

6. 火山灰による磨耗の影響（破碎しやすさ・硬度）について

火山灰による水循環系、非常用ディーゼル発電機の機関内部における磨耗の影響について以下のとおり評価する。

1. 水循環系の内部の磨耗

火山灰による水循環系の内部における磨耗について、火山灰は砂等にくらべて破碎し易く※¹、硬度が小さい※²こと、またプラントの供用期間中において海水取水中に含まれる砂等の磨耗によるトラブルは発生していないことから、火山灰粒子による磨耗が設備に影響を与える可能性は小さい。

水循環系の内部には一定の水の流れがあり、冷却管等の内部に火山灰が長期に留まることは考えにくい。仮に火山灰粒子が内部に長期的に滞留したとしても、火山灰粒子の硬さは、モース硬度※³で約 5 程度であり、砂のモース硬度の約 7 程度と比較して、砂よりも硬度の低い火山灰による水循環系の設備に対する長期的な影響も小さいと考えられる。

2. 非常用ディーゼル発電機の機関内部の磨耗

非常用ディーゼル発電機の機関内部における磨耗について、仮に機関吸気に火山灰等の固形物が混入した場合でも、シリンダライナー及びピストンリングは磨耗に強い鋳鉄（ブリネル硬さ※⁴230 程度（SUS180 程度））であること、また前述のとおり、火山灰は砂と比較して破碎しやすく硬度が低く、定期検査ごとに行なうシリンダライナー及びピストンリングの点検においても砂等による有意な磨耗影響は確認されていない。

長期的な影響についても、シリンダライナー及びピストンの間隙内へ侵入した火山灰は、シリンダとピストン双方の摺動運動が繰り返されるごとに、更に細かな粒子に破碎され、破碎された粒子はシリンダライナー及びピストンリング間隙に付着している潤滑油により機関外へ除去されること、また火山灰が燃焼室内に一時的に滞留したとしても、排気ガスと共に大気へ放出されることから、火山灰粒子による長期的な影響も小さいと考えられる。

※1 武若耕司(2004):シラスコンクリートの特徴とその実用化の現状、コンクリート工学、vol.42、No.3、p.38-47

※2 恒松修二・井上耕三・松田応作(1976):シラスを主原料とする結晶化ガラス、窯業協会誌 84[6]、p.32-40

※3 モース硬度とは、一般的に鉱物の硬度に用いられる硬さの単位

※4 ブリネル硬さとは、一般的に金属等の工業材料に用いられる硬さの単位

以 上

シラスコンクリートの特徴とその実用化の現状

武 若 耕 司*

概 要 シラスコンクリートは、南九州に大量に存在する火砕流堆積物であるシラスを細骨材として利用したコンクリートを定義したものである。シラスは、密度が小さく吸水率は大きく、さらに多量の微粉末を含むことから、骨材としてはいわゆる規格外のものであるが、その一方で、火山灰の一種に分類されポゾラン活性があることも確認されている。本稿ではまず、シラスコンクリートの主な特徴や配合設計法、ならびに著者らが近年開発した高流動シラスコンクリートの概要を示す。さらに、1998年より鹿児島県で実施されているシラスコンクリートを実構造物に適用したモデル工事および、昨年実施された温泉地帯の橋梁工事における我が国初の本格的なシラスコンクリート施工事例を紹介する。

キーワード：未利用資源、火砕流堆積物、シラス、シラスコンクリート、ポゾラン、配合設計資料、耐久性

1. はじめに

シラスは、カルデラから高温のマグマが多量のガスを含んで噴出する際に、火山ガラスを主とする溶融物質の破片および粒子が熱い雲の状態となって流下し、堆積、溶融してできた発泡状の物質、いわゆる火砕流堆積物の一種である。このような火砕流堆積物の地層は全国各地に見られる。その最大の堆積量を誇る地層が、南九州一帯に今から2～10万年前に噴出した火砕流によって出来上がったシラス地層であり、その堆積量は鹿児島県内だけで優に600億m³を超えるといわれている。

この様に、この多量にありしかも未利用のシラスが、過疎化が進み産業が衰退化する南九州において資源として有効に活用できれば、この地域の産業構造の変革と活性化に与えるインパクトは極めて大きい。特に、建設材料として付加価値の高い形でシラスの利用が実現すれば、採取地近傍での大量使用が可能となり、地場産業の活性化に直結する。

そこで著者は、シラス地層が一度乱すと固結力を失って砂あるいはシルト状の物質となるという特性を生かして、粒状のシラスを細骨材として使用するコンクリート（以下、シラスコンクリートと称す）の検討に1986年より着手した。本文では、まず、これまでの研究成果として得られたシラスコンクリートの特徴を概説する。

また、昨今、環境保全の立場から海砂の採取規制が強化され、これまで海砂を主流として使用してきた南九州でもその代替骨材の確保が急務となってきた。このような状況の中、鹿児島県は、代替骨材としてのシラスの利用を検討するため、2001年に「シラスコンクリート検討委員会」を設置し、また、シラスコンクリートを用いたモデル工事を実施している。さらに、シラスコンクリートの耐久性上の特徴を生かして、昨年、我が国最初のシ

ラスコンクリートの本格的な実施工が、温泉地帯に建設される橋脚基礎構造物において実施された。本文の後半では、これらシラスコンクリートの実用化に向けた動きを紹介する。

2. 細骨材として使用するシラスの性質

2.1 概 説

半溶結状態で固化したシラス地層は、乱さない状態では粒子間にかなり強い固結力を持った岩状の性質を示すが、一度乱すとこの固結力は失われ、ミクロンオーダーの微粒子分から数10cmにも及ぶ軽石塊までを含んだ粒状体となる。ここでは、このような粒状体シラスの主な性質について取りまとめて示す。なお、シラスコンクリートでは、シラスを細骨材として使用する際、5mmのふるいを通過するシラス粒子は、0.15mm以下の微細粒分も含めてすべて用いることにしている。したがって、以下に示すシラスの諸性質は、この5mmのふるいを通過するシラスについてのものである。

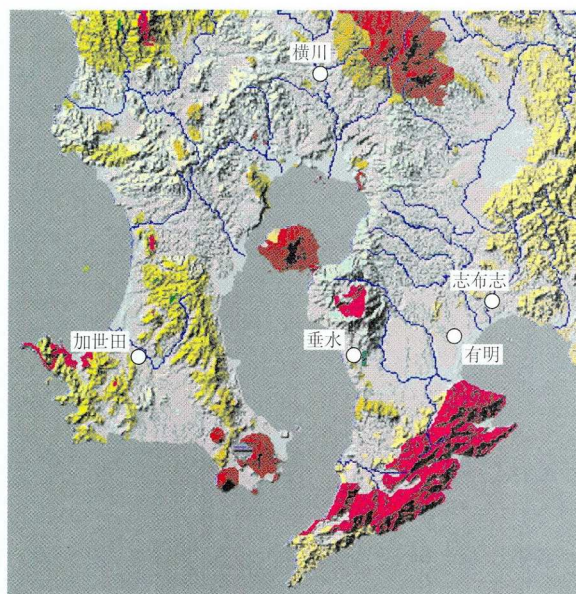
2.2 物理的性質

(1) 密度、吸水率およびこれらの測定方法

図-1に鹿児島県のシラス地層分布を示す。また、表-1には、この地層分布を基に異なる場所から採取したシラスの主な物性試験結果を示した。このうち、密度ならびに吸水率の測定にあたっては、シラスの特徴を考慮し、通常とは異なる以下の方法を提案し測定を行った¹⁾。

骨材の密度・吸水率試験では、骨材の表面乾燥飽水状態（以下、表乾状態と称す）を定義する必要がある。JIS A 1109に規定された試験方法では、細骨材の表乾状態を図-2中の(a)に示す円錐型フローコーンを用いて判定するように定めている。しかし、シラスの場合にこのフローコーンで表乾状態を判定すると明らかに乾きすぎの状態を判定していることが確認された。これは、後述のようにシラス中に多量の微細粒分が含まれていることや、写真-1に示すようにシラス粒子表面に数多く

* たけわか・こうじ／鹿児島大学助教授 工学部海洋土木工学科 (正会員)



桃色 : シラス
 緑・黄緑 : 白亜系四十層群 (砂岩・頁岩)
 橙 : 古第三系日南層群 (砂岩・頁岩)
 赤 : 花崗岩類
 薄黄 : 火山岩類
 青線 : 河川

図-1 鹿児島県におけるシラスの分布 (鹿児島大学理学部 岩松暉教授ホームページより参照)

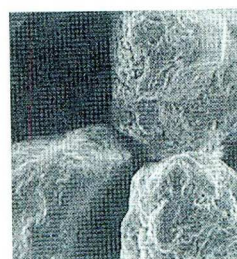
表-1 産地の異なるシラスの物性試験結果

産 地	有明産	加世田産	志布志産	垂水産	横川産
表乾密度 (g/cm ³)	1.85	2.25	1.85	2.13	2.21
絶乾密度 (g/cm ³)	1.72	2.15	1.74	1.97	2.09
吸水率 (%)	7.53	4.44	6.52	8.27	5.71
微粉含有量 (%)	25.0	16.6	23.1	17.5	20.5
F.M	1.35	1.38	1.29	1.55	1.52
単位容積質量 (kg/D)	1.07	0.99	1.00	1.11	1.06
実積率 (%)	61.9	45.9	57.7	56.3	50.6

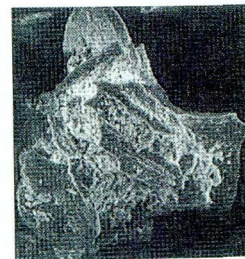
の凹凸が見られることなどから、粒子間の内部摩擦抵抗が増大して、JISに規定されたコーン形状では、表乾状態を過ぎてもシラスがスランプしないことによる。そこ

	コーン形状	試験手順
(a) JIS	JIS 規定	① コーンに試料を詰める ② 上面を均す ③ 突き棒を試料に乗せる感じ (自重のみ) で25回突く ④ コーンを鉛直に引き上げる
(b) シラス	直立コーン	① コーンに試料を詰める, 突き固め後再度充てんを行わない程度の余盛をする ② 突き棒を試料に乗せる感じ (自重のみ) で25回突く ③ 上面を均す ④ コーンを鉛直に引き上げる

図-2 表乾状態判定用フローコーンと試験手順



川砂 (×300)



シラス (×300)

写真-1 シラスおよび川砂粒子の形状比較

で、コンクリート用に通常使用されている川砂や海砂、およびシラスの内部摩擦角をそれぞれ求め、その差を考慮したシラスの表乾状態判定に適切なコーン形状として、図-2中の(b)に示す側面を鉛直としたコーン(以下、鉛直コーンと称す)を提案し、これに合わせた手順で試験を行うことにした。表中の密度ならびに吸水率の測定結果は、この表乾判定試験を基にして求めた値である。

その結果、シラスは、コンクリート用として一般に使用されている砂に比べて密度が平均で80%程度、吸水率は3倍程度の値を示し、いわゆるポーラス材料である

State-of-the-Art-Report on Characteristics of SHIRASU Concrete and its Practical Use

By K. Takewaka

Concrete Journal, Vol.42, No.3, pp.38~47, Mar. 2004

Synopsis Shirasu concrete is defined as a concrete using Shirasu as fine aggregate. Shirasu is a kind of pyroclastic flow deposits and the huge volume of it accumulates in the southern part of Kyushu Island, Japan. Its particles can effectively react as Pozzolan in concrete to produce durable one, although Shirasu is classified into the nonstandard aggregate because of its lower specific gravity, higher water absorption ratio and large content of the fine powder. In this report, characteristics of Shirasu concrete and its mixture design method are briefly mentioned and they are followed by an explanation of newly developed self-compacted concrete with Shirasu. Furthermore, the author introduces some activities for practical use of Shirasu concrete in Kagoshima prefecture, including the first trial of a real construction of the concrete in the foundation of bridge structure constructed in hot spring environment.

Keywords : Unused natural resource, Pyroclastic flow deposit, Shirasu, Shirasu concrete, Pozzolan, Materials for mixture design, Durability

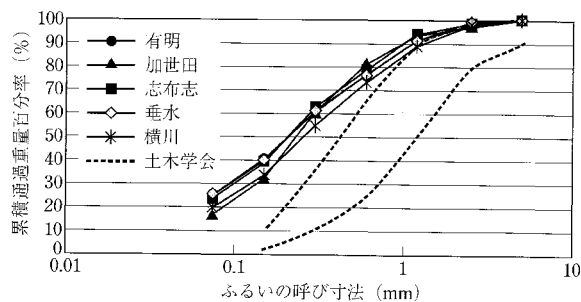


図-3 シラスの粒度分布

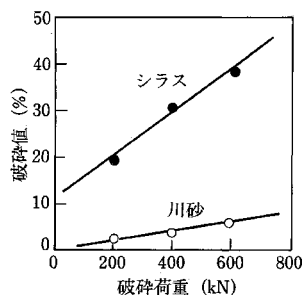


図-4 シラスの破砕試験結果

ことがわかる。ただし、産地の異なるシラスを比較するとその値は異なり、かなりの地域差が認められる。

(2) その他の性質

図-3 には、各シラスの粒度分布を示した。シラス中には、0.15 mm 以下の粒径のものが全体の 40% に達するものもあり、さらに、0.074 mm 以下の量も 15~25% あることから (表-1 参照)、シラスは極めて多くの微細粒分を含むことがわかる。また、図-4 の骨材破砕試験の結果からもわかるとおり²⁾、シラスは、川砂などに比べ極めて脆弱な材料である。

2.3 化学的性質とポゾラン反応性

表-2 にシラスの主な化学組成を示す。化学組成には、物理的性質ほどの地域性は認められない。全体の特徴として、シリカ含有量が約 70% と極めて高いこと、ナトリウムやカリウムのいわゆるアルカリが合計で 7% 近

表-2 産地の異なるシラスの化学組成

シラスの産地	有明	加世田	志布志	垂水	横川
SiO ₂	69.83%	70.01%	69.86%	69.18%	67.65%
TiO ₂	0.28%	0.23%	0.29%	0.26%	0.24%
Al ₂ O ₃	14.46%	14.35%	14.43%	14.41%	14.19%
Fe ₂ O ₃	2.62%	2.27%	2.68%	2.92%	2.47%
MnO	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%	0.06%
MgO	0.60%	0.51%	0.61%	0.71%	0.71%
CaO	2.61%	2.64%	2.47%	3.23%	2.58%
Na ₂ O	3.79%	3.81%	3.67%	3.84%	3.96%
K ₂ O	2.61%	3.82%	2.65%	3.45%	3.73%
P ₂ O ₅	0.05%	0.03%	0.04%	0.04%	0.03%
lg. Loss	2.09%	2.26%	1.95%	1.89%	1.93%
火山ガラス含有量	59.3%	66.2%	59.0%	58.6%	

く含まれていること等が挙げられる。また、鉱物組成においては火山ガラスが全体の 60% 近くを占めることから、上記のシリカやアルカリの多くは、この火山ガラスを構成していると考えられる。

一般に、非結晶シリカを 60% 以上含む材料にはポゾラン反応を起こすものが多い。シラスのポゾラン反応性について検討を行った結果の一例を図-5 に示す³⁾。この図は、シラス中の火山ガラス量が 98% あるいは 90% となるように成分調整したシラス (図中の A 種および B 種)、0.15 mm 以下の粒径のシラス (同 C 種) ならびに 3 mm 以下の粒径のシラス (同 D 種) をそれぞれ目標ブレイン値 5 000 cm²/g となるように微粉砕した後、セメントの 5、15 あるいは 30% をこれらで置換してモルタルを作成し、その圧縮強度を普通セメント単体で作成した場合と比較したものである。この結果、いずれのシラス混合モルタルとも、材齢 6 カ月未満では普通セメント単体で使用した場合に比べて強度は低いが、材齢約 3 年を経過した時点での強度比較では、普通セメントと同等かあるいはそれ以上の強度発現となっており、長期にわたってシラスがポゾラン反応を起こすと推察された。

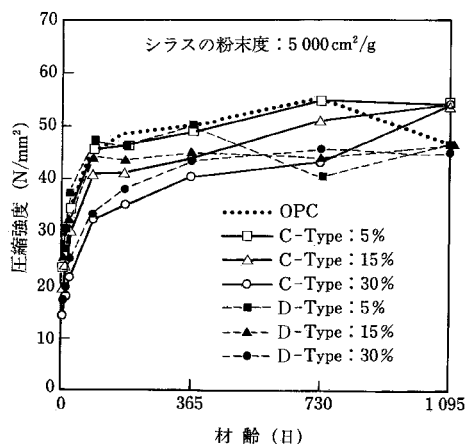
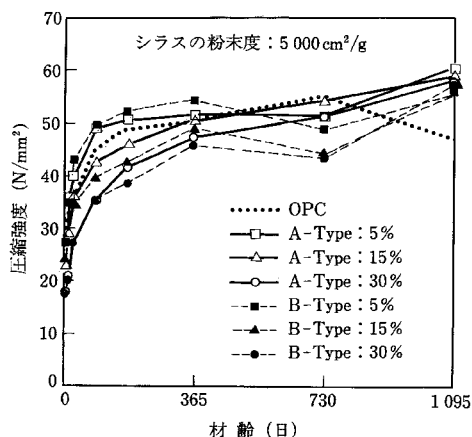


図-5 各種微粉砕シラスのポゾラン反応性の検討

3. シラスコンクリートのフレッシュ性状と配合設計資料

3.1 概 説

シラスコンクリートでは、5 mm 以下の粒径のシラスは 0.15 mm 以下の微細粒分も含めてすべて使用することにした。これは次のような理由による。

- ①微細粒分を除去するには、シラスを乾燥させてからふるう必要があり、それだけでかなりの労力、時間、エネルギーを費やし、シラスの単価の増大に繋がる。
- ②微細粒分を除去した場合、除去後の微細粒分の処分が大変である。
- ③シラスにはポゾラン活性が認められるが、これは微細粒分においてより有効に発現する。
- ④ポゾランを使用した場合、その混入量が少ないとアルカリ骨材反応がかえって増長する結果も得られており、微細粒分を除去した場合に同様の状況が生じる懸念がある。

一方、微細粒分を大量に含むことは、フレッシュコンクリートの流動性に大きな影響を及ぼすことは明らかである。ここでは、シラスコンクリートのフレッシュ性状

の特徴を考慮し、所定のワーカビリティを適切に得るために提案した配合設計資料について示す。また、シラスコンクリートではシラス微細粒分の混入によって粉体量が多くなることから、この点を利用して開発した高流動コンクリートの概要についても触れる。

3.2 シラスコンクリートの配合設計資料

シラスコンクリートのフレッシュ性状を取りまとめる以下のようなものである²⁾。

- ①同一のスランプ値の普通コンクリートに比べて、単位水量は 10～15% 程度の増加となる。
- ②最適細骨材率は川砂使用の場合より約 10% 小さい。
- ③単位水量一定の法則は必ずしも成立しない。
- ④空気連行がフレッシュ性状に及ぼす効果は普通コンクリートの場合と同じと考えてよいが、同一空気量を得るために 2～2.5 倍の量の AE 剤が必要となる。
- ⑤シラスの物性の地域差がコンシステンシーに及ぼす影響は、実積率を指標として補正が可能である。

以上のようなシラスコンクリートのフレッシュ性状の特徴を基にして、表-3 に示す配合設計資料を作成した⁴⁾。ただし、この表からも明らかなように、シラスコンクリートではシラス微細粒分混入の影響などにより、所定の流動性を得るための単位水量がかなり大きくなる。特に水セメント比が小さくなるとその傾向が著しくなることから、本格的なシラスコンクリートの実用化に際しては、できるだけ高性能 AE 減水剤を併用することも、単位水量低減のための方策の 1 つとなると考えている。表-4 には、その一例として、現在鹿児島県が実施しているシラスコンクリートのモデル工事に用いた高性能 AE 減水剤混入シラスコンクリートの配合を示す⁵⁾。また、この配合設定に関する検討を通して、高性能 AE 減水剤の効果がその種類によってかなり相違することも明らかとなっており、今後、シラスとの相性を考慮した高性能 AE 減水剤の開発が望まれる。

3.3 高流動シラスコンクリートの開発

シラスには多量の微細粒分が含まれるため、結果としてコンクリート中のモルタル分の粘性を増加させる。そこで、石灰質微粉末などの混入により粘性を増加させる粉体系高流動コンクリートの概念をもとに、高流動シラスコンクリートの開発を試みた。その結果、シラスを細

表-3 プレーンシラスコンクリートの配合設計資料

骨材最大寸法 (mm)	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位水量 (kg/m ³)	目標スランプ (cm)
20	50	32	230	10
区 分		細骨材率の補正	単位水量の補正	
スランプ 1 cm の増減に対し		補正しない	3 kg/m ³ 増減	
水セメント比 5% の増減に対し	水セメント比 50% 以上	1% 増減	2～3 kg/m ³ 減増	
	水セメント比 50% 未満	1% 増減	3～4 kg/m ³ 減増	
細骨材率 1% の増減に対し		—	1.5 kg/m ³ 減増	
実積率 1% 増減に対し		補正しない	2.1 kg/m ³ 減増	
骨材最大寸法 13 mm の場合		補正しない	10 kg/m ³ 増	
骨材最大寸法 40 mm の場合		補正しない	5 kg/m ³ 減	
O.P.C から高炉 B 種に変えた場合		補正しない	2 kg/m ³ 減	

ただし、この表は粗骨材を砕石とし、細骨材として実積率 61.1% のシラスを使用した場合のものである。

※なお、シラスと普通砂を混合して使用する場合には、シラス 100% 使用の場合と普通砂 100% 使用の場合の単位水量と細骨材率を基礎として両砂の混合割合で補間して単位水量と細骨材率を算出する。

表-4 高性能 AE 減水剤を用いたシラスコンクリートの配合例

工事名	シラスの産地	骨材最大寸法 (mm)	W/C (%)	s/a (%)	Slump (cm)	Air ^(注1) (%)	単位量 (kg/m ³)				SP ^(注2) (kg/m ²)	σ_{28} (N/mm ²)
							W	C	S	G		
鹿児島	吉田産	40	62.5	33	10.5	4.8	188	301	480	1206	3.5	27.7
大口	菱刈産		62.3	33	7.7	4.2	190	313	456	1262	1.41	22.8
加治木	加治木産		60.5	34	9.0	3.9	190	315	472	1153	1.58	24.8
鹿屋	垂水産		60	32	8.8	5.5	195	325	439	1186	1.3 ^(注3)	20.6

注 1) 鹿屋土木事務所関連工事のみ AE 減水剤を使用、その他は高性能 AE 減水剤使用。なお、高性能 AE 減水剤はいずれもポリカルボン酸系のものであるが、その種類は各工事によって異なる。

注 2) 高性能 AE 減水剤は、単位水量に対して内割りで加えた。

注 3) 空気室圧力法 (JIS A 1128) に準じて測定。

表-5 高流動シラスコンクリートの基本配合例

シラスの 産地	配合 No.	モルタル配合の 単位水量	単位粗骨材 絶対容積	骨材最大寸法 (mm)	W/C	単位量 (kg/m ³)				
						W	C	シラス	3~5mm 砕砂	G
垂水	1	314	0.35	20	35%	180	514	489	146	893
	2	310	0.34	20	35%	180	514	507	151	867

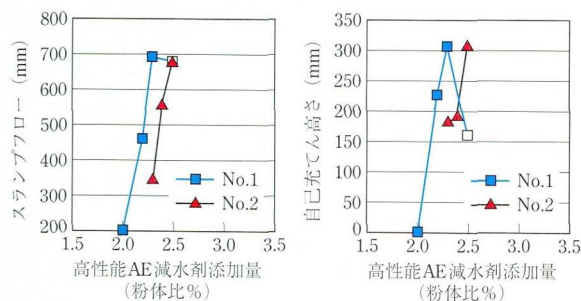


図-6 高流動シラスコンクリートのフレッシュ性試験結果
(図中の No. は、表-5 の配合 No. を示す。また、白抜き
のマークは、材料分離を示す。)

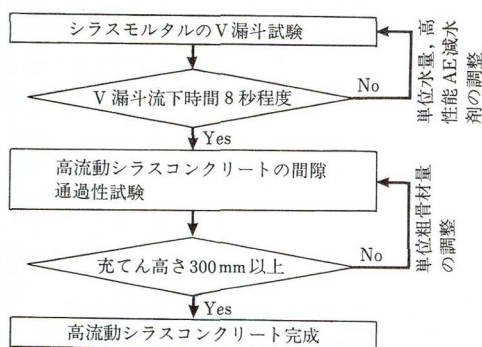


図-7 高流動シラスコンクリートの配合設計の流れ

骨材として用いることにより、その他の粉体や増粘剤を混入することなしに高流動コンクリートを作成することが可能となった。表-5 は、その配合の一例であり、この配合に図-6 に示すように適切な量の高性能 AE 減水剤を加えることにより、高流動コンクリートとして十分な性能を発揮することを確認している⁶⁾。なお、シラスを細骨材として用いた高流動コンクリートを製造するためには、以下の点を考慮する必要がある。

- ①シラスは、実積率 50% 以上のものを用いる。
- ②単位粗骨材容積を高流動コンクリート施工指針で定める値よりも幾分大きい値 (0.34~0.35) とする。
- ③V 漏斗流下時間が 8.0 秒程度になるように高流動コンクリート用のシラスモルタルの単位水量および高性能 AE 減水剤添加量を調整する。

図-7 にこれらの点を考慮した高流動シラスコンクリートの配合設計の流れを示す⁷⁾。

4. シラスコンクリートの力学的特性および耐久性

4.1 力学的特性

シラスコンクリートではシラスが脆弱であるために、

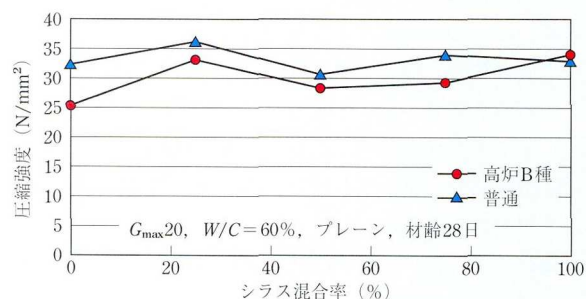


図-8 シラスと海砂を混合して使用したコンクリートの強度

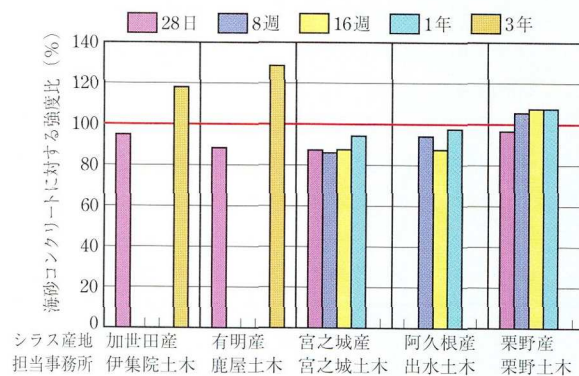


図-9 鹿児島県が実施したモデル工事に使用したシラス
コンクリートと海砂コンクリートの圧縮強度比

シラス自身の強度がコンクリート強度に影響を及ぼすことが予想された。しかし、実際には図-8 に示すように、細骨材として海砂とシラスを混合して用い、その際のシラス混合率を 0 から 100% までの 5 水準に変化させて比較しても、シラス混合率の違いによるコンクリート強度の差はほとんど認められなかった。また、図-9 は、鹿児島県が実施したシラスコンクリートモデル工事の追跡調査から得られたコンクリート強度を同時に施工した同一水セメント比の海砂コンクリートの強度との比で示したものである⁸⁾。この結果では、材齢 1 年未満ではシラスコンクリートの強度が若干小さいが、材齢の経過とともにその差は小さくなり、材齢 3 年では、シラスコンクリートの強度がかえって大きくなる傾向も見られる。これらのことから、シラスコンクリートでは、シラス自身の脆弱さを 2. で示したポゾラン反応が補って強度が増進し続けると考えることができる。図-10 は高流動コンクリートの圧縮強度の経時変化を示したものである⁷⁾。この場合もシラスコンクリートの長期強度の伸びを確認できるとともに、シラスを用いても圧縮強度 90 N/mm² 程度までのコンクリートは作製可能であることがわかる。

一方、シラスコンクリートの変形特性については、以

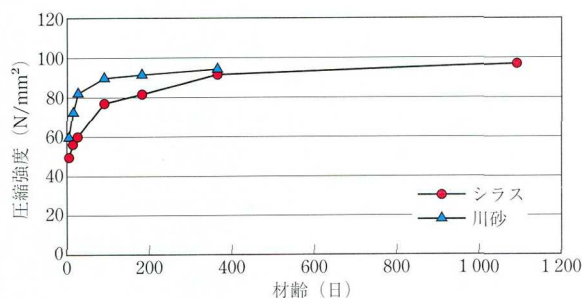


図-10 高流動シリラスコンクリートの圧縮強度の経時変化

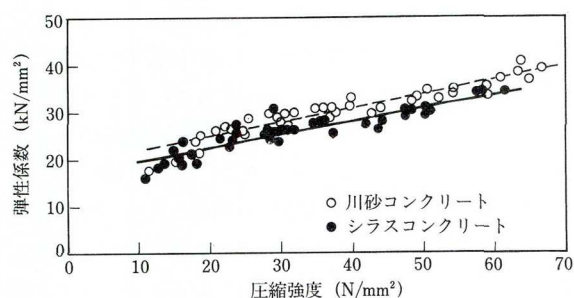


図-11 圧縮強度と弾性係数の関係

下のような特徴がある²⁾。

- ①同一コンクリート強度であっても、シリラスコンクリートの弾性係数は川砂コンクリートに比べて10～15%程度小さな値となり、軽量骨材を用いた場合と似た傾向を示す(図-11参照)。
- ②普通コンクリートと単位水量および水セメント比を同一とした場合、乾燥収縮量は差は認められなかった。したがって、シリラス自身が乾燥収縮に及ぼす影響は少ないものの、乾燥収縮量低減のためには、単位水量の低減は不可欠である。
- ③クリープひずみは、同一載荷応力度における普通コンクリートの3割程度であり、クリープ係数も小さい。したがって、クリープ特性も軽量骨材コンクリートと似ている。

4.2 耐久性

シリラスのポズラン反応性から、シリラスコンクリートは、ポズランを適切に使用したコンクリートと同様の耐久性を有する。その最も顕著な例の1つが、図-12および写

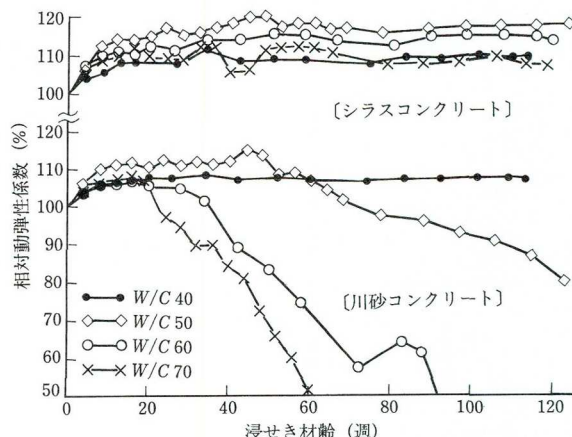


図-12 10% Na_2SO_4 水溶液に浸せきされたシリラスコンクリートおよび川砂コンクリートの相対動弾性係数の経時変化



写真-2 10% Na_2SO_4 水溶液に浸せきさせたコンクリートの外観

真-2に示す優れた耐硫酸塩性である⁸⁾。また、温泉環境下においても、シリラスを細骨材として用いることによってコンクリート表面の侵食量や強度低下が抑制されることを確認している(図-13参照)⁹⁾。

また、図-14は、海水浸せきされたコンクリート中の塩化物イオン量分布を示したものである⁸⁾。シリラスコンクリートでは川砂コンクリートに比べて明らかに塩化物イオン浸透抵抗性が高いことがわかる。なお、この結果からコンクリートの塩化物拡散係数を推定したところ、その値は、シリラスコンクリートが川砂コンクリートのお

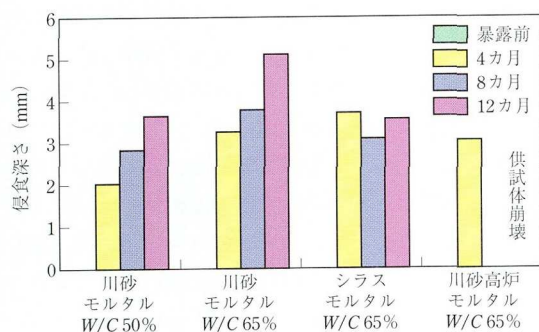
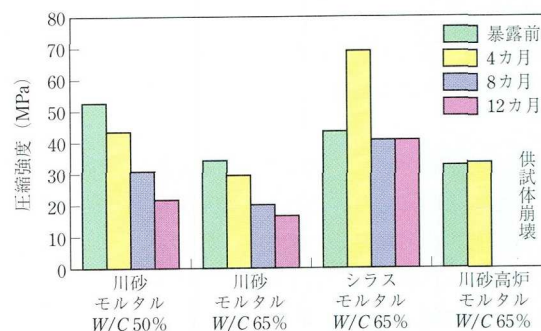


図-13 硫黄泉浴槽中(泉温40℃)中の各種モルタルの耐久性の比較



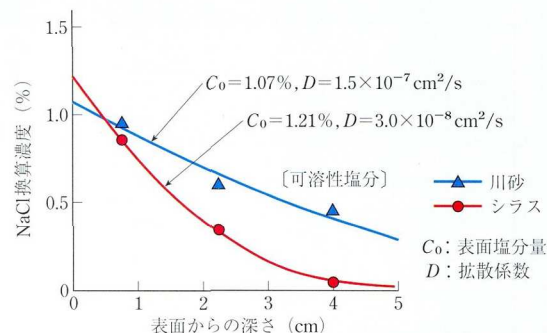
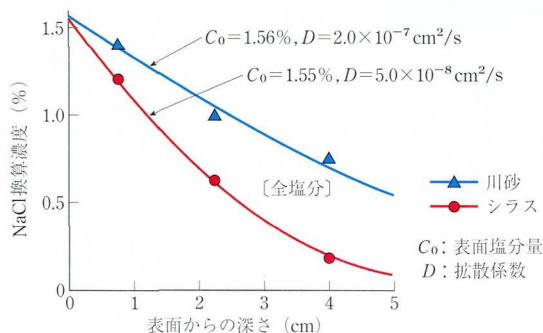


図-14 コンクリート中への塩化物イオン浸透性状の比較 (いずれも $W/C=50\%$)

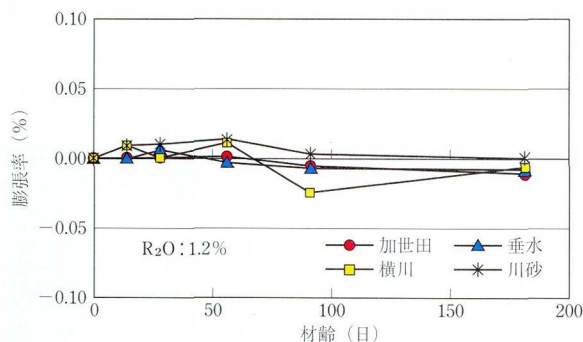


図-15 モルタルバー法によるシラスのアルカリ反応性試験結果

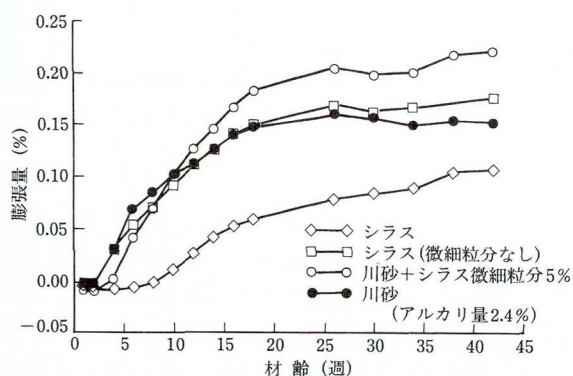


図-16 粗骨材のアルカリ反応性に対するシラスの抑制効果

よそ1/5程度であった。

4.3 アルカリ骨材反応性

シラスには60%近くの火山ガラスが含まれるため、シラス自身のアルカリ骨材反応性を化学法で調べると「無害でない」との結果を得るが、モルタルバー法による試験では、図-15に示すように、産地のいかんによらずいずれのシラスを使用した場合も膨張性を示していない⁹⁾。

一方、ポゾランには、アルカリ骨材反応を抑制する効果があることが知られているが、粗骨材に反応性骨材を用いた場合の検討結果から、図-16に示すようにシラスコンクリートに反応抑制効果が認められた¹⁰⁾。ただし、シラス中の粒径0.15mm以下の微細粒分を完全に除去した場合にはこの抑制効果は認められなかったことから、

シラス混入による膨張抑制はシラス微細粒分の効果によるものと考えられた。また、図-16では、シラス微細粒分を少量だけ川砂コンクリートに加えると膨張量がかえって増加する傾向も見られる。このような現象はフライアッシュなどを少量添加した場合にも確認されているが、シラスコンクリートでは、今後シラスを普通骨材と混合して使用するようなケースも考えられることから、その場合にはこの点を考慮する必要も生じてくる。

5. シラスコンクリートの実用化への取組み

5.1 概要

鹿児島県では、シラスコンクリートの積極的な活用を目指して、1998年から2003年までの6年間に計17箇所の実施工で、コンクリートの一部にシラスコンクリートを用いたモデル工事を実施した。また、2001年からは3年間の予定で「シラスコンクリート検討委員会」が設置され、モデル工事で抽出された施工上の問題点を検討するとともに、最終的には「シラスコンクリートの設計・施工指針」の作成を目指している。さらに、2002年には、シラスコンクリートの耐久性上の特徴を生かし、温泉環境に建設される橋梁基礎工事に我が国で初めてシラスコンクリートが本格的に適用された。ここでは、これらの取組みを通じて明らかになったシラスコンクリートの施工上の注意点ならびに、本格施工となった橋梁基礎工事の概要を示す。

5.2 シラスコンクリートの施工上の注意点⁹⁾

(1) シラスの準備

シラスは保水性があり、含水率が20%近くにまで達する場合もある。このような高含水状態でのシラスを生コンプラントの貯蔵びんに詰めると、排出時に詰まって排出が困難となる。また、表面水量が著しく大きくなり、これを補正した場合の水量のばらつきも大きくなりやすい。このため、シラスを採取する際には雨天やその直後は避け、保管は、雨が当たらない屋根付きヤードで行うことが原則となる。また、できるだけ含水率を13%程度以下に調整したうえで貯蔵びんに詰める方がよい。

(2) 配合

高性能AE減水剤を使用した場合、スランプ値9~12

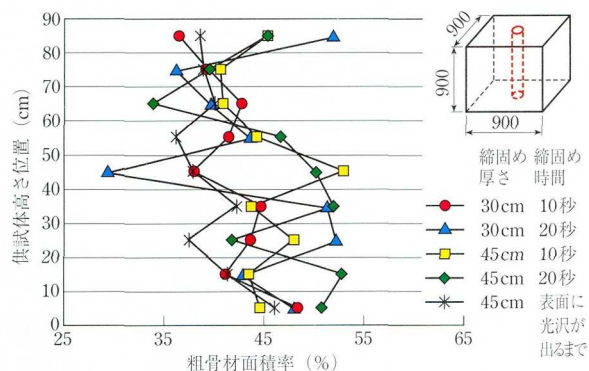


図-17 振動締固め方法の違いによるシラスコンクリート中の粗骨材分布の相違



図-18 丸尾の滝橋梁の建設場所

cm の範囲でシラスコンクリートの施工性は良好であるが、スランプ 8 cm 程度では幾分施工しづらくなる。また、ポンプ圧送性を確保するためには、スランプ値 10 ～ 11 cm が妥当である。この場合、 $\phi 100$ 径のホースで圧送圧 8 ～ 10 N/mm² 程度での圧送が可能となる。

(3) 締固め方法

シラスコンクリートでは、シラスの密度が小さいことや細骨材率が小さく粗骨材の量が多いことから、振動締固めが過度にならないような配慮が必要となる。図-17 は、振動締固め後にコンクリート高さ方向の粗骨材分布を測定し、シラスコンクリートの材料分離傾向を調べた一例である。これより、①一層の打設高さを 25 ～ 30 cm 程度とすること、および②振動締固め時間は、 $\phi 40$ mm の高周波内部振動機使用の場合で、1 m² あたり 10 秒程度とすることが、均一なシラスコンクリートの施工の目安となることがわかった。

(4) 仕上げ

シラスコンクリートは単位水量が多い割には、シラス微細粒分の保水作用によってブリーディングが少ない。したがって、コテ仕上げなどは通常のコンクリートよりも早めに実施した方がよい。

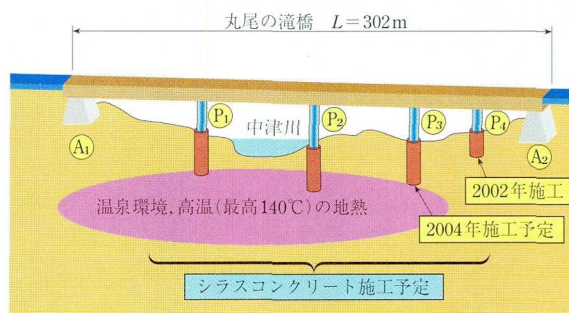


図-19 丸尾の滝橋梁の概要

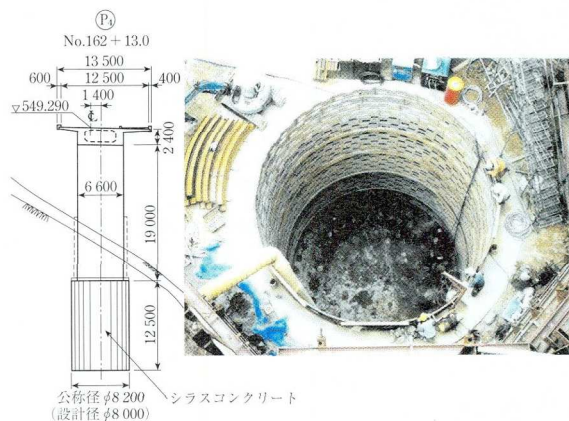


図-20 P₄ 橋脚およびその基礎工の概要

5.3 温泉環境の橋梁基礎へのシラスコンクリートの適用

施工の対象となった橋梁は、鹿児島県牧園町の一般国道 223 号に建設中の丸尾の滝橋梁で、九州でも有数の温泉地帯である霧島温泉郷の中にある (図-18 参照)。本橋梁基礎の工事にあたっては、橋梁建設地が国立公園内にあることや周辺の地理的条件などを考慮し、周辺環境の改変を最小限に抑えながら高い耐荷性を保持できる基礎形式として、深礎杭基礎を採用することにした。しかし、この建設地の地盤が温泉地帯特有の非常に厳しい腐食環境を呈し、pH 2 ～ 3 の酸性度で硫酸イオン濃度の高い場所が点在するとともに地温も非常に高く、特に P₁ および P₂ 橋脚の建設予定地では地下 10 m 以深で 100 度以上の地熱も確認されている (図-19 参照)。

このような状況の中、平成 14 年度に実施された P₄ 橋脚基礎の施工において、温泉環境下におけるコンクリートの耐久性向上を目的として、シラスコンクリートが適用された。これは、実施工へのシラスコンクリートの本格的な適用としては、我が国初となるものである。なお、P₄ 橋脚基礎周辺の地温は最大で 40℃ 程度ではあるが、pH 3.7 程度の箇所があることも確認されている。本基礎の原設計寸法は、直径 8.0 m、高さ 12.5 m であったが、腐食性環境を考慮して、シラスコンクリートの適用とともに、10 cm の増厚を行うことにした。また、正確に増厚を確保するために、開口型鋼製ライナープレートを型枠として使用し (図-20 参照)、ライナープレート

表-6 P₄橋脚基礎工に施工されるシラスコンクリートの配合

セメントの種類	骨材最大寸法 (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				高性能 AE 減水剤 (粉体比)
				W	C	S	G	
普通	40	50	32	203	406	438	1 116	0.80%
高炉 B 種	40	50	33	200	400	452	1 098	0.60%

高性能 AE 減水剤は、単位水量に対して内割りで混入

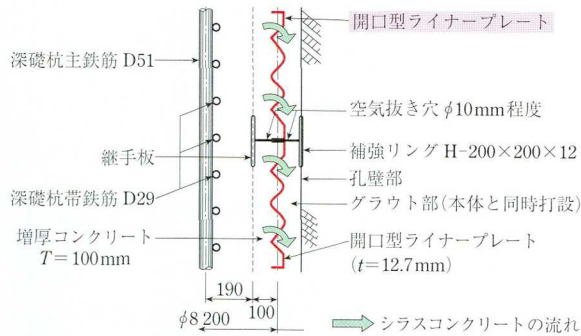


図-21 開口型ライナープレートの設置状況

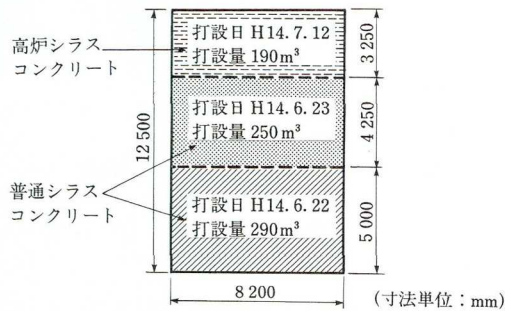


図-22 シラスコンクリートの施工概要

と地山の間は開口部から流れ込むシラスコンクリートによって充てんすることで、地山との一体化を図った (図-21 参照)。

使用したシラスコンクリートの配合を表-6 に示す。シラスには鹿児島県姶良郡横川町産を用いた。橋脚基礎へのシラスコンクリートの施工は、図-22 に示すように 3 層に分けて行い、1, 2 層は普通シラスコンクリートを、また 3 層目は高炉セメント B 種を使用した高炉シラスコンクリートを打設した。シラスコンクリートの総施工量は約 630 m³ である。

シラスコンクリートの配合設定にあたっては、ライナープレート開口部からのシラスコンクリートのスムーズな流出やポンプ圧送性をなどを考慮し、目標スランプ値 10 ± 1.5 cm、目標空気量 4.5 ± 0.5% とした。シラスコンクリートの打設時には、生コン車全台数についてスランプおよび空気量試験を実施した。その結果を図-23 に示す¹⁰⁾。なお、この結果には測定値が目標の範囲に入らず使用しなかったコンクリートは含まれていないが、その台数は全施工を通じて 1 台のみであった。施工されたコンクリートは、スランプ、空気量ともに目標値を十分に満足し、シラスコンクリートのフレッシュ性状のばらつきは通常の生コンクリートと変わらないものであることが確認できた。

施工時のポンプ圧送性については、圧送圧力が 7.5 N/mm² (製造 30 分後) ~ 9.0 N/mm² (製造 50 分後) で、施工に問題はなく、吐出先でのコンクリートの状態も良好で、材料分離は見受けられなかった。さらに、シラスコンクリートの単位水量が通常のコンクリートに比べてかなり大きいにもかかわらず、ブリーディング量が少なく、全体的に施工のしやすい状況にあった。

施工したシラスコンクリートの強度は、生コン車間で若干のばらつきも認められたが (図-24 参照)、このば

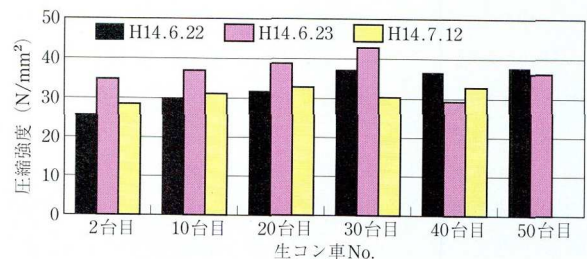


図-24 基礎に施工されたシラスコンクリートの現場養生材齢 28 日の圧縮強度

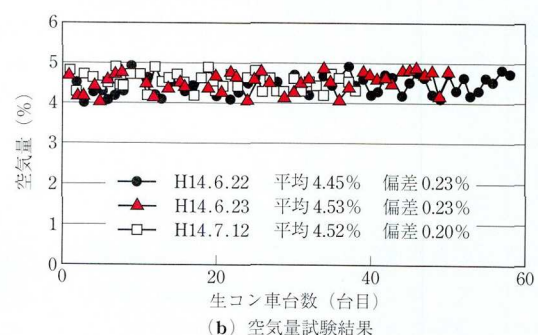
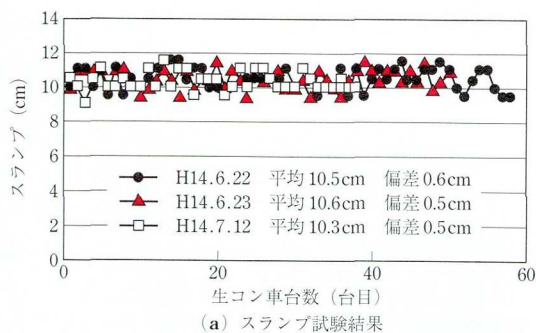


図-23 基礎に施工されたシラスコンクリートのスランプおよび空気量試験結果施工概要

らつきは実用上問題のない程度であり、また材齢 28 日以降の着実な強度増進傾向も確認された¹¹⁾。

なお、予定では、2004 年 11 月頃実施される P₃ 橋脚基礎の施工においても約 800 m³ のシラスコンクリートが施工されることになっている。この地点の地中温度は最大 80℃ 程度まで達すると予想されており、高温の温泉環境におけるより高い耐久性が要求される。事前に実施した高温環境下における物性試験などから¹²⁾、現在のところ、この基礎工には低熱セメントを用いた低熱シラスコンクリートを施工することを予定している。

6. あとがき

著者がシラスコンクリートの実用化研究を始めて 17 年が経過するが、その基本的な性能や配合は、最初の 5 年間でほぼ明確にすることができた。しかし、シラスの化学的および物理的性質が、コンクリート用骨材として各種規格・規準で規定されているものとはあまりにもかけはなれたものであったこともあり、その当時は、シラスコンクリートを積極的に活用しようというところまでには至らなかった。

シラスコンクリートの最大の特徴は、シラスという従来の概念では低品質とみなされる材料を使用したコンクリートが、適用環境によっては普通コンクリートより品質の優れた「最適品」になり得ることである。当然、単位水量が多くなることなどの問題も考慮しなければならないが、近年、性能照査の概念が設計に導入されるようになってシラスコンクリートの価値が理解され、その存在が認知されるようになってきた。また、具体的なニー

ズとして、「海砂採取規制による代替骨材の必要性」という状況も生まれてきた。本成果が、真砂土をはじめとして我が国各地にある未利用骨材資源の有効活用を考えるうえで参考となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 竹内一真・武若耕司・奥地栄祐・山口明伸：細骨材の表乾判定試験方法に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 25，No. 1，pp. 77～82，2003
- 2) 武若耕司・松本 進・川俣孝治：しらすのコンクリート用骨材への有効利用に関する研究，土木構造・材料論文集，第 4 号，pp. 103～116，1989
- 3) 武若耕司：しらすを利用したコンクリート用混和材の開発に関する研究，材料，Vol. 48，No. 11，pp. 1300～1307，1999
- 4) 奥地栄祐：コンクリート材料としてのシラスの有効利用に関する研究，鹿児島大学学位請求論文，2003
- 5) 鹿児島県シラスコンクリート検討委員会：平成 14 年度シラスコンクリートモデル事業実施結果報告書，2003
- 6) 奥地栄祐・武若耕司・山口明伸・竹内一真：しらすを使用した高流動コンクリートの配合設計に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23，No. 2，pp. 985～990，2001
- 7) 奥地栄祐・武若耕司・山口明伸：細骨材にシラスを使用した高流動コンクリートに関する実験研究，土木学会論文集投稿中
- 8) 武若耕司：しらすの利用によるコンクリートの耐久性改善に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 11，No. 1，pp. 551～556，1989
- 9) 里 隆幸・武若耕司・丸田満弘：温泉コンクリートの耐久性向上に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 19，No. 1，pp. 985～990，1997
- 10) 武若耕司：しらすの利用によるアルカリ骨材反応抑制の可能性について，土木学会第 45 回年次学術講演会，V-241，pp. 508～509，1990
- 11) 武若耕司・清川秀樹・奥地栄祐・立山幸雄：シラスコンクリートの施工性能評価，土木学会西部支部研究発表会，V-23，pp. 508～509，2003
- 12) 山口明伸・武若耕司・清川秀樹・中尾好幸：高熱・温泉環境下の橋梁基礎へのシラスコンクリートの適用に関する検討，土木学会第 58 回年次学術講演会，V-606，pp. 1209～1210，2003

お知らせ

第 1 回構造実験工学の高度化に関する国際会議 (AESE 2005)

主催：名古屋大学，愛知工業大学

1. 開催日時：2005 年 7 月 19 日 (火)～21 日 (木)
2. 開催場所：名古屋国際会議場
3. テーマ：モデル化，寸法効果，相似則／実験結果の統計的評価法と設計への応用／教育のための構造実験 など
4. 問合せ先：E-mail aese@civil.nagoya-u.ac.jp
5. ホームページアドレス：http://www.civil.nagoya-u.ac.jp/aese

- 8) K. Shirasuka and G. Yamaguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi* 83, 603-05 (1975).
- 9) A.M. Alper, R.N. McNally, P.G. Ribble and R.C. Doman, *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 263-68 (1962).
- 10) A.M. Alper, R.N. McNally, R.C. Doman and F.G. Keihn, *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 30-3 (1964).
- 11) B. Phillips, S. Somiya and A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 167-69 (1961).
- 12) 山口悟郎, 白須賀公平, セラミックス 6, 955-57 (1971).
- 13) 大庭宏, 杉田清, 島田康平, 耐火物 18, 10-22 (1966).
- 14) 宗宮重行, 耐火物 24, 39 (1972).
- 15) S.M. Zubakov and A.L. Dyukov, *Ogneupory* No. 9, 54-60 (1972).
- 16) M.E. Fine, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51, 510-15 (1972).

(9/25/1975 受付)

論文・Paper

シラスを主原料とする結晶化ガラス

恒松修二・井上耕三・松田応作

(九州工業技術試験所)

Crystallized Glasses Produced by the Use of a Volcanic Ash "Shirasu"

By

Shuji TSUNEMATSU, Kozo INOUE and Osaku MATSUDA
(National Industrial Research Institute of Kyushu)

"Shirasu" is a sort of volcanic ash broadly deposited in southern Kyushu and consists mostly of glassy aluminosilicate.

In this paper, the authors describe the crystallizing behavior of some glasses produced by using "Shirasu" as a raw material without addition of any crystal nucleus and discuss the correlations between the structures of crystallized glasses and their strengths.

The results obtained are summarized as follows:

1. Heat treatments of the glasses in the systems "Shirasu-CaO-MgO", Shirasu-CaO-ZnO" and "Shirasu-CaO-MgO-ZnO" caused the formation of the crystals of diopside, hardystonite- β -wollastonite and diopside-hardystonite- β -wollastonite respectively. An unknown crystal was detected in each of almost all of the specimens. All the crystals grew from the surface to the inside of the glass specimens.
2. By the crystallization, the softening temperature of all of the glasses examined rose from about 870°C to about 1200°C and their hardness in Mohrs increased from 5 to 8.
3. The glasses in the systems "Shirasu-CaO-MgO" and "Shirasu-CaO-MgO-ZnO", in which diopside precipitated on heating, did not show an increase in strength by any crystallization procedure, whereas the strength of the glasses in the system "Shirasu-CaO-ZnO" heat-treated for 2 hours were 2 to 3 times as high as those of the original glasses respectively. As the heating time was further increased, however, their once increased strengths dropped rapidly, regaining their original values.
4. The high strengths achieved by crystallization were discussed in terms of the shape of the formed crystals, the processes of the crystal growth, the appearance of crystal grain boundary, etc.

[Received September 29, 1975]

1. 緒 言

“シラスとは、南九州に広く分布する厚い軽石流(軽石凝灰角礫岩)、降下軽石層およびこれらの二次堆積層で、

第三紀から第四紀にかけて始良、阿多火山などから噴出したものである”、と定義されている¹⁾。

従来、結晶化ガラスの製造法としては、結晶核形成剤

として Au, Ag, Cu などに加え紫外線, ガンマー線を照射する方法, Pt, Ru あるいは ZrO_2 , TiO_2 を用いる方法などがある²⁾.

シラスを主原料とし, これに CaO, MgO, ZnO などを添加して得られるガラスは, 結晶核形成剤を添加することなく適当な熱処理によって結晶化する.

本報は, これらのガラス組成, 熱処理によって生成する結晶の種類, 結晶生成過程などと, 得られた結晶化ガラスの物性との関係について検討したものである.

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の調製

ガラスの主原料として使用したシラスは, 鹿児島県垂水市新城のシラス原鉱をボールミルで約 20 時間粉碎し -149μ としたものである. 表 1 にその化学成分および鉱物組成を示す. ガラス質と結晶質との分離は臭化亜鉛水溶液を用いる浮沈分離方法によった³⁾. 他の原料としては CaO, ZnO および MgO を用いた. CaO は市販の試薬特級沈降性炭酸カルシウムをシリコニット電気炉で 1100°C , 2 時間焼成し調製した. ZnO および MgO は, 市販の試薬一般酸化亜鉛, 試薬重質酸化マグネシウムをそれぞれ用いた.

表 2 に示す組成に調合したバッチ 2 kg をボールミルで 30 分間混合したものを高アルミナ坩堝に入れ, カンタルスーパー電気炉で 1400°C , 2 時間加熱熔融し, 水中に投入急冷してガラスをつくった. そのガラスを, 再度カンタルスーパー電気炉で 1500°C , 1 時間加熱熔融したのち, カーボンケースに流し込み電気炉で除歪みした. 冷却後ガラスをダイヤモンドカッターで切断し, カーボランダム 800 番で研磨して $3\times 5\times 50\text{ mm}$ の大きさの棒状試験体を作成した.

2.2 示差熱分析

ガラス試料の熱変化を調べるため理学電機製自記記録示差熱分析装置により示差熱分析を行った. 基準物質として α -アルミナを用いた. 昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした.

2.3 結晶化のための熱処理

2.1 項に述べた方法によって作成した棒状ガラス試験体を, 予め 700°C および 900°C (これらの設定温度は 3.1 項参照) に設定した電気炉の均熱部に置き, それぞれの温度に一定時間保持した後, さらに $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し, 1000°C および 1100°C で一定時間熱処理を行った. その熱処理条件を表 3 に示す. 熱処理の後, 電気

Table 2. Chemical compositions of Shirasu glasses (wt%).

No.	Shirasu	CaO	MgO	ZnO
1 ⁴⁾	70	20	10	0
2	70	20	0	10
3	70	25	0	5
4	70	20	5	5

Table 3. Heat treatment conditions for glass samples.

No.	Holding	Heating rate	Holding
1	700°C 0.5h	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	1000°C 2, 6, 24, 48 h
2	" 2 "	"	" "
3	" 0.5 "	"	1100°C "
4	" 2 "	"	" "
5	900°C 0.5 "	"	1000°C "
6	" 2 "	"	" "
7	" 0.5 "	"	1100°C "
8	" 2 "	"	" "

炉より取り出し空冷したものを結晶化ガラスの曲げ強度用試験体とした.

2.4 曲げ強度

曲げ強度試験は, 中央上部から荷重を加える三点荷重法で行った. 支点間距離を 3 cm とし, 次式により曲げ強度 (σ) を求めた.

$$\sigma = 3 l P / 2 b h^2$$

σ : 曲げ強度 (kg/cm^2), l : スパン (cm), P : 破壊荷重 (kg), b : 幅 (cm), h : 厚さ (cm)

曲げ強度 (σ) は試験体 5 箇の平均値である.

2.5 X線回折

熱処理により析出する結晶の種類, 結晶生成過程を知るため結晶化ガラスの X 線回折を行った. これには理学電機製自記 X 線回折装置 ($\text{CuK}\alpha$ 線, 35 kV, 15 mA) を用いた. 試料は珪乳鉢で指頭に感じない程度まで微粉砕したものをを用いた.

2.6 顕微鏡観察

結晶化ガラスを 3% 弗酸水溶液で約 1 分間エッチングし, 反射型光学顕微鏡で観察した.

2.7 結晶化ガラスの特性

結晶化によるガラス特性の変化を知るため結晶化前後の比重, 硬度および軟化温度を調べた.

結晶化ガラスは, ガラス試料を表 3 の No. 8 の条件で 48 時間熱処理したものをを用いた. 比重は粒度 250~425 μ としたものをを用い, ピクノメータによって測定した. 硬度測定にはモース硬度計を用いた. 軟化温度はリトルトン軟化点測定器によって測定した⁵⁾.

Table 1. Chemical composition and mineral component of the Shirasu.

Chemical composition (wt%)												Mineral component (wt%)	
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MnO	ig. loss	Total	Volcanic glass	Crystals
72.73	13.69	1.44	0.23	1.82	0.18	3.46	3.42	0.01	0.06	3.16	100.2	78.55	21.45

3. 実験結果

3.1 示差熱分析

一例として試料 No. 3 の示差熱分析結果を図 1 に示す。703°C の吸熱はガラスの転移によると考えられる⁶⁾。906°C の発熱は結晶析出による発熱である。これは、910°C で熱処理したガラスの X 線回折によって β -wollastonite が析出していることで裏付けられる。他のガラス試料の転移温度および結晶析出温度も近似していた。

3.2 肉眼観察および顕微鏡観察

各ガラス試料の結晶化過程を肉眼および顕微鏡によって観察した。そのいくつかの結果を図 2~5 に示す。

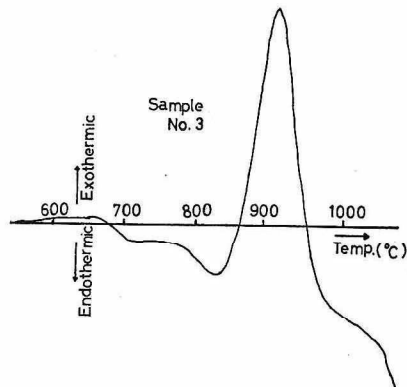


Fig. 1. Differential thermal analysis of the "Shirasu" glass.

図 2 は試料 No. 4 (試料の大きさ、約 $15 \times 10 \times 15$ mm) を熱処理した後ダイヤモンドカッターで切断した断面であり、結晶層が試料表面から内部に向かって厚くなっている状態を示す。なお、試料 No. 3 の熱処理条件 3, 4, 7 および 8 以外は、すべて図 2 と類似の結晶層生成過程をとった。

図 3~5 はガラス試料を熱処理することにより生成した結晶断面についての顕微鏡観察結果の中から特徴的なものを示したものである。図 3~5 の中で、たとえば試料 No. 1 を表 3 に示した熱処理条件 4 で処理したものは、以下 [1-4] のように記す。

たとえば図 3 に示す [1-4] では、すでに 2 時間で樹枝状結晶層は試料内部まで生成しており、その後の時間

の経過に伴って結晶粒界が明瞭になる。[4-7] についてもほぼ同様の経過を示すが、針状結晶がやや大きく、樹枝状を呈する。一方、図 4 [2-5] および [3-5] の結晶は、図 2 に示したと同様にガラス表面より成長し、熱処理 2 時間では結晶層によってコーティングされた状態となることが肉眼により観察された。[2-5] および [3-5] はガラス表面から内部に向かって樹枝状に成長した結晶層を示す。図 5 [2-7] では 6 時間以上経過するとそれまでの針状結晶が微細な粒子状結晶に変化し、[3-7] ではすでに 2 時間で針状結晶と粒子状結晶が混在した状態となる。

なお、顕微鏡観察によると再加熱前のガラス表面には研磨による直線状の鋭いキズが多数認められたが、再加熱した試料にはなめらかになったきわめて少数のキズが残っていた。

3.3 X 線回折

各ガラス試料を 900°C から 5°C/min で 1100°C まで昇温し、1100°C で 48 時間保持し、得られた結晶化ガラスの X 線回折図を図 6 に示す。試料 No. 1 は diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) と 2θ が 27.8° の未知結晶 (この結晶は現在不明)、試料 No. 2 は hardystonite ($2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、試料 No. 3 は β -wollastonite ($\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、hardystonite および未知結晶、試料 No. 4 は diopside, hardystonite および未知結晶がそれぞれ認められた。

つぎに、結晶化により高強度を示すことのある試料 No. 2 および No. 3 の結晶化ガラスについて X 線回折を行い、熱処理条件と析出結晶の種類との関係について調べた。その結果を図 7 および 8 に示す。図 7 [2-2] によれば、24 時間の熱処理によって hardystonite の結晶成長はほぼ終わったものと見られる。また、6 時間以上では時間の経過に伴い前記未知結晶が成長した。[2-8] の結晶化ガラスは、2 時間でもシャープな hardystonite のピークが見られ、2 時間から 48 時間までの回折ピーク高さの差はほとんどない。この結晶化ガラスには未知結晶は認められなかった。図 8 [3-5] では、熱処理 2 時間から 6 時間の間に β -wollastonite, hardystonite および未知結晶が成長している。[3-7] では 2 時間でシャープな β -wollastonite がみられるが、時間の経過と共に結晶ピークは小さくなり、逆に hardystonite が成長している。また、24 時間まででなかった未知結晶が 48 時間ではかなり成長している。

3.4 結晶化による諸特性の変化

各結晶化ガラスの諸特性を表 4 に示す。試料 No. 1 の結晶化前後の比重差は試料中最も大きく、その

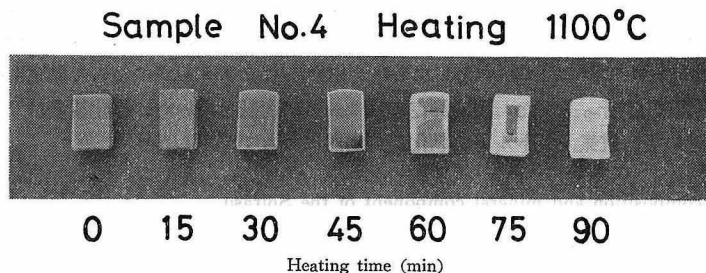
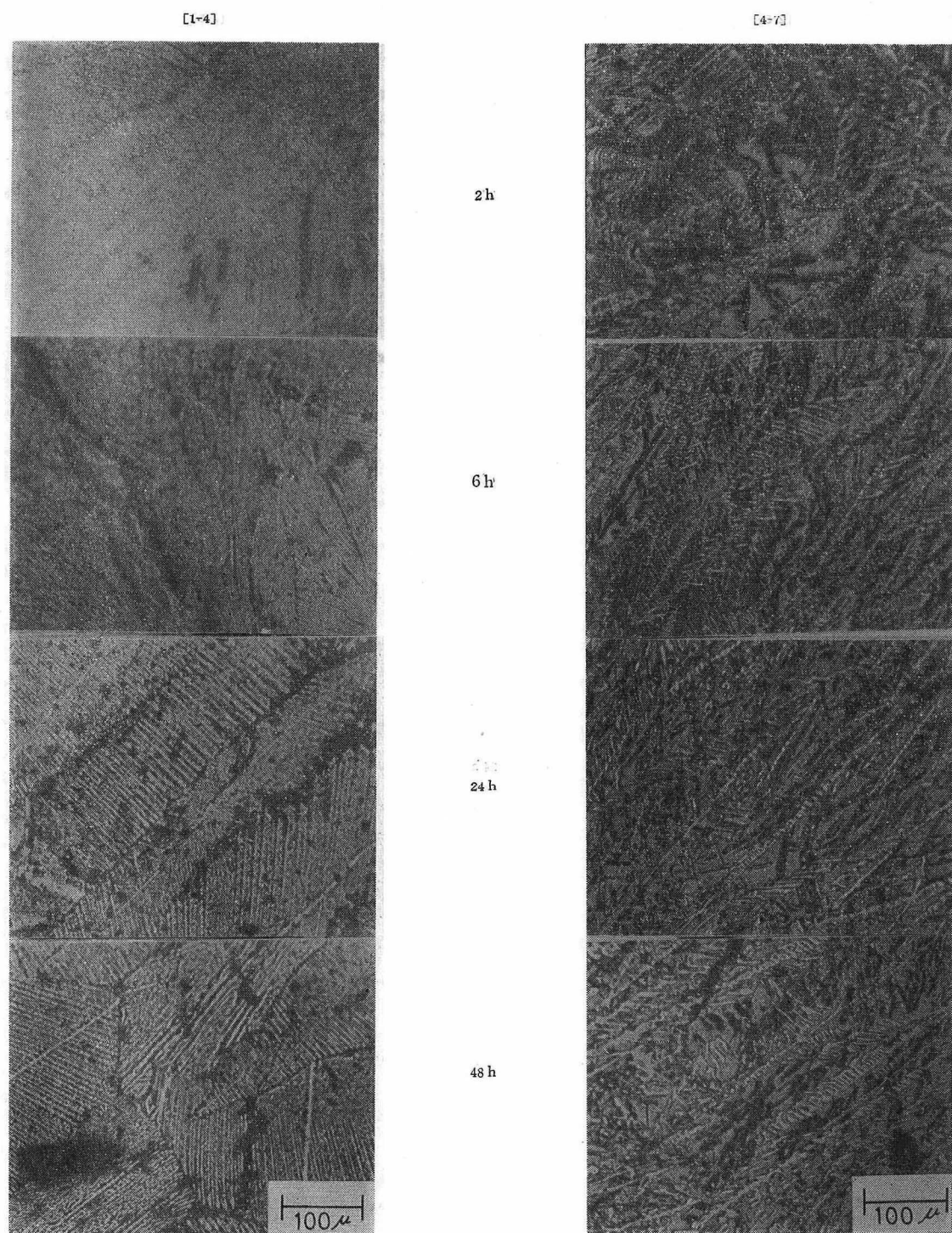


Fig. 2. Crystallization process from outside to inside of "Shirasu" glass.



[1-4] : sample 1, heat-treatment condition 4

[4-7] : sample 4, heat-treatment condition 7

Fig. 3. Photo-micrographs of crystallized glasses.

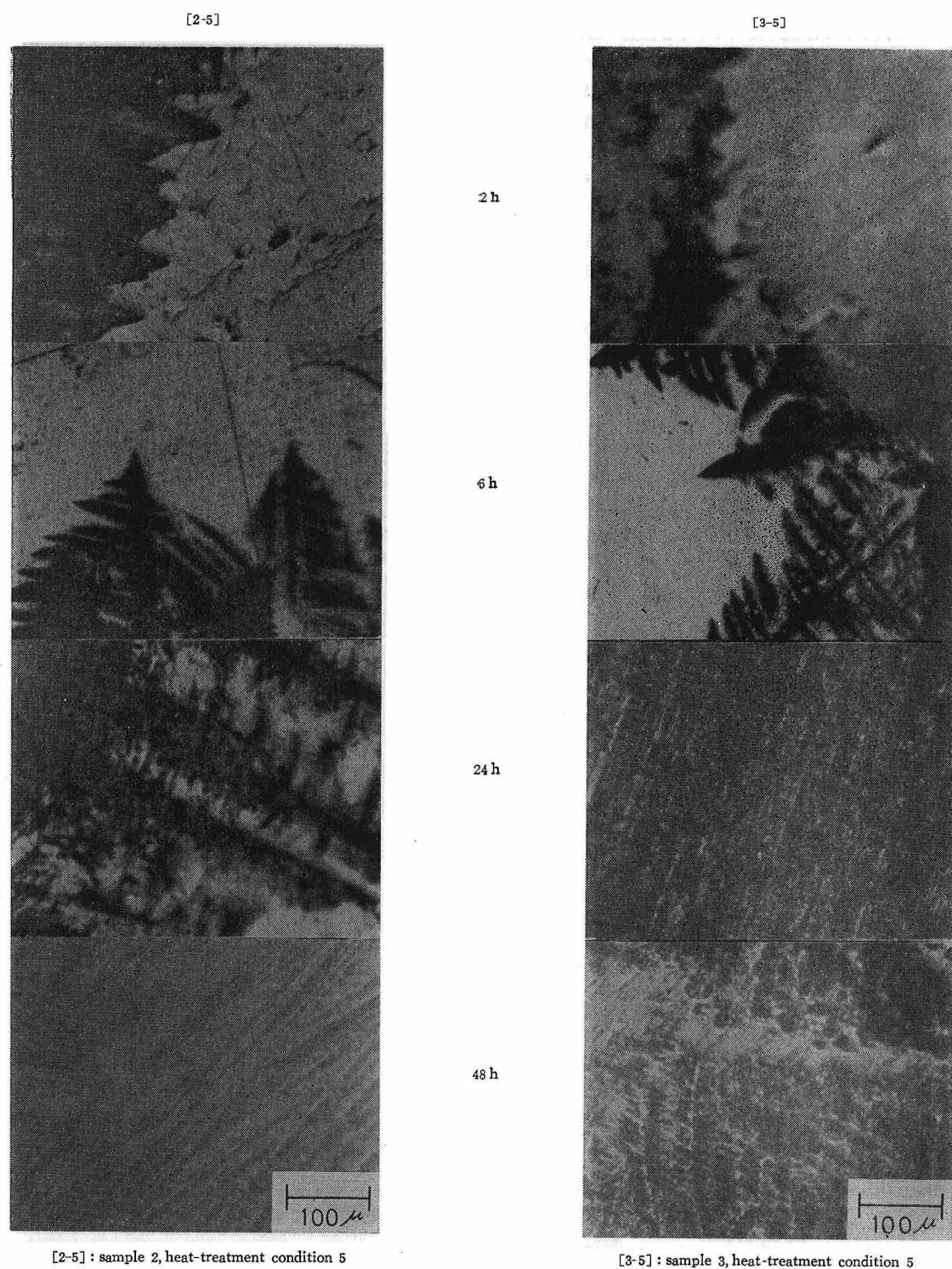


Fig. 4. Photo-micrographs of crystallized glasses

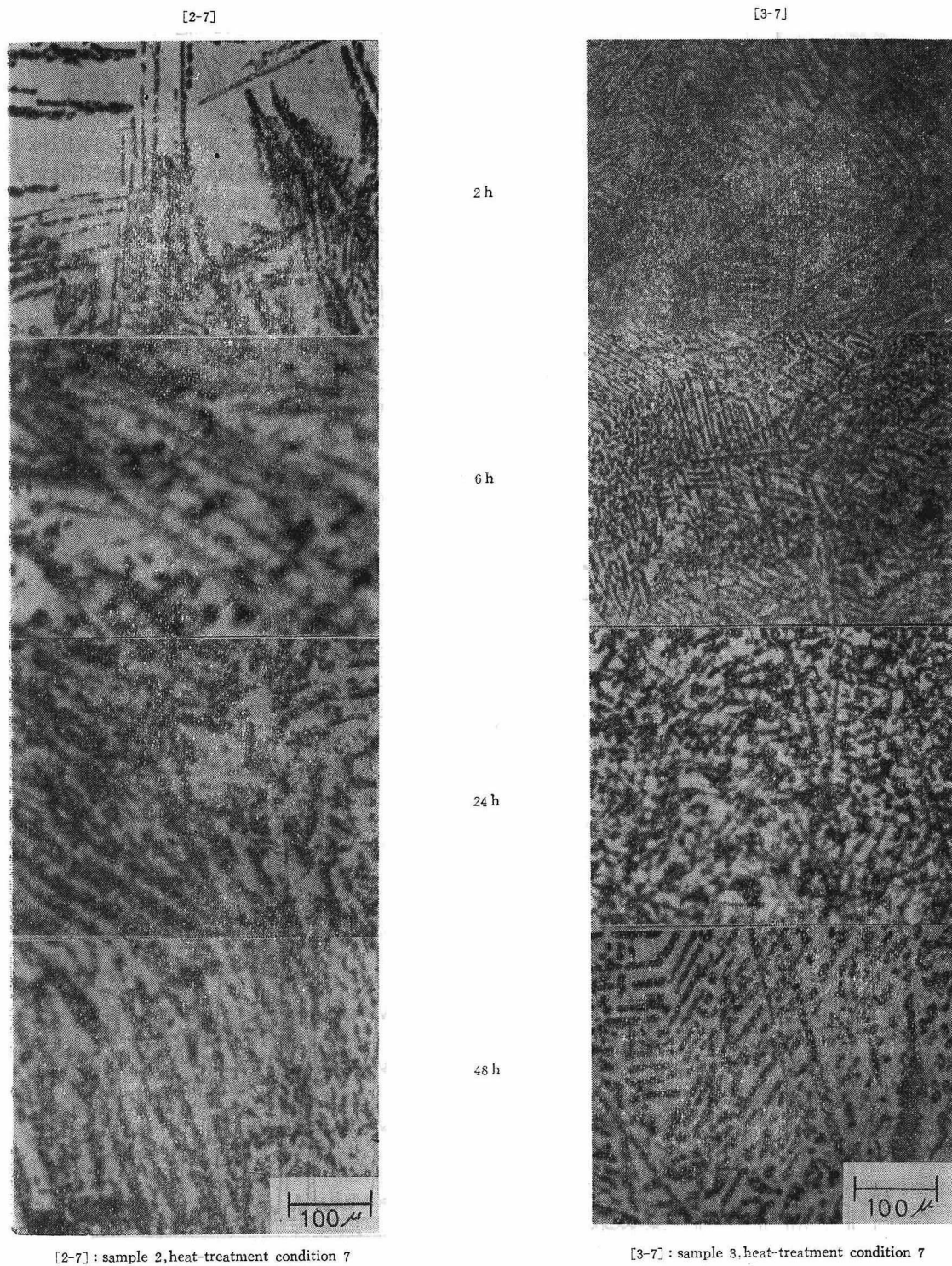
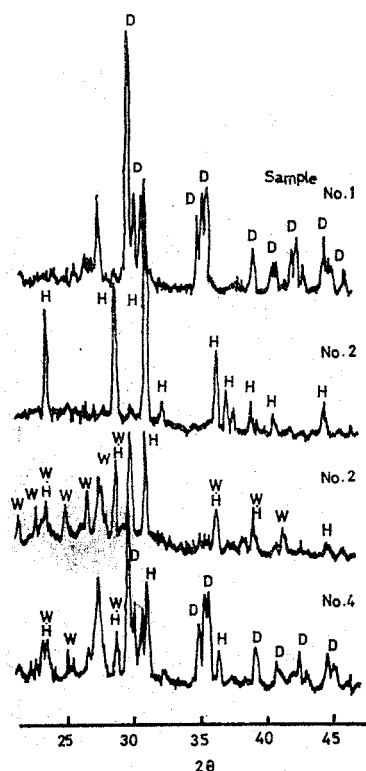
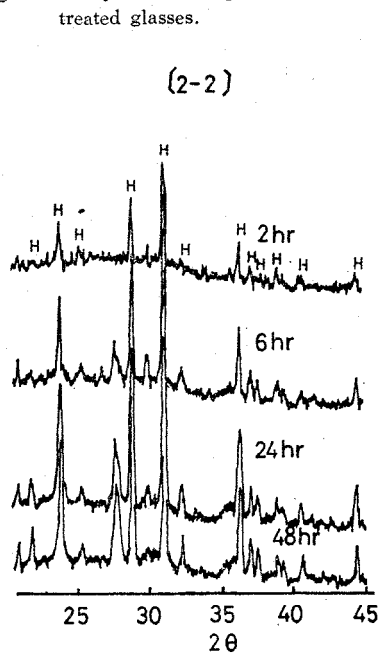


Fig. 5. Photo-micrographs of crystallized glasses.

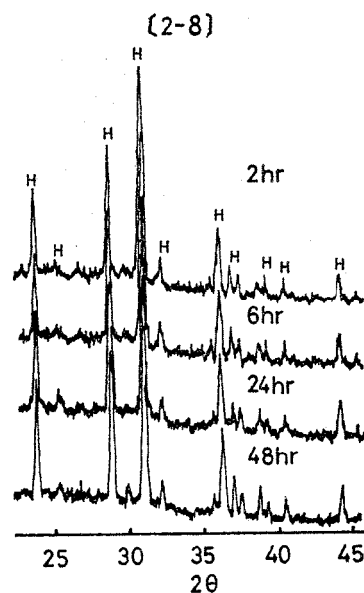


Heat treatment condition No. 8
Crystalline phases
D: diopside, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
W: β -wollastonite, $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$
H: hardystonite, $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$

Fig. 6. X ray diffraction patterns of the heat-treated glasses.



[2-2] Heat treatment condition No. 2



[2-8] Heat treatment condition No. 8

Crystalline phases
H: hardystonite, $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the heat-treated glass sample No. 2.

軟化温度は結晶化前後において 873°C から 1200°C 以上 (測定器限界 1200°C) となった. 他の試料の軟化温度の変化も, ほぼ近似したものであった. モース硬度はいずれの試料も, 結晶化によって5から8に向上した.

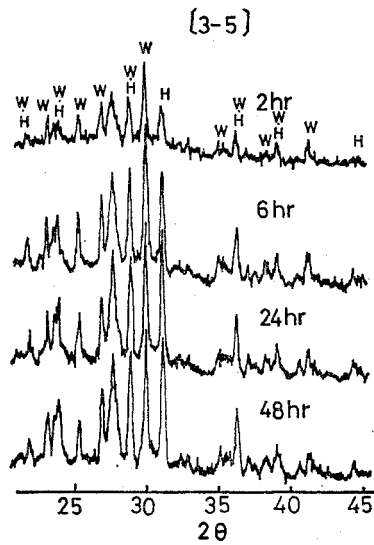
3.5 曲げ強度

結晶化ガラスの曲げ強度を 図 9 に示す. 試料 No. 1 および No. 4 は全般的に低強度で, 熱処理条件による強度変化は小さい. 試料 No. 2 および No. 3 について結晶化のための再加熱を行わない場合 (図 9 の Time 0 に相当) の曲げ強度は $700\sim 800\text{ kg/cm}^2$ であったが, 何れの熱処理条件においても, 熱処理2時間で曲げ強度は $1800\sim 2700\text{ kg/cm}^2$ に達するピークを示した. これは, 結晶化のための再加熱を行わないガラスの2~3倍の値である. その後の熱処理時間の経過に伴い, 曲げ強度は全般的に低下の傾向を示すが, 試料 No. 2 に限り熱処理条件 3, 4, 7 および 8 による結晶化ガラスは, 一旦 1000 kg/cm^2 程度に強度が低下した後再び 2000 kg/cm^2 程度まで増大した.

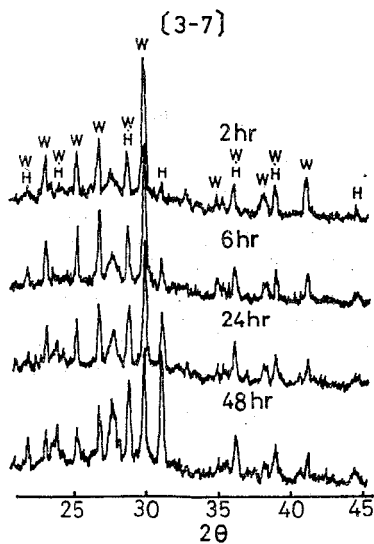
4. 考 察

以下, 結晶化ガラスの曲げ強度について考察する.

試料 No. 1 の結晶化ガラスでは, 図 3 [1-4] に見られるように樹枝状の diopside の結晶粒界が発生したこと, それに 表 4 に示したように, 結晶化前後の比重差が大きいために剝離, 空洞化および変形などの現象がお

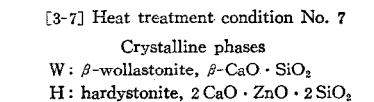


[3-5] Heat treatment condition No. 5



*Heat treatment condition for glass samples (Table 3)

Fig. 9. Bending strength of the heat-treated glasses.



[3-7] Heat treatment condition No. 7

Crystalline phases
 W: β -wollastonite, β -CaO $\cdot$ SiO₂
 H: hardystonite, 2CaO $\cdot$ ZnO $\cdot$ 2SiO₂

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the heat-treated glass sample No. 3.

Table 4. Properties of crystallized glass and Shirasu glass.

	Shirasu glass				Crystallized glass*			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Specific gravity	2.70	2.77	2.75	2.76	2.95	2.78	2.79	2.78
Hardness (Mohr's)	5	5	5	5	8	8	8	8
Softening point (°C)	873	868	875	870	over 1200	1170	1190	over 1200

*Heat treatment condition No. 8

きたため低強度になったものと考えられる。

試料 No. 2 は熱処理条件 1, 2, 5 および 6 のいずれにおいても、熱処理 2 時間で最高強度を示した。これらの結晶はガラス表面より成長したが、2 時間では内部まで成長しておらず、試験体は微細な結晶によってコーティングされた状態であり、しかも結晶化のための再加熱を行わないガラス表面に無数にあった傷は、結晶化したガラス表面にはほとんどなくなっている。このことは再加熱によって、ガラスが軟化流動化過程を経て結晶化したためと思われる。また、結晶の方がガラスより一般に熱膨脹率が小さい。このため電気炉より取り出し、空冷された状態では表面の結晶部分に圧縮応力が生ずることが考えられる²⁾。以上のようなことが高強度を示した原因と考えられる。前記熱処理条件におけるこのような強度変化は、試料 No. 3 についても、同様の説明がなされよう。試料 No. 2 の熱処理 6 時間以上では強度が低下したが、これは内部に向かって成長した結晶が針状に成長しているのに関係がある。また、図 7 [2-2] に見られる 2θ 27.8° の未知結晶の成長と共に強度も低下しているのも見逃せない。熱処理条件 3, 4, 7 および 8 においても、2 時間から 6 時間にかけて強度は低下しているが、以後増大している。これについて考察すると、従来、高強度を示す結晶化ガラスは、その結晶形態が微細な粒子状とされている³⁾。このことから試料 No. 2 について 6 時間以上の強度増大は、図 5 [2-7] に示したように、6 時間で内部まで成長した針状結晶が、以後微細な粒子状結晶に変化していることによると考えられる。また、6 時間以上で強度が回復する段階では、図 7 [2-8] に示されるように、未知結晶は認められず、結晶化前後の比重差が小さいために剝離、空洞化および変形な

どの現象も認められなかった。

試料 No. 3 を熱処理条件 7 で熱処理した場合には、熱処理条件 1, 2, 5 および 6 の場合ほど 2 時間から 6 時間にかけての極端な強度低下はなかった。このことは図 5 [3-7] に示すように、すでに 2 時間で微細な粒子状結晶が生成していることと関係あろう。この場合、図 8 [3-7] の X 線回折図を見ると、 β -wollastonite のピークは時間の経過と共にやや小さくなり、逆に hardystonite, 未知結晶のピークは伸びている。これが、その後の強度低下の原因と考えられる。試料 No. 3 について、熱処理条件 5 と 7 の 24 時間における曲げ強度を比較してみると、それぞれ約 1000 kg/cm² および約 2000 kg/cm² で後者の強度は前者のその 2 倍であった。この時、 2θ 27.8° の未知結晶のピーク高さは図 8 に示されるように前者が後者の約 2 倍であり、未知結晶の強度におよぼす影響は大きいと考えられる。

試料 No. 4 では、熱処理時間による強度変化はきわめて小さかった。このことは、図 3 [4-7] の顕微鏡写真に示すように、時間経過による結晶形態の変化が少ないことと関連づけられる。

5. ま と め

1) 本研究に使用したガラス試料は、熱処理によって結晶化し、試料 No. 1 では diopside, 試料 No. 2 では hardystonite, 試料 No. 3 では β -wollastonite と hardystonite, 試料 No. 4 では diopside, hardystonite および β -wollastonite が析出し、さらに試料 No. 2 の熱処理条件 3, 4, 7 および 8 以外の試料では、 2θ 27.8° に未知結晶が生成した。これらの結晶は試料 No. 3 の熱処理条件 3, 4, 7 および 8 以外の試料ではいずれもガラス表面から内部に向かって成長した。

2) 生成結晶に樹枝状の diopside を含む試料 No. 1 および No. 4 は、結晶化速度は早い結晶化による強

度増大は認められなかった。試料 No. 2 と No. 3 はいずれも熱処理 2 時間で最高強度を示し、熱処理前のガラス強度の 2~3 倍となった。

3) 試料 No. 2 および No. 3 の結晶化ガラスについて最高強度を示したときの試験体の状態は、その表面を結晶層がおおっており、高強度を示した理由として表面圧縮応力の発生、表面の傷の消失などの効果が考察された。試料 No. 1 は結晶化前後の比重差がとくに大きく変形、空洞の発生および結晶層の剝離などの現象と共に結晶粒界の成長などが低強度の原因と考えられる。

4) 試料 No. 2 の後熱処理温度が 1100°C の時に限り、熱処理時間の経過に伴って一旦低下した強度が再び増大した。これは、針状の hardystonite が粒状化して行く事実と関係するものと考えられる。

5) 試料 No. 1, No. 3 および No. 4 には 2θ 27.8° に未知結晶が生成し、この結晶の成長が著しい場合強度低下の現象が認められた。

6) いずれのガラス試料も結晶化によってモース硬度は 5 から 8 に増大し、軟化温度も約 870°C から約 1200°C に向上した。

文 献

- 1) 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会, 九州工業技術協会「シラス」(1970) p. 1~11.
- 2) 「ガラス工学ハンドブック」, (1973) p. 775-880.
- 3) 諫山幸男, 陣内和彦, 古賀義明, 九州工業技術試験所報告 No. 2, 84-86 (1969).
- 4) 藺田徳幸, 中 重朗, 野元堅一郎, 鹿児島県工業試験場業務報告 p. 11-14 (1967).
- 5) JIS R 3104, ガラスの軟化点試験法 (1970).
- 6) 山本 明, 山手 有, 功刀雅長, 材料 13 [134] 880-84 (1964).
- 7) 「無機材料科学」, p. 170-75 (1973).
- 8) 作花 済夫, 和田 正道, 田代 仁, 窯協 69 [2] 55-68 (1961).

(9/29/1975 受付)