

水熱条件下でのトバモライト生成過程のその場 X 線回折 In-situ X-ray Diffraction Analysis on Formation Mechanism of Tobermorite under Hydrothermal Condition

小川 晃博¹, 松井 久仁雄¹, 高瀬 裕隆¹, 菅野 克彦¹, 松野 信也²,

菊間 淳², 綱嶋 正通², 石川 哲吏²

Akihiro Ogawa¹, Kunio Matsui¹, Hiroataka Takase¹, Katsuhiko Kanno¹, Shinya Matsuno²,

Jun Kikuma², Masamichi Tsunashima², Tetsuji Ishikawa²

¹旭化成建材(株), ²旭化成(株)

¹ASAHI KASEI CONSTRUCTION MATERIALS CO., ²ASAHI KASEI. CO. LTD.

BL19B2にて透過 XRD (X 線回折) 法で測定した結果、次のような成果が得られた。

自作したオートクレーブセルを用いて、in-situ X 線回折により ALC の原料から中間体を含めたトバモライトへの反応過程を観測することが初めてできた。石英の溶解による Si イオンと、初めに水酸化カルシウム、その後にハイドロキシエラストダイト ($\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3](\text{OH})_2$) の溶解による Ca イオンが反応し、トバモライトは生成することが推察された。

キーワード： 無機材料、セメント、カルシウムシリケート

【背景と研究目的】

軽量気泡コンクリート (ALC) は、珪石、セメント、石膏、アルミニウム金属等の原料を水と混ぜスラリーとした後、成型、発泡、予備硬化したのち、オートクレーブを用いて 180°C の水熱条件下で硬化して製造され、比重が 0.5 と軽く、施工性、耐火性、耐久性、断熱性に優れた性能を有する。ALC の主成分であるトバモライト (tobermorite 化学組成: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) は、これらの性能と密接な関係にあり、その反応過程を制御した改良研究が、現在、日本および欧州で活発になされている。しかしながら、生成反応のメカニズムは非常に複雑であること、オートクレーブ中の反応が圧力容器内の反応であるため直接観察出来ないことから、明確になったとは言い難い。

以上より、本設備の利用目的は、強力なエネルギーを持つ放射光を用いて、水熱条件下でのトバモライトの生成反応のメカニズムを、in-situ XRD (X 線回折) により明らかにすることである。

【実験】

出発原料として、珪石、生石灰、セメント、石膏を用いて、Ca/Si モル比が 0.53 になるように調製し、予備硬化体を得た。これを、厚さ 3mm に削りだし、自作したオートクレーブセル内に試料片をセットし、BL19B2にて透過 XRD 法を用いて in-situ 測定を行った。X 線エネルギーは、上記試料を X 線が十分に透過するように 30keV とした。検出器にはイメージングプレートを用い、露光時間は 5 分間とした。水熱反応中、15 分または 30 分間隔でデータを取得した。得られた円環状イメージから上下 50° ずつを扇形積分して 1 次元 XRD パターンを得た。また、X 線回折パターンの偏り (デバイリングの輝点) を平均化するために、サンプルの揺動を行った。オートクレーブ条件は、100°C で蒸気置換した後、昇温 (1°C/min) を開始し、190°C で 6 時間保持した。

【結果および考察】

得られた X 線回折パターンを図 1 に示す。100°C からの昇温中において、中間体であるモノサ

ルフェートの $2\theta=9.2^\circ$ のピークが 160°C で消失し、ハイドロキシエラストダイトの $2\theta=31.5^\circ$ と 32.5° のピークが生成し始めた。一方、珪石中の石英の $2\theta=20.9^\circ$ や 26.7° のピークと水酸化カルシウムの $2\theta=31.5^\circ$ のピークは、 190°C 付近から減少し始めて、 $2\theta=7.8^\circ$ や 28.9° のピークからトバモライトの生成反応が開始している。 190°C で1時間経過後、水酸化カルシウムのピークはほぼ消失した後に、続いてハイドロキシエラストダイトのピークが減少した。ハイドロキシエラストダイトの減少に伴い、副生成物として $2\theta=25.4^\circ$ のピークから無水石膏が生成していることが分かった。この間、珪石中の石英のピークも減少し、トバモライトのピークは増加し続けることがわかった。

すなわち、石英の溶解による Si イオンと、初めに水酸化カルシウム、その後にハイドロキシエラストダイトの溶解による Ca イオンが反応し、トバモライトは生成することが推察された。

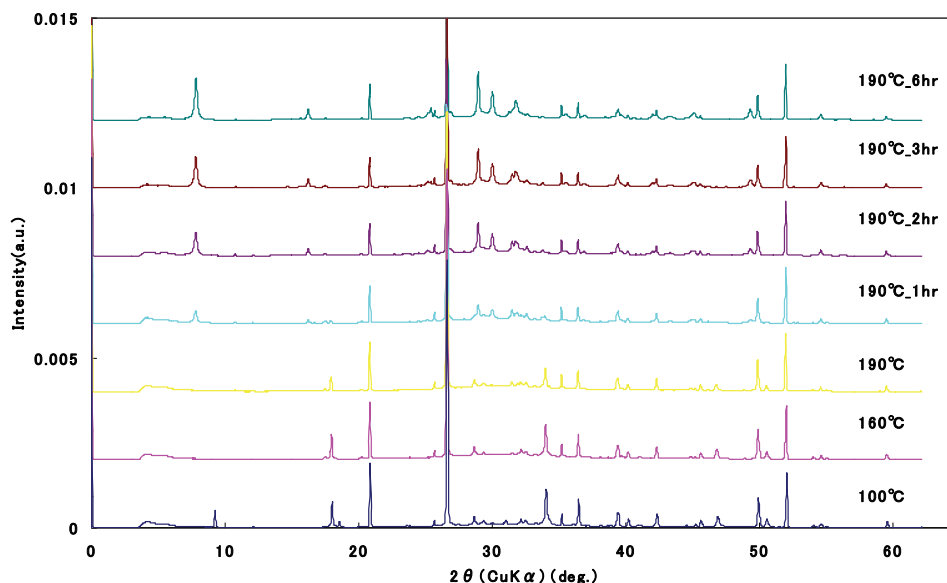


図1. 各オートクレーブ条件下での X 線回折パターン

【今後の課題】

オートクレーブ条件の変更や水/固体比の変化に対して、中間生成物の生成・消滅、トバモライトの生成について比較検討し、トバモライト生成メカニズムを明らかにしていく予定である。

【参考文献】

- 1) S.Shaw, S.M.Clark, C.M.B.Henderson, Chem.Geol., 167 129-140 (2000)
- 2) K.T.Fehr, M.Huber, S.G.Zuern, E.Peters, Proc.7th ISHR 19-25 (2003)