

1. 窯 業 部

1.1 桜島降下火山灰の利用研究

桜島降下火山灰と珊瑚石灰石の反応について（第1報）

国生徹郎，中重 朗，神野好孝，藺田徳幸

Reaction Products of The volcanic ashes erupted from Mt. Sakurajima and Coral Limestone

Tetsuro KOKUSHO, Akira NAKASHIGE, Yoshitaka KAMINO and Tokuyuki SONODA

水硬性セメント類似物を製造する目的で，桜島降下火山灰と珊瑚石灰石を粉碎調合し，電気炉中にて， $1,150^{\circ}\text{C}$ ， $1,200^{\circ}\text{C}$ ， $1,250^{\circ}\text{C}$ ， $1,300^{\circ}\text{C}$ で反応させた。

その反応焼成物について，化合物の生成過程を，粉末X線回折法にて検討した結果，水硬性化合物である， C_3A ， $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成を確認するとともに，未反応 CaO ， C_2AS ， $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ，ガラス質が認められた。

1. ま え が き

桜島の火山活動は，近年，活発化の様相を呈していることが，表1に示す，鹿児島市および桜島の大气汚染（降灰）調査（鹿児島大学工学部研究報告）からもよくわかる。

であるが，成分的にシラスより幾分，鉄分の多いことに着目し，珊瑚石灰石との反応による，セメント類似物の製造研究を行った。

今回は，桜島降下火山灰に添加物として，珊瑚石灰石を使用し，X線解析等を通じ，その結晶化機構について報告する。

表1. 桜島降下火山灰の降灰量

	鹿児島市平均降灰量 〔ton/km ² ・month〕	桜島平均降灰量 〔 " " 〕
昭和 55年度	6 5 (14 地点平均)	1,1 0 7 (6 地点平均)
56 "	8 5 (" ")	1,5 2 1 (7 " ")
57 "	1 3 2 (" ")	1,8 6 0 (" ")

桜島降下火山灰は，化学成分的に，シラスとの類似点が多いこと，又，昭和53年，活動火山対策特別措置法の施行により補助対象となり，道路スウィーパーの購入などがなされ，量的な確保が可能となったことなどより，工業原料としての利用開発を検討した。

粒度別分離による細骨材としての利用，粘土，軽石等による内・外装タイルの製造などが可能

2. 試料調整

2.1 原 料

本実験に用いた桜島降下火山灰（以下，火山灰という）は，鹿工試屋上堆積分のうち， 0.84 mm 以下のものである。斜長石を主成分とし，少量の石英を伴う。

珊瑚石灰石は，方解石を主成分とし，少量の石英を伴う，鹿児島県大島郡徳之島産のものをを用いた。

そのX線回折パターンを図1に，化学分析値を表2に，粒度分布を表3に示す。

なお，X線解析には，理学電気鋼製D-3 F型X線回折装置を用い，Target Cu, Filter Ni, Power 30KVP, 15mA, Scaler 1,000 C.P.S, Time const 1の条件で回折を行った。

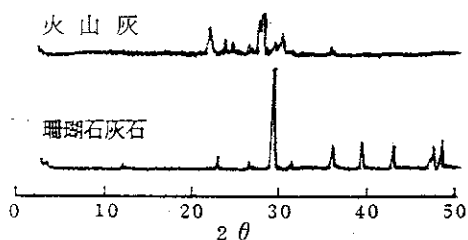


図 1. 火山灰と珊瑚石灰石の X 線粉末回折像

表 2. 火山灰と珊瑚石灰石の分析値 (wt. %)

	Ig·loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
火山灰	0.3	60.1	19.0	6.67	0.67	
珊瑚石灰石	41.2	3.7	1.3	0.5	—	
	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
火山灰	6.62	2.40	0.11	1.42	3.62	100.9
珊瑚石灰石	52.3	0.6	—	—	—	99.6

表 3. 火山灰の粒度分布 (wt. %)

<0.046mm	0.046 ~0.074mm	0.074 ~0.149mm
2.8	9.8	29.0
0.149 ~0.297mm	0.297 ~0.59mm	0.59 ~0.84mm
40.0	14.7	3.7

2.2 調 合

各試料は、乾式ボールミルにて、24時間以上粉碎した後、0.08mmを完通させ、表4に示す原料調合比にて、自動メノウ乳鉢にて調整した。

表 4. 調合比 (wt. %)

	火 山 灰	珊瑚石灰石
K-10	10	90
K-15	15	85
K-20	20	80
K-25	25	75
K-30	30	70
K-35	35	65

3. 焼 結

加熱による析出結晶の検討と、焼結状態の観察のため、各種調合試料で、直径10mm、高さ10mmの円筒状ペレットを作成し、無釉磁製ルツボに入れ、1150℃、1200℃、1250℃、1300℃に設定した高温電気マッフル炉（発熱体シリコンニット）にて1時間保持後、急冷した。

4. 焼結状態の観察と焼結体の X 線解析

各温度別の焼結体より、結晶の析出温度域及び結晶の種類を検討するため、焼成試料を微粉碎し、粉末 X 線回折を行い、生成化合物の同定を行った。

図2~7にその X 線回折像を、表5に各温度別による焼結状態の観察と、析出結晶の種類を示す。

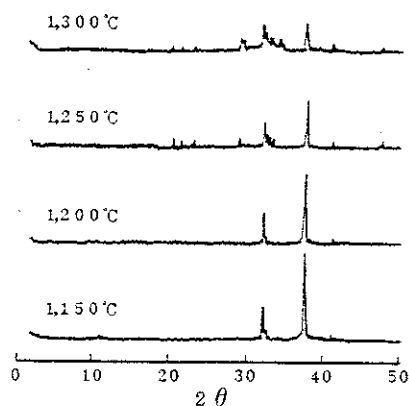


図 2. (K-10)

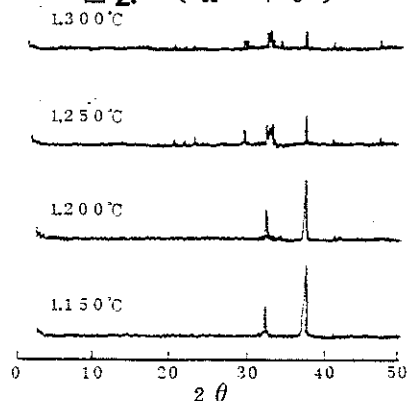


図 3. (K-15)

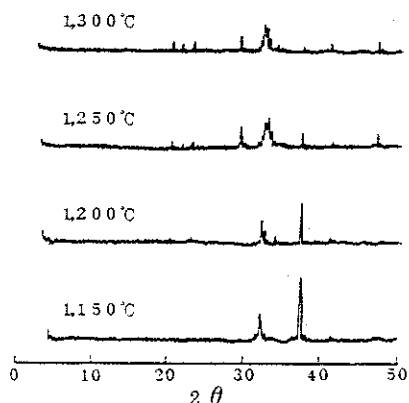


図 4. (K - 2 0)

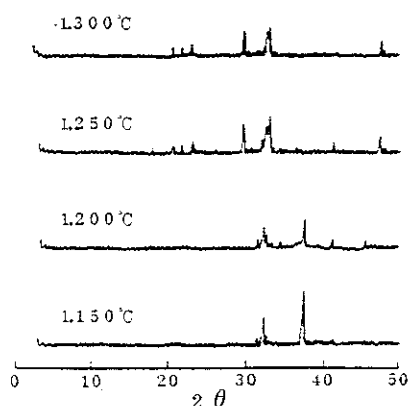


図 5. (K - 2 5)

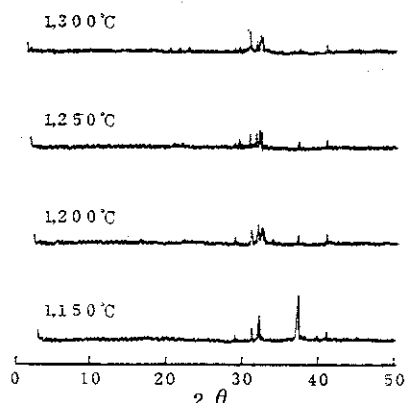


図 6. (K - 3 0)

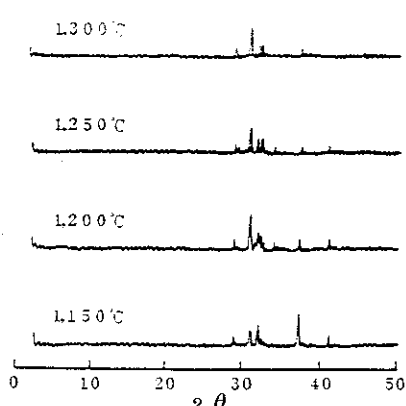


図 7. (K - 3 5)

K-10: 1,150°C, 1,200°Cでは, CaOとわずかな C_3A , $\beta-C_2S$ が認められるが, 1,250°C以上になると, C_3A , $\beta-C_2S$ とともに, $\gamma-C_2S$ の結晶がみられる。

これは, 急冷後ただちにダスティングをおこした現象を裏づけるものであり, $\alpha'-C_2S$ (中温型) $\xrightarrow{850^\circ C}$ $\gamma-C_2S$ (低温型) による粉塵化と思われる。

1,300°Cでは, ダスティング後, 粉塵化しない焼結部分が認められた。

K-15: K-10にはほぼ同様な現象が認められる

K-20: K-10, K-15にはほぼ同様な傾向がみられるが, 高温になるにつれ, 未反応のCaO

の占める割合が減少する。

K-25: K-20まで析出していた C_3A がなくなり, 代りに, 火山灰の配合割合の増加(H.M.の減少)に伴い, C_2AS が析出しはじめる。

また, K-20でもその傾向にあった様に, 高温における未反応CaOの占める割合が減少する。

K-30: 1,200°Cで未反応のCaOが少なく, $\beta-C_2S$ の析出が著しくなる。

K-35: $\gamma-C_2S$ の析出がなくなり, 1,200°Cより焼結が始まる。1,300°Cでは, 一部ガラス化も始まる。

表 5. 温度別焼結状態の観察と析出結晶の種類

	水硬率 (H.M) CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	1,150℃	1,200℃	1,250℃	1,300℃
K-10	3.5	C ⁺ , A, L	C ⁺ , A, L	C ⁺ , A, L, S (ダスティング)	C ⁺ , A, L, S (ダスティング) (一部焼結)
K-15	2.6	C ⁺ , A, L	C ⁺ , A, L	C ⁺ , A, L, S (ダスティング)	C, A, L, S (ダスティング) (一部焼結)
K-20	2.0	C ⁺ , A, L	C ⁺ , A, L, S	C, A, L, S (ダスティング)	C, A, L, S (ダスティング) (一部焼結)
K-25	1.6	C ⁺ , L, G	C ⁺ , L, S, G	C, L, S ⁺ , G (ダスティング)	C, L, S ⁺ , G (ダスティング)
K-30	1.3	C ⁺ , L, G	C, L, G	C, L, S, G (ダスティング) (一部焼結)	C, L, S, G (焼結, 一部ダ スティング)
K-35	1.1	C ⁺ , L, G	C, L, G ⁺ (焼結)	C, L, G (焼結)	C, L, G (焼結, 一部ガ ラス化)

C : CaO A : C₃A L : β -C₂S S : γ -C₂S G : C₂AS

5. むすび

桜島降下火山灰と珊瑚石灰石の組成別、温度別反応を検討した結果、 α' -C₂Sから γ -C₂Sへの転移を除けば、火山灰の比率の少ない範囲〔K-10～K-20（水硬率 H.M.3.5～2.0）〕では、C₃A, β -C₂S, γ -C₂S, 遊離CaOで構成されていたものが、火山灰の比率が大きくなるにつれ〔K-25～K-35（水硬率 H.M.1.6～1.1）〕、C₃Aの代りにC₂ASが析出する傾向にある。

K-35では、ダスティングが認められなかったが、1,250℃以上では、 α' -C₂S → γ -C₂S転移によるダスティングが少なからずおこっている。

今回の報告は、桜島降下火山灰と珊瑚石灰石による反応生成物の考察にとどまったが、鹿児島郡吉田町産の二次シラス（第3紀末から第4紀にかけての火山噴出物の二次堆積層）と珊瑚石灰石による同様な実験も並行して行ったので、これとの比較検討を行うとともに、その解析結果を糸口に、今後、生成を確認した水硬性化合物である、

C₃A, β -C₂Sを中心に、非水硬性 γ -C₂Sへの転移抑制など、従来よりも低温での水硬性セメントの製造研究を進めてゆく。

（文 献）

- 1) 窯業協会 窯業工学ハンドブック
1499～1718（1966）
- 2) 吉木文平 鋳物工学 242～245, 487～
500, 644～660
（1959）
- 3) 島田欣二, 山口秀紀, 梅輝実 窯協89〔7〕
387～390（1981）
- 4) 竹下寿雄, 前田滋, 今吉盛男他
鹿児島市および桜島の大気汚染（降灰）調査
第3～5報（1981～1983）