

火山噴出物を活用した新素材の開発と実用化研究（第1報）

—微粉碎シラスの製造とその物性—

国生徹郎, 袖山研一, 神野好孝, 園田徳幸

Development and Practical Study of New Materials Using of Volcanic Eruption

—Preparation and Properties of Finely Pulverized Shirasu—

Tetsuro KOKUSHO, Kenichi SODEYAMA, Yoshitaka KAMINO
and Tokuyuki SONODA

微粉碎シラスを出発点としたシラスの有効利用という観点より、ジェットミルを使用して微粉碎シラスを製造し、ボールミル摩擦により製造した粉碎物と比較しながら、基礎的物性を検討した。その結果、ジェットミルによる粉碎では、ボールミルによる摩擦より粒度範囲が狭く、約 $3\mu\text{m}$ の粒径のそろった微粉碎シラスが得られることがわかった。

1. はじめに

シラスなど火山噴出物の有効利用については当センター並びに県内外研究機関、大学、企業などで長年に亘り研究がなされているが、昭和63年7月鹿児島で開催された「鹿児島国際火山会議」を機に、火山噴出物有効利用の機運が更に高まっている。

ところで固体物質は、粉碎によって粒子の微細化が促進されるにつれ、粉体の物理的・化学的性質が変化することが知られている。

本研究は、このメカノケミカル現象を南九州に広く分布する火山噴出物であるシラスに応用し、火山噴出物の用途拡大と高付加価値化をめざすものである。

今回は第1報として、微粉碎シラスの製造とその基礎的物性について報告する。

2. 実験方法

2.1 微粉碎シラスの製造

粉碎方法によってメカノケミカル変化に差異のあることが知られているが¹⁾、粉碎装置として日本ニューマチック工業(株)製超微粉碎分級装置（以下、ジェットミルとよぶ）IDS-2型を使用し、ま

た比較検討のため、ボールミルによる摩擦を行った。

本装置は、図1に示すように気流を発生させる超音速ノズルに原料粉体を連続的に供給し、超音速ノズル内での気流のかく乱による粒子相互間の粉碎を促進させると同時に、ノズル前方に設置した衝突板（酸化アルミニウム）に固気混合流を強

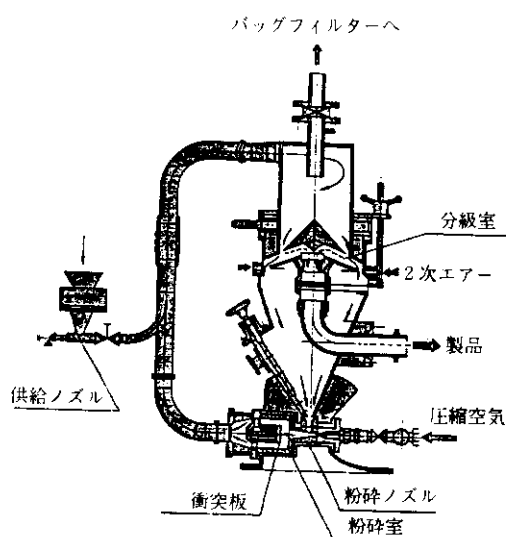


図1 粉碎装置構造図

制的に衝突させて粉碎を行うものである。

本装置の粉碎条件を把握するため、ストークス平均粒子直径約 $34\mu\text{m}$ の吉田産二次シラスを原料として、供給量は約 $130\text{g}/\text{min}$ で一定としノズルと衝突板との距離などの諸条件を変え、13種類の運転条件で粉碎試験を行った。

それぞれの粉碎物の粒度分布測定には、沈降法と光透過法の組合せ方式による 株島津製作所 製粒度分布測定装置SA-CP2-20型を用い、自然沈降（分散剤として $0.002\text{mol}/\text{l}$ ピロリン酸ナトリウム水溶液使用）により行った。

この結果、ストークス平均粒子直径約 $5\mu\text{m}$ の粉碎物が得られ、諸条件からも最も微細なものが得られると考えられる粉碎条件を把握したので、これを採用し以下のジェットミル粉碎の運転条件とした。

吉田産二次シラス（細粒）を原料として微粉碎化と表面構造の変質化を目的にジェットミルにて4回の繰り返し粉碎を行い、²¹それぞれバッグフィルター分と共に採集した。

なお、原料供給量は約 $80\text{g}/\text{min}$ とし、次の粉碎に移る前に約30分の空運転を行い、粉碎を繰り返すごとの装置の完全な分解掃除は行わなかった。

試料番号は原料の吉田産二次シラスをYS-00、1回粉碎採集分をJM-11、その時のバッグフィルター採集分をJM-12、2回繰り返し粉碎採集分をJM-21、その時のバッグフィルター分をJM-22、以下同様にJM-31、JM-32、JM-41、JM-42とする。

また5lポリ製容器（内径 165mm 、長さ 250mm ）に同原料の吉田産二次シラス 500g 、水 1500ml 、アルミナボール（ $5\text{mm}\phi$ ） 2500g を投入し、回転速度 120rpm にて6、15、24、48時間摩砕し、これを試験に供した。

試料番号はそれぞれBM-06、BM-15、BM-24、BM-48とする。

2.2 物性試験

原料及び粉碎物についての化学分析には、理学電機工業 株 製全自動蛍光X線分析装置System 3080E型を用いた。

粒子密度の測定はそれぞれの粒度のものについてJISR2205の方法に準じ、ピクノメータ法にて行った。

粒度分析には、分散剤として $0.002\text{mol}/\text{l}$ ピロリン酸ナトリウム水溶液を用い、先に測定したそれぞれの粒子密度を使いアンドレアセンピペット法にて行った。

なお粒度分析に際し粉碎条件決定の時に用いた 株島津製作所 製粒度分布測定装置SA-CP2-20型を併用したが、比較データは割愛する。

比表面積は 株島津製作所 製比表面積、細孔分布解析装置アキュソープ2100型を用い液体窒素温度における窒素吸着等温線にBET法を適用し算出した。

結晶形態の変化を調べるために理学電機 株 製ガイガーフレックスRAD-II-B型自動X線回折装置（モノクロメータ付）を使用し、

Voltage, Current: 40kV , 30mA

Start, Stop Angle: $3^\circ\sim 63^\circ$

Scan Speed: $2^\circ/\text{min}$

Full Scale: 1000CPS

Target: Cu

DS Slit: 1° ; RS Slit: 0.3mm

SS Slit: 1°

の条件で測定した。

電子顕微鏡観察に際しては、試料を試料台に接着した両面テープ上に付着させ表面を金蒸着して試験に供した。

装置は日本電子 株 製エネルギー分散型X線分析器付走査電子顕微鏡JSM-840型を用い、加速電圧 15kV 、電流 $3\times 10^{-10}\text{A}$ で二次電子像を確認した。

焼結性に対するメカノケミカル効果を調べるため、理学電機 株 製熱分析装置を使用し、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて室温から 1400°C まで熱重量・示差熱分析（TG・DTA）を行った。

3. 結果および考察

3.1 化学分析

原料および粉碎物の化学分析値の結果を表1に示す。

ジェットミル粉砕物については、採集分は化学組成的に原料との大きな差異は認められないが、バッグフィルター分については、 Fe_2O_3 が増加しており、これについては装置からの不純物混入の可能性が考えられる。

48時間ボールミル摩砕物の Al_2O_3 が原料に比較し多いのは、後述するX線回折の結果からも明らかのように、アルミナボールからの不純物の混入によるものと考えられる。

表1 原料および粉砕物の化学組成

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	lg. loss
YS-00	72.5	13.2	1.84	0.34	1.69	0.39	2.76	3.29	3.99
JM-11	71.8	12.9	1.79	0.33	1.68	0.38	3.65	3.28	4.11
JM-21	72.7	13.0	1.75	0.32	1.69	0.35	2.86	3.30	4.09
JM-31	72.7	13.0	1.76	0.33	1.69	0.38	2.89	3.31	4.02
JM-41	72.4	12.9	1.73	0.33	1.68	0.38	3.27	3.28	4.07
JM-12	70.7	13.9	2.56	0.38	1.69	0.47	2.42	3.20	4.70
JM-22	70.9	13.6	2.29	0.35	1.71	0.42	2.55	3.17	5.04
JM-32	70.9	13.4	2.20	0.34	1.72	0.43	2.70	3.20	5.03
JM-42	71.4	13.4	2.09	0.34	1.72	0.40	2.67	3.20	4.82
BM-06	72.3	13.4	1.85	0.33	1.66	0.40	2.73	3.26	4.13
BM-15	72.0	13.3	1.85	0.34	1.65	0.40	2.66	3.27	4.48
BM-24	71.3	13.7	1.81	0.34	1.66	0.40	2.71	3.24	4.91
BM-48	69.7	15.3	1.79	0.33	1.64	0.42	2.68	3.18	4.98

3.2 粒度分布

原料および粉砕物の粒度分布とメジアン径を図2, 図3, 図4, 図5に示す。なおメジアン径(d_{med})は別に作成した粒度累積曲線より求めたものである。

図2(a)に示すように原料シラスYS-00はアンドレアセンピベット法によるメジアン径 $14.4\mu\text{m}$ を持つ幅広い粒度分布を有しているが、ジェットミル粉砕によるJM-11は図2(b)に示すように同メジアン径 $3.2\mu\text{m}$ を有するシャープな粒度分布を有している。図3と比較検討すると、これは $2\mu\text{m}$ 以下の微粒分がバッグフィルターへ移動したためと考えられ、このようなシャープな粒度分布

はこのジェットミル粉砕の特徴と考えられる。

また、ボールミルによる摩砕では図4, 図5に示すように摩砕時間の増加と共に粒子径減少への移行が顕著である。

24時間ボールミル摩砕が、ジェットミル粉砕のバッグフィルター分にはほぼ相当すると考えられる。

3.3 ジェットミル粉砕回数及びボールミル摩砕時間と粒子密度, 粒径, 比表面積の関係

原料および粉砕物の粒子密度, 粒径, 比表面積の変化を図6, 図7, 図8に示す。

カオリン鉱物は粉砕によりその真比重の値が減少するといわれているが¹⁾、本研究においては、そ

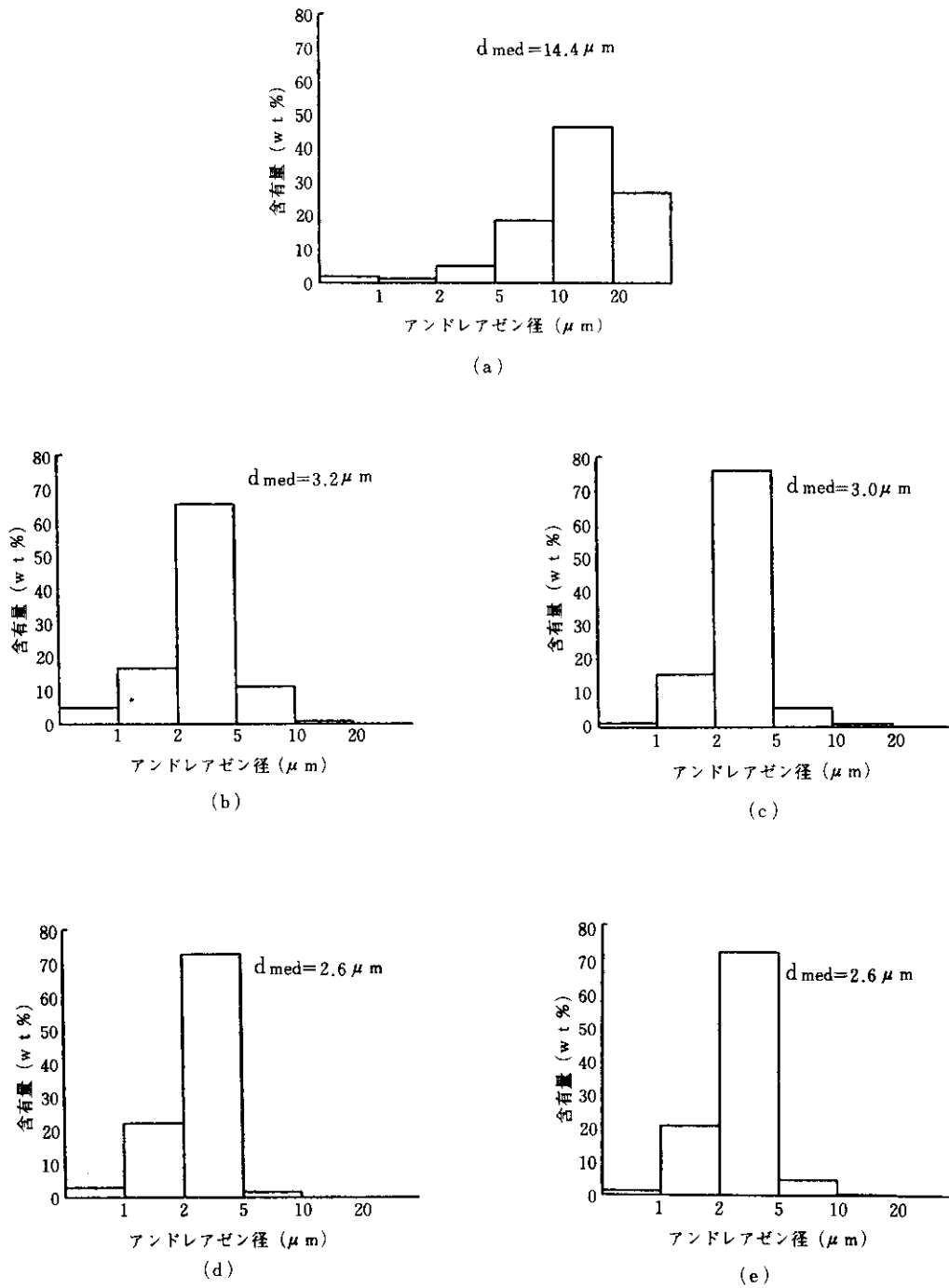


図2 原料および粉砕物の粒度分布 (a) YS-00 (b) JM-11 (c) JM-21
(d) JM-31 (e) JM-41

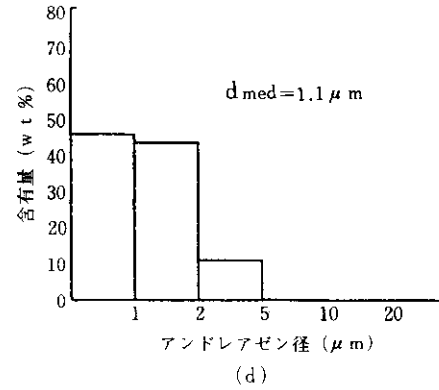
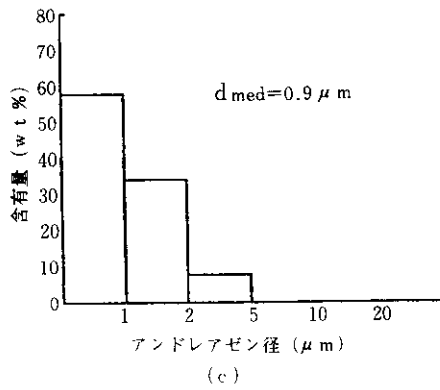
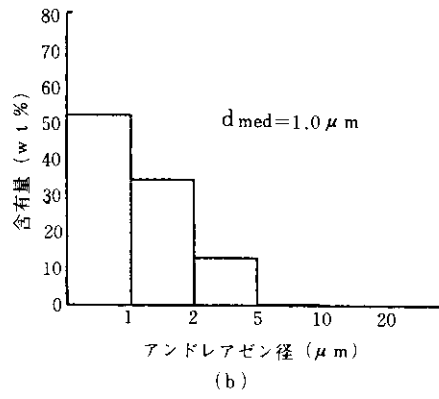
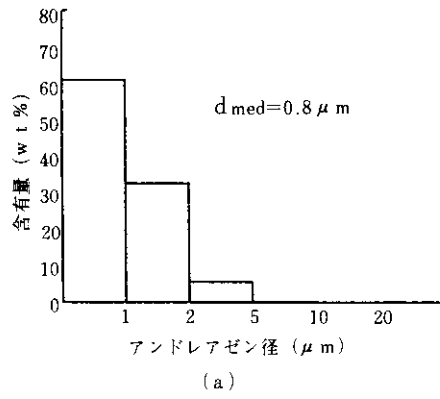


図3 粉砕物の粒度分布 (a) JM-12 (b) JM-22 (c) JM-32
(d) JM-42

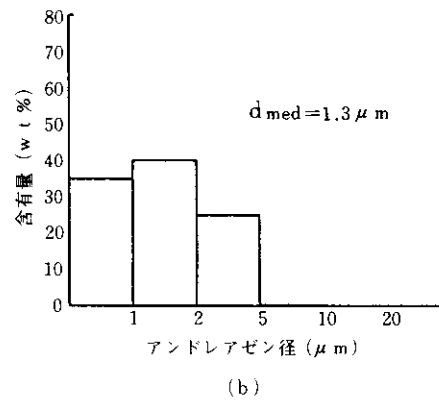
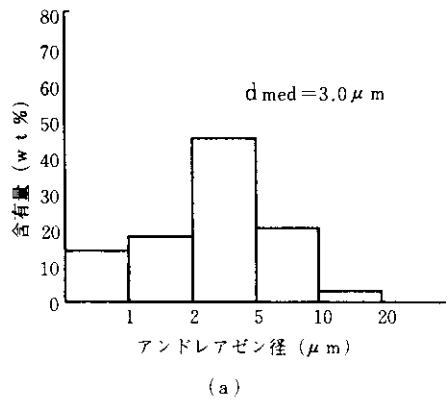


図4 粉砕物の粒度分布 (a) BM-06 (b) BM-15

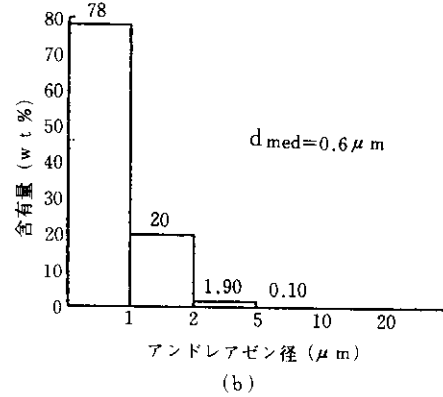
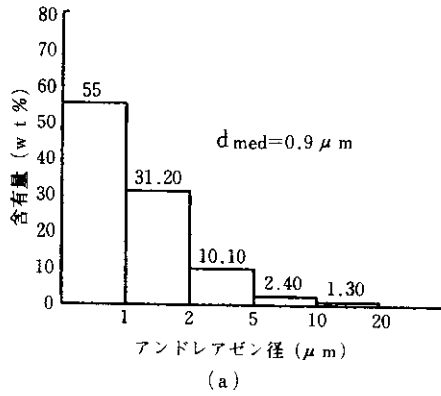


図5 粉砕物の粉度分布 (a) BM-24 (b) BM-48

のような顕著な傾向は確認できず、むしろ微細化に従い真比重（密度）の値は増加の傾向がみられる。

ジェットミル粉砕物の密度が約2.4であるのに比し原料(YS-00)の密度が2.1と小さいのは、粒子内の密閉気孔の存在のためと考えられる。

図6に示すように、ジェットミル粉砕におけるJM-31およびJM-41のメジアン径および比表面積がほぼ一定になることより、3回目ごろよりはほぼ粉砕平衡に達するものと考えられる。

図7に示すようにバッグフィルター分の粒径は、メジアン径約1μmではほぼ一定しているが、比表面積は1回目で極大を示し以下減少している。砕料の物性によるものかは不明である³⁾

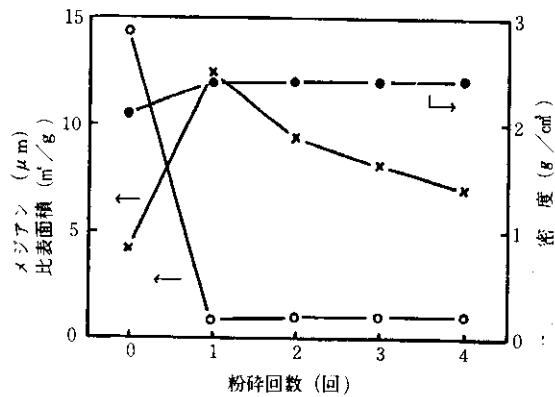


図7 ジェットミル粉砕バッグフィルター分の物性変化
○メジアン径 ●密度 ×比表面積

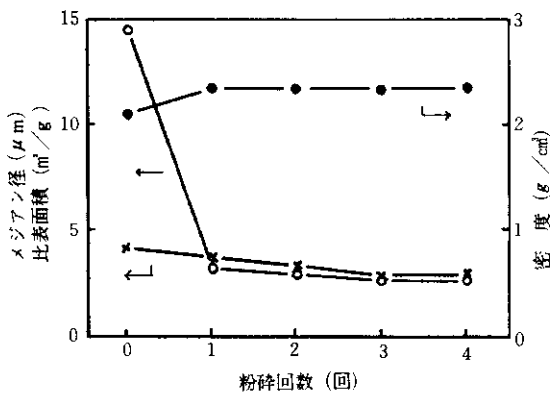


図6 ジェットミル粉砕物の物性変化
○メジアン径 ●密度 ×比表面積

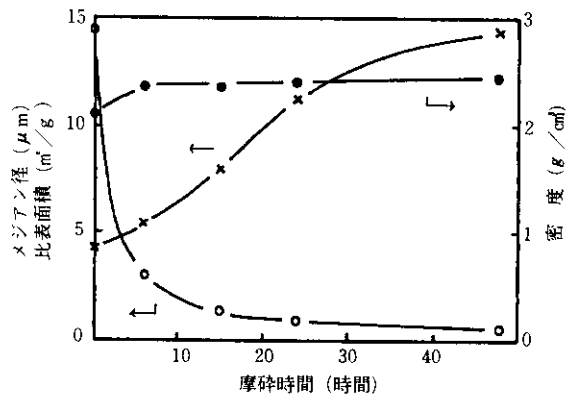


図8 ボールミル摩砕物の物性変化
○メジアン径 ●密度 ×比表面積

ボールミル粉碎では、図8に示すとおりの微細化が進むにつれ、比表面積の増加がみられる。

3.5 X線回折

原料および粉碎物のX線回折パターンを図9、図10、図11に示す。

いずれもシラス特有の非晶質なガラス質ハローを示し、わずかに結晶性物質として α -石英、斜長石のピークが認められる。

図11(d)に示すようにBM-48ではCORUNDUMの2.08, 2.55, 1.60, 3.48Åの回折ピークが現れ、長時間のボールミル粉碎のため、アルミナボールからの不純物の混入があるものと考えられる。

固体を粉碎すると、粒子の大きさ、形態などが変化することの他に、固体結晶の無定形化や転移

あるいは新しい結晶格子の生成などが起こることが知られているが¹⁾、火山ガラスを主成分とするシラスのX線回折パターンからは、顕著な変化は認められなかった。

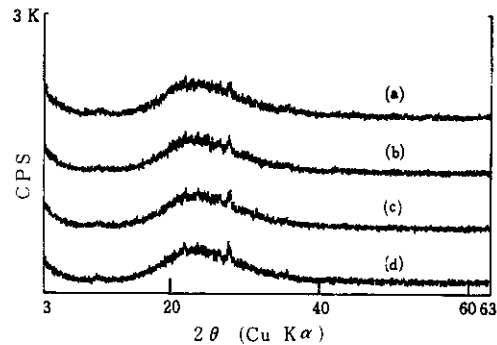


図10 粉碎物のX線回折パターン
(a) JM-12 (b) JM-22
(c) JM-32 (d) JM-42

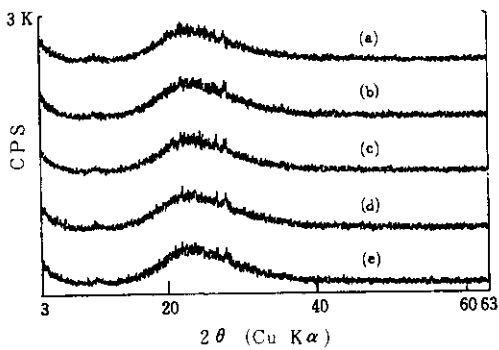


図9 原料および粉碎物のX線回折パターン
(a) YS-00 (b) JM-11
(c) JM-21 (d) JM-31
(e) JM-41

3.4 電子顕微鏡観察

図12に原料YS-00のSEM(走査電子顕微鏡)写真を示す。

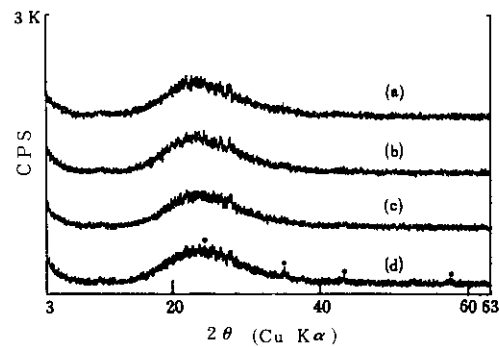


図11 粉碎物のX線回折パターン
(a) BM-06 (b) BM-15
(c) BM-24 (d) BM-48

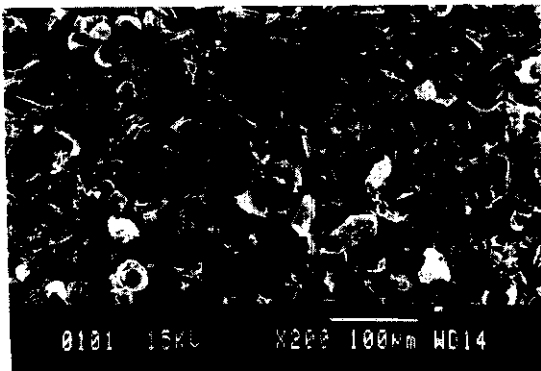


図12 原料シラス(YS-00)のSEM写真

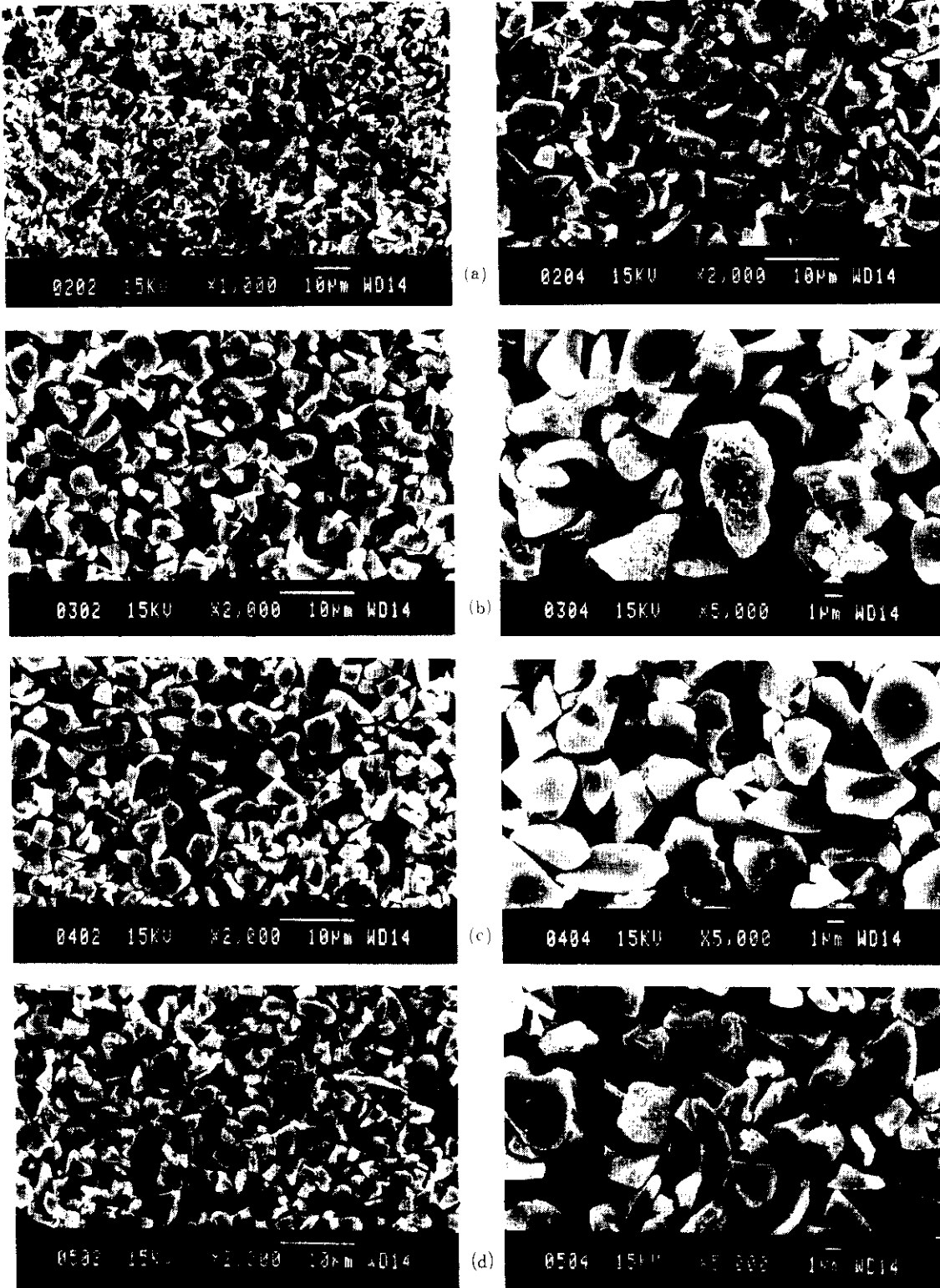


図13 粉碎物のSEM写真 (a)JM-1 1 (b)JM-2 1 (c)JM-3 1 (d)JM-4 1

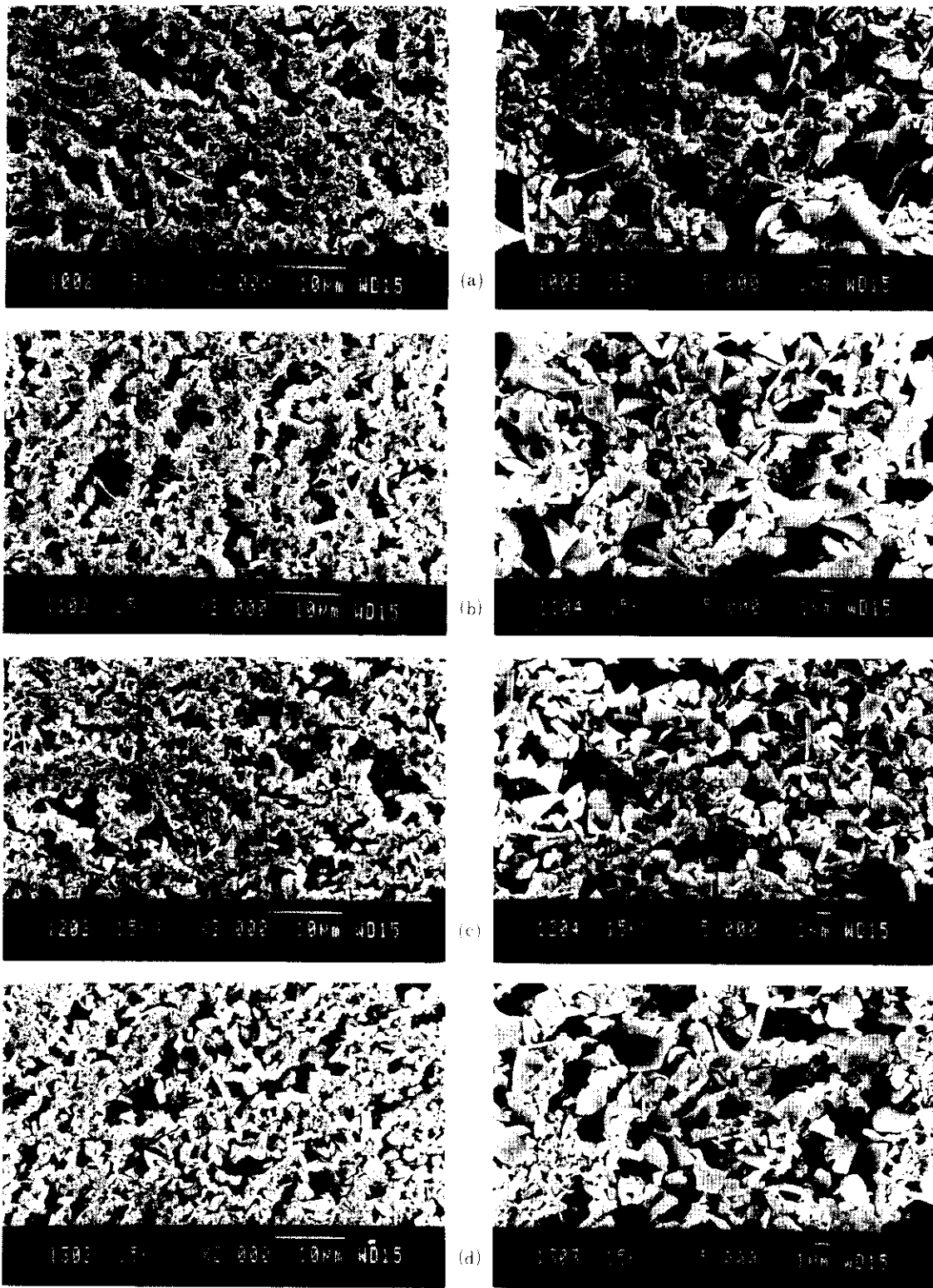


図14 粉碎物のSEM写真 (a)J M-1 2 (b)J M-2 2 (c)J M-3 2 (d)J M-4 2

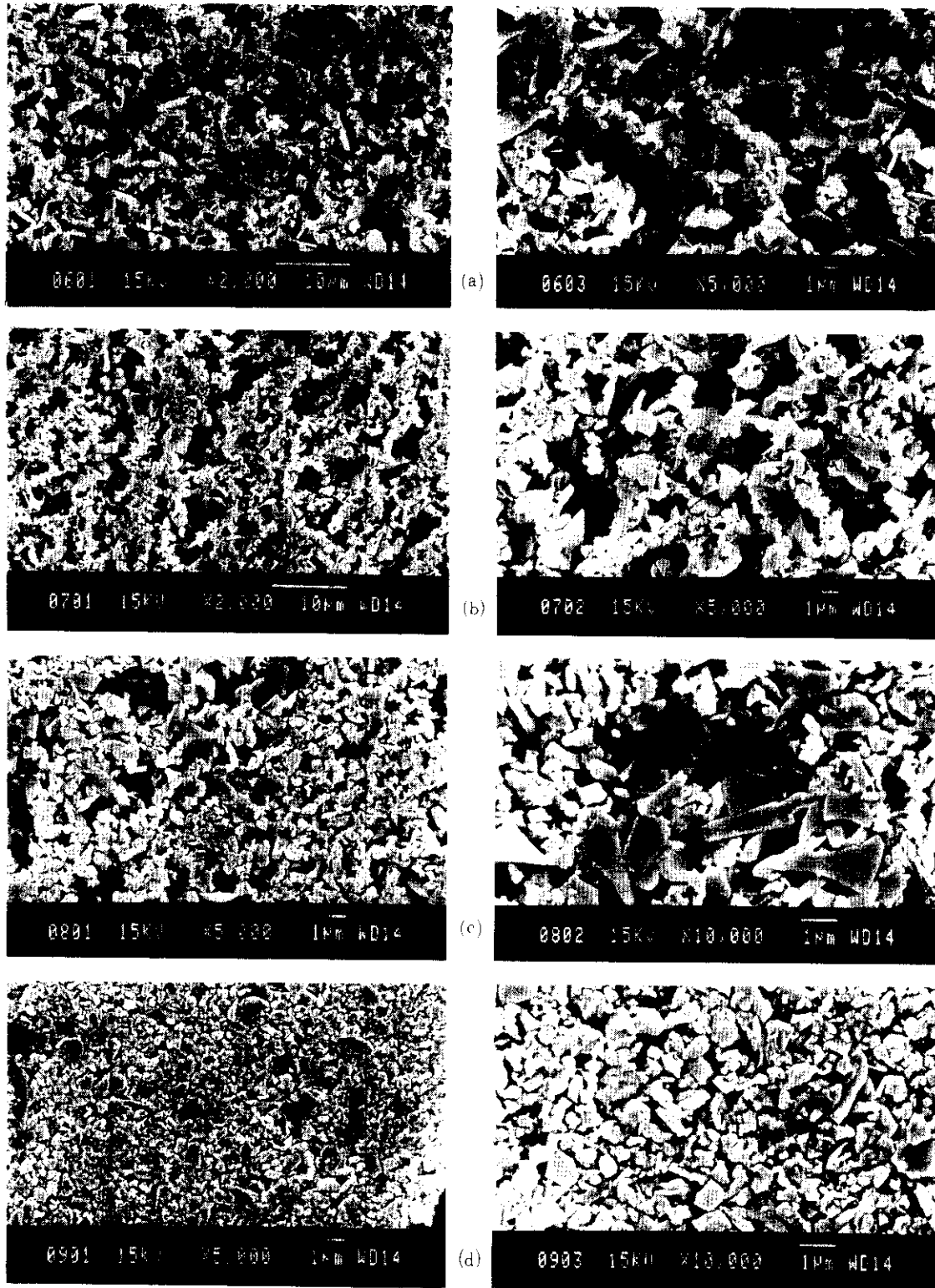


図15 粉砕物のSEM写真 (a)BM-06 (b)BM-15 (c)BM-24 (d)BM-48

図13, 図14, 図15に粉碎物のSEM写真を示す。

図13に示すように, ジェットミル粉碎物は粒径がそろっており, これは図2に示す粒度分布の結果と一致するものである。

また, 形態に丸みのあるのも特徴である。

3. 6 熱分析

原料および粉碎物のTG-DTA曲線の例を図16

に示す。

500℃近辺まで重量減をとまらう, 附着水および格子間の水分放出によると考えられる吸熱反応があり更に1250℃近辺に重量減をとまわらない吸熱ピークがみられる。

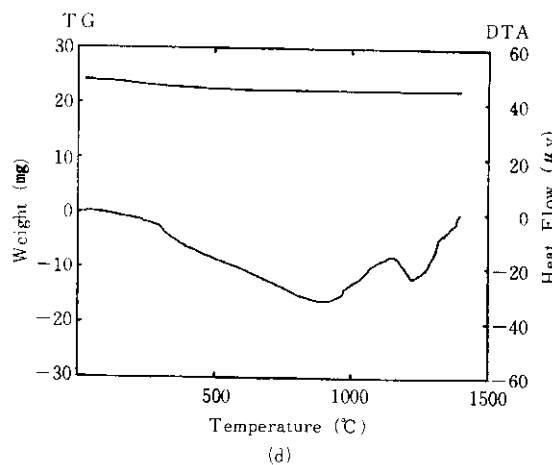
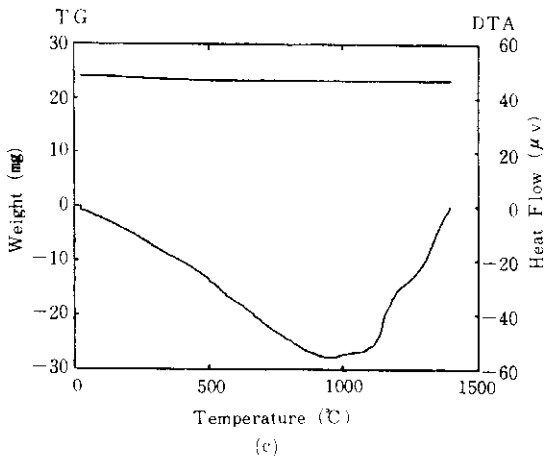
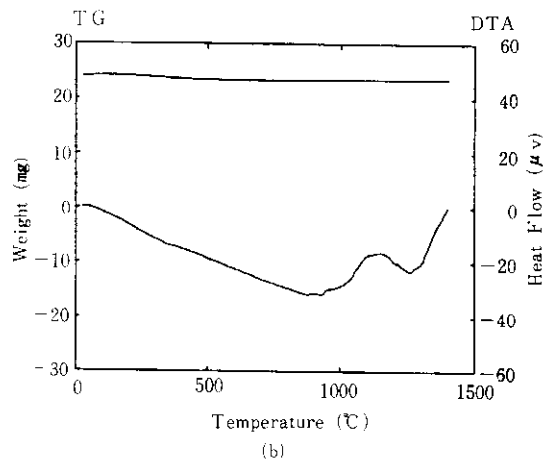
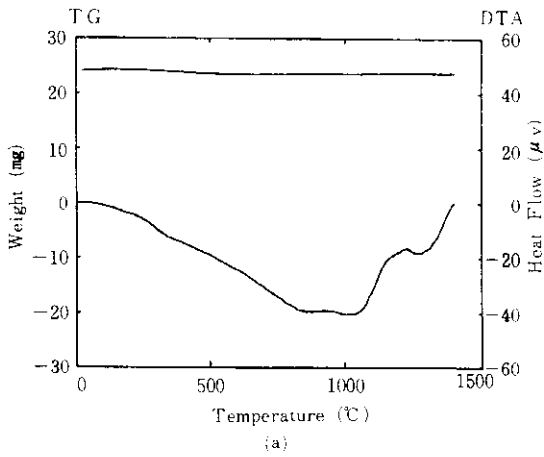


図16 原料および粉碎物のTG-DTA曲線
(a)YS-00 (b)JM-11 (c)JM-42
(d)BM-48

(a)YS-00 (b)JM-11 (c)JM-42

4. おわりに

ジェットミルにより微粉シラスを製造, ボールミルにより製造した微粉シラスと基礎的諸物性を比較検討した結果, ジェットミルによる粉碎では,

粒度範囲の狭い, 粒径のそろった約 $3\mu\text{m}$ の粒子 (アンドレアゼンピベット法によるメジアン径) が得られることがわかった。

また, 粉碎機からの不純物の混入を防ぐため,

ボールミル摩砕において、アルミナボットを使用せずポリ製容器を使用した。48時間摩砕では、明らかにアルミナボールからのものと思われる Al_2O_3 の混入を定性、定量的に確認した。

今後利用面の研究に移行しつつ、その目的に応じた物性の検討も進めてゆく予定である。

参 考 文 献

- 1) 粉体工学会：粉体工学便覧，日刊工業新聞社（1986）401
- 2) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論（株東京化学同人）（1971）37
- 3) 久保輝一郎：無機物のメカノケミストリー（株総合技術出版）（1987）104