ガラス質火山砕屑物からの微粒シラスバルーンの合成

袖山 研一^{☆1}, 目 義雄^{☆2}, 神野 好孝^{☆1}, 関 博光^{☆3}

^{☆1} 鹿児島県工業技術センター窯業部, 〒899-51 鹿児島県始良郡隼人町小田1445-1. ^{☆2} 金属材料技術研究所反応制御研究部, 〒305 つくば市千現1-2-1. ^{☆3} (株)シラックスウ, 〒890 鹿児島市武岡4-22-6.

Preparation of Fine Shirasuballoons from Vitric Volcaniclastic Materials

Kenichi Sodeyama^{☆1}, Yoshio Sakka^{☆2}, Yoshitaka Kamino^{☆1} and Hiromitsu Seki^{☆3}

^{☆1} Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology, 1445-1 Oda Hayato-cho Aira-gun, Kagoshima 899-51. ^{☆2} National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305. ^{☆3} Silax Co., Ltd., 4-22-6 Takeoka, Kagoshima 890.

Received February 23, 1995

SYNOPSIS

Finer hollow microballoon is expected to improve the chemical and physical properties of conventional Shirasuballoon, glassy balloon and expanded perlite. It is shown that fine microballoons of particle sizes under $20\ \mu\text{m}$ and bulk specific volume above $2\text{cm}^3/\text{g}$ are desired by summarizing those of the conventional Shirasuballoons and glassy balloons. Fine Shirasuballoons are prepared from five kinds of vitric volcaniclastic materials named as Shirasu (or Hakudo); Shinjo-Shirasu, Kakuto-Shirasu, Yoshida-Shirasu, Nakano-Hakudo and Biei-Hakudo. The five kinds of vitric volcaniclastic materials are milled and expanded using a fluidized bed furnace. Fine Shirasuballoons within the above regions are successfully prepared except Shinjo-Shirasu by choosing appropriate heating conditions, which are different among the milled powders. Preparation conditions and some properties of fine Shirasuballoons are presented.

KEY WORDS

microballoon, Shirasu, whiteness, water content, fluidized bed furnace.

1 緒 言

真珠岩などのガラス質火山岩を焼成発泡させたものをパーライト(米国ではExpanded perlite)と呼び、主要生産国はギリシャ、日本、トルコ、米国で、世界20ヵ国で140万トン(1992年)生産されている。パーライトは、断熱性と防音性に優れ、耐火性で超軽量の資材として、天井タイル、パイプ絶縁体などに、またろ過助剤、園芸用などに利用されている¹⁾。一方、シラスなどのガラス質火山砕屑物を焼成発泡させたものは、シラスバルーンと呼ばれ²⁾九州工業技

術研究所で開発されて以来、1992年には国内6社で約1万2千トン生産するまでになっている³⁾。シラスバルーンもパーライトと同様な用途の他、塗料、紙粘土などにも用いられている³⁾。

鹿児島県工業技術センターでは、シラスバルーンの高付加価値化を目指して、1992年からシラスバルーン製造メーカーと共同で微粒化に取り組んできた⁴⁾~⁶⁾。その結果、カサ比体積(タップ充填) $2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ 以下の微粒シラスバルーンを製造することに成功した。本論文では、微粒シラスバ

ルーンの合成に関する第1報として、市販のバルーンの評価を行い、望まれている微粒バルーンの粒径、かさ比体積の範囲を提示した。ついで、原料粉調製法、焼成発泡法について記述し、合成した微粒シラスバルーンの物性を示した。

2 実験

2.1 原料

2.1.1 分布状況および地質

出発原料として、Fig. 1に示した産地のガラス質火山砕屑物を用いた。新城シラスは火砕流一次堆積物で、他は、流水などで再移動し堆積した物である。

新城シラスは3mm以下の分級品（清新産業（株））、加久藤シラスは75 μ m～600 μ mの分級品（清新産業（株））、吉田シラスは原鉱（柏原産業）、中野白土は原鉱（丸中白土（株））、美瑛白土は原鉱（美瑛白土工業（株））を用いた。粉碎には、衝突板式J E T気流粉碎分級装置（日本ニューマック工業（株）製IDS-2型）を用いて、平均粒径20 μ m以下の原料粉体を得た。ガラス質以外の夾雑物を除去するために必要に応じて、粉碎前に誘導式磁選装置（カネテック（株）製K10-31M型）を、粉碎前後に遠心風力式気流分級装置（安川商事（株）製YACA-132HL型）を用いた。

Fig. 1 Distribution map of the vitric volcanoclastic materials used in this experiment.

2.2 焼成試験

北開式砂媒体流動炉を用いて、原料粉体の焼成発泡試験を行った。Fig. 2に砂媒体流動炉の全体構造を示す。流動層部分は、高温に予熱されたけい砂により、下方から供給されるプロパンガスが穴あきの分散板上で着火燃焼し、その火炎で連続的に高温の熱媒体流動状態が保持される構造になっている。この流動層の温度は、プロパンガスと空気の混合比と供給量によって変化し、流動炉中心部にセットされた熱電対の温度を制御盤に取り込み、PID制御によってプロパンガスと空気の混合比を電磁バルブで自動制御している。この自動制御によって、最高焼成温度が800℃～1200℃まで可変でき、その設定温度差 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内を可能としている。原料粉体は、プロパンガスと空気の混合ガスと共に炉の下部から供給し、流動層部分で1秒以内で高温まで急速に加熱される。そこで発泡して軽量化した原料粉体は、燃焼ガスと共に流動層から放出され、冷却しながらサイクロンに送られ、連続的に捕集される。

Fig. 2 Apparatus of fluidized bed furnace.

2.3 物性測定

粉体特性としては、化学分析、熱重量分析、粒度分析、かさ比体積（タップ充填）、白色度、水浮揚

率, ガラス含有量の測定を行った。熱重量分析は, 熱天秤(理学電機(株)製TAS-200型)を用い, 昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で大気中にて行った。粒度分析は, レーザー回折式粒度分析装置(Sympatec社製HELOS-RODOS)を用い, 湿式で超音波分散後, 体積基準頻度分布, 平均粒径を測定した。かさ比体積(cm^3/g)は, ホソカワミクロン(株)製パウダーテスターPT-E型と, 付属の金属製カップ(内容積 100cm^3)を用いて, タップ高さ 20mm , タップ速度 $60\text{回}/\text{min}$, タップ回数 200回 の条件で測定した。水浮揚率は, 重液分離管に水を溶媒として用い, 1000rpm で 30分 間遠心回転して浮揚物を分離し, ガラスフィルターでろ過, 乾燥したのち, 秤量して水浮揚率を計算した。ガラス含有量は, 比重 2.4 の臭化亜鉛水溶液により浮沈分離し, その浮揚物をガラス分として全体に対する重量割合として求めた。

3 結果 および 考察

3. 1 市販シラスバルーン, ガラスバルーンの物性

市販シラスバルーンと合成ガラスから製造された市販ガラスバルーンについて, カサ比体積, 平均粒径, 白色度の測定を行った。市販のシラスバルーン(A~Fまでの6社の製品)は, 選鉱処理して結晶質を除去し, 粒度調整したのち, 1000°C 前後で1分以内の短時間焼成で作製されている⁷⁾。焼成炉として, ロータリーキルン, 流動焙焼炉, シャフトキルンなどが用いられていた¹⁾。本実験で用いた北開式砂媒体炉では1秒以内に高温まで急速加熱されるのに比べ, 昇温速度は遅い。一方, 合成品のガラスバルーンは, 種類も多く, 化学組成, 製造法も異なるが, ここでは, 良く用いられているホウケイ酸ガラス組成⁸⁾のガラスバルーン(G~Iまでの3社の製品)について測定した。ガラスバルーンの製造は, 液滴法およびスプレッドライ法が採用されている⁹⁾。

Fig. 3, 4に, 市販シラスバルーンおよびガラスバルーンのうち比較的小さな粒径の製品について, カサ比体積と平均粒径を測定した結果を示す。ガラスバルーンは, 粒度が $40\mu\text{m}$ 前後に製品の偏りがみられ, シラスバルーンの方が比較的小さい粒径まで製品がある。しかし, 平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下で, カサ比体積 $2(\text{cm}^3/\text{g})$ より大きな製品が無いことが分かる。

一般に, シラスバルーンは, ガラスバルーンより白色度が低く, その範囲は $71.7\sim 82.8$ と報告されている¹⁵⁾。本実験結果でも, ガラスバルーンの白色度が97前後であるのに対し, シラスバルーンのそれは, 80前後と低い値であった。

シラスバルーンの最大の利点は, ガラスバルーンに比べ, 価格が約 $1/10$ と安いことである。そこで, 平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下で, カサ比体積 $2(\text{cm}^3/\text{g})$ より大きく, 白色度も高い微粒シラスバルーンを作製することを目標とした。

Fig. 3 Relationship between bulk specific volume and mean particle size of conventional Shirasuballoons.

Fig. 4 Relationship between bulk specific volume and mean particle size of conventional glassy balloons.

3. 2 原料粉体の物性

Fig. 5に原料粉を選鉱、粉碎後のX線回折図を示す。図より、主成分はガラス構造をしており、僅かに石英、長石の結晶質鉱物を含んでいることが分かる。Table 1に原料粉体のガラス含有量を示す。火砕流堆積物の新城シラスはガラス含有量が最も少なく、他は火山砕屑物が流水などにより再移動し堆積したもので、原鉱の状態でガラス含有量が90%以上含まれている。選鉱、粉碎後は、いずれも高いガラス含有量を示している。

各試料の化学分析値をTable 2に示す。化学分析値は、いずれも高SiO₂質で酸性の流紋岩質であり、黒曜岩、真珠岩、松脂岩のガラス質火山岩と類似のもの

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the milled powders.

Table 1 Glassy part content.

	raw powder	milled powder
Shinjo	83.2(mass%)	87.3(mass%)
Kakuto	92.9	93.8
Yoshida	95.1	96.9
Nakano	96.3	97.7
Biei	95.5	98.4

Table 2 Chemical composition of the milled powders (mass%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	lg. loss	Total
Shinjo	72.03	12.60	3.53	3.36	1.41	1.47	0.19	0.18	2.79	97.56
Kakuto	71.87	12.48	3.39	3.59	1.32	1.64	0.22	0.15	3.98	98.64
Yoshida	69.72	12.60	3.36	2.89	1.59	1.56	0.29	0.28	5.85	98.14
Nakano	71.34	11.82	3.14	2.52	1.04	1.72	0.08	0.06	6.98	98.70
Biei	69.06	13.05	4.37	1.64	1.36	1.60	0.34	0.15	7.18	98.75

のと言える¹¹⁾。ガラス質火山岩の分類は、外観で見分けがつかない場合があり、加熱脱水量(H₂O±)も産地で異なる。岡野によれば黒曜岩 H₂O± < 2%, 真珠岩 H₂O± 2% ~ 5%, 松脂岩 H₂O± > 5%と分類している¹²⁾。H₂O± (1000℃, 2h保持での加熱脱水量)の量から言えば、新城シラス、加久藤シラスが真珠岩、吉田シラス、中野白土、美瑛白土が松脂岩の分類になる。

ガラス質火山岩を熱処理して発泡体を得る場合の発泡源は、その中に含まれている水分であること、その加熱脱水は粒子表面及び内部に存在するH₂O分子とOH基に由来し、H₂O分子は、OH基より低温で粒子外へ拡散することが知られている¹³⁾。我々は、本研究に用いたガラス質火山砕屑物を高真空中で定速加熱し、脱離ガスを質量分析計で分析した結果、ほとんどが水であることを明らかにした¹⁴⁾。

Fig. 6に大気中での熱分析の結果を示す。いずれも、300℃~400℃の間で最も脱水量が多く、全脱水量及び脱水曲線に差異が認められる。400℃以下につ

Fig. 6 DTG curves of the milled powders.

いて比較すると、新城シラス、加久藤シラスの脱水量は、他の3種類のに比べて少ない。これは、前述した真珠岩、松脂岩の分類に対応している。脱水量のピーク以上の温度においては、新城シラスが600℃までにほぼ脱水が終了しているが、他の4種類は800℃以上まで徐々に脱水量が少なくなる傾向が認められる。この結果は、粒子表面及び内部に存在する水の存在量に関係するが、後述するように発泡特性に影響する。

3. 3 微粒シラスバルーンの合成と物性

Fig. 7 (a) ~ (e) は、砂媒体流動炉により1020℃焼成前後の粒度分布を示している。いずれの試料においても、焼成により粒度分布が大きい方へシフトしているのが分かる。その平均粒径から粒子の膨張倍率を比較したのがTable 3で、焼成後の値を焼成前の値で割って算出した。一例として、Photo 1に吉田シラスの焼成前後のSEM写真を示す。

新城シラスは、焼成温度が高くなるほどカサ比体積と平均粒径が大きくなる傾向を示したが、焼成温度1100℃以上では流動炉内で融着が生じる温度域であるため、それ以上では実験を行わなかった。他の試料は、カサ比体積と平均粒径に極大値が認められ、加久藤シラスでは約1070℃、吉田シラス、中野白土と美瑛白土では約1020℃であり、最適焼成温度に差が認められた。

焼成発泡実験で得られた微粒シラスバルーンのカサ比体積と粒径の最大値と最小値を、試料ごとに囲

Photo 1 SEM micrographs of (a) milled powder and (b) expanded powder (fine Shirasuballoon) from Yoshida Shirasu.

Table 3 Expansion parameters of the powders.

	mean particle size(μm)		coefficient of expansion
	raw powder (μm)	products (μm)	
Shinjo	8.4	10.1~11.4	1.2~1.4
Kakuto	8.9	11.7~13.8	1.3~1.6
Yoshida	8.1	12.2~12.8	1.5~1.6
Nakano	8.5	11.5~12.8	1.4~1.5
Biei	8.1	9.5~11.7	1.2~1.4

って表したものがFig. 8である。この図は、得られた微粒シラスバルーンのカサ比体積と平均粒径を考慮した焼成発泡性を比較するのに適している。吉田シラスが最も発泡しやすく、加久藤シラス、中野白土、美瑛白土を含めた4種類の試料では、平均粒径20μm以下で、カサ比体積も3.7~4.0 (cm³/g)の市販されていなかった範囲のものが、砂媒体流動炉で製造できたことを示している。しかし、新城シラスからは市販品程度の値のものしか製造できていない。この結果は、発泡特性には水分量が重要なことを示している。水によりガラス構造中のSi-O四面体の網目構造が切断され、急速加熱された場合、ガラスの粘度低下をもたらす¹⁵⁾。粘度の低下つまりガラスの軟化温度の低下の度合いは、水分量と組成に依存すると予想され、それが最適焼成温度に差が現れた理由と考えられる。

従来、原料粉を微粒化すると、加熱による水分の脱離量が多くなるとともに、粉碎により風化表面層(水の放

Fig. 7 Particle size distributions of the powders before and after heating at 1020 °C.

Table 4 Characteristics of the fine Shirasuballoons.

	Shinjo	Kakuto	Yoshida	Nakano	Biei
mean particle size (μm)	10.1~11.4	11.7~13.8	12.2~12.8	11.5~12.8	9.5~11.7
bulk specific volume (cm^3/g)	1.09~1.42	1.72~2.28	3.31~3.84	2.16~2.73	2.50~2.80
bulk density (g/cm^3)	0.92~0.70	0.54~0.44	0.30~0.26	0.46~0.37	0.40~0.36
yield of floating particles (mass%)	5.8	8.2	16.0	10.1	11.0
Whiteness	84.6~85.9	83.6~84.4	90.0~91.8	85.4~88.0	86.0~87.9
lg. loss (mass%)	0.98	1.54	1.44	1.48	0.89

Fig. 8 Relationship between bulk specific volume and mean particle size of the fine Shirasuballoons produced.

出を抑止する働きもする)が破壊されるため¹⁰⁾, 粉砕したままの原料から微粒バルーンの合成は困難とされていた。木村らは, 水熱処理を行うことにより, 風化表面層を形成させるとともに, 水含有量を増加させることで, 微粒バルーンを合成した¹⁰⁾。本研究では, 加熱速度を木村らの場合より60倍程度上げることにより, 一定量以上の水分を含有しているガラス質火山破屑物に対しては, 微粉砕した試料でも発泡が可能であることを示している。

Table 4 には, 水浮揚物でない焼成しただけの微粒シラスバルーンの平均粒径, カサ比体積, カサ密度の最大値, 最小値の範囲と, 最も大きなカサ比体積を示した微粒シラスバルーンの水浮揚率, 白色度, 加熱脱水量 ($H_2O \pm$) を示した。白色度は, ハンター方式による白色度 (W) で, 次式により算出した¹⁶⁾。

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + a^2 + b^2 \}^{1/2}$$

ここで, L はハンターの色差式における明度指数, a, b は, ハンターの色差式におけるクロティクネス指数である。

最も白色度が高いものは, 吉田シラスから製造した白色度91.8で, 原料粉体の白色度が86.6であり, 焼成発泡によって白色度が6.2ポイント向上した。また, 微粒シラスバルーンのカサ比体積が大きいものほど高い白色度を示した。これは良く発泡するものほど発泡体内部に空間が生じることと, ガラス殻が薄くなることから光が乱反射して白色度が向上すること

などによると考えられる。このように, 当初の目標である白色度の高い微粒シラスバルーンも合成できることが分かった。微粒シラスバルーンの白色度は, 原料粉体中の鉄分の含有量にも依存する¹⁴⁾。従って, 原料粉体中の鉄分の含有量を磁力選鉱機などを用いて除去すれば, 今後さらに白色度を向上させることも可能と考えられる。

4. 結 言

5種類のガラス質火山破屑物(新城シラス, 加久藤シラス, 吉田シラス, 中野白土, 美瑛白土)の粉砕物を北開試式砂媒体炉を用いて, 急速焼成発泡させ, 微粒シラスバルーンの合成を行い, 以下の結果を得た。

(1) 使用したガラス質火山破屑物は, ガラス構造をしており, 化学組成でも高 SiO_2 質で酸性の流紋岩質で, 岡野によるガラス質火山岩の分類によれば, 新城シラス, 加久藤シラスは真珠岩, 吉田シラス, 中野白土, 美瑛白土は松脂岩に類似なものと言える。

(2) 熱分析の結果から, 原料粉体は300℃~400℃の間で最も脱水量が多く, この温度以上では, 新城シラスが他の試料に比べて脱水量が少なく, 発泡特性も悪かった。水分含有量が発泡特性に密接に関係していることを示した。

(3) 砂媒体流動炉によるガラス質火山破屑物の粉砕物の焼成発泡の最適な条件は, 出発原料によって異なった。吉田シラス, 美瑛白土, 中野白土, 加久藤シラスから, 目標の平均粒径20μm以下, カサ比体積2cm³/gより大きい微粒シラスバルーンが合成できた。また, 吉田シラスから作製した微粒シラスバルーンは, 白色度も91.8と高い値であった。

謝 辞

本研究の一部は, 著者の1人(袖山)による中小企業技術指導員養成課程での実習として行われたものである。本研究を遂行するに当たり, ご協力頂いた関係各位に感謝します。また, 原料のガラス質火山破屑物を提供していただいた清新産業(株), 柏原産業, 丸中白土(株), 美瑛白土工業(株)に対し厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. P. Bolen: Bull. Am. Ceram. Soc., **73** (1994) 117.
- 2) 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸夫: 窯業協会誌, **80** (1972) 84.
- 3) (財) 日本産業技術振興協会: 「シラスバルーン
の市場動向調査報告書」(1994)3-51にその後の
調査を追加
- 4) 袖山研一, 神野好孝: 有田国際ファインセラミッ
クス・シンポジウム1992年講演録, (1992) 202.
- 5) 袖山研一: 平成5年度VSI(火山珪酸塩工業) 研
究講演会要旨, (1994) 13.
- 6) 鹿児島県工業技術センター: 「地域技術おこし事業研
究成果報告書」, (1993) 45.
- 7) 化学工学協会関東支部編: 特殊粉体技術 (1975)
119.
- 8) フィラー研究会編: フィラー活用辞典 (1994) 119.
- 9) フィラー研究会編: 機能性フィラーの最新技術
(1990) 163.
- 10) 木村邦夫, 陣内和彦, 立山博: 日本セラミックス
協会誌, **99** (1991) 1240.
- 11) 木村邦夫, 陣内和彦: 九州工業技術試験所報告,
16 (1976) 870.
- 12) 浜野健也: 窯業協会誌, **73** (1965) 64.
- 13) 谷口宏充: 岩石鉱物鉱床学会誌, **67** (1972) 291.
- 14) 袖山研一, 目 義雄: 未発表データ
- 15) 立山 博, 木村邦夫, 陣内和彦, 恒松絹江: 粘土科
学, **22** (1982) 1.
- 16) 日本セラミックス協会編: セラミックス工学ハン
ドブック, (1989) 1418.