

約 450g の器物のプレス成型が可能であった。

4) 得られたガラスの性質は並ガラスに近いものであったが耐蝕性には優れていた。

Ⅲ あとがき

シラスを主原料とした実用ガラスの製造研究を行った結果次のような知見を得た。

1) 現在実際に行なわれている手動プレス成型、および単純な型の宙吹き成型の工程に乗せるために、 SiO_2 と Na_2O 成分の添加によって並ガラス程度の作業性が得られることが明らかとなった。

2) 当初に計画した建材ガラスのうちタイルなどは可能であるが、ブロック用などには更に重量の大きなもののプレスを試みる必要がある。

3) 民芸調のガラス用としてはⅡ-3で得た緑色ガラスは化学組成的にも古墳出土ガラス小玉〔中尾万三, 山崎一雄, 窯協, Vol 61, 335, 1953〕とも極めて類似であり, 現代の美しいガ

ラス器の中にこの様な古代ガラス的なシラスガラスが民芸調の器物として割り込むことは可能と思われる。それには泡や石の混在をむしろ特徴とし, ガラスと陶磁器の中間的な素材として取扱うべきである。

この研究にはシラスは粗原料のまま粉碎使用したが今後は脱鉄シラスの使用をも計画しているので更に淡色のガラスが得られよう。

4) Ⅱで使用したガラスはその粘性がサイダー瓶と似ているので今後は焼酎容器や清涼飲料容器として製瓶試作を行う事も必要である。

5) 予備実験の過程でシラスガラスの繊維化は容易である事を確めた。

6) CaO , MgO を添加したガラスは熱処理によって容易に透輝石を主とした結晶化ガラスとなる事を確めたので, ガラスの軟化, 融着に引きつづく結晶化を焼結作用に利用する効果について今後検討を進めたい。

シラスガラスの結晶化に関する研究

第1報 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶について

藺田徳幸, 中重 朗, 野元堅一郎

1 まえがき

シラスのガラス化に関する基礎研究において CaO , MgO を添加した組成の透明ガラスには, 低温度域で $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系にわたる結晶化がおこり, 特に透輝石 Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) の結晶析出が顕著なもののある事実を知った。今回は示差熱分析, X線解析を通じこの種のガラスの結晶化の機構について知見を得たので報告する。

2 ガラスの試料調整

原料: 武岡産粗シラスで60mesh通化物, 表1に示した化学分析値のものをを用いた。石灰石, 酸化マグネシウム, 炭酸ソーダは市販品(1級)を用いた。

表1 シラスの化学分析値

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
武岡産シラス	70.32	16.85	3.51	3.42	0.96	2.40	2.00

配合: 試料は予備実験記載の配合ガラス中リ

ートルトン点, 高温粘性測定値が特異であった No. 4, No. 12 と透輝石の結晶が計算値から最大となる組成の No. 14 の3種をえらんだ。

配合を表2に示す。

表2 配合

	シラス	CaCO_3	MgO	Na_2CO_3	BaCl_2
No. 4	70	20	0	10	0
No. 12	70	12	5	10	3
No. 14	59	23	9	9	0

溶融: バッチはNo. 4, No. 12, No. 14 とも 1300°C で完全にガラス化した。溶融物を水中に落下させカレットとし, 湿式ポットミル(1:1:1)で10hr 摩砕, 100mesh passとし乾燥後 C. M. C を粘結剤として $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ で乾式成型した。試料片は径50mm, 厚み5mmのものとした。

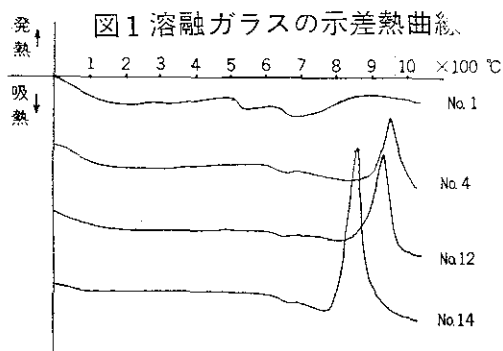
なお溶融ガラスの化学分析値を表3に示す。

表3 溶融ガラスの化学分析値 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O
No. 4	56.79	13.61	2.84	15.68	0.77	—	1.68	7.25
No. 12	55.06	13.20	2.75	10.19	6.34	2.47	1.88	8.11
No. 14	48.34	11.58	2.41	17.36	11.15	—	1.65	7.51

3 溶融ガラスの示差熱分析

No. 4, No. 12, No. 14 のカレットを磨砕したものを理学電機 K. K 製示差熱分析装置を用い, Sensitivity of Amp $\pm 100\mu V$, Sample Weight 700mg, 昇温速度 $10^\circ C/min$ として $1000^\circ C$ まで測定した結果を図1に示す。



No. 1 : 組成的には硼珪酸ガラスでわずかに $570^\circ C$, $650^\circ C$ に吸熱反応を認めるがこれはガラスの転移点, 軟化点を示すもので高温部での発熱現象をともしない。

No. 4 : 同様な吸熱反応を示すが $800^\circ C$ 附近より発熱反応が現れ $950^\circ C$ を頂点とする幅広いピークを示す。

No. 12 : 同様な吸熱反応ののち $800^\circ C$ からはじまり, $930^\circ C$ を頂点とするかなりシャープな発熱反応をともしなう。

No. 14, 同様に吸熱反応ののち $800^\circ C$ からはじまり $860^\circ C$ を頂点とする温度幅の狭い鋭な発熱ピークは No. 12, の倍以上の波高を示す。

それぞれ発熱反応の温度域, ピークの形を異にするがこれは結晶の生成発達過程を示している。

4 焼結体試料調整

先に作製した試料片につき熱処理温度を $700^\circ C$, $750^\circ C$, $800^\circ C$, $850^\circ C$, $900^\circ C$, $950^\circ C$ に設定し環状マッフル炉, 発熱体カンタル線,

炉内寸法, 内径 $80mm$, 奥行 $200mm$ を用い昇温速度 $10^\circ C/min$, 保持時間 $20min$ として焼結体を作った。

$700^\circ C$ 焼成物は No. 4, No. 12, No. 14 とともにわずかに焼結した程度であるが, $750^\circ C$ 焼成物では No. 14 のみが焼結が進み, $800^\circ C$ 焼成物からは No. 4, No. 12, No. 14 とともに焼結度が高まり溶化と結晶化が促進され収縮を強めるが反面機械的強度が増す。

色調は各組成で程度の差はあるが $700\sim 800^\circ C$ では, 乳白色, $850\sim 900^\circ C$ では淡黄色, $950^\circ C$ では黄色を呈するがこれは原料シラス中の Fe_2O_3 等の影響と考えられる。焼結体の機械的強度については別に検討するが $950^\circ C$ 焼結体の一例をあげると次のようであった。

熱処理温度 $^\circ C$	耐圧強度 (Kg/cm^2)		曲げ強度 (Kg/cm^2)	
	No. 12	No. 14	No. 12	No. 14
950	1,352	1,785	320	460

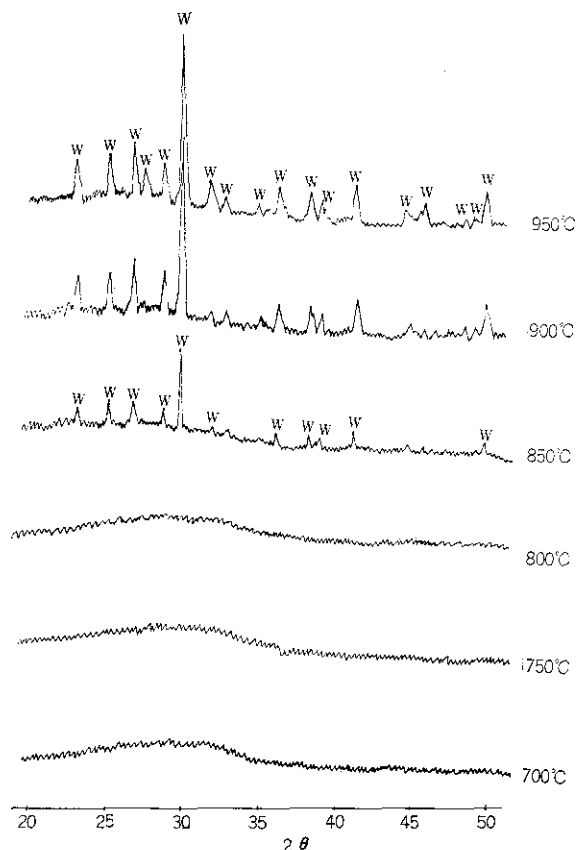
5 焼結体の X 線解析

各温度別の焼結体より結晶の析出温度域, および結晶の種類を検討するため試料片を微粉砕して理学電機 K. K 製 D-3 F 型 X 線回折装置を用い, Target, Cu, Filter Ni, Power 30KV.P, 15m.A. Scale Factor 8, Multiplier 0.8, Time Const 2 の条件で回折を行ったモノグラフを図2, 図3, 図4に示す。

No. 4 ; $700\sim 800^\circ C$ 迄はなんら変化なく非晶質なガラスのハローを示すが $850^\circ C$ になると $2.97, 3.83, 3.52, 3.31, 2.18 \text{ \AA}$ のピークを示す Wollastonite ($CaO \cdot SiO_2$) の結晶が析出して結晶化が進み $950^\circ C$ で完了する。

No. 12, $700^\circ C \sim 750^\circ C$ 迄は同じく変化が見られず $800^\circ C$ になるとわずかに, $2.98 \text{ \AA}$, $2.93 \text{ \AA}$, $2.89 \text{ \AA}$, $2.55 \text{ \AA}$, $2.53 \text{ \AA}$, $2.51 \text{ \AA}$ のピーク

図 2 No. 4



クが現れ Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) の初晶と確認される。850°C では結晶化が促進されピークが伸長して他の Diopside の回折ピークも明瞭に現れ 900~950°C で完全に結晶の析出を了える。結晶質としては Diopside のみである。

No. 14 700~750°C 迄は前者と同様変化はないが 800°C で Diopside とあらたに Gehlenite ゲレン石 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) の 2.85, 1.75, 3.07 Å 回折ピークが明瞭に現れ, Diopside のピークの波高は No. 12 の 850°C に相当する。850°C になると更に 3.00, 4.18, 3.27 Å と 3.03, 3.87, 3.29 Å の回折ピークを示す, Nepheline, 霞石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ($\text{Na}_3 \cdot \text{K} \cdot \text{Al}_4 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{16}$) が析出する, 900°C 950°C 焼成物は 850°C 焼成物とピークの波高に差が認められないことより 850°C ~ 900°C の間で結晶化を完了するものと考えられる。これらの事象は示差熱分析の結晶析出にともなう発熱反応ともよく符合する。

6 焼結体の比重

熱処理温度別の焼結体の真比重を表 5 に示す。

表 5 焼結体の比重

	No. 4	No. 12	No. 14
カレット	2,647	2,659	2,678
700°C	2,650	2,662	2,683
750°C	2,665	2,678	2,695
800°C	2,690	2,710	2,825
850°C	2,721	2,747	2,890
900°C	2,760	2,785	2,919
950°C	2,810	2,833	3,108

結晶析出と成長による比重増加の傾向が明らかに示される。参考までに結晶鉱物の比重を付記すると, Diopside : 3.2~3.3, Gehlenite : 2.9~3.07, Nepheline : 2.55~2.65, Wollastonite : 2.8~2.9 である

結晶鉱物の析出量を表 3 の試料 カラスの化学分析値よりの計算量として求めると,

No. 4, Wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) は 32.45% 他は非晶質ガラス。

No. 12, Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) は 34.04% 他は非晶質ガラス。

No. 14, MgO の総量が Diopside になると仮定すると Diopside : 59.87%, Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 3.34%, Nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 28.76% で 92% の析出量となる。

さらに表 5 の 950°C 焼結体について結晶質とガラス質とを重液法により分離した。重液は Tetrabromoethane $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ と Benzen C_6H_6 で 2.70 のものを調製した。実測値を表 6 に示す。

表 6

	2.70以下	2.70以上	計算値
	%	%	%
No. 4	69.8	30.2	32.45
No. 12	65.9	34.1	34.04
No. 14	12.0	88.0	91.97

図 3

No.12

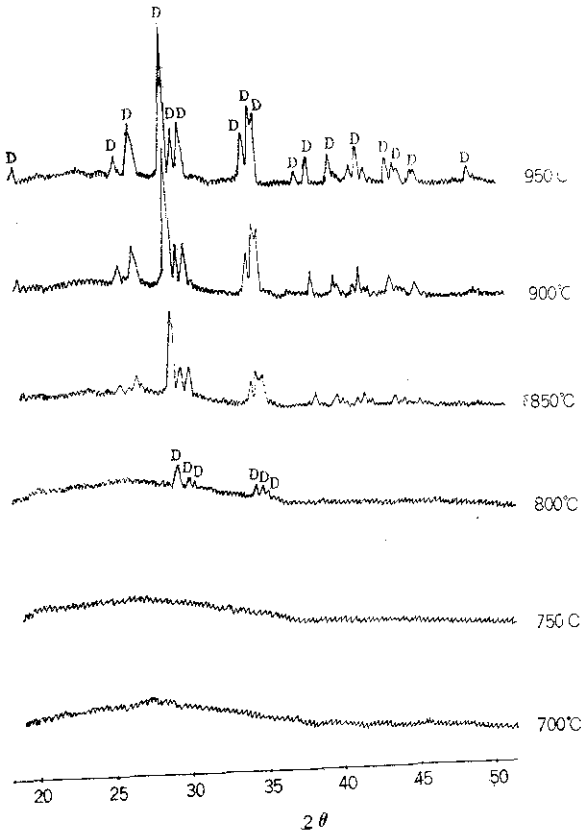
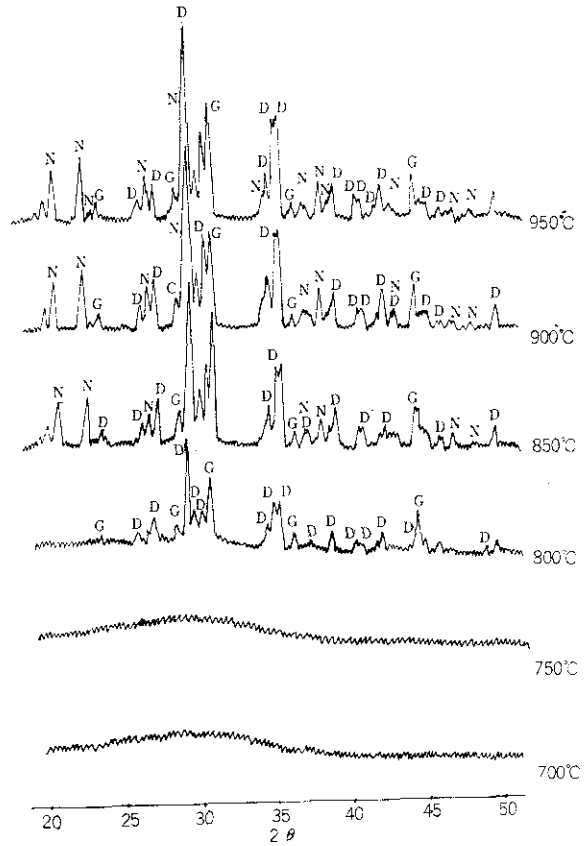


図 4

No.14



表からも明らかなように実測値は計算値と数%程度の差で近似である。

7 むすび

シラス溶融ガラス化の過程において CaO , MgO を添加したガラスは熱処理を受けると容易に結晶化が起ることを認めたので、これら析出結晶の種類と析出過程を把握するため試験を行った。その結果添加する CaO , MgO の配合比の変動と原料シラス中の Al_2O_3 の挙措とによって結晶の種類および析出温度等が異なる事

参考文献

- 1 杉浦, 石井 : 名工試報 5 301 (昭31)
- 2 同 上 : 同 上 5 398 (昭31)
- 3 加藤, 居関, 石井, 杉浦 : 同 上 5 515 (昭31)
- 4 杉浦, 佐野, 石井, 平井 : 同 上 6 440 (昭32)
- 5 同 上 : 同 上 7 370 (昭33)
- 6 同 上 : 同 上 8 574 (昭34)
- 7 吉木 : 鉋物工学
- 8 森谷, 成瀬, 功刀, 田代 : ガラス工学ハンドブック

編集

実を知った。

特に CaO , MgO の配合比において MgO がリッチであると結晶析出温度域が低温度側へ、逆に CaO がリッチであると高温度側へ動き、その温度巾は約 150°C にも達する。

これら結晶の析出機構については今後検討するとともに、この結晶化を利用し結合剤としての応用をはかる目的で機械的強度等の実用性を検討するため研究を進める。