

廃ガラスより結晶化ガラスの作製

工藤 和彦, 稲野 浩行, 橋本 祐二

Glass-Ceramics from Waste Glass

Kazuhiko KUDO , Hiroyuki INANO , Yuji HASHIMOTO

抄 録

市中で廃棄されるカレット（くずガラス）の用途開発を目的として、建材などに利用されている β -ウォラストナイト系結晶化ガラスの作製条件を検討した。カレットに炭酸カルシウムを配合して、熔融・急冷後、再加熱することによって、結晶化ガラスを得ることができた。デビトライトとウォラストナイトの2つの結晶が得られたが、前者は950℃以下で、後者は1050℃以上で、主結晶相を形成した。カレット／炭酸カルシウムの配合比8、1100℃で1時間保持することにより、十分実用可能な結晶化ガラスが得られた。

1. はじめに

近年、多量の廃棄物による環境への影響が深刻化するにつれ地方自治体を中心に、その減量化、リサイクルの動きが急速に高まってきている。この動きは、平成9年4月から、容器包装リサイクル法が施行されたことにより、いっそう促進される見通しである。ゴミとして廃棄されるガラスの大部分は、ガラスびんに起因すると思われるが、その主成分のシリカ (SiO_2) は窯業原料として重要な物質で、再熔融することなどによって容易に再資源化が可能となる。ガラスびんについては、平成7年度の実績で、約220万トンが生産されたが、ガラスびんやガラス繊維の原料として再利用できるものを除いて、年間約100万トンがゴミとして投棄され、埋め立て処分されている¹⁾。上述したリサイクル法の施行により、今後、回収量の増加が予想されるため、廃ガラスの新たな用途開発が急務となっており、現在、全国各地で、道路用骨材、建材などへの取り組みが始まったところである。

当場では、これまで、廃蛍光管ガラスの活用について取り組み、建材などに広く利用されている β -ウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、以下、 β は略) 系結晶化ガラスなどを開発してきた。今年度は、市中で廃棄されるカレット（くずガラス）を対象に、その用途開発を目的として、前報²⁾と同様の手法

により、ウォラストナイト系結晶化ガラスの作製条件等を検討した。

2. 試験方法

2.1 試料

原カレット（図1）は、A社から一年間定期的に提供を受けたもので、10mm以下に粉碎されており、主として無色のカレットに緑、青系の色カレットが混入したものである。



図1 原カレット

表1に、蛍光X線により分析した供試カレット38体の平均組成(酸化物換算値)を示すが、ロット毎の主要成分の変動は小さい。また、カルシウム分(CaO)が約13%含まれているため、ウォラストナイトを作製するのに有利であるが、量的には不十分と考えられる。前報で記したように、実用化されている結晶化ガラスの場合、結晶相とガラス相を併せ持つことにより、新たな特性が付与されている。本試験では、結晶化ガラス中に、30～50%の結晶相を生成するように、原カレットに炭酸カルシウム(CaCO₃、試薬特級)を配合した。その配合比は当初、原カレット/CaCO₃ = 4、8(質量比)に設定したが、途中、配合比6の条件についても、一部追加試験を行い、比較検討した。なお、原カレットは、CaCO₃との混合を容易にするために、あらかじめ、スタンプリルで、1mm以下に粉碎したものを使用した。

表1 原カレットの主要組成

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	その他
10	0.4	2.0	74	1.1	13	0.1	0.5未満

* 蛍光X線オーグ分析値(半定量値) (質量%)

2.2 結晶化ガラスの作製条件

図2に結晶化ガラスの作製フローを示す。所定比に配合した試料を坩堝に入れ、電気炉内で、1400℃、1時間溶融後、水中に流下し、新たにカレットを作製した。このカレット(以下、2次カレットと記す)を乾燥、粉碎、分級(1-1mm、1-2mm、2-4mmの3条件)した後、耐火石膏型に詰め、電気炉内で、再加熱して結晶化ガラスを作製した。加熱条件は、150℃/hで昇温し、所定の温度で、1時間もしくは4時間保持した。

なお、比較のために、原カレット単独の系についても同様の試験を行った。

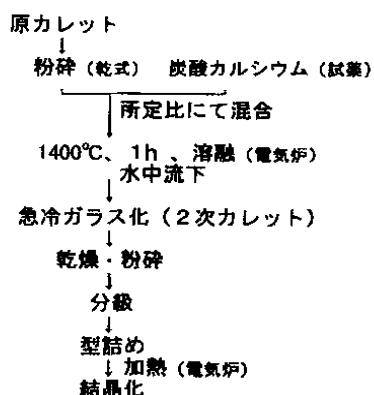


図2 結晶化ガラスの作製フロー

2.3 熱分析

試料の熱特性を把握するために、示差熱分析(DTA)曲線及び熱重量(TG)曲線を測定した。使用装置は、島津製(DTG-30)で、測定条件は、試料50mg、標準物質α-アルミナ(試薬特級)50mg、昇温速度10℃/minとした。なお、試料は、あらかじめ、乳鉢にて微粉碎した。

2.4 生成物の同定

生成物の同定には、粉末X線回折を行った。装置は、日本電子製で、Cu-Kα線、管電圧30KV、管電流20mAで測定した。

2.5 試作タイルの物性測定

試作した結晶化ガラスタイルの吸水率と曲げ強さを測定した。吸水率は、JIS A 5209(陶磁器質タイル)に準じて、24時間の試料の吸水量を測定した。また、曲げ強さは、JIS R 2213(耐火レンガの曲げ強さの試験方法)に準じて、3点曲げ強さを測定した。測定には、オートグラフ(IS5000、島津製)を使用し、スパン9cm、クロスヘッド速度1mm/minとした。

3. 結果及び考察

3.1 熱特性

図3に、試料のDTA曲線を示す。なお、各試料とも、重量減少がほとんどなかったため、TG曲線を図示しなかった。また、図4には、配合比4の試料について、図3の矢印の箇所で測定したX線回折の結果を示す。

原カレットのDTA曲線には、600℃付近に吸熱ピークが見られる。このピークは、びんガラスのガラス転移温度領域と一致するため、これに起因するものと考えられる。また、

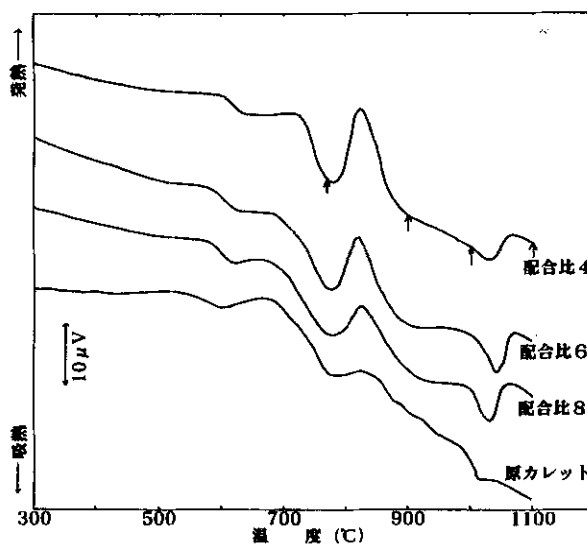


図3 試料のDTA曲線

700℃付近より、DTA 曲線は、吸熱側へとシフトしていくが、これは、ガラスの軟化溶融によるものと考えられる。830℃付近に発熱側へのシフト、1000℃付近に吸熱ピークが見られるが、X線回折では、結晶は認められなかった。しかし、後述するように、前者のシフトは、デビトライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) の生成に対応し、後者のピークは、その分解に対応するのではないかと推察される。

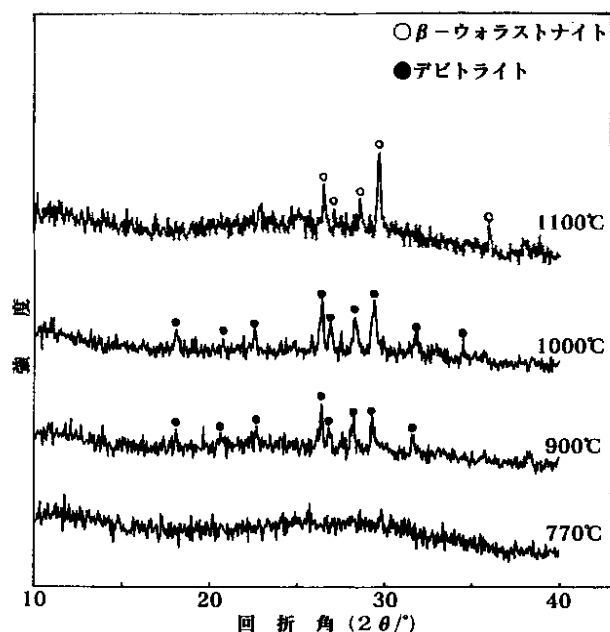


図4 DTA測定試料のX線回折パターン (配合比4)

CaCO_3 を添加した場合に見られる 600℃付近及び、700℃からの吸熱側へのシフトは、原カレット単独試料の場合とほぼ同じ温度領域であることから、前者はガラス転移に、後者はガラスの軟化溶融に対応するものと考えられる。また、825℃付近に見られる発熱ピークは、X線回折の結果から、デビトライトの結晶化に対応するものと考えられる。この発熱ピークは、配合比が小さい (CaCO_3 の量が多い) ほど、大きくなった。さらに、1030℃付近に吸熱ピークと 1070℃付近に発熱ピークが見られる。これらは、デビトライトが分解し、ウォラストナイトと液相になるといわれている温度領域と一致する³⁾ので、前者は、デビトライトの分解に、後者は、ウォラストナイトの生成に対応するものと考えられる。

3.2 結晶化試験

CaCO_3 の配合条件、2次カレットの分級・加熱条件の違いによる結晶化の違いをX線回折により検討した。表2に回折結果を示す。なお、表中の一部空欄箇所は、未測定箇所である。

(1) 加熱条件による比較

原カレット単独の場合、1000℃以下ではデビトライトの弱い回折ピークが検出され、試料は不透明になった。また、1050℃以上になると、試料は、再びもとのガラス状を呈するようになり、X線では結晶は同定されなかった。しかしながら、1100℃の加熱条件では、試料表面に放射状に発達したウォラストナイトの針状結晶が観察され、微量の結晶が生

表2 結晶化条件と生成結晶 (粉末X線回折による)

配合比	分級条件	加熱条件 (150℃/hで昇温後、所定時間保持)								
		900℃		950℃		1000℃		1050℃		1100℃
		1h	4h	1h	4h	1h	4h	1h	4h	1h
原カレット	-1 mm	弱D	D	弱D	弱D	非晶質	弱D	非晶質	非晶質	非晶質
	1-2 mm	弱D	D	微D	弱D	非晶質	弱D	非晶質	非晶質	非晶質
	2-4 mm	微D	D	非晶質	弱D	非晶質	微D	非晶質	非晶質	非晶質
4	-1 mm		D	D	D		W	W	W	W
	1-2 mm	D	D	D	D	W、弱D	W	W	W	W
	2-4 mm	D	D	D	D	W、弱D	W	W	W	W
6	-1 mm	D	D	D	D	D、弱W	W、弱D	W	W	W
	1-2 mm		D	D	D		W	W	W	W
	2-4 mm	O	D	D	D	D、弱W	W、弱D	W	W	W
8	-1 mm	D		D	D	D、W	W	W	W	W
	1-2 mm	D	D	D	D	D、W	W	W	W	W
	2-4 mm	D	D	D	D	D、W	W	W	W	W

D: デビトライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$)

W: β-ウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

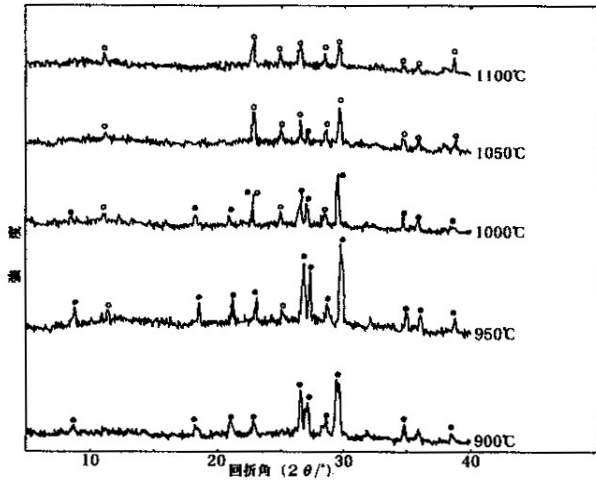


図5 試料の加熱条件別X線回折パターン
(配合比8、分級2-4mm、1時間保持)
※図中の印は図4と同じ

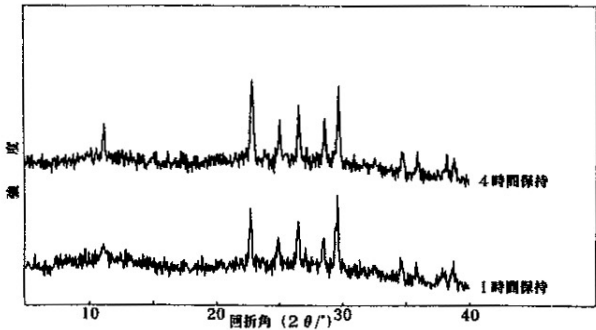


図6 試料の加熱保持時間別X線回折パターン
(配合比8、分級2-4mm、1050°C)

成していることが確認された。

図5に、CaCO₃を配合した場合の例として、配合比8、分級条件2-4mmでの所定温度、各1時間保持における試料のX線回折パターンを示す。デビトライトとウォラストナイトの2つの結晶が同定されたが、950°C以下ではデビトライトが主結晶相を形成する。また、1000°Cではウォラストナイトが生成し始めるため、両相が混在し、1050°C以上になると、ウォラストナイトが主結晶相となることが分かった。

図6に、配合比8、分級2-4mm、1050°Cの条件で、加熱保持時間を変えた場合のX線回折パターンを示す。加熱保持時間を長くすることによって、生成結晶の回折強度が大きくなった。なお、他の温度条件でも同様の結果が得られた。

(2) 配合条件による比較

図7に、分級条件2-4mm、1100°C、1時間保持の場合について、配合条件別のX線回折パターンを示す。配合比が小さくなるにしたがい、生成結晶量が多くなるために、X線の回折ピーク強度は大きくなった。同様の結果が、他の分級・加熱条件においても得られた。しかしながら、配合比が

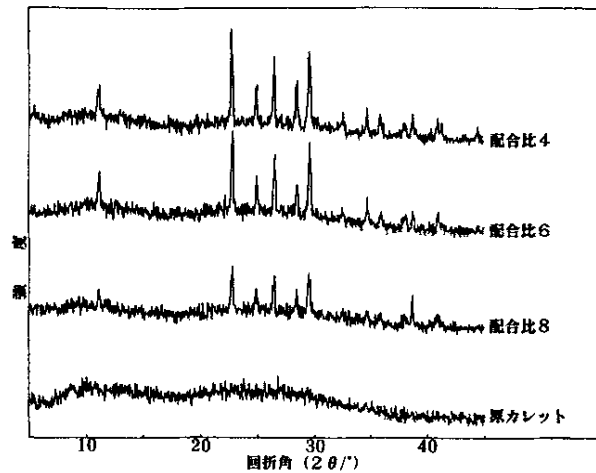


図7 試料の配合条件別X線回折パターン
(分級2-4mm、1100°C、1時間保持)

小さい場合、粒度が粗くなるほど、粒子間の融着が十分ではないことが外観からうかがえた。

(3) 分級条件による比較

粒度が細かいほど、緻密な焼結体を得られた。また、粒度が粗い場合、ウォラストナイトが生成する温度領域では、結晶相とガラス相が混在するために、網目状の様相が見られるようになった。(図8参照)

分級条件別のX線回折パターンについては、特に、図示しなかったが、分級条件と回折強度との間に、一定の傾向を見いだすことができなかった。これについては、引き続き検討する予定である。

3.3 最適結晶化ガラス作製条件の検討

加熱条件の比較から、ウォラストナイトを生成するためには、1050~1100°Cで1時間以上保持すれば、十分であることが分かった。また、今回の配合条件の中では、配合比8の場合、表面が滑らかな結晶化ガラスが得られることが分かった。

分級条件については、カレットの粒度が細かい方が、緻密な焼結体を得られるが、意匠性に乏しいこと、カレット製造上、細かく粉砕することは、製造コストの上昇につながるなどから、今回の分級条件では、2-4mmが適当と考えられる。

3.4 試作タイルの物性

これまでの検討結果から、配合比8、分級2-4mm、1100°C、1時間保持の加熱条件で結晶化ガラスタイル(図8)を試作した。表3に、試作したタイル(幅7cm×長さ11cm×厚さ0.7cm)の吸水率と曲げ強さを示す。比較のために、原カレット単独と配合比8、分級1-2mmの条件についても試作し、試験を行った。

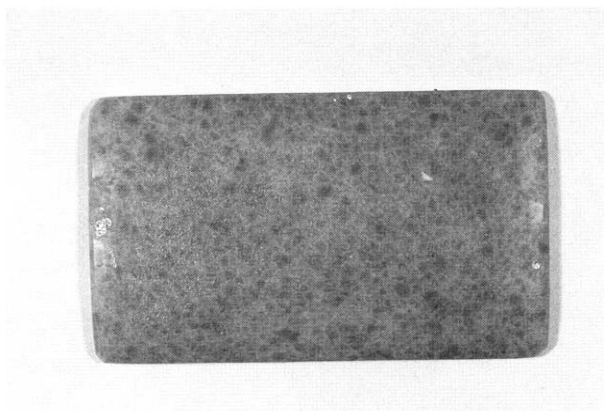


図8 試作結晶化ガラススタイル

結晶化ガラスが得られた。

参考文献

- 1) 福井象三, Technical Media, No.41, Nov., 8-9 (1996)
- 2) 工藤和彦ほか, 北海道立工業試験場報告, No295, pp45-49 (1996)
- 3) 牧 巖, 杉村 隆, 窯業協会誌, 76, 6, pp34-36 (1968)
- 4) 加藤秀夫, セラミックス, 30, 3, pp202-204 (1995)

表3 試作結晶化ガラスの物性

試 料	分級条件 (mm)	吸水率 (%)	曲げ強度 (N/cm ²)
原カレット	2 - 4	0	2288
配合比 8	1 - 2	0	4200
	2 - 4	0	4276
市販建材例 (ネオパリエ) **		0	4998
大理石 **		0.3	1666

試作タイルの吸水率は0%であり、陶磁器質タイルのJISで規定された数値（磁器質の場合、1.0%以下）をクリアしている。

曲げ強さは、市販建材例よりも幾分、小さいものの、比較のために原カレットから作製したガラススタイルの2倍の強度を有し、また、大理石などに比べて、十分、大きく、建材としての実用化は可能と考えられる。

4. まとめ

市中で廃棄されるガラスの用途開発を目的として、建材などに広く利用されているウォラストナイト系結晶化ガラスの作製条件を検討した。得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 廃棄カレットの主要成分の変動は、比較的、小さいことが分かった。
- (2) カレットに、CaCO₃を配合し、熔融・急冷後、再加熱することによって、結晶化ガラスを得ることができた。
- (3) デビトライトとウォラストナイトの2つの結晶が得られ、前者は、950℃以下で、後者は、1050℃以上の加熱条件で、主結晶相を構成した。
- (4) カレット / CaCO₃の配合比 8、分級 2 - 4mm、1100℃、1時間の加熱条件で、十分、建材などへの実用化が可能な