

微粒シラスバルーンの開発に関する調査研究

素材開発部 袖山研一

Research on Development of Fine Shirasu-balloons

Ken'ichi SODEYAMA

シラスの性状とシラス類似のガラス質火山碎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。当所では、ガラス質火山碎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た。さらに、得られた微粒シラス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。

1. 緒 言

「シラス」とは、白色砂質堆積物の俗称である。南九州に広く分布する白色・粗鬆なパサパサした火山噴出物（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である。白砂または白州を意味する俗語に由来し、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90km²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）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

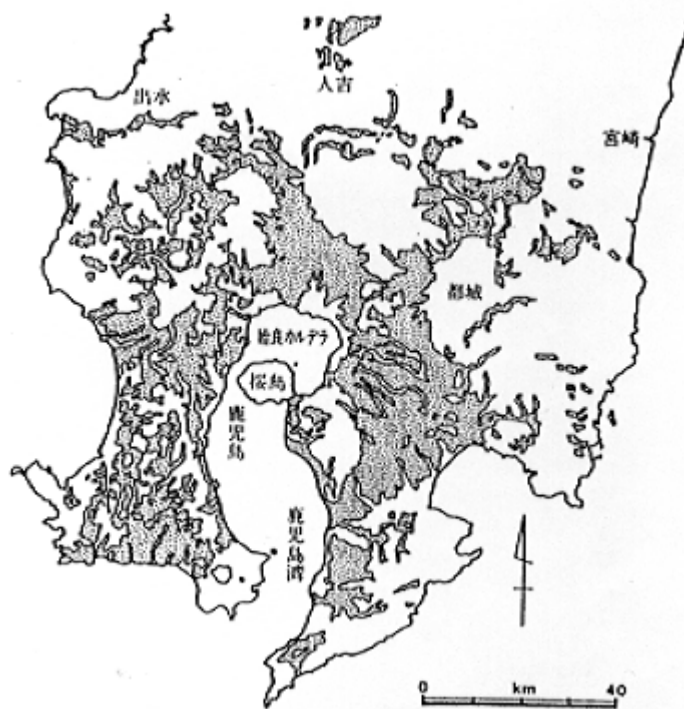


図1 南九州におけるシラスの分布

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 SiO_2 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表記されている^{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 μm ）も、シラスとほとんど同じ種類の鉱物からできており、火山碎屑物の一種である^{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14 Km^3 ）、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碎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、それらを総称して、ガラス質火山碎屑物（Vitric volcaniclastic materials）と称する¹⁾。

本報告では、ガラス質火山碎屑物の利用研究として、当所で取り組んだ微粒シラスバルーンの開発の経緯を解説し、その応用研究と今後の課題について意見を述べる。

2. ガラス質火山碎屑物の利用研究

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 μm 以下が74.6%、150~70 μm が17.6%、150 μm 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しており、1923年にはカンサス火山灰だけで年間51,907トン生産し、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、フレイム（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、フレイ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 (10^3 kgm^{-3}) と軽量で、同所では“Popped volcanic ash”と称した。

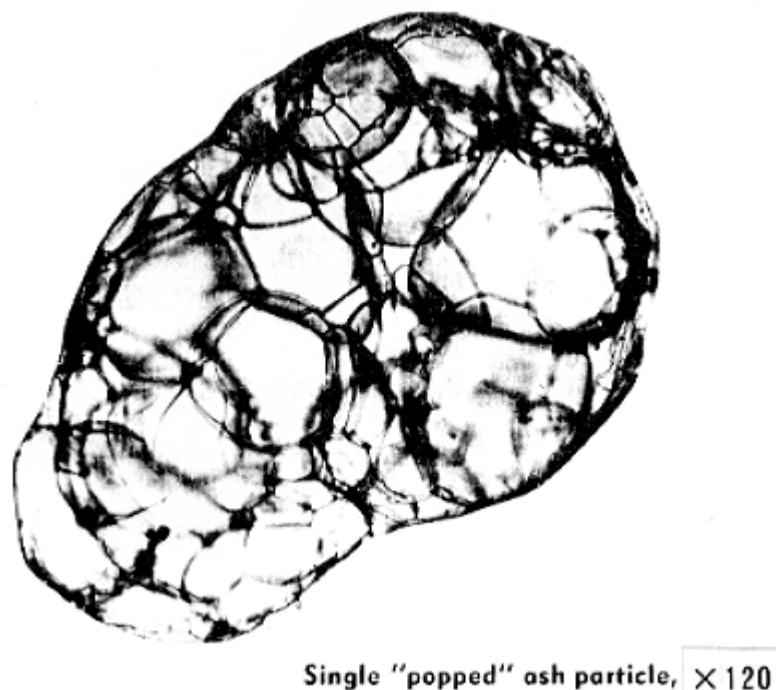


図2 “Popped volcanic ash”の光学顕微鏡写真²⁴⁾

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碎屑物の利用研究は、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すると、粒径範囲30～600 μm 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（Shir-asu-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 μm ～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



図3 シラスバルーン製造企業

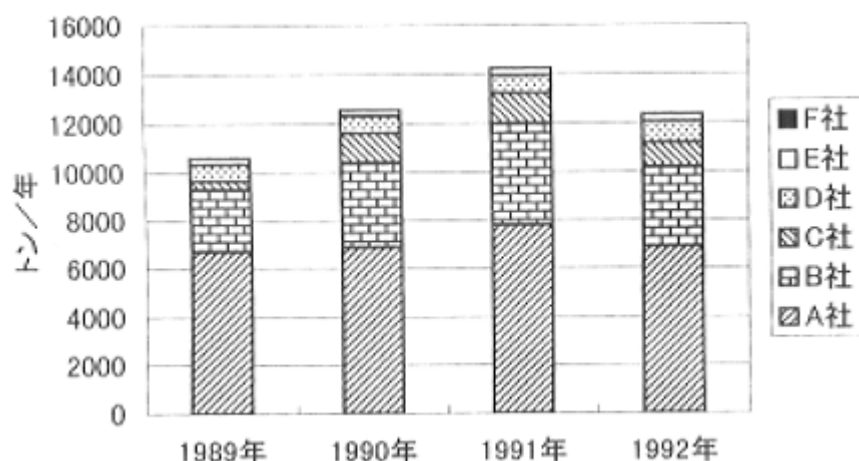


図4 シラスバルーンの年間総生産量（6社）の推移

流動層は、従来法に比べて装置の構成が簡単で、熱効率が高く、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碎屑物を焼成発泡した各種粒度の製品を、図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⁾。

ガラス質火山碎屑物→(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1万トン以上生産し、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JISへの提案は困難であるとの考えを示している¹⁹⁾。

3. ガラス質火山岩の利用研究

ガラス質火山碎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”といえば、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、土壤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の焼成工場で生産され、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%がフィラー、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、大別して豎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(JISA5007)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、土壤改良・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⁾。

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、本報告では平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のものを微粒シラスバルーン (Fine Shiras-u-balloons) と称する
41)。微粒シラスバルーンの製造には、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 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、原料を粉砕して粒度調整を行う必要がある⁴⁰⁾。この粒度調整した $10\mu\text{m}$ 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、九州工業技術研究所では、 $10\mu\text{m}$ 以下に粉砕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⁾。

5. 鹿児島県工業技術センターの取り組み

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^{41)~45)}。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), 41)~45)}。

当所では、まず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、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を開発した^{41), 42)}。粉砕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、原料の粉砕工程後または粉砕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 $1.0\text{mass}\%$ 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、乾式粉砕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°C 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^{41), 42)}。

ガラス質火山碎屑物の発泡性については、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碎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の製造実験における原料の出泡特性と含有水との関係を検討した。そして、ガラス質火山碎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、ガラス質火山碎屑物の発泡性が、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^{43), 44)}。そして、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⁴⁵⁾。

次に、ガラス質火山岩の発泡性について検討した。ガラス質火山岩の粉砕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⁴⁶⁾。そして、ガラス質火山岩の性状と発泡性の関係が、ガラス質火山碎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中で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⁴⁶⁾。

また、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^{47)~50)}。

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は、アルミナマトリックスに微粒シラスバルーンを加え、空気中、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 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°C 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砕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^{47), 50)}。

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は、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気孔率化することが可能であることを示した^{48),49)}。

6. 結 言

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。

当所では、ガラス質火山碎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、微粉碎シラスを用いたシラス/アル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⁴⁷⁾。

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。当所では、微粒シラスバルーンの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、微粒シラスバルーンは、県内の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。県内の自然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、價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、原料粉体の300℃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、耐熱性等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。

参 考 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,(1989)pp.4-512
- 2) 岩松暉,福重安雄,郡山榮:地学雑誌,98,(1989)pp.379-400
- 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,(1990)pp.1-4
- 4) 野元堅一郎:九州鉱山学会誌,35,pp.85-99(1967)

微粒シラスバルーンの開発に関する調査研究

- 5) 黒岩忠春:日本鉱業会誌,91,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,(1983)pp.9-49
- 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”,(1963)pp.17-23
- 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”, (株)ティー・アイ・シー,(1992)pp.631-653
- 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,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,(1986)pp.186-196
- 18) 吉田國夫:“鉱産物の知識と取引”, (財) 通商産業調査会,(1992)pp.599-618
- 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,(1995)pp.33-34およびpp.270-28120)鹿児島県地下資源開発促進協会:鹿児島県地下資源開発年鑑(平成9年度),(1998)p.37
- 21) Wallace P.Bolen,Pumice and pumicite; in U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries1997,<U.S.Bureau of Mines,(1998)pp.1-5
- 22) 長沢敬之助:工業原料鉱物資源,修学館,(1989)pp.123-124
- 23) 木村薫:VSI研究会ニュース,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:特許 第737479号 (1972)
- 27) 千葉忠俊,吉田邦夫:“流動層概論”,朝倉書店, (1996)pp.36-40
- 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:特許 第849394号(1971)
- 30) 木村邦夫,神尾典:工業材料,42,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(1994)pp.4-43にその後の調査を追加.
- 32) 建材レポート,(1987)pp.6-26

- 33) VSI研究会編:“新時代を築く火山噴出物”, リアラス社,(1995)pp.2-6およびpp.45-47
- 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,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,p117(1994)
- 38) 中井完:エネルギー・資源,13,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, pp.1240-1244 (1991)
- 41) 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)
- 42) 関博光,神野好孝,袖山研一,中重朗,國生徹郎,田畑一郎:特許 第2562788号(1996)
- 43) 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)
- 44) 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,pp.963-968(1996)
- 45) 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,pp.79-84(1997)
- 46) K.Sodeyama,Y.Sakka,Y.Kamino and H.Seki: *J.Mater.Sci.*,34,pp.2461-2468(1999)
- 47) 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:特許 第2660383号(1997)
- 48) 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,pp.333-338(1998)
- 49) 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:特許 第2607217号(1997)
- 50) 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,pp.815-820(1997)