

2012B1051

BL19B2

トバモライト合成への低結晶質シリカの活用 Use of Low Crystalline Silica for the Synthesis of Tobermorite

松野 信也^a, 東口 光晴^a, 石川 哲吏^a, 松井 久仁雄^b
Shinya Matsuno^a, Mitsuharu Higashiguchi^a, Tetsuji Ishikawa^a, Kunio Matsui^b

^a旭化成(株), ^b旭化成建材(株)

^aASAHI KASEI. CO. LTD., ^bASAHI KASEI CONSTRUCTION MATERIALS CO.

軽量気泡コンクリート(ALC)の主成分であるトバモライト(tobermorite 化学組成: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の量と質は、その性能と密接な関係にあり、その反応過程を制御した ALC の改良研究が、日本および欧州で活発になされている。そのような中で、我々はフライアッシュ(火力発電所から排出される石炭灰)など低結晶質シリカ源の利用検討を行っている。今回は、通常トバモライトを生成しない微結晶シリカを使い、その系に核として微結晶トバモライトおよび C-S-H ゲルスラリーを添加し、トバモライト生成の促進効果を調べた。今回の実験で、添加なしのブランクに比べていずれの添加系も反応促進効果があった。いずれの添加物もトバモライト(220)の生成(ab 面内の成長)を促進した。特筆すべきは、セメント水和に効果のある C-S-H ゲルスラリーを添加するとトバモライト(002)の生成(c 軸方向の成長)、つまりトバモライト結晶の生成が認められた。

キーワード: 水熱反応、トバモライト、カルシウムシリケート、フライアッシュ、低結晶質シリカ、軽量気泡コンクリート、in-situ XRD

背景と研究目的:

フライアッシュは石炭火力発電に伴い発生する灰(低結晶質シリカ)で、日本では石炭利用率の増加に伴いその発生量は年々増加している。2008年の統計では1,230万トンもの量が発生している。フライアッシュ(FA)の大部分は、セメント原料としてリサイクルされているが、セメントの国内生産量は、最盛期の約1億トンから現在4千万トン台まで大きく減少しており、今後もセメントリサイクルへ回されるフライアッシュ量の減少が余儀なくされる。

このような中、我々はフライアッシュをはじめとした低結晶質シリカを使いこなす技術を開発すべく検討を行っている。しかしながら、目標物性を得るための技術的障壁は高く、反応メカニズムの解明を含めた基礎レベルからの検討が必要不可欠である。幸い我々の研究グループは、今までの検討において得られた珪酸質原料の反応性の水熱反応への寄与、アルミニウム化合物添加がトバモライト生成を促進する等の知見^[1-6]および、固体NMRの知見(3次元構造を持たないC-S-Hないしは微結晶トバモライトが核として有効)を活かすことにより、フライアッシュをはじめ低結晶質シリカを原料とした高品質のALCを実現できる可能性を検討する。

実験:

原料としては、反応および生成物を単純化するためセメントを使わない高純度原料系による実験を行い、微結晶珪石(SIL-5、平均粒径2.2 μm)、高純度酸化カルシウム、水、トバモライト生成のための核剤の混合物(水/固体比は1.7)を予備養生したものを専用のセルに入れ、電気炉にセットする。電気炉を架台上にセットし、Be窓を通してX線を入れる。実験は、室温から190°C(1°C/min)まで加熱し、最高温度で保持することによりトバモライトを合成し、その過程を透過法 in-situ X線回折(X線エネルギー30 keV)により追跡する。試料の平均的な情報抽出のために試料の揺動を行いながら、計測を行う(実際には電気炉ごと上下動を繰り返す)。

今回の実験は、別途実験室合成したQ3構造(シリケートチェーンにおいて4本の結合手の中で3本が結合している構造、例えば石英はQ4構造である)が異なる微結晶トバモライト(構造解析はSi-NMRによる^[7])およびセメント水和に効果のあるC-S-H(トバモライトの前駆体)ゲルスラリーを添加して実験を行った。検出器は大面積で必要な角度範囲を一回で測定でき、かつデバイリングの平均化が可能なPILATUS-2Mを使った。PILATUS-2Mは珪石のような粗大粒子の存在する不

均一な反応系の追跡にも非常に有効である。

なお、PILATUS-2M のデータを 1 次元化するソフトは Igor Pro を使って自作しており、長時間にわたって取得される多量のデータを処理するマクロも作っている。各測定での温度と圧力は、実験ハッチ内からケーブルでデータロガーに転送、収集した。低結晶質シリカ源としては、通常はトバモライトを生成しないシリカ原料(平均粒径 2.2 μm)を使った。核剤としては、我々が別途合成した微結晶トバモライト(添加量は全固体量の 0.5 wt.%)およびセメント水和に効果のある C-S-H ゲルスラリー(添加量は全固体量の 3 wt.%)を添加してトバモライト生成反応への効果を評価した。

結果および考察：

まず、図 1 に今回の実験で得られた典型的な X 線回折パターン(2 θ)の時間変化を示す。ここで図中において、Q：石英、P：水酸化カルシウム、T：トバモライトである。

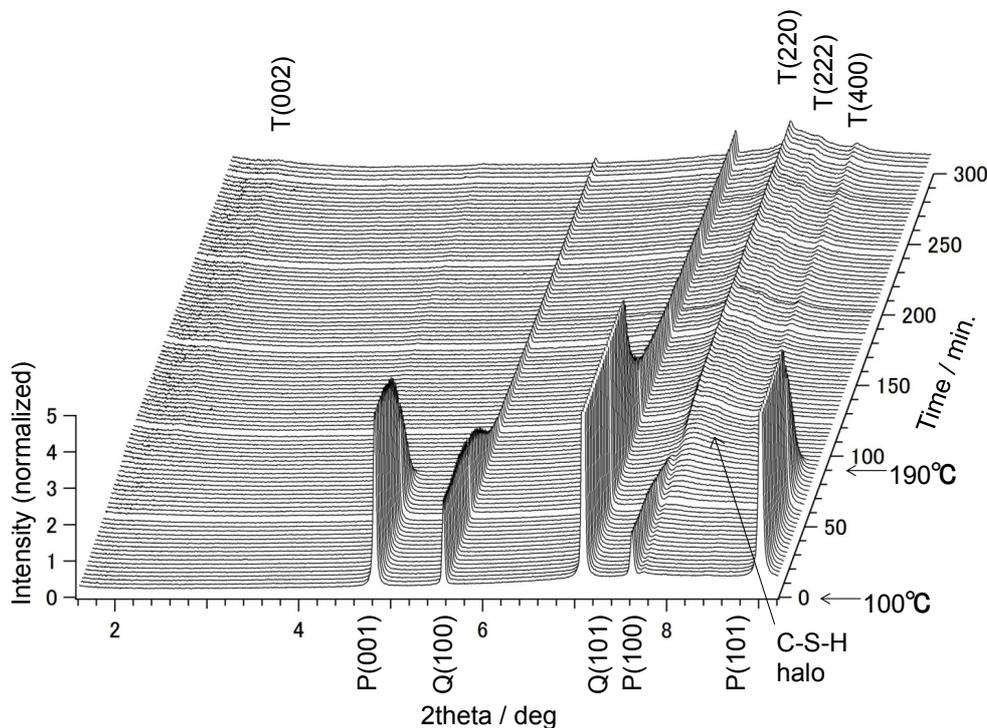


図 1. C-S-H ゲルスラリーを添加した場合の X 線回折パターン(2 θ)の時間変化
(横軸は 30 keV における回折角度)

図 1 より、P の減少の終了時点から T の生成が認められる。特筆すべきは、核添加なしでは認められない T(002)が小さいながらも認められることである。

図 2 に実験室で測定した最終生成物の X 線回折パターンを比較表示した。ここで、散乱角 2 θ は Cu- α により実験室で測定した角度である。これより、トバモライトの(220)ピークで比較すれば、添加なしのブランクに比べていずれの添加系も(220)強度が大きくなっており、反応促進効果が認められる。残留珪石ピークが小さいこともそれを裏付けている。また、C-S-H ゲルスラリー添加の場合は、図 1 からトバモライトの c 軸方向の積層構造の形成を示す(002)ピークが僅かに認められる。これは重要な結果で、トバモライト特有の c 軸方向の積層構造ができ始めていることを意味する。

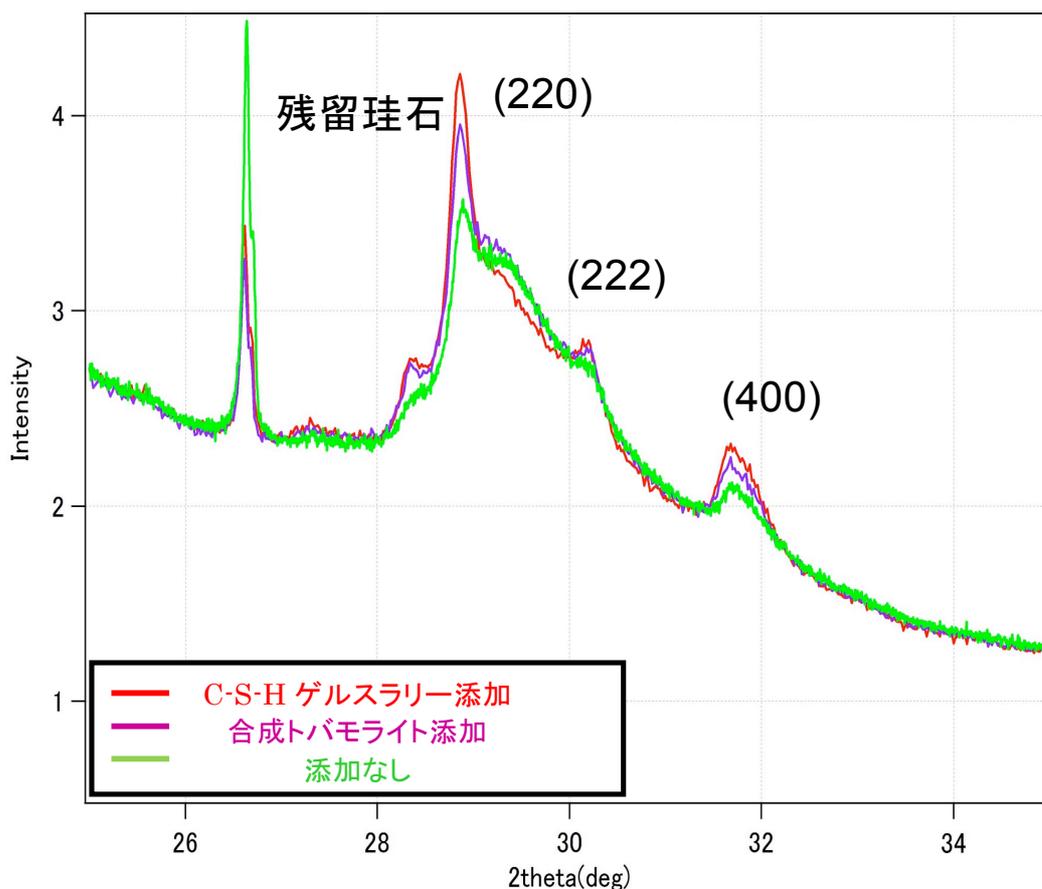


図 2. 最終生成物の X 線回折パターンの比較

まとめと今後の課題：

今回の実験で、3次元構造を持たない(Si-NMR で Q3 構造のない)C-S-H ゲルスラリーを添加した場合に、通常トバモライトを生成しない珪石を使った場合にもトバモライトを生成することがわかった。

今後、低結晶質シリカの活用を検討していくために、その溶解挙動と中間生成物の挙動、そしてトバモライト生成挙動の関係を詳細に解明していく。特に予備検討において効果のある核剤の添加効果を SPring-8 における in-situ 計測実験データをもとに深く考察することにより、フライアッシュなど低結晶質シリカ系における反応メカニズムを深耕し、今まで利用できていないシリカ源を使った ALC 生産プロセスの確立を図っていきたい。

参考文献：

- [1] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Synchrotron Rad.* **16**, 683-686 (2009).
- [2] 菊間 淳、松野 信也、*分析化学*, **4**, 287-291 (2010).
- [3] 菊間 淳、松野 信也、*分析化学*, **6**, 489-498 (2010).
- [4] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Am. Ceram. Soc.* **93** [9] 2667-2674 (2010).
- [5] K. Matsui, S. Matsuno, et. al., *Cement and Concrete Research*, **41**, 510-519 (2011).
- [6] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Solid State Chemistry*, **184**, 2066-2074 (2011).
- [7] 松野信也、他、*X線分析の進歩*, 44 集, 89-95 (2013).

©JASRI

(Received: February 6, 2013; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)