

シラスの工業的利用に関する研究 (第 18 報)

シラスガラス—マグネシア—ジルコニア系における
ガラス化領域と同系ガラスの二、三の性質

島田欣二・福重安雄・平田好洋・井田重信
(受理 昭和 58 年 5 月 27 日)

STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SHIRASU (Report 18)

Glass-Forming Regions in the System Shirasu Volcanic Glass
(SVG) — MgO — ZrO₂ and Some Properties of the Glasses in This System

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Yoshihiro HIRATA
and Shigenobu IDA

Shirasu, which is a sort of volcanic ejecta and widely deposited in southern Kyushu, consists mainly of volcanic glass (shorten as SVG) with a fixed chemical composition. In this paper, glass-forming regions were examined for the system SVG—MgO—ZrO₂, furthermore the alkaline durability and crystallization property were investigated on the glasses for GRC (Glassfiber Reinforced Concrete).

The batches of the system were heated at 1400 °C and 1500 °C, and quenched into cold water. The compositions of clear or partially crystallized glasses are shown in Fig. 1. The SVG—MgO—ZrO₂ glass particles (2.5 g) were immersed in 2N NaOH solution (100 ml) at 70 °C for 24 h. The weight loss of the glass particles decreased with an increase in particle size and also in MgO or ZrO₂ content of the glasses (Fig. 2). Heat treatment of the glasses at 1200 °C for 1 h caused the formation of monoclinic zirconia, tetragonal zirconia, zircon, and forsterite crystals. The formation regions of the crystals precipitated from the SVG—MgO—ZrO₂ glasses by heat treatment are shown in Fig. 3.

1. 緒言

GRC (Glassfiber Reinforced Concrete) 用の耐アルカリ性ガラス繊維は Majumdar¹⁾により発明されて以来、多くの研究報告や特許がある^{2), 3)}。著者らもシラスガラス—カルシア—マグネシア系ガラスは耐アルカリ性に優れていることを前報で報告した⁴⁾。また、Baak ら⁵⁾及び Kamiya ら⁶⁾は Na₂O—ZrO₂—SiO₂系ガラス繊維は極めて耐アルカリ性に優れていることを報告している。本研究では、シラス中の火山ガラスは原土シラスの産出場所の如何によらず、化学組成がほぼ一定であるので、シラスの工業的利用の見地から一成分とみなし、この火山ガラス (シラスガラスあるい

は SVG と呼ぶ) を主原料に用いた SVG—MgO—ZrO₂系ガラスの製造を試み、作製したガラスの耐アルカリ性を検討した。また、SVG—MgO—ZrO₂系ガラスを再加熱したとき生成する結晶相の種類も調べた。

2. 実験法

2.1 SVG—MgO—ZrO₂系のガラス化試験

シラス原土からの火山ガラスの分離法および火山ガラスと添加酸化物とのガラス化実験の方法の詳細については前報⁴⁾に述べた。用いた火山ガラスは、宮崎県

えびの市京町産シラス原土から分離したもので、粒径 350~44 μm の粒子を実験に供した。表 1 に火山ガラスの化学組成を示す。主成分は SiO_2 , Al_2O_3 , アルカリ酸化物で、それぞれ約 76, 13, 7 wt% 火山ガラス中に含まれている。SVG-MgO-ZrO₂ 系ガラスの MgO 源, ZrO₂ 源としては、それぞれ和光純薬工業社製試薬特級酸化マグネシウムと半井化学薬品社製特級酸化ジルコニウム(単斜晶系晶)を用いた。これらの原料粉末は所定の割合に配合し、めのう乳鉢で十分混合粉碎した。調製した試料(約 0.8 g)は円筒形白金容器(5mm ϕ \times 20mm)に入れ、1400 および 1500 $^{\circ}\text{C}$ の温度でそれぞれ 1 時間加熱したのち、白金容器とともに水中に落下させ急冷した。急冷した試料のガラス化の判定は、肉眼および光学顕微鏡による観察と粉碎試料の X 線回折によって行った。X 線回折の結果、全く結晶相の認められないものをガラス化試料とし、ガラスと結晶相が混在しているものを非ガラス化試料とした。

Table 1. Chemical compositions of volcanic glass separated from Shirasu (wt %).

Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
0.61	75.66	13.36	0.63	1.73	0.69	4.00	3.27	99.95

2.2 耐アルカリ性の測定

SVG-MgO-ZrO₂ 系で得られたガラスはめのう乳鉢で粉碎し、840~420 μm , 420~297 μm , 297~177 μm , 177~149 μm および 149~74 μm の 5 種の粒子群にふるい分けした。それぞれの粒度にふるい分けした粉末試料はアルコールで洗浄して微粉末をとり除いたのち、約 2.5 g を 100 ml の 2N-NaOH 水溶液とともに 200 ml 硬質ガラス製三角フラスコに入れ、硬質ガラス製還流冷却器を付して 70 $^{\circ}\text{C}$ の湯浴中に 24 時間保持した。そして、フラスコ中の内容物を濾過したのち、残留ガラス粉末を 105 $^{\circ}\text{C}$ の空気乾燥機中で十分乾燥して重量を測定した。試料の耐アルカリ性は 2N-NaOH 溶液で処理したのちの重量減少率で評価した。

2.3 ガラス化試料の熱処理

SVG-MgO-ZrO₂ 系の 1500 $^{\circ}\text{C}$ 溶融物を急冷して得られたガラス化試料約 0.5 g を白金板にのせ、空気中、1200 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間処理し、生成する結晶相の種類

を X 線回折で調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 SVG-MgO-ZrO₂ 系のガラス化領域

1400 $^{\circ}\text{C}$ および 1500 $^{\circ}\text{C}$ での SVG-MgO-ZrO₂ 系溶融物を急冷して得られるガラスの生成領域を図 1 に示す。1400 $^{\circ}\text{C}$ 溶融物から得られるガラス化領域は SVG 約 80% 以上, MgO 約 20% 以下, ZrO₂ 約 5% 以下の組成範囲である。1500 $^{\circ}\text{C}$ 溶融物からのガラス化領域は、SVG 約 60% 以上, MgO 約 28% 以下, ZrO₂ 約 10% 以下の組成範囲であり、SVG-MgO 系側に偏ったガラス化領域となっている。

非ガラス化領域内では、SVG と MgO を多く含む領域では主にフォーステライト (Mg_2SiO_4) が、また ZrO₂ の含有量が増すと単斜晶および正方晶ジルコニアが生成する。

SVG-MgO-ZrO₂ 系のガラス化領域が SVG と MgO 系側で広いのは次の理由によるためと考えられる。すなわち、シラスガラス単味の軟化温度は約 900 $^{\circ}\text{C}$ であり、1300 $^{\circ}\text{C}$ に加熱すると十分溶融する。しか

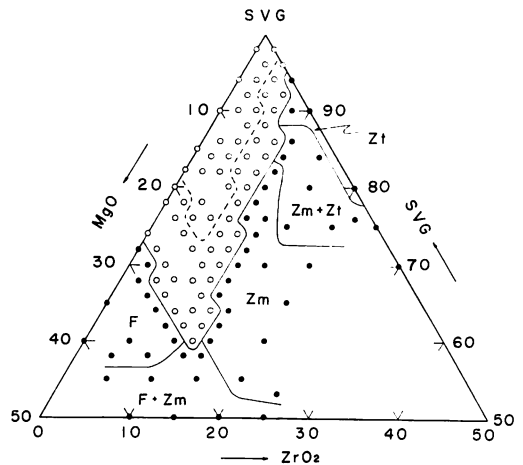


Fig. 1 Glass-forming tendency of melts in the SVG-MgO-ZrO₂ system.

Key	Temperature of melts ($^{\circ}\text{C}$)	Product
	1400	glass
	1500	glass
	1500	partially crystallized glass
		F: forsterite
		Zm: monoclinic ZrO ₂
		Zt: tetragonal ZrO ₂

し、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系、 MgO-ZrO_2 系の最低液相生成温度はそれぞれ $1543\text{ }^\circ\text{C}$ ⁷⁾ (約 $64\text{ wt}\%$ SiO_2)、 $1713\text{ }^\circ\text{C}$ ⁸⁾ (約 $88\text{ wt}\%$ SiO_2) および $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上⁹⁾ であり、 ZrO_2 を含む系の液相生成温度はかなり高い。そのため、 SVG-MgO-ZrO_2 系における ZrO_2 の含有量が増すと、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ あるいは $1500\text{ }^\circ\text{C}$ の加熱では試料は完全に熔融しきれず、急冷により結晶を含むガラスが得られたものとする。

3.2 SVG-MgO-ZrO₂系ガラスの耐アルカリ性

2.2の方法で測定した SVG-MgO-ZrO₂系ガラスの耐アルカリ性の結果を図2に示す。

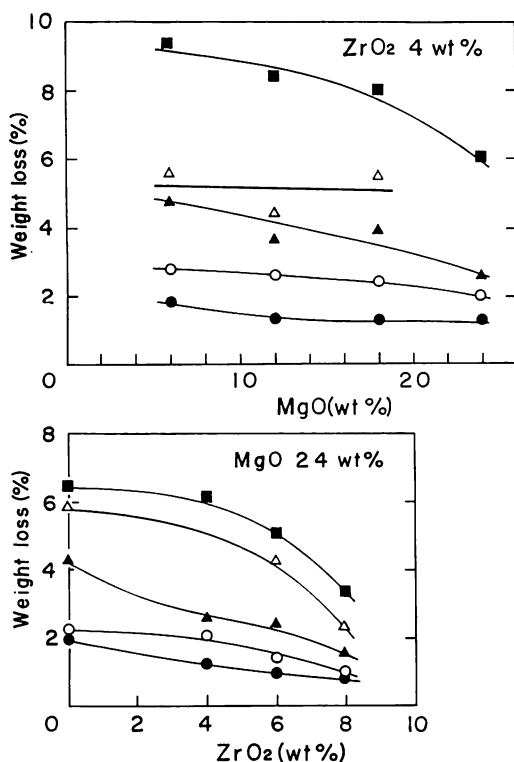


Fig. 2 Weight loss and MgO or ZrO_2 content in the SVG-MgO-ZrO₂ glass particles (2.5 g) after immersed in 2N NaOH solution (100 ml) at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h.

Key	size of glass particles (μm)
■	77~149
△	149~177
▲	177~297
○	297~420
●	420~840

2N-NaOH 水溶液 ($70\text{ }^\circ\text{C}$) で処理したときの試料の重量減少率は、試料の粒径が大きい場合には MgO あるいは ZrO_2 の含有量が増しても、あまり重量変化はないが、試料の粒径が小さい場合には著しく減少する。試料の耐アルカリ性に対する MgO および ZrO_2 の効果は図2の粒径 $149\sim 74\ \mu\text{m}$ の曲線からわかるように、 ZrO_2 の方が MgO に比べ少量の添加でより大きな耐アルカリ性の向上に役立っており、試料の耐アルカリ性は MgO よりむしろ ZrO_2 の含有量に大きく支配されているといえる。また、試料の粒径が大きくなるほど重量減少率が小さくなるのは、試料粒径が大きいほどガラス粒子の比表面積が小さくなり、 NaOH 水溶液による腐蝕面積が減少するためである。

著者らは前報⁴⁾で、 SVG-CaO-MgO 系ガラスの耐アルカリ性について報告したが、 CaO を $10\sim 30\text{ wt}\%$ 、 MgO を $10\sim 20\text{ wt}\%$ 含む粒径 $420\sim 297\ \mu\text{m}$ のガラス粒子を $100\text{ }^\circ\text{C}$ の 2N-NaOH 水溶液で処理した場合の重量減少率は、 $0.1\sim 0.9\%$ であった。この系のガラスと本報での SVG-MgO-ZrO₂ 系ガラスの耐アルカリ性は、試料の重量減少率からみて、ほぼ同程度であると思われる。

3.3 SVG-MgO-ZrO₂系ガラスから熱処理によって析出する結晶相

$1500\text{ }^\circ\text{C}$ での SVG-MgO-ZrO₂ 系溶融物を急冷して得られるガラス化試料を、空气中 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で1時間

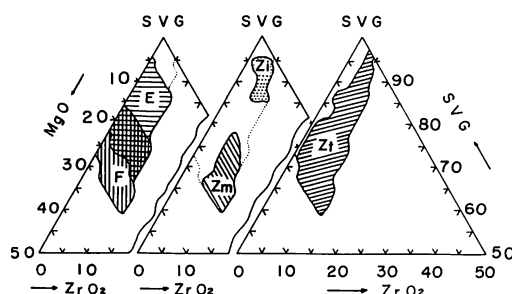


Fig. 3 Crystalline precipitated from the SVG-MgO-ZrO₂ glass by heat treatment at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h.

Key	Crystalline
⊖	enstatite
⊕	forsterite
⊙	zircon
⊚	monoclinic zirconia
⊛	tetragonal zirconia

熱処理したとき析出する結晶の種類とその生成領域を図3に示した。図3からわかるように、最も広い領域に析出する結晶相は正方晶ジルコニアであり、この相と同時にエンスタタイト (Mg Si O_3)、フォルステライト、ジルコン $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 、単斜晶ジルコニアが、2相あるいは3相共存して生成する。

本研究の一部は昭和53年7月第23回人工鉱物討論会において発表したものである。

文 献

- 1) A. J. Majumdar, J. F. Ryder, *Glass Tech.*, **9**, 78~84 (1968).
- 2) V. Velpari, B. F. Ramachandran, T. A. Bhaskaran, B. C. Pai, N. Balasubramanian, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765~1771 (1980).
- 3) 井本立也, *バルカーレビュー*, **21**, 22~28 (1977).
- 4) 島田欣二, 福重安雄, 古城一紀, 留守茂人, 窯協, **89**, 626~628 (1981).
- 5) T. Baak, C. F. Rapp, H. T. Hartly, B. E. Wien, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**, 727~730 (1968).
- 6) K. Kamiya, S. Sakka, Y. Tatemichi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765~1771 (1980).
- 7) E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, Inc. (1964) p. 112
- 8) *ibid.*, p. 141
- 9) *ibid.*, p. 113

