蛭石-粘土系断熱材の強度などの性質に及ぼす 燐酸および燐酸塩添加の影響

椿 隆 行*・田 中 雅 美**

(*近畿大学理工学部応用化学科, **大阪府立大学工学部応用化学教室)

Effect of Phosphoric Acid and Phosphate Additives on the Strength and Other Properties of Heat-Insulators in the Vermiculite-Bond Clay System

By

Takayuki TSUBAKI* and Masami TANAKA**

(*Department of Applied Chemistry, Kinki University, Osaka, **Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture, Osaka)

The reactivity of phosphoric acid and dihydrogen phosphate additives with expanded vermiculite aggregates and with bond clays at firing temperatures of 800° and 1000°C was investigated from the measurements of X-ray diffraction, water absorption and pH value. The aggregates were prepared by the calcination at 1050°C of the vermiculites from Fukushima Prefecture, Japan and from Palaboroa area, N. E. Transvaal, S. Africa. The bond clays were Mitsuishi-pyrophyllite from Okayama Prefecture and kibushi-clay from Aichi Prefecture. The effect of the additives on the compressive strength of fired insulators of the expanded vermiculite-bond clay system is discussed in connection with the above reactivity investigation. A remarkable increase in strength was observed when magnesium dihydrogen phosphate was added as an additive: The strength was about 22 kg/cm² for the test-specimens obtained by the firing at 1000°C of the mixture of 15 expanded vermiculite, 10 kibushi-clay and 75 pyrophyllite by wt%, whereas the strength of about 39 kg/cm² was achieved when 1.5 wt% magnesium dihydrogen phosphate was added into the mixture. This is attributed to the formation of bridge bonds due to both reactions of magnesium dihydrogen phosphate with magnesium oxide component in vermiculites and with aluminum oxide component in bond clays. Little or no change in strength was observed when aluminum dihydrogen phosphate was added. This is connected with the X-ray diffraction evidence that aluminum dihydrogen phosphate does not appreciably react with vermiculites though reacts with bond clays. The thermal conductivity shows a small decrease with increasing the content of additives. This corresponds to the porosity increase due to the dehydration condensation of the additives on firing.

[Received July 15, 1971]

1. 緒 言

膨脹蛭石-粘土系断熱材の研究はかなり以前から行なわれてきた。たとえば、Pence と Blount¹⁾は蛭石-テクサス粘土系の軽量タイルへの応用、Rea²⁾は蛭石-ベントナイト系軽量構造材の製造、Hitner³⁾はベントナイトとカオリンを、Gitter⁴⁾はベントナイトと可塑性粘土をそれぞれ結合材主成分とした蛭石質断熱材についての研究、Robinson⁵⁾は比較的少量のパイロフィライトを含ませカオリンを結合材主成分とした蛭石-粘土系の押出およびプレス成型について試験研究などを行なっている。これらの結果から一般に望まれることは、成型物の焼成

線収縮率(3~9%の線収縮率)を減少させ、強度の一層の向上を図ることである。

著者らはさきに、蛭石-粘土系断熱材の結合材主成分として蠟石を用い、木節粘土、ベントナイトおよび酸性白土などの適量を副成分として加えることによって、焼成線収縮率を著しく減少させることができることを示した(たとえば蠟石 75~80, 木節粘土 10, 蛭石 10~15 wt%, 1000°C 焼成後の線収縮率 0.8~0.9%)⁶⁾。

一方、蛭石-粘土系断熱材の強度の向上を図るために、珪酸塩類と比較的に容易に反応する燐酸や燐酸塩類を結合材副成分として加えた場合の影響をしらべることは興味

があると考える。著者らが報告したように、オルト燐酸二水素塩の加熱によって生成する結晶縮合燐酸塩の融点は、金属カチオンのイオンポテンシャルの増大とともに高くなり、マグネシウムやアルミニウムを含む塩の場合には 1000°C 以上になる⁷⁾。またこれらのカチオンを含む非晶質固体の含水率は一般に小さい値をもっている。これらのことから、蛭石-粘土系耐熱性断熱材における結合材副成分として燐酸、オルト燐酸二水素マグネシウムおよびオルト燐酸二水素アルミニウムを選び、それらの混合系の焼成性状および焼成物の強度や熱伝導率などにおよぼす影響をしらべた。

2. 実 験

2.1 使用原料

骨材として用いた膨脹蛭石は、福島県小野新町産と、南アフリカ連邦パラボラ産の蛭石原石とを粗砕したのち、 $10\sim 20\text{ mesh/in}$ の範囲の粒子について約 1050°C で $1/2$ 分間焼成したものである。結合材成分として使用した粘土は、蛭石（岡山県和気郡三石町産）と木節粘土（愛知県西加茂郡猿投町御船産）である。X線回折試験によれば、これらの粘土の主成分はそれぞれパイロフィライトとカオリナイトであり、どちらも少量の石英を含んでいる⁶⁾。添加剤には 85% 燐酸（和光純薬工業（株）

試薬特級）、オルト燐酸二水素アルミニウム（（株）多木製肥所製）およびオルト燐酸二水素マグネシウム（島久薬品（株）製）を用いた。

2.2 試料の調製

2.2.1 X線回折測定用試料 福島県産と南アフリカ産の膨脹蛭石、蛭石および木節粘土の4種類の原料を、それぞれボールミルで約 200 mesh/in に粉砕し、それぞれの粉末を3個の坩堝に分けてとり、燐酸、オルト燐酸二水素アルミニウムおよびオルト燐酸二水素マグネシウムを、それぞれに 50 wt% ずつ添加したのち、さらに約 20 ml の蒸留水を加えてよく混合した。これらの混合試料を 110°C で乾燥したのち、 800°C と 1000°C で約2時間焼成し、瑪瑙乳鉢で再び約 200 mesh/in に粉砕したものを測定に供した。

2.2.2 吸湿性と pH の測定試料 膨脹蛭石、蛭石および木節粘土の粉末（約 200 mesh/in ）を約 3 g ずつ磁製坩堝に分けてとり、適量（約 50 ml の蒸留水を加えてよく混合したのち、粉末の乾燥重量 100 部に対して燐酸を 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50 および 100 部加えて再び充分混合する。この混合物を 110°C で 24 時間乾燥した試料と、それをさらに 800°C で 4 時間焼成した試料から、約 2 g を吸湿性測定に、残りの 1 g を pH 測定に用いた。

Table 1. Weight ratio of components in mixing of heat-insulators in the vermiculite-bond clay-phosphoric acid and phosphate systems.

Specimen No.	Aggregates (Expanded vermiculite)		Bond clay		Additives		
	Fukushima	S. Africa	Kibushi-clay	Pyrophyllite	H_3PO_4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Vf 1 (Va 1)	40	(40)	60				
Vf 2 (Va 2)	40	(40)	60		0.4		
Vf 3 (Va 3)	40	(40)	60		0.8		
Vf 4 (Va 4)	40	(40)	60		1.2		
Vf 5 (Va 5)	40	(40)	60		1.6		
Vf 6 (Va 6)	40	(40)	60		2.0		
Vf 7 (Va 7)	40	(40)	60		4.0		
Vf 8 (Va 8)	40	(40)	60		8.0		
Vf 9 (Va 9)	40	(40)	60		20.0		
Vf 10 (Va 10)	40	(40)	60			0.4	
Vf 11 (Va 11)	40	(40)	60			2.0	
Vf 12 (Va 12)	40	(40)	60			4.0	
Vf 13 (Va 13)	40	(40)	60				0.4
Vf 14 (Va 14)	40	(40)	60				2.0
Vf 15 (Va 15)	40	(40)	60				4.0
Vf 16 (Va 16)	60	(60)	40				
Vf 17 (Va 17)	60	(60)	40		0.4		
Vf 18 (Va 18)	60	(60)	40		0.8		
Vf 19 (Va 19)	60	(60)	40		2.0		
Vf 20 (Va 20)	60	(60)	40		4.0		
Vf 21 (Va 21)	15	(15)	10	75			
Vf 22 (Va 22)	15	(15)	10	75	0.15		
Vf 23 (Va 23)	15	(15)	10	75	0.75		
Vf 24 (Va 24)	15	(15)	10	75	1.50		
Vf 25 (Va 25)	15	(15)	10	75		0.15	
Vf 26 (Va 26)	15	(15)	10	75		0.75	
Vf 27 (Va 27)	15	(15)	10	75		1.50	
Vf 28 (Va 28)	15	(15)	10	75			0.15
Vf 29 (Va 29)	15	(15)	10	75			0.75
Vf 30 (Va 30)	15	(15)	10	75			1.50

2.2.3 圧縮強さと熱伝導率測定用試料 圧縮強さと熱伝導率測定に供した試料の成分配合比は表-1に示した通りである。試料番号の前につけた記号 Vf と Va は、それぞれ骨材として福島県産と南アフリカ産膨脹蛭石を用いた試料であることを示している。結合材と骨材の比は重量パーセント (wt%) で示した。また添加剤としての燐酸または二水素燐酸塩は、結合材と骨材の和に対する重量パーセントで示してある。混練に要した水の量は、JIS-R-2553 の水量決定法によって定めた。配合物の混練は、直径 30 cm の金属製鉢に骨材と結合材成分を入れ、サジを用いて見掛上ほぼ均一な色調になるまで比較的静かに混合し、添加剤を加えてから一定量の水を加えて約 5 分間比較的静かに混練する⁹⁾。これらの配合物を所定の型枠に充填し、24 時間湿空中に放置したのち離型（離型剤として流動パラフィンを使用）させ、105°C~110°C で 24 時間加熱して乾燥試料とした。この乾燥試料を 800°C と 1000°C で各 4 時間焼成して、それぞれ 800°C 焼成試料と 1000°C 焼成試料とした。なおこれらの焼成における昇温速度は 5°C/min である。

2.3 X 線回折測定

理化学電機 (株) 製のガイガーフレックス D-9C を用い、測定条件は Cu K α , Ni-filter, 35 kV-14 mA および Co K α , Fe-filter, 20 kV-6 mA である。また角度範囲は 60°~3°, スリットは 1-0.2-1, 走査速度は 1°/min である。

2.4 吸湿性と pH の測定

吸湿性は、試料 (約 2 g) を粉碎した直後に秤量し、1 週間湿空中で放置したのち再び秤量してその重量増加 (wt%) として表わした。

また試料 (約 1 g) を瑪瑙乳鉢で粉碎 (約 200 meshes/in) したのち秤量してエルレンマイヤー・フラスコに入れ、試料 1 g に対して 50 ml の割合で蒸留水を加え、1 日数回の攪拌操作を加えて 1 週間室温に保ったのち、水溶液について pH を測定して試料の pH とした。この測定には日立-堀場製 M-5 型 pH メーターを使用した。

2.5 圧縮強さの測定

スプリング・テスター (測定最大荷重 100, 200 および 500 kg) を用い、直径 2.5 cm, 高さ 2.5 cm の円柱形試料について圧縮強さの測定を行なった。荷重速度は 7~8 kg/cm²/sec である。各試料とも 9 個の供試体について得られた結果の平均値とその確率誤差範囲を求めた。

2.6 熱伝導率の測定

比較法による熱伝導率測定装置⁹⁾を用いた。熱伝導率既知の珪藻土標準板 (縦、横および高さ、それぞれ 19.0, 19.0 および 2.0 cm) 2 枚と、同形同大の測定試料 2 枚を使用した。直列に連結した 2 つの熱板のうち 1 つの熱

板の上下に標準板を、他の熱板の上下に測定試料を充填し、適当な定電流を通じて定常状態に達したのち (約 5 時間後)、60°~170°C の範囲内の平均温度における熱伝導率を測定した。ここで平均温度とは測定試料の熱面温度と冷面温度の平均値である。

3. 結果と考察

3.1 X 線回折

福島県産と南アフリカ産の膨脹蛭石、蛭石および木節粘土のそれぞれの粉末に燐酸を添加混練し、800°~1000°C で約 2 時間焼成した試料の X 線回折図の数例を図-1に示す。このような回折図に見いだされたピークに対応する主な結晶について、ASTM の X-ray Powder Diffraction File を用いて同定し結果を表-2 (a) に示す。この表からわかるように、蛭石と燐酸を 800°~1000°C で焼成するとオルト燐酸マグネシウム結晶が生成し、蛭石

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of phosphoric acid with vermiculite aggregates and with bond clays at firing temperatures of 800° and 1000°C.

Table 2. Crystalline substances identified by X-ray diffraction.

Powder specimens	Firing temperatures (°C)	Additives		
		(a) H_2PO_4	(b) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	(c) $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
Expanded vermiculite Fukushima	800	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	AlPO_4
	1000	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	AlPO_4
Expanded vermiculite S. Africa	800	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + (\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + (\text{AlPO}_4)$
	1000	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + (\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + (\text{AlPO}_4)$
Pyrophyllite	800	AlPO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{AlPO}_4)$	AlPO_4
	1000	AlPO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{AlPO}_4$	AlPO_4
Kibushi-clay	800	AlPO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{AlPO}_4)$	AlPO_4
	1000	AlPO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{AlPO}_4$	AlPO_4

() : Secondary crystalline substances

や木節粘土と燐酸とをその温度域で焼成すると、オルト燐酸アルミニウム結晶が生成する。これらの結果は、蛭石中のマグネシウム成分や粘土中のアルミニウム成分と燐酸の反応によるものである。また、図-1 の数例からも認められるように、南アフリカ産蛭石-燐酸系焼成物の方が、福島県産蛭石-燐酸系焼成物よりもオルト燐酸マグネシウム結晶のピークがやや顕著であり、その結晶生成量はやや多いといえる。これは南アフリカ産蛭石中のマグネシウム含量 (MgO として 21.9%) が福島県産蛭石 (MgO として 7.8%) よりも多いことと関係していると考えられる⁸⁾。

つぎに燐酸のかわりにオルト燐酸二水素マグネシウムを蛭石や粘土類に添加混練し、800°C および 1000°C で約 2 時間焼成したものについて同様の測定を行なった。その結果を図-2 (測定の数例) と表-2 (b) に示す。福

島県産蛭石-オルト燐酸二水素マグネシウム系の場合は、800°C~1000°C の焼成でオルト燐酸マグネシウム結晶が主として生成し、南アフリカ産蛭石の場合は同じ条件でオルト燐酸マグネシウムのほかにピロ燐酸マグネシウム結晶が生成している。蠟石-オルト燐酸二水素マグネシウム系と木節粘土-オルト燐酸二水素マグネシウム系では、800°C~1000°C 焼成で生成が認められる結晶は、主としてピロ燐酸マグネシウムおよびオルト燐酸アルミニウムである。

また、オルト燐酸二水素アルミニウムを蛭石や粘土類に添加混練し、上記と同じ条件で焼成したときの結果を図-3 と表-2 (c) に示す。南アフリカ産蛭石-オルト燐酸二水素アルミニウム系については、800°C~1000°C で焼成した場合、オルト燐酸マグネシウムおよびオルト燐酸アルミニウムの結晶が主として生成するが、福島県産

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of magnesium dihydrogen phosphate with vermiculite aggregates and with bond clays at firing temperature of 1000°C.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of aluminum dihydrogen phosphate with vermiculite aggregates and with bond clays at firing temperature of 1000°C.

蛭石、蠟石および木節粘土の場合は 800°~1000°C 焼成で主として生成する結晶相はすべてオルト燐酸アルミニウムであった。

以上はすべて結晶相として生成することがX線的に認められた燐酸塩であるが、これらのほかに、燐酸添加の際にはその脱水縮合によって五酸化燐が、非晶質相として生成していることもじゅうぶん考えられる。

つぎに、上に述べた燐酸塩が、各原料と添加剤との反応によって生成される過程について検討する。まず、蛭石に燐酸を添加したときにオルト燐酸マグネシウムが生成する過程としては、蛭石中のマグネシウム成分が反応に関与し得るとしてつぎの(1)、(2)および(3)が考えられる。

あるいは(1)と(2)が同時に起る反応として

また、蠟石や木節粘土に燐酸を添加した場合は、これらに含まれるアルミニウム成分が反応し得るとすれば、酸化アルミニウムと燐酸からオルト燐酸アルミニウムができる過程として知られている、つぎの(4)および(5)の反応⁹⁾によってオルト燐酸アルミニウムが生成すると考えることができる。

つぎに、オルト燐酸二水素マグネシウムを添加した場合について考える。燐酸添加の場合と同様に蛭石中のマグネシウム成分が反応に関与し得るとすると、オルト燐酸マグネシウムおよびピロ燐酸マグネシウムが生成する過程としてつぎの(6)、(7)および(8)が考えられる。

ピロ燐酸マグネシウム生成過程としては、Lyon ら¹⁰⁾が酸化マグネシウム耐火物の結合材に燐酸塩を用いる効果についての報告で述べている、つぎの反応がここでもおこる可能性がある。

ただし、福島県産蛭石ではオルト燐酸マグネシウム結晶のみが認められ、南アフリカ産蛭石ではこのほかにピロ燐酸マグネシウム結晶もともに認められている。この差異は、マグネシウム成分の多い南アフリカ産蛭石の場合に上記の(7)あるいは(9)、(10)の反応が福島県産蛭石の場合よりも進行するためであるかも知れないが、本研究の実験結果だけでは不明である。また、蠟石あるいは木節粘土とオルト燐酸二水素マグネシウム系の場合に

いずれもピロ燐酸マグネシウム結晶とオルト燐酸アルミニウム結晶の生成が認められたが、この変化の過程も、これらの粘土中に含まれるアルミニウム成分が酸化アルミニウムの形で反応に関与する場合にはつぎのように考えられる。

あるいは(6)でできた $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ と

最後に、オルト燐酸二水素アルミニウムを添加した場合について考える。オルト燐酸二水素アルミニウムは加熱により脱水縮合し、500°C 以上ではメタ燐酸アルミニウムが主成分になる¹¹⁾。しかし、さらに温度が上がって800°C 以上になると五酸化燐の揮散に伴って生成する結晶性のオルト燐酸アルミニウムが増加することが報告されている¹²⁾。蛭石にオルト燐酸二水素アルミニウムを添加した系を焼成した試料中に認められたオルト燐酸アルミニウム結晶は、この過程で生成したとも考えられる。しかし粘土類とオルト燐酸二水素アルミニウムの系におけるオルト燐酸アルミニウムの生成には、他の添加剤の場合と同様に粘土中のアルミニウム成分が反応に関与するとすれば

の過程も考えられる。ここで、南アフリカ産蛭石-オルト燐酸二水素アルミニウム系の場合だけオルト燐酸マグネシウムの結晶相の生成が認められた。福島県産蛭石に比較してマグネシウム成分の多い南アフリカ産蛭石の場合にオルト燐酸マグネシウム結晶相が生成した過程としては、(13)で生じたメタ燐酸アルミニウムと南アフリカ産蛭石中のマグネシウム成分が酸化マグネシウムとして(15)式のように反応し、

連結している $-\text{PO}_3-$ 骨格が切れていってアルミニウムおよびマグネシウムのそれぞれのオルト燐酸塩を生成する過程も考えられる。オルト燐酸二水素マグネシウムおよびオルト燐酸二水素アルミニウムを添加した場合には、これらの二水素塩自身の脱水縮合によって $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ および $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ の組成で表わされるメタ燐酸塩が生成することはじゅうぶん考えられる。したがって、これらの二水素塩を添加した系で認められたピロ燐酸マグネシウム、オルト燐酸マグネシウムおよびオルト燐酸アルミニウムは、メタ燐酸塩から五酸化燐が揮散することによっても生成可能であり、前記、諸過程と平行しておっているはずである。しかし、本研究の焼成条件ではこの過程の寄与は少ないと考えるべきであろう。

また、これらのメタ燐酸塩の融点はいずれも 1000°C 以上であり、焼成温度が最高 1000°C であったことから

すべてがガラス状態として生成しているとは考え難い。X線回折結果に、これらのメタ磷酸塩結晶によるピークがはっきり現われなかったことは、蛭石や蛭石あるいは木節粘土中のマグネシウムおよびアルミニウムの酸化物成分が関与する(7), (8), (11), (12), (14) および(15)の過程がかなりおこりやすいか、あるいは二水素塩と金属酸化物成分との反応で一挙にピロ磷酸マグネシウム、オルト磷酸マグネシウムあるいはオルト磷酸アルミニウムを生成するのではないかということを示唆している。

(1)~(15)の反応は、可能性を考慮した上で推定した過程であるが、本研究の範囲では確かな断定をさけない。しかし、ここで述べたように、添加剤と原料中の成分との間に反応がおこっていることはじゅうぶん考えられるし、それはまた原料粒子の界面における固相反応としておこっていると見ることができる。これらの考察結果は3.3で述べる圧縮強さに現われる効果を説明するための基礎となるものである。なお、蛭石や粘土類に磷酸塩を5wt%ずつ添加した場合の800°Cと1000°C焼成試料のX線回折結果も、図-1, 2, 3および表-2に示したものと同じ生成物が少量ではあるがすべて認められた。

3.2 吸湿性と pH

膨脹蛭石、蛭石および木節粘土それぞれの100部に對して磷酸を0~100部加えた混合系の110°C乾燥試料と800°C焼成試料について吸湿性とpHを測定した。これらの試料の吸湿性と磷酸添加量(wt%)との関係を図-4に示す。各系とも800°C焼成試料は、110°C乾燥試料よりも吸湿性が減少している。これは、3.1で述べたように、焼成によって磷酸が膨脹蛭石や粘土中のマグネシウムやアルミニウム成分と反応して、吸湿性である遊離磷酸成分の混在量が減少したためと考えられる。

図-5は試料のpHと磷酸添加量の関係を示したものである。各混合系のpHの変化のようすや、その範囲には相違が見られる。しかし各混合系に共通した2つの傾向を認めることができる。その1つは、混合系の磷酸量が増大すると、その110°C乾燥試料のpHが減少する傾向である。これは乾燥試料中に含まれる磷酸成分の増大によるといえる。他の1つは800°C焼成試料の場合であって、混合系中の磷酸量10wt%付近までは焼成試料のpHは増大するか、またはほとんど変化しないが、磷酸量がそれより増大するとpHは減少する傾向がある。これは混合系中の約10wt%までの磷酸のほとんどが磷酸マグネシウムや磷酸アルミニウム結晶の生成に消費されており、磷酸添加量がそれ以上になると、焼成物中に遊離の無水磷酸に近い成分が混在してくるためであると考えられる。

Fig. 4. Relation between phosphoric acid additive (wt%) and water absorption in the vermiculites and bond-clays at drying temperature of 110°C and firing temperature of 800°C.

Fig. 5. Relation between phosphoric acid additive (wt%) and pH value in the vermiculites and bond clays at drying temperature of 110°C and firing temperature of 800°C.

3.3 圧縮強さ

膨脹蛭石、蛭石および木節粘土と、磷酸や磷酸塩との混合系の焼成による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系や $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系結晶の生成が、蛭石-粘土系断熱材における結合材内部や、骨材-結合材間の結合力と関係をもつならば、その断熱材のバルクな性質としての強さにも影響を与えることが考

Fig. 6. Effect of additives on the compressive strength of heat insulators in the expanded vermiculite-kibushi clay system.

Fig. 7. Effect of additives on the compressive strength of heat insulators in the expanded vermiculite-pyrophyllite-kibushi clay system.

えられる。そこで、表-1 に記載した配合組成のものから、2.2.3 で述べた方法によって調製した乾燥試料および焼成試料について、圧縮強さを測定した結果に基づき、この性質におよぼす磷酸あるいは磷酸塩添加の影響について考察した。

種々の組成をもつ配合試料と、これに 0~4 wt% の磷酸、オルト磷酸二水素マグネシウムおよびオルト磷酸二水素アルミニウムのうち 1 種を添加して 110°C で乾燥した試料、800°C および 1000°C で焼成した試料の圧縮強さ (kg/cm²) と添加量 (wt%) との関係を図-6 (表-1 の Vf 1~7, Vf 10~15, Va 1~7 および Va 10~15) および 図-7 (表-1 の Vf 21~30 および Va 21~30) に示した。これらの図中の各点は測定値の確率誤差範囲を示した。

圧縮強さの測定結果にはつぎのような特徴が認められる。オルト磷酸二水素マグネシウムを添加した試料については、その添加量の増加とともに圧縮強さの増大する傾向がすべての試料について認められる。しかし、オルト磷酸二水素アルミニウム添加試料では、特にめだつた

強度変化が認められない。また磷酸添加の場合は、試料に用いた原料蛭石の種類や調製条件などにより、圧縮強さに現われる影響に多少の相違が認められる程度であった。そこで各原料と添加剤との反応生成物の X 線回折による同定結果 (表-2) と、3.1 で述べた生成過程に対する推論とに基づいて、それぞれの添加剤が圧縮強さに与える効果について検討してみよう。

まず、いのように圧縮強さが増大したオルト磷酸二水素マグネシウム添加の場合について考える。表-2 に示したとおり、骨材および結合材の各成分とオルト磷酸二水素マグネシウムとの反応生成物には共通して $MgO-P_2O_5$ 系結晶相の存在が認められた。3.1 で述べたように、蛭石中のマグネシウム成分が、この結晶相の生成過程に関与していると考えられる。また、蛭石あるいは木節粘土中のアルミニウム成分も、(11) あるいは (12) の反応でピロ磷酸マグネシウムおよびオルト磷酸アルミニウムの生成に関与していると考えれば、骨材としての蛭石粒子や結合材としての蛭石あるいは木節粘土粒子の間に上記の反応生成物が介在し、各粒子の界面で接着層を形成して強度を増大させる効果を与えようと考えられる。

つぎに、オルト磷酸二水素アルミニウムを添加した場合について検討する。この場合は 図-5 および 図-6 からわかるように添加剤の量に対する圧縮強さの変化はほとんど認められない。表-2 (c) に示したように、ここで考えられる生成物は南アフリカ産蛭石の場合を除いてすべてオルト磷酸アルミニウムである。このことは、結合材中のアルミニウム成分が添加剤と (14) 式のように反応して界面にオルト磷酸アルミニウム層を生成するが、福島県産蛭石-オルト磷酸二水素アルミニウム系で $MgO-P_2O_5$ 系結晶相の生成が認められないことから、福島県産蛭石中のマグネシウム成分とオルト磷酸二水素アルミニウム (あるいはメタ磷酸アルミニウム) との反応はほとんど進まず、したがって骨材の界面での接着層が形成されないために圧縮強さを増大するに至らなかったものと思われる。南アフリカ産蛭石-木節粘土-オルト磷酸二水素アルミニウム系の 800°C 焼成試料の圧縮強さにわずかながら変化が認められるのは、南アフリカ産蛭石中のマグネシウム成分が比較的多いので表-2 (c) にも示したように、(15) 式によってオルト磷酸マグネシウムを生じ、それによって骨材表面である程度接着層が形成されたためと考えられる。南ア

フリカ産蛭石—蠟石—木節粘土—オルト磷酸二水素アルミニウム系で全く圧縮強さに変化が認められないのは、南アフリカ産蛭石—木節粘土—オルト磷酸二水素アルミニウム系の場合と比較して、南アフリカ産蛭石の配合比が 1/2 以下であり、オルト磷酸二水素アルミニウムの添加量も少ないため、骨材表面で接着層を形成するに至らなかったものと思われる。

以上のことを総合すると、つぎのようにいえる。蛭石—粘土系に添加剤としてオルト磷酸二水素マグネシウムを加えて焼成すると、添加剤が蛭石骨材および粘土結合材中の金属酸化物成分と反応して、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系の結晶をマトリックス中に生成し、それが骨材と結合材の両者の界面において接着層を形成することによって、そのマトリックスの圧縮強さを増大させる効果を与える。したがって、オルト磷酸二水素アルミニウム添加の場合のように蛭石骨材との反応性が不十分なときは、この効果が現われないと考えることができる。

磷酸添加の場合は、骨材や結合材のそれぞれの表面では表-2 (a) に示される結晶相が生成するが、オルト磷酸二水素マグネシウム添加のときのような骨材粒子と結合材粒子の接着を強化する媒介物としての効果を示すには至らないようである。ただし、南アフリカ産蛭石—木節粘土—磷酸系の 800°C 焼成試料において、磷酸添加量の増加に伴って、わずかに圧縮強さの上昇が認められたのは、南アフリカ産蛭石中にマグネシウム成分が多いため、オルト磷酸マグネシウムの生成量が福島県産蛭石の場合より多く、結合強化の効果が多少現われたものかも知れない。

3.4 熱伝導率

表-1 に記載した福島県産 膨脹蛭石 (60)—木節粘土 (40) の基礎組成をもつ配合物 (Vf 16) と、これに磷酸を 4 wt% 添加した配合物 (Vf 20) および同表に示した南アフリカ産膨脹蛭石 (40)—木節粘土 (60) の基礎組成をもつ配合物 (Va 1) と、これに磷酸またはオルト磷酸二水素マグネシウムを 4 wt% 添加した配合物 (Va 7 と Va 15) の 800°C 焼成試料について測定した平均温度と熱伝導率との関係を図-8 に示す。

測定温度範囲内では、熱伝導率は平均温度とともにすべて直線的に変化する。また、それぞれの基礎組成をもつ配合物に磷酸やオルト磷酸二水素マグネシウムを添加した場合、熱伝導率がやや減少する傾向がある。これは嵩密度の減少の傾向と対応しており、焼成時における添加剤の脱水反応がマトリックスの多孔性を増大させた結果であると考えられる。

4. 総 括

膨脹蛭石—粘土系断熱材に、磷酸および磷酸塩を添加した場合の圧縮強さなどの諸性質におよぼす影響と、X

Specimen No.	Bulk density (g/cm ³)
Vf 16	0.57
Vf 20	0.45
Va 1	0.52
Va 15	0.46
Va 7	0.37

Fig. 8. Relation between thermal conductivity and mean temperature for heat insulators in the expanded vermiculite-bond clay-additive system. The composition of each specimen number was shown in Table 1.

線回折で確認された結晶相との関連について検討した。得られた結論はつぎの通りである。

1) 福島県産や南アフリカ産の膨脹蛭石、蠟石および木節粘土と、磷酸、オルト磷酸二水素アルミニウムおよびオルト磷酸二水素マグネシウムとの焼成試料 (800°C~1000°C) を X 線回折法でしらべた結果、オルト磷酸マグネシウム、オルト磷酸アルミニウムおよびピロ磷酸マグネシウムの結晶相が生成することを認めた。これは、添加剤と原料中の酸化物成分との間に反応がおこっていると考えられ、また、それは原料粒子の界面における固相反応としておこっているといえる。

2) 膨脹蛭石や粘土類と磷酸との 2 成分混合系焼成試料の吸湿性や pH 測定の結果によると、混合系中の約 10 wt% までの磷酸のほとんどがオルト磷酸マグネシウムやオルト磷酸アルミニウムの結晶の生成に消費されている。

3) 膨脹蛭石 (10~20 mesh/in)—粘土系断熱材に磷酸や磷酸塩を添加した場合、オルト磷酸二水素マグネシウムを添加した試料については、その添加量の増加とともに圧縮強さの増大する傾向がすべての試料に認められた。これは、添加剤が蛭石骨材および粘土結合材中の金属酸化物成分と反応して、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系の結晶をマトリックス中に生成し、それが骨材と結合材の両者の界面において接着層を形成することによって、そのマトリックスの圧縮強さを増大させる効果を与えたと考えられる。

4) 膨脹蛭石-粘土系断熱材に磷酸やオルト 磷酸二水素マグネシウムを添加した場合、熱伝導率がやや減少する傾向がある。これは嵩密度の減少の傾向と対応しており、焼成時における添加剤の脱水反応がマトリックスの多孔性を増大させた結果であると考えられる。

文 献

- 1) F.K. Pence, E.B. Blount, *J. Am. Ceram. Soc.* **27**, 50 (1944).
- 2) R.F. Rea, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **26**, 36 (1947).
- 3) J. Hitner, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **35**, 147 (1956).
- 4) A.J. Gitter, *Refractories J.* **34**, 435 (1958).
- 5) G.C. Robinson, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 74 (1958).
- 6) 椿 隆行・田中雅美・上池 修, 窯協 **73**, 111-17(1965).
- 7) 服部 信・椿 隆行・村田文徳・田中雅美, 窯協 **79**, 49-55 (1971).
- 8) 田中雅美・椿 隆行・植嶋稔郎・上池 修, 窯協 **64**, 83-89 (1956).
- 9) W.H. Gitzen, L.D. Hart, G. Maczura, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **35**, 217 (1956).
- 10) J.E. Lyon, T.U. Fox, J.W. Lyons, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1078 (1966).
- 11) 深津良樹, 大阪府立大学大学院工学研究科修士論文, (1968).
- 12) 塩田政利・加藤泰三・沼田秀二, 旭硝子研究報告 **16**, 89 (1966).

(7/15/1971 受付)