

微粒シラスバルーン原料としての大分県玖珠地方に産する火山ガラス質堆積物の性質

木 村 邦 夫

九州工業技術研究所 粉体プロセス研究室長, 841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1

1. はじめに

火山ガラス質堆積物は、国内に広く分布している。南九州地方の火山ガラス質堆積物は、一般に“シラス”と呼ばれている。

シラスバルーンは、上記火山ガラス質堆積物に含まれている微粒の火山ガラスを約 1000℃の温度で短時間の熱処理をすることにより得られる微細中空ガラス球状体である。最近、微粒・高強度のフィラーを望むユーザーが多く、このため微粒・高強度のシラスバルーンの開発は、シラスバルーン生産会社の緊急な課題となっている。

一方、大分県玖珠郡九重地方は、珪藻土を産出する主な鉱床地域である^{1,2)}。九重町野上の玖珠層群には、珪藻土の層間に第四紀火山活動に伴う微粒の火山噴出物が層状に堆積している^{1,2)}。現在、この玖珠層群中の珪藻土層は採掘されているが、層間の火山ガラス質堆積物は未利用のまま放置されている。

この火山ガラス質堆積物に関して微粒シラスバルーン原料としての適性について検討した³⁾。ここでは、その概要について報告する。

2. 実 験

厚さ約 10m の火山ガラス質堆積物層から、触感による粒度の異なる No.1 ～ No.5 の 5 種類の原料を図 1 に示した場所から採取した。No.1 は微粒の上層から、No.2 は中間層から、No.3 は中下層から、No.4 は下層で数 mm 間隔で灰色を帯びた層が認められ縞状に見える層から、No.5 は粗粒の下層から採取した。

原料は最初に、磁器製乳鉢を用いて軽く解砕した後、目開き 75, 45 μ m のふるいを用いて湿式でふるい分けを行った。45 μ m 以下の試料についてはレーザー回折式粒度分析計を用いて粒度分布を測定した。採取試料中 45 μ m 以下の粒子の含有割合が 50%以上あった No.1 および No.2 原料は、水簸法による分級装置⁴⁾を用いて、5, 10, 20 μ m で分級した。分級した試料についても、上記粒度分析計を用いて粒度分布を測定した。得られた 5 ～ 10 μ m (以下, S と略称), 10 ～ 20 μ m (以下,

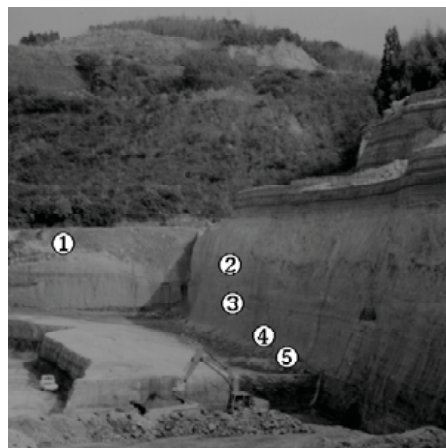


図 1 原料の堆積状況と試料採取地点

M と略称) および 20 ～ 45 μ m (以下, L と略称) の区分を加熱発泡させ、微粒シラスバルーン原料としての適性について検討した。

平均粒径が 50 μ m 以下の原料の工業的な加熱発泡装置としては、流動炉が有利である。しかし、少量試料の加熱発泡試験に使用することは困難である。今回の実験では、装置下部に脈動空気を利用した分散部を設けた垂直上昇型均一加熱装置⁴⁾を用い、加熱発泡させた。

熱処理した試料を用いて、粒子密度、静水圧強度、Lab 表色系の色等の測定を行った。静水圧強度は、シラスバルーンの VSI 研究会規格⁵⁾に記載の静水圧浮揚率の測定法に従い 8MPa の静水圧を付加した後、ろ過、脱水、乾燥させ、乾燥後の粒子密度を測定し、下記 (1) 式により、非破壊率として算出した⁶⁾。

$$Sc = 100 - (Dpa^{-1} - Dp^{-1}) / (Dt^{-1} - Dp^{-1}) \times 100 \quad (1)$$

ここで、Sc は非破壊率(%), Dp は試料の粒子密度(g/cm³), Dpa は加圧後の粒子密度(g/cm³), Dt は試料の真密度(2.35g/cm³)。

膨張倍率 Re は、下記 (2) 式により算出した。

$$Re = Dpr / Dph \quad (2)$$

ここで、Dpr は熱処理前試料の粒子密度 (g/cm³), Dph は熱処理後試料の粒子密度 (g/cm³)。

つぎに、水中分散させた後、遠心分離器で浮揚物と沈降物とを分離した。浮揚物を微粒シラスバルーンとみなし、回収率を求めた。

3. 実験結果と考察

3. 1 原料特性

No.1 ～ No.5 の 5 種類の原料の粒度分布を図 2 に示す。平均粒径は、No.1：約 11 μ m, No.2：約 45 μ m, No.3：約 100 μ m, No.4：約 70 μ m, No.5：約 150 μ m である。微粒シラスバルーン原料としては、自然粒で粒径 5 ～ 20 μ m が望ましいことから、No.1 が最も適し、次いで No.2 が適していると思われる。

No.1 原料の S, M および L の区分の粒度分布を図 3 に示す。これらの試料の平均粒径は、それぞれ 9 μ m, 18.5 μ m, 28 μ m であった。なお、No.2 原料の各区分の粒度分布も図 3 とほぼ同じであった。図によると、各区分共、粗めに分級されているようである。しかし、粒子の水中沈降速度の差による分級結果と、レーザー回折式による粒度分布とは必ずしも一致しないことも原因の一つであると思われる。

化学分析値を表 1 に示す。表によると、中性～酸性火山岩に属している。一般に天然ガラス岩はガラス中の水の含有量によって、2 % 以下：黒曜岩、2 ～ 5 %：真珠岩、5 % 以上：松脂岩と分類されている。これに従うと、ほぼ真珠岩に分類される。

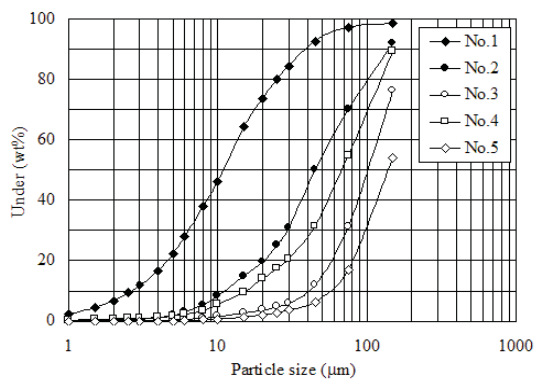


図 2 原料の粒度分布

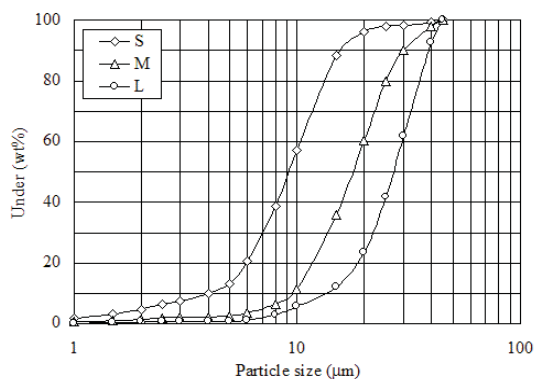


図 3 No.1原料の各区分の粒度分布

表 1 原料の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
No.1	72.78	0.26	13.10	1.45	0.56	1.54	2.43	2.94	4.93
No.2	67.52	0.44	15.31	3.06	1.38	3.32	3.15	2.53	3.28
No.3	60.76	0.58	17.86	4.40	2.14	6.21	3.68	1.86	1.71
No.4	67.74	0.42	14.84	3.11	1.30	3.29	2.94	2.57	3.35
No.5	73.89	0.55	16.35	4.02	1.66	4.91	3.25	2.33	2.54

類される。また、その化学分析値も、ほぼ真珠岩に近い値を示している。

No.1 ～ No.5 の 5 種類の原料の X 線回折図によると、主要鉱物組成は天然ガラスで、結晶質鉱物の長石と角閃石が認められた。天然ガラスの含有割合は、中下層の No.3<下層の No.5<下層で数 mm 間隔で灰色を帯びた層が認められ縞状に見える No.4<中間層の No.2<上層の No.1 の順であった。このことは、微粒シラスバルーン原料としては、粒度分布の測定結果と同様に、No.1 が最適であり、次いで No.2 が適していると思われる。

加熱発泡実験に用いた No.1 および No.2 原料の粒度別試料の X 線回折図を図 4 に示す。図によると、L の粗粒試料に石英・長石等の結晶質鉱物が濃縮されている。S および M の区分は、結晶質鉱物の含有割合は微少である。

光学顕微鏡観察によると、加熱発泡試験を行った S, M および L の区分は、表面が平滑で透明なガラスが多く見られ、微粒シラスバルーン原料として適していると思われる。

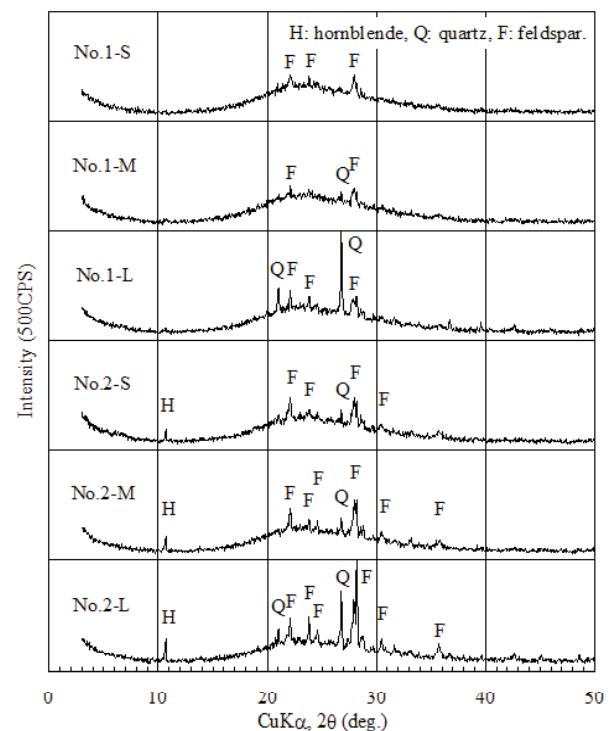


図 4 粒度別試料のX線回折図

加熱発泡実験に用いた No.1 および No.2 原料の粒度別試料の DTG (加熱減量の微分値) 曲線 (試料量: 約 180mg, 昇温速度: 20 °C/min) を図 5 に示す。何れの試料も火山ガラス特有の脱水パターンを示し, No.1 および No.2 原料の各粒度区分間における大差は認められない。

加熱発泡実験に用いた No.1 および No.2 原料の粒度別試料のタップ充填嵩密度, 粒子密度および色調を表 2 に示す。粒子密度値は, 各試料間で大差なく, ほぼ火山ガラスの平均密度値の 2.35g/cm³ に近い値となっている。色調は, 微粒ほど白くなっている。また, 上部層の No.1 原料が中層の No.2 原料に比べ白い。

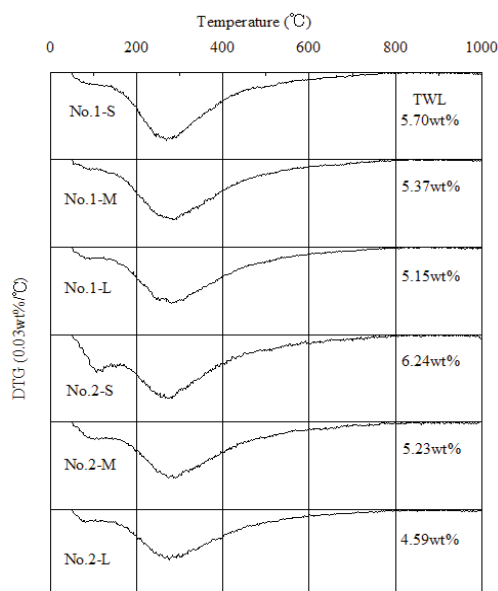


図 5 粒度別試料の DTG 曲線

表 2 粒度別試料の密度および色調

		Bulk (g/cm ³)	Particle (g/cm ³)	Color			
				L	a	b	Whitness
No.1	S	0.89	2.35	85.14	0.58	5.33	84.20
	M	0.82	2.36	82.86	0.58	4.94	82.15
	L	0.85	2.33	79.24	0.51	4.94	78.66
No.2	S	0.76	2.33	76.18	0.60	9.78	74.24
	M	0.83	2.37	73.42	0.35	7.92	72.26
	L	0.90	2.37	70.46	0.15	6.30	69.80

3. 2 加熱発泡特性

炉の中心温度を 1000 °C, 炉内滞留時間を数秒間として加熱発泡実験を行った後の No.1 および No.2 試料の各粒度区分の膨張倍率, 微粒シラスバルーン回収率に対応する水中浮揚物含有率, 静水圧強度値に対応する静水圧非破壊物含有率および色調を表 3 に, 粒子密度を図 6 に示す。

表 3 各粒度区分試料の膨張倍率 (Re), 水中浮揚物含有率 (Fw) および色調

		Re (—)	Fw (wt%)	Color			
				L	a	b	Whitness
No.1	S	1.11	0.68	84.14	1.61	8.06	82.12
	M	1.75	21.91	83.05	1.25	6.65	81.75
	L	2.65	61.48	81.52	1.07	6.01	80.54
No.2	S	1.21	1.93	76.18	4.81	13.18	69.13
	M	1.98	35.70	73.42	3.04	10.32	71.11
	L	2.66	56.77	70.46	1.82	7.91	71.56

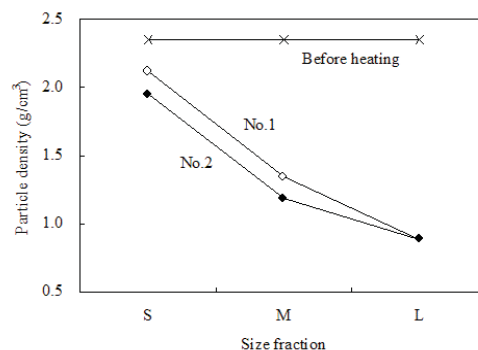


図 6 加熱発泡後の各粒度区分の粒子密度

強度値に対応する 8MPa 静水圧非破壊物含有率は, 何れの試料も 90%を越えていた。充填材として利用する場合にも混合過程で破壊されることが少ないものと思われる。

表 1 によると, Lab 表色系の色調は, 原料に比べ a, b 値が大きくなっている。このことは, 赤黄色が強くなったことを示し, これは火山ガラス表面の FeO が加熱処理中に酸化され Fe₂O₃ に変化したことを示している。また, No.2 試料が No.1 試料に比べ, その傾向が強いが, これは表 1 に示したように, 鉄分 (Fe₂O₃) の含有率が多いことに起因していると考えられる。なお, 表 1 の Fe₂O₃ は, Total Fe から算出した値である。

図 6 によると, 粗粒になるほど発泡している。S 試料は, ほとんど発泡していない。微粒シラスバルーン原料としての限界最小粒度は 10μm 付近と思われる。この試料を加熱発泡させるためには, 最高温度までの到達時間をさらに短くするか, 水熱変成によりガラス中の水分を増加させ, 更に構造水の加熱による粒子外への拡散を抑える効果を有する表面層を生成させる⁷⁾か, アルミナ水和物を粒子表面に被覆して構造水の加熱による粒子外への拡散を抑える⁸⁾必要があると思われる。

軽量充填材としての密度は, マトリックスに依存し, プラスチック, ゴム等では 1g/cm³ 以下,

セメント系軽量建材や陶磁器等では 2g/cm^3 以下が要求される。No.1-S 試料の水中浮沈分離前試料の SEM 写真を図 7 に、No.1-M および No.1-L 試料の水中浮沈分離で得られた浮揚物の SEM 写真を図 8 および図 9 に示す。なお、S 試料は表 3 にも示したように浮揚物含有割合が少なかったため、水中浮沈分離前試料を示した。何れの試料も壁厚が厚いように観察された。このことが強度値

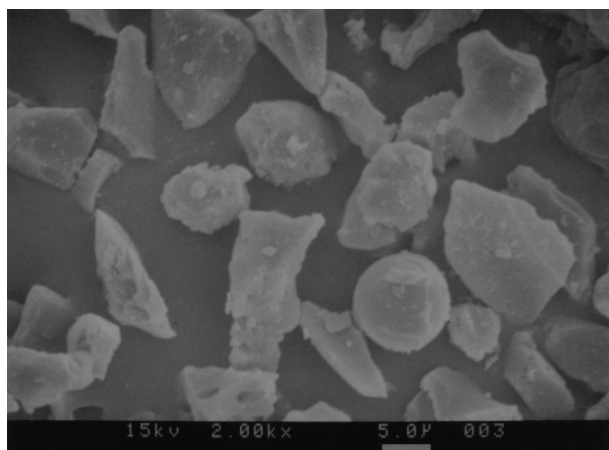


図 7 No.1-S 試料の水中浮沈分離前試料

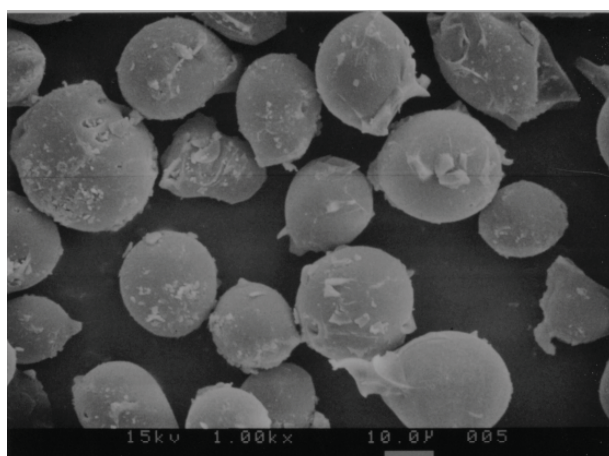


図 8 No.1-M 試料の水中浮揚物

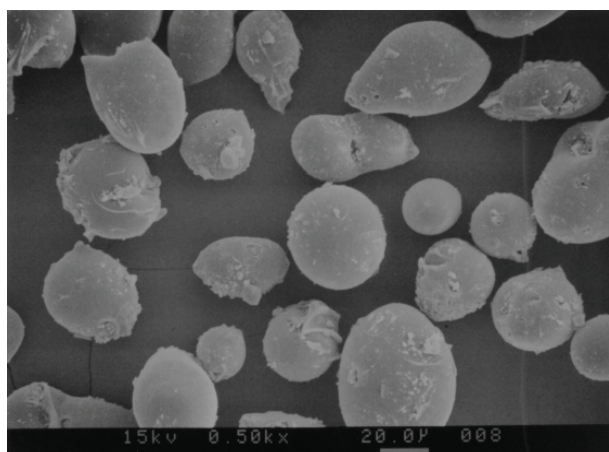


図 9 No.1-L 試料の水中浮揚物

が大きい原因と思われる。M および L 試料の浮揚物の形状は大略球形である。当然ながら、これらの浮揚物の密度は 1g/cm^3 以下であるため、プラスチック、ゴム等の軽量充填材として利用できると思われる。また、沈降物中にも発泡していると思われる粒子が多数認められた。これらの沈降粒子の密度は 1.0g/cm^3 より若干大きい程度であると思われる。図 6 に示したように、M および L 試料の加熱発泡物の密度は、原料に比べ $1/3 \sim 1/2$ と小さく、 2g/cm^3 以下となっていることから、セメント系軽量建材や陶磁器等の軽量充填材として利用できると思われる。

4. まとめ

大分県玖珠地方の珪藻土鉱床の層間に堆積し、未利用のまま放置されている火山ガラス質堆積物層は、上層から下層へと粗粒化する傾向にあり、平均粒径は、上層で約 $11\mu\text{m}$ 、下層で約 $150\mu\text{m}$ であった。微粒シラスバルーン原料としては、自然粒で粒径 $5 \sim 20\mu\text{m}$ が望ましいことから、上層から中間層が適していると思われる。上層および中層から採取した試料をふるい分け、さらに水簸分級した試料を加熱発泡させた。その結果、 $5 \sim 10\mu\text{m}$ の分級試料はほとんど発泡していなかった。 $10 \sim 20\mu\text{m}$ および $20 \sim 45\mu\text{m}$ の分級試料の加熱発泡物の密度は、原料の $1/3 \sim 1/2$ になったことから、軽量充填材として利用できると思われる。

謝辞：試料採取および情報提供に協力して頂いた白山工業（株）および昭和化学工業（株）に対して謝意を表します。

引用文献

- 1) 首藤次男：地質学雑誌，**59**[693] 225-240 (1953)。
- 2) 立石義孝，鬼塚克忠：Rep. of Fac. Sci. Engrg, Saga Univ., **21**, 41-49 (1992)。
- 3) 木村邦夫，太源弼，陣内和彦：資源と素材，**115**[6] 443-447 (1999)。
- 4) 木村邦夫，岡田博美：九州工業技術研究所報告，[56] 35073514 (1996)。
- 5) VSI 研究会規格 VSI 0001「シラスバルーン」(1996)，VSI (火山珪酸塩工業) 研究会。
- 6) 木村邦夫：VSI (火山珪酸塩工業) 研究会ニュース，**13** [3] 2-5 (1998)。
- 7) 木村邦夫，陣内和彦，立山 博：日本セラミックス協会学術論文誌，**99** [12] 1240-1244 (1991)。
- 8) Kunio KIMURA, Hiroshi NAKAMURA and Hiromi OKADA：Proceedings of the 13th Korea-Japan Seminar on New Ceramics, 327-331 (1996)。