

シラスの工業的利用に関する研究（第22報）

—鹿児島県吉田町産シラスの性質とメカノケミストリー—

島田 欣二・福重 安雄・平田 好洋
中内 則男

（受理 昭和61年5月31日）

STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SHIRASU (Report 22)

— Properties and Mechanochemistry of the Shirasu from Yoshida-cho, Kagoshima Prefecture —

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Yoshihiro HIRATA
and Norio NAKAUCHI

Chemical analysis, particle size analysis, X-ray powder diffraction test (XRD), differential thermal analysis (DTA), thermal gravimetric analysis (TGA), infra-red absorption spectroscopy (IR) and electron microscopy were all used to examine Shirasu from Yoshida-cho, Kagoshima Prefecture (namely Yoshida Shirasu).

The results indicated that Yoshida Shirasu is mainly composed of volcanic glass having sharpened edges and sponge-like particles (mean particle size of $1.3 \mu\text{m}$). The chemical composition of the Shirasu is 5.22–6.83% Ig.loss, 69.41–70.00% SiO_2 , 13.24–13.44% Al_2O_3 , 1.58–1.82% Fe_2O_3 , 1.32–1.44% CaO , 0.65–0.72% MgO , 3.57–5.36% Na_2O , 3.67–5.26% K_2O . Moreover, the mechanochemical properties of ground Shirasu were investigated by reading the change in particle size, adsorption of dye, IR, and XRD.

1. 緒 言

鹿児島県鹿児島郡吉田町には特殊なシラスが産出し、「吉田白土」の名称でクレンザー、つき粉あるいはシラスバルーンの原料として年間約1,000トンの採掘が行われている。吉田町産シラス（以後吉田シラスと称する）は二次シラスに属し、二次シラスはシラス（二次シラスに対して以後一次シラスと呼ぶ）が水中で淘汰作用を受けて堆積し、層理を示すに至ったもので、吉田町のほか吉松町、えびの市、加久藤地区などに分布している¹⁾。吉田町大字西佐田浦字移宇都のケイ藻土鉱床は塩水性のケイ藻である *Coscinodiscus* の化石および赤貝等を含むことから、本鉱床は比較的陸地に近いカン水ないし塩水の湖沼に沈積したものとされている²⁾。吉田シラスはこのケイ藻土鉱床の近くにあり、また上述のような塩水性のケイ藻の化石などを含ま事実から、ケイ藻土の沈積当時に大量に噴出した一次シラスが塩水により分級、淘汰された二次シラ

スであると思われる。二次シラスは天然に不純物が自然淘汰されたもので、比重の大きい鉄苦土鉱物が淘汰除去されているので、工業的利用の観点から一次シラスに比べて火山ガラスやケイ酸分に富む精鉱原料として重要である。

本報は二次シラスの代表例として吉田シラスを選び、その物理的、化学的、熱的性質および摩砕による物性の変化、つまり、メカノケミカル現象について検討したものである。

2. 実験および考察

2. 1 試料

著者らは、昭和56年2月および5月に吉田町の二次シラスの産状調査を行い、試料を採取した。現在、吉田町風呂宇都及び松尾城で採掘が行なわれており、この2ヶ所からそれぞれ2～3kg試料を採取した。吉田シラスは一次シラス、砂利および黒石の数mのかぶり層の下に10数m程度の厚さで堆積しており、

その下層はデゴ層とよばれる鉄分を含有した褐色の緻密な土壌層となっている。吉田シラスの外観は白色で細砂よりなり、軽石片や石質片もほとんど含まれていない。鉱物組成は火山ガラスが圧倒的に多く、斜長石、石英などの鉱物を少量含み、これらはいずれも新鮮である。

図1に吉田シラスの走査型電子顕微鏡（日立製作所製 H-700 型、加速電圧 200 kv）写真を示す。吉田シラス中の火山ガラス（以後シラスガラスと称する）は鋭利な稜をもった破片と、特徴のある白色の多数の小粒子が固結凝集した海綿状ガラスからなっている。露木ら¹⁾はこの海綿状火山ガラスは光学顕微鏡下で網目状～ヒビ割れ状を呈し、吉田シラス特有の火山ガラスでえびの市京町産や加久藤産の二次シラスには認められないと述べている。吉田シラスは構成鉱物が新鮮で、シラスガラスが鋭い角をもつ破片状であり、その屈折率も 1.503 (max) と一次シラスと同程度であることから、一次シラスが比較的短期間に大量に移動して、急速に堆積して二次シラスを形成したものと考えられている。

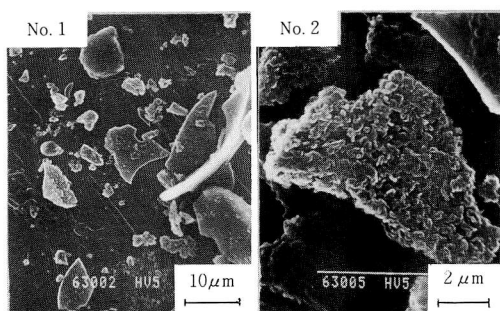


図1 吉田シラスの走査型電子顕微鏡写真

2. 2 化学分析

吉田町風呂宇都産（吉田 F）および松尾城産（吉田 M）シラス原土を風乾後、磁製乳鉢で軽く粉碎したものについて化学分析を行った。化学分析は常法により、SiO₂ は重量法、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO および MgO はキレート滴定法、Na₂O および K₂O は原子吸光法によ

り定量した。表1に吉田シラスおよび鹿児島県内15地域より採取した一次シラスの平均の化学組成³⁾を示した。

吉田シラスは一次シラスに比べて、Ig.loss、SiO₂ およびアルカリ分が多く、Fe₂O₃ および CaO 分が少ない。このことは吉田シラスは火山ガラスが一次シラスに比べて多く含まれ、焼成に際して発色の原因となる有害な鉄分が少ないことを示している。Ig.loss すなわち水分を多量に含むのは二次シラスの特徴であり、湖水に長らく沈積したためと考えられる。現状においても吉田シラスはデゴ層と呼ばれる水を透し難い、緻密な土壌層の上に堆積しており、雨期には乾燥に相当の費用がかかるという。吉田シラスの二次シラス間における化学組成は表1に示すように極めて類似しているが、吉田 F と吉田 M ではアルカリ成分の組成が異なり前者では Na₂O が K₂O 分を卓越し、後者ではその逆になっている。このことはガラス質あるいは長石の化学組成が両者において異なることを示唆している。

2. 3 粒度分布

吉田 F の原土について粒度分布を電子顕微鏡法により測定した。すなわち、電子顕微鏡写真を用い、定方向径（Martin 径）を測定して個数基準積算分布曲線を作成して図2に示した。

図2に示すように、吉田シラスは極めて微細な粒子からなり、1 μm 以下の粒子が70%、3 μm 以下が90%を占めており、平均粒径は1.3 μm である。50～200 μm の粒子が約65%を占める一次シラスに比べて極めて微細な粒子から構成されている。吉田シラスがこのような微細な粒子からなることは、一次シラスが自然の淘汰を受けて整粒されたことを示すものである。

2. 4 比重

吉田 F 試料を 105 °C の空気乾燥器中 12 時間乾燥させたものの真比重を比重瓶法により測定した。

表1 シラスの化学組成 (wt%)

試料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
吉田 F	6.38	70.00	13.24	1.82	1.32	0.65	3.57	5.26	102.24
吉田 M	5.22	69.41	13.44	1.58	1.44	0.72	5.36	3.67	100.84
一次シラス ³⁾	3.02	71.05	13.95	2.43	2.17	0.57	3.36	2.57	99.11

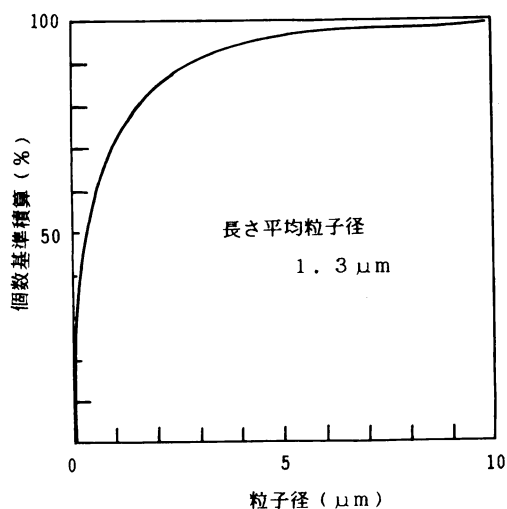


図2 吉田シラスの粒度分布曲線

吉田シラスの真比重は2.26で一次シラスの真比重2.34~2.48⁴⁾に比べて低い値である。このことは吉田シラスの主要鉱物が火山ガラスであり、その火山ガラスが多量の水を含むためである。ガラスは含水量が増加するにしたがって密度は低下し、ガラス転移温度も低下する⁵⁾。

2.5 X線回折

理学電機(株)製X線回折装置を用い、CuK α 線、Niフィルター、印加電圧30 kv、電流15 mA、スキャン速度2°(2 θ)/minの条件で吉田シラスの粉末

X線回折を行い、その結果を図3に示した。

吉田Fおよび吉田M試料のX線回折図形はいずれも $d=3.7\text{ \AA}$ 付近を頂点とする幅広いハローで、無定形のガラス質であることを示している。吉田FのX線回折図形において、 $d=3.4\text{ \AA}$ および $d=3.2\text{ \AA}$ 付近にかすかな結晶性物質の混在を示すピークが認められ、前者は α -石英、後者は斜長石に同定される。吉田Mには全く結晶性物質の混在を示すピークは現われていない。

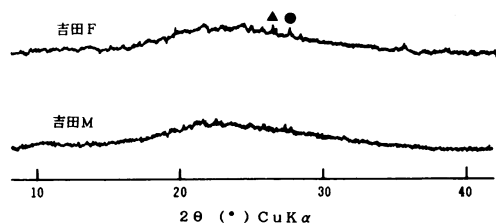


図3 吉田シラスのX線回折図

●：斜長石 ▲：石英

2.6 赤外吸収スペクトル

吉田FおよびM試料について、日本分光工業製回折格子赤外分光光度計IRA-3を用い、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定して図4に示した。

両試料とも類似した赤外吸収スペクトルを示し、3500 cm^{-1} の吸収はO-Hの伸縮振動、1640 cm^{-1} はH-O-Hの変角振動、1022 cm^{-1} の吸収はSi-Oの伸縮振動、460 cm^{-1} の吸収はSi-Oの変角振動に帰属される。

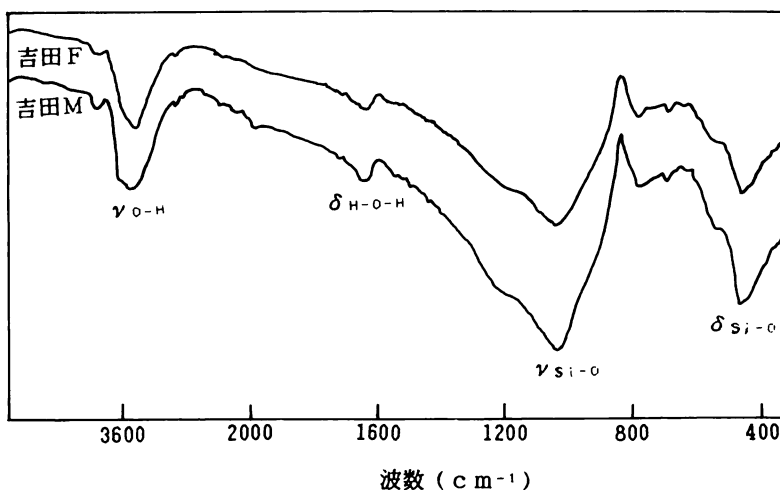


図4 吉田シラスの赤外吸収スペクトル

2. 7 熱分析

島津製作所製熱分析装置を用いて吉田シラスの示差熱分析と熱重量分析を行った。

室温から 1000 °C までなだらかな吸熱の示差熱分析曲線を示し、結晶質物質の混在を示すピークは認められず、結合水を含む無定形ガラス質からなることを示している。また、熱重量分析においても加熱温度の上昇とともに徐々に減量して 1000 °C までに約 6 % の重量減少を示して化学分析における Ig.loss の値とよく一致した。この重量減少はシラスガラス中に含まれる水分によるもので、高温まで減量がつづくことから、H₂O は OH 基として Si あるいは Al 原子に化学的に結合しているものであろう。

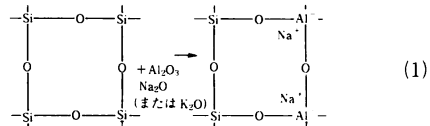
2. 8 シラスガラスの二次元構造モデル

化学分析、X 線回折、赤外吸収スペクトルおよび熱分析の結果から吉田シラスは R₂O-R'O-Al₂O₃-SiO₂ 系 (R は Na, K を R' は Ca, Mg を示す) ガラスから構成されている。Zachariasen⁶⁾ のガラス網目構造説に基づき、シラスガラスの二次元構造モデルの作成を試みた。

構造モデル作成の試料として、各化学成分の重量分析値の総計が 100 % に近く、X 線的に無定形ガラス質と認められる吉田 M を用いた。まず、吉田 M の各成分の分析値の重量 % の数値を、それぞれの成分の分子量で除してモル比を求めて表 2 に示した。表 2 の各酸化物のモル比に基づき、Si の原子数を 60 個と仮定して各元素の原子数を算出して整数に換算すると Al : 13, Ca : 1, Mg : 1, Na : 9, K : 4 個となる。Fe は赤鉄鉱 (Fe₂O₃) あるいは磁鉄鉱 (Fe₃O₄) として存在し、ガラス中には含まれないものとして除外した。

SiO₂ と Al₂O₃ はガラスの網目形成酸化物とし、CaO, MgO, Na₂O および K₂O を網目修飾酸化物と仮定して、シラスガラスの二次元構造モデルを図 5 に示した。Al₂O₃ は一般に中間酸化物として働くが、修飾酸化物の存在下では網目構造酸化物として作用すると

し、本モデルでは Na₂O および K₂O の数に対応する Al₂O₃ が網目形成酸化物として総て働くものとした。すなわち、Na と K の原子数の和は 13 個であり、Al 原子の数も同数で(1)式を満足することになる。



CaO と MgO は修飾酸化物として作用して SiO₂ の網目構造を切断するとし、(2)式で表わされる。

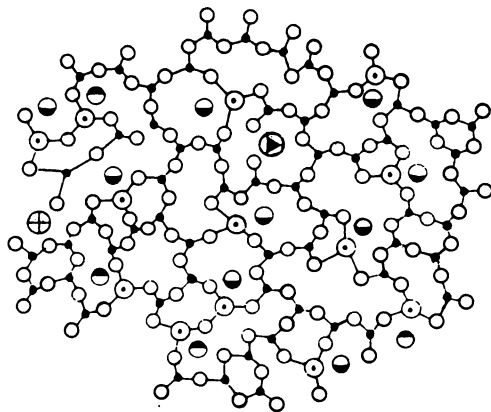
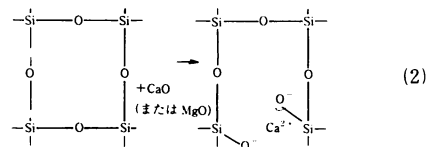


図5 吉田シラスガラスの構造モデル

• Si, ⊙ Al, ⊕ Mg, ▲ Ca
○ Na, ● K, ○ O

このようにして得られたガラスモデルによると、図 5 に示すように SiO₂ および Al₂O₃ によるガラス網目構造のうち僅か数 % が CaO や MgO などの修飾酸化物により切断される。このようにガラス網目構造が強固であるため、シラスガラスは軟化点が高く、高粘性で化学的耐久性が大きいと考えられる。

表2 シラスガラス中の各酸化物の構成割合

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
重量 %	69.41	13.44	1.44	0.72	5.36	3.67
分子量	60.09	101.94	56.08	40.32	61.98	94.20
モル比	1.15	0.13	0.02	0.02	0.09	0.04

2. 9 摩砕過程におけるメカノケミカル

結晶質物質は粉碎していくと、微細となるばかりでなく物理的、化学的性質も変化することが知られており、この現象をメカノケミストリー (mechanochemistry) という⁷⁾。たとえば、石英を摩砕していると時間の経過とともに粒子は微細化し、従って比表面積が大きくなり、それとともに物性も変化する⁸⁾。

吉田 F 試料をアルミナ製ボールミル（内径 150 mm、長さ 100 mm）にアルミナボールと試料の容積がミルの容積の 1/3 となるように入れて、回転速度 110 rpm で 48 時間摩砕をつづけ、6、12、24 および 48 時間経過毎に試料を採取して各種実験に供した。

2. 9. 1 粒子径および粒度分布

2. 3 と同一の電子顕微鏡法により、6、12、24 および 48 時間粉碎試料の平均粒子径の変化を図 6 に、試料の形状変化を図 7 に示した。図 8 は各時間粉碎物の粒度分布を示したものである。

図 6 に示すように、粉碎時間の経過とともに粒子径は細くなるが、12 時間以降の平均粒子径は約 $0.5 \mu\text{m}$ と一定となり、微細化は進行しない。図 7 に示すように粒子の形状は 6 時間粉碎までは原土とほぼ同じで鋭角のガラス片が多い。しかし、原土中に認められた小粒子から構成された海綿状凝集ガラス（図 1 の No. 2）は消失しており、解体したものであろう。12、24、48 時間と粉碎時間が長くなるにつれて粒子の微細化とともに形状は丸みを帯び、その表面は白色化（不透明化）が進行していることからガラスの変質が起ったものであろう。

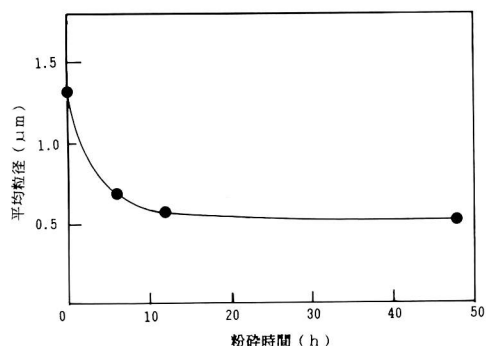


図 6 粉碎時間による吉田シラスガラスの平均粒径の変化

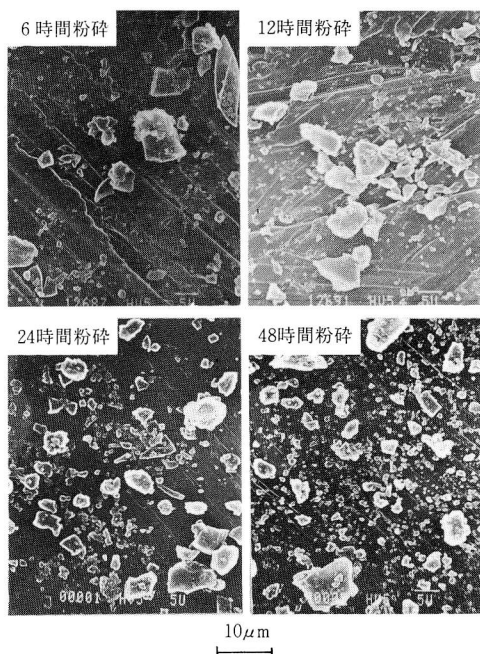


図 7 粉碎吉田シラスの走査型電子顕微鏡写真

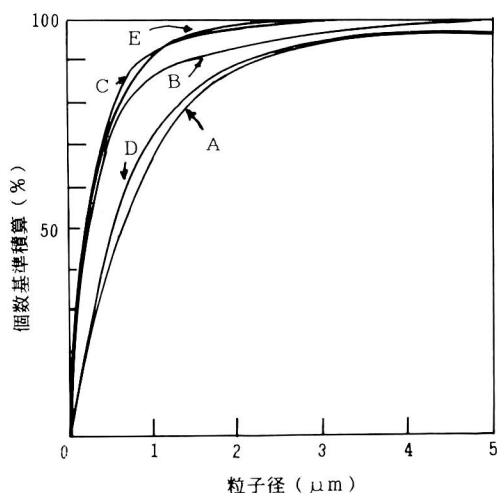


図 8 粉碎時間による粒度分布曲線の変化

A : 0h B : 6h C : 12h
D : 24h E : 48h

2. 9. 2 X線回折

2. 9. 1 と同一試料について X 線回折を行い、その結果を図 9 に示した。

図 9 に示すように、粉碎が進むにしたがって $d = 3.4 \text{ \AA}$ の α 石英の回折線 (201) および $d = 3.2 \text{ \AA}$ の斜

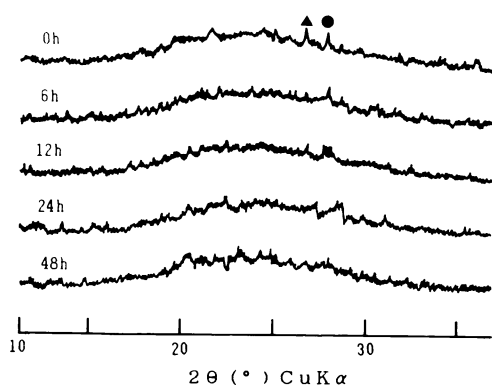


図9 粉碎時間によるX線回折図の変化

●: 斜長石 ▲: 石英

長石の回折線 (101) の強度は減少し、48 時間粉碎物ではほとんど認められず、さらに無定形化が進行している。

2. 9. 3 赤外吸収スペクトル

2. 6 と同一の方法で、各時間摩砕物試料について赤外吸収スペクトルを測定し、その結果を図 10 に示した。

図 10 に示すように、Si-O 伸縮振動に帰属される 1022 cm^{-1} の吸収が摩砕時間が長くなるにつれて高波数側に次第にシフトしている。この吉田シラスの摩砕による赤外吸収スペクトルの変化は、シラスガラスが外力により(3)で示すように Si-O-Si 結合の一部が切断され、非架橋酸素が増大し、その結果 Si-O 伸縮振

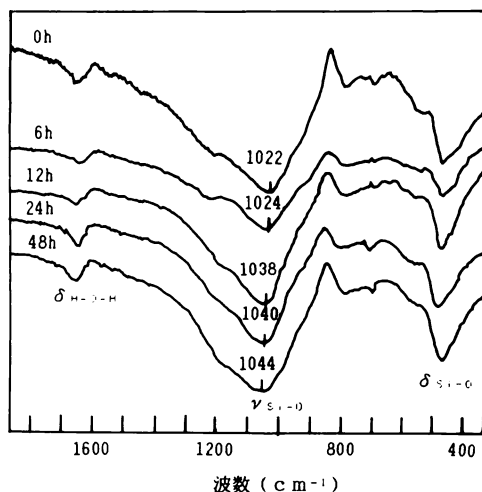
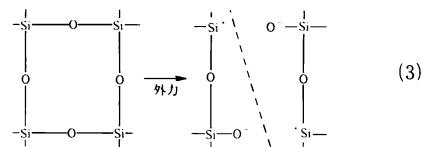


図10 粉碎時間による赤外吸収スペクトルの変化

動の吸収ピークが高波数側へシフトしたものと推定される。



2. 9. 4 色素吸着

各時間粉碎した試料について、メチレンブルー色素の吸着能をしらべた。比較のため市販シリカゲル (島久薬品(株)製ガスクロマトグラフ用シリカゲル, $74\sim 44\text{ }\mu\text{m}$) についても同様の実験を行った。

105°C で 12 時間空気乾燥器中で乾燥させた各試料 0.02 g を精秤して密栓つきガラス管に入れ、メチレンブルー水溶液 (濃度 10 mg/l) 20 ml を加え、密栓後 20°C のインキュベーター中で振とう器により 2, 4, 8 および 16 時間ふりまぜた。一定時間ふりまぜたのち、遠心分離器 (3500 rpm , 2 分間) により固液分離を行い、上澄液の色素の濃度を島津製作所製 Spectronic 20 型分光光度計で測定した。色素の吸着能 (D) は(4)式によって求めた。

$$D = (A - B) \times 20 / (C \times 1000) \quad \dots\dots(4)$$

A; 色素初濃度 (mg/l)

B; 上澄液の色素濃度 (mg/l)

C; 試料の重量 (g)

D; 色素の吸着能 (mg/g 試料)

図 11 に試料の色素吸着量と吸着時間との関係を示した。いずれの試料も 2 時間で $2.75\sim 4.72\text{ mg/g}$ 試料の大きな吸着能を示したのち、4～8 時間で一定値を示すが、8～16 時間で吸着能が再び増加している。この傾向はシリカゲルの吸着能の変化にも認められる

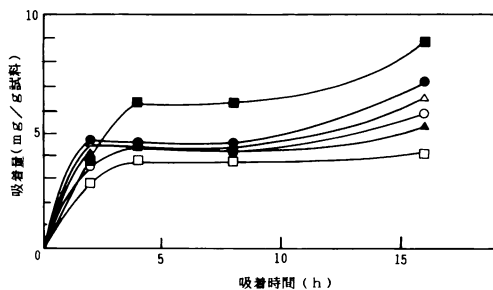


図11 粉碎時間による色素吸着能の経時変化

○: 0時間粉碎 ●: 6時間粉碎 △: 12時間粉碎

▲: 24時間粉碎 □: 48時間粉碎 ■: シリカゲル

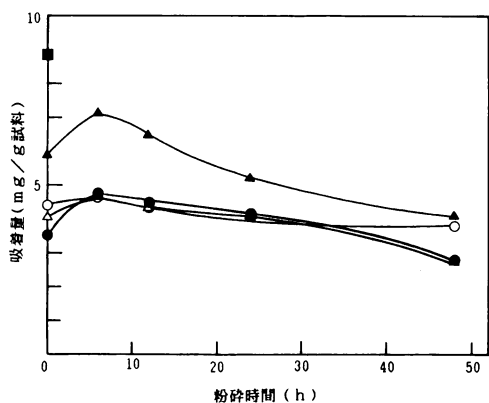


図12 色素吸着能の粉碎時間による変化

●：2 h 吸着 ○：4 h 吸着 △：8 h 吸着
▲：16 h 吸着 ■：シリカゲル

ことから、少くともシラスガラスの色素吸着機構に2種類があることを示唆している。

図12に試料の色素吸着量と粉碎時間との関係を示した。メチレンブルー色素の吸着時間2～16時間の各試料とも、粉碎時間2時間の場合が最高の吸着能を示し、その後粉碎時間が長くなると徐々に吸着能が低下した。

図13は試料の粉碎時間と色素吸着能、平均粒子径、赤外吸収スペクトルのSi-O伸縮振動の波数および結晶質鉱物(α石英+長石)のX線回折の相対強度と

の関係の一つの図表にまとめたものである。結晶物質のX線回折の相対強度は(5)式により求めた。

$$\text{相対強度} = (I_p + I_q) / (I_g + I_p + I_q) \quad \cdots (5)$$

I_p ；斜長石の3.2 Åの回折強度の高さ (mm)

I_q ；α-石英の3.4 Åの回折強度の高さ (mm)

I_g ；無定形ガラス回折ハロー3.7 Åの回折強度の高さ (mm)

図13は次のような事実を示している。

(1) 平均粒子径は摩砕時間が12時間までは減少し、その後はほぼ一定である。比表面積は粒子径とは逆の関係にあるから12時間摩砕までは増加するが、その後は変化しない。

(2) 石英および長石のX線回折の相対強度は摩砕時間の経過とともに弱くなり、無定形化が進行する。

(3) 赤外吸収スペクトルのSi-Oの伸縮振動のシフト量は6～12時間の摩砕で大きい。すなわち、この摩砕時間でシラスガラス中のSi-O-Si結合の破断が進行する。

(1)～(3)の事実と2. 8. 1の電子顕微鏡によるシラスガラスの形態変化を考慮して、色素吸着能が摩砕時間6時間で最高となるのは、摩砕による粒子の微細化とともに、海綿状凝集ガラス体が小破片ガラス片に解体分離することによる比表面積の増大効果が加わるためと考えられる。さらに、8時間以上の摩砕で吸着能が低下するのは、Si-O-Si結合の破断が起こり、こ

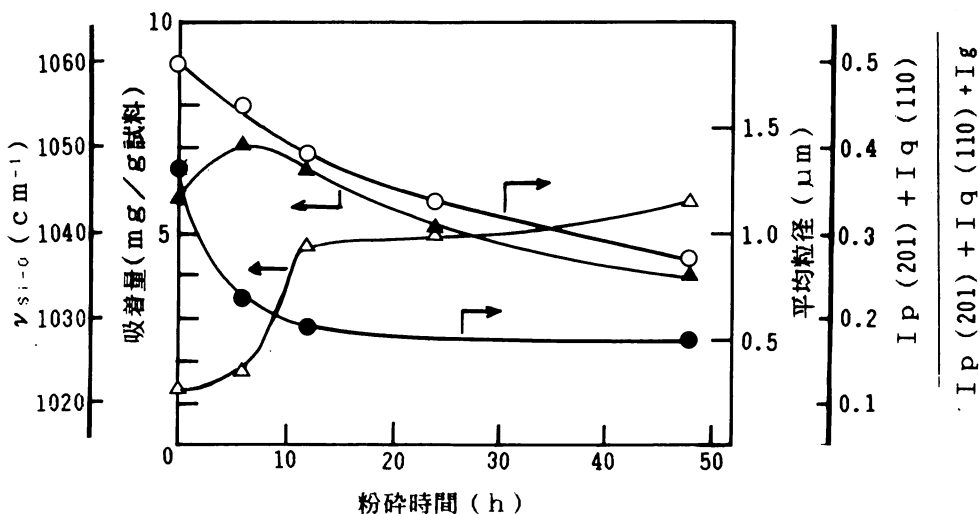


図13 吉田シラスの物理的及び化学的性質の粉碎時間による変化のまとめ

△：ν_{Si-O}の吸収位置 ▲：色素吸着量
○：X線回折線の相対強度 ●：平均粒径

の部分に水分子が優先して吸着するため、水よりも極性が小さく、より大きな分子のメチレンブルーの吸着が妨害され、摩砕時間が長くなるに伴って破断サイトが増加することによると考察した。

3. 総 括

二次シラスの代表例として、鹿児島県吉田町産シラス（吉田シラス）について、粒度分布、化学分析、X線回折、熱分析、赤外吸収スペクトルおよび真比重等を測定して、その性質を調べた。さらに、摩砕による吉田シラスの粒度、生成相、形状および色素吸着の変化を調べて考察を行った。

(1) 吉田シラスは火山ガラスが主要鉱物で少量の石英と長石を随伴している。シラス中の火山ガラス（シラスガラス）は鋭利な稜をもった破片と白色の小粒子が凝集した海綿状ガラスから構成されている。

(2) 吉田シラスは平均粒径 $1.3\ \mu\text{m}$ の微細粒子からなり、粒度分布の狭い、整粒された二次シラスである。

(3) 吉田シラスの化学組成は Ig.loss 5.22~6.38, SiO_2 69.41 ~ 70.00, Al_2O_3 13.24 ~ 13.44, Fe_2O_3 1.58 ~ 1.82, CaO 1.32 ~ 1.44, MgO 0.65 ~ 0.72, Na_2O 3.57 ~ 5.36, K_2O 3.67 ~ 5.26 wt % で、一次シラスに比べて SiO_2 , Ig.loss, アルカリ分が多く、 Fe_2O_3 分が少ない。

(4) 吉田シラスの主成分が火山ガラスであることから、ガラス網目構造説に基づいてシラスガラスの二次元構造モデルを作成し、そのモデルからシラスガラスの特性について考察した。

(5) 吉田シラスの摩砕による粒径、X線回折相対強度、赤外吸収スペクトルおよび色素吸着の変化を測定して、そのメカノケミカル機構について考察した。

本研究の一部は昭和57年11月26日窯業協会九州支部研究発表会で報告したものである。本研究に際し、現地調査ならびに資料の提供を戴いた鹿児島県工業試験場園田徳幸窯業部長、柏原景治氏に謝意を表します。また、電子顕微鏡写真の撮影を担当された梶輝実技官、データ整理を担当された室屋道子事務官に感謝いたします。

文 献

- 1) 露木利貞, 大庭 昇, 山下広幸; 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査報告, 第5号, 39~47 (1969).
- 2) 河嶋千尋, 素木洋一; 窯協, 50集, 598号, 492~500 (1940).
- 3) 島田欣二, 福重安雄, 田添寛治; 鹿大工研究報告, 第15号, 53~58 (1973).
- 4) 島田欣二, 福重安雄; 窯協誌, 83, [12], 565~570 (1975).
- 5) G. Mie, Ann. Physik, 25, 377(1908).
- 6) W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841(1932).
- 7) 久保輝一郎; “メカノケミストリー概論”, 東京化学同人 (1971).
- 8) 荒井康夫; “セラミックスの材料化学”, 172~80, 大日本図書 (1980).