

# シラスバルーンの表面改質による高強度化

袖山研一\*, 吉村幸雄\*, 塚本翔悟\*\*, 永野三郎\*\*\*

## Improving Strength of Shirasuballoons by Surface Treatment

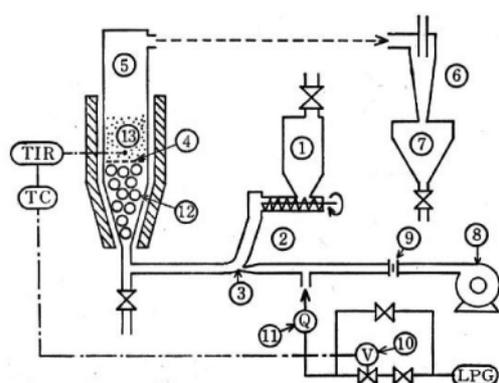
Ken'ichi SODEYAMA \*, Yukio YOSHIMURA \*, Shogo TSUKAMOTO \*\* and Saburo NAGANO \*\*\*

シラスバルーンは、南九州でシラスと呼ばれる火山ガラス粒子を焼成発泡させた粒径20~1400  $\mu\text{m}$ のガラス質多泡構造中空体である。市販シラスバルーンの浮水率は平均32%であり、耐圧強度の指標である8 MPa静水圧浮水率は、平均13%であった。そこで、需要拡大を図るため、水分離、粒度選別、表面処理による高強度化を検討した。浮水物である水分離品の静水圧浮水率は、最大で65%となり、無処理に比べて平均43%と大幅に向上した。粒度選別では、水分離品を平均粒径20  $\mu\text{m}$ 以下に篩選別することにより静水圧浮水率を70~85%に向上させることができた。表面処理では、平均粒径35.5  $\mu\text{m}$ の水分離品への被覆に用いた水ガラス添加率を40~80mg/gにすることでシラスバルーンの静水圧浮水率を70~80%まで向上させることができた。

**Keyword :** シラスバルーン, 浮水率, 静水圧浮水率, 表面処理, 水ガラス

### 1. 緒言

シラスバルーンは、南九州でシラスと呼ばれる火山ガラス粒子を焼成発泡させた粒径20~1400  $\mu\text{m}$ のガラス質多泡構造中空体である<sup>1) 2)</sup>。図1に示す急加熱急冷を特徴とする熱媒体を用いた流動層炉で製造されている<sup>3) 4)</sup>。シラスバルーンは、低かさ比重、不燃性、高融点、低熱伝導率、無害、低価格という特徴を持ち、主に建築、塗料などの軽量化材として利用されている<sup>5)</sup>。しかし、プラスチックや自動車・電子部品などの高付加価値の軽量フィラーとしては、複合時の圧力や剪断力に耐えることを要求されるので、耐圧強度（静水圧浮水率<sup>6)</sup>）の改善が課題であった<sup>7)</sup>。



①原料ホッパー ②スクリーフィーダー ③原料混入機 ④分散板  
⑤焼成炉 ⑥サイクロン ⑦焼成物ホッパー ⑧ブロワー ⑨オリフィスマータ  
⑩電磁弁 ⑪LPG流量計 ⑫磁性ボール ⑬熱媒体

図1 媒体流動層（北海道工業開発試験所方式）

そこで、筆者らはシラス原料を粉砕して撥水表面処理を施してから焼成発泡させる方法<sup>8)</sup>や焼成後のシラスバルーンを複数のサイクロンで分級する方法<sup>9)</sup>によりシラスバルーンの微細化などの高強度化、高付加価値化の技術開発に取り組んできた<sup>10) ~12)</sup>。

本研究では、市販シラスバルーンの物性評価と高強度化について検討を行った。市販シラスバルーン（吉田シラス原料、加久藤シラス原料）の用途で重視される耐圧強度に関しては、8 MPaで1分間の静水圧加圧後の浮水率が最大36%で、平均では13%と著しく低いことが分かった。そこで、最大の耐圧強度を示した市販品の約2倍の耐圧強度、すなわち8 MPa静水圧浮水率で70%以上を開発目標として行った水分離や粒徑制御及び表面処理を用いたシラスバルーンの高強度化の実験結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

物性評価に用いたシラスバルーンは、県内企業3社が製造している27種類の製品を用いた。企業に聞き取り調査した結果、全27製品のシラス原料は、鹿児島市吉田町産の吉田シラス（柏原白土製）と宮崎県えびの市産の加久藤シラス（清新産業製）の2種類が使用されていた。

#### 2.2 物性評価

タッピングかさ密度は、ホソカワミクロン製のパウダーテスターPT-E型を用い、専用の100mlの金属容器に入れたシラスバルーンを200回タッピングした後の1ml当たりの質量(g)を求めた。粒度分析は、セイシン企業製のレーザー回折式粒度分析装置LMS-2000eを用いた。浮水率は、

\*地域資源部 シラス研究開発室

\*\*同上（現 県環境放射線監視センター）

\*\*\*(株)九州ハイテック

水に浸したシラスバルーンの24時間後の浮水物量を投入量で除して求めた。強度の指標である8MPa静水圧浮水率は、水中に浸したシラスバルーンに8MPaで1分間の静水圧を負荷した後の浮水物量を投入量で除して求めた。以下、8MPa静水圧浮水率を静水圧浮水率と称す。

2. 3 高強度化

市販シラスバルーンの水分離による高強度化の検討を行った。シラスバルーンを水に浸して、24時間後の浮水物を選別・乾燥した水分離品について、静水圧浮水率を測定した。次に、シラスバルーンの粒度選別による効果を検討した。目開きが異なる網篩を用いて選別した各種粒度のシラスバルーンについて、静水圧浮水率測定を行った。表面処理としては、有機、無機のコーティング剤があるが、シラスバルーンの無機性と耐熱性を活かして、安価で取扱いが容易な水ガラスを用いた高強度化の検討を行った。

3. 実験結果

3. 1 市販シラスバルーンの物性

原料の違いによるシラスバルーンの物性への影響を調べるため、製品を吉田シラス原料と加久藤シラス原料の2種類に区別し、それらの平均粒径と各種物性を比較した。図2にタッピングかさ密度と平均粒径を示す。

市販シラスバルーンは、平均粒径は、7μm~283μmまで幅広く、タッピングかさ密度は、0.21~0.80g/cm<sup>3</sup>の範囲であった。吉田シラス原料のシラスバルーンは平均粒径の全製品平均が58μmである一方で、加久藤シラスの全製品平均は165μmであり、吉田シラス原料のシラスバルーンの方が、全体的に細かいことが分かった。図3に浮水率と平均粒径を示す。浮水率は、最大59.1%であり、10%以下の製品もあり、全製品平均浮水率は32.4%と低かった。これは、バルーン原料に天然物のシラスを用いているため、ガラス構造が均一ではなく、焼成発泡後のシラスバルーン製品の中に過発泡による破裂物やクラック、ピンホールなどの欠陥を有する中空密閉構造が崩れた粒子が混じっていることによる。

図4に市販シラスバルーンの静水圧浮水率と平均粒径を示す。8MPa静水圧を加圧すると、吉田シラス、加久藤シラスの両原料のバルーンは、一様に著しく浮水率が低下している。

図5に市販品の無処理での浮水率と静水圧浮水率の平均値を示す。無処理での浮水率は、吉田シラス原料が平

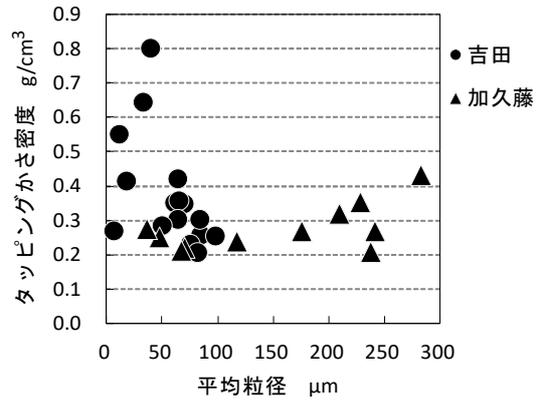


図2 タッピングかさ密度と平均粒径

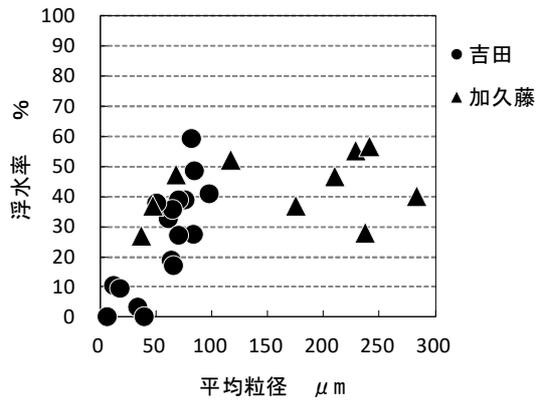


図3 浮水率と平均粒径

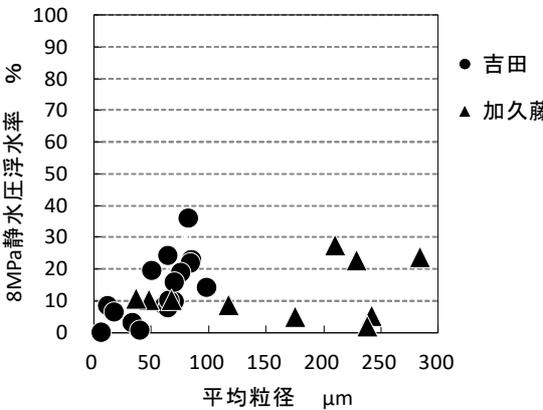


図4 静水圧浮水率と平均粒径

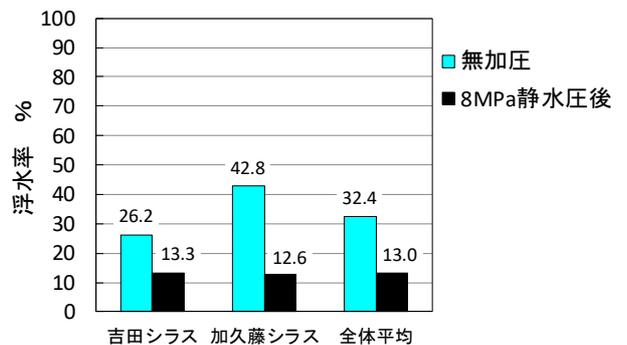


図5 市販シラスバルーンの浮水率と静水圧浮水率

均26%で、加久藤シラス原料が平均43%であったが、静水圧浮水率は、両者とも平均約13%と非常に低いレベルになることが分かった。

### 3. 2 水分離による高強度化

市販シラスバルーンを水分離して浮上したものを回収した水分離品と静水圧試験後の水沈降物の電子顕微鏡 (SEM) 写真を図6, 7に示す。図6は、加久藤シラス原料の市販シラスバルーンの平均粒径42.1 μmの水分離品であり、大小の中空体を含んでいる。

図7の静水圧後の水沈降物を観察すると、破片状のほか中空体も存在し、大粒が破壊された歪な形状の破砕物が多い様子が確認できる。中空体も多数あるが、クラックやピンホールからの水の侵入で空隙を満たし、中空形状を保ったまま沈降したと思われる。図8に市販シラスバルーンの水分離品の静水圧浮水率を示す。シラス原料にかかわらず、市販シラスバルーンの水分離品は、全体的に静水圧浮水率が向上した。

図9は、市販品とその水分離品の静水圧浮水率の平均値を示す。水分離により浮水物を選別することによって、吉田シラス原料の市販シラスバルーンが平均13.3%から

51.5%に、加久藤シラス原料の市販シラスバルーンが平均12.6%から30.3%へと静水圧浮水率が大幅に向上し、全体平均で13.0%から43.0%に著しく向上することが分かった。しかし、目標の静水圧浮水率70%以上を達成することはできなかった。

### 3. 3 粒径選別による高強度化

図8の水分離品の静水圧浮水率を見ると、シラス原料依存性や粒径との相関関係は明確でない。しかし、SEM観察から一般的にシラスバルーンの粒子が小さいほど真球度が高い傾向があり、強度向上が期待できることから、目開きの異なる篩を用いた粒径選別による高強度化を検討した。

市販のシラスバルーンの水分離品を目開き25 μm, 45 μm, 63 μmの篩で篩通過分を分離回収する粒径選別を行った。図10に、63 μm篩下のシラスバルーン (加久藤シラス原料) の水分離品のSEM写真を示す。図11に、25 μm篩下のシラスバルーン (加久藤シラス原料) の水分離品のSEM写真を示す。

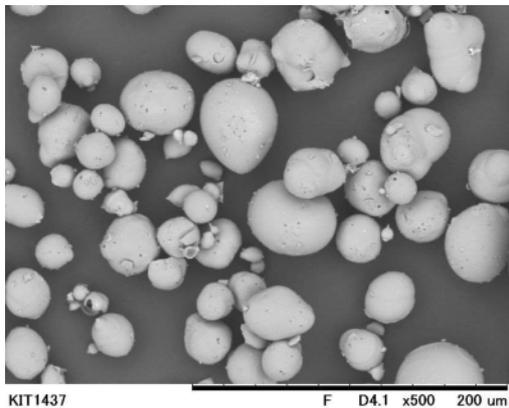


図6 市販シラスバルーン的水分離品 (加久藤シラス)

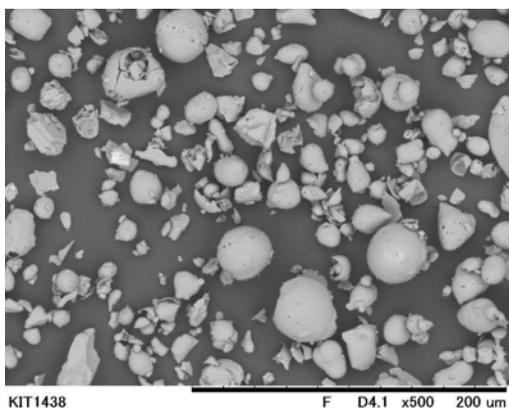


図7 水分離品を静水圧試験した後の水沈降物

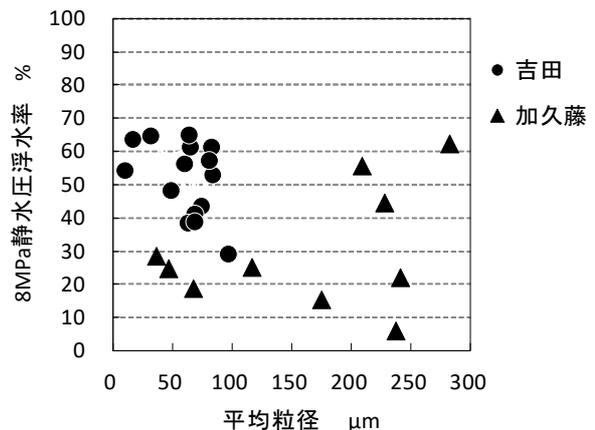


図8 水分離品の静水圧浮水率と平均粒径

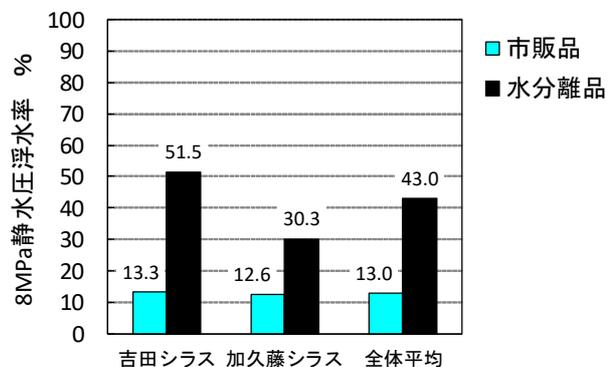


図9 市販シラスバルーン (無処理) と水分離品の静水圧浮水率

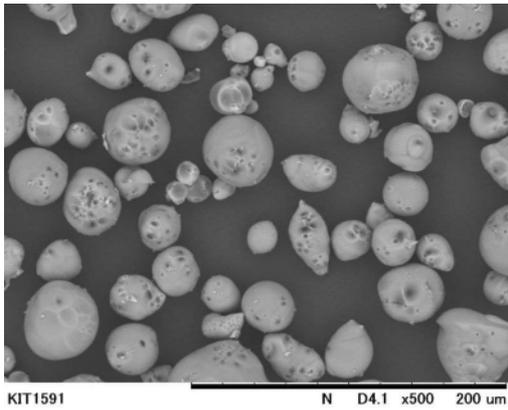


図10 63 μm篩下の水分離品のSEM写真

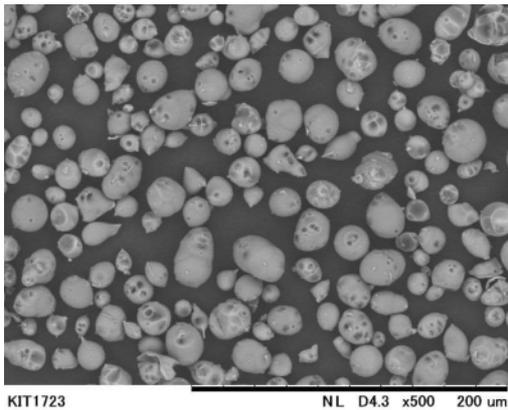


図11 25 μm篩下の水分離品のSEM写真

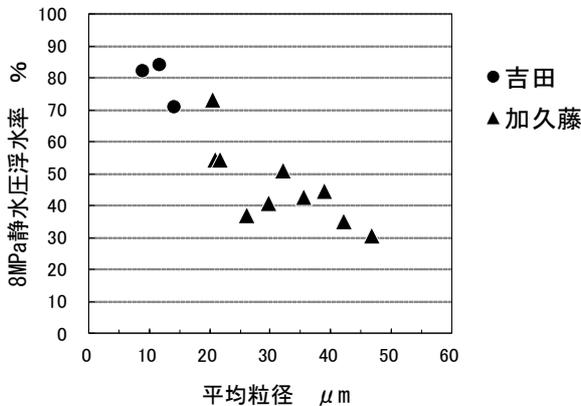


図12 水分離品の平均粒径と静水圧浮水率



図13 表面処理に用いた乾燥パン型造粒機

図12に、シラスパルーンを限定して篩選別して得た粒度の異なる水分離品の平均粒径と静水圧浮水率を示す。その結果、篩選別した水分離品は、原料に依らず、平均粒径が小さくなるほど静水圧浮水率が高くなる傾向を示し、平均粒径10 μm程度で静水圧浮水率が80%以上を示すことが分かった。この傾向は、図3、図8と異なるが、これは、市販シラスパルーンの各製品の粒度分布が広いため平均粒径との相関性が低かったこと、粒度を数十 μm以下に限定して粒度分布を狭めることで品質が向上したこと、水分離品は粒度が細かいほど品質が安定していることを示したものと考えられる。

結果として、水分離品を平均粒径20 μm以下程度に篩選別すれば、目標とする静水圧浮水率70%以上で、且つ真球度が高い高強度のシラスパルーンを得られることが分かった。

### 3. 4 表面処理による高強度化

平均粒径20 μm以上の粗粒のシラスパルーンでも静水圧浮水率70%以上の高強度化を図るため、安価な水ガラス Na<sub>2</sub>O・nSiO<sub>2</sub> 水溶液を用いた表面処理を検討した。

図13に表面処理に用いた乾燥パン型造粒機（アズワン製DPZ-01R型）を示す。シラスパルーンをパン型容器で回転流動化させ、スプレーにて25wt%濃度の水ガラス水溶液の所定量を造粒しなように少量ずつ噴霧した後、バットに広げて室内乾燥を経て、熱処理を行った。表面処理剤に用いた水ガラスは、アルカリ性と潮解性を有するため被覆後の乾燥だけでは固定化できない。そこで、熱処理によって、水ガラスを完全に固化し安定化させる条件について検討を行った。水ガラス固形分25mg/gを被覆したシラスパルーンを、熱処理時間を1時間と固定し、200℃～800℃まで100℃刻みで加熱した表面処理品について、水に分散させた時の溶液のpHを測定した。その結果、500℃以下ではpHが8.8～9.9であったが、600℃以上の場合にはpH7.0～7.1と中性を示し、水ガラスが固化していることを確認した。また、600℃以上で熱処理したシラスパルーンは、吸湿性も無処理のシラスパルーンと同等であることが確認できた。これにより、熱処理条件を600℃、1時間とし、自然放冷したものを実験に用いた。

加久藤シラス原料のシラスパルーンの水分離品を63 μmまたは25 μmで篩選別したものを、水ガラスの添加量を変えて被覆した後、600℃で1時間加熱したものを冷却後、無加圧での浮水率と静水圧浮水率を測定した。図14は、平均粒径35.5 μmのシラスパルーン水分離品に対する水ガ

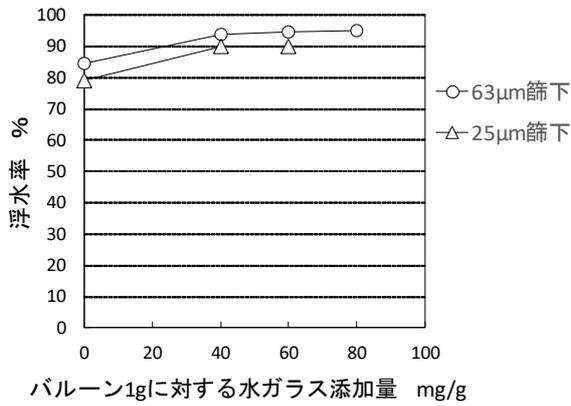


図14 水ガラス添加量と無加圧での浮水率

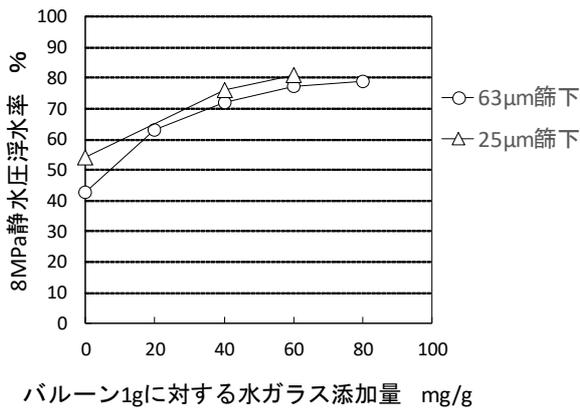


図15 水ガラス添加量と静水圧浮水率

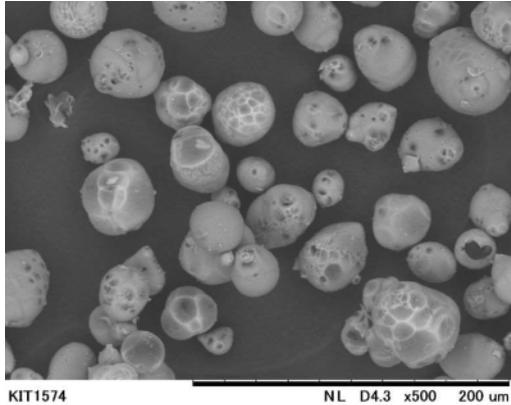


図16 63 μm篩下の水ガラス表面処理品のSEM写真

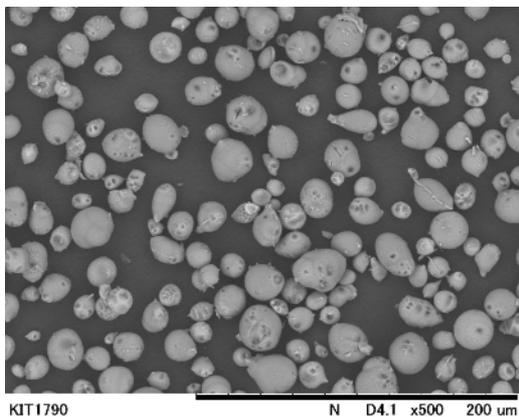


図16 63 μm篩下の水ガラス表面処理品のSEM写真

ラス添加量と浮水率を示す。水ガラス添加量は、噴霧量から換算したシラスバルーン1g当たりの水ガラス固形分のmg量である。図14からシラスバルーンの水分離品に対して40~80mg/gの水ガラス添加による表面処理を施すことで、無処理(0mg/g)の場合より浮水率がそれぞれ約10%増大し、約90~95%の浮水率を発現することが分かった。これは、シラスバルーンの微細なクラックやピンホールを水ガラスが固形化して塞いだことによると考えられる。

図15は、水ガラス添加量と静水圧浮水率の関係を示す。図16は、63 μm篩下の加久藤シラス原料のシラスバルーンの水分離品を水ガラス添加量60mg/gで水ガラス表面処理した高強度シラスバルーンのSEM写真を示す。図17は、25 μm篩下の加久藤シラス原料のシラスバルーンの水分離品を水ガラス添加量40mg/gで水ガラス表面処理した高強度シラスバルーンのSEM写真を示す。いずれも目立った凝集構造も無く、未処理品と同様な表面形状をしている。

図15の63 μm篩下のシラスバルーン水分離品(平均粒径35.5 μm)の場合、水ガラス表面処理すると、無処理(0mg/g)に比べて水ガラス添加量が多くなるほど静水圧浮水率が著しく向上し、約40mg/g以上の水ガラス添加量で目標とする静水圧浮水率70%以上を達成できることが分かった。25 μm篩下の水分離品(平均粒径21.6 μm)を用いれば、さらに高強度化が可能なが分かった。

無加圧での浮水率は、水ガラス添加量が40mg/g程度で横ばいになる傾向があり、静水圧水浮揚率は水ガラス添加量が多くなるほど向上する傾向があることから、水ガラス表面処理は、シラスバルーン表面のクラックやピンホールを塞ぐだけの欠陥補修の効果のみでなく、シラスバルーン粒子全体の表面被覆による膜強化の効果があるものと考えられる。

#### 4. 結 言

- (1) 吉田シラスまたは加久藤シラスを原料とした27種類の市販シラスバルーンのタッピングかさ密度、平均粒径、浮水率、8MPa静水圧浮水率を測定し、物性を明らかにした。
- (2) 市販シラスバルーンの浮水率の平均値は32%であり、8MPa静水圧浮水率の平均値は13%であった。市販シラスバルーンには、クラックやピンホールなどの欠陥を持つものや破裂物が少なからず含まれている。浮水率や静水圧浮水率の大幅な向上が、需要拡大や高付加価値用途に必要である。

- (3) 市販シラスバルーンの高強度化方法として水分離処理が、簡素でありながら非常に有効であった。浮水物である水分離品は、8 MPa静水圧浮水率が平均43%に向上した。
- (4) 市販シラスバルーン的水分離品を目開き63  $\mu\text{m}$ ～25  $\mu\text{m}$ の篩で粒径選別することで、平均粒径が小さくなるほど高い静水圧浮水率を示した。平均粒径20  $\mu\text{m}$ 以下に篩選別することにより、8 MPa静水圧浮水率で70%～83%の高強度シラスバルーンが得られた。
- (5) 市販シラスバルーンを篩選別した平均粒径35.5  $\mu\text{m}$ の水分離品を40～80mg/gの水ガラス添加量での表面処理することにより、8 MPa静水圧浮水率で70%～80%の高強度シラスバルーンが得られた。水ガラス表面処理により無加圧での浮水率も向上させる効果を確認した。水ガラス表面処理は、シラスバルーン表面の欠陥補修の効果のみでなく、粒子全体の表面被覆による膜強化の効果があるものと考えられる。

#### 謝 辞

本研究で協力頂きました(株)井川産業、(株)アクシーズケミカル、豊和直(株)及び静水圧強度試験に協力頂きました長崎県窯業技術センターに深く御礼を申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 袖山研一, 目 義雄: 材料の科学と工学, **43**, No. 1, 20 (2006).
- 2) 三井茂夫, 中村 衛, 本間専治: 特許第849394号(1971)
- 3) 本間専治: 北海道工業開発試験所報告, **42**, 7(1987)
- 4) 諫山幸男, 陣内和彦, 古賀義明: 九州工業技術試験所報告, **2**, 83-91(1969)
- 5) 小石真純: “機能性微粒子とナノマテリアルの開発” フロンティア出版 (2004) p. 247-254
- 6) VSI (火山珪酸塩工業) 研究会, “新時代を築く火山噴出物” リアライズ社 (1995) p. 98-278
- 7) 吉村幸雄, 袖山研一, 塚本翔悟, 永野三郎: (公社)日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム講演予稿集 (講演番号2P060), **27** (2014)
- 8) 関 博光, 神野好孝, 袖山研一: 特許 第2562788号 (1996)
- 9) 袖山研一, 吉村幸雄, 濱石和人: 特許 第3876296号 (2006)
- 10) 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 濱石和人: *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 815(1997).
- 11) K.Sodeyama, Y.Sakka, Y.Kamino: Preparation of fine expanded perlite, *Journal of Materials Science*, **34**, 2461-2468 (1999)
- 12) 袖山研一, 目 義雄: *Journal of Society of Inorganic Materials, Japan*. **15**, 146-154 (2008)