

## 論文

## 三宅島火山灰を主原料とした水プラズマ溶射法による構造材の開発

基 昭夫\*<sup>1)</sup>片岡征二\*<sup>1)</sup>佐々木武三\*<sup>2)</sup>中森正治\*<sup>3)</sup>中島貞好\*<sup>4)</sup>

Development of the structure material by the water plasma thermal spraying method which used Miyake-jima volcanic ashes as the main materials

Akio MOTOI, Seiji KATAOKA, Takezo SASAKI, Masaharu NAKAMORI and Sadayose NAKAJIMA

**Abstract** As one of the effective uses in technology of the volcanic ashes which fell in large quantities at the time of the eruption of Miyake-jima volcano, the development of a ceramic tile tone building material product can be considered. The ceramic tile tone sample by water plasma thermal spraying which uses volcanic ashes from Miyake-jima as the main material was manufactured, and performance evaluation as a building materials was carried out. Consequently, remelting processing is performed after thermal spraying and it takes on a tile tone appearance. Although it is necessary to use a corrosion-resistant base material in a salt-water environment, corrosion resistance and membranous adhesion nature are excellent in a standard living environment. Moreover, most influences of the mechanical properties on the basis material of the heat by thermal spraying cannot be found, and the product of the ceramic tile tone by thermal spraying is excellent as a building material.

**Keywords** volcano ashes, water plasma, thermal spraying method, ceramic tile

## 1. 緒言

三宅島雄山の噴火により大量に降った火山灰を有効利用した産業や雇用の創出は大きな課題である。また、我が国は世界有数の火山国であり、各地に大量の火山灰が堆積しておりその有効利用が待たれる。

火山灰の有効利用として、セメント・コンクリートの原料や混合材等、土木・建築分野における道路材、盛り土・埋立材、建築材、人工骨材、トンネル等の充填材、農林水産分野における土壌改良材、海洋構造物、その他の分野で排煙脱硫材、人工ゼオライト等様々な技術開発が進められているが、産業の創出にまでは至っていない。

火山灰の有効利用技術の一つとして、セラミックタイル調外装建材の開発が考えられる。現在、セラミックタイルは建築物の外装材として多用されている。市場においては大型の平タイルや円形タイルについてニーズがあるが、セラミックタイルは焼結で製作されるために焼結時のひずみによってそりが発生するために、大型のタイルや円形のタイルの製造は困難である。最近、水プラズマ溶射技術を用いて金属板や

円管の表面に火山灰等を溶射して大型のセラミックタイル調製品をつくるのが可能となった。

本研究では、三宅島火山灰等を主原料とする水プラズマ溶射法によってセラミックタイル調試料を作成し、その外観及び耐候性、耐食性、材料強度、密着性、耐熱衝撃性等溶射被膜の耐環境性試験を行い建築材料としての評価を行った。

## 2. 供試灰及び実験装置

溶射材に使用した三宅島火山灰の化学成分を表1に示す。普賢岳堆積物および桜島火山灰は酸化珪素が58~65%、酸化鉄4~7%、酸化カルシウム5~7%、酸化硫黄は非検出となっている。三宅島火山灰は、普賢岳堆積物および桜島火山灰と比較した場合、酸化珪素分が少ない鉄やカルシウムの酸化物が多い他に含まれていない硫黄分が多く含まれている等の特徴がある。他の火山灰等と比較して珪素分が少ないが、アルミナ成分と合わせて70%程度含まれており溶射材としては十分使用が可能である。

三宅島火山灰と普賢岳堆積物、桜島火山灰、しらすの粒度分布を図1に示す。溶射材としての粒径は100µm程度が最適であるが、供試灰の三宅島火山灰は図1に示すように平均粒径は10µm程度で他の火山灰等の1/10~1/100と微細である。また、供試灰は泥流を使用したもので、草木や小石等の混入した状態であり、図2に示すように前処理の後、粒径を

\*1) 精密加工技術グル-ブ

\*2) 精密加工技術グル-ブ(現東京都多摩小企業振興公社)

\*3) 大阪富士工業株式会社

\*4) サンコテクノ株式会社

100 μm程度に造粒し・乾燥して溶射材として使用した。

溶射は、火山灰を基板表面に直接溶射する方法と、基板表面にジルコニアやアルミナを中間層として溶射した上に火山灰を溶射する方法で行った。

実験に用いた溶射機は図3に示す大容量の処理が可能な水プラズマ溶射機を使用した。

表1 三宅島火山灰の化学成分 (mass %)

酸化珪素	SiO <sub>2</sub>	49.6
酸化アルミニウム	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.3
酸化鉄	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5
酸化カルシウム	CaO	9.51
酸化マグネシウム	MgO	3.29
酸化チタン	TiO <sub>2</sub>	1.21
酸化マンガン	MnO	1.64
酸化銅	CuO	0.14
酸化ストロンチウム	SrO	0.03
酸化亜鉛	ZnO	< 0.01
酸化クロム	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01
酸化ナトリウム	Na <sub>2</sub> O	2.20
酸化カリウム	K <sub>2</sub> O	0.53
酸化硫黄	SO <sub>3</sub>	3.2
硫化物	S <sup>2-</sup>	0.60

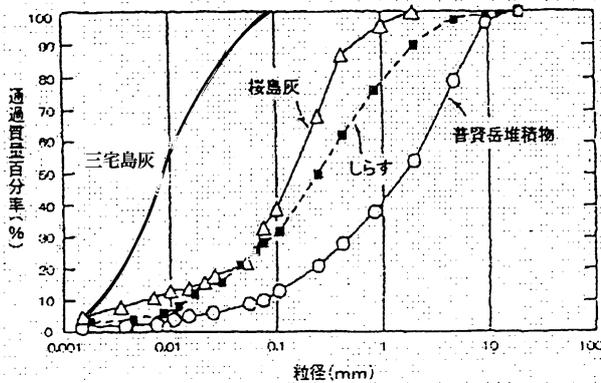


図1 火山灰およびしらすの粒度分布

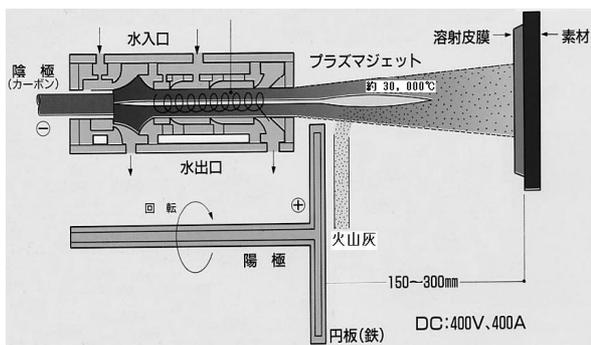


図3 水プラズマ溶射装置の概略図

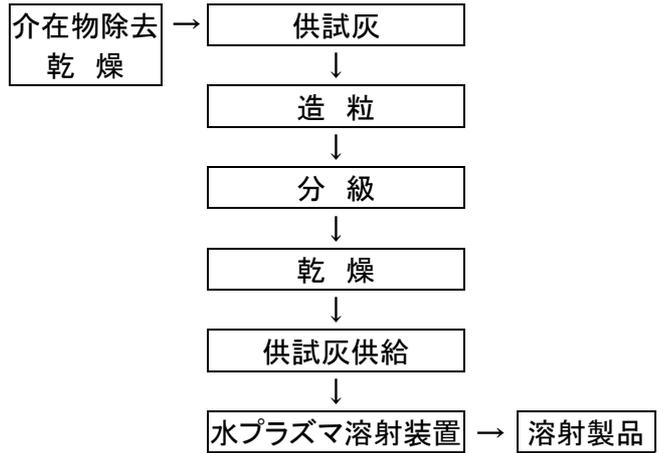


図2 供試灰の処理と溶射のフロー

### 3. 実験方法

#### 3.1 外観性状の評価

炭素鋼基板に火山灰を溶射したままのものと、溶射後に表面を再溶融処理を行ったものについて光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(以下SEMと称す)で観察を行った。

#### 3.2 耐候性実験

溶射被膜の耐候性について材料の大気暴露試験方法(JIS Z 2381)を準用して、暴露試験方法に規定されている暴露試験装置で日照、雨、風などが直接影響する大気環境に試料を暴露して行った。試料は炭素鋼基板に火山灰を溶射したものと、雨水等が内面に浸透し腐食を促進することを考慮したテフロンプレ-による防水加工を行ったもの、さらに、基板の腐食による影響について評価するため、耐食性鋼板として自動車の外装材に用いられている亜鉛めっき鋼板を使用した。実験評価方法は、試験開始から1月毎に目視で外観性状の観察を行った。

#### 3.3 密着性試験

基材のそりや曲げ加工に対する溶射被膜の密着性について圧縮試験機を用いて30度、45度、75度の曲げ試験を行った。試料は、30×100×t2.3mmの炭素鋼基材の片面に火山灰を溶射したものをを用いた。

#### 3.4 塩水噴霧試験

建築用材料として海塩粒子等の環境因子の影響について調査するため、塩水噴霧試験法(JIS)による試験を行った。試験に際し、塩水の濃度を5±1%、使用する塩は、JISK 8150(塩化ナトリウム)の一級相当品を用いた。308Kで噴霧した状態での溶液は、pH6.5~7.2の範囲で、温度308K±2Kで行った。噴霧量は、80水平採取面積に対して1hあたり0.5~3mlの溶液が採取できるようにした。噴霧空気圧力は0.1079MPaで、試験時間は8hと24hで行った。

試料は、基板の影響もあわせて評価するために炭素鋼と耐食性鋼板として自動車の外装材に使用している亜鉛めっき鋼板、一般的な耐環境性材料のステンレス鋼 (SUS304)、アルミニウム材を用いた。

### 3.5 熱衝撃試験

生活環境中における寒暖の温度変動による基材と溶射被膜の熱膨張差による被膜の剥離発生の可能性について熱衝撃試験器を用いて、マイナス 233K - 1h とプラス 258K - 1h を 1 サイクルとして 12 サイクル試験を行った。試料は火山灰溶射膜と熱衝撃の緩衝層としてジルコンを中間層とした。

### 3.6 引張り試験

基材の機械強度に与える溶射熱の影響の評価について調査するため、引張り試験機を用いて引張り試験を行った。試料は基材と基材に炭素鋼 JIS の 5 号試験片を用い片面に火山灰を溶射したものをを用いた。

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 外観性状の評価

図 4 の a), b) に外観観察結果を、c), d) に SEM による表面観察結果を示す。

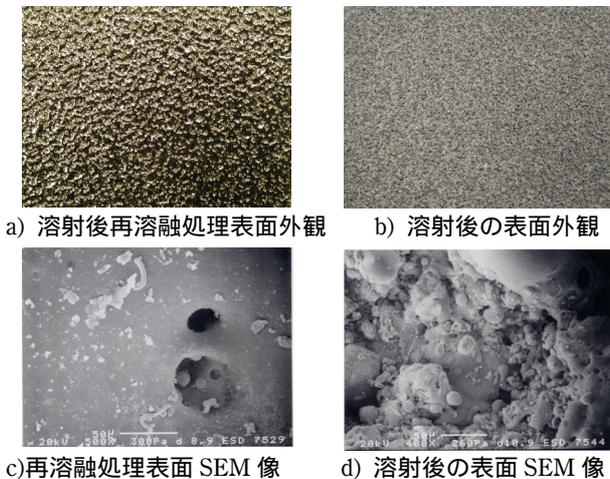


図 4 試料表面の観察結果

火山灰を溶射後表面を再溶融処理したものの表面色調は漆黒の光沢が見られ、SEM 観察からはところどころにポイドが認められるが、表面はなめらかで緻密である。色調、表面性状ともタイル調建材として良好な溶射被膜である。

溶射後の再溶融処理をしていないものは、表面はザラつき溶融部と非溶融部が混在している。SEM 観察結果からは表面は荒れ、ポイドやボラス部が見られる。塗料面等他の素材を被膜内面に浸透させて用いる建材としては良好な被膜であるが、タイル調外装建材としては不向きである。

### 4.2 耐候性試験

試験終了までの 5 ヶ月間の観察からは外観性状には変色や表面の劣化は認められなかった。また、基材の違いや防水加工の影響は明らかにならなかった。数ヶ月の屋外試験においては耐候性に優れていたが、建築外装材としての評価にはさらに数年以上の継続した評価が必要である。

### 4.3 密着性試験

密着性試験試料の外観及び断面組織結果を図 5 に示す。

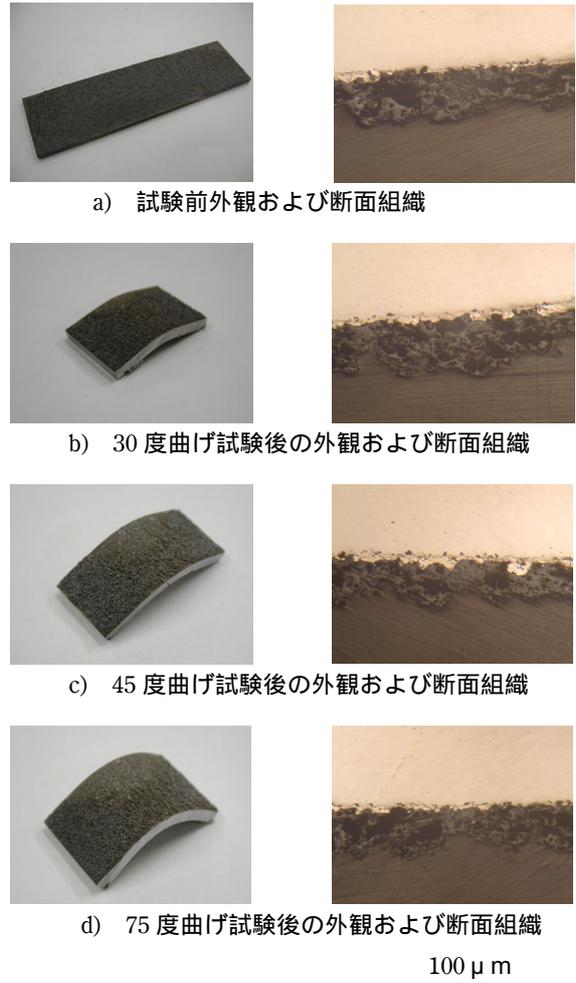


図 5 曲げ試験結果

試験前試料は外観、断面組織において良好な被膜が形成されている。30 度曲げでは、外観の剥離は認められず、断面組織においても剥離は認められない。45 度及び 75 度曲げでは、外観の最大曲げ部で一部剥離が認められ、断面組織でも最大曲げ部で剥離が認められるが、近傍の被膜は密着している。このことから、曲げ加工等においては 30 度以上曲げると溶射膜の剥離が生じることが確認できた。したがって、曲げ加工は溶射前に行う必要がある。

### 4.4 塩水噴霧試験

試験結果から、炭素鋼基板を用いたものは 8 h の試験で赤

さびが認められた。亜鉛めっき鋼板やステンレス鋼板 (SUS304), アルミニウム板の基板を用いたものは, 24h 試験後においてもさびの発生は認められなかった。耐食性を有する基板の上の火山灰溶射層に腐食は認められず, 火山灰溶射材も耐食性に問題はないと考えられる。

試験結果から, 炭素鋼基板試料表面の赤さびは基板の腐食に起因したもので, 火山灰溶射膜は海塩や雨水環境に対して耐食性を有しているが, 気孔率が大きいために防食性が乏しく, 腐食性環境因子が容易に基板表面に侵入し基材の腐食をもたらすものと考えられる。建築外装材として使用するには, 溶射膜の封孔処理を行うか耐食性基材を用いる必要がある。

#### 4.5 熱衝撃試験

生活環境中においても寒暖の温度変動による基材と溶射被膜の熱膨張の差で被膜の剥離発生の可能性が懸念され, 熱衝撃試験を行った。基材に直接火山灰を溶射した膜の断面組織を図 6-a) に, 熱衝撃の緩衝層としてジルコンを中間層とした場合の断面組織を図 6-b) に示す。

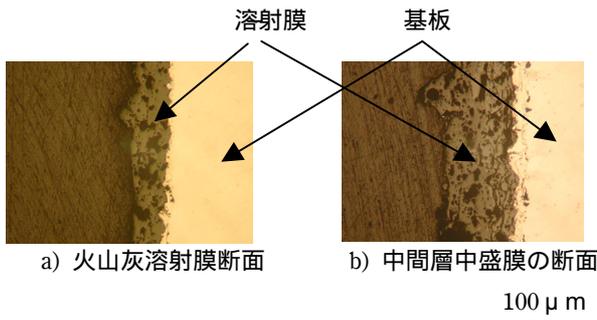
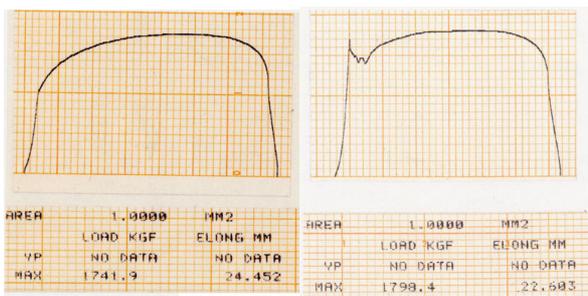


図 6 熱衝撃試験後試料断面組織

試験結果から, いずれの試料も外観, 断面組織において剥離は認められなかった。このことから, 生活環境中における温度変動による溶射被膜の剥離は発生しないと考えられる。

#### 4.6 引張り試験

基板の機械的強度に与える溶射熱の影響について調査するため, 引張り強度試験を行った。試験結果のまとめを表 2 に, 基板と片面に溶射を行った基板の荷重のび線図を図 7



a) 基板の荷重のび線図 b) 溶射後の基板の荷重のび線図  
図 7 荷重のび線図

に示す。

図 5 に示すように, 溶射前の基板は最大荷重まで緩やかに上昇して, 降伏点は見られない。溶射後の基板は立ち上がり早く降伏点が認められ, 全のび量も基材より短く, 最大荷重も大きくなっている。

このことから, 溶射施工材料を使用する場合は, 溶射熱の影響で材料強度が変化することを考慮する必要があると考えられる。

表 2 基板および火山灰溶射基板の引張り試験結果

試料	幅×厚さ mm	降伏点 N/mm	引張り強さ N/mm
基 材	25.0×2.3	-	296
	25.0×2.3	-	295
	25.0×2.3	-	295
溶 射 基 材	25.0×2.3	289	306
	25.0×2.3	272	307
	25.0×2.3	276	313

## 6. 結 言

三宅島火山灰等を主原料とする水プラズマ溶射によるセラミックタイル調製品の建材への適用性について検討を行った結果以下の結論をえた。

- 1) 溶射後表面を再溶融処理したものの表面色調は漆黒の光沢が見られ, タイル調の外観を有している。再溶融処理を行わないものの表面は荒れて, ポーラスの性状となっており, 塗装や釉薬使用の下地として適している。
- 2) 生活環境における数ヶ月の屋外暴露試験においては変色や劣化等の問題は認められないが, 建築材料としての長期間使用にはなお長期の評価が必要である。熱衝撃試験の結果から, 環境中における温度変動による被膜の剥離への影響はない。
- 3) 海塩粒子の影響を受ける環境については, 基板に炭素鋼を使用した場合は赤錆の発生の可能性があり, 塩水に対して耐食性を有する基材を用いる必要がある。
- 4) 溶射熱の基板の機械的性質への影響は, 炭素鋼においては, のびがわずかに小さく, 引張り強さが数%大きくなる。

(原稿受付 平成 14 年 8 月 1 日)