

研究論文

フライアッシュを用いた不焼成材料の開発

吉元昭二*¹、永縄勇人*²

Preparation of Unfired Material with Flyash

Shoji YOSHIMOTO*¹ and Hayato NAGANAWA*²Tokoname Ceramic Research Center*^{1,2}

フライアッシュを利用して不焼成材料であるアルカリ活性固化体（ジオポリマー）の開発を検討した。フライアッシュをメタケイ酸ナトリウム5水和物と乾式混合後、金型を用いてプレス機により成形体を作製した。この成形体を乾燥機中で80℃、24時間の条件で加熱することでジオポリマーの成形体を作製した。ジオポリマー成形体の曲げ試験を行ったところ、30MPa以上の曲げ強度を有する成形体を作製可能であることが分かった。

1. はじめに

現在、タイルをはじめとする建材製品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おかれている。そのため、省エネルギー、低コストの製造技術に対する関心が高まっている。不焼成技術による新規セラミックスの開発は焼成工程を必要としないため燃料費を大きく削減できるとともに、二酸化炭素の排出の抑制にも寄与できることから新しいセラミックスの開発技術として期待されている。

そこで我々は、不焼成材料としてアルカリ活性固化体（ジオポリマー）^{1)~3)}に着目して研究を行ってきた。昨年度の研究⁴⁾において、非晶質の Al_2O_3 - SiO_2 系原料として600℃で仮焼したニュージーランドカオリンを用い、それにメタケイ酸ナトリウム5水和物を加えることで乾式混合によりジオポリマーを合成可能であることが分かった。そこで本年度の研究では、製造コストの低減化を図るため火力発電所などから排出される廃棄物のひとつであるフライアッシュを非晶質の Al_2O_3 - SiO_2 系原料として用いた。また実用化するにあたっての検討として成形体を作製し、その曲げ強度を測定した。

2. 実験方法

2.1 試薬及び装置

フライアッシュはテクノ中部(株)から購入した後、数 μm ほどに細かく粉砕したものを使用した。メタケイ酸ナトリウム5水和物($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)は和光純薬工業(株)製の試薬を用いた。

電子顕微鏡は日本電子(株)製のJCM-6000Plus卓上走査型電子顕微鏡を、粉末X線回折は(株)リガク製X線回

折装置 RINT2200/PC を用いた。曲げ試験機はエー・アンド・ディ(株)製万能試験機 RTF-2325 を使用した。

2.2 アルカリ活性固化体（ジオポリマー）の合成

ジオポリマーは、通常非晶質な 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℃で3日間加温、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5水和物をフライアッシュに加えて室温で乾式混合し、その後80℃で24時間加熱することにより脱水・乾燥してジオポリマーを合成した。メタケイ酸ナトリウム5水和物とフライアッシュの混合割合は重量比で1:1とした。ジオポリマーの成形体はフライアッシュ10gとメタケイ酸ナトリウム5水和物10gを乾式混合した試料を115×15mmの金型に投入してプレス機で成形体を作製した。プレスは50℃、40MPaの圧力の条件で行った(図1)。

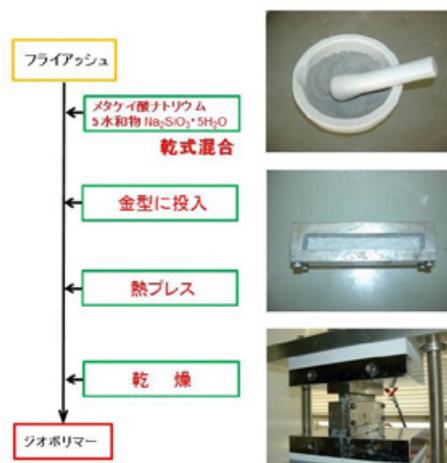


図1 ジオポリマー成形体の作製方法

*1 常滑窯業技術センター 材料開発室 *2 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)

成形体の作製は、乾式混合した試料を金型に投入する前に80℃で2時間予備加熱した場合と加熱しなかった場合の2通りの方法で行った。

3. 実験結果及び考察

主原料であるフライアッシュの電子顕微鏡写真を図2に示す。本研究で使用したフライアッシュは粒径がおよそ10 μm以下の球形の形状をしていることが確認できる。

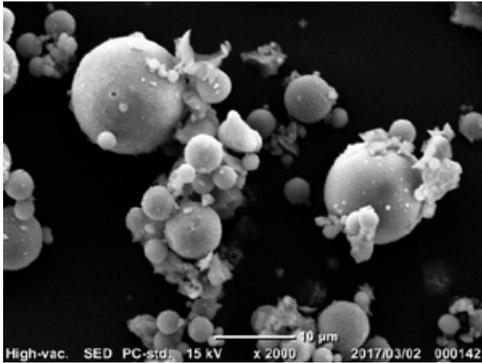


図2 フライアッシュの電子顕微鏡写真

フライアッシュにメタケイ酸ナトリウム5水和物を加え室温で乾式混合した後、20～80℃で2時間加熱した。その結果、40℃以下の加熱では固化が見られなかったが、50℃以上の加熱では固化していることを確認できた。この反応の重量変化を図3に示す。20～40℃では徐々に脱水により重量が減少し、40～50℃で急激な重量減少が起こっていることが分かる。この重量減少は図3の水分減少率から分かるように脱水による重量減少であり、すなわち脱水縮合反応によりジオポリマーが生成していることを示唆している。

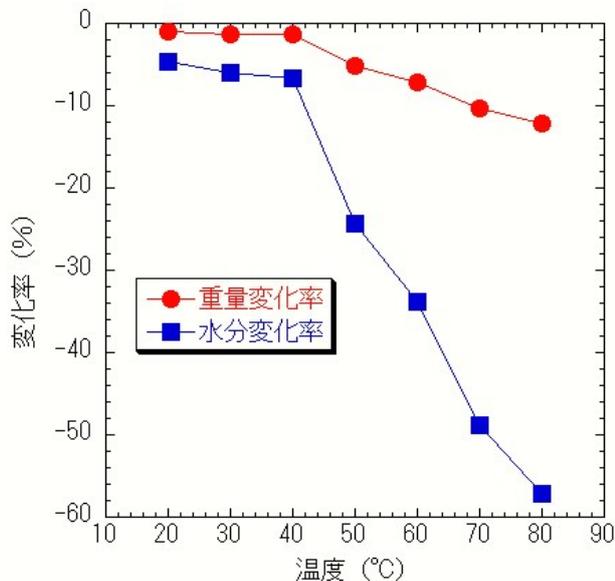


図3 乾式混合時の重量変化

ジオポリマーの生成はアルミノケイ酸塩がアルカリ溶液と反応することでアルミニウム(Al)や金属元素が溶解し、溶解した金属イオンが架橋構造をとることでポリマー化し固化する反応によることが知られている⁹⁾。本研究ではフライアッシュの原料であるAl₂O₃及びSiO₂がアルカリであるメタケイ酸ナトリウム5水和物と反応することでAlが溶解し、イオン化したAl³⁺が架橋構造をとることで固化したものと考えられる。

フライアッシュにメタケイ酸ナトリウム5水和物を加え乾式混合した後、20℃、50℃、80℃で2時間加熱後の試料の電子顕微鏡写真を図4に示す。温度が上がるにつれて、フライアッシュがメタケイ酸ナトリウム5水和物と反応しAlが溶出するためフライアッシュの球状の形状が崩れていく様子が確認できる。

フライアッシュにメタケイ酸ナトリウム5水和物を加え室温で乾式混合した試料及び乾式混合後80℃で2時間

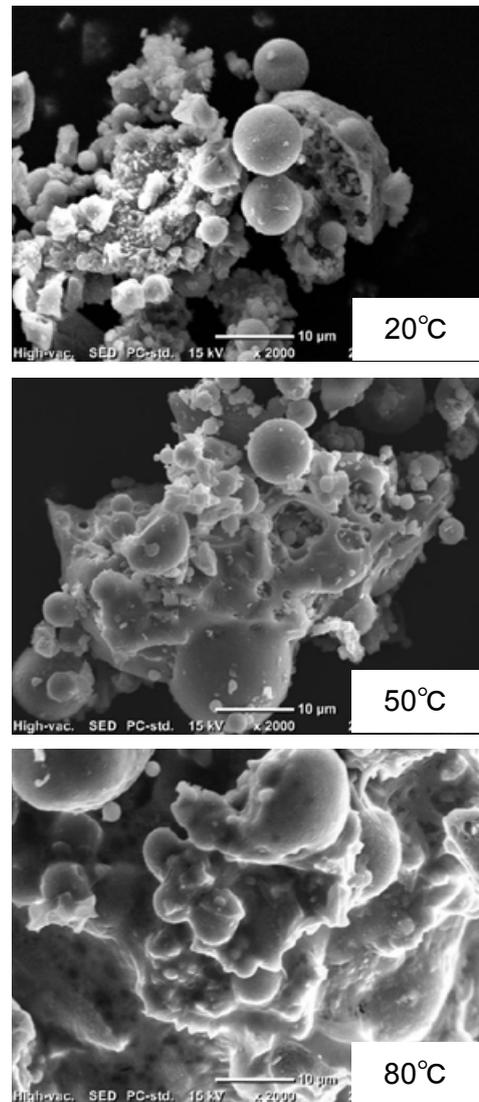


図4 フライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物の反応後の電子顕微鏡写真

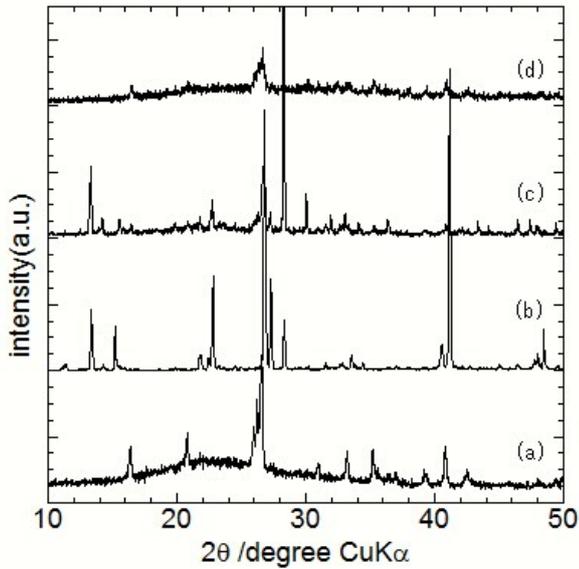


図5 フライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物の反応前後のX線回折パターン

加熱した試料のX線回折パターンを、反応前の試料 ((a) フライアッシュ、(b)メタケイ酸ナトリウム5水和物)のX線回折パターンとあわせて図5に示す。室温で乾式混合した試料(c)ではメタケイ酸ナトリウム5水和物の回折線が明らかに確認できるが、乾式混合後80°Cで2時間加熱した試料(d)では、この回折線は確認できない。すなわち、乾式混合後80°Cで2時間加熱した試料ではメタケイ酸ナトリウム5水和物はフライアッシュと反応したことが推測できる。

図3に示した重量減少の結果からフライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物の反応は50°C以上でジオポリマー化することが推測された。そこで、ジオポリマーの成形体を作製するにあたっての条件としてプレス機の温度を50°Cにして40MPaの圧力でジオポリマー成形体を作製した。作製手順を図6に示す。成形体の作製方法は図6に示す方法I、方法IIの2通りの方法を検討した。

方法I：フライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物を乾式混合した試料を金型に投入し、プレス機の温度を50°C、プレス圧40MPaの条件で成形した

方法II：フライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物を乾式混合した試料を80°Cで2時間加熱（予熱）し、その後金型に投入してプレス機の温度を50°C、プレス圧40MPaの条件で成形した。

作製した成形体の写真を図7に示す。方法Iで作製した試験片は原料であるフライアッシュの灰色とほぼ同じ色であったが、方法IIで作製した試験片は黒色に近い色であった。フライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水

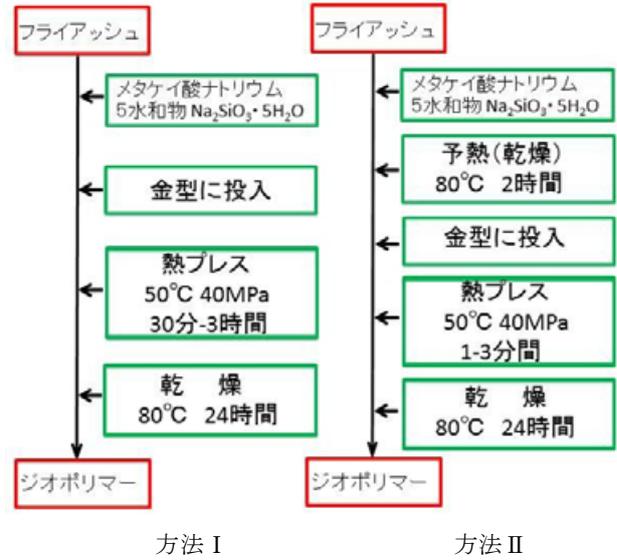


図6 ジオポリマー成形体の作製手順

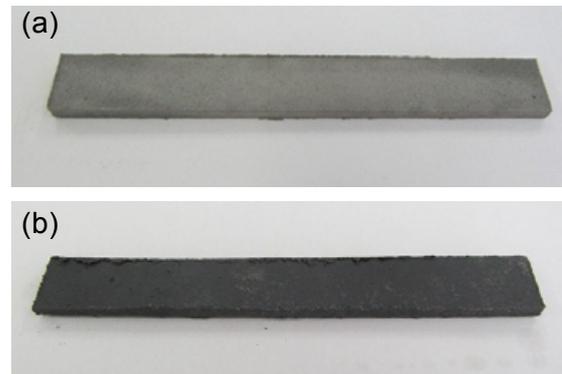


図7 ジオポリマー成形体 (a)方法I (b)方法II

和物を乾式混合した後、80°Cで2時間加熱（予熱）すると粉末の状態でも黒色に近い色に変色したため、この粉末をプレスして作製した成形体も黒色に近い色になったと考えられる。

曲げ試験は、成形体を支点間距離80mm 2本の支持ロードで支え、中央に一定の荷重速度でロール厚10mmの治具を用いて荷重をかけ、成形体が破壊したときの最大荷重を測定し成形体の曲げ強度を求めた。曲げ強度は以下の2式から求めた。

$$S = \frac{FL}{b} \quad R = \frac{3FL}{2bh^2} = \frac{3S}{2h^2}$$

ここで、S：曲げ破壊荷重(N)

R：曲げ強度(N/mm²)

F：破壊荷重(N)

L：スパン(mm)

b：試料の幅(mm)

h：破断面の最小厚さ(mm)

方法 I で作製した成形体ではおよそ26MPaと大きな曲げ強度を示したのもあったが、3MPa程度の小さな曲げ強度の成形体もあった。一方、方法 II で作製した成形体の曲げ強度はほぼ全てが20MPa以上であり安定した曲げ強度を示した。

方法 I で作製した成形体の曲げ試験後の断面の電子顕微鏡写真を図 8 に、方法 II で作製した成形体の曲げ試験後の断面の電子顕微鏡写真を図 9 に示す。撮影倍率は図 8、図 9 ともに70倍である。図 8 (a)の電子顕微鏡写真から、方法 I で作製した成形体において曲げ強度が3.6MPaの試験片の断面には大きな気孔が存在していることが分かる。プレス成形時に金型に投入したフライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物の混合試料の粒子間に生じた空隙がジオポリマーとして固化した後に気孔として存在したとも考えられる。一方、方法 I で

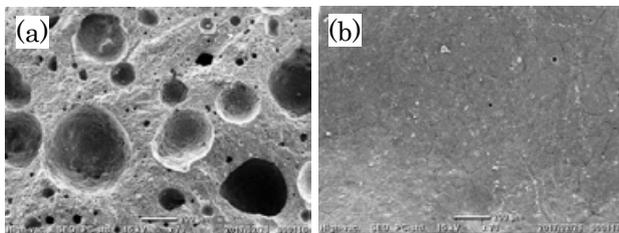


図 8 方法 I で作製した成形体の曲げ試験後の断面の電子顕微鏡写真
(a)曲げ強度3.6MPa (b)曲げ強度26.0MPa

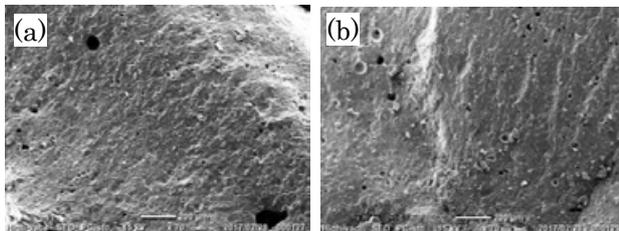


図 9 方法 II で作製した成形体の曲げ試験後の断面の電子顕微鏡写真
(a)曲げ強度33.9MPa (b)曲げ強度35.9MPa

作製した成形体で曲げ強度が26.0MPaの試験片 (図 8 (b))及び方法 II で作製した成形体の断面の電子顕微鏡写真 (図 9 (a)及び(b))では大きな気孔が見られなかった。方法 II ではフライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物の混合試料を80℃で2時間予め加熱することでポリマー化が始まっており、金型に投入後も試料の粒子間に空隙が生じず、その結果ジオポリマーとして固化した後に気孔がほとんど存在しなかったためと推察される。断面の電子顕微鏡写真からも分かるように、気孔の少ない成形体ほど曲げ強度が大きくなることが分かる。方法 II で作製した試験片では曲げ強度のばらつきも少なく、またプレス時間も短時間であるため、本研究の結果では実際の製造においては方法 II が適した方法であると考えられる。

4. 結び

フライアッシュとメタケイ酸ナトリウム5水和物を用いて乾式混合により不焼成材料 (ジオポリマー)の合成を試みた。その結果、50℃以上の加熱で脱水縮合反応が開始され、ジオポリマーが合成されることが分かった。プレス機により作製した試料片の曲げ強度を測定したところ、30MPa以上の強度を有する試験片も作製可能であることが分かった。

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) 福原徹, 永縄勇人 : あいち産業科学技術総合センター研究報告, **5**, 66(2016)
- 5) 中村尊郁, 高岡昌輝, 大下和徹, 塩田憲司 : 第23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 575 (2012)