

超微粒シラスバルーンの開発

九州工業技術試験所 木村 邦夫

1. はじめに

火山ガラス質堆積物（シラス等）中の火山ガラスを短時間焼成して得られる微細中空ガラス球状体（シラスバルーン）は、各社独自の製造技術の開発が進められた結果、それぞれ特徴ある製品が生産されているが、最も微粒の製品は $20\mu\text{m}$ 程度である。天然原料に含まれている微粒子の含有割合は少なく（今回用いたシラスの場合、 $10\mu\text{m}$ 以下は約3wt%）、超微粒シラスバルーンを製造するためには、必然的に粉碎・粒度調整を行う必要がある。しかし、 $10\mu\text{m}$ 以下に粉碎した粒子は、現状の装置では製造することが困難である。

自然粒子の表面層は、風化作用により、 Na^+ イオンが内部に比べて少なく、 H^+ イオンは逆に多くなっている¹⁾。この風化表面層は、加熱発泡に有効に作用している¹⁾。つまり、内部よりも軟化温度の高い風化表面層は、表面に硬い層を形成し、加熱による水分の粒子外への拡散を抑え、発泡体を球形に保ち、同時に発泡体相互の融着を防止する。微粉碎すると、風化表面層が破壊されることと、微粒子になるほど加熱による水分の粒子外への拡散速度が大きくなることとの相乗効果で、ガラスの軟化時まで残存すべき水分が不足する。

そこで、高温高压の水の存在のもとに行われる水熱反応を利用して、ガラス中の水分を増加させ、同時に風化表面層と同様の効果を有する表面層を生成させることを試みた。この水熱処理試料を焼成することにより、超微粒シラスバルーンが得られたので、以下に概要を示す。なお、出発原料としては、鹿児島県吉田町産の吉田シラスをボールミル粉碎し、水簸（粒子の水中沈降速度の差による分離）により $5\sim 10\mu\text{m}$ を回収した試料を用いた。

2. 自然粒子と粉碎粒子との差

比較試料の自然粒子、上記の出発原料、同時に得られた $5\mu\text{m}$ 以下の粉碎粒子のDTG（加熱減量の微分値）曲線を図1（Tは総加熱減量(wt%））に示す。加熱減量のほとんどが水分である。加熱発泡には、高温度まで保持される水分（ガラス網目

構造内に不規則に分布しているOH基）に強く影響を受ける。 550°C 付近の小さなピークの大きさは、上記の風化表面層、つまりガラス粒子表面からの風化による粘土（カオリン鉱物）化の程度と関係する¹⁾。自然粒子のこのピークの大きさは、出発原料より大きく、 $5\mu\text{m}$ 以下の粉碎物とほぼ等しい。また、同試料の粉末X線回折図でも同様の傾向が認められた。これらのことから、出発原料とした $5\sim 10\mu\text{m}$ の粉碎粒子は、粉碎により風化表面層のほとんどが破壊され、その表面は、内部と同じ組成を有し、また、元来の風化表面層のほとんどは、 $5\mu\text{m}$ 以下の粉碎物中に濃縮されていると考えらる。

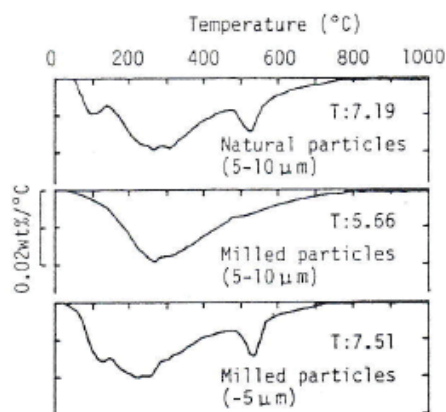


図1 自然粒子と粉碎粒子のDTG曲線

3. 水熱処理

水熱処理は、内容積70mlの密閉容器を用いて、表1に示す条件で行った。表中、*印は他要因を変化させたときの固定値を示す。圧力は、規定温度における水蒸気圧（ 150°C で約0.5MPa、 180°C で約1MPa、 200°C で約1.5MPa）とした。

塩酸濃度を变化させ、他の要因は固定値として水熱処理した試料のDTG曲線を図2に示す。出発原料(図1の粉碎粒子)に比べ、 300°C 付近のプロ

表1 水熱処理の実験条件

塩酸濃度 (%)	0, 0.5, 1, 2*, 5, 10
溶液/試料比 (ml/g)	1.5, 4, 10*
温度 ($^\circ\text{C}$)	150, 180, 200*
保持時間 (h)	24, 48, 72, 120*, 168

ードなピークが大きくなり、同時に総加熱減量も増加している。また、発泡に有効に作用すると考えられる600℃以上の加熱減量値(有効水分)は、水熱処理温度が高いほど多くなり、塩酸濃度が高くなるほどわずかに多くなる傾向が認められた。他の要因を変化させた試料では、この有効水分は、水熱処理時間48 h 以上、溶液／試料量比 4 ml/g 以上でほぼ同程度に増加した。これらの水熱処理による有効水分の増加現象は、 Na^+ 、 K^+ 等の溶脱し易いイオンの溶出に伴う、 H^+ イオンとの交換反応(加水)に起因し、ガラス網目構造内に不規則に分布しているOH基が増加したためと推察される。一方、大気圧下100℃の湯煎上での処理では、有効水分の増加は、ほとんど認められなかった。

550℃付近の小さなピークは、塩酸濃度が0.5%と1%で認められる。これは、長石からカオリン鉱物が生成する²⁾場合と同様に、シラスガラスから、カオリン鉱物が生成したことによると考えられる。しかし、このピークは小さいことから、カオリン鉱物の生成量は少なく、表面からわずかに進行している程度であると推察される。長石の場合²⁾と同様に、塩酸濃度が2%以上では、このピークは見られないことから、シラスガラスからのカオリン鉱物の生成は無いと考えられる。しかし、天然ガラス特有の脱水パターンを示していることから、溶脱し易いイオンの粒子表面からの溶出と加水は進行していると推察される。

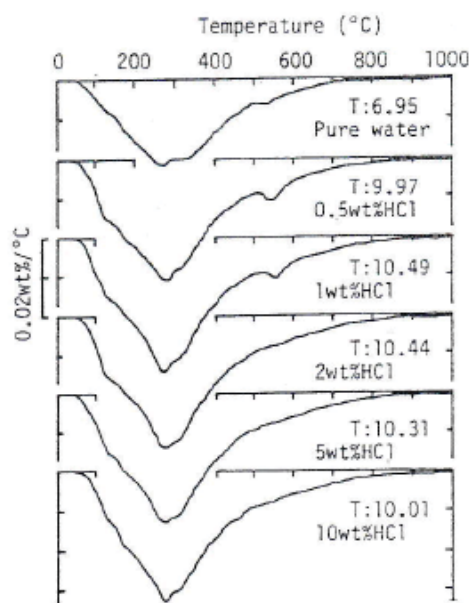


図2 水熱処理試料のDTG曲線

DTG測定後の試料では、出発原料の色と水熱処理試料の色とは大きな差が認められた。1000℃まで加熱した出発原料の白色度は、加熱前の85から53に低下した。これは、表面層の Fe^{2+} イオンが酸化反応により、 Fe^{3+} イオンに変化したことに起因すると推察される。しかし、2%以上の塩酸濃度で水熱処理した試料の加熱後の白色度は、約85と変化なかった。これらのことは、水熱処理した試料を用いて、シラスバルーン製造のための加熱処理を酸化雰囲気で行っても白色度の低下がなく、白色のシラスバルーンが得られることを示している。一方、湯煎上での処理では70弱となり、白色度に関しては、効果が認められた。

なお、固定条件で水熱処理した試料を再度粉碎し、同様の加熱処理を行ったところ、白色度は82と低下した。このことから、 Fe^{2+} イオンの溶出は、表面層付近だけと考えられ、内部とは異なる表面層が生成していると推察される。

4. 加熱発泡

加熱発泡には図3に示す装置を用いた。電磁振動により試料を筒底部から排出させ、自然落下状態で熱処理した。炉内最高温度は1000℃一定とした。試料供給量は、0.1~0.2g/minであった。空気の対流が無く、試料が完全分散状態にあると仮定すれば、最高温度までの到達時間の計算値は、5 μm 粒子で110秒、10 μm 粒子で27秒となる。

熱処理試料は、水中で超音波分散させた後、遠心分離器で浮揚物と沈降物とを分離した。浮揚物をシラスバルーンとみなし、回収率を求めた。

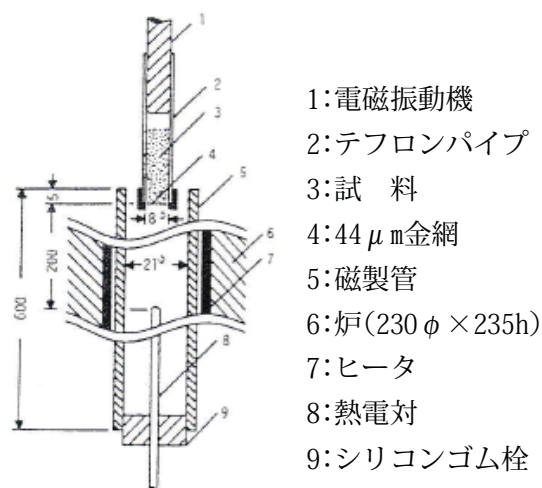


図3 加熱発泡装置概略図

水熱処理における各要因と超微粒シラスバルーンの回収率との関係を図4に示す。図4(A)によると、回収率は、塩酸濃度が2%の時に最大となり、その値は、出発原料の約10倍の19wt%である。高濃度溶液を用いた水熱処理で回収率が低下する理由として、表面層の厚さが厚くなり過ぎ、加熱発泡を抑制していると考えられる。なお、出発原料の加熱発泡は、多量の試料が炉壁に融着し困難であったが、塩酸濃度を1%以上とした水熱処理試料は、ほとんど融着なしで加熱発泡処理を行うことができた。

図4(B)及び(C)によると、回収率は、溶液/試料量比が大きいほど多くなり、処理時間が120hで最大となっている。工業化を考えた場合、1回に処理できる量が多いほど、処理時間も短いほど有利であるが、図4(B)の結果は、溶液/試料量比の値が大きいほど、換言すれば、1回の処理量が少ないほど回収率は大きくなっている。

一方、図4(D)に示すように、処理圧力が高いほど回収率も高くなった。しかし、工業化を考えた場合、処理温度を200℃以上にする事は、処理圧力が1.5MPa以上となり、装置構造上困難と思われる、この温度・圧力が限界と考えられる。

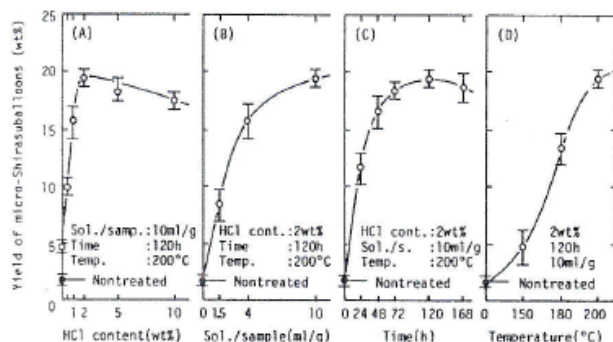


図4 各要因と回収率との関係

5. 超微粒シラスバルーンの物性

回収率の最も高い表1の固定条件で水熱処理した試料から得られた超微粒シラスバルーンについて、物性測定を行った。化学分析値を表2(2)に示す。同表に示した出発原料(1)に比べ、 Na_2O と K_2O の含有割合は非常に少なく、 Fe_2O_3 、 CaO は若干少ない。このことは、 Na^+ 、 K^+ 等の溶脱し易いイオンの粒子表面からの溶出は内部まで進行し、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等のイオンの溶出は表面層だけで、内

部まで進行していないことを示している。

顕微鏡写真を図5に示す。なお、粒子径は出発原料と大差なく若干大きくなった程度である。また、沈降粒子中にも球状発泡体が多数見られたが、この粒子の密度は $1\text{g}/\text{cm}^3$ より僅かに大きい程度と考えられ、熱処理条件を選べば、回収率がさらに上昇すると思われた。

他の物性の測定結果を表3(A)に示す。比較値として、現在製造されているシラスバルーンの値(B)も示した。粒子密度の値は比較値の範囲に入っているが、かさ密度及び強度値(8MPa静水压非破壊率)は比較値に比べ大きい。これは、従来のシラスバルーンに比べ微粒のため、粒径に対し殻厚が大きくなっているためと思われる。また、白色度の値は比較値に比べ大きい。このことは、前記したように、表面層だけの Fe^{2+} イオンの溶脱で、白色度の低下が防止できることを示している。

表2 化学分析値 (wt%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Ig.l.
1	73.2	12.0	1.6	0.4	1.6	2.7	3.3	5.0
2	79.7	12.7	1.2	0.4	1.5	0.1	1.4	1.9



図5 超微粒シラスバルーンの電子顕微鏡写真

表3 シラスバルーンの物性

	平均粒径 (μm)	かさ密度 (g/cm^3)	粒子密度 (g/cm^3)	強度 (wt%)	白色度 (—)
A	12.5	0.4	0.8	94	88
B	30~310	0.1~0.4	0.7~1.2	5~49	72~83

文 献

- 1) 木村邦夫・浜野健也：窯業協会誌 84 [2] 70-75(1976)
- 2) 木村邦夫・立山 博：セラミックス論文誌 97 [4] 439-446(1989)