

研究論文

不焼成材料の固化技術の確立

福原 徹*¹、永縄 勇人*²

Establishment of Hardened Technology for Unfired Materials

Toru FUKUHARA*¹ and Hayato NAGANAWA*²Tokoname Ceramic Research Center*^{1*2}

不焼成材料として、アルカリ活性化固化体（ジオポリマー）とリン酸塩固化体の固化技術を検討した。アルカリ活性化固化体では、700°Cで仮焼したニュージーランドカオリンにメタケイ酸ナトリウム9水和物を加え、乾式混合した後、50°C以上で加熱すると固化した。乾燥促進剤としてアルミン酸ナトリウムを添加すると、加熱温度を10°C低下することができた。リン酸塩固化体では、水酸化カルシウムに第二リン酸アルミニウムを加えて湿式混合すると発熱して固化した。

1. はじめに

現在、常滑地区の建材製品（タイルなど）は、化石燃料の高騰や海外製品との価格競争により非常に厳しい状況にある。販売競争力の回復や他産地と差別化した商品開発のためには新技術開発が必要である。特にコスト削減に大きく期待できる燃料費削減は二酸化炭素排出抑制にもつながることから、不焼成技術による新規セラミックスの開発が期待されている。

そこで本研究では、不焼成技術としてアルカリ活性化固化体（ジオポリマー）¹⁾⁻³⁾ やリン酸塩系固化体に着目した。これらの固化体は原料に強アルカリ性や酸性の液体を加えることで容易に合成が可能である。しかし、酸アルカリの液体を使用することは製造に向かないため、実用化に向け、これらを含まない原料による固化技術を開発することを目標とした。

2. 実験方法

2.1 原料

アルカリ活性化固化体（ジオポリマー）では、主原料としてニュージーランドカオリンとメタケイ酸ナトリウム9水和物 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、添加物としてアルミン酸ナトリウム NaAlO_2 とシリカゲル SiO_2 を使用した。ニュージーランドカオリンは非晶質化するために仮焼して用いた。

ニュージーランドカオリンの化学分析値を蛍光X線分析装置で測定した。また、ニュージーランドカオリンの加熱変化を熱重量・示差熱分析装置（TG-DTA）により測定した。そして、仮焼前後のニュージーランドカオリンの結晶相の同定をX線回折装置（XRD）により行った。

リン酸塩系固化体では、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$

とリン酸塩を使用した。リン酸塩（Na, K, Ca, Mg, Al など）は、それぞれ正塩、一水素塩及び二水素塩を用いた。

2.2 アルカリ活性化固化体（ジオポリマー）の作製方法

一般的なアルカリ活性化固化体は、非晶質な Al_2O_3 - SiO_2 を含んだ原料に強アルカリ成分である高濃度の水酸化ナトリウム溶液、水ガラスを加えて湿式混合し、80°Cで3日間加温することにより養生して得られる。

本研究では、水酸化ナトリウム溶液の代わりにメタケイ酸ナトリウム9水和物を加えて乾式混合し、10~100°Cで18h加熱することにより脱水・乾燥して固化体を作製した（図1）。また、乾燥を促進するため、脱水を助ける添加剤であるアルミン酸ナトリウムやシリカゲルを加えた。

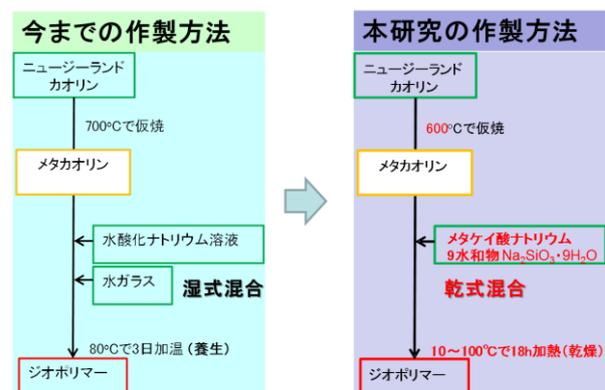


図1 アルカリ活性化固化体の作製方法

2.3 リン酸塩固化体の作製方法

一般的なリン酸塩固化体にはリン酸亜鉛セメント⁴⁾、リン酸塩キャストブル耐火物⁵⁾がある。リン酸亜鉛セメ

*¹ 常滑窯業技術センター 材料開発室（現産業技術センター 金属材料室） *² 常滑窯業技術センター 材料開発室

ントの作製方法は、アルカリ成分の酸化亜鉛に酸成分のリン酸を加えて湿式混合すると酸塩基反応により固化する。また、リン酸塩キャスト耐火物の作製方法は、アルカリ成分の酸化マグネシウムに酸成分の第一リン酸アルミニウム溶液や縮合リン酸塩溶液を加えて湿式混合すると酸塩基反応により固化する。

本研究では、水酸化カルシウムに各種リン酸塩を配合し、少量の水を添加して湿式混合し、固化体を作製した。

3. 実験結果及び考察

3.1 アルカリ活性固化体（ジオポリマー）

主原料であるニュージーランドカオリンの蛍光X線分析結果を表1に示す。この結果から Al_2O_3 と SiO_2 のモル比を算出すると $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1.000/2.384$ となり、メタカオリン $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 0.384$ 石英 SiO_2 となった。

表1 ニュージーランドカオリンの分析値 (wt%)

成分名	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	IgLoss
成分量	49.32	35.09	0.43	0.13	0.00	0.00	0.04	0.03	14.95

ニュージーランドカオリンのTG-DTA測定結果を図2に示す。DTAの結果、 500°C 付近に吸熱ピークが認められた。TGの結果、約 400°C から重量減少が始まり、約 600°C で重量減少は終了し、約15%の重量減であった。

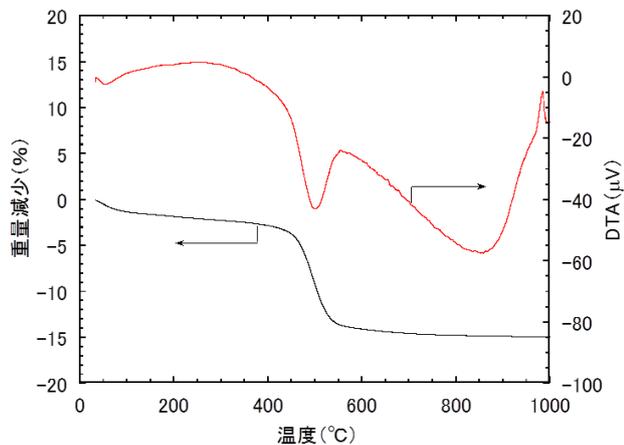


図2 ニュージーランドカオリンのTG-DTA

そこで、ニュージーランドカオリンを $400\sim 800^\circ\text{C}$ で仮焼した。仮焼前後のXRD結果を図3に示す。仮焼前の主構成相としてハロイサイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 α -石英 SiO_2 が認められた。仮焼温度 400°C では大きな変化はないが、 600°C 以上ではハロイサイトのピークが無くなり、 α -石英のみとなった。そして、回折角 $20\sim 25^\circ$ にブロードなピークが認められることから、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系非晶質相を含むと考えられる。この $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系非晶

質相は、メタカオリン $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と呼ばれている。

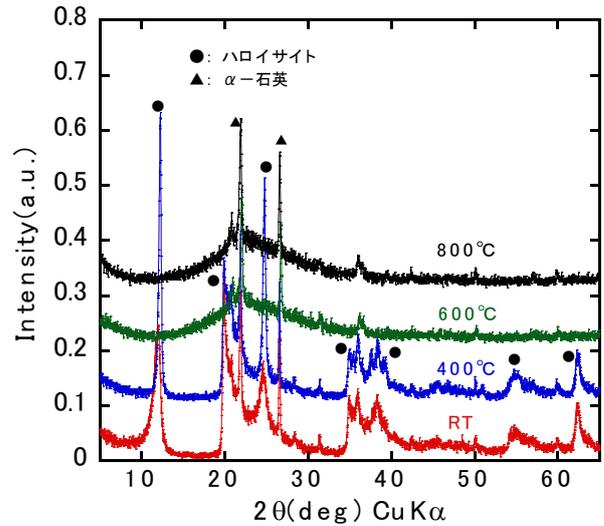


図3 ニュージーランドカオリンのXRDパターン

アルカリ活性固化体を作製するための原料としてニュージーランドカオリンを 700°C で仮焼して非晶質化したメタカオリンを用いた。アルカリ活性固化体の組成が $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ となるようにアルカリを配合した。加えるアルカリは高濃度の水酸化ナトリウム水溶液(NaOH :液体)の代わりにメタケイ酸ナトリウム9水和物($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:粉体)を使用し、乾式混合した後、 $10\sim 100^\circ\text{C}$ で加熱した。その結果、 $10\sim 30^\circ\text{C}$ では固化していなかったが、 40°C 以上で固化した。この時のアルカリ活性固化体の重量減少の結果を図4に示す。 $10\sim 30^\circ\text{C}$ では徐々に脱水による重量が減少し、 $40\sim 50^\circ\text{C}$ で急激な重量減少が起こっていた。つまり、メタケイ酸ナトリウム9水和物は 47°C で自己の結晶水に融解し、ナトリウムイオンがメタカオリンと反応し、脱水縮合反応によりジオポリマー化したと考えられる。

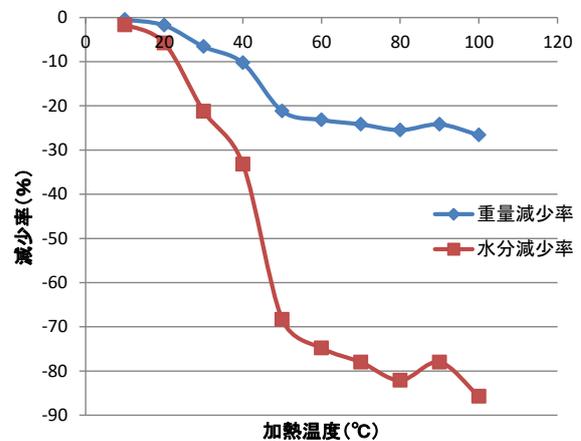


図4 アルカリ活性固化体の重量減少

10~100°Cで加熱して作製したアルカリ活性固化体のXRD結果を図5に示す。加熱温度10~30°Cでは、原料中に含まれる仮焼したニュージーランドカオリンの α -石英 SiO_2 とメタケイ酸ナトリウム9水和物 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、脱水により生じたメタケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 と思われるピークが認められた。50°C以上では、 α -石英 SiO_2 と非晶質相に起因するブロードなピークが大きくなっており、ジオポリマー化したことが確認できた。

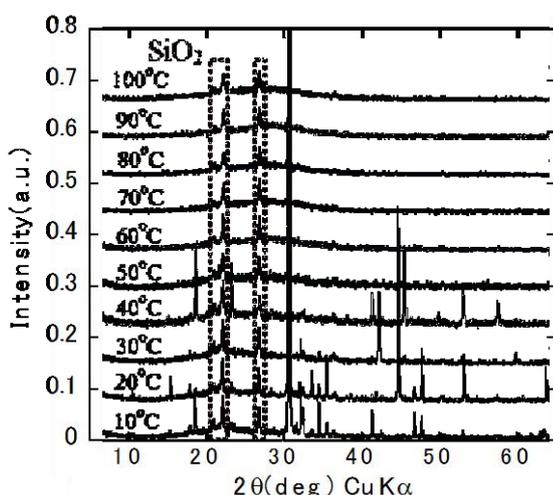


図5 アルカリ活性固化体のXRDパターン

次に、反応温度を低下させるため、添加物の配合試験を行った。添加物にはアルミン酸ナトリウムとシリカゲルを使用した。アルカリ活性固化体の組成は、アルミン酸ナトリウム添加では $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ 、シリカゲル添加では $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ 、両方添加した場合は $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ とした。その結果(表2)、無添加の場合は40°C以上で固化していたが、アルミン酸ナトリウムを添加すると30°C以上で固化した。つまり、しかし、シリカゲル添加とアルミン酸ナトリウムとシリカゲルを両方添加した場合は、無添加と同様に40°C以上で固化した。以上のことから、アルカリ活性固化体の原料にアルミン酸ナトリウムだけを添加すると反応温度を10°C低下させる効果があることが分かった。

表2 アルカリ活性固化体の固化状況(添加物の影響)

加熱温度(°C)	無添加	アルミン酸ナトリウム	シリカゲル	両方添加
10	固化しない	固化しない	固化しない	固化しない
20	固化しない	固化しない	固化しない	固化しない
30	固化しない	固化する	固化しない	固化しない
40	固化する	固化する	固化する	固化する
50	固化する	固化する	固化する	固化する

3.2 リン酸塩固化体

リン酸塩化合物はリン酸イオン PO_4^{3-} の化合物で、1価の金属 M^{I} (Na,Kなど)では、正塩 $\text{M}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ の他に一水素塩 $\text{M}^{\text{I}}_2\text{HPO}_4$ 、二水素塩 $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$ がある。ここで、正塩を第三リン酸塩、一水素塩を第二リン酸塩、二水素塩を第一リン酸塩とも呼ぶ。2価の金属 M^{II} (Mg,Ca,Znなど)では、正塩 $\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ の他に一水素塩 $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4$ 、二水素塩 $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ があり、3価の金属 M^{III} (Alなど)の場合、正塩 $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ の他に一水素塩 $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{HPO}_4)_3$ 、二水素塩 $\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ がある。

原料として水酸化カルシウムを用いた。加える酸には高濃度のリン酸水溶液(液体)の代わりとしてリン酸塩を使用し、湿式混合して固化状況を調べた。1価の金属リン酸塩を使用した結果を表3に示す。第一リン酸塩(二水素塩 $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$)は、水に溶けやすく弱酸性となる性質を有し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合すると発熱したが固化しなかった。第二リン酸塩(一水素塩 $\text{M}^{\text{I}}_2\text{HPO}_4$)は、水に溶けやすく弱アルカリ性となる性質を有し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合しても発熱しなかった。そして、第三リン酸塩(正塩 $\text{M}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$)は、水に溶けやすく強アルカリ性となる性質を有し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合しても発熱しなかった。

表3 リン酸塩固化体(1価)の固化状況

リン酸塩(1価)	水への溶解	Ca(OH) ₂ との反応
NaH_2PO_4	弱酸性 易溶	発熱するが固化しない
KH_2PO_4	弱酸性 易溶	発熱するが固化しない
Na_2HPO_4	弱アルカリ性 易溶	発熱しない
K_2HPO_4	弱アルカリ性 易溶	発熱しない
Na_3PO_4	強アルカリ性 易溶	発熱しない
K_3PO_4	強アルカリ性 易溶	発熱しない

2価の金属リン酸塩を使用した結果を表4に示す。第一リン酸塩(二水素塩 $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)は、水にわずかに溶けて弱酸性となる性質を有し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合すると激しく発熱したがあまり固化しなかった。第二リン酸塩(一水素塩 $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4$)は、水に溶けにくく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合しても発熱しなかった。第三リン酸塩(正塩 $\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$)は水に溶けにくく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合しても発熱しなかった。

3価の金属リン酸塩を使用した結果を表5に示す。第一リン酸塩(二水素塩 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$)は、水に溶けやすく強酸性となる性質を有し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合すると激しく発熱して固化した。第二リン酸塩(一水素塩 $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$)は、水にわずかに溶けて弱酸性となる性質を有し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合すると発熱して固化した。第三リン酸塩

(正塩 AlPO_4)は水に溶けにくく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合しても発熱しなかった。

表4 リン酸塩固化体(2価)の固化状況

リン酸塩 (2価)	水への溶解		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	弱酸性	微溶	発熱するが固化しにくい
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	弱酸性	微溶	発熱するが固化しにくい
CaHPO_4		難溶	発熱しない
MgHPO_4		難溶	発熱しない
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		難溶	発熱しない
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$		難溶	発熱しない

表5 リン酸塩固化体(3価)の固化状況

リン酸塩 (3価)	水への溶解		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	強酸性	易溶	発熱して固化した
$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	弱酸性	微溶	発熱して固化した
AlPO_4		難溶	発熱しない

以上の結果から、リン酸塩には水にわずかに溶けて弱酸性を示す特徴を有する第二リン酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ を用いた場合、最も良いリン酸塩固化体が作製できることが分かった。

表6 第二リン酸アルミニウムでの固化結果

	配合			結果
	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	水	
80% (16g)	20% (4g)	20g		発熱する
70% (14g)	30% (6g)	20g		発熱する
60% (12g)	40% (8g)	20g		発熱する
50% (10g)	50% (10g)	20g		少し発熱する
40% (8g)	60% (12g)	20g		発熱しない
80% (16g)	20% (4g)	30g		発熱する
70% (14g)	30% (6g)	30g		発熱する
60% (12g)	40% (8g)	30g		発熱する
50% (10g)	50% (10g)	30g		少し発熱する
40% (8g)	60% (12g)	30g		発熱しない
80% (16g)	20% (4g)	40g		少し発熱する
70% (14g)	30% (6g)	40g		少し発熱する
60% (12g)	40% (8g)	40g		少し発熱する
50% (10g)	50% (10g)	40g		発熱しない
40% (8g)	60% (12g)	40g		発熱しない

そこで、第二リン酸アルミニウムと水酸化カルシウムの配合を変えた試験を行った。また、加える水の量も変化させた。その結果を表6に示す。加える水の量が20gの場合、第二リン酸アルミニウム80%-水酸化カルシウム20%では発熱するが、水酸化カルシウムの量が多くなると発熱が少なくなり、第二リン酸アルミニウム40%-水酸化カルシウム60%では発熱しなくなった。得られた固化体はバサバサとした粉末状であった。加える水の量が30gの場合も同様の発熱結果となり、得られた固化体は硬かった。しかし、加える水の量が40gでは混合物が低い粘度の泥しょう状態となり、第二リン酸アルミニウム80%-水酸化カルシウム20%では少ししか発熱せず、第二リン酸アルミニウム50%-水酸化カルシウム50%では発熱しなくなった。

4. 結び

一般的なアルカリ活性固化体(ジオポリマー)やリン酸塩固化体の原料には、強アルカリ性や酸性の液体を使用している。しかし、酸アルカリの液体を使用することは製造に向かないため、実用化に向け、これらを含まない原料による固化技術を検討した。アルカリ活性固化体では、700°Cで仮焼したニュージーランドカオリンにメタケイ酸ナトリウム9水和物($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:粉体)を加え、乾式混合した後、50°C以上で加熱すると固化した。乾燥促進剤としてアルミン酸ナトリウムを添加すると、加熱温度を10°C低下することができた。リン酸塩固化体では、水酸化カルシウムに第二リン酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$:粉体)を加えて湿式混合すると発熱して固化した。今後、実用化に向けた試験を実施する予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導ご協力いただきました名古屋工業大学の橋本 忍准教授に深く感謝いたします。

文献

- 1) J.Davidovits: *J. Thermal. Analysis*, **37**, 1633(1991)
- 2) 池田攻: 耐火物, **58**, 396(2006)
- 3) 橋本忍, 鎌田隼人, 山崎裕司, 武田はやみ: 耐火物, **64**, 446(2012)
- 4) 浜野健也: ファインセラミックスハンドブック, P1065(1984)
- 5) 寄田栄一: 耐火物, **40**, 218(1988)