



| | |
|------------------|---|
| Title | 失透法によるフッ素マンガシリヒテライト石綿の合成 |
| Author(s) | 斎藤, 肇; Saito, Hajime; 田草川, 信雄 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 35, 279-285 |
| Issue Date | 1964-06-30 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/40731 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 35_279-286.pdf |



失透法によるフッ素マンガシリヒテライト石綿の合成

斎藤 肇
田草川 信雄

Synthesis of Asbestos Mass by Devitrification Method from Fluor-Mn-Richterite Composition Glass.

Hajime SAITO
Nobuo TAKUSAGAWA

Abstract

Synthesis of fluor-Mn-richterite crystal was carried on by devitrification method from its composition glass.

Well crystallized mass of fluor-Mn-richterite could not be obtained by heat treatment of the theoretical composition glass in the air for the reason that various foreign minerals were crystallized in the glass in consequence of oxidation of Mn^{++} to Mn^{+++} in the batch.

The good results were obtained in an reducing atmosphere at $1000^{\circ}C$ with the small rate of crystal growth of $5 \mu/hr.$ from the theoretical composition glass, but with the large rate of $120 \mu/hr.$ from the glass having composition in an excess fluorine amount of two percent over the theoretical fluorine amount in the glass.

The oxidation of Mn^{++} in the batch and a fluorine amount in the glass had an important effect on the crystallization.

1. 緒 言

筆者らの過去における石綿の合成に関する研究結果から、角閃石系石綿を熔融体から合成するとき、結晶化の良好な系列のもの一つはリヒテライト系列であった¹⁾。また、天然のリヒテライトの代表組成は $Na^{⑧} \cdot NaCa^{⑥} \cdot Mg_5^{⑧} \cdot Si_8^{④} \cdot O_{22} \cdot (OH)_2$ (○印は陽イオンの配位数) であり、合成石綿は OH イオンの代りに F イオンを含むものであるが、この代表組成中の 8, 6, 4 配位の位置を同像置換可能な種々のイオンで置換してえられる 47 種類の組成に相当する原料混合組成の熔融体から、徐冷法により石綿結晶塊を同一合成条件下に合成し、その結晶化について検討した結果、Ca を Mg で同時に Mg 一つを Mn で置換した組成からの結晶化はもつとも良好でかつ結晶生長速度も大きかった²⁾。一方、一般にフッ素のような揮発成分を含む熔融体から結晶を合成するときは、高温ほど揮散量が多いので、結晶析出温度附近における熔融体の組成は理論組成と異なるものとなり、ガラス質を生成しやすくなるために結晶化に大きく影響するのみならず、揮散量は合成条件により大きく変動するので原料混合組成の補正はかなり

困難である³⁾。また、近年目的とする結晶組成のガラスを短時間反応により生成させ、このガラスの失透現象を利用して低温で結晶を合成する方法が行なわれているが^{4),5)}、これもケイ酸鉛カリ組成中の鉛の高温での揮散並びに原子価の変動を考慮した合成法である。以上の理由から、本報ではこのような失透法を石綿の合成に適用しうる可能性について検討した結果について報告する。

2. 実験および結果

2.1 原料ガラスの調製

2.1.1 使用原料: Na_2CO_3 , MgO , MnCO_3 , SiO_2 はほとんど純粋いものを使用し、 MgF_2 は 95.97%, 不純物として MgO 3.14%, SiO_2 0.34%, Fe_2O_3 0.54%, CaO 0.24% を含むものを用いた。

2.1.2 原料混合物の加熱変化: 以上の原料を理論混合組成割合 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot \text{MnCO}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ に混合し $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の温度上昇度で 1400°C までの加熱減量曲線を求めた結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 から、減量は 390°C から急激に増加し 980°C までに約 9.6% を示す。これは混合物中の CO_2 の放出量に大体一致する。それ以後は再び減量は大きくなるが、これはフッ素の揮散によるものである。フッ素の揮散は原料混合物の加熱条件により、また容器の形状によっても異なるが、以上からこの実験では原料混合物を加熱量の大きい変化のある 400° および 700°C で 30 分保持し、他は $6\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$ の定速度で 1350°C まで上昇し 2 時間保持して溶融後、容器より流出急冷した。このガラス中のフッ素量を硝酸トリウム法⁶⁾ で定量した結果、この実験条件下では 14.9% のフッ素が揮散した。

2.1.3 原料ガラスの生成: 過去の実験結果⁷⁾ から水蒸気の存在しないときは、揮散フッ素の 4/5 は SiF_4 , 1/5 は NaF として揮散するので、生成ガラス組成が可能な限り理論組成に近いガラスをうるために原料混合割合の補正を行ない、 $1.035 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (3.825\text{—}3.785) \text{MgO} \cdot (1.175\text{—}1.215) \text{MgF}_2 \cdot \text{MnCO}_3 \cdot 8.075 \text{SiO}_2$ の二種類の混合組成のものを用いた。こ

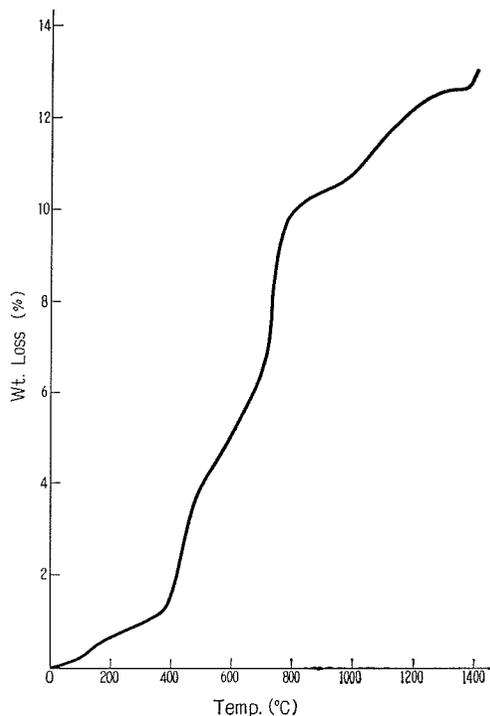


Fig. 1. Wt. Loss Curve of Raw Materials Mixture

の組成の混合物を上述と同一条件下に熔融してガラスを生成し、この中のフッ素量を分析した結果、フッ素揮散量はそれぞれ 15.9%, 16.3% でフッ素モル含有量は 1.98 および 2.04 で理論組成に大体近いフッ素含有量のガラスをえた。

2.2 開放雰囲気中での結晶化

2.2.1 示差熱分析： 以上二種類のガラス中、フッ素含有量 1.98 モルのガラスを 250~325 メッシュに粉碎し、温度上昇速度 4~5°C/min の条件下で示差熱分析を行なった結果を Fig. 2 に示した。

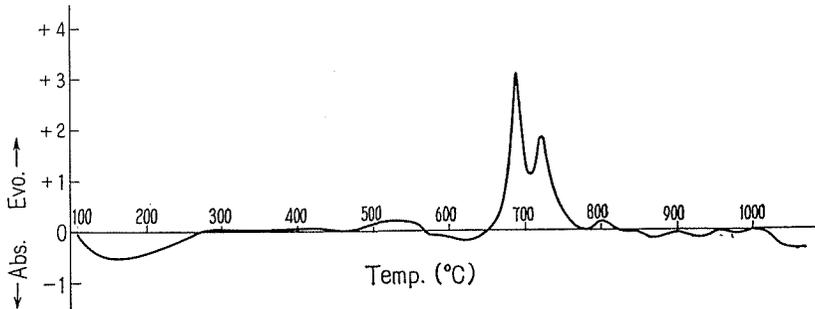


Fig. 2. D.T.A. Curve of Mother Glass

Fig. 2 から鋭な発熱ピークは 690° および 725°C に認め、これらの温度で二種類の結晶が析出すると考えられる。また 600°C 以下の発熱と、それ以上の温度での吸熱はいずれもゆるやかであるが、ガラスの転移によるものと判断される。

2.2.2 X線回折による析出結晶の検討： 示差熱分析結果によると、この条件下では二種類の結晶の結晶を析出するので、析出結晶の検討を行なうとともに各温度に保持したときの析出結晶の結晶化状態を知る目的でつぎの実験を行なった。すなわち、原料ガラスを 600~1100°C 間の各温度に 2 時間保持したものの X 線回折線を一定条件下に求めた。この結果、析出結晶は Si_2O_5 の構造単位をもつケイ酸四面体の三隅が共有されて結合した層状構造からなる結晶と Si_4O_{11} の構造単位をもつケイ酸四面体の一つおきの二隅が共有されて結合した繊維状構造の二重鎖からなる結晶であった。その各結晶の最強線の強さと温度との関係を図 3 に示した。

Fig. 3 の析出結晶の最強線の強度は回折条件が一定であるので結晶化度を示すものと考えられるが、このとき

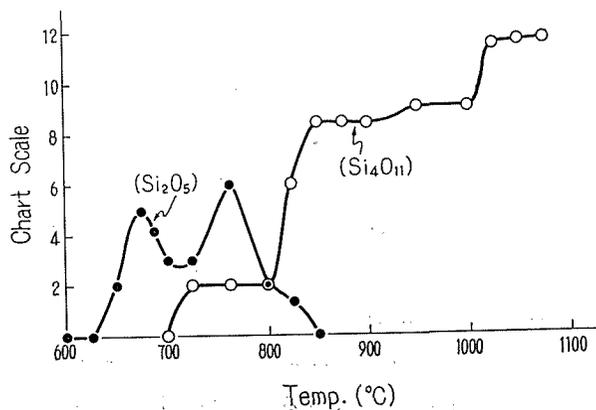


Fig. 3. X-ray Diffraction Strength of Separated crystals

生成結晶の大きさの変化は後述のようにきわめて小さいので、大体結晶生成量を示すものと考ええる。このことから、 Si_2O_5 を構造単位とする結晶は 650°C 附近から生成しはじめ 850°C 以上では析出しない。 Si_4O_{11} を構造単位とする石綿結晶は、 725°C 附近から析出しはじめ、 800°C をこえると多量の結晶を析出し、前者の結晶の析出しない温度まで急増し以後は漸増する。前者の結晶が析出しはじめる 650°C で示差熱分析ではピークを示さないのは、この温度でのガラスの転移速度が大きく吸熱が大きいためであり、後者の結晶が析出しはじめる温度 725°C では転移速度は小さいのでピークを示すものと考えられる。前者の結晶が析出する理由は二つ考えられる。一つは原料ガラス調製時におけるルツボの侵蝕によりガラス中にルツボから入るであろう Al イオン、一つは原料混合物中の Mn^{++} の酸化による Mn^{+++} イオンに原因があると思われる。すなわち、これらのイオンはケイ酸四面体の Si の一部を置換するとき、 Si_2O_5 の構造単位をもつ結晶を生成しやすく、 Si_4O_{11} の構造単位をもつ結晶を生成しがたいことによる。したがって、残存 Mn^{++} がイオン結合的に結晶中に入り石綿を生成しやすい温度附近では前者の結晶析出は少なくなるが、それをこえると再び前者の結晶は析出しやすくなる。さらに高温になると、原料ガラス生成炉は若干還元雰囲気になるように SiC 系発熱体を使用しているので前者の結晶は析出しにくくなり石綿結晶を多量に析出する。この実験条件下では結晶化度は大きくなっても長繊維状晶をうることは困難であった。その主原因はガラス組成中の Mn^{+++} のために石綿結晶濃度が減少することと、生成した Si_2O_5 を構造単位とする結晶が石綿核生成を促進して核発生が顕著になることによると考えられる。したがって強い還元雰囲気中でガラスを生成させ Mn^{++} を Mn^{+++} に酸化しない条件下で急冷ガラスを調製しようとしたが、このような条件下では急冷過程において失透をおこし完全なガラスはえられない。このことから、本実験と同様な方法で完全なガラスを調製した後、還元雰囲気中で結晶化することが必要である。

2.3 還元雰囲気中での結晶化

2.3.1 フッ素含有量不足ガラスの結晶化： 原料ガラス中のフッ素モル量 1.98 のものを使用し、このガラス 10~20 メッシュ粒度間のを $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で 1 時間保持して結晶化した。処理物は X 線回折により析出結晶の種類、結晶化度を求めた。結晶化度は結晶化物のピークを示さない $2\theta=25.5^\circ$ におけるハローの高さから Ohlberg⁹⁾ の方法を用いて計算し、また 320 倍の顕微鏡下から測定した結晶の大きさと結晶化度から結晶数を計算した。この結果および外観を Table 1 および Fig. 4 に示した。

以上から還元雰囲気を用いたときは、開放雰囲気に比して Si_2O_5 を構造単位とする結晶の析出は少なくまたその析出温度範囲もせまくなり、石綿結晶生成温度も早くなる。 1075°C 以上ではガラスの軟化によるフッ素の揮散がおこるので輝石を析出しやすくなる。結晶化度は 850°C をこえると大きくほぼ一定となり、結晶核発生数は $850\sim 900^\circ\text{C}$ を境にして急に小さくなりかつ生長速度もはやくなる。しかし 1075°C をこえると結晶化度は不良となり、また生長速度は 1000°C をこえると小さくなるのはガラス粘度の低下とそれによるフッ素の揮散によるも

Table 1. 処理物の外観および析出結晶状態

| 温度 (°C) | 処理物の色 | 析出結晶構造単位 | 結晶化度 (%) | 最大結晶の長さ (μ) | 析出結晶数 (/100 μ^2) |
|------------|---------|--|-------------|----------------------|--------------------------|
| 600 | 黒 | — | — | — | — |
| 625 | " | — | — | — | — |
| 650 | " | Si ₂ O ₅ | — | — | — |
| 675 | " | " | 22 | — | — |
| 700 | 黒 褐 | Si ₂ O ₅ , Si ₄ O ₁₁ | 50 | 0.4 | 398 |
| 750 | 灰 黒 褐 | " | 61 | 0.5 | 312 |
| 800 | 強 灰 黒 褐 | Si ₄ O ₁₁ | 67 | 0.7 | 173 |
| 850 | " | " | 88 | 1.0 | 112 |
| 900 | 灰 | " | 92 | 2.0 | 29 |
| 950 | 弱 灰 | " | 92 | 3.0 | 13 |
| 1000 | " | " | 89 | 4.7 | 5 |
| 1025 | 弱 褐 | " | 89 | 4.2 | 6 |
| 1050 | 褐 | " | 89 | 4.2 | 6 |
| 1075 | " | SiO ₃ | 89 | — | — |
| 1100 | 赤 褐 | " | 78 | — | — |
| 1150 | " | " | — | — | — |
| 1200 | " | " | — | — | — |

註 最大結晶の長さおよび析出結晶数はいずれも Si₄O₁₁ を構造単位とするものについての測定値

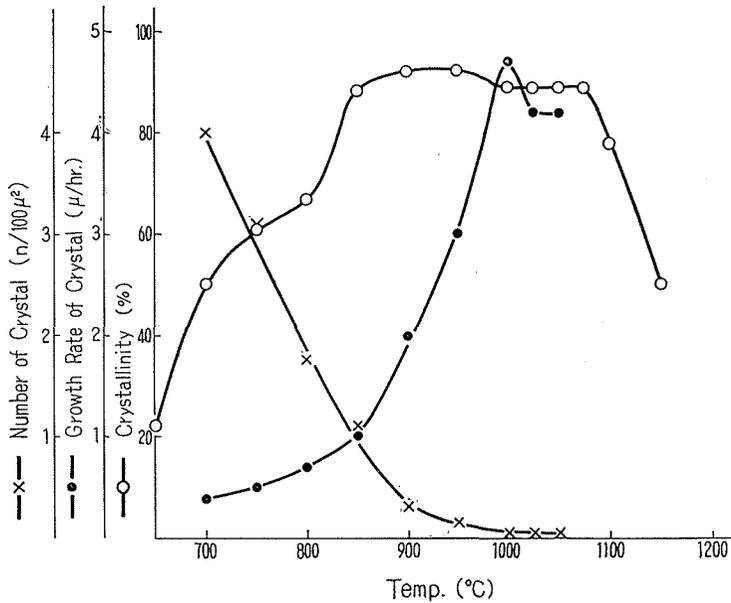


Fig. 4. Crystallization State of Treated Glass

のである。また処理物の外観から、黒色ガラスは還元されて次第に色はうすくなるが1000°Cをこえると再度色はこくなり空気の対流によって酸化性雰囲気になるものと思われる。1000°Cにおける最大生長速度はこの雰囲気とガラスの粘性の温度係数の双方によるものと考えられる。

2.3.2 フッ素量過剰含有ガラスの結晶化： 以上のガラスの結晶化では、還元雰囲気においても1000°Cにおいて最大生長速度約5 μ /hrしか示さずまた高温では輝石を生成しやすいのでフッ素過剰組成について実験した。このときフッ素含有量が非常に過剰のときは、石綿濃度の低下により結晶生長が不良となることは溶融体からの石綿の合成結果⁹⁾から明らかである。したがって、フッ素量が理論モル数より若干過剰の実験結果から適量と考えられる2.04モル含有組成のガラスを用いた。これを還元雰囲気中で850~1150°Cの各温度で1時間結晶化したものについて、X線により析出結晶および結晶化度を検討し、顕微鏡下で結晶の大きさおよびガラス部を観察した結果をTable 2およびFig. 5に示した。

Table 2. 処理物の結晶化状態

| 温度 (°C) | 析出結晶の構造単位 | 最大結晶の長さ (μ) | 結晶化度 (%) |
|------------|--|----------------------|-------------|
| 850 | Si ₄ O ₁₁ | 42 | 67 |
| 900 | " | 66 | 82 |
| 950 | " | 91 | 92 |
| 1000 | " | 118 | 99 |
| 1050 | " | 103 | 92 |
| 1100 | Si ₄ O ₁₁ , SiO ₃ | — | 85 |
| 1150 | SiO ₃ | — | 82 |

この結果、結晶化度および結晶生長速度は同一温度でもフッ素含有モル数1.97のガラスに比して大きくなり、輝石の析出する温度も高くなる。特に結晶生長速度は1000°Cで約120 μ /hrで約25倍の速度で生長する。これはフッ素過剰によるガラスの粘性の低下に主原因があるが、このときフッ素の揮散の影響は輝石の析出状態を比較すれば非常に小さいものと考えられる。以上から適量のフッ素過剰はガラスの結晶化に予想以上の大きい影響をおよぼすことを知った。

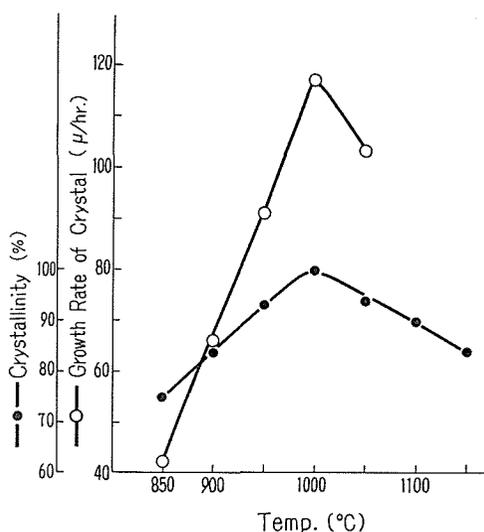


Fig. 5. Crystallinity and Growth Rate of crystal in Treated Glass

3. 結 論

フッ素マンガンリヒテライト系石綿組成ガラスから失透法によって合成石綿をうる可能性について検討してつぎの結果をえた。

1. Mn⁺⁺を含むフッ素リヒテライト組成原料混合物から開放雰囲気中で溶融してガラス

を調製するときは、 Mn^{++} の大部分は Mn^{+++} に酸化される。これを結晶化するときは、 Mn^{+++} がSi四面体中に入った Si_2O_5 を構造単位とする異種結晶が石綿結晶を析出する温度範囲より低温温度範囲で生成しやすく、これが石綿結晶析出温度に影響した核発生数が多くなり長繊維はえられない。

2. 還元雰囲気中で Mn^{++} を含むガラスを調製することは、このガラスの失透速度が大きいため不可能である。

3. 開放雰囲気中で Mn^{+++} を含みかつフッ素含有量が理論値よりやや少ない組成ガラスを調製しこれを還元雰囲気中で結晶化するときは、異種結晶の析出も少なく析出温度範囲もせまくなり、最大生長速度は $1000^{\circ}C$ で約 $5\mu/hr$ であった。

4. フッ素含有量が理論量より若干過剰のガラスを開放雰囲気中で調製し、これを還元雰囲気中で結晶化するときは、結晶化度および結晶生長速度は温度に対して前項ガラスと同一傾向を示すが、結晶生長速度は約 $120\mu/hr$ となりフッ素含有量の影響は非常に大きく、また核発生数も非常に少ないので、このような方法で石綿を合成することが可能であると結論できる。

文 献

- 1) 斎藤 肇・小笠原虔一：工化 62, 976 (1959).
- 2) 斎藤 肇：工化 66, 18 (1963).
- 3) 斎藤 肇：工化 57, 488 (1954).
- 4) H. R. Shell, R. A. Hatch and D. L. Brown: Report of Investigation 5293, Bur. Mines (1957).
- 5) 斎藤 肇・田原川信雄：工化 65, 1952 (1962).
- 6) H. R. Shell and R. L. Craig: Anal. Chem. 26, 996 (1954).
- 7) 斎藤 肇：工化 57, 488 (1954).
- 8) S. M. Ohlberg and D. W. Strickler: J. Am. Cer. Soc. 45, 170 (1962).
- 9) 斎藤 肇：工化 56, 585 (1953).

附記：本研究は「合成石綿に関する研究(第20報)」に相当するものである。実験に協力された祇園浩孝君に謝意を表す。なお、本研究は昭和38年5月29日窯業協会東北北海道支部で講演した。