

シラス特殊ガラスの開発とシラスガラスの製品化

イデチ化成株式会社 濱 崎 廣 教
九州工業技術試験所 木 村 邦 夫

1. はじめに

現在九工試に於て、シラスを主原料とする特殊ガラスの開発研究を行っている。耐熱衝撃性ガラス、高強度ガラス、負の熱膨張を有する結晶化ガラスなどがそれぞれである。別に低融点による耐熱ガラスの実用化をめざし、有力ガラス製造専門メーカーの協力を得て実績を挙げつつある。

2. シラスの化学組成

この研究に使用した産地別シラスの組成(wt%)を表1に示す。調合用として Ig.lossを除いて合計を100wt%としたときの組成値である。

表1 シラス(採掘のまま乾燥)の組成(wt%)

産 地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
吉 田	75.02	13.93	1.94	1.63	0.51	3.83	3.14	-
新 城	73.24	14.07	2.79	2.21	1.02	2.68	3.60	0.39

3. B₂O₃添加による低熱膨張ガラス

シラスにB₂O₃を添加すると、ガラスマトリックスの熱膨張を小さくした耐熱衝撃性ガラスができる。電気炉で溶融(1400℃、1時間)した後、除歪(550℃、30分間)してブロックを作る。之を約5×5×15mmに切断、研磨して試料とした。熱膨張係数及び曲げ強度の測定結果は、ほぼパイレックスと同等である¹⁾。

4. Li₂O添加による高強度ガラス

シラスにLi₂Oと Al₂O₃を適量添加し、成形後の熱処理を行うと、β-スポンジューメンやβ-ユークリプタイト等の結晶相が析出し、ガラスマトリックスと結晶の熱膨張の差によって発生する適度の

応力を利用した高強度のガラスとなる¹⁾。熱処理時間1日間における熱処理温度と熱膨張係数との関係を図1に示す。なお図中のKY-1は吉田シラス

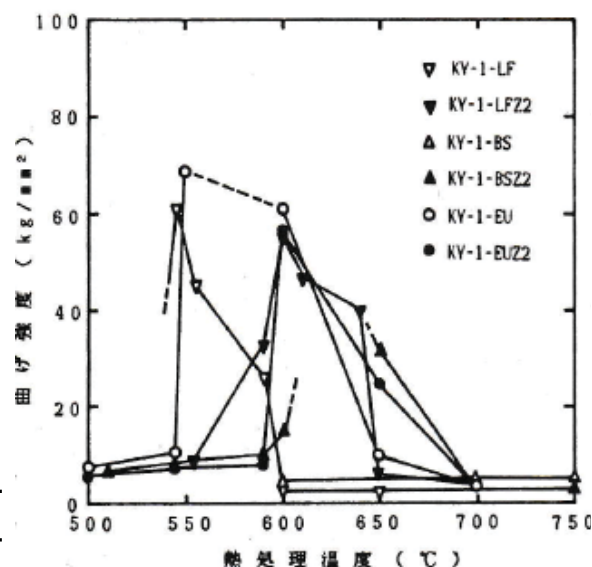


図1 熱処理温度と曲げ強度との関係

を、LF、BS、EUはLi₂O、Al₂O₃、SiO₂の比が1:1:6、1:1:4、1:1:2になるような調合、Z2はZrO₂を約2wt%添加したことを示す。EU及びEU2Z試料では600℃以上の熱処理で負の熱膨張を有するものが得られた。ZrO₂は核形成剤としての効果が殆ど認められなかった。添加していない試料の結晶核形成剤は、シラス中の不純物のFe₂O₃、TiO₂等と考えられる。

5. シラスガラスの製品化

新城-5mm未処理乾燥シラスを主に用いた試料の組成と約5×5×15mmの物性試験結果を表2に示す。

地元ガラス製品専門メーカーで、全国的にも著名なマルティグラス(株)がある。同社にお願いして実用化に踏み切ることができた。上記シラス

表2 調合組成(wt%)、熱膨張係数(α, 30~300℃)及び曲げ強度(Sb)

試 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	α(×10 ⁻⁷)	Sb(kg/cm ²)
SLN	65.92	12.66	2.51	1.99	0.92	4.41	3.24	0.35	-	8.00	88	1050
SLB	62.16	11.94	2.37	1.88	0.87	2.27	3.05	0.33	11.36	3.77	60	1360

と共に、1350℃で溶融する表2組成になる調合条件を伝えた。手吹きによるコップ、花瓶などが試作され、我々は初めてシラスガラスの本格的製品を目の前にすることができた。

I) 試作品(コップ)による耐熱試験(SLN)

電子レンジを用い、コップに水を満たした場合、2分間で沸騰し、取り出しても異常は認められなかった。空コップを2分間放置しても異常なかった。また、電気炉で200±10℃に3分間保持したのち取り出しても異常なかったが、400±10℃3分間保持し、取り出した場合はトングの当たった処に傷が発生し、500±10℃に2分間保持して取り出したときはクラックが入った。

II) JIS-S2030(耐熱ガラス製食器)による試験

JIS規定を表3に示す。

表3 耐熱ガラス製食器(JIS-S2030(79))

種類及び呼称	試験温度	許 容 差
直火用超耐熱ガラス製	400℃以上	+20℃以下
直火用耐熱ガラス製	150℃以上	+10℃以下
天火用耐熱ガラス製	120℃以上	+ 8℃以下
熱湯用耐熱ガラス製	120℃以上	+ 8℃以下

試作品(コップ)による耐熱試験では表4に示す結果を得た。この結果からSLNは天火用、SLBは直火用の耐熱ガラスと呼称することができる。

表4 耐熱試験結果

種 別	結 果
SLN	最高128℃、30分間、冷水中1分間で異常なし。150℃、30分間、冷水中1分間でクラックを生じた。
SLB	最高162℃、30分間、冷水中1分間で異常なし。300℃、30分間、冷水中1分間でクラックを生じた。

III) 摩耗試験(参考)

シラスガラスと市販のビール瓶、飲料水用瓶との耐摩耗度を比較してみた。試料は市販品の底部を切り取り、シラスガラスも同一寸法(特に厚さ)になるよう切断、研磨した(240#)。

使用したシラスは新城-5mmで、これにAl₂O₃とLi₂Oを適量添加したもので、その組成を表5に示すが、この目的のための調合ではない。JIS-R6111

表5 摩耗試験用試料の組成(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O
64.98	18.37	2.48	1.96	0.90	2.38	3.19	0.35	5.3

(人造研磨材)に規定するSiC研磨材2Cの粒度20#を10分間落下させ、その重量減を秤量して摩耗減量とした。永続的使用を考慮して同一試料により継続試験を行った。累計結果を表6に示す。

表6 市販品との摩耗試験比較(単位:g)

時間 種別	1回	2回	3回	4回	曲げ強度 (kg/cm ²)
	10分	10分	10分	30分	
ビール瓶	0.07	0.14	0.20	—	635
飲料瓶	0.05	0.11	0.17	0.34	681
シラスガラス	0.04	0.08	0.12	0.28	1193

合計1時間の落下試験であったが、長時間に及べば相当な開きがあると思われる。

6. おわりに

シラスを主成分とする特殊ガラスと低温溶融による実用化の第一歩を踏み出した概要を述べた。見出したシラスガラスとしての特性を列記する。

- 1) 曲げ強度が70kg/mm²を越す高強度ガラス。
- 2) 負の熱膨張係数を示す結晶化ガラス。[-80×10⁻⁷/℃(30~300℃)]などにその例を見るが、原料シラス中のFe₂O₃、TiO₂等は、ガラスの着色というマイナス面があるが、結晶化ガラス用原料としては、結晶核形成剤となると思われ、他の核形成剤の添加を必要としないプラス面も有している。
- 3) パイレックスと同程度の耐熱衝撃性ガラス。

この特性を活かす実用化を先ず低融点ガラスの開発から始め、既に30種類以上の試作品が作られている。現在、超耐熱シラスガラスの完成をめざして鋭意努力中である。

文 献

- 1) 木村ほか, VSI研究会ニュース, 2, [1] 2~3(1987)