$$G \cdot b \cdot \delta x = \frac{1}{2} P \cdot \delta u \quad (5)$$

試験片のコンプライアンスを $\lambda(x)$ とすると、

$$u = \lambda(x) \cdot P \quad (6)$$

(6) 式を (5) 式に代入し整理すると、

$$G = \frac{P^2}{2b} \cdot \frac{d\lambda(x)}{dx} \quad (7)$$

となる。Kleinlein らによれば、曲げ試験で破壊を制御し準安定的に破壊させた場合には、荷重-変位曲線上の点 i においてき裂抵抗 R_i は次式で与えられる。

$$R_i = G_i = \frac{P^2}{2b} \cdot \frac{d\lambda(x)}{dx} \Big|_{x=x_i} \quad (8)$$

したがって、点 i における R_i を求めるためには、 $\frac{d\lambda(x)}{dx} \Big|_{x=x_i}$ を求める必要がある。点 i におけるコンプライアンス $\lambda(x_i)$ は、荷重-変位曲線の原点から点 i にひいた直線の傾きである。一方、 x_i を前報¹⁾で述べた方法で計算すれば、 $\lambda(x_i)$ と x_i の関係を表す曲線が得られる。この曲線上の各点 $(\lambda(x_i), x_i)$ における傾き $\frac{d\lambda(x)}{dx} \Big|_{x=x_i}$ をこの曲線より読み取り、(8) 式に代入すれば R_i が求められる。

文 献

- 1) 熊谷正人, 内村良治, 窯協, **89**, 500-07 (1981).
- 2) 例えば, H. Hübner, W. Jillek, *J. Mater. Sci.*, **12**, 117-25 (1977).
- 3) 例えば, F.E. Buresch, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, ed. by R.C. Bradt, et al., Plenum Press (1973) p. 835-47.
- 4) 岡村弘之著, "線形破壊力学入門", 培風館 (1976) p. 49-65.
- 5) F.W. Kleinlein and H. Hübner, Proc. of the 4th Int. Conf. on Fracture, Vol. 3, p. 883 (1977).
- 6) J. Nakayama, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 2, R.C. Bradt, et al., Eds., Plenum Press (1973) p. 759-78.
- 7) 熊谷正人, 内村良治, 岸高 寿, 窯協, **88**, 645-52 (1980).
- 8) A.G. Evans, "Fracture Mechanics", Vol. 1, R.C. Bradt, et al., Eds. Plenum Press (1973) p. 17-48.
- 9) 熊谷正人, 内村良治, 岸高 寿, 窯協, **88**, 595-603 (1980).
- 10) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, **87**, 259-67 (1979).
- 11) 岸 輝雄, 第 46, 47 回西山記念技術講座テキスト, 鉄鋼協会 (1977) p. 149-94.

論 文・Paper

シラスに含まれる火山ガラスの粒子形状による ガラス構造の変化と加熱発泡性[†]

木村邦夫・立山 博・陣内和彦・恒松絹江

(九州工業技術試験所)

シラス中の火山ガラスは、顕微鏡下で平板状、針状集合状、海綿状、塊状、中空発泡状の大略 5 種類に分類できる。本研究では、X線粉末法による回折強度から動径分布関数を求め、粒子形状が異なるシラス中の火山ガラスの構造を解析し、その構造の違いが加熱発泡性にどのように寄与しているかを、佐賀県伊万里地方に産する黒曜岩、真珠岩とを比較しながら推論した。

シラスガラスに含まれる一部の水分は、2 次的な水和によるものと考えられる。この結合水の増加により、ガラス構造中の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 架橋の破壊が進み、部分的な SiO_4 四面体網目構造の切断が起こり、その結果、急速加熱時のガラス粘性が低下し、加熱発泡性が向上することが推察された。ガラス構造は、黒曜岩、真珠岩、平板状及び針状集合状シラスガラス、海綿状シラスガラスの順に長距離秩序度を失う傾向にある。シラスガラスと真珠岩のガラス構造は似ているが、針状集合状及び海綿状シラスガラスの加熱発泡性は、真珠岩に比べ低下する。この差異は、ガラス構造だけに起因するのではなく、物理的な粒子形状の差が大きく影響していると考えられる。

(1981 年 12 月 10 日受付)

[†] 本研究の一部は昭和 56 年窯業協会九州支部秋季研究発表会で発表した。

The Variation of the Glass Structure and Foaming Characteristics of Volcanic Glass Particles with Different Shape in the Shirasu

Kunio KIMURA, Hiroshi TATEYAMA, Kazuhiko JINNAI
and Kinue TSUNEMATSU

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)
(Shuku-machi, Tosu-shi 841)

Various kinds of volcanic glass particles with different shape are contained in the Shirasu, which is a kind of acidic volcanic ejecta occurred in the southern Kyushu. The volcanic glass particles can be classified into five kinds of shape under the microscopic observation such as plate, needle-bundle, spongy, mussive and foamed bubble type. The glass structures of these glasses were analysed on the basis of radial distribution function obtained from the data of X-ray powder diffraction. The bloated lightweight particles were made the each samples by heat treatment using small scaled rotary kiln. And, comparing the obsidian and perlite occurred in Imari district with Shirasu glass, the relationship between glass structure and foaming characteristics of Shirasu glasses were discussed. The results obtained are summarized:

- 1) The weathering of volcanic glass in the Shirasu (Shirasu glass) seemed to proceed in the order of plate, needle-bundle and spongy type. In general, volcanic glass is changed into clay minerals by wethering, however, Shirasu glass seemed not to have been completely altered into clay mineral structures judging from the pattern of X-ray powder diffraction.
- 2) The water molecule content in Shirasu glass was increased by the reaction with secondary water. Cutting the Si-O network structure having long range order into the one with short range order in the glass structure by secondary hydration might make the viscosity of glass decrease at high temperature.
- 3) Long range order of the glass structure became low from the plate and needle-bundle type to the spongy type Shirasu glass.
- 4) The Shirasu glass was similar to perlite in the glass structure, however, foaming characteristics of the needle-bundle and spongy type were lower than those of perlite. This relation seemed depend on the particle shape and texture.
- 5) The plate type Shirasu glass and perlite were similar in the glass structure and foaming characteristics, however, the shape and number of bubble in the bloated particles were different between them.

[Received December 10, 1981]

Key-words : Glass structure, Radial distribution function, Shirasu, Volcanic glass, Foaming characteristics

1. 緒 言

シラス中の火山ガラスは、黒曜岩、真珠岩等の火山ガラスと同様に、急速加熱することにより発泡し、微細中空ガラス球（シラスバルーン）が生成する¹⁾。このシラスバルーンは、複合材料の充てん材として、広く利用されている。著者らは、先にシラス中の火山ガラスの加熱発泡性について報告した²⁾。加熱発泡の発泡源は、火山ガラス中の水分子であるが、ガラスの構造と加熱発泡性との関連性は、まだ詳しく検討されていない。本研究では、X線粉末法による回折強度から動径分布関数を求め、粒子形状が異なるシラス中の火山ガラスの構造を解析し、その構造の違いが加熱発泡性にどのように寄与しているかを推論した。また、佐賀県伊万里産火山ガラスについても同様の実験を行い、黒曜岩、真珠岩

等の火山ガラスとシラス中の火山ガラスの相違点について検討を加えた。

2. 実 験

2.1 原料及び試料

原料の産地を表1に示す。シラス中の火山ガラスは、顕微鏡下で、表2に示す大略5種類に区別できる³⁾。なお、表2はシラスに含まれるこれらの火山ガラスの量の多い順に示している。この形状別火山ガラスは、比重分

Table 1. Sampling places.

Sample name	Locality
Shirasu	Furue, Kanoya, Kagoshima-pref.
Perlite & Obsidian	Koshidake, Ookawachi, Imari, Saga-pref.

Table 2. Shape under the microscopic observation of volcanic glass in the Shirasu.

No.	Shape	Surface	Optical property
1	plate	smooth	transparent
2	needle-bundle	irregular	opaque
3	spongy	irregular	opaque
4	massive	smooth	transparent
5	formed bubble	smooth	transparent

Fig. 1. Particle size distribution of samples. **Fig. 2.** Results of separation by magnetic separator and heavy liquid (149~297 μm).

A: Attracted sample to the first magnet (MF: 500 G),

B: Attracted sample to the second magnet (MF: 1500 G),

C: Attracted sample to the third magnet (MF: 3000 G),

D: Attracted sample to the fourth magnet (MF: 5000 G),

E: Unattracted sample,

MF: The intensity of the magnetic field.

離と磁力選別により得ることができる⁴⁾。そこで、この形状別の試料を得るために下記の選別を行った。表1に示すシラスを室温乾燥後、ロータップシェーカーを用いて10分間ふるい分けた。粒度分布を図1に示す。ここで得られた149~297 μm 試料を比重2.4, 2.2, 2.0, 1.8で分離し、それぞれの比重区分を、ハリモンド型磁選機によって磁力選別を行った。これらの結果を図2に示す。図中Aは磁束密度500 Gにおける着磁物、同様

にBは1500 G, Cは3000 G, Dは5000 Gにおける着磁物, Eは非着磁物を示す。

本実験に用いた試料は、比重2.4~2.2, 磁束密度5000 Gにおける非着磁物の平板状火山G (S-1), 比重2.2~2.0, 磁束密度1500~3000 G間における着磁物の針状集合状火山ガラス (S-2), 比重1.8以下, 磁束密度500~1500 G間における着磁物の海綿状火山ガラス (S-3) の3種を用いた。なお、塊状及び中空発泡状火山ガラス試料は、以下の実験において、平板状火山ガラスとほぼ同等の結果が得られたこと、及び原料中の含有割合が非常に少ないことなどの理由により、今回の報告から除いた。

伊万里産火山ガラスは、ほぼ同一地点から採取した次の3種を用いた。(1)は真珠岩鉱床中に点在する非常に密な黒曜岩状の堅い岩塊である。(2)は硬い岩石が一樣に針状に風化したと思われるもので、顕微鏡下では透明な針状粒子と球状粒子から構成されている。(3)は(2)が更に風化したと思われるもので、ほぼ球状粒子からなり、岩石全体は灰白色を示す。原料(1)は粉碎後、(2), (3)は粉碎せずにそのまま乾燥後、ロータップシェーカーで10分間ふるい分けた。本実験では、粒度149~297 μm を用い、それぞれI-1, I-2, I-3試料とした。原料(2), (3)の粒度分布を図1に示す。また、I-1~3試料の粒子形状を表3に、その顕微鏡写真をS-1~3とともに図3に示す。

Table 3. Shape under the microscopic observation of samples (obsidian and perlite).

Sample	Shape	Surface	Optical property
I-1	massive	smooth	transparent
I-2	needle	smooth	transparent
I-3	spherical	smooth	transparent

2.2 試料の物性測定

試料の密度は、タップ充てんかさ密度(以下、かさ密度と略称する)及び空気比較式比重計による空気置換見掛け密度(以下、見掛け密度と略称する)の2種類を測定した。DTGの測定条件は、昇温速度20°C/min, 試料量約200 mgである。また、粉末X線回折の測定には、モノクロメーターで単色化したCu K α 線を用いた。測定条件は、電圧:30 kV, 電流:20 mA, スリット:1-1-0.3, ゴニオ速度:2°/minである。

2.3 動径分布関数の算出

ガラス構造推定には、X線粉末法を用いた。試料は1gを乳鉢で15分間粉碎した。特に、S-2及びS-3試料は、粉碎後更に比重2.4で分離し、2.4以下を用いた。X線管球にはモリブデン管を、モノクロメーターにはグラフアイト結晶を用いた。測定条件は、電圧:30 kV, 電流:30 mA, スリット:1/2-1-0.3, ゴニオ速度:1/4°/

Fig. 3. Microphotographs of samples (149~297 μm).

min, チャート速度: 1/4 cm/min である。反射強度の測定は 2θ で 3° から 80° まで行い、強度データのサンプリングは 0.1° おきに行った。動径分布関数の計算は、次のようにして行った。まず、測定された強度を LP 補正し、補正された強度から、原子散乱項及び非干渉性散乱項を差し引いた強度 (J_{co}) を求め、 J_{co} をフーリエ変換することにより動径分布関数を得た。その際、火山ガラスの化学組成は、各種火山ガラスの化学分析値⁵⁾ から水分と微量成分を除いた値の平均値である。SiO₂: 78%, Al₂O₃: 14%, Na₂O: 4%, K₂O: 4% とした。

2.4 連続熱処理

装置は、回転管内径 42 mm, 長さ 1000 mm の外熱式回転管状電気炉¹⁾を用いた。炉内最高温度は、1000°C 一定として、炉内滞留時間を 1, 2, 5 分間と変化させた。

上記の条件で熱処理を行った後、膨張倍率及び発泡体収率を求めた。膨張倍率は、単位重量当たりの熱処理前後のタップ充てんかさ容積比とした。発泡体収率は、熱処理後の試料を水中に投入し、浮揚物を発泡体として回収し、その全体に対する重量割合とした。

3. 結果と考察

3.1 X線分析及び熱分析

本実験に用いた各試料の TG 及び粉末 X線回折の結果を図 4 及び図 5 に示す。また、各試料のかさ密度、見掛け密度及び両密度から計算される空けき率を表 4 に示す。なお、I-1~3 の粉末 X線回折では、各試料間の差が明確でなかったため、I-2 及び I-3 は粒度分布測定で得られた 74 μm 以下の試料の測定結果を示す。

図 4 によると、シラスガラスは、S-1, S-2, S-3 試料の順に、総加熱減量が多くなっている。火山ガラスの場合、この加熱減量は、そのほとんどが水分である²⁾。平板状火山ガラスである S-1 試料の自然粒試料は、S-2, S-3 試料の自然粒試料に比べ、よりブロードな脱水パターンを示している。しかし、粉碎粒試料の DTG 曲線は、三者

とも、同様のパターンを示し、300~400°C に火山ガラス特有のブロードな脱水ピークを有している。また、

Table 4. Density and apparent porosity of samples.

Sample*	Density(g/cm ³)		Apparent porosity(%)
	Bulk**	Apparent***	
S-1	0.81	2.40	66.3
S-2	0.68	2.35	71.1
S-3	0.56	2.13	73.7
I-1	1.19	2.37	49.8
I-2	0.95	2.38	60.1
I-3	1.08	2.36	54.2

*I-1: milled sample, others: natural particles.

by tapping. *by air pycnometer.

Fig. 4. DTG curves of samples.

Sample weight : 200 mg
Heating rate : 20°C/min
— : Natural particles
..... : Milled particles

S-2 及び S-3 試料では、自然粒、粉碎粒試料ともに 100°C 付近と 500°~550°C に小さな脱水ピークが見られる。この二つの脱水ピークは -74 μm の I-3 試料で特に明りょうに現れている。図 5 に示す -74 μm の I-3 試料の粉末 X 線回折は、粘土鉱物特有の 4.5 Å 付近の (hk) バンドがわずかに認められる。このことから、この 100°C 付近と 500°~550°C の脱水ピークの大きさは、風化による粘土鉱物化の進行の程度を示しているものと推察される。この二つの脱水ピークは、S-1, S-2, S-3 の順に大きくなっている。これは、火山ガラス粒子表面が水と接触する面積（比表面積）に対応していると考えられる。つまり、シラス原料は、図 3 及び表 4 から分るように、平板状 (S-1 試料)、針状集合状 (S-2 試料)、海綿状 (S-3 試料) 火山ガラスの順に、形状が複雑、不規則で、空げき率が大きいため、水との接触面積も大きく、風化による粘土鉱物化も上記の順に進んでいると考えられる。しかし、図 5 の粉末 X 線回折では、粘土鉱物に特有な 4.5 Å 付近の (hk) バンドは認められない。このことから、シラスガラスの風化による粘土鉱物化は、粒子の一部で始まっているものの粉末 X 線回折の現れるような、はっ

Fig. 5. X-ray diffraction charts of samples.

きりした結晶構造を持つまでには至っていないと考えられる。

I-1 試料では、非常に緩慢な脱水パターンを示し、明りょうな脱水ピークは存在しない。I-2 及び I-3 試料は、S-3 試料とほぼ同じパターンを示しているが、500°~550°C のピークはほとんど認められない。

一般に火山ガラスは、ガラス中の水の含有量によって黒曜岩 $H_2O < 2\%$ 、真珠岩 $H_2O 2 \sim 5\%$ 、松脂岩 $H_2O > 5\%$ のように分類されている。この分類に従うと、シラスガラスは真珠岩、I-1 試料は黒曜岩、I-2 及び I-3 試料は真珠岩の分類に入る。また、一般に真珠岩は岩しきり起源の H_2O も含むが、大部分は 2 次的水和による水を持つ⁹⁾と言われているので、I-2 及び I-3 試料は、真珠岩に相当するが、黒曜岩の風化物とも言えるようである。また、シラスガラスの粉碎試料に現れる 300°~400°C の火山ガラス特有のブロードな脱水ピークは、比表面積が大きくなると思われる S-1, S-2, S-3 の順に大きくなっている。このことから、この水分は、上記真珠岩と同様な 2 次的水和による水が一部含まれていると考えられる。

3.2 火山ガラスの構造

Fig. 6. Electron radial distribution curves of samples.

ガラスの構造解析は Warren らの方法^{7),8)}に従ったが、 J_{CO} 項を直接 フーリエ 変換 しているため、Warren らの結果とは異なっている。しかし、それぞれのピーク位置は、Si-O 4 面体の各原子の結合距離に相当するものと考えられる。解析結果を図 6 に示す。

1.62 Å の強いピークは、ガラス中の Si-O 4 面体の Si-O 距離に相当する。次に、2.7 Å 付近のピークは Si-O 4 面体の O-O 距離に、以下 3.2 Å 付近のピークは Si-O 4 面体の Si から次の 4 面体の Si までの距離 (Si-1st Si) に、4.0 Å 付近のピークは Si-O 4 面体の Si から次の 4 面体の O までの距離 (Si-2nd O) に、4.5 Å 付近のピークは Si-O 4 面体の O から次の 4 面体の O までの距離 (O-2nd O) にそれぞれ相当するものと考えられる。

I-1 試料では、各原子の結合距離に相当するピークがかなり正確に現れているので、均一なガラス構造を有していることが分る。I-2 試料の 3.5 Å 以上の Si-2nd O と O-2nd O のピークが重なり合いブロード化している。I-2 試料が I-1 試料の風化物とすれば、この程度の風化では、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の架橋を完全に破壊するほどの大きな構造変化は起きておらず、ガラス中のアルカリイオンと水分子が $\{(\text{Si}, \text{Al})-\text{O}-\text{R}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Si}, \text{Al})-\text{OH}-\text{R}^+ + \text{OH}^-\}$ のような反応をし、わずかにガラス構造に変化が生じたものと考えられる。更に風化が進んだと考えられる I-3 試料では、各結合距離を示すピーク位置が不鮮明になっている。これは、ガラス中の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の架橋が、浸入してきた H_2O のため、その一部が $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $\text{OH}-\text{Si}\equiv$ のように切断されたためと推察される。

シラスガラスの構造は、I-3 試料と非常に似た構造を持っている。また、S-1 試験と S-2 試料はほぼ同じパターンを示している。これらのことから、シラスガラスは、真珠岩に非常に良く似たガラス構造を持っているものと思われる。また、S-3 試料は他試料に比べピークがブロードになっていることから、S-3 試料のガラス構造は、均一なガラス構造を占めることができず、ガラス中の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の架橋が、浸入してきた H_2O のため、あるいは、ガラス構造が粘土鉱物の層状構造へと変化していくために、 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $\text{OH}-\text{Si}\equiv$ のように切断されることが多くなり、ガラス中に大きな構造変化が起き始めているものと推察される。

3.3 加熱発泡試験と発泡体の物性

熱処理実験結果を図 7 に、熱処理後試料を水中に投入し浮揚物として回収した発泡体のかさ密度と見掛け密度を図 8 に示す。シラス中の火山ガラスは、S-1, S-2, S-3 と形状が複雑になるほど、膨張倍率及び発泡体の収率は小さくなる傾向を示し、逆に発泡体の密度は、大きくなる傾向を示している。また、炉内滞留時間が 1min と 2min では膨張倍率、収率、発泡体のかさ密度にはほと

Fig. 7. Expanding ratio and yield of floating particles in water after heat treatment (1000°C) to natural particles.

Fig. 8. Bulk and apparent density of floating part in water after heat treatment (1000°C).

んど影響していないが、発泡体の見掛け密度は、1min が小さな値となっている。これは、炉内滞留時間が 2min では、最高温度保持時間が長すぎるため、発泡体にピンホールを生じたためと考えられる。

熱処理前試料の薄片の顕微鏡写真を図 9 に示す。S-1 試料は、内部にほとんど気泡を含んでいないのに対し、S-2, S-3 試料は多くの気泡が見られる。表 4 の見掛け密度を見ると、S-2 試料は S-1 試料とほぼ同じであり、S-3 試料はわずかに小さな値を示している。このことから、図 9 (1) に見られる S-2, S-3 試料の気泡の大部分は、外部開放型の気泡であると考えられる。図 9 (1) によると、S-1 試料の粒子の厚みは 10~50 μm であり、S-2 試料は、S-1 試料と同様のガラス部分と、更に粒子の厚みの薄い針状のガラス部分が見られる。また、S-3 試料は、S-1 試料と同様のガラス部分が全く見られず、粒子の厚みの薄いガラス部分の集合体である。火山ガラ

Fig. 9. Microphotographs of the thin section (149~297 μm).

ス中の水分の粒子外への拡散速度は、ガラス部分の粒子の厚みが大きいほど、小さくなると考えられる。図3に示すシラス火山ガラスの自然粒試料のDTG曲線において、S-1, S-2, S-3 試料の順に 600°C 以上の高温まで残存する水分が少なくなるのは、上記したガラス部分の粒子の厚みの大小に対応していると推察される。

これらのことから、膨張倍率及び収率が、S-1, S-2, S-3 の順に小さくなるのは、形状が複雑になるほど、水分の粒子外への拡散速度が大きくなり、火山ガラス粒子が高温で軟化した時点に、発泡に有効に作用する水分が少なくなるためと考えられる。S-2, S-3 試料の膨張倍率をS-1 試料と同等にするためには、炉内滞留時間をもっと短くして、急速加熱を行う必要があると思われる。

一方、I-1 試料は全く発泡していない。これは、図3に示すように、発泡に不可欠な水分(総加熱減量)が0.41 wt% と少なく、また水分が少ないためにその軟化温度も高くなっているためと考えられる。I-1 試料に比べ、I-1 試料の風化物と考えられる I-2, I-3 試料はよく発泡している。この場合もシラスと同様に滞留時間 1 min が、発泡状態が良く、発泡体の密度も小さい。また、シラスの結果とは逆に、より風化が進んでいると考えられる I-3 試料が、I-2 試料に比べよく発泡している。シラスの場合、ガラス部分の肉厚が異なっていたが、I-2 及び I-3 試料の厚みはほぼ等しい。これらの結果、風化による2次的水和は発泡性を向上させると推察される。

3.4 ガラス構造と加熱発泡性との関連性

ガラスの構造は、形状あるいは風化により、変化していることが判明したが、同時に加熱発泡性も変化しており、両者に関連性のあることが予想される。I-1 試料が発泡せず、I-2, I-3 試料が発泡した要因として次のことが推論できる。まず第1に、風化によりガラス中のアルカリイオンが H_2O と反応し、発泡するに充分な H_2O が供給されたこと、更にこの H_2O により、ガラス構造の一部の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の架橋が破壊され、ガラスの長距離秩序度が小さくなり、高温でのガラスの粘性が低くなったことなどである。

S-1 試料と I-3 試料の動径分布関数が、良く似たパターンを持つことは、両者のガラス構造が類似していることを示している。しかし、図10に示すように、発泡体の外観並びに気泡の数は異なる。この原因は、著者ら¹⁾が指摘したクリスタリットの数に起因しているものと考えられる。すなわち、図9に示すように、I-3 試料は、S-1 試料に比べ多くのクリスタリットを含有しており、たとえガラス構造はS-1 試料と似ていても、発泡核つまりクリスタリットがS-1 試料より数多くあるために多泡体となったものと推察できる。

また、S-1 試料及び S-2 試料のガラス構造は非常に

似ているにもかかわらず、加熱発泡性が異なるのは、3.3 節で示したように、ガラス粒子の組織の違いによるものと考えられる。一方、S-3 試料は、3.3 節で示した組織も、ガラス部分の厚みが小さく、加熱発泡性を低下させると考えられる。更にガラス構造も変化している。3.2 節で示した層状構造へ変化し始めるような大きな構造変化は、加熱発泡性を低下させると推察される。この両者の影響で、S-3 試料の加熱発泡性は特に低下していると推察される。

4. 結 言

シラス中の火山ガラスは、顕微鏡下で平板状、針状集合状、海綿状火山ガラス等の粒子形状に区別できる。X線粉末法による回折強度から動径分布関数を求め、粒子形状が異なるシラス中の火山ガラスの構造を解析し、その構造の違いが加熱発泡性にどのように寄与しているかを、佐賀県伊万里産の黒曜岩、真珠岩との比較を行いながら推論し、次の結果を得た。

1) 平板状、針状集合状、海綿状シラスガラスの順に風化が進んでいると考えられる。風化による粘土鉱物化は、はっきりした結晶構造を持つまでには至っていない。

2) シラスガラスに含まれている水分は、2次的な水和による水が一部含まれていると考えられる。2次的な水和による結合水の増加は、ガラス構造の一部に H_2O が入るため、 $\equiv Si-O-Si \equiv$ の架橋の破壊による SiO_4 面体の網目構造の切断が部分的に起こっていることが推察された。

3) ガラス構造は、平板状と針状集合状シラスガラスはほぼ同じであるが、海綿状シラスガラスになると更に長距離秩序度を失う傾向にある。

4) シラスガラスと真珠岩のガラス構造は似ているが、針状集合状及び海綿状シラスガラスの加熱発泡性は、真珠岩に比べ低下する。この差異は、ガラス構造だけに起因するものではなく、物理的な粒子形状の差が大きく影響していると考えられる。

5) 平板状シラスガラスと真珠岩のガラス構造及び加

Fig. 10. Microphotographs of floating particles in water after heat treatment.

熱発泡性は、非常に似ているが、発泡体の形状及び発泡体の気泡の数は異なっている。

文 献

- 1) 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸男, 窯協, **80**, 84-91(1972).
- 2) 木村邦夫, 浜野健也, 窯協, **84**, 70-75 (1976).
- 3) 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸男, 日本鉱業会誌, **80**, [1031], 39-44 (1974).
- 4) 陣内和彦, 木村邦夫, 諫山幸男, 九州工業技術試験所報告, [17], 966-75 (1977).
- 5) 木村邦夫, 陣内和彦, 九州工業技術試験所報告, [16], 869-78 (1976).
- 6) 浜野健也, 窯協, **73**, C8-12 (1965).
- 7) B.E. Warren, H. Krutter, and O. Mornigstar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 202-06 (1936).
- 8) 仁田 勇監修, “X線結晶学(下)”, 丸善 (1961) p. 421-88.