- (1971) p. 207-29.
- 12) P. Kofstad, *J. Less-Common Met.*, **12**, 449-64 (1967).
- 13) T.S. Lundy, R.A. Padgett and M.D. Banus, *Met. Trans.*, **4**, 1199-80 (1973).
- 14) S.K. Iyer, Ph. D. Thesis, Univ. Pennsylvania (1971).
- 15) H. Iwasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 1149-55 (1971).
- 16) L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York and London (1971).

実験・技術・調査報告・Report

シラスと琉球サンゴ石灰岩の 1200°~1280°C の反応生成物*

島田 欣二・山口 秀紀・梶 輝実

(鹿児島大学 工学部 応用化学科)

シラスと琉球サンゴ石灰岩をポルトランドセメントの調合法に準じて配合し、水硬率 (H.M.) を 1.1 から 0.2 おきに 3.1 まで変化させた粉末試料を電気炉中 1200°C から 1280°C の 20°C おきの各温度に 1 h 焼成したのち冷風で急冷した。これらの焼成物について粉末 X 線回折を行い、生成化合物を同定して焼成過程を検討した。生成化合物は水硬性化合物である β -C₂S, C₃A 及びゲーレンナイト (C₂AS), 遊離の CaO, ガラス物質で、シラスと琉球サンゴ石灰岩の配合割合及び焼成温度によって生成物の種類と量が変化する。例えば β -C₂S 及び C₃A は H.M. の値が大きくなるにつれて、それらの回折強度は増大し、H.M.=2 付近で最大値を示したのち減少した。遊離の CaO は H.M.=2 付近から生成し、H.M. の値が大きくなるにつれて急激に回折強度が強まる。いずれの生成化合物も 1200°C 焼成物の回折強度が大きく、焼成温度の上昇に伴って減少した。

(1980 年 10 月 23 日受付)

Reaction Products of Shirasu and Ryūkyū Coral Limestone Mixtures Fired at 1200°~1280°C

Kinji SHIMADA, Hidenori YAMAGUCHI and Terumi KAKOI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University)
1-21-40, Kōrimoto, Kagoshima-shi 890

The mixtures of Shirasu and Ryūkyū coral limestone were fired at 1200°~1280°C for 1 h in the electric furnace and quenched by air blowing. The X-ray diffraction analysis was conducted on these fired samples and the hydraulic compounds of β -C₂S and C₃A, gehlenite C₂AS, free CaO and glassy material were recognized. The X-ray diffraction analysis revealed that the species and the amount of each reaction products were related to the mixing ratio of Shirasu to Ryūkyū coral limestone and firing temperature.

[Received October 23, 1980]

Key-words : Shirasu, Ryūkyū coral limestone, Reaction products

1. 緒 言

シラスと琉球サンゴ石灰岩 (以下サンゴ石灰岩と称す

る) を主原料として、水硬性セメントをつくることを試み、シラスとサンゴ石灰岩の粉末混合物を 1200°C から 1280°C の 20°C おきの各温度に焼成したのち急冷し、焼成物について X 線回折を行い、生成化合物を同定して焼

* シラスの工業的利用に関する研究 (第 16 報) : 昭和 55 年 10 月 16 日, 第 7 回セメントコンクリート研究討論会で発表。

成過程を検討した。

シラスは火山ガラスを約 70% 含み、斜長石、紫ソ輝石、石英及び磁鉄鉱などが、きょう雑している¹⁾。サンゴ石灰岩は奄美大島本島、喜界島、沖永良部島、徳之島及び与論島などに豊富に賦存しており、これらは現世いサンゴ石灰岩（現世）、隆起サンゴ石灰岩（第 4 紀）及び琉球サンゴ石灰岩（第 3 紀）に分類される。そのうち、琉球サンゴ石灰岩の埋蔵量が最も多く、石灰岩としては中級程度の品質である²⁾³⁾。図 1 にシラス及び琉球サンゴ石灰岩の分布を示す。

2. 実 験

2.1 試 料

シラスは宮崎県えびの市京町産、サンゴ石灰岩は鹿児島県大島郡沖永良部島産のものをを用いた。各試料はポットミルを用い、24 h 湿式で粉碎したのち、88 μm ふるいを完通したものを各種実験に供した。表 1 にシラス及びサンゴ石灰岩の化学組成を示す。

Fig. 1. Distribution chart of SHIRASU and Ryūkyū coral limestone.

Table 1. Chemical compositions of Shirasu and Ryūkyū coral limestone (wt%).

Sample	lg. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Shirasu	4.44	72.01	13.01	1.59	1.15	0.43	4.12	3.09	99.94
Coral Limestone	41.04	2.40	2.72	52.75	0.13	—	—	—	99.04

Table 2. Mixing ratio of Shirasu and Ryūkyū coral limestone and hydraulic modulus (H.M.).

Sample No.	Shirasu	Coral limestone	H.M.
S 1	35.11	64.89	1.1
S 2	31.22	68.78	1.3
S 3	28.06	71.94	1.5
S 4	25.48	74.52	1.7
S 5	23.32	76.68	1.9
S 6	21.45	78.55	2.1
S 7	19.81	80.19	2.3
S 8	18.81	81.57	2.5
S 9	17.22	82.78	2.7
S 10	15.61	84.39	2.9
S 11	14.31	85.69	3.1

シラスとサンゴ石灰岩をポルトランドセメントの調合法⁴⁾に準じて配合し、

水硬率 (H.M.) = $\text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$

を 1.1 から 3.1 の範囲において 0.2 おきに變化させ、表 2 に示すような 11 種の配合試料を作った。これらの粉末配合試料をポットミルで湿式により 24 h 十分に混合粉碎を行った。

2.2 焼 成

2.1 のシラスとサンゴ石灰岩の各種調合試料を磁製ボート (17×12×80 mm) に採取し、1200°C から 1300°C の 20°C おきの各温度に設定された電気炉中で 1 h 一定温度に保持したのち、直ちに炉外に取り出して冷風により急冷した。

2.3 生成化合物の同定

2.2 節の方法で焼成したクリンカー試料をめのう乳鉢で粉碎した試料について、東京芝浦電気社製 ADX-103 型自記式 X 線回折装置を用い、Cu K α 線、Ni フィルター、印加電圧 30 kV、電流 15 mA、スキャンスピード 2°(2 θ)/min の条件で粉末 X 線回折を行い、生成化合物の同定を行った。生成化合物の特定の X 線回折線の強度を回折ピークの高さ (mm) で表し、その強度の變化を測定して生成化合物の焼成過程の検討を行った。

3. 実験結果及び考察

シラスとサンゴ石灰岩の 1200°C~1280°C の反応生成物は β -C₂S、C₃A、ゲーレナイト C₂AS、未反応の CaO 及びガラス相である。1280°C 以上に焼成するとほとんどの試料は熔融してガラス化し、また 1200°C 以下ではク

リンカーは得られなかった。図 2 にシラスとサンゴ石灰岩の焼成物の粉末 X 線回折図の代表例を示した。

水硬性化合物である β -C₂S 及び C₃A について、特定の X 線回折線の強度と、焼成温度及び配合割合 (H.M. で示した) との

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples fired at 1200°C, 1h.

● : β - C_2S , $\triangle$: C_3A , $\square$: CaO , $\blacktriangle$: C_2AS

Fig. 3. Relation between X-ray diffraction intensity of samples fired at 1200°C~1260°C for 1h and hydraulic modulus (H.M.) of raw mixture.

Fig. 4. Relation between X-ray diffraction intensity of C_3A in samples fired at 1200°C~1260°C for 1h and hydraulic modulus (H.M.) of raw mixture.

関係を図3及び図4に示した。特定のX線回折線は反応生成物のそれぞれの回折線間の干渉が少なくして再現性のよいものを選び、 β - C_2S は2.188 Å (031), C_3A は2.700 Å (400)を用いた。

β - C_2S の回折強度は図3に示すように、サンゴ石灰岩の配合割合の増加、すなわち H.M. の値が高くなるにつれて増大して H.M.=1.9 で最高の回折強度を示すが、更に H.M. の値が高くなると次第に回折強度は弱まる。また、 β - C_2S の回折強度は焼成温度の上昇とともに弱まり、1240°C 焼成物では H.M.=2.7 以上、1260°C 焼成物では H.M.=2.1 以上の値になると β - C_2S の回折線は認められず、ガラス化が進行したものと思われる。

C_3A の回折強度は図4に示すように、1200°C~1220°C 焼成物ではサンゴ石灰岩の配合割合の増加、すなわち、H.M. の値が高くなるにつれて増大し、H.M.=2.3 以上ではほぼ一定の回折強度を示した。焼成温度が更に上昇すると C_3A の回折線は認められなくなり、1260°C 焼成物では焼成物では H.M.=1.7 の場合のみ弱い回折線が認められた。

Fig. 5. Relation between X-ray diffraction intensity of gehlenite in samples fired at 1200°C~1280°C for 1h and hydraulic modulus (H.M.) of raw mixture.

Fig. 6. Relation between X-ray diffraction intensity of free CaO in samples fired at 1200°C~1260°C for 1h and hydraulic modulus (H.M.) of raw mixture.

ゲーレンナイトの回折強度は図5に示すように、1200°~1240°C 焼成物では H.M. の値の増加とともに強まり、H.M.=1.5 において最大強度を示したのち H.M. の値が大きくなるにつれて急激に減少した。また、1260°C 焼成物では H.M.=2.1 以上、1280°C 焼成物では H.M.=1.5 以上でゲーレンナイトの回折線は消滅した。

未反応の遊離の CaO は図6に示すように、H.M.=1.7~1.9 付近から回折線が認められ、サンゴ石灰岩の配合割合の増加、すなわち H.M. の値の増加に伴って回折強度がいずれの焼成温度においても増大する。また、焼成温度が上昇すると CaO の回折強度が弱まるのはガラス化が進行するためと思われる。

4. 総 括

シラスと琉球サンゴ石灰岩をポルトランドセメントの調合法に準じて配合し、水硬率 (H.M.)=1.1~3.1 の範囲を 0.2 おきに変化させた粉末混合物を 1200°~1280°C に焼成したのち急冷した。焼成物について X 線回折を行い、生成化合物を同定して焼成過程を検討した。生成化合物は β -C₂S, C₃A, ゲーレンナイト, 遊離の CaO 及びガラス物質である。水硬性化合物の β -C₂S 及び C₃A は H.M. の値が大きくなるにつれて回折強度は増大し、

H.M.=2 付近で最高の強度を示したのち H.M. の増加とともに減少した。未反応の遊離の CaO の回折線は H.M.=2 付近から現れ、H.M. の値が大きくなるにつれて急激に増大した。したがって、シラスとサンゴ石灰岩を原料として水硬性セメントをつくるには H.M.=2 付近すなわちシラスとサンゴ石灰岩の配合割合が 20:80 程度付近が適当と思われる。水硬性化合物の β -C₂S 及び C₃A の回折強度は 1200°C 焼成物で最も高く、焼成温度の上昇とともに回折強度が弱まり、1260°C 焼成物では C₃A の回折線は認められない。

シラスとサンゴ石灰岩を原料として水硬性セメントをつくる試みは、焼成温度がいちじるしく低くなり省エネルギーとしての効果があるが、水硬性化合物の種類が少なく、焼成温度幅が狭いことなど多くの問題が残されている。

文 献

- 1) 島田欣二, 福重安雄, 窯協, **83**, 565-70 (1975).
- 2) 島田欣二, 小牧高志, 窯協, **64**, 211-17 (1956).
- 3) 島田欣二, 川崎淳子, 河野雅江, 窯協, **75**, 105-111 (1967).
- 4) 窯業協会, “窯業工学ハンドブック”, 技報堂 (1966) p. 1570-74.

ノート・Note

Sialon Formation by Shock Compression

Mamoru MITOMO, Nobuo SETAKA and Masayuki TSUTSUMI

(National Institute for Research in Inorganic Materials)
(1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun 305)

[Received November 6, 1980]

衝撃圧縮によるサイアロンの合成

三 友 護・瀬 高 信 雄・堤 正 幸

(無機材質研究所)

(1980 年 11 月 6 日受付)

Key-words : Sialon, Shock compression, Fine grains, Consolidation, Liquid phase

The fabrication of β -sialons ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $z=0\sim4.2$) has been investigated by reaction sintering^{1)~3)} or hot-pressing^{4)~7)} powder mixture of the system Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN or Si_3N_4 - SiO_2 - AlN . The β -sialon grains were grown

rapidly during sintering under the presence of transient liquid phase⁸⁾. The authors have already reported on the consolidation of Si_3N_4 into fine grained materials without sintering aid under shock compression⁹⁾. The method