

マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

ARIM User's Report

[Release : 2024.07.25] [Update : 2024.06.19]

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	23NM0054
利用課題名 Title	煅焼アロフェンを用いたCO2削減型セメントとカーボンニュートラルコンクリートの開発
利用した実施機関 Support Institute	物質・材料研究機構 / NIMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
横断技術領域 Cross-Technology Area	計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies
キーワード Keywords	核磁気共鳴 / Nuclear magnetic resonance

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	斎藤 豪
所属名 Affiliation	新潟大学 工学部工学科社会基盤工学プログラム
共同利用者氏名 Names of Collaborators in Other Institutes Than Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Collaborators in The Hub and Spoke Institutes	大木忍, 出口健三
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	NM-103 : 800MHzナローボア固体高分解能NMRシステム NM-102 : 500MHz固体高分解能NMRシステム
---------------------------------	---

報告書データ / Report

<p>概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</p>	<p>本研究では、煨焼アロフェンのAl/Si比がストラトリンタイトの生成ならびに強度発現性状に及ぼす影響について検討を行った。その結果Alの割合が大きいアロフェンを使用した場合にストラトリンタイトの生成量が増大し、それに伴って圧縮強度も増加することが確認できた。またCH-煨焼アロフェンを用いたストラトリンタイトを主要生成相とする系においては、ストラトリンタイトの生成量と圧縮強度に正の相関があることを確認した。加えて、Al/Si比が小さいアロフェンに対してAlを追加した場合には、ストラトリンタイトの生成量が増加することがわかり、Alが少ないアロフェンについてもセメント系材料として有効活用できる可能性が示された。</p>
<p>実験 Experimental</p>	<p>1. 実験概要 1.1 使用材料 本研究においては、クリンカー源として、セメント重量の約60%を占める主要クリンカー相であるエーライト(以下、C₃S)を使用した。水酸化カルシウム(以下、CH)は関東化学株式会社製の製品を使用した。また、アロフェンは既往の研究²⁾で用いたセカードP1(品川ゼネラル社製、Al/Si=0.64)と新たにKMH-25(ハットリ株式会社製、Al/Si=0.48)を用いた。本論文中では前者を「A0.64」、後者を「A0.48」と省略して記述する。Table 1には各使用材料の化学組成および比表面積を示している。示す比表面積は、試料を105℃で1時間の排気処理をしたのち、77 Kにおける窒素吸着量を測定しBET多点法により算出した。C₃Sは、和光純薬社製のCaCO₃とSiO₂を用いて作製した。試薬をCa/Si比が3.0となるように混合し、イオン交換水を加えてペレットを作製した。その後ペレットは電気炉を用いて1,450℃で1時間焼成した。焼成した原料は粉碎、ペレット化、焼成のサイクルをf-CaOが1%未満になるまで繰り返した後、ボールミルを用いてブレン値4,000cm²/g程度まで粉碎し、ペースト作製における材料として用いた。アロフェンは、電気炉を用いて800℃で3時間焼成した後徐冷したものをペースト作製における材料として用いた。煨焼前後で粉碎・分級等の粉末処理は行っていない。なお、アロフェンの純度は北川らが提案した酸-アルカリ交互溶解法(北川法)⁹⁾で定量したところA0.64が73%、A0.48が72%であった。追加するAl源として、関東化学株式会社製の酸化アルミニウム(gamma aluminum oxide、以下、Al)を使用した。800℃で煨焼したAlと、未処理のAlの2種類で検討を行った。</p> <p>2.2 ペースト試料の作製 Table 2にはペーストの配合表を示している。なお、煨焼アロフェンのAl/Si比の違いが水和により生成するストラトリンタイト生成量や圧縮強度に及ぼす影響を検討するためにC₃Sを用いた系をSeries 1と表記する。また、Series 1ではストラトリンタイト以外の水和物が多く生成するため、ストラトリンタイトが主要生成相となるようにCHを用いた系をSeries 2と表記している。</p> <p>(1) C₃Sと煨焼アロフェンの配合系(Series 1) 所定の配合比で混合した材料に水粉体比70%となるように水を入れ、HEIDON社製のスリーワンモーターを用いて300 rpmで1分半混合した。その後、1×1×6 cmの型枠にペースト流し込み、表面処理後、型枠に合わせて切ったOHPフィルムをかぶせ、20℃恒温室内で1日養生した。1日養生したペーストを脱型し、所定の期間養生を継続した。なお、養生期間は7日、28日とした。養生を終えた後、ペーストにおける圧縮強度試験を実施し、その後5 mm以下にサンプルを粗砕した試料を、イソプロパノールを用いて水和停止処理を行った。^{14, 15)}粗砕した試料をイソプロパノールに浸漬し、浸漬から24時間および72時間の時点で計2回の全量交換を行った。7日間浸漬した後、真空デシケータ内に試料を設置し、アスピレータにより約1週間乾燥させた。乾燥させた試料は乳鉢で粗砕した後90 μmのふるいを全通したものを分析試料とした。なお、本系については本論文中でSeries 1と記載する。</p> <p>(2) CHと煨焼アロフェンの配合系(Series 2) 煨焼アロフェンの比表面積が大きく、練り混ぜる際にその割合が多い場合は多量の水が必要となってしまう、系全体で水粉体比を統一するのが困難であった。水粉体比が一定でなければ圧縮強度を比較することができないため、この系ではフロー値試験を実施し、系全体でフロー値が一致するようにした。なお、フロー値試験はJIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に準拠する機器を用いて実施した。所定の配合比で混合した材料にフロー値が135±1 mmとなるように水を入れ、手練りで5分間練り混ぜた。供試体の寸法は2×2×13 cmの角柱のものとした。供試体数は3個とし、セメントペーストが硬化するまでは湿式養生、硬化を確認した後型枠から取り出し、試験までは20±2℃の水中養生を行った。材齢は7日および28日とした。圧縮試験後、水和停止処理および乾燥はSeries 1と同様な手順で行った。なお、本系については本論文中でSeries 2と記載する。</p> <p>2.3 検討項目 (1) 圧縮強度試験 所定期間の水和養生を終えた後、得られたセメント硬化体の圧縮強度試験を実施した。圧縮強度試験は、JIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に準拠して行った。煨焼アロフェンとC₃Sの配合については各配合につき計4回の圧縮強度試験を実施し、その平均値を結果として用いた。煨焼アロフェンとCHの配合については計3回の試験を実施し、その平均値を結果として用いた。</p> <p>(2) X線回折法(XRD)による水和物の同定 試料中の水和物を同定するため、X線回折/リットベルト解析の外部標準法を用いた¹²⁾。PANalytical社製桌上型X線回折装置Aerisを使用し、ターゲットCu-Kα、管電圧40 kV、管電流15 mAとして、走査範囲5°70 deg. 2θ、ステップ幅0.02°の条件で測定を行った。定性分析、定量分析には、同社の解析ソフトHighScoreを使用した。</p> <p>(3) ²⁷AIMAS NMR測定によるアロフェンの構造評価 焼成によるアロフェンの構造変化をNMRスペクトルから明らかにするため、²⁷Al MAS NMR測定を行った。²⁷Al MAS NMR測定は、ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー社および日本電子社のJNM-ECZ800R(18.79 T)を用いて行った。シングルパルス法で測定を行い、MAS周波数は20 kHz、パルス幅90°(0.6 μs)、繰り返し待ち時間1秒、積算回数256回とした。</p> <p>(4) 水銀圧入法による空隙径分布の測定 試料中の空隙径分布、空隙量を測定するため、水銀圧入式ポロシメータによる測定を行った。測定はマイクロトラック社製のPascal140、Pascal440を使用した。圧力は0~300 MPaとし、加圧速度は8-17(kPa/min)とした。空隙径分布は、加圧曲線から算出した。</p>

結果と考察
Results and Discussion

1. 実験結果および考察

実験結果は、アロフェンを煨焼した際の構造変化、Series 1およびSeries 2の各種測定結果、アロフェンにAlを追加した検討、の順で記載する。

3.1 煨焼によるアロフェンのAl配位数の変化

近藤らは5配位Alがストラトリンタイトの生成に寄与することを報告している⁴⁾。この報告を踏まえて、本検討では初めにA0.48を800℃で煨焼した際のアロフェンの局所構造の変化評価を行った。Fig. 1にはA0.64およびA0.48を800℃で煨焼した際の²⁷Al MAS NMRスペクトルを示している。また、Table 3にはNMRスペクトルのピーク面積より算出した未煨焼および800℃煨焼時のアロフェンにおける各配位数のAlの割合を示している。Fig. 1に示すように8面体Al(6配位Al)のシート構造を持つアロフェンは、6配位Alに起因する6 ppm付近のピークが観察される。また、4配位Alのブロードピークが観察されるが、これはアロフェン構造中に微量存在する4配位Alに起因する。Table 3に示すNMRスペクトルのピーク面積より算出した未煨焼および800℃煨焼時のアロフェンにおける各配位数のAlの割合を示した。既報¹⁰⁾と同様に、両者ともに煨焼することで6配位Alが減少し、5配位Alが増加することが確認できる。なお、Al/Si比の差異による両者のAlの存在量を考慮すると、A0.48の5配位Al生成量はA0.64と比較して65%に留まることが確認された。

3.2 Series 1各種測定結果

(1) 圧縮強度および空隙径

Fig. 2に、Table 2(a)に示した配合でC₃Sに煨焼アロフェンを置換して作製した供試体の材齢7日および28日目における圧縮強度試験結果を示す。C₃Sに対してA0.64またはA0.48を置換した際の圧縮強度に着目すると、各材齢および各置換率同士を比較した際にはA0.64の方がいずれも高い強度を発現していることが確認された。この結果より、同じ粘土種であってもAl/Si比が異なることによる5配位Alの生成量の差異、すなわち3.1節で確認された5配位Alの生成量の違いが強度発現性状に影響を及ぼしている可能性が示唆された。また、どちらの煨焼アロフェンを使用した場合でも煨焼アロフェンの置換率が50%の場合に圧縮強度が最大となることが確認された。Fig. 3に各試料の材齢28日目における水銀圧入法による空隙径分布の測定結果を示す。初めに、C₃S-A0.64系に着目すると、煨焼アロフェン置換率の上昇に伴い0.02~0.1 μmの細孔割合が増加しているものの、累積細孔量は概ね同等であることが確認された。この結果は、C₃Sに対して煨焼アロフェンを70%置換した試料では、30%置換試料よりも粗大な空隙が占める割合が多いにも関わらず同等の強度を保持していることを示している。一方で、C₃S-A0.48系に着目すると煨焼アロフェンを50%および30%置換した試料の累積細孔量はC₃S-A0.64系と概ね一致していることが確認された。しかし、0.02~0.1 μmにおける細孔割合の増加率はC₃S-A0.64系よりも大きく、煨焼アロフェンを70%置換した際には0.2 μm付近から細孔量が増加し累積細孔量については0.5cm³/gまで増加していることが示された。以上の結果より、二種類の煨焼アロフェンの傾向に焦点を当てると各置換率では水和物相に変化が生じて Fig.4 XRD patterns of C₃S-50-A0.64/A0.48 Fig.5 Quantification of strätlingite production(Series1) いる可能性が示唆され、二つの煨焼アロフェンを比較した際にはAl/Si比の差異が水和物相ならびに空隙率に変化を及ぼし、本研究の範囲では空隙率が圧縮強度に大きく影響を及ぼす結果となった。

(2) ペーストの水和解析

Fig. 4に、C₃S-50-A0.64およびC₃S-50-A0.48の材齢7日および28日目のXRDパターンを示す。いずれの試料においても2θ=29°、50°付近のピークの成長が観察される。2θ=29°、50°付近のピークはトバモライトゲル(220)、(040)の回折ピーク¹¹⁾であり、水和の進行に伴い低結晶質のC-S-Hが生成されることが確認された。また、2θ=18°、34°付近に出現するCHのピークに着目すると、両者ともに材齢28日において減少していることが確認できる。ここで、材齢28日目に2θ=7°、14°、22°付近に出現するストラトリンタイトの回折ピークが増大していることから、CHと煨焼アロフェンに含まれる非晶質のアルミノシリケートがボゾラン反応を起こし、ストラトリンタイトが形成されたと考えられる。加えて、材齢28日目のA0.48系では、CHの回折ピークがA0.64系と比較して大きいことが確認でき、添加する煨焼アロフェンのAl/Si比が小さい場合、CHがより多く残存していることが確認できた。これは、A0.48における非晶質アルミノシリケートが少なかったために、CHが反応しきらずに残存したものと考えられる。また、Fig. 5に示したストラトリンタイトの定量値からは、A0.64系の方がA0.48系よりも生成量が多いことが確認された。最も圧縮強度が大きかった煨焼アロフェンを50%置換した系でストラトリンタイトの生成量が減少しているが、これは非晶質のC-S-Hの生成が進んでいることに起因すると考えられる。この結果より、5配位Alの成分量の差異がストラトリンタイトの生成量に影響を及ぼし、5配位Alの少ないAl/Si=0.48アロフェンを用いた硬化体の圧縮強度が低下したものと考えられる。

3.3 Series2の各種測定結果

続いてC₃SではなくCHを煨焼アロフェンと反応させ、ストラトリンタイトが主要生成相となるように単純化させた系における各種測定結果を以下に示す。3.2節ではC-S-Hが生成する影響でストラトリンタイトのみの評価はできなかったが、単純化させることでその詳細を確認することができた。Fig. 6にTable 2(b)に示した配合で作製した試料におけるストラトリンタイトの生成量をXRD外部標準法によって定量した結果を示す。グラフより、CHに対してAl/Si=0.64の煨焼アロフェンを50%置換した場合にストラトリンタイトの生成量が最大となった。いずれの配合割合においてもA0.48の系と比較してA0.64の系においてストラトリンタイトの生成量が増大していた。ここで、ストラトリンタイトのAl/Si組成比は1.0であることから、Al/Si=1.0に近いA0.64を使用したことによってストラトリンタイトの生成量が増大したものと考えられる。また、Fig. 7に本系でのストラトリンタイトの生成量を横軸に、本系での圧縮強度試験の値を縦軸にして作成した散布図を示す。図よりストラトリンタイトの生成量と圧縮強度に正の相関関係があることを確認できた。以上のことからストラトリンタイトは圧縮強度に寄与する水和物であり、その生成量が増大すると耐久性に優れたセメント系材料となる可能性が示唆された。

3.4 アロフェンにAlを追加した際のストラトリンタイトの生成量評価

前節までに、Al/Si比が大きいアロフェンを煨焼してセメント系材料とするとストラトリンタイトの生成量が増大し、耐久性に優れることを示した。そこで、Al/Si比が小さい煨焼アロフェンを有効活用できるか検討するために、A0.48にAlを追加してCHと反応させ、ストラトリンタイトの生成挙動がAlの追加前と比較して変化するのか調査を行った。本系では、煨焼アロフェンにA0.48を使用し、系内がAl/Si=0.64となるようにAl添加量を調整した試料と、A0.64を使用した試料をそれぞれCHと反応させることで、生成物の挙動を比較した。CHに対する煨焼アロフェンの添加率は70%とし、水粉体比は1.1として練り混ぜを行った。水和停止および測定法はSeries 2と同様の手順で行った。Fig. 8に作製した試料の材齢7日および28日目におけるストラトリンタイトの生成量を示す。800℃焼成したAlを追加した試料を「A0.48+Al(800)」、未焼成のAlを追加した試料を「A0.48+Al」と表記している。A0.48に煨焼したAlを追加した場合に、Alを追加する前と比較してストラトリンタイトの生成量が増大する傾向が確認できた。未焼成のAlを追加した場合はストラトリンタイトの生成量が減少していた。以上のことから、追加するAlの反応性が高ければストラトリンタイトの生成に寄与することが推測できる。未焼成のAlでストラトリンタイトの生成量が減少していた原因については今後の検討課題とする。また、それに加えて今後は3.3節で考察したようにAl/Si=1.0になるように調整した場合や、91日以上長期材齢となった場合についても検討を行う必要がある。以上の結果より、C₃Sとの配合において圧縮強度の面で劣っていたAl/Si比が小さいアロフェンもAlを追加することでストラトリンタイト生成量が増大し、より耐久性に優れた材料となる可能性が示唆された。

图·表·数式 1
Figures, Tables and Equations 1

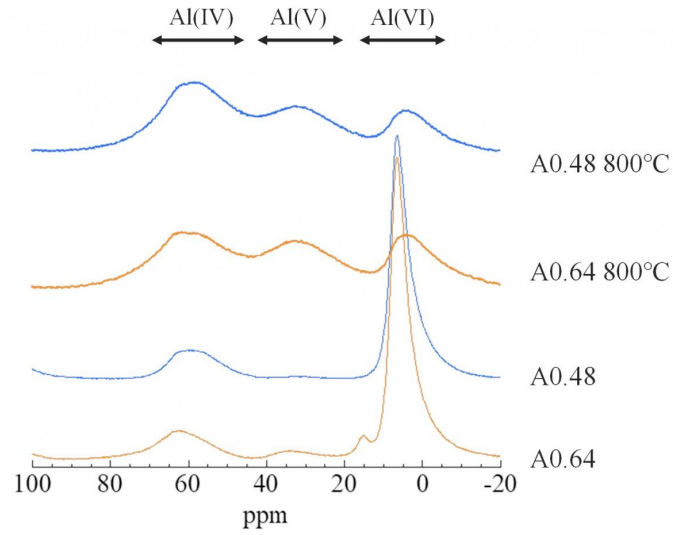


Fig.1 27 Al MAS NMR spectra of calcined allophane

图·表·数式 2
Figures, Tables and Equations 2

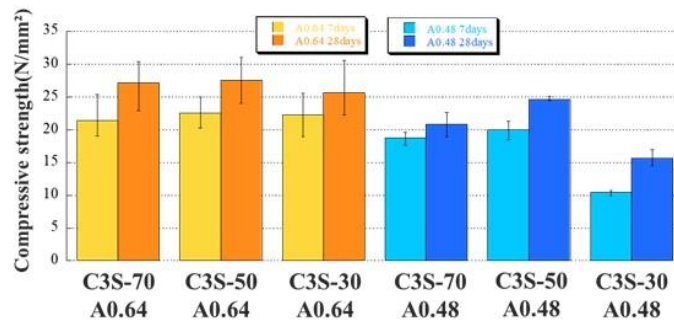


Fig.2 Compressive strength of pastes(Series1)

图·表·数式 3
Figures, Tables and Equations 3

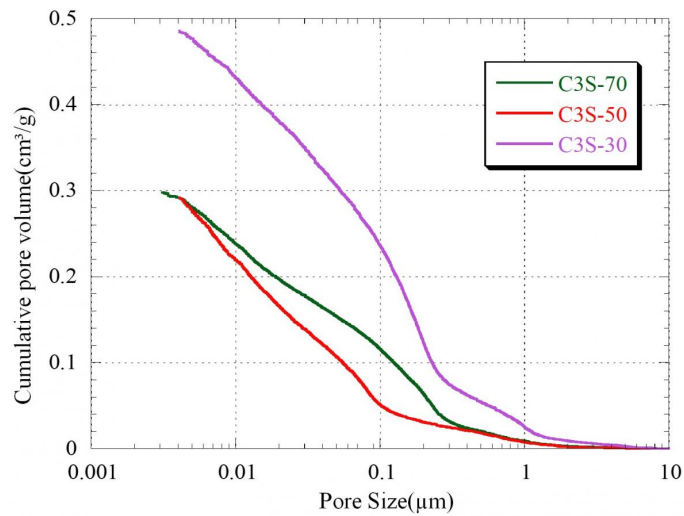


Fig.3 Results of Porosity(Series1-28days)_C3S-A0.48

图·表·数式 4
Figures, Tables and Equations 4

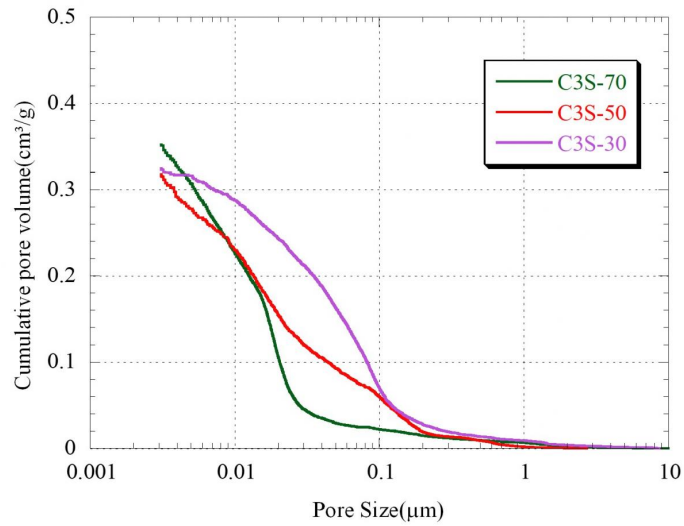


Fig.3 Results of Porosity(Series1-28days)_C3S-A0.64

图·表·数式 5
Figures, Tables and Equations 5

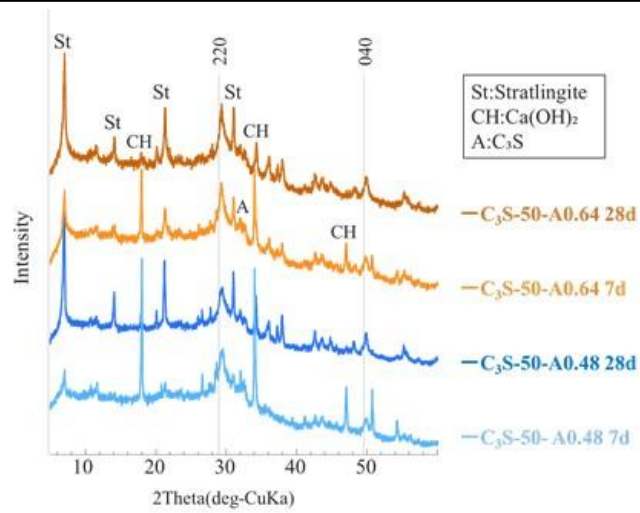


Fig.4 XRD patterns of C₃S-50-A0.64_A0.48

图·表·数式 6
Figures, Tables and Equations 6

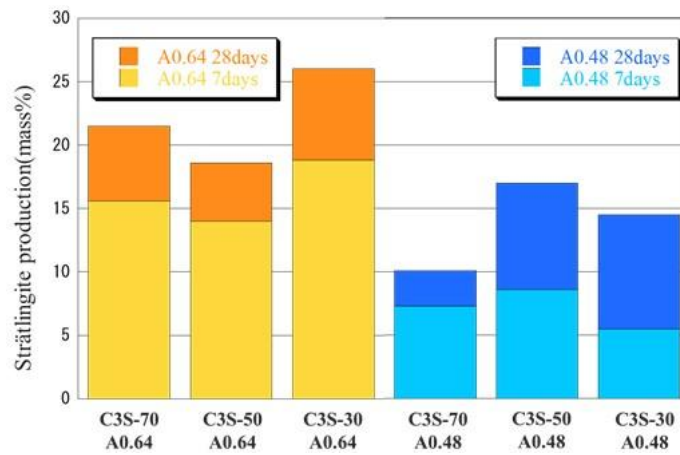


Fig.5 Quantification of strätlingite production(Series1)

図・表・数式 7
Figures, Tables and Equations 7

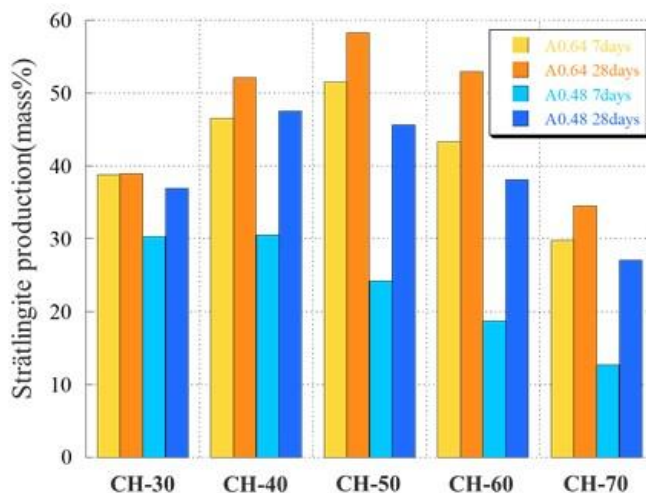


Fig.6 Quantification of strätlingite production(Series2)

図・表・数式 8
Figures, Tables and Equations 8

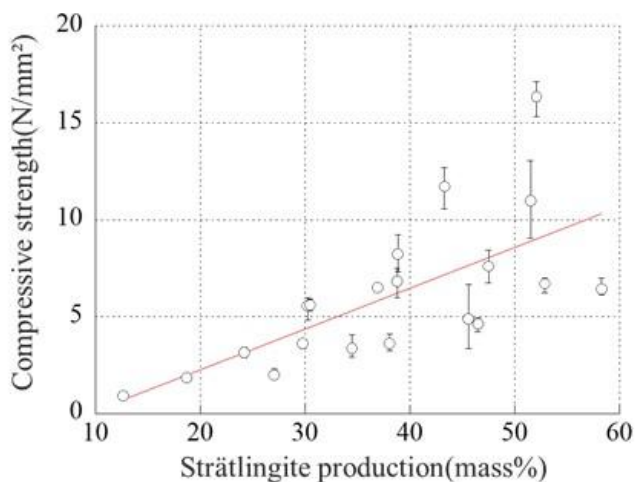


Fig.7 Relationship between strätlingite production

図・表・数式 9
Figures, Tables and Equations 9

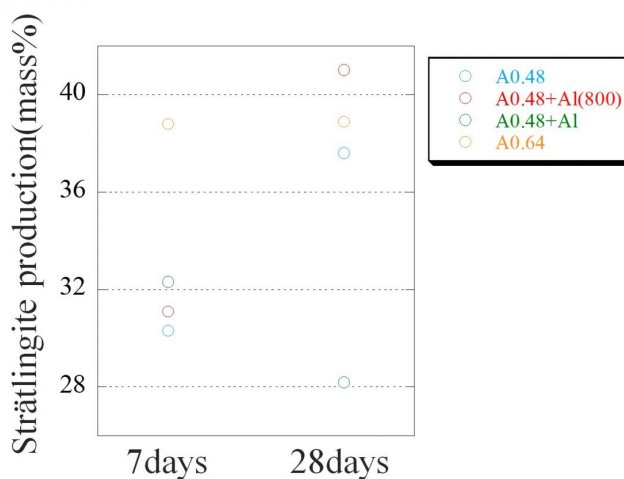


Fig.8 Quantification of strätlingite production

図・表・数式 10
Figures, Tables and Equations 10

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	LOI	SSA (m ² /g)
C ₁ S	22.47	0.04	0.12	75.92	0.46	0.01	0.03	0	0	0	0.55	-
A0.64	35.94	38.74	2.98	0.52	0.10	0.10	0.30	0.26	0.30	0.04	20.08	14.50
A0.48	42.83	34.83	2.68	0.68	0.38	0	1.09	0.40	0.34	0	15.74	13.99

Table 1 Chemical compositions of materials(mass%)

図・表・数式 11
Figures, Tables and Equations 11

(a) Series 1				(b) Series 2			
Sample name	C,S	A0.64 (Al/Si=0.64)	A0.48 (Al/Si=0.48)	Sample name	CH	A0.64 (Al/Si=0.64)	A0.48 (Al/Si=0.48)
C,S-70-A0.64	70	30		CH-70-A0.64	70	30	
C,S-50-A0.64	50	50		CH-60-A0.64	60	40	
C,S-30-A0.64	30	70		CH-50-A0.64	50	50	
C,S-70-A0.48	70		30	CH-40-A0.64	40	60	
C,S-50-A0.48	50		50	CH-30-A0.64	30	70	
C,S-30-A0.48	30		70	CH-70-A0.48	70		30
				CH-60-A0.48	60		40
				CH-50-A0.48	50		50
				CH-40-A0.48	40		60
				CH-30-A0.48	30		70

Table 2 Mix proportion of samples(mass%)

図・表・数式 12
Figures, Tables and Equations 12

Table 3 Peak area ratio of ²⁷Al for each coordination number (%)

	Al(IV)	Al(V)	Al(VI)
A0.64	11.92	0.19	87.89
Calcined A0.64	44.08	32.23	23.69
A0.48	18.37	0.18	81.45
Calcined A0.48	51.59	28.22	20.19

Table 3 Peak area ratio of ²⁷Al for each coordination number(%)

その他・特記事項 (参考文献・謝辞等)
Remarks(References and Acknowledgements)

謝辞：本研究における²⁷Al MAS NMRの測定は、物質・材料研究機構強磁場計測ユニットの支援を受けて実施されました。また、本研究で使用したKMH-25は、ハットリ株式会社様よりご提供していただきました。ここに感謝の意を表します。参考文献：1) (一社)セメント協会：セメント産業における2050年カーボンニュートラルへの対応に向けたCCUSの活用方針について、CCS長期ロードマップ検討会ご報告資料(2022) 2) Karen Scrivener et al. : Calcined clay limestone cement (LC³), Cement & Concrete Research, Vol. 114, pp. 49-56(2018)3) H. F. W. Taylor : Cement Chemistry, Thomas Telford, London, UK (1997) 4) 土質工学会：土質工学における化学の基礎と応用(1978)5) セメント協会 セメント系固材技術専門委員会：火山灰質粘性土のセメント改良体における強度発現に関する検討<アロフェンの影響について>、セメント・コンクリート、No.780、pp.3-8(2012)6) 近藤祥太ほか：煨焼アロフェンを用いた新たなセメント系材料の設計に関する検討、セメント・コンクリート論文集、Vol. 76、pp.561-569(2022)7) Marie D. Jackson : Assessment of material characteristics of ancient concretes, Grande Aula, Markets of Trajan, Rome, Journal of Archaeological Science, Vol 36, pp2481-2492(2009)8) 逸見彰男：アロフェンの化学特性と構造に関する研究、日本土壌肥科学雑誌、70巻3号(1999)9) 北川靖夫：土壌中のアロフェンおよび非晶質無機成分の定量に関する研究、農業技術研究所報告、No.29、pp.1-48(1977)10) Calpeixin Du et al. : cination-induced changes in structure, morphology, and porosity of allophane, Applied Clay Science, Vol, 158, pp. 211-218 (2018)11) H. F. W. Taylor : The Chemistry of Cement., Academic Press, London and New York(1964)12) 佐川孝広、名和豊春：X線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成、セメント・コンクリート論文集、Vol.68、pp.46-52(2014)13) M. Sharma et al. : Limestone calcined clay cement and concrete : A state-of-the-art review, Cem. Concr. Res., Vol. 149 (2021)14) D.M.Moore et al. : X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed, Oxford University Press. (1997) 15) Jie Zhang et al. : Comparison of methods for arresting hydration of cement, Cement&Concrete Res., Vol. 41, pp. 1024-1036 (2011)

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI (論文・プロシーディング)
DOI (Publication and Proceedings)

口頭発表、ポスター発表
および、その他の論文
Oral Presentations etc.

特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件