

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-203102

(P2009-203102A)

(43) 公開日 平成21年9月10日(2009.9.10)

(51) Int.Cl.

**C04B 28/26 (2006.01)**  
**C04B 12/04 (2006.01)**  
**C04B 14/38 (2006.01)**  
**C04B 16/06 (2006.01)**

F 1

C04B 28/26  
C04B 12/04  
C04B 14/38  
C04B 16/06

テーマコード (参考)

4 G 1 1 2

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2008-46128 (P2008-46128)

(22) 出願日

平成20年2月27日 (2008. 2. 27)

(出願人による申告) 平成19年度、文部科学省、都市  
エリア産学官連携促進事業（一般型）「東濃西部エリア  
」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける  
特許出願

(71) 出願人 304021277

国立大学法人 名古屋工業大学  
愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29  
番

(74) 代理人 100118706

弁理士 青山 陽

(72) 発明者 藤 正督

名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国  
立大学法人 名古屋工業大学内

(72) 発明者 山川 智弘

名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国  
立大学法人 名古屋工業大学内

(72) 発明者 高橋 実

名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国  
立大学法人 名古屋工業大学内

F ターム (参考) 4G112 PA20 PA24 PD01

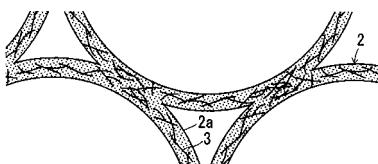
(54) 【発明の名称】セラミックス粉体の固化方法及びセラミックス固化体

## (57) 【要約】

【課題】メカノケミカル処理により活性化したセラミックス粉体をアルカリ処理して固化させた無焼成セラミックスにおいて、さらに機械的強度の優れた固化体を提供する。

【解決手段】少なくとも表面がケイ酸及び/又はケイ酸塩からなるセラミックス粉体を摩碎することによって表面がメカノケミカル的に非晶質化された活性化セラミックス粉体とする（摩碎工程）。活性化セラミックス粉体に無機纖維及び/又は合成樹脂纖維を加えて混合し（混合工程）、アルカリ金属水酸化物及び/又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液を加えることにより、セラミックス固化体を得る（アルカリ処理工程）。

【選択図】図3



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも表面がケイ酸及び／又はケイ酸塩からなるセラミックス粉体を摩碎することによって表面がメカノケミカル的に非晶質化された活性化セラミックス粉体とする摩碎工程と、

該活性化セラミックス粉体に無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を加えて混合し、纖維 - 活性化セラミックス粉体混合物とする混合工程と、

該纖維 - 活性化セラミックス粉体混合物にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液を加えることにより、該活性化セラミックス粉体の表面を溶解及び再析出させてセラミックス固化体を得るアルカリ処理工程と、

を備えることを特徴とするセラミックス粉体の固化方法。

**【請求項 2】**

原料となるセラミックス粉体は、粘土鉱物及び／又は石英を主たる成分とする特徴とする請求項 1 記載のセラミックス粉体の固化方法。

**【請求項 3】**

粘土鉱物はメタカオリンであることを特徴とする請求項 2 記載のセラミックス粉体の固化方法。

**【請求項 4】**

合成樹脂纖維は芳香族ポリアミド系樹脂からなる纖維であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のセラミックス粉体の固化方法。

**【請求項 5】**

少なくとも表面がケイ酸及び／又はケイ酸塩からなるセラミックス粉体の該表面をメカノケミカル的に非晶質化させた活性化セラミックス粉体に無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を加えた纖維 - 活性化セラミックス粉体混合物をアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液で処理して固化させたことを特徴とするセラミックス固化体。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、セラミックスの粉体をセメントや水ガラス等のバインダーを用いることなく、高温焼結することもなく固化する方法、及びセラミックス固化体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

セメントクリンカーは、石灰岩が粘土と混合されて焼成されるため、石灰岩の焼成による炭酸ガスの放出と、重油燃料の燃焼による炭酸ガスの放出とがある。このため、1トンのセメントクリンカーを焼成するのに1トンの二酸化炭素が発生するといわれている。近年、地球温暖化現象が世界的に問題となり、炭酸ガス放出の規制が重要な課題となっていることから、セメントに代わる新たな代替技術の開発が求められている。

**【0003】**

こうした状況下、石灰石に依存せず、焼成する必要のない、省エネタイプの材料として、水ガラスを結合剤としてセラミックス粉末を結合した、常温固化型のセラミックス固化体が注目を浴びている。このセラミックス固化体では、水ガラスとメタカオリン等のフィラーとを混合し、フィラーからアルミ等の金属イオンを溶出させて水ガラスと反応させる。これにより、水ガラスの成分であるケイ酸ナトリウムが架橋して無機ポリマーとなる。そして水分の蒸発とともに脱水縮合が起こり、セラミックス固化体となる。

**【0004】**

以上のように、水ガラスを利用してフィラーを固化するセラミックス固化体によれば、石灰石を用いることなく、常温で容易にブロック等の建築材料を得ることができる（フィラーの活性化のために、750°C程度で焼成することが望ましいが、それでもセメントクリンカーの焼成温度と比較してはるかに低温である）。このため、製造時の炭酸ガスの

10

20

30

40

50

発生量は、セメントに比べてはるかに発生量が少ない。

【0005】

しかし、上記従来の水ガラスを結合剤として用いたセラミックス固化体では、水ガラス中のケイ素とナトリウムとの比率や、重合度によってセラミックスの溶解性が大きく変化する。このため、固化の制御が困難であり、強度の高いセラミックス固化体を再現性良く得ることが困難であった。また、水ガラスを多量に使用するため、水ガラス中の水分が蒸発し、歪が入ったりひび割れが生じたりしやすく、ひいては、機械的な強度に劣るという問題があった。さらには、水分の蒸発によって収縮が起こるため、寸法精度に劣るという問題もあった。また、水ガラスを多量に用いることから、水ガラス成分が表面に浮き出し、白く汚れて見栄えが悪いという問題もあった。さらには、粘性の高い水ガラスとセラミックス粉体とをよく混合する必要があるため、混合に多大なエネルギーと時間を要するという問題があった。また、多量の水ガラスとセラミックスとを化学反応させるため、セラミックスは、表面のみならず、ある程度の内部までケイ酸又はケイ酸塩の相が存在する必要があった。

10

【0006】

こうした、水ガラスを結合剤としてセラミックス粉末を結合した、常温固化型のセラミックス固化体の問題点を解決する技術として、メカノケミカル処理により活性化したセラミックス粉体をアルカリ処理して固化させた無焼成セラミックスも開発されている（非特許文献1）。

20

【0007】

この技術によれば、固化の制御が容易であり、機械的な強度及び寸法精度の優れています、見栄えも良く、製造時のエネルギーの消費が少なくて、幅広い資源を原料とすることができます。

【特許文献1】特開平8-301638号公報

【特許文献2】特開平8-301639号公報

【特許文献3】特開平7-133147号公報

【特許文献4】特開2003-226569号公報

【非特許文献1】社団法人日本セラミックス協会 第20回秋季シンポジウム講演予稿集  
17頁

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記のメカノケミカル処理により活性化したセラミックス粉体をアルカリ処理して固化させた無焼成セラミックスでは、さらに機械的な強度を高めることが求められていた。本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、メカノケミカル処理により活性化したセラミックス粉体をアルカリ処理して固化させたセラミックス固化体において、さらに機械的強度の優れた固化体を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のセラミックス粉体の固化方法は、

少なくとも表面がケイ酸及び／又はケイ酸塩からなるセラミックス粉体を摩碎することによって表面がメカノケミカル的に非晶質化された活性化セラミックス粉体とする摩碎工程と、

該活性化セラミックス粉体に無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を加えて混合し、纖維-活性化セラミックス粉体混合物とする混合工程と、

該纖維-活性化セラミックス粉体混合物にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液を加えることにより、該活性化セラミックス粉体の表面を溶解及び再析出させてセラミックス固化体を得るアルカリ処理工程と、

を備えることを特徴とする。

【0010】

40

50

本発明のセラミックス粉体の固化方法では、メカノケミカル現象を利用してセラミックス固化体を得る。メカノケミカル現象とは、粉碎などで衝撃応力やせん断応力を受けた固体中に於いて、化学結合や電子密度の分布の変化が起こり、電荷移動による多様な化学反応が局部的に生じたり、熱的過程での励起状態と違って電子エネルギーの励起が起こったりする現象をいう。ケイ酸やケイ酸塩はメカノケミカルな処理で非晶質化を起こすことができる。このため、この現象を利用し、摩碎工程としてケイ酸やケイ酸塩の粉体をボールミルなどで摩碎することにより、非晶質化させ、さらにアルカリを作用させることにより、非晶質相とアルカリとを反応させ、溶解及び再析出によって固化させる。

## 【0011】

原料となるセラミックス粉体は、少なくとも表面がケイ酸及び／又はケイ酸塩からなるため、摩碎工程によって表面がメカノケミカル的に非晶質化され、アルカリに侵されやすい状態の活性化セラミックス粉体となる。そして、さらに混合工程において活性化セラミックス粉体に無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を加えて混合し、纖維・活性化セラミックス粉体混合物とし、アルカリ処理工程として、纖維・活性化セラミックス粉体混合物にアルカリを作用させて固化させる。アルカリ処理工程では、活性化セラミックス粉体の表面に存在する非晶質相がアルカリで侵され、溶解し、さらに脱水縮合反応が起こって再析出し、無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を取り込むようにして固化する。こうして、本発明のセラミックス固化体が製造される。

10

## 【0012】

このようにして得られたセラミックス固化体は、固化活性化セラミックス粉体どうしを結合している固化物の中に無機纖維及び／又は合成樹脂纖維が含まれることとなり、纖維強化された複合材料としての性質を有することとなる。このため、無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を加得ない場合と比較して、機械的強度の優れた固化体となる。

20

## 【0013】

また、水ガラスを用いていないため、脱水による収縮率がそれほど大きくなく、寸法精度に優れた成形体を製造することができる。さらに、歪や空隙が少なく、機械的強度も高くなる。また、重合度等によって性質が大きく変化する水ガラスを用いていないため、制御が容易で、機械的強度等の品質安定性が優れている。さらに、粘性が高くて原料との均一な混合が困難な水ガラスと異なり、アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液は粘度が低く、原料となるセラミックス粉体との均一な混合が容易であり、混合に要するエネルギーが小さく、混合時間も短くて済む。また、均一な混合が容易となるため、アルカリの偏析によって外観が白く汚れるという問題も生じ難い。

30

## 【0014】

溶解工程においてアルカリ水溶液に含まれるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。また、溶解工程においてアルカリ水溶液に含まれるアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が用いられる。

## 【0015】

活性化セラミックス粉体に混合する無機纖維としては、カーボン纖維、アルミナ纖維、SiC 纖維、SiN 纖維などが挙げられる。中でもカーボン纖維は軽くて機械的強度にも優れているため、軽量で機械的強度に優れたセラミックス固化体とすることができる。また、カーボンナノチューブからなる無機纖維を用いることもできる。カーボンナノチューブは特に機械的強度が高く、また吸着剤としての機能も有しており、機能材料としてのセラミックス固化体とすることができます。

40

## 【0016】

また、活性化セラミックス粉体に混合する有機纖維としては、各種の合成樹脂纖維や天然纖維などが上げられる。合成樹脂纖維としては、ポリエチレンからなる纖維、ポリプロピレンからなる纖維、ポリアミド系樹脂からなる纖維等を用いることができる。中でも芳香族ポリアミド系樹脂からなる纖維は、機械的強度や耐熱性に優れており好適であり、特

50

に好適なのは、p-フェニレンジアミンとテレフタル酸クロリドから共縮重合して得られる poly-p-phenyleneterephthalamide (ケプラ - (デュポン社の登録商標) ) である。この纖維は、鋼鉄の5倍の引っ張り強度を有し、耐熱・耐摩擦性が高く、切創や衝撃にも強いことから、これを活性化セラミックス粉体に混合して製造したセラミックス固化体は、機械的強度に優れ、耐熱・耐摩擦性・耐切創性及び耐衝撃性も優れたものとなる。また、天然纖維としては、例えばセルロース纖維、羊毛や絹等の動物性纖維を用いることができる。

## 【0017】

本発明のセラミックス粉体の固化方法によって、本発明のセラミックス固化体を得ることができる。すなわち、本発明のセラミックス固化体は、少なくとも表面がケイ酸及び/又はケイ酸塩からなるセラミックス粉体の該表面をメカノケミカル的に非晶質化させた活性化セラミックス粉体に無機纖維及び/又は合成樹脂纖維を加えた纖維・活性化セラミックス粉体混合物をアルカリ金属水酸化物及び/又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液で処理して固化させたことを特徴とする。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

## &lt;原 料&gt;

原料となるセラミックスとしては、少なくとも表面がケイ酸及び/又はケイ酸塩からなることが要件とされる。このようなセラミックスとしては、例えば、ベントナイト、カオリナイト、メタカオリン、モンモリロナイト等の粘土鉱物、石英、ムライト等の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系無機質粉体等を用いることができる。これらの中でも、粘土鉱物や石英は、安価かつ大量に得られるため、好適である。発明者らは、粘土鉱物としてメタカオリンを用いた場合、緻密で機械的強度に優れたセラミックス固化体を得ている。その他、フライアッシュ、キラ、ガラス、ペーパースラッジ、アルミドロス等の廃棄物をセラミックスとして用いることができる。また、表面のみがケイ酸及び/又はケイ酸塩からなるセラミックスとしては、例えば窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミニノ珪酸塩(ゼオライト)、サイアロン(SiAlON)、シリコンオキシナイトライド(SiON)、シリコンオキシカーバイド(SiOC)等が挙げられる。

20

## 【0019】

また、少なくとも表面がケイ酸及び/又はケイ酸塩からなる骨材を併用することもできる。このような骨材としては、砂、碎砂、砂利、碎石、珪砂、珪石粉、結晶質アルミナ、フライアッシュ、アルミナ、マイカ、珪藻土、雲母、岩石粉末(シラス、抗火石等)、玄武岩、長石、珪灰石、粘土、ボーキサイト、セピオライト、纖維材料等を用いることができる。

30

## 【0020】

## &lt;摩碎工程&gt;

摩碎工程では、少なくとも表面がケイ酸及び/又はケイ酸塩からなるセラミックス粉体を摩碎することによって、図1に示すように、表面がメカノケミカル的に非晶質化された非晶質層1aを有する活性化セラミックス粉体1とされる。非晶質層1aではシリカの網目構造がアモルファス状態とされており、アルカリによって侵食され易い状態となっている。

40

このようなメカノケミカル作用を行うためには、衝撃、摩擦、圧縮、剪断等の各種の力を複合的に作用させることができるのである。このような作用を行うことができる装置としては、ボールミル、振動ミル、遊星ミル、媒体攪拌型ミル等の混合装置ボール媒体ミル、ローラーミル、乳鉢等の粉碎機などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、被粉碎物に対し、主として衝撃、摩碎等の力を作用させることができジェット粉碎機等も用いることができる。ジェット粉碎機で粉碎すれば、圧縮力、せん断力、衝撃力等を加えることができ、これによりセラミックス表面のケイ酸及び/又はケイ酸塩を非晶質化し、活性化セラミックス粉体とすることができます。

## 【0021】

50

また、摩碎工程においては、粒度分布の経時変化がなくなるまで、摩碎することが好ましい。粒度分布の経時変化がなくなるまで摩碎することは、セラミックス粉体が摩碎によって細かくできる限界に達していると考えられ、セラミックス表面のメカノケミカル的な非晶質化が最も進行した状態となっている。こうした状態にまで摩碎されて得られる活性化セラミックス粉体1は、アルカリ水溶液による溶解も進みやすくなり、得られるセラミックス固化体は緻密で機械的な強度の高いものとなる。

#### 【0022】

##### <混合工程>

混合工程では、上記摩碎工程で得られた活性化セラミックス粉体に、無機纖維及び／又は合成樹脂纖維を加えて混合し、混合粉体を得る。

10

#### 【0023】

##### <アルカリ処理工程>

混合粉体にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ水溶液を加えて処理する。アルカリ水溶液と混合粉体との混合・混練を行うための装置としては、特に限定されるものではなく、従来公知の任意の混合機、混練機が使用できる。例えば、双腕ニーダー、加圧ニーダー、アイリッヒミキサー、スーパーミキサー、プラネタリーミキサー、バンパリーミキサー、コンティニュアスミキサー、あるいは連続混練機等が挙げられる。気泡を抜くために真空土練機を用いることも好ましい。こうであれば、セラミックス固化体の中に気泡が残ることを防止することができる。

20

#### 【0024】

この処理により活性化セラミックス粉体1の表面の非晶質層1aは溶解し、さらには脱水縮合されて、図2に示す析出層2aが生成する。このとき、混合工程において添加された纖維3は析出層2aの中に取り込まれて複合体となる。こうして、析出層2aが接着剤の役割を果たしてセラミックス固化体2が得られる。このアルカリ処理工程では、非晶質層1aの溶解反応や、脱水縮合反応は室温で行ってもよいし、加熱して迅速化を図ることもできる。反応温度は原料となるセラミックスの種類やアルカリ水溶液の種類や濃度によって適宜選択すればよいが、一般的には室温～200°Cが好ましく、さらに好ましいのは室温～60°Cの範囲である。

#### 【実施例】

#### 【0025】

30

以下、本発明を具体化した実施例について、詳細に説明する。

##### (実施例1)

実施例1では、カオリナイトを焼成して脱水したメタカオリン（平均粒子径1μm）を用い、アルカリ水溶液として水酸化カリウム水溶液を用いて、以下の各工程を経て、カーボンナノチューブ強化メタカオリン固化体を製造した。

#### 【0026】

##### <摩碎工程>

上記メタカオリン200gを1000mLの磁性ポットに入れ、ジルコニアボール（径10mm）を投入し、ボールミル装置で100時間回転させて、活性化メタカオリン粉体を得た。

40

#### 【0027】

##### <混合工程>

活性化メタカオリン粉体にカーボンナノチューブ（マルチレイヤー、100nm、纖維長10μm、アスペクト比100）が5重量%となるように加えて、混合機で混合した。

#### 【0028】

##### <アルカリ処理工程>

混合工程で得られた混合物に50質量%の水酸化カリウム溶液を原料に対して65質量%加え、真空土練機を用いて押し出し、所定の長さに裁断して四角柱状の混合体を得た。さらに、この混合体を40°Cに設定した乾燥機に入れて24時間加熱乾燥し、実施例1のメタカオリン固化体を得た。

50

## 【0029】

(実施例2)

実施例2ではカーボンナノチューブの混合割合を10重量%とした。他の製造条件は実施例1と同様であり、説明を省略する。

## 【0030】

(実施例3)

実施例3ではカーボンナノチューブの混合割合を15重量%とした。他の製造条件は実施例1と同様であり、説明を省略する。

## 【0031】

(比較例1)

比較例1では、活性化メタカオリン粉体にカーボンナノチューブを添加しないでアルカリ処理工程を行った。他の条件は実施例1と同様であり、説明を省略する。

## 【0032】

&lt;評価&gt;

上記実施例1～3及び比較例1のメタカオリン固化体について、JIS R 1601に準じ、強度試験装置を用いて3点曲げ強度を室温で測定した。その結果、図4に示すように、カーボンナノチューブを添加しなかった比較例1のメタカオリン固化体では38 MPaであったのに対し、実施例1では43 MPa、実施例2では60 MPa、実施例3では40 MPaとなり、いずれも比較例1のメタカオリン固化体よりも、曲げ強度が向上した。

## 【0033】

上記実施例1～3では、活性化メタカオリン粉体にマルチレイヤーのカーボンナノチューブを混合したが、それに代わってシングルレイヤーのカーボンナノチューブを用いたり、炭素繊維を混合したりしても良い。

## 【0034】

(実施例4)

実施例4では、カオリナイトを焼成して脱水したメタカオリン(平均粒子径1 μm)を用い、アルカリ水溶液として水酸化カリウム水溶液を用いて、以下の各工程を経て、アラミド繊維強化メタカオリン固化体を製造した。

## 【0035】

&lt;摩碎工程&gt;

上記メタカオリン200gを1000mLの磁性ポットに入れ、ジルコニアボール(径10mm)を投入し、ボールミル装置で100時間回転させて、活性化メタカオリン粉体を得た。

## 【0036】

&lt;混合工程&gt;

活性化メタカオリン粉体にpoly-p-phenyleneterephthalamide(商品名：ケブラ-(デュポン社の登録商標)29)が5重量%となるように加えて、混合機で混合した。

## 【0037】

&lt;アルカリ処理工程&gt;

混合工程で得られた混合物に50質量%の水酸化カリウム溶液を原料に対して65質量%加え、真空土練機を用いて押し出し、所定の長さに裁断して四角柱状の混合体を得た。さらに、この混合体を40°Cに設定した乾燥機に入れて24時間加熱乾燥し、実施例4のアラミド繊維強化メタカオリン固化体を得た。

## 【0038】

こうして得られたアラミド繊維強化メタカオリン固化体について、JIS R 1601に準じ、強度試験装置を用いて3点曲げ強度を室温で測定した。その結果、poly-p-phenyleneterephthalamideを添加しなかった比較例1のメタカオリン固化体よりも、高い曲げ強度を示した。

## 【0039】

この発明は、上記発明の実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲

10

20

30

40

50

の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

**【産業上の利用可能性】**

**【0040】**

本発明は、省エネルギータイプで、製造における炭酸ガスの排出も少ない構造材料として多くの産業分野において利用することができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0041】**

【図1】活性化セラミックス粉体の模式断面図である。

10

【図2】セラミックス固化体の模式断面図である。

10

【図3】セラミックス固化体の模式断面拡大図である。

【図4】カーボンナノチューブの添加量とセラミックス固化体の曲げ強度との関係を示すグラフである。

**【符号の説明】**

**【0042】**

1 ... 活性化セラミックス粉体

1 a ... 非晶質層

2 a ... 非晶質層

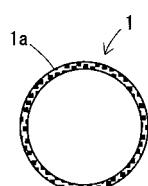
2 ... セラミックス固化体

2 a ... 析出層

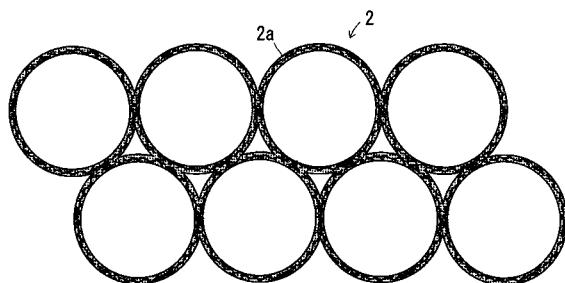
3 ... 繊維

20

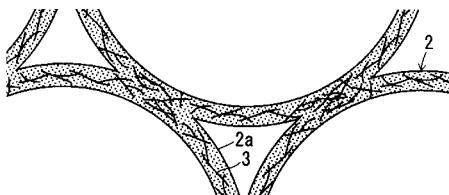
**【図1】**



**【図2】**



**【図3】**



**【図4】**

