

# 耐火物用 M-S-H の形成における反応条件の影響

## Effect of reaction conditions on formation of M-S-H for refractories

徳永竜二\*, 清水公一\*\*, 後藤 潔\*\*\*, 稲田 幹\*\*\*\*

Ryuji TOKUNAGA\*, Koichi SHIMIZU\*\*, Kiyoshi GOTO\*\*\* and Miki INADA\*\*\*\*

### 要 旨

ケイ酸マグネシウム水和物 (M-S-H) 生成プロセスのための分散剤として、ポリアクリル酸 (PAA) およびポリアクリル酸ナトリウム (PAA-Na) の 2 つの化合物の性能、特に M-S-H 生成に対する反応性を比較した。PAA-Na は PAA に比べ硬化時間を 3 分の 1 に短縮し、良好な M-S-H 構造を発達させる優れた性能を示した。PAA-Na を用いて処理された M-S-H の微細構造は、連続的で強固なネットワークであったのに対し、PAA を用いた場合は不連続で脆弱なネットワークであった。PAA-Na を適用した M-S-H 結合剤を用いたアルミナ骨材キャストブルは、70 °C で 8 h 養生した時点で、48 h 養生した PAA を用いた場合と同等以上の強度を有していた。この強度と密度の優位性は、乾燥および焼成後も維持された。両方の分散剤を用いた結合剤を使用したキャストブルの弾性率は、養生時間とともにわずかに増加し、PAA-Na を分散剤として使用した場合、強度 / 弾性率比が高く、構造体の短期的な破損を低減する上で有利な傾向を示した。本研究で得られた M-S-H 結合耐火物の優れた性能は、低炭素社会において有望な耐火物の開発を可能にするものである。

### Abstract

As dispersants for processing the magnesium silicate hydrate (M-S-H) formation, two compounds, polyacrylate (PAA) and sodium polyacrylate (PAA-Na) were compared in their performance, especially in prompt effectiveness for the formation reaction of the M-S-H. The PAA-Na was found to exhibit an excellent performance in developing a favorable M-S-H structure by shortening the curing duration to one-third of the PAA. Microstructure of the M-S-H processed with the PAA-Na revealed a continuous and robust network, whereas that with the PAA revealed a disconnected and unrobust network. Alumina aggregate castable using the M-S-H binder processed with the PAA-Na, cured at 70 °C for 8 h, had equal to or higher strength than that with the PAA cured for 48 h. Their superiority in strength and density was maintained even after drying and firing. Modulus of elasticity of the castable using the binder with both dispersants increased slightly with curing time, and the strength/modulus ratio was higher in the case using the PAA-Na as the dispersants, which was advantageous for reducing short-term failures of the structural body. The excellent performance obtained in the M-S-H bonded refractory in the present work made it possible to develop the refractories with high potential in a low carbon society.

### 1 緒言

ケイ酸マグネシウム水和物 (M-S-H) は、反応性の高いマグネシアと非晶質シリカの反応によって形成される水和ケイ酸塩相であり、層状フィロケイ酸塩構造を有する<sup>1)</sup>。M-S-H 相は、不焼成マグネシア

### 1 Introduction

Magnesium silicate hydrate (M-S-H) is a hydrated silicate phase formed by the reaction of reactive magnesia with amorphous silica, which possess a layered phyllosilicate structure<sup>1)</sup>. Although the M-S-H phase has long been used as a non-

\* 技術研究所 製品プロセス研究センター マネージャー Manager, Product R&D Center, Technical Research Laboratories  
 \*\* 技術研究所 製品プロセス研究センター センター長 Center Manager, Product R&D Center, Technical Research Laboratories  
 \*\*\* 技術研究所 エグゼクティブアドバイザー Executive Adviser, Technical Research Laboratories  
 \*\*\*\* 九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 准教授 Associate Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University

れんが<sup>2)</sup> やマグネシアキャストブル<sup>3)</sup> などの耐火物製品において非セメント系結合剤として長く使用されてきたが、その有効性が明確に認識されることはほとんどなかった。一般的なアルミナセメント系と比較して、従来の M-S-H の配合は、硬化が遅く、早期強度が不十分であるという課題があり、用途の拡大を制限していた。一方、CO<sub>2</sub> 排出量削減という産業界の要求に伴い、M-S-H はポルトランドセメントやアルミナセメントに代わる低炭素社会向けの耐火物材料として注目されている<sup>1)</sup>。

M-S-H 結合の形成を促進するために、以下のようなアプローチが試みられてきた。事前合成された M-S-H ゲル前駆体は活性核として導入され、誘導期間を短縮した<sup>4)</sup>。一方、メタケイ酸ナトリウム<sup>5)</sup>、ヘキサメタリン酸ナトリウム<sup>6)</sup>、ポリアクリル酸ナトリウム (PAA-Na)<sup>7)</sup> などの可溶性添加剤は、ケイ酸塩の反応性を高め、表面電荷を改質した。これらの試みにもかかわらず、特に同一の養生条件下での分散剤の影響に関して、強度発現を制御するメカニズムに対する分散剤の影響や、乾燥・焼成後の機械的性能の向上については十分に解明されていない。したがって、本研究では、分散剤種が M-S-H の反応速度、微細構造、および熱処理前後のアルミナ骨材キャストブルの強度、緻密性、弾性率にどのように影響するかを評価した。

## 2 実験方法

M-S-H 相の調製において、60 mass% のシリカヒューム、40 mass% の微粉マグネシア、および 100 mass% の分散剤溶液（全粉体質量に対する外掛け）を乳鉢で 3 分間混合した。本研究では、精製水に溶解した PAA（平均分子量  $\approx 5000$ ）である PAA 溶液（固形分 1 mass%）、および上記の PAA 溶液（1 mass%）を 0.5 mass% の NaOH で中和して調製した PAA-Na 溶液（固形分 1.5 mass%）の 2 種類の分散剤水溶液を調製し使用した。混合後、サンプルをポリエチレン袋に入れ密閉し、70 °C で 0.5 ~ 48 h 養生した。その後、軽く粉砕し、室温で真空乾燥させて反応を停止させた。生成された

cementitious binder in refractory products such as unfired magnesia bricks<sup>2)</sup> and magnesia castables<sup>3)</sup>, the effectiveness of use has rarely been explicitly recognized. Compared to common alumina-cement systems, the conventional formulations of the M-S-H have weak points on slow hardening and insufficient short-term strength, limiting extension of their use. On the other hand, driven by industrial demands for reduction of CO<sub>2</sub> emissions, M-S-H is attracting attention as a refractory materials for low-carbon societies to replace Portland and alumina cements<sup>1)</sup>.

To accelerate the M-S-H bond formation, several approaches have been attempted as followings. The incorporation of pre-synthesized M-S-H gel<sup>4)</sup> supplied as active nuclei and shortened the induction period, whereas soluble additives such as sodium metasilicate<sup>5)</sup>, sodium hexameta-phosphate<sup>6)</sup>, and sodium polyacrylate (PAA-Na)<sup>7)</sup> increased silicate availability and modify surface charge. Despite these attempts effect of dispersants on the mechanisms controlling strength development and the enhancement of the mechanical performance after drying and firing remained incompletely understood, particularly dispersants under identical curing condition. Accordingly, the present study evaluates how dispersant chemistry influences the M-S-H reaction kinetics, microstructure and the strength, density, and modulus of alumina-aggregate castables before and after heat treatment.

## 2 Materials and methods

In preparation of the M-S-H phase, 60 mass% silica fume, 40 mass% fine magnesia and 100 mass% dispersant solution (relative to total powder mass) were mixed for 3 min in a mortar and pestle. The following two stocks of aqueous solution were prepared and used in the present work; PAA solution (1 mass% solids) which is a polyacrylic acid (average molecular weight  $\approx 5000$ ) dissolved in purified water, and PAA-Na solution (1.5 mass% solids) was prepared by neutralizing the above PAA solution (1 mass%) with 0.5 mass% NaOH (in the solution). After mixing, the samples were put in sealed polyethylene zip bags and cured at 70°C for various times from 0.5 to 48 h. Then, they were crushed lightly, and vacuum-dried at room temperature to cease the reaction. In the formed M-S-H phase, the microstructure

M-S-H 相について、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による微細構造観察、および X 線回折 (XRD)、蛍光 X 線分析 (XRF)、強熱減量 (LOI) を用いて各生成物の定量分析を行った。XRD 分析には、微粉マグネシア (原料) と試薬特級  $Mg(OH)_2$  に基づく検量線法を採用し、全試料重量の 5 mass% のチタニア (アナターゼ) を内部標準として添加した。全  $MgO$  および  $SiO_2$  含有量は XRF によって決定されたが、総含有量から XRD によって定量された  $MgO$  (ペリクレーズ) および  $Mg(OH)_2$  (ブルーサイト) に起因する相当量を差し引き、残余分を M-S-H の含有量とみなした。M-S-H 中の  $SiO_2$  含有量は、Sreenivasan らの提案に基づき推定した。彼らは、M-S-H 中の  $MgO/SiO_2$  のモル比は、調製条件によって変化する可能性があるものの、等モルの場合は約 1:1 であることが示されている<sup>1)</sup>。さらに、全  $H_2O$  含有量は LOI 測定によって決定され、そこから (XRD によって定量された)  $Mg(OH)_2$  に起因する  $H_2O$  含有量を差し引き、M-S-H 相に含まれる  $H_2O$  含有量を求めた。これらの分析結果を統合することにより、各サンプル中の M-S-H 含有量を最終的に定量した。

表 1 に示す組成で、0.2 mass% の有機繊維、PAA および PAA-Na 溶液の分散剤をそれぞれ 6 mass% 加えた M-S-H 相を結合材とする 2 種類のアルミナキャストブルを調製した。ここで、0.2 mass% および 6 mass% はいずれもキャストブルの総重量に対する外掛け割合である。遊星型回転ミキサー (万能ミキサー) で 10 分間混合した後、得られたスラリーをポリスチレン製の型 (160 × 40

observation and the contents quantitative analysis were performed by using field emission (FE)-SEM and the method using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence analysis (XRF), and loss on ignition (LOI), respectively. The calibration curve method based on fine magnesia (the raw material) and reagent-grade  $Mg(OH)_2$  was employed for the XRD analysis by adding titania (anatase) as an internal standard at 5 mass% of the total sample weight. Although the total  $MgO$  and  $SiO_2$  contents were determined by the XRF, substantial contents must be subtracted the contents attributable to  $MgO$  (periclase) and  $Mg(OH)_2$  (brucite), as quantified by the XRD from the total contents. The remainder of the subtraction was allocated to the contents of the M-S-H. The  $SiO_2$  content in the M-S-H was estimated according to the proposal by Sreenivasan et al.<sup>1)</sup> indicating that the molar ratio of  $MgO$  to  $SiO_2$  in the M-S-H is approximately 1:1 when they are equimolar, although it can vary with conditions of preparing. Furthermore, the total  $H_2O$  content was determined by the LOI measurement, from which the  $H_2O$  content attributable to  $Mg(OH)_2$  (as quantified by the XRD) was subtracted, while leaving the  $H_2O$  binding the M-S-H phase intact. By integrating these analytical results, the content of the M-S-H in each sample was finally quantified.

Two kinds of the alumina castable with the formed M-S-H phase as binder prepared in the composition shown in **Table 1** with addition of 0.2 mass% organic fiber were incorporated 6 mass% dispersant of the PAA and the PAA-Na solutions, respectively. Where both 0.2 and 6 mass% are outer percentages for the total weight of the castable. After 10 min mixing in a planetary-type rotating mixer, the obtained slurry was cast with vibration into expanded polystyrene mold (160×40×40 mm) with sealing carefully to mitigate water loss, and cured at 70 °C for 8 or 48 h. After curing and demolding, the

**Table 1 Composition of castable with the M-S-H binder**

Component/additives		Composition(mass%)	
Alumina ( $Al_2O_3$ )	Aggregate (coarse grain)	87	100
	Matrix (fine grain) *1	8	
Silica*2 ( $SiO_2$ )	Binder (M-S-H)	3	
Magnesia*3 ( $MgO$ )		2	
Organic fiber	Spalling inhibitor	0.2	Outer percentage
PAA*4 or PAA-Na*5	Dispersant	6	

\*1 calcined, \*2 fumed, \*3 fine grain, \*4 1 mass%, \*5 1.5 mass%

× 40 mm) に振動を加えながら流し込み、水分損失を軽減するために慎重にビニール密閉し、70 °C で 8 h または 48 h 養生した。養生および脱型後、計 4 種類のサンプルをさらに 150 °C で 20 h 乾燥させ、続いて電気炉で 1000 °C または 1500 °C で 3 h 焼成した。得られた 16 種類のサンプルについて、常温圧縮強度、かさ比重、および弾性率の測定（それぞれ JIS R 2553, 2205, および 1602 に準拠）を行い、最大 48 h の養生時間における分散剤の効果を評価した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 M-S-H の反応速度

PAA 添加サンプルおよび PAA-Na 添加サンプルの両方について、養生時間に対する MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, および M-S-H 含有量の変化を、それぞれ図 1 (a) および (b) に示す。養生の全体的なプロセスは、以下の 3 つの速度論的段階に分けることができる。

solid samples of totally 4 kinds were further treated by drying at 150 °C for 20 h, and subsequently firing at 1000 or 1500 °C for 3 h in a programmable furnace. Then, in the resultantly obtained 16 kinds of samples, the measurements of cold compressive strength, bulk density, and modulus of elasticity (in accordance with JIS R 2553, 2205, and 1602, respectively) were performed to evaluate explicitly the effectiveness of the dispersant in the span of curing time up to 48 h.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Reaction rate of M-S-H

The variation of MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and M-S-H contents as a function of curing time for both PAA- and PAA-Na-added samples are shown in Fig. 1 (a) and (b), respectively. The overall process of the curing can be divided into the following three kinetic stages:

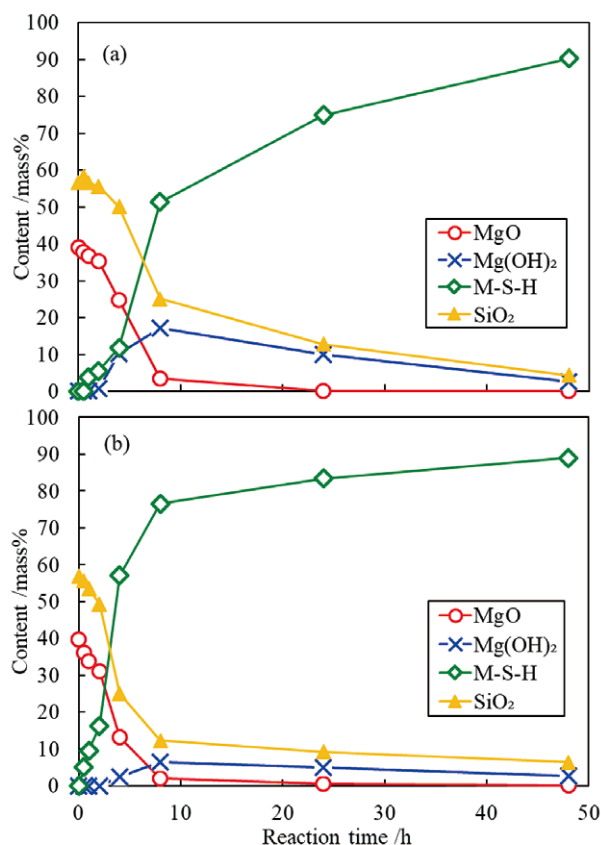


Fig. 1 Variation of quantitative phase composition with reaction time of samples cured at 70 °C for (a) PAA and (b) PAA-Na systems.

### 第1段階：誘導期

(PAA: 0 ~ 4 h, PAA-Na: 0 ~ 2 h):  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  および M-S-H の形成はわずかであった。これは、核生成のための局所的なエネルギー障壁を超えていないためと考えられる。

### 第2段階：成長期

(PAA: 4 ~ 24 h, PAA-Na: 2 ~ 8 h) : 急速に  $\text{MgO}$  が消費され、M-S-H の形成が進行した。PAA 系では M-S-H の発達と比較的遅かったのに対し、PAA-Na 系では M-S-H のより急速な発達が見られた。

### 第3段階：飽和期

(PAA: 24 h 以上, PAA-Na: 8 h 以上) : 拡散が律速段階となるに従い、各相の含有量は安定し始めた。

図2および図3に示したFE-SEM写真は、それぞれPAA系およびPAA-Na系における養生時間に伴う微細構造の変化を示している。

PAA系(図2)では、 $\text{MgO}$ の水和は1h以内に認められた。2hで板状の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が $\text{MgO}$

### Stage I, Induction

(0–4 h for PAA; 0–2 h for PAA-Na): Only limited formation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and M-S-H was observed, possibly because the local energy barrier for nucleation has not yet been surmounted.

### Stage II, Growth

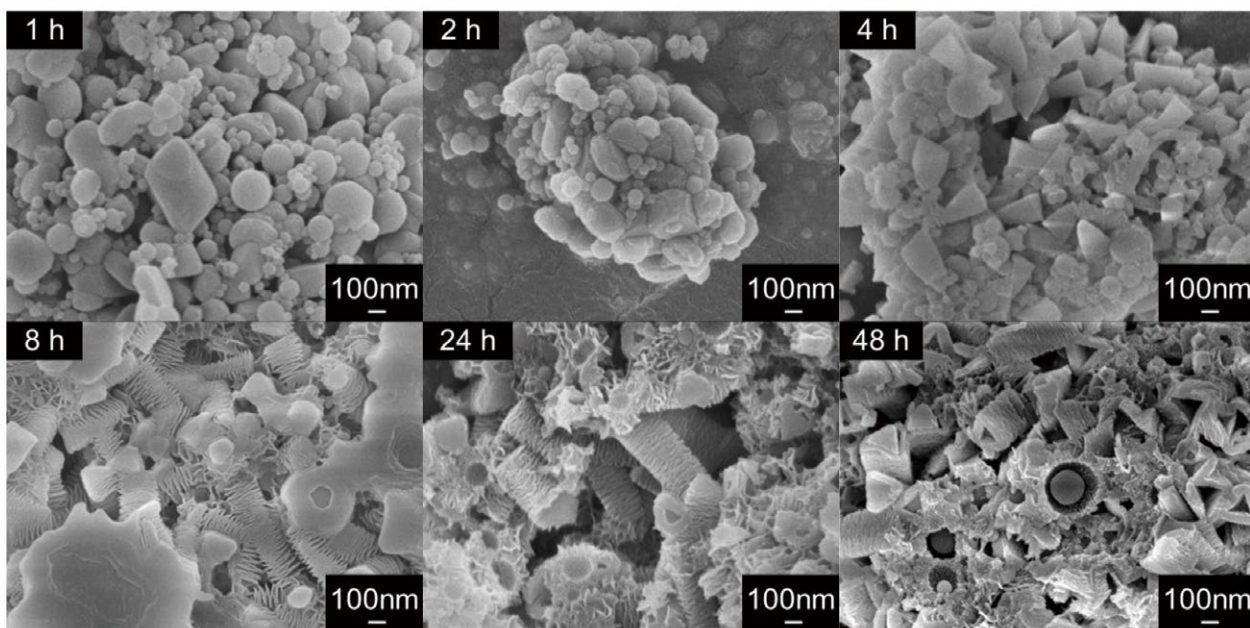
(4–24 h for PAA; 2–8 h for PAA-Na): Rapid  $\text{MgO}$  consumption occurred and M-S-H formation progressed. Whereas the M-S-H developed relatively slow in the PAA system, the PAA-Na system exhibited a more rapid development of the M-S-H.

### Stage III, Saturation

(≥24 h for PAA; ≥8 h for PAA-Na): Phase contents began to stabilize as diffusion became rate-controlling mechanism.

FE-SEM micrographs in **Figs. 2** and **3** reveal the evolution of microstructure with curing time in the PAA and PAA-Na systems, respectively.

In the PAA system (**Fig. 2**), hydration of  $\text{MgO}$  became apparent within 1 h. At 2 h, plate-like  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  covered  $\text{MgO}$  particles, and triangular-prismatic  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  grains appeared by 4 h. At 8 h,



**Fig. 2** Microstructural evolution of samples from PAA system during curing at 70 °C taken by FE-SEM.

粒子を覆い、4 hまでに三角柱状の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子が現れた。8 hで角柱はその形状を変えて剥離し、層状 M-S-H 形成が進行した。48 hまでに多くの角柱の内部が空洞化し、M-S-H への徐々な転換中に溶解-再析出が起こっていることが示唆された。

対照的に、PAA-Na 系 (Fig. 3) は、1 hまではわずかな表面変化しか示さなかった。2 hで板状の M-S-H がシリカヒュームの周囲に形成され、4 hまでには粒子を連結する連続的なシェル構造を形成した。これは、 $\text{Na}^+$  イオンが $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形成を抑制し、板状 M-S-H 構造の析出を急速に促進したと推定される。

定量分析結果より、両方の系が 48 hまでに同様の全体的な M-S-H 含有量に最終的に収束することを示した。これは、連続的な M-S-H 層が $\text{SiO}_2$ 粒子を包み込み、ケイ酸イオンの拡散を制限し、それによって更なる反応を抑制させたためであると考えられる。

the prisms changed shape and detached, accompanying the progress of layered M-S-H formation; by 48 h many prisms hollowed out interiors, suggesting dissolution-precipitation during their gradual conversion to the M-S-H.

By contrast, the PAA-Na system (Fig. 3) showed only minor surface alteration up to 1 h. At 2 h, plate-like M-S-H formed around the silica fume, and by 4 h it formed a continuous shell structure that interconnected the particles. It was therefore inferred that the  $\text{Na}^+$  ions suppressed to form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and promoted to precipitate the plate-like M-S-H structure rapidly.

Quantitative phase analysis indicated that both systems finally converged to similar overall M-S-H contents by 48 h, presumably because a continuous M-S-H layer enveloped the  $\text{SiO}_2$  particles and restricted diffusion of the silicate ion, thereby retarded further reaction.

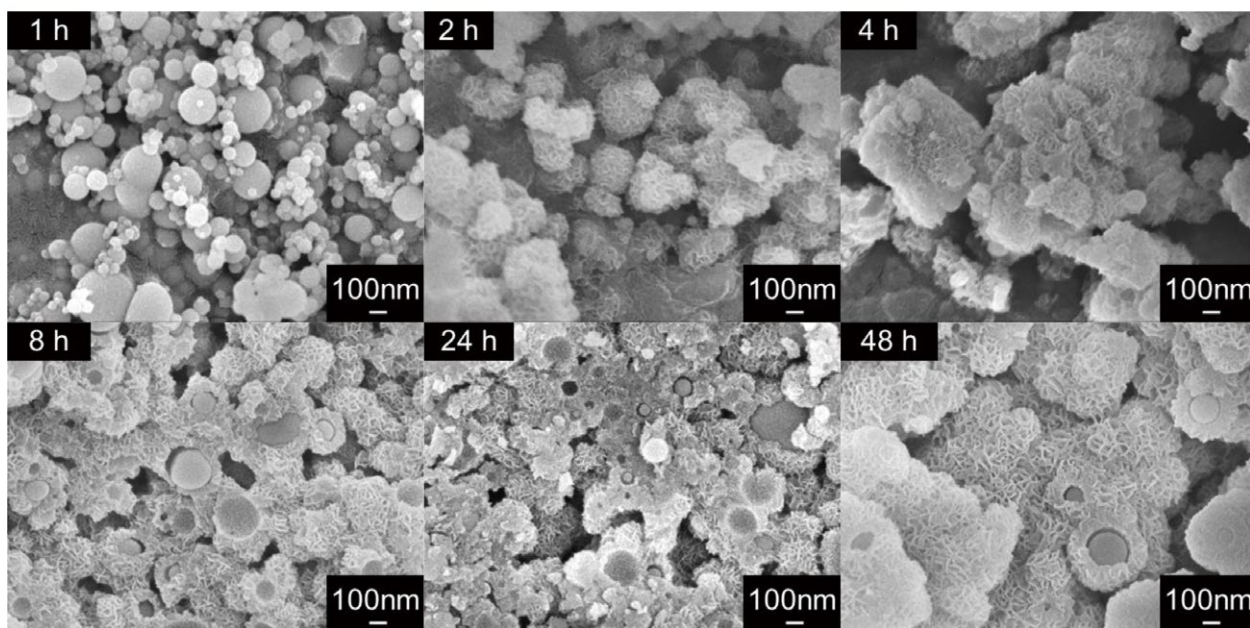


Fig. 3 Microstructural evolution of samples from PAA-Na system during curing at 70 °C taken by FE-SEM.

### 3-2 M-S-H キャスタブルの特性

70 °C で 8 h または 48 h 養生し、150 °C 乾燥、1000 °C または 1500 °C 焼成を行った各サンプルについて、常温圧縮強度、かさ比重、および弾性率を測定した。

8 h および 48 h 養生したサンプルの常温圧縮強度を図 4(a) および (b) にそれぞれ示す。すべてのサンプルにおいて、PAA-Na 系は PAA 系よりも高い強度を示した。8 h の養生後、PAA サンプルは乾燥および焼成後でも十分な強度を発現しなかった。対照的に、PAA-Na サンプルはわずか 8 h で、PAA サンプルの 48 h 養生状態に匹敵する強度を発現した。前述のように、このような利点は、中間相としての  $Mg(OH)_2$  を含む反応経路の違いによって得られたと推定される。すなわち、PAA-Na 系は早期強度を増加させ、施工初期段階での破損のリスクを低減することが期待される。養生時間を 48 h に延長すると、PAA 系は乾燥および焼成後に約 50 MPa の強度を達成し、ほとんどの用途で実用上十分な約 50 MPa の強度を発現した。同条件下で、PAA-Na 系は約 70 MPa の強度に達し、さらなる強度向上のポテンシャルを示した。すべてのサンプルは焼成後にわずかな強度低下を示した

### 3-2 Properties of M-S-H castables

Cold compressive strength, bulk density, and modulus of elasticity were measured on samples cured at 70 °C for 8 or 48 h, followed by three different treatments: curing, drying at 150 °C and firing at 1000 or 1500 °C.

Figure 4 (a) and (b) shows the cold compressive strength of samples cured for 8 and 48 h, respectively. In all samples, the PAA-Na system exhibited higher strength than the PAA system. After 8 h of curing, the PAA sample did not develop sufficient strength even after drying and firing. By contrast, the PAA-Na sample developed a comparable strength of the 48 h-cured state of the PAA sample even in only 8 h. As discussed above, such advantage was presumably obtained by differences in the reaction pathway involving  $Mg(OH)_2$  as an intermediate phase. Namely, the PAA-Na system is expected to increase short-term strength and reduce the risks of early-stage failure. When the cure time was extended to 48 h, the PAA system achieved the strength approximately 50 MPa after drying and firing, which was sufficient for most applications. Under the same conditions, the PAA-Na system reached the strength about 70 MPa, indicating further potential for strength improvement. All samples showed a slight decrease in strength after firing, likely due to release of crystal water and the formation of microcracks.

The bulk density of samples cured for 8 and 48 h are shown in Fig. 5 (a) and (b), respectively. All

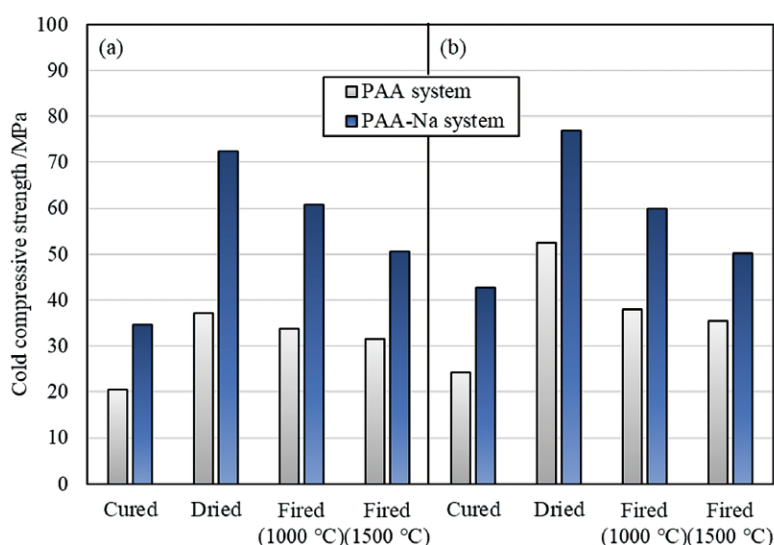
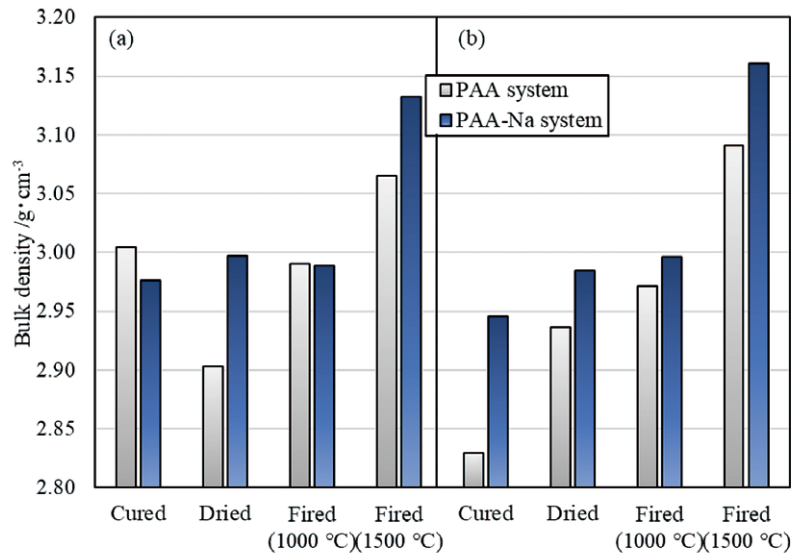


Fig. 4 Cold compressive strength of samples of both systems cured at 70 °C for (a) 8 and (b) 48 h followed by each treatment.



**Fig. 5 Bulk density of samples of both systems cured at 70 °C for (a) 8 and (b) 48 h followed by each treatment.**

が、これは結晶水の脱離と微細亀裂の形成によるものであると考えられる。

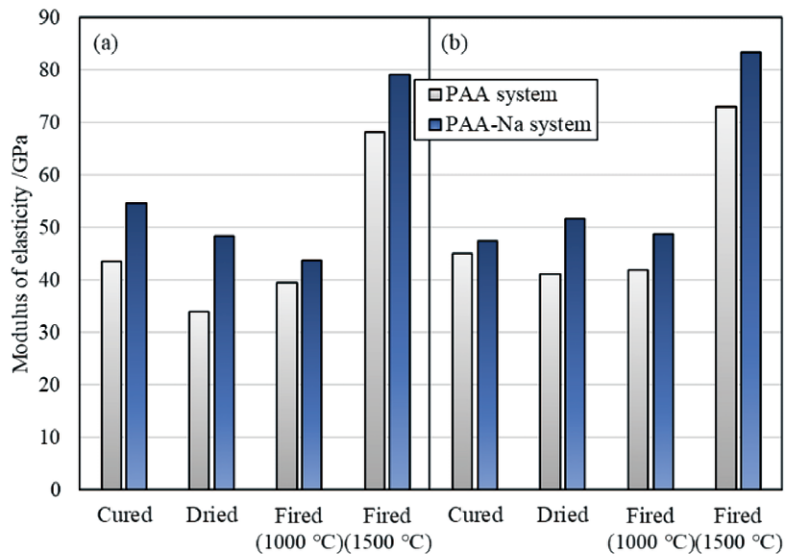
8 h および 48 h 養生したサンプルのかさ比重を図 5 (a) および (b) にそれぞれ示す。すべてのサンプルは乾燥後に緻密化し、1500 °C での焼成後は焼結効果を反映してさらに著しく緻密化した。8 h 養生した PAA サンプルのかさ比重は乾燥後に大幅に低下したが、これは自由水の喪失による気孔の増加と M-S-H 生成反応の不完全さに起因すると思われる。すべての処理段階において、PAA-Na 系は PAA 系よりも高いかさ比重を示した。この結果は、PAA-Na 系では短期間の養生で板状 M-S-H ネットワークが形成され、細孔の成長を抑制することで粒子間空間をより効果的に充填したことを示唆している。

8 h および 48 h 養生したサンプルの弾性率を図 6 (a) および (b) にそれぞれ示す。PAA-Na 系は PAA 系よりもわずかに高い弾性率を示し、養生時間を延長した場合の弾性率の変化も軽微であった。PAA-Na サンプルにおいては、高い常温圧縮強度により強度 / 弾性率比が高くなった。特に 1500 °C での焼成後、両方の系で弾性率が大幅に増加し、かつ強度の低下を伴ったため、より脆性的な挙動を示した。強度と弾性率の同時変化は耐

samples densified after drying and, more markedly, after firing at 1500 °C, reflecting sintering effects. The bulk density of 8 h-cured PAA sample significantly decreased after drying, which we attribute to the increased porosity due to loss in free-water and the incompleteness of the formation reaction of the M-S-H. At every processing stages, the PAA-Na system maintained higher density than the PAA system. Such result has corroborated that the plate-like M-S-H network is formed within a short-term curing for the PAA-Na system, which filled interparticle spaces more effectively by suppressing pore growth.

Figure 6 (a) and (b) shows the modulus of elasticity of samples cured for 8 and 48 h, respectively. The PAA-Na system exhibited slightly higher modulus of elasticity than the PAA system, and changes of the modulus with each treatment in the extended curing time were minor. The higher cold compressive strength brought to the higher strength/modulus ratio in the PAA-Na samples. Particularly after firing at 1500 °C, both systems increased the modulus of elasticity substantially accompanied by decreasing strength shifting to more brittle behavior. Because concurrent shifts in magnitude of strength and modulus can directly influence thermal-shock resistance, effectiveness of the firing-induced property improvements on the thermal-shock performance of the M-S-H-bonded castables will be clarified in our future work.

Taken together, these results indicated that the



**Fig. 6 Modulus of elasticity of samples of both systems cured at 70 °C for (a) 8 and (b) 48 h followed by each treatment.**

熱衝撃性に直接影響を与える可能性があるため、M-S-H 結合キャストブルの耐熱衝撃性能に対する特性は、今後の研究で明らかにしたい。

これらの結果をまとめると、キャストブルの最終的な強度は全体的な緻密化よりも M-S-H の微細構造により強く影響されることを示した。PAA 系では、SiO<sub>2</sub> 粒子間に孤立した M-S-H 層が形成されたのに対し、PAA-Na 系では、板状の M-S-H が形成されて SiO<sub>2</sub> 粒子を被覆し、連結された強固なネットワーク構造を発達させた。このような微細構造の形成過程の差異によって、PAA-Na 系が早期および焼成後の両方で優れた機械的特性を示し、有望な耐火物材料となることが期待できる。

#### 4 結言

本研究では、分散剤種がケイ酸マグネシウム水和物 (M-S-H) の形成および M-S-H を結合材として使用して調製されたアルミナ骨材キャストブルの機械的性能に及ぼす影響を調査した。シリカヒュームと微粉マグネシアの混合物にポリアクリル酸 (PAA) またはポリアクリル酸ナトリウム (PAA-Na) を添加し、その後 70 °C で最大 48 h 養生した。結晶構造は X 線回折により分析し、元素組成は蛍光 X 線および強熱減量分析により決定した。両方

final strength of the castables was influenced more by the M-S-H microstructure than by overall densification. In the PAA system, isolated M-S-H layers formed between SiO<sub>2</sub> particles, whereas in the PAA-Na system, plate-like M-S-H is formed to coat the SiO<sub>2</sub> particles with developing and interconnected robust network structure. The difference in the microstructure evolution explains reason why the PAA-Na system exhibited both superior strengths in short-term and post-firing states, making it a promising refractory material.

#### 4 Concluding remarks

In the present study, we investigated the effect of dispersant chemical species on the formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) and the mechanical performance of alumina-aggregate castables prepared by using the M-S-H as the binder phase. Polyacrylic acid (PAA) or sodium polyacrylate (PAA-Na) was added to a mixture of silica fume and fine magnesia, which was then left to cure at 70 °C for up to 48 h. The crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction. The elemental composition was determined by X-ray fluorescence and loss-on-ignition analysis. The microstructures were observed

の分散剤について、M-S-Hの形成に対する養生時間の影響を調査するために、電界放出形走査電子顕微鏡を用いて微細構造を観察した。アルミナ骨材、仮焼アルミナ、シリカヒューム、および微粉マグネシアからなるキャストブル試料を、前述の分散剤を用いて作製し、8 hまたは48 h養生した。150 °Cでの乾燥および1000 °Cまたは1500 °Cでの焼成後、各試料の常温圧縮強度、かさ比重、および弾性率を測定した。

PAA-Naは誘導期間を短縮し、成長段階における板状M-S-Hの直接析出を促進した。それに対し、PAA系は $Mg(OH)_2$ を経由する、より遅い段階的な反応経路をたどった。PAA-Na系では粒子表面に連続的で強固なM-S-Hネットワークを形成されたが、PAA系では孤立した層状M-S-Hが形成されるにとどまった。8 h養生後のPAA-Naキャストブルの常温圧縮強度は、48 h養生後のPAAキャストブルと同等以上であり、乾燥および焼成後も優れた強度とかさ比重を示した。弾性率は、両方の系において養生時間とともにわずかに増加しただけであった。PAA-Naキャストブルは強度/弾性率比が高く、施工初期のリスク低減において優れた性質を示すと考えられる。これらの知見は、PAA-NaがM-S-H結合耐火物の早期強度および焼成後の機械的性能の両方を向上させる効果的な促進剤であり、低炭素社会における耐火物材料として有望であることを実証できた。耐熱衝撃性を含む長期耐久性に関するさらなる研究は、今後の課題である。

## 文 献

- 1) H. Sreenivasan, E. Bernard, H. S. Santos, H. Nguyen, S. Moukannaa, A. Adediran, J. L. Provis and P. Kinnunen: *Cement and Concrete Research*, **178** 107462 (2024).
- 2) 河野颯, 徳永竜二: 特許第 7368648 号.
- 3) H. Peng and B. Myhre: *refractories WORLDFORUM*, **12** [3] 29-35 (2020).
- 4) Y. Zhang, Y. Li and J. Chen, *Proceedings of UNITECR 2019* pp.209-212 (2019).

by field-emission scanning electron microscopy to investigate the effect of curing duration on the formation of the M-S-H for both dispersant chemical species. Castable samples consisting of alumina aggregate, calcined alumina, silica fume, and fine magnesia were produced with the same dispersants as M-S-H, and then cured for 8 or 48 h. After drying at 150 °C and firing at 1000 or 1500 °C, the cold compressive strength, bulk density, and modulus of elasticity of samples were measured.

PAA-Na shortened the induction period and promoted direct precipitation of plate-like M-S-H during the growth stage, whereas the PAA system followed a slower, stepwise pathway via  $Mg(OH)_2$ . The PAA-Na route yielded a continuous robust M-S-H network on particle surfaces, while the PAA route formed only isolated layered M-S-H domains. The cold compressive strength of PAA-Na castables after just 8 h of curing was equal to or greater than that of PAA castables after 48 h of curing and retained superior strength and density after both drying and firing. The modulus of elasticity increased only slightly with curing time in both systems. PAA-Na castables had a high strength/modulus ratio and were superior in reducing risk during initial construction. These findings demonstrate that PAA-Na was an effective accelerator for enhancing both short-term strength and post-firing mechanical performance of M-S-H-bonded refractory materials with high potential in a low carbon society; further research on long-term durability, including thermal-shock resistance, should be done in the future work.

## References

- 1) H. Sreenivasan, E. Bernard, H. S. Santos, H. Nguyen, S. Moukannaa, A. Adediran, J. L. Provis and P. Kinnunen: *Cement and Concrete Research*, **178** 107462 (2024).
- 2) H. Kawano and R. Tokunaga: JP 7368648 B1.
- 3) H. Peng and B. Myhre: *refractories WORLDFORUM*, **12** [3] 29-35 (2020).
- 4) Y. Zhang, Y. Li and J. Chen, *Proceedings of UNITECR 2019* pp.209-212 (2019).
- 5) Y. Zhang, Y. Li, S. Sang and Y. Xu: *refractories WORLDFORUM*, **9** [3] 89-92 (2017).

- of UNITECR 2019 pp.209-212 (2019).
- 5) Y. Zhang, Y. Li, S. Sang and Y. Xu: refractories WORLDFORUM, **9** [3] 89-92 (2017).
  - 6) T. Zhang, L. J. Vandeperre and C. R. Cheeseman: Cement and Concrete Research, **65** 8-14 (2014).
  - 7) 徳永竜二, 清水公一, 後藤潔, 稲田幹: 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム, 3E17 (2024).

- 6) T. Zhang, L. J. Vandeperre and C. R. Cheeseman: Cement and Concrete Research, **65** 8-14 (2014).
- 7) R. Tokunaga, K. Shimizu, K. Goto and M. Inada, Proceedings of 37th Ceramic Society of Japan Fall Meeting, 3E17 (2024).

This report is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

R. Tokunaga, K. Shimizu, K. Goto and M. Inada: Proceedings of UNITECR 2025 pp.586-589 (2025).

本報告は以下の報文を加筆・再構成して転載したものである。

R. Tokunaga, K. Shimizu, K. Goto and M. Inada: Proceedings of UNITECR 2025 pp.586-589 (2025).