

論 文

## 産業廃棄物を利用した高強度ガラスセラミックスの開発

池田清彦\*, 木之下広幸\*, 河村隆介\*, 長友宏輔\*\*,  
吉川晃\*\*\*, 平塚彰\*\*\*

### Development of High Strength Glass-Ceramics Using Industrial Wastes

Kiyohiko IKEDA, Hiroyuki KINOSHITA, Ryusuke KAWAMURA, Kosuke NAGATOMO,  
Akira YOSHIKAWA and Akira HIRATSUKA

Increasing accumulation of inorganic waste has been becoming one of the most serious problems from the point of environmental loading. As the useful mean to solve the problem the development of the recycle technique has been required. Especially the production of the new material by mixing together more than two kinds of raw materials is more useful method. However, a number of trials are required in this method. It is available to make clear the target of production first. In this study, the targets of the production are the glass ceramics with the prismatic crystals of an Anorthite, Wollastonite, and Gehelenite, and inorganic wastes as fly ash, concrete sludge, and glass cullet are selected as construction materials. Some batches were prepared by mixing these inorganic wastes in the weight ratios determined on the basis of a phase equilibrium diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  to get the desired materials. Glass samples were produced by melting the batches at 1400°C. From these batch compositions, the amorphous glasses were produced. They were reheated in the region of crystallization temperatures to make them transform into glass ceramic. The properties of the obtained glass ceramics were examined by XRD analysis, SEM observations, and strength tests by four point bending. The XRD analysis and SEM observations showed that the crystallized phase of the produced glass ceramic samples were identified as Anorthite, Wollastonite, and Gehelenite, respectively. The strength test showed that any glass ceramics have the high strength of 80 to 90 MPa, and can be applied for various facets of the construction materials.

**Key words:** Glass-Ceramics, High Strength, Industrial Wastes, Fly Ash, Concrete Sludge, Glass Cullet

### 1. 緒 論

近年、環境問題は地球規模での大きな問題となっており、特に大量に排出される廃棄物の処分に関しては大きな関心を集めている。その解決策として一般的に知られているのは、それらの廃棄物を原料として再利用するという方法であり、これまで多くの研究者によってその技術が開発されてきた<sup>1)-13)</sup>。しかしながら、その手法は、数種類の廃棄物を任意の混合比と焼成温度で作製した複数のサンプルに対して総合的に材料評価を行い最適結晶組織および最適焼成条件を決定するというもので、試行錯誤的な色彩が強かつた。しかしながら、目的とする生成物を予め設定し、そこから逆に主原料の選択およびそれらの配合割合を決定することができれば、材料設計の立場から効率的かつ効果的である。

そこで、本研究では非常に優れた機械的特性を有すると

いわれているアノーサイト( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ウォラストナイト( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、及びゲーレナイト( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )の結晶構造をもつガラスセラミックスを作製することを目的として  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  が主成分であるフライアッシュ、コンクリートスラッジ、ガラスカレットを主原料として採用した。さらに  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  系 3 次元平衡状態図をもとに、アノーサイト結晶、およびウォラストナイト結晶を析出させるように原材料の配合割合を決定した。以上の配合割合で作製したガラスセラミックスについて XRD による結晶構造解析により上記結晶析出を確認すると共に、4 点曲げ試験およびその破断面の SEM 観察を行うことによりその有用性および実用化の可能性を検討した。

### 2. 実 験 方 法

#### 2. 1 蛍光 X 線分析装置による試料の成分分析

Table 1 にフライアッシュとコンクリートスラッジ、ガラスカレットの化学成分を酸化物表示にて示す。これらの主成分を配合することにより  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の無機系ガラスセラミックスを作製可能であると考えられる。

#### 2. 2 原材料の混合比の導出

Fig.1 は  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}$  平衡状態図<sup>14)</sup>において、1400°C 以

原稿受付 2009年5月1日

\* 宮崎大学工学部 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1)

\*\* 宮崎大学大学院

\*\*\* 大阪産業大学工学部 (〒574-0013 大阪府大東市中垣内3-1-1)

下で溶融することができ、アノーサイト、ウォラストナイト及びゲーレナイトが析出される領域を示したものである。上記三成分系平衡状態図と原材料の成分分析結果より以下のような手法により、混合比を導出することができる。

例えば、アノーサイト結晶を析出するために、Fig.2 のようにその領域内の任意の点 A を考える。点 A は平衡状態図より  $\text{SiO}_2=52\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=20\%$ ,  $\text{CaO}=28\%$  の化学成分であることがわかる。また、Table 1 におけるバランス成分 C は高温では燃焼して消滅することを考慮すると、各廃棄物の化学成分はほぼ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  の 3 つの主成分で構成されていると仮定してもよいのではないかと考え、各産業廃棄物の化学成分を Table 2 に示すように整理仕直した。したがって、フライアッシュ、コンクリートスラグ、ガラスカレットの混合割合を百分率表示で  $x\%$ ,  $y\%$ ,  $z\%$  としたとき、A の化学成分をもつ材料を得るために次式を満足しなければならない。

$$\begin{aligned} 0.64x+0.28y+0.83z &= 52 \\ 0.28x+0.09y+0.03z &= 20 \\ 0.08x+0.63y+0.14z &= 28 \end{aligned} \quad (1)$$

Eq. (1) を解くと、 $x=60\%$   $y=36\%$   $z=4\%$  となり、混合比が決定される。Table 3 は上記のような方法により、アノーサイト結晶、ウォラストナイト結晶、およびゲーレナイト結晶の析出が予想される原材料の混合比を示したものである。なお、表中の A, W, および G はそれぞれアノーサイト結晶、ウォラストナイト結晶、およびゲーレナイト結晶を表す。以降は、各サンプルを A①~A③, W①, W②, G①, G② と呼ぶこととする。

Table 1 Chemical compositions of the wastes (wt. %)

	Fly ash	Concrete sludge	Glass cullet
$\text{SiO}_2$	50.3	19.0	55.7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21.6	6.37	1.84
$\text{CaO}$	6.36	43.6	9.97
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.40	1.54	0.253
$\text{P}_2\text{O}_5$	1.57	0.116	0.0139
$\text{TiO}_2$	1.54	0.282	0.0554
$\text{SO}_3$	1.04	1.51	0.0405
$\text{K}_2\text{O}$	0.913	0.306	1.08
$\text{MgO}$	0.587	1.61	0.250
$\text{Na}_2\text{O}$	0.192	0.179	8.39
C	9.80	25.3	22.3
Others	1.698	0.187	0.1072

C : Balance ingredient

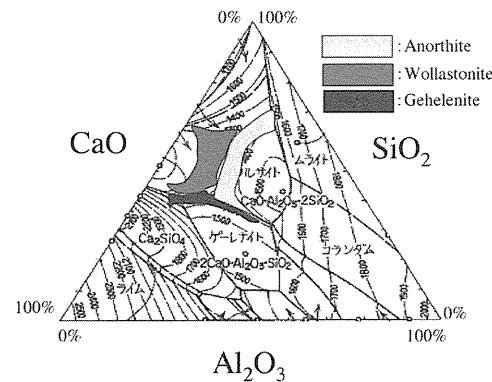
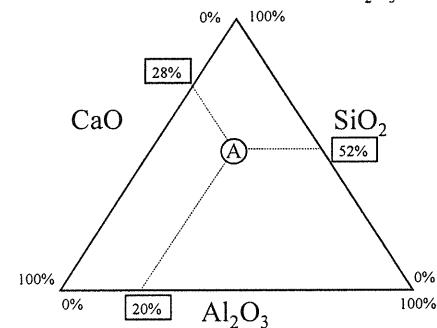
Fig.1 Phase equilibrium diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system<sup>14)</sup>Fig.2 Chemical compositions corresponding to position A in phase equilibrium diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system

Table 2 Principal chemical compositions of the wastes (wt. %)

Chemical Composition	Fly ash	Concrete sludge	Glass cullet
$\text{SiO}_2$	64	28	83
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28	9	3
$\text{CaO}$	8	63	14

Table 3 Mixing ratios of the waste for samples (wt. %)

		Fly ash	Concrete sludge	Glass cullet
A	①	69.3	16.3	14.4
	②	62.4	11.1	26.5
	③	60.7	33.6	5.7
W	①	23.7	36.7	39.7
	②	31.7	52.2	16.1
G	①	31.9	66.8	1.3
	②	18.0	68.0	14.0

### 2.3 示差熱分析装置による結晶化温度の検討

示差熱分析(Differential thermal analysis; DTA)とは物質が加熱または冷却された場合に起こる相変化や熱分解などの変化に伴う吸熱及び発熱を検出することにより、対象となる試料の結晶転移温度や相変化温度を測定するものである。具体的には測定試料および基準試料の温度をプログラムに従って変化させながら、測定試料と基準試料の温度差を温度の関数として測定する。今回は測定試料として目的の結晶組織を作製するために各配合比で混合された原材料の粉末、また基準試料として加熱してもほとんど変化の見られない $\alpha$ アルミナを用い、それらを同一炉内へ入れて加熱し、両者の温度差を検出することにより試料から発熱・吸熱反応を検知した。Fig.3は一例としてサンプルA①のDTAを示したものである。基準試料の温度の増加割合が大であるため温度差は負側に増加するが、試料が結晶化すると発熱反応を起しその差が減少するため一時的に正側に増加し発熱ピークが観測される。各試料で異なった発熱ピークが見られるので、それらの温度を最適結晶化温度と推定した。Table 4は上記の方法で推定したTable 3に示す各サンプルの結晶化温度を示したものである。

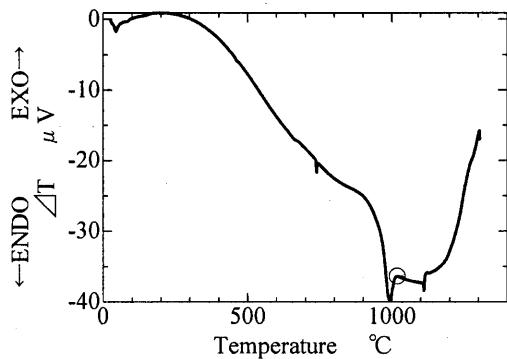


Fig.3 An example of DTA curve in sample in Table 3

Table 4 Crystallization temperatures in the studied composition

A①	1020°C
A②	980°C
A③	980°C
W①	1020°C
W②	980°C
G①	980°C
G②	990°C

### 2.4 ガラス及びガラスセラミックスの作製

Table 3 の混合比に調整した原材料から、次のような工程により非晶質ガラス及びガラスセラミックスを作製した。

#### (1) 溶融固化処理工程

混合した原料を坩堝にいれ、高速昇温電気炉に入れて、

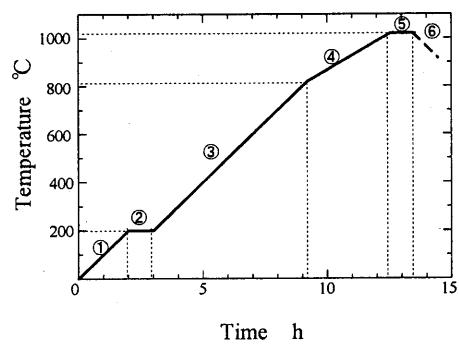


Fig.4 Firing temperature condition

1450°Cで2時間溶融を行った。その後、水中に入れ急冷させ非晶質ガラスを作製した。

#### (2) 粉碎処理工程

振動ミルを用いてガラスを粉碎した。その際、粒径はより細かい方が焼結しやすく、生成後材料の機械的特性も優れていることからふるいにかけて63μm以下とした。

#### (3) 試験片成型工程

試験片は、1.3g(含水率8%)を4mm×5mm×40mmの試料を金型に入れ、インバーターホットプレスを用いて、150kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間保持して成型した。

#### (4) 焼成工程

成型した試験片を24h自然乾燥させ、その後、電気炉を用いて、DTAの分析結果より推定した最適結晶化温度前後の温度帯で試験片の焼成を行った。Fig.4に温度上昇過程を示す。Fig.4の①～⑥の過程は以下の通りである。

- ① 100°C/hで200°Cまで上げる。
- ② 200°Cで1h保持(乾燥させるため)。
- ③ 100°C/hの昇温速度で設定温度の200°C手前付近の温度まで上昇させる。
- ④ 上記温度から設定温度まで60°C/hでゆっくり上げる。
- ⑤ 設定温度で1h保持する。
- ⑥ 自然放冷で室温まで下げる。

### 2.5 材料特性評価

#### 2.5.1 収縮率測定

焼成した各試験片を用い、収縮率の測定を行った。まず、焼成前の試験片寸法(厚さ4mm、幅5mm、長さ40mm)から焼成前の試験片の体積を求めておき、次に焼成後の試験片寸法を測定してその体積を求め、Eq.(2)により収縮率を求めた。

$$\text{収縮率} = \frac{(\text{焼成前の体積} - \text{焼成後の体積})}{\text{焼成前の体積}} \times 100(%) \quad (2)$$

#### 2.5.2 曲げ試験

破壊強度を評価する為に、4点曲げ負荷による破壊試験を行った。試験片を治具に取り付け、オートグラフ(AG-500A)を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/minで破

壊に至るまで曲げ負荷を加えた。測定された破壊荷重  $P$  より Eq.(3) を用いて破壊応力  $\sigma_f$  を求めた。ここで  $S_1$  は治具の下部スパン、  $S_2$  は上部スパン、  $W$  は試験片幅、  $H$  は試験片厚さである。

$$\sigma_f = \frac{3P(S_1 - S_2)}{2WH^2} \quad (3)$$

## 2. 6 X 線回折装置による結晶分析

結晶の有無を調べるために X 線回折装置を用い、 CuK $\alpha$  を 40kV, 50mA, 走査速度 2°/min で測定した。

## 2. 7 走査電子顕微鏡による試験片表面観察

破壊試験に用いた試験片の断面および表面の観察を行うために走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 X 線回折装置による結晶構造の分析

Fig.5 は、A①~A③,W②,G②の X 線解析装置による結晶分析の一例である。すべての試験片で目的としたアノーサイト, ウオラストナイト及びゲーレナイト各結晶構造物の析出が確認できた。ただし、サンプル A③については、A①, A②よりも X 線強度のピークが明瞭ではなく、結晶化が十分でなかったことが伺われる。

### 3. 2 収縮率

Fig.6 は、Table 3 の混合比で Table 4 の結晶化温度のもとで焼成した各試験片について得られた収縮率の平均値を示したものである。各混合比について、6~8 本の試験片が測定された。いずれも 15% 前後の高い収縮率を示したがアノーサイト A③のみが、十分な収縮率が得られなかった。

### 3. 3 破壊応力

Fig.7 は、各混合比で作製された試験片の 4 点曲げ試験によって得られた破壊応力の平均値を示したものである。各混合比について、5 本の試験片が測定された。アノーサイト A③の場合を除いて、いずれの場合も 80~90MPa と高い破壊応力を示した。この値は大理石、花崗岩の曲げ強度 11~17MPa の約 5 倍数値である。また、他の産業廃棄物から作成されたガラスセラミックスと比較するならば、また、他の研究における産業廃棄物から作成されたガラスセラミックスと比較するならば、アノーサイトについては Park<sup>8)</sup> らによる 75MPa および Tanaka<sup>11),12)</sup> らによる 48~70MPa よりも高い値であった。また、ウォラストナイトについては Tanaka<sup>11)</sup> による 80MPa とほぼ同等な値であり、ゲーレナイトについても Cheng ら<sup>10)</sup> による 45~55MPa, Karamanov ら<sup>7)</sup> による 70MPa よりも明らかに高い値であった。高い破壊応力が得られた理由として、まず、目的の結晶組織を得るために 3 次元平衡状態図をもとに的確な配合割合で原材料を調合したこと、さらに DTA により最適な結晶化温度を推定したことによることが考えられる。次に、ガラスから試験片を成型する際に細かく粉碎して金型に入れ加圧する工

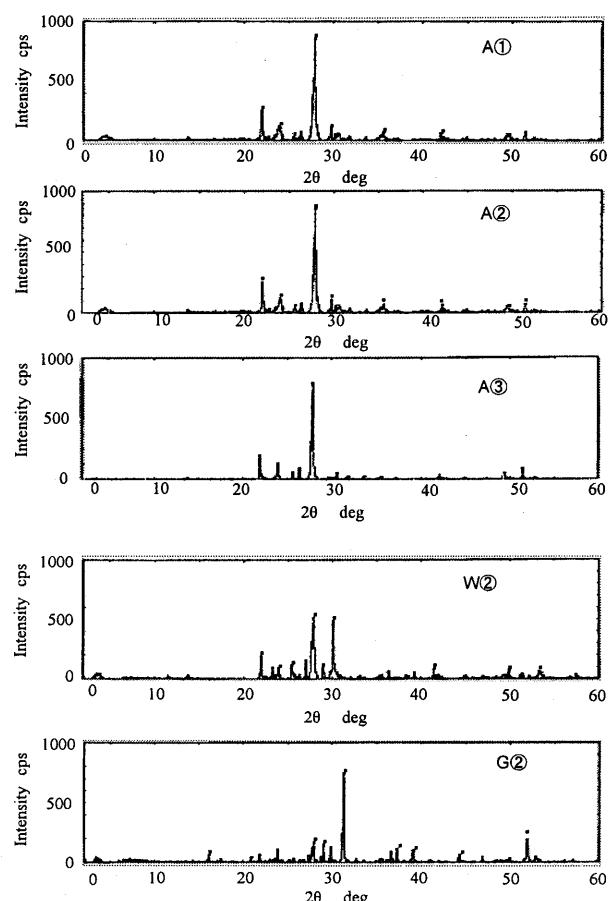


Fig.5 XRD analysis of the studied glass-ceramics

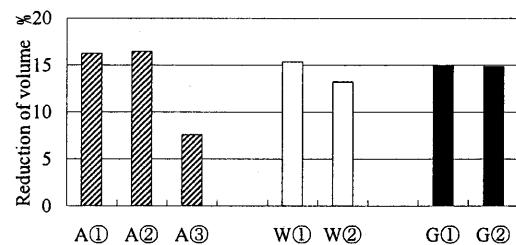


Fig.6 Reduction of volume in the studied glass-ceramics

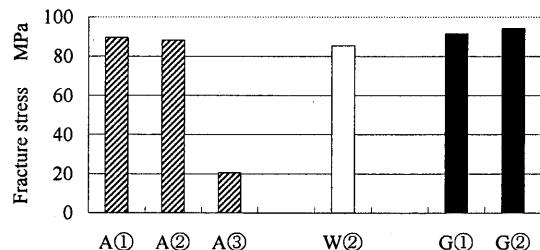


Fig.7 Fracture stress in the studied glass-ceramics

程を導入したことが考えられる。すなわち、調合した原材料をアルミナるつぼに入れ、高温で溶融し、冷却してガラスを作製する際に多くの気泡が発生し、これが破壊強度を減少させる原因となる。ここでは溶融固化して作製したガラスを細かく粉碎しそれを金型に入れて加圧する工程を導入し溶融過程で発生する気泡を消滅したことにより、気泡の残存による破壊応力の低下が避けられたのではないかと考える。したがって、本研究の手法により得られたガラスセラミックスは、いずれの結晶構造においても充分高強度であると判断することができる。なお、アノーサイト A③については焼成温度が焼結温度に達しなかったこと、および後の SEM 観察で示すように溶融急冷の際に気孔が生じたことにより強度が大きく低下したものと考えられる。また、ウォラストナイト W①に関しては高温下（1000°C以上）で焼成すると試験片表面が溶けて電気炉からの取り出しができず、曲げ試験を行うことができなかった。

### 3. 4 SEM による表面観察

Fig.9 は、焼成した各試験片の破面を低倍率(100 倍)と高倍率(4000 倍)で SEM 観察したものである。低倍率による観察で焼成中に発生する気孔の様子と組織の緻密性、高倍率による観察で結晶構造を評価することができる。低倍率による観察から、A③材については、試験片で大きな気孔が確認でき、低い破壊応力を示したのはこれらの欠陥が原因だと考えられる。一方、他の試験片では気孔も小さく焼成中の焼きしまりにより表面が緻密になっており、これより収縮率の向上や高い破壊応力が得られたものと考えられる。また高倍率による観察により、アノーサイトでは、方向性のある柱状の層状結晶が確認でき、ウォラストナイト、ゲーレナイトでは針状の結晶が連なって析出していることが確認できた。これらの析出した結晶は、XRD 結晶構造分析の結果とよく対応しており、アノーサイト、ウォラストナイト及びゲーレナイトの特徴を示していることより、目的とした生成物の結晶構造を同定することができた。

## 4. 結 論

産業廃棄物の有効利用の立場から、フライアッシュ、コンクリートスラッジ、ガラスカレットからアノーサイト、ウォラストナイト、およびゲーレナイトの結晶構造をもつガラスセラミックスを作製することを目的として 3 次元平衡状態図をもとに原材料の配合割合を決定した。各配合割合で調剤したサンプルを溶融固化した後、熱分析計により推定した結晶化温度まで再加熱して作製したガラスセラミックスについて、XRD による結晶構造解析四点曲げ試験およびその破断面の SEM 観察を行ったところ、次の結果が得られた。

(1) 本手法による混合比および焼成条件決定方法により、アノーサイト、ウォラストナイトおよびゲーレナイトの各結晶を有するガラスセラミックスを作成できることがわかった。

(2) いずれの結晶を有するガラスセラミックスも曲げ強

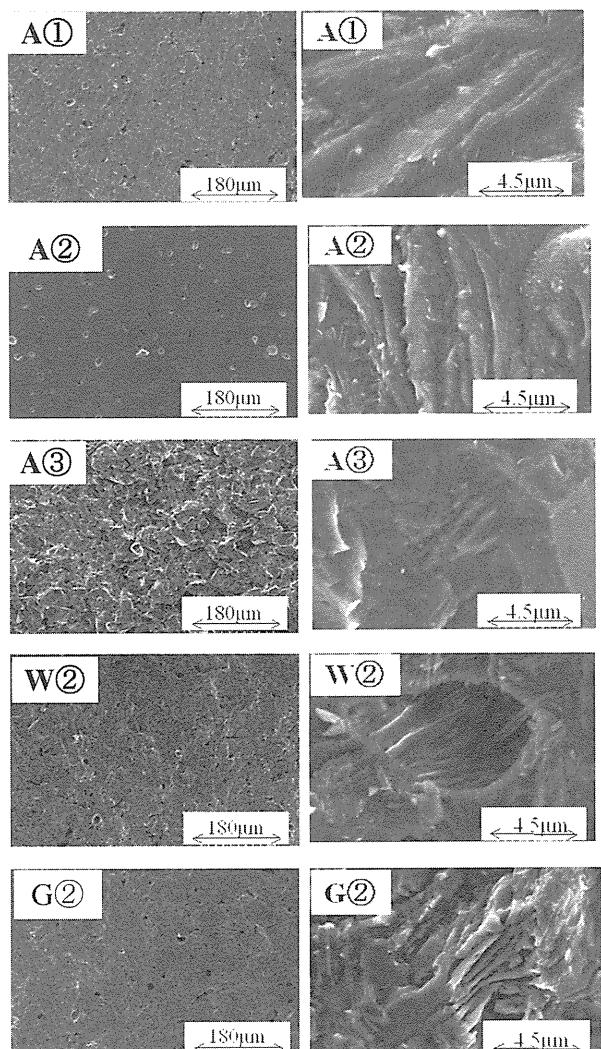


Fig.9 SEM observations of samples for the  
studied glass-ceramics

度は大理石の約 4~5 倍程度の非常に高い値であり、他の産業廃棄物系ガラスセラミックスと比較しても強度が劣らないことより、建材用材料として充分実用化が可能であると判断した。

## 参 考 文 献

- 1) Suzuki, S. and Tanaka, M.: Glass ceramic from sewage sludge ash, *J. Mat. Sci.*, **32** (1997), 1775-1779.
- 2) Barbieri, L. et al.,: Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20-14-15**(2000), 2477-2483.
- 3) Leroy C. et al.,: Production of glass-ceramics from coal ashes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(2001), 195-202.
- 4) Park, Y. J. and Heo, J.: Conversion to glass-ceramics made by MSW incinerator fly ash for recycling, *Ceramic International*, **28-6**(2002), 689-694.

- 5) Park Y. J. et al.,: Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, *Ceramic International*, **29**(2003), 223-227.
- 6) Karamanov A. et al.,: Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes. Part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallization, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**( 2003), 827-832.
- 7) Karamanov A. et al.,: Sintered glass-ceramics from incinerator fly ashes. Part II. The influence of the particle size and heat treatment on properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**(2003), 1609-1615.
- 8) Park Y. J. et al.,: Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, *Ceramic International*, **29**(2003), 223-227.
- 9) Ilic M. et al.,: Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, *Fuel*, **82**(2003), 331-336.
- 10) Cheng T. W. and Chen Y. S.: On formation of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash, *Chemosphere*, **51**(2003), 817-824.
- 11) Tanaka M.: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics of the composition based on Inorganic waste(in Japanese), *J. Ceramic Soc. Japan*, **112**( 2004), 655-660.
- 12) Tanaka M. et al.,: Glass-Ceramics for Construction Materials Synthesized from Municipal Incinerator Residue, *J. Ceramic Soc. Japan*, **113**( 2005), 573-578.
- 13) Ikeda K. et al.,: Development of High Strength Fly Ash Glass Ceramics: Influence of Additive on Material Properties, *J. Solid Mechanics and Materials Eng.*, **1**( 2007), 1017-1025.
- 14) Levin E. M., et al.,:Phase Diagrams for Ceramics, *The Am. Ceram. Soc.*, **11**(1964), 219-219.