

多成分系ガラスからの微細孔材創製を目指した ガラス分相現象の解析



研究ノート

鈴木賢紀*

Materials Design for Creating Porous Glass using
Spinodal Decomposition of Multi-component Silicate Glass

Key Words : slag, spinodal decomposition, multicomponent silicate glass,
Gibbs energy, porous glass

1. 緒言

鉄鋼を始めとする金属製錬やごみ溶融処理から生じるスラグの高付加価値材料への再資源化が求められている。

鉄鋼製錬から生じる高炉スラグの組成を **Table 1** に示す。鉄鋼スラグは一般に SiO_2 , CaO , Al_2O_3 を主成分とする多成分系酸化物である。ごみ溶融処理から生じるスラグは、さらに Na_2O などのアルカリ金属酸化物と重金属成分を含む。

Table 1 Composition of blast-furnace slag.¹⁾ (mass%)

SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	MnO	S	T.Fe
33.8	41.7	13.4	7.4	0.3	0.8	0.4

これまで、スラグの再資源化方法として路盤材やコンクリート粗骨材への利用が行われてきた。しかしながら、スラグの有効利用のために、機能性ガラス材料など、さらに付加価値の高い材料への転換も求められている。

一方、著者らはスラグ成分を含む多成分系ガラスに対して分相現象の解析ならびに同現象を利用した微細孔材創製のための材料設計を試みている。²⁻⁷⁾ 以下では著者らがこれまでに得た成果と今後の課題について述べる。

2. ガラスの分相を利用したスラグからの微細孔材創製の可能性

スラグを原料とする多成分系ガラス材から機能性ガラス材料を得る手段として、著者らはガラスの分相を利用した微細孔材料の作製に注目した。**Fig. 1** には分相を利用した微細孔ガラスの作製過程⁸⁾を示す。まず、特定の組成を持つ単一相のガラスに熱処理を施すと、母相と異なる第2ガラス相が球状組織を形成する「バイノーダル型分相」、または組成の異なる2つのガラス相が絡み合い3次元網目状組織を形成する「スピノーダル型分相」のいずれかによって分相が進行する。次に、スピノーダル型分相で生じた網目状組織から片方のガラス相を酸溶出させることによって、微細孔組織を有するガラスを作製することができる。この微細孔ガラスは汚水中の不純物を除去するフィルター材などへの応用展開が期待できる。

ガラスの分相現象ならびに微細孔材料の作製については、これまでに種々の酸化物ガラスに対して実験を主体とした研究が行われており、⁹⁻¹⁴⁾ 工業的にも、シラス火山灰を原料とする多成分系ガラスに対してスピノーダル型分相を利用した微細孔材料の作

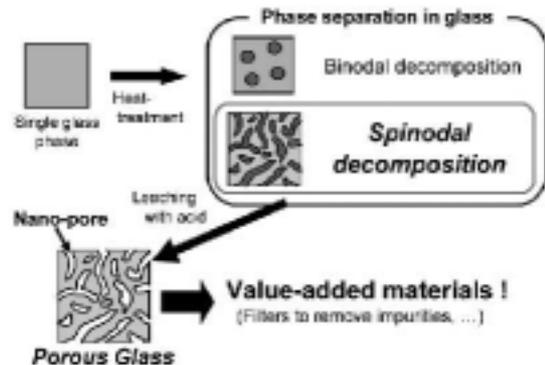


Fig. 1 Schematic diagram showing the fabrication of porous glass by phase separation of glass.



* Masanori SUZUKI

1981年9月生
大阪大学大学院工学研究科 マテリアル
生産科学専攻卒業(2010年)
現在、国立大学法人 大阪大学大学院工
学研究科 マテリアル生産科学専攻 界
面制御工学領域 助教 博士(工学)
熱力学、界面制御工学、融体物性論
TEL : 06-6879-7468
FAX : 06-6879-7468
E-mail : suzuki@mat.eng.osaka-u.ac.jp

製例がある。¹⁵⁾

しかしながら、特に多成分系ガラスに対して分相を生じるための組成・温度条件は経験則に基づいている。多種多様な成分を含むスラグを原料として得られるガラス材に対しては、分相を生じる組成・温度域を予測する解析手法の構築が必要である。

3. 熱力学データベースを利用したガラス分相条件の予測の可能性

多成分系酸化物のガラスから分相を生じる組成・温度条件を予測する方法として、著者らは熱力学データベースを利用した相平衡の熱力学的解析に注目した。

スラグのような多成分系酸化物に対して平衡状態の相平衡を熱力学計算によって予測するため、液相に対する自由エネルギー組成・温度依存性を表す熱力学データベースが構築されてきた。^{16,17)}しかしながら、多成分系の酸化物ガラスにおいて分相の起こる組成・温度域を熱力学的解析によって予測した例はない。

ガラスの分相は準安定状態における2液相分離に対応することから、ガラスを過冷却状態の液相とみなして解析を行うことによって、分相が起こる組成・温度条件を予測できる可能性がある。もし、熱力学データベースを利用した熱力学計算によって多成分系ガラスから分相を生じる組成・温度域を予測できれば、スラグを原料とする多成分系ガラス材から分相を利用した微細孔材料など機能性ガラス材料の創製のための有効なガラス組成設計方法になり得る。また、熱力学データベースの新たな応用展開に繋がりを、学術的にも有意義といえる。

4. 多成分系ガラス分相域の予測に関する研究成果^{2,3)}

著者らはスラグ成分を含む多成分系酸化物に対してガラスを過冷却状態の液相とみなし、分相を生じる組成・温度域の予測を試みた。Fig. 2にはSiO₂-CaO-MgO-Na₂O系のガラスにおける分相域の計算結果を示す。同図はNa₂O以外の成分の濃度の総和を100 mol%に換算しており、黒の破線で囲まれた領域はスピノーダル型分相、灰色の実線で囲まれた

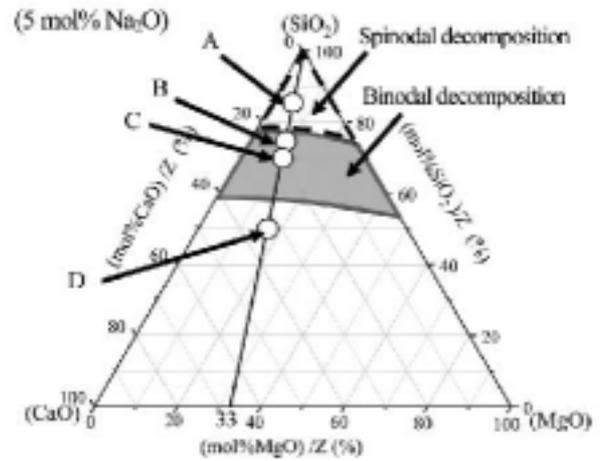


Fig. 2 Predicted metastable miscibility gap of SiO₂-CaO-MgO-5 mol% Na₂O system at 948 K. (Z = mol% (SiO₂ + CaO + MgO), A-D: glass compositions for experimental studies)

領域はバイノーダル型分相が生じる組成域に対応する。分相域の予測に用いる液相自由エネルギーの計算には、溶融酸化物系に対してPeltonらが構築した熱力学データベース^{17,18)}を利用した。

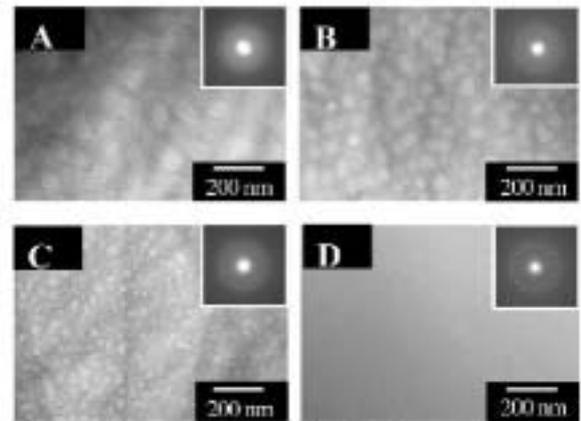


Fig. 3 Electron micrographs of glasses after heat-treatment at 948 K for 192 h.

Fig. 3にはFig. 2中A~Dの組成について熱処理を施したガラスにおけるミクロ組織の観察結果を示す。図中の右上に示す電子線回折の結果には結晶相の存在を示す回折点やリングは見られないことから、観察を行った領域において試料はガラス状態であることがわかる。分相域に含まれる組成A, B, Cについて、ガラスAにはスピノーダル型分相に対応する網目状組織が、ガラスB, Cにはバイノーダル型分相に対応する球状組織が一樣に形成されていた。一方、分相域の外側であるガラスDには、熱

処理後にもミクロ組織の形成は見られなかった。以上から、分相によるミクロ組織の組成依存性は熱力学計算によって予測された分相域に対応することがわかった。

5. 多成分系ガラスの分相を利用した微細孔材の作製^{4,6)}

ガラス材から分相を利用して微細孔ガラスを得るためには、スピノーダル型分相で生じた網目状ガラス組織から片方の相を除去する必要がある。著者らは、分相で生じた片方の相を容易に除去できるように、スピノーダル型分相の発現を予測したSiO₂基ガラス組成からSiO₂濃度の一部を酸溶液への溶解度が高いB₂O₃へ置換して新たな多成分系ガラス組成を設計し、微細孔ガラスの作製を試みた。

Fig. 4には以上の方法で組成を設計したSiO₂-CaO-Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃系のガラスに熱処理を施して得られた分相ミクロ組織、ならびに熱処理後ガラスを酸処理して得られた微細孔ガラスにおけるミクロ組織の観察結果を示す。酸処理後のガラスには分相によるミクロ組織と同等の形態を持つ微細孔組織が観察され、分相で生じた片方のガラス相が選択的に除去されていることがわかった。したがって、B₂O₃を含む多成分系ガラスからスピノーダル型分相によって網目状組織を形成させ、片方のガラス相を酸処理で除去することによって微細孔ガラスの作製が可能であることがわかった。

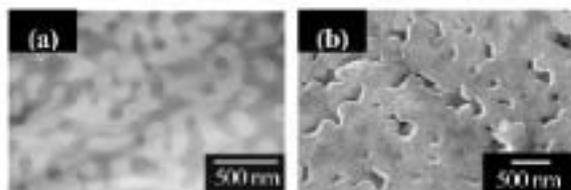


Fig. 4 Electron micrographs of (a) spinodal-decomposed glass (Annealing condition: 993 K, 96 h), (b) porous glass made from 60 SiO₂-14 CaO-3 Al₂O₃-6 Na₂O-17 mol% B₂O₃ glass.

さらに著者らは、光触媒作用を示すTi酸化物を含む微細孔ガラスの作製を試みた。⁵⁾スピノーダル型分相の発現を予測したSiO₂基ガラス組成からSiO₂濃度の一部をB₂O₃, TiO₂へ置換し、Ti酸化物を含む多成分系ガラスを作製した。このガラスに対する熱処理後ならびに酸処理後におけるミクロ組織

の観察結果をFig. 5に示す。熱処理後のガラスにはスピノーダル型分相に対応する網目状組織が形成され、さらに片方の相を酸処理で除去することによって微細孔ガラスを得ることができた。この微細孔ガラス中のTi酸化物は4配位状態で存在し、光触媒作用による環境汚染物質の分解に対して好適であることが見出された。

以上から、SiO₂基多成分系ガラスから分相が生じる組成条件の予測結果に基づき、SiO₂濃度の一部をB₂O₃へ置換することによって種々の機能性微細孔材の作製に適したガラス組成の設計が可能であることがわかった。

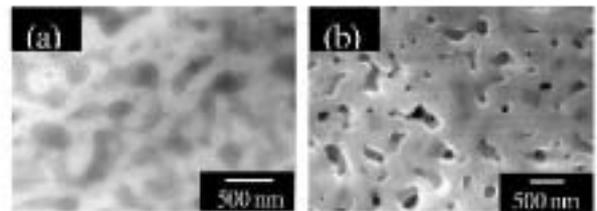


Fig. 5 Microstructures of (a) heat-treated glass (Annealing condition: 993 K, 96 h), (b) porous glass made from 65 SiO₂-13 CaO-3 Al₂O₃-5 Na₂O-11 B₂O₃-3 mol% TiO₂ glass.

6. まとめと今後の課題

スラグの成分を含む多成分系ガラス材から分相を利用した微細孔材の創製を目指し、本研究ではSiO₂を含む多成分系酸化物に対してガラスを過冷却状態の液相とみなして熱力学計算を行い、分相の起こる組成・温度条件の予測を試みた。さらに、ガラスから分相が生じるか否かを実験的に検討した結果、SiO₂を主成分とする多成分系ガラスにおいては分相域の予測結果に対応して実際にガラスから分相が生じることがわかった。

また、分相で生じた片方の相を酸処理で除去することによって微細孔ガラスの作製を試みた。スピノーダル型分相の発現を予測したSiO₂基ガラス組成からSiO₂濃度の一部をB₂O₃に置換して作製した多成分系ガラスにおいて、分相で生じた片方の相にはB₂O₃が濃化し、このガラス相を除去して微細孔ガラスを作製できることがわかった。さらに、上述のガラス組成設計手法を用いて、光触媒作用を示すTi酸化物を含む微細孔ガラスの作製も行った。

今後の課題として、B₂O₃を含む酸化物のガラスから分相域を予測可能な熱力学データベースの発展

が必要である。本研究では、実験でスピノーダル型分相の発現を見出した B_2O_3 を含む多成分系ガラス組成に対して分相の予測を試みたが、熱力学計算からは分相の可能性は見出されなかった。⁴⁾ ただし、分相の予測に用いた熱力学関数や熱力学データベースは SiO_2 を主成分とする酸化物に対して導出されたものであり、 B_2O_3 を含む酸化物に対してはガラスの分相域を正確に予測できない可能性がある。

もし、 B_2O_3 を含む酸化物に対して平衡状態の相平衡とガラス状態の分相域を予測可能な熱力学関数を導出できれば、熱力学データベースの更なる発展に繋がり、スラグのような多成分系のガラス材から分相を利用した機能性微細孔材創製のための高度な組成・温度条件の設計手法として有用であると考えられる。

引用文献

- 1) 藤原稔：鉄鋼スラグの有効利用の現状と今後の課題，白石記念講座，日本鉄鋼協会，(2003)。
- 2) M. Suzuki, T. Tanaka: ISIJ Int., 46 (2006) 1391-1395.
- 3) M. Suzuki, T. Tanaka: ISIJ Int., 48 (2008) 405-411.
- 4) M. Suzuki, T. Tanaka: ISIJ Int., 48 (2008) 1524-1532.
- 5) M. Suzuki, T. Tanaka: ISIJ Int., 50 (2010) 509-514.
- 6) M. Suzuki, T. Tanaka: J. Phys., Conf. Ser. 169 (2009) 012078.
- 7) 鈴木賢紀, 田中敏宏：高温学会誌, 37 (2011) 23-28.
- 8) 山根正之ら著：ガラス工学ハンドブック，朝倉書店，(1999)。
- 9) Y. Moriya, D.H. Warrington, R.W. Douglas: Phys. Chem. Glasses, 8 (1967) 19-25.
- 10) D.G. Burnett, R.W. Douglas: Phys. Chem. Glasses, 11 (1970) 125-135.
- 11) T. P. Seward, D. R. Uhlmann, D. Turnbull: J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 278-285.
- 12) W. Haller, D. H. Blackburn, J. H. Simmons: J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 120-126.
- 13) W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, R. J. Charles: J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 34-39.
- 14) T. H. Elmer, M. E. Nordberg, G. B. Carrier, E. J. Korda: J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 171-175.
- 15) 中島忠夫, 黒木裕一：日本化学会誌, (1981) 1231-1238.
- 16) H. Gaye, J. Welfringer: Proc. 2nd. Int. Symp. Metall. Slags Fluxes, (1984) 357-374.
- 17) A. D. Pelton, M. Blander: Metall. Trans., 17B (1986) 805-815.
- 18) C. W. Bale, A. D. Pelton, W. T. Thompson, G. Eriksson: FactSage, Ecole Poly-technique, Montreal, (2001), <http://www.crct.polymtl.ca>.

