

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

松野 信也¹, 菊間 淳¹, 綱嶋 正通¹, 石川 哲吏¹, 松井 久仁雄²
Shinya Matsuno¹, Jun Kikuma¹, Masamichi Tsunashima¹, Tetsuji Ishikawa¹, Kunio Matsui²

¹旭化成(株), ²旭化成建材(株)

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

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。

改良したオートクレーブセルを用いて、再現性よく 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できた。トバモライトはそのカルシウム源として、水酸化カルシウムを消費した後、中間体である hidroキシエラストダイト($\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3](\text{OH})_2$)を消費し、副生成物として無水石膏を生成することがわかった。また、昇温速度の違いによる反応過程の違いが認められた。

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 180~190°C 程度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、予備硬化体を作成した。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。測定に使用する X 線エネルギーは、前回同様 30keV とした。カメラ長は、角度分解能を良くするために、726mm と長くとした。また、珪石の粒度が大きいことによる 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。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を (図 1) に示す。このイメージから上下 50° ずつを扇形積分して、通常の 1 次元 XRD パターンを得た。

【結果および考察】

出発原料として、珪石、生石灰、セメント、石膏を用いて、予備硬化体を得た。これを、厚さ 3mm 程度に削りだし、オートクレーブセル中に入れ、100°C で蒸気置換した後、昇温スピード 1°C/min と 10°C/min のそれぞれについて、190°C で 6 時間保持して、X 線回折測定を行った。得られた結果を (図 2) に示す。なお、横軸 2θ はラボラトリにおける回折角 (CuK α 線を使用したときの回折角) に変換してある。 $2\theta=29^\circ$ 付近のピークがトバモライトの (220) である。また、反応過

程におけるトバモライト回折ピークの中で強度の大きい5つの回折線強度の和を算出し、その変化を(図3)に示す。今回の実験で、昇温速度の違いによるトバモライト生成反応に違いが認められ、現在、さらに詳細な解析を実施中である。

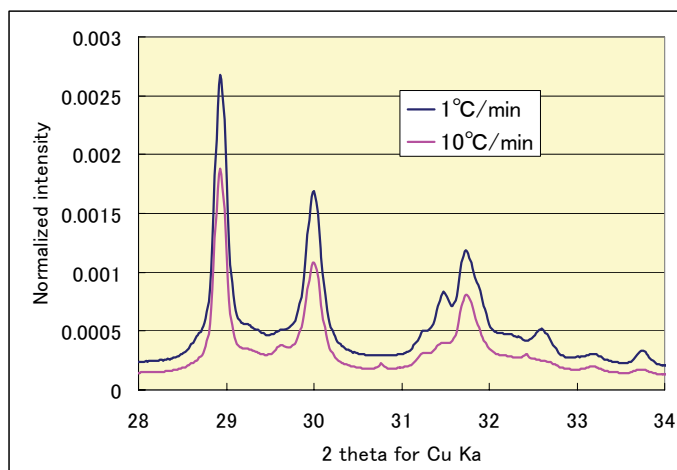
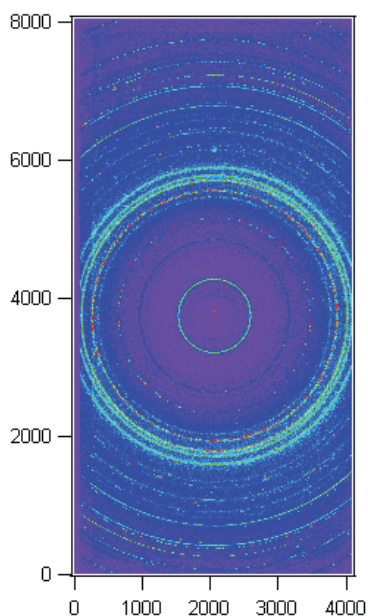


図 1. イメージングプレートによる測定データ

図 2. 190°C 6 時間後の X 線回折プロファイル

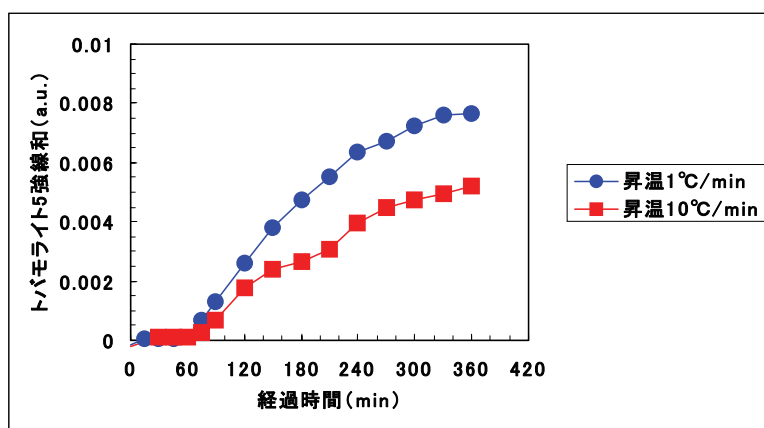


図 3. トバモライト回折ピーク 5 強線のトータル強度の時間変化

【今後の課題】

反応過程をさらに詳細に調べるために、高速検出器(例えば PILATUS)による測定を検討していく予定である。具体的には、角度分解能が十分か、どの程度の測定時間の短縮が可能かなどを検討していきたい。高速検出器が使用可能であれば、中間生成物の生成・消滅について、より定量的な議論ができるようになることを期待される。

【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)