

3 シラスの利用開発に関するもの

3.1 シラスガラスの結晶化に関する研究

第2報 CaO-MgO-SiO₂系結晶について

国生徹郎 中重 朗 藺田徳幸 野元堅一郎

1. まえがき

先に、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は、CaO-MgO-SiO₂系で、特に透輝石 Diopside (CaO·MgO·SiO₂) の結晶析出が顕著である事実を報告した。

今回は、シラスに添加物として、CaCO₃, MgCO₃ のみを使用することにより、Diopside 結晶析出の顕著な組成範囲を中心に、示差熱分析 X線解析等を通じ、そのガラス結晶化機構について報告する。

2. ガラスの試料調整

原料：本実験に用いたシラスは、鹿児島郡吉田村産の二次シラスで、クレンザー原料として市販されている微粒質のもので、その化学分析値は、表1の通りである。炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムは、市販品（1級）を用いた。

表1 シラスの化学分析値

	Ig. loss	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
シラス	6.05	70.54	13.10	1.82	1.53	0.48	2.95	3.60	100.07

配合：試料は図1のCaO-MgO-SiO₂三成分状態図に示した様に、Diopside結晶析出の顕著な組成範囲を中心に21種を選び、表2に示すガラス組成になる様、シラス, CaCO₃, MgCO₃にて原料調合比を求め、播潰機にて調整した。

なお、SiO₂源としての原料シラス中の夾雑物Al₂O₃, Fe₂O₃など、とりわけAl₂O₃の

ガラス構成因子としての内部構造的影響が考えられるが、今回はこの問題については、深くふれなかった。

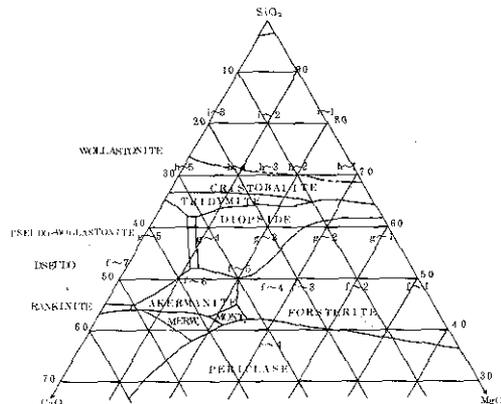


図-1 CaO-MgO-SiO₂三成分状態図(E. F. Osborn)

表2 ガラス組成比(重量%)

	CaO	MgO	SiO ₂		CaO	MgO	SiO ₂
e~4	30	30	40	g~4	30	10	60
f~1	0	50	50	g~5	40	0	60
f~2	10	40	50	h~1	0	30	70
f~3	20	30	50	h~2	10	20	70
f~4	25	25	50	h~3	15	15	70
f~5	30	20	50	h~4	20	10	70
f~6	40	10	50	h~5	30	0	70
f~7	50	0	50	i~1	0	20	80
g~1	0	40	60	i~2	10	10	80
g~2	10	30	60	i~3	20	0	80
g~3	20	20	60				

溶融：バッチは、最高温度1450℃にて1時間溶融後急冷し、完全にガラス化した。なおf~1,

f~2, g~1, g~2, h~1, i~1は
1450℃にて1時間溶融後、熔融物を水中に落下
させても結晶が析出した。又、f~3, e~4は
1450℃にて1時間溶融後、空気中での急冷では
結晶が析出したが、水中に落下させることにより
ガラス化した。

3 軟化点測定

リートルトン式粘度計を用い、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の温
度上昇にて測定した。Diopsideの結晶析出が
顕著なg~3, h~3について、その軟化曲線を
図2に示す。

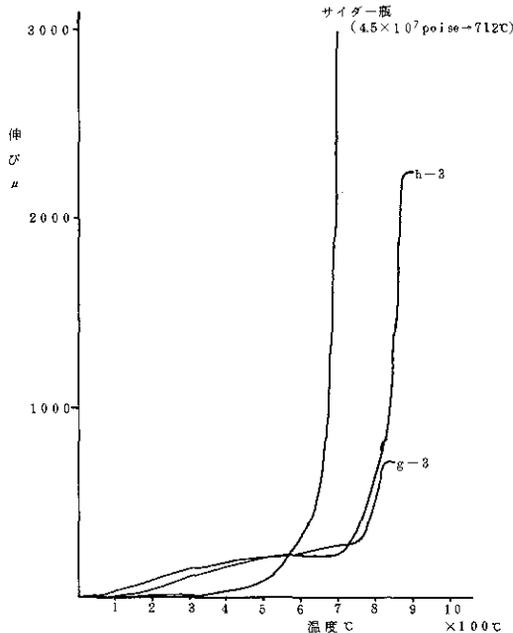


図-2 軟化曲線

4 溶融ガラスの示差熱分析

1450℃まででガラス化したものについて、カ
レットを磨砕し、理学電機KK製示差熱分析装置
を用い、Sensitivity: $\pm 100\ \mu\text{V}$,
Heating Rate: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として1000℃ま
で測定した。

代表的なDTA曲線、e~4, f~4, f~7,
g~3, h~3, i~2について図3に示す。

e~4: 740℃にわずかな吸熱反応と、970℃
付近を頂点とする幅広い発熱反応を示す。これは
ガラスの軟化点及び結晶生成発達過程を示すも
ので、後述するX線解析によるDiopsideの生
成過程と一致するものである。

f~4: 同様な吸熱反応ののち、900℃付近
より始まり950℃を頂点とする、幅広い発熱反応
を示す。

f~7: 同様な吸熱反応と、970℃を中心とす
る、f~4より幾分シャープな発熱反応を示す。
これは、f~4において950℃付近より、
Diopsideの結晶が広い温度域にわたり生成す
るのに反し、f~7においては、950℃付近を中
心にWollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)の結
晶化が急激に行なわれるためである。

g~3: 同様な吸熱反応と、910℃を頂点とす
る温度幅の広い、ゆるやかな発熱反応を示す。

h~3: 730℃付近にわずかな吸熱反応と、
940℃付近に発熱反応を示す。

i~2: 明瞭なピークを確認出来ないが、高温
部にわずかに発熱反応をみるのは、900℃付近ま
ではガラスのままで結晶化が進まず、950℃付近
よりわずかずつDiopside結晶が成長し、1050
℃付近をピークとしている事実を物語るものであ
ろう。

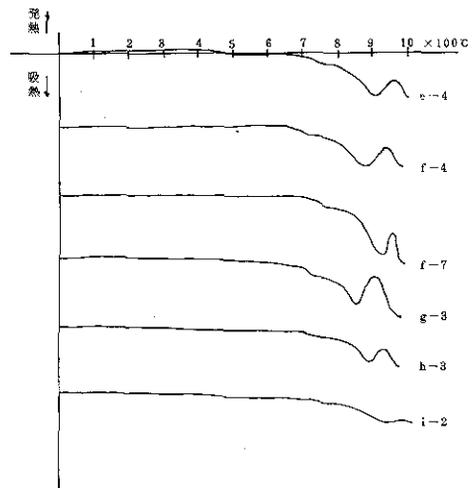


図-3 溶融ガラスの示差熱曲線

5 焼結体試料の調整

加熱による析出結晶の検討と軟化状態の観察のため先のカレットを粉碎しフェキ糊を粘結剤として、底辺10%、高さ20%の三角錐をつくり、熱処理温度を850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃、1150℃、1200℃に設定し、高温電気マッフル炉、発熱体シリコニット、炉内寸法幅100%、奥行200%を用い、昇温速度5℃/mmにて結晶体をつくった。

焼成物は、焼結度が高まるにつれ、結晶化と溶化が促進され収縮を始める。色調は、乳白色ないし淡黄色を呈するが、これは原料シラス中のFe₂O₃等の影響と思われる。

6 焼結体のX線解析

各温度別の焼結体より、結晶の析出温度域及び結晶の種類を検討するため、焼成試料を微粉碎して、理学電気KK製D-3F型X線回折装置を用い、Target Cu, Filter Ni, Power 30 KVP, 15mA, Scale Factor 8, Multiplier 0.8, Time const 2の条件で回折を行った。

代表的なX線回折パターンとしてe~4, f~4, g~3, h~3, i~2を図4~8に、又、各温度別による析出結晶の種類を図9及び表3に示す。

e~4: 850℃では何ら変化なく非晶質なガラスのハローを示すが、900℃になると3.23Å, 2.99Å, 2.95Å, 2.89Å, 2.57Å, 2.53Å, 2.52Åにピークを示すDiopsideの結晶が析出し広温度域において成長する。

f~4: 850℃迄は同じく変化が見られず、

900℃になるとDiopsideの回折ピークと、Gehlenite(2CaO·Al₂O₃·SiO₂)による3.67Å, 3.07Å, 2.85Å, 2.44Å, 2.40Å, 2.04Åの回折ピーク、Forsterite(2MgO·SiO₂)による5.10Å, 3.88Å, 2.77Å, 2.51Å, 2.46Å, 2.27Å, 2.25Åの回折ピーク、Clinoenstatite(MgO·SiO₂)による3.17Å, 2.98Å, 2.88Å, 2.54Å, 2.52Å, 2.46Å, 2.12Å, 3.29Åの回折ピークが現れる。

なお、Gehleniteの結晶は950℃付近まで優勢であるが、加熱温度の上昇と共にDiopsideの結晶がしだいに優勢となる。

このGehleniteの結晶は原料シラス中のAl₂O₃のために生ずるものであるがe~4, f~4, f~5, f~6, f~7, g~4にその折出が見られる。

g~3: 850℃よりDiopsideの結晶が現れ成長する。結晶質としてはDiopsideのみである。

h~3: 850℃迄は非晶質なガラスのハローを示すが、1050℃付近より急激にDiopsideの結晶が発達する。

i~2: 850℃~900℃迄は同様に非晶質なガラスのハローを示すが、950℃よりDiopsideの回折ピークが現れ、1050℃で結晶の析出を了える。結晶質としてはDiopsideのみである。

表-3 温度別析出結晶の種類

試料	CaO MgO	C	析出結晶の種類							
			850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
e~4	1.0		S	DF	D ⁺ GF	D ⁺ GF	D ⁺ GF	D ⁺ FG	D ⁺ F	D F
f~3	2/3		S	DEF	DEF	DEF	D ⁺ EF	DEF	DEF	DFE
f~4	1.0		S	DGF	DGE	D ⁺ EG	D ⁺ EG	D ⁺ EG	D ⁺ EF	D ⁺ EF
f~5	1.5		S	DG	D ⁺ G	D ⁺ G	D ⁺ G	D ⁺ G	D ⁺	D ⁺
f~6	4.0		S	GD	GD	GD	GD	G ⁺ D	GD	GD
f~7	∞		S	WG	WPG	WPG	PWG	PGW	P ⁺ GW	P
g~3	1.0		D	D ⁺	D ⁺	D ⁺	D ⁺	D ⁺	D ⁺	D ⁺
g~4	3.0		S	G ⁺ D	G ⁺ D	G ⁺ D	G D	GD	GD	
g~5	∞		S	W	W ⁺ P	W ⁺ P	W ⁺ P	W ⁺ P	W ⁺	PW
h~2	0.5		S	D	D	D	DF	DF	DF	DF
h~3	1.0		S	D	D	D	D	D	D	D
h~4	2.0		S	D	D	D W	DW	DW	D	
h~5	∞		S	W	W	W P	WP	WP	WP	
i~2	1.0		S	S	D	D	D	D	D	
i~3	∞		S	S	W	W	W	W		

D : Diopside
 W : Wollastonite
 G : Gehlenite
 P : Pseudo-Wollastonite
 E : Clinoenstatite
 F : Forsterite
 S : ガラス質

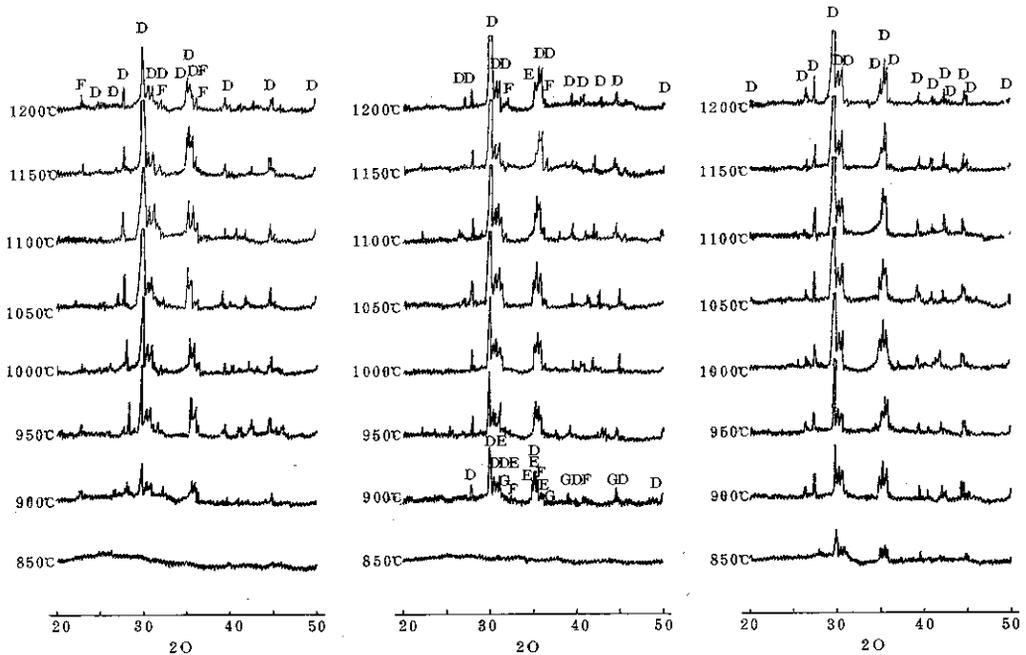


図-4 (e~4)

図-5 (f~4)

図-6 (g~3)

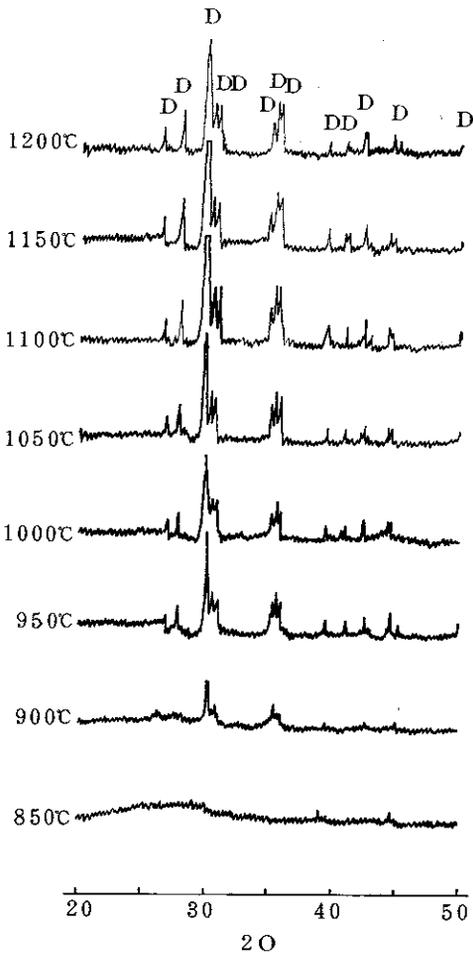


图-7 (h~3)

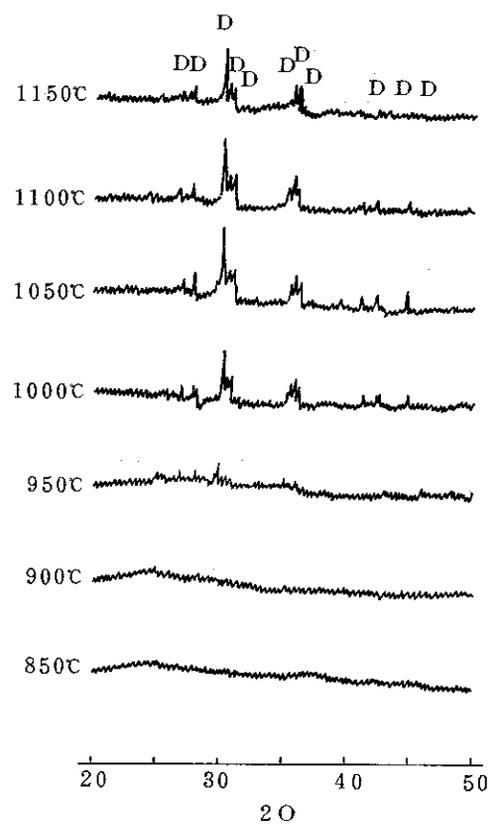


图-8 (i~2)

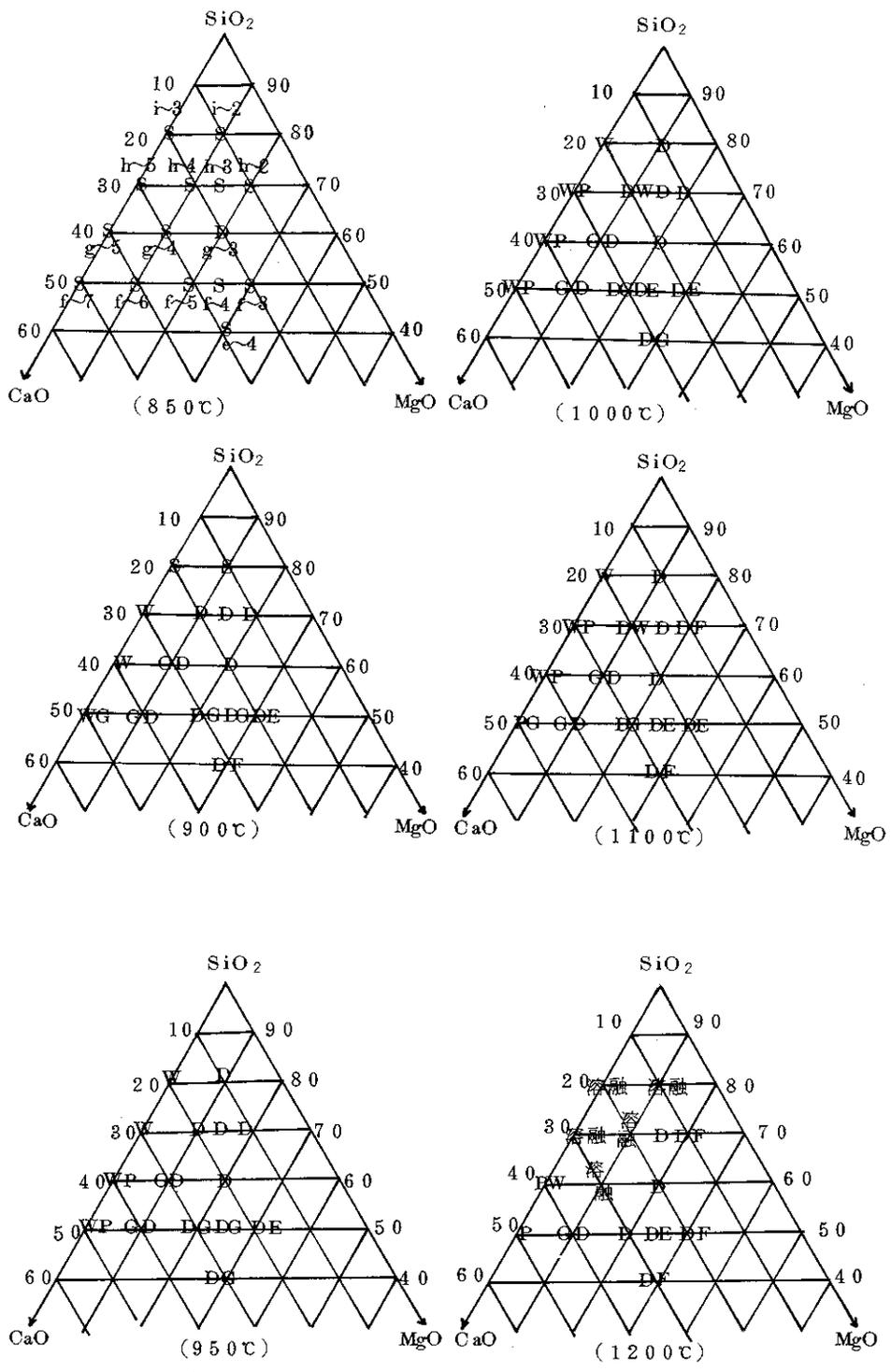


図-9 温度別析出結晶の種類

7 むすび

CaCO_3 , MgCO_3 を添加したシラス熔融ガラスは再加熱を受けると容易に結晶化が起ることは第1報で報告したが、今回は CaO/MgO の配合比を変動させた場合の結晶析出の挙措について検討した。

CaO/MgO の配合比が0に近い場合、即ちCaO配合比が少ない場合においては、1450℃で熔融後急冷してもガラス化することが出来ない。 CaO/MgO の配合比が無限大に大きい場合、即ちMgO配合比が少ない場合においては、出来たガラスを再加熱して生ずる結晶はWollastonite及びPseudo-Wollastoniteである。

その他の配合比のものにあっては総て、少なからずDiopsideの結晶を含む事実を知った。

とりわけ $\text{CaO}/\text{MgO}=1$ 付近のDiopside結晶析出は顕著である。

耐熱性の立場から見れば、これらのガラスは軟化点付近では結晶化が始まり、変形することなくその結晶は少くとも1150℃~1200℃まで耐えるものである。

参考文献

- 1 素木洋一 :セラミック外論(2)
 (1966)
- 2 吉木文平 :鋳物工学
- 3 森谷・成瀬 :ガラス工学ハンドブック
 功刀・田代編集
- 4 成瀬 :ガラス工学
- 5 土橋 :ガラスの化学
- 6 中重・藺田 :鹿工試報14号(昭42)
 野元