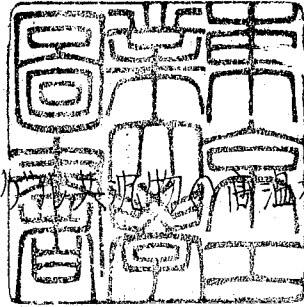


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルミナ-シリカゲル共沈物の高温相変化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	木村脩七
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第86号, 授与年月日:1963年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山田 久夫
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第86号, Conferred date:1963/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



アルミナ-シリカ系耐火物の高温相変化に関する研究

東京工業大学大学院博士課程

木村 脩 七

10/1

アルミナーシリカゲル共沈物の高温相変化に関する研究

目 次

	頁
第1章 緒 論	1
第2章 アルミナーシリカゲルの共沈並びにその高温相 変化	3
2.1 緒 言	3
2.2 共沈ゲルの調製	3
2.3 実験方法	6
2.4 熱分析曲線の吟味	7
2.5 スポネル相結晶に関する考察	10
2.6 ムライトに関する考察	13
2.7 クリストバライトに関する考察	14
2.8 要 旨	16
第3章 アルミナーシリカゲルの共沈物を加熱して得ら れるムライトの性状	17
3.1 緒 言	17
3.2 実験方法	17
3.3 ムライトの生成速度論的考察	18
3.4 ムライトの格子定数に関する検討	21
3.5 ムライトの固溶範囲に関する考察	27
3.6 ムライトの形態に関する検討	29
3.7 要 旨	32
第4章 アルミナーシリカゲル共沈物の高温相変化並び	34

	に高温で生成するムライトに対するアルカリ陽イオンおよび数種陰イオンの影響	34
4.1	緒言	34
4.2	試料の調製	34
4.3	実験方法	35
4.4	熱分析曲線の吟味	37
4.5	スピネル相結晶に関する考察	40
4.6	ムライトに関する考察	42
4.6.1	ムライトの生成温度	42
4.6.2	ムライトの格子定数に関する考察	44
4.6.3	ムライトの形態に関する検討	49
4.7	高温相の変化	52
4.8	クリストバライトあるいはトリゲマイトに関する考察	52
4.9	要旨	55
第5章	アルミナ-シリカゲル系混合物の高温相変化並びに高温で生成するムライトに対する鉄イオンの影響	57
5.1	緒言	57
5.2	試料の調製	57
5.3	実験方法	59
5.4	熱分析曲線の吟味	59
5.5	ムライトに関する考察	62
5.5.1	初期の段階に生成するムライト	62

5.5.2	ムライトの格子定数	65
5.5.3	ムライトにおける酸化鉄固溶に関する考察	72
5.5.4	ムライトの形態に関する検討	73
5.6	クリストバライトに関する考察	76
5.7	要旨	77
第6章	アルミナ-シリカゲル共沈物の高温相変化並びに高温で生成するムライトに対する硼素イオンと弗素イオンの影響	78
6.1	緒言	78
6.2	試料の調製	79
6.3	実験方法	79
6.4	熱分析曲線の吟味	81
6.5	ムライトに関する考察	87
6.5.1	初期の段階に生成するムライト	87
6.5.2	ムライトの格子定数	90
6.5.3	ムライトにおける硼素イオンあるいは硼素イオンと弗素イオンの固溶に関する考察	97
6.5.4	ムライトの形態に関する検討	99
6.6	クリストバライトあるいはトリゲマイトに関する考察	104
6.7	要旨	106
第7章	添加剤に関する考察	108
第8章	総括	115
	文献	121

第1章 緒論

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系に関する諸問題は純学問的見地のみならず応用工業の立場よりも重要な研究の対象として古くより取り上げられてきた。該系の相平衡に関しては N.L. Bowen and J.W. Greig¹⁾ による1924年の研究に始まり、近年多くの研究^{2)~9)} が発表されている。しかし、今日でもなお $Al_2O_3 - SiO_2$ 系窯業材料を製造する上で検討されるべき若干の問題が残されており、その一つとして原料の吟味が挙げられる。 $Al_2O_3 - SiO_2$ 系製品の原料として最も広く使用されるのはカオリン質粘土であって、その主成分であるカオリタイトの加熱性状は近年 G.W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾ の協同研究により総括され、カオリタイト \rightarrow メタカオリン \rightarrow Si_2Al スピネル \rightarrow ムライトの高温相変化は“結晶構造上の連続性”に由来すると結論された。また使用原料の結晶度が高温相変化に与える影響に関しては W.D. Johns¹¹⁾ や小坂¹²⁾ の報告があり、前者は原料の結晶度の高々程ムライト生成が低々を論じ、後者は非晶質に近い天然アロフェンを加熱すると γ -アルミナ型相を通らず、直接ムライトを生成することを認めた。高温相変化に対する不純物の影響に関しては E.B. Colegrave and G.R. Rigby¹³⁾ や Glass¹⁴⁾、奥田¹⁵⁾ の報告がある。

一方不純物を含まない $Al_2O_3 - SiO_2$ 系配合物を人工的に作製し、これについて加熱実験を行なった研究は数多く見られるが、結晶質の Al_2O_3 と SiO_2 とを機械的に乳鉢で混合した材料は $1540^\circ C$ まで加熱してもムライトの生成が認められず¹⁷⁾、これは物理的方法のみによる均質な混合が容易に達せられなことを意味している。他方アルミニウムおよび珪素の塩化物より水酸化物を共沈させたり^{16)~19)}、石英とアルミニウム明

礬²⁰⁾よりアルミナシリカゲルを共沈させたりしてアルミニウムと珪素の共存するゲルを調製し、これらを加熱して高温相変化を研究した報告も若干あり、これらの場合には約 1000°C で発熱反応が起る時に非晶質の状態より直接ムライトの生成が認められた。以上の天然および人工試料の加熱実験結果を総合検討すると、高温における相変化は使用原料により大きく左右されることがわかる。

上記の見地より著者は各成分が均質に存在すると予測される Al_2O_3 - SiO_2 系共沈ゲルを調製し、これを出発原料として高温相変化状態を検討し、かつ生成するムライトの存在温度領域、固溶関係、添加剤に対する影響などについて検討を行なった。

第2章 アルミナーシリカゲルの共沈物並びにその高温相変化

2.1 緒言

第1章に述べたように、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系の高温における相変化は使用原料により大きく左右される。そこで著者は各成分が均質に存在し、かつ不純物を含有しないと予測される $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルを調製し、これを出発原料として高温相変化状態を検討し、さらに、生成するムライトの存在温度領域、固溶関係、添加剤に対する影響などについて研究を行ったのであるが、本章では最初に検討すべき問題としていろいろな組成の $Al_2O_3-SiO_2$ 系ゲルを共沈法により作製し、それらを出発原料として高温相変化を追跡したので、その結果を報告する。

2.2 共沈ゲルの調製

$Al_2O_3-SiO_2$ 系の研究試料を共沈法により調製する手段として、従来採用されたのは主として珪酸ナトリウムとアルミニウム塩より共沈ゲルを析出させる方法で、この場合には一般に共存する Na^+ イオンの除去が困難である。四塩化珪素ならびに塩化アルミニウムより所要の共沈ゲルを得る方法^{16)~19)}も報告されているが、著者の検討したところでは前者が昇華し易いため実験条件の制御が非常に困難である。一般にまた石英は種々の溶媒に対する溶解度が小さいから、これを SiO_2 原として使用するのは適当でない。

以上の見地より、著者は該共沈ゲルの SiO_2 原としてシリコンエチルエステルを、一方 Al_2O_3 原としてアルミニウムエチルエステルを採用した。シリコンエチルエステルは無色透明の液体であって、これを水とエチルアルコールの混合溶液に溶かした溶液よりは徐々にシリカゲルを析出し、その析出速度は析出が高い程大きくなり(図-2.1)または析出ゲルの粒子

径もPHが高い程大である。著者の使用したシリコンエチルエステル試料は関東化学社製特級品で、これより析出させて得たシリカゲルの純度を蛍光分析及び発光分析により検討したが、ぜんぜん不純物の存在は認め

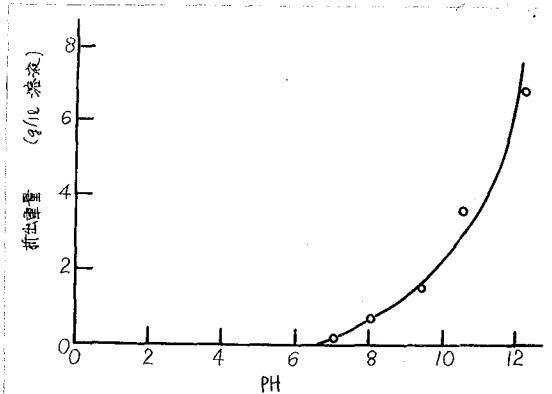


図2-1 シリカゲルの析出量PHの変化の関係

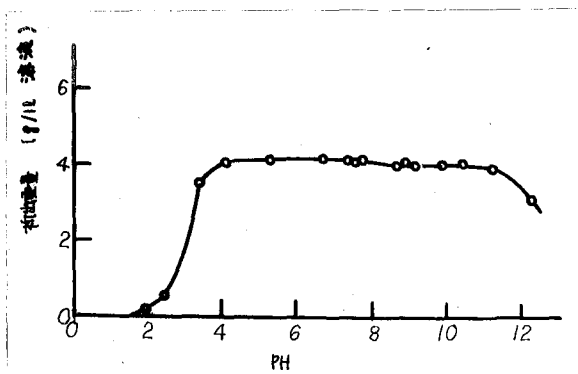


図2-2 アルミゲルの析出量PHの変化の関係

められなかった。一方アルミニウムエチルエステルは塊状白色の固体で、常温におけるエチルアルコールに対する溶解度はそれほど大きくはないが、高温ではかなり溶解する。この溶液からアルミナゲルを析出する速度は図2-2に見られる通りでpH4より10までほぼ一定である。著者の使用したアルミニウムエチルエステル試料は関東化学社製のもので、これより得たアルミナゲル中の不純物を蛍光および発光分光分析によって検討した結果は表2-1に示す通りである、ほとんど無視して差し支えない程度のものである。

表 2-1 アルミナゲル中の不純物

Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Mg	Mn	Ca	Si
0.0164	0.0049	0.0008	tr	tr	±	tr

上記両溶液（シリコンエチルエステルおよびアルミニウムエチルエステル）のアルコール溶液を種々の割合に混合させていろいろな組成の $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルを析出させるのであるが、この際混合液のpHをなるべく高くした方が析出速度を増し、かつ粒子を大きくできることは図-2.1と図-2.2より明らかである。しかるにシリコンエチルエステル液のpHは4.7、アルミニウムエチルエステルのアルコール溶液のpHは5.1であって、両者を混合しただけではpHを充分高くすることはできない。著者はこの欠を補うために、混和液に尿素を添加して温度を約70℃に保ったが、この場合には尿素が加熱されるにつれて分解してアンモニアを生じるために溶液のpHが次第に高まって8.0くらいに到達し、またこの温度においてはアルミニウムエチルエステルのアルコールに対する溶解度もかなり増大するので、所要の粒径の大きい珪酸アルミニウムゲルの析出が能率よく行われるに至った。共沈ゲルの化学組成が両液の混合割合ならびに時間の経過にどのように左右されるかを検討した結果を図-2.3に示す。図より明らかのように共沈ゲルの組成は両溶液の混和割合にのみ左右され、一定割合の混和液よりの析出物の成分は析出時間が経過してもほとんど変化しない。約500ccの混合液より得られる共沈ゲルの量は酸化物の形で約1gである。かくして得られた共沈ゲル数種を今後の研究材料として用いたが、それらの分析結果を表-2.2に示す。

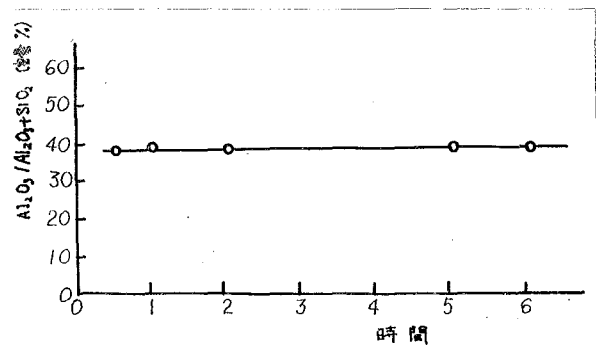
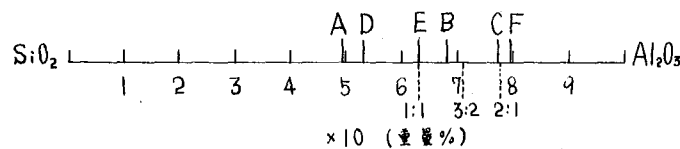


図2.3 共沈ゲルの析出過程における化学組成

表2.2 化学組成

NO	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ (重量%)	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ (モル%)	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ (モル比)
A	49.02 50.98	46.17 53.83	1.0 1.6
B	68.34 31.66	55.98 44.02	1.2 1.0
C	77.61 22.39	67.13 32.87	2.0 1.0
D	53.42 46.58	40.33 59.67	1.0 1.5
E	62.94 37.06	50.02 49.98	1.0 1.0
F	79.03 20.97	68.95 31.05	2.2 1.0



2.3 実験方法

まず上記数種の共沈ゲル試料並びにその加熱生成物を調べるために熱分析、X線試験、赤外線吸収、電子顕微鏡観察などを行なった。以下これらの実験法概要を示す。

示差熱分析；温度上昇速度10°C/分，1000°Cまでカンタル炉，1400°Cまで白金炉。

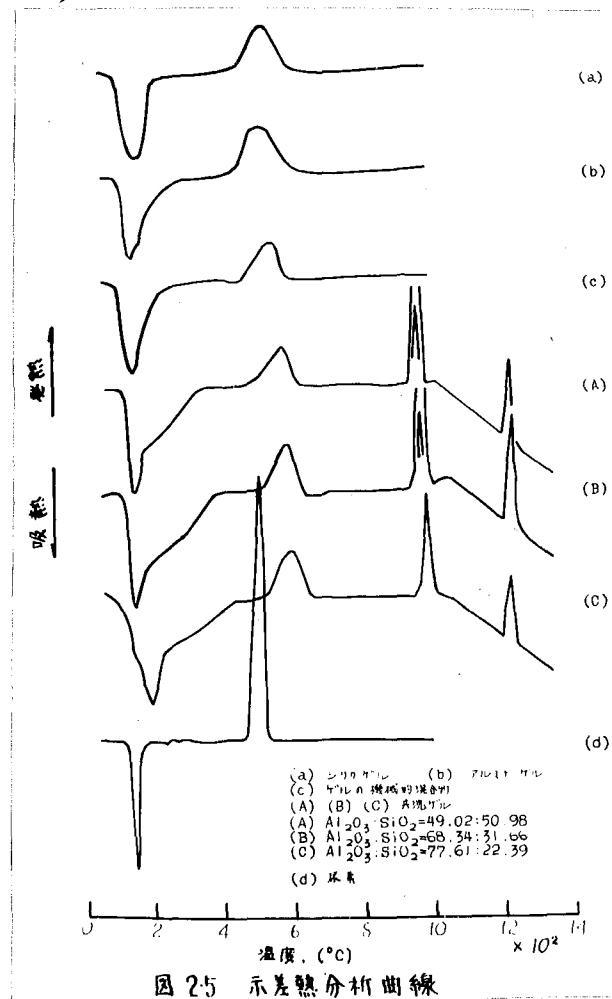
X線試験；理学電機社製ガイガーフレックス，スリット系は1-1-0.2，range select 8，time constant. 4，multiplier 1，ゴニオメーターの回転速度1°20'/分，チャートの送り速度1cm/分，Cu-Kα，35kV，15mAで行なった。格子定数の測定に際してはゴニオメーターの回転速度1/4°20'/分，range select 8あるいは4，標準試料として金属珪素を使用した。

赤外線吸収；島津自記赤外分光光度計のIR型。標準試料にヌジュールを使用した。

電子顕微鏡；日本電子光学社製JEM-5Y型。透過法により12500倍まで拡大。

2.4 熱分析曲線の吟味

上記数種の共沈ゲルのうち (A), (B), (C), 3種の試料の示差熱分析を行なった結果は図-2.5の通りである。また比較のためにシリカゲル、アルミナゲル、シリカゲルとアルミナゲルとを乳鉢で機械的に混合したもの、尿素の4者の示差熱分析も行なったのでその結果を図-2.5に示す。



共沈ゲル試料 A, B, C の熱分析結果はいずれも 100°C ~ 200°C に吸熱ピーク, 500°C ~ 600°C , 約 1000°C および約 1200°C の 3 個所に発熱ピーク (以後第 I, 第 II, 第 III の発熱ピークと呼ぶ) がある。 100°C ~ 200°C の吸熱ピークが吸着水の脱水によることはいうまでもない。また第 I 発熱ピークが尿素の燃焼にもとづくものであることは図-2.5(d) と比較すれば明らかである。

また第 II 発熱ピーク直前の温度に各試料を 48 時間保ったものについて X 線試験を行なった結果は結晶相の存在が認められなかったが (図-2.6), 第 II ~ 第 III 発熱ピーク間の諸温度まで加熱された試料中には少量のスピネル相結晶の存在が認められ (例. 1000°C , 図-2.7), このことより第 II 発熱ピークは非晶質状態の物質が結晶化する際に放出する熱エネ

エチルアルコール溶液より共沈させた化学組成 Al_2O_3 : SiO_2 比が 3:2 に近いゲル (B) の電子顕微鏡写真を図-2.4 に示す。尿素は水洗によって除去するように試み、X 線回

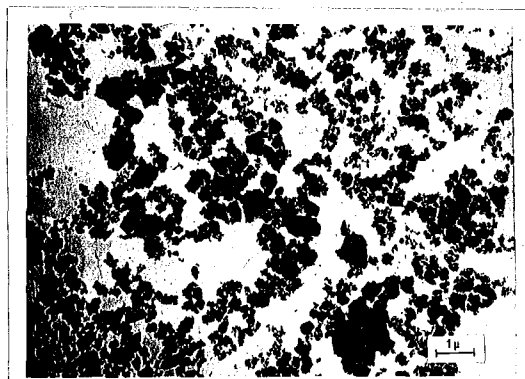


図 2.4 共沈ゲル, Al_2O_3 : $\text{SiO}_2 = 3:2$
析出の際の状態。

折図では非晶質のみで結晶質の存在が認められなかったが後に記すように示差熱分析で尿素の燃焼が認められ沈降ゲル中の尿素の除去は完全ではない。しかし高温では尿素は燃焼して本系にはもはや存在せず、高温相の変化及びムライトの検討には差支えのないものと考えた。

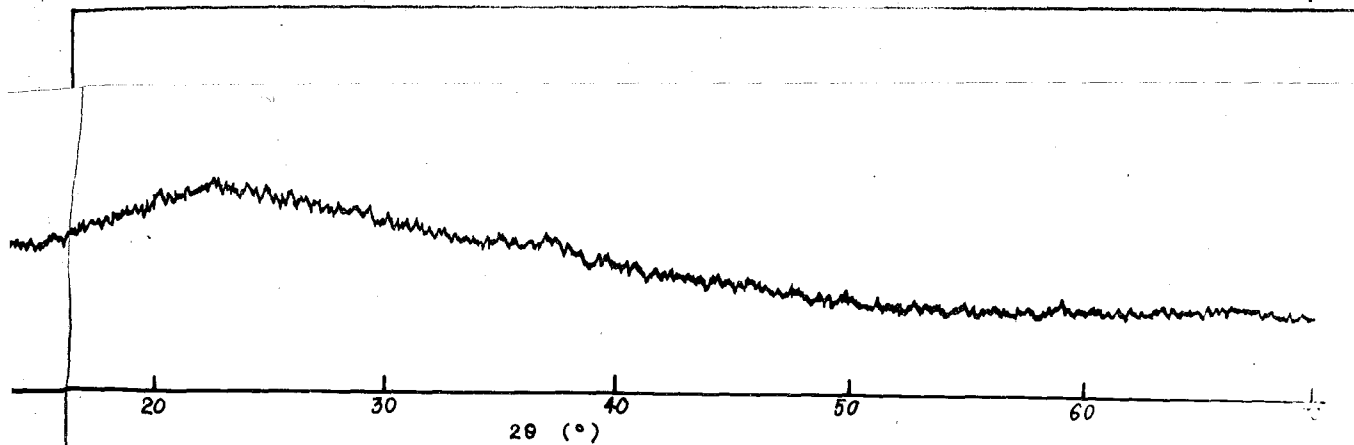


図2.6 950°Cまで加熱した共沈ゲルのX線回折図

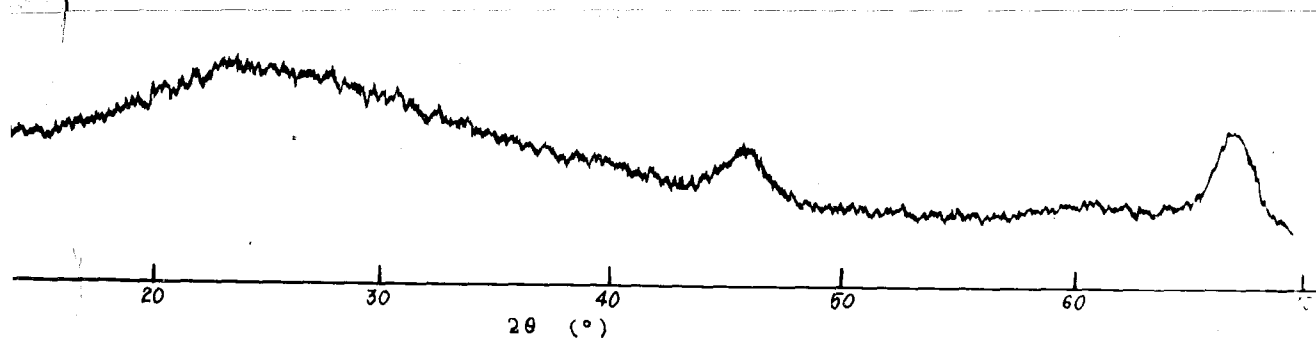


図2.7 1000°Cまで加熱した共沈ゲルのX線回折図

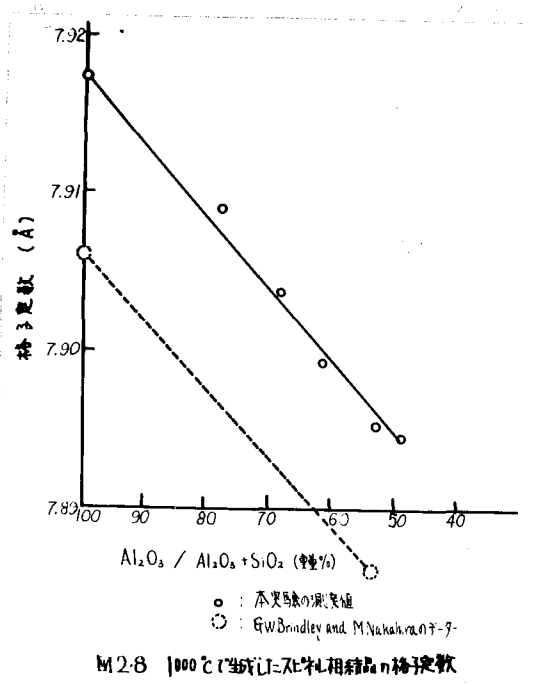
ルギーに基づくものと考えられる。

また第Ⅲ発熱ピーク直後の温度まで加熱された試料をX線で調べると、もはやスピネル結晶相は認められず、代ってムライト結晶の回折線が現われる。すなわち、第Ⅲ発熱ピークは準安定状態のスピネル相結晶が安定結晶であるムライトに転移する際に発生する熱エネルギーに基づくものと解釈する。

またシリカ、アルミナ両ゲルを機率的に混合した試料の熱分析曲線には、共沈ゲルの熱分析曲線に現われる第Ⅱ発熱ピークに該当するシャープなピークが認められず、このことは問題の共沈ゲルが単なるシリカゲルとアルミナゲルの混合物ではなくて Al^{3+} や Si^{4+} が互に陰イオンを介して結合し合った“珪酸アルミナゲル”と称すべきものであることを示す。

2.5 スピネル相結晶に関する考察

前述のように、共沈ゲルを $1000^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に加熱するとスピネル相結晶を生じる。これが単なる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるか、とひとし G.W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾により指摘された“Al-Si Spinel”であるかを決定するは非常に重要であるが、該スピネル相結晶のX線回折ピークの幅が相当広いので、格子定数を精密に決定するのはかなり困難である。しかし、なるべく正確な値を得るために内部標準試料として金属珪素を添加し、(400)及び(440)の半価幅の中心を精密に測定して、5試料の加熱物中に生じているスピネル相結晶の格子定数を計算した結果は図-2.8に示す通りである。



G.W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾はカオリナイトが分解して“Si-Al Spinel”を生成することを報告したが、宇田川はこれを広義にとりあげ、絹雲母より生成する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型結晶をスピネル相結晶と名付けた。著者はこれに準じて使用する。

この図より明らかたがように、問題のスピネル結晶相の極子定数は試料（未加熱共沈ゲル）の SiO_2/Al_2O_3 の値が小さくはる程増大してあり、このことはこれらが単なる $\gamma-Al_2O_3$ でなく、その4配位の位置の Al^{3+} を Si^{4+} がいろいろな割合で置換したものであることを示す。このことを別の面より確認するために、該試料とシリカゲル加熱物、および $\gamma-Al_2O_3$ の赤外線吸収試験を行なったが、その結果は図-2.9に示す通りである。

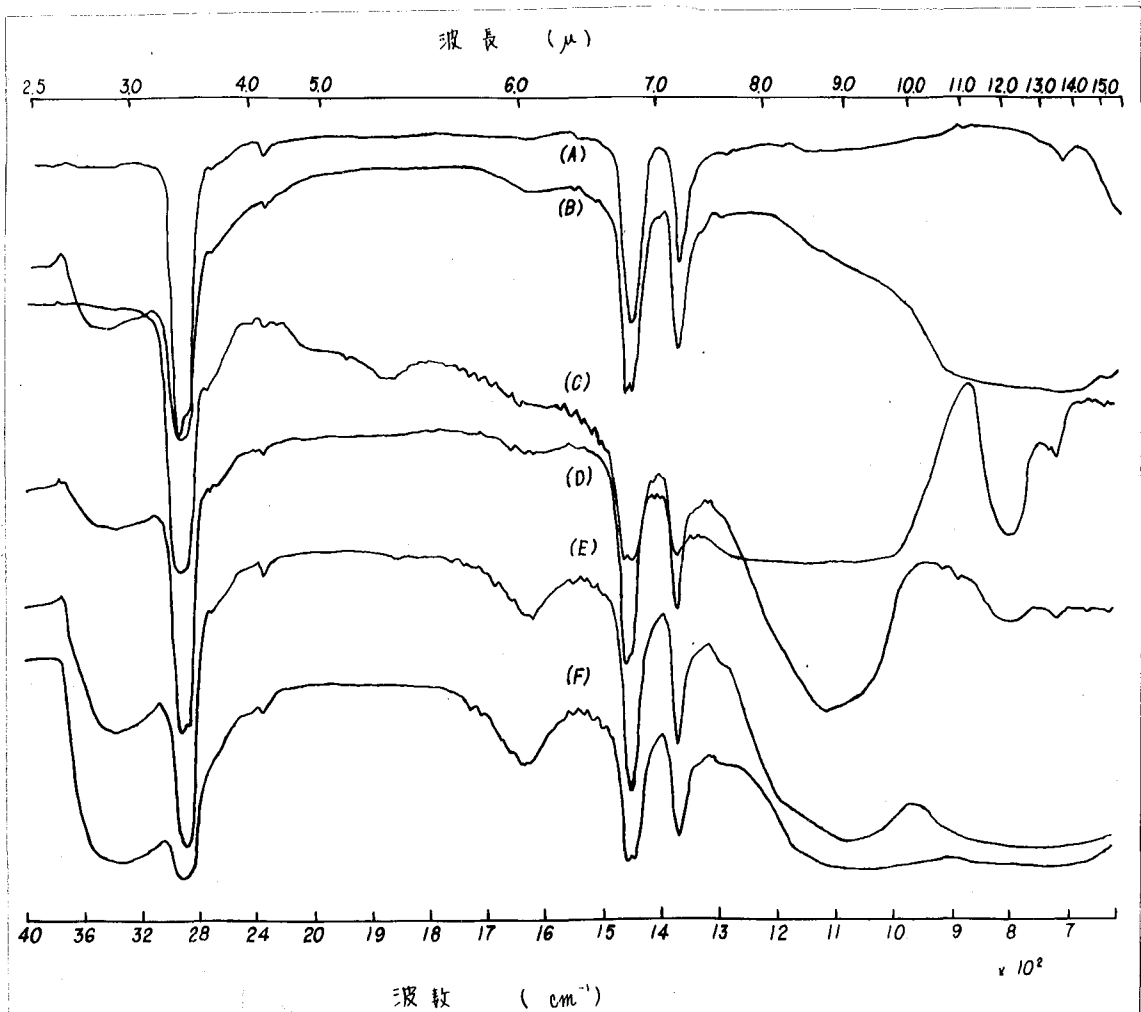


図 2.9 共沈ゲル試料の赤外線吸収
 (A) ノゾール (B) アルミナゲルを1000°Cまで加熱 (C) シリカゲルを1000°Cまで加熱
 (D) 1000°Cまで加熱したシリカゲルとアルミナゲルの機械的混合物
 (E) アルミナ-シリカゲル ($Al_2O_3:SiO_2=3:2$) を1000°Cまで加熱
 (F) (E) と同一試料を950°Cまで加熱

この図より明らかなように、波数 $1100(\text{cm}^{-1})$ 附近に現われる Si-O による吸収はシリカゲルの場合(約 1120)と共沈ゲルの場合(約 1080)とで明瞭に異なっており、このことも該スピネル相結晶の4配位の位置(シリカゲルは Si^{4+} のみであって)を Al^{3+} が置換している、 Si-O 結合に若干影響を与えていることを示す。G. W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾はこのように Al-Si Spinel がカオリン鉱物加熱物中に生成しているのを確認し、このような安定度の低い物質が加熱操作中に生じる原因を、出発物質であるカオリン鉱物よりの結晶構造的連続性に帰している。

著者は勿論この説に異議をさしはさむものでは無いが、本報で扱うような非晶質共沈ゲルを加熱したものの中にもカオリタイトの場合と同程度の温度で、 Al-Si Spinel が生じていることを考え合わせると、この結晶は当該温度領域ではそれ程安定度の低いものではなく(もちろん最安定相ではない)、したがっていろいろな出発物質を加熱した場合に準安定的に生成する可能性が多いと想像される。他方、ある種の $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系共沈ゲル(本研究のものとはぜんぜん異なる製法による)を加熱した時にはスピネル相を通らず、非晶質状態より直接ムライトを生じる場合もある^{16)~20)}。しからばどのような出発物質を加熱した場合に最も Al-Si スピネルを生じやすいか? これを総合的に論じるには今後多くの研究が必要であろうが、著者の見解では出発物質中の Al^{3+} の酸素に対する配位が最も大きく影響すると思われる。

なお G. W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾はカオリタイトを加熱して得た Al-Si Spinel と $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ との格子定数の差を認めただが、その結果も参考のために図-2.8に併記してある。著者により得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/$

共沈ゲルの生成に際して pH が7以下の領域で析出したことが特徴である。

SiO₂ 格子定数曲線が G. W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾ の値とほぼ平行しているのは注目に値する。両曲線が完全には一致していないが、その理由は両者の操作条件（特に試料の加熱保持時間）の差が各々の結晶度に影響しているからであろう。

2.6 ムライトに関する考察

Al₂O₃ - SiO₂ 系の常圧における高温相として最も安定なのは言うまでもなくムライトである。本共沈ゲル加熱物中にもムライトが多量に存在しており、その生成機構や固溶範囲、結晶度などに関する検討は特に注意して行なった。その結果の詳細は記載はかたがりの紙数を要するので次章に譲り、ここでは現在までに得られた生成機構を簡単に総括することにとどめる。

1) 熱分析曲線（図-2.5）の第Ⅱ発熱ピークより高い温度に試料を保持するとムライトが生成するが、第Ⅱ-第Ⅲ発熱ピーク間の温度ではその生成速度が極めて緩慢であるのに対して、第Ⅲ発熱ピークより高温になると生成速度が急激に増大する。試料中に含まれるムライトの量をX線的に定量し、その結果を反応速度論的に整理した結果より判断すると、該ムライト結晶の生成は第Ⅱ-第Ⅲ発熱ピーク間では自触作用を伴うムライト結晶核の二次元的成長段階にあり、第Ⅲ発熱ピークより高温においてはムライト結晶核の3次元成長段階にあつたと推定される。

2) 本共沈ゲルを加熱して得られるムライトの格子定数は決して一定ではなく、 $a = 7.54 \sim 7.56(\text{Å})$ 、 $b = 7.69 \sim 7.70(\text{Å})$ 、 $c = 2.88 \sim 2.89(\text{Å})$ の範囲で変動する。しかし同一共沈ゲルを1300°C以上の諸温に長時間保持すると、そのうちに含まれるムライトの格子定数はそれぞれ一定値に収斂する。この過程は時間の経過と共に生成したムライトの結晶度

が次第に高くなり、遂にこの温度における安定な格子状態に到達することを示す。

上記のムライト格子定数の収斂値が加熱温度や原共沈ゲルの組成にどのように左右されるかを検討した結果は次の通りである。

(i) 同一共沈ゲルをいろいろな温度に加熱保持し、試料中のムライト格子定数収斂値については、a 及び b は加熱温度が高くなる程小さく、c は加熱温度が高くなる程大きい。

(ii) 原共沈ゲルの組成が $Al_2O_3/SiO_2 < 3/2$ のものでは a も b もほぼ一定の値を示すが、 $Al_2O_3/SiO_2 > 3/2$ では a の値が増大する程 a は大きく、b は逆に小さくなる。また、 $2/1 > Al_2O_3/SiO_2 > 3/2$ の範囲のものでは c の値はほぼ一定であるが、 $Al_2O_3/SiO_2 < 3/2$ のものではこの値が減少する程 c の値も小さくなる。

(ii) の結果は本共沈ゲルより得られるムライトの組成が $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ とは限らず、最近諸学者により認められ始めたように $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2 \sim 2/1$ の範囲の固溶体の存在ありと認めらるる、 $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 に富む固溶体の存在をも暗示する。

3) 最近固相反応で生じるムライトは針状（而非く塊状であるとの研究報告があるが、著者が本共沈ゲルを加熱して得たムライトを非酸処理した後電子顕微鏡で調べたところではやはり針状結晶が主であった。

2.7 クリスタバライトに関する考察

一般に $Al_2O_3 - SiO_2$ 系粘土鉱物（カオリン・雲母など）を $1200^\circ C$ 付近まで加熱するとクリスタバライトを生じることが知られているので、比較のために本共沈ゲル試料をも同程度の温度まで加熱して、その中にクリスタバライトが生じているかを X 線的に検討した。その結果調製した数種の共沈ゲル試料中、 SiO_2 分に富む試料 A の加熱物にクリスタバ

イトの回折線を認めた。

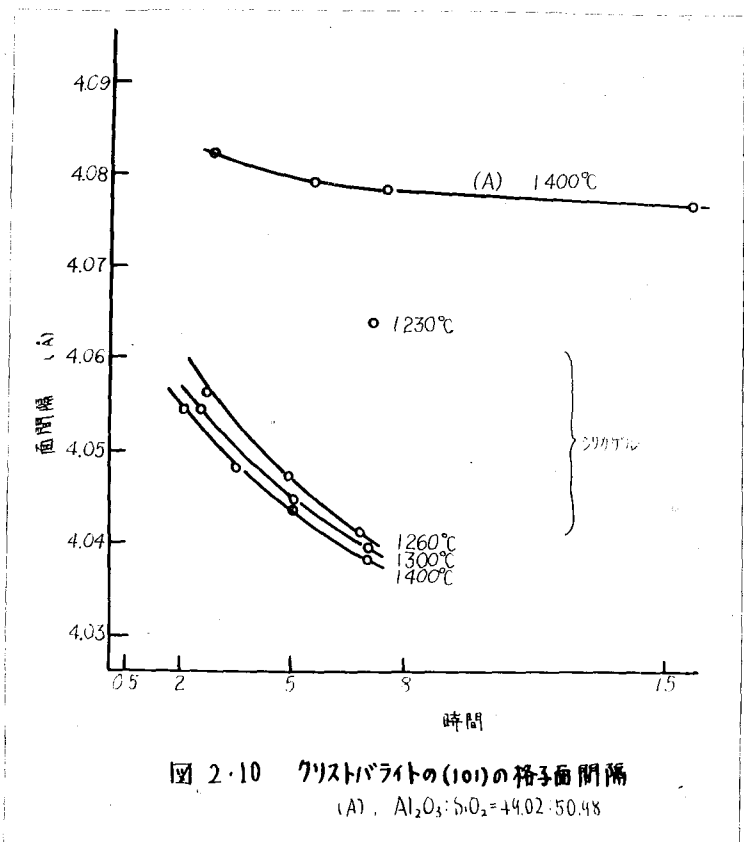


図 2.10 クリスタライトの(101)の格子面間隔 (A) Al₂O₃・5SiO₂=49.02・50.98

さて図-2.10に明らかたように共沈ゲルA加熱物中のクリスタバライ
 イトのdの値は、純粋なシリカゲルを同一条件に加熱して得たクリスタ
 バライトのdの値に比し明瞭に大きい。両者の差は到底結晶度の差に基
 づくとは考えられない。もし結晶度の差であるなら、図-2.10のA試料
 加熱物中のクリスタバライトに対する回折線が、保持時間が長くなる程
 シリカゲル加熱物中に生じるクリスタバライトの回折線に近づくはずで
 あるが、そのような傾向はぜんぜん見られない。したがって両者の差は

化学成分上の差、すなわち、A試料加熱物中のクリストバライトには僅か Al_2O_3 が固溶しているために d の値が大きくなっているのではないかと推定される。

2.8 要 旨

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系高温相変化を珪酸アルミニウム共沈ゲルを出発原料として検討した。共沈ゲルはシリコンエチルエステルおよびアルミニウムエチルエステルのエチルアルコール混合溶液に尿素を添加して pH を約 5.0 より 8.0 に移行させた。

示差熱分析曲線の吟味から、共沈ゲルを使用して検出された $1000^\circ C$ 付近の発熱反応は非晶質状態よりスピネル相結晶への結晶化に由来し、また約 $1200^\circ C$ の発熱反応は準安定なスピネル相結晶が安定な相であるムライトへの転移に基づく。

スピネル相結晶は $1000 \sim 1200^\circ C$ で生成し、格子定数ならびに赤外線吸収の測定より判断すると、これは単なる $\gamma - Al_2O_3$ ではなくて 4 配位の位置の Al^{3+} を Si^{4+} がいろいろ割合で置換したものであって、その格子定数は Al_2O_3 / SiO_2 が増大する程大きくなる。

ムライトは約 $1000^\circ C$ 以上で生成するが、約 $1200^\circ C$ 以下では極めて緩慢であり、さらに高温では急激に増大する。また、このようにして生成するムライトの組成は必ずしも $Al_2O_3 / SiO_2 = 3/2$ ではなく、 $Al_2O_3 / SiO_2 = 3/2 \sim 2/1$ の範囲の固溶体の存在することはもちろん、さらに SiO_2 分に富む固溶体の存在も暗示した。ムライトの形態は電子顕微鏡観察によると主として針状結晶である。

SiO_2 が多い組成の共沈ゲル加熱物からはクリストバライトが生成するが格子間隔の測定より判断するとクリストバライトに Al_2O_3 が固溶していると推定される。

第3章 アルミナーシリカゲルの共沈物を加熱して得られるムライトの性状

3.1 緒言

ムライト結晶に関する最近の智識の進展はまことに著しく、特に H. Scholze²¹⁾, A. Neuhaus und W. Richartz²²⁾, S. O. Agrell and J. V. Smith²³⁾ などの業績は注目すべきものがある。しかし、これらの諸業績にもかかわらずムライト結晶に関して今は未解決の分野が少なくなく、特に、ムライトの安定存在領域、固溶範囲、熔融機構などに関する諸問題は現今でも論争的となっている。

著者は第2章において $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの加熱変化に関する実験結果を報告したが、その際生成するムライト結晶に関して詳細に検討した結果を本章に総括する。

3.2 実験方法

この研究の出発原料である $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの調製方法は第2章に詳記した通りであるから、ここには再録しない。本章の実験に対して調製された共沈ゲル試料は Al_2O_3/SiO_2 の値がほぼ1のもの(試料A)、3/2のもの(試料B)、2/1のもの(試料C)の3種であって、詳細な組成は表に示す通りである。

表3-1 化学組成

NO	$Al_2O_3:SiO_2$ (重量%)		$Al_2O_3:SiO_2$ (モル%)		$Al_2O_3:SiO_2$ (モル)	
A	49.02	50.98	46.17	53.83	1	1
B	68.34	31.66	55.98	44.02	3	2
C	77.61	22.39	67.13	32.87	2	1

これら共沈ゲル試料を白金電気炉内 ($1200^{\circ}\sim 1550^{\circ}\text{C}$) およびカンタル炉内 ($1000^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$) で、それぞれ所定の温度に所定の時間保持し、それらのうち生成したムライトの格子定数、量、形態等を検した。格子定数および生成量の測定には理学電機社製およびphilips社製X線回折装置を使用した。これらの測定条件は次の通りである。理学電機社製: $\text{CuK}\alpha$, 35 KV, 15mA, スリット系は1-1-0.2, range select. 8, Time Const. 4, Multiplier 1, ゴニオメーターの速度 $1/4^{\circ}2\theta/\text{分}$, 記録紙速度 1 cm/分。Philips社製: $\text{CuK}\alpha$, 36 KV, 20mA, スリット系は1-1-1, range select. 8, Time Const. 4, Multiplier 1, ゴニオメーターの速度 $1/4^{\circ}2\theta/\text{分}$ 記録紙速度 2/3 cm/分。

ムライトの格子定数の計算には結晶の発達が充分なものである。(002), (041), (401) などの回折線を使用した。結晶の発達の充分なものでは (250), (520), (331) などの回折線をも計算に入れて正確を期した。ムライトの生成量の測定には内部標準法を採用した。標準物質には炭酸カルシウムを選び、ムライトの (220), (111), (121), (211), (041), (401), (002) などの各回折線に対する検量曲線を作成したが、その際ムライトの純物質が得られなかったり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2$ の共沈ゲルを 1500°C で6時間焼成したものであっても 1180°C で3時間焼成した後4% HF で処理して非晶質部分を除去したものをムライト100%の純物質と仮定して使用した。

ムライト結晶の形態の測定には主として日本電子光学社製電子顕微鏡を用い、12500倍まで拡大した電子顕微鏡写真により観察を行った。

3.3 ムライトの生成速度論的考察

前章に詳記したように $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系共沈ゲルの熱分解曲線には、 1000°C 付近および 1200°C 付近に著しい発熱ピークがある。ムライト

の生成がX線的に確認されるのは第1次発熱ピークを過ぎてからで、試料B ($Al_2O_3/SiO_2 \approx 3/2$) では $1000^\circ C$ に約50時間保持した試料中にはやくもムライトの回折線が認められる。他の2試料も $1050^\circ C$ に長時間保持するとムライトの生成が認められるが、どの試料の場合でも第2次発熱ピーク以下の温度(おなわち、約 $1200^\circ C$ 以下)ではムライトの生成速度は極めて緩慢である。しかるに第2次発熱ピークを過ぎるとムライトの生成速度は非常に急激になり、結局第2次発熱ピーク温度を境としてムライトの生成機構に本質的差異があることを推察させる(各温度および保持時間におけるムライトの生成量は図-3.1に示す通りである)。

第1次および第2次発熱ピーク間の温度領域におけるムライトの生成機構を考察するに当たっては、これを考慮しなければならぬのは、これと共存するスピネル相結晶(いわゆるSi-Alスピネル、前章参照)との関係である。スピネル相結晶もムライトも第1次発熱ピーク以後に生成するが、ムライトはスピネル相結晶に比べて常に生成開始が遅れていることや、ムライトの生

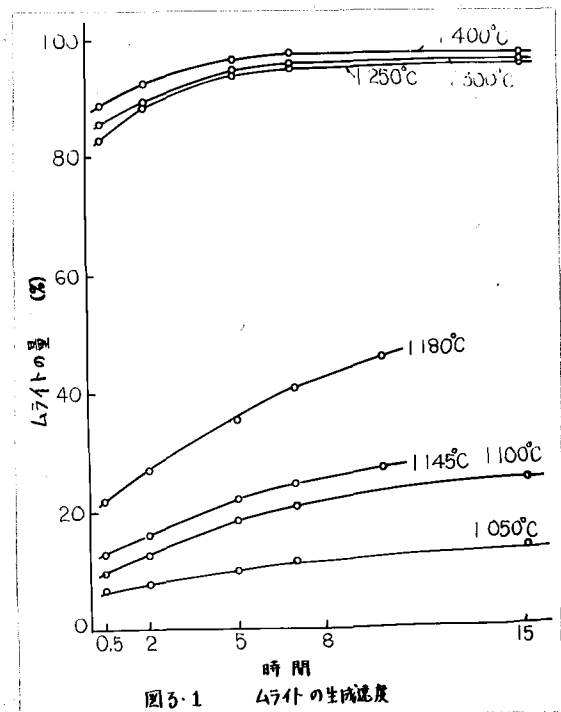


図-3.1 ムライトの生成速度

成量が増大する時にはスピネル相結晶の生成量は減少することなどは(図-3.1, 図-3.2参照), ムライトがスピネル相結晶の熱分解反応により構成されることを暗示する。この見地よりムライトの生成量と時間との関係(図-3.1)が熱分解反応の一般式 $da/dt = K(1-x)^n$ に適合する

か否を檢しにが、 n
 にどのような値を假
 定しても成り立たない。
 そこで自触作用を伴
 う熱分解反応の一般
 式 $d\alpha/dt = K\alpha^n(1-\alpha)^m$ について檢
 した結果、 $n=1$ 、

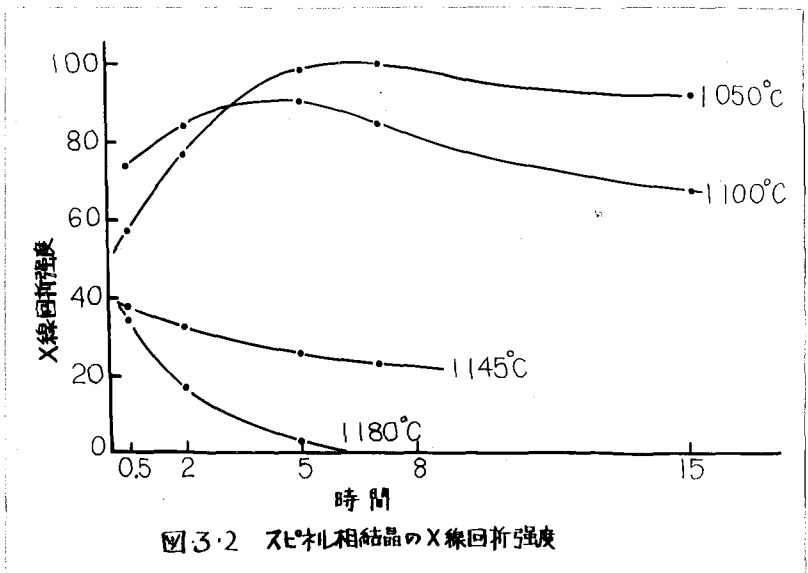


図3.2 スピラル相結晶のX線回折強度

$m=1$ の場合、すなわ

ぬら $\log(\alpha/1-\alpha) = Kt$ にムライト生成量と温度との関係がほぼ適合す
 ることがわかった (図3.3参照)。以上の事実より判断すると、第一
 次-第二次発熱ピ-

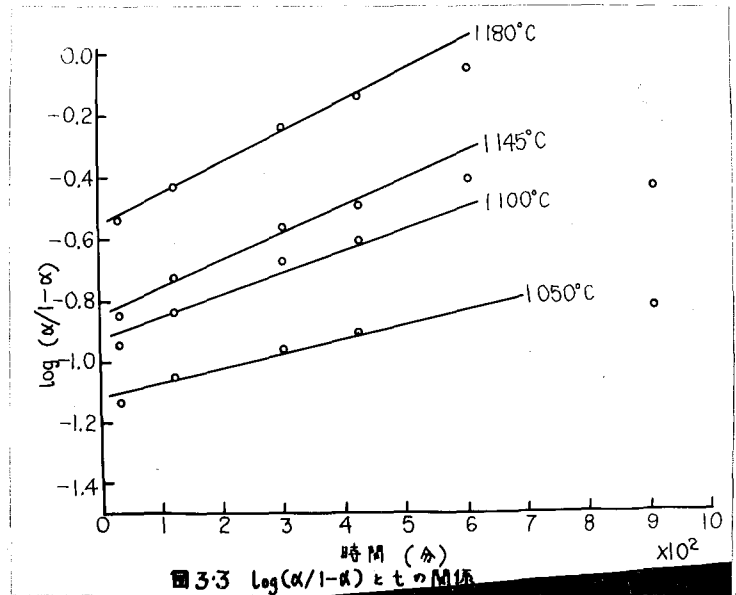


図3.3 $\log(\alpha/1-\alpha)$ と t の関係

ク間におけるムライ
 トの構成は既成のス
 ピラル相結晶の熱分
 解反応に由来するもの
 であらう。反応の進行
 に伴って生じるスピ
 ラル相結晶の格子歪
 (その度合は反応が

進行するにつれて、すなわち、ムライトの生成量が増加するにつれて当
 然大となる) が自触作用²⁴⁾ を起すものと考察される。また、ムライトの
 生成速度が極めて緩慢なことより、この温度範囲ではムライトの結晶核
 がまだ二次元的成長の段階にあって、しかも比較的よく制御されながら
 成長し、その核の大きさが或る限界値を越えない状態にあると推定され

る。一方、上記の式より反応速度定数 k を求め、これと温度との関係を
 図示したのが図-3.4であってほぼ直線関係が見られ、その傾斜から算
 出される活性化エネルギー（ムライトの二次元結晶核の生成に対するも
 の）は約11~12 Kcal/molである。

第2次発熱ピーク（約1200°C）
 以上の温度ではムライトの生成は
 急速に進行し、図-3.1に示すよ
 うに、所定の温度に約30分間保持
 したのみに化学組成から推定され
 る理論量に到達し、その値は保持
 温度にほとんど左右されない。こ
 の温度領域では加熱初期にはムラ
 イトの結晶は急激に3次元的に成
 長するが、間もなく生成したムライト粒子が互に接触抑制し合うために
 反応速度は次第に緩慢になる。

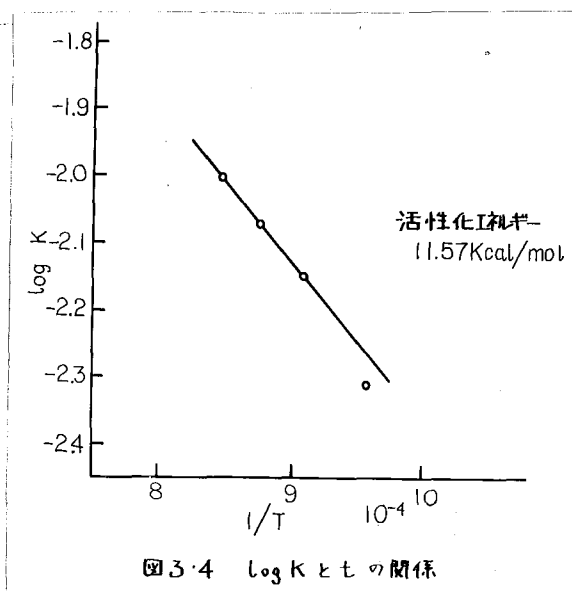


図3.4 log K と $1/T$ の関係

3.4 ムライトの格子定数に関する検討

従来の諸文献^{10), 21)~23), 25)~30)}に報告されているムライトの格子定数は $a=7.50$
 ~ 7.58 (Å), $b=7.63\sim 7.70$ (Å) $c=2.85\sim 2.94$ (Å) の範囲内であって、
 決して一定ではない。このうち Fe^{2+} や Ti^{4+} を含むムライトはこれらのイ
 オン半径が Al^{3+} に比してかなり大きいので、当然格子定数を伸長させる
 から一応考慮外におき、 $Al_2O_3-SiO_2$ 2成分系と認められるムライト
 に関して吟味しても、 $a=7.50\sim 7.58$ (Å), $b=7.63\sim 7.69$ (Å), $c=$
 $2.85\sim 2.88$ (Å) と格子定数値に変動性がある。これは一つには最近よく
 の研究者により指摘されたようにムライトの組成は必ずしも $3Al_2O_3 \cdot 2$
 SiO_2 でなくて、ある成分範囲に対してより Al_2O_3 の多い固溶体を

くるためであるが、他の原因は同一組成のムライトでもその結晶度の高低により格子定数値に差異を生ずることによる。

著者が本実験に使用した $Al_2O_3 - SiO_2$ 系共沈ゲル試料はほとんど Fe^{3+} や Ca^{2+} のような不純物を含んでいないから(第2章参照)、それらを加熱して得られるムライトも $Al_2O_3 - SiO_2$ 2成分系のものと認めて差し支えない。しかも、同一組成の共沈ゲル加熱物中に生じたムライトでも加熱温度や保持時間により格子定数に差異が認められ、また、同一処理条件の試料中に生じたムライトでも組成が異なる場合には格子定数を異にしている。それらの様相は図-3.5~図-3.10に示す通りで、要点は次のように総括される。

(i) 試料の加熱温度が高くなる程、そのうちに生じているムライトの格子定数値 a と c は小さく、 b は大きい。

(ii) 保持時間が長くなるほど、各格子定数はいずれも一定値に収斂するが、値は $1400^\circ C$ 加熱の場合でも $1500^\circ C$ 加熱の場合でも大差はないが、収斂速度は前者の場合より後者の場合より明らかに早い(図-3.5~10)。

(iii) 格子定数 a と b の収斂値は試料AとBとでは大差はないが、試料Cの場合には両者より著しく異なっている。また、格子定数 c の収斂値は試料BとCとではほぼ等しく、試料Aでは両者よりかなり小さい。

(iv) 格子定数の変動状態を図-3.11(c/b と a/b との関係を示した図 S. O. Agnelli and J. V. Smith²³⁾により1960年提唱された図、本章では以下 Smith's diagramという)にプロットすると、試料A, B, Cは各々異なる領域に収斂する。試料B($Al_2O_3/SiO_2 \approx 3/2$)およびC($Al_2O_3/SiO_2 = 2/1$)の収斂値はSmithらの研究の際に用いられた対応成分 a も c の位置とほぼ一致するが、試料Aの収斂点はSmithらのつくった図表外に出る。

(V) 試料Aでは加熱初期における格子定数変動量が他の2試料に比して格段に大きい。

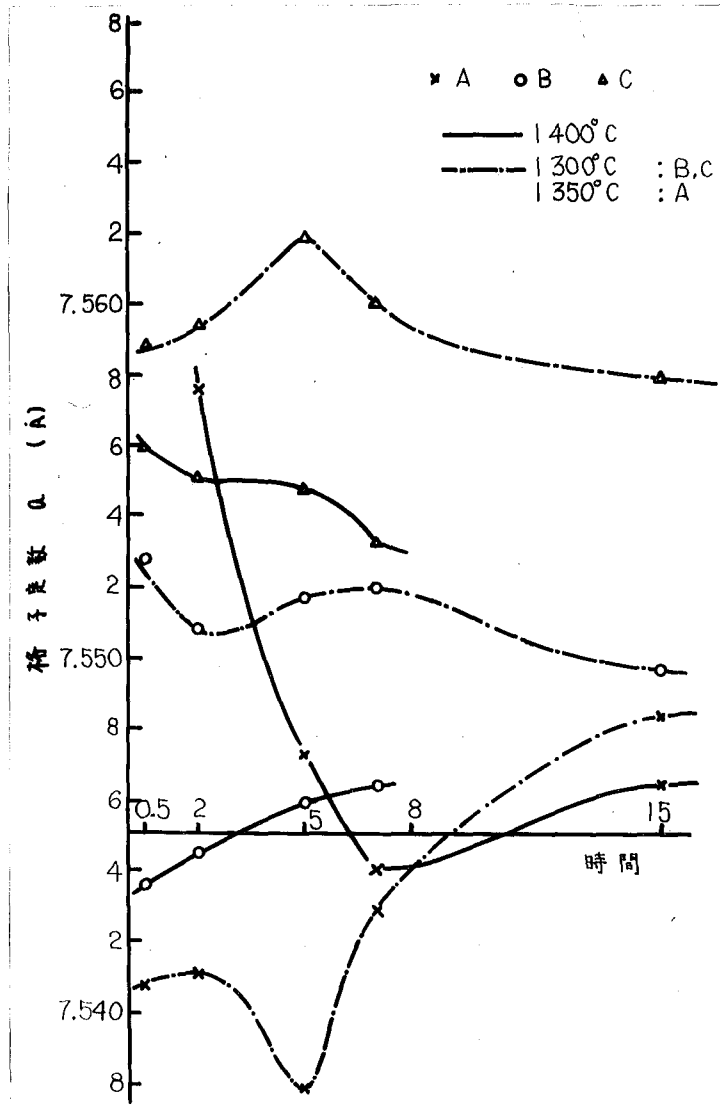


図3.5 格子定数 a の変化

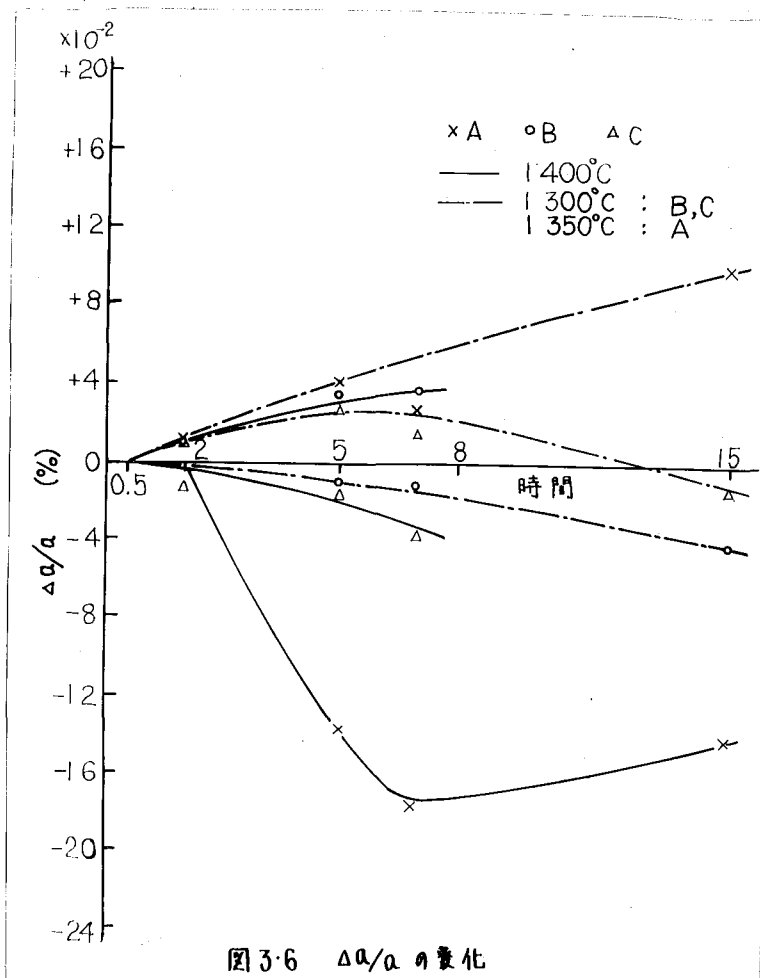


図3-6 $\Delta a/a$ の変化

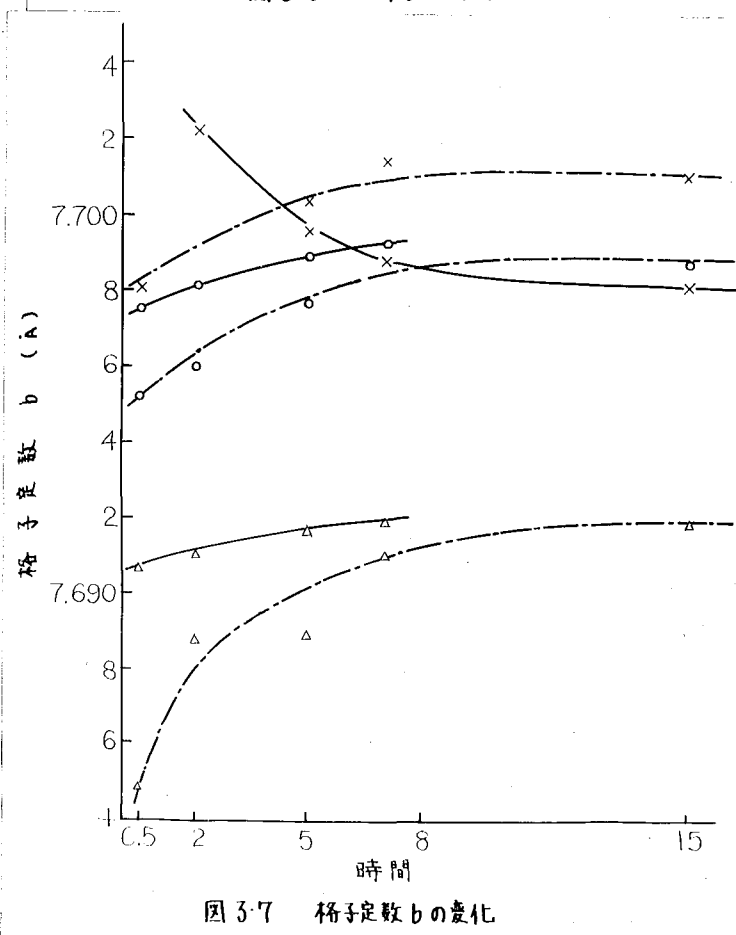


図3-7 格子定数 b の変化

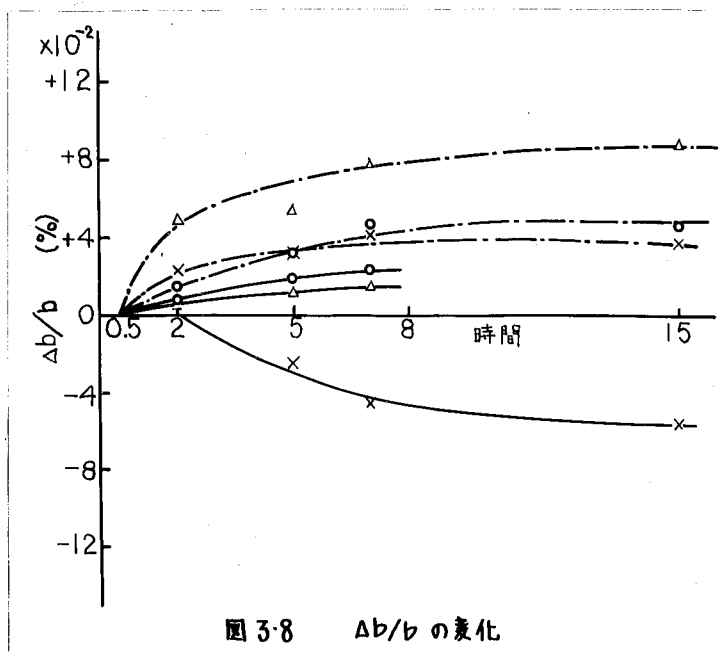


図3-8 $\Delta b/b$ の変化

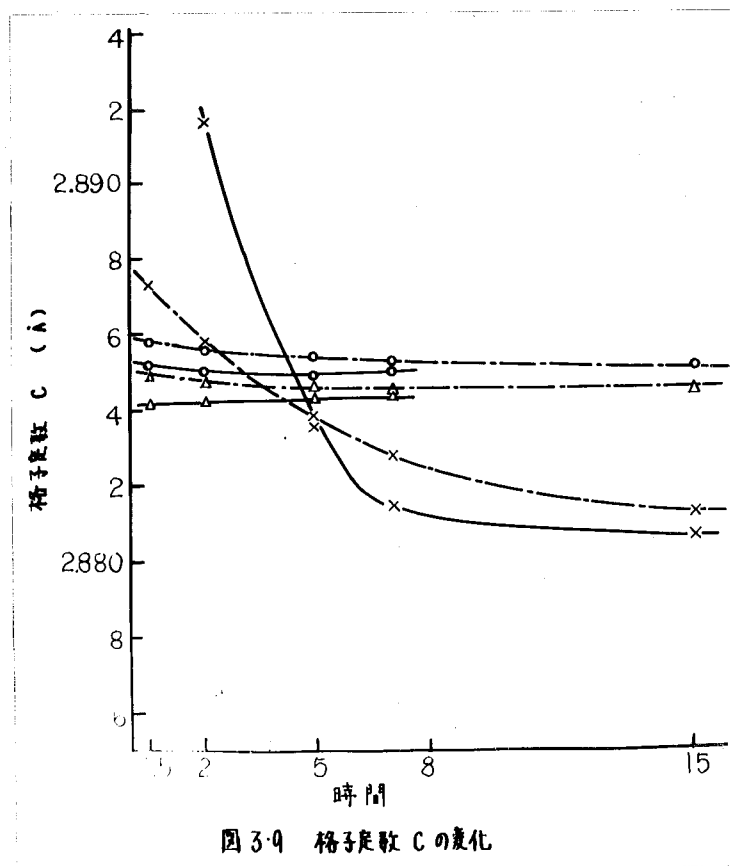
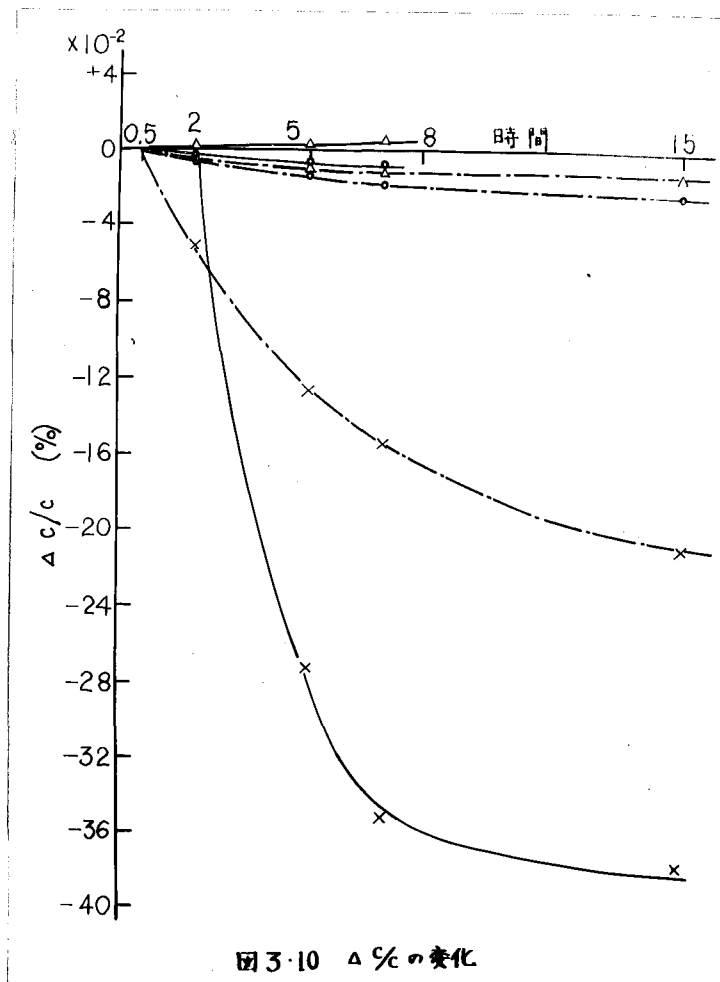


図3-4 格子定数 C の変化



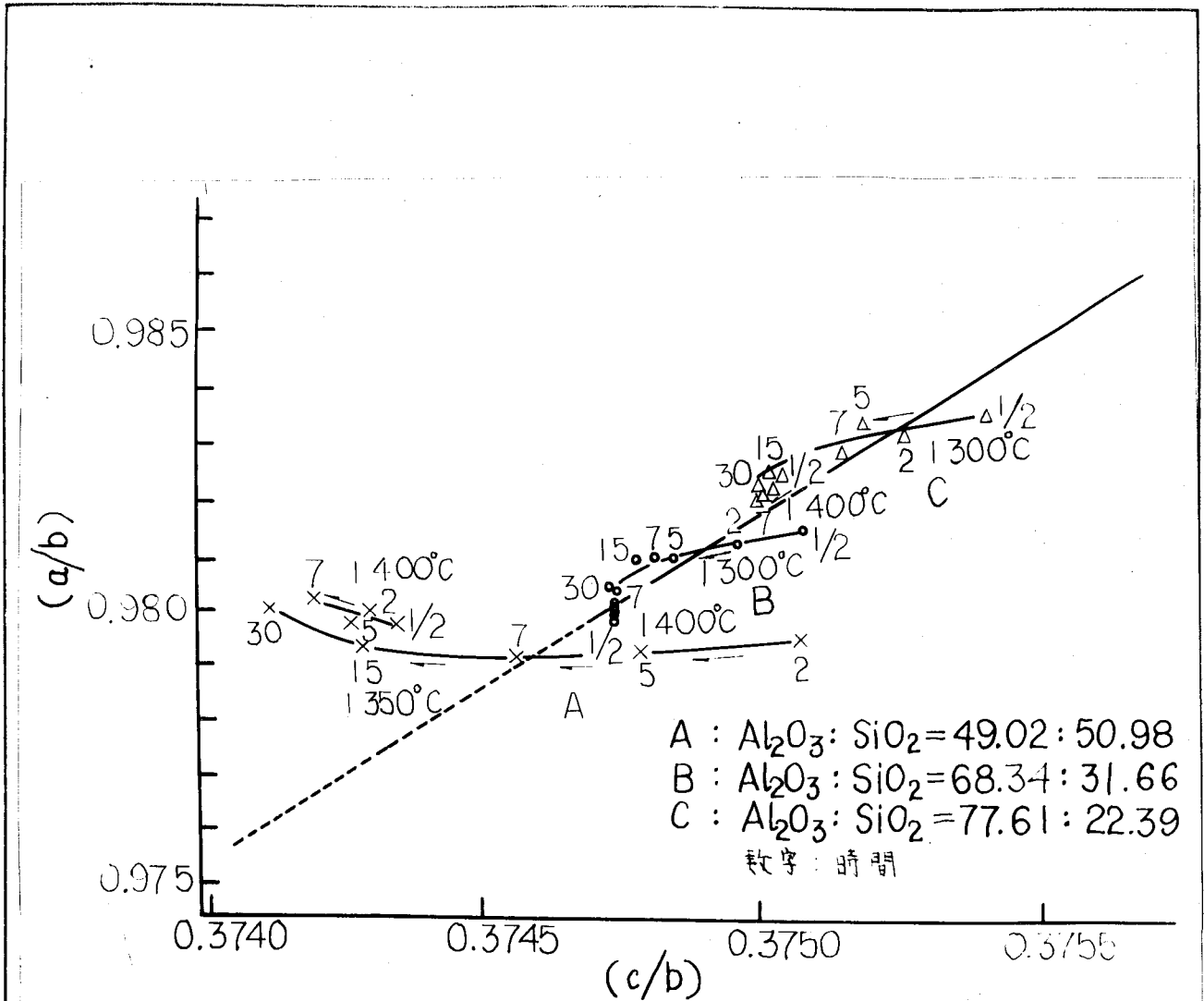


図3-11 ムライトの%と%の関係

3.5 ムライトの固溶範囲に関する考察

ムライトは1929年にN. L. Bowen and J. W. Greig¹⁾により発見され、その化学組成は $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ と報告された。その後しばらくの間ムライトの化学組成は $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ とされていたが、1939年に至りH. P. Rooksby and J. H. Partridge³⁾はムライトには $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2 - 3/1$ の成分間に固溶範囲があることを論じ、近年G. Trömel, K. H. Obst, K. Konopicky, H. Bauer, and I. Patzak⁷⁾の研究はいずれもこれを支持し、今日では $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より Al_2O_3 の富む方向にムライトの固溶範

固相が存在すると主張する一派があり、たとえば R. Barta and C. Barta⁴⁾ は $Al_2O_3/SiO_2 = 5/4 \sim 3/2$ の間に連続固溶区域が存在すると推察している。しかしこのことはまだ定説と仰っておらず、現在の段階では $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 分に富む領域にムライト固溶体の存在することを多くの研究者は疑問視している。

さて、この実験の結果の焦点をこの問題にあわせておよう。前項(ii)に記載したように、本実験において $1300 \sim 1400^\circ C$ に加熱した試料中に生じているムライトは保持時間が長くなるとその格子定数が一定値に収斂する。このことはこの程度の加熱温度でも保持時間の充分であれば、ムライトがその加熱温度に対する安定状態（または準安定状態）に到達することを意味する。この格子定数収斂値を Smith の図表（図-3.11）にプロットした場合、 $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ および $2/1$ の試料の収斂位置が Smith らが対応成分のものをプロットした位置とほぼ一致していることは、この研究のような共沈ゲル加熱物中に生じるムライトの場合でも $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より Al_2O_3 分に富む方向に固溶範囲があることを示す。

一方、図-3.11に見られるように $Al_2O_3/SiO_2 = 1$ の試料加熱物中のムライトの位置は $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ の位置に対し $Al_2O_3/SiO_2 = 2/1$ の位置と逆の側に収斂し、その収斂位置は Smith の図表外に出る。このことは、この実験のような共沈ゲル加熱物中に生じるムライトの場合には、共沈ゲルの組成が $Al_2O_3/SiO_2 < 3/2$ の場合には $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 分に富むムライトが生じ得ること、換言すれば、多くの研究者の否定的傾向にもかかわらず、 $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 分に富む方向にもムライト固溶体領域が存在することを示す。この SiO_2 分の過剰なムライトは恐らく加熱温度に対する安定相ではなくて、格子欠

陥または格子不整を伴う準安定相なのであろう。そして、このような準安定相を生じる原因は、恐らくその生成母体であるスピネル相結晶よりの構造的連続性によるものであろう。例えば $Al_2O_3/SiO_2 = 1$ の $Si-Al$ スピネルが熱分解して $Al_2O_3/SiO_2 = m/n$ のムライトを生成する化学反応は、一般に $15\{(Si_{4/5}, Al_{1/5})(Al_{9/5})O_4\} \rightarrow \frac{12}{m}(mAl_2O_3 \cdot nSiO_2) + \frac{12(m-n)}{m} SiO_2$ であらわれ、生じるムライトが安定相である場合は $m/n = 3/2$ で、この反応式は $15\{(Si_{4/5}, Al_{1/5})(Al_{9/5})O_4\} \rightarrow 4(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 4SiO_2$ となるが、反応の初期にはまず $m/n \approx 1$ のムライトを生じ、保持時間の経過につれて SiO_2 を排除しながらムライトの成分が次第に $m/n = 1$ より $m/n = 3/2$ の方向に移動するが、(V) の実験結果はこのことを裏書きする。本実験程度の加熱温度では保持時間を延長してもムライトが安定状態に到達せず、 m/n の値が 1 と $3/2$ との間のある準安定相に収斂するものと考えられる。

3.6 ムライトの形態に関する検討

図-3.12~16はいずれも本実験で扱われた共沈ゲル（組成はいずれも $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ のもの）焼成物の電子顕微鏡写真で、各々の処理条件は次の通りである。

図-3.12; $1180^\circ C$ に 5 時間焼成した後、4% HF 溶液で処理した試料。

X線試験により認められた結晶はムライトのみである。

図-3.13; $1100^\circ C$ に 7 時間焼成した試料。X線試験により認められた結晶はスピネル相結晶とムライトである。

図-3.14; $10^\circ C/分$ の温度上昇速度で $1350^\circ C$ まで焼成した試料。X線試験により認められた結晶はムライトのみである。

図-3.15; $1500^\circ C$ に 6 時間焼成した試料。X線試験により認められた結晶はムライトのみである。

図-3-16; 1500°Cに6時間焼成した後, 4% HF 溶液で処理した試料。

X線試験により認められた結晶はムライトのみである。

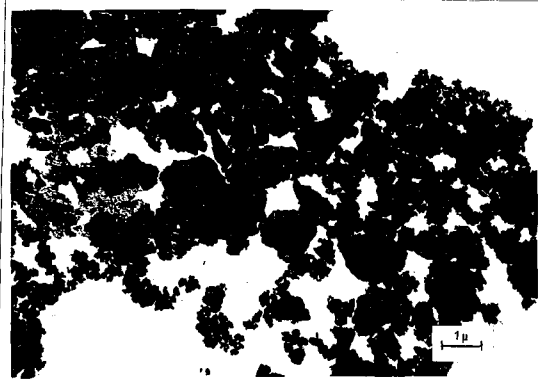


図 3-12 試料 $Al_2O_3 \cdot SiO_2 = 3:2$ を1180°Cで加熱の後
希酸で処理

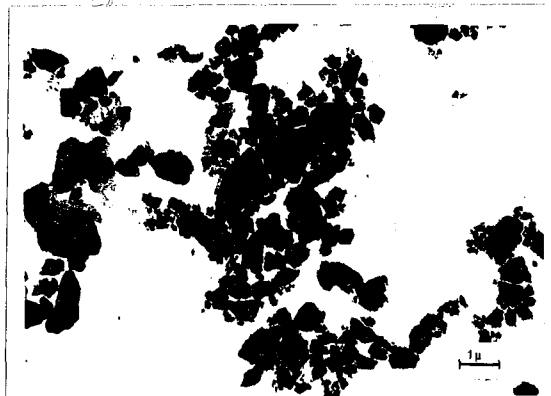


図 3-13 試料 $Al_2O_3 \cdot SiO_2 = 3:2$ を1100°Cで7時間加熱

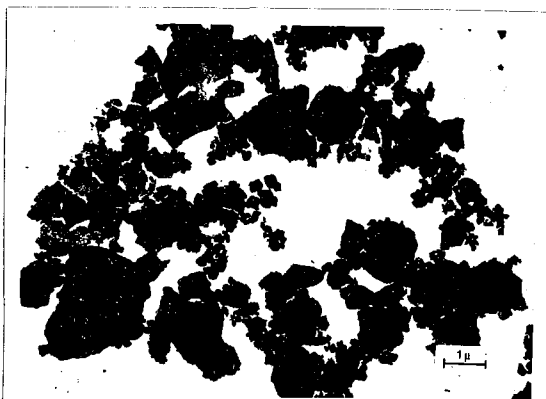


図 3-14 試料 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:2$ と 1350°C まで加熱

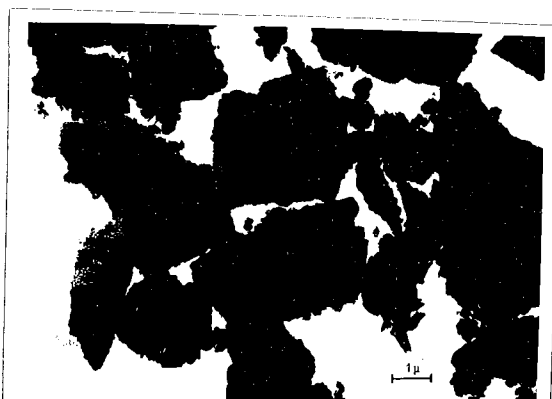


図 3-15 試料 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:2$ と 1500°C で 6 時間加熱



図 3-16 試料 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:2$ と 1500°C で 6 時間加熱の後、
弗酸で処理

共沈ゲルを 1200°C 以下で焼成して得られるムライトには針状結晶は認められない(図-3.12)。高温で焼成すると焼結は当然進行し、結晶自体も大きくなる。また、図-3.15と図-3.16を比較して認められるように、希酸で処理すると針状の巨大な結晶が存在する。H. Lehmann and W. Lohre³²⁾ および W. Lohre und H. Urban³³⁾ はムライト針状結晶の生成が液相の存在に依存することを報告しているが、本共沈ゲルを高温で焼成した試料中には、第2章の試料の項に記載したように、不純物の存在が極めて少なく、液相の形成が考えられまい。それ故、上記の検討結果によれば、ムライトが針状に成長するのは液相存在の無効に起因されないと推定される。一方、低温で焼成した試料中に針状のムライトが認められないのは結晶の成長が初期の段階にあるためと思われる。

3.7 要 旨

第2章と同じ方法で調製した $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系共沈ゲルを $1000^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ に加熱して、その中に生じるムライトの生成速度、格子定数、固溶範囲、形態などを検討し、次の結果を得た。

(i) ムライトは 1000°C 以上の温度でスピネル相結晶(いわゆる、 $\text{Si}-\text{Al}$ スピネル)の熱分解により構成される。 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ では自触作用を伴う2次元核の成長段階にあって生成速度は緩慢であり、その活性化エネルギーは $11 \sim 12 \text{ Kcal/モル}$ である。 1200°C 以上では3次元核の成長段階となって、その生成速度は極めて急激である。

(ii) ムライトの格子定数値は化学組成や加熱温度により変化する。しかし、同一組成のものを一定温度に長時間保持すると、その格子定数はいずれも一定値に収斂する。この収斂値をSmithの図表にプロットすると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \geq 3/2$ の組成のものばSmithらのプロットした位置と大体同じ範囲にくるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 3/2$ のものでは図表外に出

る。

(iii) 格子定数の変動状態より判断して、 $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より、 Al_2O_3 に富む領域のみならず、 $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 に富む領域にもムライトの固溶範囲がある（後者は格子欠陥または格子歪を伴う）。

(iv) 電子顕微鏡観察によるとムライトは液相の存在如何により針状に成長する。

第4章 アルミナーシリカゲル共沈物の高温相変化並びに高温で生成するムライトに対するアルカリ陽イオン及び数種陰イオンの影響

4.1 緒言

著者は前2章¹⁾において $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの高温相変化並びに高温で生成するムライト結晶に関する実験結果を報告した。その後引き続いて該系に諸種のイオンを添加した場合の影響を検討したが、本章においてはとりわけ Li^+ , Na^+ , K^+ および Cl^- , F^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 等を Li_2CO_3 , LiF , Na_2CO_3 , NaF , $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, K_2CO_3 などの塩類として添加した場合の実験結果につき報告し、また、それらが影響する機構に関しても若干の考察を加えた。

$Al_2O_3-SiO_2$ 系の高温性状に対する鉱化剤の影響に関する研究は内外を通じて非常に多く^{34)~44)} 特に最近名古屋工業試験所の奥田博¹⁵⁾等により挙げられた業績は括目すべきものがある。奥田等の研究は $Al_2O_3-SiO_2$ 系原料としてカオリン鉱物を採用し、著者の研究では既述の如く共沈ゲルを採用しているので、この点が両研究では根本的に異なっているが、添加した塩の種類や量等に関しては共通している点が多くなる。これら著者が実験計画をたてるに当り、奥田等の研究報告より非常に多くの示唆を得た結果であることをここに明記しておく。

4.2 試料の調製

$Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの調製法は第2章で詳述した通りであって、シリコンエチルエステル及びアルミニウムエチルエステルのアルコール混合溶液に適量の尿素を添加して州を相減して所望の共沈ゲルを沈澱させる。本研究ではこれに Li_2CO_3 , LiF , Na_2CO_3 , NaF , $NaCl$,

Na_2SO_4 , NaNO_3 , K_2CO_3 の 3 種の塩を共存するイオンとして添加したのであるが、上記塩はいずれもアルコールに不溶性、或いは難溶性であり、しかも水には可溶性であるので、まず水溶液としてから混合アルコール溶液に加えた。かくして 17 種の共沈ゲル試料を得たが、表-4-1 で明らかたように揮発成分と考えられているアルカリ金属や弗素が高温処理試料中に相当量残存しているのは注目すべきことである。

4.3 実験方法

共沈ゲル加熱間における相変化の推移を検討するには主として示差熱分析と X 線解析とを用いた。熱分析にはカンタール線を発熱体とする電気炉を使用し、毎分 10°C の温度上昇速度で加熱し、 1000°C まで測定した。X 線試験は理学電機社製 X 線回折装置を使用したが、測定条件は次のようである。鉱物組成の判定を目的とする場合： $\text{CuK}\alpha$, 25KV , 15mA , スリット系 1-1-0.2, range select 8, Time Constant 4, Multiplier 1, ゴニオメーターの速度 $1^\circ 20/\text{分}$ 記録紙速度 $1\text{cm}/\text{分}$ 。スピネル相の格子定数を測定する場合：Time Constant 2, ゴニオメーターの速度 $1/4^\circ 20/\text{分}$, 他の条件は鉱物組成の測定を目的とする場合と同様である。ムライトの格子定数並びにクリストバライト或いはトリデマイトの検討を目的とする場合：Time Constant, 2 又は 4, ゴニオメーターの速度 $1/4^\circ 20/\text{分}$, 他の条件はスピネルの格子定数を測定する場合と同一である。

スピネル相の格子定数の計算には (004) と (441) の回折線を使用した。ムライトの格子定数の計算には結晶の発達が充分でないものでは、(002), (041), (401), などの回折線を使用した。結晶の発達の充分なものでは (250), (520), (331) などの回折線をも計算に入れて正確を期した。ムライトがコランダムと共存する場合、ムライトの回折線とコランダムのそれが重複するので重複 (クリリー) 溶液 比重

表4.1 化学分析値

NO	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ (重量%)		Al ₂ O ₃ :SiO ₂ (モル比)		*2 (重量%)			(重量%)
	2	3	2	3	1350C(10C/分)	1350C(10C/分)	1400C(2時間)	
*1 LC-1	69.4	30.6	3	2	0.019			n.d.
LC-2	59.2	40.8	1	1	0.060			n.d.
LC-3	75.4	24.6	3	2	0.571			1350C(10C/分) 0.0503
LF-1	67.9	32.1	3	2	0.241			tr.
LF-2	61.8	38.2	1	1	0.435			1000C(10C/分) 0.258
LF-3	75.8	24.2	2	1	1.599	1.273	0.834	810C(10C/分) 1000C(10C/分) 1.583 1.511
LF-4	71.3	28.7	3	2	4.570			610C(3時間) 600C(10C/分) 9.32
NC-1	80.3	19.7	2	1	0.536			n.d.
NC-2	77.1	22.9	2	1	1.09			n.d.
NF-1	70.9	29.1	3	2	0.456			1350C(10C/分) 650C(1時間) 1.68
NF-2	63.6	36.4	3	2	4.24			1000C(10C/分) 650C(1時間) 1350C(10C/分) 2.54 0.768
NF-3	70.9	29.1	1	1	6.21			n.d.
NC1-1	60.2	39.8	3	2	1.616			1350C(10C/分) 650C(1時間) 0.026
NSO ₄ -1	76.6	23.4	2	1	0.448			1350C(10C/分) 650C(1時間) 0.346
NNO ₃ -1	67.6	32.4	3	2	0.752			1350C(10C/分) 650C(1時間) 0.001
KC-1	78.1	21.9	2	1	2.824			n.d.
KC-2	90.0	21.9	2	1	8.261			1400C(2時間) n.d.

*1 "LC" は Li₂CO₃ として添加されたことを意味する。

*2 1350Cまで10C/分の温度上昇速度で加熱の後炉外で冷却。

3.5) を使用して分離した。クリストバライト或いはトリヂマイトの検討は(101)の面間隔の測定によつて行った。

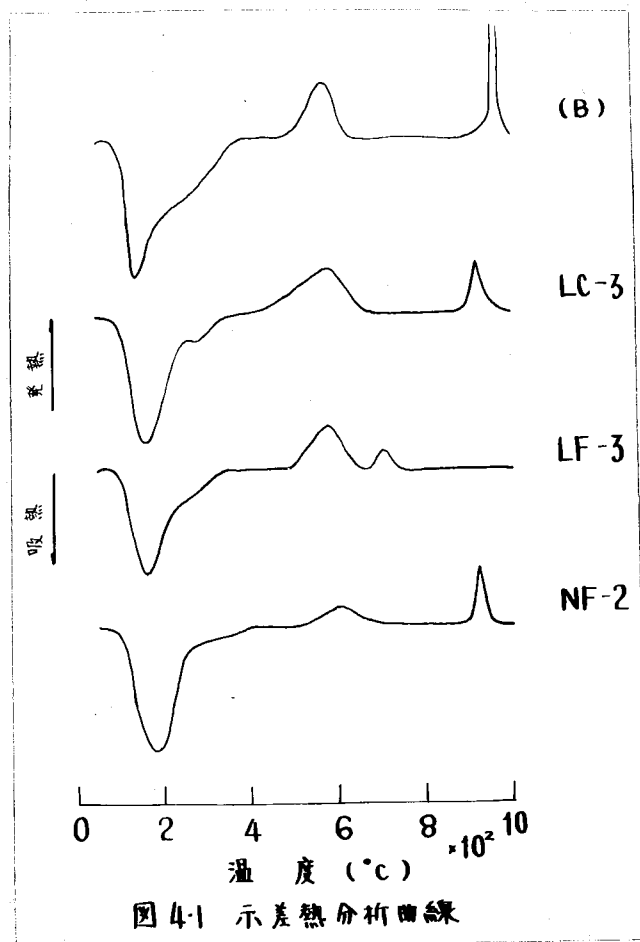
ムライト結晶の形態の測定には日本電子光学社製電子顕微鏡を用い、12500倍まで拡大して電子顕微鏡写真により観察した。

4.4. 熱分析曲線の吟味

$Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの熱分析曲線には第2章で詳述した如く、 $100^\circ\sim 200^\circ C$ に脱水による吸熱ピーク、 $500\sim 600^\circ C$ に尿素の燃焼に基づく発熱ピーク、 $1000^\circ C$ 附近にスピネル相生成に起因する発熱ピーク、 $1200^\circ C$ 附近にムライトの多量生成に基づく発熱ピークがあらわれる。本章で問題とするアルカリ塩類を添加した共沈ゲル試料の熱分析曲線を前者と比較すると、本質的には差共かなりが、1) 発熱ピーク的位置や高さ、中等に変動がみられる。特に注目すべきはスピネル相結晶生成に基づく発熱ピーク(第2章では第II発熱ピークと呼んだ)の位置の変動である。本章で採用した諸塩類を添加した場合、該発熱ピーク的位置は例外なく降下し、その降下温度は添加物の種類や量によりかなりの変動があり、その詳細は図-4.1および表-4.2に示す通りである。いま表-4.2第2項の数字について検討すると、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 添加の場合を比較しても、 LiF 、 NaF 添加の場合を比較しても、何れもリチウム塩添加はナトリウム塩、及びカリウム塩添加に比較して(隔段に発熱ピーク温度を降下させていることは明らかである。同様に LiF 、 Li_2CO_3 添加の場合を比較したり、 NaF 、 Na_2CO_3 、 $NaCl$ 、 Na_2SO_4 、 $NaNO_3$ 添加の場合を比較したりすれば、 F^- 添加の効果は他の陰イオンに比してはるかに鋭敏であることは明瞭である。即ち陽イオンでは Li^+ 、陰イオンでは F^- の影響が他の諸イオンに比して遙かに大きいことが判る。したがって Li^+ と F^- の結合した場合である LiF 添加の影響は絶大であ

表 4.2 鉱物組成

NO	焼成温度 (at DTA) (°C)	鉱物組成
LC-1	968	
LC-2	972	
LC-3	920	
IF-1	942	
IF-2	905	850°C(100分) 950°C(100分) 1000°C(100分) amorph. spinel+mullite spinel+mullite
IF-3	705	620°C(100分) 810°C(100分) 900°C(100分) 1000°C(100分) amorph. spinel+mullite spinel+mullite spinel+mullite+β-spodumene
IF-4	610	500°C(100分) 500°C(9時間) 500°C(96時間) 550°C(30分) 550°C(5.5時間) amorph. spinel spinel spinel+mullite spinel+mullite+β-spodumene
NC-1	968	
NC-2	950	
NF-1	960	
NF-2	928	
NF-3	-	
NCL-1	971	
NSO ₄ -1	968	
NNO ₃ -1	973	
KC-1	963	
KC-2	968	



て、LF-1では 942°C 、LF-2では 905°C 、LF-3では 705°C 、LF-4では 610°C と共存する Li_2O 及び F^- イオンの増加につれて発熱ピーク温度は低下する(表-4.1, 表-4.2参照)。然らば何故 LiF 添加はこのように著しく発熱温度ピークを低下させるのか。この問題を考えるに先だつて該発熱ピークの意義を再検討する必要がある。

上記諸塩類を添加しない $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系共沈ゲルの場合には、第2章¹⁾に詳述した如く、問題の発熱ピークがスピネル相結晶の構成に基いていることがX線的に確認された。本章で取り扱われる諸塩類を添加し

た試料についても同様であるかを検討するに、LiFを添加して発熱ピーク温度が著しく低下した数試料につき、ピーク附近の諸温度に保持したもののX線試験を行った。この結果を総括すると、多くの場合には発熱以前の温度では非晶質物質のみよりなるが、発熱反応の温度を越すとスピネル相結晶（並いにムライト）を生じており、このことは本章で扱われる諸塩類が添加された試料においても、問題の発熱ピークがスピネル相結晶の急激な構成に基づいていることを示す。したがって、“諸塩類を添加すると発熱ピーク温度が低下する”という事実は“諸塩類の影響によりスピネル相結晶構成の温度が低下する”ことを意味する。

結局 Li^+ と F^- の添加は他の諸イオン添加よりもスピネル相結晶構成の温度を著しく低下させることとなるが、その理由は何であろうか。この問題を論じるには生成したスピネル相結晶につき、更に詳細に調べなければならぬ。

4.5 スピネル相結晶に関する考察

諸塩類を添加しない $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系共沈ゲルを約 $1000^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$ （第II発熱ピークより稍高い温度）に加熱すると、所謂 $\text{Si} - \text{Al}$ スピネルを生じ、しかもその組成は始めの共沈ゲルの $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ の値に応じて、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 系固溶体（この固溶体はスピネル相の4配位の位置のAlを色々の割合のSiで置換されることにより生じる）の様な組成のものを生じることを第2章で報告した。本章でまず問題となるのは諸塩類を添加した試料加熱物中に生じるスピネル相結晶が、果して前者と同じ $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 系固溶体に属するか否かということである。これを調べるため、これ等スピネル相結晶の格子定数を測定し、出発原料の共沈ゲルの $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ の値との関係を図-4.2にプロットした。（図中の実線は諸塩類を添加しない試料について得られた真の軌跡で、第

2章に詳述してある)。図より明らかのように、 F^- を含まない塩類を添加した試料に対応する点は、いづれの実線に沿って分布しているが、 LiF を含む塩類をある量以上に添加した試料はいづれも実線より上方（格子定数の大きい方）に若干偏倚して居り、しかもその偏倚の度合は、 LiF の添加量の多い程大となる。このことは LiF を添加した試料中にまじるスピネル結晶は、然らざるものと何らかの点で相異していることを意味している。その相異が果して物理的のもの（格子欠陥、格子不整等）か、または化学的のものかわかぬが、本実験のデータの点よりは確信できない。しかし、 F^- のイオン半径は O^{2-} のイオン半径と近似しており、造岩鉱物（例えば、雲母や角閃石）等でも F^- が屢々 anion point の O^{2-} や OH^- を置換していることを考え合わせると、 F^- が問題のスピネル結晶格子の O^{2-} を置き換えて固溶していることはいかにもあり得るであろう。また Li^+ のイオン半径は Mg^{2+} や Al^{3+} のそれに近いからスピネル相結晶の cation point の一部に位置することは、これまた考え得ることである。

以上の実験結果や討論を総括して著者は LiF 添加の異常な性質（スピネル相結晶生成温度を非常に下げること）の原因を検討し、現在の段階では次の如く想像している。即ち、 LiF の形で添加された Li^+ や F^- は加熱の際生じるスピネル相の結晶格子点を占め（即ち、スピネル相結

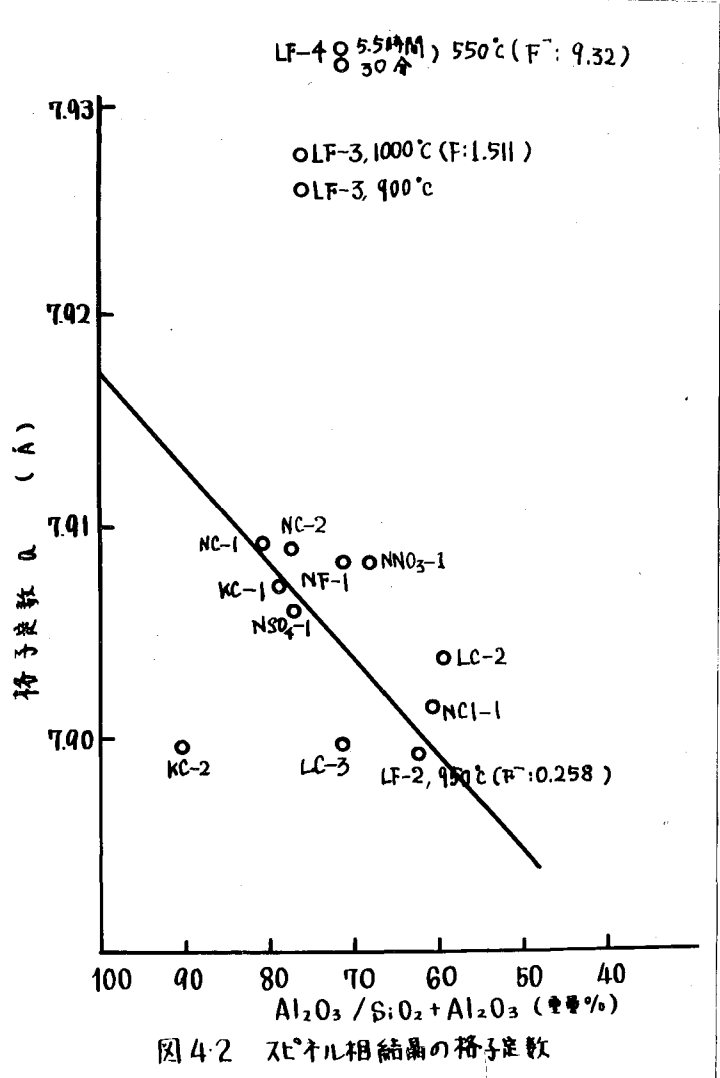


図4-2 スピネル相結晶の格子定数

晶中に固溶する) しかもしこのようなスピネル相結晶は純粋なものに比して安定度ははるかに低いため、非晶質物質より比較的低いエネルギー障壁を越えることにより生成可能であり、従ってその生成温度が異常に低下する。 Na^+ や K^+ はイオン半径が大いであるので、スピネル結晶格子に入り得ず、したがって、これ等の塩を添加してもスピネル相結晶生成温度はそれ程低下しない。 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等についても同様である。以上は一つの可能性を述べたものに過ぎず、これを確信するにはまた多くの実験データの支持を必要とするものであることは言をまたない。

4.6 ムライトに関する考察

4.6.1 ムライトの生成温度: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系粘土鉱物 (カオリン、パイロフィライト等) を高温に加熱するとムライトがまじることはいわゆる周知の通りである。この際ムライト生成の最低温度はどのくらいであろうか。この問題は単に理論的興味のかに止らず、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系窯業製品 (陶磁器やシャモット煉瓦等) の性能を検査するに当り重要なことである。無水アルミノ珪酸塩の加熱に際してはカイヤサイトでは 200°C 以上に、アングリサイトでは 1400°C 以上に、そしてシリマナイトでは 1550°C 以上に加熱しないとムライト生成は認められない。^{45) 46)} 粘土鉱物類も一般に 1100°C 位まで加熱しないとムライトの生成は認められないか? 一方 1959 年に G. W. Brindley and M. Nakahira¹⁰⁾ が発表したカオリン鉱物の熱分解に関する巨期的研究においては、カオリン鉱物の加熱に際し約 950°C において微量のムライトの生成が認められた。著者の採用した $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系共焼ケル加熱の場合も、第 II 発熱ピーク (約 1000°C) 以上の温度に加熱しないとムライトの生成が認められないことは第 2 章⁷⁾ に詳述した。結局諸塩類を添加しない $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系原料を加熱する場合のム

ライトの生成開始温度は少くとも約1000°C以上であるということになる。

一方 $Al_2O_3-SiO_2$ 系原料に鋳化剤を添加した場合ムライトの生成温度が低下するという研究は生成量の研究と相並んで相々あり、たとえば仲井・深見⁴⁸⁾ は Parmelee and Rodrigues³⁶⁾ 等がある。近年奥田¹⁵⁾ 等はカオリ-鋳物にLiFを10%添加した試料では550°Cにおいて既にムライトの生成が開始することを発見したのは亘期的なことであった。著者もこの研究報告に示唆をうけて、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルにLiFを加え、600°Cで約4.5% Li_2O 、約9.3% F^- を含有する試料(LF-4)につき検討したところ、550°C加熱物中に早くもムライトの生成を認めただけである。本研究において諸種の塩類の添加がムライト生成温度をどのように低下させたかは表-4.2に示してある。これより明らかのように、ムライトの生成は前節で述べたスピネル相結晶と共に第Ⅱ発熱ピーク附近温度より開始している。ただここに最も注目すべきことはムライトの生成は、何れの場合でもスピネル相結晶の生成より稍遅れていることである。たとえば、LC-2 (1350°Cにおいて Li_2O ; 約0.06%) の試料(第Ⅱ発熱ピーク約970°C)では1000°C加熱物でスピネル相結晶のみ、1100°C加熱物ではスピネル相とムライトが認められ、また試料LF-4 (600°Cで Li_2O 約4.5%、 F^- 約9.3%)では500°Cに9時間保持した試料並に96時間保持した試料中にはスピネル相結晶のみが見出されるが、550°Cに30分保持した試料中にはスピネル相結晶とムライトの両者が見出される。この事実がムライトの生成はスピネル相結晶の熱分解によることを示す*。即ち共沈ゲル加熱に際する結晶化の順序は諸塩類添加の如何にかかわらず、共沈ゲル→共沈ゲル脱水物(析晶質)→スピネル相結

* 諸塩類を添加しない場合でも、ムライトの生成はスピネル相結晶の熱分解により行なわれることは既に詳述した。

晶→ムライトであって、ムライトは安定度の高い結晶であるから非晶質物質より直接これを生じるには高いエネルギー障壁を越す必要があるので、低温では生じないが、一度スピネル相結晶が構成されると、これよりムライトを生じるのは結晶構造の連続性より容易であって、したがって低いエネルギー障壁を越すのみで達成される。したがって前節で論じたような理由で、低温でスピネル相結晶を生じるような試料にはムライトも同じく低温で生じ得ることになる。このような例でLiFを添加した試料中には異常な低温でムライトを生じるのであろう。換言すれば、NaClや K_2CO_3 等を添加してもあまり著しくムライト生成の温度が下らば、これは K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等のイオン半径の関係でスピネル相結晶に入り難いので低温でムライト生成の母体となるスピネル相結晶を生じ得ず、したがって低温ではムライトを生じないと考えられる。

4.6.2 ムライトの格子定数に関する考察

上述のようにムライトはスピネル相結晶の熱分解により生成を開始するが、諸塩類を添加した試料中では $1000^{\circ}C$ 以下ではその生成速度は遅い。しかし、約 $1000^{\circ}C$ になるとその生成速度は大きくなり、遂に最後では試料の主要構成結晶となる。(もっとも次節で述べるように諸塩類の添加量が多い試料では、高温では Al_2O_3 が他の相に入るので、ムライトの量は必ずしも多くない場合もある)。

このように広い温度領域に存在するムライトを比較検討するため、これらの格子定数を図-4.3 ($a/b - c/b$: 所謂 Smithの図表²³⁾)にプロットして、諸塩類の添加がムライトの格子定数に如何なる影響を与えていたかを検討した。

LiFを添加した試料では $1000^{\circ}C$ 以下の低温でもムライトを生成する

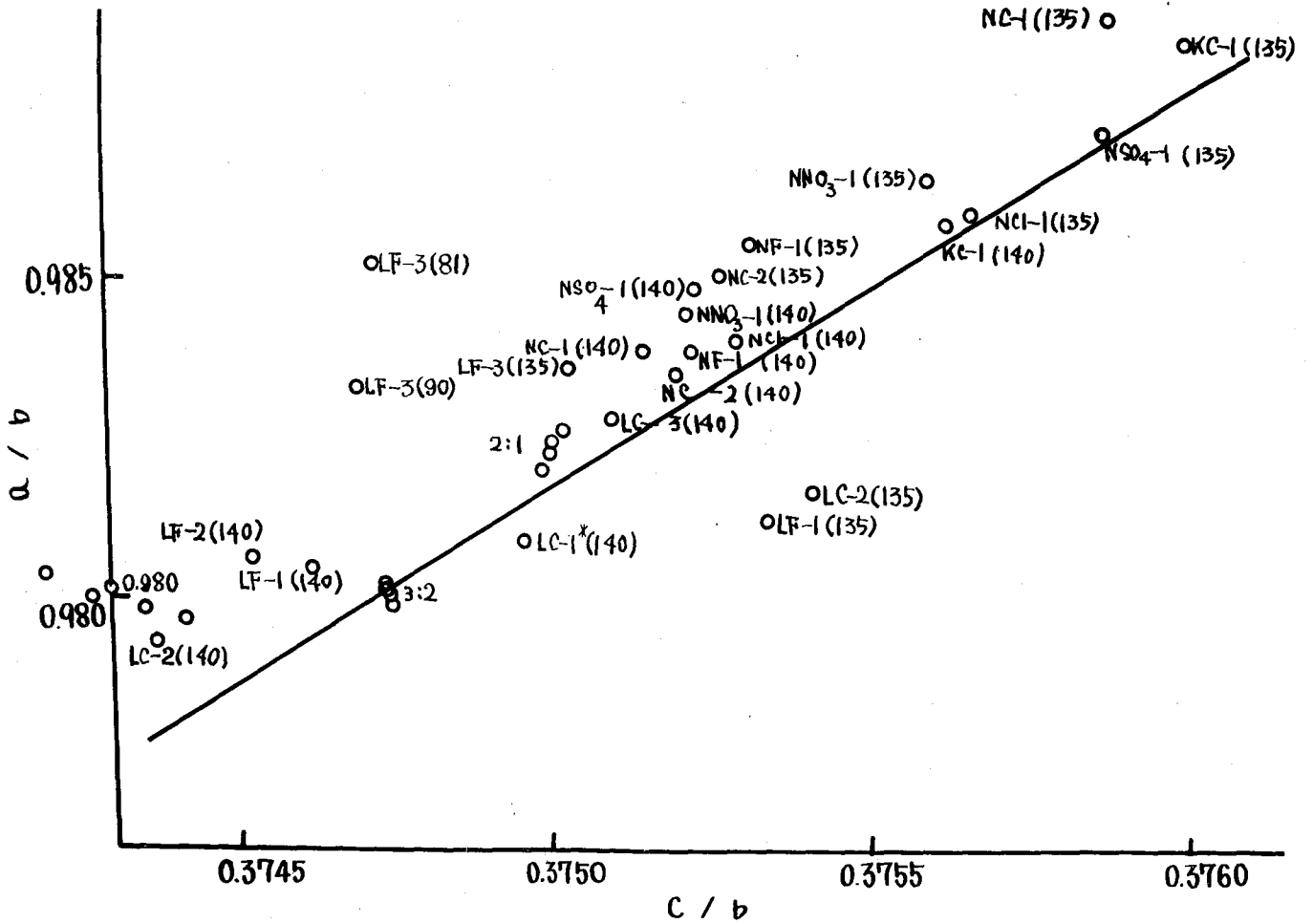


図4-3 ムライトのa/bとc/bの変化

*“(140)”は1400°Cで加熱したと意味する。

こゝは既に記載したバ、このようなムライトではa/bとc/bは諸塩類を添加せずに高温で生成するムライトのa/b或いはc/bよりやや大きくなっている。このように比較的低温で生成したムライトの結晶は本来の安定な温度領域に未だ到達しきらないので、結晶の発達が十分であるとは考えられない。またLiFを添加した試料であるので構造上の連続性と言う立場から、スピネル相結晶に固溶したLi⁺或いはF⁻はそのままムライトの結晶にも引き継がれていると想像できる。それ故、このムライトには格子欠陥や、格子不整が存在するであろう。このような事実が上記の相違と照らして現われたと考えられる。

先づ、リチウム塩を添加した共沈ゲルを加熱して生成したムライト、ナトリウム塩を添加した共沈ゲルを加熱して生成したムライト及びカリウム塩を添加した場合のムライトを検査する。1350℃まで毎分10℃で加熱した際に形成されるムライトはまだ格子定数が収斂値に達していないが、1400℃に数時間保持するとほぼ収斂値に達する。リチウム塩を添加した試料を1400℃に保持して生成するムライトは第三章の諸塩類を添加しない試料の Al_2O_3/SiO_2 比の結果と同様で、 Al_2O_3/SiO_2 比が小さくなるにしたがって c/b の値が小さくなる。また、 Al_2O_3/SiO_2 比がほぼ1に近い時、焼成と共に c/b は減少して収斂値に到達する。ナトリウム塩を添加した試料から生成したムライトでは c/b 並びに a/b が大きく、カリウム塩を添加した試料から生成したムライトのこれらの値は一層大きくなっていて、リチウム塩を添加した場合に収斂する領域とは遙かに隔っている。このように、添加する陽イオンの種類によって収斂する領域が異なることは、 c (格子定数) - V (単位胞の容積) の関係について検討を加えても同様である。(図-4.4) 即ち添加する陽イオンをリチウム、ナトリウム、カリウムと変えると、 c 、 V ははげれも大きくなり、それぞれ収斂する領域が異なる。

このように添加した陽イオンの種類によって収斂する領域を異にする原因を考察する。イオン半径の立場よりすれば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ とこのイオン半径は大きくなり、これらのイオンが添加された時ムライトの a/b 、 c/b として格子定数 c 、単位胞の容積 V は添加された陽イオンの増大と共に大きくなることから、これらのアルカリ陽イオンの酸化物がムライトに固溶することが推定される。ムライトの結晶構造からは、このようにイオン半径の大きさが陽イオンが置換するとは考え難いが、極く微量のアルカリ酸化物がムライトに固溶し、そのため格子その自身はか

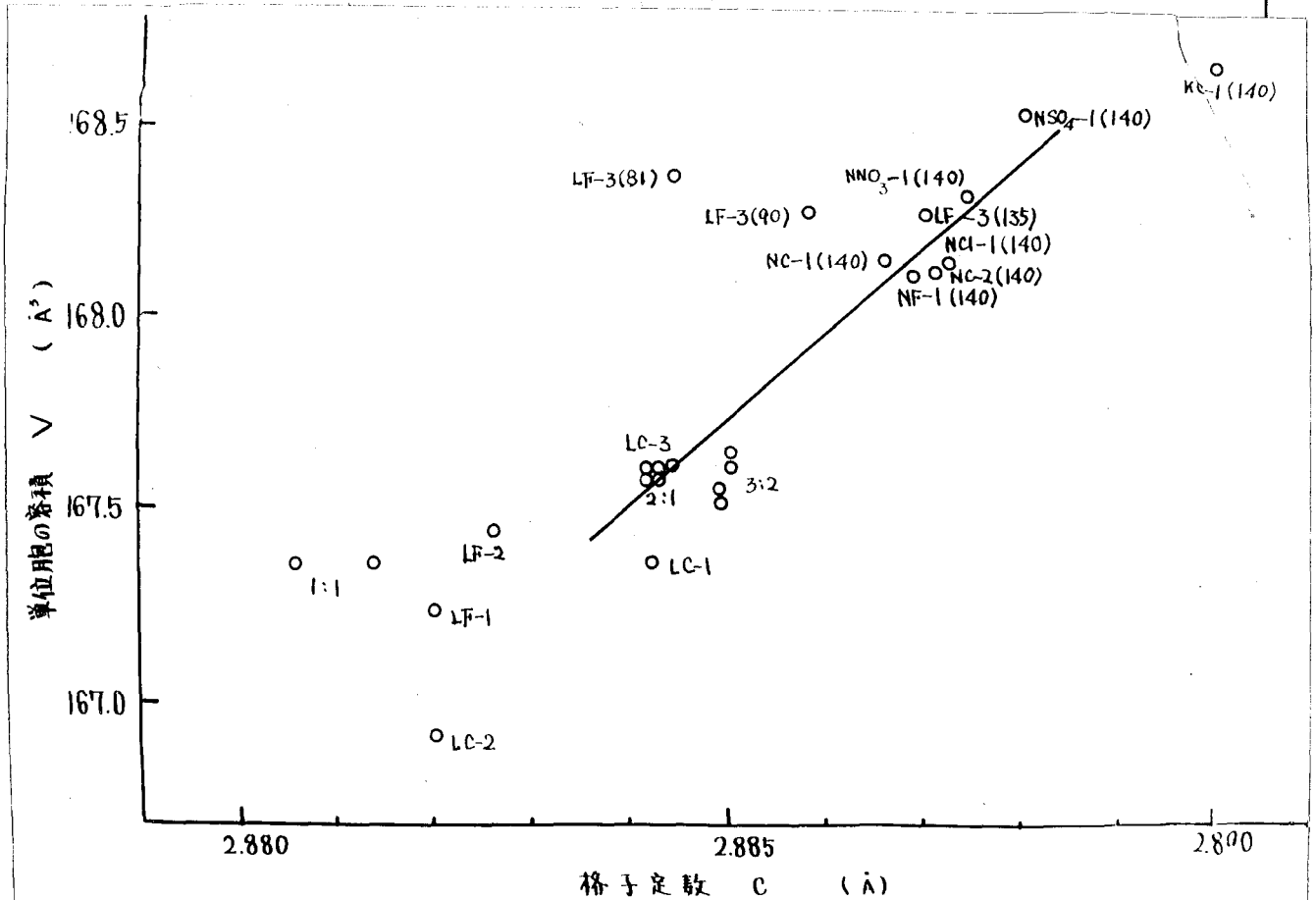
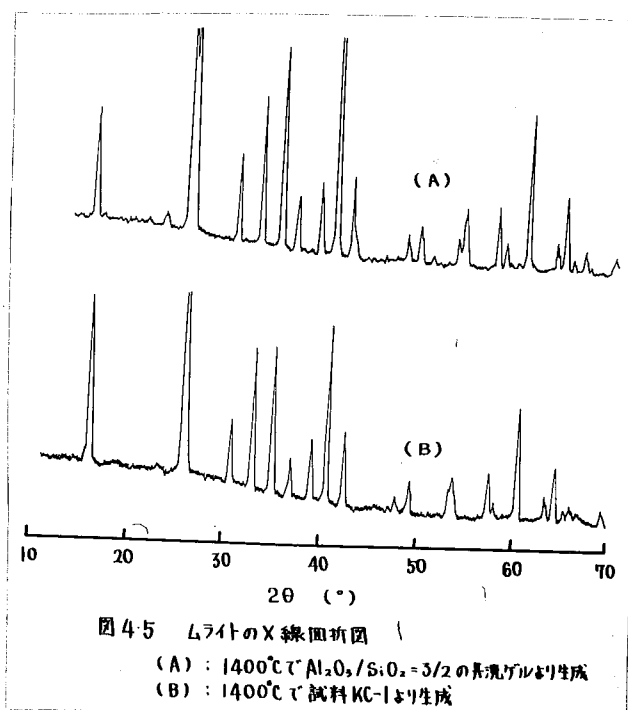


図4.4 ムライトの格子定数 c と単位胞の容積 V の変化

けりの不整或いは欠陥の入った不安定なものと推定される。図-4.5は
 諸塩類を添加しない共沈ゲルより生成したムライトと、炭酸カリウムを
 添加したゲルより生成したムライトのX線回折図であるが、後者では
 (hk0)の回折強度が強くなっており、ことに(hh0)の場合に著しい。
 詳細は勿論これだけの結果より論じ難いが、回折強度が格子点を占め
 る元素によって決定されるものであるから、一つの資料に供されるであ
 る。

他方、アルカリ塩類の添加がムライトの溶解を促進し、その結果、



状態図からも判断されるように、 $\alpha-Al_2O_3$ が形成されることはよく知られているが、このような場合、熔融相より冷却途中に形成されるムライトは Al_2O_3/SiO_2 比が $3/2$ より Al_2O_3 の多いムライトであろうと推定されることである。図-4.3、図-4.4の結果はS. O. AgrellとJ.M. Smithの報告²³⁾を引用すれば、ナトリウム塩或いはカリウム塩の添加によって Al_2O_3/SiO_2 がほぼ $2/1$ のムライトの生成を意味するが、A. NeuhansとW. Richardy⁴⁹⁾の報告によると、このように Al_2O_3 の多いムライトが1400°Cのような低温で生成しているとは考え難く、また焼成

温度が高くなる程 a/b と c/b が増加することも説明し難い (図-4.3 参照)

以上、実験結果の考察に依り、二つの推論を述べてきたが、これを確証するには今後多くの実験データの支持を必要とすることは言えない。

4.6.3 ムライトの生成に関する検討

図-4.6 ~ 図-4.11 は何れも本実験で扱った共次元焼成物の電子顕微鏡写真で、各試料の処理条件は次の通りである。

図-4.6 ; LF-4 を 550°C で30分保持した試料。X線試験により認められた結晶はスピネルとムライトである。

図-4.7 ; LF-3 を 810°C まで毎分 10°C の温度上昇速度で加熱した後炉外で冷却。X線試験により認められた結晶はスピネルとムライトである。

図-4.8 ; LF-3 を 1350°C まで毎分 10°C の温度上昇速度で加熱。X線試験により認められた結晶はムライト。

図-4.9 ; NF-2 を 1350°C まで毎分 10°C の温度上昇速度で加熱。X線試験により認められた結晶はムライト。

図-4.10 ; NC-1 を 1400°C で5時間保持。X線試験により認められた結晶はムライト。

図-4.11 ; NNO_3-1 を 1400°C で5時間保持。X線試験により認められた結晶はムライト。

以上に挙げた電子顕微鏡写真はムライトを主成分としたものであるが、いずれも針状結晶が顕著で、図-4.6、図-4.7並に図-4.8のよりに低温で焼成し、ガラス相の生成が予想される試料中にも明瞭に認められる。図-4.7 ~ 図-4.9は高温で焼成されたものであるが、こ

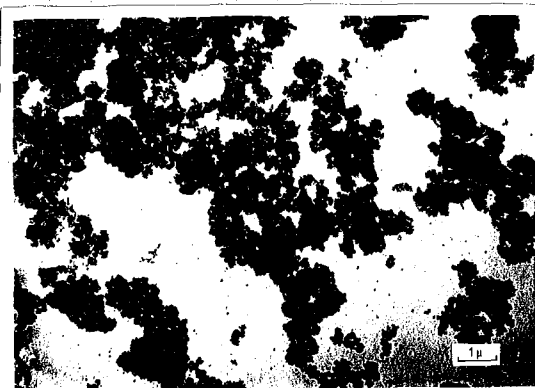


図 4-6 試料LF-4を550°Cで30分加熱

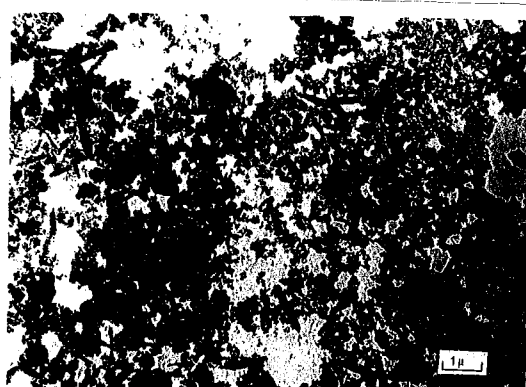


図 4-7 試料LF-3を810°Cで加熱

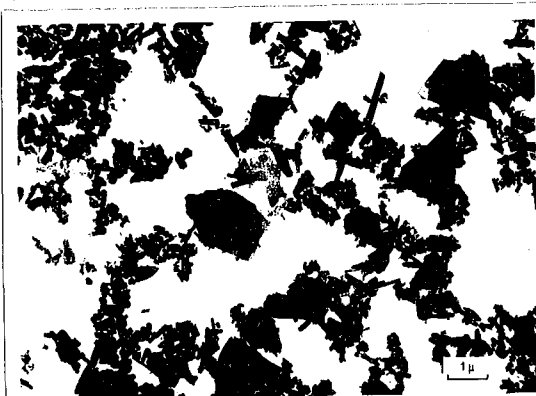


図 4-8 試料LF-3を1350°Cで加熱

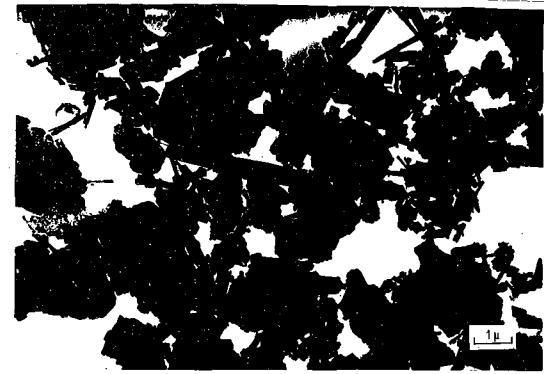


図 4-9 試料NF-2を1350°Cまで加熱

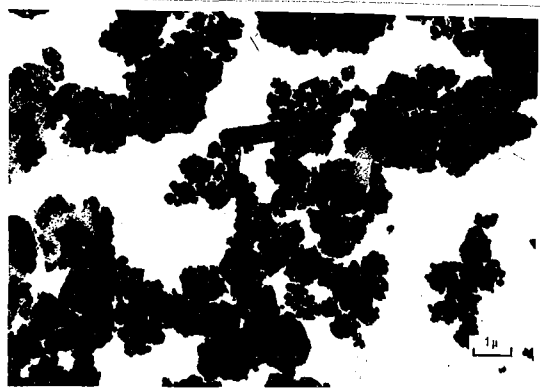


図 4-10 試料NC-1を1400°Cで5時間加熱の後、
グリセロールを用いてα-アルミナと分離

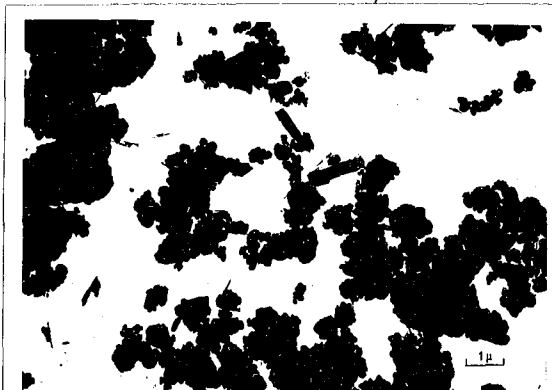


図 4-11 試料NNO-1を1400°Cで5時間加熱の後、
グリセロールを用いてα-アルミナと分離

の写真からは諸塩類の添加によつて焼結が特に影響を受けたとは判定できない。

4.7 高温相の変化

諸塩類を添加した場合も、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系の高温における相変化がスピネル相結晶を経くムライトに至るものであることは既に詳述したので、諸塩類添加がその後の相変化、与える影響について検討を加えた。(表-4.2.2参照)。添加する塩類の量が少なければ、ムライトはこれらアルカリ塩類と共存することによつて溶解温度を低下し、 $\alpha-Al_2O_3$ を生成する。焼成温度が更に上昇すると、ガラス相のみになる。添加する塩類の量が多ければ、ムライトは分解しながら遊離のアルカリ塩類と反応して三成分化合物即ち、 γ -spodumene, β -cryptite, Leucite等を生成し、焼成温度が上昇すればガラス相の生成と同時に $\alpha-Al_2O_3$ を晶出する。このような相の移行は状態図からも推定され、本実験で行つたように1400°Cで5時間保持すれば試料はほぼ平衡にあることを推定させる。また添加する塩類の量が少なくて、 Al_2O_3/SiO_2 比が1に近い試料を高温に保持すると、シリカの高温相が生成するが、添加する塩類がリチウム塩であればクリストバライトであり、それらがナトリウム塩であればトリキマイトとなる。

4.8 クリストバライトあるいはトリキマイトに関する考察

Al_2O_3/SiO_2 比が小さい共沈ゲル試料を高温で焼成するとクリストバライトが生成するが、この系のゲルにアルカリ塩類を添加した場合、このクリストバライトに与える影響について検討した。

図-4.12はクリストバライトの(101)の面間隔をプロットしたのであるが、リチウム塩を添加した試料から生成したクリストバライトの面間隔は塩類を添加しない場合のクリストバライトの値より大きく、

表 4.2' 鉱物組成

NO	鉱物組成			
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)		
LC-1	spinel	mullite		
	1000°C(10C/命)	1100°C(10C/命)	1200°C(10C/命)	1250°C(10C/命)
LC-2	spinel	spinel+mullite	spinel+mullite	mullite
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)		
LC-3	spinel+mullite	mullite		
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)		
LF-1	spinel+mullite	mullite		
	1100°C(10C/命)	1190°C(10C/命)	1250°C(10C/命)	1400°C(0.5-7時間)
LF-2	spinel+mullite	spinel+mullite	mullite+cristobalite	mullite+cristobalite
	1200°C(10C/命)		1350°C(10C/命)	
LF-3	spinel+mullite+B-spodumene	mullite+B-spodumene	a-alumina	
	605°C(10C/命)	1000°C(10C/命)		
LF-4	spinel+mullite	mullite+B-spodumene	a-alumina	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
NC-1	spinel	mullite	mullite	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
NC-2	spinel	mullite	mullite+a-alumina	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
NF-1	spinel+mullite	mullite	mullite	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)		
NF-2	mullite	mullite+tridymite		
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)		
NF-3	mullite+?	glass		
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
NC1-1	spinel	mullite	mullite+a-alumina	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
NSO-1	spinel	mullite	mullite+a-alumina	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
NNO-1	spinel	mullite	mullite+a-alumina	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
KC-1	spinel	mullite	mullite	
	1000°C(10C/命)	1350°C(10C/命)	1400°C(5時間)	
KC-2	spinel	spinel+a-alumina	a-alumina+leucite	

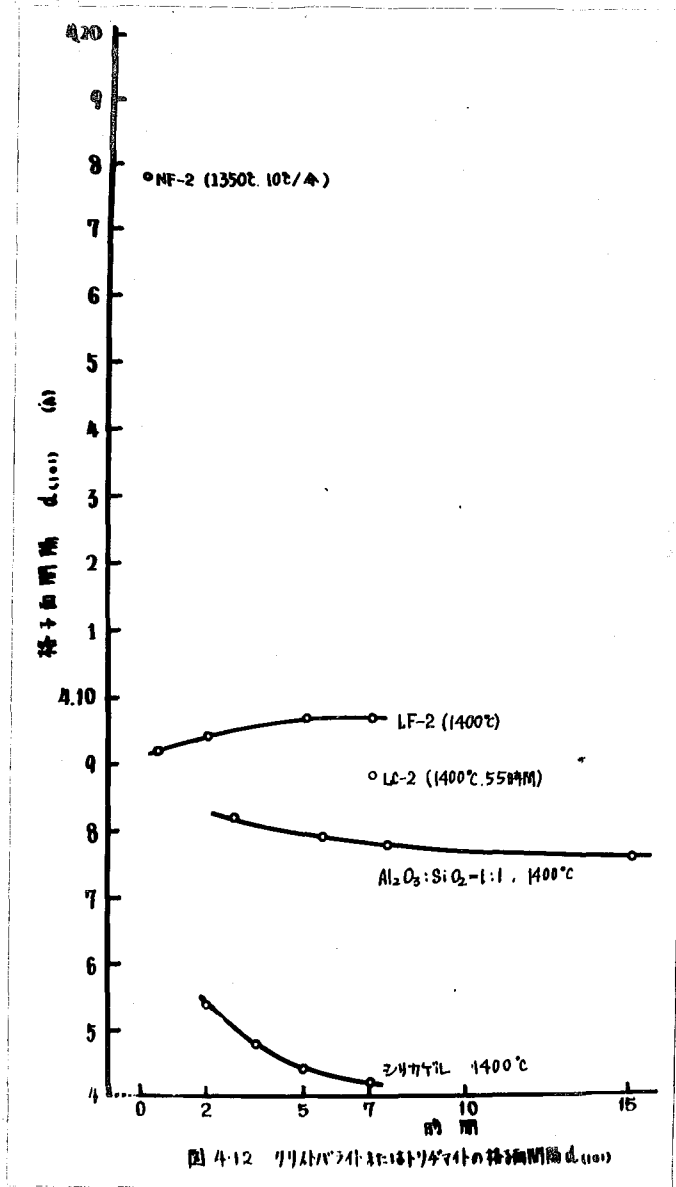


図 4.12 リリウムシリケート系トリゲマイトの粒子間隔 $d(100)$

ナトリウム塩を添加した場合には一層大きくなって来る。即ち後者はトリゲマイトである。各陽イオンのイオン半径は $Si < Al < Li < Na$ の順序に大きくなり、これら陽イオンが Si と置換すれば、与いた結晶は大きくなると推定される。また、これら陽イオンの原子価は等しくないので、もし陽イオンの置換が起れば、原子価の関係を満たすために、格子欠陥や更に格子不整を生ずるであろう。このようなことから、結晶全体は大きくなり、面間隙としての測定値が増大することになると思われる。

換言すれば、アルカリ塩類は $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルに添加した試料を高温に焼成して、生成するムライトには Al_2O_3 の他に LiO 或いは Na_2O が固溶すると推定される。

4.9 要 旨

$Al_2O_3-SiO_2$ 系の高温相変化並びに高温で生成するムライトが、諸種のアルカリ塩類を添加することによってどのような影響をうけるかを検討した。試料には、シリコンエチルエステルとアルミニウムエチルエステルのアルコール混合溶液にアルカリ塩の水溶液を添加し、更に尿素を加えて溶液を加熱し、pH がアルカリ性に移行する間に析出するゲルを採出した。

示差熱分析曲線の吟味から、諸塩類を添加しない $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルに検出される $1000^\circ C$ 附近の発熱ピーク温度は、アルカリ塩類を添加することによって低下し、これはアルカリ塩類の影響によりスピネル相結晶構成の温度が低下することを意味する。この影響は LiF を添加した場合に殊に顕著である。

スピネル相結晶はアルカリ塩類を添加すると $1000^\circ C$ 以下の温度でも生成し、その格子定数は LiF を添加した試料では著るしく大きく、 Li^+ や F^- がスピネル相結晶の格子点を占めたものと推定される。他のアルカリ陽イオン或いは陰イオンはイオン半径が大きいため結晶格子に入り得ないと思われる。

ムライトはアルカリ塩類を添加すると $1000^\circ C$ 以下の低温度で生成するようになるが、常にスピネル相結晶の生成より稍遅れ、ムライトはスピネル相結晶の熱分解によって形成される。即ち、 LiF を添加すれば、 $600^\circ C$ 附近の温度でムライトは生成する。

ムライトは添加するアルカリ陽イオンの半径が大きくなるにしたが

ってその格子定数並びに単位胞の容積が大きくなることから、単に Al_2O_3
 $/SiO_2$ 比よりむしろこれら陽イオンから受ける影響の方が大きいと考え
られる。一つの考案としてムライトへのアルカリ酸化物の固溶を推察し
た。

電子顕微鏡観察から低温で生成するムライトにも針状結晶の形成が
確認された。

SiO_2 の多い組成の共沈ゲル加熱物から生成するクリストバライト
には、 Al_2O_3 の他に、 Li_2O 、 Na_2O の固溶が面間隔の測定から推定され
 Na_2O の場合にはトリキマイトになる。

第5章 アルミナーシリカゲル共沈物、高温相変化並に高温で生成するムライトに対する鉄イオンの影響

5.1 緒言

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系における酸化鉄の影響については N. L. Bowen and J. W. Greig¹⁾ がムライト中に少量の酸化鉄が存在する場合を指摘して以来、多くの研究者等によって検討されてきた。酸化鉄添加の影響を純然たる鉱化剤の立場から検討した研究としては P. P. Budnikov and B. A. Hish²⁾ の研究が最も古く、その後吉岡、磯松³⁾、C. W. Parmelee and A. R. Rodriguez³⁶⁾ の論文が見られ、比較的最近には V. G. Skinner, W. H. Cook R. A. Potter and H. Palmour⁴³⁾ の報告がある。一方酸化鉄添加の影響を結晶学的に検討した論文も少なくなく、特に A. J. Bradley and A. L. Roussin⁵²⁾ が1933年にムライト結晶中に酸化鉄が固溶することを確認して以来、添加された酸化鉄がムライト結晶中にどのように固溶するかを論じたものとして E. Posnjak and J. W. Greig⁵³⁾、H. P. Rooksby and J. H. Partridge^{34)*}、W. E. Brownell⁵⁴⁾、A. Muan⁵⁵⁾、Grünter, Gelsdorf, Hermann Müller-Hesse und H. E. Schwiete⁵⁶⁾、M. Krishna Murthy and F. A. Hummel²⁹⁾ らの業績がある。本篇の研究方針も主として後者によっており、化学分析、示差熱分析、X線試験、電子顕微鏡観察などを用いて、ムライト結晶中の酸化鉄の固溶状態と高温相変化と関連させて詳細に検討した。

5.2 試料の調製

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系共沈ゲルの調製法は第2章で詳述した通りである。

* 彼らは酸化鉄を固溶するムライトを γ -ムライトと名付けた。

て、シリコンエチルエステル及びアルミニウムエチルエステルのアルコール混合溶液に適量の尿素を添加してpHを加減して所要の共沈ゲルを沈澱させる。本研究では、これに塩化第二鉄($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と共存する塩として添加したのであるが、塩化第二鉄はアルコールに難溶性であり、しかも水には可溶性であるので、まず水溶液としてから混合アルコール溶液に加えた。かくして得られた共沈ゲル試料を化学組成と対比して表5.1に示す。

表5.1 化学組成

NO	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (重量%)	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (モル比)	Fe_2O_3 (重量%)
FL-1	63.42 26.72	3 2	8.86
FL-2	69.95 26.81	3 2	3.24
FL-3	67.46 30.91	3 2	1.63
FL-4	67.75 31.18	3 2	1.07
FL-5	68.27 31.23	3 2	0.50
FL-6	47.36 49.20	1 1	1.84
FL-7	48.58 50.49	1 1	0.92
FL-8	48.72 51.27	1 1	0.01
FL-9	78.11 20.40	2 1	1.49

試料 FL-1 の中の FeO の分析値

900°C (100/分): 0.13 (重量%)

1000°C (100/分): 0.49 (重量%)

5.3 実験方法

共沈ゲル加熱間における相変化の推移は主として示差熱分析と X線解析を用いて検討した。熱分析にはカニタ線と発熱体とある電気炉を使用し、毎分10°Cの温度上昇速度で加熱し、1000°Cまで測定した。X線試験は理学電気社製X線回折装置を使用した。測定条件は次のようである。鉱物組成の判定を目的とする場合；CuK α , 35KV, 15mA, スリット系 1-1-0.2, Range Select. S, Time Const. 4, Multiplier 1, ゴニオメータの速度 1°20/分, 記録紙速度 1cm/分。ムライトの格子定数並びにクリストバライトの検討を目的とする場合；Time Const. 2, 又は4, ゴニオメータの速度 1/4 20/分, 他の条件は鉱物組成の判定を目的とする場合と同様である。

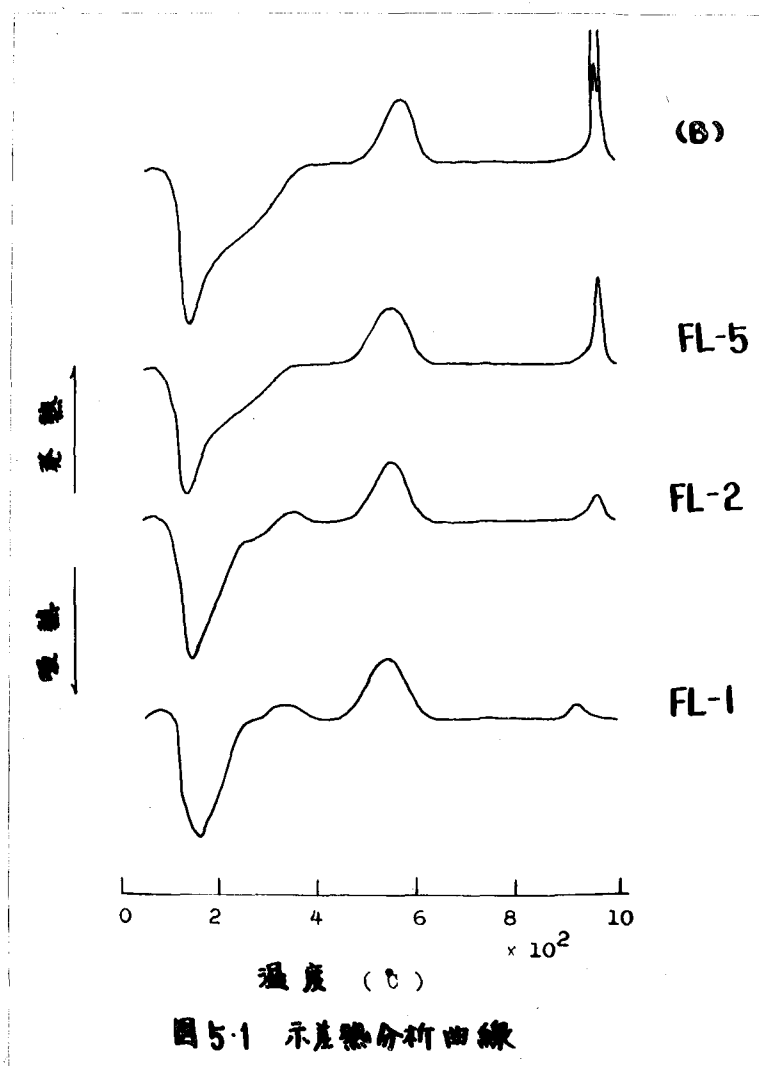
ムライト結晶の格子定数の計算には、結晶の発達を充分なものでは、(002), (041), (401) などの回折線を使用した。結晶の発達を充分なものでは、(250), (520), (331) などの回折線も計算に入れて正確を期した。クリストバライトの検討は(101)の面間隔の測定によって行った。

ムライト結晶の形態の測定には日本電子光学社製電子顕微鏡を用いて2500倍まで拡大した電子顕微鏡写真により観察した。

5.4 熱分析曲線の吟味

Al₂O₃ - SiO₂ 系共沈ゲルの熱分析曲線には第2章に詳述した如く、100°~200°Cには脱水による吸熱ピーク、500°~600°Cに尿素の燃焼に基づく発熱ピーク、1000°C付近にスピネル相生成に起因する発熱ピーク、1200°C付近にムライトの急激な生成に基づく発熱ピークがあらわれる。本章の問題とある塩化第二鉄を添加した共沈ゲル試料の熱分析曲線と前者と比較すると、本質的には差異はないが、ただピークの位置や高さ、巾

下に変動が見られる。特に注目すべきはスズニル相結晶晶出に基づく発熱ピーク（第2章¹³⁾では第Ⅱ発熱ピークと呼んだ）の位置の変動である。本章で採用した塩化第二鉄を添加した場合、該発熱ピークの中は広くなり、高さは低くなり、同時にその位置は降下する。その傾向は塩化第二鉄の添加量が多くなるにしたがって著るしく、約9%の Fe_2O_3 が共存する場合、図-5.1に示すように発熱ピークは弱く、その温度は $920^{\circ}C$ 位にまで低下する



そこで、まず該発熱ピークの意義を再検討し、ついで、何故酸化鉄が共沈するところのように発熱ピークの中が広く、高さが弱くなり、そこで温度を低下させるに至ったかを考慮する必要がある。

塩化第2鉄を添加しない $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの場合には、第2章¹³⁾に詳述した如く、問題の発熱ピークがスピネル相結晶の構成に基づいていることがX線的に確認された。本章で取り扱われる塩化第2鉄を添加した試料についても同様であるかを検する為、表に挙げた9種類の試料につき、ピーク附近の諸温度に保持したもののX線試験を行った。この結果を総括すると、多くの場合発熱温度以前の温度では非晶質物質のみより成るが、発熱反応の温度を越すとスピネル相結晶（並びにムライト）を生じており、このことは本章で扱われる塩化第2鉄を添加した試料においても、問題の発熱ピークがスピネル相結晶の構成に基づいていることを示す。したがって“塩化第2鉄を添加すると発熱ピーク温度が若干降下する”という事実は“塩化第2鉄の影響によりスピネル相結晶構成の温度が降下する”ことを意味する。

結局、塩化第2鉄の添加はスピネル相結晶構成の温度を若干降下させることとなるが、その理由は何であろうか。この問題を論じるには、第II発熱ピークの形態（高さ及び中）の変化をスピネル相結晶の構造と関連して更に検討を加えなければならぬ。

塩化第2鉄を添加しない $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルを約1000~1200°C（第II発熱ピークより稍高い温度）に加熱すると、所謂 $\gamma-Al$ スピネルを生じ、しかも、その組成は始め共沈ゲルの Al_2O_3/SiO_2 の値に応じて、 $Al_2O_3-2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 系固溶体の様な組成のものを生じること第2章で報告した。本章で採用した塩化第2鉄を添加した試料加熱物中に生じるスピネル相結晶が、果して前者と同じ $Al_2O_3-2Al_2O_3 \cdot 3$

SiO_2 系固溶体に属するか否かということが問題である。図-5.2は塩類を全然添加しない Al_2O_3 - SiO_2 系共沈ゲル、及び塩化第二鉄を添加した試料を 1000°C に加熱したもののX線回折図であるが、この図より明らかのように塩化第二鉄の添加量が增大するにしたがって、スピネル相結晶の回折線は次第に弱くなり、中が広くなって Fe_2O_3 が約9%以上になると全く認められない。このスピネル相結晶の回折線は塩類を添加しない場合にはかなりシャープであるのに、塩化第二鉄を添加した試料ではこのように弱くなっていくことから判断すると、この結晶中のCation Positionの一部を鉄イオンが置換し、(即ち、添加した Fe_2O_3 の一部が該結晶中に固溶し)、その為の不純物を含まない場合と比して結晶度が低下していることが解される。これは実際に測定される熱分解曲線の第I発熱ピークの位置及び形状(高さ、中)に上記のような変化をもたらしたと推定される。結局本章で扱う Fe_2O_3 を含む Al_2O_3 - SiO_2 系共沈ゲルの加熱相変化の順序は第2章で報告した Fe_2O_3 を含まない場合と本質的には差が無く、いずれの場合も発熱吸熱反応後に生ずるスピネル相結晶を生じ、更にこれが熱分解してムライトに移る。前者の過程で生じるスピネル相結晶が鉄イオンを若干固溶するに於て結晶度が低く、したがって比較的低いエネルギー障壁を越えてのムライトに移るため、ムライトの構成がかなり低い温度(X線では既に 920°C でムライトの回折線が認められる)で行われるものと解釈される。

5. ムライトに関する考察

5.5.1

初期の段階に生成するムライト：著者の採用した Al_2O_3 - SiO_2 共沈ゲルを加熱する場合 第I発熱ピーク(約 1000°C)以上の温度に加熱しないと、ムライトの生成が認められないことは第2章に詳述した。一方

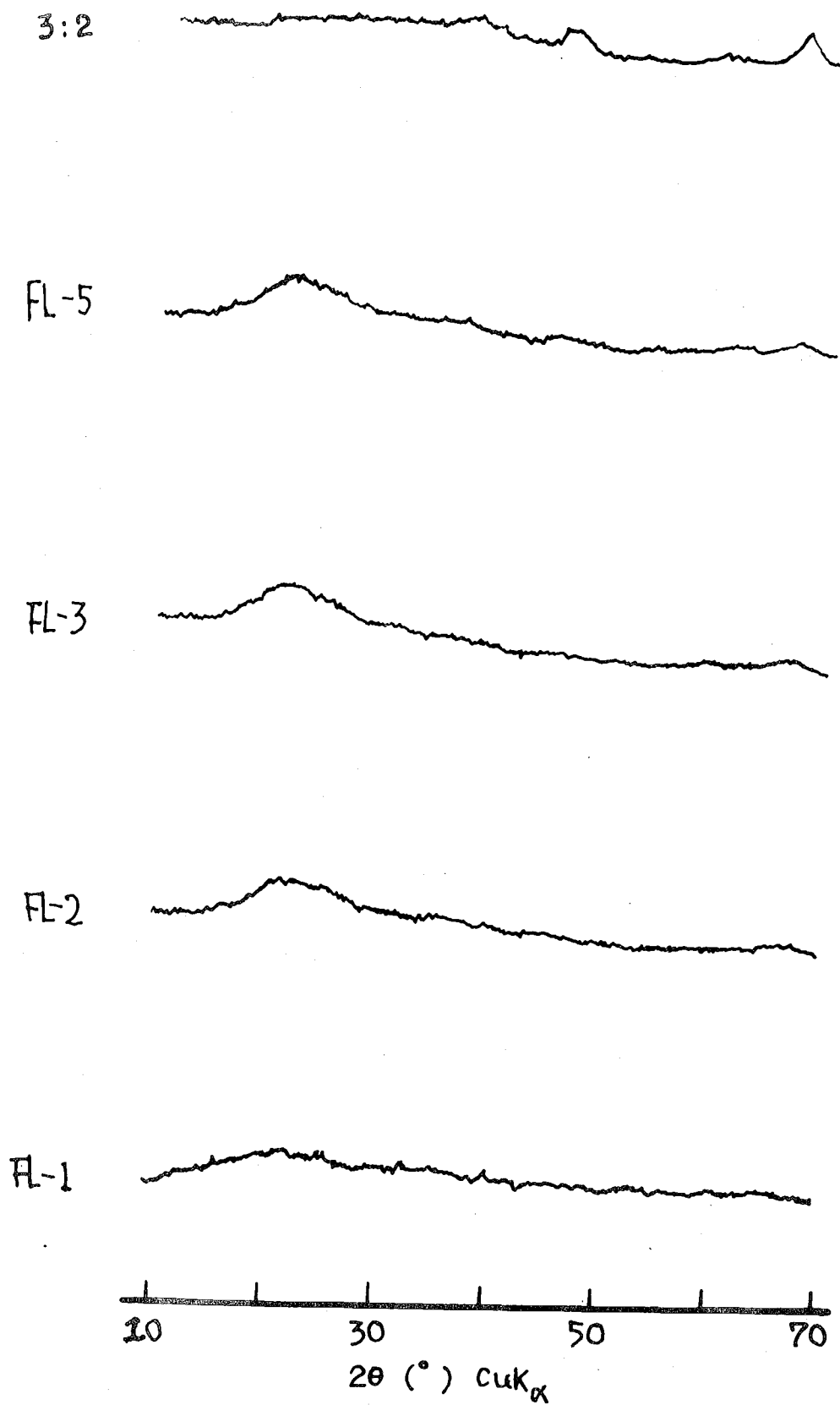


図5.2 1000°Cまで加熱した試料のX線回折図

この系の共沈ゲルに塩化第二鉄を添加した場合、ムライトが生成する温度は若干下低くなる。この理由は前節にのべたようにスピネル相結晶の不安定性があることを推論したか、添加する塩化第二鉄の量が少くければ、例えば共存する酸化鉄量が約9.0%であるような場合、図-5.2に示すようにスピネル相結晶の存在が認め難く、一見ムライトが非晶質の状態より直接生成したものと推察させる。小坂⁵⁾は共沈ゲルを出発原料として加熱する場合、約1000°Cにおいて非晶質状態よりムライトが生成することを報告し、しかも約1000~1200°Cの温度範囲ではムライトは正方晶系を保持することを述べている。著者の採用した共沈ゲルに稍多量の塩化第二鉄を添加する場合の相変化が上述のように小坂⁵⁾の場合と類似するので、ムライトの生成温度が稍大きくなる温度、即ち1160°Cに試料を保持してムライトの生成する状態を観察した(図-5.3参照)。試料には酸化鉄が3.0%含まれ、第II発熱ピーク直後には極く微量のスピネル相結晶と極く微量のムライトが認められたものを選んだ。図-5.3のX線回折図には2θが70°~80°までが含まれ、この間には(251)と(521)の回折線が存在する。もしムライトが正方晶系であれば、上記2本の回折線は1本でなければならぬ。保持時間が13時間を越えてない時は回折線は(251)と(521)の2本に分れることなく、1本であるように思われるが、回折線の形状を20時間保持した場合(回折線は(251)と(521)の2本に分れている)とそれと比較すると、初期に生成したムライトと、長時間高温度に保持して成長したムライトとは別種であると考えることはできない。ただムライト生成の初期においては結晶子が小さく、且つ結晶が不完全であるために、回折線が中広く、近接する(251)と(521)が重なり合って1本のように考えられたと推定される。勿論出発原料が共沈ゲルと命名されるものであっても、試料の調

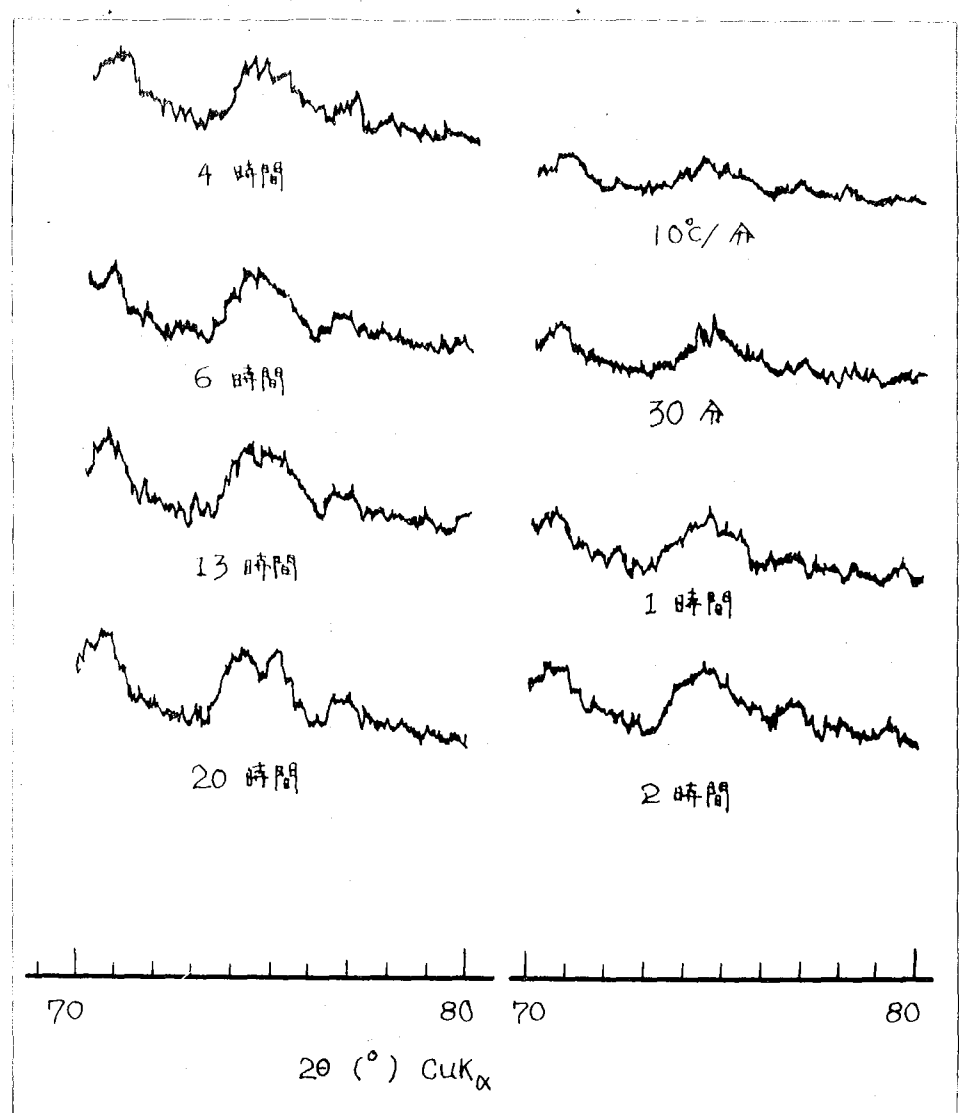


図 5.3 1160°Cで加熱した試料FL-2のX線回折図
2θ: 70-80°

製方法が多少とも異なるれば高温における相変化は必ずしも一致せず、著者の採用した共沈ゲルを出発原料とする場合、塩化第二鉄を添加することによって、一見スピネル相結晶の状態を経ることなく、非晶質の状態から直接ムライトを生成するように推察される場合でも、常にムライトは斜方晶系の対称を保持して生成していくものと推定される。

5.5.2 ムライトの格子定数

従来の諸文献^{15, 22, 23, 26, 27, 28, 58, 59)}に報告されているムライトの格子

定数は $a: 7.50 \sim 7.58$ (Å), $b: 7.63 \sim 7.70$ (Å), $c: 2.85 \sim 2.94$ (Å) の範囲内において、決して一定ではない。特に、このうち Fe^{3+4+} を含むムライトは Fe^{3+} のイオン半径が Al^{3+} に比べてかなり大きいので、最近多くの研究者により指摘されたように、ある成分範囲に亘る Fe_2O_3 と固溶体をつくる格子上定数を伸長させるが、他の原因として同一組成のムライトでもその結晶度の高低により格子上定数値に差異を生ずることが挙げられる。

著者が本実験に使用した $Al_2O_3 - SiO_2$ 系共沈ゲルに塩化第二鉄を添加し、それらを加熱して得られるムライトも、共存する酸化鉄の量によって格子上定数に著しい差異が認められる。しかも、同一組成の共沈ゲル加熱物中に生じるムライトでも加熱温度や保持時間により、また同一処理条件の試料中に生じたムライトでも組成が異なる場合には格子上定数を異にしている。特にここで注目されるのは、格子上定数の変動性と Al_2O_3/SiO_2 比との関係である。それらの様相は図-5.4~図-5.6 に示す通りで、要するは次のように総括される。

(i) 試料の加熱温度が高くなる程、そのうちに生じているムライトの格子上定数は大きく、 a および c は小さくなる傾向がある。これは第3章の Fe_2O_3 を含まない試料の場合と全く同様である。

(ii) 共沈ゲルの Al_2O_3/SiO_2 の値が $1/1$, $3/2$, $2/1$ 何れの場合でも共存する Fe_2O_3 の量が増加するにしたがって、ムライトの格子上定数 a , b , c は何れも大きくなる。

(iii) 前項(ii)の傾向は $Al_2O_3/SiO_2 = 1$ のものでは特に著しく、例えば、 $1400^\circ C$ に7時間保持した試料中のムライトではそれらの a , b , c の値が塩化第二鉄を添加せよに同一条件で処理したものに比して、次の如く増大している。

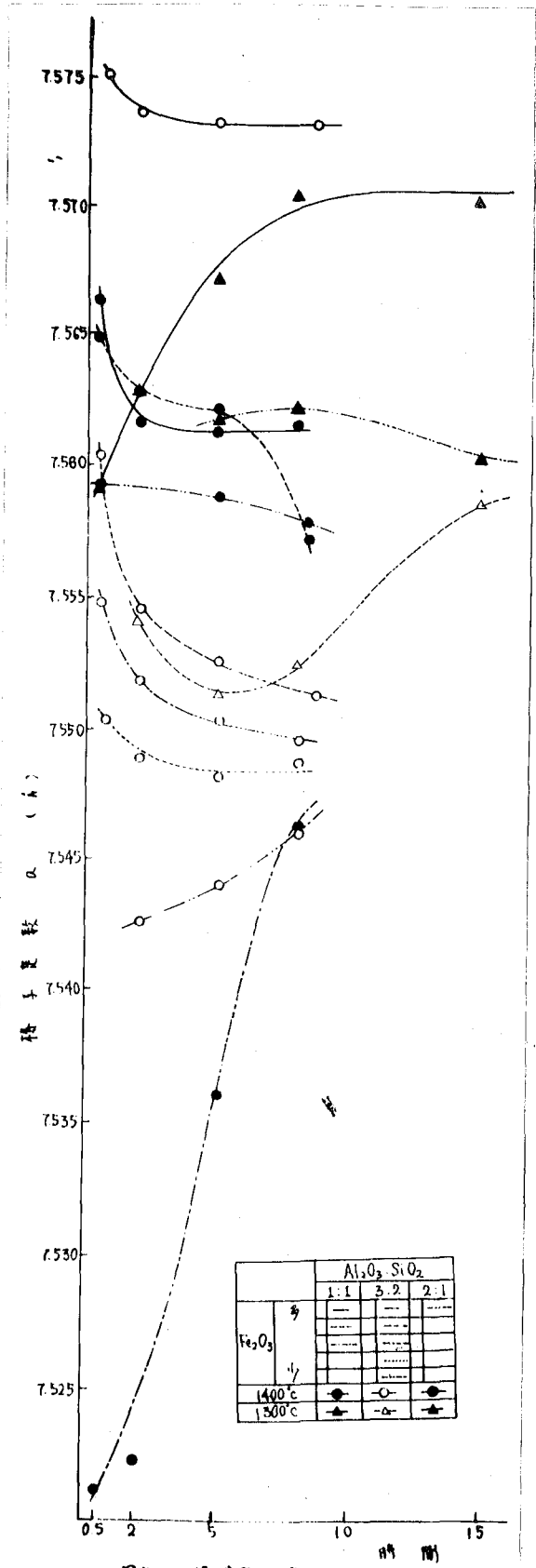
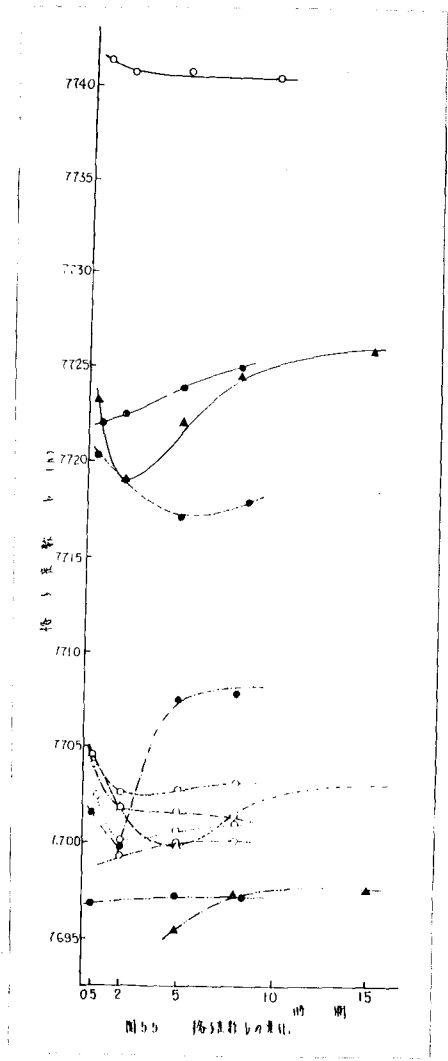


図5-4 折光率 n の変化



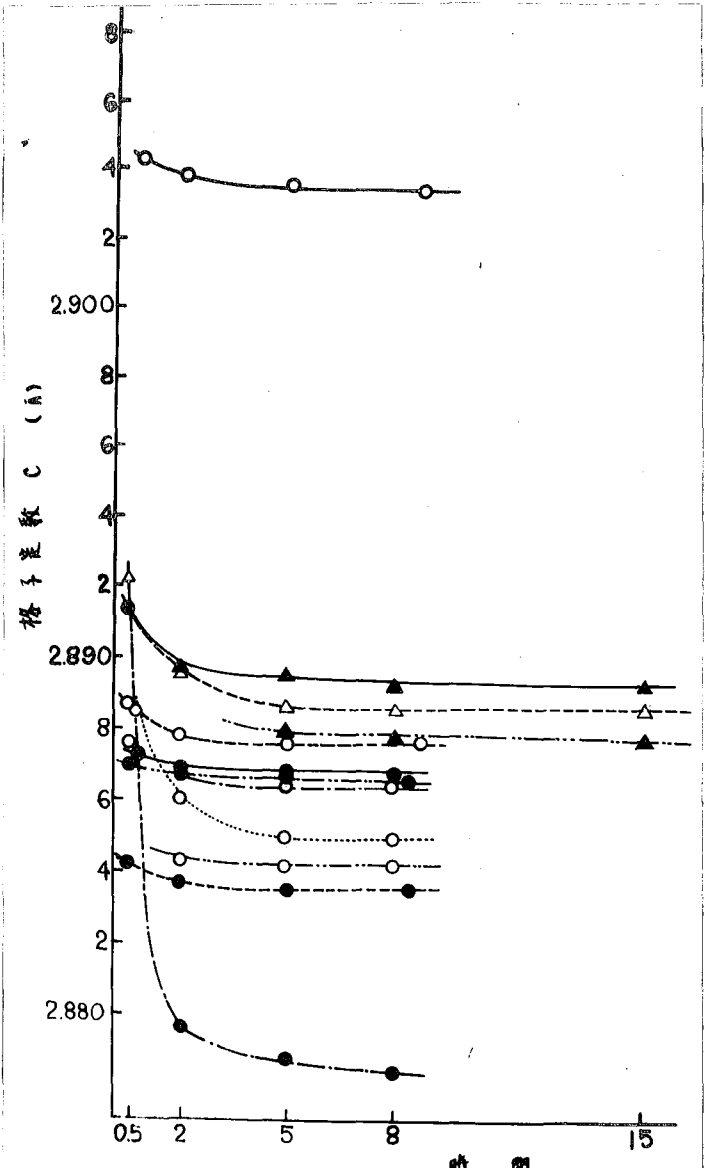


図5-6 格子定数Cの変化

	Fe ₂ O ₃ が共存せぬ場合	Fe ₂ O ₃ が約2.0%共存する場合
a	7.544 Å	7.561 Å
b	7.699 Å	7.725 Å
c	2.882 Å	2.887 Å

(IV) Fe_2O_3 が共存しない $Al_2O_3/SiO_2 \approx 1$ の試料では第3章に詳述したように、生成の初期におけるムライトの各定数値の変動量が非常に大きかったが、本章で扱われる Fe_2O_3 を含む試料中のムライトの場合には ($Al_2O_3/SiO_2 \approx 1$ のときでも) このことが見られない。

(V) Fe_2O_3 を含む試料中に生じているムライトの各格子定数値の変動状態を $a/b - c/b$ の図 (所謂 "Smith の図") に投影した結果は図-5.7 に示す通りである。この図より明らかであるように、 Al_2O_3/SiO_2 の値を異にする試料から生じたムライトはまた異なる領域に収斂し、それら

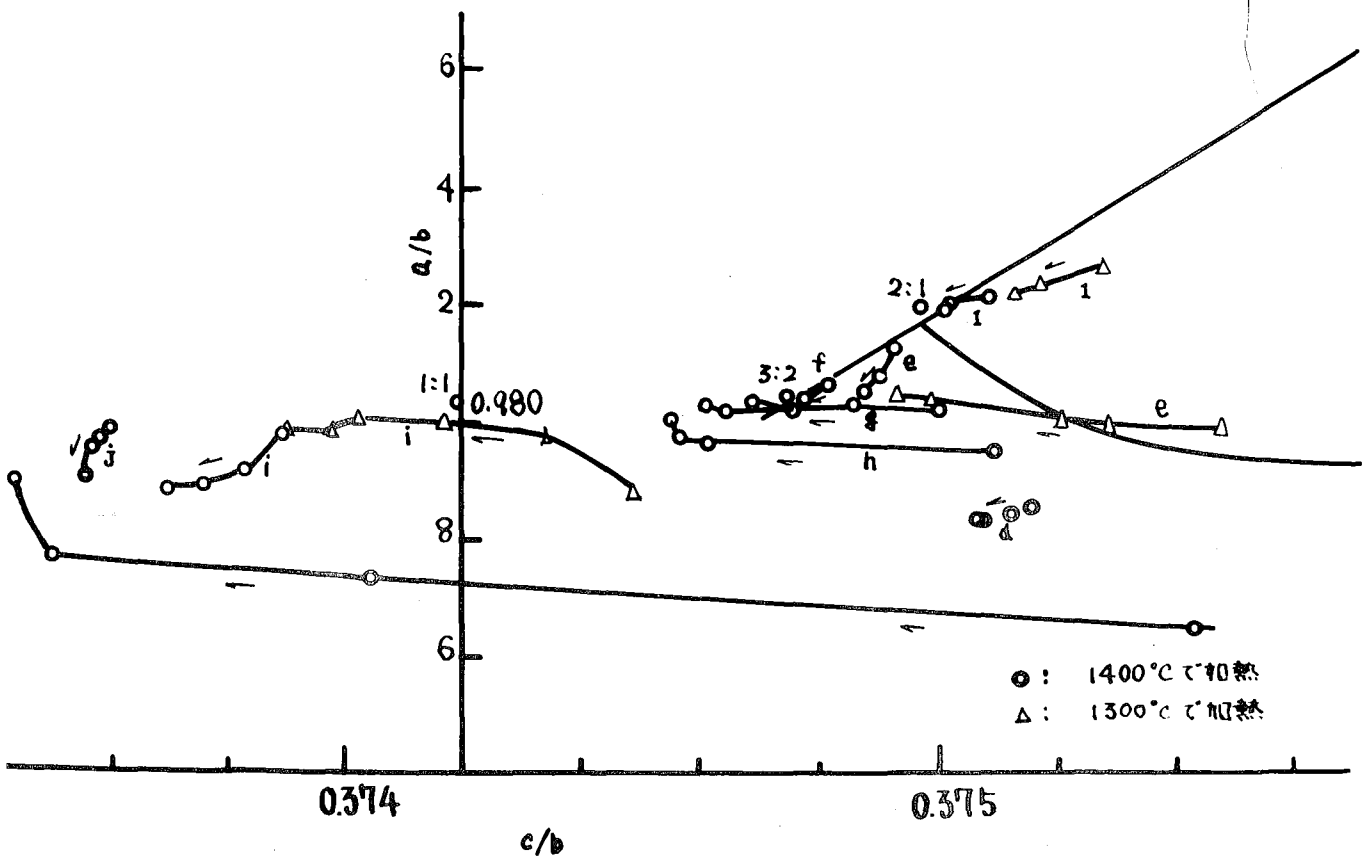


図5.7 ムライトの%と%の関係

の相対的な位置は、 Fe_2O_3 を含まない試料から生じた場合と類似するが、 Fe_2O_3 を共存する場合はどうなるかの場合に比して一般に c/b の値が小さいので、対応する諸点が左側にずれる傾向がある。格子定数値の収斂する位置を図-5.8 ($C+V$: Smith の図表) に示す。

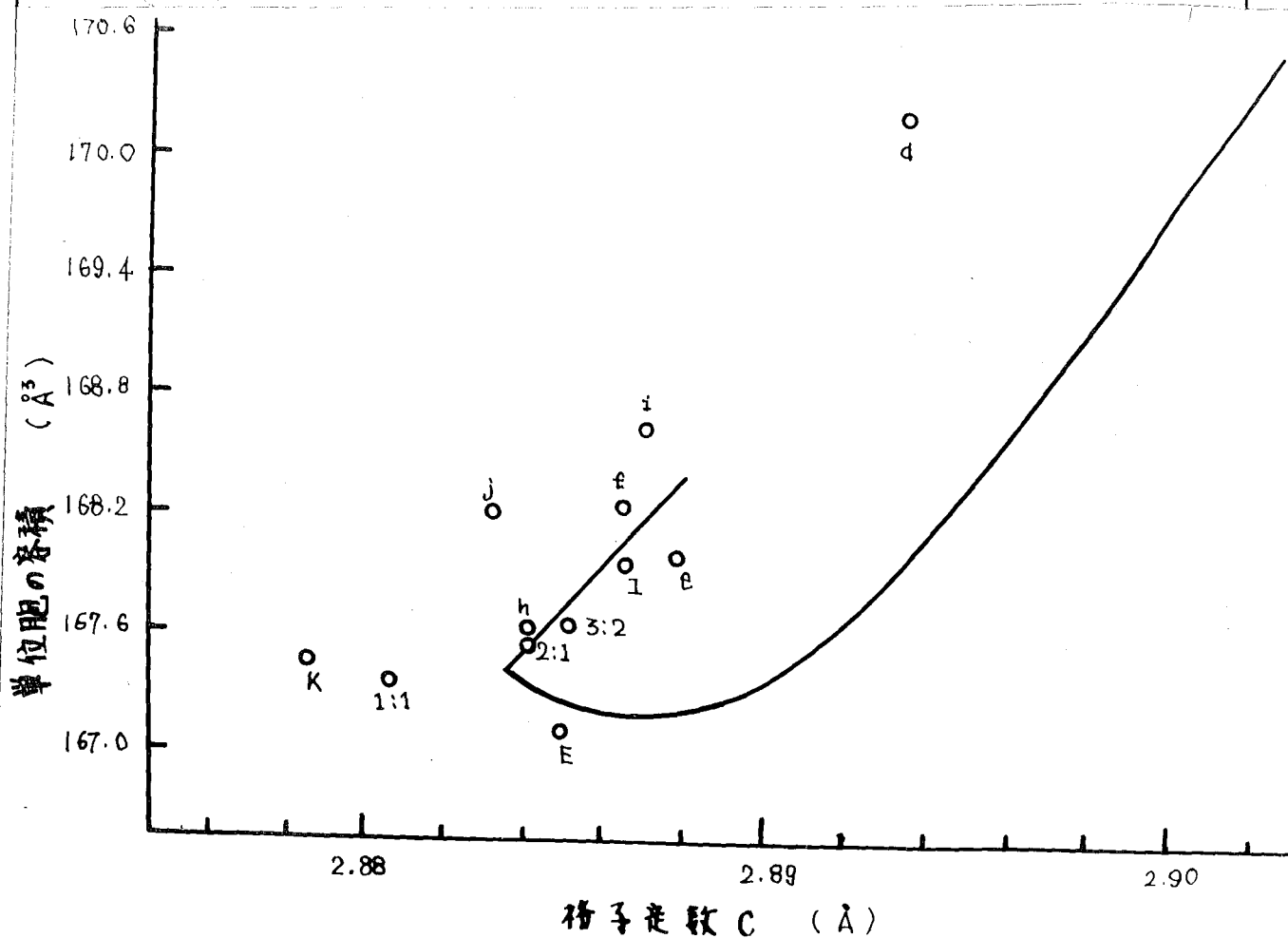


図 5.8 Δ サイトの格子定数 c と単位胞の容積の変化

5.5.3 ムライトにおける酸化鉄固溶に関する考察

ムライトに酸化鉄が固溶することと A. J. Bradley and A. L. Rossin²²⁾ が確認して以来、酸化鉄の固溶範囲と関連して数々の研究が行われてきたが、酸化鉄が固溶するとムライトの格子を伸長させることはよく知られている。^{29, 31, 54~56.)} 一方ムライトの化学組成は古くは $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ とされていたが、近年の研究によつて^{23, 9, 60, 61)} $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より Al_2O_3 の富む方向にムライトの固溶範囲が存在することは、ほとんど定説になっており、また $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 の富む方向にもムライトの固溶範囲が存在すると主張する一派がある。^{4, 62)} 著者は第3章に詳述したように、格子定数の変動状態より判断して $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より Al_2O_3 に富む領域のみならず、 $Al_2O_3/SiO_2 = 3/2$ より SiO_2 に富む領域にもムライトの固溶範囲が存在することを推論した。

さて、実験結果の焦点をムライトの化学組成である Al_2O_3/SiO_2 比と酸化鉄固溶の問題にあわせてみよう。まず、試料の Al_2O_3/SiO_2 の値如何によらず、共存する Fe_2O_3 の量が増加するにしたがってムライトの格子定数 a 、 b 、 c が大きくなるのは、これらムライト結晶の6配位の位置の Al^{3+} をイオン半径の大きい Fe^{3+} が置換したことによる当然の帰行で、古くは E. Posnjak and J. W. Greig⁵³⁾ や H. P. Rocksby and J. H. Partidge^{3D} 最近には A. Muan⁵⁵⁾ や M. Krishna Murthy and F. A. Hummel²⁹⁾ が同様の研究結果を発表している。しかし (iii) に記したように、この傾向が $Al_2O_3/SiO_2 = 1$ の試料で特に著しいのは何故であろうか。

第3章で論じたように、 $Al_2O_3 = 1$ で Fe_2O_3 を全く含まない試料の場合には、そのうちに生成してゐるムライト結晶の格子不整または格子欠陥を伴うものと考へられる。然るに本章の場合には Fe_2O_3 の共存する量が増加するにしたがって、 $Al_2O_3 + Fe_2O_3/SiO_2$ の値が次第に1より

3/2に近づき、しにがって結晶格子の安定性も増大するため、 Fe_2O_3 固溶の影響が単に量的のみならず、質的にも格子定数に影響して、このような場合 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx 1$) には他の場合よりも Fe_2O_3 添加の影響が顕著に現われると解釈される。このことは (iv) の実験結果により裏書される。換言すれば、第3章に論じた如く、 Fe_2O_3 を含まない $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx 1$ の試料の場合、ムライト生成の初期における格子定数の変動性の大きいのは矢張りそのうちに生じているムライトの結晶度の低下、または格子欠陥に原因していることを指摘してきたが、本章の場合のように Fe_2O_3 が共存すると $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の比がより 3/2 に近づくので、それにつれて当然このような原因が除去されるから、生成初期の格子定数値の変動性は他の Al_2O_3 成分の多い試料の場合と同様に次第に小さくなるはずである。

5.5.4 ムライトの形態に関する検討

図-5.9、図-5.10は本実験で扱った共沈ゲル焼成物の電子顕微鏡写真で、共存する酸化鉄量は比較的多い試料である。各試料の処理条件は次の通りである。

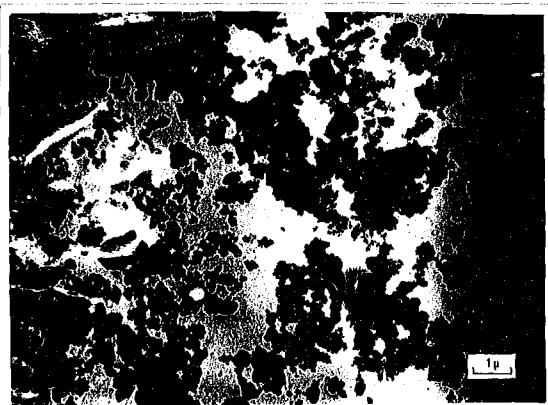


図 5-9 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:2$ と 1000°C まで加熱

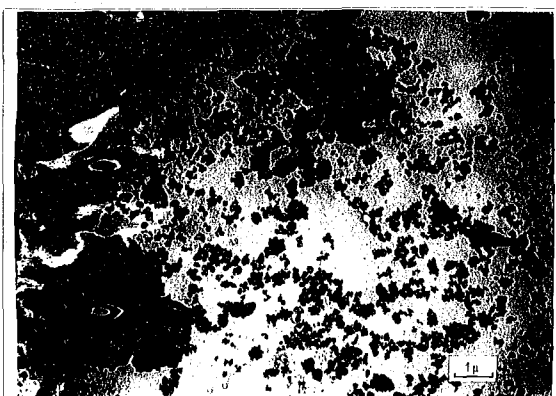


図 5-10 試料FL-2を1000°Cまで加熱

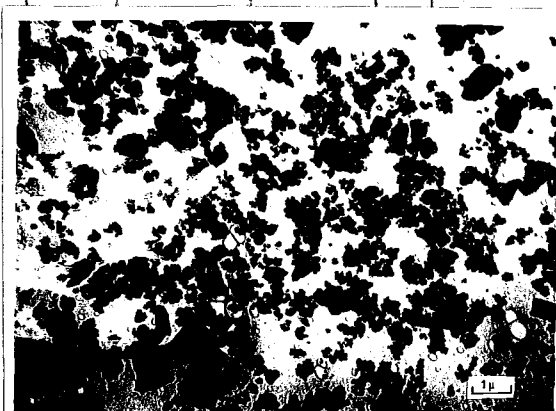


図 5-11 試料FL-2を1105°Cで8時間加熱



図 5-12 試料FL-3を1160°Cで1時間加熱

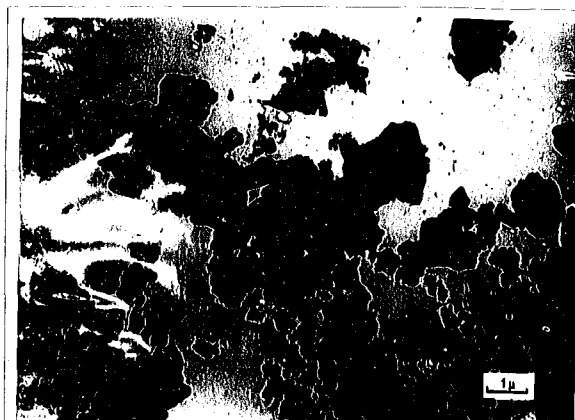


図 5.13 試料 FL-3 を 1300°C で 2.5 時間加熱

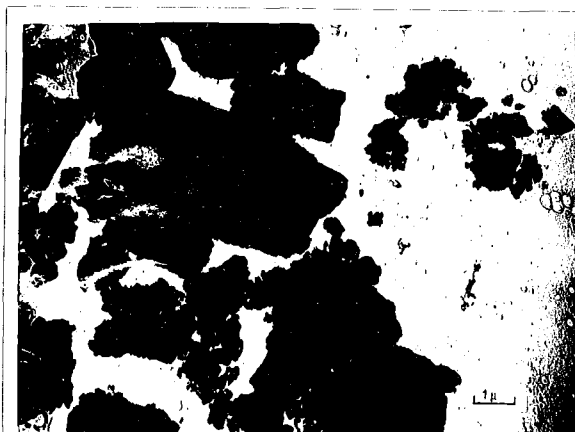


図 5.14 試料 FL-3 を 1400°C で 9 時間加熱

図-5.9: $Al_2O_3 : SiO_2 = 3 : 2$ を 1000°C まで焼成した試料。

図-5.10: FL-2 を 1000°C で焼成した試料。

図-5.11: FL-2 を 1105°C に 8 時間保持した試料。

図-5.12: FL-3 を 1160°C に 1 時間保持した試料。

図-5.13: FL-3 を 1300°C に 2.5 時間保持した試料。

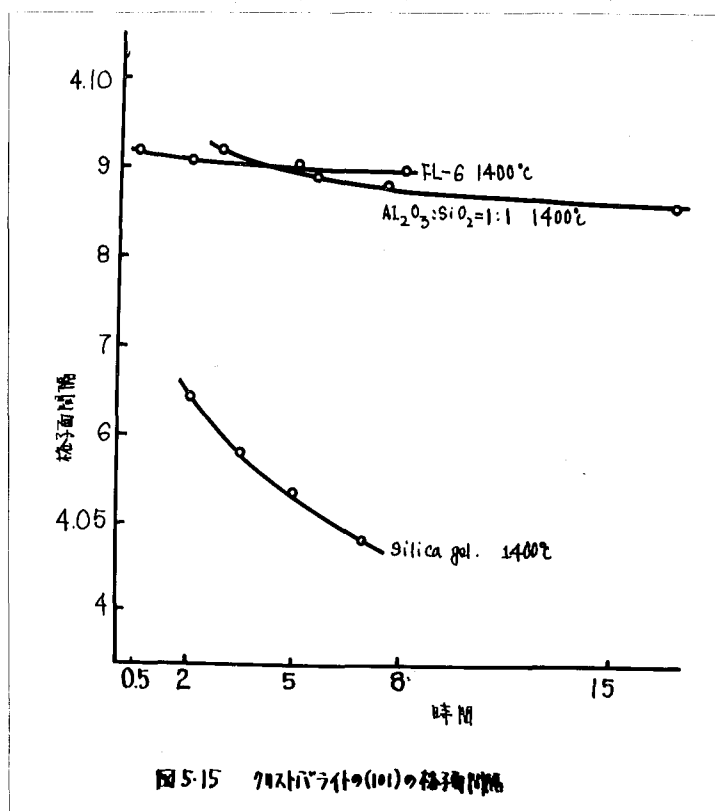
図-5.14: FL-3 を 1400°C に 9 時間保持した試料。

X線試験により認められた結晶は、いづれの試料でもムライトのみである。針状結晶の形態は観察されるが、第4章に挙げた電子顕微鏡写真と比較して、酸化鉄が共存することによりムライト結晶の針状の成長が特に促進されるとは推察されたい。また諸結晶の焼結が特に影響されたと判断できまい。

5.6 クリストバライトに関する考察

一般に $Al_2O_3-SiO_2$ 系粘土鉱物を高温に加熱するとクリストバライトを生成することが知られているので、比較のため本共沈ゲルを使用して高温で生成するクリストバライトを何れの塩類も添加しない $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルから生成する場合並にこの系の共沈ゲルにアルカリ塩類を添加した場合(第4章)について検討を加えてきたが、本章ではこの系の共沈ゲルに塩化第二鉄を添加した場合、クリストバライトがどのような影響を受けるかを追跡した。

クリストバライトは勿論本研究においても調製した数種の共沈ゲル試料中、 SiO_2 含量に富む試料の加熱物においてのみ認められた。クリストバライトの $d(101)$ の面間隔を測定した結果によると焼成温度の上昇によって $d(101)$ は次第に小さくなる。また共存する Fe_2O_3 が多くなると d の値は大きくなり、約2.0% の Fe_2O_3 が共存する時には $d=4.09$ 度である。(図-5.15参照) この値は純粋なシリカゲルを同一条件に加熱して得たクリストバライトの $d(101)$ の値に比し明瞭に大きく、また何れの塩類も添加しない $Al_2O_3/SiO_2=1$ の共沈ゲル試料加熱物中に生じているクリストバライトに比して若干大きい。これらの差は到底結晶度の差に基づくとは考えられたい。したがって、この差は化学成分上の差、すなわち共沈ゲル試料加熱物中のクリストバライトには僅か Al_2O_3 が固溶し、更に Fe_2O_3 の一部が固溶しているものと推定される。



5.7 要旨

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系の高温相変化並に高温で生成するムライトが塩化第2鉄を添加する事によって、おぼろげに Fe_2O_3 と共存することによって、どのような影響をうけるかを検討した。試料には、シリコンエチルエステルとアルミニウムエチルエステルとアルコール混合溶液に塩化第2鉄の水溶液を添加し、更に尿素を加えて、溶液を加熱、pHがアルカリ性に移行する間に析出するゲルを採用した。

示差熱分析曲線の吟味から、諸塩類を添加した $Al_2O_3 - SiO_2$ 系共沈ゲルに検出される1000°C付近の発熱ピーク温度は塩化第2鉄を添加することによって若干低下し、発熱反応後に生成するスピネル相結晶(所謂"Si-Alスピネル")では、X線試験の結果をも併せて考察すると、その cation position の一部が鉄イオンによって置換されていると推定される。

この鉄イオンを含むスピネル相結晶は鉄イオンを含まない場合に比べて、一般に結晶度が低く、その為ムライトへの移行が容易で、比較的低温でムライトは生成する。このようにして生成するムライト結晶には酸化鉄が固溶しているため、格子定数 a 、 b 、 c はいずれも大きくなる。さらに、 $Al_2O_3 / SiO_2 = 1$ の試料では塩化第2鉄を添加した場合と異なり、ムライト生成の初期における格子定数値に変動性が少なくてそれは $Al_2O_3 + Fe_2O_3 / SiO_2$ の比がより $3/2$ に近づくためであろう。

塩化第2鉄を添加した場合に生成するムライトの形態は電子顕微鏡観察により行はったが、その影響は顕著ではない。

SiO_2 が多い組成の共沈ゲル加熱物からはクリストバライトが生成するが、格子間隔の測定より判断するとクリストバライトには Al_2O_3 の他に少量の Fe_2O_3 が固溶していると推定される。

第6章 アルミナーシリカゲル共沈物の高温相変化並びに高温で生成するムライトに対する硼素イオンおよび弗素イオンの影響

6.1 緒言

著者はこれまで共沈ゲルを使用して $Al_2O_3 - SiO_2$ 系の高温相変化並びに高温で生成するムライト結晶に関する検討を行ない、さらに引き続いてこの共沈ゲルに数種の塩類を添加する場合これらの添加剤がこの系の高温相変化およびムライトに与える影響について実験結果を報告してきた。本章ではこの系の共沈ゲルに硼酸あるいは硼弗化アンモニウムを添加した場合の実験結果を報告し、またそれらが影響する機構に関して若干の考察を加えた。

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系に与える酸化硼素の影響については鉍化剤の立場から若干の研究が行なわれているが、一方高温相の変化に対する酸化硼素の影響や酸化硼素のムライト結晶中における固溶状況を論じたものは少なく、なお⁶³⁾ E. B. Calvergrave and G. R. Rigby, A. Dietzel und H. Scholze⁶³⁾ および H. Müller und H. E. Schwiete⁶⁴⁾ などの報告があるに過ぎず、比較的今日まで検討される機会がなかった。最近奥田博^{*}は B_2O_3 を含有するムライトの状態を詳細に調べた結果を報告し、ムライト結晶は約11%の B_2O_3 を含有できることを指摘している。著者の研究方針も硼素イオンを添加された試料の高温における相変化を追求すると同時に、これより生成するムライトを詳細に検討する

^{*}奥田博：“カオリン質粘土のムライト化におよぼす鉍化剤の影響に関する研究” 学位論文

ことにあり、さらに該系に弗素イオンを併せて添加する場合における差異とその原因につき考察を進めた。

6.2 試料の調製

$Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルの調製法は第2章で詳述した通りであって、シリコンエチルエステルおよびアルミニウムエチルエステルカアルコール混合溶液に適量の尿素を添加して、pHを加減して所要の共沈ゲルを沈澱させる。本研究ではこれに硼酸 (H_3BO_3) または硼弗化アンモニウム (NH_4BF_4) を共存する成分として添加したのであるが、いずれの塩もアルコールには難溶性であり、しかも水には可溶性であるので、まず水溶液としてから混合アルコール溶液に加えた。かくして得られた共沈ゲル試料を表-6.1に化学組成と対比して表示する。この表から明らかたように揮発成分と考えられている硼素イオンや弗素イオンが高温処理試料中に相当量残存しているのは注目される。

6.3 実験方法

共沈ゲル加熱間における相変化の推移は主として示差熱分析とX線解析を用いて検討した。熱分析にはカンタル線を発熱体とする電気炉を使用し、毎分 $10^{\circ}C$ の温度上昇速度で加熱し、 $1000^{\circ}C$ まで測定した。X線試験は理孝電機社製X線回折装置を使用した。測定条件は次のようである。鉱物組成の判定を目的とする場合; $Cu K\alpha$, 35KV, 15mA, スリット系 1-1-0.2, Range Select. 8, Time Const. 4, Multiplier 1, ゴニオメーターの速度 $1^{\circ}20/min$, 記録紙速度 $1cm/min$ 。ムライトの格子定数ならびにクリストバライトの検討を目的とする場合; Time Const 2 または 4, ゴニオメーターの速度 $1/4^{\circ}20/min$, 他の条件は鉱物組成の判定を目的とする場合と同様である。

表 6.1 化学分析値

No	$Al_2O_3:SiO_2$ (重量%)		$Al_2O_3:SiO_2$ (モル比)		B^{+3} (重量%)				F^- (重量%)
					3				
*1 HB-1	59.6	40.4	1	1	1000°C(10°C/分)	1350°C(10°C/分)			
HB-2	60.7	39.3	1	1	0.314	0.24			
HB-3	46.8	53.2	1	1	500°C(10°C/分)	900°C(10°C/分)	1000°C(10°C/分)	1350°C(10°C/分)	
					4.27	2.94	1.84	0.27	
HB-4	69.5	30.5	3	2	800°C(10°C/分)	1000°C(10°C/分)	1350°C(10°C/分)		
					4.48	3.42	0.93		
HB-5	71.2	28.8	3	2	1000°C(10°C/分)				
					0.604				
HB-6	70.1	29.9	3	2	1000°C(10°C/分)				
					3.21				
HB-7	75.6	24.4	2	1	800°C(10°C/分)	1000°C(10°C/分)	1350°C(10°C/分)		
					4.52	3.68	1.17		
HB-8	78.4	21.6	2	1	1000°C(10°C/分)				
					3.18				
HB-9	77.9	22.1	2	1	1000°C(10°C/分)				
					3.52				
*2 HBF-1	54.3	45.7	1	1	1000°C(10°C/分)			1000°C(10°C/分)	
HBF-2	49.6	50.4	1	1	0.72				0.08
					1000°C(10°C/分)				1000°C(10°C/分)
HBF-3	47.1	52.9	1	1	0.82				0.10
					1000°C(10°C/分)	1350°C(10°C/分)			1000°C(10°C/分)
HBF-4	67.7	32.3	3	2	4.27	1.46			0.18
					800°C(10°C/分)	1000°C(10°C/分)			1000°C(10°C/分)
HBF-5	70.2	29.8	3	2	0.54	0.21			0.04
					1000°C(10°C/分)				1000°C(10°C/分)
HBF-6	70.9	29.1	3	2	0.56				0.06
					1000°C(10°C/分)	1350°C(10°C/分)			1000°C(10°C/分)
					1.07	0.18			0.12

*1 "HB" は H_3BO_3 として添加されたことを意味する。

*2 "HBF" は NH_4BO_2 として添加されたことを意味する。

*3 試料は1000°Cまで10°C/分の温度上昇速度で加熱の後炉外で冷却。

ムライト結晶の格子定数の計算には、高角度における回折線に移動があるので、(002)、(041)、(401)などの回折線を使用した。クリストバライトの検討は(101)の面間隔の測定によって行なった。

ムライトの形態の測定には日本電子光学社製電子顕微鏡を用い、12500倍または60000倍に拡大した電子顕微鏡写真により観察した。

6.4 熱分析曲線の吟味

$Al_2O_3 - SiO_2$ 系共沈ゲルの熱分析曲線には第2章に詳述したように、 $100^\circ \sim 200^\circ C$ に脱水による吸熱ピーク、 $500^\circ \sim 600^\circ C$ に尿素の燃焼に基づく発熱ピーク、 $1000^\circ C$ 附近にスピネル相生成に起因する発熱ピーク、 $1200^\circ C$ 附近にムライトの急激な生成に基づく発熱ピークがあらわれる。本章で問題とする硼酸または硼弗化アンモニウムを添加した共沈ゲル試料の熱分析曲線を前者と比較すると、本質的には差異がないが、たゞピークの位置や高さ、巾などに変動が見られる。特に注目すべきは $1000^\circ C$ 附近にあらわれる発熱ピーク(第2章では第IIの発熱ピークと呼んだ)の位置の変動である。本章で採用した硼酸を添加した場合該発熱ピークはかなりシャープであるが、その位置は降下する。その傾向は硼酸の添加量が多くなるにしたがって著るしく、 $1000^\circ C$ で約4.5%の B^{3+} が共存する場合、図-6.1に示すようにその温度は $870^\circ C$ 位にまで低下する。一方硼弗化アンモニウムを添加した場合、この発熱ピークの巾は広くなり、同時にその位置は顕著に降下する。その傾向は硼弗化アンモニウムの添加量が多くなるにしたがって著るしく、 $1000^\circ C$ で約4.3%の B^{3+} が共存する場合図-6.1に示すように発熱ピークは弱く、その温度は $740^\circ C$ 位にまで低下する。

また硼酸を添加した場合と硼弗化アンモニウムを添加した場合では、上に例示した場合を比較すれば明らかのように顕著な相異が認められ

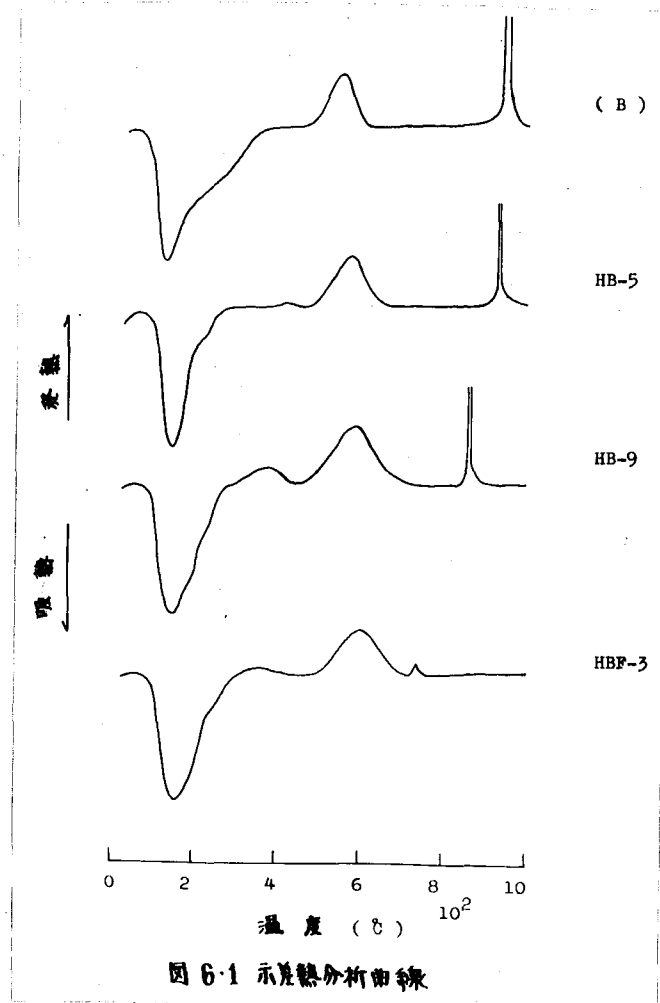


図 6.1 示差熱分析曲線

る。高温では各塩類はすでに分解して何か別の形で共現ゲルと共存すると思われるが、共現ゲルを加熱した試料は前者の場合アルミニウム、珪素、硼素、酸素より構成され、後者ではさらに弗素が加えられることになる。このように共存する硼素、さらに弗素などの成分によって、この発熱ピークは着るこい影響をうける(表-6.2 参照)。

そこで、まずこの発熱ピークの意義を再検討し、ついで何故かこの成分が共存するとこのように発熱ピークに変化をもたらしたかについて考慮する必要がある。

硼酸あるいは硼弗化アルミニウムを添加した Al₂O₃-SiO₂系共現

表 6.2 鉱物組成

NO	昇温速度 (at DTA) (°C)	鉱物組成				
HB-1	962	930°C(10°C/分) amorph.	1000°C(10°C/分) mullite			
HB-2	941	500°C(10°C/分) amorph.	900°C(10°C/分) amorph.	950°C(10°C/分) mullite	1350°C(5時間) mullite+tridymite	
HB-3	905	800°C(10°C/分) amorph.	920°C(10°C/分) B ₂ O ₃ +mullite	1000°C(10°C/分) B ₂ O ₃ +mullite	1100°C(10°C/分) mullite	1350°C(2時間) mullite+tridymite
HB-4	958	900°C(10°C/分) amorph.	950°C(10°C/分) mullite	1000°C(10°C/分) mullite		
HB-5	932	1000°C(10°C/分) mullite	1350°C(10°C/分) mullite			
HB-6	915	1000°C(10°C/分) mullite	1350°C(10°C/分) mullite			
HB-7	915	1000°C(10°C/分) mullite	1350°C(10°C/分) mullite			
HB-8	917	1000°C(10°C/分) mullite	1350°C(10°C/分) mullite			
HB-9	867	800°C(10°C/分) amorph.	900°C(10°C/分) B ₂ O ₃ +mullite	1000°C(10°C/分) B ₂ O ₃ +mullite	1350°C(10°C/分) mullite	
HBF-1	-	1000°C(10°C/分) mullite				
HBF-2	935	830°C(10°C/分) mullite	900°C(10°C/分) mullite	1000°C(10°C/分) mullite	1350°C(0.5時間) mullite+crystalite	
HBF-3	737	700°C(10°C/分) amorph.	730°C(10°C/分) B ₂ O ₃ +mullite	800°C(10°C/分) B ₂ O ₃ +mullite	1000°C(10°C/分) mullite	
HBF-4	945	920°C(10°C/分) mullite	1000°C(10°C/分) mullite			
HBF-5	940	800°C(10°C/分) amorph.	920°C(10°C/分) mullite	1000°C(10°C/分) mullite		
HBF-6	930	750°C(10°C/分) mullite	900°C(10°C/分) mullite	1000°C(10°C/分) mullite		

ゲルの場合)には、第2章に詳述した如く、問題の発熱ピークがスピネル相結晶の構成に基づいていることがX線的に確認された。本章で取り扱われる硼酸あるいは硼弗化アンモニウムを添加した試料についても同様であるかを標するのために、表-6.1に挙げた15種類の試料につき、ピーク附近の諸温度に保持したもののX線試験を行なった(表-6.2)。この結果を総括すると、硼酸を添加した場合発熱以前の温度では非晶質のみより成るが、発熱反応の温度を越すとムライトを生成しており、スピネル相結晶の生成は認められない。このことは本章で扱われる硼酸を添加した試料においては、問題の発熱ピークがムライト結晶の構成に基づいていることを示す。したがって“硼酸を添加すると約1000°Cの発熱ピーク温度が低下する。”という事実は“硼酸の影響によりムライト結晶構成の温度が低下する”ことを意味する。次に硼弗化アンモニウムを添加した場合、発熱温度よりかなり低い温度では非晶質物質のみより成るが、発熱反応の温度に近づくとき微量のムライトを生成し、発熱反応の温度を越すと相当量のムライトを形成する。このことは本章で扱われる硼弗化アンモニウムを添加した試料においては、問題の発熱ピークがムライト結晶の生成速度が急激に増大することに基づいていることを示す。したがって“硼弗化アンモニウムを添加すると発熱ピーク温度がかなり低下する”という事実は“硼弗化アンモニウムの影響によりムライト結晶の生成速度が急激に増大する温度が低下する”ことを意味する。

結局、硼酸の添加はムライト結晶の生成温度を降下させ、硼弗化アンモニウムの添加はムライトの生成速度が急激に増加する温度を降下させることとなるが、その理由は何だろうか。この問題を論ずる前に今一度何れかの塩類も添加しない場合の相変化と熱分析曲線の関連性を検討しておこう。

何れの場合も添加しない場合、熱分析曲線に検出される 1000°C 附近の発熱反応は非晶質状態よりスピネル相結晶への結晶化に由来し、また約 1200°C の発熱反応は準安定なスピネル相結晶が安定な相であるムライトへ転移することに基づくが、 $1000^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間の温度領域においても長時間保持するとムライトは極めて緩慢ではあるが生成し、約 1200°C になると急激に生成速度を増加する。 $1000^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間の温度領域で存在するスピネル相結晶はすでに第2章に詳述したようにいわゆる Si-Al スピネルで、その組成は始めの共沈ゲルの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の値に応じて、 $\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 系固溶体の様々な成分のものを生成する。そこで $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系共沈ゲルが示す高温相変化は非晶質状態 \rightarrow スピネル相結晶 \rightarrow ムライトとなるが、第4章および第5章に詳述したように、この系の共沈ゲルに諸種の塩類を添加した場合も、生成する結晶相の結晶度の高低によって生成速度や生成エネルギーに若干の变化をもたらすが、加熱相変化の順序は本質的に変わらない。常に一旦スピネル相結晶を形成した後ムライトを生成した。そしてその原因として“結晶構造上の連続性が常に維持されることを指摘してきた。

さて硼酸を添加した場合ならびに硼酸化アンモニアを添加した場合の熱分析曲線と加熱相変化の関連性が、何れの場合も添加しない $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系共沈ゲルのそれとどのような相異を示すか、そしてそれが何に原因するかについて検討を加えなければならぬ。

まず“硼酸を添加する場合、非晶質の状態より発熱反応の後ムライトが形成され、添加量が多くなるとムライト形成の温度が低下してスピネル相結晶は認められぬ。共沈ゲル加熱物中に共存する B^{3+} の量は表-6-1に示されるように、珪素やアルミニウムと比較すればはるかに少なく、加熱相変化は硼酸を添加した場合と諸塩類を添加しない場合とでは全

く異質なものであるとは考へられぬ。発熱温度以下で存在する非晶質状態は完全に無秩序な原子の配列状態を意味するものでなく、結晶状態よりは相当低い程度ではあるが、やはり或る種の秩序は保たれていて、その状態によって発熱相変化が決定されると思われる。B³⁺が共存する場合の非晶質状態からは、発熱反応の温度を越えたとスピネル相結晶を構成することなくムライトを生成するか、共存するB³⁺の量が少なくなれば当然スピネル相結晶を構成して後ムライトを生成することが予測され、その機構は非晶質状態の各元素の配列状態に依存することになる。すなわち“結晶構造上の連続性”はやはり維持されている。共存するB³⁺の量が多くなるとムライトの生成温度は低くなり、このことは相を構成する格子のエネルギー準位と関連して比較的低いエネルギー障壁を越えただけでムライトに転移し得ることを意味する。

次に硼弗化アンモニウムを添加する場合、発熱反応の温度以下においてすでにムライトは生成して、発熱反応の温度を越えたとその生成速度は急激に増大する。諸塩類を添加しない共沈ゲルの熱分析曲線において、この発熱反応に相当するピークは約200°Cに現われる。一方第4章に詳述したように、弗化物を該系の共沈ゲルに添加するとムライトはすでに約600°Cという低い温度で生成しており、本章で取り扱われる硼弗化アンモニウムを添加した共沈ゲル試料にはB³⁺他にF⁻の効果が見られ、750°Cという低い温度でムライトが生成したことになる。かかる共沈ゲル加熱物にはスピネル相結晶は構成されず、相当低い温度ですでにムライトは生成し、約100°Cに達して発熱反応を経て急激にその生成速度を増大する。この場合も“結晶構造上の連続性”は維持されて、非晶質状態よりムライトを生成するには僅かのエネルギー変化を伴うだけで済み、そのため熱分析曲線に変化が認められぬのであろう。尚ほ

度になるとムライトの生成速度が急激に増大することによるエネルギー変化が現われるが、水が約 1000°C に認められ、共存する B^{3+} ならびに F^{-} の量が多くなるとその温度は相当低下することになる。

6.5 ムライトに関する考察

6.5.1 初期の段階に生成するムライト

著者の採用した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系共沈ゲルを加熱する場合、第IIの発熱ピーク(約 1000°C)以上の温度に試料を加熱すると、スピネル相結晶を経てムライトの生成が認められることを第2章に詳述した。一方この系の共沈ゲルに硼酸を添加する場合、約 1000°C の発熱ピークの後直ちにムライトの生成が認められ、硼化合物を添加する場合には、発熱ピーク以下の温度ですでにムライトの生成が認められる。著者はこのような加熱相変化を“結晶構造上の連続性”という立場より考察してきたが、このようにして生成するムライトについて以下に検討を加える。

図-6.2はムライト生成の初期に見出されるX線回折図である。比較のために諸塩類を添加しない共沈ゲル加熱物中に見出されたムライトのデータも併せて図示する。X線回折図にはムライト以外の結晶相は見出されない。硼酸を添加した場合に於いてムライトの各回折線は非常に巾が広い、これは結晶生成の初期にあるので結晶が完全でなく、また結晶子が小さいという事では説明できない程である。換言すると、このように巾が広いという事は結晶子が小さいことその他にムライトの結晶度がかなり低いことを推測させる。また同一回折図において (hkl) の $h=0$ にして $h=k$ の回折線の回折強度が強くなる。このことはすでに興田^{*)}も指摘しているように硼酸を添加した際に生ずるムライトが、諸塩類を添加しないムライトと結晶構造に何らかの相違を生じている。

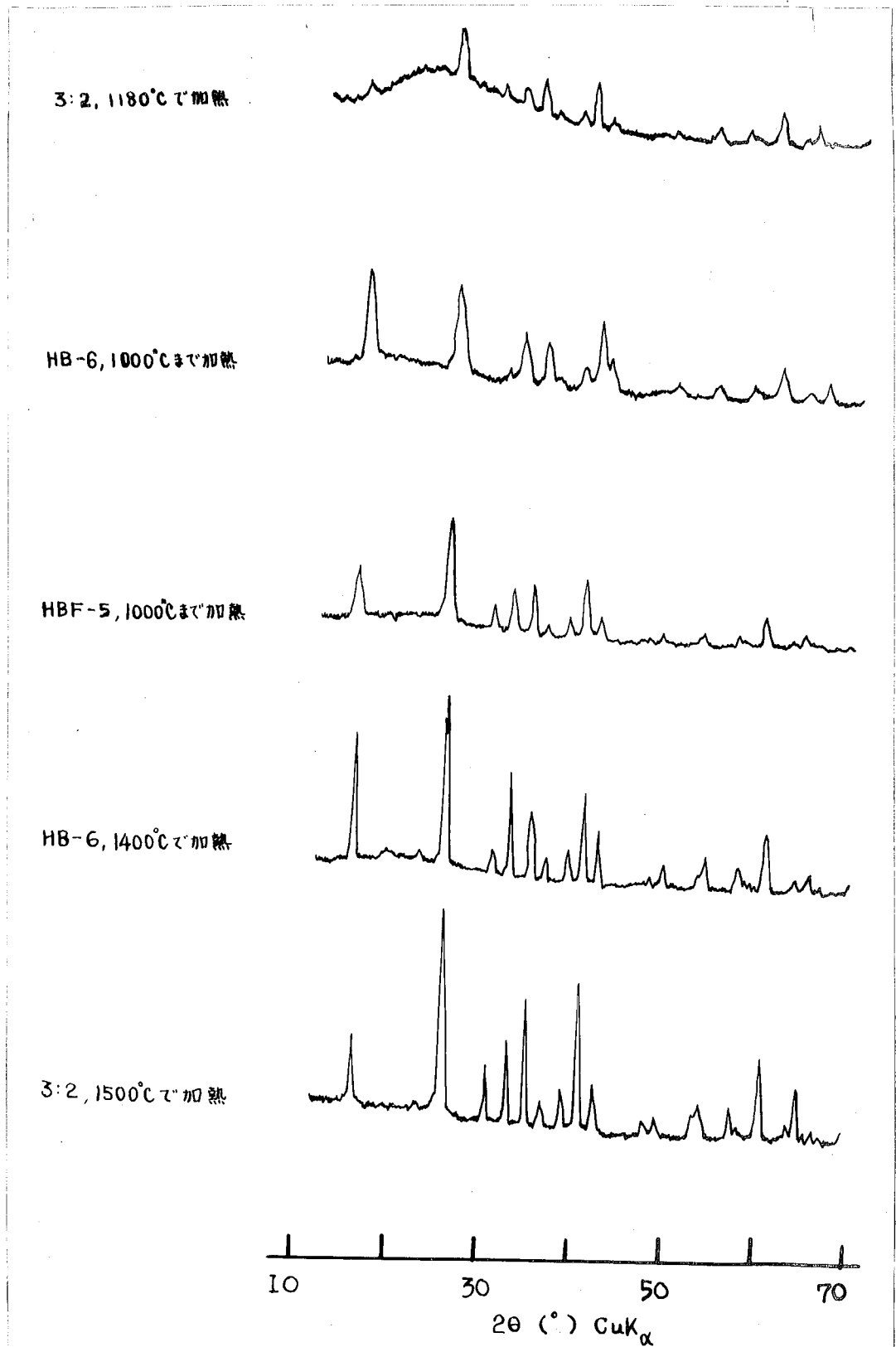
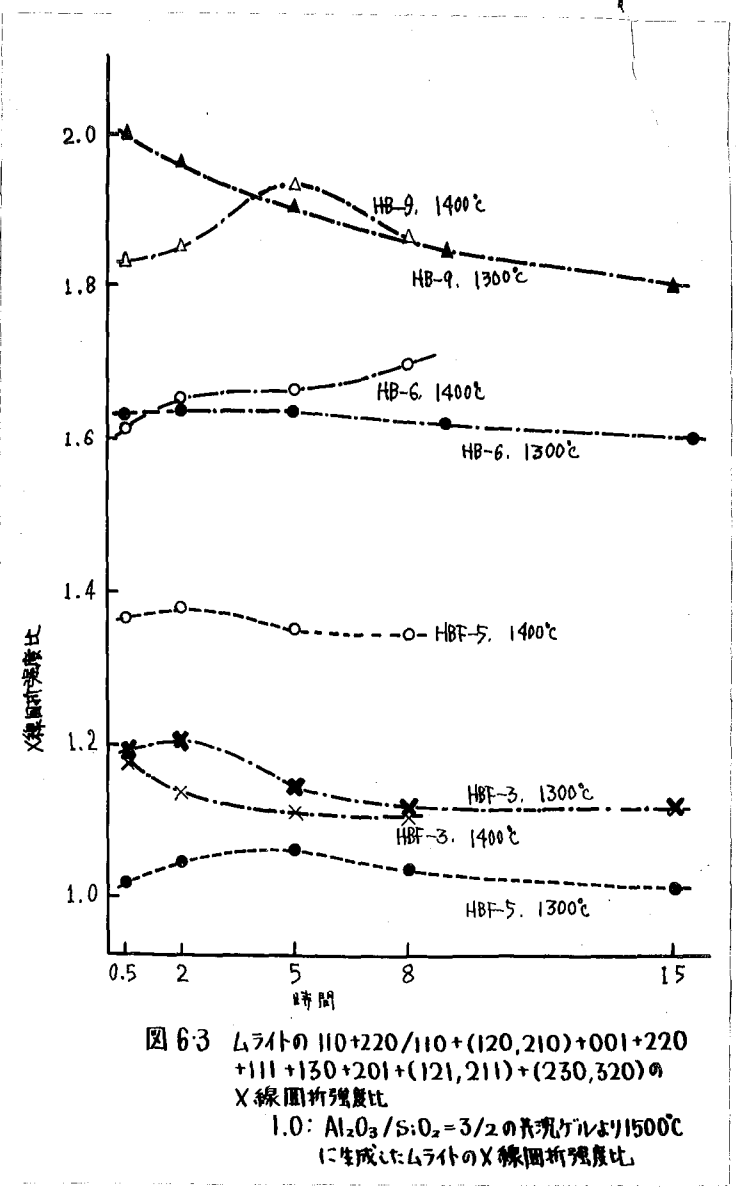


図6-2 X線回折図

のと推定せらる。図-6.3はムライトの回折線に対する $(h\ k\ 0)$ ($h=k$)の回折線の強度比を示したものであるが、この図より明らかなるように、



上記の傾向は共存する硼素の量が多くなるとしてかゝって著しく、結晶構造上にc軸の方向にことは顕著であることが予測される。なお、この傾向はさらに高温度まで連続されてゐる。次に硼帯化アニモニウムを添加した場合生成するムライトには硼酸を添加した場合ほど著しくはなから、やはり回折線の中はなから、 $(h\ k\ 0)$ ($h=k$) の回折強度は強くなるといふ、同様な傾向が現われてゐる。

すなわち、硼酸あるいは硼帯化アニモニウムを添加した共晶ゲル加熱

物中に生ずるムライトは、諸塩類を添加しない共沈ゲル加熱物中より生ずるムライトとは、該結晶生成の初期の段階においてすでに結晶構造に相異を示し、C軸の方向に欠陥が現われて、その影響は硼酸の場合に著るしい。

6.5.2 ムライトの格子定数

従来の諸文献^{1)~3)}に報告されているムライトの格子定数は $a = 7.50 \sim 7.58$ (Å), $b = 7.63 \sim 7.70$ (Å), $c = 2.85 \sim 2.94$ (Å) の範囲内において、決して一定でない。特に、このうち B^{3+} を含むムライトは B^{3+} のイオン半径が Si^{4+} に比べてかなり小さいので、A. Dietzel und H. Scholze²⁾ と奥田³⁾ により最近指摘されたように、ある成分範囲に亘る B_2O_3 と固溶体をつくらせて格子定数、=とにC軸方向の格子定数を縮小させるが、他の原因として同一組成のムライトでもその結晶度の高低により格子定数値に差異を生ずることが挙げられる。

著者が本実験に使用した $Al_2O_3 - SiO_2$ 系共沈ゲルに硼酸あるいは硼弗化アニモールムを添加し、それらを加熱して得られるムライトも共存する硼酸あるいはさらに弗素の量によって格子定数値に著るしい差異が認められる。これも同一組成の共沈ゲル加熱物中に生ずるムライトでも、加熱温度や保持時間に依り、また同一処理条件の試料中に生ずるムライトでも組成が異なる場合には格子定数を異にしている。ここで注目されるのは格子定数=とにC軸方向の格子定数の変動性ならびに弗素が共存するかどうかの關係である。これらの様相は図-6.4~図-6.9に示す通りで、要旨は次のように総括される。

(i) 試料の加熱温度が高い程、そのうちに生じているムライトの格子定数 a , b , c は一般に小さくなる傾向があるが、このうち硼酸を添加した試料加熱物中に生ずるムライトの格子定数 c は逆に大きく

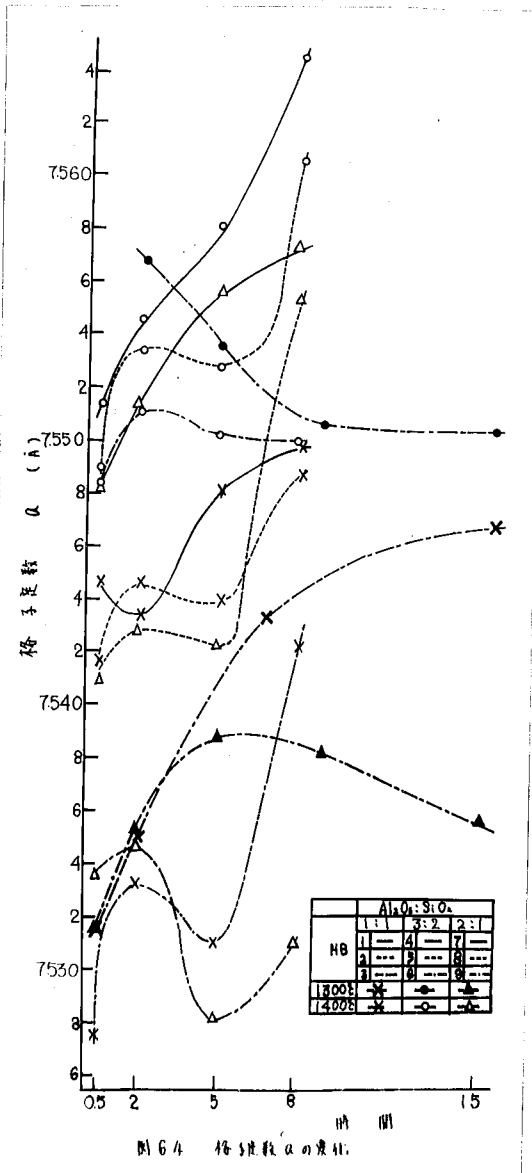


図64 格子定数nの变化

なる。

(ii) 基板ゲルの Al₂O₃/SiO₂ の値が 1/1, 3/2, 2/1 の何れかの試料でも
 基板方より B₂O₃ の量が増加するにしたがって、430nm の格子定数 a,
 b, c は何れも小さくなる。

(iii) 前項 (ii) の傾向は特に格子定数 c に著しく、例として 1400°C に
 7時間保持した試料中の 430nm では c の値が硼酸を添加せず同一条
 件で処理したものに比べて、次の如く減少している。

B ₂ O ₃ 無 添 加	A	2.881	B ₂ O ₃ 添 加	HB-3	2.850
	B	2.885		HB-6	2.865
	C	2.884		HB-9	2.846

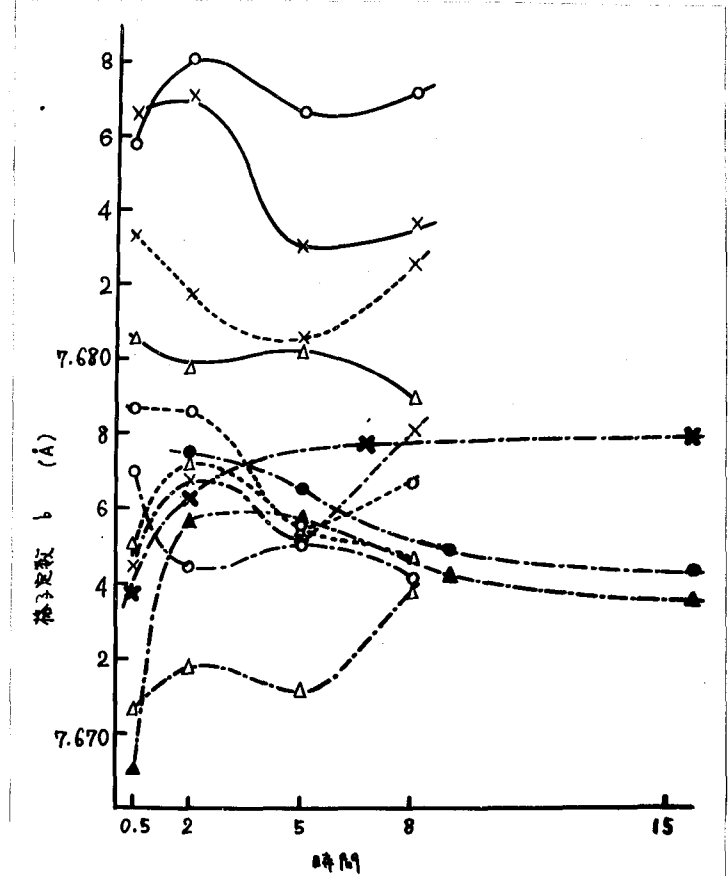


図6.5 格子定数bの変化

(iv) 共混ゲルの Al_2O_3 / SiO_2 の値が $1/1$, $3/2$, $2/1$ 何れの試料でも B_2O_3 の他に共存するFの量が増加するにしたがって、シライトの格子定数a, b, cの減少する傾向は少なくなり、 B_2O_3 の影響が認め難くなる。この様相は格子定数cに顕著である。

(v) 格子定数cは保持時間が長くなるほど一定値に収斂しようとするが、収斂する迄の変動量は共存する B_2O_3 の量が多くなる程着るし。そしてこの変動量はまたFの共存する量が多くなるほど減少する。格子定数a, bにも収斂する迄に一定の規則性が認められる。

(vi) B_2O_3 およびFを含有試料中に生じているシライトの各格子定数値の変動状態をa/b - c/bの図(いわゆる"Smithの図")に投影

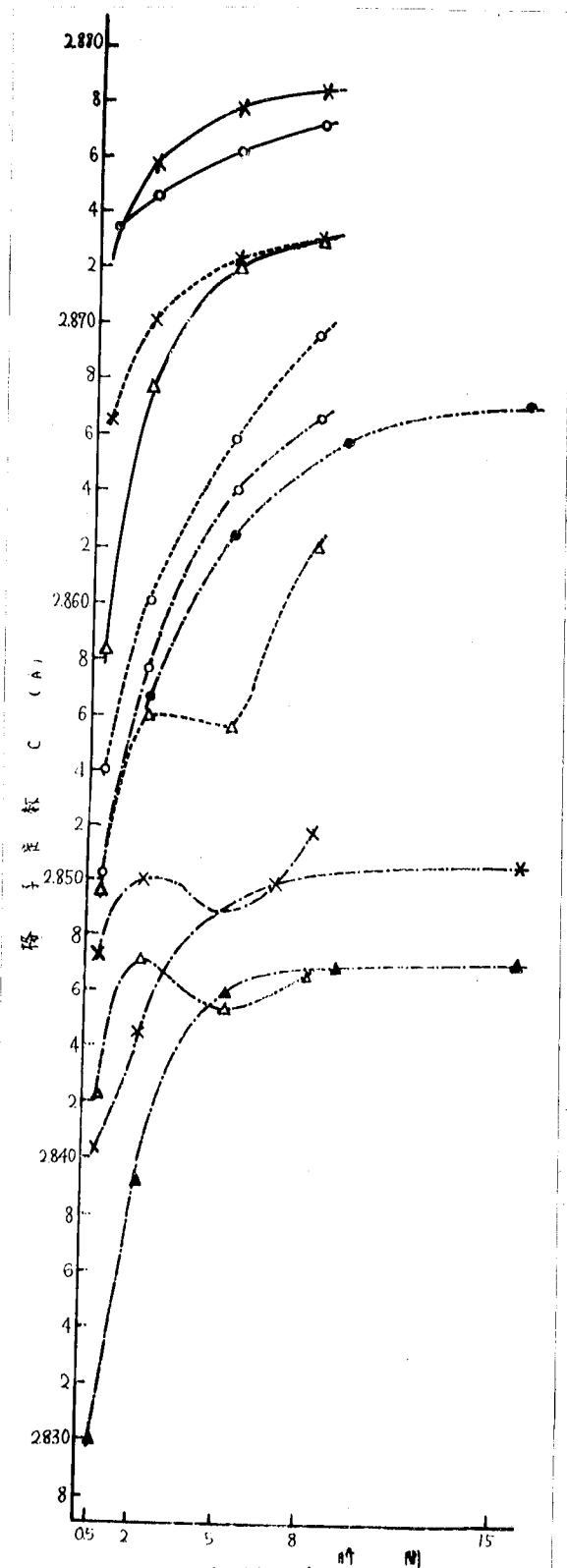


図 6-6 格子定数 C の変化

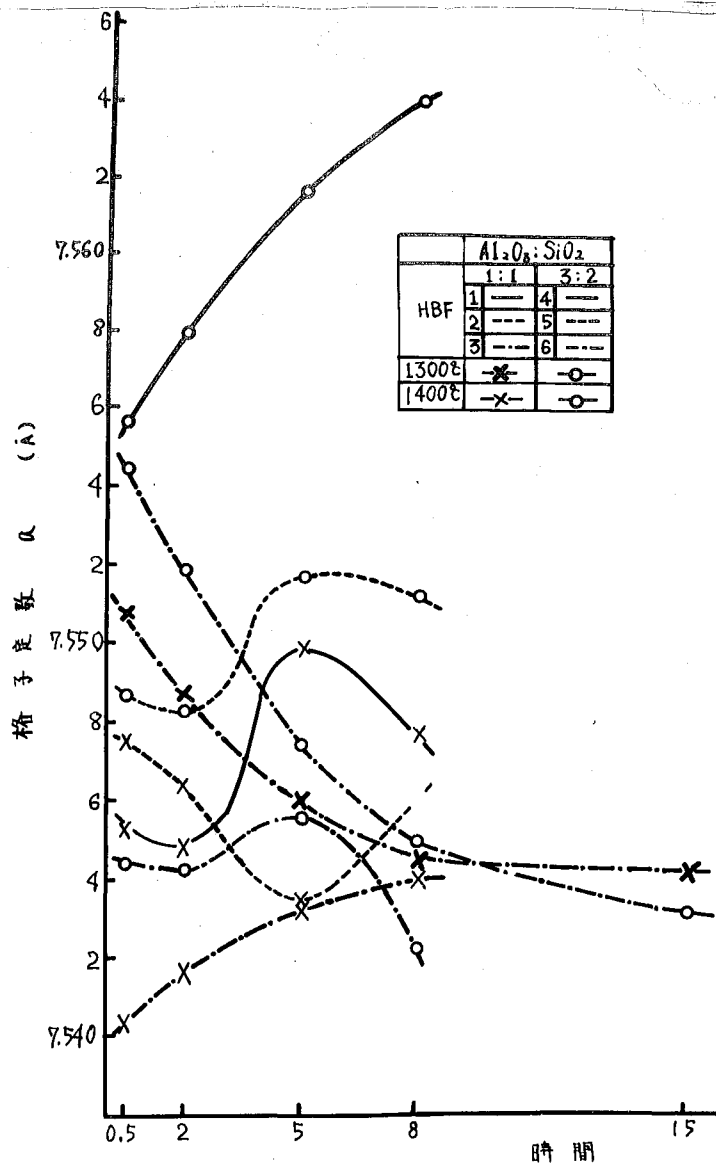


図 6.7 格子定数 a の変化

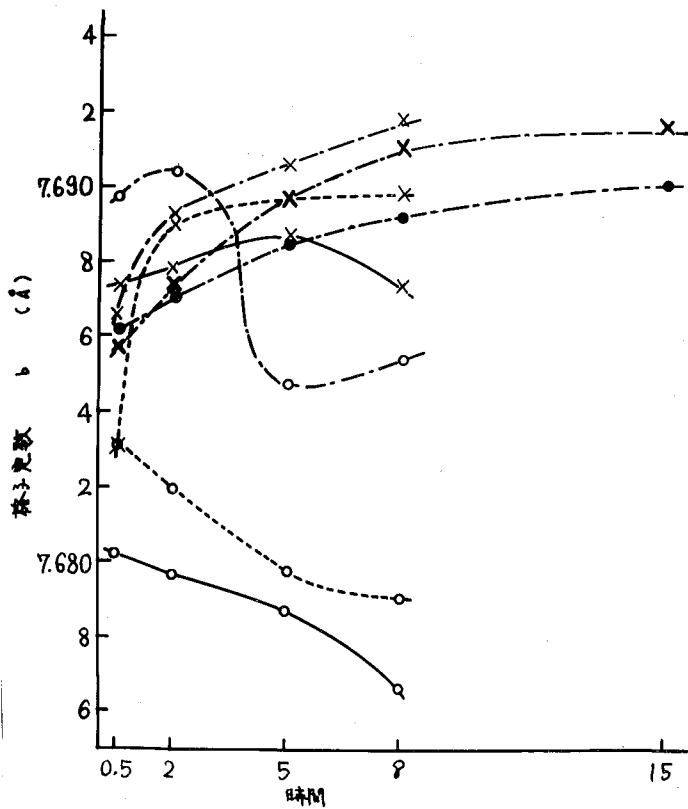


図 6.8 格子定数 b の変化

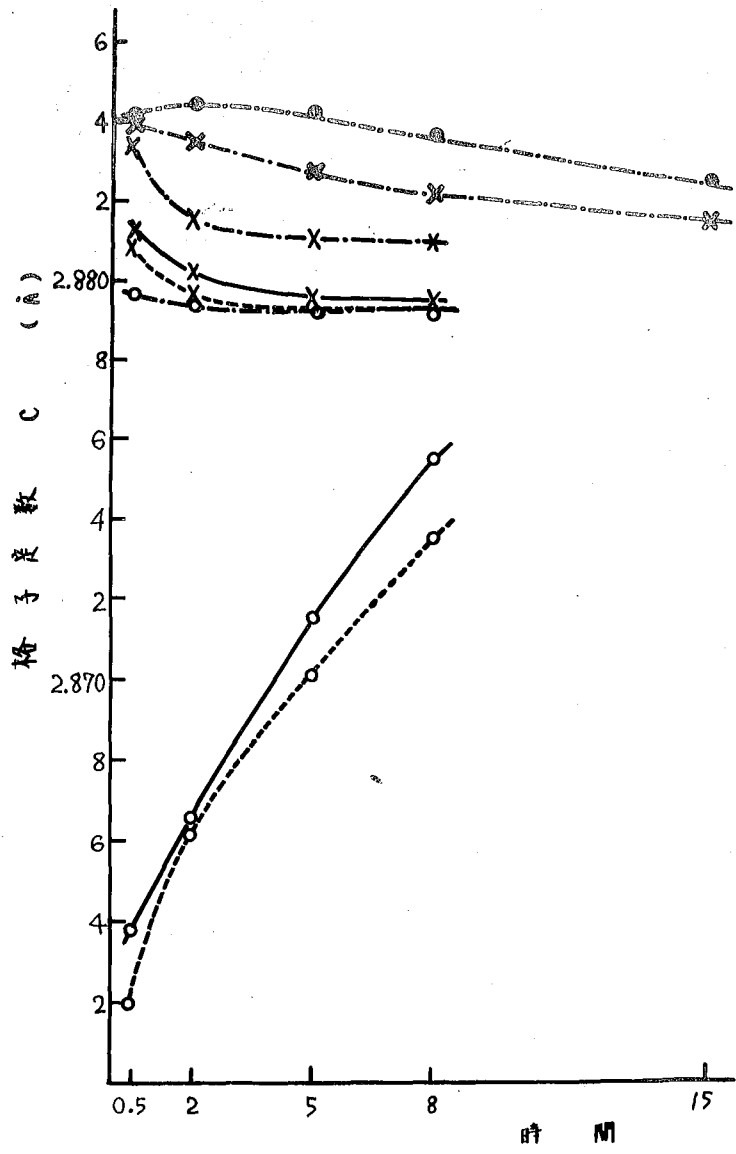


図 6-9 格子数 c の変化

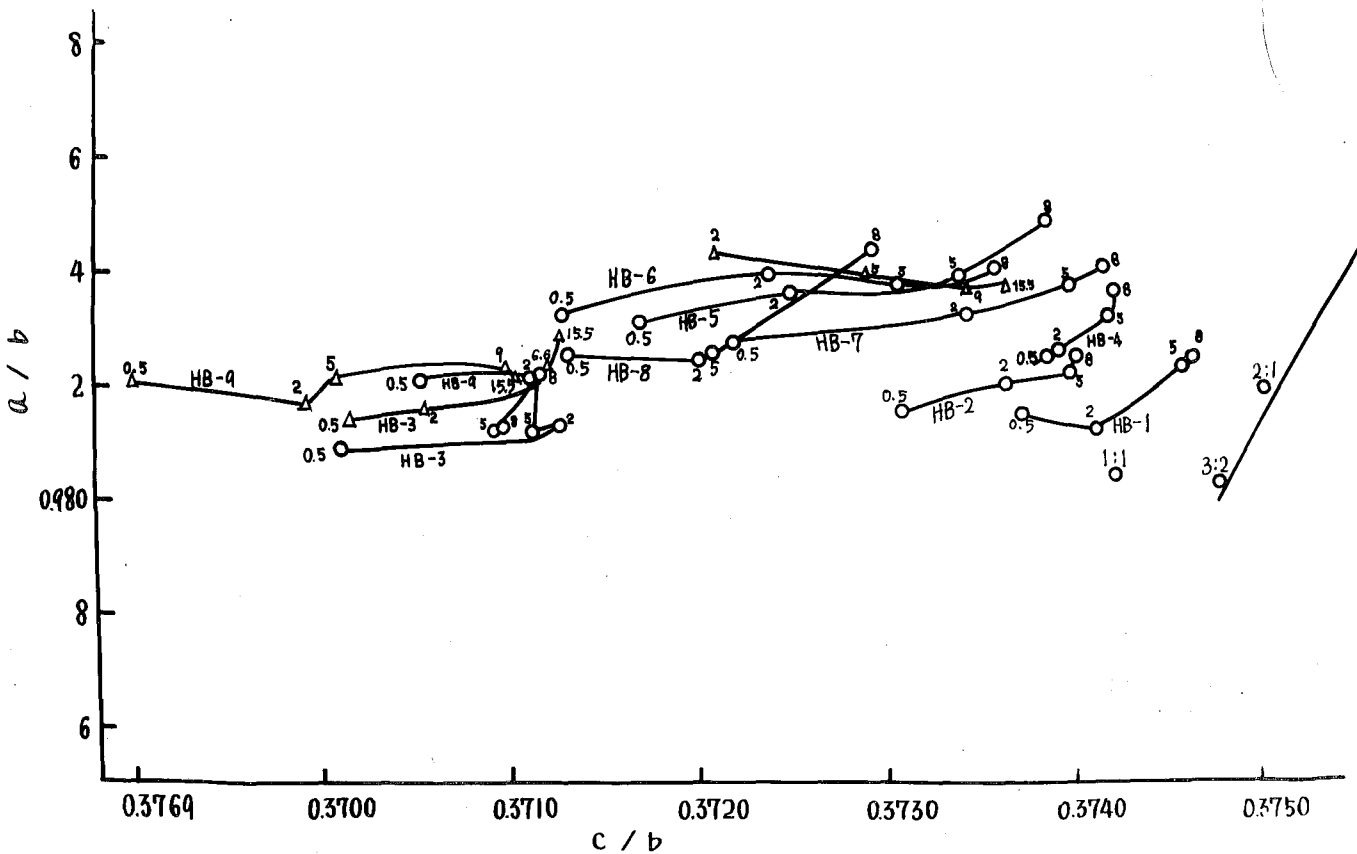


図 6-10 試料の a/b と c/b の変化

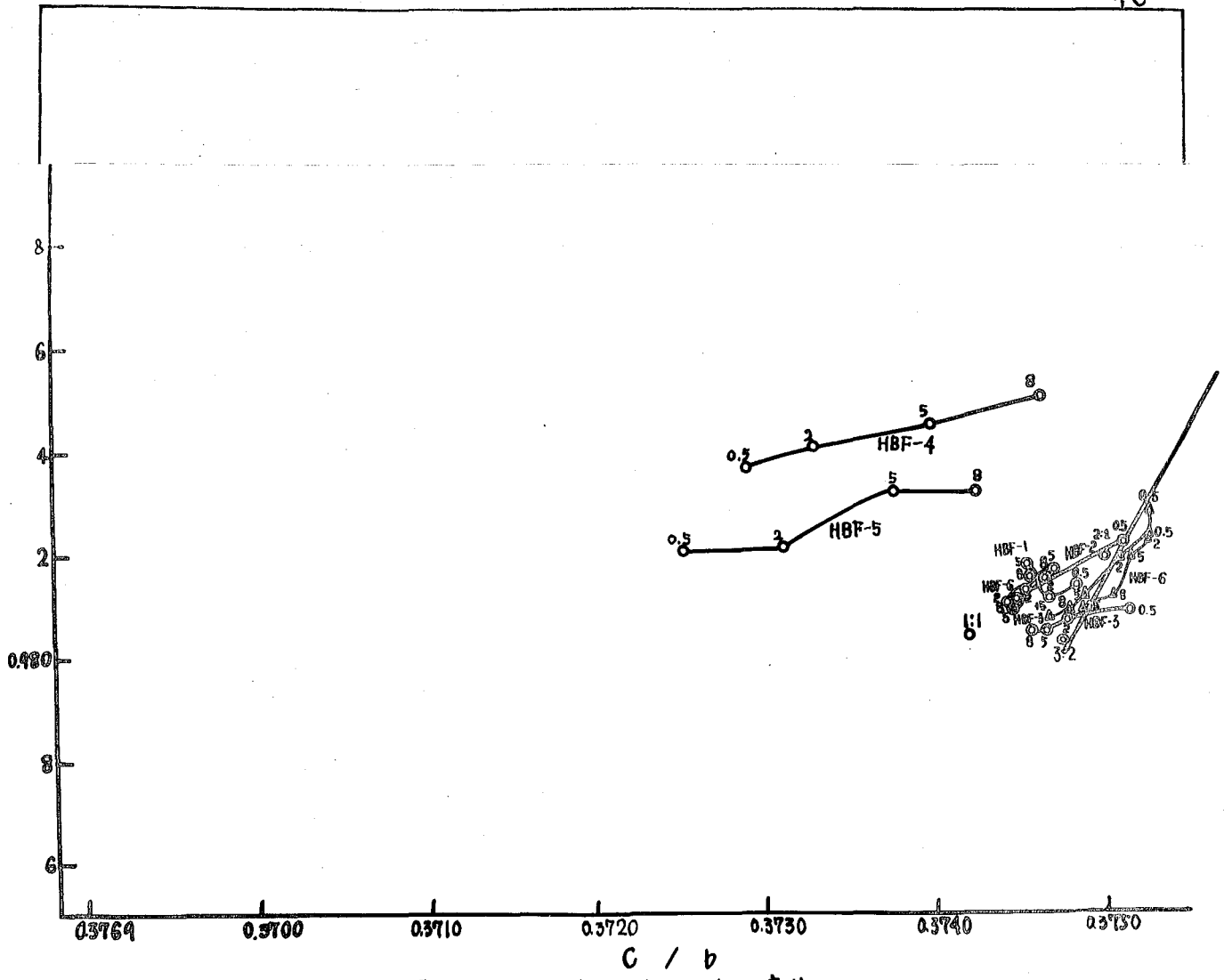


図6.11 47位のa/bとC/bの変化

この結果は図-6.10~6.11に示す通りである。図-6.10より明らかになる
 うに、 B_2O_3 が共存する試料より生ずる47位の収斂域は B_2O_3 を含ま
 ないものに比べて C/b の値が小さく、その傾向は共存する B_2O_3 の量が
 多くなる程著しい。また a/b の値も C/b の値程顕著でなく、若干小
 さくなるような傾向がある。収斂する方向は B_2O_3 を含まない場合とは
 異なり、 a/b が C/b が大きくなる方向である。一方また F
 F を共存する試料より生ずる47位の収斂域は F の量が多くなるに
 したがって B_2O_3 が共存することによる特異性が打ち消されて、 B_2O_3 や
 F などを含む試料より生ずる47位の収斂域に近似した収斂す

る方向も類似する。格子定数値の収斂した位置を格子定数 c と単位胞の容積の関係を用いて（いわゆる“Smithの図表”）図-6.12~6.13に示す。

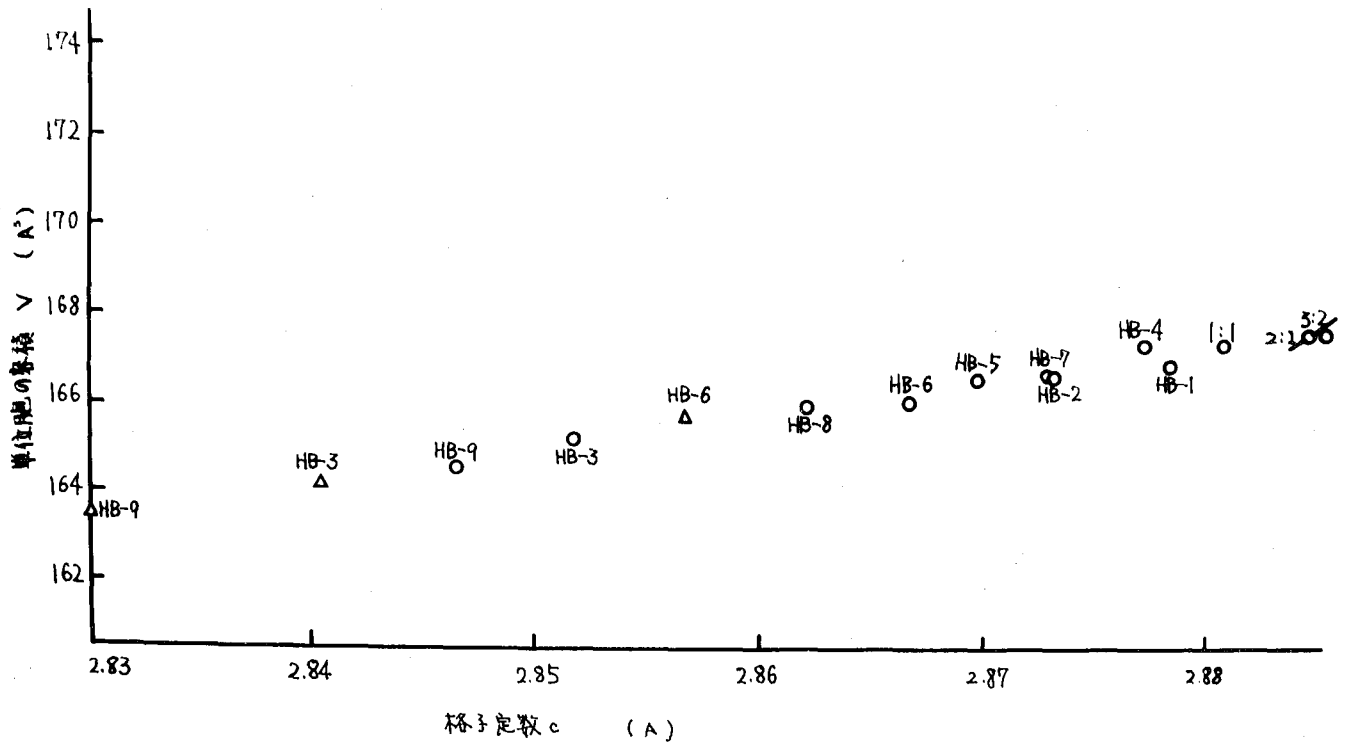


図6.12 ムライトの格子定数 c と単位胞の容積 V の変化

6.5.3 ムライトにおける酸化硼素および珪素の固溶に関する考察

ムライトに酸化硼素が固溶するとは A.D. Holtz ⁶³⁾ und H. Scholze ⁶³⁾ と奥田 ⁶⁴⁾ が指摘しており、酸化硼素が固溶するとムライトの格子定数にその c 軸方向に縮小する⁶⁵⁾ことが知られている。さて実験結果の集束をこの問題にあわせてみよう。前節の (ii) と (iii), (v) に記載したように、本実験において 1300~1400°C に加熱した試料中に生じているムライトに B₂O₃ が共存すると格子定数値に変動を生じ、それはこの傾向

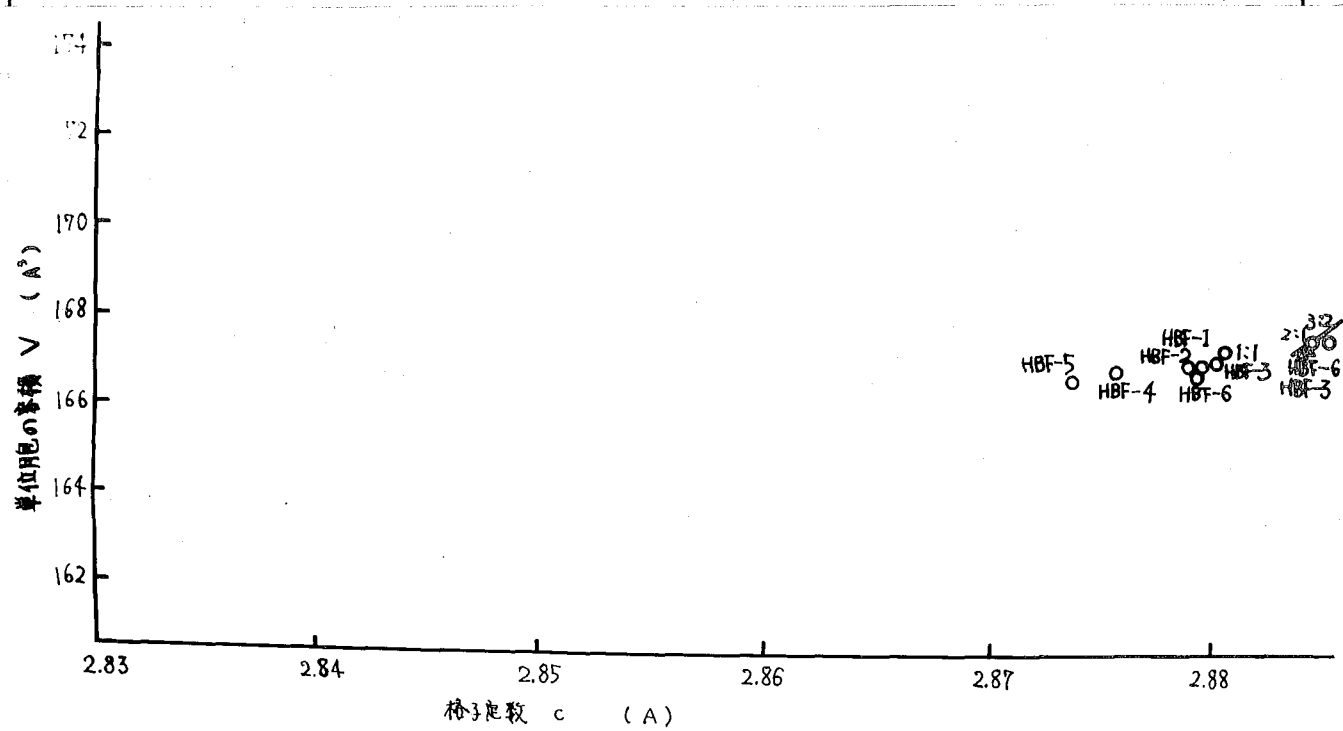


図 6-13 ムライトの格子定数 c と単位胞の容積 V の変化

は c 軸方向に着るとい。さらには F が共存する試料より生成するムライトでは、前節の (iv) と (v) に記したように B_2O_3 が共存することによる影響が顕著なように見える。いずれにせよ、この程度の温度においても保持時間が長くなると格子定数は収斂しようとし、このことと保持時間が長ければこの種のムライトがどの加熱温度においても準安定状態として存在することを推察させる。

この格子定数値を Smith の図表に投影した結果は前節の (vi) に記した通りであって、このことは A. Dietzel und H. Scholze⁶³⁾ も述べているようにムライトに B_2O_3 が固溶したことを意味するものであり、この場合の c の半径の小さい硼素は4配位の珪素を置換すると推察させる

このようにならうことは恐らく加熱過程に於ける単相ではなくて、格子欠陥または格子不整を伴う準単相なのであろう。この様相は Smith の図表において現われ、試料を長時間保持すると Q/ω および C/ω が大きくなる方向に収斂しようとし、これは加熱過程において正規の μ ライトの構造に近づくこととあることを意味する。 B_2O_3 の他にさらに F が μ ライトと共存すると、上述のように F の量が多くなると B_2O_3 が多量共存してもその影響はうち消されて、諸塩類を含まない μ ライトと同一領域に収斂するようになる。これは次の様に説明される。すなわち μ の一つは共存する F の量が多くなると F , B_2O_3 および他の SiO_2 及び Al_2O_3 が μ ライトを形成し、結晶相として存在する μ ライトは本来の構成成分である珪素、アルミニウムおよび酸素より形成されるようになる。他の説明では珪素と弗素のイオン半径が近似するために弗素の共存する量が多くなると弗素と酸素の置換がなくなり、結晶全体として B_2O_3 周囲に大なる構造上の不規則性が逐次是正されることに理解される。本実験で行った加熱処理では $\mu-Al_2O_3$ の融出は μ の他に μ 酸塩基の生成が特に認められる、X線回折図は μ ライトとクリスタリン μ の存在を示すのみで、また回折線の回折強度は顕著な相異が認められる。上述の事項の詳細はさらに多くの実験資料を必要とすることは言えまたない。

6.5.4 μ ライトの形態に関する検討

図-6.14~図-6.24は本実験で得た各種 μ の状態の電子顕微鏡写真である。この水試料には比較的少量の酸化珪素と μ と弗素が共存する。各試料の処理条件は次の通りである。

図-6.14: HB-6 を 970°C まで加熱した試料。

図-6.15: HB-6 を 1300°C まで加熱した試料。

図-6.16: HB-5 を 1000°C まで加熱した試料。

図-6.17; 図-6.16と同-試料を60000倍に拡大。

図-6.18; HB-5を1400°Cで5時間保持した試料。

図-6.19; HBF-3を800°Cまで加熱した試料。

図-6.20; HBF-3を1000°Cまで加熱した試料。

図-6.21; HBF-3を1300°Cで2時間保持した試料。

図-6.22; HBF-6を750°Cまで加熱した試料。

図-6.23; HBF-6を1000°Cまで加熱した試料。

図-6.24; HBF-6を1400°Cで8時間保持した試料。



図 6.14 試料 HB-6を970°Cまで加熱



図 6.15 試料 HB-6を1300°Cで1/2時間加熱

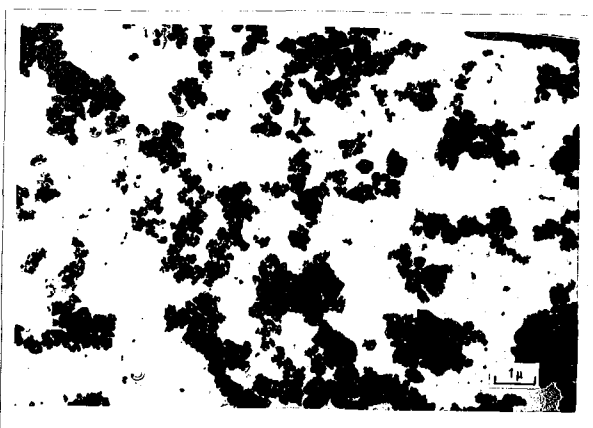


図 6-16 試料 HB-5 を 1000°C まで加熱

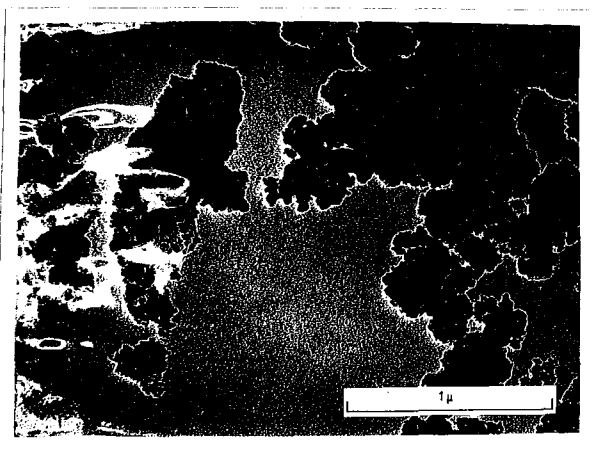


図 6-17 試料 HB-5 を 1000°C まで加熱

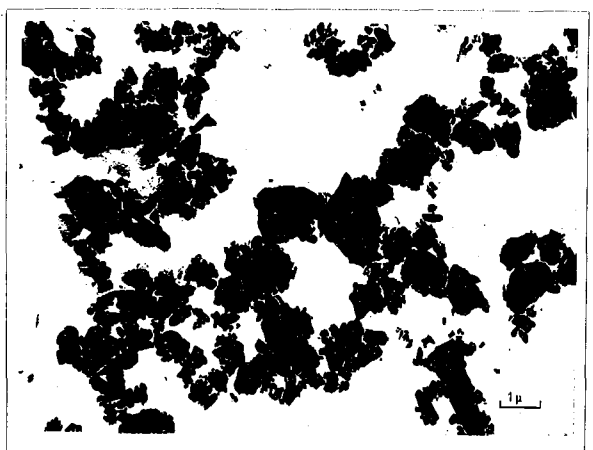


図 6-18 試料 HB-5 を 1400°C 1.5 時間加熱

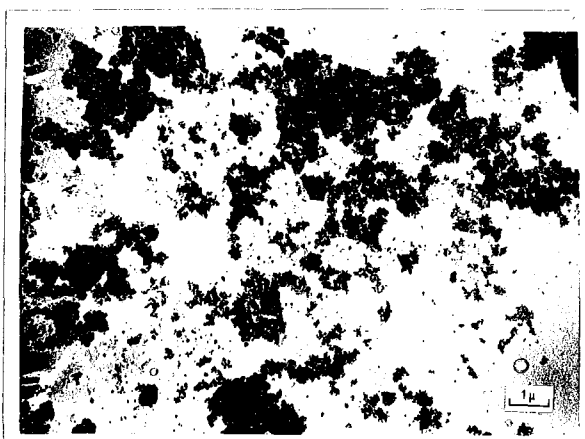


図 6-19 試料 HBF-3を800°Cで加熱

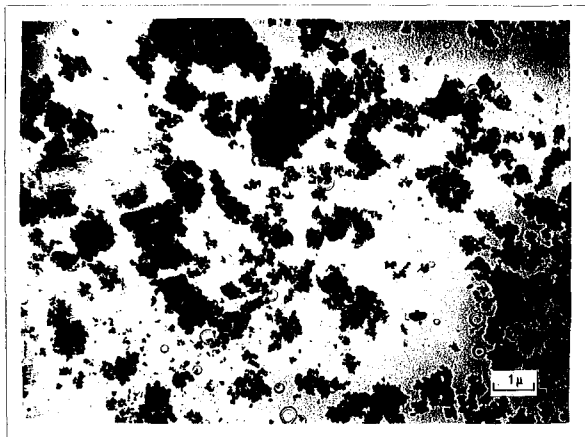


図 6-20 試料 HBF-3を1000°Cで加熱

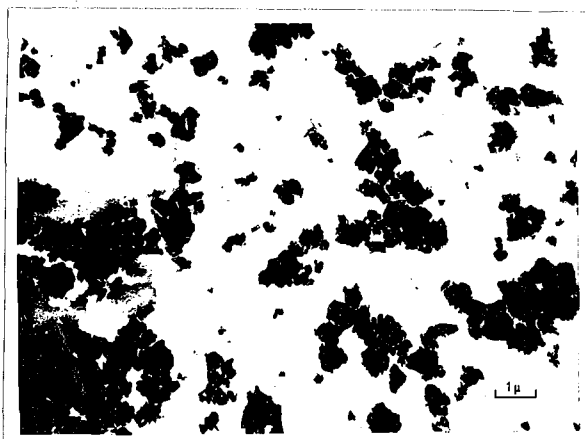


図 6-21 試料 HBF-3を1300°Cで2時間加熱

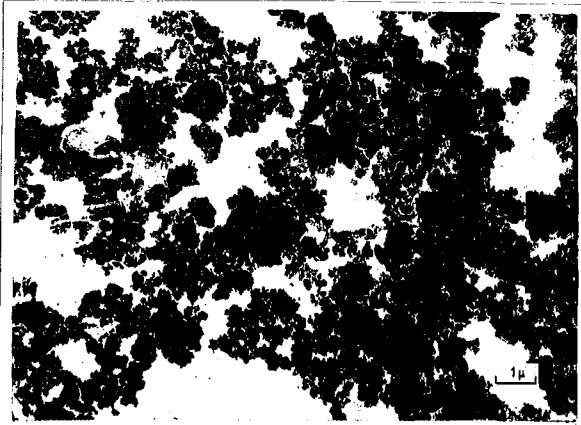


図 6-22 試料 HBF-6 を 750°C まで加熱

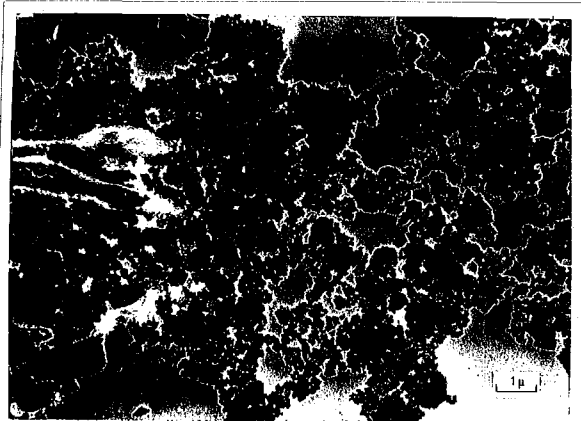


図 6-23 試料 HBF-6 を 1000°C まで加熱

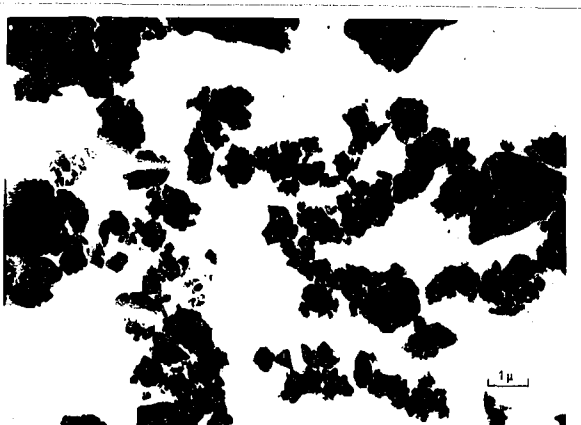


図 6-24 試料 HBF-6 を 1400°C 18 時間加熱

X線試験により認められた結晶はムライト及び一部クリストバライトである。硼酸を多量に添加した試料中に針状結晶の成長が観察される。この針状結晶解析を得るために通常1500倍で観察を行っていた写真を60000倍に拡大したのが図-6.17である。この試料は B_2O_3 を固溶するムライトの構造を検討する上に興味ある資料を提供するであろう。硼弗化アンモニウムを添加した試料についても加熱温度を変化させたものについて図示したが、諸の焼結に特異な影響は観察されていない。

6.6 クリストバライトあるいはトリキマイトに関する考察

一般に $Al_2O_3-SiO_2$ 系粘土鉱物を高温に加熱するとクリストバライトを生成することが知られているので、比較のため本共沈ゲルを使用して高温で生成するクリストバライトを、何れの塩類も添加しない $Al_2O_3-SiO_2$ 系共沈ゲルから生成する場合(第2章)並びにこの系の共沈ゲルにアルカリ塩類を添加した場合(第4章)また塩化第二鉄を添加した場合(第5章)について検討を加えてきたが、本章ではこの系の共沈ゲルに硼酸或いは硼弗化アンモニウムを添加した場合、生成するクリストバライトがどのような影響を受けるかを追跡した。

硼酸を添加した共沈ゲル試料中、 SiO_2 分に富む試料加熱物のX線回折図に $20-21^\circ$ (2θ)にかかり中の広い回折線が認められた。この回折線について硼素、珪素、アルミニウムおよび酸素がより形成されると予測される種々の鉱物について検討したが、本回折線に相当する化合物は存在しない。そこで SiO_2 分に富む加熱物にこれまで認められたと同様に本回折線をクリストバライトまたはトリキマイトであると判断して検討を加えた。

図-6.25はクリストバライトの(101)に相当する回折線の面間隔 d を測定した結果を図示したものである。この図より明らかのように、

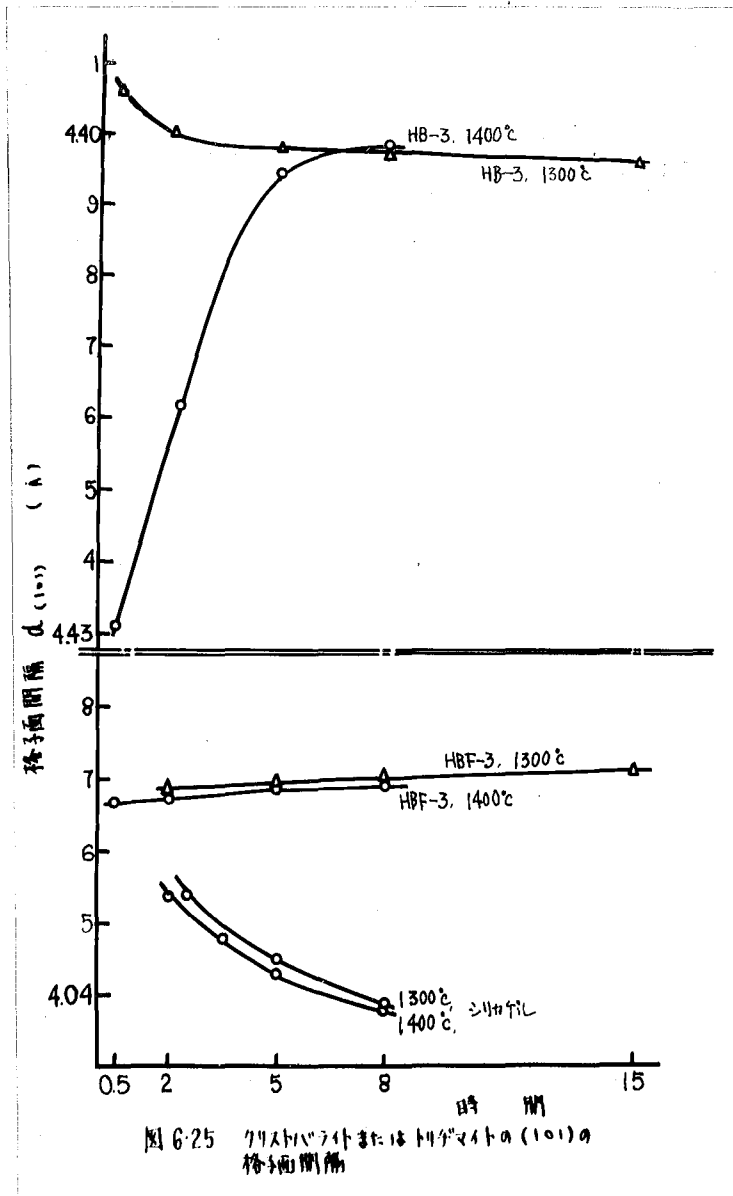


図 6.25 クリスタライトまたはトリゲマイトの(101)の格子間距離

硼酸を添加した共沈ゲル加熱中の d の値は純粋なシリカゲルを同一条件に加熱して得たクリスタライトの d の値に比して非常に大きく、両者の差は化学成分上の差に基づくものと考えられる。すなわち、 SiO_2 分に富む共沈ゲルの加熱中に、ムライトを形成した残余のシリカが、高温相を晶出するに際して B_2O_3 がこのシリカに固溶してトリゲマイトを形成したものと推定される。このトリゲマイトにはなお、第二章、第四章、第五章にも述べてきたように、この中に Al_2O_3 が固溶しているものと推察される。

硼弗化アンモニウムを添加した共沈ゲル試料中、 SiO_2 含量に富む試料の加熱物にクリストバライトの回折線を認め、図-6.2に明らかなように硼弗化アンモニウムを添加した試料加熱物中のクリストバライトの d の値は純粋なシリカゲルを同一条件に加熱して得たクリストバライトの値に比して明らかに大きく、結晶度の差のみに基くとは考えられなかったが、両者の差は化学組成の差、すなわち、硼弗化アンモニウムを添加した試料の加熱物中のクリストバライトには僅か Al_2O_3 , B_2O_3 , さらに F^- などが固溶しているために d の値が大きくなったものと推定される。

6.7 要旨

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系の高温相変化並びに高温で生成するムライトが、硼酸あるいは硼弗化アンモニウムを添加することによって、すなわち、 B_2O_3 あるいは F^- と共存することによってどのような影響を受けるかを検討した。試料には、シリコンエチルエステルとアルミニウムエチルエステルのアルコール混合溶液に硼酸または硼弗化アンモニウムの水溶液を添加し、さらに尿素を加えて、溶液を加熱し、pHがアルカリ性に移行する間に析出するゲルを採用した。

示差熱曲線の吟味から、諸塩類を添加しない $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系共沈ゲルに検出される 1000°C 附近の発熱ピーク温度は硼酸あるいは硼弗化アンモニウムを添加することによって低下し、前者の場合、この発熱ピークは非晶質状態よりムライトが生成することに由来し、また後者の場合、ムライトの生成速度が増大することに由来する。このような比較的近似する温度に発生する発熱ピークでも、その意味を異にするのは試料を構成する結晶構造に原因し、相変化は、この“結晶構造上の連続性”によって変遷を受ける。

B_2O_3 が共存する共沈ゲル加熱物ではムライトは非晶質の状態より著しい発熱反応を経て後形成され、さらに F^- が共存すると一層低い温度でムライトは形成されその生成速度を増大させる際に若干の発熱反応を伴う。 B_2O_3 と共存するムライトは X 線回折図において回折線の位置並びに回折強度に顕著な変化が認められ、またムライトの格子定数 a , b , c とくに格子定数 c が著しく小さくなることからムライトに B_2O_3 が固溶することを示した。同時にこのようなムライトの単細胞の容積は小さくなる。ムライトに B_2O_3 の他にさらに F^- が共存すると、格子定数 a , b , c は若干小さくなるが、 B_2O_3 固溶の影響は現れなくなり一つの考えとしてムライトに B_2O_3 の他に F^- が固溶することを推定した。

ムライトの形態は電子顕微鏡観察によって行なった。硼酸を添加する際に生成するムライトには針状結晶の発達を観察されたが、顕著な影響はむしろ焼結に対しても認められなかった。硼弗化アニモニウムを添加した場合も同様である。

SiO_2 が多い組成の共沈ゲル加熱物からはクリスタバライトが生成するが、格子間隔の測定より判断すると、硼酸を添加した SiO_2 含量に富む試料加熱物からはトリギマイトが生成し、 Al_2O_3 の他に B_2O_3 の少量が固溶し、硼弗化アニモニウムを添加した試料加熱物からはクリスタバライトが生成し、 Al_2O_3 , B_2O_3 の他に F^- の少量が固溶していることと推定される。

第7章 添加剤に関する考察

無機材料の工業製品を焼成して製造する場合には、種々の添加剤を加えて製品の品質を改良させようとする試みが古くから行なわれてきた。この添加剤は目的と機能によって酸化剤、安定剤、促進剤⁽⁶⁵⁾などに分けられるが、今日まで一般にこの種の添加剤は酸化剤と呼ばれ、これを広義に解釈してあらゆる場合に適用して用いられてきた傾向がある。本章においては酸化剤の意味を再検討し、さらにイライトに關係して行なわれた酸化剤に関する研究をふりかえって酸化剤を用いることの意義を確認し、本研究の結果より得られた添加剤の意味を検討する。

古来ある種の物質が焼成造の品質や量に著しい影響を与えることが知られている。かかる物質はその量が仮りに少なくてもその効果は絶大である。一般にうけ入れられている仮設によつて、焼成品の相の分布は第三の物質の影響をうけて定量的な変化を生ずるが、この物質は直接作用せずしてかかる物質のうち焼成品中のある相の量を増大させるような物質を酸化剤と呼んできた。それ故、単に高温反応を促進させるために添加する成分は酸化剤ではなく促進剤と呼ばれなければならぬ。当然高温に存在する結晶相の安定温度領域を喪失せしめるために添加する成分も酸化剤ではない。別の表現によつて酸化剤の添加は最初の結晶と少量の粘性の低い液相を形成して新しい結晶相の結晶化を容易にすることとなる。

さて古くからの酸化剤に関する文献を検査すると、種々の相反する結果に遭遇することがよく知られている。その酸化作用については2.3の条件が合致しても、その他の隠された要因を理解し、何故にどのような結果が得られたかについて充分な考慮を拂わなくてはならない。

結晶の大きさは銜化剤の存在により影響されることが知られている。銜化剤の量と最大の結晶相の粒子の大きさの間に一定の関係が成立し、銜化剤の添加は最初の結晶相の表面張力を減少させることが指摘されている。⁶⁶⁾

ムライトに対する銜化剤の研究は古くは工業的観点より行なわれ、⁶⁷⁾ 長年に亘って使用された鑛工質中の物中で、アルカリ酸化物や五酸化物、ナトリウムが表面に凝集し、また石炭中の成分が浸透するとムライトの部分がその量の増加することが認められた。しかし高温の部分ではムライトはコウングラムと2種類のカウズに分解する。ムライトは工業材料として優れた性能を誇り、銜化剤としての研究はあつたムライトの量を増加させる方向に向けられた。

吉岡と磯松⁵¹⁾は1%添加し、1400°Cで1時間保持した場合ムライト化に与える効果はFe₂O₃, B₂O₃, ステアタイト, オルソクレス, アル7, CaO, CaF₂の順番にあることを報告した。中井と澤見⁴⁸⁾は由来の明白な試料を用いて、これに1/2~5%の酸化物、エリブテン酸塩、硝酸塩などの銜化剤を添加し、900°C~1450°Cに焼成して生成するムライトの量を弗酸法及びX線法によって定量した。その結果によると銜化剤は大々一定範囲の濃度において有効であり、900°C~1000°Cの比較的低温度の領域ではモリブデン、硼素が、また1300°C以上の高温ではマンガンが有効である。一般的に銜化剤として酸化物が効果がある。C. W. Parmelee and A. R. Rodriguez³⁶⁾によるとZn, Li, Mg, Fe, Mn, Ce, Moが良く、Na, K, Ti, Snは逆効果となり、BとCaは中間である。LiとMgは高温度では特に優れた銜化剤である。秋山と角川³⁸⁾はAlF₃, AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, NaCl, Na₂CO₃, およびHClなどの銜化剤について1~5%の量を添加し、1430°Cで2時間

保持: 2 検査した。この結果によると最も有効であるものは Na_2CO_3 で、低
 温では $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を挙げている。Palmeri⁴¹⁾ はカオリナイトに 3% 酸
 化剤を添加し、 $945 \sim 1350^\circ\text{C}$ に加熱して生成するムライトを弗酸法、
 光学顕微鏡法、電子顕微鏡法および X 線法によって定量した。酸化剤の
 効果は CaF_2 , B_2O_3 , CaO , LiCl , MnO_2 および MgO の順に低下した。
 灰分 = 9 降 945°C よりやや高い温度でムライトの生成が認められた
 ことを報告している。K. G. Skinner, H. W. Cook, A. R. Potter and
 H. Paulmour⁴²⁾ は TiO_2 , Fe_2O_3 およびアルカリ酸化物の酸化作
 用について検討し、 TiO_2 の作用は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の比に依存することを
 述べている。加圧目と水。おに 10% 添加するよりも 5% 添加する方が
 有効であり、酸化鉄も有効な酸化剤であるが、添加する量が 5% 以下で
 なければならず、アルカリ酸化物はムライト化に影響を与えないと記載
 している。H. Moore and M. R. Prasad⁴⁴⁾ はナトリウム、リチウ
 ム、セリウム、ウランの酸化物および CaO , MgO と SiO_2 と Al_2O_3 と
 アルミナ混合物に添加し、 $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ に 24 時間保持して生成
 するムライトの量を X 線法によって定量した。著者らを得た結論によ
 り、何れも添加剤もその量が少量であれば酸化剤として有効であるが、多
 量になると逆にムライトの生成を抑制するよう作用する。G. M. Grad
 and L. R. Barret³⁴⁾ は LiF , MgF_2 , CaF_2 , MgCO_3 , CuO が 1400°C
 で酸化剤として有効であり、 LiF 以外は高温ではムライトの増
 加率が減少し、 H_3BO_3 添加試料からは無添加のカオリンと同程度のム
 ライト量しか示さなかったことを報告した。M. F. Nazarenko and V. A.
 Sviridenko⁶⁸⁾ は $1/2 \sim 2\%$ LiF , MgCO_3 および TiO_2 を添加し、
 1500°C で 2 ~ 10 時間焼成したものを弗酸法によってその酸化剤の
 効果を検査した。焼成した試料の 46 ~ 48% は酸化剤を添加しない場合

の不溶部分であるが、この比率は TiO_2 を添加しても変らず、一方酸化剤として作用ある $MgCO_3$ を添加するとこの比率は増加する。Lif の挙動は特異で、 $1/2$ または 2% 添加あると 3% だけこの不溶性の部分が低下し、 1% 添加あると $10\sim 20\%$ にまで不溶性の部分が低下した。

揮発成分もまた酸化剤として作用する。青³⁷⁾ や E.F. Osborn⁷⁰⁾ は水蒸気が極めて有効な酸化剤であることを報告し、これは Th. Nemetscheki⁷¹⁾ によって確認された。

以上のウライトに対する酸化剤の研究を概観したが、この問題を理論的に把握しようとしたのは P.P. Budnikov and K.M. Shmukler³⁶⁾ である。彼等は種々の粘土を用いて $1000\sim 1600^\circ C = 1, 3, 18$ 時間保持した試料について弗酸法、X線法、顕微鏡法によりウライトの量を決定し、次の結論を得た。すなわち r をイオニ半径、 e は電荷とすると酸化剤の効果は r/e の函数で表わされ、 r/e の値が増加するにしたがってその効果は低下する。しかしその後この説とは反対に A.I. Avgustovnik, M.F. Nazarenko and V.A. Sviridenko⁶⁹⁾ は電荷が同一であると効果はイオニ半径が増加と共に増大し、同一イオニ半径の酸化剤に対しては陽イオンが低原子価である程効果的であることを提唱した。

そこで、上述の研究報告は酸化剤に関するものであるが、その内容には酸化剤の作用が本来の酸化剤の意義を失われる場合が少なくなく、以下の記述にあたり、これは一般の呼び名である添加剤という語を用いることにする。

さて、これらの理論的考察は結論に相異があるが、添加剤(ある場合には酸化剤)の共存する系においてイオニ半径や電荷の関係が極めて重要な要因を占めることを示唆している。ウライトの結晶格子にこの

した微量あるいは比較的少量の添加剤が添加され、 μ サイトの結晶と添加物質の原子またはイオンのイオン半径や電荷に相異があるために結晶構造に乱れが生じる。この一例として H. Müller-Hesse und H. E. Schwiete⁶⁴⁾ による赤外線吸収測定結果が報告されている。さらに詳細に検討するにイオン半径と関連して介極の現象も考慮しなければならず、こうした結晶構造の乱れは添加剤を添加する場合常に生じ、その程度と種類は添加剤の種類や量により左右される。高強度における不安相である μ サイトは添加剤を加えることによって容易に生成するものも少なく、その機構は出発原料や添加剤の種類や量によって異なる。添加剤がある場合には、 μ サイトの固相反応を促進させるのみであり、またある場合には不安相を生じてその際に結晶構造に乱れを生じたり、他方液相を生じて固相化効果を生ぜしめ、 μ サイトを形成する過程は必ずしも一定でない。

さて、本論文で取り扱った添加剤が μ サイトを形成する過程にどのような影響を与えたかについて焦点を当ててみよう。出発原料は各処理によって調整された純粋な Al マスターシリカゲルである。添加剤は Al より塩類の 8 種類と塩化チタン、硼酸、硼酸塩アンモニウム 11 種類であり、これらを共沈ゲル析出の際に同時に均質に混合されるように添加した。いずれの試料も加熱すると $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に尿素の燃焼に基づく発熱反応が起り、然る後に種々の高温相を形成するが、まず添加剤を添加した共沈ゲルを加熱すると非晶質の状態より約 1000°C の発熱反応を経てスピネル相結晶 (いわゆる Si-Al スピネル) を形成し、 1200°C 以上の強度になると μ サイトが生成する。しかし、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の間の温度範囲でも長時間試料を保持すれば μ サイトは生成する。共沈ゲルに Al より塩類を添加するとスピネル相結晶の生成強度は低下し、 Li^+ や F^- は

このスピネル相結晶の格子点を占めるが、他のイオンの半径が大きいので結晶格子に入り得ない。しかしこの際形成されるスピネル相結晶はこれらイオンが占めるた結晶格子は当然低下すると思われる。スピネル相結晶を生成に加熱するとウライトを生成するが、その過程はこれらのイオンが影響して低下し、LiFを添加した試料では600℃でウライトの生成が認められる。そこでこのウライトにはアモルフィ酸化物の固溶するものが推定された。塩化第二鉄を添加する場合その添加量が多くなるにしたがってスピネル相結晶生成の速度は低下し、同時にスピネル相結晶は生成し難くなる。このスピネル相結晶の陽イオンの格子点の一部は陰イオンに占められ、置換されており、そのために結晶度が低下したであろう。この試料からウライトは比較的低温で生成し、ウライトには酸化物が相当量固溶する。以上添加剤を扱った試料、アモルフィ塩類を添加した試料と塩化第二鉄を添加した試料は、加熱するとまずスピネル相結晶を生成して後ウライトを生成した。そこでその生成速度はスピネル相結晶の化学組成とそれに伴う系結晶相の結晶度の高低によっても左右された。しかもに硼酸があるものは硼化アニモニウムを添加した試料は熱処理にはスピネル相結晶の生成は認められず、非晶質の状態よりウライトが生成した。両者のうちでも硼酸を添加した場合は相当量の「エネキ」の放出があった後ウライトは生成し、しかもその生成速度は硼酸の添加量が多くなるにしたがって低下する。硼化アニモニウムを添加した試料ではウライトの生成速度はさらに低下し、同時にその生成の際に「エネキ」の放出は認められなかった。このようにして生成するウライトは酸化物を固溶するが、硼酸の他に弗素が添加されている試料より生成するウライトには上述の顕著な変化にも拘らず、逆にその影響は現われない。ウライトに酸化物の他に弗素が固溶するところが推論

された。

このように添加した成分の種類によってムライト化の過程は種々異なるが、各段階で形成される結晶相も添加剤の種類によって異なり、ある場合には極めて結晶度の低い、化学組成の漠然としたものであることがあろう。このようにした場合最終の安定相であるムライトに到達するために経過する過程が、またそれに要するエネルギー量が、極めて完全な結晶構造をもったものから出発した場合と異なるのは当然であろう。この場合結晶度を左右する原因として化学組成を挙げたが、一つの結晶相に対して他の成分が共存すると、その成分は結晶相と固溶体を形成する可能性をもち、ことにその成分の量が少くない場合にはこのことに考慮が拂われなくてはならぬ。仮りに固溶体を形成する成分が少なくても共存するために結晶相の結晶構造に乱れが入ることは上述の通りである。固溶体が形成された場合は結晶度は当然低下し、時には非晶質に近い状態にもなり得る。系の状態が非晶質という言葉で表わされるものであっても、その系を構成する原子やイオンの並びによる、その本質は必ずしも同一でなく、程度は異なるが、格子に及ぶ規則性は存在すると推定される。そしてこれが高濃度の変化に影響を与えるであろう。おそらく"結晶構造の連続性"は常に維持されて、これが最終の安定相であるムライトの構造にまで影響する。

本研究で採用した諸塩類も上述の事柄が明らかなように厳密な意味での触媒剤ではなく、ただ促進剤という語も適切であろう。むしろたんに添加剤という語が妥当であろう。

第8章 総括

$Al_2O_3-SiO_2$ 系に関する諸問題は純学問的見地のみならず応用工学の立場よりも重要な研究の対象として古くよりとりあげられてきたが、高温相変化並びに高温で生成するムライトに関する研究の結果は必ずしも完全な一致が見られない。その原因の一つとして使用する原料の結晶度、粒度および不純物の影響等が挙げられる。人工的に純粋な試料を調製して加熱実験を行なった研究も数多く見られるが、物理的な方法のみによつては均質な混合が容易に達せられない。一方共沈ゲルを調製して、これらについて高温相の変化を検討した報告もあるが、試料を調製する上に難点が認められたので、別種の方法により純粋な共沈ゲルを調製し、これらについて高温相変化並びに高温で生成するムライトについてまず検討し、次いでこの共沈ゲルに諸種の塩類を添加した場合、高温相変化並びにムライトにどのような影響が現われるかについて検討を加えた。

共沈ゲルはシリコンエチルエステルおよびアルミニウムエチルエステルのエチルアルコール混合溶液に尿素を添加して、pHが約5.0より8.0に移行する間に析出させた。諸種の塩類を添加する場合には、まず塩類を水溶液とし、これを上記アルコール混合溶液に加えて、諸塩類が共沈ゲルに均質に混合するようにした。

第2章においては本研究の基礎となる諸塩類を添加しないアルミナ-シリカゲル共沈物の高温相変化を検討した。示差熱分析曲線の吟味から、共沈ゲルを使用して検出される $1000^{\circ}C$ 附近の発熱反応は非晶質状態よりスピネル相結晶への結晶化に由来し、また約 $1200^{\circ}C$ の発熱反応は準安定なスピネル相結晶が安定な相であるムライトへの転移に基づく。ス

スピネル相結晶は格子定数ならびに赤外線吸収の測定より判断すると、単なる γ - Al_2O_3 でなくて 4 配位の位置の Al^{3+} を Si^{4+} がいろいろな割合で置換したものであって、その格子定数は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が増大する程大きくなる。ムライトは約 1000°C 以上で生成するが、約 1200°C 以下では極めて緩慢であり、さらに高温では急激に増大する。また、このようにして生成するムライトの組成は必ずしも $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2$ でなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2 \sim 2/1$ の範囲の固溶体の存在することはもちろん、さらに SiO_2 分に富む固溶体の存在も暗示した。ムライトの形態は電子顕微鏡観察によると主として針状結晶である。 SiO_2 が多い組成の共沈ゲル加熱物からはクリストバライトが生成するが、格子面間隔の測定より判断するとクリストバライトに Al_2O_3 が固溶していると考えられる。

第 3 章においてはこのような Al_2O_3 - SiO_2 系共沈ゲルを $1000^\circ \sim 1400^\circ\text{C}$ に加熱して、その中に生じるムライトの生成速度、格子定数、固溶範囲、形態などを検討した。その結果は次のようである。

(i) ムライトは 1000°C 以上の温度でスピネル相結晶（いわゆる、 Si - Al スピネル）の熱分解により構成される。 $1000^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$ では自触作用を伴う 2 次元核の成長段階にあつて生成速度は緩慢であり、その活性化エネルギーは $11 \sim 12 \text{ kcal/mol}$ である。 1200°C 以上では 3 次元核の成長段階となって、その生成速度は極めて急激である。

(ii) ムライトの格子定数値は化学組成や加熱温度により変化する。しかし、同一組成のものを一定温度に長時間保持すると、その格子定数はいずれも一定値に収斂する。この収斂値を Smith の図表にプロットすると、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \geq 3/2$ の組成のものは Smith らのプロットした位置と大体同じ範囲にくるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 3/2$ のものでは図表外に出る。

(iii) 格子定数の変動状態より判断して、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2$ より Al_2O_3

に富む領域のみならず、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3/2$ より SiO_2 に富む領域にもムライトの固溶範囲が存在する。(後者は格子欠陥または格子不整を伴う)。

(iv) 電子顕微鏡観察によるとムライトは液相の存在如何によらず針状に成長する。

第4章においてはこの共沈ゲルにアルカリ塩類を添加する場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の高温相変化ならぬに高温で生成するムライトがどのような影響をうけるかについて検討した。示差熱分析曲線の吟味から 1000°C 附近の発熱ピーク温度はアルカリ塩類を添加することによって低下し、これはアルカリ塩類の影響によりスピネル相結晶の構成する温度が降下することを意味する。この影響は LiF を添加した場合に特に顕著である。スピネル相結晶はアルカリ塩類を添加すると 1000°C より低い温度においても生成し、その格子定数は LiF を添加した試料では着るべく大きく、 Li^+ や F^- がスピネル相結晶の格子点を占めると推定される。他のアルカリ陽イオンあるいは陰イオンはイオン半径が大きいため結晶格子に入り得ないと思われる。ムライトはアルカリ塩類を添加すると 1000°C 以下の低温でも生成するようになるが、常にスピネル相結晶の生成より稍遅れ、ムライトはスピネル相結晶の熱分解によって形成される。ムライトは添加するアルカリ陽イオンのイオン半径が大きくなるにしたがってその格子定数ならぬに単位胞の容積が大きくなることから、単に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比よりむしろこれらの陽イオンから受ける影響の方が大きいと考えられる。一つの考えとしてムライトへのアルカリ酸化物の固溶を推察した。電子顕微鏡観察から低温で生成するムライトにも針状結晶の形成が確認された。 SiO_2 の多い組成の共沈ゲル加熱物から生成するクリストバライトには、 Al_2O_3 の他に Li_2O 、 Na_2O の固溶が面間隔の測定から推定され、 Na_2O の場合にはトリヂマイトになる。

第5章においてはこの共沈ゲルに塩化第2鉄を添加する場合 $Al_2O_3 - SiO_2$ 系の高温相変化ならびに高温で生成するムライトがどのような影響をうけるかについて検討した。示差熱分析曲線の吟味から $1000^\circ C$ 附近の発熱ピーク温度は塩化第2鉄を添加することによって若干低下し、発熱反応後に生成するスピネル相結晶では、X線試験の結果を併せ考察すると、その Cation position の一部が鉄イオンによって置換されていると推定される。この鉄イオンを含むスピネル相結晶は鉄イオンを含まない場合に比して一般に結晶度が低く、その為ムライトへの移行が容易で比較的低温度でムライトを生成する。このようにして生成するムライト結晶には酸化鉄が固溶しているため格子定数 a 、 b 、 c はいずれも大きくなる。さらに、 $Al_2O_3 / SiO_2 = 1$ の試料では塩化第2鉄を添加しない場合と異なり、ムライト生成の初期における格子定数値に変動性が少なく、それは $Al_2O_3 + Fe_2O_3 / SiO_2$ の比がより $3/2$ に近づくためであろう。塩化第2鉄を添加した場合に生成するムライトの形態は電子顕微鏡観察により行なったが、その影響は顕著ではない。 SiO_2 が多い組成の共沈ゲルに加熱物からはクリストバライトが生成するが、格子面間隔の測定より判断するとクリストバライトには Al_2O_3 の他に少量の Fe_2O_3 が固溶していると推定される。

第6章においてはこの共沈ゲルに硼酸または硼弗化アンモニウムを添加する場合、 $Al_2O_3 - SiO_2$ 系の高温相変化ならびに高温で生成するムライトがどのような影響をうけるかについて検討した。示差熱分析曲線の吟味から、 $1000^\circ C$ 附近の発熱ピーク温度は硼酸あるいは硼弗化アンモニウムを添加することによって低下し、前者の場合この発熱ピークは非晶質状態よりムライトが生成する=と、また後者の場合ムライトの生成速度が増大する=と由來する。 B_2O_3 が共存する共沈ゲルに加熱

物ではムライトは非晶質の状態より着るし、発熱反応を経て後に形成され、さらに F^- が共存すると一応低い温度でムライトは形成され、その生成速度を増大させる際には若干の発熱反応を伴う。 B_2O_3 と共存するムライトはX線回折図において回折線の位置ならびに回折強度に顕著な変化が認められ、またムライトの格子定数 a 、 b 、 c とくに格子定数 c が着るしく小さくなることから、ムライトに B_2O_3 が固溶することを示した。同時にこのようなムライトの単位胞の容積は小さくなる。ムライトに B_2O_3 の他にさらに F^- が共存すると格子定数 a 、 b 、 c は若干小さくなるが、 B_2O_3 固溶の影響は現われなくなり、一つの考えとしてムライトに B_2O_3 の他に F^- が固溶することを推定した。ムライトの形態は電子顕微鏡観察により行なった。硼酸を添加する際に生成するムライトには針状結晶の発達を観察されたが、顕著な影響はむしろ焼結に対しても認められなかった。硼弗化アンモニウムを添加した場合も同様である。 SiO_2 が多い組成の若泥や心部熱物からクリストバライトが生成するが、格子面間隔の測定より判断すると、硼酸を添加した SiO_2 含有量に富む試料加熱物からはトリギマイトが生成し、 Al_2O_3 の他に B_2O_3 の少量が固溶しているかと推定され、硼弗化アンモニウムを添加した試料加熱物からはクリストバライトが生成し、 Al_2O_3 、 B_2O_3 の他に F^- の少量が固溶しているかと推定される。

第7章においては融け剤の意味を再検討し、さらにムライトに関係して行なわれた融け剤に関する研究をふりかえって融け剤を用いることの意義を確認し、本研究の結果より得られた添加剤の意味を検討した。古来融け剤と呼ばれてきたものは厳密な意味において融け剤でない場合もある。また古くからの融け剤に関する文献を検討すると、種々の相反する結果に遭遇するものがよく知られている。その融け作用については

未だ理論的に完全な説明はなされておらず、文献を検討する場合には使用した出発原料、加熱条件などに充分な考慮が払われなくてはならない。鉍化作用について2.3の理論的考察も行なわれているが、その結果は完全な一致に達してはいない。しかしこの際注目されたのはイオン半径と電荷の関係である。ムライトの結晶格子に鉍化剤が添加されるとムライトの結晶と添加物質の原子またはイオンのイオン半径や電荷に相異があるため結晶構造に乱れが生ずる。その故この乱れは添加する物質の種類や量によって影響される。本論文で取り扱った諸種の塩類を添加する場合、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系の高温相変化ならびにムライトは塩類の種類によって著るしく異なった影響が現われた。この際注目されるのは各結晶相に微量の他の成分が固溶する可能性のあることである。そしてこのことが相変化をうける場合のエネルギー変化に着るこい影響を与えている。一方非晶質の状態についても構成する元素によって必ずしも同一ではないことを推論し、基本として“結晶構造上の連続性”は常に保持されるものと思われる。本研究で取り扱われた諸塩類は鉍化剤と言うよりむしろたんに添加剤と呼ばれる方が妥当であろう。

論文を閉ぢるに当り、着者はこの論文中に含まれる諸資料が $Al_2O_3-SiO_2$ 系の諸問題をまたムライトに関する諸問題を解決する上に何らかの手がかりを提供し、あわせてムライトを含む諸工業製品の品質改良にいささかでも役立つことを念願するものである。

参考文献

- 1) N. L. Bowen and J. W. Greig : J. Am. Ceram. Soc., 7, (4) 238-54 (1924)
- 2) N. A. Toropov and F. Ya. Galaktionov : Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 78, (2) 399-302 (1951)
- 3) P. P. Budnikov, S. G. Tresvyatskii and V. I. Kushakovskii ; Doklady Akad. Nauk SSSR, 93, (2) 281-83 (1953)
- 4) R. Bärta and C. Bärta : Zhur. Priklad. Khim., 29, (3) 341-53 (1956) : Ceram. Abstr., 1959, Feb. p. 67c
- 5) N. E. Filonenko and I. V. Larrov : Doklady Akad. Nauk SSSR, 89, (1) 141-42 (1953) : Ceram. Abstr., 1955, April, p. 615.
- 6) E. G. Shears and W. A. Archibald : Iron and Steel, 29, 26, 61 (1954)
- 7) G. Trömel, K. H. Obst, K. Konopicky, H. Bauer and J. Patzak : Ber. DKG., 34, (12) 397-402 (1957)
- 8) S. Aramaki and R. Roy : J. Am. Ceram. Soc., 42, 644-45 (1959)
- 9) S. Aramaki and R. Roy : J. Am. Ceram. Soc., 45, 229-42 (1962)
- 10) G. W. Brindley and M. Nakahira : J. Am. Ceram. Soc., 42, (4) 311-24 (1959)

- 11) W.D. Johns ; Mineral Mag., 20 (222) 186-188 (1953)
- 12) 小坂 ; 1960年秋季粘土科学討論会
- 13) E.B. Colegrave and G.R. Rigby ; Trans. Brit. Cer. Soc., 51
355-67 (1952)
- 14) H.D. Glass ; Am. Mineralogist, 39, (3/4) 193-207
(1954)
- 15) 奥田・加藤, 伊集 : 窯協, 69, (5) 149-60 (1961)
- 16) P.F. Budnikov and O.P. Mtschedlow Petrovskian ;
Silikatrechn., 9, 78-79 (1958)
- 17) J. Wiegmann und C.H. Horte ; Z. anorg. all. chem.,
286, 268-87 (1956)
- 18) J. Wiegmann, C.H. Horte und I. Sücker ; Silikat-
techn., 9 (8) 358-60 (1958)
- 19) T. Remediusk und W. F. Cole ; J. Am. Ceram. Soc.,
43 (7) 359-67 (1960)
- 20) 小坂 : 1960年5月 日本鉱物学会講演会
- 21) H. Scholze ; Ber. DKG, 32(12) 381-85 (1955)
- 22) A. Neubaus und W. Richartz ; Ber. DKG, 35 (4) 108-
16 (1958)
- 23) S.O. Agrell and J.V. Smith ; J. Am. Ceram. Soc., 43
(2) 269-76 (1960)
- 24) 久保, 田中 ; 日化, 28, 1020-1027 (1957)
- 25) H. Mark und P. Rusband ; N. Jb. Min., Beil. 54A,
127-64 (1926)

- 26) W.H. Taylor: Z. Krist., 68, 503-21 (1928)
- 27) M.E. Nahmias: Z. Krist., 85, 355-69 (1977)
- 28) J.E. Comeforo, R.B. Fischer and W.F. Bradley: J. Am. Ceram. Soc., 31, 254-59 (1948)
- 29) M. Krishna Murthy and F.A. Hummel: J. Am. Ceram. Soc., 43 (5) 267-73 (1960)
- 30) H. Müller-Hesse und H.E. Schwiete: sprechs., 20, (3) 147-53 (1960)
- 31) H.P. Rooksby and J.H. Partridge: J. Soc. Glass Tech., 23, 338-46 (1979)
- 32) H. Lehmann und W. Hohle: TIZ-Zbl., 84 (10) (1960)
- 33) W. Hohle und H. Urban: Ber. DKG., 32 (6) 241-51 (1960)
- 34) G.M. Good and L.R. Barrett: Trans. Brit. Ceram. Soc., 49, 470-87 (1949)
- 35) Kenneth G. Skinner, W. Howard Cook, Ralph A. Potter and Hayne Palmour: J. Am. Ceram. Soc., 36 (11) 349-356 (1953)
- 36) C.W. Parmelee and A.R. Rodriguez: J. Am. Ceram. Soc., 25, 1-10 (1942)
- 37) 青: 工誌, 36, 19-24 (1933)
- 38) 秋山, 角川: 窯協, 51, 19-22 (1943)
- 39) P.P. Budnikov and K.M. Shmakler: Zhur. Priklad. Khim., 19, 1029-36 (1946); Ceram. Abstr. 54g (1948)

- 40) P.P. Budnikov ; Compt. Rend. Acad. Sci., USSR, 49
202-203 (1945) ; Ceram. Abst., 86 (1947)
- 41) V.R. Parmeri ; Anales. Soc. Cient. Argentina, 152
27 (1951) ; Ceram. Abst., (3) 53e (1952)
- 42) M.F. Nazarenko and V.A. Sviridenko ; Vestnik
Akad. Nauk Kazakh USSR, 10, No. 11 Whole No
104) 85 (1953) ; Ceram. Abst., 98 666b (1954)
- 43) K.G. Skinner, W.H. Cook, P.A. Potter and H.
Parkman ; J. Am. Ceram. Soc., 36, 349-356 (1953)
- 44) H. Moore and M.K. Prasad ; J. Soc. Glass Technol.,
31, 314-350 (1955)
- 45) J.T. Norton ; J. Am. Ceram. Soc., 8, 401-406 (1925)
- 46) ibid ; ibid ,, 8 636-639 (1925)
- 47) J.W. Gregg ; J. Am. Ceram. Soc., 8, 465-484 (1925)
- 48) 仲井. 潔見 : 窯協, 42, 225-227 (1939)
- 49) A. Neuhaus and W. Rihartz ; Ber. DKG, 35, (4)
108-116 (1958)
- 50) P.P. Budnikov and B.A. Hish ; Ber. DKG, 14, 445 (1925)
- 51) 吉岡. 禮松 : 窯協, 38, 200-208 (1930)
- 52) A.J. Bradley and A.L. Roussin ; Trans. Ceram. Soc., 31
422-30 ; Ceram. Abstr., 12 (10-11) 382 (1933)
- 53) G. Posnjak and J.W. Gregg ; J. Am. Ceram. Soc., 16 (11)
569-83 (1933)
- 54) W.E. Brownell ; J. Am. Ceram. Soc., 41, (6) 226-30 (1958)

- 55) A. Muan : J. Am. Ceram. Soc. 40, (4) 121-33 (1957)
- 56) Grünter Gelsdorf, Hermann Müller-Hesse und H. E. Schwiete : Arch. Eisenhüttenw., 25, (8) 513-19 (1958) : Ceram. Abstr., (1959), Sept. p. 236 e.
- 57) 小坂 : Nature, (91), 4792, 1000-1001 (1961)
- 58) H. Scholze : Ber. DKG, 32 (12) 381-85 (1955)
- 59) H. Mark und P. Rosband : N. Jb. Min., Beil 54, A, 127-64 (1926)
- 60) R. Sadonaga, M. Tokumami and Y. Takeuchi : Acta Cryst., 15, 45-68 (1962)
- 61) Slavomir Đurović : J. Am. Ceram. Soc., 45, 4, 157-161 (1962)
- 62) Y. Letort : Bull. Soc. frans. Ceram., (1951) No 13, pp 52-63 : Ceram. Abstr., (1953) June p. 114 a.
- 63) A. Dietzel und H. Scholze : Glastechn. Ber., 28, 47-51 (1955)
- 64) H. Müller und H. E. Schwiete : Sprechs., 12, b, 149-152 (1960)
- 65) 坂本文平 : 昭和49年工務
- 66) A. I. Augustinik : Silikattech., 12, b, 275-277 (1961)
- 67) T. N. McVay and R. K. Hursh : J. Am. Ceram. Soc., 11, 818 (1928)
- 68) M. F. Nazarenko and V. A. Sviridenko : Ognen poury, 21, 21 (1956) : Brit. Ceram. Abstr., 56 (1) 19 A, No 142 (1957)
- 69) A. I. Augustinik, M. F. Nazarenko and V. A. Sviridenko :

- Zhur, Priklad. Khim., 27 (7) 782-84 (1954) ;
Brit. Ceram. Abstr., 54 (3) 108 A. No. 774 (1955)
70) E.F. Osborn : J. Am. Ceram. Soc., 34 147-151 (1953)
71) Th. Nemetschek : Kolloid. Z., 156, 46-61 (1958)
-

János Grofcsik : Mullite, its structure, formation
and significance

謝 辞

本研究の実施にあたり直接御懇切な御指導と賜わった東京工業大
山田久夫教授に深甚なる謝意を表します。この間終始御懇切な御指導と
御配慮を賜わった同大河嶋千尋教授、森谷太郎教授、岩井津一助教授、
鈴木弘義助教授に謹んで感謝申し上げます。本研究の遂行にあたり有益
な御指導を頂いた元同大客員教授 G. W. Brindley、浜野健也氏、宇田
川重和氏、小坂丈子氏、大場立夫氏、元同大職員黒田泰弘氏、また無機
材料工学科、工業材料研究所の諸先輩の方々に衷心より感謝の意を表し
ます。本研究の遂行にあたり種々の御便宜と有益な示唆を賜わった同大
川久保正一郎教授、近藤連一助教授、大田京一郎氏、北原昭勝氏、神田
浩氏および東京工業試験所佐藤太一氏に厚く感謝申し上げます。