

分子軌道法を用いたシリカフェームを含む耐火物の反応の研究

高野滉一、○内田 希

長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 (〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

現在、製鉄用耐火物は、安価であり施工、補修が容易という理由から不定形耐火物の使用量が定形耐火物（れんが）の使用量を凌駕するようになってきている。不定形耐火物は、骨材である Al_2O_3 などに超微粒子の MgO などと分散剤としてのシリカフェームなどを加え、水で混練し施工して使用する。シリカフェームとは直径 $1 \mu m$ 程の球状のシリカで、添加によりマイクロフィラー効果とボールベアリング効果によって、組織の緻密化と減水、流動性確保に寄与すると期待されている。

不定形耐火物は乾燥後、高温にすることで焼結し強度を発現する、とされているが、現場では経験的に中温度域でも強度が増すことが知られている。その原因は骨材表面の $-OH$ 基とシリカフェーム表面の $-OH$ 基との間の脱水縮合反応による結合形成（図1）ではないか、とされているが現時点では確認されていない。

本研究の目的は、分子軌道法を用いてアルミナ-シリカ間の脱水縮合反応を解析することで反応の活性化エネルギーを求め、反応が進行する温度域を見積もる、不定形耐火物の中温度域（ $300-500^\circ C$ ）での強度発現の原因を解明することである。

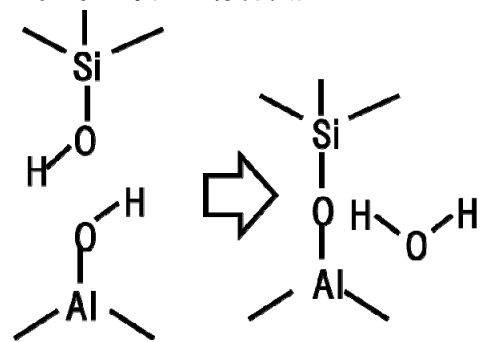


図1 脱水縮合反応

【計算】

$-OH$ 基で終端したアルミナクラスターと、同じく $-OH$ 基で終端したシリカクラスターの間で脱水縮合反応の反応経路解析を行い、得られた活性化エネルギーから $\Delta E=RT$ の関係より反応が進行する温度域を求める。

計算には半経験的ハミルトニアン PM6、クラスターの構築、反応経路解析には SCIGRESS MO Compact（富士通）を用いた。

【結果】

脱水縮合反応のシミュレーションを進めたが、適切な反応座標を見つけられず、反応を進行させることができなかった。そこで逆反応である加水分解反応の解析を行うことで脱水縮合反応の過程で現れる遷移状態を求め活性化エネルギーを見積もった。

- 1) アルミナと水分子との相互作用で活性化エネルギーが変化した。
- 2) 周辺にごく少量の余剰水分子があると活性化エネルギーが低下した。
- 3) 最も低い活性化エネルギーの値は $4kJ/mol$ で $200^\circ C$ 程度（中温度域）に相当した。

以上より、フィラー効果で隙間を充填した上での骨材との脱水縮合が、シリカフェーム添加による中温度域での強度発現の原因であると考えられる。