

低品位粘土の還元窒化による改質

瀬川 晃児*

鉄分の多い低品位耐火粘土である赤盤粘土にカーボンブラックを添加して、窒素気流中で加熱することで β' -サイアロンへの改質を試みた。熱処理後に得られた生成物を分析した結果、1500 2hrの条件で結晶相からみるとほぼ定量的 β' -サイアロンが得られること、アルミナを添加すると低温領域での β' -サイアロンの生成が促進されること、赤盤粘土に起因する鉄分は熱処理後に粒状のヘマタイトとして偏析することなどがわかった。

キーワード：耐火粘土 還元 窒化 改質

Modification of a Low Quality Fire Clay by Carbothermal Reduction and Nitridation

SEGAWA Koji

Modification of a fire clay with a high content of iron, which is commonly called 'AKABAN clay', by heat treatment with carbon black in flowing nitrogen for β' -sialon was investigated. Treatment at 1500 for 2 hours gave β' -sialon. Addition of alumina powder emphasize production of β' -sialon in lower treatment temperature. Iron impurity origin AKABAN clay deviated to hematite particles.

key words : fire clay, carbothermal reduction, nitridization, reform activation

1 緒 言

岩手県岩泉町で産出する耐火粘土は、豊富な埋蔵量で知られている¹⁾ものの、現在は一部が陶磁器用などに利用されているのみで、新たな用途開拓による有効利用が求められている。さらに赤盤粘土は露天掘りが可能であるものの比較的鉄分が多いことから従来からほとんど利用されていない。

低価格な天然原料であるカオリナイト系粘土鉱物等から炭素還元及び窒化によって耐火物の一種である β' -サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 系 $z=0\sim4$) (以下を合成する研究は、従来から行われてきた²⁾)。また、高純度カオリナイトに酸化第二鉄を触媒として添加することで β' -サイアロンの生成が促進されることも報告されている。³⁾

これらのことから、赤盤粘土を還元窒化処理すれば比較的容易に β' -サイアロンが合成できると考えられる。そこで本研究では、耐火物材料や耐熱性多孔材料の原料としてのサイアロン系材料への赤盤粘土の改質の可能性について検討した。

2 実験方法

2-1 原料の調製

赤盤粘土は、アルミナ製ボットミルで水とともに12時間粉砕し、脱水後風乾した(平均粒径 $2.6\mu\text{m}$)。炭素源としてはカーボンブラック(片山化学工業製、CPグレード、平均粒径 $10\mu\text{m}$)、化学組成調整用の酸化アルミニウムは易焼結アルナ(昭和電工製、AL-160SG-3 平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)を用いた。これらの材料を所定の割合で配合し、アルミナ製振動ミル(平工製作所製、TI-100)で5分間粉砕混合したのちエチルアルコールを加えて転動造粒により3~4mmの粒状試料とし、乾燥後に熱処理に供した。

2-2 熱処理

熱処理はムライト製炉心管付きのシリコニット管状炉で行った。約40gの粒状試料を通気口付きの磁製ケースに入れて炉内中央に配置し、ダイアフラム式ポンプで排気後に工業用窒素ガスを $200\text{Nm}^3/\text{min}$ の割合で流しながら昇温速度 $400^\circ\text{C}/\text{hr}$ で所定の温度に到達後2hr保持した後

に炉冷した。さらに過剰の炭素を除去するため200NmI/minの空気気流中650℃で8hr酸化処理した。

2 - 3 試料の評価

原料粘土は化学分析を行い、 β' -サイアロン合成に適した化学組成であるか否かを確認した。還元窒化処理後の試料は、結晶相の同定をX線回折装置（リガク製、RIENT2200V）を用いて行った。熱処理温度や配合組成の生成結晶相への影響については、同一条件で測定したX線回折パターンのそれぞれの結晶相について他と干渉の少ない特定のピークの強度を求め、ピークの増減から結晶相の増減を推定した。一部の試料については、X線マイクロアナライザー（日本電子製、JXA8900）を用いて二次電子線像による形態観察とX線像による各元素の分布状態の確認を行った。

3 結果と考察

3 - 1 原料の配合

赤盤粘土の化学組成を表1に、X線回折パターンを図1に示す。図1から結晶相のほとんどをカオリナイトが占めていることがわかる。カオリナイトから β' -サイアロン($\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2$)を合成する合成反応は総括的には $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 15\text{C} + 5\text{N} \rightarrow 2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2 + 15\text{CO} + 6\text{H}_2\text{O}$ で示されることから、赤盤粘土では化学量論的にはアルミナ成分が若干不足していることがわかる。そこで原料配合は、アルミナ無添加の場合と不足するアルミナ分を添加した場合の2種類についてやや過剰のカーボンブラックを添加した表2に示す2種類とした。

3 - 2 還元窒化処理および生成物の評価

配合1の1300℃熱処理後のX線回折パターンを図2に、同じく1500℃のパターンを図3に示す。これらから、1300℃ではムライト(Al_2SiO_5)とクリストバライト(SiO_2)が主要な結晶相となっているものの β' -サイアロン($\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2$)が一部生成していること、1500℃ではムライトとクリストバライトが消失して β' -Sialonがほぼ定量的に生成しておりこれにコランダム(Al_2O_3)と炭化珪素(SiC)もわずかに見いだされること、いずれの試料でもヘマタイト(Fe_2O_3)が存在することがわかる。また1300℃では $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2$ に起因するピークが認められる。これはカオリナイトから β' -サイアロンが生成する際の中間物質と考えられるX-Phase Sialonの一種である⁴⁾。

配合1および2について、1300～1500℃の熱処理試料のX線回折パターンにおける β' -サイアロンの6.68、 $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$ の4.46、ムライトの5.39、クリストバライトの4.11、コランダムの1.74、炭化珪素の1.54、ヘマタイトの368のピークのX線強度を熱処理温度に

対してプロットし、図4と図5に示す。これらの図からそれぞれの結晶相生成量の変化を見ると、熱処理温度の上昇につれてムライトとクリストバライトが減少して β' -サイアロンが増加していること、1350～1400℃付近で $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2$ が多く生成していることがわかる。これは、本反応系では $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2$ がX-Phase Sialonであることを示している。また、粘土のみの配合1に比べアルミナを添加した配合2の方が1400℃での β' -サイアロンおよび1350℃での $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2$ のピーク強度が増加していることから、アルミナの添加によって β' -サイアロンの生成反応が低温側で促進されることがわかる。

写真1に配合1の各温度の熱処理試料の二次電子線像を示す。これをみると、1400℃までは結晶構造は不明瞭であるが1500℃では大きな針状結晶やシダ状の結晶の発達が見られる。1500℃試料について加速電圧を上げて得られた反射電子像および各構成元素のX線像を写真2に示す。反射電子像をみると比較的原子量の大きな元素で構成されている粒子が散在していると考えられ、X線像の観察からこれらには鉄が多く含まれることから、X線回折の結果と併せるとこれられの粒子の主成分はヘマタイトであることがわかる。

4 結 言

赤盤粘土にカーボンブラックを加えて熱処理後に得られた生成物を分析することで以下の点が明らかとなった。

1500℃2hrの条件で結晶相からみるとほぼ定量的に β' -サイアロンが得られる。アルミナを添加すると低温領域で β' -サイアロンの生成が促進される。赤盤粘土に起因する鉄分は熱処理後にヘマタイトとして偏析する。

これらの結果から、赤盤粘土を還元窒化処理することで β' -サイアロン主体の材料とすることで耐熱性の高い材料が得られるほか、鉄分の除去も比較的容易になると考えられることから、この材料の耐火物材料や耐熱性の高い多孔質材料への展開が期待される。

文 献

- 1) 「岩手県岩泉町 赤盤粘土の利用に関する基礎研究（東北の非金属鉱物資源調査報告）」仙台通商産業局、非金属鉱物調査委員会編（1989）
- 2) LEE, J. G. and CULTER, I. B., Am. Cer. Soc. Bull. 58, 869, (1979) など
- 3) MUKERJI, J. and BANDYOPADHYAY, S., Adv. Cer. Mat. 3, (4), 369 (1988)
- 4) ANYA, C. C. and HENDRY, A., J. Eu. Cer. Soc., 10, 65 (1992)

表1 赤盤粘土の化学分析値(%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig. Loss
44.20	0.80	33.09	5.53	0.12	0.11	0.40	0.06	0.16	0.12	15.66

表2 原料の配合割合

	配合1	配合2
赤盤粘土	100	100
アルミナ	0	4.4
カーボンブラック	25	26.1

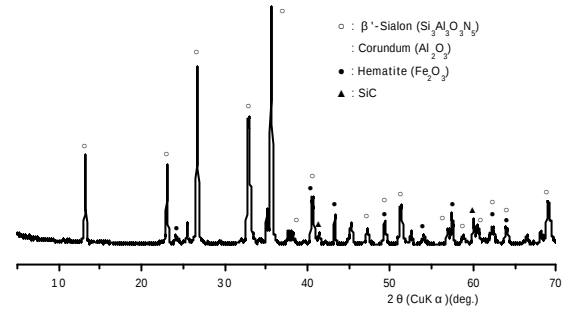


図3 配合1の熱処理後のX線回折パターン(1500℃)

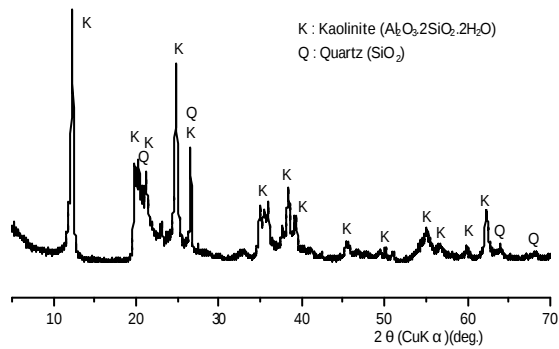


図1 赤盤粘土のX線回折パターン

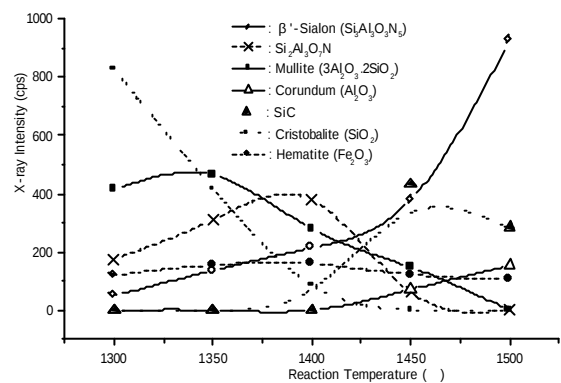


図4 配合1の生成結晶相に及ぼす熱処理温度の影響

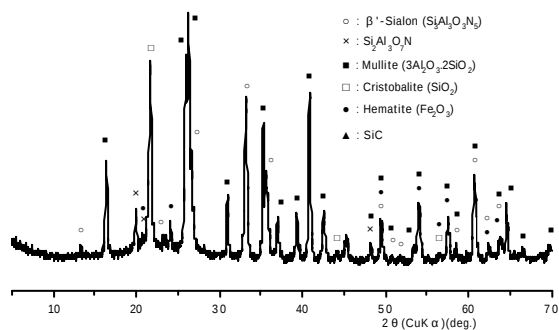


図2 配合1の熱処理後のX線回折パターン(1300℃)

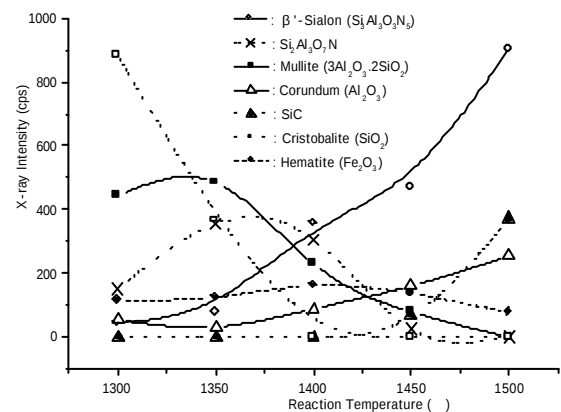
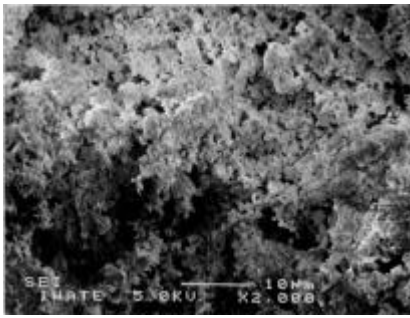
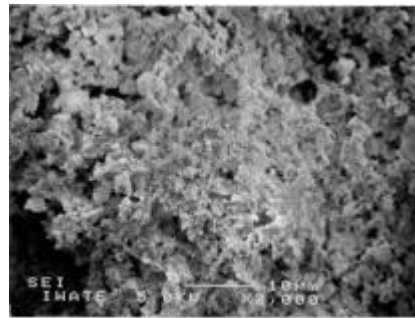


図5 配合2の生成結晶相に及ぼす熱処理温度の影響

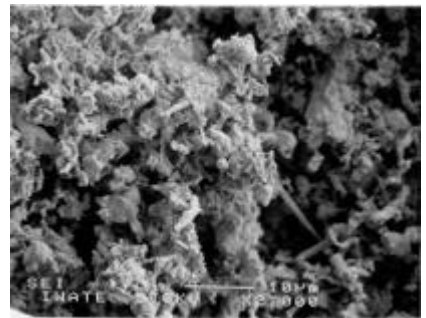
低品位粘土の還元窒化による改質



1 3 0 0 熱処理後

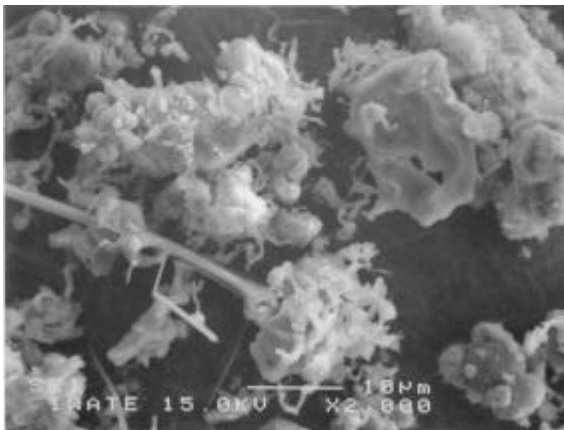


1 4 0 0 熱処理後

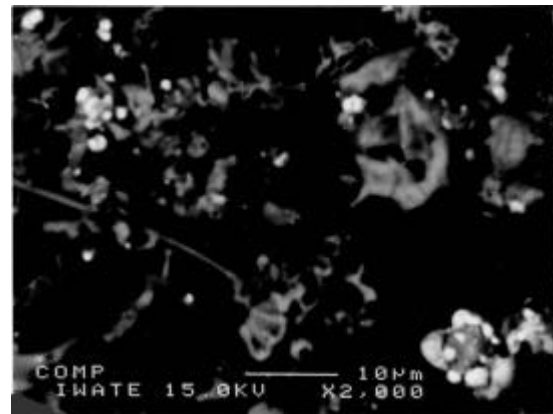


1 5 0 0 熱処理後

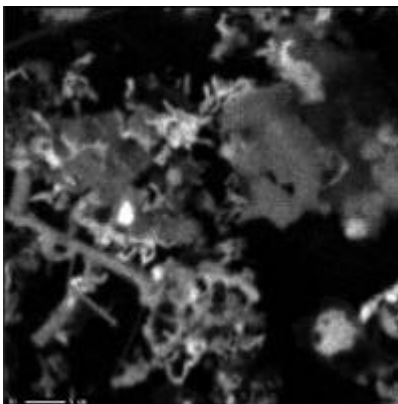
写真1 熱処理試料の二次電子線像 (5 kV、2 0 0 0 倍)



二次電子線像



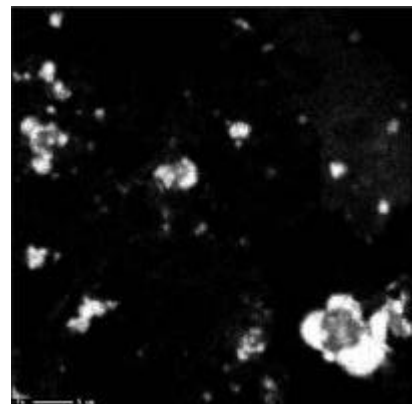
反射電子像



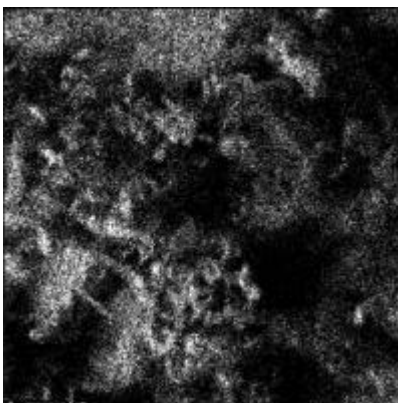
Si X線像



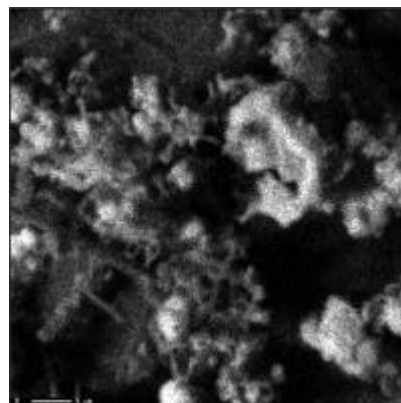
Al X線像



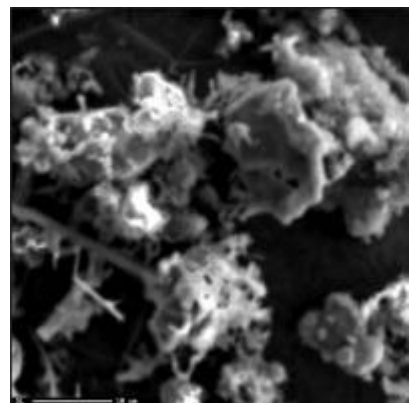
Fe X線像



N X線像



O X線像



X線像に対応する二次電子線像

写真2 配合1の1500 熱処理試料の反射電子像およびX線像 (15 kV、2,000倍)