

論文

模擬焼却灰を用いた建材用結晶化ガラスの結晶化

田中 実*

Crystallization of glass-ceramics using imitative ash

Minoru TANAKA

Abstract Imitative ash was prepared using industrial raw materials and reagents. Glass-Ceramics in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses were fabricated from imitative ash to be used in construction materials. In the glasses the prismatic crystals of Wollastonite ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) and Anorthite ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), were homogeneously precipitated and entangled. Glasses containing of Fe and S were prepared in the system which purposed to examine the initial stage of crystallization of these crystals. After reheating the glass at 800°C (for Wollastonite precipitation), and at 850°C (for Anorthite precipitation), nanoparticles of 20-50nm size were confirmed by TEM and these were estimated as FeS hexagonal crystallites using an Electron diffraction pattern. These FeS have the role of forming nuclei found in crystal growth.

Keywords Glass-ceramics, Crystallization, Wollastonite, Anorthite, FeS

1. はじめに

当所では、未利用資源や廃棄物の有効利用を目的として、御影石磨石¹⁾や下水汚泥焼却灰²⁾などを主原料とした結晶化ガラスの開発を行ってきた。一般にこうした無機系の廃棄物や未利用資源を原料とした建材には、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスが用いられており、析出結晶としては、ウォラストナイト ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) やアノサイト ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) が代表的である。これらの結晶化ガラスの緻密化や高強度化を実現する為には、体積結晶化法が効果的であり、その為には均一な核形成が不可欠である。上述の二種類の廃棄物から作製した結晶化ガラスは、主要三成分が同じ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系であるにも関わらず、御影石磨石に代表される場合ではウォラストナイト、下水汚泥焼却灰に代表される場合ではアノサイトであるなど、化学組成により析出結晶が異なった。こうした化学組成と析出結晶との関係については、前報^{3,4)}で明らかにした。しかし、これまでいずれの結晶析出にも、硫化鉄が結晶核形成に働くと考えてきたが、その存在形態すら不明確であり、またどの様に核形成に寄与しているのかミクロな観点からは必ずしも明確ではない。本研究では、核形成初期段階での、硫化鉄の確認とその働きについて明らかにすることを目的とした。これら結晶化ガラスの作製過程において、模擬焼却灰を用いたの

は、化学組成を調整しやすいからである。

2. 実験方法

2.1 原料

原料には工業用薬品または試薬を用いた。模擬焼却灰の主要三成分は、ケイ砂 (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、石灰石 (CaCO_3)、融剤にはソーダ灰 (Na_2CO_3)、結晶核形成剤には鉄 (Fe) 粉末、無水ぼう硝 (Na_2SO_4)、グラファイト (C)、更にリン酸カルシウム ($[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2$) を用いた。

2.2 作製方法

以下の工程で結晶化ガラスを作製した。まず、原料を秤量し、アルミナ製自動乳鉢で30分間攪拌混合しバッチとした。バッチ量は約250gである。このバッチをふた付きアルミナルツボ (SSA-H, 130ml) に入れ、シリコニット電気炉中で 1400°C に保持し、1時間40分間の間に残りのバッチを5回に分けて投入した。その後、 1450°C 、2時間溶融し、 1300°C 、1時間清澄した後、溶融ガラスを鉄板上に流し出して成形した。これらのガラス (以下、原ガラス) をシリコニット炉中で、 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 、1時間熱処理し結晶核を形成した後、 $1050\sim 1100^\circ\text{C}$ 、2時間熱処理し結晶化ガラスを作製した。

3. 結果及び考察

3.1 ガラスの作製

*材料技術グループ

前報で報告した模擬焼却灰を用いて結晶化ガラスを作製した際の調合組成^{3,4)}から、ウォラストナイトを主結晶として析出する原ガラス W とアノーサイトを主結晶として析出する原ガラス A の調合組成を Table 1, 2 の W, A に示す。この組成で原ガラスを作製したところ、いずれも黒色で気泡や未溶融物などのない均一なガラスとなった。この着色の原因は原ガラス中に残存している鉄、硫黄によるものである。また、Table 1, 2 中の右側の数字は原ガラスの蛍光 X 線分析値によるものである。

Table 1 Batch and analyzed original glass W compositions for Wollastonite precipitation.

Raw material	mass ratio	Composition	mass%
SiO ₂	76.0	SiO ₂	54.3
Al ₂ O ₃	12.0	Al ₂ O ₃	11.7
CaCO ₃	60.0	CaO	23.7
Na ₂ CO ₃	20.0	Na ₂ O	8.5
Fe	1.0	Fe ₂ O ₃	1.0
Na ₂ SO ₄	4.0	SO ₃	0.63
C	1.0		

Table 2 Batch and analyzed original glass A compositions for Anorthite precipitation.

Raw material	mass ratio	Composition	mass%
SiO ₂	58.0	SiO ₂	47.3
Al ₂ O ₃	30.0	Al ₂ O ₃	26.3
CaCO ₃	40.0	CaO	18.4
Na ₂ CO ₃	10.0	Na ₂ O	5.8
Fe	1.0	Fe ₂ O ₃	1.1
Na ₂ SO ₄	4.0	SO ₃	0.53
C	1.0	P ₂ O ₅	0.35
[Ca ₃ (PO ₄) ₂] •Ca(OH) ₂	1.0		

3.2 結晶化ガラスの作製

作製した原ガラス W, A をそれぞれ結晶核形成と結晶成長のための熱処理を行った。原ガラス W を 800℃, 1 時間熱処理した後、1050℃, 2 時間熱処理して結晶化ガラス W を作製した。同様に原ガラス A を 850℃, 1 時間, 1100℃, 2 時間熱処理して結晶化ガラス A を作製した^{3,4)}。熱処理温度の決定は、Fig.1, 2 の示差熱分析 (DTA; マック・サイエンス製 TG-DTA2000) の結果に基づいて行った。Fig.1 では、941℃, Fig.2 では、1013℃に結晶化の発熱ピークがあらわれている。この測定は粉末試料 (10 μm 以下, 30mg), 10℃/min 昇温で測定したものであり、バルクガラスを使用した場合には高温側にシフトする⁵⁾。その結果を踏まえて熱処理温度は発熱ピークの低温域で核形成温度、高温域で結晶成長温度と決定した。

結晶化ガラスは、いずれの色も黒色であり、その破断

面の走査電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製 S-2400) 写真 Fig.3, 4 に見られるように、結晶化ガラス W の場合は径 2×長さ 10 μm 程度、結晶化ガラス A の場合は径 1×長さ 5 μm 程度の柱状の結晶が均一に析出し、空隙などの発生はなかった。

結晶化ガラスの結晶相を粉末 X 線回折 (XRD; 理学電機製 RINT2100Ultima) で出力 40kV-30mA の CuKα 線により同定した結果 (Fig.5, 6), 結晶化ガラス W はウォラストナイト (CaO・SiO₂, Triclinic) であり、結晶化ガラス A はアノーサイト (CaO・Al₂O₃・2SiO₂, Triclinic) であった。

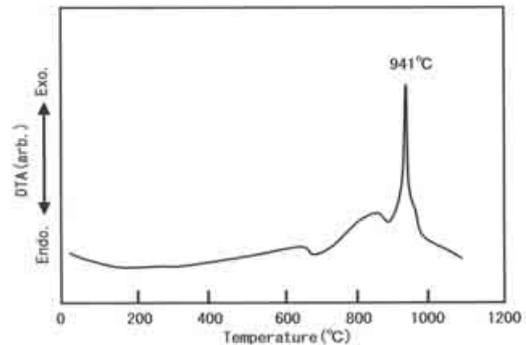


Fig.1 Differential thermal analysis of the original glass W.

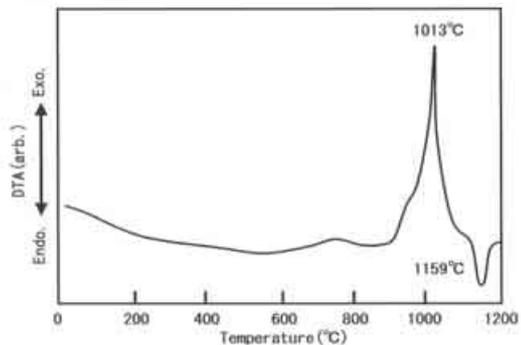


Fig.2 Differential thermal analysis of the original glass A.

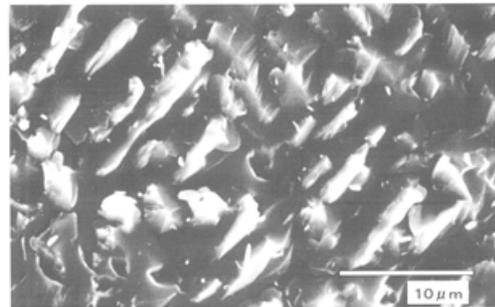


Fig.3 SEM photograph of the glass-ceramics W.

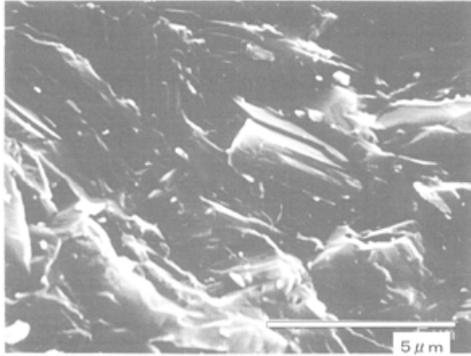


Fig.4 SEM photograph of the glass-ceramics A.

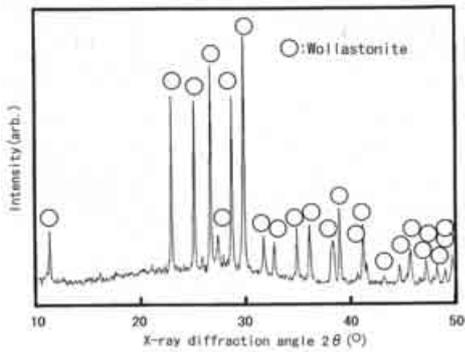


Fig.5 Powder X-ray diffraction patterns of the glass ceramics W.

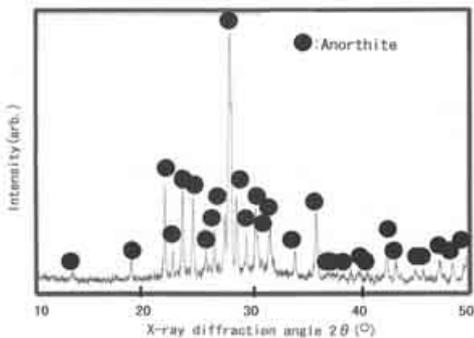


Fig.6 Powder X-ray diffraction patterns of the glass ceramics A.

3.3 結晶核形成初期段階のガラス

原料から原ガラスを作製し、結晶核形成のための熱処理をしたガラスに至る過程で、下記に示す反応が生じているものと考えられる。まず、原ガラスを作製する過程で、下記の式(1)~(3)の反応がおこり、その後、(3)で生成した鉄と硫黄の化合物が核形成のための熱処理段階で粒子状に成長し、その界面に結晶核を生成する。更に高い温度で結晶成長を行うことで、ウォラストナイトなどの結晶が成長する。



この核形成のための熱処理をした後、透過電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製 TEM-2010F) 観察を行った結果、Fig.7, 8 の写真に確認できるとおり、それぞれ約 30nm 程度の斑点状粒子を観察した。いずれのガラス W, A もガラス全体に 20~50nm 程度の粒子が 10×10 μm 面積あたり数十個あることを確認した。しかし、粒子の状態は不安定であり、電子線を長時間当てると消失した。

斑点状粒子の元素分析で、エネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX; エダックス・ジャパン製 r-TEM) を行った結果を Fig.9, 10 に示す。いずれのガラス W, A とも、粒子部分と粒子のないガラスマトリックス部分と比較すると、粒子部分からは Fe, S の蛍光 X 線を多く検出した。このことは、粒子部分が Fe, S が富んでいることである。

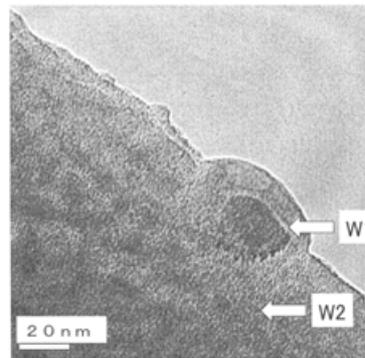


Fig.7 TEM photograph of the glass after 800°C heating for 1 hour. (glass W)
W1:particle, W2:glass matrix

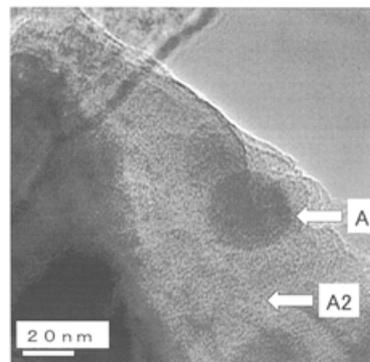


Fig.8 TEM photograph of the glass after 850°C heating for 1 hour. (glass A)
A1:particle, A2:glass matrix

続いて、ガラス W, A の斑点状粒子部分の電子線回折を行った。Fig.11, 12 の様な回折像が得られた。回折点、若しくはリング状に回折線が現れているのは、結晶性並

びに多結晶体であるなどの状態によるものである。既存の粉末 X 線回折データ⁶⁾と比較したところ、いずれの斑点状の粒子も硫化鉄 (FeS; P6/mmc, Hexagonal) であることが明らかになった。

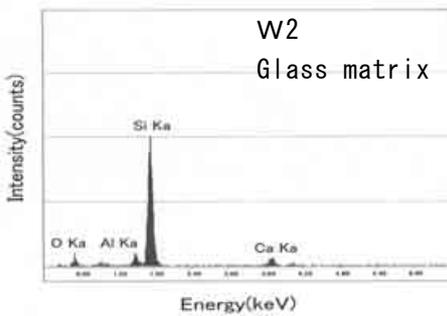
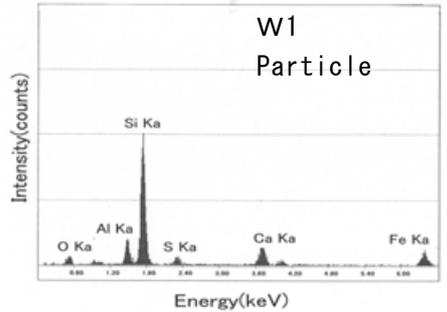


Fig.9 EDX charts of the glass W.

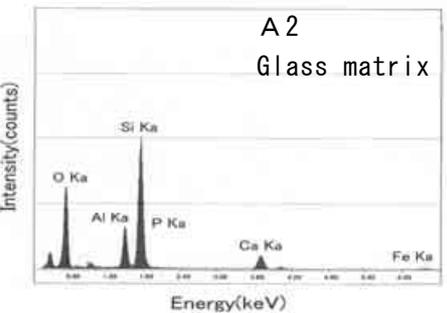
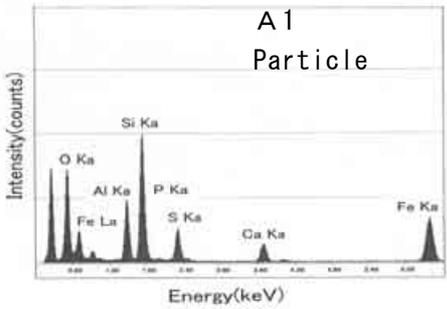


Fig.10 EDX charts of the glass A.

4. まとめ

先の項目 3.3 の式 (1) ~ (3) の反応過程でできたと予想される Fe と S の化合物が、結晶核形成の初期段階に、硫化鉄 (FeS) としてガラス中に 20~50nm サイズの斑点

状粒子として析出していることを確認した。また、不安定であるが結晶性もあり、Hexagonal の FeS であることが

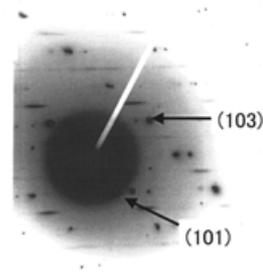


Fig.11 Electron diffraction pattern of the nanoparticle in the glass W.

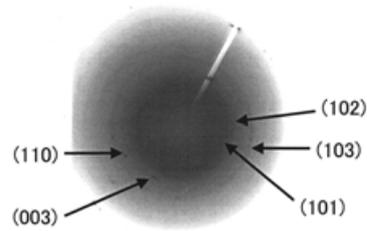


Fig.12 Electron diffraction pattern of the nanoparticle in the glass A.

分かった。更に、ウォラストナイト結晶を析出するガラス W, アノーサイト結晶を析出するガラス A のいずれも同様な粒子サイズと結晶性をもつ FeS が核形成の初期段階に生成し、それに続く結晶核形成とそれぞれの結晶成長に寄与していることが明らかになった。

5. 謝辞

本研究において、ご指導、ご助言を頂いた東京工業大学柴田修一教授ならび矢野哲司助教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 田中 実,鈴木 蕃:J. Ceram. Soc. Japan,107,627-632 (1999).
- 2) S.Suzuki,M.Tanaka,T.Kaneko:J.Mater.Sci.,32,1775-1779 (1997).
- 3) 田中 実,上部隆男,陸井史子,鈴木 蕃:東京都立工業技術センター研究報告,26,81-84(1997).
- 4) 田中 実,上部隆男,小山秀美,陸井史子,大久保一宏,鈴木 蕃:東京都立産業技術研究所研究報告,1,5-9(1998).
- 5) K.Matusita,M.Tashiro:J.Non-Crystal.Sol.,11,471(1973).
- 6) Y.Fei,C.T.Prewitt,H.Mao,C.M.Bertka:Science,269,1892-1894(1995).

(原稿受付 平成 15 年 7 月 31 日)