

シラスの工業的利用に関する研究 (第 10 報)

シラスを原料とする微細中空ガラス球の試作

島田欣二・福重安雄

(昭和 46 年 5 月 24 日 受理)

STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SIRASU

(Report 10)

On the Trial Production of the Glass Microballoon
Particles from Shirasu

by

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE

Six species of Shirasu distributed in southern Kyushu were classified on the basis of grain size into five grades. They were kept at 900~1050°C for about 3~20 minutes in the electric furnace and cooled rapidly to room temperature. The glass microballoon particles were separated from them by pouring into water.

Optimum production conditions of the glass microballoon particles from Shirasu were as follow; grain size of the raw material: 150~200 μm , firing temperature: 950~1000°C, keeping time: about 3 minutes.

The X-ray diffraction patterns of these glass microballoon particles are very broad diffraction band, suggesting that they are the glass structure. The glass microballoon particles from Shirasu appears a single sphere or an agglomerate consisting of several spheres.

1. 緒 言

最近数年間プラスチック工業に多くの種類の無機フィルターが用いられるようになった。しかし、これらのフィルターには一般に比重が大きいという一つの欠点がある。この欠点を改善するものとして、中空のガラス球のフィルターが開発され、多くのプラスチックフィルターとして成功を収めている。たとえばアメリカのエマソン・カミング社 (EMERSON & CUMING Inc.) はホウケイ酸ソーダガラスを主成分とする中空ガラス球をマイクロバルーン Microballoon の商品名で市販している。これは直径が 10~300 μ の中空なガラス球で、肉眼で見ると微細な白色の砂のようであるが、顕微鏡下では、各粒子は完全に穴のない中空の球からなっている。このマイクロバルーンはポリエステル、エポキシ樹脂その他の液体樹脂系と混合、形成することによって、強く低密度の製品が得られ、またコンクリート、プラスターその他の無機物質に添加して軽量、断熱、耐火性のすぐれた構造体を得られる。マイクロバ

ルーンの比重は平均粒子密度約 0.34 でこれは炭酸カルシウムなどの一般に用いられる無機質フィルターの約 1/10 に相当するので、同一の容積を充てんするには少量でよく、またそれだけ軽量となるわけである¹⁾。

また、イギリスのピッツバーグ・コーニング社から発表されたセルラミック Celramic も軽く、2.4~4.8 mm の完全な中空ガラス球で水分を吸収せず、ガラスの持つ大きな粘り強さを備えているので、これを骨材として用いたコンクリートは普通の軽量断熱コンクリートよりも、水の所要量が極めて少なく、養生時間が短かく、非常にはやく強度が発現し、耐火性が優れているなど多くの特長をもっている。

これらの微細中空ガラス球は一般に膜形成物質および潜在ガスを溶解した揮発性溶媒からなる溶液を小滴に細分したのち、揮発性溶媒が蒸発して孔のない強靱な皮膜を形成する温度に加熱してつくられる²⁾。この潜在ガス物質はブローイング剤といわれ、炭酸塩、亜硝酸塩の無機質なものやポリメチレンニトロアミンのような有機化合物など多くのものが使用されている。た

たとえば2.5~25%のホウ酸と0.8~5.0%の尿素を含有するナトリウムシリケート(主要成分)の均一な混合液を小滴に細分したのち、適当な温度に加熱すると微細中空ガラス球が得られるという³⁾。

これらの微細中空ガラス球は以上のように多くの特徴をもち、各種の充てん剤や合成木材の複合剤として用いられており、今後、需要が急激に増加するものと考えられているが、現状ではかなり高価であるという欠点を有している。著者らは鹿児島県の面積の約半分を占めるシラスの高度利用を目的として、微細中空ガラス球の試作を行なった。

シラスは南九州に広く分布する厚い軽石流、降下軽石、およびこれらの二次堆積層で、火山ガラスを主成分とし、石英、斜長石、磁鉄鉱などを含んでいる⁴⁾。火山ガラスは岩漿が冷却されるとき、イオン半径や電荷、さらに構造の安定性などによって、かんらん石、輝石、角閃石、黒雲母、長石、石英などの順に結晶化していくが、結晶化が最後まで完全に行なわれず、途中で急冷されて、溶融物がそのまま固化されたものである⁵⁾。岩漿分化過程の終期には揮発生成分が濃集するので、この段階で急冷固化した火山ガラスにはこれらの揮発性成分の一部が取り込まれている⁶⁾。

このような火山ガラスを加熱するとき、内蔵されている揮発性物質が気化して膨脹するとともにガラスの溶化が起るような適当な温度で加熱すれば、孔のないガラス球が生ずる。シラスには火山ガラスの微細粒子を多量に含み、これらを選別して適当な焼成条件で加熱すれば、微細中空ガラスを製作することは可能で、通産省工業技術院九州工業技術試験所においてはシラスから火山ガラスを取り出し、粒度調整後1000°C前後に短時間焼成し、比重分離によって微細中空ガラス球を得た⁷⁾。

本報においては、南九州各地のシラスを分級し、これらの試料を原料とする微細中空ガラス球の製造条件と収率との関係について報告する。

2. 実験および実験結果

2.1 試料

微細中空ガラス球の試作の原料として用いたシラスは鹿児島県鹿屋市古江、曾於郡志布志町、曾於郡大隅町岩川、肝付郡串良町、始良郡吉田村および宮崎県西諸郡加久藤町産のものである。

これらの試料を、振動型ふるい振という器により、350 μ 以上、350~210、210~149、149~74、74~44、

および44 μ 以下の6種類の粒度群に分級した。

その結果は表1に示すとおり、吉田および加久藤産シラスはその外観も白色で極めて微細な部分が多く、特に吉田産のものは149 μ 以上のものはほとんど含まれていない。それに対して、古江、志布志、串良および岩川産シラスは灰白あるいは茶褐色を呈し、その粒度分布も類似している。このように吉田および加久藤産シラスの外観および粒度分布が後者といちじるしく異なるものは成因によるもので加久藤シラスは二次シラスとよばれている⁴⁾。

表1 各地シラスの粒度分布(%)

粒度(μ)	岩川	串良	古江	志布志	加久藤	吉田
>350	61.5	43.8	44.1	40.5	—	—
350~210	8.3	12.6	11.0	15.3	45.1	—
210~149	6.9	10.2	9.6	12.9	10.7	—
149~74	10.1	14.0	16.1	15.8	22.0	3.2
74~44	7.1	8.7	9.6	9.9	10.0	36.6
44>	6.1	10.7	9.6	5.6	12.2	60.2

2.2 微細中空ガラス球の試作

2.1の各地産シラスの分級した試料約2gを小型白金ルツボ(容量5ml)に採取し、処定の温度に保持されている管状電気炉(内径60mm、長さ600mm)中に一定時間保持後、速やかに炉外に取り出して空冷した。試料の焼成温度は900、950、1000および1050°Cとし、3、5、10、15および20min.一定温度に保持して焼成した。

焼成を行なった試料は精秤(これをAとする)後、蒸留水中に投入し、10分間静置する。微細中空ガラス球は比重が小さいので水面に浮上するが、破裂したガラス球や未発泡物は沈降する。浮上した試料をガラスフィルターに傾斜法により移して吸引ろ過し、105°Cに1hr乾燥後秤量(これをBとする)する。微細中空ガラス球の収率(S)は(1)式によって求めた。

$$S(\%) = B/A \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

2.3 微細中空ガラス球の収率と焼成時間との関係

2.1の各地産シラスの各種分級物について、2.2の方法により微細中空ガラス球の収率におよぼす焼成時間の影響について実験を行ない、その結果を図1に示した。焼成温度は1000°Cとし、焼成時間は3、5、10、15および20min.とした。

図1に示すように、各地産シラスとも類似した傾向を示し、3min.の焼成物が最大の微細中空ガラス球の

収率で焼成時間が長くなるにつれて減少した。このことは焼成温度が高すぎるため短時間で微細中空ガラス球が生成し、時間の経過とともに破裂するものが増大するものと考えられる。また、粒径の大きいものほど、収率が高いのは2・6に述べるように微細中空ガラス球の膨脹率が大きくてかなりの大きさまで膨脹しても破裂による損失が少ないためと思われる。

各地産シラスのうち、古江産シラスが最も収率が大きく、岩川、串良、志布志産シラスはほぼ同程度の収率で吉田産シラスの収率が最も少ない。しかし、粒度分布を考慮に入れると、吉田産シラスは大部分 74μ

以下の微粒子からなり、自然分級されたものであることから必ずしも全体的に見た場合収率が少ないとはいえない。また、加久藤産シラスはこの方法では全く中空ガラス球を得ることはできなかった。

2・4 微細中空ガラス球の収率と焼成温度との関係

2・1の各地産シラスの各種分級物について、2・2の方法により微細中空ガラス球の収率におよぼす焼成温度の影響について実験を行ない、その結果を図2に示した。焼成時間は5min.と一定にし、900, 950, 1000および1050°Cにおいて焼成した。

図2に示すように、いずれの試料もおおよそ同じよ

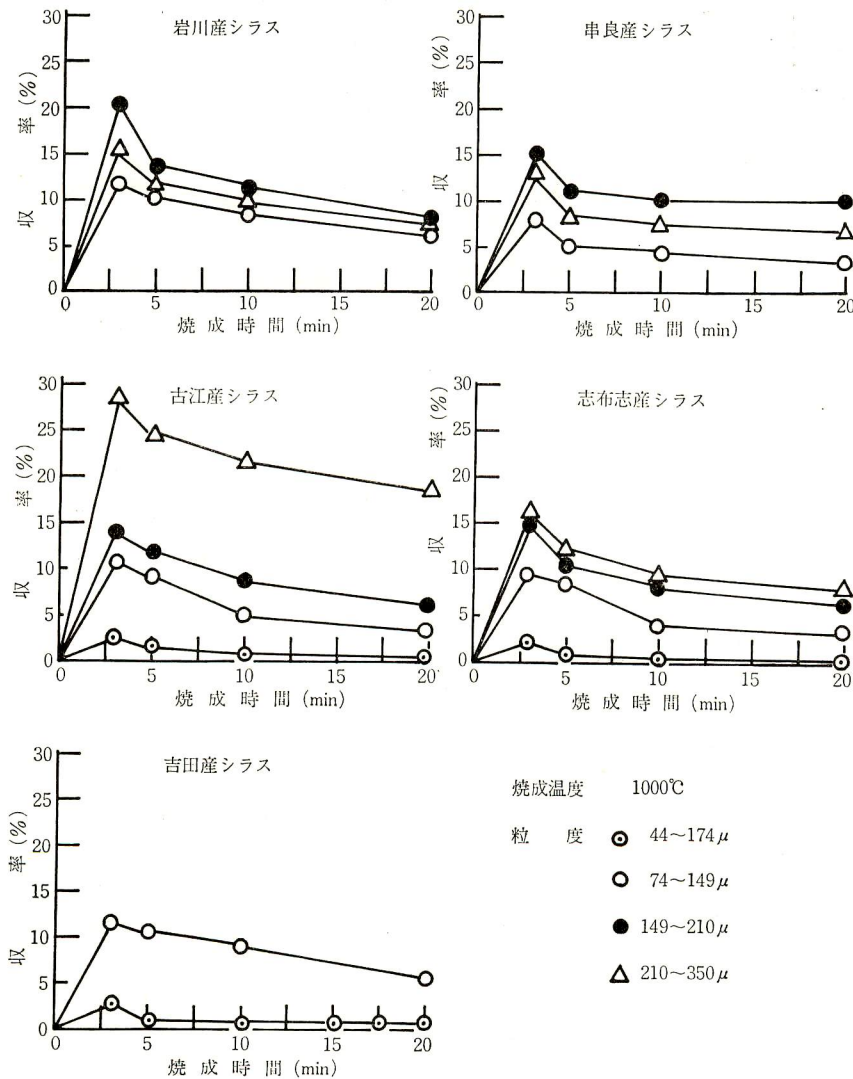


図1 微細中空ガラス球の収率と焼成時間との関係

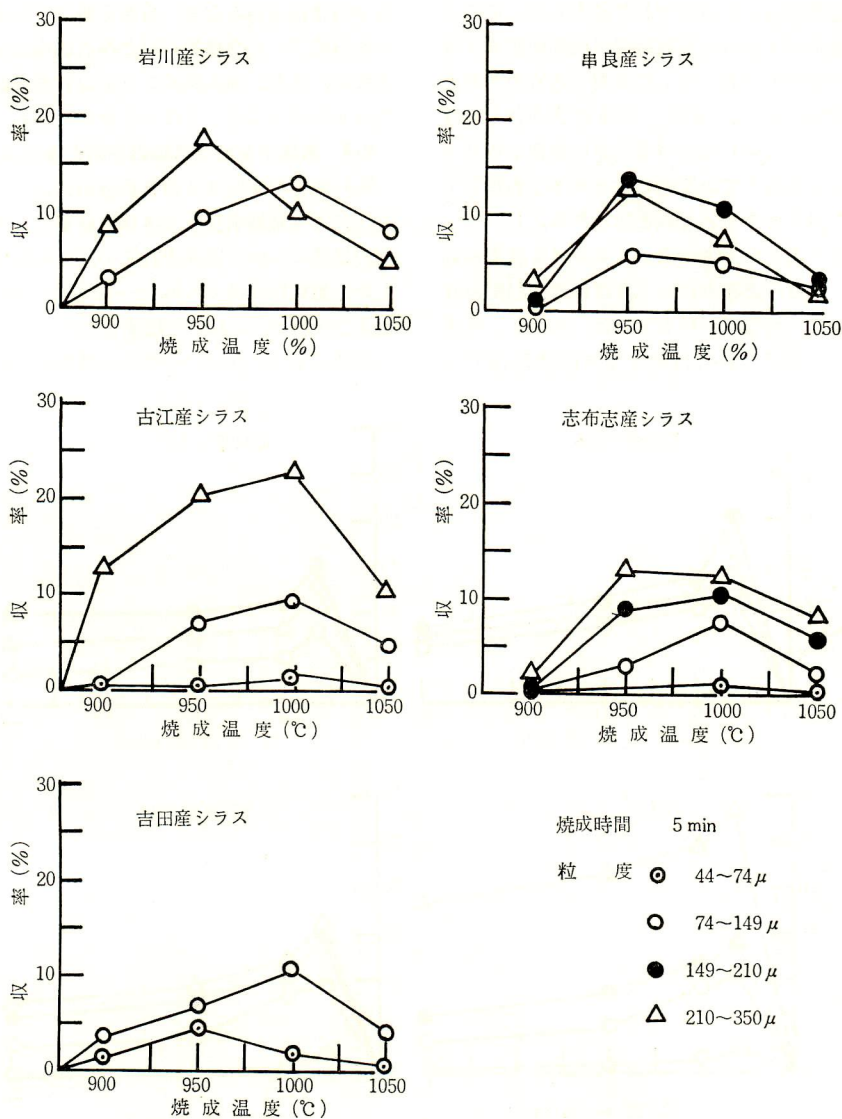


図2 微細中空ガラス球の収率と焼成温度との関係

うな傾向が認められ、収率の最も多い焼成温度は950~1000°Cである。

2.5 微細中空ガラス球の収率と原料シラスの粒度との関係

各地産シラスを原料とする中空ガラス球の収率におよぼす原料の粒度の影響を検討するため、2.2の方法により実験を行ない、その結果を図3に示した。焼成温度は1000°Cとし、試料の保持時間は最も収率のよい3min.とした。また、原料シラスの粒度は各粒度範囲の平均値として59 μ 、111 μ 、180 μ および280 μ

として表示した。

図3に示すように、志布志、岩川および串良産シラスは同じような傾向を示し、200 μ 前後の粒径のものが最も収率が高いのに対し、古江産シラスは300 μ あるいはそれより大きな粒径の部分に最大の収率を示す部分があるように思われる。

2.6 原料シラスの膨脹率

原料シラスの膨脹率を知るため、1000°C、3min.で焼成して作成した微細中空ガラス球の直径を顕微鏡下で測定し、各分級原土シラスの平均粒度に対する膨脹

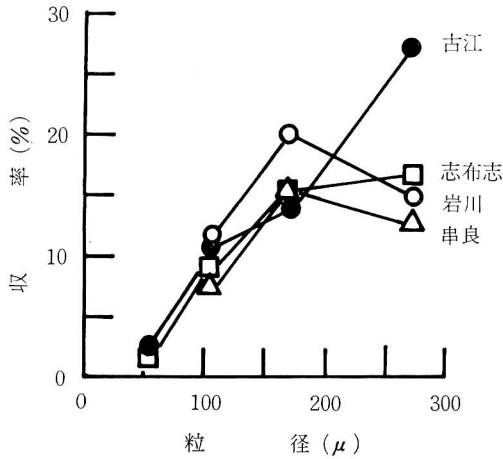


図3 微細中空ガラス球の収率と原料シラスの粒径との関係
(焼成温度 1000°C, 保持時間 3 min.)

率を求め、その結果を図4に示した。測定値はいずれも各分級別試料について約10個の試料の平均値である。

図4に示すように、いずれの産地のシラスも同じような傾向を示し、原料の粒径が大きくなるにつれて膨脹率も増大する傾向が認められた。このことは粒径の大きいものほど膨脹能力の大きいことを示すものである。

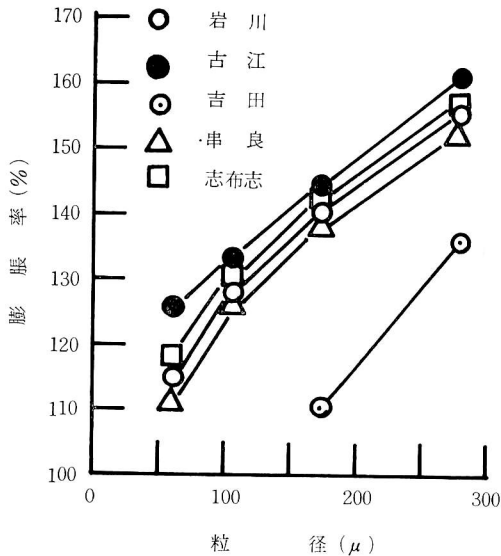
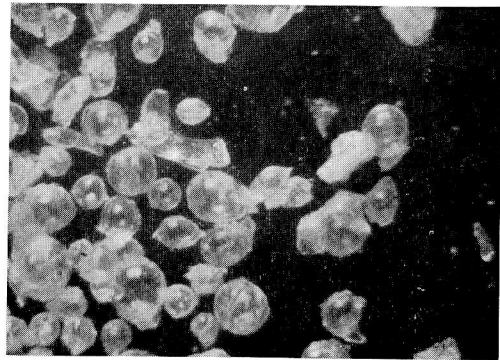


図4 シラスの粒径と生成中空ガラス球の大きさとの関係
(1000°C, 5分 焼成物)

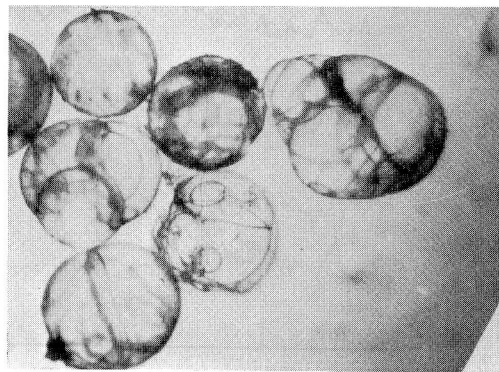
2.7 顕微鏡的観察

各地産原土分級シラスおよびそれを原料としてつくった微細中空ガラス球について岩石顕微鏡による観察を行なった。

原土シラスの岩石顕微鏡下の観察によれば、大部分は火山ガラスよりなり、結晶性鉱物として輝石、斜長石および僅少の石英が認められる。中空ガラス球は図5(a)の写真に示すように、球状あるいはフットボール状あるいは不規則な形状の中空ガラス球が認められる。これらの形の差異は原料や焼成条件によって変化するものであろう。さらに、単一球からなるもののほかに、図5(b)写真に示すように数個の中空ガラス球が融着して団球を形成しているものもある。



(a) ×55



(b) ×200

図5 シラスを原料とする中空ガラス球

2.8 X線回折

各地産シラス原土(149~74 μ) およびそれを原料としてつくった中空ガラス球のX線回折を自記記録式東芝製 GA-2形 X線回折装置により行ない、その結果を図6~9図に示した。

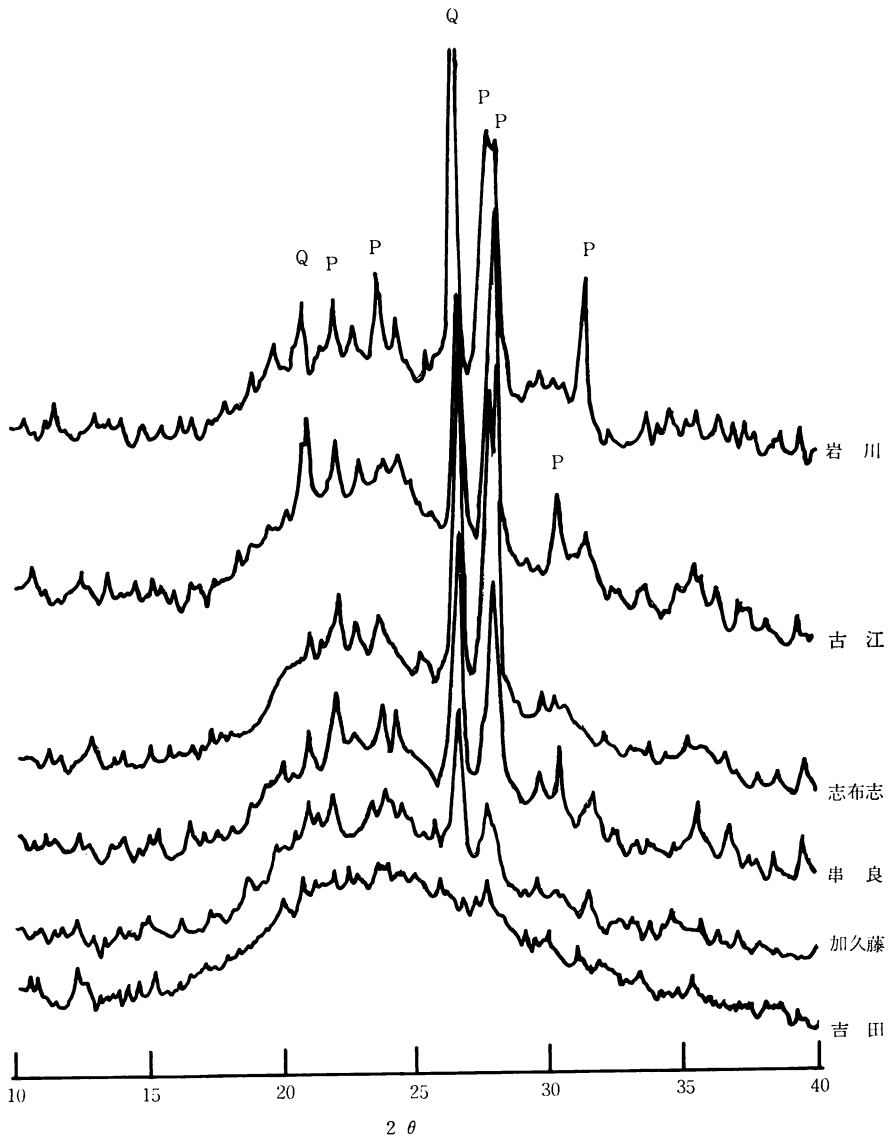


図6 各地産原土シラスのX線回折図 (粒径 $149\sim 74\mu$)
(P: 斜長石, Q: 石英)

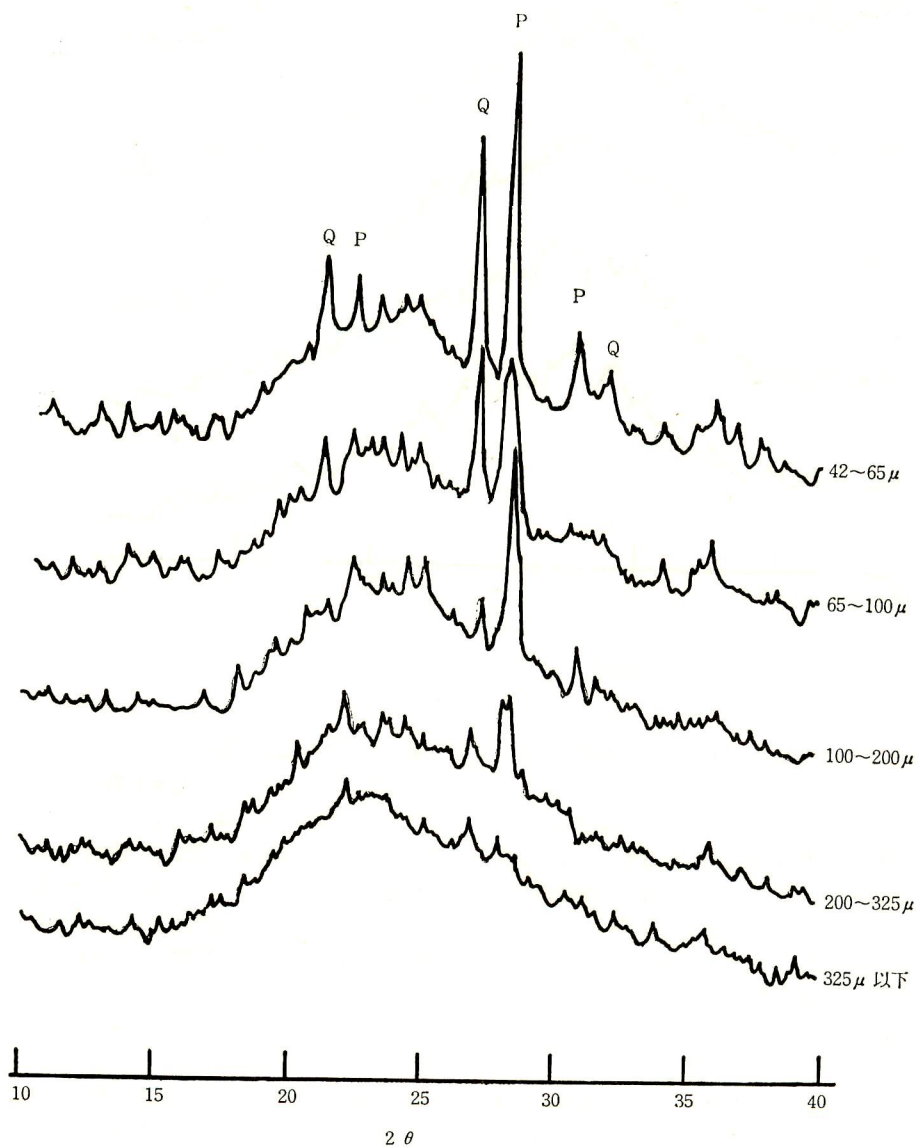


図7 古江産シラスの粒度別 X 線回折図
(P:斜長石, Q:石英)

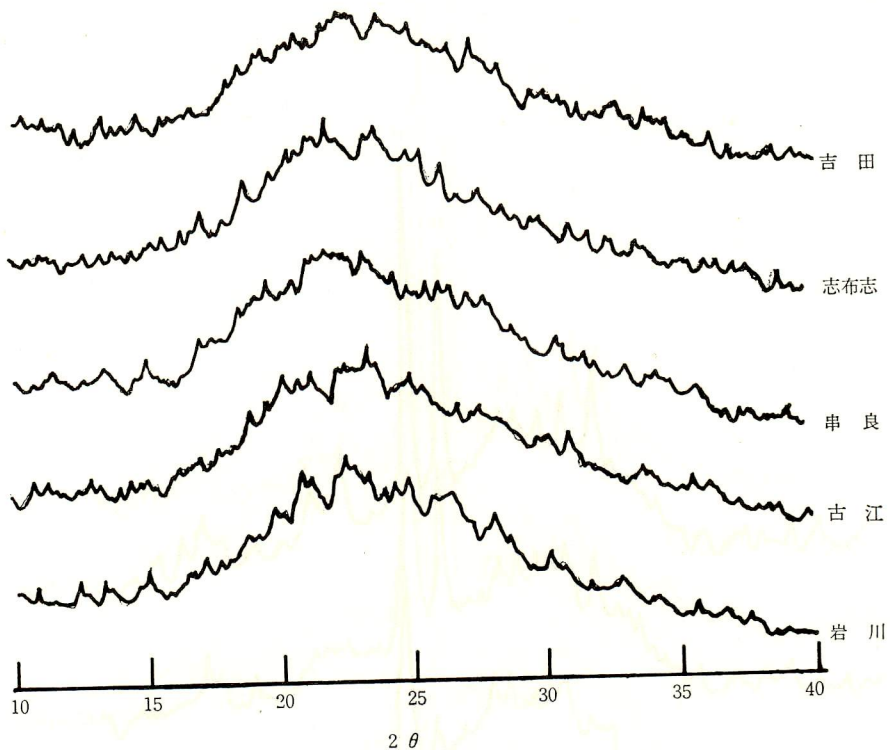


図8 中空ガラス球の X 線回折図

図6に示すように各地産シラスのうち吉田産シラスは約 4.0\AA を頂点とする幅広い回折バンドを示し、大部分が無定形のガラス質である。その他の産地のものは 3.34\AA , 4.26\AA , 1.82\AA , などの α 石英の回折線および 3.18\AA , 3.20\AA , 4.02\AA などの斜長石の特徴線が認められる。しかし、これらの回折線はいずれも吉田産シラスの X 線回折図で示されたような 4.0\AA を頂点とする幅広い回折バンド上に現われていることから、無定形のガラス質を主体とし、これに α 石英および斜長石を混在しているものと思われる。

古江、吉田および串良産シラスについて粒度別による X 線回折試験を行ない、その代表例として古江産シラスの X 線回折結果を図7に示した。その他の試料もいずれも類似した結果が得られた。図7に示すように粒度が細くなるにつれて斜長石および α 石英の回折ピークの強度が弱まり、 200μ 以下のものはほとんど無定形ガラス質より構成されている。

電気炉による焼成試験では比較的粒子の粗い部分が中空ガラス球の収率が高い結果が得られたが、火山ガラスの含有量はむしろ細かい部分に多いことから、焼成時間が長すぎたため、大部分が破壊して収率が細かい部分では低下したものであろう。今後焼成法について検討すべきである。事実古江産シラスを原料として焼成温度 1000°C 、保持時間5分の条件で中空ガラス球を試作し、水に浮遊したものと沈降したものの X 線回折試験を行なった結果、図9に示すように原料の細かいものはほとんど無定形のガラス質よりなっている。また、当然のことであるが各地産シラスを原料とした微細中空ガラス球の X 線回折図は図8に示すように、いずれも類似しており 4.0\AA あたりを頂点とする幅広い山形のハローであって、連続した無定形物質、すなわちガラス質からなることを示している。

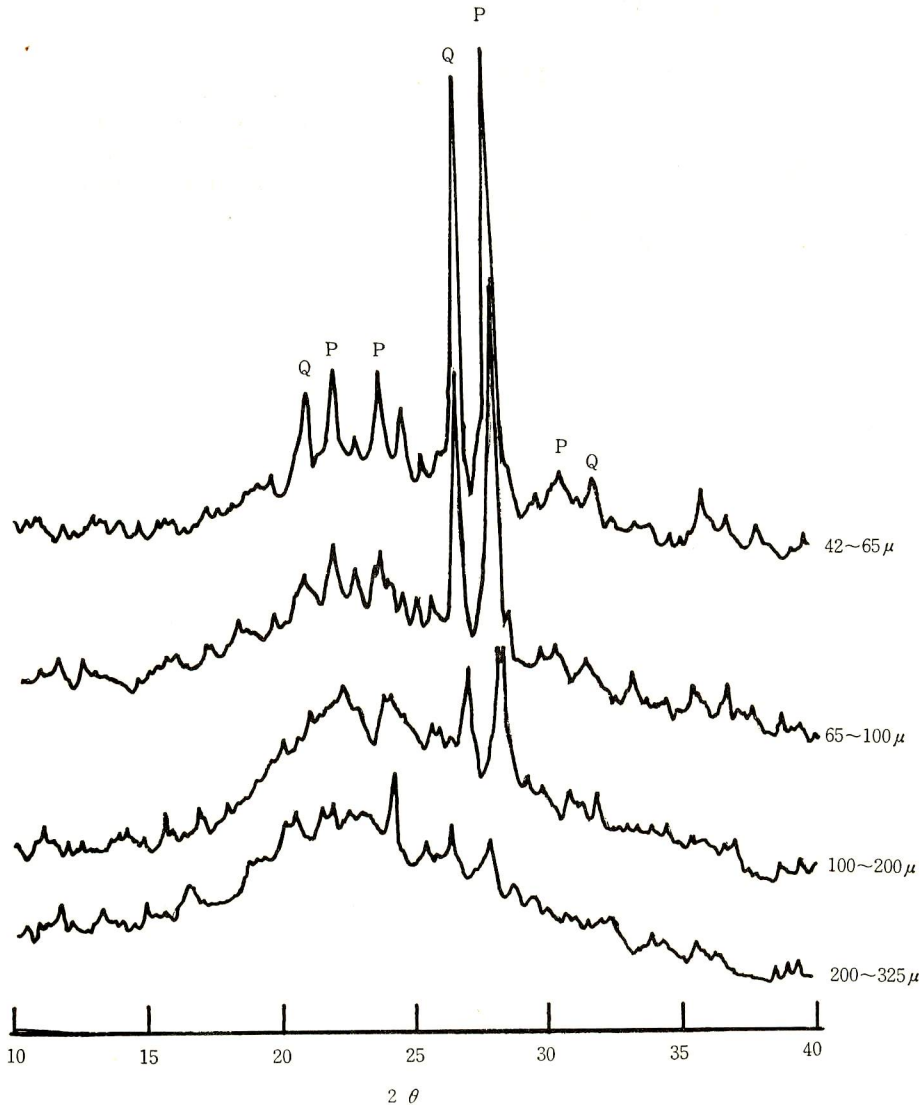


図9 水による選別で沈降した部分のX線回折図

3. 総括

鹿児島県および宮崎県産のシラス6種の試料について、5段階に分級を行ない、そのおののについて微細中空ガラス球の試作を行なった。

シラスを原料とする微細中空ガラス球の製造温度は950~1000°Cが適当であって、その焼成時間は短かいほど収率が高く、本実験法では3分が最高の収率を示した。焼成方法には今後検討すべき点が多い。

各地産シラスのうち古江産シラスが最も微細中空ガ

ラス球の収率が高く、ついで岩川、串良、志布志、吉田産の順で加久藤シラスは本法による焼成法では中空ガラス球は得られなかった。

原料シラスの粒度と中空ガラス球の収率との関係は150~200 μの粒度のものが最も収率が高く、それより粗いものも細かいものも収率が減少する傾向が認められた。しかし、これも焼成法と関連があることで、X線回折によれば細かいものほどガラス質を多量に含んでいる。

シラスを原料とする中空ガラス球は単一あるいは数

個からなる団球であり、X 線的に連続したガラス質から構成されている。

本研究の一部を担当した中野伸彦君および福里隆一君に感謝の意を表します。

文 献

1) H. E. Alford and F. Veatch; Glass Microballoon particles, a low-density filler, Reprinted from the

Nov. 1961 issue of Modern Plastics by Emerson & Cuming, Inc.

2) 特許公報 昭31-9146.

3) 特許公報 昭37-18065.

4) 大庭・露木・海老原：岩鉱，**48**, [4] (1967).

5) 浜野：窯協，**73**, [1], 64 (1965).

6) W. Eitel; The Physical Chemistry of the Silicates. p. 833 (1952).

7) 九工試：九工試ニュース，**4**, [4] (1970).

