

# フライアッシュとリン酸アルミニウムとの複合材の性質

PROPERTIES OF COMPOSITES USING FLY-ASH AND ALUMINUM PHOSPHATE

小島 昭\*・星井進介\*\*・山口直人\*\*\*・大谷杉郎\*\*\*\*

by Akira KOJIMA, Shinsuke HOSHII, Naoto YAMAGUCHI and Sugio OTANI

## 1. 緒言

我が国の石炭火力発電所で発生する石炭灰の排出量は年間約 500 万トンに達している<sup>1)</sup>。その内、最も排出量の多いフライアッシュは、55%が埋め立て処分されている。しかし、石炭灰からの重金属の溶出による汚染問題と共に、今後は大規模な灰捨て用地の確保が困難になることが予想され、熔融処理による減容、無害化手段が研究されている<sup>2)</sup>。フライアッシュは、コンクリート混和材、瓦及び煉瓦などに利用されているが、排出量が多いため廃棄処分量は、今後も増加することが予想されることから、新たな再資源化技術の開発が求められている。その一つに、フライアッシュと粘土鉱物(ベントナイト)との混合物から、900℃での焼成により多孔質セラミックスを調製する研究が行われているが<sup>3)</sup>、エネルギーの消費効率や炉の保全性などの面から、焼成処理温度は低い方が好ましい。

本研究は、石炭灰の建築材料や耐火物、プレセラミックス微粉末原料などとしての利用を目指して、フライアッシュとリン酸アルミニウムを原料として高強度・高耐熱性の無機系複合材料を 300℃程度

の低温で作製することを目的とした。そして、フライアッシュとリン酸アルミニウムとの複合材の作製条件が、複合材の力学的特性及び耐熱性に与える影響について、基礎的検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料

フライアッシュは黒色の微粉末で、オーストラリア産炭を原料として、化学工場燃焼プラントから排出されたものをそのまま使用した。フライアッシュの組成は蛍光 X 線分析装置により、加熱に伴う減量挙動は熱重量分析装置により測定した。蛍光 X 線分析装置で求めたフライアッシュの化学組成を表 1 に示した。フライアッシュの空气中 1000℃までの減量曲線を図 1 に示す。この熱処理によりフライアッ

表 1 Composition of fly-ash.

| Composition                    | (wt%) |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 58.2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24.7  |
| K <sub>2</sub> O               | 8.0   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.2   |
| CaO                            | 2.6   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.8   |
| MgO                            | 0.5   |
| SO <sub>3</sub>                | 0.5   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.5   |

\*群馬工業高等専門学校 教授 物質工学科(〒371-8530 前橋市鳥羽町 580)、\*\*群馬工業高等専門学校 文部技官 物質工学科、\*\*\*群馬工業高等専門学校 専攻科 環境工学専攻、\*\*\*\*東海大学 特別研究員教授 総合科学技術研究所

シユは明灰色に変化した。重量減少は 440°C 付近から始まり、700°C までに 11% の重量減少率を示した。この結果より、本実験で使用したフライアッシュ中の未燃焼炭素成分は 11% であることがわかった。川上らの報告<sup>4)</sup>では、減少率は 2.5% (12 試料の平均) であり、今回使用したフライアッシュは減少率が大きいことが認められた。フライアッシュの表面形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM、日立製作所、S-2050) で観察した (写真 1)。フライアッシュは特定の形状はなく、円盤状、楕円状、棒状、長方形など様々であり、大きさは 5~10  $\mu\text{m}$  程度のものが多く見られた。これは、加熱による重量減少率が大きいフライアッシュは、球形のものが少ないという結果<sup>4)</sup>と同様であった。

複合材のバインダーは、300°C 程度の低い焼成温度で硬化し、優れた耐熱性、耐水性を有する液状リン酸アルミニウム化合物を用いた。このリン酸アルミニウム化合物 (多木化学製、アシドホス 120M、以下 AP120 と略記) は、特殊セメントの一種であり、高温接着剤や耐火物バインダーの原料として用いられている<sup>5)-8)</sup>。AP120 は、第一リン酸アルミニウムを主成分とする液体化合物であり、その組成は表 2 の通りである<sup>9)</sup>。AP120 は 200°C までに加熱に伴う重量減少がほぼ終了し、200°C 及び 500°C で熱処理した時の X 線回折図形は、両者共、主に  $\text{AlPO}_4$  のピークを示すことが分かっている<sup>10)</sup>。P/Al 比が 2.3 の場合には、100°C から 140°C の熱処理で無定形リン酸アルミニウム ( $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) が生成した後、熱処理温度 200°C で  $\text{AlPO}_4$  が生成する、と報告されており<sup>11)</sup>、P/Al 比=2.49 の AP120 の場合も、同様の硬化反応が起こっているものと推察できる。また、AP120 の硬化反応速度を制御するための硬化剤として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 ( $\alpha$  型、バイカロックス、マルトー製、粒径 0.05  $\mu\text{m}$ ) を用いた。

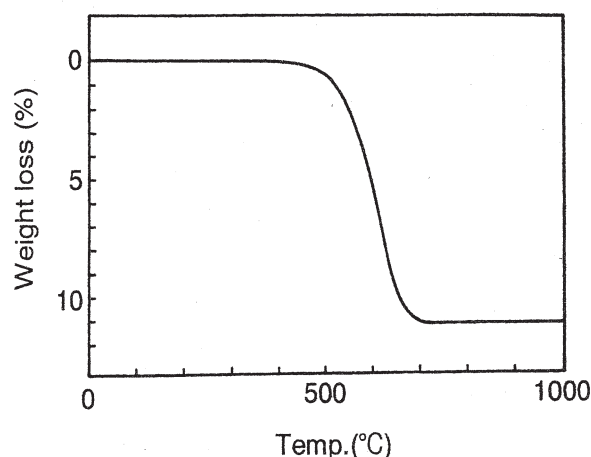


図 1 TG curve of fly-ash.

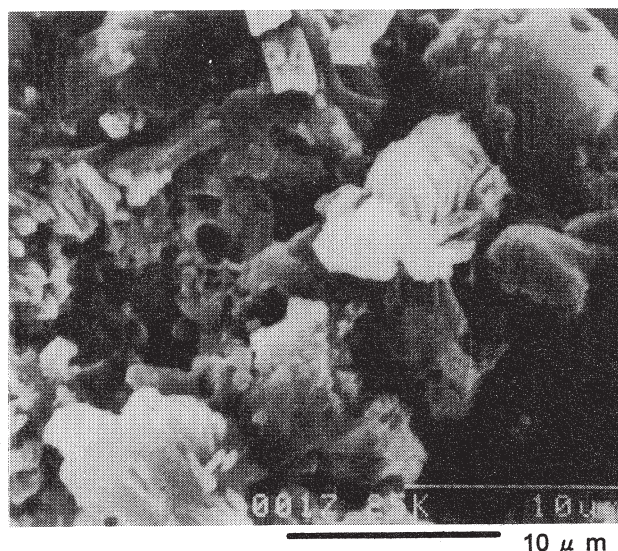


写真 1 SEM photograph of fly-ash.

## 2.2 複合材の作製

フライアッシュと AP120 とを同量混合し、その中に AP120 量の 10wt% の硬化剤 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末) 及び若干量の水を加え、所定時間混練した。所定時間の混練後、80°C で予備加熱を行い、固化した試料を粒径 300  $\mu\text{m}$  以下に粉碎し、金属製の型枠 (1.5×6cm) に充填した。これをホットプレス中で 34MPa に加圧しながら、80°C、150°C 次いで 200°C に各 1 時間ずつ加熱して成型した。放冷後、除圧して型枠から試料を取り出し、電気炉中で 300°C、2 時間の熱処理を行い、複合材 (1.5×6×0.5cm) を作製した。調製

表 2 Composition and several properties of AP120.

| Chemical composition           | (wt%)                  |
|--------------------------------|------------------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 31.00                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.95                   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.55                   |
| MgO                            | 0.94                   |
| H <sub>2</sub> O               | 57.56                  |
| P/Al molar ratio               | 2.49                   |
| Viscosity (30°C)               | 200cps                 |
| Specific gravity               | 1.43 g/cm <sup>3</sup> |
| pH                             | 1.50                   |

した試料の外観は、黒灰色であった。得られた複合材は、3点曲げ試験により曲げ強度及びヤング率を JIS-R5210 に準じて求めた。強度試験時の支点間距離と試料厚さの比は 8、支点間距離は 40mm、クロスヘッドスピードは 1mm/min であった。ヤング率は曲げ強度試験時の荷重-たわみ曲線の初期直線部の傾きから算出した。そして、試験後の破断面を SEM で観察した。

また、複合材の耐熱性を検討するため、以下の実験を行った。複合材は、電気炉中にて、空气中 400°C/h の昇温速度で 1000°C まで加熱し、2 時間保持した際の重量減少率を測定した。さらに、次に示す 2 種類の熱衝撃試験を行った。(1)急速加熱試験：試料を室温から 1000°C に加熱した電気炉に入れ、複合材の外観変化を観察した。(2)急冷試験：1000°C で 1 時間加熱した試料を 4°C の水中に入れ、外観の変化を観察した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 複合材の力学的特性に及ぼす作製条件の影響

予備加熱時間が複合材の力学的特性に与える影

響について知るために、混練時間を 10 分として、予備加熱時間を変化させてフライアッシュ、AP120 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から複合材を作製した。得られた複合材の力学的特性(曲げ強度及びヤング率)と予備加熱時間との関係を図 2 に示す。複合材の曲げ強度は、予備加熱時間が 10 時間までの場合は 2MPa 程度であったが、12 時間では、18.9MPa と著しく高くなった。さらに、予備加熱時間が長くなるに従い曲げ強度はより高くなり、20 時間では 25.0MPa と、最大値を示した。しかし、予備加熱時間をさらに長くすると、曲げ強度は徐々に低下した。また、ヤング率も曲げ強度とほぼ同様の傾向を示し、予備加熱時間 20 時間の 19.3GPa が最大値であった。単位体積重量は予備加熱時間 20 時間の場合、1.69g/cm<sup>3</sup> であった。AP120 を加熱・硬化させる際には、140°C 付近で脱水による水分が蒸気となって発生し、AP120 が発泡するため緻密な試料を得ることができない<sup>10)</sup>。空隙が少ない緻密な構造を有し、力学的特性が高い複合材を得るには、AP120 に含まれる水分をホットプレスでの加熱処理前に効果的に除去する必要がある<sup>10),12)</sup>。本研究の場合は、予備加熱時間 18 時間あるいは 20 時間という条件で AP120 中の溶媒

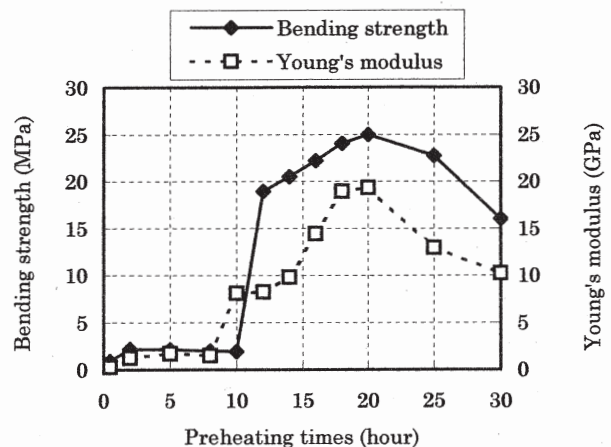


図 2 Bending strength and Young's modulus of composites prepared by various preheating times.

水が除去され、複合材中の空隙が減少した結果、力学的強度が向上したと考えられる。予備加熱時間が10時間以下の場合の力学的特性は、極めて低かった。その理由を調べるために、各々の予備加熱時間で処理した試料を乾燥器中で300℃まで加熱処理し、その時の試料の状態を観察した。その結果、10時間以下の予備加熱では、300℃までの昇温の際に試料表面に膨らみが生じ、断面には多くの空孔が認められた。これは、予備加熱時間が短いため試料の表面のみが乾燥し、内部がまだ十分に乾燥していなかったため、熱処理により発生した蒸気によって空孔の発生及び試料の膨張が起こったと思われる。同様の現象が本実験の場合にも起こったと考えられる。また、予備加熱が不十分で、蒸気が多く発生する状況では、バインダーであるAP120が型枠外部へ流出することもあり、高い力学的特性を持つ複合材を得ることができなかった。そして、予備加熱時間が25時間及び30時間と長くなると力学的強度は低下した。これは、水分の除去進行に従ってAP120自体の硬化反応が進み、バインダーとしての働きが低下したためと考えられる。また、予備加熱時間が異なる3種類の複合材の300℃までの重量減少挙動を測定すると、150℃までの減量挙動が大きく異なっていた(図3)。高い力学的強度を示した予備加熱時間18時間の場合、150℃以下での重量減少率が小さいことが認められた。従って、高い強度を有する複合材を得るには、適切な予備加熱時間で試料を前処理し、ホットプレスでの熱処理温度が低い段階での脱水反応を抑制することが必要であることがわかった。AP120は、溶媒である水分と脱水縮合により生成する水分とがあるが、溶媒水がその大半を占めている。これまでの結果から、溶媒水の多くを予備加熱処理によって除去することが、AP120を用いた複合材の力学的強度の発現につながると考えられる。

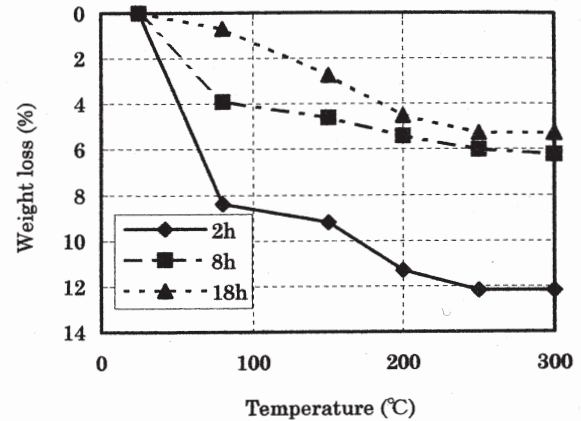


図3 Weight decrease behavior of composites prepared by various preheating times.

次に、混練時間が複合材の力学的特性に及ぼす影響について検討を行った。予備加熱時間を18時間として、混練時間(10分~8時間)を変えて複合材を作製し、力学的特性を測定した。その結果を図4及び表3に示す。混練時間が10分間の場合、単位体積重量 $1.59\text{g}/\text{cm}^3$ 、曲げ強度 $14.7\text{MPa}$ 、ヤング率 $7.5\text{GPa}$ であった。複合材の力学的特性は混練時間が長くなるにつれて向上し、混練時間4時間の時に、曲げ強度 $31.4\text{MPa}$ 、ヤング率 $20.6\text{GPa}$ と、最も高

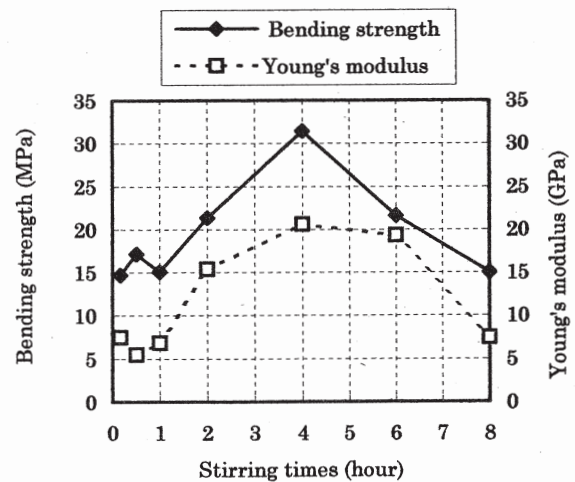


図4 Bending strength and Young's modulus of composites prepared by various stirred times.

表3 Mechanical properties of composites prepared by various stirred times.

| Stirred times (min) | Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ) | Bending strength (MPa) | Young's modulus (GPa) |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 10                  | 1.59                              | 14.7                   | 7.5                   |
| 30                  | 1.57                              | 17.2                   | 5.5                   |
| 60                  | 1.59                              | 15.1                   | 6.8                   |
| 120                 | 1.70                              | 21.3                   | 15.4                  |
| 240                 | 1.71                              | 31.4                   | 20.6                  |
| 360                 | 1.76                              | 21.6                   | 19.3                  |
| 480                 | 1.81                              | 15.0                   | 7.4                   |

い力学的強度を示した。その時の単位体積重量は、1.71g/cm<sup>3</sup>であった。

混練時間を変えて作製した複合材の曲げ強度測定後の破断面をSEMで観察した(写真2)。混練時間10分(写真2-1)と4時間(写真2-2)で作った複合材中のフライアッシュ表面は、AP120とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物の熱処理により生成した硬化物により被覆されていると考えられる。混練時間10分の場合には空隙が多く存在しており、フライアッシュは分散が不十分であると考えられる。それに対し、混練時間4時間の場合は、空隙が減少し緻密な構造を示していた。このことから混練時間4時間の場合に力学的強度が高いのは、フライアッシュがバインダー中に均一に分散されて緻密な構造が構築されたと共に、フライアッシュとバインダーとの接着力が向上したためだと考えられる。混練時間が4時間を超えると、複合材の力学的特性は低下する傾向を示した。これは予備加熱時間の場合と同様にAP120の脱水硬化反応が過度に進行したために、AP120の結晶水が分離し、バインダーとしての働きが低下したためと思われる。

本研究では、フライアッシュの再資源化を目指し

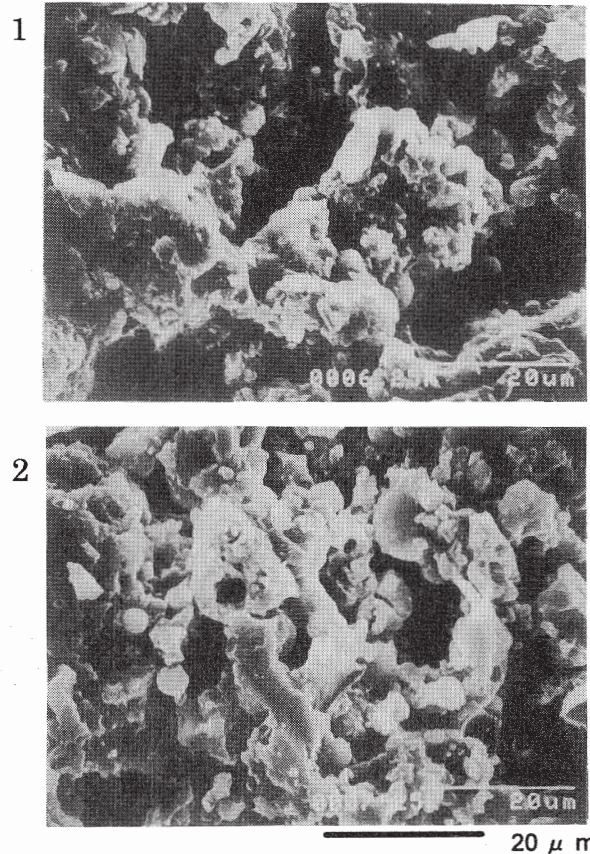


写真2 SEM photographs of broken-out section of composites.

Stirred times ; 1 : 10 minutes, 2 : 4 hours.

て、バインダーであるAP120と同量のフライアッシュを加えて複合材を作製した。しかしフライアッシュセメントの場合、フライアッシュ分量は30%であり<sup>13)</sup>、フライアッシュを多量に含む複合材料の力学的特性の検討は多くない<sup>14)-17)</sup>。曾根らは、フライアッシュの増加に伴いセメントの圧縮強度は直線的に低下し、フライアッシュを80%含む場合には5MPa以下になることを報告している<sup>15)</sup>。本研究でも、フライアッシュ含有量を下げることによって強度は向上すると思われる。今後は、さらに力学的特性の向上を目指し、炭素繊維などによる繊維補強について検討を行う予定である。

### 3.2 複合材の耐熱性

複合材を空气中で 1000℃まで加熱した際の重量減少率は 3.4%であった。AP120 を加熱して得られた硬化体及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末は、1000℃までの加熱では重量変化が見られないので、この重量減少の原因は、フライアッシュ中に 11%含まれる未燃焼炭素成分の酸化燃焼によるものと思われる。フライアッシュ、AP120、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各原料の混合比から計算すると、未燃焼炭素がすべて燃焼した場合には約 7%重量減少するはずであるが、実際は 3.4%であった。これは、AP120 と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の熱処理により生成した硬化物がフライアッシュの表面を被覆し、酸化燃焼を抑制したと考えられる。また、1000℃処理した複合材の外観には、ひび割れ等の欠陥が生じることはなかった。そして、複合材を急速加熱あるいは急速冷却する熱衝撃試験を行ったが、いずれの場合も試料に亀裂や破壊が生じることはなく、重量減少も認められなかった。これらの高い熱的特性は、AP120 の組成と熱処理物の構造に起因している。AP120 に充填材の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 10wt%添加することによって、マトリックス中の P/Al 比は 1.17 になる。安藤らは、P/Al 比が 1 に近づくと AIPO<sub>4</sub> を主な構成成分とする結晶相が形成されると報告している<sup>18)</sup>。AP120 に加える Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を変化させた場合、熱処理物の構造に違いが見られた。その結果を図 5 に示す。本研究の場合と同様に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 10wt%添加した AP120 を加熱して得られた硬化体の X 線回折結果からは、AIPO<sub>4</sub> の強い回折線が認められた。AIPO<sub>4</sub> は、Stone らが示した状態図より融融点が 2000℃程度であることが推察されることから<sup>19)</sup>、この AIPO<sub>4</sub> の形成が、複合材の高い耐熱性、耐熱衝撃性の要因と思われる。

#### 4. 結論

フライアッシュと AP120 を原料として、300℃での熱処理により高い力学的特性と耐熱性を有する

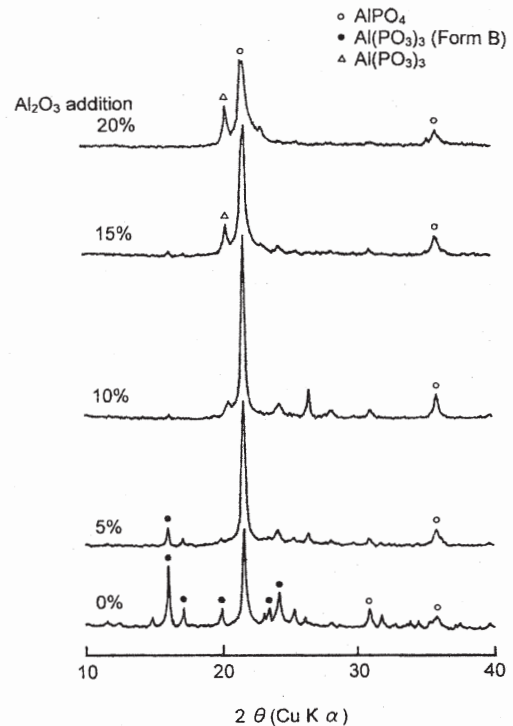


図 5 X-ray diffraction patterns of solidified AP120 with the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder.

無機系複合材料の作製を試みた。複合材の作製の際には、複合材のマトリックスとなる AP120 の水分除去の制御が重要であった。高い力学的特性を有する複合材を得るには、予め余分な水分(主に溶媒である水分)を除去することで、ホットプレス加熱時の発泡を抑え、空隙の少ない緻密なマトリックスを形成することが必要であり、特に 150℃以下の低温域での脱水による重量減少を小さくすることが重要であることがわかった。複合材の力学的特性は、フライアッシュと AP120 の予備加熱時間及び混練時間に依存し、両者の検討によって単位体積重量 1.71g/cm<sup>3</sup>、曲げ強度 31.4MPa、ヤング率 20.6GPa という力学的特性を有する複合材が得られた。そして、複合材に対する耐熱性の検討結果から、空气中 1000℃まで加熱した際の重量減少率は 3.4%と小さく、急速急冷による熱衝撃試験でも良好な結果を示した。また、フライアッシュと AP120 の混練処理を充分に行うことは、力学的特性を高めるだけな

く、フライアッシュ表面に AP120 が被覆して酸化防止被膜としての働きをすることにより、耐熱性の向上に寄与できることが認められた。

得られた複合材は、セラミックスタイルやボード、ブロックなどの無機系の建築材としての利用が期待できる。今後は、使用する原料の相違や混合条件、複合材の作製条件が、力学的強度発現に及ぼす影響についての知見を得ると共に、複合材の耐久性能に関しても検討を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) O.E.Manz, Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products, Proceedings of 10th Coal Ash Symposium (1993).
- 2) 西野順也・田原賢一, J.Ceram.Soc.Japan, 106 [11] pp.1117-1123 (1998).
- 3) 小泉公志郎・羽田野真・露木尚光, J.Ceram.Soc.Japan, 106 [9] pp.899-903 (1998).
- 4) 川上俊器・原 稔明・自閑茂治・日野浩二, セメント・コンクリート, No.538, pp.50-58 (1991).
- 5) 塩田政利・加藤泰三・沼田秀二, 旭硝子研究報告, 16, pp.89-98 (1966).
- 6) 塩田政利・加藤泰三・沼田秀二, 旭硝子研究報告, 20, pp.93-102 (1970).
- 7) 山田興一・橋本忠紀・古海好則, セラミックス, 11, pp.785-793 (1976).
- 8) 谷口泰造, セラミックス, 1, pp.66-71 (1966).
- 9) 多木化学(株)技術資料
- 10) 大谷杉郎・武田章義・長井遵正・林 利幸・金子友彦・星井進介・小島 昭, 炭素, No.170, pp.266-272 (1995).
- 11) 津波古充朝, 化学の領域, vol.37, No.3, pp.194-204 (1983).
- 12) 星井進介・小島 昭・大谷杉郎, 炭素, No.170, pp.273-279 (1995).
- 13) JIS-R 5213
- 14) 曾根徳明・谷川公一・加藤将裕, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.726-731 (1996).
- 15) 曾根徳明・谷川公一・加藤将裕, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.738-743 (1996).
- 16) 浦部和順・岸上敦志, 日本セラミックス協会第9回秋季シンポジウム講演予稿集, pp.420 (1996).
- 17) 川口修宏・河野 清・森内誠司, 第49回セメント技術大会講演集, pp.144-149 (1995).
- 18) 安藤淳平・品田恒利・平岡源造, 窯協, 82 [12] pp.644-649 (1974).
- 19) P.E.Stone, E.P.Egan,Jr., and J.R.Lehr, J.Am.Ceram.Soc., 39 [3] pp.89-98 (1956).

(2000年7月14日受付 2001年3月19日受理)