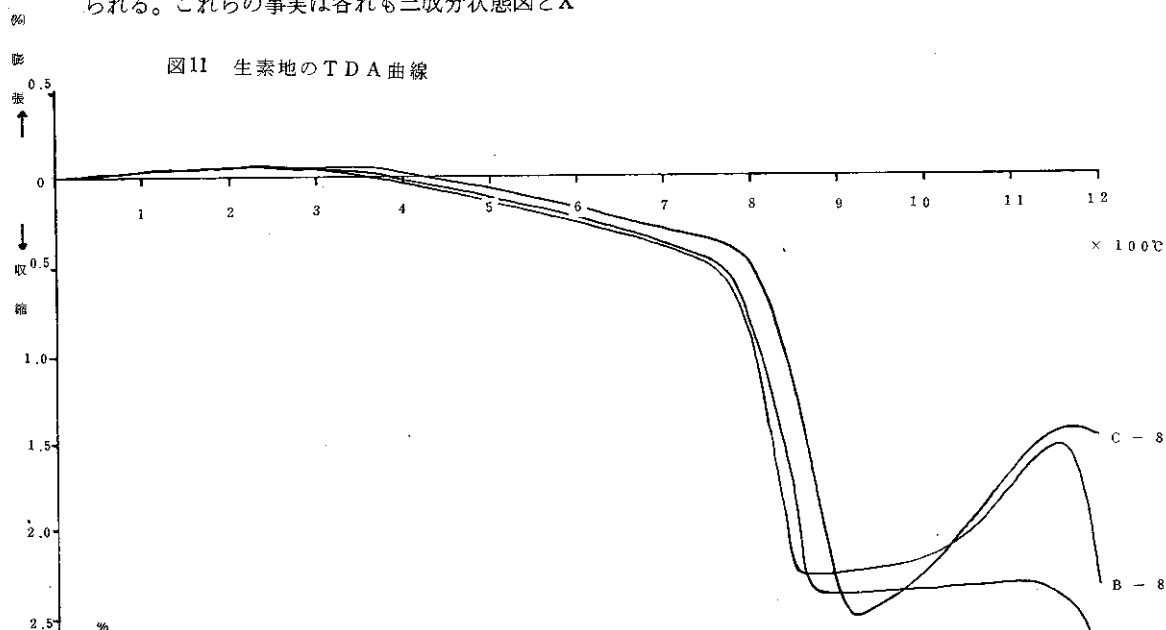
シラス-石灰系、およびシラス-石灰-カオリン系の表3、表4の配合表より、便宜的に $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 三成分系にしぼり概略の組成計算を行って図14の状態図上に投影し、試料の加熱温度と焼結状態、焼結体の物理的性状、析出結晶の種類、および析出温度域等を参考として考察すると、シラス-石灰系の配合物では、MuIIite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、Anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、Wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、Rankinite ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)等の析出がよく符合する、しかしシラスのガラス化が進行するためTridymite (SiO_2)の析出は行われない。CaOの配合比が増加するA-8、A-9では、Wollastonite、Rankiniteの析出が認められる。

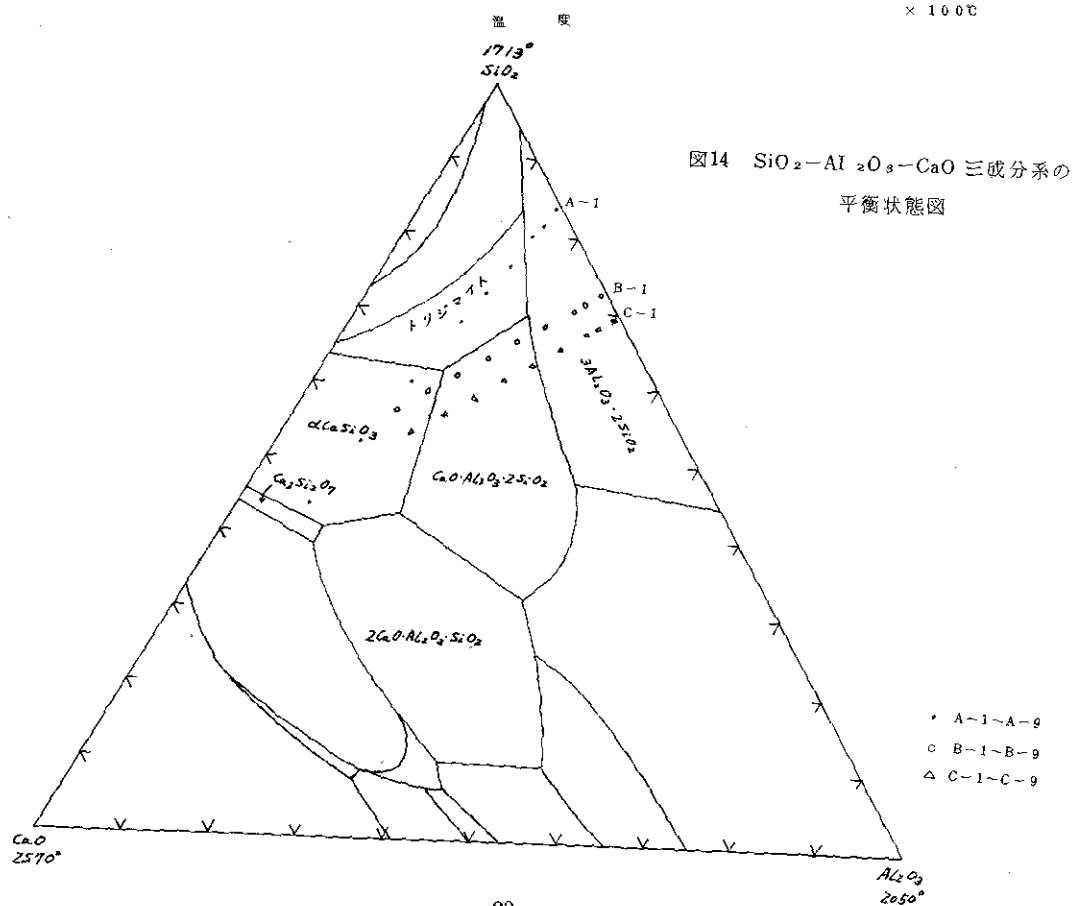
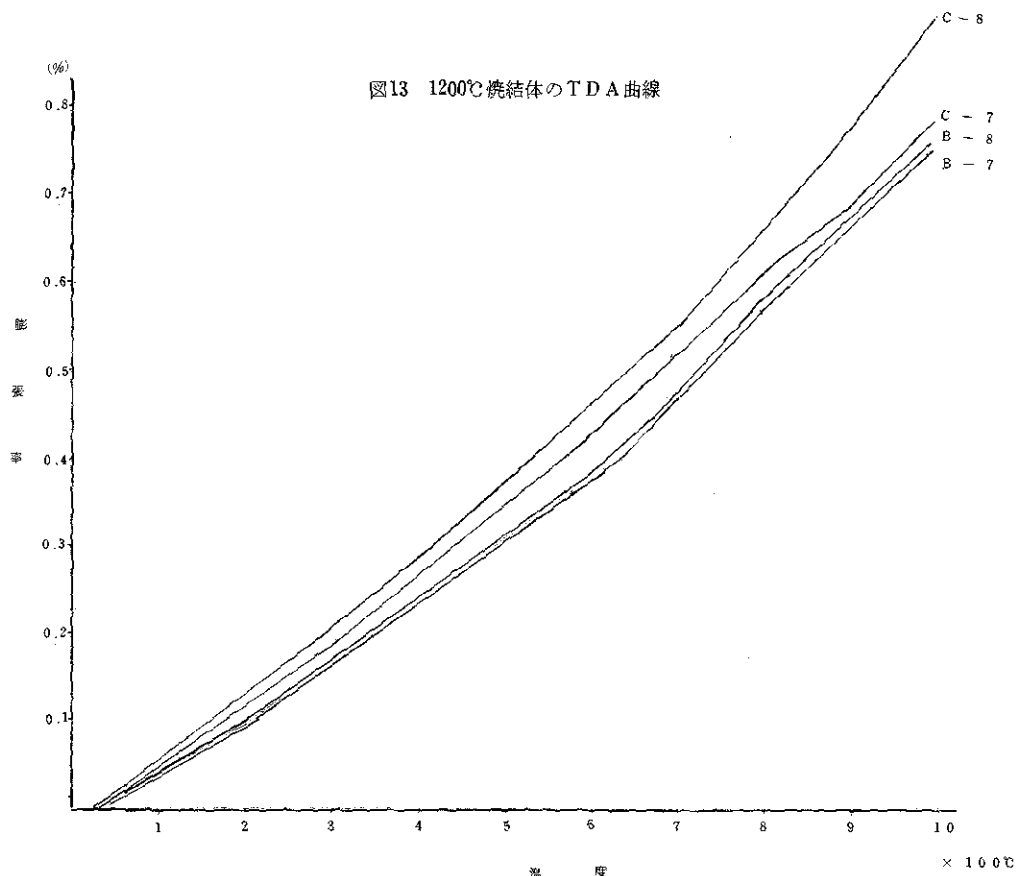
シラス-石灰-カオリン系においては Al_2O_3 の含有比がシラス-石灰系に比して高くなる結果、CaOの配合比の少ないB-1、B-2、C-1、C-2ではMuIIite化が進み1200℃焼成で堅硬な

焼結体となる。

B-7, B-8, C-7, C-8 配合割合のものは1150℃~1200℃の焼成中でWollastonite, Gehlenite, およびAnorthite等の析出が認められる。これらの事実は各れも三成分状態図とX

線解析の結果との符合を示すものであるが結晶析出温度がやや低いと判断される。これはマトリックスとなるシラスガラスの影響によるものと推察する。





む す び

低融点火山ガラスを主体するシラスに石灰、カオリン等を添加した際の固相反応機構について検討し次の知見を得た。

1) シラス-石灰系

CaO 低配合のものは1100℃より溶結がおこり、高配合のものも加熱温度上昇とともにガラス化が進行するが特にA-5の1150℃~1200℃における溶結進行が急激である。これは共融点(1160℃)に近い組成のためである。A-8, A-9配合になると1200℃まではガラス量の生成が少なく β , α 両型のWollastoniteが析出するが、一方未反応のCaOが残留する。

2) シラス-石灰-カオリン系

カオリンの添加により Al_2O_3 の配合比が高まる結果B-1~B-3, C-1~C-4迄の配合域までは加熱温度の上昇とともにMullite化が進み、共融点(1165℃)附近の配合のものはガラス化が早い。

CaOの配合比の高いB-7, B-8, C-7, C-8のものは1150℃~1200℃の焼成で α , β Wollastonite, を主としGehlenite Anorthite等がともなう。

3) これらの反応生成物の熱的性質および物性について検討し合成珪灰石としての利用および珪灰石質焼結体への利用が可能である根拠を示した。

今回は各系の1200℃迄の温度域の固相反応について検討したが今後は更に高温域におけるクリンカー化反応について研究する予定である。

引用文献

- 1) 野元堅一郎：シラスの利用研究：粘土を使用しない赤レンガの製造について (1951) 鹿児島県企画室
- 2) 中重 朗, 肥後盛英, 蘭田徳幸, 水俣キタエ, 野元堅一郎. 鹿児島工業試験場業務報告 (1966) P 12~16
- 3) 中重 朗, 蘭田徳幸, 野元堅一郎
同上： 同誌 (1967) P 6~14
- 4) 同上： 同誌 (1969) P 7~15
- 5) 野元堅一郎：セラミックス 2 (12)
1967 (1967) P 40~44
- 6) 素木洋一：セラミックス外論 (2) 1966

7) 窯業協会編「窯業辞典」丸善 (1963)

P 75

8) 島田欣二, 小牧高志, 川崎淳子, 福重安雄：窯業協会誌 79 [7] 1971 P 251~258

9) 山崎忠之：宮崎県工業試験場研究報告 (1968) 同誌 (1969)

10) 島田欣二, 出雲茂人, 池田靖：鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告 46.5 (1969) P 9~22

2. 5. 3 LPGシャトル窯による 白薩摩の焼成について

肥後盛英, 中重 朗, 野元堅一郎

I ま え が き

白薩摩は近來電熱窯が最も多く使用されてきた。これは白薩摩が酸化焙焼を必要とすること、生産量が少なく長持ち型(25kw程度のもの多し)の電熱窯でよく設備費が比較的安価であること、操業が極めて簡易で失敗が少ないことなどによるものであった。しかし、最近生産量が増加してきたため窯の拡大や増設の必要が生じ、また電熱線の断線対策などにも経済的な負担が問題となってきた。

これらの問題解決にはLPGシャトル窯の導入が最も効果的であると判断し、窯の形態や燃焼装置の方式について検討した。酸化焼成には燃焼装置としては強制送風方式が適当であると思はれるが高価につくので薩摩焼に導入を予定する1m³程度の規模の窯では燃焼ガスの排気に無理のない両引式の岐阜県陶磁器試験場方式の窯とし、中庄のベンチュリーバーナーを使用することとした。窯の設計については同場小南先吾氏の指導をうけた。

II シャトル窯の概略

(1) 窯 の 構 造

台車は長さ116cm, 巾70cm, 床上の高さは90cmとした。煉瓦はLBK28, B6, B5, B2を使用した。築窯は将来の普及を予定して地元で施工できるようにするために地元業者を指定した。燃焼装置の気化器はフローベット, 20kw。バーナーは桂精機製作所の中庄V-1型を使用した。

構造の概要を図-1に示す。