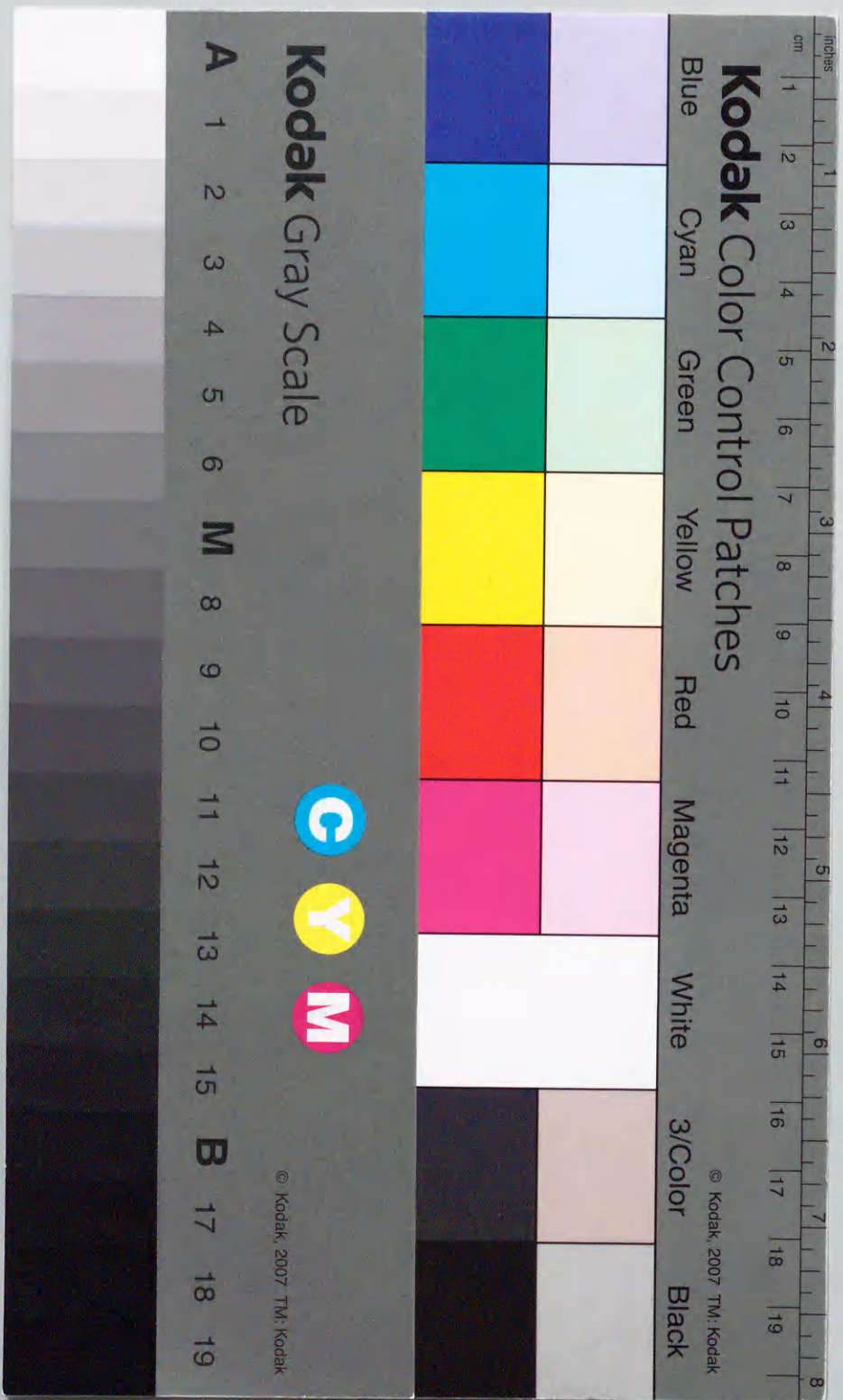


微粒シラスバルーンの開発
と利用に関する工学的研究

平成11年度

袖山研一



微粒シラスバルーンの開発
と利用に関する工学的研究

平成11年度

袖山研一

目 次

第1章 序 論	1
1.1 はじめに	1
1.2 ガラス質火山砕屑物の利用研究	2
1.3 ガラス質火山岩の利用研究	4
1.4 微粒シラスバルーン	5
1.5 セラミックス多孔体	6
1.6 本研究の目的	6
図表	9
第2章 微粒シラスバルーンの製造法の開発	13
2.1 緒言	13
2.2 実験	13
2.2.1 市販のシラスバルーン	13
2.2.2 製造工程	14
2.2.3 物性測定	14
2.3 結果および考察	16
2.3.1 連続製造における粉碎同時表面処理	16
2.3.2 連続製造における粉碎後表面処理	17
2.3.3 発泡に及ぼす予熱の影響	18
2.4 結言	20
図表	21
第3章 ガラス質火山砕屑物の発泡性	35
3.1 緒言	35
3.2 実験	35
3.2.1 原料	35
3.2.2 物性測定	36
3.2.3 各種発泡体	37
3.3 結果および考察	38
3.3.1 原料中の水の挙動	38
3.3.2 発泡性	39
3.3.3 各種発泡体の特性の比較	40
3.4 結言	43
図表	45
第4章 ガラス質火山岩の発泡性	73
4.1 緒言	73
4.2 実験	73
4.2.1 原料	73
4.2.2 物性測定	74
4.3 結果および考察	74
4.3.1 微粒パーライトの発泡性	74
4.3.2 微粒パーライトの物性	75
4.4 結言	76
図表	77

第5章 微粒シラスバルーンを用いるアルミナ系軽量複合体	93
5.1 緒言	93
5.2 実験	93
5.2.1 成形体の作製	93
5.2.2 物性測定	94
5.3 結果および考察	95
5.3.1 複合体の作製	95
5.3.2 複合体のキャラクタリゼーション	96
5.3.2.1 X線回折	96
5.3.2.2 気孔率および微構造	96
5.3.2.3 熱膨張	97
5.3.2.4 曲げ強度	97
5.3.2.5 比誘電率	98
5.4 結言	99
図表	100
第6章 微粒シラスバルーンを用いる軽量陶器	115
6.1 緒言	115
6.2 実験	115
6.2.1 成形体の作製	115
6.2.2 物性測定	116
6.3 結果および考察	117
6.3.1 焼成体の作製	117
6.3.2 焼成体のキャラクタリゼーション	118
6.3.2.1 X線回折	118
6.3.2.2 気孔率および微構造	118
6.3.2.3 強度	119
6.4 結言	120
図表	122
第7章 総括的結論	137
7.1 微粒シラスバルーンの開発と応用	137
7.2 今後の課題	138
文 献	141
本学位論文に関連する発表論文	145
本学位論文に関連する特許	145
本学位論文に関連するその他の論文等	145
参考論文等	146
謝 辞	147

第1章 序論

1.1 はじめに

「シラス」とは、白色砂質堆積物の俗称。南九州に広く分布する白色・粗鬆なバサバサした火山噴出物(軽石流堆積物の非熔結部・降下軽石など)およびそれに由来する二次堆積物の総称。白砂または白州を意味する俗語に由来。鹿児島湾周辺で広大な台地をつくるとされている[1]。シラスの総量は約90km³と見積られ、その面積の72.7%(3,427km²)は鹿児島県に、27.3%(1,285km²)は宮崎県に分布している(図1-1)[2]。鹿児島湾は、約2万年前の大噴火(シラスの大部分がこの噴出物)によって噴火口が陥没してできたカルデラの跡である[1-3]。シラスからなる台地は、豪雨時に浸蝕と崩壊を受けやすく、戦後、シラス災害が有名になったため、土木工学の学術用語として“Shirasu”と英語で通用するようになり、地質学分野でのカナ書きの習慣から、“シラス”と表記されるようになった[2]。シラスの粒度組成は、一般的傾向として、砂分(50μm~2.0mm)に属する粒分が最も多く70~80%を占め、シルト分(62.5μm~3.9μm)、粘土分は少ない。鉱物組成は、70~80%がガラス質であり、残りは長石、輝石、石英、磁鉄鉱などの結晶質からなる[4]。化学組成は、二酸化ケイ素(SiO₂)65~73%、酸化アルミニウム(Al₂O₃)12~18%、酸化鉄(Fe₂O₃, FeO)1~3%、酸化カルシウム(CaO)2~4%、酸化ナトリウム(Na₂O)3~4%、酸化カリウム(K₂O)2~3%の範囲で安定している[5]。

シラス類似の火山噴出物は、東北地方、北海道など日本全国に広く分布し、米国西部および西南部15州にも広く分布している[5]。場所によって、白土、火山灰、軽石、シリカ、シリカサンドなどと呼ばれており、シリカとアルミナに富み、ガラス質が多く、強熱減量を数%含有するという共通点を有している[5-11]。このように似通った性質を有するため、工業用途でも土木建築材料、セメント混合材、各種研磨材、クレンザー、精米・精麦助材(搗き粉や磨き砂)、農薬の増量材、グラウンド材、浄水材、発泡軽量骨材用など共通する部分が多いにもかかわらず、工学分野ではそれらの呼称が必ずしも統一されておらず、酸性火山灰類(鉱物分類上の酸性は、化学成分のSiO₂が66mass%以上のもの)、酸性火山噴出物、火山灰、火山ガラス質堆積物、軽石凝灰角礫岩からなる降下軽石などと標記されている[1,4-17]。地学用語の火山噴出物には、火山灰、火山礫などの火山碎屑物(かざんさいせつぶつ。火山活動により地表に放出された破片状の固体物質の総称)の固体のほか、火山ガスや水蒸気などの気体、温泉水などの液体も含まれる[1]。軽石(Pumice)や細かい軽

石(Pumicite, 147~44 μ m)も、シラスとほとんど同じ種類の鉱物からできており、火山砕屑物の一種である[1, 18, 19]。鹿児島県の軽石類の生産量は、1997年度に軽石が166,000トン、Pumicite相当(クレンザー用)は990トンとなっている[20]。その用途としては、軽量コンクリート骨材、ブロック原料、火力発電所の煙道の内張りやゴミ焼却炉、耐火モルタルの細骨材、機械・自動車の下塗りや中塗りの生地研磨用、シラスバルーンの原料がある[18]。軽石の産地として有名な米国では、1997年に577,000トン(軽石+Pumicite)生産し、輸入品も含めて83万トンが消費されている[21]。その用途としては、軽石の64%が建築ブロック用で、その他、研磨材、コンクリート、洗濯用などに利用されている。軽石およびPumiciteは、ニューメキシコ州、オレゴン州、アリゾナ州、カリフォルニア州、アイダホ州、カンサス州の6州で生産されており、オレゴン州のCrater Lake(資源14km³)、カリフォルニア州のGlass Mountain地区の高品位のPumicite、ニューメキシコ州のValles Mountains(厚さ300m)が知られている[21-24]。以上のことから、シラスおよびシラス類似の火山噴出物が火山砕屑物に分類されることと、ガラス質に富むという共通点から、本論文ではそれらを総称して、以後、ガラス質火山砕屑物(Vitric volcaniclastic materials)と称する[1]。

1.2 ガラス質火山砕屑物の利用研究

米国カンサス州のカンサス火山灰は、Pumiciteの範疇に入り、ガラス質で破片状をしており、70 μ m以下が74.6%、150~70 μ mが17.6%、150 μ m以上が7.5%(96サンプル平均)を占め、強熱減量を4.3%(54サンプル平均)含んでいる[5, 24]。カンサス火山灰は、20世紀初頭から洗濯石鹼の原料として商業生産されており、1923年にはカンサス火山灰だけで年間51,907トン生産され、1928年にカンサス州地質調査所が火山灰の最初の包括的なレポートを発表した[24]。その後、アスファルト道路用などいろいろな目的に使われ、研磨材として最も多く消費された。同地質調査所では、1962年に最新の研究開発の一つとして、粉碎し分級した火山灰原料をガスバーナーの空気取入口に注入し、フレーム(光学温度計測定で871.1~926.7℃)中で、粒の軟化と同時に発生したガスで球状に膨張し、フレームから出てすぐに冷却固化することを報告した[24]。この膨張した火山灰(図1-2)は、多泡構造の球状体~粒状体からなり、かさ密度は約0.19~0.40(10³kgm⁻³)と軽量で、同所では“Popped volcanic ash”と称した。その利用法として、ろ過媒体、プラスターに使われるパーライトの代用品、断熱材、防火音響タイルの用途を提案している。さらに、生の火

山灰の利用法として、コンクリート骨材、道路建造材、研磨材、セラミック配合物、不活性フィルター、増量材、農薬増量材、鉢植え植物のための肥料と土、油脂と油の吸収促進材への利用を提案している[24]。

国内でのガラス質火山砕屑物の利用研究は、1964年に鹿児島県、鹿児島大学が中心となって設立した鹿児島県資源開発協議会(旧鹿児島県未開発資源企業化対策協議会)をはじめとして、大学、国・公立研究所、民間研究所によって進められた[4, 5]。通産省九州工業技術研究所(旧九州工業技術試験所)では、1966年からシラスの有用化研究を重要課題の一つとして取り組んだ[5]。木村らは、1970年にシラスを電気炉で高温加熱し粒径範囲30~600 μ mの中空ガラス球(バルーン)になることを見出し、この“シラスガラス・マイクロバルーン(Shirasu-glass-micro-balloons)”の略称として、“シラスバルーン(Shirasu-balloons)”と命名した[25, 26]。シラスバルーンの製造法としては、電気炉、ロータリーキルン、熱風炉などを使って900~1000℃で焼成する方法が試みられてきたが、装置内での融着、製品のバラツキ、焼成コストなどの難点があり大量生産できなかった[27, 28]。そうした中、通産省北海道工業技術研究所(旧北海道工業開発試験所)は、高温の媒体流動層の中にガス分散板の下から流動化空気に火山灰を混合して吹き込む方法を考案した[29]。火山灰は流動層で瞬間的に発泡して粒径40 μ m~1mmのバルーンになった。必要な熱は空気にLPGを混合して流動層内で燃焼させ供給された[28, 29]。この媒体流動層は、従来法に比べて装置の構成が簡単で、熱効率がよく、炉内の温度を均一に保持できる特長を有し、焼成コストの低減や製品の均質化を目的としている[28]。この焼成方法により1971年に数社で企業化され、“シラスバルーン”の名称で出荷され、現在、シラス、白土または火山灰と呼ばれているガラス質火山砕屑物を焼成発泡した各種粒度の製品を、図1-3で示される各企業において自社ブランド名で販売している[19, 27, 30, 31]。

シラスバルーンの一般的製造法は、次のとおりである[17]。

ガラス質火山砕屑物→(選鉱：必要に応じて)→粒度調整→焼成→回収→製品
シラスバルーンの特長は、低かさ比重、不燃性、高融点、低熱伝導率、無色、無害、有毒ガスの発生がない、低価格などであり、その用途としては、軽量モルタル、OAフロアー、パネル、ロックウール天井材、プラスター、軽量PC板、セメント成形品などの無機建材用、FRP充填材、ポリエステル系パテ材、FRPパイプなどの樹脂系部材、建築用外装、機械塗装、下地処理用などの塗料用、屋上庭園用、鉢物用、ゴルフ場(芝用)などの土壌改良材用、その他、紙粘土、接着材、自動車用部材、農薬用特殊増量材、磁器用などの各種用途がある

[17, 31]。価格は、シラスバルーンの比重、粒度によって大きく異なるが、建材用(かさ比重0.2)のもので、トン当たり15~20万円(1987年当時)である[32]。シラスバルーンは、1971年の企業化からその後の企業参入もあり生産量が伸び、1985年に約5,000トン、1989年に10,590トン、1991年には14,250トン生産されている(図1-4)[30-32]。

シラスバルーンが企業化されてから20数年になり、年間1万トン以上生産され、用途も多岐にわたっており、工業原料・素材として一定品質規格のものが安定供給されることが求められているが、日本工業規格(JIS)での規定がない。そこで、VSI(火山ケイ酸塩工業)研究会では、独自に「シラスバルーン標準規格案」を作製し、通産省工業技術院標準部にJIS制定の要望書を提出しているが、最近の国際化、ISO規格との関連性等の問題もあり、工業技術院標準部ではそのままの形でのJISへの提案は困難であるとの考えを示している[19]。

1.3 ガラス質火山岩の利用研究

ガラス質火山砕屑物の焼成発泡性が確認されるはるか以前から、真珠岩などのガラス質火山岩を軟化温度内で急加熱すると、その体積が5~40倍と膨張し無数の気泡をもった球状体~粒状体となることが広く知られていた[18, 33-35]。そのガラス質火山岩は、マグマが急冷固結してできた熔岩の一種であり、含有水量の多いものから松脂岩(含有水>5%)、真珠岩(2~5%)、黒曜岩(<2%)と分類され、その賦存量は、世界中で約8億トンと見積もられている[33, 36, 37]。真珠岩は、英名でパーライト(Perlite)というが、アメリカでは原石をCrude perliteまたは、Perliteといい、焼成した製品をExpanded perliteと呼ぶ[18, 38]。現在、商取引で“パーライト”といえ、その焼成品に使われ、JISでも、原石を粉碎、焼成、発泡させたものを“パーライト”と規定している[18]。パーライトの一般的製造法は、次のとおりである[18, 38]。

原石(ガラス質火山岩)→(乾燥・粉碎・分級)→精石→(焼成・捕集)→製品(パーライト)

パーライトは、断熱性、軽量性、遮音性、保水性および通気性などの特性に優れるため、各種の工業原料、建築材料、土壌改良材および断熱材などとして幅広く使用されている[35, 38]。パーライトの工業的生産は、1946年に米国アリゾナ州の5社で4,750トンの生産量でスタートし、その後の急速な建築資材需要に伴い世界各地に拡大(主要生産国:米国、ギリシャ、旧ソ連、中国、トルコ、日本等)し、1997年の世界生産量は184万トン(中国、ロシアを除外)である[35, 38]。米国では、32州の64の焼成工場が生産され、1997年に706、

000トン生産し、その用途の71%が建築構造製品に、11%がろ過助材、9%が園芸碎石、7%がファイラー、2%がその他となっている[39]。日本では1960年に三井金属鉱業が企業化に成功し、現在、数社が原石の採掘並びに焼成を行っており、国内約10社で1995年に20万トン(精石ベース)生産している[35, 38, 39]。世界各国で用いられているパーライトの原石は真珠岩のみで、黒曜岩(日本国内生産量の18.8%)と松脂岩(15.1%)を真珠岩(66.1%)とともに原石として使用しているのは日本のみである[38]。パーライトの焼成炉は、大別して縦型静置炉と横型回転炉があり、精石の特性や製品の種類により選別される[38]。パーライトの分類については、日本工業規格(JIS-A5007)で、建築用や断熱用に使用する種類と粒度を表示しているが、市場では各メーカーが独自に表示した銘柄(種類、型別、粒径、1袋の重量)が流通する[18]。米国では、ASTMでその規格が定められている[34]。日本のパーライトは、そのほとんどが国内消費され、用途の50%以上が窯業系サイディングボードで、土壌改良・農園芸用途で約25%、次いでろ過助材、保温保冷用途が続いている[35]。このろ過助材や窯業系サイディングボード向けには、パーライトを破碎した製品が用いられている[38]。価格は、原石によって異なるが、真珠岩を焼成発泡した製品で、トン当たり75,000円位(1987年当時)である[32]。

1.4 微粒シラスバルーン

国内のシラスバルーン製造企業主要6社の1989~1992年における年間生産量の推移を、図1-4に示す[31]。1991年までは徐々に増加していたが、1992年には12,340トンと減少した[31]。シラスバルーンが生産量が伸び悩む中、市場の要求の一つとして、より微細なシラスバルーンが望まれてきたが、1991年時点では、最も微粒の製品は20 μ m程度であり、それ以下のものは現状の原料および装置では製造できないとされていた[40]。以下、本論文では平均粒径20 μ m以下のものを微粒シラスバルーン(Fine Shirasu-balloons)と称する[41]。微粒シラスバルーンの製造には、平均粒径20 μ m以下の微細な原料を必要とするが、天然にはそのような粒度のものが少ないので、原料を粉碎して粒度調整を行う必要がある[40]。この粒度調整した10 μ m以下の原料は、単に電気炉により熱処理してもほとんど発泡しない。この理由は、木村らによると、加熱による水分の粒子外への拡散を抑えていた風化表面層のほとんどが同時に破壊されること、微粒子になるほど加熱により水分が粒子外へ短時間で拡散しやすく、発泡源の水分がガラスの軟化時までには無くなるためとされている[40]。そこで、九工研では、10 μ m以下に粉碎した原料を塩酸溶液中で水熱処理する

ことにより、ガラス中の水分を増大させ、さら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[40]。

1.5 セラミックス多孔体

現在、セラミックス多孔体に要求されているものは、一定の機械的強度および均一な多孔性組織である。すなわち、均一なサイズの気孔が均一な空間分布をもち、高い気孔率を有し、なおかつ使用条件の多様化とともに高い強度が要求されている[41]。しかし、高気孔率と高強度は相反し、これら双方を満足させることはこれまでの製造技術では困難であった。セラミックス多孔体は、断熱材、軽量壁材等の建築材料、吸音剤、排ガス浄化用フィルター、バイオリクター用など幅広い用途があり、機能性をもつ新素材として開発が進められている[41]。陶磁器業界においては、軽量化と高強度を両立した軽量陶磁器の開発が望まれている。

一方、ICパッケージのアルミナ基板材料として要求される条件として、高電気抵抗性、十分な機械的強度、ICチップとの熱膨張率の整合性、低誘電率、密封性、化学的および環境安定性、無毒性、低コスト、製造性がある[42]。コンピュータの信号処理の高速化のためには、セラミックス基板の信号伝搬遅延を短縮する必要があるため、誘電率の低い基板材料が要求される。近年、緻密な無機材料を低誘電率化する方法として、材料内部に気孔(比誘電率 1.0)を導入する手法が試みられている[42, 43]。

1.6 本研究の目的

シラスバルーンの高付加価値化、新規需要の開拓を図る一つの方法として、シラスバルーンの微粒化がある[44-48]。しかし、シラスバルーンの微粒化については、水熱処理法と電気炉による焼成を組み合わせた方法が研究されているが、シラスバルーン製造企業が採用している媒体流動層を用いた焼成方法がテストされておらず、実用化へ向けた十分な研究は行われていない[18, 44-48]。本研究では、媒体流動層を用いた微粒シラスバルーンの製造における問題点を指摘し、焼成前に乾式表面処理法を取り入れた新しい微粒シラスバルーンの製造方法について解説し、原料のガラス質火山砕屑物の発泡特性と含有水の関係を明らかにした[44-48]。また、その製造法の応用として、ガラス質火山岩を用いた微粒パーライトの合成を行い、ガラス質火山岩の性状と発泡性との関係が、ガラス質火山砕屑物の場合と整合性が高いことを明らかにした[49]。そして、微粒シラスバルーンの特

性を評価し、微粒シラスバルーンを用いた軽量アルミナ複合体および軽量陶器複合体の作製を行い、その特性を明らかにした[50-53]。

本論文は、全7章で構成され、それぞれの内容は以下のとおりである。

第1章の序論では、シラスの性状とシラス類似のガラス質火山砕屑物およびガラス質火山岩を用いた焼成発泡体(シラスバルーンおよびパーライト)の研究の経緯を述べた。そして、微粒シラスバルーンの開発の経緯を解説し、本研究の意義、背景および目的について述べた。

第2章では、市販シラスバルーンの物性を評価し、望まれている微粒シラスバルーンの物性を明らかにした。そして、微粒シラスバルーンの製造法について考察した。粉碎しただけの原料粉体を媒体流動層に供給すると、粉体の強い凝集性のために、配管中での閉塞や流動層での融着が生じやすく、低かさ密度の微粒シラスバルーン的大量生産ができない。そこで、原料の粉碎工程後または粉碎と同時に乾式の表面処理を行い、原料粉体の流動性、噴流性を向上させることによって、配管中での閉塞が解消し、連続供給が可能になり、低かさ密度の微粒シラスバルーンの製造が可能となった。表面処理実験には4種の処理剤を用い、その処理効果および予熱の微粒シラスバルーンの物性に及ぼす影響について検討した。その結果、乾式表面処理において、対原料比1.0mass%以下の添加量で、無処理よりも流動性と噴流性が向上し、媒体流動層で連続供給が可能であることを確認し、乾式粉碎と同時に表面処理を行う方法が、より効果的であることを明らかにした。そして、予熱実験により、300℃以下の予熱が微粒シラスバルーンの出泡性に大きな影響を与えることを明らかにした[44, 45]。

第3章では、ガラス質火山砕屑物の発泡性について考察した。シラスバルーン原料として用いられている国内5種類のガラス質火山砕屑物の物性を評価し、媒体流動層を用いた微粒シラスバルーン製造実験における原料の発泡特性と含有水との関係を検討した。そして、ガラス質火山砕屑物の脱水量が多いほど発泡しやすいことを明らかにした。また、原料に含まれる水の存在とガラス骨格構造について、原料の赤外吸収スペクトルを解析した結果、ガラス質火山砕屑物の発泡性が、原料中の水含有量のみでなく、水の存在状態も影響していることを明らかにした[46, 47]。微粒シラスバルーンと市販のバルーン(シラスバルーンおよびガラスバルーン)の特性を評価し、比較検討した[48]。

第4章では、ガラス質火山岩の発泡性について考察した。ガラス質火山岩の粉碎原料を媒体流動層により急速加熱することにより、平均粒径20μm以下で低かさ密度の微粒パー

ライトの製造実験に成功した。そして、ガラス質火山岩の性状と発泡性の関係が、ガラス質火山砕屑物の場合と整合性が高いことを明らかにした。そして、媒体流動層では、空気の少ない還元雰囲気急速加熱発泡が行われるため、原料に含まれる鉄分が酸化し難く、焼成発泡体が高白色度になることを明らかにした[49]。

第5章では、微粒シラスバルーンのアルミナ系軽量複合体への応用について考察した。アルミナマトリックスに微粒シラスバルーンを加え、空气中、1300~1500℃で1時間焼成して製造したシラス/アルミナ系軽量複合体の物性を測定し、低誘電率のアルミナ系基板として有用であることを示した。この軽量複合体は、低かさ密度、低誘電率であるという特徴を持ち、1400℃の焼成温度で最大の曲げ強度を示し、比誘電率はアルミナ焼結体より低い値を示した。また、微粒シラスバルーンの原料である微粉碎シラスを用いた軽量複合体についても同様に製造し、その特性を明らかにした[50, 53]。

第6章では、微粒シラスバルーンを用いた軽量陶器への応用について考察した。陶器素地の乾粉と各種シラスバルーンと水および水ガラスを混合した泥しょうを作製し、石膏型で成形後、空气中1150~1250℃で1時間焼成して焼成体を得た。その物性を評価した結果、陶器素地に微粒シラスバルーンを添加すると焼成体の開気孔率を低減させ、閉気孔率を増大させることを明らかにした。また、微粒シラスバルーンの添加により、低かさ密度化したにもかかわらず、強度を低下させることなく高气孔率化することが可能であることを明らかにした[51, 52]。

第7章には、以上の結果を総括した。本研究は、ガラス質火山砕屑物のみならずガラス質火山岩を含めた、世界中に豊富に存在するガラス質資源を用いて、効率的に微粒バルーンを製造するプロセスを確立し、提供するものである。そして、本研究で得られた微粒バルーンが、アルミナ系軽量複合体、軽量陶器に軽量フィラーとして利用できることを明らかにし、ガラス質資源を用いた微粒バルーンが幅広い分野へ利用される可能性が高いことを示唆した。最後に、微粒シラスバルーンの実用化の現状と今後の応用について考察した。

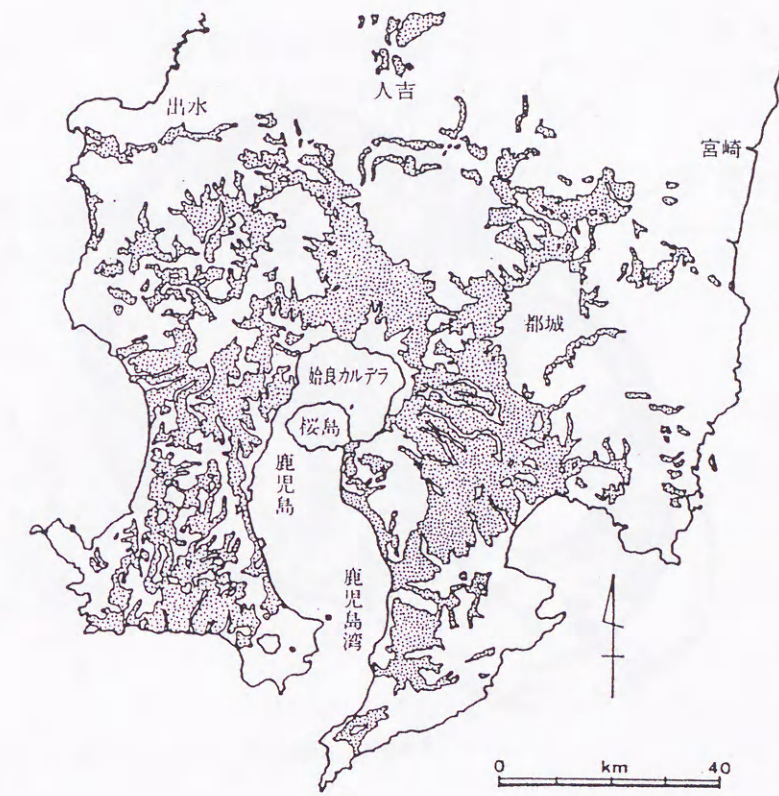
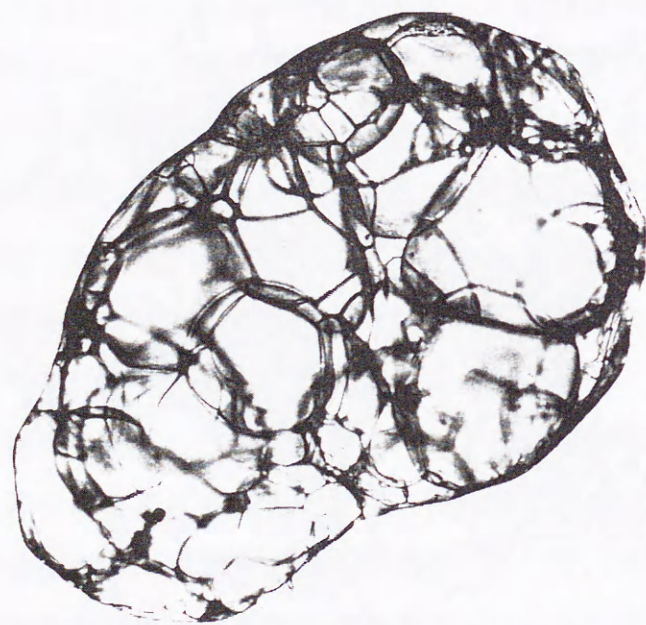


図1-1 南九州におけるシラスの分布



Single "popped" ash particle, $\times 150$.

図1-2 "Popped volcanic ash" の光学顕微鏡写真



図1-3 シラスバルーン製造企業

2.1 緒言

軽量フィラーの中でバルーンと呼ばれる微小中空球は、軽量・断熱性という優れた機能を持ち、等方性であるため、マトリックス材料に異方性を与えない。成形加工時には、粘性抵抗を小さくし、流動性やハンドリング性に優れ、成形体の寸法安定性や切削加工性に優れるなどの特徴をもつ[54, 55]。バルーンの使用は、海洋浮力材、耐圧軽量部材、塗料・パテ増量材、白色顔料代用、工業用爆薬、反応塔充填材、セメント系建築材料、紙粘土、熱硬化性・熱可塑性樹脂などである[54, 56]。

シラスバルーンは、ガラス質火山砕屑物を焼成発泡させたもので、主成分はアルミノケイ酸塩ガラスからなる。木村らは、シラスを電気炉で高温加熱し、数十 μm の中空ガラス球になることを見出し、シラスバルーンと名付けた[57]。その大量生産法として、三井および本間らによって、高温の媒体流動層を用いて粒径40 μm ~1mmのシラスバルーンの製造法が考案された[28, 29]。シラスバルーンの特長は、低かさ比重、不燃性、高融点、低熱伝導率、低誘電率、無色、無害、有毒ガスの発生がない、低価格などであり、1992年には約12,000トン/年が国内で生産されるまでになっている[47]。これらは、建築資材、ろ過助材、園芸用、塗料、紙粘土、爆薬増感材などに利用されている[48, 54]。近年、市場からの高付加価値化に対する要求の一つとして、シラスバルーンの微細化がある。

本章では、市販のシラスバルーンの物性を評価し、望まれている微粒シラスバルーンの物性を明らかにした。そして、原料粉体の表面処理により流動性、噴流性を改善させ媒体流動層により連続焼成することによって平均粒径20 μm 以下で低固めかさ密度の微粒シラスバルーンを工業的に製造する方法について述べる[45]。また、原料粉体の予熱による水分量の調整が微粒シラスバルーンの物性に及ぼす影響についても検討を加えた。本章では、表面処理剤の効果と媒体流動層を用いた微粒シラスバルーンの製造プロセスおよび予熱の影響について述べる。

2.2 実験

2.2.1 市販のシラスバルーン

市販のシラスバルーンのサンプルとして、ウィンライト(アクシーズケミカル製)を16種類、SILAX(シラックスウ製)を9種類、シリカバルーン(釧路石炭乾溜製)を7種類、サン

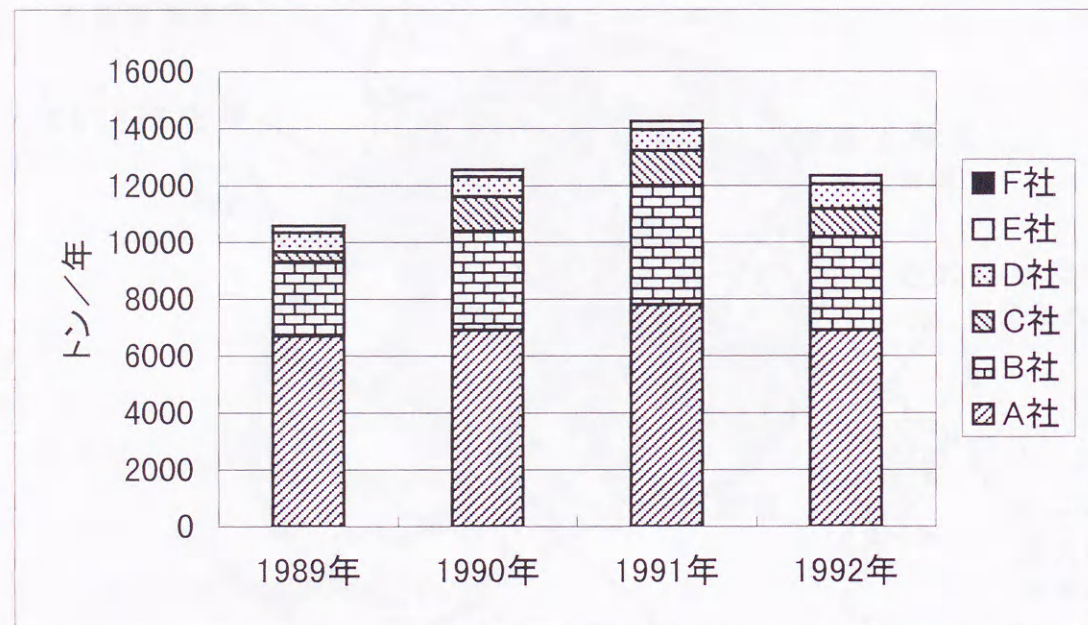


図1-4 シラスバルーンの年間総生産量(6社)の推移

キライト(三機化工建設製)を3種類, タイセツバルーン(美瑛白土工業製)を4種類, DSRF(大建工業製)を1種類, スーパーバルーン(昭和化学工業製)を2種類用いた。これらは, ガラス質火山砕屑物を選鉱選別し粒度調整後, 主に媒体流動層により1000℃前後で焼成して製造されている。

2.2.2 製造工程

図2-1に示す工程で, 平均粒径20 μm 以下の微粒シラスバルーンを製造した。シラス原料は, 柏原産業製の吉田シラスを用い, 衝突板式JET気流粉碎分級装置(日本ニューマチック工業製IDS-II型)によって平均粒径10 μm 以下に粉碎した。原料粉体の化学組成を表2-1に示す。その微粉碎シラスを後述する方法で乾式表面処理した後, 媒体流動層により焼成発泡させた[46-48]。図2-2に媒体流動層の全体構造を示す。流動層部分は, 高温度に予熱された直径約1mmの珪砂により, 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, 焼成温度が800~1200℃まで変えられ, $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内で温度制御できる。原料粉体は, 燃焼ガスととも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。焼成温度は1000℃, 最高温度到達時間は, 0.05~0.06秒以下であり, 1秒以下の滞留時間で微粒シラスバルーンを製造した[47]。原料処理量は約1kg/時間で行った。

2.2.3 物性測定

粉体特性としては, 粒度分布, 固めかさ密度, 示差熱重量分析(DTG), 安息角, 崩潰角, 差角, 粒子密度, 密度分布の測定を行った。

粒度分析は, 875 μm 以下の粒子からなる試料については, レーザー回折式粒度分析装置(Sympatec社製HELOS-RODOS)を用い, 付属の気流分散装置または水中分散装置を用いて乾式分散または湿式分散して粒度分布および平均粒径を測定し, 875 μm 以上の粒子を含む試料については, JISふるいにより分粒し, ふるい下累積分布から平均粒径を求めた。

示差熱重量分析は, Thermo plus(理学電機製)を用い室温から1000℃まで10℃/分の昇温速度で測定して求めた。

固めかさ密度, ゆるみかさ密度, 安息角, 崩潰角, 差角, 圧縮度などの粉体物性[58]は, パウダテスタPT-E型(ホソカワミクロン製)を用いて測定した。固めかさ密度は, 専用の金属製カップ(内容積100 cm^3)を用いて, タップ高さ18mm, タップ速度60回/分, タップ回数200回の条件で測定した。ゆるみかさ密度は, 上記のカップに専用の振動ふるいを通して20~30秒で粉体を堆積させて測定した。安息角は, 専用のテーブルカップベースに3分間ロート先端から粉体を堆積させ, 分度器スタンドにより粉体の稜線の傾斜角を測定した。崩潰角は, 安息角測定後, 専用のショッカーの錘で3回ショックを与えた後の稜線の傾斜角を測定した。安息角と崩潰角の差が, 差角である。スパチュラ角は, 専用の測定用昇降台に粉体を盛り上げ, 静かに台を降ろして, スパチュラに堆積した粉体の側面の傾斜角を測定し, 付属のショッカーの錘で1回ショックを与えて再度傾斜角を測定し, ショックを与える前の測定値との平均値をスパチュラ角とした。圧縮度は, ゆるみかさ密度(A)と固めかさ密度(P)から下記の式[58]で算出した。

$$\text{圧縮度} = 100 \times (P - A) / P (\%)$$

凝集度は, 2gの粉体を, 専用の3種類のふるいを用い, 振幅1mmで所定時間振動させ, 各ふるいに残った粉体を秤量して, 凝集度の式[58]により求めた。分散度は, 10gの粉体を約0.6mの高さから時計皿に落下させ, 時計皿に残った粉体重量から下記の式[58]で分散度を求めた。

$$\text{分散度} = (10 - \text{時計皿に残った粉の重量g}) \times 10 (\%)$$

流動性指数は, 安息角, 圧縮度, スパチュラ角, 凝集度の流動性指数表[58]における各指数の合計した数値で示した。噴流性指数は, 流動性, 崩潰角, 差角, 分散度から噴流性指数表[58]における各指数の合計した数値で示した。

粒子密度は, マルチピクノメーターMVP-1型(湯浅アイオニクス製)を用い, Heガス置換法により求めた供試体の体積とその重量から算出した。

密度分布は, 重液分離の手法で求めた。試料0.02gを10ml容遠沈管に秤量し, エタノール/プロモホルムで調整した比重既知の重液10mlを加え, 超音波分散後2500rpmで20分間遠心分離した。上部に少量のアセトンと静かに加え浮揚物を含む上層と中間層をスポイトで排出した。沈降物をエタノールで2回洗浄し, 乾燥後秤量した。重液は, エタノール/プロモホルム混合液で密度0.78~2.49(10^3kgm^{-3})の密度差0.09(10^3kgm^{-3})間隔のものを調整した。それぞれの重液での浮揚率(重量分率)から重量基準の密度分布を求め, 各分画の平均密度から体積基準の密度分布を計算した。この密度分布は, 2回測定の平均値で求めた。

粒子形状は走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-840)により観察した。

2.3 結果および考察

図2-3に、市販のシラスバルーン40種類の平均粒径と固めかさ密度の関係を示した。後述(第3章)するように、市販のシラスバルーンとしては、平均粒径11.2~1395 μm 、固めかさ密度0.08~0.48(10^3kgm^{-3})の範囲の製品が存在している。しかし、平均粒径20 μm 以下でかつ固めかさ密度0.47(10^3kgm^{-3})以下の製品は存在しないことが判った[48]。シラスバルーン製造企業で用いている媒体流動層では、凝集性の強い原料粉体(特に平均粒径10 μm 以下)を供給すると、原料の定量供給が困難になるため、配管中での閉塞や流動層での融着が生じやすく、原料粉体の熱処理が不均一になり、低固めかさ密度の微粒シラスバルーンの大量生産ができない。そこで、粉碎工程の後に表面処理を導入すること、または粉碎と同時に表面処理を行うことにより、原料粉体の流動性、噴流性を向上させることによって、媒体流動層における配管中での閉塞が解消し、連続供給可能になり、低コストで大量に微粒シラスバルーンが生産できることを見出した[45]。

2.3.1 連続製造における粉碎同時表面処理

表面処理方法としては、乾式粉碎と同時に進行する方法が、より効率的であり、湿式法より低コストで表面処理できる。この粉碎を同時に行う表面処理実験には、メチルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニングシリコン製SZ6070、純度98%)、シリコーンレジンを溶液(東レ・ダウコーニングシリコン製SR2410、不揮発分23mass%、溶媒：リグロイン・トルエン)、ジメチルポリシロキサン(東レ・ダウコーニングシリコン製SH200)およびステアリン酸カルシウム(和光純薬製一級)を用いた。粉碎装置には、振動ミル(中央化工機製BMC-15型)を用い、内容積0.15 m^3 のアルミナライニング筒を使用した。

まず、粉碎媒体のアルミナボール($\phi 15\text{mm}$)6kgと吉田シラス2kg、および上記表面処理剤を対原料比で0.5mass%装填し、バッチ粉碎で2時間粉碎した。粉碎後の平均粒径は、いずれも7 μm 以下で、滲水性を示し、100%水に浮揚した。次に、表面処理剤を硬化または定着させるために、80、200、300 $^{\circ}\text{C}$ で各12時間以上の熱処理を行った。加熱後、室温に放冷し崩潰角を測定した。崩潰角は、自然流動しやすいほど小さな値を示す。図2-4に、表面処理後の崩潰角と熱処理温度の関係を示す。ほとんどの場合、無添加よりも崩潰角が小さくなり、自然流動しやすくなっている。ステアリン酸カルシウムの融点は179~180 $^{\circ}\text{C}$

であるため、高温での熱処理は不適であり、80 $^{\circ}\text{C}$ 加熱が最も効果的に作用している。メチルトリメトキシシランとジメチルポリシロキサンは、各温度で安定して崩潰角が小さくなっている。シリコーンレジンは、粉碎直後の室温で最も崩潰角が小さくなっており、粉碎時の摩擦熱で硬化反応が完結したものと考えられる。無添加、メチルトリメトキシシランおよびジメチルポリシロキサンは200 $^{\circ}\text{C}$ で、ステアリン酸カルシウムは80 $^{\circ}\text{C}$ で、シリコーンレジンは室温で、それぞれ最も崩潰角が小さくなり、最適加熱温度に差が認められた。しかし、後述する理由で、低固めかさ密度の微粒シラスバルーンを得るためには、200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱は不適であることから、表面処理剤としては、比較的低温度で流動性、噴流性が得られるものが望ましい。これらの処理剤は、80 $^{\circ}\text{C}$ 加熱あるいは加熱なし(室温)でも無添加より7 $^{\circ}$ 以上崩潰角が小さくなっており、十分な流動性を示し、媒体流動層での連続供給が可能であった。

2.3.2 連続製造における粉碎後表面処理

微粒シラスバルーンは、後述の密度分布に見られるように、粒子密度2.40~0.78(10^3kgm^{-3})の範囲でなだらかな分布を示し、粒度も小さいので、焼成発泡後に粒度調整することは非常に困難である。そこで、バルーンの粒度調整のためには、原料粉体の粒度調整が必要になる。粒度分布の狭い微粉体の製造装置としては、衝突板式JET気流粉碎分級装置が適しているが、揮発性の有機溶媒を含む表面処理剤を粉碎と同時に使用することは、困難であり効率的でない。そこで、この装置で粉碎分級した微粉碎シラスと0.5~2mass%(対シラス比)の表面処理剤および混合媒体の樹脂被覆鉄ボール($\phi 25\text{mm}$)を、V型混合器(池本理化工業製)に装填し、30分間混合攪拌して微粉碎シラスの表面処理を行った。

表面処理剤としては、80 $^{\circ}\text{C}$ 以下の予熱で良好な流動性を示し、比較的安価な前述のシリコーンレジンを溶液を用いた。粉体特性としては、安息角、崩潰角、差角、噴流性指数、流動性指数で評価を行った。安息角、崩潰角、差角は、粉体混合処理後、80 $^{\circ}\text{C}$ で30分間熱処理して室温に放冷後測定した。安息角は、付着凝集性の強い粉体では大きな値を示し、流動性のよい粉体は小さな値を示す。差角は、大きいほど噴流しやすい傾向を示す。それらの角度と処理剤添加量の関係を図2-5に示す。1mass%以上でその処理効果が顕著に現れている。流動性指数[58,59]および噴流性指数[58,59]は、流動性、噴流性を0~100までの指数で数値化したもので、パウダテストでの測定値をCarrの指数表[59]に適用しており、同一物質について比較値を得る上では、実用上便利な方法である。流動性指数は、流

動性と架橋防止対策の程度を判定でき、流動性指数が39以下であれば、流動性は不良で、強力な架橋防止対策が必要であるとされている。噴流性指数は、噴流性とシール対策の程度を判定でき、噴流性指数が80以上であれば、非常に強い噴流性を示すと判定される。図2-6に、流動性指数および噴流性指数と処理剤添加量の関係を示す。表面処理剤1mass%以上の添加で、流動性指数が40以上、噴流性指数が80以上となり、無添加よりも流動性が向上し、非常に強い噴流性を示した。後述の焼成発泡試験では、この1mass%の表面処理後の原料を用いており、1mass%添加でも媒体流動層で閉塞を生じることなく、連続供給可能であった。

2.3.3 発泡に及ぼす予熱の影響

表面処理剤に必要な熱処理がバルーン化に及ぼす影響を調べるために、熱処理(予熱)後の原料粉体の物性と焼成発泡実験について検討した。前述のシリコーンレジンを溶液1mass%を用いて、粉碎後表面処理した原料粉体について、80℃で30分間加熱した原料と150、200、300℃で各12時間以上加熱した原料のDTG曲線を図2-7に示す。シリコーンレジン溶液は、不揮発分23mass%であり、80~1000℃までの熱分解によるシリコーンレジン溶液の減量が14mass%弱であったので、シラス重量に対して0.14mass%以下の減量しか示さない。また、シリコーンレジンの熱分解温度は、570℃付近であるが、DTGでの顕著なピークは認められず、80℃予熱した原料のDTG曲線が、無処理のシラス原料の水分の昇温脱離曲線[7]と同様な傾向を示したので、図2-7の原料粉体の脱離成分のほとんどは、水分であると考えられる。80℃予熱の場合は、260℃付近の大きな脱水ピーク(第I領域と呼ぶ)が観察され、500~700℃にブロードなピーク(第II領域)が認められる。第I領域での弱い結合の水脱離は、吸着水あるいは層間水によるもの、第II領域での強い結合の水脱離は、沸石水、結合水、構造水によるとされており[47]、第I領域が含水量の大部分を占める。80、150、200および300℃予熱した原料の1000℃加熱後の重量減から算出した水含有量は、それぞれ5.7、4.2、2.6および0.9mass%であり、DTG曲線の第I領域が大きく変化している。これらの原料粉体を、焼成温度1000℃、原料供給量約1kg/時間の同じ条件で発泡実験を行った。いずれの原料粉体も予熱後に十分な流動性を示し、媒体流動層で連続供給できた。この原料粉体は、平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ 、粒子密度 $2.36(10^3\text{kgm}^{-3})$ 、固めかさ密度 $1.1(10^3\text{kgm}^{-3})$ である。

図2-8に、微粉碎シラスと微粒シラスバルーンの走査型電子顕微鏡写真を示す。シラ

ス粒子が発泡して球状に膨張している様子が判る。図2-9には、微粒シラスバルーンの粒度分布と原料粉体の予熱温度の関係を示す。200℃以上で予熱した場合は、80℃予熱の場合よりも粒度分布が原料粉体側に近づいており膨張が抑制されている。300℃予熱では原料粒度と同程度になっており、ほとんど膨張していない。微粒シラスバルーンの平均粒径と原料粉体の予熱温度の関係を図2-10に示す。予熱温度が上昇するほど、バルーンの平均粒径が小さくなり、300℃予熱したバルーンの平均粒径は原料の約1.1倍であり、膨張していないことが判る。微粒シラスバルーンの粒子密度および固めかさ密度と原料粉体の予熱温度との関係を図2-11に示す。150℃以上の予熱温度において、その温度上昇とともに、粒子密度および固めかさ密度が大きくなる傾向を示し、300℃予熱では原料粉体と同程度になり、粒子密度から求めた体積膨張率も約1.1倍であり、発泡による中空化がほとんど起こっていないことが判る。150℃以下の予熱では、He置換粒子密度が200℃以上の予熱の場合よりも小さいことから、低粒子密度の微粒シラスバルーンを得るには、150℃以下の予熱が有効である。

一方、パーライトの製造においては、焼成時に分裂細粉化といわれる水分の急激な気化膨張による粒子分裂が起こりやすいので、この防止策として、300~600℃以下程度の予熱を行い余分な水分を除去して膨張率をコントロールしている[36]。微粒シラスバルーンにおいて、図2-11に示されるように、150℃で最も粒子密度が小さくなったのは、過発泡の原因になる余分な水分が除去されたために、バルーンの亀裂などが生じることなく密閉型の膨張が多く起こったためと考えられる。また、図2-9の粒度分布で、150℃予熱の場合、大きい粒度のものが80℃予熱の場合より多いのも、この理由によると考えられる。図2-12に150℃予熱の微粒シラスバルーンの密度分布を示す。水浮揚分(粒子密度 $1(10^3\text{kgm}^{-3})$ 以下)は、40vol%以上存在し、密度分布は、 $2.40\sim 0.78(10^3\text{kgm}^{-3})$ の範囲でなだらかな分布をしている。このことは、いろいろな発泡段階の粒子が存在することを示しており、過発泡による極端な分裂細粉化が生じていないことが考えられる。図2-9の粒度分布に見られるように、焼成発泡後は、微粉側の増大は認められず、粒度の大きい方へシフトしていることから、300℃以下で予熱した場合は、過発泡による分裂細粉化はほとんど生じていないと考えられる。

今回の予熱実験により、約500℃以上で脱離する水分量が他と同等であるにもかかわらず、150℃~300℃の予熱が、発泡に大きな影響を与えることが判った。すなわち、約500℃以上の高温で脱離する沸石水、結合水、構造水などの強い結合による水分は、ほとんど

発泡に影響せず、約500℃以下で脱離する吸着水あるいは層間水などの弱い結合による水分が発泡に大きく影響することが判った。

著者らは、先にガラス質火山砕屑物の焼成による発泡しやすさが、発泡源の水分が多いことと、ガラスの粘性低下という二つのことが関与していると解釈[47]したが、その水分のうち約500℃以下で脱離する水分量が、発泡しやすさに大きく影響することが明らかになった。

2.4 結言

市販のシラスバルーンの物性を測定し、望まれる微粒シラスバルーンの物性を明らかにした。また、シラスバルーンの製造工程において、原料粉体の流動性、噴流性を改善することによって平均粒径20 μm以下の微粒シラスバルーンを工業的に製造する方法を考案した。その表面処理の効果と原料粉体の予熱が微粒シラスバルーンの物性に及ぼす影響について検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

- [1] 市販のシラスバルーンとしては、平均粒径11.2~1395 μm、固めかさ密度0.08~0.48 (10³kgm⁻³)の範囲の製品が存在するが、平均粒径20 μm以下でかつ固めかさ密度0.48 (10³kgm⁻³)以下の製品は存在しないことが判った。
- [2] 振動ミルを用いて粉碎と同時に表面処理を行う場合、メチルトリメトキシシラン、シリコーンレジン溶液、ジメチルポリシロキサン、ステアリン酸カルシウムは、対原料比で0.5mass%の添加で、80℃加熱および加熱なしにおいて、いずれも無添加より崩潰角が7°以上小さくなり、媒体流動層で連続供給可能な流動性を示した。
- [3] 粉碎後にV型混合器でシリコーンレジン溶液を用いて表面処理する場合、1mass%以上の添加混合後、80℃30分間加熱するだけで、十分な流動性、噴流性が得られた。
- [4] 原料粉体を150℃で予熱した微粒シラスバルーンは、最も小さい粒子密度を示し、水浮揚分は40vol%以上であった。150℃以下の予熱では、微粒シラスバルーンのHe置換粒子密度が200℃以上の予熱の場合よりも小さいことから、低粒子密度のバルーンを得るには、150℃以下の予熱が有効である。
- [5] 媒体流動層を用いた急速加熱法による微粒シラスバルーンの製造においては、約500℃以下の低温度で脱離する水分が発泡に大きく寄与する。

表2-1 微粉碎シラスの化学組成

	Composition / mass %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Ig.loss	Total
Shirasu	69.72	12.60	3.36	2.89	1.59	1.56	0.29	0.28	5.85	98.14

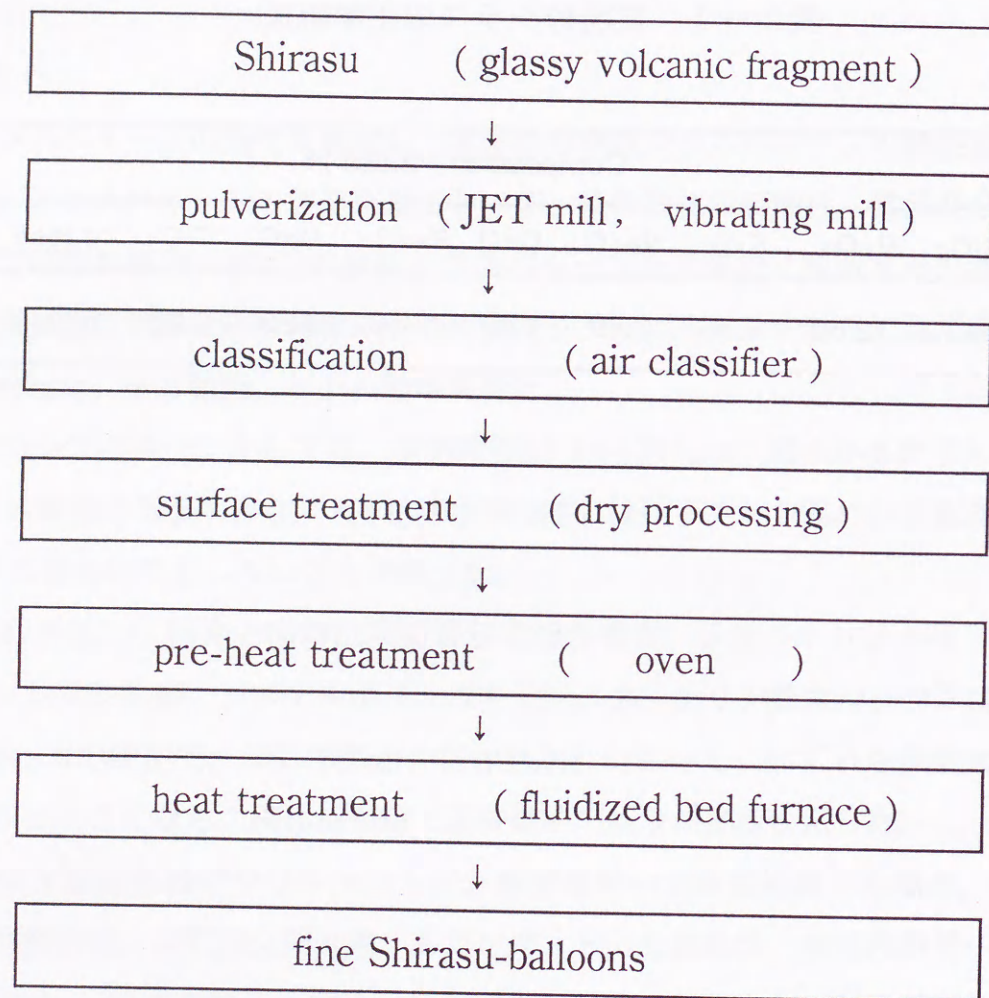
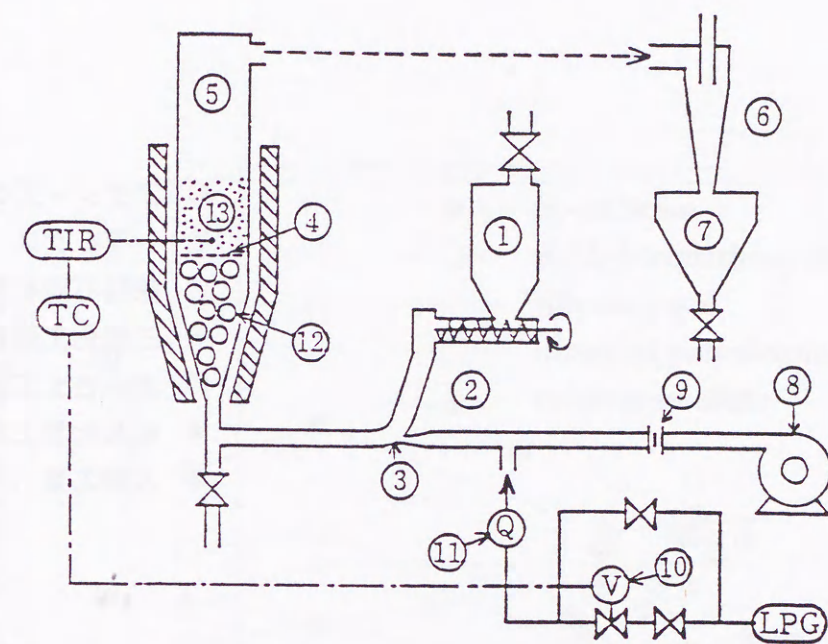


図 2 - 1 微粒シラスバルーンの製造プロセス



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. raw material hopper | 8. blower |
| 2. screw-feeder | 9. orifice meter |
| 3. mixer | 10. electromagnetic valve |
| 4. dispersion plate | 11. LPG flow meter |
| 5. furnace | 12. ceramics balls |
| 6. cyclone | 13. heating medium |
| 7. products hopper | |

図 2 - 2 媒体流動層の全体構造

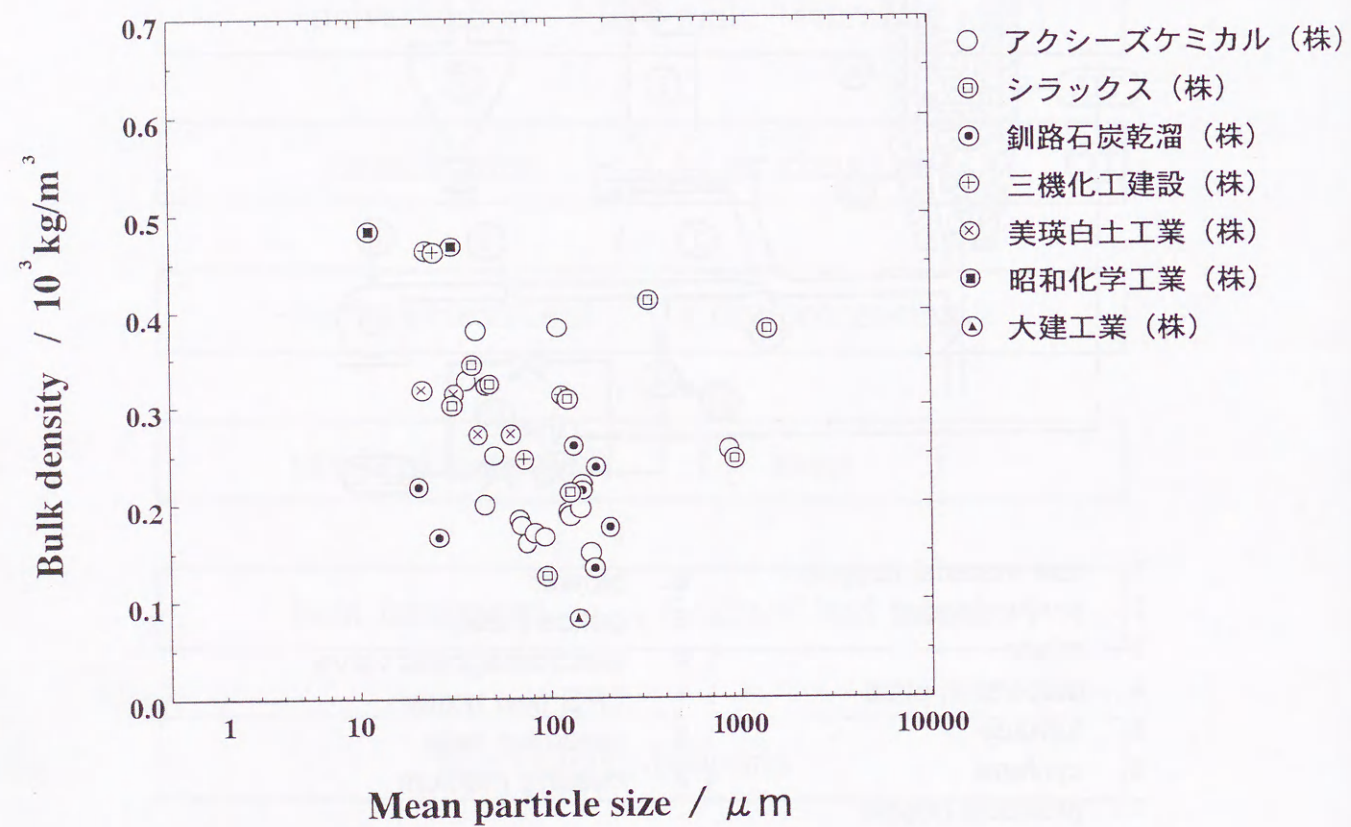


図 2-3 市販のシラスバルーンの平均粒径と固めかさ密度の関係

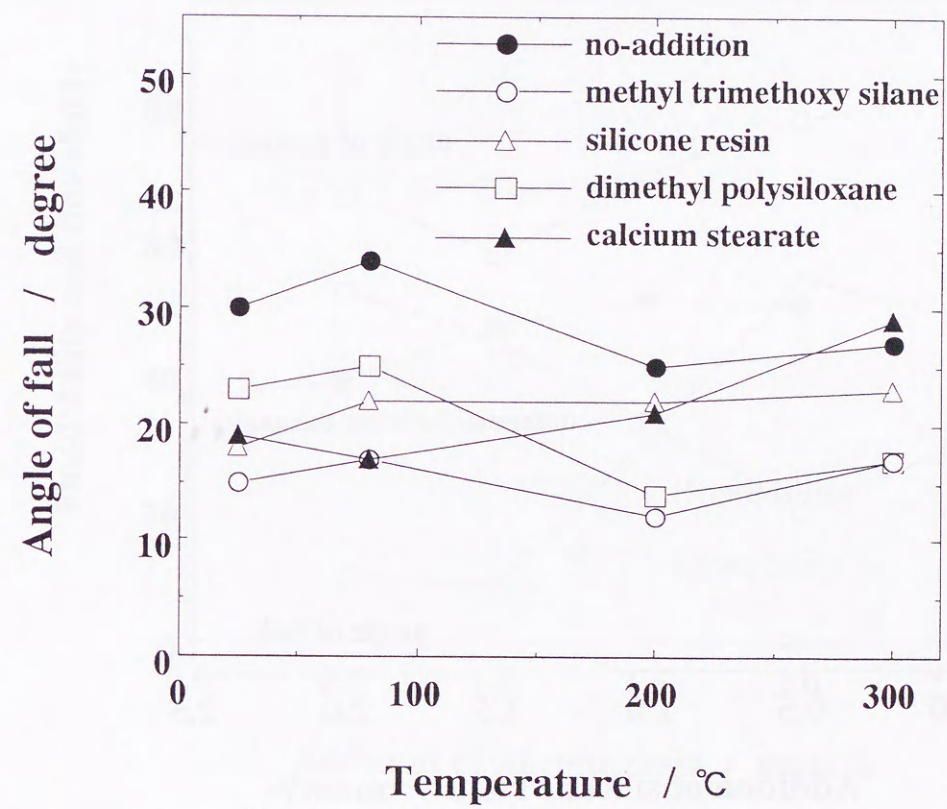


図 2-4 各種処理剤を用いた場合の熱処理温度(予熱)と表面処理後の微粉碎シラスの崩潰角の関係

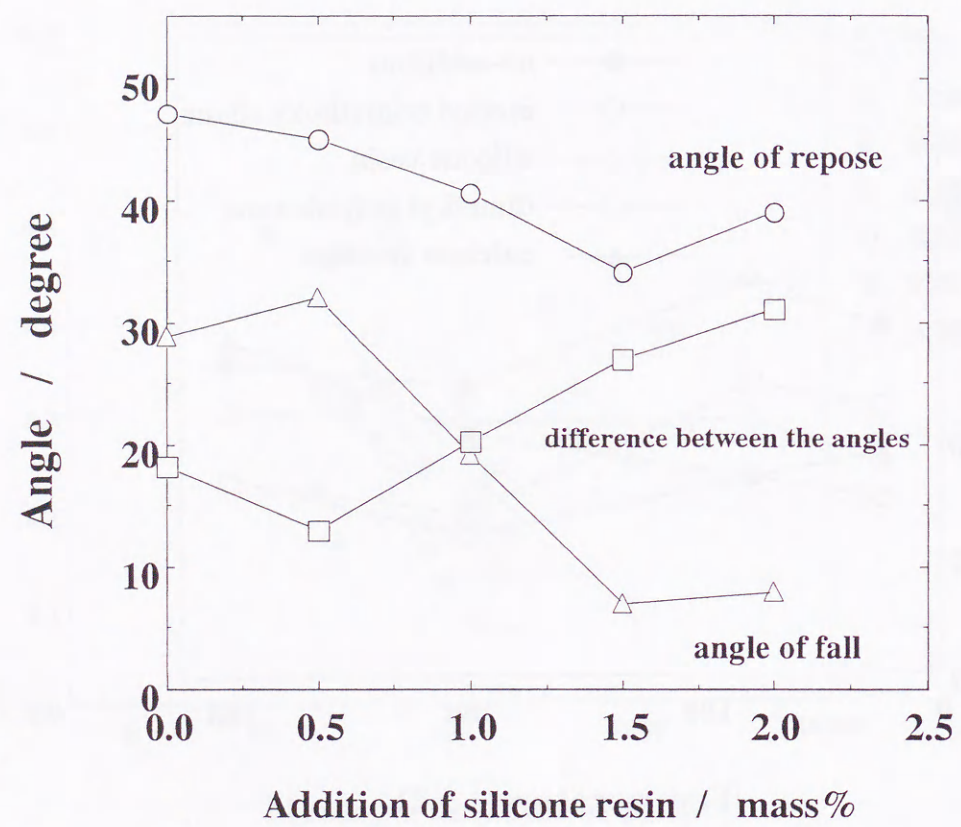


図 2-5 シリコンレジンを添加量と表面処理後の微粉碎シリカの粉体物性(安息角, 崩潰角, 差角)の関係

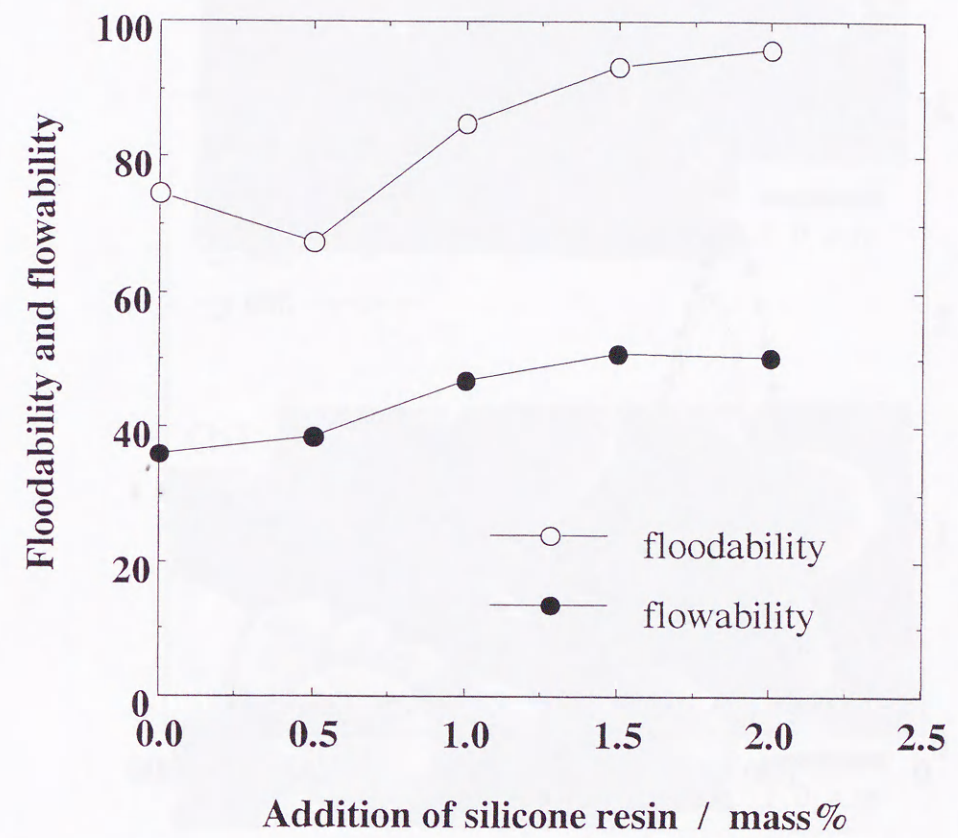


図 2-6 シリコンレジンを添加量と表面処理後の微粉碎シリカの粉体物性の関係
流動性指数: flowability, 噴流性指数: floodability

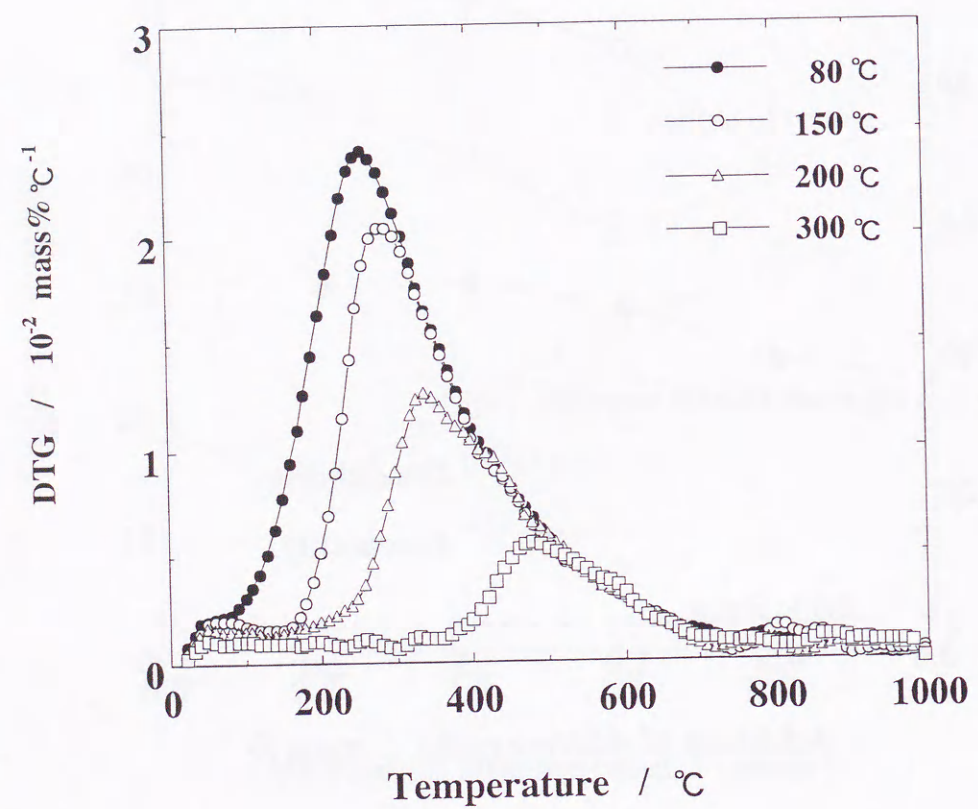


図 2-7 微粉碎シラスのDTG曲線における予熱の影響

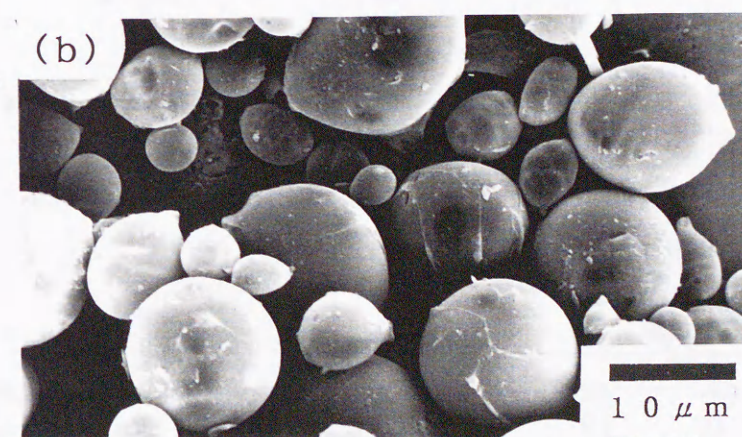
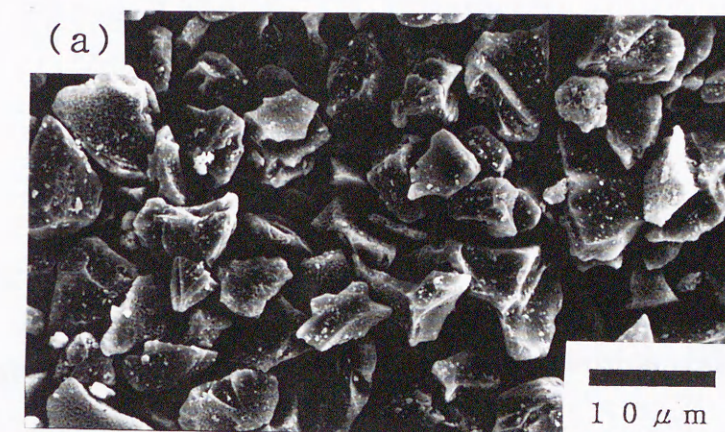


図 2-8 電子顕微鏡写真

(a): 微粉碎シラス

(b): 微粒シラスバルーン

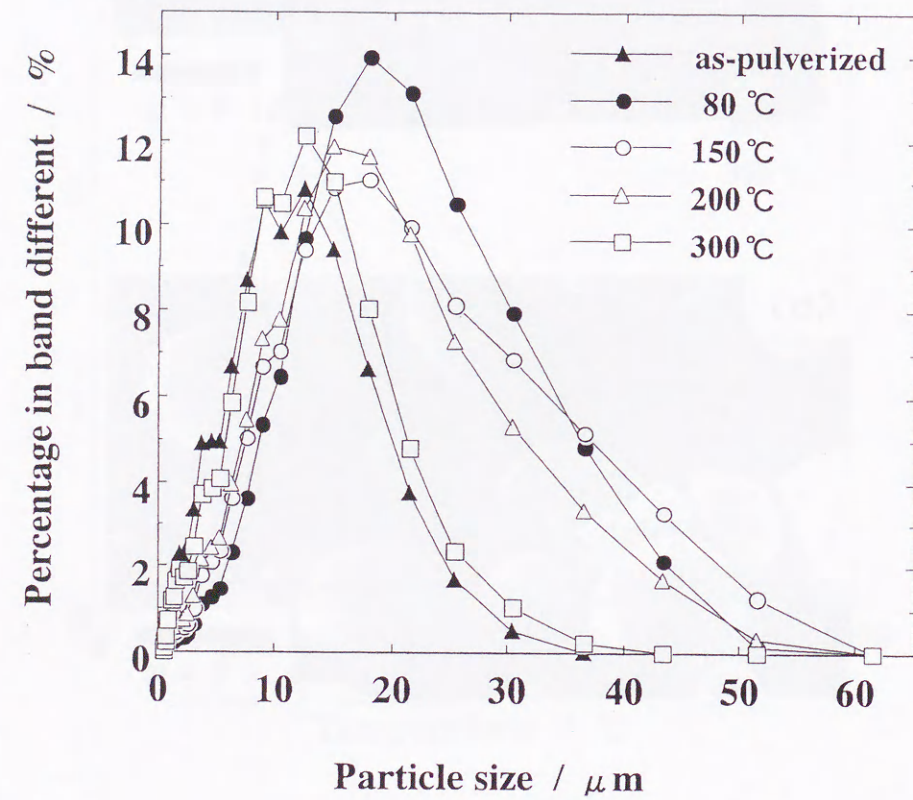


図 2-9 1000°Cで焼成発泡させた微粒シラスバルーンの粒度分布における予熱温度の影響

▲ : 焼成発泡前(微粉碎シラス)
 ● : 80°C予熱後焼成発泡 ○ : 150°C予熱後焼成発泡
 △ : 200°C予熱後焼成発泡 □ : 300°C予熱後焼成発泡

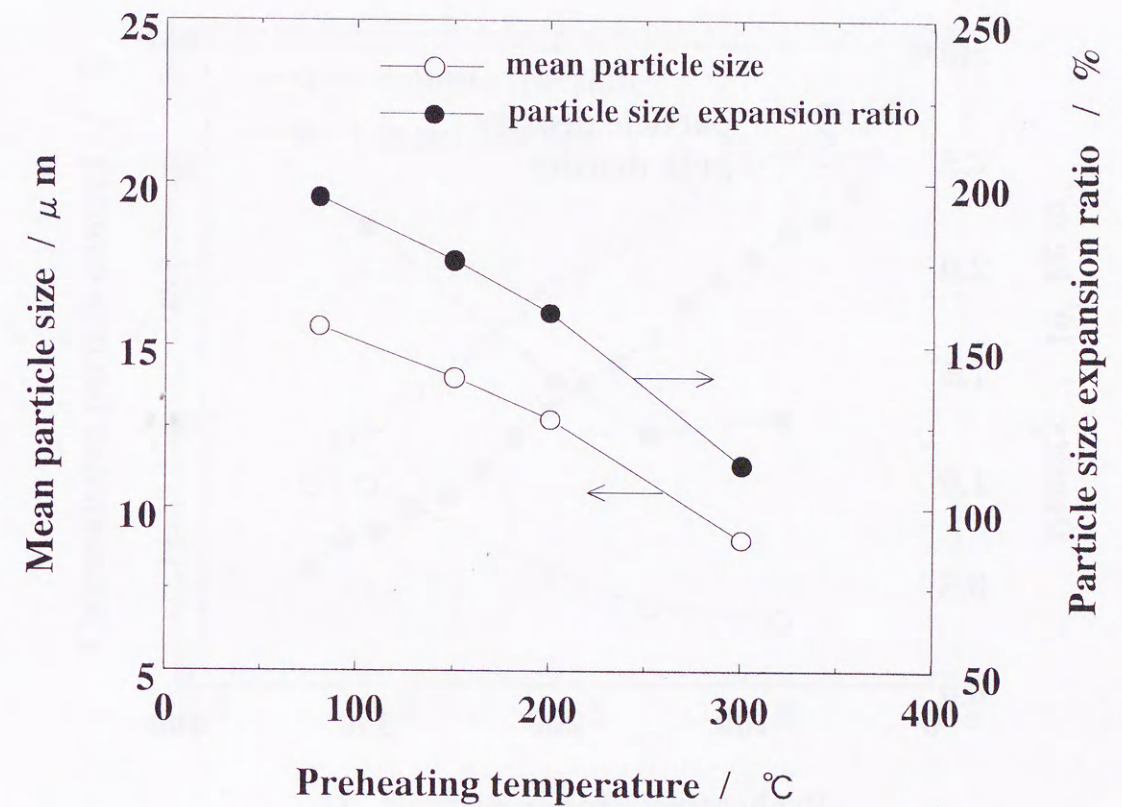


図 2-10 予熱温度と微粒シラスバルーンの平均粒径及び粒子直径膨張率の関係

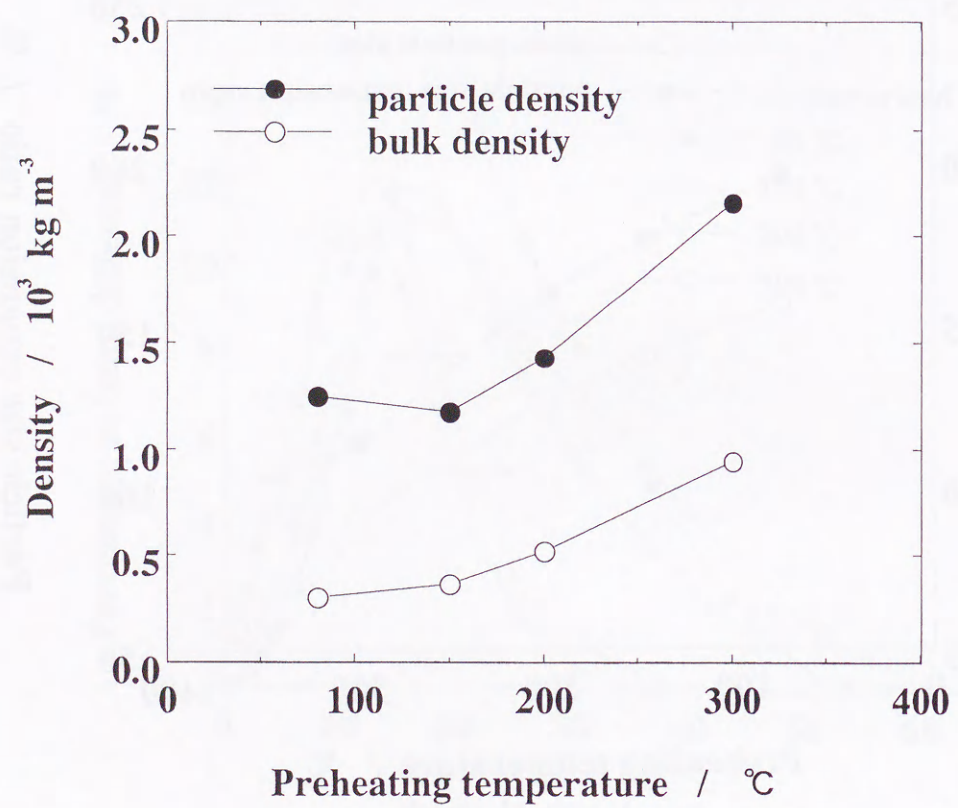


図 2-11 予熱温度と微粒シラスバルーンの密度
(粒子密度及び固めかさ密度)の関係

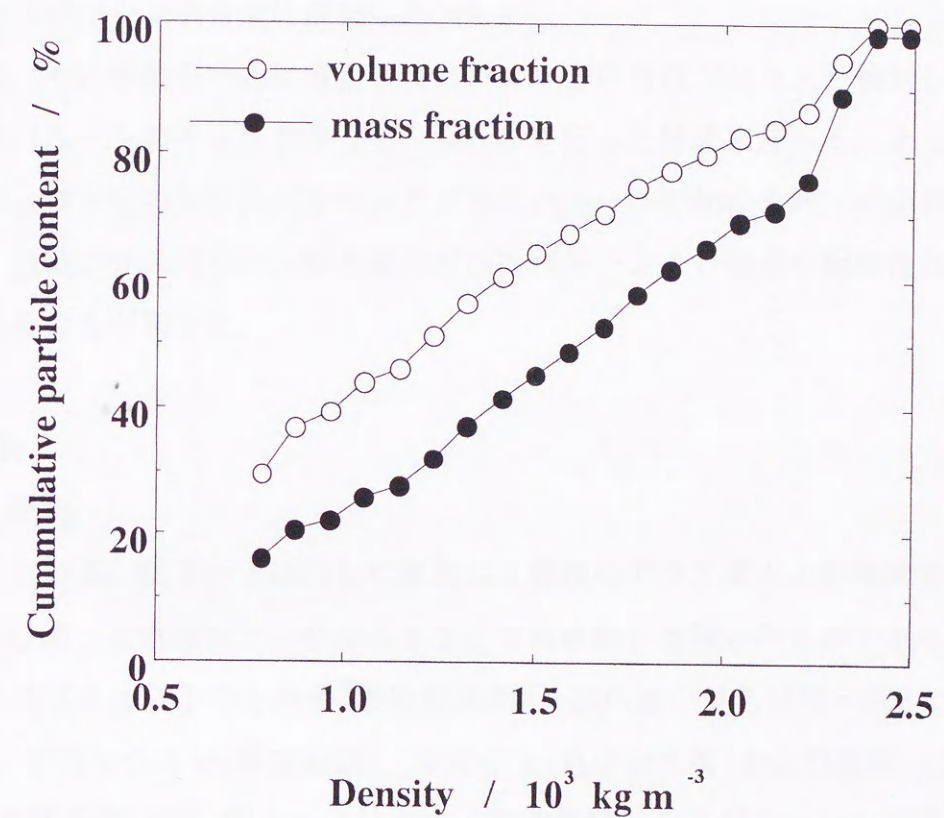


図 2-12 微粒シラスバルーン(150°C予熱)の密度分布
(体積区分と重量区分)

第3章 ガラス質火山砕屑物の発泡性

3.1 緒言

ガラス質火山砕屑物を加熱して焼成発泡体を得る場合の発泡源は、その中に含まれる水分である[40]。したがって、原料を粉碎した微粒子からバルーンを作製するとき、従来の手法では、昇温の際に水分が微粒子外に蒸発してしまい、ガラス軟化点では残存する水分がほとんどなくなり発泡しない。そこで、次の二つの手法が報告されている。一つは、九州工業技術研究所による水熱反応を利用したガラス中の水分の増加と風化表面層の生成である[40]。もう一つは、鹿児島県工業技術センターでの媒体流動層を用いた急速加熱による方法である[60]。後者の手法で、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下、固めかさ密度 $0.5(10^3\text{kgm}^{-3})$ 以下の微粒シラスバルーンの合成に成功した[46, 60]。

本章では、水の挙動を中心に微粒シラスバルーンの合成プロセスを検討し、合成された微粒シラスバルーンのキャラクタリゼーションを行った結果を述べる。また、微粒シラスバルーンおよび市販のシラスバルーンとガラスバルーンの物性を同一の条件で比較した。その結果、微粒シラスバルーンが市販のガラスバルーンより強度や耐熱性および化学的耐久性に優れることが判った。

3.2 実験

3.2.1 原料

出発原料として、図3-1に示した産地の5種類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ものである。

新城シラスは 3mm 以下の分級品(清新産業製)、加久藤シラスは $75\sim 600\mu\text{m}$ の分級品(清新産業製)、吉田シラス(柏原産業製)、中野白土(丸中白土製)および美瑛白土(美瑛白土工業製)は、原鉱を用いた。図3-2に示す工程で微粒シラスバルーンの原料粉体を作製し、熱処理に供した[46, 60]。粉碎には、衝突板式JET気流粉碎分級装置を用いて、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 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(安川商事製YACA-132HL型)を用いた。

図3-3に、粉碎後の原料粉体の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、わずかに石英、長石の結晶質鉱物を含んでいることが判る。

表3-1に、入手原料およびそれを粉砕した原料粉体のガラス含有量および粒子密度を示す。ここで、比重1.4以下、1.4~1.8、1.8~2.2、2.2~2.4および2.4以上で比重分離した結果、比重2.4以下はほとんどがガラス成分からなり、比重2.4以上では石英や長石などの結晶質であった。そこで、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。新城シラスは、ガラス含有量が最も少なく、他は原鉱の状態ではガラス含有量が90%以上である。選鉱、粉砕後は、いずれも高い含有量を示している。

各試料の化学分析値を表3-2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、膨張パーライトの原料であるガラス質火山岩と類似のものといえる。ここで、後述するように加熱の際発生するガスのほとんどは水であるので、加熱脱水量は1000℃、大気中で2時間保持後の重量減少量から算出した。浜野によれば、含有水量の多いものから松脂岩(含有水>5%)、真珠岩(2~5%)、黒曜岩(<2%)と分類され、加熱脱水量(H₂O±)の量からいえば、新城シラス、加久藤シラスが真珠岩、吉田シラス、美瑛白土、中野白土が松脂岩の分類になる。

3.2.2 物性測定

粉体特性を調べるため、粒子密度、昇温脱離法、赤外分光分析、粒度分析、固めかさ密度、水浮揚率の測定を行った。粒子密度は、マルチピクノメーターを用い、Heガス置換法により求めた。測定加熱時の放出ガスを調べるため、真空中での昇温脱離実験を行った。室温で10⁻⁴Paまで真空排気したのち、5℃/分の昇温速度で加熱し、放出されるガスを四重極質量分析計で同定した[61]。赤外吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所製FT-IR4200)を用い、シングルビームで拡散反射装置を用いて積算回数300回、MCT検出器によりKBr希釈法で測定した。粒度分析は、レーザー回折式粒度分析装置を用い、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。固めかさ密度は、パウダテスタPT-E型と、専用の金属製カップ(内容積100cm³)を用いて、タップ高さ18mm、タップ速度60回/分、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、水中で超音波分散後、1000rpmで30分間遠心回転して浮沈分離後、ガラスフィルターでろ過して乾燥し、浮揚物を秤量して水浮揚率を計算した。

シラスバルーンの粉体特性の測定法は、火山ケイ酸塩工業(VSI)研究会規格(案)[19]があるが、JISでの規定がない。また、微粒シラスバルーンは、非常に微細な粉体であり、

既存の測定法では評価が困難な場合がある。そこで、市販のシラスバルーンやガラスバルーンを同一条件で評価するために、粒度分析、固めかさ密度、白色度、粒子密度、強度(体積減少率)、耐熱性、耐化学薬品性の測定を行った。

粒度分析、固めかさ密度および粒子密度は、第2章の方法で測定した。この固めかさ密度は、VSI研究会の測定法に準じた[19]。

白色度は、測色色差計(スガ試験機製SM-4-2型)を用いて測定し、次式により白色度(W)を算出した[62]。

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

ここで、Lはハンターの色差式における明度指数、a、bは色座標である。

強度試験は、VSI研究会の静水圧浮揚率の測定法によると、呼び寸法32μmの網ふるいを用いて水中で試料を固定し、8Mpaで60秒間以上加圧後、水浮揚物と水沈降物を分離、秤量して静水圧浮揚率を算出しているが[19]、微粒シラスバルーンの場合は、このふるいを通り過ぎてしまうので、本実験では約100gの試料をゴム袋にエタノールで分散して充填する方法(静水圧法と略す)と乾式粉末充填する方法(乾式充填法)を用い、密封後、冷間等方圧プレスCL4-22-60型(日機装製)を用いて10MPaで10分間保持し、その加圧前後の粒子密度から算出した体積減少率で強度を評価した。

耐熱性試験は、約100gの試料を超高速昇温電気炉KSH-2型(アドバンテック東洋製)により15℃/分で昇温し、500~900℃の温度範囲で大気中2時間保持後自然放冷した。その加熱前後の白色度と固めかさ密度を測定し耐熱性を評価した。さらに加熱前後の試料表面を走査型電子顕微鏡により観察した。

耐化学薬品性については、塩酸または水酸化ナトリウムで調整したpH1~13の水溶液40cm³に試料2.5gを48時間浸せき後、ろ過洗浄し、100℃20時間乾燥後秤量して重量減少率を求めた。

3.2.3 各種発泡体

微粒シラスバルーンは、上記5種類のガラス質火山砕屑物から合成したものをを用いた[5,63]。市販のシラスバルーンは、ウィンライトを16種類、SILAXを9種類、シリカバルーンを6種類、サンキライトを3種類、タイセツバルーンを4種類、DSRFを1種類、スーパーバルーンを2種類用いた。

市販のガラスバルーンは、CEL-STARを24種類(東海工業製、販売:旭硝子)、Q-CELを2

種類(米国PQ社製, 販売: 旭硝子), スコッチライトガラスバブルスを5種類(米国スリーエム社製, 販売: 住友スリーエム), 東芝中空ガラスビーズを1種類(東芝パロティーニ製), GLASS MICROBALLOONを1種類(米国W.R. Grace社製, 販売: 日本シリカ工業)を用いた。通常のガラスバルーンは, ガラス粉末を火炎中に投入噴霧してつくられており, 種類も多く, 化学組成, 製造方法もそれぞれ異なる[54, 55]。

3.3 結果および考察

3.3.1 原料中の水の挙動

真空中, 5℃/分で昇温した際に脱離したガスは, ほとんどが水であった。図3-4は, 水の昇温脱離曲線である。いずれも200~300℃の間で大きな脱離ピーク(第I領域と呼ぶ)が観察される。しかし, 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500~700℃にブロードなピーク(第II領域)が認められ, 700℃以上の高温域まで徐々に脱水する傾向が認められる。第I領域での弱い結合での水脱離は, 吸着水あるいは層間水によるもの, 第II領域での強い結合の水脱離は, 沸石水, 結合水, 構造水によるとされている。[63]

原料粉体の室温および1000℃に加熱後の赤外吸収スペクトルを図3-5に示す。

室温では, 3585~3620 cm^{-1} (ピークAと呼ぶ, 以下同様), 3330~3360 cm^{-1} (ピークB), 1620~1670 cm^{-1} (ピークC), 1040~1065 cm^{-1} (ピークD), 900~910 cm^{-1} (ピークE)および785~790 cm^{-1} (ピークF)にピークが認められる。ここで, 新城シラスのみは, ピークEは観察されない。

ピークAは, 水素結合したSi-OH基のOH基の伸縮振動に起因するピークと, 水素結合していないSi-OH基のOH基の伸縮振動によるピークの二つが重なったものと考えられる[64-66]。ピークBは, 吸着水, 層間水の水分子の振動によるものと解釈される[67]。ピークCは, 水分子の変角振動によるものである[65, 66]。ピークDおよびピークFは, それぞれSi-O-Si基およびSi-O-Al基のSi-O伸縮振動によるものと解釈される[68]。ピークEについては, シラスにおいてこのようなピークの存在の報告例はないが, 後述するように, 加熱により消失することからSi-OH基のSi-O伸縮振動によると解釈できる[69]。

一方, 図3-5に示した1000℃加熱後のスペクトル変化をみると, H₂O分子に起因するピークCが消失し, ピークAおよびピークBが減衰していることが判る。ここで, ピークBは, 水の昇温脱離曲線の第I領域のピークに相当する。大きなピークDおよびピークF

については, 加熱後も変化はない。しかし, 新城シラス以外に認められたピークEは, 加熱後消失している。このことから, 加熱前に見られた900~910 cm^{-1} のピークは, ガラス骨格構造と水との結合を反映することを示している。このピークEは, ピークAとともに水の昇温脱離曲線の第II領域のピークに相当する。

3.3.2 発泡性

図3-6には, 焼成温度と焼成発泡後の固めかさ密度の関係を示す。新城シラスは, 焼成温度が高くなるほど固めかさ密度が小さくなる傾向を示し, 最適焼成温度は1100℃以上と考えられる。他の原料は, 固めかさ密度に極値が認められる。加久藤シラスでは約1070℃, 吉田シラスは960~1030℃付近, 美瑛白土は960~1060℃付近, 中野白土は960~1060℃付近であった。特に, 松脂岩に分類される吉田シラス, 美瑛白土および中野白土は, 広い温度範囲において, 固めかさ密度の小さい微粒焼成発泡体がこの手法で作製できることが判る。

図3-7に平均粒径と固めかさ密度の関係を示す。平均粒径15 μm 以下, 固めかさ密度0.5(10³kgm⁻³)以下の微粒シラスバルーンがガラス質火山砕屑物から合成できることが示された。

焼成前後の固めかさ密度から体積の膨張倍率を算出したのが, 図3-8である。固めかさ密度は, 粒子の密度, 粒子形状の差から生じる充填の誤差はあるものの, 測定者による個人差が小さく, 測定が単純であることから, 焼成前後の軽量化の程度の比較において都合がよい。体積膨張倍率では, 吉田シラスの4.3倍を最高に, 新城シラスの1.3倍まで変化し, 美瑛白土, 中野白土が間に位置している。

表3-3に, 微粒シラスバルーンの平均粒径, 固めかさ密度, かさ比体積, 水浮揚率, 強熱減量(最も大きな固めかさ密度を示したものを測定)を示した。平均粒径20 μm 以下の微粒シラスバルーンの熱重量分析を行った結果, 総加熱減量は, 約1~2mass%の範囲にあり, 200~300℃で最も脱水量が多く, 約700℃で大部分の脱水が完了するが, 800℃以上でも脱水が認められた。[46]

図3-9には, 微粒シラスバルーンのIRスペクトルを示す。原料と同じ位置にH₂O分子に起因する1600 cm^{-1} 付近のピークCとともに, 水酸基の伸縮振動に起因する3600 cm^{-1} 付近のピークA, 水分子の振動に起因する3300 cm^{-1} 付近のピークBが確認される。この結果は, 原料中の水分が加熱により抜けきらないことを示している。図3-5でも見られたように,

空気中の1000℃(保持時間1分間)の加熱雰囲気ではガラス構造内のOH基は抜けきらないこと、媒体流動層での加熱時間は1秒以下であることから原料中にOH基として残存していることが考えられる。

図3-10と図3-11には、微粒シラスバルーンの水浮揚物と水沈降物の走査型電子顕微鏡写真を示す。いずれの水浮揚率も密閉球状であり、水沈降物も球状のものが多く認められる。水沈降物の粒子の大きさは水浮揚物と同程度で、発泡の痕跡が認められる。吉田シラスを用いた微粒シラスバルーンの粒度分析の結果、水浮揚物と水沈降物は平均粒径が同程度であった。

図3-11の水沈降物について、バルーンの直径とバルーン外殻の厚さを走査型電子顕微鏡写真で測定し、図3-12にその結果を示した。吉田シラス、中野白土および美瑛白土から合成した焼成発泡体は、外殻の厚さが比較的薄いのに対し、新城シラスおよび加久藤シラスから合成した焼成発泡体は外殻が厚いことが判る。外殻の厚さは、図3-13に示されるように、原料粉体の脱水量と密接に関係している。

MoulsonとRoberts[70]は、シリカガラスの水和の実験から、 H_2O がガラスに溶け込むときに解離して、ガラス構造中の酸素とともに二つのOHグループを作り、これがそれぞれ Si^{4+} イオンと結合してSi-O-Si結合を破壊していき、これによってガラスの粘性が低下すると述べている。作花ら[71]は、ソーダ石灰シリカガラスにおいて、0.076mass%の水含有量増加に対してガラス転移点が約25℃低下し、ビッカース硬度は水含有量が増すと低下することを示し、これらの変化を水がガラス構造中に弱い切れ目を作るという考えで説明している。

このような変化がアルミノケイ酸塩の天然ガラスでも同様に起こるとすれば、脱水量の多さ、すなわち水の含有量に応じて、ガラスの粘性が低下し、そのガラス軟化時に水分が十分に残っている場合、低かさ密度の焼成発泡体ができたと解釈される。

3.3.3 各種発泡体の特性の比較

表3-4は、当所で合成した微粒シラスバルーンと市販のシラスバルーン40種類およびガラスバルーン33種類の平均粒径と固めかさ密度の測定結果を示した。

表3-5は、強度試験、耐熱試験、耐化学薬品性試験に用いた微粒シラスバルーン11種類、市販のシラスバルーン2種類、およびガラスバルーン2種類の平均粒径、固めかさ密度、粒子密度の測定結果を示した。図3-14に、それらの結果をプロットした。図中の

サンプル記号は表3-4および表3-5と対応している。

合成した微粒シラスバルーンは平均粒径5.9~15.5 μm 、固めかさ密度0.24~0.49($10^3 kg m^{-3}$)の範囲、市販のシラスバルーンは平均粒径11.2~1395.0 μm 、固めかさ密度0.08~0.48($10^3 kg m^{-3}$)の範囲、ガラスバルーンは平均粒径9.4~59.1 μm 、固めかさ密度0.08~0.48($10^3 kg m^{-3}$)の範囲に分布している。シラスバルーンはガラスバルーンに比べて広い粒度範囲の製品が存在している。

微粒シラスバルーンは、原料のガラス質火山砕屑物の粉碎物を急速加熱して発泡させて合成するが、その発泡源は、原料に含まれる水分であり、この水含有量が発泡性と相関性がある[47]。固めかさ密度の分布は、原料により水含有量が異なることや焼成温度が大きく影響し、平均粒径の分布は、粉碎された原料の粒度分布に影響される[46,47]。シラスバルーンの広い粒度範囲は、ふるい分けした粒度の異なる原料を用いていることが大きな要因であり、固めかさ密度の分布は、原料や発泡条件の相違によると考えられる。

表3-5の強度試験、耐熱試験、耐化学薬品性試験に用いた微粒シラスバルーンは、吉田シラス、加久藤シラス、中野白土、美瑛白土から合成した。シラスバルーンはSILAX PB-33、サンキライトY04、ガラスバルーンはCEL-STAR Z-39と射出成型用のCEL-STAR PZ-600を用いた。表3-6には、バルーンの主な組成の例[55,56]を示す。合成した微粒シラスバルーンの組成は、基本的にシラスバルーンと同等である。シラスバルーンは、アルミナ成分を13~14%含有しているアルミノケイ酸塩ガラスからなる。

バルーンの用途として樹脂との複合を考慮した場合、射出成形または押出し成形が可能である必要がある。押出し成形機の場合は数MPaで押出し可能であるので[17]、バルーンの強度試験としては、静水圧10MPaで10分間保持後の体積減少率を測定した。体積減少率は次の式で算出した。

$$\text{体積減少率(\%)} = (1 - (\text{破壊前粒子密度} / \text{破壊後粒子密度})) \times 100$$

強度試験としては、微粒シラスバルーン2~11、シラスバルーン12,13、ガラスバルーン14,15を用いた。図3-15に乾式充填法で加圧前後の微粒シラスバルーン5、シラスバルーン12、ガラスバルーン14の走査型電子顕微鏡写真を示す。加圧後(10MPa, 10分間)には、ガラスバルーンは、破碎し粉々になっているが、微粒シラスバルーンは、原形を多くとどめていることが判る。

体積減少率と破壊前の平均粒径について静水圧法と乾式充填法で行った結果を図3-16に示す。加圧方法の違いで、体積減少率に大きな差があり、乾式充填法の方が体積減少

率が大きくなっている。これは、静水圧の等方加圧に対して、乾式充填法では粒子同士の点接触部分の荷重集中と剪断力が大きく働いているためと考えられる。実用上の複合化においては、強い剪断力が働く場合が多いので、乾式充填法での強度評価は、複合化の目安になると考えられる。

体積減少率と破壊前の粒子密度について静水圧法と乾式充填法で行った結果を図3-17に示す。10MPa程度の静水圧法での体積減少率は粒子密度との相関性は低いが、乾式充填法での体積減少率は、粒子密度と高い相関性が認められた。図3-16と比較して、乾式充填法での体積減少率は、平均粒径よりも粒子密度と高い相関性を示した。また、微粒シラスバルーンは、他のバルーンよりも体積減少率が小さく、その中でも粒子密度の大きいものほど破壊され難い傾向を示した。したがって、平均粒径20 μ m以下の微粒シラスバルーンは、粒子密度が他のバルーンより大きいことから、相対的に高強度を示すことが判った。

耐熱性試験には、微粒シラスバルーン1、シラスバルーン12、ガラスバルーン14を用いた。図3-18に、大気中で2時間加熱後の白色度の変化を示した。バルーンは、塗料、プラスチック、化粧品など目に触れる製品に用いられる場合、より白色度の高いものが適しており、熱による退色性もバルーンの品質の一つと考えられる。微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは600 $^{\circ}$ C以上で徐々に白色度が低下しているが、これは原料に含まれる鉄分が酸化着色するためと考えられる。図3-19には、所定の温度で大気中2時間加熱後の固めかさ密度の変化を示す。微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは900 $^{\circ}$ Cにおいて、ガラスバルーンは700 $^{\circ}$ Cにおいて固めかさ密度が急激に増加している。図3-20には、800, 900 $^{\circ}$ C加熱後の微粒シラスバルーン、シラスバルーンおよび700, 800 $^{\circ}$ C加熱後のガラスバルーンの走査型電子顕微鏡写真を示す。ガラスバルーンは、800 $^{\circ}$ Cで融着によるバルーン形態の変化が観察されるが、微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは800 $^{\circ}$ Cでも形態は変わらず、900 $^{\circ}$ Cでも顕著な形態の変化は認められない。しかし、前述したように固めかさ密度は900 $^{\circ}$ Cで急激に増加している。これらの結果は、固めかさ密度の変化は耐熱性の有効な指標になることを示している。加熱による固めかさ密度の変化から微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは、ガラスバルーンに比べて200 $^{\circ}$ Cほど耐熱性が高いといえることができる。

耐化学薬品性には、前述の微粒シラスバルーン1、シラスバルーン12、ガラスバルーン14を用いた。図3-21に、その重量減少率と浸せき前のpHを示す。測定したガラスバ

ルーンは、ホウ酸や溶解成分を多く含むため耐酸、耐アルカリ性に劣っており、pH1で5%以上の重量減少を示した。微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは、アルミナ成分を含むアルミノケイ酸塩ガラスからなるので、重量減少率が1.1%以下であり、ガラスバルーンより耐化学薬品性に優れている。浸せき後のpHの変化を測定した結果、ガラスバルーン、微粒シラスバルーン、シラスバルーンの順で、pHの変化量が大きくなっており、重量減少率と同じ傾向を示した。微粒シラスバルーンがシラスバルーンより、わずかに重量減少率が大きいのは、微粒シラスバルーンの比表面積(7700 m^2/kg)がシラスバルーンの比表面積(3700 m^2/kg)より大きいためであると考えられる。

3.4 結言

5種類のガラス質火山砕屑物について、水の挙動と焼成発泡体の合成条件を中心に研究を行った。また、微粒シラスバルーン、市販のシラスバルーンおよびガラスバルーンについて、強度、耐熱性、耐化学薬品性の検討を行った。それらの結果を以下に示す。

- [1] 昇温脱離実験の結果、脱離ガスのほとんどは水で、いずれの原料も200~300 $^{\circ}$ Cの間で大きな脱離ピークを示した。新城シラスが600 $^{\circ}$ Cまでにはほぼ脱水が終了しているが、他の4種類は、700 $^{\circ}$ C付近に第二のピークが認められた。
- [2] 原料粉体の水の存在に関係する赤外吸収スペクトルとして、いずれにもSi-OH基のOH基の伸縮振動に起因する3585~3620 cm^{-1} のピークA、吸着水、層間水の水分子振動に起因する3330~3360 cm^{-1} のピークB、H₂O分子の変角振動に起因する1620~1670 cm^{-1} のピークCが認められた。さらに、新城シラス以外の原料粉体には、Si-OH基のSi-O伸縮振動による900~910 cm^{-1} のピークEが観察された。1000 $^{\circ}$ C加熱により、ピークCおよびピークEは消失し、ピークAおよびピークBは減衰した。
- [3] 媒体流動層によるガラス質火山砕屑物の粉碎物の焼成発泡実験により、各焼成温度での固めかさ密度を測定した。新城シラスは、焼成温度が高くなるほど固めかさ密度が小さくなる傾向を示し、焼成温度1100 $^{\circ}$ Cで最も良く発泡した。加久藤シラスは約1070 $^{\circ}$ C、吉田シラスは960~1030 $^{\circ}$ C付近、美瑛白土は960~1060 $^{\circ}$ C付近、中野白土は960~1060 $^{\circ}$ C付近の幅広い温度範囲において良く発泡した。
- [4] 微粒シラスバルーンの水沈降物について、外殻の厚さを測定し、外殻の厚さと原料粉体の水含有量には、相関が認められた。水含有量が多い原料ほど、外殻の薄い焼成発泡体が得られた。天然ガラスの焼成による発泡しやすさは、発泡源の水分が多いことと、

ガラスの粘性低下という二つが関与していると解釈した。

- [5] 微粒シラスバルーン、シラスバルーンおよびガラスバルーンの強度は、平均粒径よりも粒子密度と相関性が高い。
- [6] 微粒シラスバルーンは、シラスバルーンやガラスバルーンに比べて、粒子密度が大きく、相対的に高強度を示した。
- [7] 微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは、大気中での耐熱試験の結果、800℃まで室温と同程度の軽さを保持しており、ガラスバルーンに比べて約200℃耐熱性が高い。
- [8] 微粒シラスバルーンおよびシラスバルーンは、pH 1~13の水溶液での48時間浸せき実験において、重量減少率が1.1%以下であり、ガラスバルーンより耐化学薬品性に優れていた。

表 3 - 1 原料粉体の物性

Sample	Glassy part content		Particle density	Mean particle size
	Raw powder / mass %	Milled powder / mass %	Milled powder / 10^3 Kg m^{-3}	Milled powder / μm
Shinjo	83.2	87.3	2.37	8.4
Kakuto	92.9	93.8	2.37	8.9
Yoshida	95.1	96.9	2.33	8.1
Biei	95.5	98.4	2.30	8.1
Nakano	96.3	97.7	2.30	8.5

表 3 - 2 原料粉体の化学組成

Sample	Composition / 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
Biei	69.06	13.05	4.37	1.64	1.36	1.60	0.34	0.15	7.18	98.75
Nakano	71.34	11.82	3.14	2.52	1.04	1.72	0.08	0.06	6.98	98.70

表 3 - 3 微粒シラスバルーンの粉体物性

	Shinjo	Kakuto	Yoshida	Biei	Nakano
Mean particle size / μm	10.1 ~ 11.4	11.7 ~ 13.8	12.2 ~ 12.8	9.4 ~ 11.7	11.5 ~ 12.8
Bulk density / 10^3 Kg m^{-3}	0.92 ~ 0.70	0.58 ~ 0.44	0.30 ~ 0.26	0.40 ~ 0.36	0.46 ~ 0.37
Bulk specific gravity / $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	1.09 ~ 1.42	1.72 ~ 2.28	3.31 ~ 3.84	2.49 ~ 2.81	2.16 ~ 2.73
Yield of floating particles / mass%	0.54 ~ 3.34	2.13 ~ 14.41	4.29 ~ 12.84	3.29 ~ 12.70	1.42 ~ 10.14
Whiteness by Hunter	84.6 ~ 85.9	83.6 ~ 84.4	90.0 ~ 91.8	85.4 ~ 87.9	85.4 ~ 88.0
lg.loss / mass%	0.98	1.54	1.44	0.89	1.48

表3-4 微粒シラスバルーン, 市販のシラスバルーンおよび
ガラスバルーンの物性

Sample No.	Name of products and maker (selling agency)	Mean particle size μm	Bulk density 10^3 kg/m^3
A	Fine Shirasu-balloons Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology	5.9 ~ 15.9	0.23 ~ 0.48
B	WINLITE Axyz chemical Co.,Ltd.	36.1 ~ 873.0	0.15 ~ 0.38
C	SILAX Silax Co.,Ltd.	30.4 ~ 1395.0	0.13 ~ 0.41
D	SILICA BALLOONS Kushiro sekitan kanryu Co.,Ltd.	20.4 ~ 202.5	0.13 ~ 0.26
E	SANKILITE Sanki kako kensetsu Co.,Ltd.	24.6 ~ 116.0	0.25 ~ 0.46
F	TAISETSU BALLOONS Biei hakudo kogyo Co.,Ltd.	21.5 ~ 61.5	0.27 ~ 0.32
G	SUPER BALLOONS Showa kagaku kogyo Co.,Ltd.	11.2 ~ 30.5	0.47 ~ 0.48
H	DSRF Daiken kogyo Co.,Ltd.	140.9	0.08
I	CEL-STAR (Asahi Glass Co.,Ltd.) Tokai kogyo Co.,Ltd.	34.3 ~ 50.0	0.16 ~ 0.47
J	Q-CEL (Asahi Glass Co.,Ltd.) PQ Co.,Ltd.	43.0 ~ 59.1	0.11 ~ 0.24
K	Scochlite™ Glass Bubbles (Sumitomo 3M Co.,Ltd.) 3M Co.,Ltd.	26.4 ~ 45.8	0.13 ~ 0.40
L	TOSHIBA HOLLOW SPHERE HSC-110 Toshiba ballotini Co.,Ltd.	9.4	0.60
M	GLASS MICROBALLOON (Nihon Silica kogyo Co.,Ltd.) W.R.Grace Co.,Ltd.	45.9	0.22

表3-5 強度試験, 耐熱試験, 耐化学薬品性試験に用いた微粒シラス
バルーン, 市販のシラスバルーンおよびガラスバルーンの物性

Sample No.	Name of products	Mean particle size μm	Bulk density 10^3 kg/m^3	Particle density 10^3 kg/m^3
1	FSB-Yoshida Shirasu	15.9	0.27	1.32
2	FSB-Yoshida Shirasu	15.1	0.30	1.24
3	FSB-Yoshida Shirasu	10.6	0.34	1.52
4	FSB-Yoshida Shirasu	13.8	0.36	1.17
5	FSB-Yoshida Shirasu	11.5	0.39	1.36
6	FSB-Kakuto Shirasu	13.3	0.48	1.67
7	FSB-Kakuto Shirasu	13.0	0.47	1.59
8	FSB-Nakano Hakudo	13.3	0.41	1.69
9	FSB-Nakano Hakudo	15.3	0.48	1.90
10	FSB-Biei Hakudo	8.8	0.39	1.54
11	FSB-Biei Hakudo	7.4	0.39	1.51
12	SILAX PB-33	47.7	0.32	0.98
13	SANKILITE YO4	24.6	0.46	1.04
14	CEL-STAR Z-39	50.0	0.24	0.37
15	CEL-STAR PZ-6000	34.7	0.43	0.66

表3-6 微粒シラスバルーン, 市販のシラスバルーンおよび
ガラスバルーンの化学組成

	fine Shirasu-balloons	Shirasu-balloons	glass balloons
SiO ₂	73~76	70~77	58~75
Al ₂ O ₃	13~14	13~14	0~3
B ₂ O ₃	—	—	11~25
K ₂ O	3.3~4.7	} 6~7	0~3
Na ₂ O	1.8~3.7		3~12.5
CaO	1.1~1.7	}	5~15
MgO	0.1~0.4		0~3
Fe ₂ O ₃	1.6~1.8	2~3	—
TiO ₂	0.1~0.3	—	—
ZnO	—	—	0~3
P ₂ O ₃	—	—	0~3
SO ₃	—	—	0.05~1
Ig.loss	0.9~1.5	—	—



図3-1 本研究で用いたガラス質火山碎屑物の分布図

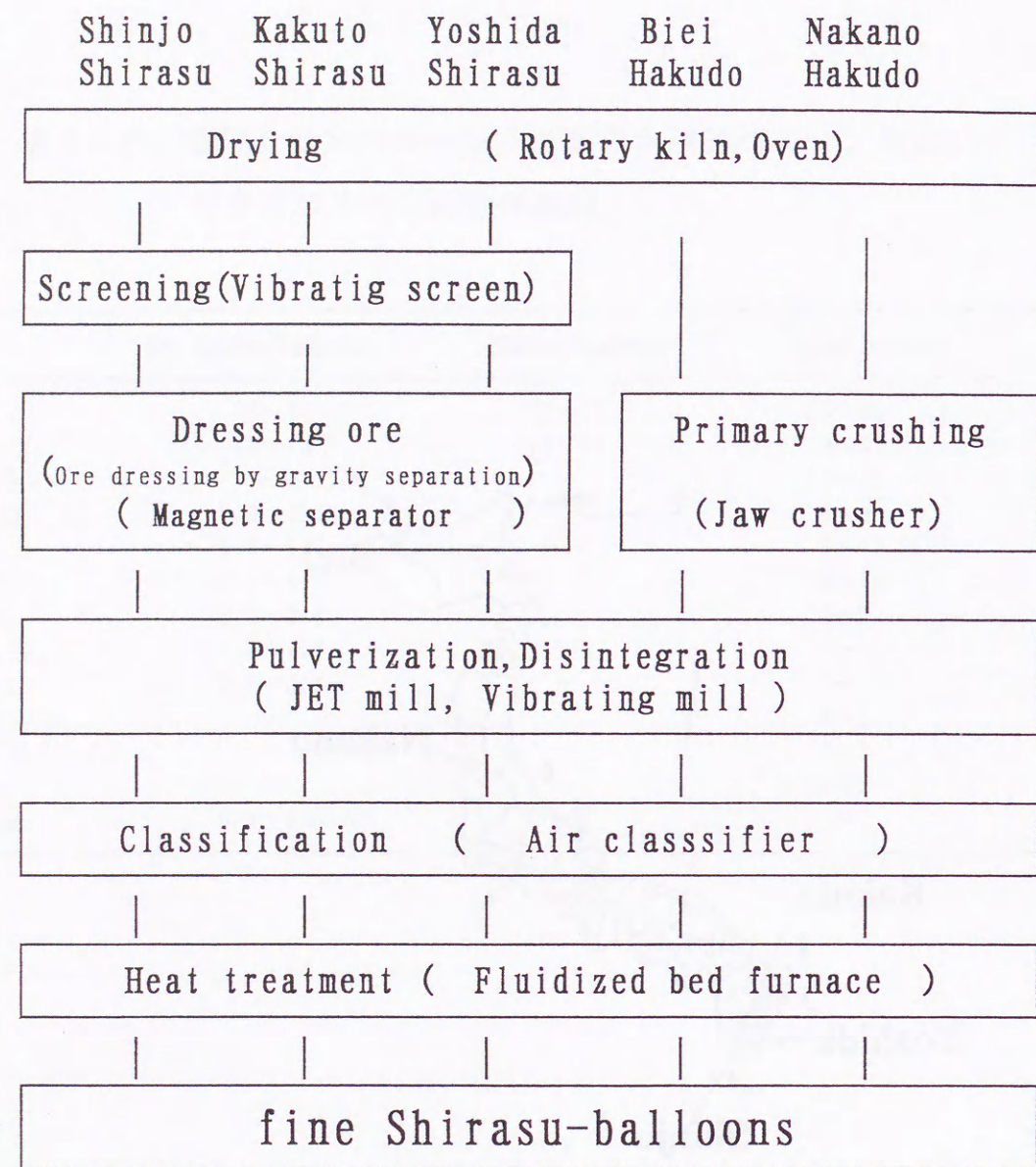


図3-2 ガラス質火山砕屑物からの微粒シラスバルーンの製造プロセス

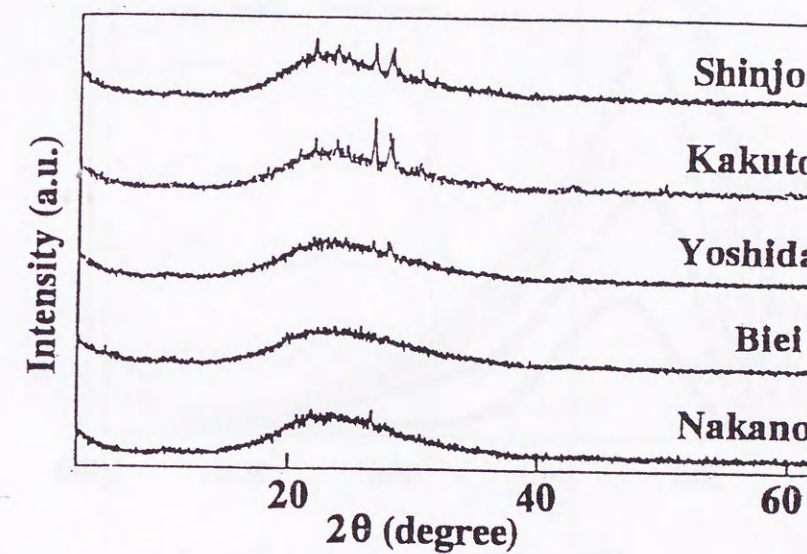


図3-3 粉碎後の原料粉体のX線回折図

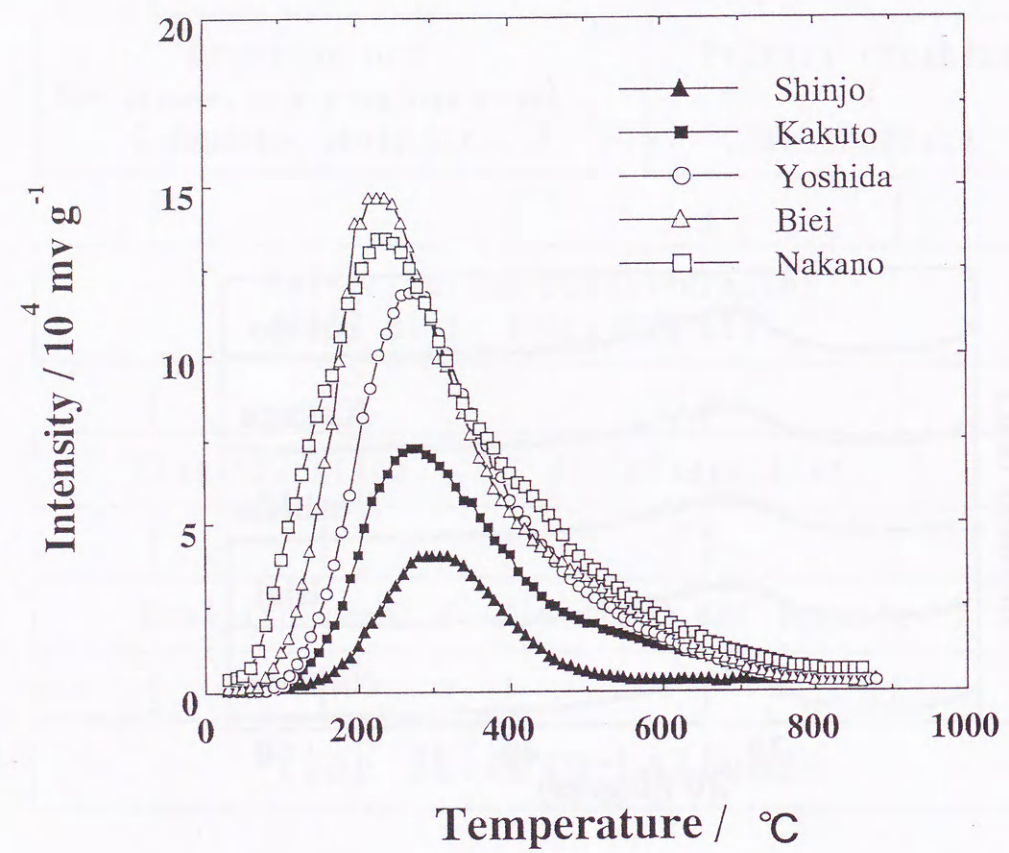


図3-4 ガラス質火山碎屑物の昇温脱離曲線

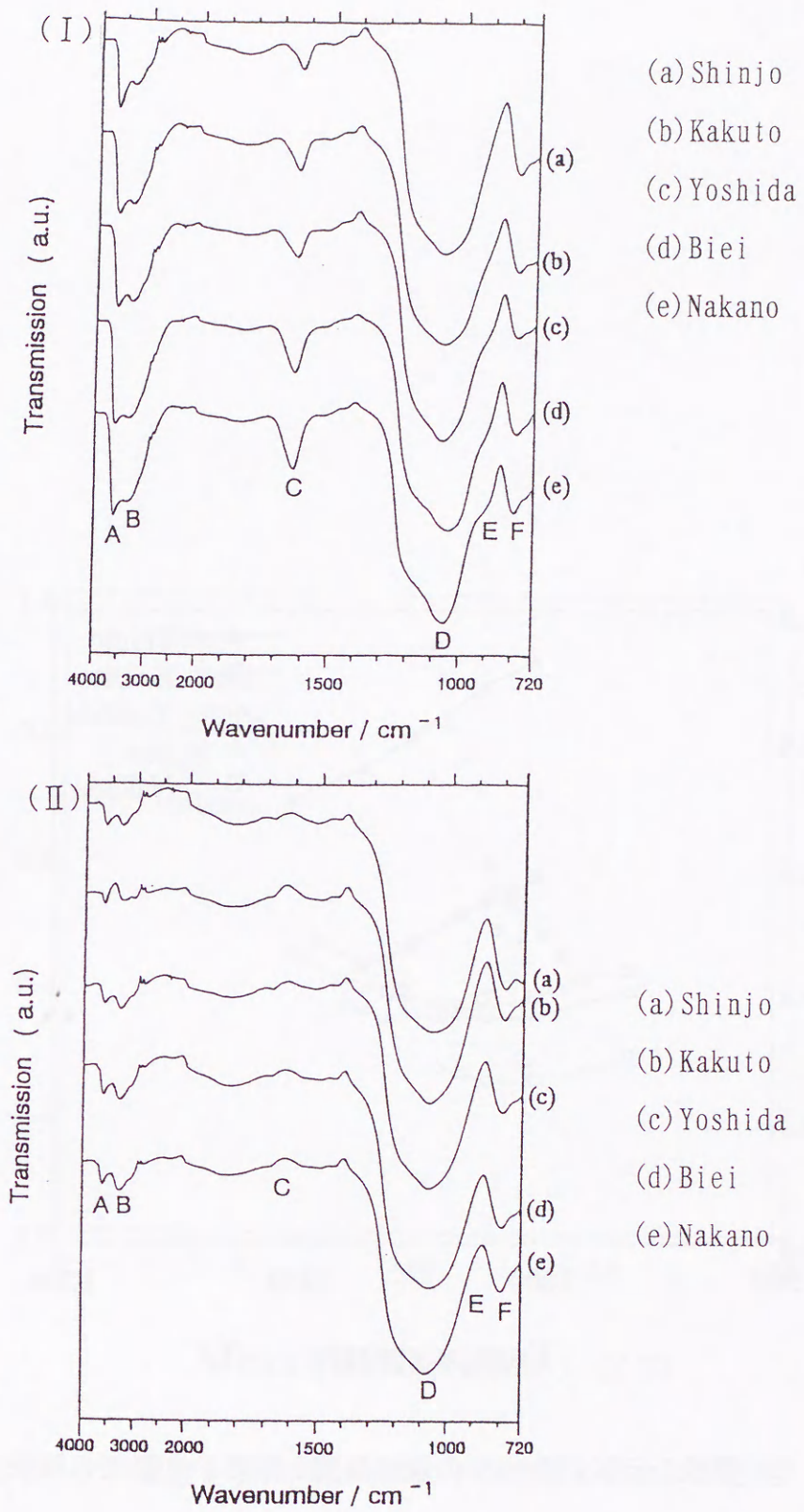


図3-5 ガラス質火山碎屑物のIRスペクトル
(I) : 室温 (II) : 1000°C加熱後

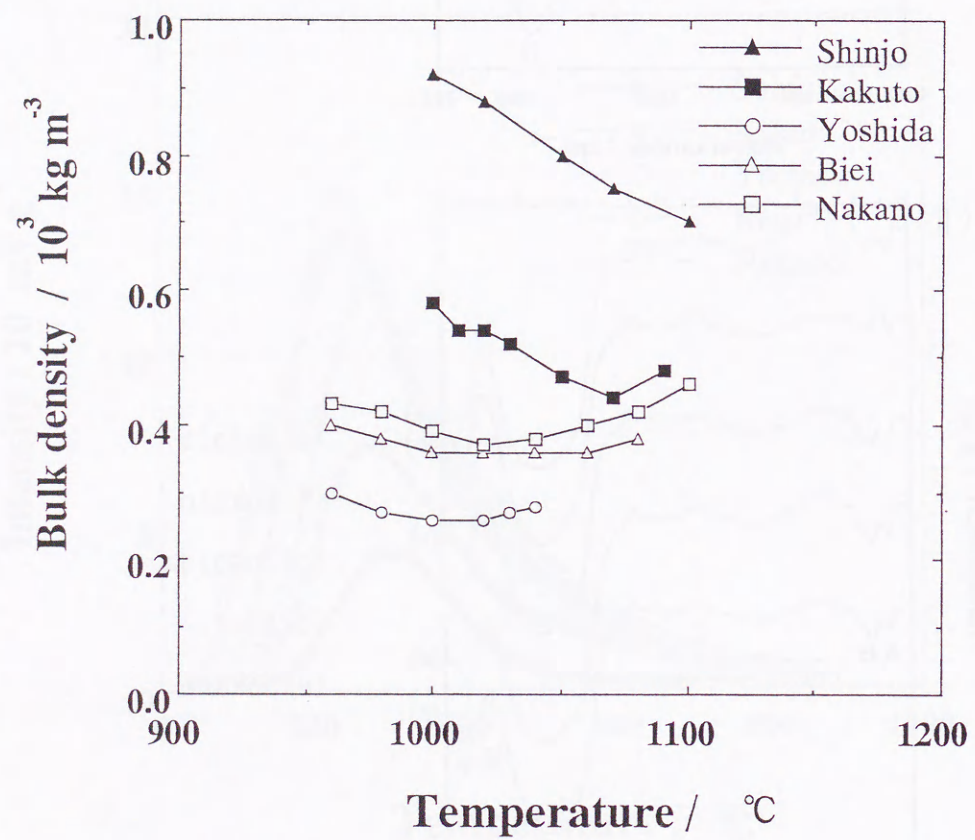


図3-6 微粒シラスバルーンの焼成温度と固めかさ密度の関係

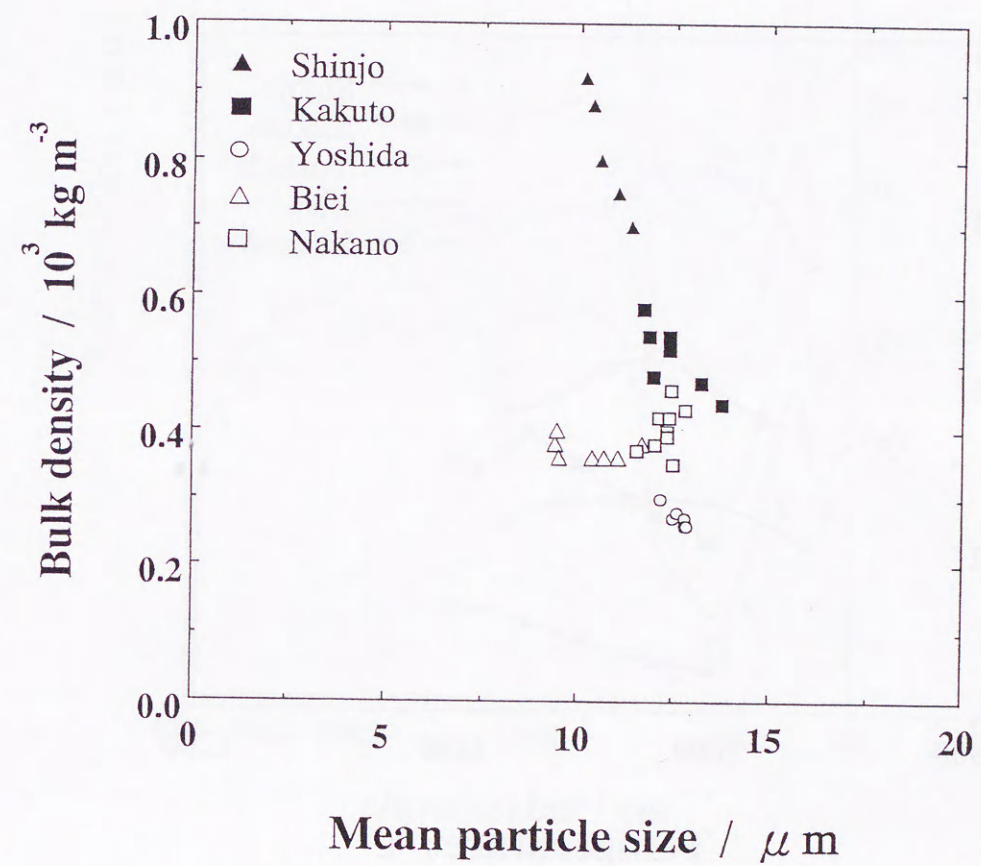


図3-7 微粒シラスバルーンの平均粒径と固めかさ密度

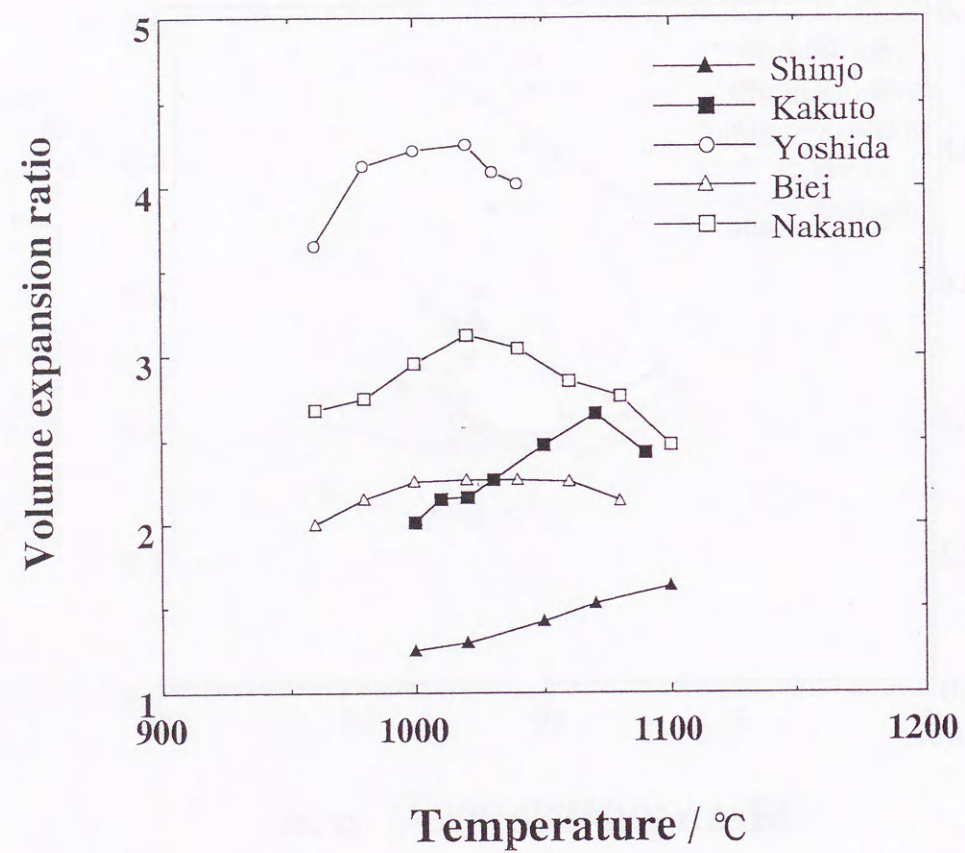


図 3-8 焼成温度とかさ体積膨張倍率の関係

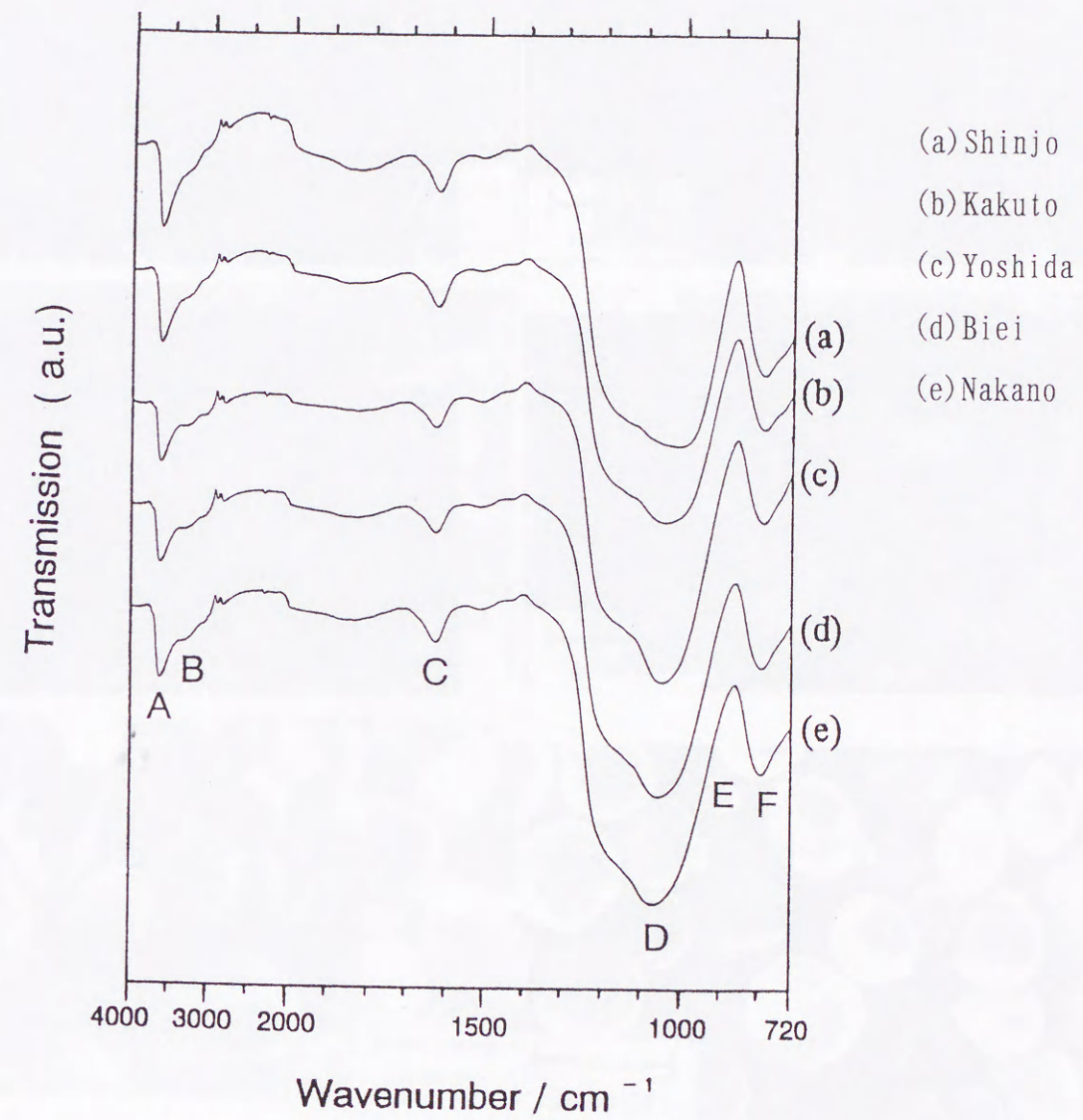


図 3-9 微粒シラスパルーンのIRスペクトル

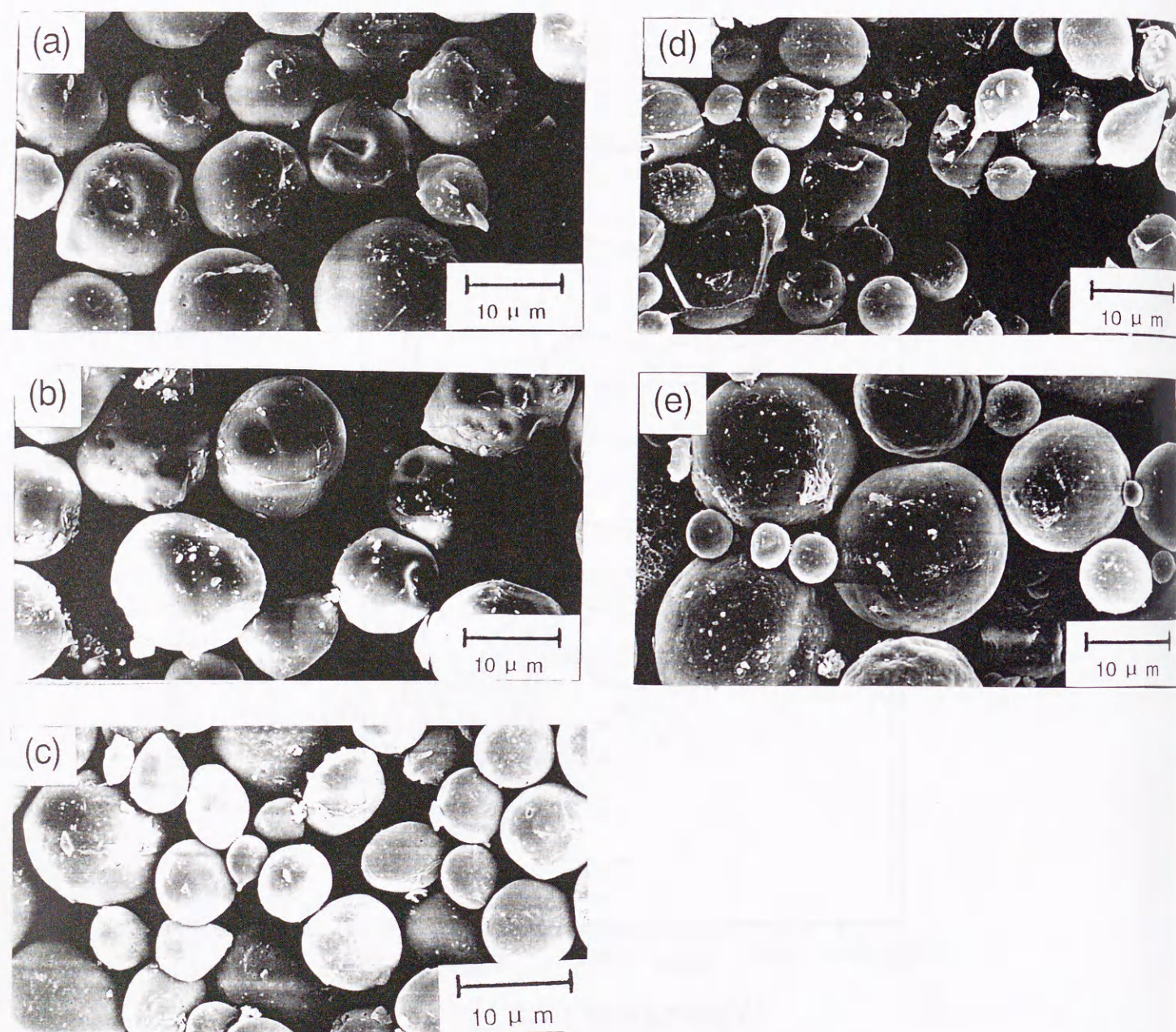


図3-10 微粒シラスバルーンの水浮揚物の電子顕微鏡写真

- (a) 新城シラス (d) 美瑛白土
- (b) 加久藤シラス (e) 中野白土
- (c) 吉田シラス

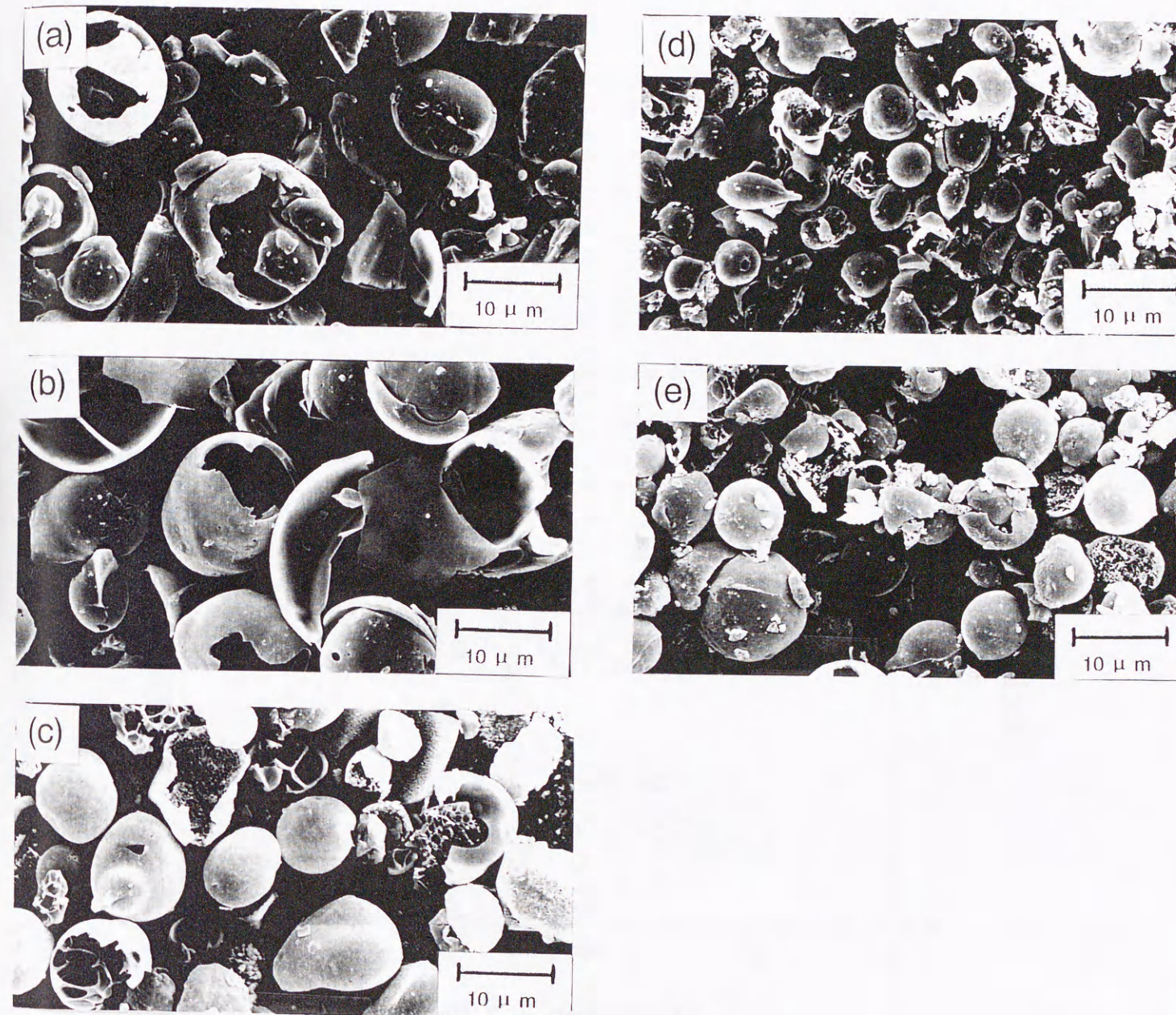


図3-11 微粒シラスバルーンの水沈降物の電子顕微鏡写真

- (a) 新城シラス (d) 美瑛白土
- (b) 加久藤シラス (e) 中野白土
- (c) 吉田シラス

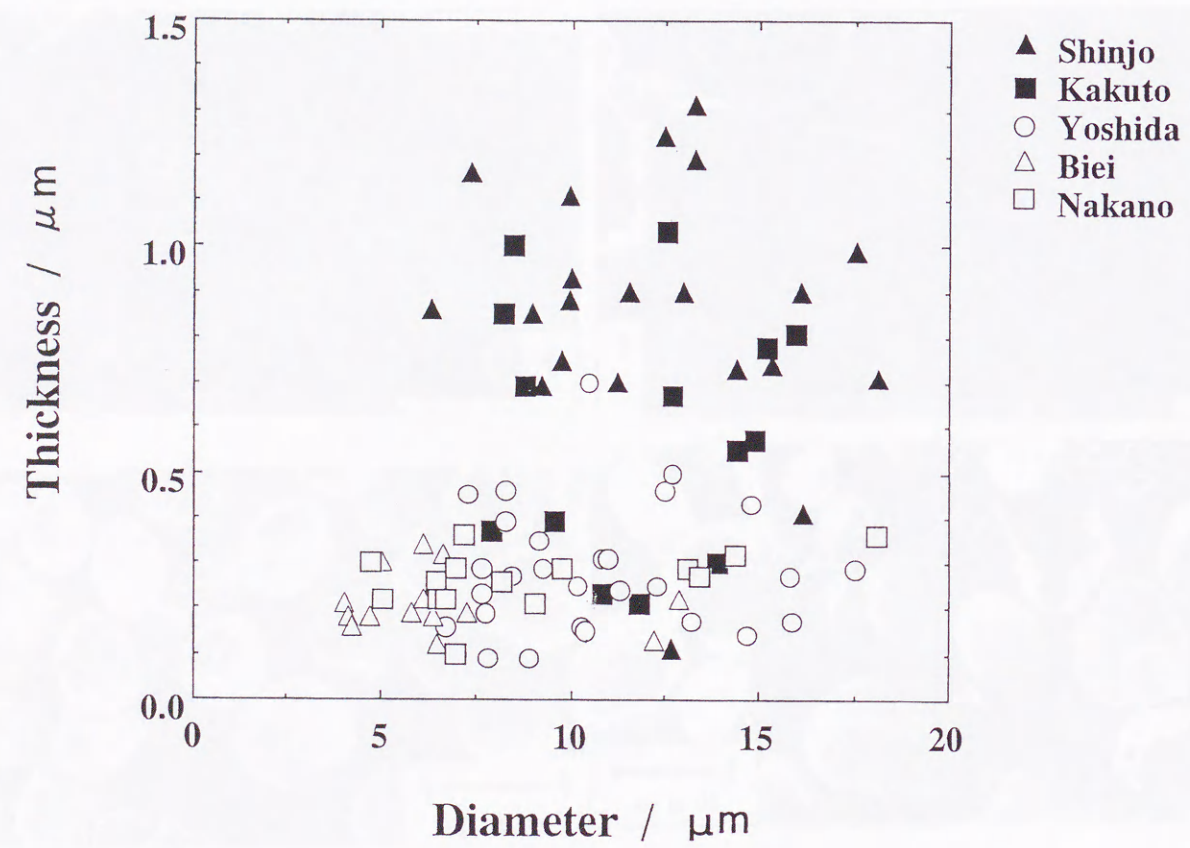


図3-12 電子顕微鏡観察から求めた微粒シラスバルーン
の粒子直径と外殻厚さの関係

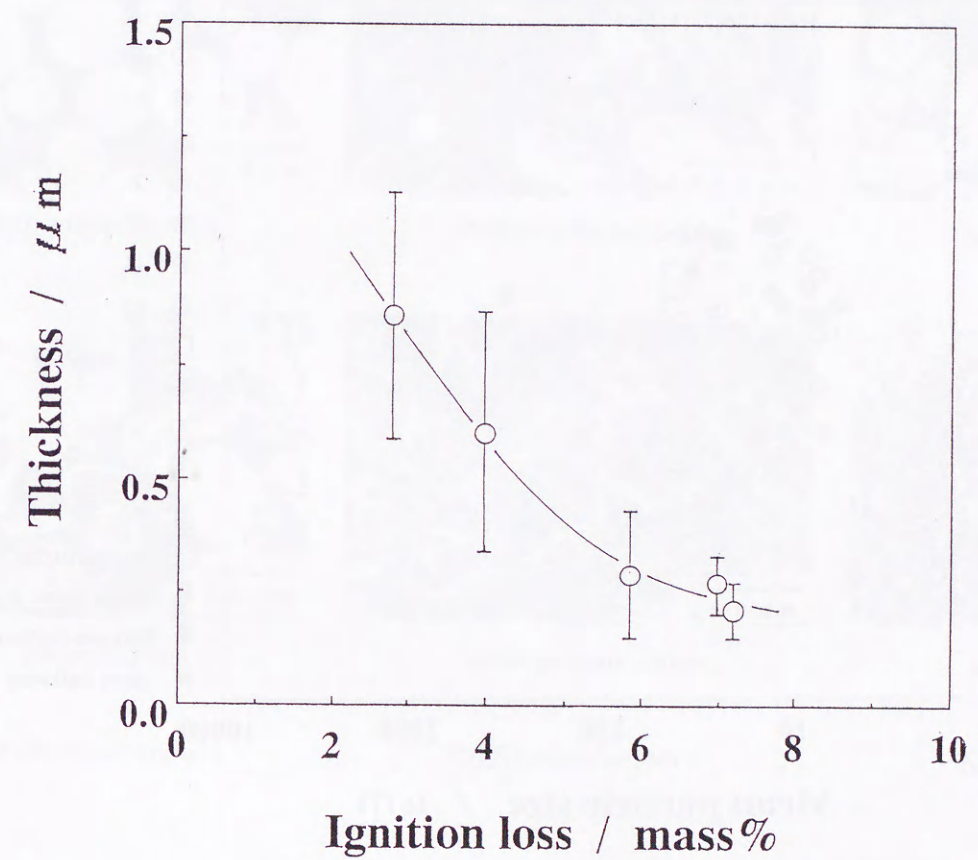


図3-13 原料粉体の強熱減量と微粒シラスバルーンの外殻の厚さの関係

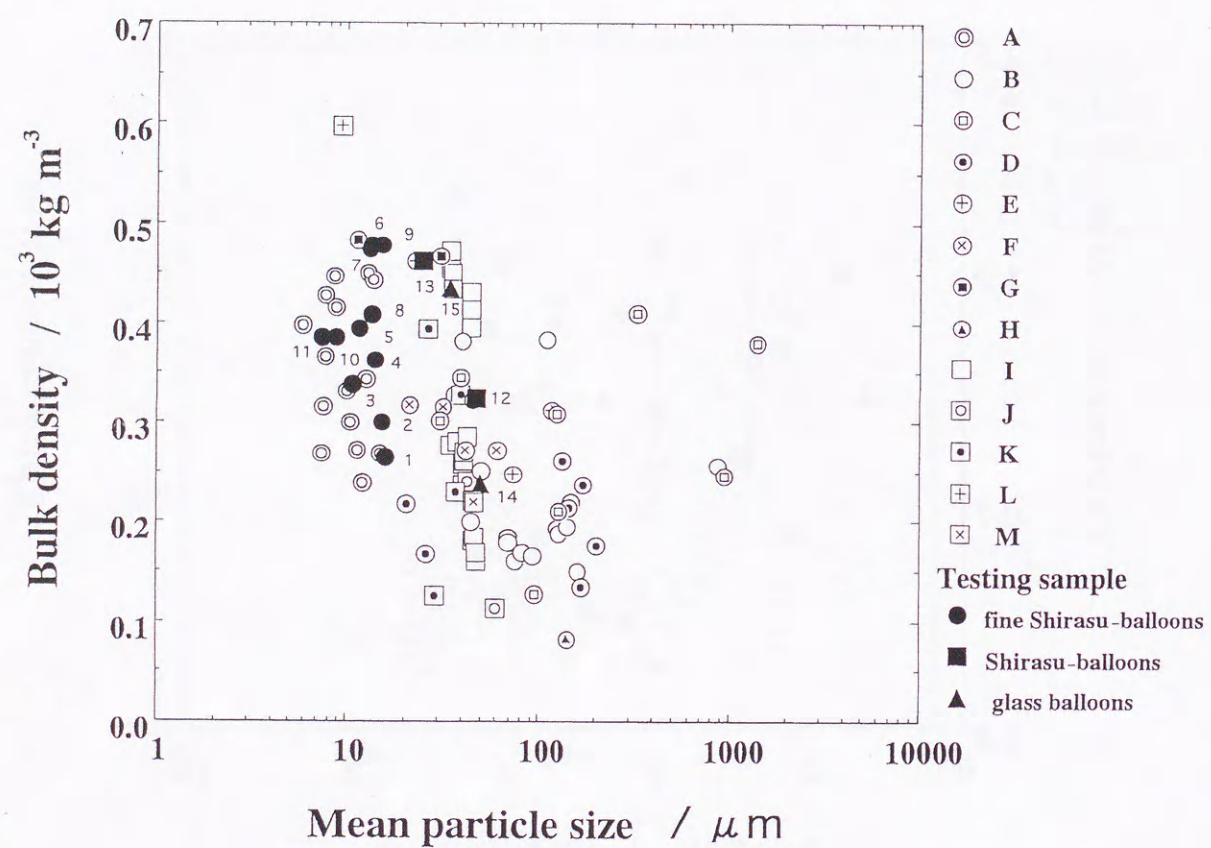


図3-14 微粒シラスバルーンと市販のシラスバルーンおよびガラスバルーンの平均粒径と固めかさ密度

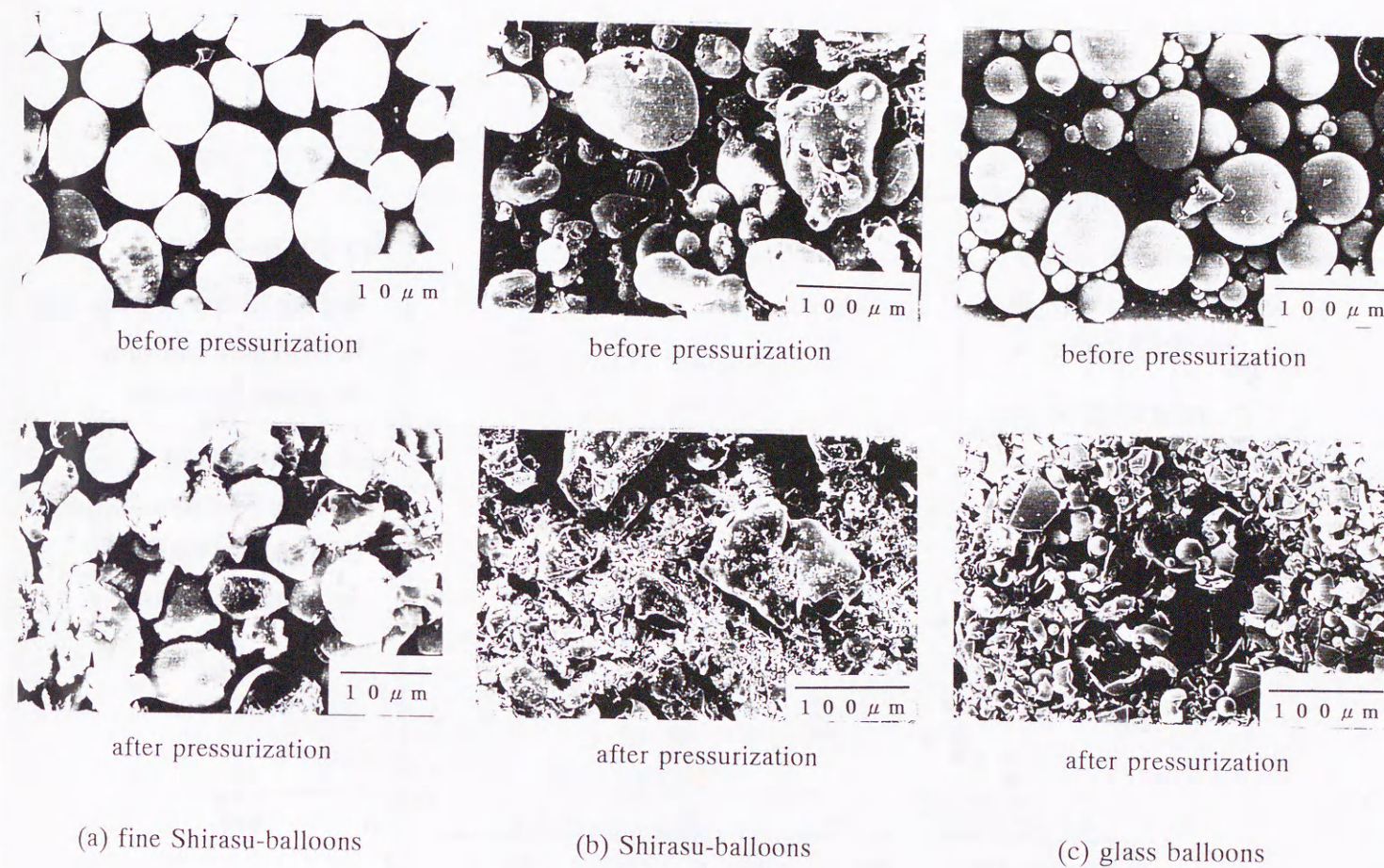


図3-15 各バルーンの加圧試験前後の電子顕微鏡写真
(加圧試験：10MPa, 10分間)

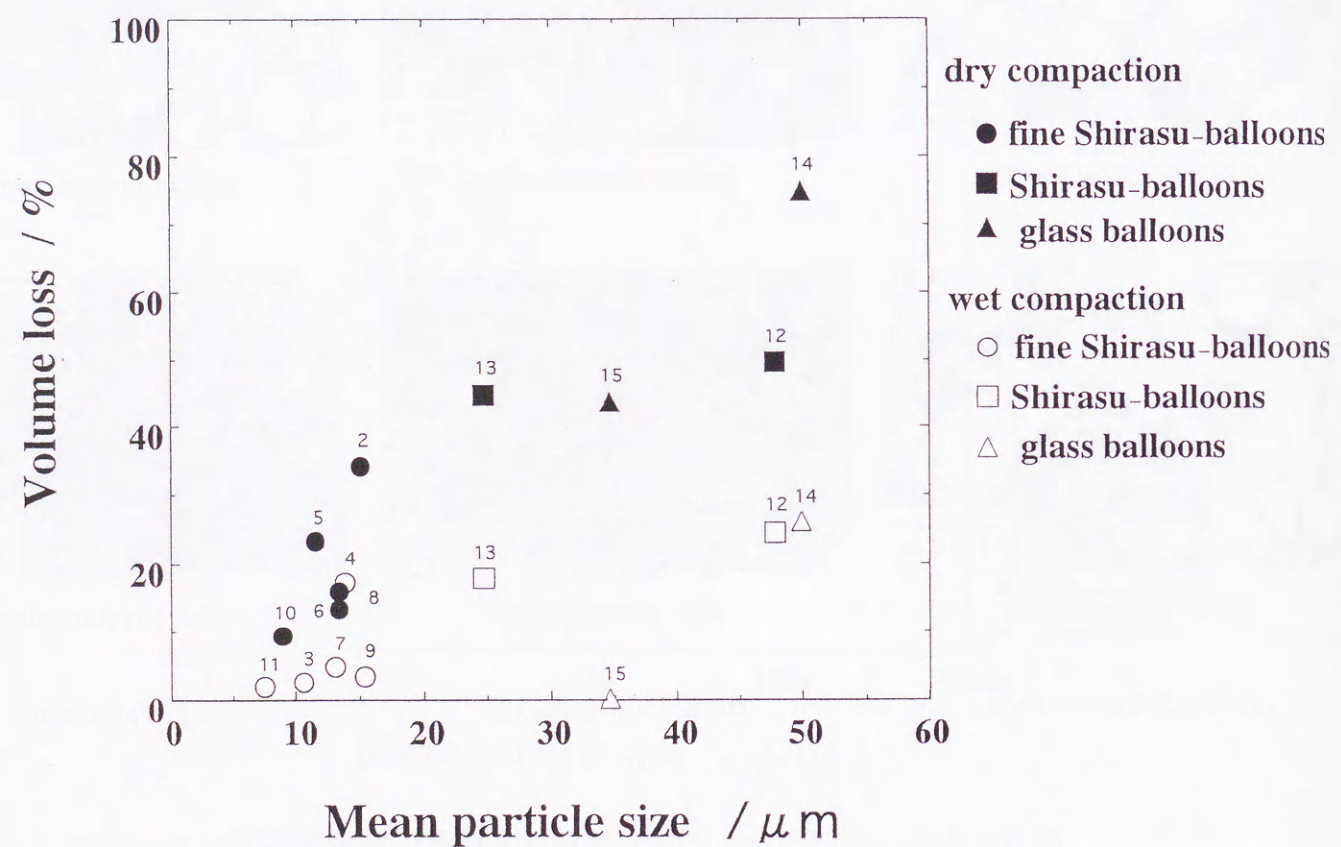


図3-16 各バルーンの加圧試験前の平均粒径と体積減少率の関係
(加圧試験：10MPa, 10分間)

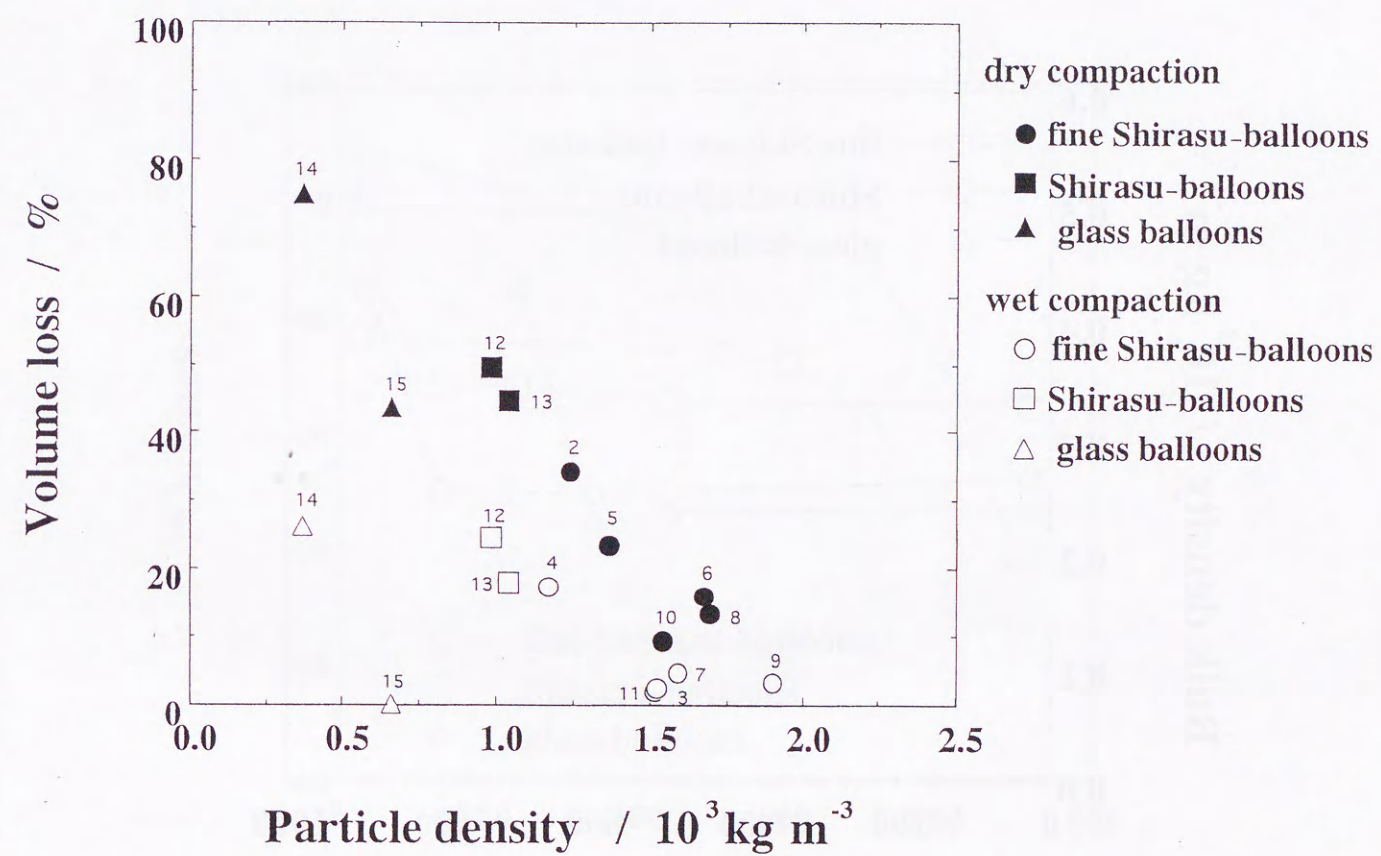


図3-17 各バルーンの加圧試験前の粒子密度と体積減少率の関係
(加圧試験：10MPa, 10分間)

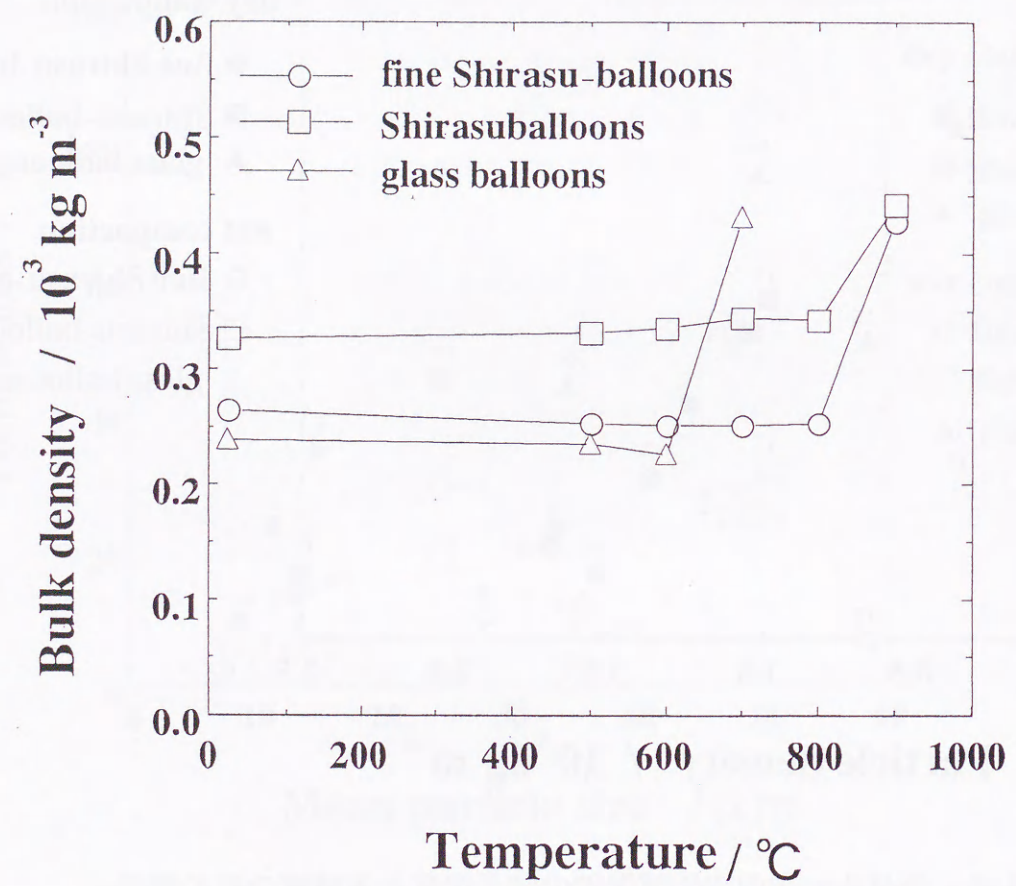


図3-18 各バルーンの加熱温度と加熱後の白色度の関係

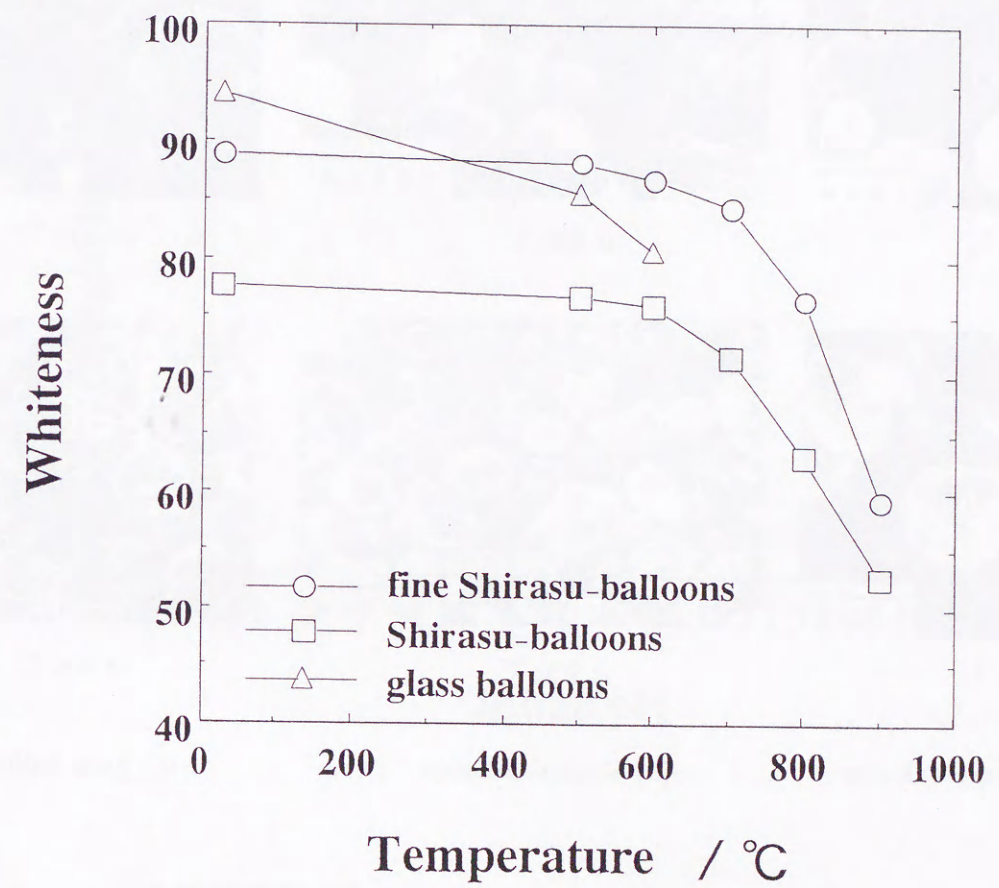


図3-19 各バルーンの加熱温度と加熱後の固めかさ密度の関係

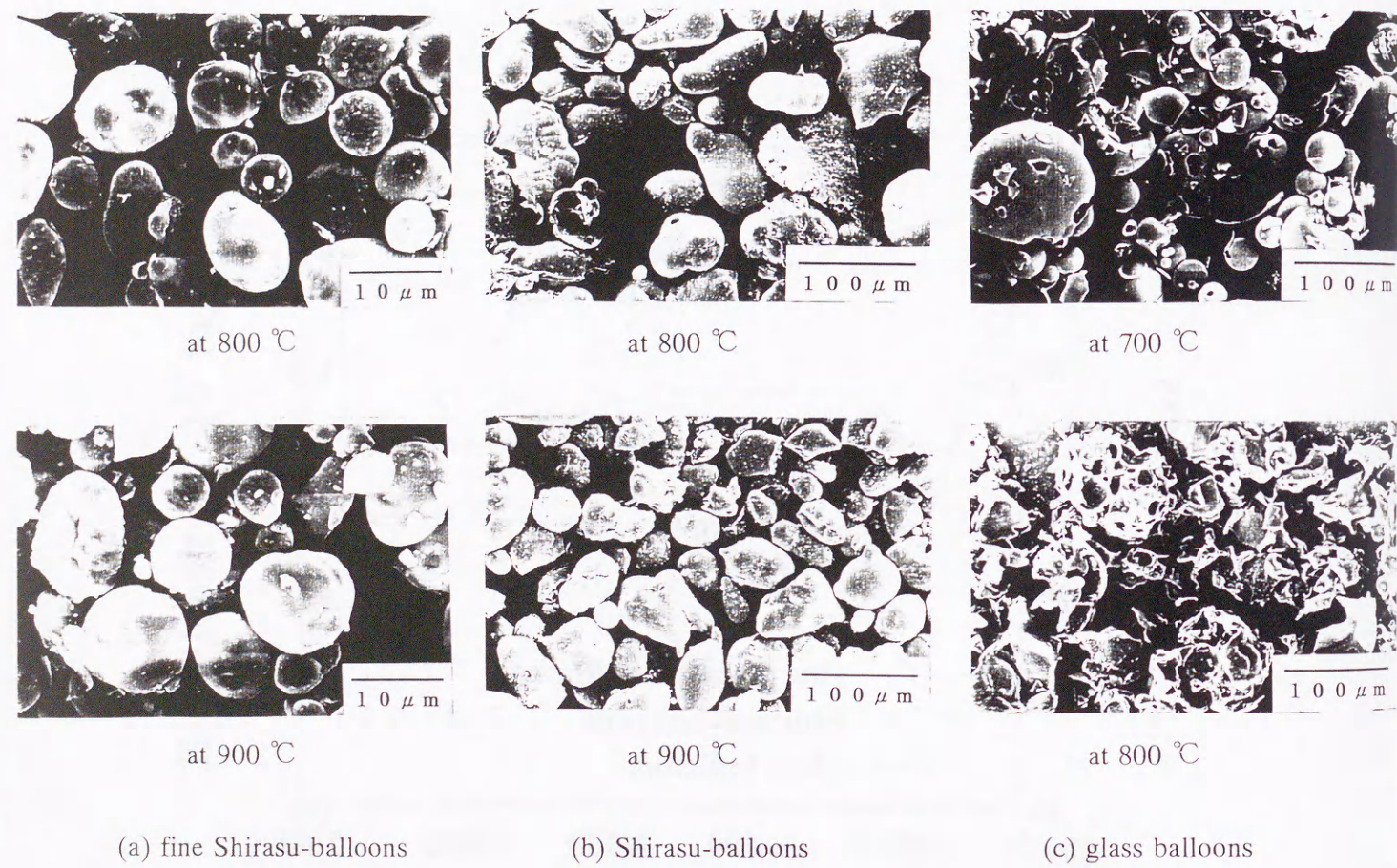


図3-20 各バルーンの加熱後の電子顕微鏡写真

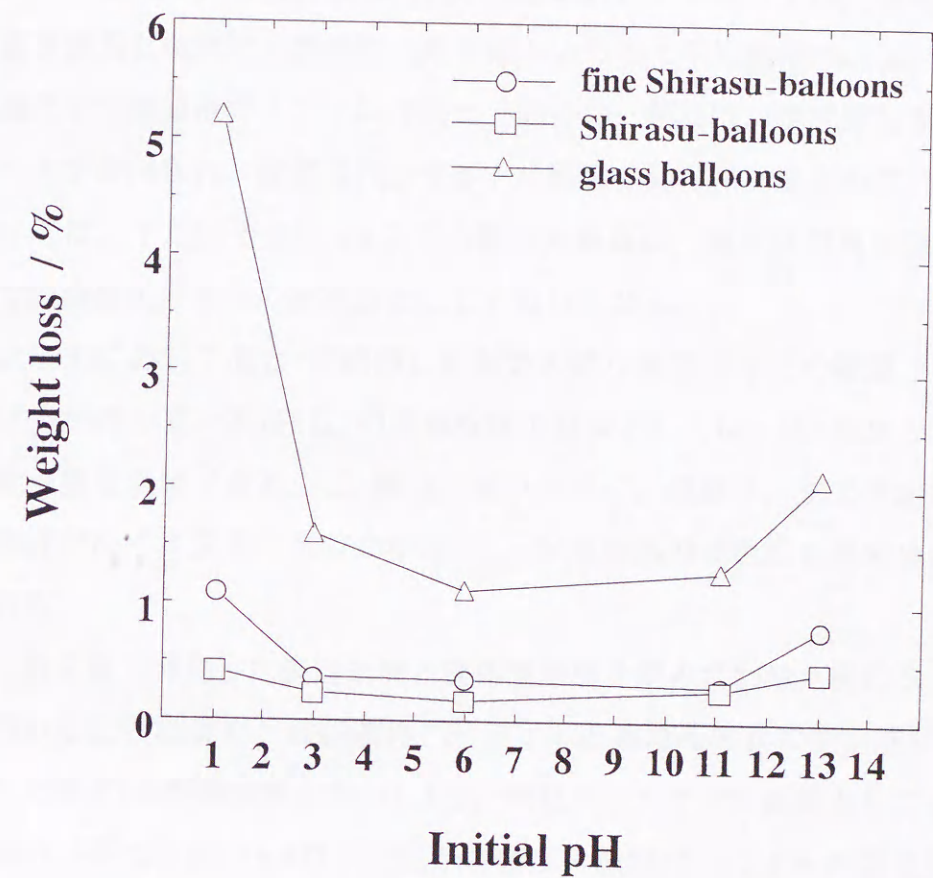


図3-21 浸せき溶液のpH(浸せき前)と各バルーンの重量減少率の関係
(浸せき条件: 溶液40cm³に試料2.5gを48時間浸せき)

第4章 ガラス質火山岩の発泡性

4.1 緒言

火山ガラス岩は、含有水量の多いものから松脂岩(含有水 $>5\%$)、真珠岩(2~5%)、黒曜岩($<2\%$)と3種類に分類されている[72]。膨張パーライト(以下、パーライト)は、日本で約20万トン生産され、66.1%が真珠岩で、黒曜岩(18.8%)と松脂岩(15.1%)が原石に使用されている[38]。パーライトの一般的製造法は、原石→(乾燥・粉碎・分級)→精石→(焼成・捕集)→製品である[18, 38]。日本工業規格(JIS A5007)では、建築用、断熱材用として単位容積重量と粒度で分類され、最も細かいもので平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以上である[18]。しかし、ろ過助剤や窯業系サイディングボード向けの一部には、焼成発泡後に再粉碎した破碎パーライトが使用され、後者はパーライトの用途の50%以上を占めている[35]。この破碎パーライトは、平均粒子径 $11\mu\text{m}$ 以下の製品もあるが、破片状で真比重は大きい、低かさ比重で吸油量が大きいのを特長としている[18, 38]。

一方、二次加工において混合・混練時に剪断力の働く樹脂用などの軽量フィラーとしては、中空球状体が適している[56]。中空球状体の効果としては、①球形のため高充填ができ、樹脂使用量を低減できる。②樹脂の流れが良く、成形性、加工性が向上する。③残留歪に方向性がなく、変形や反りが少ない。④成形品の白色性を高められるなどの特長を有している。

本章では、第2章で開発した表面処理と媒体流動層を組み合わせた微粒シラスバルーンの製造法を用いることにより、前記破碎パーライトと異なる性状の中空球状体(以下、微粒パーライトと称す)の製造を試みた[44, 49]。微粒パーライトの原料としては松脂岩および黒曜岩を用い、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下で低かさ密度の微粒パーライトの製造実験を行い、その製造条件と微粒パーライトの物性を評価した。その結果、原料のガラス質火山岩の性状と微粒パーライトの発泡性の関係が、第3章で述べたガラス質火山碎屑物の場合と整合性が高いことが判った[49]。

4.2 実験

4.2.1 原料

パーライト原料としては、昭和鉱業から提供された中華人民共和国産の松脂岩とインドネシア共和国産の黒曜岩の2種類を用いた。図4-1に、微粒パーライトの製造工程を示

す。粉碎には、衝突板式JET気流粉碎分級装置または振動ミルを用いた。熱処理には、第2章に示した媒体流動層を用いた。炉の内径は15cm、最高温度は950~1100℃、原料処理量は約1kg/時間の条件で行った。

4.2.2 物性測定

粉体特性は、X線回折、化学分析、白色度、ガラス含有量、昇温脱離法、IRスペクトル、粒度分析および固めかさ密度を第2章、第3章に述べた手法により評価した。

4.3 結果および考察

4.3.1 微粒パーライトの発泡性

表4-1に、粉碎原料の化学組成を示す。各強熱源量の値から、中国産は5.0%以上であるので松脂岩に、インドネシア産は2.0%以下なので黒曜岩に分類した。図4-2に、X線回折図を示す。いずれも非晶質で、わずかに長石または石英の結晶質鉱物を含んでいることが判る。表4-2には、原石および粉碎後の物性を示す。ガラス含有量(比重2.4以下)は、いずれも約95%であった。両原料粉体の脱離ガスは、ほとんどが水であった。図4-3には、室温で真空排気したのち、5℃/分の昇温速度で加熱し、放出されるガスを四重極質量分析計で同定した[61]。松脂岩は、200~300℃にかけての大きな低温での脱水と、500~700℃にブロードな高温での脱水が認められる。低温での水脱離は吸着水あるいは層間水による弱い結合によるもので、高温での水脱離は沸石水、結合水、構造水による強い結合によるものとされている[63]。黒曜岩においては、低温での水脱離は認められなかった。

図4-4には、粉碎原料のFT-IRスペクトルを示す。3610 cm^{-1} (ピークAと呼ぶ、以下同様)、3250~3320 cm^{-1} (ピークB)、1630~1640 cm^{-1} (ピークC)、1055~1080 cm^{-1} (ピークD)、900 cm^{-1} (ピークE)および790 cm^{-1} (ピークF)にピークが認められる。ピークAは、水素結合したSi-OH基のOH基の伸縮振動に起因するピークと、水素結合していないSi-OH基のOH基の伸縮振動によるピークの二つが重なったものと考えられる[64-66]。ピークBは、吸着水、層間水の水分子の振動によるものと解釈される[67]。ピークCは、水分子の変角振動によるものである[65, 66]。ピークDおよびピークFは、それぞれSi-O-Si基およびSi-O-Al基のSi-O伸縮振動によるものと解釈される[68]。ピークEについては、第3章において、Si-OH基のSi-O伸縮振動によるものと解釈した[47, 69]が、ピークEは、黒曜岩には観察されなかった。ピークAとEの強度は、水の含有量に密接に関係し、ガラス質火山砕屑物でも観察

された。後述のように、黒曜岩は発泡に必要な水が不十分であり発泡性に劣るが、ガラス質火山砕屑物を水熱処理することにより含有水を増大させる方法が報告[39]されており、黒曜岩の発泡性を向上させることは可能と考えられる。

4.3.2 微粒パーライトの物性

図4-5に、媒体流動層による熱処理後の固めかさ密度を示す。松脂岩からは、広い温度範囲で固めかさ密度0.5(10^3kgm^{-3})以下のものが得られ、焼成温度1080℃で最小の固めかさ密度を示した。水含有量の少なかった黒曜岩の場合は、全ての温度域で大きい固めかさ密度を示した。熱処理前後の粒度分布を図4-6に示す。松脂岩はよく膨張しているが、黒曜岩はほとんど膨張していない。図4-7は、熱処理後の平均粒径と固めかさ密度を示す。松脂岩から平均粒径12 μm 以下で固めかさ密度0.5(10^3kgm^{-3})以下の微粒パーライトが合成できたことが判る。

表4-3に、微粒パーライトの物性を示した。松脂岩の方が、高白色度を示し、水浮揚率も大きいことが判る。図4-8には、微粒パーライトのX線回折パターンを示しており、熱処理による変化は認められない。図4-9と図4-10は、水浮揚物と水沈降物の走査型電子顕微鏡写真である。水浮揚物は密閉球状であり、水沈降物も発泡の痕跡があり球状が多く観察される。黒曜岩の場合は、水沈降物が粉碎原料と類似の形状が多く、発泡の痕跡が少ない。図4-11は、微粒パーライトの直径と外殻の厚さを写真上で測定した結果を示す。その結果、黒曜岩の場合の直径と外殻の厚さは、11.10 μm と0.50 μm で、松脂岩のそれは10.74 μm と0.20 μm であった。図4-12に、原料粉体の強熱減量と微粒パーライトの外殻の厚さの関係を示す。比較のために、微粒シラスバルーンのデータ(図3-13)を併記した。第3章において、微粒シラスバルーンの外殻の厚さがガラス質火山砕屑物原料の水含有量に密接な関係があると述べたが、同様な結果が微粒パーライトにおいても観察された。

高白色度は、特殊な塗料、洗剤、化粧品などへの展開を図る上で、重要な要素である。図4-13は、微粒パーライトと第3章で合成した微粒シラスバルーンの原料粉体の鉄含有量(Fe_2O_3 として)と発泡後の白色度とそれを大気中で1000℃、2時間加熱後の白色度との関係を示す。通常、火山ガラス原料粉体を大気中で緩慢な酸化焼成を行えば、図中の直線で示されるように、鉄含有量が多いほど白色度は低下するはずである。しかし、本研究の熱処理法すなわち媒体流動層による急速加熱法では、鉄含有量に関係なく高白色度を示し、

原料粉体中の鉄分が完全に酸化されることなく熱処理され発泡したことが判る[73]。

4.4 結言

- [1] 火山ガラス岩の松脂岩から、媒体流動層を用いて平均粒径 $12\mu\text{m}$ 以下でかつ固めかさ密度 $0.5(10^3\text{kgm}^{-3})$ 以下の微粒パーライトを合成できたが、黒曜岩では合成できなかった。
- [2] FT-IRスペクトルにおいて、松脂岩も水含有量の多いガラス質火山碎屑物と同じパターンを示し、Si-OH基のSi-O伸縮振動によると解釈されるピークが観察されなかった黒曜岩は、ほとんど発泡しなかった。
- [3] 火山ガラス岩から合成した微粒パーライトの外殻の厚さは、ガラス質火山碎屑物の場合と同じく原料粉体の水含有量と密接に関係している。
- [4] 微粒パーライトまたは微粒シラスバルーンの熱処理において、媒体流動層を用いた急速加熱法を用いれば、原料粉体の鉄含有量に関係なく高白色度を示すことが判った。

表4-1 原料粉体の化学組成

Sample	Composition / mass %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	lg.loss	Total
Pitchstone	72.23	12.30	4.72	3.75	0.62	0.93	0.10	0.12	5.05	99.82
Obsidian	73.55	12.46	4.63	3.35	0.83	0.83	0.15	0.08	1.60	97.48

表4-2 原料の物性

Sample	Particle density		Bulk density	Glassy part content	Whiteness	Mean particle size
	Raw Rock / 10^3 Kg m^{-3}	Milled powder / 10^3 Kg m^{-3}	Milled powder / 10^3 Kg m^{-3}	Milled powder / mass %	Milled powder	Milled powder / μm
Pitchstone	2.31	2.35	1.09	95.1	70.6	6.3
Obsidian	2.34	2.34	1.22	95.5	86.3	9.5

表4-3 微粒パーライトの物性

	Pitchstone	Obsidian
Mean particle size / μm	9.6 ~ 10.9	10.6 ~ 11.7
Bulk density / 10^3 Kg m^{-3}	0.43 ~ 0.49	1.11 ~ 1.19
Bulk specific gravity / $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	2.03 ~ 2.31	0.84 ~ 0.90
Yield of floating particles in water / mass%	6.68 ~ 11.3	0.11 ~ 0.67
Whiteness by Hunter	87.6 ~ 90.1	85.7 ~ 86.1
lg.loss / mass%	1.74	0.40

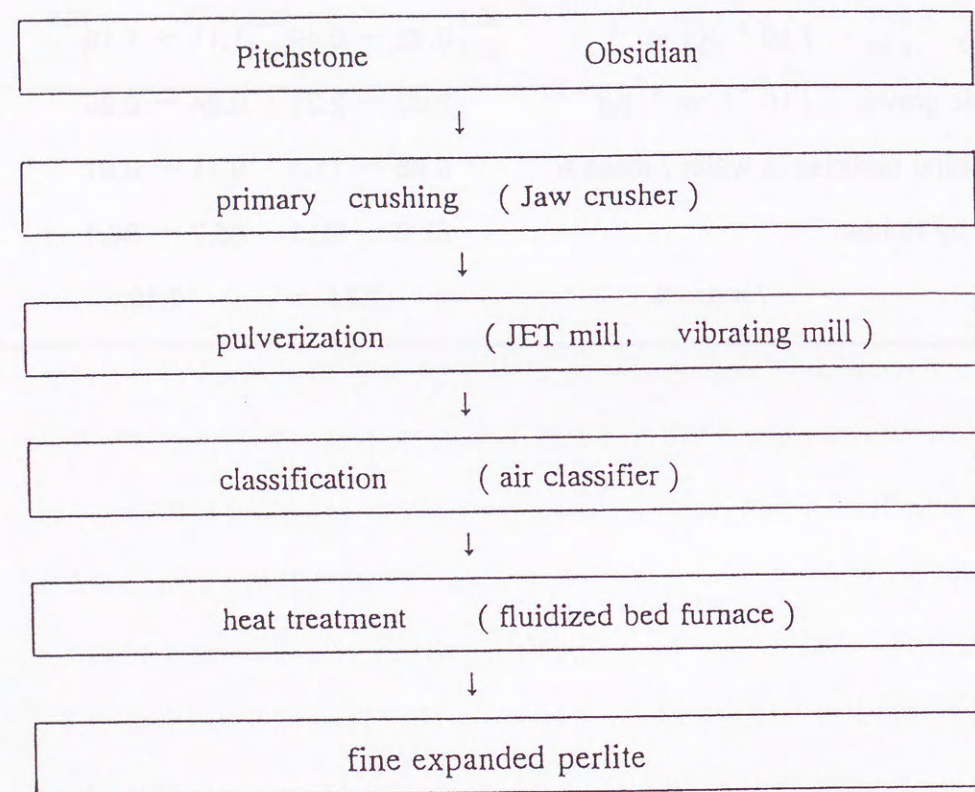


図4-1 微粒パーライトの製造プロセス

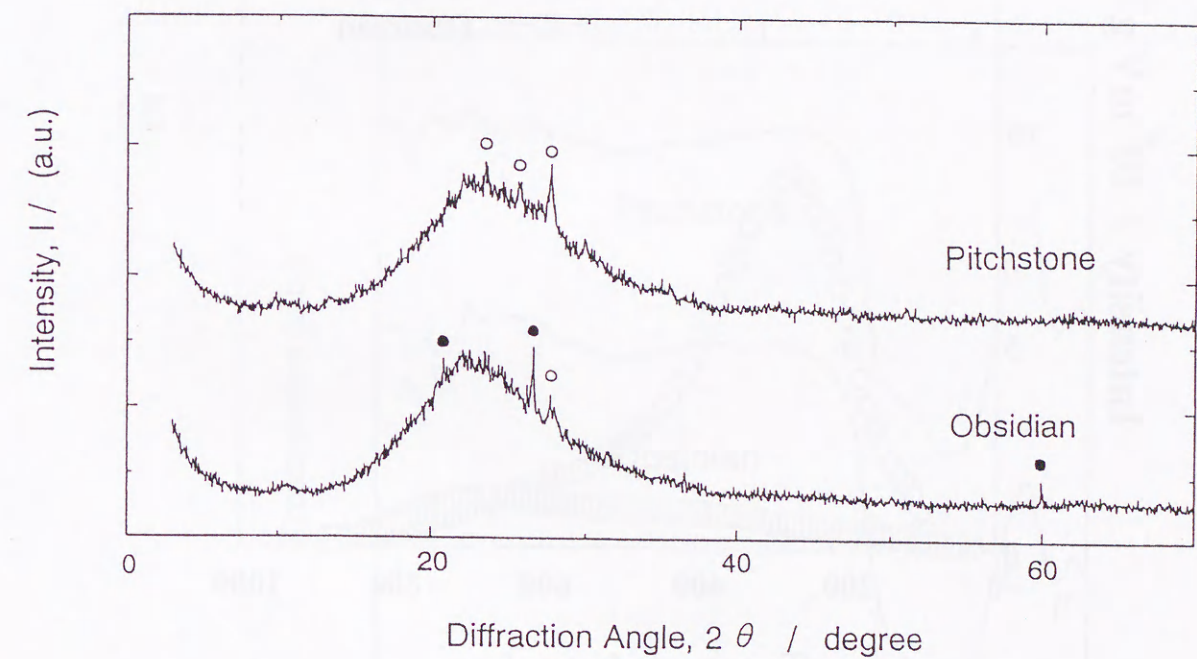


図4-2 原料粉体のX線回折図

○: 長石、●: 石英

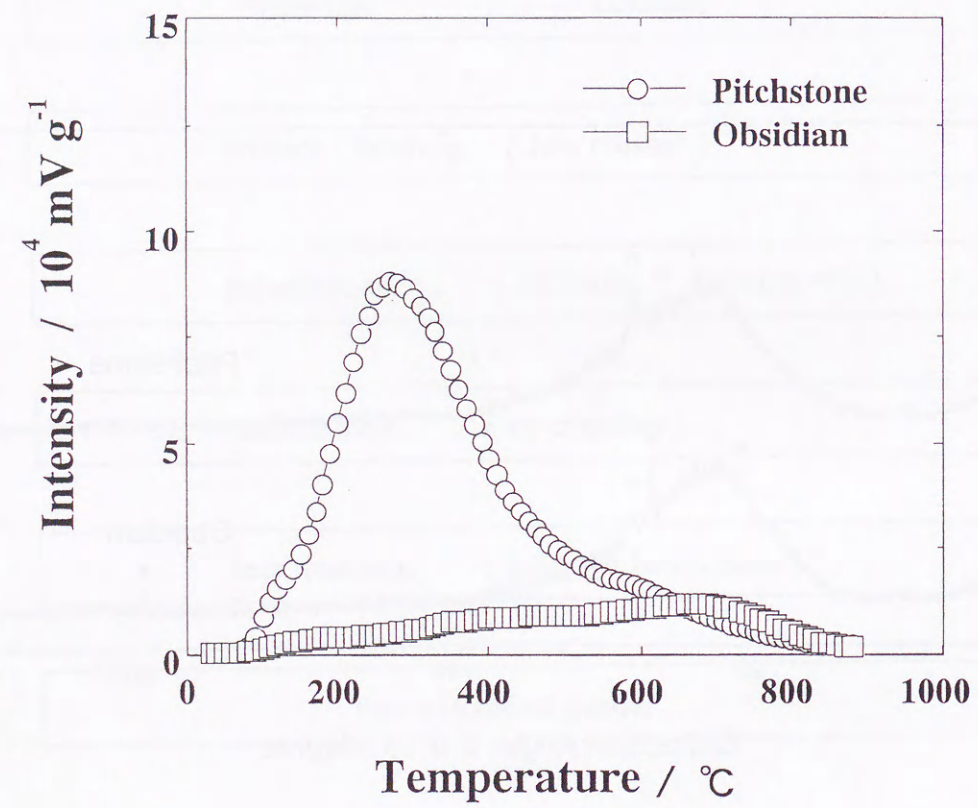
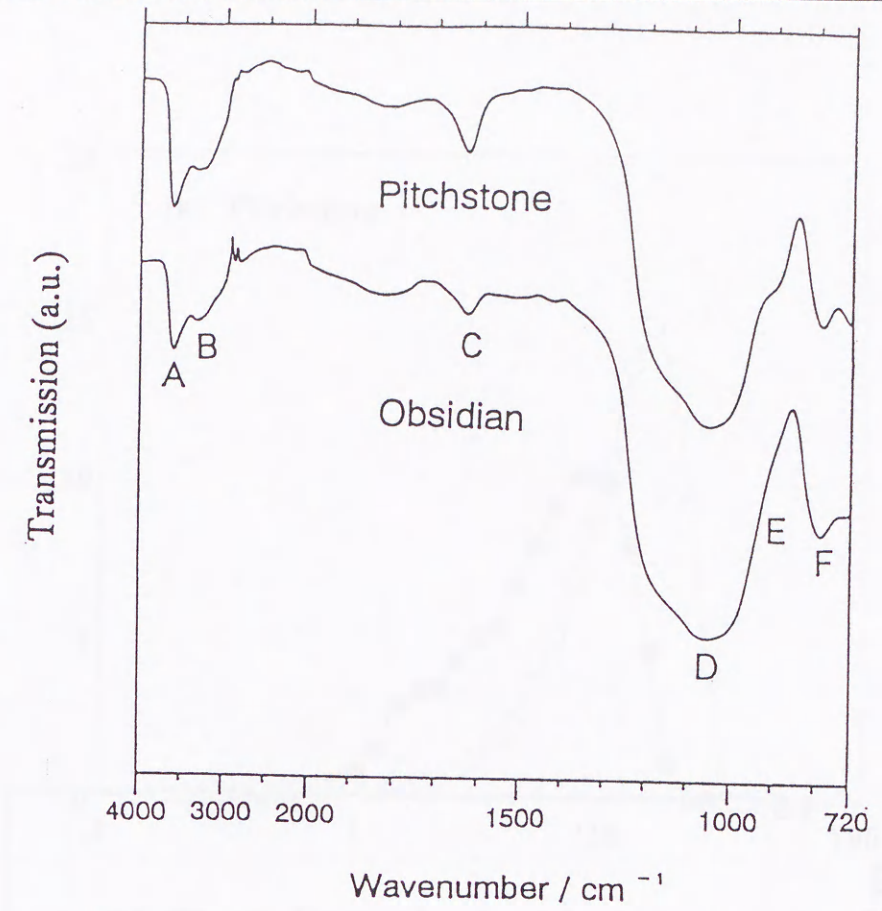


図4-3 原料粉体の昇温脱水曲線

(I)



(II)

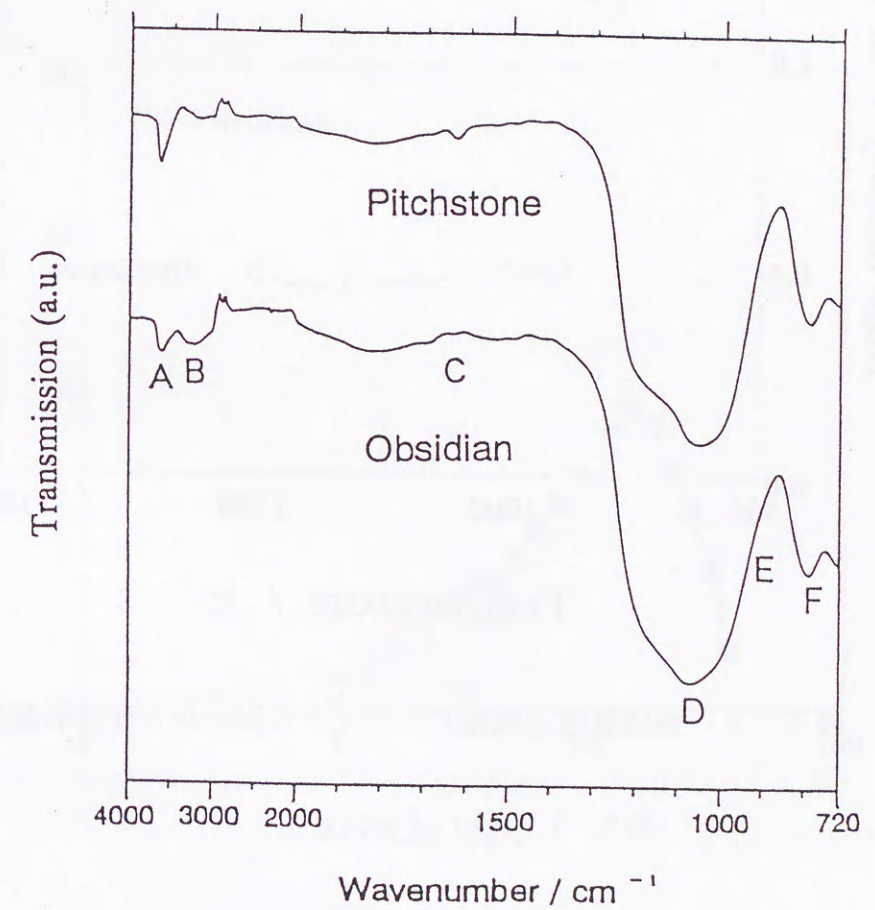


図4-4 原料粉体のIRスペクトル
(I): 室温 (II): 1000°C 1分間強熱後

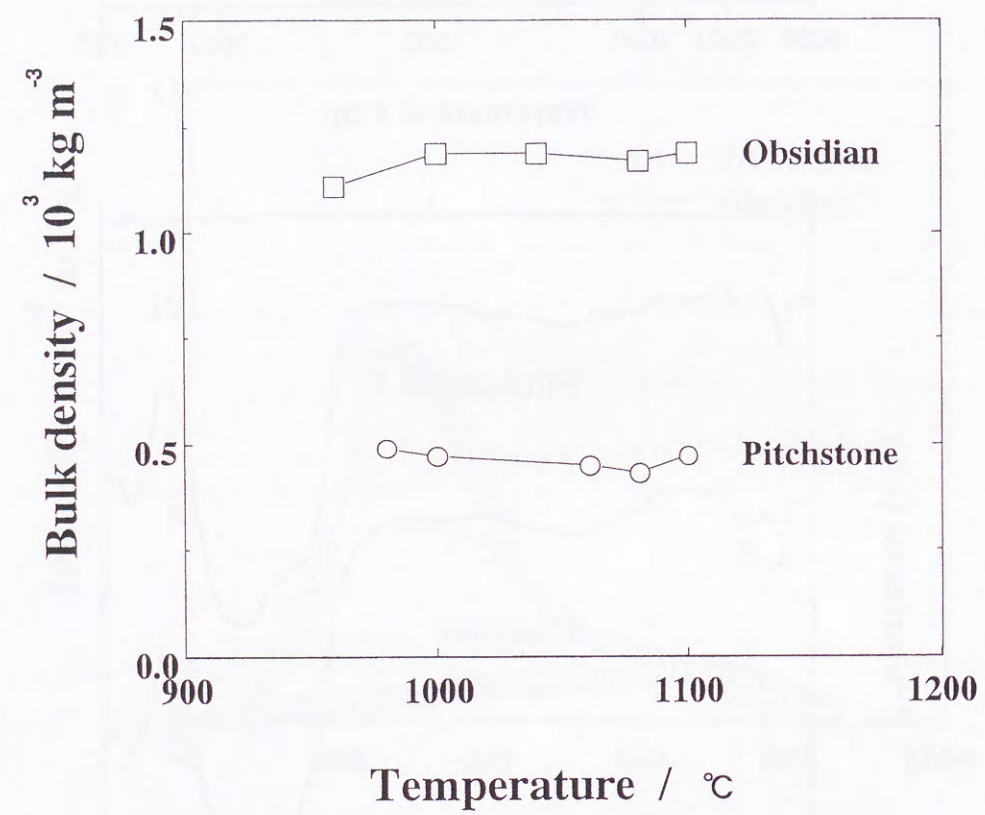


図4-5 焼成温度と微粒パーライトの固めかさ密度の関係

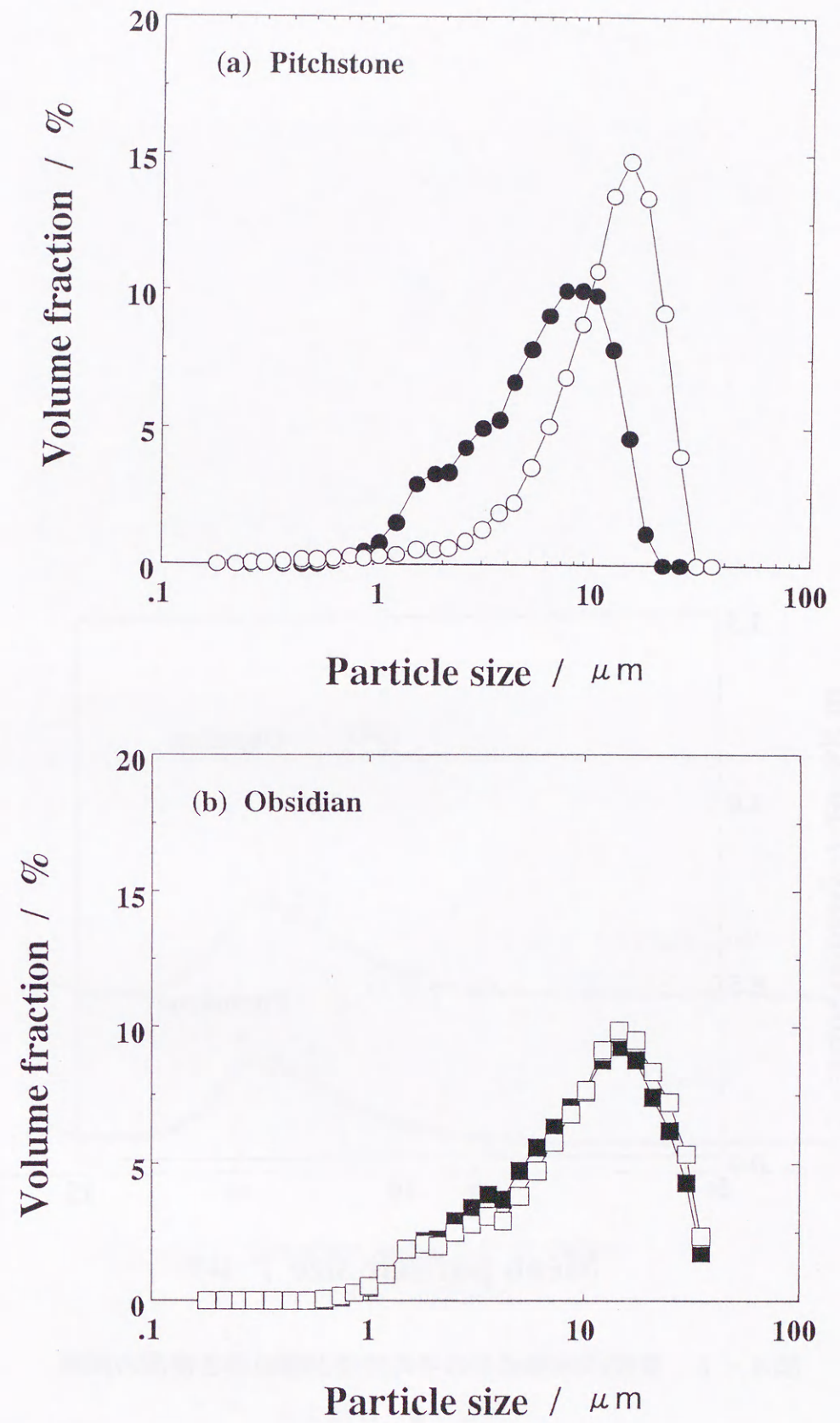


図4-6 焼成前後の粒度分布
(a) 松脂岩 (b) 黒曜岩

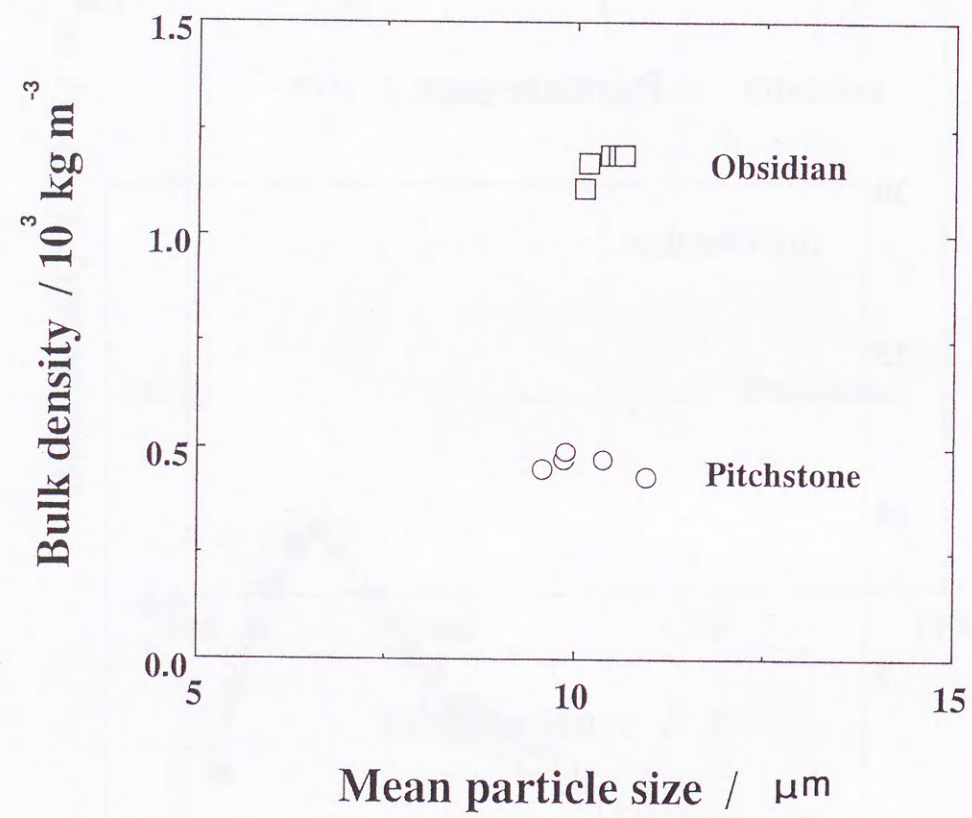


図4-7 微粒パーライトの平均粒径と固めかさ密度の関係

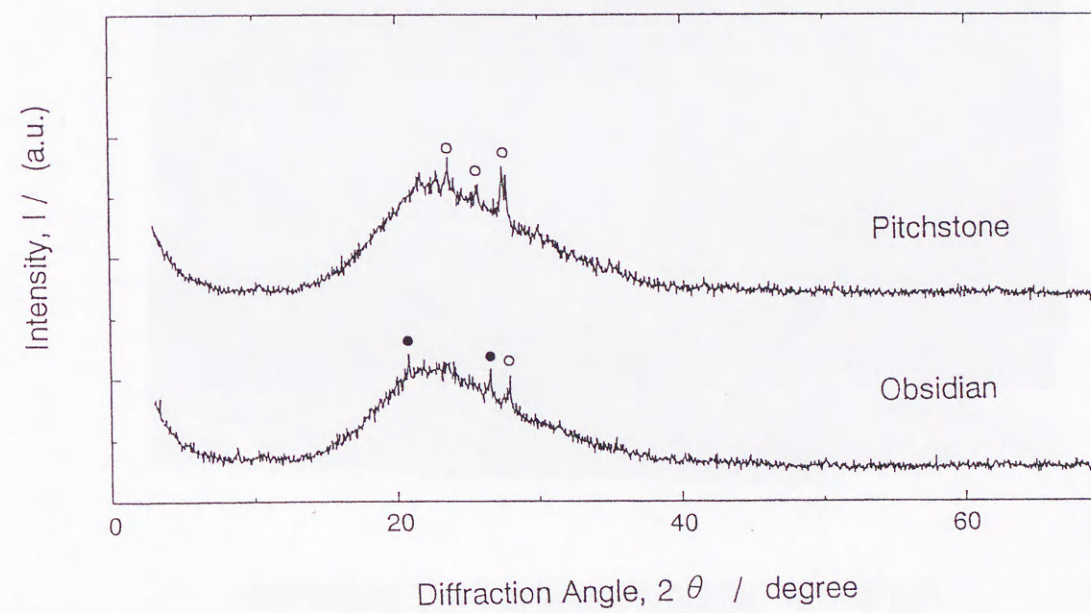


図4-8 微粒パーライトのX線回折図

○: 長石 ●: 石英

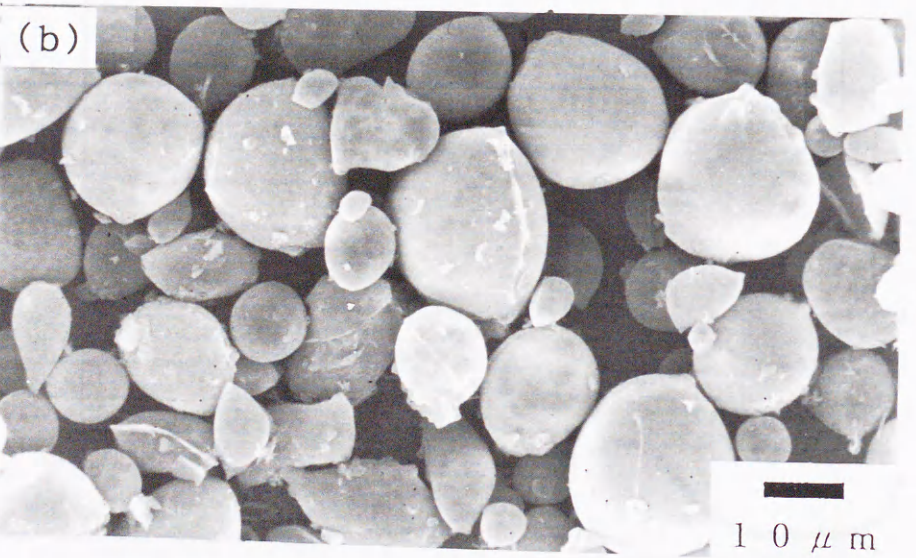
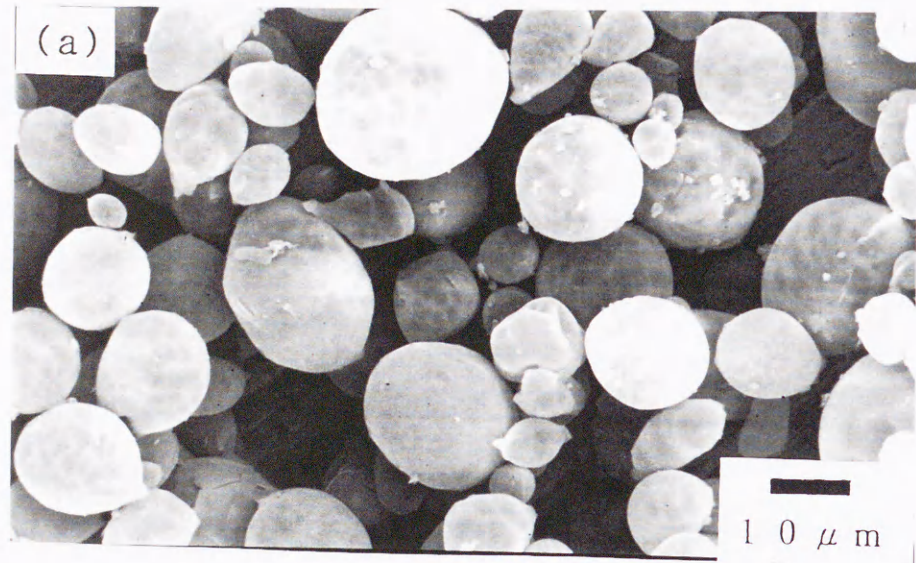


図4-9 焼成後の水浮揚物の電子顕微鏡写真
(a) 松脂岩 (b) 黒曜岩

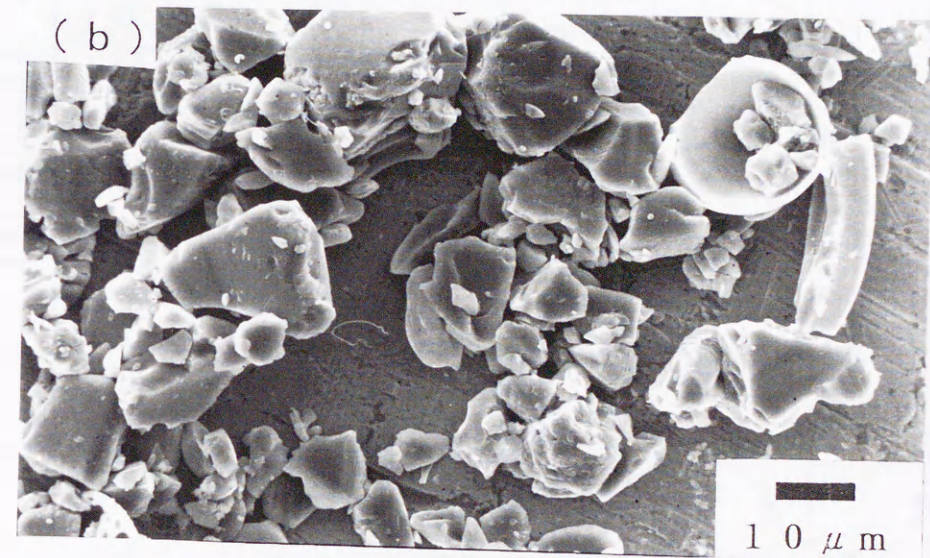
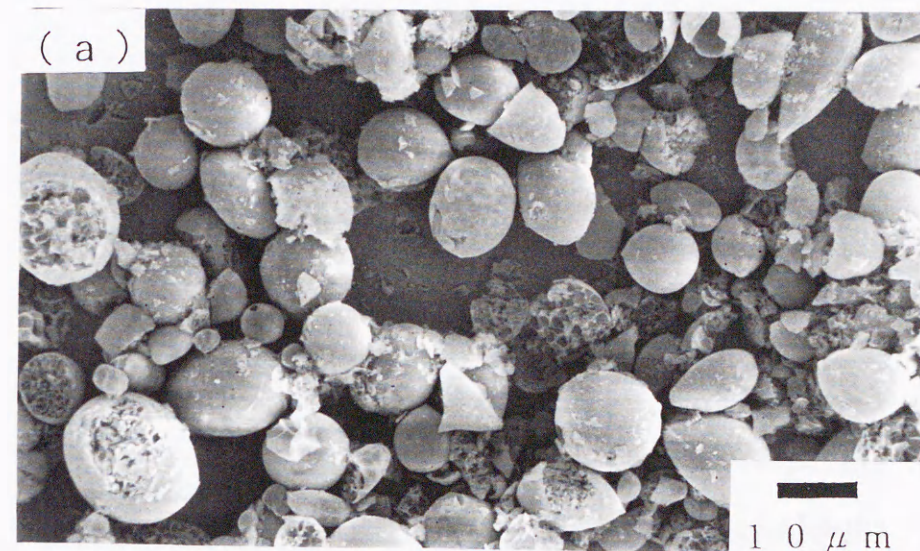


図4-10 焼成後の水沈降物の電子顕微鏡写真
(a) 松脂岩 (b) 黒曜岩

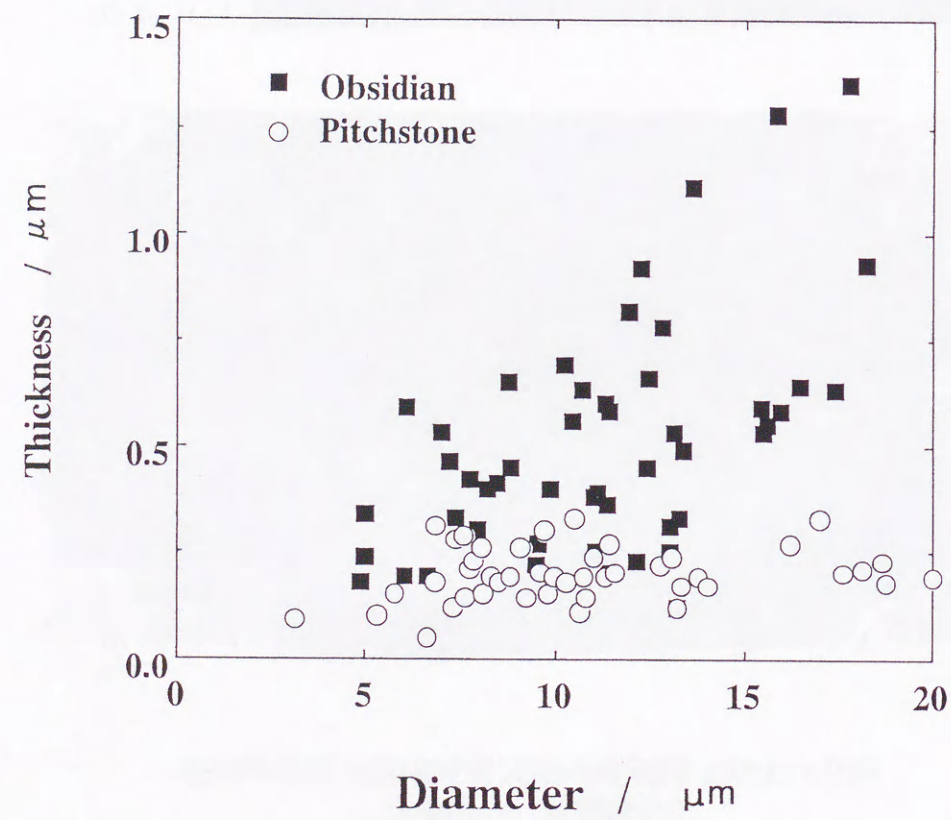


図4-11 微粒パーライトの電子顕微鏡観察による粒子径と外殻の厚さの関係

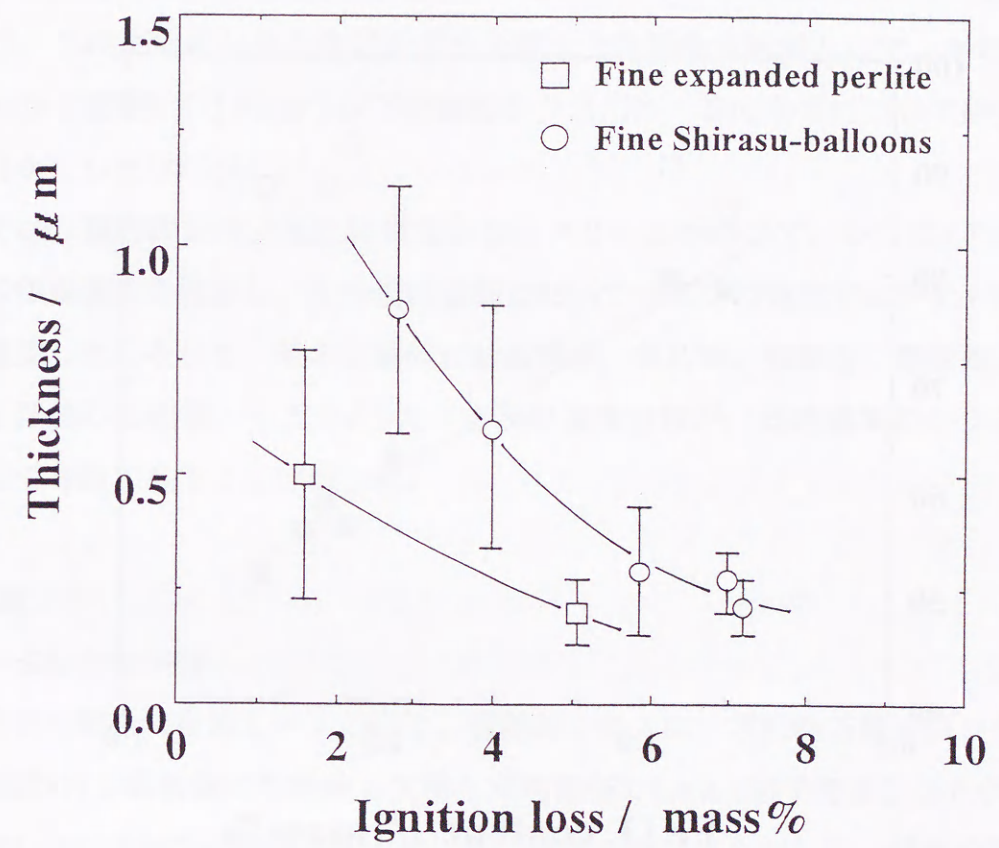


図4-12 原料粉体の強熱減量と微粒パーライト及び微粒シラスバルーンの外殻の厚さの関係

5.1 緒言

ICパッケージのセラミックス基板材料に要求される条件として、高電気抵抗性、十分な機械的強度、ICチップとの熱膨張率の整合性、低誘電率、密封性、化学的および環境安定性、無毒性、低コスト、製造性があり、現在、アルミナ基板が主流となっている[42]。コンピュータの信号処理の高速化のためには、セラミックス基板の信号伝搬遅延を短縮する必要があり、誘電率の低い基板材料が要求される。近年、緻密な無機材料を低誘電率化する方法として、材料内部に気孔(比誘電率1.0)を導入する手法が試みられている[42, 43]。

著者らは、これまでにシラスなどのガラス質火山砕屑物を原料として、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下、固めかさ密度 $0.5(10^3\text{kgm}^{-3})$ 以下の微粒シラスバルーンの合成について研究し、その特性を明らかにした[46-48]。

本研究では、微粉碎シラスまたは微粒シラスバルーンを用いて、シラス/アルミナ系軽量複合体の作製条件を検討し、その焼結過程において 1500°C の焼成でムライトが生成されることを確認した。そして、その焼結体の結晶構造、気孔率、微構造、熱膨張、曲げ強度、比誘電率を評価した結果、シラス/アルミナ系軽量複合体が、低誘電率のセラミックス基板材料として有効であることが判った。

5.2 実験

5.2.1 成形体の作製

複合材料の作製方法を図5-1に示す。微粉碎シラスは、若松商店製吉田シラスを衝突板式JET気流粉碎分級装置にて粉碎して得た平均粒径 $8.2\mu\text{m}$ 、粒子密度 $2.36(10^3\text{kgm}^{-3})$ 、固めかさ密度 $1.1(10^3\text{kgm}^{-3})$ の原料粉体を用いた。微粒シラスバルーンは、媒体流動層[47]により微粉碎シラスを 1000°C の焼成温度で急速加熱発泡させて合成したもので、平均粒径 $15.0\mu\text{m}$ 、粒子密度 $1.30(10^3\text{kgm}^{-3})$ 、固めかさ密度 $0.3(10^3\text{kgm}^{-3})$ のものを用いた。微粉碎シラスおよび微粒シラスバルーンの化学組成を表5-1に示す。アルミナ粉体は、住友アルミ精錬製、 α -アルミナ粉体(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、化学組成： Al_2O_3 ;99.95mass%, MgO ;0.05mass%, Na ;48ppm, Fe ;14ppm, Si ;7ppm, 比表面積 $7.2\text{m}^2/\text{g}$)を用いた。

混合および成形において、コロイド化学的手法を用いるため、微粉碎シラスと微粒シラスバルーンのpHとゼータ電位の関係を測定した(大塚電子製, ELS-800)。このときNaCl濃

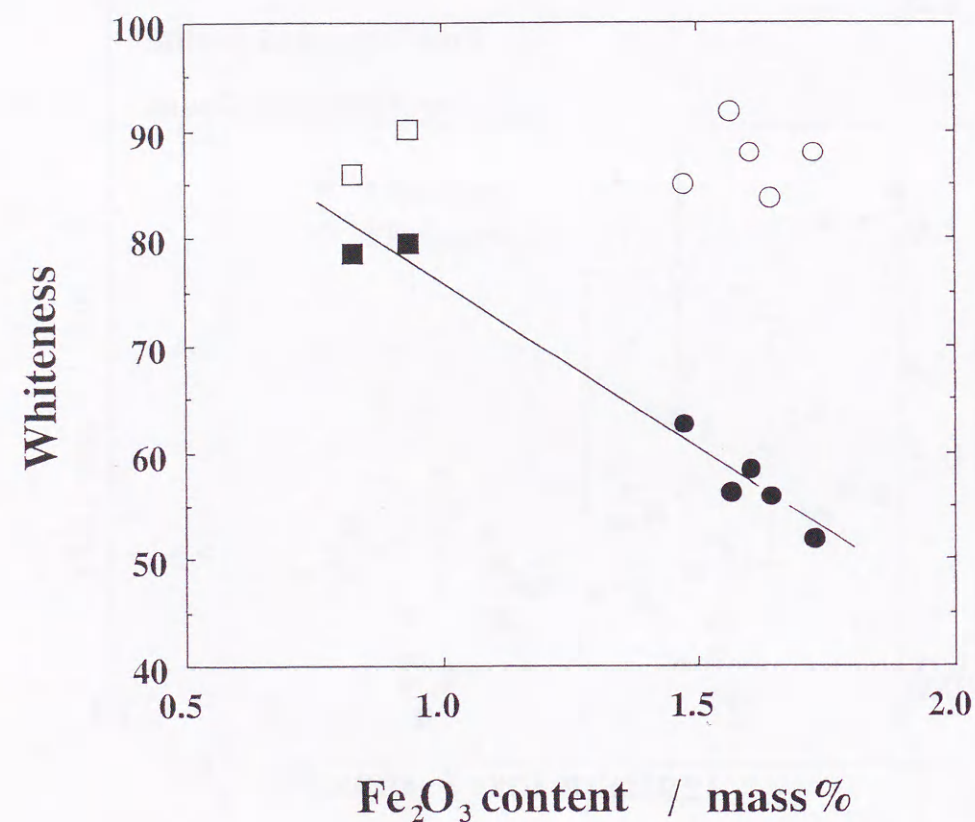


図4-13 各焼成発泡体の酸化鉄含有量(Fe_2O_3 に換算)と白色度の関係
 □, ■: 微粒パーライト ○, ●: 微粒シラスバルーン
 ここで、白抜は強熱前、黒塗は 1000°C 2時間強熱後を表す

度を10mMと一定にし、pHはHClおよびNaOH水溶液で調整し、ゼータ電位はSmoluchowskiの式[74]で算出した。後述するように、この結果を基にpHをアルカリ側にし、高分子電解質を適量添加することによりサスペンションを作製した[75, 76]。アルミナに対する微粉碎シラスあるいは微粒シラスバルーンの割合は両者とも28.6mass%で、粉体と蒸留水の割合はそれぞれ42.9mass%, 56.3mass%とした。高分子電解質としてポリアクリル酸アンモニウム(共和産業製, 固形分40mass%)を0.7mass%加え[77, 78], 結合剤としてアクリル系エマルジョン(三井東圧化学製, 固形分42mass%)を2.9mass%添加し、プラスチック円筒容器にφ19mmのアルミナボールと共に1時間回転混合攪拌して水性サスペンションを作製した。真空脱泡後、石膏型に鑄込み、最終的に110℃で乾燥し成形体を得た。成形体の密度は、ケロシンを用いたアルキメデス法により測定した。

5.2.1 物性測定

成形体は、大気中、2.5℃/分で昇温し、1300~1500℃の温度に1時間保持した。焼結体の密度は、蒸留水を媒体として用い、アルキメデス法により測定した。X線回折パターンは、試料を振動ミルにて粉碎後、粉末X線回折法によりRAD-II B(理学電機製)(Cu K α)を用いて40kV, 30mAの条件で測定した。原料の熱重量分析(TG-DTA), 成形体および焼結体の熱膨張は、Thermo plusシステムを用い、大気中、室温から1500℃まで10℃/分の昇温速度で測定した。

焼結体は3×4×35mmの直方体に研削し、荷重面を#1000のSiC研磨紙で研磨した。この試料の強度はスパン間30mm, クロスヘッド速度0.05mm/分の3点曲げ法で測定した(島津製作所製 オートグラフAG10TA)。3本の試験片の測定値から強度の平均値を算出した。試料の破断面は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

出発原料の粒子密度および焼結体の真密度は、マルチピクノメーターMVP-1型を用い、Heガス置換法により求めた供試体の体積とその重量から算出した。ここで、焼結体の真密度は、閉気孔率の影響を除くため、粉碎して測定した。開気孔率、かさ密度はJIS R2205に準じて測定を行い、次式より全気孔率を求めた。

$$\text{全気孔率} = 100 \times (1 - (\text{かさ密度} / \text{真密度}))$$

閉気孔率は全気孔率から開気孔率を差し引いて求めた。

比誘電率は、厚さ約3mm, 約50mm角に平面加工した焼結体を、ヒューレットパカード製LCRメーター(4285A型)と内径38mmのガード付き誘電体測定電極(HP 16451B型)を用い、

電極接触法により周波数1MHzの条件で測定した[79]。

5.3 結果および考察

5.3.1 複合体の作製

図5-2に、微粉碎シラスと微粒シラスバルーンの粒度分布を示す。図5-3に、それらの走査型電子顕微鏡写真を示す。微粉碎シラスは複雑形状の角張った形状をしている。微粒シラスバルーンは、発泡により滑らかな球面を呈し、外殻の厚さが0.5 μ m以下の中空ガラス球状体からなる[47]。

図5-4に、微粉碎シラスと微粒シラスバルーンのゼータ電位のpH依存性を示す。いずれもSiO₂と同様な傾向を示し、pH9以上で負の大きなゼータ電位をとり、pH制御のみで分散可能であることが判る。一方、Al₂O₃のゼータ電位は、強酸性側で正の大きな値を示し、等電点がpH7~8付近で、アルカリ側ではゼータ電位の絶対値はそれほど大きくない。しかし、ポリアクリル酸アンモニウムを適量添加することにより、アルミナ粉の負のゼータ電位の絶対値が増すとともに、立体障害により、アルミナ粉の分散性が向上することが知られている[78]。ポリアクリル酸アンモニウムを0.7mass%添加したときのサスペンションのpHは、微粉碎シラスおよび微粒シラスバルーン系において、それぞれ9.2および9.3であり、十分に流動性があった。これは、アルミナ粉に対してはポリアクリル酸の吸着により、微粉碎シラスあるいは微粒シラスバルーンに対してはアルカリ側での負の大きなゼータ電位による分散が寄与したものと考えられる[75, 76]。

鑄込み後、110℃で乾燥した成形体の密度は、微粉碎シラス/アルミナ成形体(以下SA成形体と略す)と微粒シラスバルーン/アルミナ成形体(BA成形体)が、それぞれ3.22, 2.65(10³ kg m⁻³)であった。

微粉碎シラスと微粒シラスバルーンのTG-DTAの結果を、図5-5に示す。熱重量減少率は、微粉碎シラスが5.5mass%, 微粒シラスバルーンが1.8mass%で、これは水の放出によるものである[47]。DTAでは、両者ともに1140℃付近にシラスガラスの融解によると思われる吸熱ピークが認められる。

成形体の焼結収縮挙動を図5-6に示す。BA成形体は、900℃付近から収縮し始め、1500℃まで収縮し続ける。しかし、SA成形体は、アルミナのみと同様に1030℃付近から収縮し始め、1410℃付近でアルミナのみよりも収縮率が小さくなり、1500℃まで緩やかな収縮曲線を示した。これは、後述するようにムライトの生成に起因している。1500℃までの熱

収縮率は、アルミナ粉のみが13.1%であり、SA成形体が9.9%、BA成形体が16.4%であった。BA成形体が約900℃で収縮を開始するのは、微粒シラスバルーンが、0.5 μm 以下の薄い外殻からなる中空体であり[47]、約900℃で軟化する[48]ことによると考えられる。

複合体の作製においては、SA成形体が、1400℃付近でアルミナのみと焼結挙動を異にすることから、焼成温度を1300~1500℃とした。

5.3.2 複合体のキャラクタリゼーション

微粉碎シラスまたは微粒シラスバルーンとアルミナ粉体を混合し、1300~1500℃で1時間焼結したシラス/アルミナ系軽量複合体を、それぞれ、SA焼結体、BA焼結体、アルミナのみをA焼結体とし、各焼成温度を語尾につけて略称する。

5.3.2.1 X線回折

図5-7に、1300~1500℃で焼成した後のX線回折パターンを示す。SA焼結体およびBA焼結体は、いずれも1500℃焼成でアルミナのピークが減衰し、ムライトのピークが生じているが、これは、シラス相へのアルミナの溶解が起こり、そこでムライトが生成したものと考えられる。また、ムライトのピーク強度から、微粉碎シラスを用いた方がムライトの生成量が多いことが判る。焼成温度1400℃以下ではいずれもムライトのピークを確認できなかった。

5.3.2.2 気孔率および微構造

図5-8に、1300~1500℃で焼成したシラス/アルミナ複合体のかさ密度と粉碎した粉より測定した真密度を示す。SA焼結体およびBA焼結体は、A焼結体に比べて、焼成温度上昇によるかさ密度の増大の幅が小さく、微粉碎シラスを添加したものは1300℃でアルミナのみより焼結が進んでいることが判る。SA1500で真密度が減少するのは、ムライトの生成量が多いことによると考えられる。

図5-9に、1300~1500℃で焼成したSA焼結体、BA焼結体、A焼結体の閉気孔率と開気孔率の関係を示す。SA焼結体の開気孔率は、1300~1500℃でほぼ0 vol%であり、閉気孔率は、SA1500でもSA1400と同等の12.2 vol%を示した。それに対し、BA焼結体は、焼成温度上昇とともに開気孔率が減少しているが、BA1500でも開気孔率が15 vol%存在し、閉気孔率はBA焼結体で最大の11 vol%を示した。

図5-10に、SA焼結体、BA焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。SA焼結体は、グリーン成形体における微粉碎シラスの体積割合が40 vol%であったため、閉気孔が粗に分散しており、その気孔は複雑形状をしたものが多い。その1300℃焼結では、液化したシラス粒子がその周囲のアルミナ側に毛管現象で浸出する途中のシラスガラス相(気孔内側に厚く付着している部分)が残っていることと、アルミナ粒子のみの部分が島状に点在しているのを認めた。1400℃以上の焼成では、気孔内側に付着したシラスガラス相はほとんど認められず、島状のアルミナのみの部分も認められない。これは、シラスガラスが1400℃以上でアルミナマトリックス全体によく拡散したためと考えられる。

BA焼結体の1300、1400℃焼結では、気孔が密集し、開気孔が多く、アルミナ粒子のみの部分も所々認められた。開気孔が多くなっているのは、微粒シラスバルーンの粒子密度が1.30 (10^3 kg m^{-3})と小さく、グリーン成形体における体積割合が55 vol%であり、バルーン同士が密に接近していたためと考えられる。1500℃焼結では、焼結が進んだために、開気孔はかなり減少している。

5.3.2.3 熱膨張

図5-11に、1300~1500℃で焼結したSA焼結体とBA焼結体の熱膨張を測定した結果を示す。SA焼結体は、1200℃程度まで直線的な熱膨張を示した後、収縮に転じ、再膨張する。この再膨張は、シラスガラスとアルミナの反応によるムライトの生成によると考えられる。BA焼結体のBA1300、BA1400は、図5-6の焼結収縮挙動から推測されるように、焼成収縮が不十分な焼結体であり、各焼成温度より80℃ほど低い温度から1500℃まで熱収縮挙動を示した。

5.3.2.4 曲げ強度

図5-12に、1500℃焼結体の焼成温度と曲げ強度の関係を示す。SA焼結体、BA焼結体は、1400℃の焼成温度で最大の曲げ強度を示し、SA焼結体の方が高強度であり、1400℃ではA焼結体と同等の曲げ強度を示した。1500℃では、SA焼結体、BA焼結体とも1400℃よりも曲げ強度がわずかに低下した。一般に、気孔率が減少するほど強度が向上するが、1500℃焼成で逆に強度が減少したのは、ムライトの生成と関係していることを示唆している。

5.3.2.5 比誘電率

各焼結体の比誘電率の測定結果を図5-13に示す。比誘電率は、化学組成と気孔率に大きく影響されるので、図5-8のかさ密度の傾向とよく一致している。比誘電率と気孔率の関係を図5-14に示す。いずれも気孔率の増加とともに比誘電率が低下している。ここで、球状粒子の分散した複合体の誘電率については、下記のMaxwellの関係式が知られている[80]。

$$K_{\text{composite}} = \frac{V_m K_m \{2/3 + K_d / (3K_m)\} + V_d K_d}{V_m \{2/3 + K_d / (3K_m)\} + V_d}$$

V_d : 球状粒子の体積割合 K_d : 球状粒子の誘電率
 V_m : マトリックスの体積割合 K_m : マトリックスの誘電率

アルミナ焼結体について、この球状粒子を気孔として計算した結果を破線で示す(図5-14)。計算値と実測値がよく一致している。

一方、ムライトの生成したSA1500とBA1500を除いたシラス/アルミナ複合体については、まず、気孔とマトリックスの2相からなると仮定し、Maxwellの関係式からマトリックスの値を求め、その値から各気孔率における比誘電率を算出した。その結果を実線で示す(図5-14)。マトリックスの比誘電率8.27は、各気孔率における実測値と同式を用いた計算値の誤差が最小になる条件から求めた。

次に、全気孔率0%のシラス/アルミナ複合体の比誘電率8.27から、シラスの比誘電率を算出した。シラスの体積割合を成形体と同じ40vol%として、Maxwellの関係式から求めたシラスの比誘電率は、6.0であった。シラス類似の化学組成の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 75 \sim 95\%$ からなる低アルカリアルミノケイ酸塩ガラスの比誘電率は5であり[81]、シラスの計算値と近い値になっている。このMaxwellの修正曲線は、SA、BA焼結体の実測値とよく一致した。ムライトの生成量が多かったSA1500については、ムライトの生成していないシラス/アルミナ複合体のMaxwellの修正曲線よりやや低めの値を示した。

以上のことから、シラス/アルミナ複合体の比誘電率は、微粉碎シラスまたは微粒シラスバルーンにかかわらず、シラスとアルミナの比誘電率からMaxwellの関係式で導出した修正曲線で説明できることが判った。すなわち、シラス/アルミナ複合体については、同じ気孔率のアルミナ焼結体よりも低誘電率を示し、Maxwellの関係式を適用することにより、全気孔率から比誘電率の予測が可能であることが判った。

5.4 結言

アルミナマトリックスに微粉碎シラスまたは微粒シラスバルーンを28.6mass%加え、空气中、1300~1500℃で1時間焼成して合成したシラス/アルミナ系軽量複合体について、それらの物性について検討を行い、以下の結果を得た。

- [1] 微粉碎シラスと微粒シラスバルーンのゼータ電位のpH依存性から、いずれも SiO_2 と同様な傾向を示し、pH9以上で負の大きなゼータ電位を示した。ポリアクリル酸アンモニウムを0.7mass%添加することにより、分散性の優れた微粉碎シラス/アルミナおよび微粒シラスバルーン/アルミナの混合サスペンションを作製した。
- [2] シラス/アルミナ複合体は、1500℃焼成でムライトが生成しており、微粉碎シラスを用いた方がムライト生成量が多い。焼成温度1400℃以下ではいずれもムライトの生成を確認できなかった。
- [3] 微粉碎シラスを用いたシラス/アルミナ複合体は、微細な閉気孔から成り、高強度、低熱膨張であり、合成プロセスが容易などの利点がある。一方、微粒シラスバルーンを用いたシラス/アルミナ複合体は、開気孔率が閉気孔率より大きく、低かさ密度、低誘電率であるという特徴をもつ。
- [4] シラス/アルミナ複合体は、1400℃の焼成温度で最大の曲げ強度を示し、比誘電率はアルミナ焼結体より低い値を示した。シラス/アルミナ複合体の比誘電率は、Maxwellの関係式を適用することにより、全気孔率から比誘電率の予測が可能である。その複合体の比誘電率は、ムライトの生成によりやや小さくなる傾向を認めた。

表5-1 微粉碎シラスと微粒シラスバルーンの化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Ig.loss
pulverized Shirasu	71.4	12.7	2.8	3.4	1.7	1.7	0.5	0.3	5.5
fine Shirasuballoons	73.9	13.2	2.9	3.3	1.7	1.7	0.5	0.3	1.8

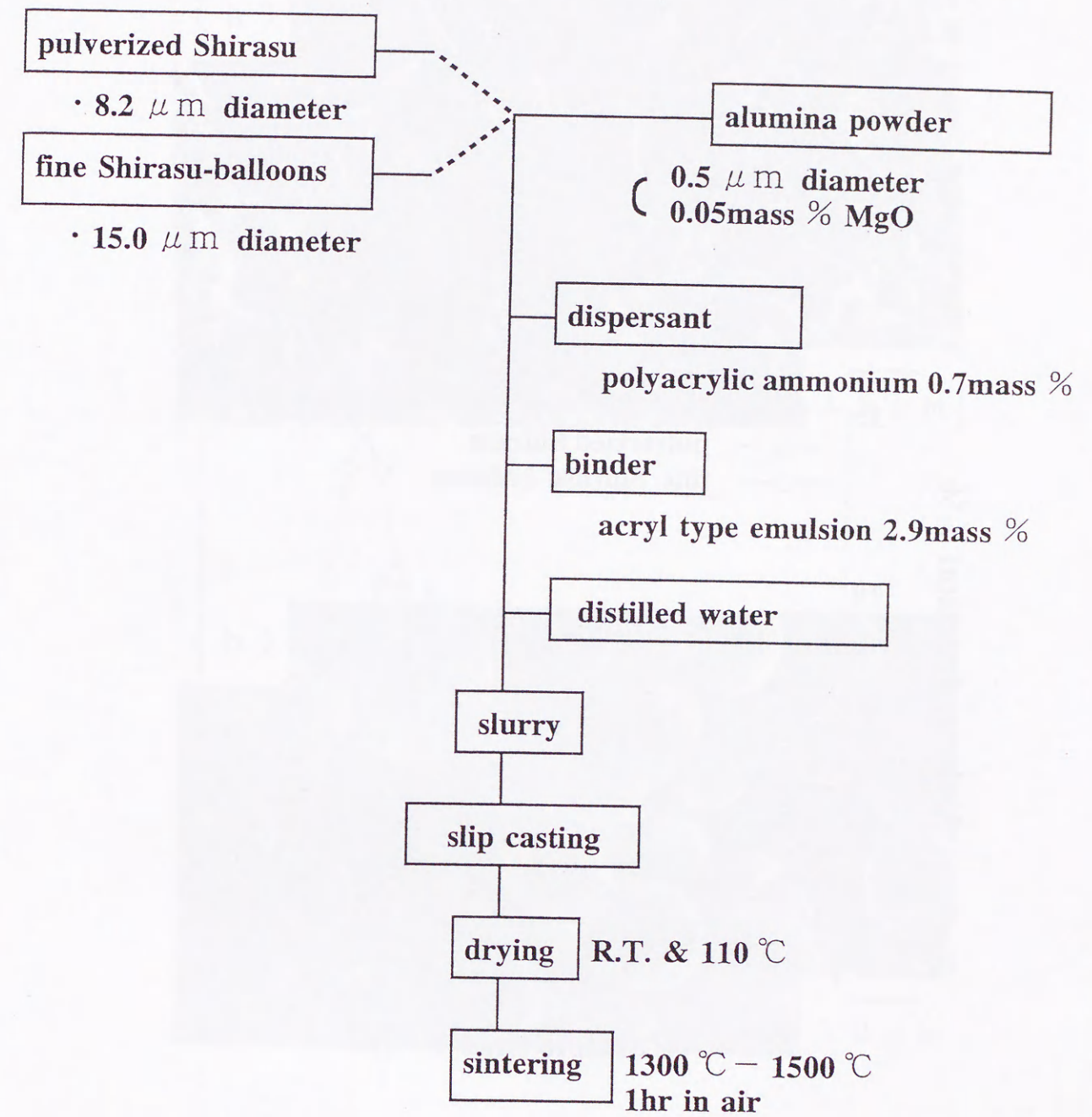


図5-1 アルミナ系軽量複合体の製造プロセス

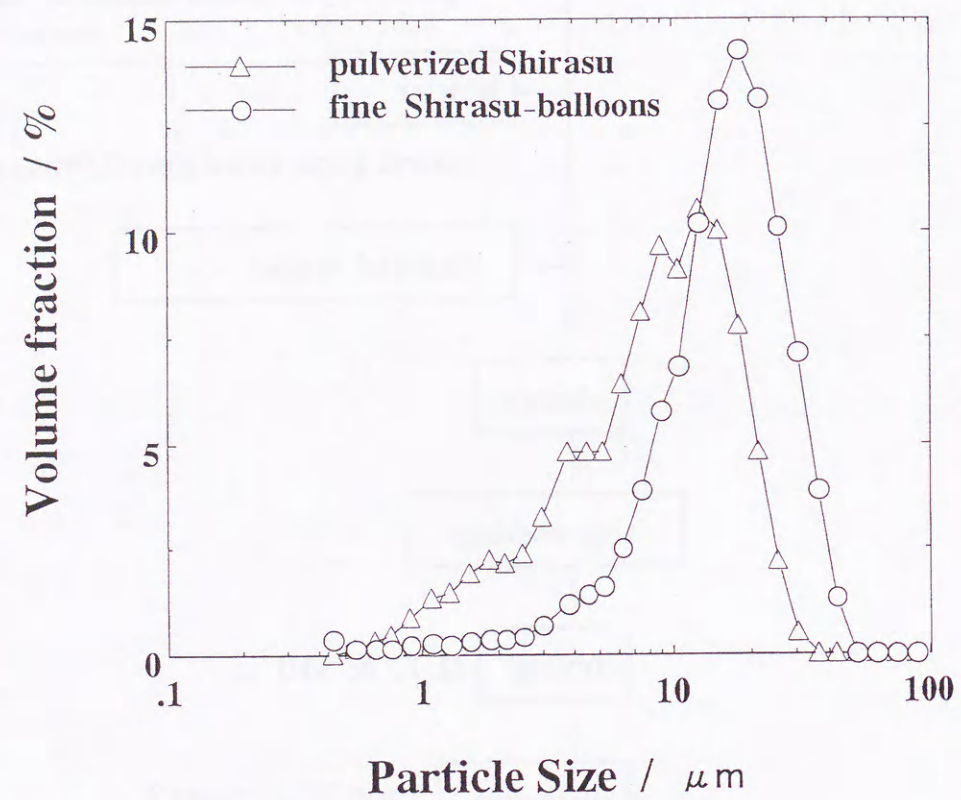


図5-2 微粉碎シラスおよび微粒シラスバルーンの粒度分布

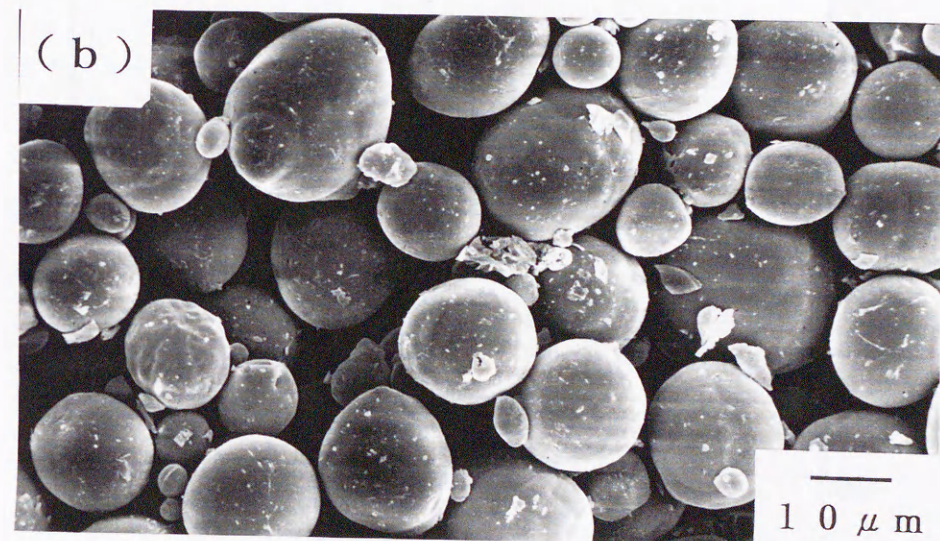
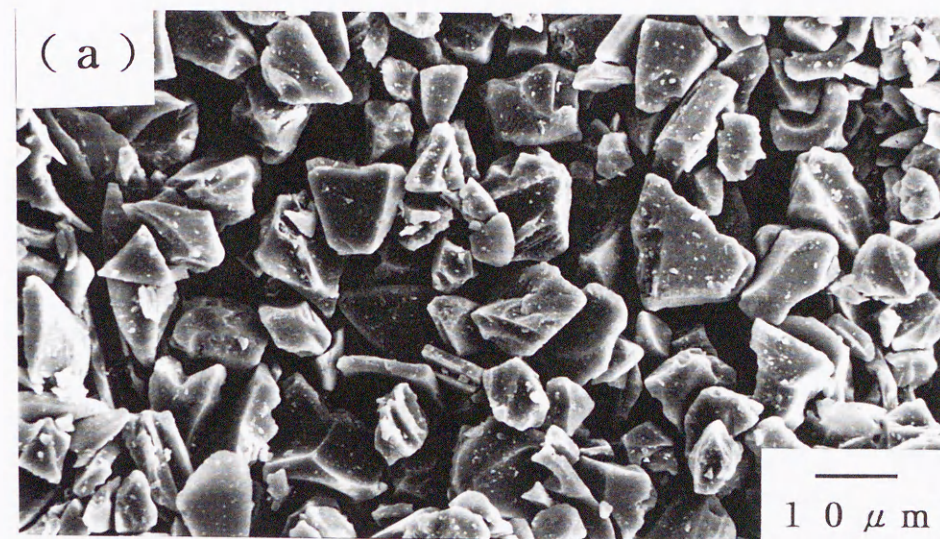


図5-3 原料粉体の電子顕微鏡写真

(a) 微粉碎シラス (b) 微粒シラスバルーン

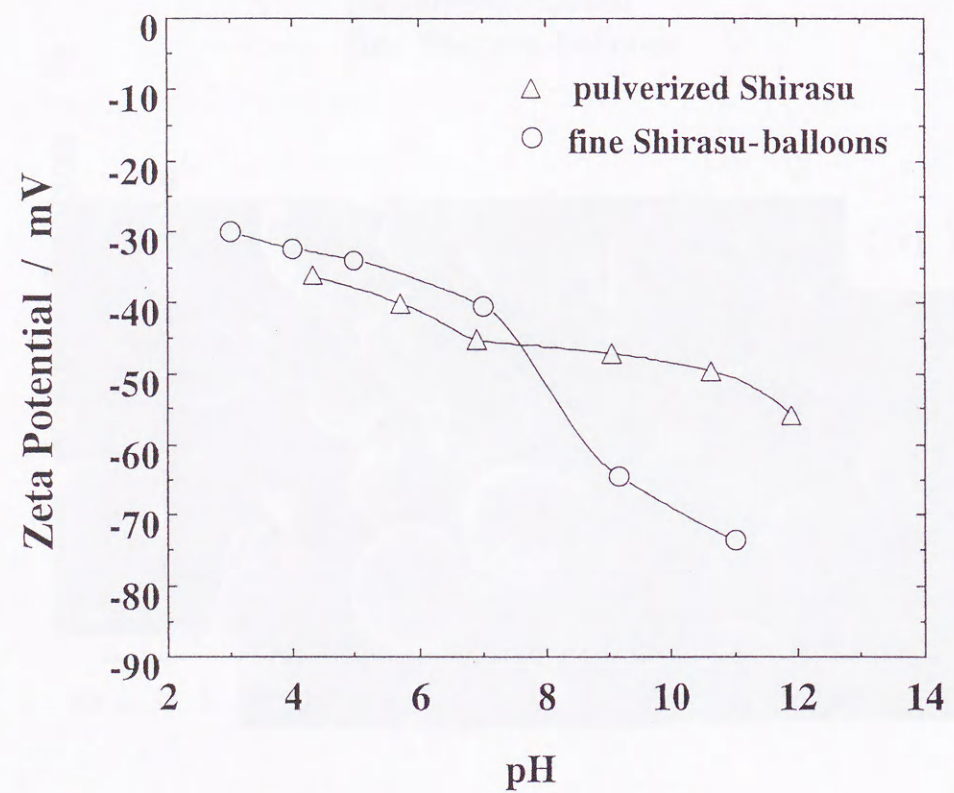


図5-4 微粉碎シラスおよび微粒シラスバルーンのゼータ電位のpH依存性

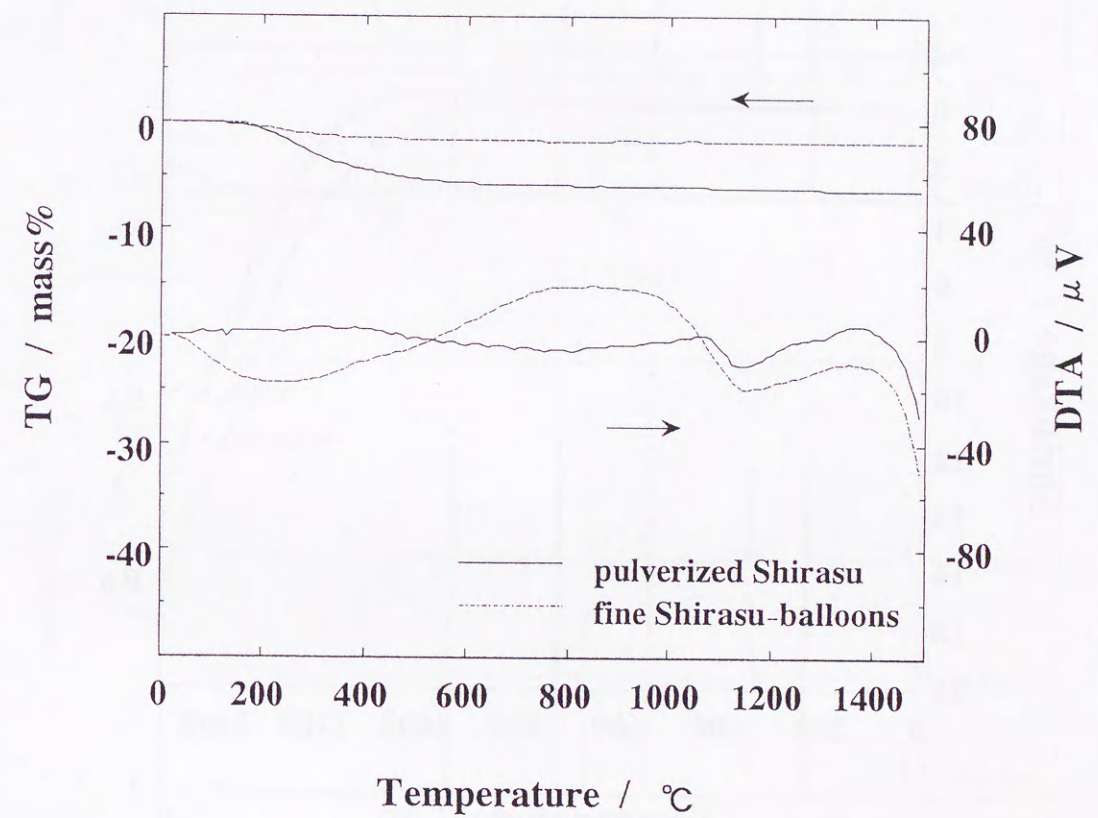


図5-5 微粉碎シラスおよび微粒シラスバルーンのTG-DTA曲線

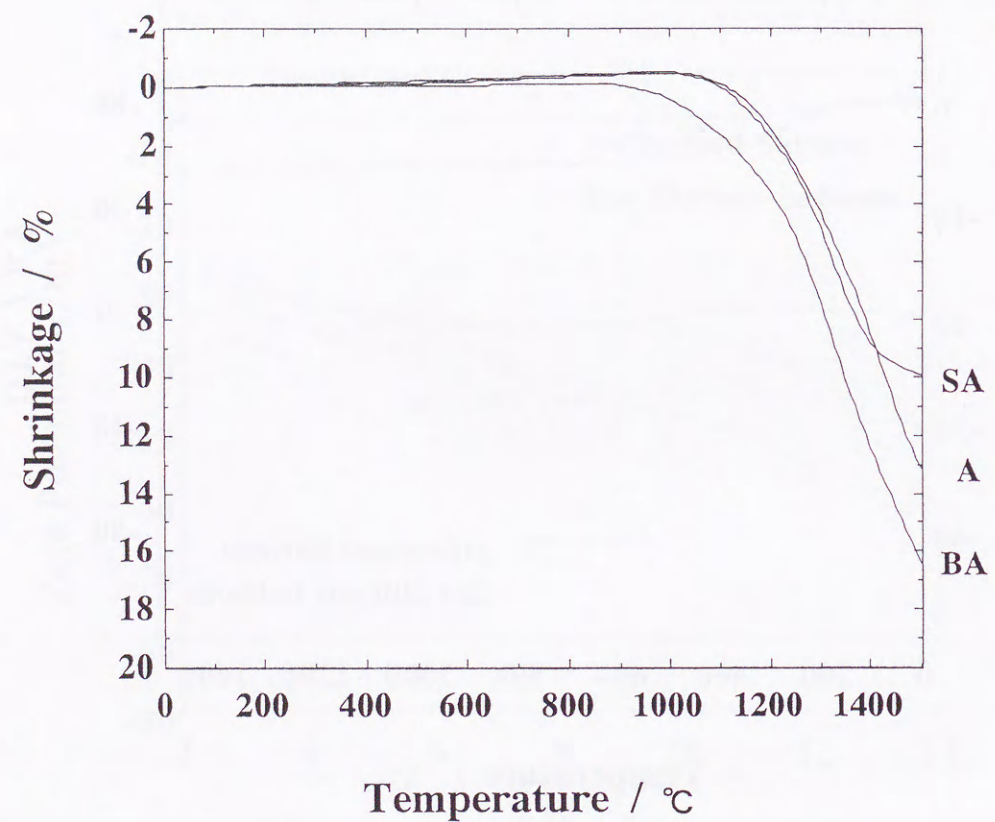


図5-6 成形体の焼成収縮曲線
 SA: 微粉碎シラス/アルミナ系
 BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系
 A: アルミナ

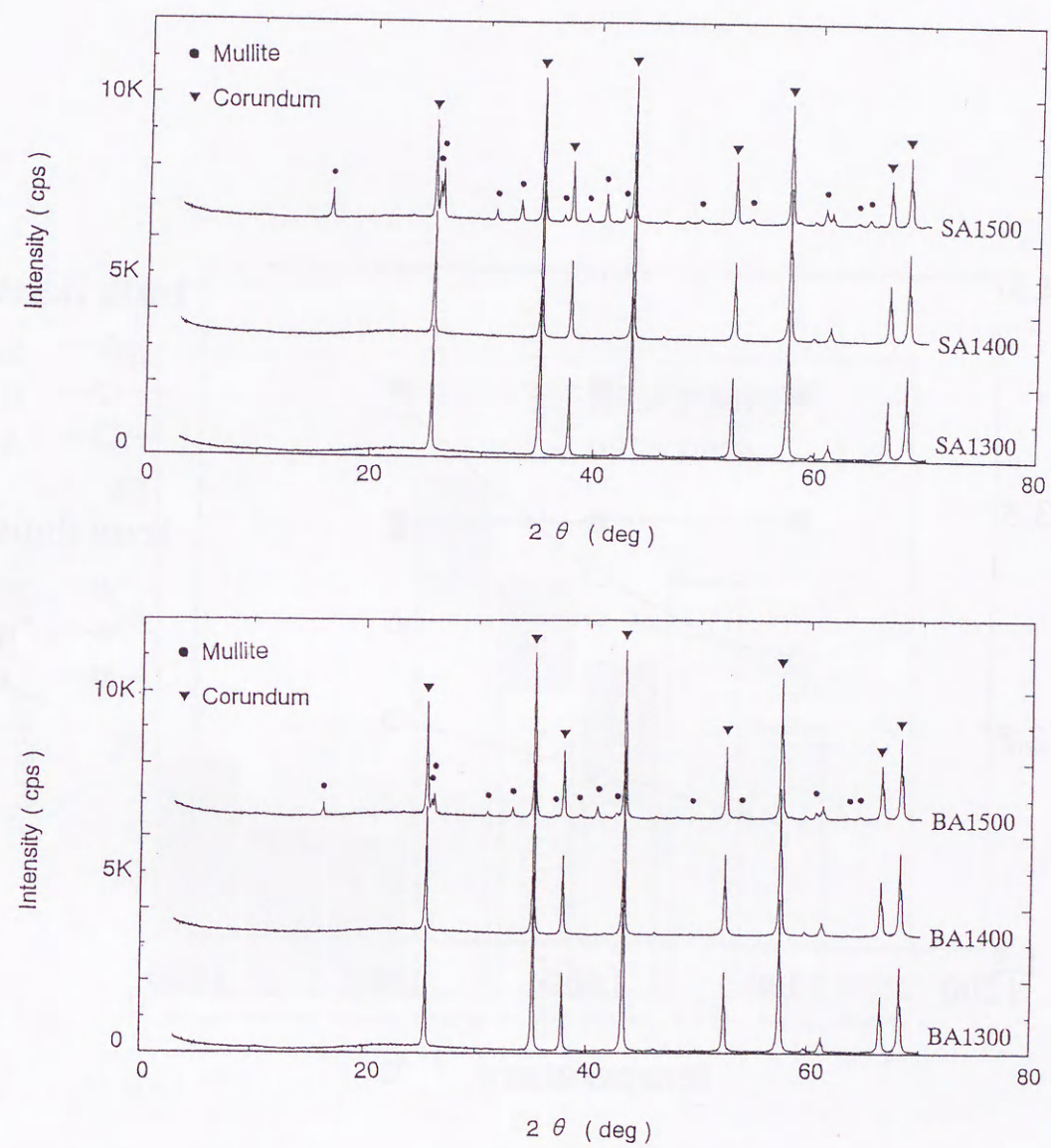


図5-7 1300~1500°Cで焼結した焼結体のX線回折図
 SA: 微粉碎シラス/アルミナ系
 BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系
 ここで, SA, BAの後の数値は, 焼成温度を示す

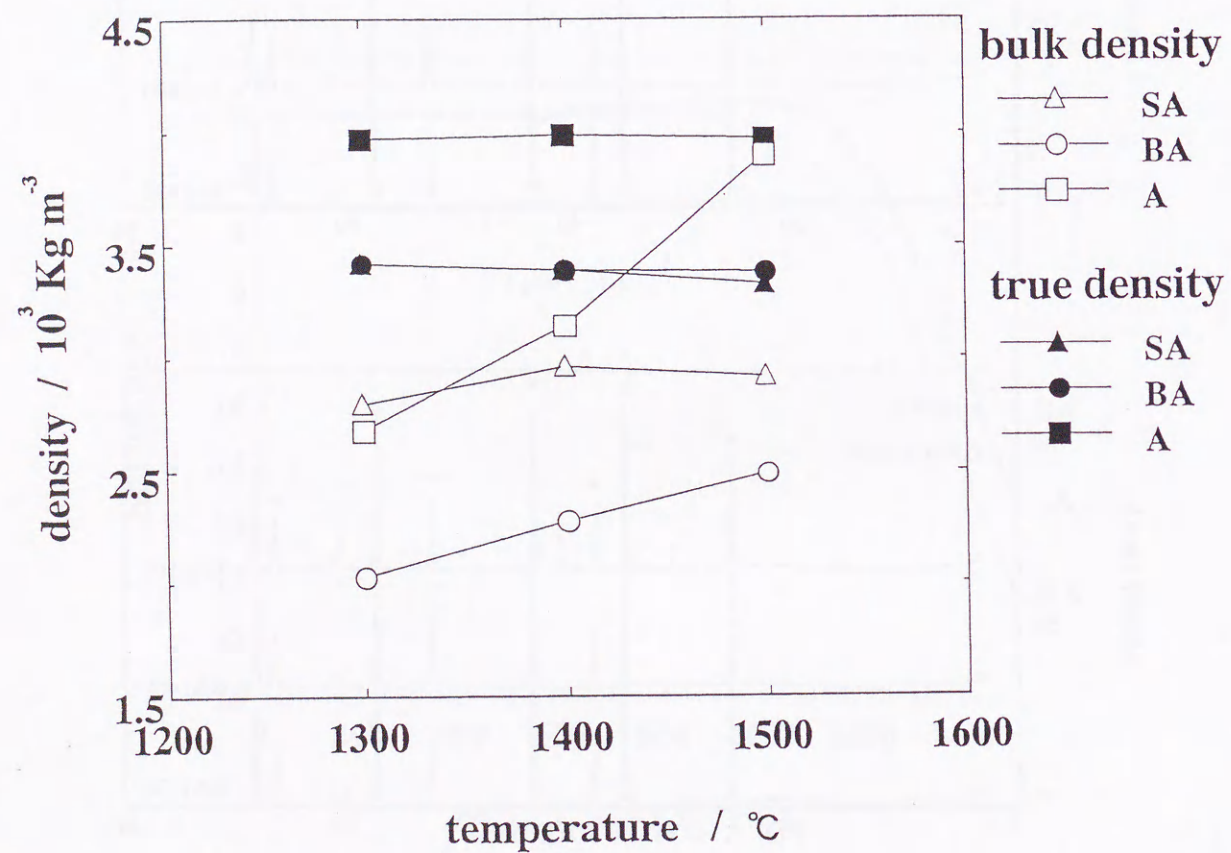


図5-8 焼結体の焼成温度と密度(かさ密度及び真密度)の関係
 SA: 微粉碎シラス/アルミナ系
 BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系
 A: アルミナ

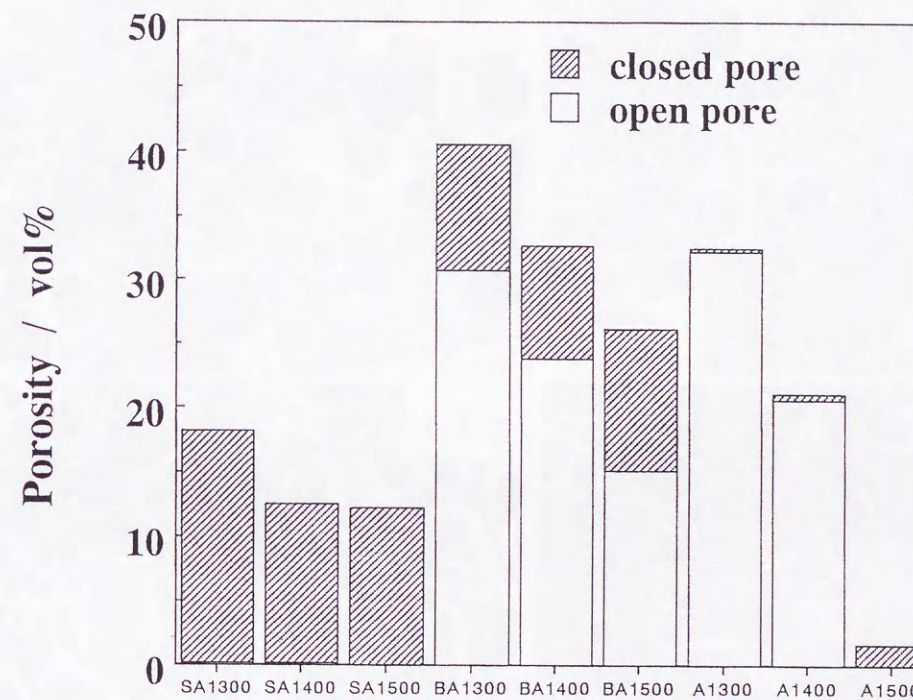


図5-9 焼結体の焼成温度と気孔率(閉気孔率及び開気孔率)の関係
 SA: 微粉碎シラス/アルミナ系
 BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系
 A: アルミナ
 ここで, SA, BA, Aの後の数値は, 焼成温度を示す

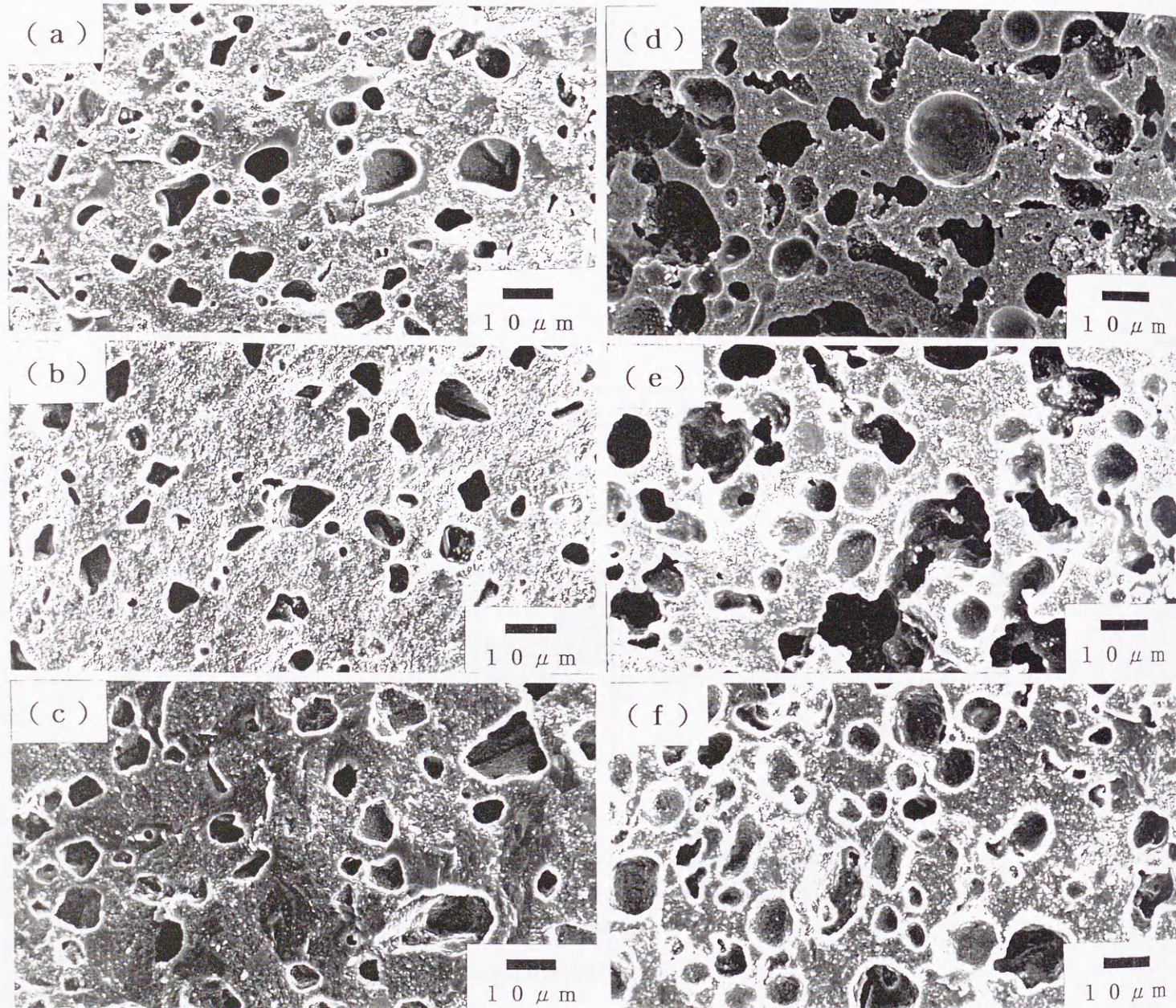


図5-10 焼結体の破断面の電子顕微鏡写真

(a) SA1300 (d) BA1300

(b) SA1400 (e) BA1400

(c) SA1500 (f) BA1500

SA: 微粉碎シラス/アルミナ系

BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系

ここで, SA, BAの後の数値は, 焼成温度を示す

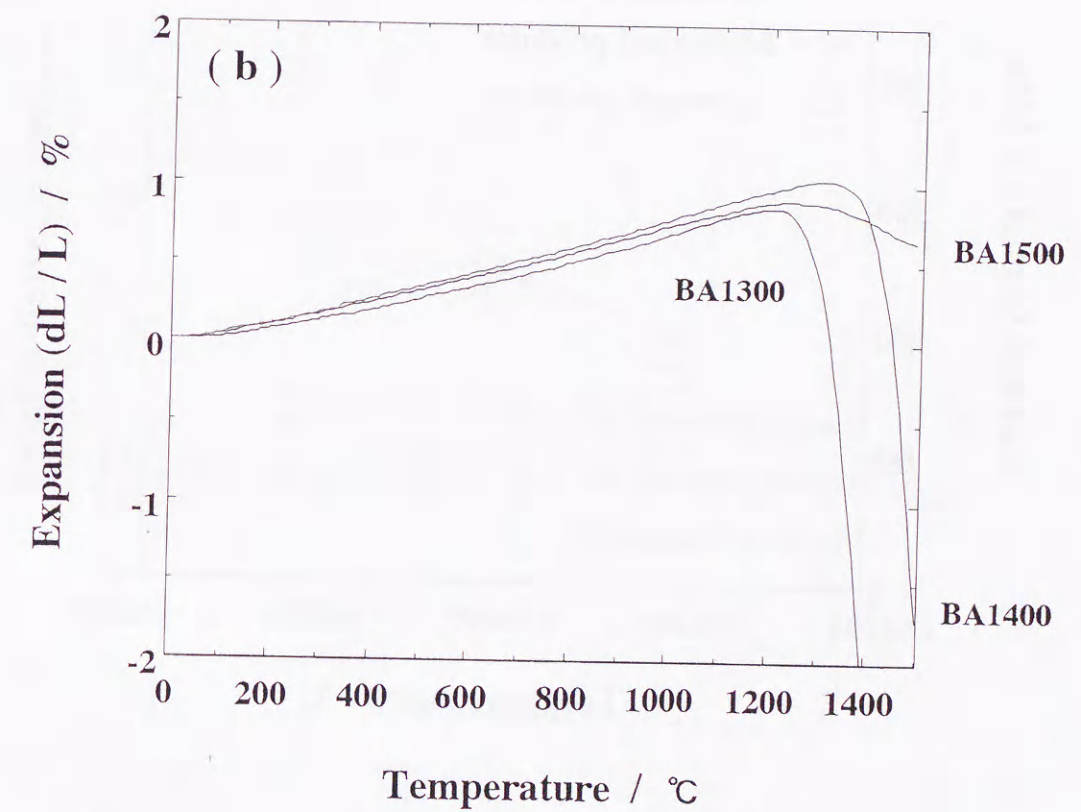
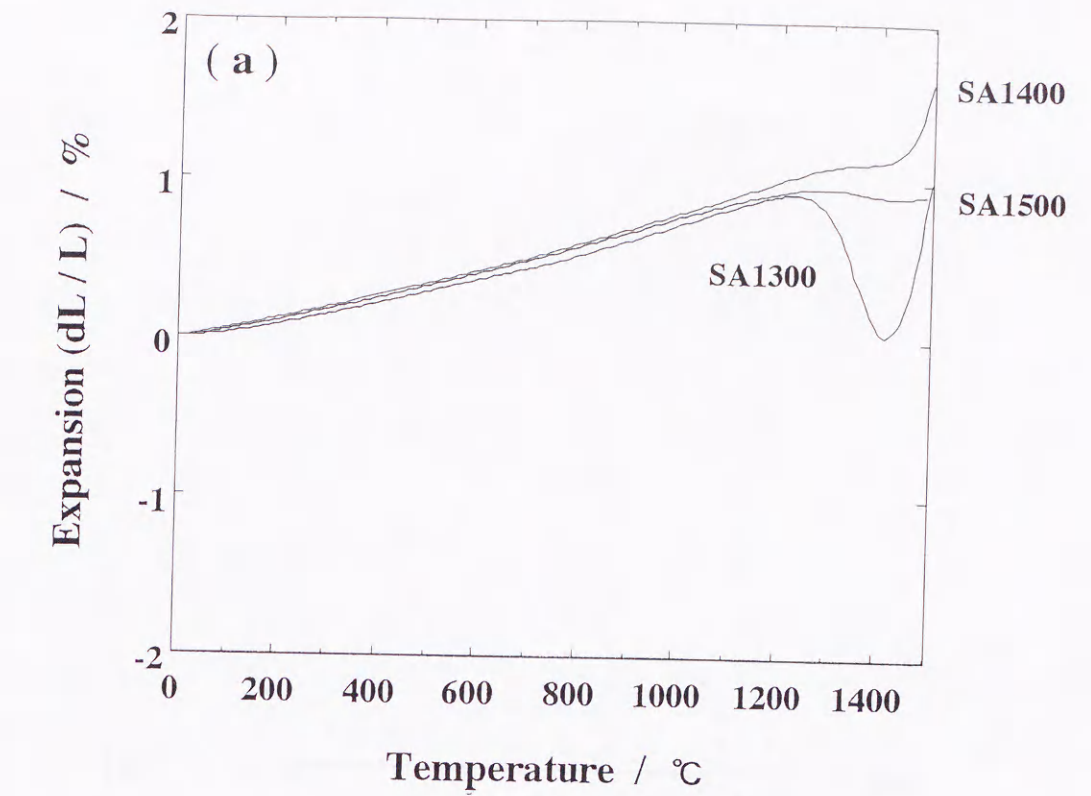


図5-11 焼結体の熱膨張収縮曲線

(a) SA: 微粉碎シラス/アルミナ系

(b) BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系

ここで, SA, BAの後の数値は, 焼成温度を示す

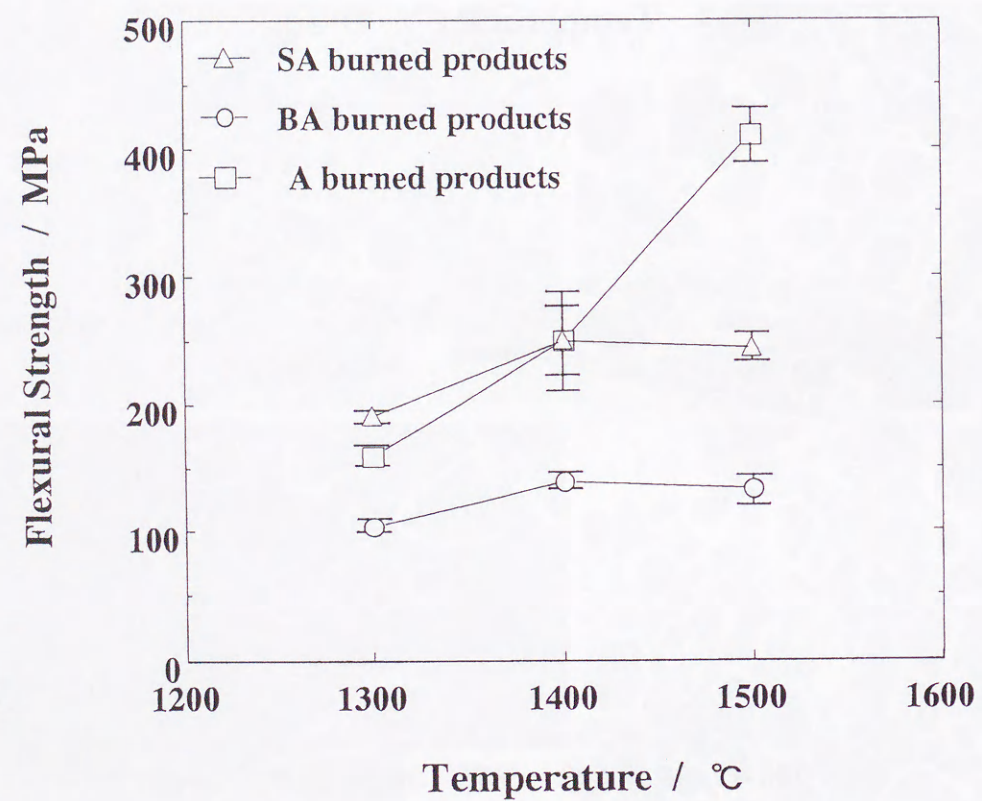


図5-12 焼結体の焼成温度と曲げ強度の関係
 SA: 微粉碎シラス/アルミナ系
 BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系
 A: アルミナ

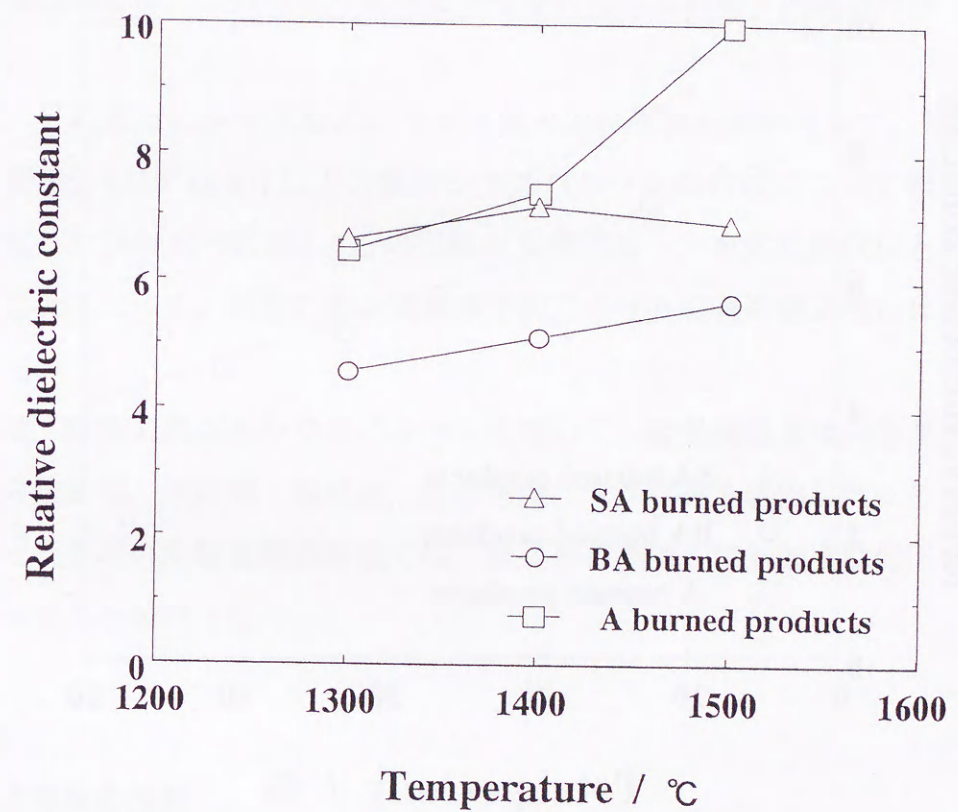


図5-13 焼結体の焼成温度と比誘電率の関係
 SA: 微粉碎シラス/アルミナ系
 BA: 微粒シラスバルーン/アルミナ系
 A: アルミナ

6.1 緒言

セラミックス多孔体は、断熱材、軽量壁材等の建築材料、吸音剤、排ガス浄化用フィルター、バイオリクター用など幅広い用途があり、機能性をもつ新素材として開発が進められている[82]。特に、陶磁器業界においては、軽量化と高強度を両立した軽量陶磁器の開発が望まれている。

現在、セラミックス多孔体に要求されているものは、一定の機械的強度および均一な多孔性組織である。すなわち、均一なサイズの気孔が均一な空間分布をもち、高い気孔率を有し、なおかつ使用条件の多様化とともに高い強度が要求されている[82]。しかし、高気孔率と高強度は相反し、これら双方を満足させることはこれまでの製造技術では困難であった。

著者らは、これまでにシラスなどのガラス質火山砕屑物を原料として、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下、かさ密度 $0.5(10^3\text{kg m}^{-3})$ 以下の微粒シラスバルーンの合成について研究し、その特性を明らかにした[44, 46-48, 53]。この微粒シラスバルーンを気孔形成材として陶器素地に添加することによって、高気孔率と高強度を両立させた軽量陶器素地の作製を試みた[52]。

本研究では、粒径の異なるシラスバルーンを用いて、軽量陶器素地の作製条件を検討し、その焼成体の結晶相、気孔率、微構造、曲げ強度、ヤング率を評価した。その結果、微粒シラスバルーンを用いた軽量陶器素地では、気孔率が増加しても強度は低下せず、しかも低吸水率を示すことが判った。

6.2 実験

6.2.1 成形体の作製

軽量陶器素地の作製方法を図6-1に示す。シラスバルーンは、媒体流動層[46]により微粉碎シラスを 1000°C の焼成温度で急速加熱発泡させて合成したものである。表6-1に、用いた3種類のシラスバルーン(略称:SB)の物性を示す。ここで、 $6.6\mu\text{mSB}$ は鹿児島県工業技術センターで作製したもので、 $10.4\mu\text{mSB}$ 、 $31.5\mu\text{mSB}$ は、それぞれシラックスウ製のファインバルーンMSB101およびSILAX PB02である。固めかさ密度は、パウダテストPT-B型を用い、付属の金属製カップ(内容積 100cm^3)を用いて、タップ高さ 18mm 、タップ速度

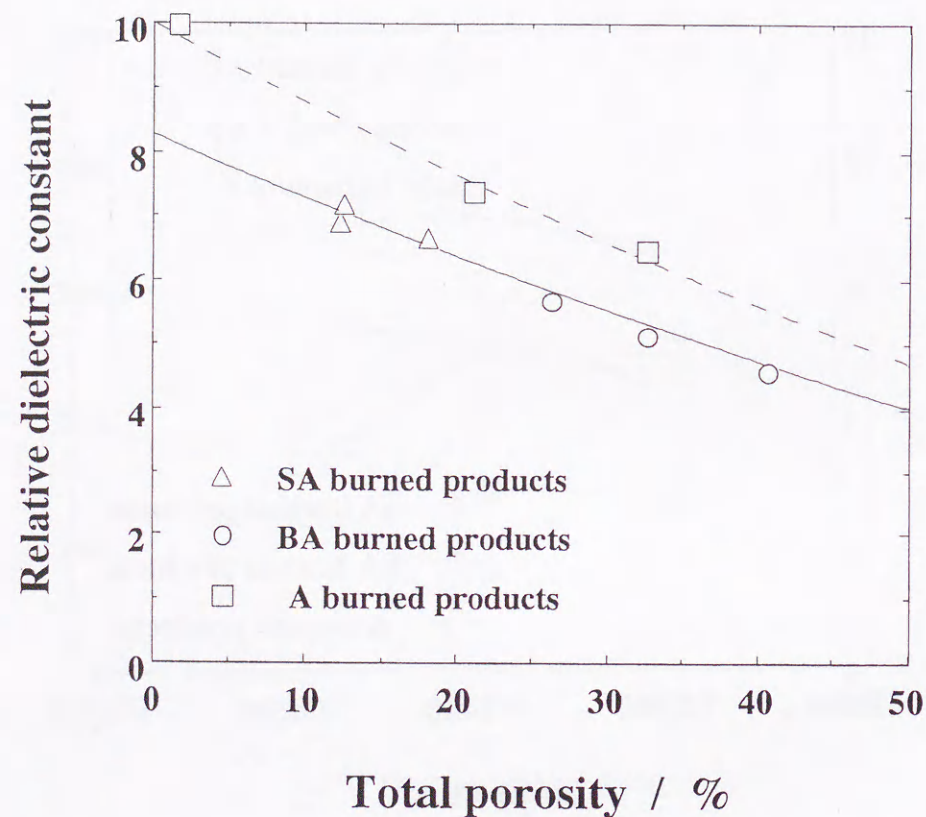


図5-14 焼結体の全気孔率と比誘電率の関係
 破線：アルミナ焼結体におけるMaxwell曲線
 実線：シラス/アルミナ軽量複合体におけるMaxwell修正曲線
 SA：微粉碎シラス/アルミナ系
 BA：微粒シラスバルーン/アルミナ系
 A：アルミナ

60回/分、タップ回数200回の条件で測定した。

素地としては、市販されている福島釉薬製仁清粘土を用い、室温乾燥後、らいかい機で解砕して、100メッシュのふるいを通した粉体を用いた。素地およびシラスバルーンの化学組成を表6-2に示す。このシラスバルーンの原料は、鹿児島県鹿児島郡吉田町産のシラスである。

粒度分析は、レーザー回折式粒度分析装置を用い、付属の水中分散装置で1分間超音波分散後、粒度分布および平均粒径を測定した。

使用した粉体に対するシラスバルーンの割合は20, 30mass%で、それらの粉体と蒸留水の割合は38mass%とした。31.5 μ mのシラスバルーンの場合のみは、シラスバルーンの吸水性が大きかったため粉体と蒸留水の割合を41mass%とした。解膠剤として水ガラスを0.3mass%加え、ジャパンユニックス製 UM-102S回転攪拌機(自転/公転比=1:3.4)により2000rpm, 3分間攪拌して泥しょうを作製した。石膏型に鑄込み、最終的に110 $^{\circ}$ Cで乾燥し成形体を得た。

6.2.2. 物性測定

成形体は、大気中、2.5 $^{\circ}$ C/分で昇温し、1150~1250 $^{\circ}$ Cの温度に1時間保持した。焼成体の密度は、蒸留水を媒体として用い、アルキメデス法により測定した。X線回折パターンは、試料を振動ミルにて粉碎後、粉末X線回折法によりRAD-II B(Cu K α)を用いて40kV, 30mAの条件で測定した。成形体の熱膨張収縮は、Thermo plusシステムを用い、大気中、室温から1250 $^{\circ}$ Cまで10 $^{\circ}$ C/分の昇温速度で測定した。

焼成体は3 \times 4 \times 35mmの直方体に研削し、荷重面を#1000のSiC研磨紙で研磨した。この試料の強度はスパン間30mm, クロスヘッド速度0.05mm/分の3点曲げ法で測定した(オートグラフAG10TA)。3本の試験片の測定値から強度の平均値を算出した。ヤング率(E:単位GPa)は、3点曲げ試験の荷重点の変位と破壊荷重から、次式の静的測定法により求めた[83]。

$$E = \frac{L^2 (P_2 - P_1)}{4wt^3 (Y_2 - Y_1)} \quad \text{GPa}$$

L: 試験片長さ (mm)
P: 荷重 (N)
w: 試験片幅 (mm)
t: 試験片厚さ (mm)
Y: 荷重点の変位 (mm)

試料の破断面は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

出発原料の粒子密度および焼成体の真密度は、マルチピクノメーターMVP-1型を用い、Heガス置換法により求めた供試体の体積とその重量から算出した。ここで、焼成体の真密度は、閉気孔率の影響を除くため、粉碎して測定した。閉気孔率、かさ密度はJIS R2205に準じて測定を行い、次式より全気孔率を求めた。

$$\text{全気孔率} = 100 \times (1 - (\text{かさ密度} / \text{真密度}))$$

閉気孔率は全気孔率から開気孔率を差し引いて求めた。

6.3 結果および考察

6.3.1 焼成体の作製

図6-2に、シラスバルーンの粒度分布を示す。図6-3に、それらの走査型電子顕微鏡写真を示す。シラスバルーンは、球状のものが多く判る。

図6-4に、陶器素地およびシラスバルーンのX線回折パターンを示す。陶器素地は、カオリン鉱物、石英、長石を主成分としており、シラスバルーンは、わずかな長石を含んだガラス質物である。

鑄込み成形体の焼結収縮挙動を図6-5に示す。陶器素地は、3段階の収縮が認められ、次の現象で説明される[84]。500~600 $^{\circ}$ Cでカオリン鉱物の構造水が脱離し、約950 $^{\circ}$ Cでメタカオリン格子が崩壊し、Al-Siスピネルと呼ばれる中間相が生じ、SiO₂を遊離する。985 $^{\circ}$ C付近で素地中に液相が生成し始める。液相はカリ長石とカオリンの熱分解によって生じたSiO₂との反応によって生じるもので、K₂O-Al₂O₃-SiO₂の3成分共融点組成を有する。温度の上昇とともに液相の量は増大し、カリ長石の融点1150 $^{\circ}$ C付近で液相の生成反応は完了する。ソーダ長石は1062 $^{\circ}$ CにSiO₂との共融点があり、1118 $^{\circ}$ Cで融点に達する。カオリンの熱分解によって生じたAl-Siスピネルは、1100 $^{\circ}$ C付近よりSiO₂と反応してムライトに変化し始める。石英粒子の液相への溶解は1150 $^{\circ}$ C付近から始まる。残留した石英は1250 $^{\circ}$ C以上で徐々にクリストバライトに変化し始める。

陶器素地から生じるムライトについては、後述するようにX線回折により確認された。シラスバルーンを添加した素地は、約900 $^{\circ}$ C以上で収縮が非常に大きくなっている。シラスバルーンは、約900 $^{\circ}$ Cから軟化し始めるので、この大きな収縮は、液相の増大によるものと考えられる。シラスバルーンを添加した素地の1250 $^{\circ}$ Cでの収縮率は、6.6 μ mの20mass%, 30mass%添加が、それぞれ10.6%, 14.7%であり、10.4 μ mの20mass%添加が10.6%, 31.5 μ mの20mass%添加が9.3%であった。

焼成体の作製においては、図6-5を参考にして、焼成温度を1150~1250℃とした。

6.3.2 焼成体のキャラクタリゼーション

6.3.2.1 X線回折

図6-6に、1150~1250℃で焼成した後のX線回折パターンを示す。

陶器素地のみを試料では、1150℃焼成でムライト、石英、クリストバライトのピークが観察される。クリストバライトは、石英の転移とカオリナイトの分解により生じたものであると考えられる。焼成温度上昇とともにムライトとクリストバライトのピーク強度が大きくなっていることが判る。

シラスバルーンを添加した素地も、素地のみと同じくムライト、クリストバライトおよび石英のピークが認められる。クリストバライトのピーク強度は、焼成温度が上昇してもそれほど変化していない。ムライトのピーク強度は、焼成温度の上昇とともに大きくなるが、素地のみと同等以下のピーク強度であり、シラスバルーンの添加は液相の生成には寄与するが、ムライトの生成に寄与しないことが判る。また、シラスバルーンの粒径の影響はほとんどない。

6.3.2.2 気孔率および微構造

図6-7に、1150~1250℃で焼成した焼成体のかさ密度を示す。シラスバルーンを添加することにより、焼成体が低かさ密度化していることが判る。6.6μmのシラスバルーンを用いた場合において、30mass%添加は、20mass%添加に比べてわずかに低かさ密度になっているのみである。20mass%添加と比較すると、焼成体のかさ密度は、シラスバルーンの粒子密度が小さいものほど、または粗粒ほど低い値を示すことが判る。

図6-8に、1150~1250℃で焼成した焼成体の吸水率を示す。焼成体のかさ密度が小さいほど吸水率が増加しているが、6.6μmのシラスバルーンを20mass%添加した焼成体は、素地のみと同等の吸水率を示し、30mass%添加した焼成体では、素地のみよりもかさ密度が小さいにもかかわらず吸水率が減少した。これは、後述のように、6.6μmのシラスバルーンを添加した焼成体では、全気孔率と閉気孔率は増加するが、開気孔率は減少することによる。

図6-9に、1150~1250℃で焼成した焼成体の閉気孔率と開気孔率の関係を示す。シラスバルーンの添加により、いずれの粒径においても閉気孔率が増加しており、シラスバル

ーンの粒径にそれほど影響されないことが判る。一方、開気孔率については、粒径により挙動が異なる。10.4μm, 31.5μmのシラスバルーンを添加すると、開気孔率は素地のみより増加している。しかし、6.6μmのシラスバルーンを添加した焼成体は、開気孔率は素地のみより減少している。

図6-10に、1150~1250℃で焼成した焼成体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。シラスバルーンを添加した焼成体は、シラスバルーンに起因する気孔が観察される。いずれも、その気孔の断面が多く観察されることから、シラスバルーンが強固に素地と接合していることが判る。そして、焼成温度が上昇するほど、シラスバルーンがマトリックスと接合してバルーン殻壁の境界がなくなる様子が観察される。6.6μmのシラスバルーン20mass%添加の1250℃焼成体においては、シラスバルーンと素地との境界が消失し、開気孔が少なくなっており、シラスバルーンによる閉気孔が多く観察される。10.4, 31.5μmのシラスバルーンの添加では、6.6μmのシラスバルーン添加よりも開気孔が多く存在している。これらは、図6-9の結果によく対応している。

6.3.2.3 強度

図6-11に、1150~1250℃で焼成した焼成体の曲げ強度を示す。シラスバルーンの粒径が小さくなるほど、曲げ強度が大きくなっており、6.6μmのシラスバルーン添加では、素地のみと同程度を示し、30mass%添加では、1150℃, 1200℃焼成時には素地のみよりも高強度を示した。その30mass%添加の1250℃焼成時の強度が、1200℃焼成時より低下したが、この理由については、現在のところ不明である。

図6-12に、1150~1250℃で焼成した焼成体の曲げ強度と全気孔率の関係を示す。普通、気孔率の減少とともに強度は増大するが、シラスバルーンを添加したものの、特に6.6μmのシラスバルーンを添加したものは、全気孔率が8%程度増大しているにもかかわらず、曲げ強度が素地のみと同程度の強度を示すことが判った。

図6-13に、1150℃, 1200℃で焼成した焼成体の全気孔率とヤング率の関係を示す。同一試料では、ヤング率の高い方が1200℃で焼成した結果である。10.4μmと31.5μmのシラスバルーンを添加したものは、全気孔率の増大とともにヤング率も低下している。一方、6.6μmのシラスバルーンを添加したものは、全気孔率が素地よりも増大しているにもかかわらず、ヤング率が向上しており、20mass%添加よりも30mass%添加の方が、ヤング率が向上していることが判る。

セラミックス材料の破壊強度に関しては、次のようなGriffithの式が知られている[85]。

$$\sigma_c = \frac{1}{Y} \frac{(2E\gamma)^{1/2}}{c^{1/2}} = \frac{1}{Y} \frac{K_{Ic}}{c^{1/2}}$$

σ_c : 破壊強度, Y : 形状係数, K_{Ic} (破壊靱性) = $(2E\gamma)^{1/2}$

E : ヤング率, γ : 破壊(表面)エネルギー

c : 表面や内部に存在する欠陥の大きさ

セラミックスの強度は、上式のように、欠陥の大きさとヤング率に影響される。セラミックスの破壊は一般に、破壊発生源から起こり、数 $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ 程度の傷や欠陥を起点として破壊することが多く、強度評価の対象となる欠陥が $10\mu\text{m}$ 以下になるとセラミックスの線形破壊力学が適用できないことが知られている[86]。セラミックスのヤング率は、材料を構成する相の種類や分布割合、更に気孔率によって著しく影響され、一般に気孔率の増加によってヤング率は減少する[87]。

今回の実験では、素地のみ焼成体と比較して、 $10.4\mu\text{m}$ 以上のシラスバルーンを添加した場合には、気孔率が増加しヤング率が低下しているが、 $6.6\mu\text{m}$ のシラスバルーンを配合した場合には、気孔率の増加にも係わらずヤング率が增大している。

これは、シラスバルーン粒子径が非常に小さいのでマトリックスとの接触面積が増大し、その接合面が強固に接合し、気孔以外の領域が緻密化したことから、ヤング率が向上したものと考えられる[88]。また、電子顕微鏡観察の結果、シラスバルーンの痕跡として残った気孔が、 $10\mu\text{m}$ 以下と非常に微細であるので、破壊起源となり難いことが考えられる。

したがって、素地に平均粒径 $6.6\mu\text{m}$ の微粒シラスバルーンを $20\text{mass}\%$ 以上添加することで、強度の低下を招くことなく、軽量化を図ることが可能である。

6.4 結言

平均粒径 6.6 , 10.4 , $31.5\mu\text{m}$ のシラスバルーンを用いて、軽量陶器素地の作製条件を検討し、その焼成体の結晶相、気孔率、微構造、曲げ強度、ヤング率を評価した結果を示す。

[1] 陶器の素地にシラスバルーンを添加するとかさ密度が低下する。

[2] シラスバルーン添加による閉気孔率の増加は、シラスバルーンの粒径に大きく依存しない。しかし、開気孔率については、平均粒径 10.4 , $31.5\mu\text{m}$ のシラスバルーンを 20

$\text{mass}\%$ 添加した焼成体は増加するが、平均粒径 $6.6\mu\text{m}$ のシラスバルーンを 20 , $30\text{mass}\%$ 添加したものは減少した。

[3] 平均粒径 10.4 , $31.5\mu\text{m}$ のシラスバルーンを添加すると、曲げ強度が低下するが、平均粒径 $6.6\mu\text{m}$ のシラスバルーンの添加により、強度を低下させることなく高気孔率化することができた。

表6-1 微粒シラスバルーンと市販シラスバルーンの物性

Sample	Mean particle size μm	Bulk density 10^3 kg/m^3	Particle density 10^3 kg/m^3
6.6 μm SB *	6.6	0.39	1.61
10.4 μm SB **	10.4	0.34	1.51
31.5 μm SB **	31.5	0.29	1.41

* : 6.6 μm SB was prepared at Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology.

** : Both the 10.4 μm SB (Fine Balloons MS101) and 31.5 μm SB (SILAX PB02) were produced at Silax Co.,Ltd.

表6-2 陶器素地、微粒シラスバルーンおよび市販シラスバルーンの化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	lg.loss
pottery clay	56.8	28.0	1.5	0.5	0.3	1.4	0.5	0.7	8.8
6.6 μm SB	73.6	13.3	3.0	3.2	1.8	1.7	0.5	0.3	0.6
10.4 μm SB	72.8	13.3	2.6	3.0	1.8	1.7	0.5	0.3	2.0
31.5 μm SB	72.4	13.0	2.9	3.4	1.5	1.8	0.4	0.3	2.1

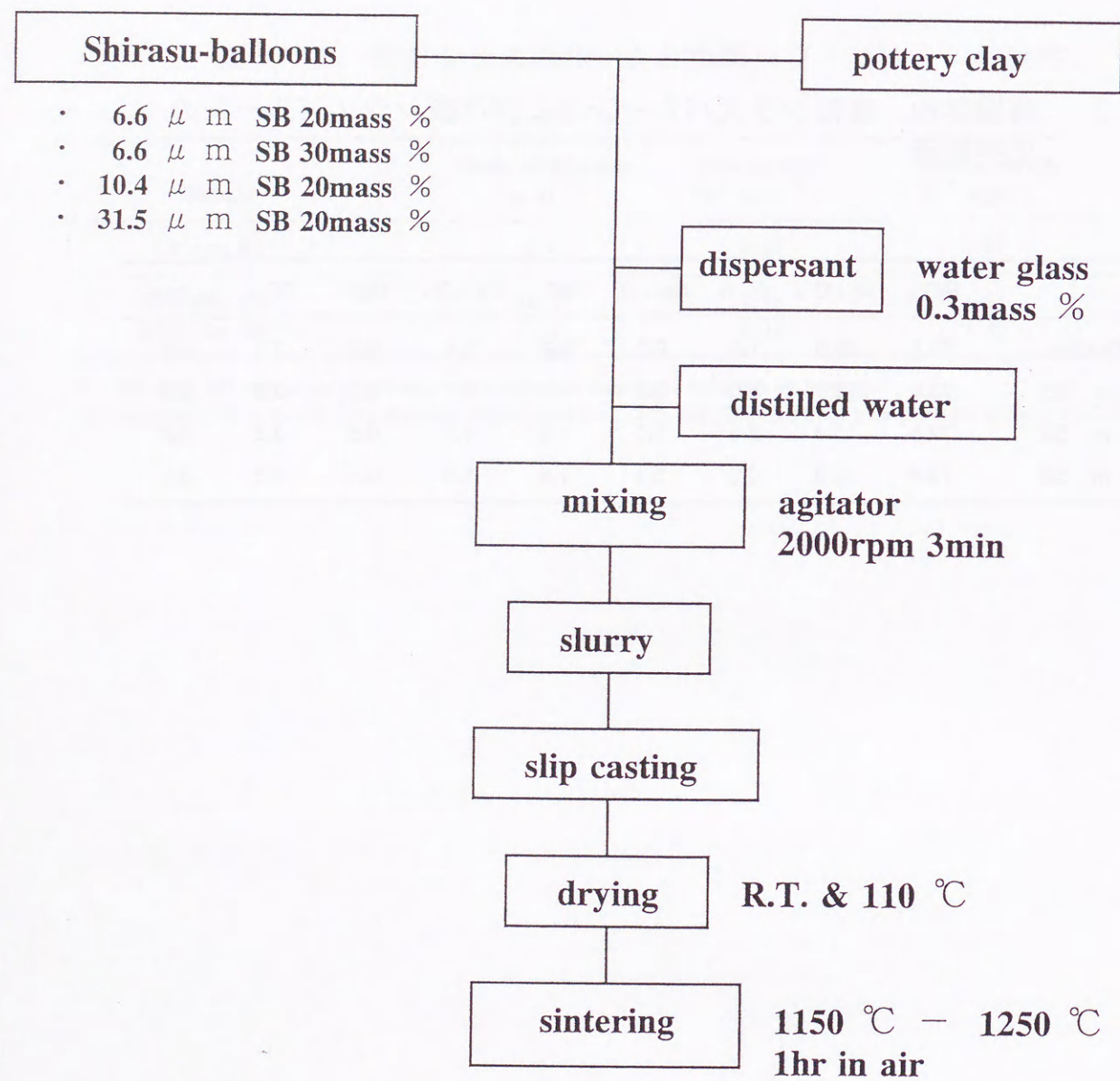


図6-1 シラスバルーンを用いた軽量陶器素地の製造プロセス

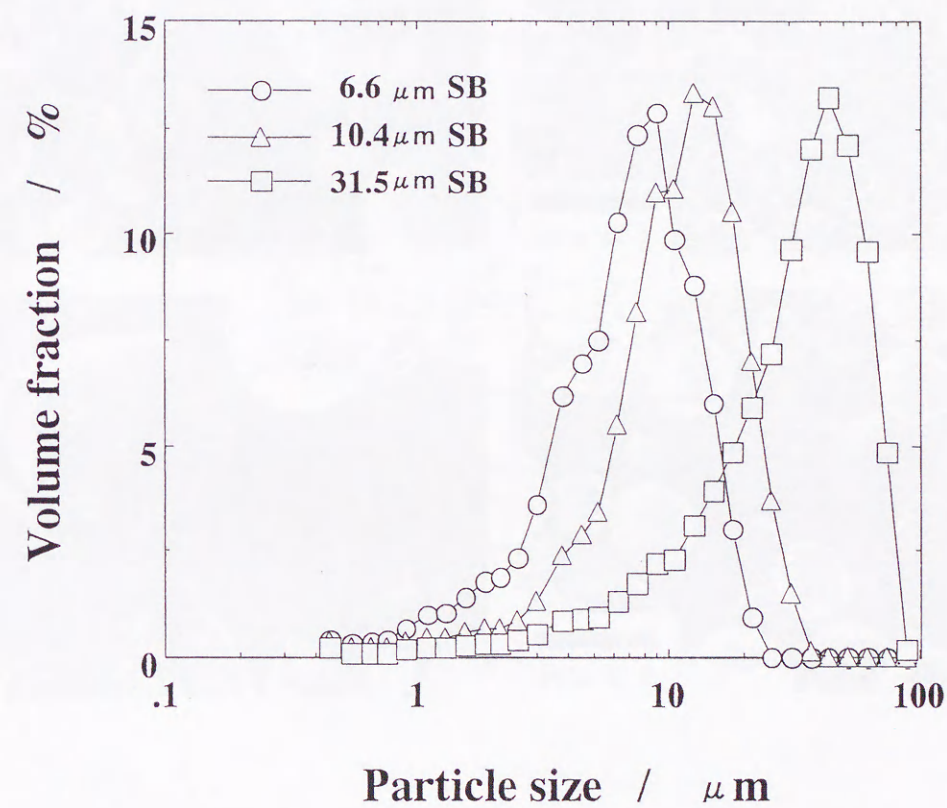


図6-2 シラスバルーンの粒度分布
 6.6 μ mSB : 平均粒径 6.6 μ m シラスバルーン
 10.4 μ mSB : 平均粒径10.4 μ m シラスバルーン
 31.5 μ mSB : 平均粒径31.5 μ m シラスバルーン

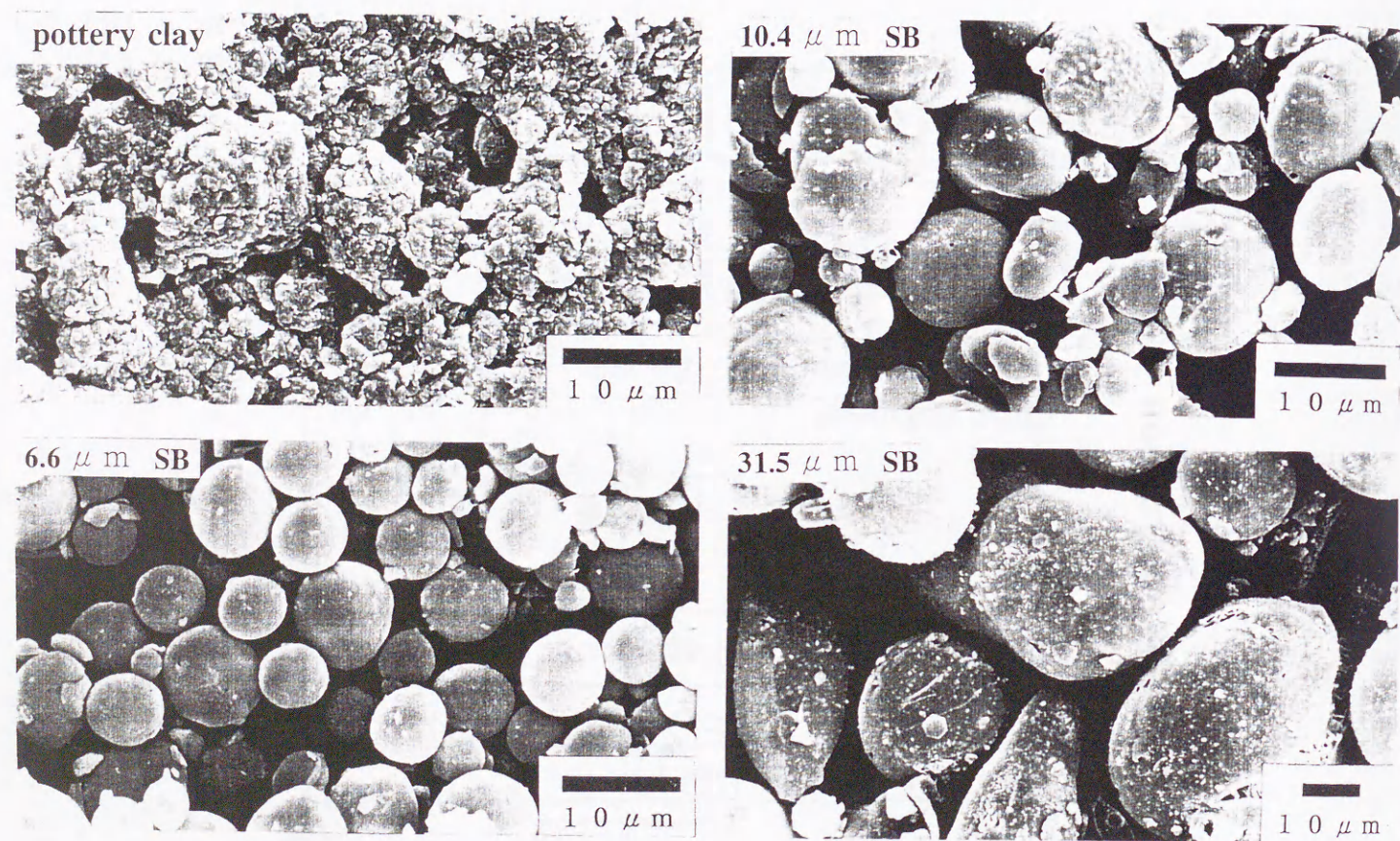


図6-3 原料粉体の電子顕微鏡写真
 pottery clay: 福島釉薬製 仁清粘土
 6.6 μm SB: 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン
 10.4 μm SB: 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン
 31.5 μm SB: 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン

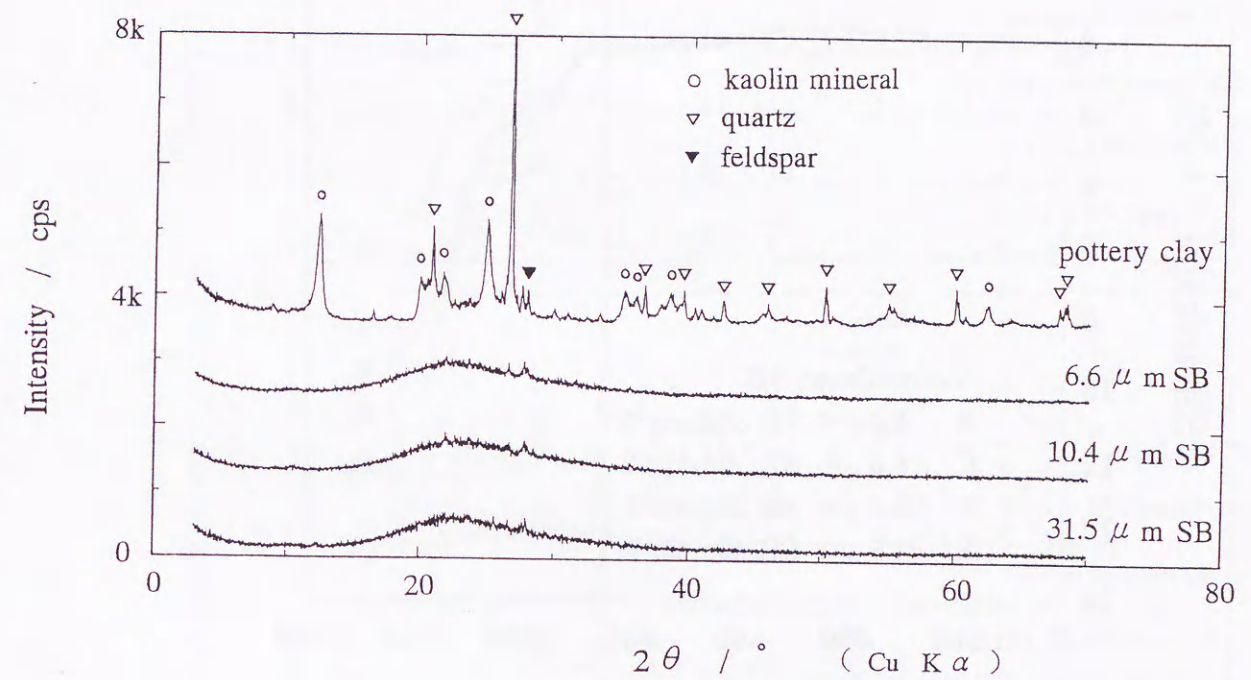


図6-4 陶器素地およびシラスバルーンのX線回折図
 pottery clay: 福島釉薬製 仁清粘土
 6.6 μm SB: 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン
 10.4 μm SB: 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン
 31.5 μm SB: 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン

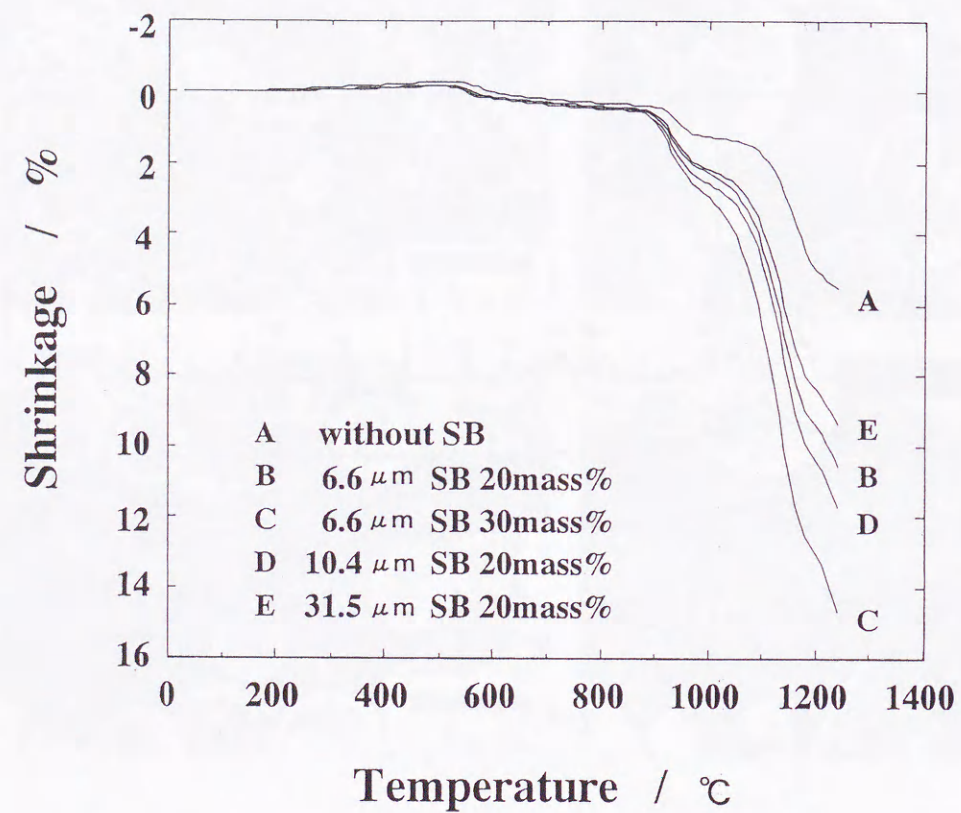


図6-5 鑄込み成形体の熱収縮曲線

- A: 粘土のみ
- B: 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 20mass% 配合
- C: 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 30mass% 配合
- D: 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン 20mass% 配合
- E: 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン 20mass% 配合

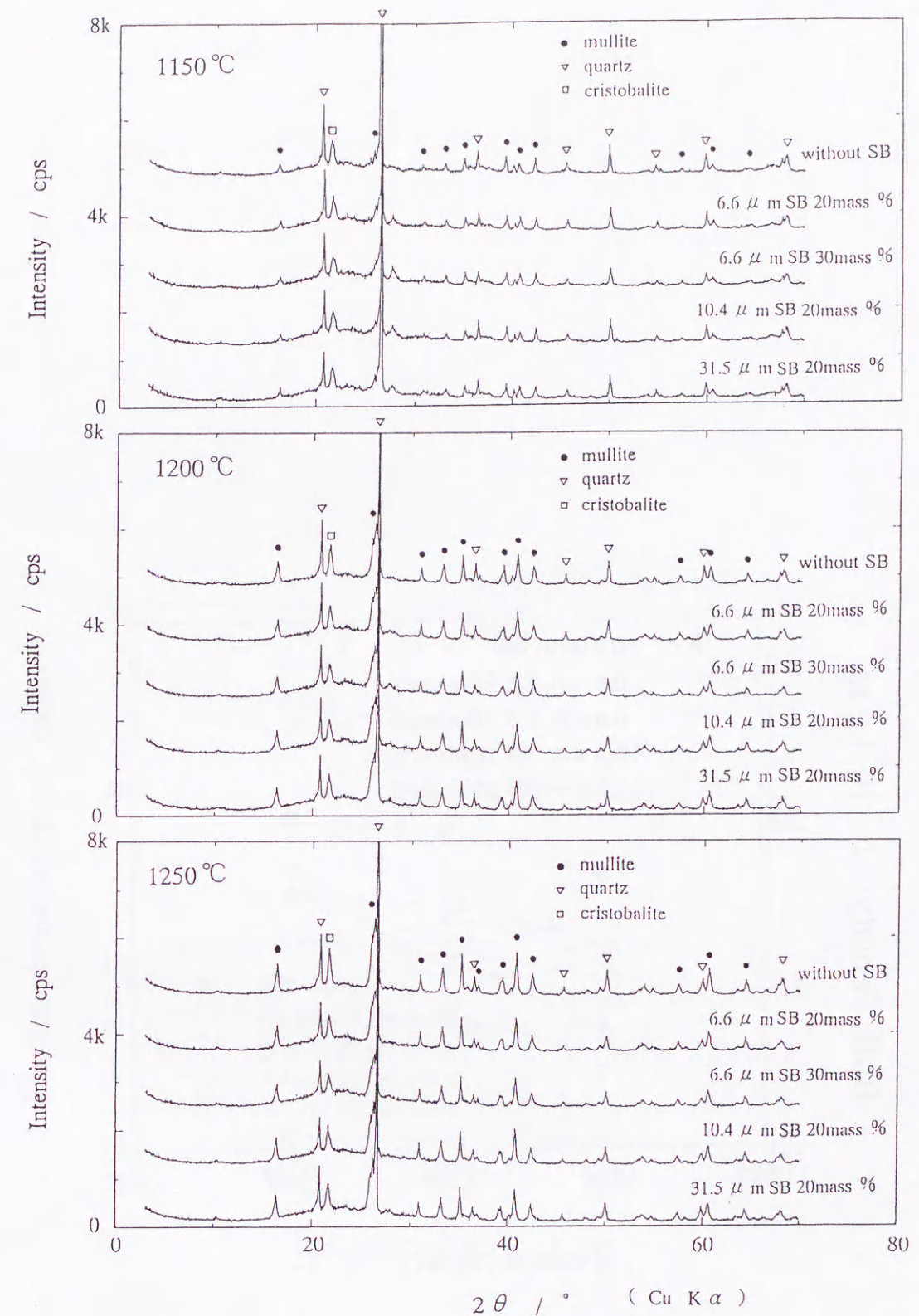


図6-6 焼成温度ごとの焼成体のX線回折図

- without SB: 粘土のみ
 - 6.6 μm SB: 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン
 - 10.4 μm SB: 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン
 - 31.5 μm SB: 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン
- ここで、略号付記のmass%の値はシラスバルーン配合量

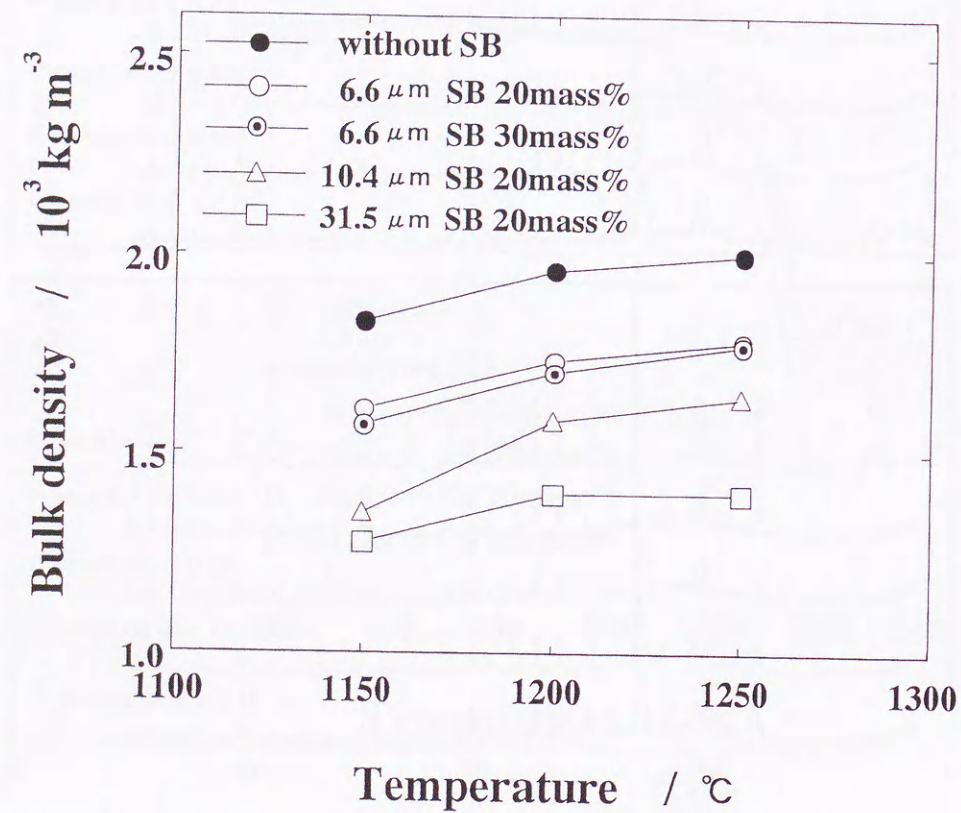


図6-7 焼成体の焼成温度とかさ密度の関係
without SB: 粘土のみ

6.6 μm SB 20mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 6.6 μm SB 30mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 30mass% 配合
 10.4 μm SB 20mass% : 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 31.5 μm SB 20mass% : 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン 20mass% 配合

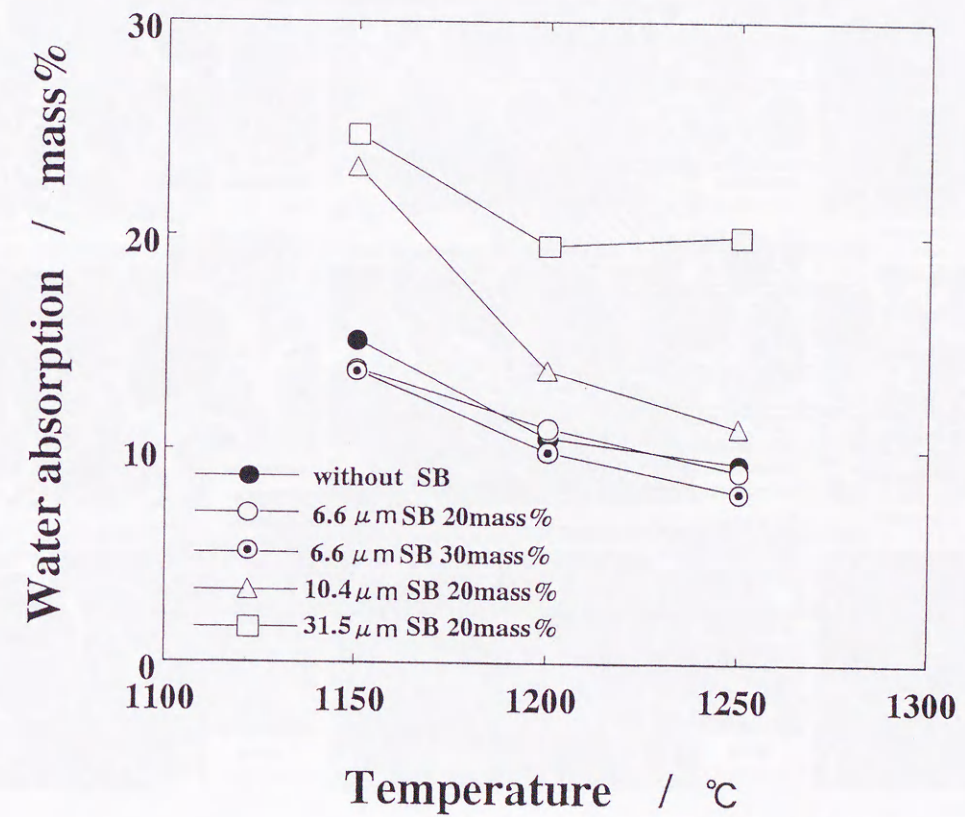


図6-8 焼成体の焼成温度と吸水率の関係
without SB: 粘土のみ

6.6 μm SB 20mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 6.6 μm SB 30mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 30mass% 配合
 10.4 μm SB 20mass% : 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 31.5 μm SB 20mass% : 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン 20mass% 配合

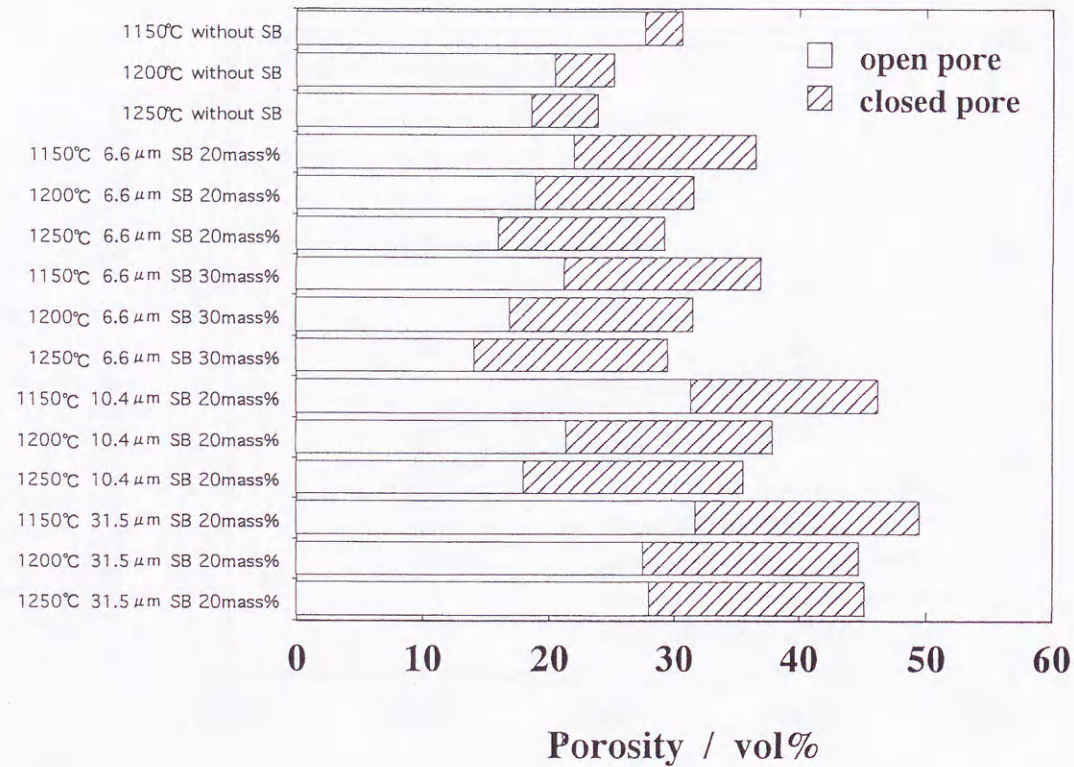


図6-9 焼成体の焼成温度と気孔率(開気孔率及び閉気孔率)の関係

without SB: 粘土のみ

- 6.6 μm SB 20mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 - 6.6 μm SB 30mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 30mass% 配合
 - 10.4 μm SB 20mass% : 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 - 31.5 μm SB 20mass% : 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン 20mass% 配合
- ここで、略号付記の°Cの値は各焼成体の焼成温度

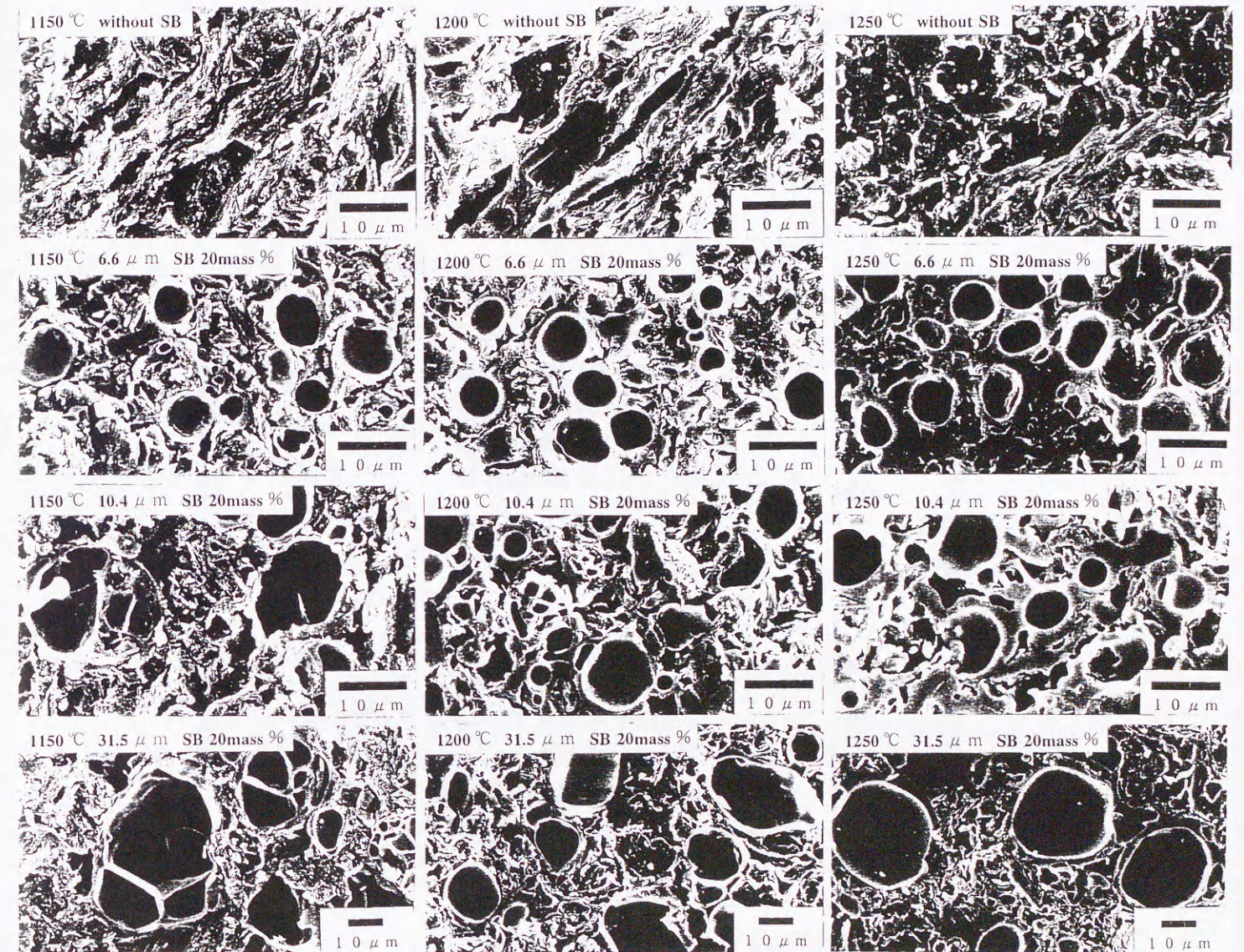


図6-10 焼成温度ごとの焼成体の破断面の電子顕微鏡写真

without SB: 粘土のみ

- 6.6 μm SB 20mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 - 10.4 μm SB 20mass% : 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン 20mass% 配合
 - 31.5 μm SB 20mass% : 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン 20mass% 配合
- ここで、略号付記の°Cの値は各焼成体の焼成温度を示す

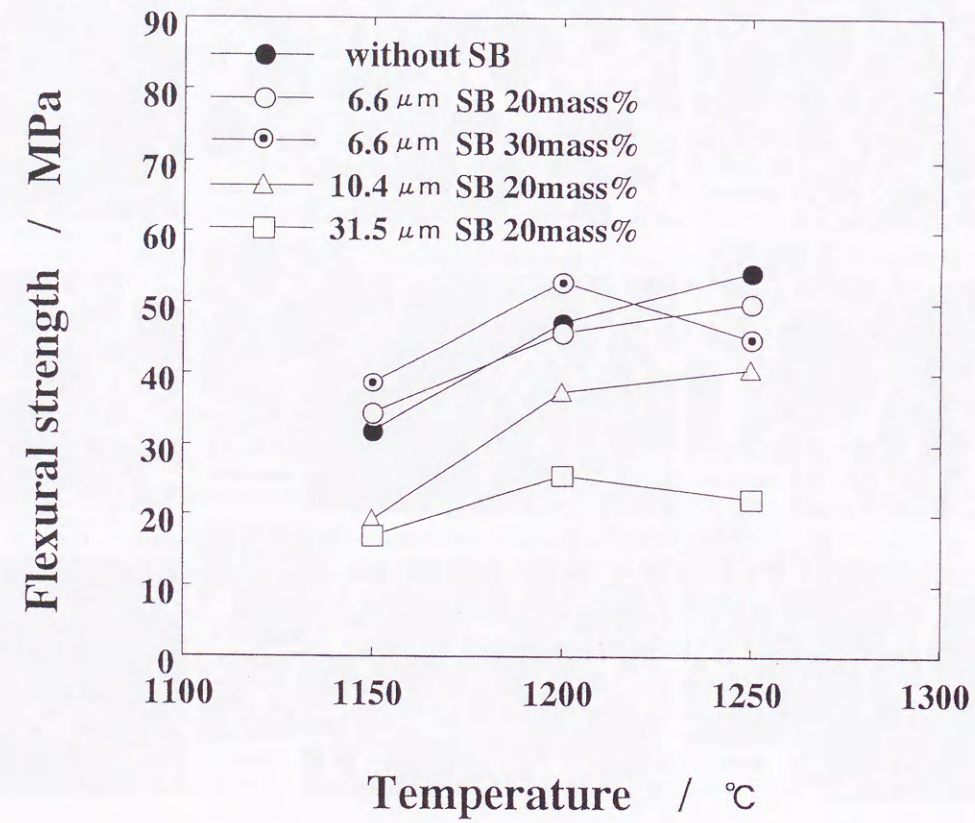


図6-1-1 焼成体の焼成温度と曲げ強度の関係

without SB: 粘土のみ

6.6 μmSB20mass% : 平均粒径 6.6 μmシラスバルーン20mass%配合

6.6 μmSB30mass% : 平均粒径 6.6 μmシラスバルーン30mass%配合

10.4 μmSB20mass% : 平均粒径10.4 μmシラスバルーン20mass%配合

31.5 μmSB20mass% : 平均粒径31.5 μmシラスバルーン20mass%配合

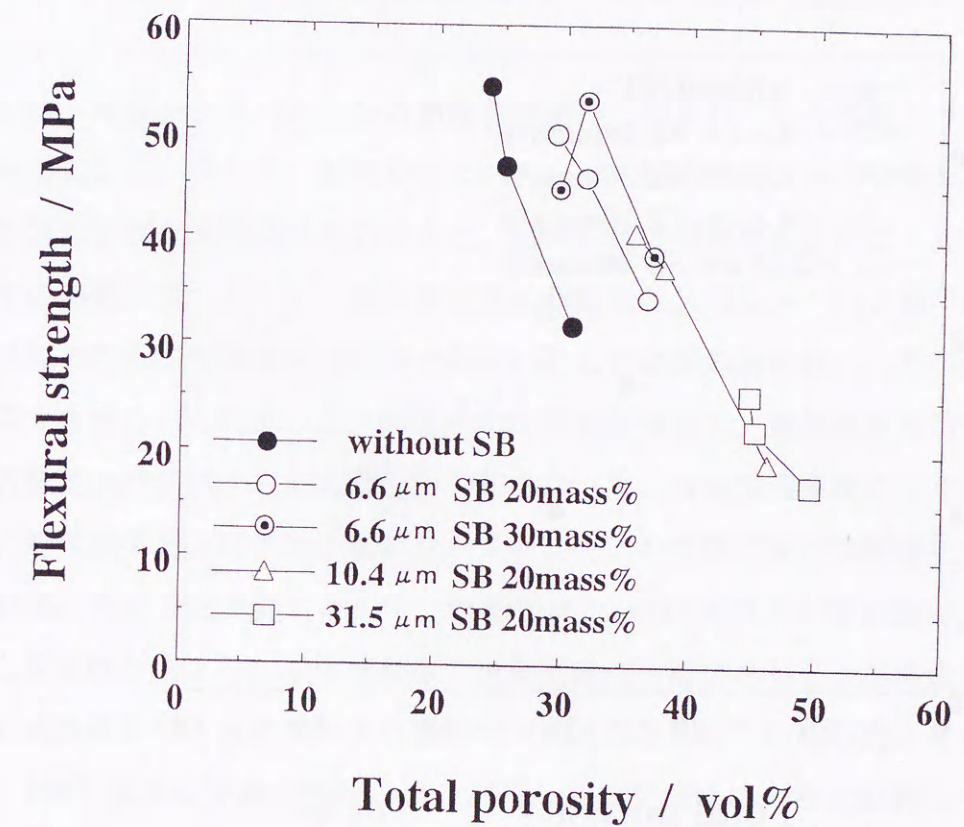


図6-1-2 焼成体の全気孔率と曲げ強度の関係

without SB: 粘土のみ

6.6 μmSB20mass% : 平均粒径 6.6 μmシラスバルーン20mass%配合

6.6 μmSB30mass% : 平均粒径 6.6 μmシラスバルーン30mass%配合

10.4 μmSB20mass% : 平均粒径10.4 μmシラスバルーン20mass%配合

31.5 μmSB20mass% : 平均粒径31.5 μmシラスバルーン20mass%配合

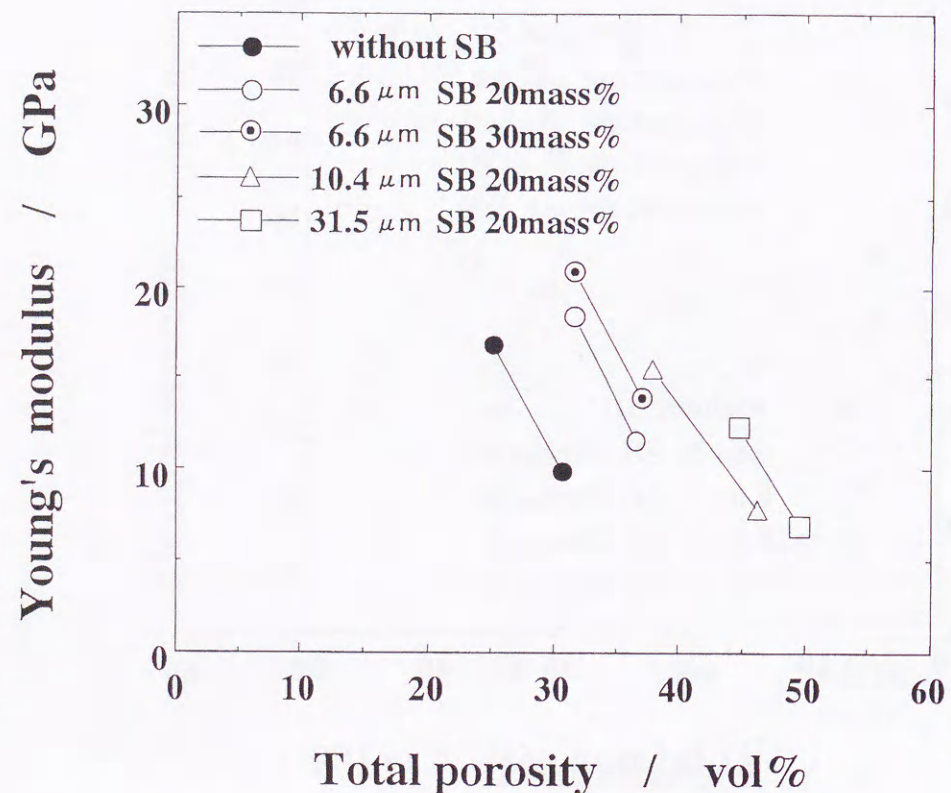


図6-13 焼成体の全気孔率とヤング率の関係

without SB: 粘土のみ

- 6.6 μm SB 20mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 20mass% 配合
- 6.6 μm SB 30mass% : 平均粒径 6.6 μm シラスバルーン 30mass% 配合
- 10.4 μm SB 20mass% : 平均粒径 10.4 μm シラスバルーン 20mass% 配合
- 31.5 μm SB 20mass% : 平均粒径 31.5 μm シラスバルーン 20mass% 配合

第7章 総括的結論

7.1 微粒シラスバルーンの開発と応用

本研究では、表面処理と媒体流動層を組み合わせさせた微粒シラスバルーン製造法を開発を行い、原料として用いたガラス質火山砕屑物の発泡特性を明らかにした。また、この製造法を利用し、ガラス質火山岩から微粒パーライトの合成を行った。そして、微粒シラスバルーンを用いたアルミナ系軽量複合体および軽量陶器を作製、評価し、微粒シラスバルーンが軽量フィラーとして有用なことを示した。

第1章の序論では、シラスの性状とシラス類似のガラス質火山砕屑物およびガラス質火山岩を用いた焼成発泡体(シラスバルーンおよびパーライト)の研究の経緯を述べた。そして、微粒シラスバルーンの開発の経緯を解説し、本研究の意義、背景および目的について述べた。

第2章では、市販シラスバルーンの物性を評価し、望まれている微粒シラスバルーンの物性を明らかにした。そして、微粒シラスバルーン製造法について考察した。粉碎しただけの原料粉体を媒体流動層に供給すると、粉体の強い凝集性のために、配管中での閉塞や流動層での融着が生じやすく、低かさ密度の微粒シラスバルーン大量生産ができない。そこで、原料の粉碎工程後または粉碎と同時に乾式の表面処理を行い、原料粉体の流動性、噴流性を向上させることによって、配管中での閉塞が解消し、連続供給が可能になり、低かさ密度の微粒シラスバルーン製造が可能となった。表面処理実験には4種の処理剤を用い、その処理効果および予熱の微粒シラスバルーン物性に及ぼす影響について検討した。その結果、乾式表面処理において、対原料比1.0mass%以下の添加量で、無処理よりも流動性と噴流性が向上し、媒体流動層で連続供給が可能であることを確認し、乾式粉碎と同時に表面処理を行う方法が、より効果的であることを明らかにした。そして、予熱実験により、300℃以下の予熱が微粒シラスバルーン発泡性に大きな影響を与えることを明らかにした。

第3章では、ガラス質火山砕屑物の発泡性について考察した。シラスバルーン原料として用いられている国内5種類のガラス質火山砕屑物の物性を評価し、媒体流動層を用いた微粒シラスバルーン製造実験における原料の発泡性と含有水との関係を検討した。まず、ガラス質火山砕屑物の含有水が多いほど発泡しやすいことを明らかにした。そして、原料に含まれる水の存在とガラス骨格構造について、原料の赤外吸収スペクトルを解析した結

果、ガラス質火山砕屑物の発泡性が、原料中の水分子のみでなく、水の存在状態も影響していることを明らかにした。微粒シラスバルーンと市販のバルーン(シラスバルーンおよびガラスバルーン)の特性を評価し、比較検討した。

第4章では、ガラス質火山岩の発泡性について考察した。ガラス質火山岩の粉碎原料を媒体流動層により急速加熱することにより、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下で低かさ密度の微粒パーライトの製造実験に成功した。そして、ガラス質火山岩の性状と発泡性の関係が、ガラス質火山砕屑物の場合と整合性が高いことを明らかにした。そして、媒体流動層では、空気の少ない還元雰囲気ですべて急速加熱発泡が行われるため、原料に含まれる鉄分が酸化し難く、焼成発泡体が高白色度になることを明らかにした。

第5章では、微粒シラスバルーンのアリミナ系軽量複合体への応用について考察した。アリミナマトリックスに微粒シラスバルーンを加え、空气中、 $1300\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成して製造したシラス/アリミナ系軽量複合体の物性を測定し、低誘電率のアリミナ系基板として有用であることを示した。この軽量複合体は、低かさ密度、低誘電率であるという特徴を持ち、 1400°C の焼成温度で最大の曲げ強度を示し、比誘電率はアリミナ焼結体より低い値を示した。また、微粒シラスバルーンの原料である微粒シラスを用いた軽量複合体についても同様に製造し、その特性を明らかにした。

第6章では、微粒シラスバルーンを用いた軽量陶器への応用について考察した。陶器素地の乾粉と各種シラスバルーンと水および水ガラスを混合した泥しょうを作製し、石膏型で成形後、空气中 $1150\sim 1250^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成して焼成体を得た。その物性を評価した結果、陶器素地に微粒シラスバルーンを添加すると焼成体の開気孔率を低減させ、閉気孔率を増大させることを明らかにした。また、微粒シラスバルーンの添加により、低かさ密度化したにもかかわらず、強度を低下させることなく高気孔率化することが可能であることを示した。

7.2 今後の課題

軽量フィラーの中でバルーンと呼ばれる微細中空球は、軽量・断熱性という優れた機能を持ち、等方性であるため、マトリックス材料に異方性を与えず、成形加工時には、粘性抵抗を小さくし、流動性やハンドリング性に優れ、成形体の寸法安定性や切削加工性に優れるなどの特徴をもつため、典型的な多機能フィラーとして利用価値の高い素材である。

本研究では、ガラス質火山砕屑物のみならずガラス質火山岩を含めた、世界中に豊富に

存在するガラス質資源を用いて、微粒バルーンを製造するプロセスを確立した。

微粒シラスバルーン、微粒シラスを用いたシラス/アリミナ系軽量複合体については、電気材料への応用を図るためには更なる電氣的物性等の評価が必要であるが、高気孔率で耐熱衝撃性に優れ、合成プロセスが容易であることから、今後、高温用の耐火・断熱材料としての応用が期待される[50]。

近年、プラスチック食器類からの環境ホルモン汚染が社会問題化し、陶磁器製品が見直され、学校給食用食器など軽量で高強度の陶磁器製品が求められている。本研究では、微粒シラスバルーン陶器素地への添加により強度を低下させることなく軽量化することに成功したが、高気孔率で断熱性にも優れるという特長を有するため、今後、多様な陶磁器製品への展開が期待される。

現在、本研究の方式による微粒シラスバルーンは、共同開発したシラスバルーンメーカーで製造販売され、産学官事業による軽量陶器製ダウンライトへの実用化研究も進められている。地元化粧品メーカーでは、二次製品も商品化されている。

しかしながら、微粒シラスバルーンの需要拡大を図るには、低価格、高品質、高白色度、多品種化など市場の高い要求に対処しなければならない。また、粉碎装置や媒体流動層など製造ラインのスケールアップ、運搬費の低減、品質安定など資金的、技術的な多くの問題が伴う。更に、火山ガラス原料の質が微粒シラスバルーンの白色度や発泡性(軽量性)に大きく影響を及ぼすので、特に良質原料の確保も重要であり、価格的に有利なパーライト原料の活用も考慮する必要がある。

具体的な技術的課題としては、微粒バルーンの高強度化と完全密閉球状化がある。シラスバルーンメーカーが焼成発泡に用いている媒体流動層は、低コスト化や量産化には有利であるが、急加熱による爆発的な膨張により破裂やクラックが生じやすく発泡を制御し難いという欠点がある。そこで、本研究では、原料粉体の 300°C 以下の予熱により発泡を制御できることを明らかにしたが、軽量かつ高強度または完全密閉球状の微粒バルーン製造技術を確立できれば、高コスト化をカバーする需要拡大が期待できる。一方で、各種機能素材による表面コーティング技術の確立も、微粒シラスバルーンの新たな需要開拓の手段となり得る。

今後、微粒シラスバルーンまたは微粒パーライトの微細性、中空性(軽量性)、耐熱性、化学的安定性などの優れた特長を最大限に活用し、さらに表面コーティングを必要に応じて使い分けできる技術を確立できれば、世界的な需要拡大も夢ではない。

文 献

- [1] 地学団体研究会地学事典編集委員会編, “地学事典”, 平凡社, pp. 4-512 (1989).
- [2] 岩松 暉, 福重安雄, 郡山 榮, 地学雑誌, **98**[4] pp. 379-400 (1989).
- [3] 鹿児島県地質図編集委員会編, “鹿児島県の地質”, 鹿児島県企画部企画調整課, pp. 1-4 (1990).
- [4] 野元堅一郎, 九州鉱山学会誌, **35**[1] pp. 85-99 (1967).
- [5] 黒岩忠春, 日本鉱業会誌, **91**[1052] pp. 625-634 (1975).
- [6] 藤原哲夫, “北海道の非金属鉱物資源”, 北海道立地下資源調査所 pp. 9-49 (1983).
- [7] 竹内常彦, 島 敬史, 駒形貞嗣, “東北の工業用鉱物資源第Ⅲ輯福島県分冊”, pp. 17-23 (1963).
- [8] 大塚裕之, 西井上剛資, 鹿児島大学理学部紀要, **13**, pp. 35-76 (1980).
- [9] 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 中内則男, 鹿児島大学工学部研究報告, **28**, pp. 137-144 (1986).
- [10] 島田欣二, 福重安雄, 鹿児島大学工学部研究報告, **13**, pp. 51-60 (1971).
- [11] 藤原哲夫, 北海道立地下資源調査所報告, **33**, pp. 52-58 (1965).
- [12] 木村邦夫, 陣内和彦, 九州工業技術試験所報告, **47**, pp. 2985-2993 (1991).
- [13] 工業技術連絡会議窯業連合部会編, “日本の窯業原料”, (株)ティー・アイ・シー, pp. 631-653 (1992).
- [14] 黒岩忠春, 工業と製品, **53**, pp. 121-128 (1972).
- [15] 勝世敬一, 長野伸康, 丸山敏彦, 北海道立工業試験場報告, **278**, pp. 129-134 (1979).
- [16] 木村邦夫, 工業材料, **45**[7] pp. 102-106 (1997).
- [17] 材料技術研究協会編集委員会編, “複合材料と界面”, 総合技術出版, pp. 186-196 (1986).
- [18] 吉田國夫, “鉱産物の知識と取引”, (財) 通商産業調査会, pp. 599-618 (1992).
- [19] VSI (火山珪酸塩工業) 研究会編, “新時代を築く火山噴出物”, リアラズ社, pp. 33-34 および pp. 270-281 (1995).
- [20] 鹿児島県地下資源開発年鑑 (平成9年度), 鹿児島県地下資源開発促進協会, p. 37 (1998).
- [21] Wallace P. Bolen, Pumice and pumicite ; in U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 1997, *U.S. Bureau of Mines*, pp. 1-5 (1998).

- [22] 長沢敬之助, 工業原料鉱物資源, 修学館, pp. 123-124 (1989).
- [23] 木村 薫, VSI研究会ニス, **46**, pp. 2-5 (1998).
- [24] Maynard P. Bauleke, *Kansas Geol. Survey Bull.*, **157**, pp. 1-21 (1962).
- [25] 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸男, 九州工業技術試験所報告, **7**, pp. 397-408 (1972).
- [26] 諫山幸夫, 陣内和彦, 木村邦夫, 日本特許第737479号 (1972).
- [27] 千葉忠俊, 吉田邦夫, “流動層概論”, 朝倉書店, pp. 36-40 (1996).
- [28] 本間専治, 北海道工業技術開発試験所報告, **42**, pp. 7-14 (1987).
- [29] 三井茂夫, 中村 衛, 本間専治, 日本特許第849394号 (1971).
- [30] 木村邦夫, 神尾 典, 工業材料, **42**[15] pp. 117-121 (1994).
- [31] シラスバルーン市場動向調査委員会編, “シラスバルーンの市場動向調査報告書”, (財) 日本産業技術振興協会 pp. 3-43 (1994) にその後の調査を追加.
- [32] 建材レポート, pp. 6-26 (1987).
- [33] VSI研究会編, “新時代を築く火山噴出物”, リアラズ社, pp. 2-6およびpp. 45-47 (1995).
- [34] 土弘 隆, 九州鉱山学会誌, **35**, pp. 76-84 (1964).
- [35] 城倉可勝, 資源処理技術, **39**[3] pp. 150-155 (1992).
- [36] 浜野健也, 窯業協会誌, **73**, pp. C98-C105 (1965).
- [37] Wallace P. Bolen, *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **73**, p. 117 (1994).
- [38] 中井 完, エネルギー・資源, **13**[3] pp. 63-67 (1992).
- [39] Wallace P. Bolen, Perlite; in U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 1997, U.S. Bureau of Mines, pp. 1-4 (1998).
- [40] 木村邦夫, 陣内和彦, 立山 博, セラミックス論文誌, **99**[12] pp. 1240-1244 (1991).
- [41] 石崎幸三, 高田 篤, 岡田昭次郎, セラミックス論文誌, **98**[6] pp. 533-540 (1990).
- [42] S. Wu., L.C. Dejonghe and V.B. Dutta., *Dielectric Ceramics*, pp. 299-308 (1993).
- [43] 青木重憲, 肥田勝春, 若村正人, 横内貴志男, 第6回セラミックス協会秋季シンポジウム講演要旨集, p. 264 (1993).
- [44] 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 関 博光, 西元研了, 矢崎 誠, 粉体工学会誌, **34**, pp. 697-703 (1997).
- [45] 関 博光, 神野好孝, 袖山研一, 中重 朗, 國生徹郎, 田畑一郎, 日本特許第2562788号 (1996).
- [46] 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 関 博光, 粉体および粉末冶金, **42**, pp. 1128-1135 (1995).

- [47] 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 田畑一郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, **104**, [10] pp. 963-968 (1996).
- [48] 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, 日本セラミックス協会学術論文誌, **105**, [1] pp. 79-84 (1997).
- [49] K. Sodeyama, Y. Sakka, Y. Kamino and H. Seki, *J. Mater. Sci.*, **34**, pp. 2461-2468 (1999).
- [50] 袖山研一, 神野好孝, 寺尾 剛, 國生徹郎, 中重 朗, 田畑一郎, 大迫陽一, 陣内和彦, 日本特許第2660383号 (1997).
- [51] 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, 國生徹郎, 関 博光, 日本セラミックス協会学術論文誌, **106**[3] pp. 333-338 (1998).
- [52] 関 博光, 袖山研一, 寺尾 剛, 國生徹郎, 神野好孝, 中重 朗, 田畑一郎, 日本特許第2607217号 (1997).
- [53] 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, 日本セラミックス協会学術論文誌, **105**[9] pp. 815-820 (1997).
- [54] 相馬 勲, 工業材料, **42**, pp. 102-111 (1994).
- [55] フィラー研究会編, “機能性フィラーの最新技術”, シーエムシー, pp. 218-229 (1990).
- [56] フィラー研究会編, “フィラー活用事典”, 大成社, pp. 163-165 (1994).
- [57] 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸男, 窯業協会誌, **80**[2] pp. 84-91 (1972).
- [58] “パウダテスト取扱説明書” ホソカワミクロン(株), pp. 2-22 (1986).
- [59] Carr R.L. : *Chemical Engineering*, **18**, pp. 163-168 (1965).
- [60] 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” pp. 45-74 (1995).
- [61] Y. Sakka, T. Uchikoshi and E. Ozawa, *J. Less-Common Met.*, **147**, pp. 89-96 (1989).
- [62] 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” 技報堂出版(株), p. 1418 (1989).
- [63] 加藤忠蔵, 粘土科学, **29**[3], pp. 118-128 (1989).
- [64] H. Li and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, pp. 287-292 (1994).
- [65] 木村邦夫, 陣内和彦, 九州工業技術試験所報告, **16**, pp. 869-878 (1976).
- [66] 谷口宏充, 岩石鉱物鉱床学会誌, **67**, pp. 291-300 (1972).
- [67] 下田 右, “粘土鉱物研究法”, 創造社, p. 148 (1985).
- [68] V. Stubican and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, pp. 625-627 (1961).
- [69] 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修訳, “有機化合物のスペクトルによる同定法 第4版”, 東京化学同人, p. 161 (1983).

- [70] A.J.Moulson and J.P.Roberts, *Trans.Br.Ceram.Soc.*, **59**, p. 388 (1960).
- [71] 作花濟夫, 松下和正, 渡辺 勉, 神谷寛一, 窯業協会誌, **89**[10] pp. 577-584 (1981).
- [72] 浜野健也, 窯業協会誌, **73**, pp. C8-C12 (1965).
- [73] Y.Sakka, K.Sodeyama and T.Furubayashi, 日本セラミックス協会学術論文誌, **108**[1] (2000). (掲載決定済)
- [74] D.J.Shaw, "Introduction to Colloid & Surface Chemistry, fourth Edition", *Butherworth-Heinemannetal*, pp. 200-202 (1992).
- [75] Y.Sakka and I.A.Aksay, *Nanostruct.Mater.*, **4**[2] pp. 169-182 (1994).
- [76] Y.Sakka, D.D.Bidinger and I.A.Aksay, *J.Am.Ceram.Soc.*, **78**[2] pp. 479-486 (1995).
- [77] 神野好孝, 平田好洋, 國生徹郎, 浜石和人, 森田春美, 田畑一郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, **103**[10] pp. 1033-1036 (1995).
- [78] Y.Hirata, J.Kamikakimoto, A.Nishimoto and Y.Ishihara, 日本セラミックス協会学術論文誌, **100**[1] pp. 7-12 (1992).
- [79] "HP16541B誘電体測定用電極取扱説明書", 横河・ヒューレットパカード(株), pp. 3-43 (1989).
- [80] Y.Chiang, D.P.Birnie and W.D.Kingery, "Physical Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., pp. 466-473 (1997).
- [81] 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代 仁, "ガラス工学ハンドブック", 朝倉書店, p. 672 (1963).
- [82] 石崎幸三, 高田 篤, 岡田昭次郎, セラミックス論文誌, **98**, pp. 533-540 (1990).
- [83] 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", 技報堂出版, pp. 469-471 (1989).
- [84] 日本粘土学会編, "粘土ハンドブック第二版", 技報堂出版, pp. 844-846 (1987).
- [85] 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一朗, "エンジニアリングセラミックス", 技報堂出版, pp. 165-206 (1984).
- [86] 高橋一郎, 宇佐美三郎, 中門公明, 宮田 寛, 志田 茂, セラミックス論文誌, **93**, pp. 186-194 (1985).
- [87] セラミックス編集委員会講座小委員会編, "セラミックスの機械的性質", 社団法人窯業協会, pp. 32-33 (1984).
- [88] 材料技術研究協会編集委員会編, "複合材料と界面" 276-284 (1986).

本学位論文に関連する発表論文

- 第2章: 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 関 博光, 西元研了, 矢崎 誠, 媒体流動床炉を用いた微粒シラスバルーンの製造プロセス, 粉体工学会誌, **34**, pp. 697-703 (1997).
- 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, 微粒シラスバルーンの特性, 日本セラミックス協会学術論文誌, **105**, [1] pp. 79-84 (1997).
- 第3章: 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 田畑一郎, 微粒シラスバルーンの合成と評価, 日本セラミックス協会学術論文誌, **104**, [10] pp. 963-968 (1996).
- 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 関 博光, ガラス質火山砕屑物からの微粒シラスバルーンの合成, 粉体および粉末冶金, **42**, pp. 1128-1135 (1995).
- 第4章: K.Sodeyama, Y.Sakka, Y.Kamino and H.Seki, Preparation of fine expanded perlite, *J. Mater. Sci.*, **34**, pp.2461-2468 (1999).
- 第5章: 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, シラス/アルミナ系軽量複合体の合成とその特性, 日本セラミックス協会学術論文誌, **105**[9] pp. 815-820 (1997).
- 第6章: 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, 國生徹郎, 関 博光, シラスバルーンを用いた軽量陶器の作製とその特性, 日本セラミックス協会学術論文誌, **106**[3] pp. 333-338 (1998).

本学位論文に関連する特許

1. 袖山研一, 神野好孝, 寺尾 剛, 國生徹郎, 中重 朗, 田畑一郎, 大迫陽一, 陣内和彦, 微細空隙を有するファインセラミックス焼結体およびその製造方法, 日本特許第2660383号 (1996). (第5章)
2. 関 博光, 袖山研一, 寺尾 剛, 國生徹郎, 神野好孝, 中重 朗, 田畑一郎, 微細空隙を有する陶磁器, 日本特許第2607217号 (1997). (第6章)
3. 関 博光, 神野好孝, 袖山研一, 中重 朗, 國生徹郎, 田畑一郎, 微粒中空ガラス球状体の製造方法, 日本特許第2562788号 (1997). (第2章)

本学位論文に関連するその他の論文等

1. 國生徹郎, 袖山研一, 神野好孝, 藺田徳幸, 火山噴出物を活用した新素材の開発と実用化研究, 鹿児島県工業技術センター研究報告2号, pp. 65-76 (1989). (第2章)
2. 袖山研一, 神野好孝, 肥後盛英, 藺田徳幸, 白薩摩焼素地の性状, 鹿児島県工業技術センター研究報告2号, pp. 85-100 (1989). (第6章)
3. 袖山研一, 中重 朗, 國生徹郎, 神野好孝, 藺田徳幸, 火山噴出物を活用した新素材の開発と実用化研究(第2報), 鹿児島県工業技術センター研究報告3号, pp. 31-39 (1990). (第2章)
4. 袖山研一, 神野好孝, 中重 朗, 矢崎 誠, 田畑一郎, 藺田徳幸, 微粒シラスバルーンの開発, 平成3~4年度 地域技術おこし事業研究成果報告書, pp. 45-74 (1993). (第2章, 第3章)
5. 神野好孝, 袖山研一, 中重 朗, 田畑一郎, 火山ガラス原料の賦存状況と特性, 鹿児島県工業技術センター研究報告6号, pp. 25-33 (1993). (第1章)
6. 中重 朗, 神野好孝, 袖山研一, 田畑一郎, シラスの微粉碎について, 鹿児島県工業技術センター研究報告6号, pp. 21-24 (1993). (第2章)

7. 袖山研一, 超微粒シラスバルーンの製造, VSI(火山珪酸塩工業)研究会ニュース, Vol.9, No.2, pp.4-5(1994). (第3章)
8. 袖山研一, 驚異のガラスマイクロカプセル, 超微粒シラスバルーンの開発, Boundary, [2], pp.8-10(1995). (第3章)
9. 袖山研一, 超微粒シラスバルーン, 新時代を築く火山噴出物, リアライズ社, pp.51-52(1995). (第3章)
10. 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 浜石和人, 微粒シラスバルーンの物性, VSI研究会ニュース, Vol.12, No.4, pp.5-7(1997). (第3章)
11. 袖山研一, 地域活性化を目指す鹿児島県工業技術センター, 粉体と工業, Vol.29, No.12, pp.38-42(1997). (第2章, 第5章, 第6章)
12. 袖山研一, 目 義雄, 微粒シラスバルーンの開発と応用製品, 日本機械学会誌, Vol.101, No.951, p.124(1998). (第2章, 第5章, 第6章)
13. 袖山研一, 目 義雄, 関 博光, 吉村景則, 刀根俊二, 微粒シラスバルーン製造と応用, VSI研究会ニュース, 47巻, Vol.13, No.2, pp.13-16(1998). (第2章, 第5章, 第6章)
14. 袖山研一, 神野好孝, 浜石和人, 吉村景則, 刀根俊二, 微粒中空ガラス球状体の製造装置及びその制御方法, 特開平11-11960(1999). (第2章)
15. Y.Sakka, K.Sodeyama and T.Furubayashi, Whiteness of fine hollow microspheres prepared from vitric volcanic materials, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108[1](2000). (掲載決定済) (第4章)

参考論文等

1. 袖山研一, 神野好孝, 中重 朗, 藪田徳幸, 火山噴出物を活用した新素材の開発と実用化研究(第3報), 鹿児島県工業技術センター研究報告4号, pp.53-58(1991).
2. 瀬戸口正和, 清藤純一, 中重 朗, 神野好孝, 袖山研一, 断熱皮膜の形成方法, 日本特許第1971754号(1995).
3. 伊藤博史, 武富栄二, 井尻幸成, 酒匂 崇, 袖山研一, 頸椎黄色靱帯石灰化症の成分分析, 整形外科と災害外科, 42巻, 第4号, pp.1536-1539(1995).
4. Yoshio Sakka, Kenichi Sodeyama, Tetsuro Uchikoshi, Kiyoshi Ozawa and Muneyuki Amano, Water Sorption-Desorption Characteristics of Proton-Conducting Antimonic Acids with Cubic and Monoclinic Structures, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.79 [6], pp.1677-1688(1996).
5. C. S. Mendoza, Satsuo Kamata and Kenichi Sodeyama, Thiuram Sulfides as a Reagent for the Solvent Extraction of Silver, *Anal. Sci.*, Vol.12 [6], pp.969-972(1996).
6. C. S. Mendoza, Tomoki Shigenobu, Kenichi Sodeyama and Satsuo Kamata, Uphill Transport of Silver(I) through Liquid Membrane Using Bis(Dithiocarbamate) Carriers, *Anal. Sci.*, Vol.13 [1], pp.149-152(1997).
7. Yoshio Sakka, Kenichi Sodeyama, Tetsuro Uchikoshi, Kiyoshi Ozawa and Muneyuki Amano, Characterization of proton conducting antimonic acids with amorphous, cubic and monoclinic structures, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.453, pp.629-634(1997).
8. 目 義雄, 打越哲郎, 小澤 清, 洗 性賢, 袖山研一, 大野 悟, 奥山秀男, コロイド分散系を利用した特殊構造物質の創製とその評価に関する基礎研究, 科学技術庁金属材料技術研究所研究報告集, Vol.19, pp.117-132(1997).
9. Satsuo Kamata, Hiroki Kusumoto and Kenichi Sodeyama, New Xylylene Bis(dithiocarbamates) as a Solvent Extractor, 鹿児島大学工学部研究報告, 第41号, pp.145-147(1999).

謝 辞

本論文をまとめるに当たり, 終始変わらぬ御指導, 御助言を賜りました鹿児島大学工学部 鎌田薩男教授に深く感謝の意を表します。

本論文の作成に当たって, この研究の端緒以来, 数多くの有益な御教示, 御助言を賜りました科学技術庁金属材料技術研究所 プロセス制御研究部第3研究室長 目 義雄博士に心から御礼申し上げます。

また, 鹿児島大学工学部 前田 滋教授, 染川賢一教授, 平田好洋教授には, 数多くの有益なご教示とご助言を賜りました。ここに, 深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するに当たり, 終始激励と多くの適切な御助言をいただきました通産省九州工業技術研究所 首席研究官 廣末英晴博士, 鹿児島県工業技術センター 清藤純一所長, 水元弘二副所長, 浜石和人素材開発部長, 神野好孝化学部長, 國生徹郎木材工業部長, 寺尾 剛デザイン・工芸部長, 藪田徳幸元窯業部長, 財団法人鹿児島県新産業育成財団 起業化支援コーディネーター 大迫陽一氏, 株式会社山形屋 商品試験室長 田畑一郎氏, 鹿児島県知的所有権センター 特許流通アドバイザー 山田式典氏, 金属材料技術研究所 古林孝夫博士に厚く御礼申し上げます。

九州大学先端科学技術共同研究センター 次長 陣内和彦教授, 九州工業技術研究所 原 尚道主任研究官, 立山 博研究企画官, 粉体プロセス研究室 木村邦夫研究室長, 株式会社久留米リサーチパーク 技術顧問 今川耕治氏には, ご指導と多大なるご助言を賜りました。謹んで感謝の意を表します。

本研究の実験に協力していただいた鹿児島県工業倶楽部 総務企画課長 中重 朗氏, 株式会社シラックスウ 代表取締役 関 博光氏, 鹿児島県環境センター 矢崎 誠主任研究員, 山武産業システム株式会社 刀根俊二氏, 木下雅弘氏, 泉 裕司氏, 株式会社西中製作所の吉村景則氏, 吉元正治氏, 株式会社旺計社 鹿児島支店長 中村伸一氏に深く感謝の意を表します。

鹿児島県工業技術センターの西元研了主任研究員, 向吉郁朗主任研究員, 上藪 剛研究員, 吉村幸雄研究員, 桑原田聡研究員, 澤崎ひとみ技術補佐員をはじめとする職員の方々にもあらゆる点でご協力, ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

シラス原料を提供していただきました柏原景治氏, 清新産業株式会社, 丸中白土株式会社に対し御礼申し上げます。

最後に, 研究業務に多大なるご協力をいただきました臨時職員の稲村和男氏, 野村由美子氏, 本間麻子氏および元臨時職員の有馬三香氏, 川原優子氏に感謝の意を表します。

平成11年10月

袖山研一

