

1 窯 業 部

1-1 シラスガラスの結晶化に関する研究

第3報 CaO-MgO-SiO₂ 系ガラスの耐薬品性について

国 生 徹 郎, 中 重 朗, 園 田 徳 幸, 野 元 堅一郎

1 まえがき

第2報においてシラスにCaCO₃, MgCO₃を添加したCaO-MgO-SiO₂系ガラスの結晶化 特に透輝石(Diopside)結晶析出の組成範囲の結晶化機構について述べ, その耐熱性のすぐれていることについても報告した。今回は同系ガラスの耐薬品性について報告する。

表-1 シラスの化学分析値

Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
6.05	70.54	13.10	1.82	1.53	0.48	2.95	3.60	100.07

2-2 配合: 表2に示すガラス組成になるようシラス, CaCO₃, MgCO₃にて, 原料調合比を求め撹潰機にて調整した。

表-2 ガラス組成比 (W%)

試料 記号・番号	組成 CaO	MgO	SiO ₂
e - 4	30	30	40
f - 1	0	50	50
f - 2	10	40	50
f - 3	20	30	50
f - 4	25	25	50
f - 5	30	20	50
f - 6	40	10	50
f - 7	50	0	50
g - 1	0	40	60
g - 2	10	30	60
g - 3	20	20	60
g - 4	30	10	60
g - 5	40	0	60

2 ガラスの試料調整

2-1 原料: 本実験に使用したシラスは表1に示す化学分析値をもつ鹿児島郡吉田町産の二次シラスである。炭酸カルシウム, 炭酸マグネシウムは市販品(1級)を使用した。

試料 記号・番号	組成 CaO	MgO	SiO ₂
h - 1	0	30	70
h - 2	10	20	70
h - 3	15	15	70
h - 4	20	10	70
h - 5	30	0	70
i - 1	0	20	80
i - 2	10	10	80
i - 3	20	0	80

2-3 熔融: 調合物を最高温度1450℃にて1時間熔融後急冷して完全にガラス化した。

3 ガラスの耐薬品性

ガラスの耐薬品性をしらべるため, 耐アルカリ性試験として IN-NaOH 水溶液耐酸性試験として IN-HCl 水溶液および IN-H₂SO₄ 水溶液を使用し以下の試験を行った。

3-1 IN-NaOH による耐アルカリ性試験

各組成ガラスの耐アルカリ性を測定するため
2-3で熔融したカレットを粉碎し0.5mm~1.0mm部分3gを精秤し 容量100mlの冷却器付丸底フラスコにIN-NaOH 水溶液50mlと共に沸騰水浴で3時間加熱後 これをルツボ形ガラスフィルター(IG-3)にて濾過し その減量パーセントとして表わした。表3および図1に各ガラス組成と減量パーセントの関係を示す。e-4, f-3, f-4, f-5, f-6, f-7, g-4, g-5は0~0.1%, g-3, h-3,

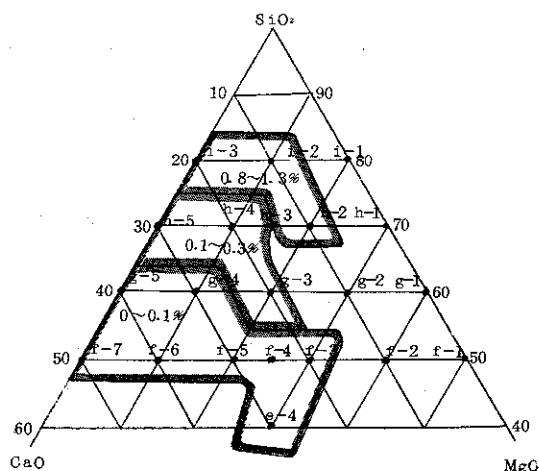
h-4, h-5は0.1~0.3%, h-2, i-2, i-3は 0.8~1.3% の減量パーセントを示す。

尚, 同様な方法で測定した結果, 無色窓ガラスは3.36%であった。

表-3 組成別減量パーセント

試料	CaO/MgO	減量パーセント
e-4	1.0	0.03%
f-3	2/3	0.06%
f-4	1.0	0.00%
f-5	1.5	0.00%
f-6	4.0	0.00%
f-7	∞	0.00%
g-3	1.0	0.12%
g-4	3.0	0.07%
g-5	∞	0.04%
h-2	0.5	0.80%
h-3	1.0	0.29%
h-4	2.0	0.29%
h-5	∞	0.27%
i-2	1.0	1.24%
i-3	∞	0.80%

図-1 ガラス組成と減量パーセント



3-2 IN-HCl, IN-H₂SO₄ による耐酸性試験

試験方法および試料調整は耐アルカリ性試験と同様にし, 各ガラス組成の減量パーセントを表-4に, 組成と減量パーセントの関係を図-2, 図-3に示す。

表-4 組成別減量パーセント

試料	IN-HCl	IN-H ₂ SO ₄
e-3	20.50	17.53
f-3	16.64	18.92
f-4	20.11	19.80
f-5	21.33	15.57
f-6	18.09	0.79
f-7	18.84	11.07
g-3	14.78	15.21
g-4	17.44	16.29
g-5	14.13	1.29
h-2	0.143	0.161
h-3	0.083	0.184
h-4	0.302	0.188
h-5	0.132	0.150
i-2	0.082	0.031
i-3	0.119	0.038

図-2 ガラス組成と減量パーセント
IN-HCl 処理

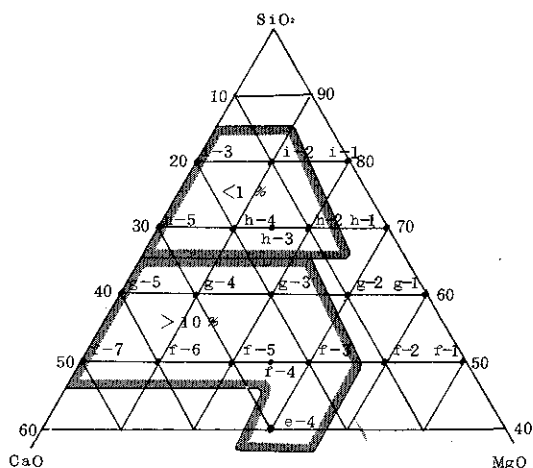
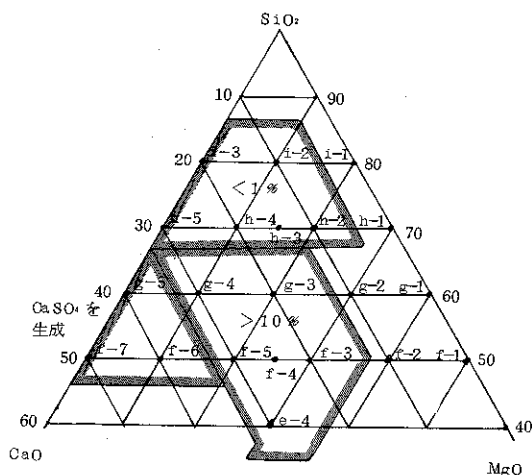


図-3 ガラス組成と減量パーセント
IN-H₂SO₄ 処理



h, i の系列では、減量率が少なく耐酸性は良いが、e, f, g 系では IN-HCl, IN-H₂SO₄ 共に減量率が著しかった。e, f, g 系の濾液を NaOH 水溶液で塩基性になると白色沈澱が生じた。この沈澱を約 1000℃ に加熱後 X 線回折を

試みると Monticellite (CaMgSiO₄) Hercynite (FeAl₂O₄), Forsterite [2(Mg 0.90 Fe 0.10)OSiO₂] の結晶が確認できた。このことから e, f, g 系では Ca²⁺ Mg²⁺ 等の網目修飾イオンだけでなく Al³⁺, Si⁴⁺ 等の網目形成イオンまでもかなり溶出していると思われる。また、IN-H₂SO₄ の場合 g-5, f-7 等では重量の増加がみられるが、これは溶出した Ca²⁺ と SO₄²⁻ とで難溶性の CaSO₄ が生成したのが原因であろう。

4 むすび

第 1 報, 第 2 報で CaCO₃, MgCO₃ を添加したシラス溶融ガラスの再加熱による結晶化の挙措について検討し、この CaO-MgO-SiO₂ 系ガラスが耐熱性にすぐれていることを報告したが今回は耐薬品性を検討した。CaO 配合比が少ない組成部分はガラス化するのに困難を伴うことは第 2 報で報告したが、他のガラス化の容易な範囲では全般にすぐれた耐アルカリ性を有することを確認した。SiO₂ 配合比が少なくなるほど、また、SiO₂ 配合比が一定なグループでは CaO/MgO 配合比が大きくなるほど耐アルカリ性はよくなる傾向にある。

耐酸性については CaO-MgO の含有率の高い g, f, e 系のガラスは悪く、h, i 系のガラスは良いという結果を得た。このことはガラスの骨格生成と密に関連するものであろう。