

新規無機硬化体の合成とその応用

塩野 剛 司*

1. はじめに

地球環境問題、とりわけ地球温暖化の問題は国際的にも高い関心が持たれている。特にその原因である二酸化炭素の削減は早急に解決しなければいけない問題の一つである。セメント系材料は、製造コストが低く、私たちの社会にとって欠くことのできない無機材料である。しかし、一方ではその製造過程で多くのエネルギーの燃焼による二酸化炭素を排出すると共に、原料の分解によっても多量の二酸化炭素を排出している。このような二酸化炭素による環境負荷を低減するためにも新しい無機硬化体の開発が望まれている。

メカノケミストリーは、機械的エネルギーを粉体に加えることによって、化学反応性を向上させ粉体自身に新たな機能を持たせるということであり興味を持たれている。筆者は、メカノケミカル現象を利用して、カオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、ギブサイト ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、ベーマイト (AlOOH) などと水ガラスとの反応によって強度が高く、耐水性の優れた無機硬化体を作製できる可能性を報告した¹⁾。その硬化機構として、ガラス中で中間酸化物として働く原料粉体中のアルミニウムイオンが水ガラスへ溶出、さらに、ガラス形成酸化物として作用し、水ガラスを硬化させているものと示唆された。

本研究では、天然鉱物であるカオリンのメカノケミカル現象を調べ、その現象を利用し、珪酸水溶液（水ガラス）との反応によって新しい無機硬

化体の作製を試みると共に、その生成機構を検討した。さらに、合成された硬化体をさらに熱処理し、機能性材料への応用を検討した。

2. 実験方法

図1に本実験で開発した新しい無機硬化体の作製手順を示す。出発原料にはジョージアカオリンを用いた。その平均粒子径は約 $2.4\mu\text{m}$ 、比表面積は $14.7\text{m}^2/\text{g}$ である。カオリンの活性化には、媒体攪拌型の粉砕器 (DCPミル) を用いた。1 mm ϕ のジルコニアボールを粉砕室の98%に充填し、さらにカオリン15mass%のスラリーをその隙間に満たし、ローター回転速度700rpmの条件で粉砕処理を行った。粉砕後のカオリンについて、結晶構造の変化をX線回折 (XRD; X-ray Diffraction) 分析、熱分析、粉砕の程度をBET法で評価し、走査型電

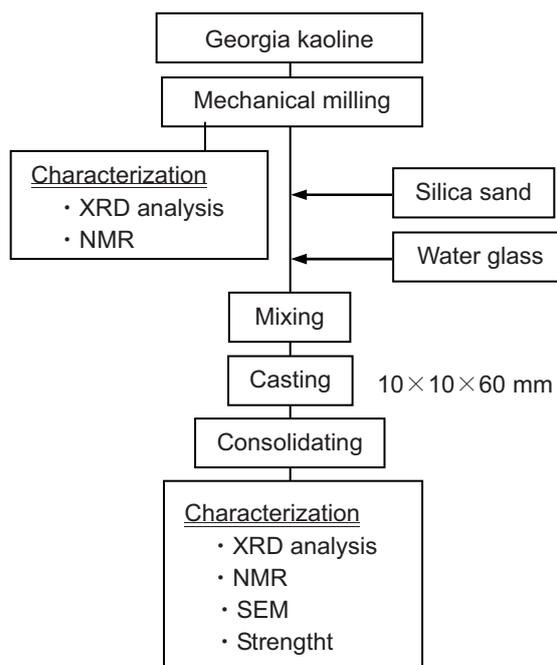


Fig.1 Procedure of preparing new consolidated material.

* 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
物質工学部門 准教授

子顕微鏡 (SEM ; Scanning Electron Microscope) で微細構造の変化を調べた。さらに局所構造の変化を調べるために、アルミニウムの配位状態に注目し、 ^{27}Al MAS NMRスペクトル測定を行った。

硬化体の作製には、0～8時間粉碎処理したカオリンをろ過、 110°C で乾燥後、乳鉢で粗砕して目的のメカノケミカル活性化カオリンを調製した。この粉末に水ガラス、フィラーとしてケイ砂を加えて、自動混合器で十分混合した後、シリコンゴム製の型 ($10\times 10\times 60\text{mm}$) に流し込んで硬化体を作製した。得られた硬化体については、三点曲げによる強度測定、耐水性の評価、SEMによる組織観察を行った。さらに、硬化の機構を調べるために、ケイ砂を加えない硬化体を作製しXRD分析をすると共に、 ^{27}Al MAS NMRスペクトル測定を行った。

3. 結果と考察

粉碎による出発原料のカオリンの構造変化をXRD分析した結果を図2に示す。粉碎時間の進行と共に、回折強度は低下し、ブロードになっている。このような回折強度の低下は、粒子径の減少と非晶質化による内部歪みの増加に起因するものである²⁾。特に、(00 l)面の回折強度の低下が他の面の回折強度に比べ著しいことから、c-面に垂直な方向の破壊が優先的に起こっていることが分かる。このことは、SEMの観察からも確かめられ、破壊の進行に伴い板状のカオリン粒子の周りから小さな粒子が削り取られていく様子が観察された。

図3は、破壊の程度を調べるために比表面積を測定した結果である。また、比較のために乾式で粉碎した時の結果も合わせて示す。粉碎と共に比表面積は急速に増加し、粉碎時間が6時間で粉碎限界に達し、それより長く粉碎すると比表面積は緩やかに減少することが分かる。この結果は、

XRD分析 (図2) の回折強度の低下とよく似た傾向を示し、比表面積の増加が、a-面、b-面の破壊に対応していることを示唆している。また、粉碎時の投入エネルギーの差にも起因するが、粉碎限界に達するまでの時間は乾式粉碎の方が短く、比表面積の増加も少なかった。

粉碎による局所構造の変化を調べた結果を図4に示す。通常、カオリン中のAlの配位数は6であるが、粉碎により4配位および5配位のAlが現れてくることが分かった。このような低配位状態のAlは不安定であるので、粉碎後のカオリンは反応

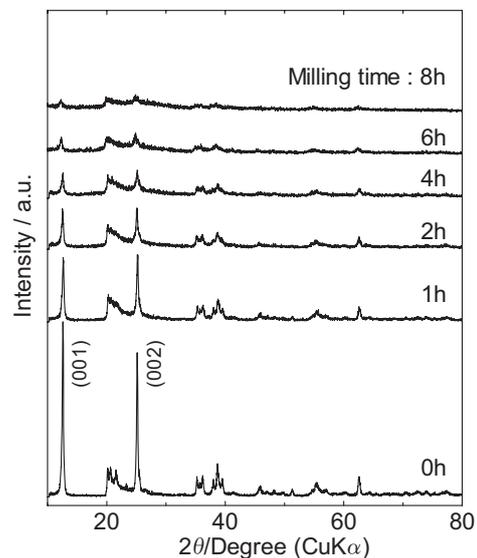


Fig.2 XRD patterns of wet-milled kaoline powder.

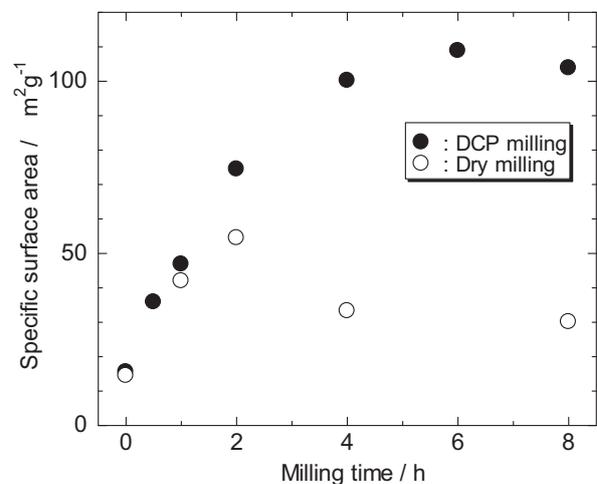


Fig.3 Effect of milling time on specific surface area.

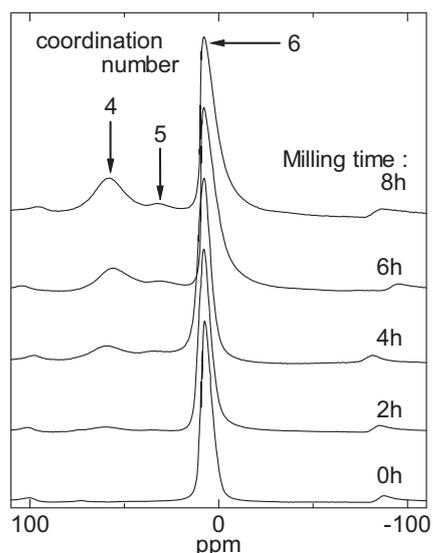


Fig.4 ^{27}Al MAS NMR spectra of milled kaoline.

性に優れているものと推察される。

これらの未粉碎および粉碎したカオリンを水ガラスと反応させた結果、未粉碎のものは数日間静置しておいても硬化現象は認められなかった。一方、粉碎することによって硬化が促進され、粉碎時間が4時間以上の場合には、水ガラスと混合後、数分で硬化することが分かった。さらに、粉碎処理したカオリンを用いて作製した硬化体の強度は、粉碎時間と共に増加し、優れた耐水性を示した。

この硬化の反応機構を探るために、硬化体中のAlの局所構造を調べた結果を図5に示す。水ガラスとの反応によって、4配位状態のAlの増えていることが分かる。さらに、その増加の程度は粉碎が進むにつれて大きくなっていることも分かる。粉碎して処理したカオリンを用いた時の硬化体が、XRD分析で非晶質状態であったことを考慮すると、このような4配位状態のAlは中間酸化物として、ガラス中でネットワークを形成しているものと判断できる。すなわち、粉碎によって水ガラス中に溶出したAlイオンが、水ガラス中で SiO_4^{2-} からなるクラスターの重合を促進させ、硬化体が形成したものと考えられる。

4. 新規無機硬化体の応用

今までの実験結果より、合成された硬化体は、シリコン、アルミニウム、アルカリの非晶質ゲルの形成によって、硬化しているものと判断できる。したがって、このゲルはゼオライト前駆体となりうる可能性があり、そこで出発原料の組成比を、シリコン：アルミニウム：アルカリ=1：1：1になるように秤量し、熱処理後、結晶相を調べた結果を図6に示す。ただし、組成比を揃えるために加えたアルミニウム源はメカノケミカル処理した水酸化アルミニウムを添加した。熱処理を行う前の硬化体は、水酸化アルミニウムに起因するブロードな回折が 18° 付近にわずかに認められる。熱処理温度が 60°C という低い温度にもかかわらず、フォージャサイト、ゼオライトAの生成が確認でき、 100°C の熱処理では、ほぼ単一相からなるゼオライトA硬化体を作製できることが認められた。このゼオライト硬化体は、鉛、カドミウムなどの重金属に対して優れた除去特性を有していることも認められた。図7は、熱処理前後の微細構造を観察した結果である。熱処理温度は 100°C である。熱処理前の非晶質状態の硬化体は、サブミクロン

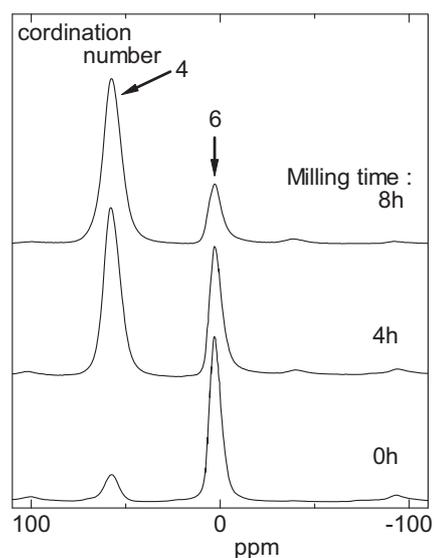


Fig.5 ^{27}Al MAS NMR spectra of consolidated body prepared by using milled kaoline.

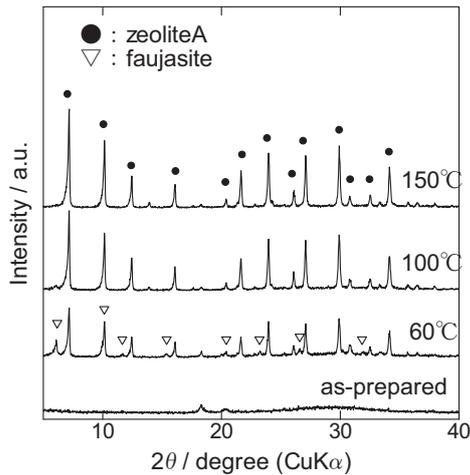


Fig.6 XRD patterns of consolidated bodies prepared using mechanically activated powders and sodium silicate solution (water glass).

からなる粒子の集合体が緻密に凝集しているのに対し、熱処理後の硬化体は、ゼオライト A 特有の立方体の結晶粒子から構成されていることがよく分かる。この結果は、図 6 の XRD 分析の結果をよく反映していると判断できる。

5. まとめ

カオリンを湿式粉碎し、その構造および反応性の変化を調べると共に、メカノケミカル効果を利用した新しい無機硬化体の作製の可能性およびその応用について検討した結果、以下の結果を得た。

- ・ 粉碎処理により、比表面積が著しく増加し、

それに伴い回折強度が低下（半値幅が増加）した。また、湿式粉碎でもカオリン中の結晶水の脱離が起こっていることが推察された。

- ・ 粉碎後のカオリンは、アルカリ溶液へのアルミニウム、シリコンの溶出が著しく向上した。
- ・ 活性化処理したカオリンと水ガラスとの反応により、硬化現象が起こり、新しい無機硬化体の作製できる可能性が明らかになった。さらに、この硬化機構はアルミニウムが非晶質ゲルのネットワーク形成に大きく寄与していることが分かった。
- ・ 得られた硬化体を熱処理することによって、任意の形状に成形可能なゼオライト硬化体を作製できることが明らかになった。今まで微粉末でしか合成できなかったゼオライトを、バルク状で作製できる技術が確立できれば、ゼオライトの新しい用途が期待できる。

参考文献

- 1) Shiono, M. Inoue, T. Nishida, M. Kitamura and M. Kamitani, Proc. 6th Japan International SAMPE Symposium (A New Perspective in Advancement of Materials), 171 (1999).
- 2) カリティ, “X線回折要論”. アグネ (1980) pp.256-266.

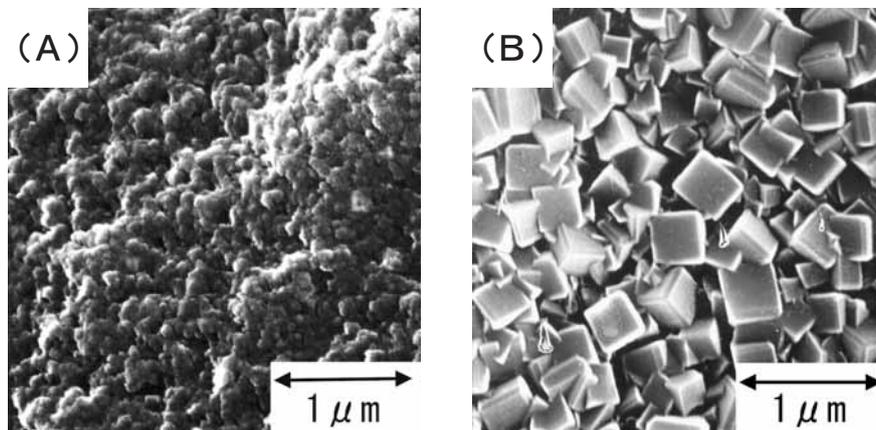


Fig.7 Microstructures of consolidated body (A) before and (B) after heat-treatment at 100°C.