

2012B1854

BL19B2

トバモライト合成への低結晶質シリカの活用(2) 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、ALC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 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (以下、 γC2S と略記)とセメント(βC2S が含まれている)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。その結果、 γC2S 、セメントともに添加によるトバモライト生成促進効果が認められた。

キーワード： 水熱反応、トバモライト、セメント、 γC2S 、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中間生成物であるC-S-Hゲルの構造とトバモライトへの結晶化の関係、およびSi-NMRによるC-S-Hゲルの構造解析結果([1]-[7]および、過去に提出した産業利用課題成果報告書課題番号2008B1864, 2008B2031, 2009B1788等を参照)を有しており、これ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、微結晶珪石(SIL-5、平均粒径 $2.2\text{ }\mu\text{m}$)、高純度酸化カルシウム、水に核剤を添加した混合物(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 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$)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、セメントおよび γC2S 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、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微結晶シリカ源(Lot:SIL-5、平均粒径 $2.2\ \mu\text{m}$)を使った。核剤(C-S-H ゲルのトバモライトへの転換を促進すると期待されるもの)としては、セメント(添加量は全固体量の 10wt.%)および $\gamma\text{C}_2\text{S}$ (添加量は全固体量の 10wt.%,セメントに含まれるのは $\beta\text{C}_2\text{S}$ で $\gamma\text{C}_2\text{S}$ は含まれない)を添加してトバモライト生成反応への効果を評価した。これらの核剤に期待するのは、C-S-H ゲル生成時の Si および Ca イオンの供給である。

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 線回折パターンの時間変化を示す。

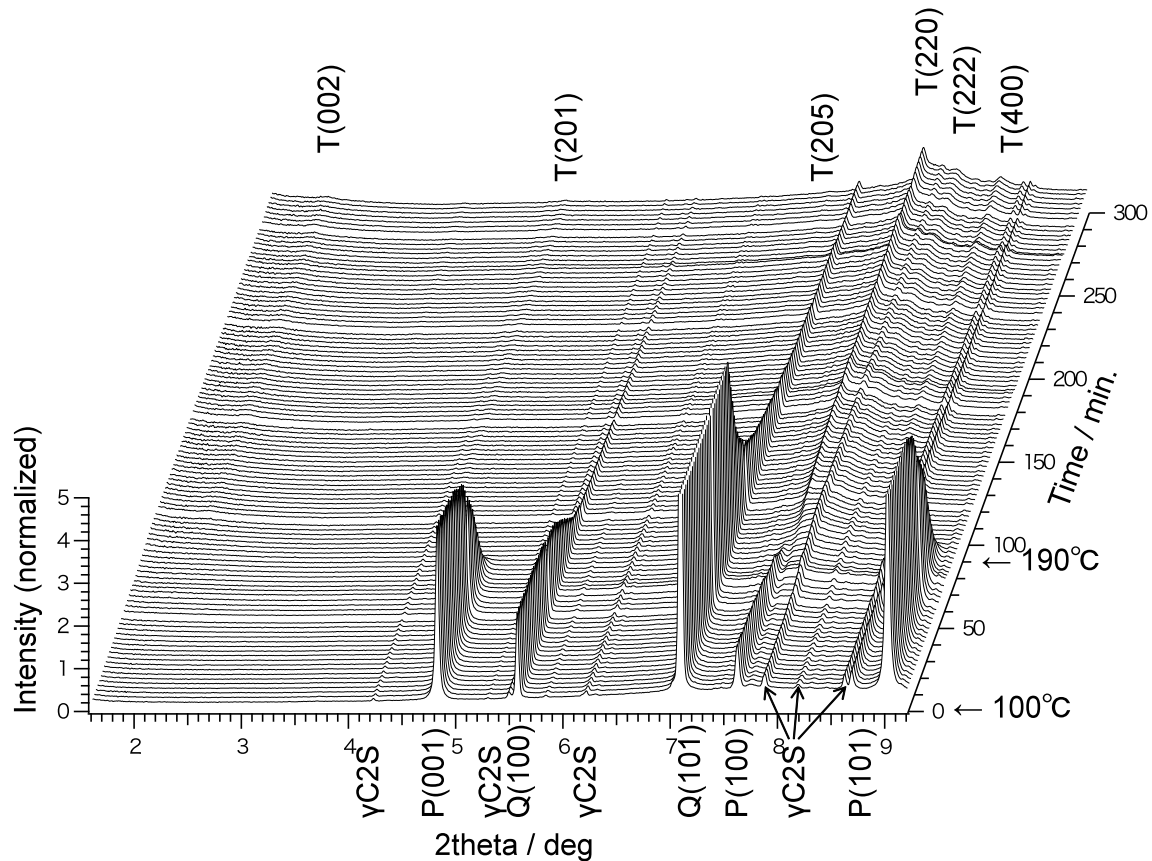


図 1. $\gamma\text{C}_2\text{S}$ を添加した場合の X 線回折パターンの時間変化

ここで、図中、Q：石英、P：水酸化カルシウム、T：トバモライトである。これより、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ は 190°C から溶解が始まり、その後トバモライトが生成することなどがわかった。

図 2 に最終生成物の X 線回折パターンを比較表示した。ここで、 2θ は Cu-K α 線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 T(220)強度が大きくなっており、反応促進効果が認められる。特に、セメント添加の効果が顕著であった。この理由として、 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ よりセメント中の $\beta\text{C}_2\text{S}$ の方がより結晶化促進効果があるからと推定している。

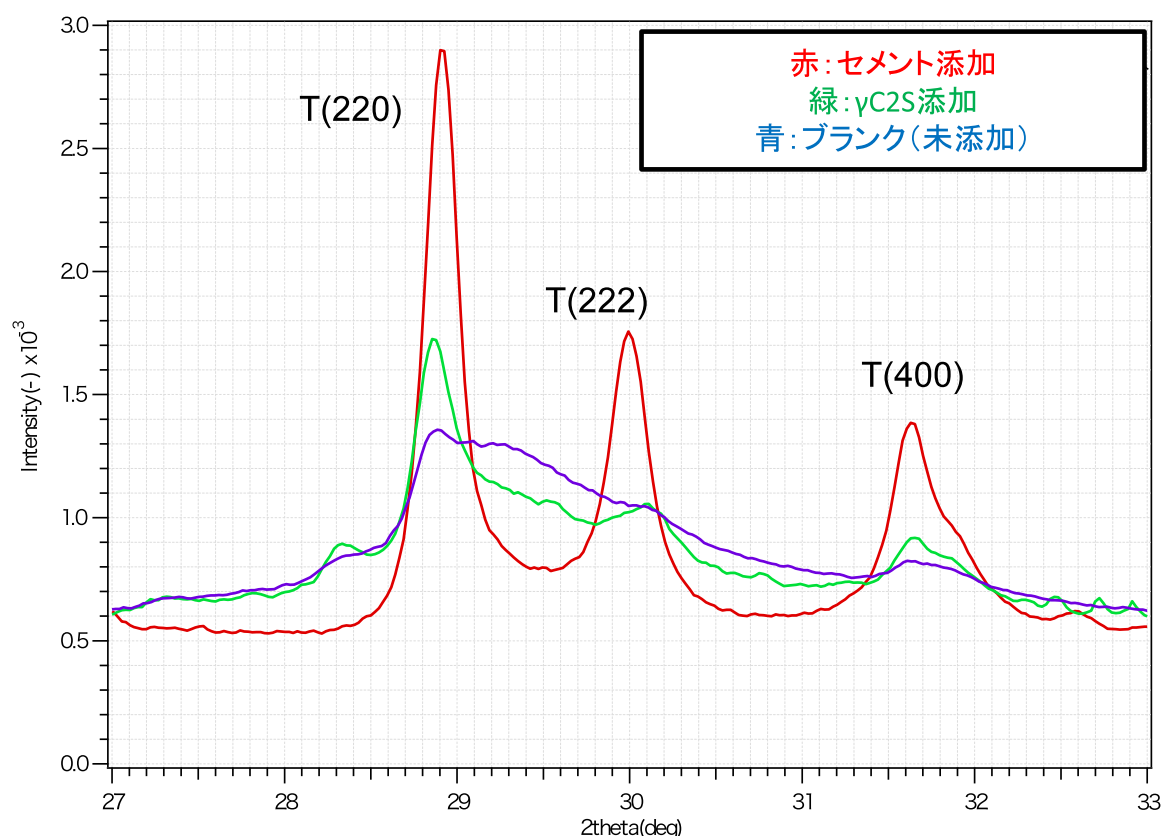


図 2. 最終生成物の X 線回折パターンの比較

今後の課題：

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: April 2, 2013; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)