

# 能登珪藻土を利用したムライト質多孔体の 製造技術の研究

佐々木直哉\* 北川賀津一\*

軽量で断熱性の高い耐火断熱レンガの開発を目的に、多孔質で断熱性の高い能登珪藻土とムライト結晶析出のために水酸化アルミニウムを用い、1300℃以上の耐熱温度をもつ最適な配合割合について検討した。また新たな気孔形成技術として軽量気泡コンクリートの製造で利用されているアルミニウム微粒子による発泡法について検討した。その結果、能登珪藻土に水酸化アルミニウムを60-80%配合することで1300℃以上の耐熱温度をもつことが明らかとなった。さらにアルミニウム微粒子による発泡法では、1300℃の耐熱温度をもつ配合割合でアルミニウム微粒子を0.2%添加することでかさ比重0.59、圧縮強度0.88MPaの実用レベルのムライト質多孔体を得ることができた。

キーワード: 珪藻土, ムライト, 多孔体, 水酸化アルミニウム

## Production Technology of Porous Mullite Ceramics using Noto-diatomaceous Earth

Naoya SASAKI and Kazuichi KITAGAWA

In order to improve the heat resistance of Noto-diatomaceous earth and establish the replace technology of the pore formation by sintering sawdust, we investigated the mixed rate of Noto-diatomaceous earth and aluminum hydroxide having the heat resistance of 1300-1500℃ and the foaming method with metal fine particles using autoclaved lightweight concrete process. The mixed rate having the heat resistance of 1300℃ and 1400℃ was each 40-60% and 20-80%. In the mixed rate having the heat resistance of 1300℃ porous mullite ceramics which foamed at pH11-12 with the addition of 0.2% aluminum fine particles showed a bulk density of 0.59 and a compressive strength of 0.88MPa after sintering at 1300℃.

Keywords : diatomaceous earth, mullite, porous ceramics, aluminum hydroxide

### 1. 緒 言

能登珪藻土は、主に鉄鋼炉や焼却炉の断熱材用途で使用される耐火断熱レンガの原材料として古くから利用されている。このレンガは、おが屑の添加量調整により断熱性が制御され、900～1000℃の耐熱温度がある。しかし良質な原料確保の困難による耐熱温度の不安定化や、国内の木材加工減少によるおが屑供給量の不安定化などの課題がある。一方で、耐熱温度が高い1300～1500℃の耐火断熱レンガには粘土質原料が用いられ、焼成することで耐熱性や熱衝撃に強いムライト結晶が析出している。これらの耐火断熱レンガを利用する各種工業炉メーカーでは、近年の燃料高騰により省エネ対策が活発化し、従来の耐火断熱レンガより軽

量で断熱性の高いレンガの開発が求められている。

本研究では、軽量で断熱性の高い耐火断熱レンガの開発を目的に、多孔質で断熱性の高い能登珪藻土と分解温度が低くムライト結晶析出に有効的な水酸化アルミニウムを用い、1300℃以上の耐熱温度をもつレンガの開発に取り組んだ。また軽量化の新たな手法としてアルミニウム微粒子がアルカリ性のもとで反応し、水素が発生することで発泡する現象を利用したもので、軽量気泡コンクリートの製造方法として利用されている手法<sup>1)</sup>について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 配合割合の検討

500μmのふるい目を通した七尾産の乾燥珪藻土粉末と試薬の水酸化アルミニウム(和光純薬工業(株)製)を

\*化学食品部

用い、配合割合をそれぞれ50-50(以下同様にK50-A50と示す)、40-60、30-70、20-80と変えて乳鉢で混合後、ハンドプレス成形機(ENERPAC製 WPM-20)によりφ30mm×15mmの成形体を作製した。この成形体を電気炉((株)モトヤマ製 ST2035D)にて10°C/minで昇温し、水酸化アルミニウムの分解温度付近である300°Cで2h保持後、それぞれ1300、1400、1500°Cで2h保持し焼成した。この焼成体について焼成収縮率は、焼成前と焼成後の径の寸法変化から算出した。再加熱収縮率は、焼成体を電気炉にて所望の耐火温度で12h保持の条件で加熱後、径の寸法変化から算出した。焼成後の結晶相同定は、卓上型X線回折装置(ブルカー・エイエックスエス製 D2 PHASER)を用いて行った。

## 2. 2 アルミニウム微粒子による発泡法

前節で示した所望の配合割合の能登珪藻土と水酸化アルミニウムを攪拌機により水分60%の泥しよう状態とした。pHは水酸化カルシウム(和光純薬工業(株)製)の添加量を1、2、5%と変えて調整した。pH調整した泥しようにアルミニウム微粒子(大和金属粉工業(株)製)をそれぞれ0.1、0.2、0.5、1.0%添加し混合後、φ50mmの型枠に流し込み成形を行った。この成形体を100°Cで乾燥させ、電気炉にて10°C/minで昇温し300°Cで2h保持後、1300°Cで焼成した。この焼成体を切断機により直方体に切り出し、かさ比重はその質量と体積から算出した。圧縮強度は切り出した試料をオートグラフ((株)島津製作所製 AGS-500D)により測定し、焼成後の結晶相同定は卓上型X線回折装置を用いて行った。焼成体の気孔(穴)の大きさや形は、デジタルマイクロスコープ((株)キーエンス製 VHX-900)やX線CT(東芝ITコントロールシステム(株)製 TOSCANER-32250μhd)を用いて観察した。またX線CT像から画像処理ソフト((株)三谷商事製 Win ROOF ver.5.7.0)により気孔径分布を解析した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 配合割合の検討

図1に各配合割合と焼成温度による焼成収縮率と再加熱収縮率の変化を示す。焼成収縮率は各配合割合とも焼成温度の上昇とともに大きくなるが、水酸化アルミニウムの配合割合が増加すると小さくなっている。これは、図2に示す1300、1500°Cで焼成後の結晶相から、水酸化アルミニウムの配合割合の増加により耐熱

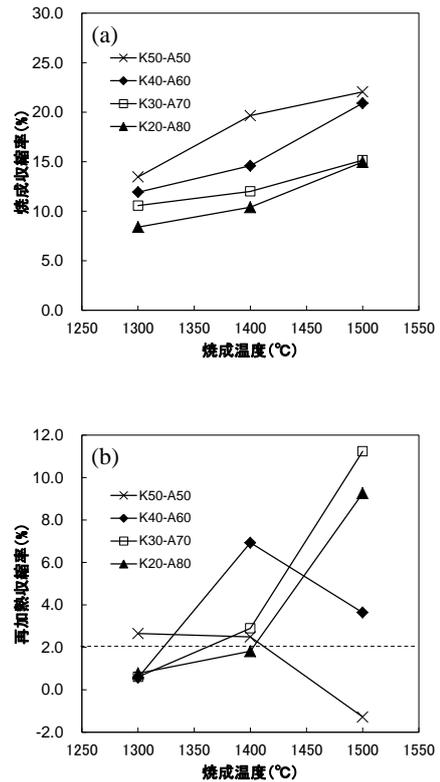


図1 各配合割合と焼成温度による各物性値の変化 (a)焼成収縮率, (b)再加熱収縮率

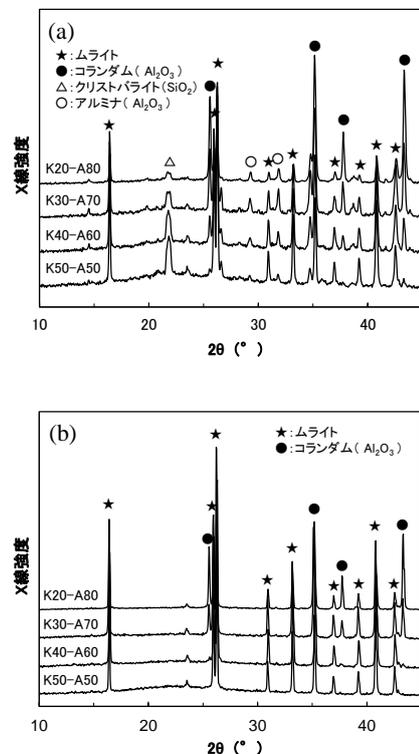


図2 各配合割合による焼成後のX線回折パターン (a)1300°C, (b)1500°C

性の高いコランダム析出量が増加し、耐熱性が向上したため焼成収縮率が小さくなったと考えられる。また再加熱収縮率は各焼成温度で再度加熱した後の収縮率を示しており、耐火断熱レンガの規格である2%以下となる水酸化アルミニウムの配合割合は、1300℃で60%以上、1400℃で80%以上必要であることが明らかとなった。1500℃では水酸化アルミニウムの配合割合が80%以上でも2%以下には収まらなかった。また配合割合が50%では、高温で試料が発泡状態となり膨張したため再加熱収縮率が0%以下を示したと考えられる。

### 3. 2 アルミニウム微粒子による発泡法

#### 3. 2. 1 pHの影響

上記の結果から、1300℃の耐熱温度をもつ配合割合（能登珪藻土40%：水酸化アルミニウム60%）で、アルミニウム微粒子の添加量を1%に固定しpHの影響を検討した。図3に水酸化カルシウムの添加量による1300℃焼成体のX線回折パターンを示す。水酸化カルシウムを添加することでCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の結晶の析出が認められたが、耐熱性に影響を及ぼすことはなかった。図4にpHによる1300℃焼成体のかさ比重の変化を示す。水酸化カルシウムの添加量の増加とともにpHがアルカリ性に変化している。pHが8付近ではアルミニウム微粒子の反応が起こらずかさ比重に変化は認められないが、pH11付近ではアルミニウム微粒子の反応が起こり発泡するためかさ比重が0.4まで下がっている。さらにpH12以上では反応が活発になるためかさ比重が0.2まで下がる。図5に水酸化カルシウムの添加量による1300℃焼成体の光学顕微鏡写真を示す。水酸化カルシウムの添加量が0%と1%では、pHが低いためアルミニウム微粒子の反応による気孔は認められなかった。しかし水酸化アルミニウムの添加量が2%と5%では、気孔径の大きさに違いが認められた。これは、2%では反応性が低くゆっくり反応が進むため、水素の発生によりできた気孔が合体し1mm以上の大きな気孔が形成されたと考えられる。これに対し5%では反応性が高く一気に反応が起こるため、気孔が合体することなく1mm以下の小さな気孔が多数形成されたと考えられる。

#### 3. 2. 2 アルミニウム微粒子添加量の影響

アルミニウム微粒子添加量の影響を検討するため、水酸化カルシウムの添加量を2%に固定し試作を行っ

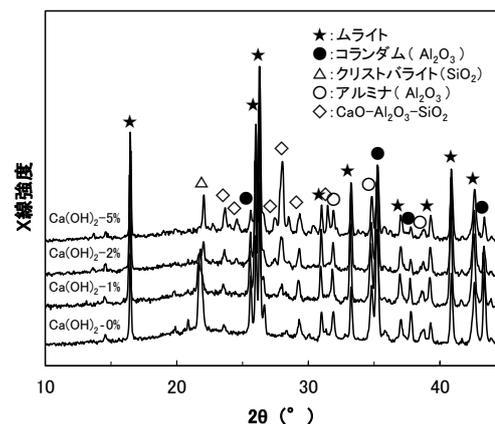


図3 水酸化カルシウムの添加量による1300℃焼成体のX線回折パターン

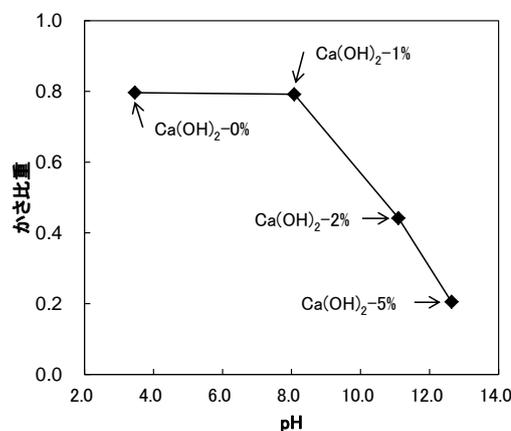


図4 pHによる1300℃焼成体のかさ比重の変化

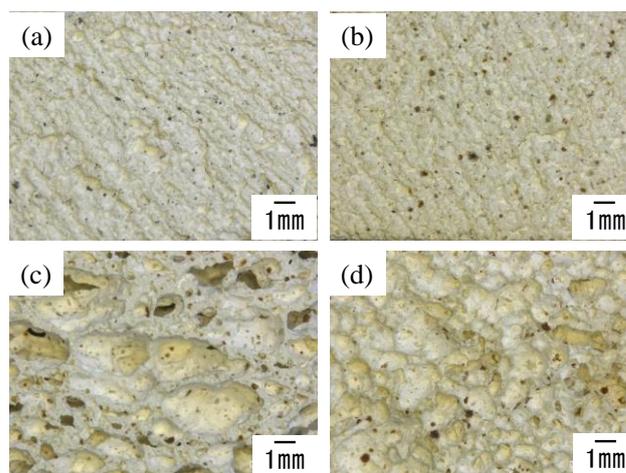


図5 水酸化カルシウムの添加量による1300℃焼成体の光学顕微鏡写真(a)0%, (b)1%, (c)2%, (d)5%

た。図6にアルミニウム微粒子の添加量による1300℃焼成体のかさ比重と圧縮強度の変化を示す。かさ比重、圧縮強度ともアルミニウム微粒子の添加量の増加とともに減少している。しかし、アルミニウム微粒子の添加量が0.5%以上ではかさ比重、圧縮強度とも変化していない。この結果からアルミニウム微粒子を0.2%添加することでかさ比重0.59、圧縮強度0.88MPaの実用レベルの物性値<sup>2)</sup>(A5級：耐熱温度1300℃、かさ比重0.58、圧縮強度0.98MPa)を得ることができた。図7、8にアルミニウム微粒子の添加量による1300℃焼成体のX線CT像と気孔分布を示す。気孔の大きさは、アルミニウム微粒子の添加量の増加とともに気孔が大きくなっている。気孔の形も平面図と側面図で異なり、比較的大きな気孔は横に潰れたような平板状になっている。また気孔径分布は、アルミニウム微粒子の添加量の増加とともに0.5mm以下の気孔が減少し、1.0mm以上の気孔が増加している。ただしアルミニウム微粒子の添加量に関わらず気孔数の割合で半分以上は0.5mm以下の小さい気孔であることを示している。このようにアルミニウム微粒子の添加量による気孔の大きさや形状及び分布の変化を把握することができた。

#### 4. 結 言

能登珪藻土と水酸化アルミニウムを用いた1300℃以上の耐熱温度をもつ配合割合と、アルミニウム微粒子による発泡法について検討した結果を以下に示す。

- (1) 能登珪藻土と水酸化アルミニウムを用いた1300、1400℃の耐熱温度をもつ最適な配合割合は、それぞれ40-60%、20-80%であることが明らかとなった。
- (2) 1300℃の耐熱温度をもつ配合割合でpHを11~12に調整し、アルミニウム微粒子を0.2%添加することでかさ比重0.59、圧縮強度0.88MPaの実用レベルのムライト質多孔体を得ることができた。

以上のことから、実用上の製造コスト面等で課題はあるが、粘土質れんがに代わる新しいれんがを開発することができた。

#### 参考文献

- 1) 寺村敏史. ALC(軽量気泡コンクリート). セラミックス, 2008, vol.43, no.2, p.126-129.
- 2) 社団法人日本セラミックス協会. セラミック工学ハンドブック[応用]. 技報堂出版, 2002, p.897.

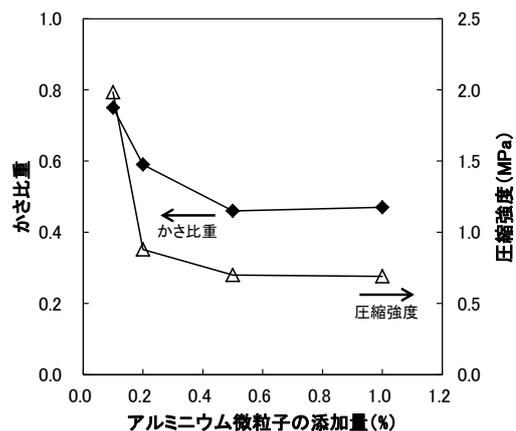


図6 アルミニウム微粒子の添加量による1300℃焼成体のかさ比重と圧縮強度の変化

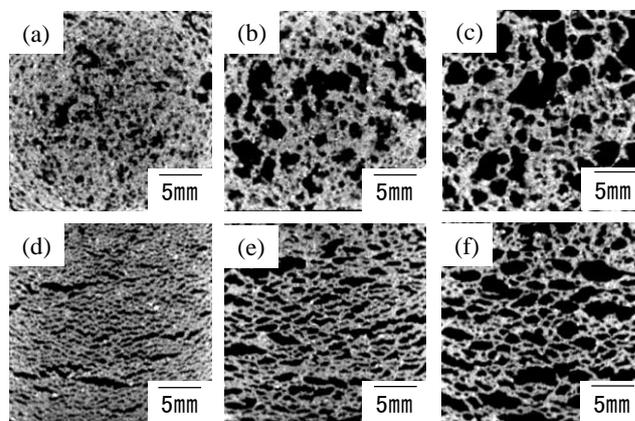


図7 アルミニウム微粒子の添加量による1300℃焼成体のX線CT像(平面図：(a)0.1%, (b)0.2%, (c)0.5%, 側面図：(d)0.1%, (e)0.2%, (f)0.5%)

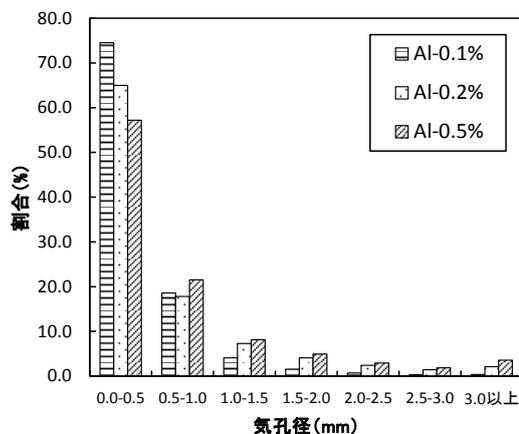


図8 アルミニウム微粒子の添加量による1300℃焼成体の気孔径分布の変化