無機系廃棄物に基づいた CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラス

田中 実

東京都立産業技術研究所, 115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10

CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics of the Composition Based on Inorganic Waste

Minoru TANAKA

The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586

Inorganic waste (municipal incinerator residue, sewage sludge ash, coal ash and mineral waste etc.) is one of the most serious social problems from the points of environmental loading, and its reuses or recycles as a starting material have been urgently required. Glass-ceramics are one of the targets of the products. In this study, the glass-ceramics in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system based on inorganic waste were prepared and crystallizations were investigated using scanning electron microscope (SEM) and powder X-ray diffraction (XRD). Glass-ceramics of this CaO-Al₂O₃-SiO₂ system were expected for the construction materials. Model batches were prepared by mixing a molar ratio of 87–141 SiO₂, 0–35 Al₂O₃, 40–110 CaCO₃, 19 Na₂CO₃, 2 Fe, 3 Na₂SO₄ and 8 C, or 87–121 SiO₂, 15–35 Al₂O₃, 40–60 CaCO₃, 9–19 Na₂CO₃, 2–9 Fe, 3 Na₂SO₄, 8 C and 0–0.6 [Ca₃(PO₄)₂]₃·Ca(OH)₂, respectively. The glass samples were produced by melting the batches at 1450°C. The glass samples were reheated at 700–950°C for 1 h, to induce nucleation in the glasses. In addition, the glasses were reheated at 950–1200°C for 1–4 h, to form glass-ceramics. The results of the SEM photographs and powder X-ray diffraction patterns of the glass-ceramics showed that the main crystalline phases, prismatic crystals of Wollastonite (CaO·SiO₂) and Anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂), were precipitated homogeneously by bulk crystallization. It was found that Nepheline (Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂) and/or Gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) were also precipitated.

[Received July 30, 2004; Accepted September 22, 2004]

Key-words : Glass-ceramics, CaO-Al₂O₃-SiO₂, Inorganic waste, Bulk crystallization, Wollastonite, Anorthite

1. 緒 言

ゴミ焼却灰, 下水汚泥焼却灰, 石炭灰や鉱物の廃石などの無機系廃棄物は, 環境負荷という観点から最も深刻な社会問題のひとつである. こうした無機系廃棄物を原料として, 再利用もしくは有効利用する研究が求められている. これら廃棄物を大量に利用するためには, 建材用の結晶化ガラスとして利用してゆくことが有望であると考えられている^{1)~3)}.

東京都立産業技術研究所では, これら無機系廃棄物を新たな資源と位置づけ, 御影石廃石²⁾や下水汚泥焼却灰³⁾などを主原料とした CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系建材用結晶化ガラスの開発を行ってきた. こうした無機系の廃棄物を原料とした CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラスでは, ウォラストナイト (CaO·SiO₂) やアノーサイト (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) が代表的な析出結晶である. これらの結晶化ガラスの緻密化や高強度化を実現するためには, 体積結晶化により微細な結晶粒子を析出させることが効果的であり, そのためには均一な核形成が不可欠である. 上述の無機系廃棄物から作製した結晶化ガラスは, 主要三成分が同じ CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系であるが, 御影石廃石ではウォラストナイト結晶が, 下水汚泥焼却灰ではアノーサイト結晶の析出が生じるなど, 化学組成により析出結晶が異なった^{2),3)}. また, 有効に働く結晶核形成物として, いずれの場合も硫化鉄が有効であることが推察された^{2)~5)}. しかし, ガラス組成と析出結晶の関係, 及び析出結晶に有効な結晶核形成剤や結晶化過程など, 不明な点が多く残されている. そこで, CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラスについてこれらを明らかにし, この技術を他の多くの無機系廃棄物及び未利用資源の資源化に応用することが望まれている. 本研究では化学組成を調整しやすくするため模擬焼却灰 (モデルバッチ) を用いて結晶化過程の解析を行った.

2. 実 験

2.1 原料及びガラス組成

ウォラストナイトやアノーサイトの結晶を, ガラス中に析出することを目的とした化学組成で, Fe と S を共添加した CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラス試料を作製した. 原料には, 無機系廃棄物の代わりに, 主要三成分として, ケイ砂 (SiO₂), アルミナ (Al₂O₃), 石灰石 (CaCO₃), 融剤にソーダ灰 (Na₂CO₃), 結晶核形成剤には鉄 (Fe) 粉末, 無水ぼう硝 (Na₂SO₄), グラファイト (C), 更にリン酸カルシウム・水酸化カルシウム ([Ca₃(PO₄)₂]₃·Ca(OH)₂) の試薬を用いて調合し, アルミナ製自動乳鉢で30 min かくはん混合して, モデルバッチを調整した. バッチ組成を表 1 に示す. 表 1 中のそれぞれのバッチ組成範囲内において数十種類バッチを作製した. モデルバッチの調製に当たり, 実際の廃棄物のゴミ焼却灰, 下水汚泥焼却灰, 石炭灰や鉱物の廃石 (御影石屑石) (表 2, 図 1) をガラス原料として 50% 以上利用し, ガラス試料の主要三成分の割合が CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三成分平衡状態図上⁶⁾のウォラストナイトやアノーサイトを析出する領域になることを想定して行った. 図 1 は, 無機系

Table 1. Batch Compositions

Composition /mole ratio	A1	A2	A3	B1	B2	B3
SiO ₂	87~141	121~141	121~131	87~121	87~121	87~102
Al ₂ O ₃	0~35	3~15	9~15	15~35	15~35	26~35
CaCO ₃	40~110	50~80	60~70	40~60	40~60	40~50
Na ₂ CO ₃	19	19	19	9~19	9	9
Fe	2	2	2	2~9	2~4	2~4
Na ₂ SO ₄	3	3	3	3	3	3
C	8	8	8	8	8	8
[Ca ₃ (PO ₄) ₂] ₃ ·Ca(OH) ₂				0~0.6	0~0.2	0~0.2

Table 2. Chemical Compositions of Inorganic Wastes

Composition /mole %	Municipal Incinerator Residue	Sewage Sludge Ash	Coal Ash	Waste Granite
SiO_2	34.2	61.3	61.2	76.6
Al_2O_3	11.1	14.0	14.3	9.8
CaO	20.9	5.6	12.4	2.9
Fe_2O_3	2.1	4.1	2.8	1.5
Na_2O	2.5	0.7	2.2	4.4
K_2O	1.1	0.7	1.0	3.5
MgO	3.2	3.6	3.7	1.0
TiO_2	0.2	1.7	1.1	0.3
MnO_2	0.1	0.4		
P_2O_5	0.6	3.0	0.4	0.1
ZnO	0.8	0.5		
SO_3	1.0	2.5	0.9	
C	22.1	1.9

Fig. 1. Phase equilibrium diagram of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.⁶⁾
 ● 1 Municipal incinerator residue, ● 2 Sewage sludge ash, ● 3 Coal ash, ● 4 Waste granite.

廃棄物（一例）の主要三成分を $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 平衡状態図に重ねたものである。

2.2 ガラス及び結晶化ガラスの作製

調製したバッチは、200～250 g であり、まず30 g をふた付きアルミナるつぼ（95% Al_2O_3 , 130 ml）に入れ、シリコニット炉中で10 K/min で1400℃に昇温、1 h 40 min の間に残りのバッチを5回に分けて投入した。その後1450℃、2 h 溶融し、1300℃で1 h 清澄した後、溶融ガラスを鉄板上に流し出して成形した（以下、原ガラス）。溶融中、導入したグラファイトによって還元雰囲気を保った。再びこれらガラス試料をシリコニット炉中で10 K/min 昇温、700～950℃で1 h 熱処理し、結晶核を形成した後、950～1200℃で1～4 h 熱処理し、結晶成長させ結晶化ガラスを作製した。

2.3 試験及び評価方法

2.3.1 示差熱分析

示差熱分析装置（DTA; Mac Science, TG-DTA2000）を用いて、10 μm 以下のガラス粉末約30 mg を、10 K/min で1200℃まで昇温した。

2.3.2 ビデオマイクロスコープ、走査型電子顕微鏡観察

ガラス及び結晶化ガラスを金槌で砕き、ビデオマイクロスコープ（VMS; Keyence, VMS8000）を用いて、その破断面の気泡、空隙の発生の有無や結晶化の状態を観察した。また、走査型電子顕微鏡（SEM; Hitachi, S-2400）を用いて析出結晶の大きさと形状を観察した。

2.3.3 粉末X線回折測定

粉末X線回折装置（XRD; JEOL, JDX-3530, and/or Rigaku, Rint2100 Ultima）を用いて、10 μm 以下の結晶化ガラス粉末を、 $\text{Cu K}\alpha$ 線により40 kV-30 mA で測定した。結晶の同定は、ICDD（International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA）カードとの照合を行った。

2.3.4 熱膨張測定

熱機械分析装置（TMA; Mac Science, TD-5010）を用いて、5 mmφ×20 mm の円柱状ガラス及び結晶化ガラス試料を20 g 荷重で、10 K/min, 800℃以上まで昇温した。熱膨張係数 α は、40～400℃までの平均線熱膨張係数とした。

2.3.5 強度試験

試験方法 JIS R 1601に準拠し、3 mmφ×60 mm の試料を、クロスヘッドスピード0.5 mm/min, 支点間距離30 mm で、万能試験機により三点荷重で曲げ試験を行った。

2.3.6 硬度試験

測定は、モース硬度計により滑石（1度）からダイヤモンドペン（10度）の標準鉱物種との硬さの比較を行った。

2.3.7 耐酸性試験

10×10×5 mm に加工した試料を、1 vol%- H_2SO_4 水溶液50 ml, 90℃, 24 h 処理後の単位面積当たりの質量減少量を調べた。

2.3.8 吸水率測定

測定は、JIS R 2205に準拠して行った。

3. 結果

3.1 ガラス作製

表1の調合組成^{7),8)}において、いずれも泡などのない均質なガラスが作製できた。表1のA1（Aシリーズ）はウォラストナイト結晶が析出することを想定したガラス調合組成であり、B1（Bシリーズ）はアノサイト結晶が析出することを想定したガラス調合組成である。A1によるガラスの CaO , Al_2O_3 , SiO_2 主要三成分の組成範囲は、重量%で SiO_2 43-72%, Al_2O_3 0-30%, CaO 20-41% である。また、B1によるガラスの CaO , Al_2O_3 , SiO_2 主要三成分の組成範囲は、重量%で SiO_2 42-61%, Al_2O_3 12-33%, CaO 20-28% である。図2の三成分図にこれらの組成の領域を示した。いずれのガラスの色も、ガラス中に残存している有色成分である鉄、イオウにより黒色となった。

3.2 熱処理条件

表1中の代表的な二種類のガラスの調合組成 A_{gc} , B_{gc} を表3に示す。また、これらガラスの示差熱分析の結果を図3(1), (2)に示す。ガラスの結晶化の発熱ピーク温度は、それぞれ941℃, 1013℃であった。そこで、ガラスの結晶核形成温度は発熱ピーク温度の低温度側（ガラス軟化温度付近）、そして結晶成長温度は発熱ピークの高温度側と考えた。しかし、DTAに用いた粉末試料とは異なり、バルク試料を熱処理した場合、約50 K 高温側にシフトするといわれている⁹⁾。表4(1), (2)は、これらガラスを幾つかの熱処理条件で熱処理した結果である。表4(1), (2)に示すとおり、(1)の結晶核形成温度が、700℃, 900℃の場合、結晶成長温度が950℃ではほとんどガラス質であり、1050℃以上だと表面から結晶化が進行した。結晶核形成温度が800℃で結晶成長温度が1050℃以上の場合、結晶は表面からではなく試料内部から析出した。また、結晶成長時間を2 h 以上にしても結晶析出状態にほとんど差がなかった。(2)の場合も(1)同様の傾向があり、結晶核形成温度が850℃, 結晶成長温度が1100℃以上で、結晶成長時間2 h 以上のとき、試料内部より結晶が析出した。Aシリーズ及びBシリーズの他のガラスについても表4の熱処理条件を参考に原ガラスの熱処

Fig. 2. Diagram of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system used in the present study.

Table 3. Two Kind of Representative Batch Composition in Table 1

Composition / mole ratio	A _{gc}	B _{gc}
SiO ₂	126	97
Al ₂ O ₃	12	29
CaCO ₃	60	40
Na ₂ CO ₃	19	9
Fe	2	2
Na ₂ SO ₄	3	3
C	8	8
[Ca ₃ (PO ₄) ₂] ₃		0.1
·Ca(OH) ₂

Fig. 3. Differential thermal analyses of the original glasses. The batch compositions are given in Table 3. (1) A_{gc}, (2) B_{gc}.

理を行った。

3.3 ガラス組成と析出結晶

図2中のA2の領域のガラス組成範囲(表1のA2のガラス

Table 4. Effects of Heat Treatments

		Nucleation Temp. /°C		
		1hr		
		700	800	900
Crystallization (Crystal Growth) Temp. /°C	950	×	×	×
	1050	△	○	△
	1150	△	○	△

		Nucleation Temp. /°C		
		1hr		
		750	850	950
Crystallization (Crystal Growth) Temp. /°C	1000	×	×	×
	1100	△	○	△
	1200	△	○	△

The Batch Compositions are Given in Table 3

(1) A_{gc}, (2) B_{gc}. ○ Prismatic Crystals are Homogeneously Precipitated in Glass, △ Crystallized from Surface of Glass, × Glass.

Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of the glass-ceramics. The batch compositions are given in Table 3. (1) A_{gc}, (2) B_{gc}. Cu Kα, 40 kV-30 mA. ○ Wollastonite, ● Anorthite.

調査組成範囲)において、ガラス中に結晶が均一に析出した結晶化ガラスを作製した。そのガラスの主要三成分の組成範囲は、重量%でSiO₂ 57-70%, Al₂O₃ 3-12%, CaO 24-34%であり、破断面を観察したところ、空隙のない緻密な結晶化ガラスであった。このA2の領域内の範囲を狭めたA3の領域、重量%でSiO₂ 60-65%, Al₂O₃ 7-12%, CaO 28-31%ではウォラストナイト(CaO·SiO₂, Triclinic, S.G. P-1(2))結晶だけが単一相として析出した。このA3領域の代表的なガラス組成(表3, A_{gc})のXRD測定の結果を図4(1)に示す。また、図2中のA1領域内のXRD測定結果を図5(1)にまとめた。これらの結果からA1の領域内においてウォラストナイト、パラウォラストナイト(CaO·SiO₂, Monoclinic, S.G. P2₁/a (14)), ネフェリン(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂, Hexagonal, S.G. P6₃ (173)), ゲーレン

Fig. 5. Results of XRD of glass-ceramics. The batch compositions are given in Table 1.

(1) A1-A3, (2) B1-B3.

---- Para-Wollastonite, — Wollastonite, Gehlenite, - - - - Nepheline, Anorthite.

イト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, Tetragonal, S.G. P-42_m (113)) 結晶の析出を確認した⁷⁾. 図2中のB2領域のガラス組成範囲(表1のB2のガラス調合組成範囲)において, ガラス中に結晶が均一に析出した結晶化ガラスを作製した. そのガラスの主要三成分の組成範囲は, 重量%で SiO_2 42-61%, Al_2O_3 12-33%, CaO 20-28%であり, 破断面を観察したところ, 空隙のない緻密な結晶化ガラスであった. このB2の領域内を更に範囲を狭めたB3の領域, 重量%で SiO_2 44-55%, Al_2O_3 24-31%, CaO 21-25%ではアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, Triclinic, S.G. P-1 (2)) 結晶だけが単一相として析出した. このB3領域の代表的なガラス組成(表3, B_{gc})のXRD測定の回折パターンを図4(2)に示す. また, 図2中のB1領域内のXRD測定結果を図5(2)にまとめた. これらの結果, B1の領域内においてアノーサイト, ウォラストナイト, ネフェリン, ゲーレンナイト結晶の析出を確認した⁸⁾.

3.4 ウォラストナイト結晶化ガラス

図2中のA3の領域において, ウォラストナイト結晶が単一相として析出した. この結晶化ガラス(表3, A_{gc})の破断面のSEM写真を図6(1)に示す. 破断面には空隙の発生はなく, 径2×長さ10 μm 程度のウォラストナイト柱状結晶がガラスマトリックス中に無数に均一に析出しているのが観察される. このように空隙がなく均一に柱状結晶が析出すると高密度になることが知られている.

図7(1)は, この原ガラス及び結晶化ガラスの熱膨張曲線である. 原ガラスが702°Cに屈伏点をもち軟化するが, 結晶化ガラスは800°C以上まで軟化は見られず, 熱膨張係数は原ガラスに比べ小さくなった. その原因は, 結晶化ガラス中のウォラストナイト結晶の融点が1544°Cと高く, 熱膨張係数が小さいためである.

表5(A_{gc})には, 強度試験, 硬度試験, 耐酸性試験と吸水率測定を行った結果を天然石と比較して示す. これらの特性試験の結果から, 曲げ強度は大理石や御影石に比べ約5倍程度高かった. 硬度試験の結果は6であり, 天然石より優れていた. 耐酸性に関しては, 大理石の3倍程度高くなった. 吸水率についてはほぼゼロであった. これらの結果, この結晶化ガラスを建材として利用した場合, 天然石より優れていることを示すものである.

3.5 アノーサイト結晶化ガラス

図2中のB3の領域において, アノーサイト結晶が単一相として析出した. この結晶化ガラス(表3, B_{gc})の破断面のSEM写真を図6(2)に示す. 破断面には空隙の発生はなく, 径1×長

Fig. 6. SEM photographs of the glass-ceramics. The batch compositions are given in Table 3. (1) A_{gc} , (2) B_{gc} .

Fig. 7. Thermal expansion curves of the original glasses and the glass-ceramics. The batch compositions are given in Table 3. (1) A_{gc} , (2) B_{gc} .

Table 5. Properties of the Glass-Ceramics and Natural Stones

	A_{gc}	B_{gc}	Granite	Marble
Specific Gravity	2.7	2.6	2.7	2.7
Modulus of Rupture /kg/cm ²	700	800	150	110~170
Mohs Hardness	6	6	5~6	3~5
Acid resistance* /mg/cm ²	10	6	4~6	31
Water Absorption	0	0	0.35	0.30

* Weight-Loss, 1%- H_2SO_4 aq, 50 ml, 90°C, 24 h

さ5 μm 程度のアノーサイト柱状結晶がガラスマトリックス中に析出しているのが観察される. ウォラストナイト結晶化ガラスの場合と比較して, 結晶サイズは小さいものであった. このように空隙がなく均一に柱状結晶が析出することにより, ウォラストナイトの場合同様に高い強度が得られる.

図7(2)は, この原ガラス及び結晶化ガラスの熱膨張曲線である. 原ガラスが786°Cの屈伏点で軟化しているのに対して, 結晶化ガラスは1000°Cまで軟化しないことが分かった. また熱

膨張係数は原ガラスに比べ小さくなった。その理由は、結晶化ガラス中のアノサイト結晶の融点が1553°Cと高く、熱膨張係数が小さいためである。

表5(B_{gc})には、強度試験、硬度試験、耐酸性試験と吸水率測定を行った結果を示す。天然石と比較して、これらの特性試験の結果から、曲げ強度は大理石や御影石に比べ約5倍程度高かった。硬度試験の結果は6であり、天然石より優れていた。耐酸性に関しては、大理石の5倍程度高くなった。吸水率についてはほぼゼロであった。これらの結果、この結晶化ガラスを建材として利用した場合、天然石より優れていることを示し、更にウォラストナイト結晶化ガラスよりもやや強度や耐酸性の点で有効であることを示した。

4. 考 察

4.1 ガラス化

表1に示したガラス調合組成において、いずれも泡などのないガラスを作製した。表1のA1組成について考えると、SiO₂、Al₂O₃含有量が表示量以下だとガラスネットワークが形成されにくくなるため、ガラス化しにくくなると思われる。表示量以上だと1450°Cの熔融温度では熔融困難であった。ガラスネットワーク形成の点から表示範囲内とすることが重要であると考えられる。また、CaCO₃の量が表1の表示でモル比40以下では1450°Cの熔融温度で粘性が高く、均一に熔融できなくなるものと思われ、更に熱処理後に目的のウォラストナイト結晶の析出量が少なくなり、結晶化が進まなくなる。また、モル比110以上だとガラス形成前に失透、結晶化し、均一なガラス形成が困難となる。よって、モル比40~110とすることが必要であると考えられる。更に溶解性や成形性を向上させるためにNa₂CO₃を添加したが、添加量が少なく粘性が高く泡が残存してしまう。また一方、添加量が多すぎると、結晶化処理後、バルク表面からの結晶化となってしまう。Na₂O含有が多くなると、結晶核形成物(FeS)が析出しなくなることが分かった。また、結晶核形成剤であるFeやSの共添加は、核形成物であるFeSの形成に不可欠である^{4),5),10)}が、これら添加量が少ないとFeSの形成が生じにくく、多すぎるとFeがガラス融液中から析出し、Sの発泡によりガラス中に泡が残存する。次に、表1のB1の組成について考えると、SiO₂、Al₂O₃、CaCO₃含有量が表示範囲をはずれると、熔融温度が高くなり、表1のA1の場合と同様にガラス形成性、熔融が困難になる。また、溶解性や成形性向上のために添加しているNa₂CO₃については、その添加量が多過ぎると、結晶化熱処理時にバルク表面からの結晶化を起こすだけでなく、析出結晶のアノサイト結晶内のカルシウムがナトリウムに置き換わったネフェリン結晶の析出が支配的となるため、アノサイトが全く析出しない。結晶核形成剤であるFeやNa₂SO₄の共添加に関しては、A1の場合と同様であり表1の表示量が適当であると思われる。

4.2 結晶化

表1, A3の領域、表1, B3の領域のガラスの結晶化過程を考える。これらのバッチは鉄、イオウとグラファイトを含んでいる。導入したグラファイトにより、熔融ガラスが還元雰囲気になる。そのとき融液中では、次の(1)~(5)式の反応が起こっているものと考えられる。ここで鉄とイオウはFe²⁺、Fe³⁺、S²⁻として存在していると推測される¹⁰⁾。

Fig. 8. Schematic crystallization process of glass.

FeやSは還元雰囲気では、(6)式のようにコロイド状態等になると考えられてきた^{2),3)}。しかし、最近のTEMなどによる研究結果から、20~50 nmサイズのFeSナノ結晶粒子として析出していることが明らかになった^{4),5)}。これらのFeS結晶が多数析出し、図8のような過程を経て、核形成助剤としてウォラストナイトやアノサイトの結晶を析出成長させる^{7),8)}。表1, A3の領域の組成範囲で作製したガラスを800°C1 h, 1050°C2 h, 表1のB3の領域の組成範囲で作製したガラスを850°C1 h, 1100°C2 h以上の適正な熱処理をすることで、泡や空隙がなく、ウォラストナイトやアノサイトの結晶核や結晶が均一に析出した結晶化ガラスが作製できることが明らかになった。

4.3 ガラス組成と析出結晶の関係

表1, A1~A3のXRDの結果をまとめた図5(1)において、A3の領域を中心にA1の領域の範囲内で結晶化ガラスの主要三成分を変化させた場合の結晶の析出挙動について述べる。

CaOが減少する矢印①の方向へ組成を変化させた場合、ウォラストナイトに代わって結晶系の異なるパラウォラストナイトの結晶が析出した。空隙の発生はないが、破断面は滑らかで結晶化度が低くなる傾向があった。またこの組成は、平衡状態図上ではトリジマイトやクリストバライトの結晶が析出する領域であるにもかかわらず、パラウォラストナイト結晶が析出したのは、アルカリ分の影響により、カルシウム減少の方向にずれたのではないと思われる。

CaOが増大する矢印②の方向に組成を変化させた場合、ウォラストナイトが減少し、ゲーレンナイトやネフェリンの結晶が析出した。このゲーレンナイト結晶の析出により空隙が発生し、強度が著しく低下した結晶化ガラスとなる傾向があった。このゲーレンナイトはCaO割合の多い塊状結晶で、CaOを多く含むガラス中で析出し、急激に結晶成長する。そのために空隙等が発生したものと思われる。

Al₂O₃が減少する矢印③の方向に組成を変化させた場合、矢印①の方向の場合と同様な傾向を示し、パラウォラストナイトを析出した。

Al₂O₃が増加する矢印④の方向に変化させた場合、ゲーレンナイトやネフェリンの結晶が析出した。この場合、平衡状態図上のアノサイト結晶析出領域であるにもかかわらず、アノサイト結晶が析出しなかったのは、Na₂CO₃の添加量が多いため

に、ナトリウムがアノーサイト結晶のカルシウムのサイトに置き換わったネフェリン結晶として析出したためと考えられる。

ウォラストナイト結晶が単一相として析出した A3 の領域は、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 平衡状態図上では、ウォラストナイト結晶が析出する領域の上方（高 SiO_2 側）のトリジマイト結晶が析出する領域にまたがる領域であった。このようにウォラストナイト結晶化ガラスの A3 の領域がずれて平衡状態図どおりにならないのは、融剤として添加したアルカリ分などの影響によるものと思われる。

次に、図 5(2)は表 1 の B1~B3 の XRD 結果をまとめたものである。

Al_2O_3 が減少する矢印①の方向へ組成を変化させた場合、アノーサイトに代わってネフェリンやゲーレンナイト、更にウォラストナイト結晶が析出した。これは、アノーサイト結晶に供給される Al_2O_3 分がガラス中に不足しているためと、 Na_2CO_3 の添加量が多いため、アノーサイト結晶のカルシウムのサイトにナトリウムが置換し、ネフェリンが生成したと考えられる。

また、表 1 の B3 の組成範囲はアノーサイトが単一相として析出した組成範囲であり、リン酸塩がわずかでも存在すると、アノーサイト以外の副結晶の生成が起こらなくなった。これは、結晶核形成助剤である FeS に何らかの形で作用し、アノーサイト結晶の析出の選択性を強めるものと考えられる。しかし、リン酸塩の更なる添加は、熔融時のアルミナるつぼの浸食やガラスの乳濁化、更に不均質化を招くことが考えられる。

4.4 実際の無機系廃棄物への応用における留意点

表 2 や図 1 に各種無機系廃棄物の化学組成例を示したが、このように実際の廃棄物は、実験で用いたモデルバッチと異なり、種々微量成分を含有する組成である。実際の灰からウォラストナイトやアノーサイト結晶化ガラスをそれぞれ作製する場合は、次の点に留意して調合する必要があると思われる。1) 主要三成分のガラス組成がモル比で、 SiO_2 87-93, Al_2O_3 6-11, CaO 43-48, 又は SiO_2 67-82, Al_2O_3 21-27, CaO 32-39 とする。2) 熔融、ガラス化するための融剤として働くアルカリ分の量をモル比で Na_2O 15-16 又は 10 とする。3) 結晶核形成剤として鉄、イオウ分の量をそれぞれモル比で Fe_2O_3 1, SO_3 は 2 とする。

5. 結 言

無機系廃棄物及び未利用資源の資源化に、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系体積結晶化ガラスの作製技術を応用することを目的として、ガラス組成と析出結晶との関係及び結晶析出に有効な核形成剤や結晶化過程などについて検討した結果、以下のことが明らか

となった。

(1) 模擬焼却灰（モデルバッチ）を用いて、高品質な結晶化ガラスが作製できた。

(2) 結晶核形成剤として、鉄粉末、無水ぼう硝、グラファイトを少量添加し、還元雰囲気で熔融した。適正な結晶化処理により、結晶核形成における起点として硫化鉄ナノ微結晶をガラス中に生成し、ウォラストナイトやアノーサイト柱状結晶をガラス中に均一に析出させた結晶化ガラスが作製できた。

(3) 主要三成分の原料割合始め、アルカリ融剤の効果により、ガラス中にウォラストナイトやアノーサイト以外の結晶としてネフェリンやゲーレンナイト結晶が析出することが分かった。

(4) 天然石と比較して、硬度、強度、耐候性が同等かそれ以上であり、建材として優れた特性を有する結晶化ガラスを得ることができた。

謝 辞 本報文をまとめるに当たり、ご助言を頂いた東京工業大学理工学研究科教授・柴田修一氏、同大学同研究科助教授・矢野哲司氏に感謝致します。また、本研究にご協力を頂いた、都立産業技術研究所の皆様にお礼申し上げます。

(1997年10月第10回日本セラミックス協会秋季シンポジウム発表, 1998年3月日本セラミックス協会年会発表)

References

- 1) Pavlushkin, N. M., "Osnovy Tekhnologii Sitallov (Introduction to Technology of Glass-Ceramics)," Stroiizdat, Moscow (1970).
- 2) Tanaka, M. and Suzuki, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 107, pp. 627-632 (1999) [in Japanese].
- 3) Suzuki, S., Tanaka, M. and Kaneko, T., *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 1775-1779 (1997).
- 4) Tanaka, M., Yano, T. and Shibata, S., *Proc. of the Ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (2003) pp. 73-73 [in Japanese].
- 5) Tanaka, M., Yano, T. and Shibata, S., *Proc. of the 5th Inter. Meet. of Pac. Rim Ceram. Soc.* (2003) pp. 246-246.
- 6) Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurdie, H. F., "Phase Diagrams for Ceramists," Vol. 1, The Am. Ceram. Soc., Ohio (1964) pp. 219-219.
- 7) Tanaka, M. and Suzuki, S., *Proc. of the 10th Fall Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1997) pp. 284-284 [in Japanese].
- 8) Tanaka, M. and Suzuki, S., *Proc. of the ann. Meet. of the Ceram. Soc. Japan* (1998) pp. 546-546 [in Japanese].
- 9) Matsusita, K. and Tashiro, M., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 11, pp. 471-484 (1973).
- 10) Tanaka, M., Yano, T. and Shibata, S., *Proc. of the XX Inter. Cong. on Glass* (2004).