実験・技術・調査報告・Report

シラスガラス-CaO-MgO 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・古城 一紀・留守 成人

(鹿児島大学 工学部 応用化学科)

シラス中の火山ガラス (SVG と呼ぶ) の化学組成は、原土シラスの産出場所のいかんを問わず、ほぼ一定の組成であるので、工業的利用の見地からシラス中の火山ガラスを 1 成分として取り扱い、SVG-CaO-MgO 系の 1400°C 及び 1500°C における溶融物を急冷し、ガラス化領域を求めた。更に 1500°C 溶融物からのガラスについて 1100°C で熱処理を行い析出する結晶の種類と析出領域を調べた。SVG-CaO-MgO 系のガラスから熱処理により析出する結晶は主として透輝石、フォルステライト及びアケルマナイトである。SVG-CaO-MgO 系ガラスの沸騰水、酸及びアルカリ処理による重量減少率は小さい。

(1980 年 9 月 24 日受付)

Compositional Range of the Glass Formation in the System Shirasu Volcanic Glass (SVG)-CaO-MgO and Some Properties of the Glass in this System

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Kazunori KOJŌ and Shigeto RUSU

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University)
(21-40, Korimoto 1-chome Kagoshima-shi 890)

As Shirasu volcanic glass (SVG) has a fixed chemical composition, SVG was assumed to be a component and experiments were made on the system SVG-CaO-MgO. The batches of the system were heated at 1400°C and 1500°C and quenched into cold water. The compositional ranges of glass formation in the system were obtained. When the glasses were reheated at 1100°C for 1 h, and akermanite, diopside and forsterite crystals precipitated from the glasses.

The glasses showed high resistance to alkaline solution: namely the mean weight loss of the glasses which had been treated by 2 N NaOH solution at 100°C for 14 h was so small as to be 0.7%.

[Received September 24, 1980]

Key-words: Volcanic glass in Shirasu (SVG), SVG-CaO-MgO glass, Resistance to alkaline solution

1. 緒 言

シラスは南九州に広く堆積している火山噴出物で、火山ガラスを主成分とし、斜長石、シソ輝石、石英及び磁鉄鉱などをきょう雑している¹⁾。シラス原土に CaO と MgO を添加配合すると溶融物の粘度が下がり、成形や繊維化が容易となり、そのガラス繊維は耐熱、耐アルカリ性に優れているので GRC (Glassfibre Reinforced

Concrete) などの工業材料原料として期待されている^{2), 3)}。シラスを工業材料原料として利用するためには、シラス原土から斜長石、シソ輝石、石英及び磁鉄鉱などのきょう雑物を除去して火山ガラスのみに精選することが有効である。シラス中の火山ガラス (以後シラスガラスまたは SVG と呼ぶ) の化学組成は原土シラスの産出場所のいかんを問わず、ほぼ一定であるので⁴⁾、工業的利用の見地からシラスガラスを 1 成分として取り扱い、SVG-CaO-MgO 系の 1400°C 及び 1500°C での溶融物を急冷しガラス化領域を求めた。SVG-CaO-MgO 系ガ

* シラスの工業的利用に関する研究 (第 15 報)

Studies on the Industrial Application of Shirasu (Report 15)

ラスの沸騰水、酸及びアルカリ処理による重量減少率を測定して、同系ガラスの耐水、耐酸及び耐アルカリ性について検討した。更に、SVG-CaO-MgO 系のガラスを空气中、1100°C で1時間熱処理し、生成する結晶相の種類を調べた。

2. 実験

2.1 SVG-CaO-MgO 系のガラス化試験

原料のシラスガラス (SVG) は次の方法で作製した。宮崎県えびの市京町産シラス原土をふるいにより分級して 350~44 μm の粒径のものを選別し、105°C に1時間空気乾燥浴中で乾燥した後、小型回転連続焼成電気炉で1000°C に数秒間急熱した後水中に投入した。シラス原土中のシラスガラスは発泡して微細中空ガラス球となって水面に浮上し、斜長石、石英、輝石及び磁鉄鉱などのきょう雑物は発泡せず水底に沈むので容易にシラス原土からシラスガラスのみを分離して採集できる⁵⁾。このようにしてシラス原土から分離したシラスガラスは、水洗い、乾燥後ポットミルで約10時間粉碎し、125 μm ふるいを完通させて各種実験に供した。表1にシラス原土及びシラスガラスの化学組成を示す。SVG-CaO-MgO 系ガラスの CaO 及び MgO 源としてはそれぞれ関東化学薬品社製の一級試薬沈降性炭酸カルシウムと一級試薬塩基性炭酸マグネシウムをそのまま使用した。

これらの原料粉末を所定の割合に配向し、めのう乳鉢で十分に混合粉碎した。調製した試料約 0.8 g を円筒形白金容器 (5 mm ϕ ×20 mm) に充てんし、あらかじめ所定の温度に設定した縦型管状電気炉の均熱部に白金容器を白金線でつるした。試料は 1300°, 1400° 及び 1500°C の各温度でそれぞれ1時間加熱した後、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、肉眼及び光学顕微鏡による観察と粉碎試料の X 線回折により行った。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。

2.2 耐水、耐酸及び耐アルカリ性の測定

SVG-CaO-MgO 系で得られたガラスの化学的耐久性の試験をドイツガラス工業会法⁶⁾に準じて行った。すなわち、ガラス試料を粉末にして、297 μm ふるいと 420 μm ふるいの間に止まったもの 2.5 g をひょう量し、アルコールで微粉末を洗い去り、これを 100 ml の水、N/50 H₂SO₄ あるいは 2N NaOH 溶液とともに 200 ml 硬質ガラス

Fig. 1. Composition of samples of the system SVG-CaO-MgO (wt%).

- : Compositional range of the glass formation when melts are quenched from 1400°C.
- ◐ : Compositional range of the glass formation when melts are quenched from 1500°C.
- : Compositional range of the crystallization when melts are quenched from 1500°C.

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沸騰水浴中に12時間保持した。そしてフラスコ中の内容物を汫過し、残留ガラス粉末を水洗し105°C 空気乾燥浴中で長時間乾燥した。乾燥ガラス粉末の重量をひょう量し、その重量減少率から耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性を検討した。更に、市販バイレックスガラスについても同様な実験を行い、その耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性を SVG-CaO-MgO 系ガラスのそれと比較した。

2.3 ガラス化試料の熱処理

SVG-CaO-MgO 系の 1500°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、空气中、1100°C で1時間熱処理し、生成する結晶相の種類を X 線回折により調べた。

3. 実験結果

3.1 SVG-CaO-MgO 系のガラス化領域

1400°C 及び 1500°C での SVG-CaO-MgO 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°C 溶融物から得られるガラス化領域は SVG 40% 以上、CaO 40% 以下、MgO 20% 以下の組成範囲である。1500°C 溶融物からのガラス化領域は、SVG 50% 以上、CaO 45% 以下、MgO 30% 以下の組成範囲である。しかし、1300°C での SVG-CaO-MgO 系加熱物からはガラス化試料は得られなかった。非ガラス化領域内で析出する結晶は β -2 CaO $\cdot$ SiO₂, メルウィナイト (3 CaO $\cdot$ MgO $\cdot$ 2 SiO₂), ペリクレーズ (MgO) 及びフォルステライト (2 MgO $\cdot$ SiO₂) などである。

Table 1. Chemical compositions of volcanic glass in Shirasu (SVG) and original Shirasu (wt%).

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Original Shirasu	4.44	72.01	13.01	1.59	1.15	0.43	4.22	3.09	99.94
S V G	0.61	75.66	13.36	0.63	1.73	0.69	4.00	3.27	99.95

Table 2. Weight loss (wt%) of SVG-CaO-MgO glasses treated by water, N/50-H₂SO₄ and 2N NaOH solution at 100°C for 14 h.

Sample No.	batch compositions of glasses (wt%)			treating reagent		
	SVG	CaO	MgO	water	N/50-H ₂ SO ₄	2N-NaOH
4	80	10	10	0.5	3.0	1.9
8	70	20	10	0.5	3.2	0.9
9	70	10	20	0.4	2.9	0.6
15	60	30	10	0.6	3.1	0.1
16	60	20	20	0.0	2.6	0.1
"pyrex glass"				1.5	0.6	27.5

3.2 SVG-CaO-MgO 系ガラスの耐水、耐酸及び耐アルカリ性

2.2 節の方法により SVG-CaO-MgO 系のガラスの耐水、耐酸及び耐アルカリ性を測定し、その結果を表 2 に示す。表 2 に示すように、SVG-CaO-MgO 系ガラスの沸騰水処理による重量減少率は 0~0.6%，酸処理による重量減少率は 2.6~3.2%，アルカリ処理による重量減少率は 0.1~1.9% で極めて小さい値である。市販のパイレックスガラスのアルカリ処理による重量減少率は 27.5% であり、SVG-CaO-MgO 系ガラスに比較すると大きな値を示している。SVG-CaO-MgO 系ガラスの耐アルカリ性は CaO, MgO の配合量が増加するに従って、増大する傾向が認められ、特に試料 No. 16 (SVG 60%, CaO 20%, MgO 20%) は耐水、耐酸、耐アルカリ性に優れている。

3.3 SVG-CaO-MgO 系ガラスから熱処理により析出する結晶相

1500°C での SVG-CaO-MgO 系溶融物を急冷して得られるガラス化試料を空气中、1100°C で 1 時間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 2 に示す。SVG-CaO-MgO 系ガラスから析出する結晶は主として透輝石 (CaO・MgO・2 SiO₂)、フォルスセライト及び

Fig. 2. Approximate compositional range where described crystals precipitate when quenched SVG-CaO-MgO glasses are heated at 1100°C for 1 h.

Ⓐ: Range of Akermanite, Ⓓ: Range of Diopside, Ⓕ: Range of Forsterite.

アケルマナイト (2 CaO・MgO・2 SiO₂) である。

本報告は昭和 51 年 1 月 29 日第 14 回窯業基礎討論会で発表されたものである。

文 献

- 1) 露木利貞, 大庭 昇, 石川秀雄, 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告書, No. 2, 27-45 (1966).
- 2) 藺田徳幸, 中 重朗, 野元堅一郎, 鹿児島県工業試験場報告, No. 19, 89-95 (1972).
- 3) 井本立也, バルカーレビュー, 19, 1-14 (1975).
- 4) 島田欣二, 福重安雄, 窯協, 83, 565-70 (1975).
- 5) 諫山幸男, セラミックス, 6, 899-905 (1971).
- 6) 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代 仁, ガラス工学ハンドブック, (1963) p. 217