

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, 小川 晃博²

Shinya Matsuno¹, Jun Kikuma¹, Masamichi Tsunashima¹, Tetsuji Ishikawa¹,

Kunio Matsui², Akihiro Ogawa²

¹旭化成(株), ²旭化成建材(株)

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

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、190°Cで 6 時間保持して、X 線回折測定を行った。検出器は PILATUS を使い、軽量気泡コンクリート(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。今回は、一連の研究成果のもとに、添加物、不純物の影響を調べるべく、アルカリ分としてのγアルミナの添加がトバモライト生成反応へ及ぼす影響を調べた。その結果、γアルミナ添加量 0%と 2.7wt.%(固形分総量に対して)では、トバモライト生成開始時間、および生成量に違いがあることがわかった。

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(参考文献 1), 2)。

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。検出器としては PILATUS を用い、露光時間は 60sec とした。PILATUS 検出器のピクセルサイズが大きいので、角度分解能を上げるため、カメラ長は、780mm とした。水熱反応中、5 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 4°の範囲を扇形積分して 1次元 XRD パターンを得た。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。

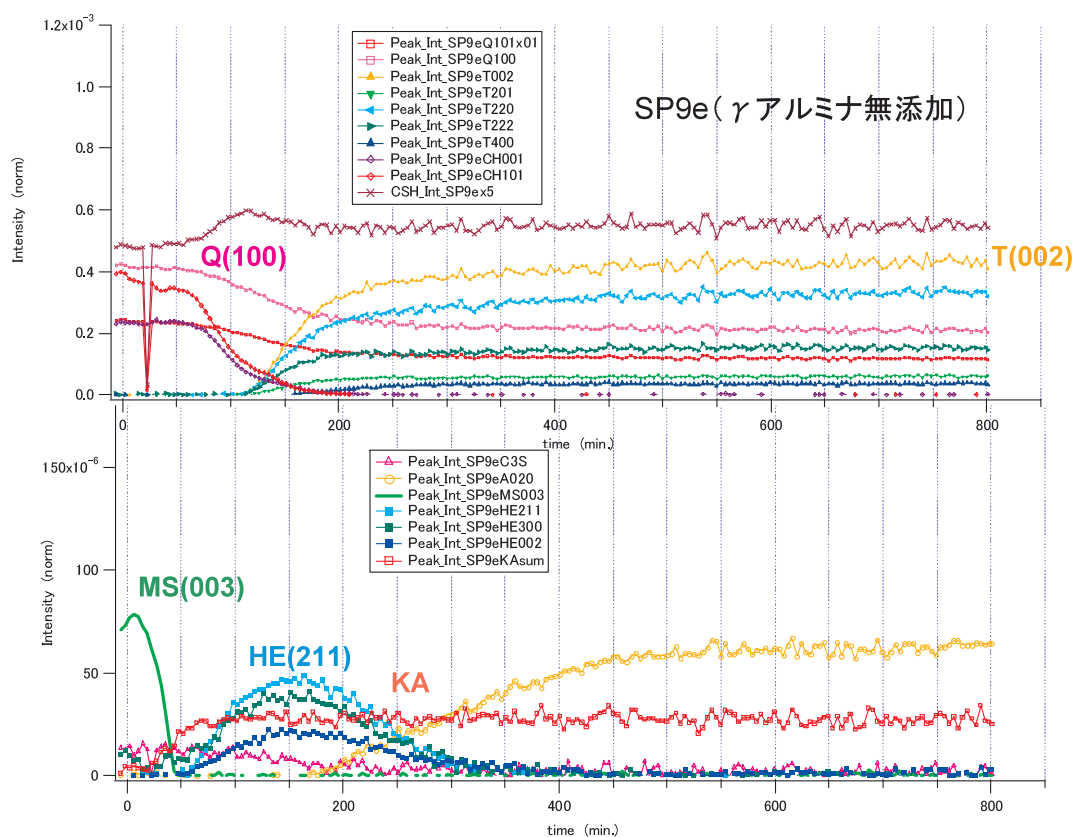
【結果および考察】

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℃で蒸気置換した後、190℃で保持して、X線回折パターンの変化を計測していった。その結果、 γ アルミナ添加量 0%と 2.7wt.%（固形分総量に対して）では、トバモライト生成開始時間、および生成量に違いがあることがわかった。

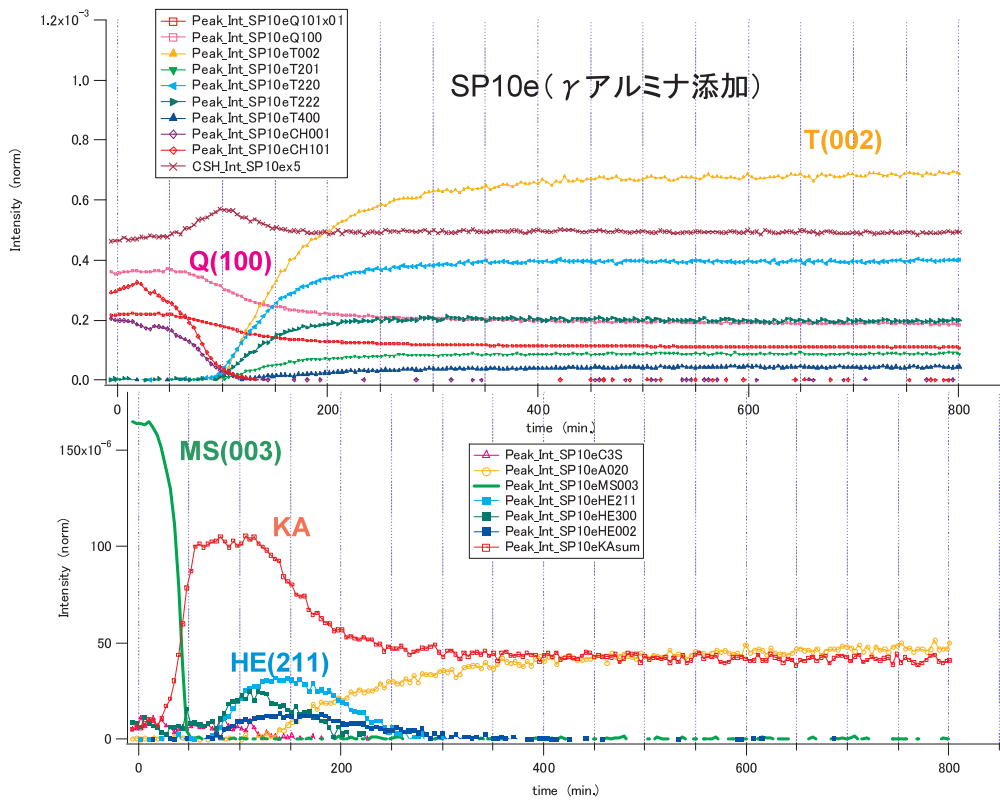
(図 1)と(図 2)に、 γ アルミナ無添加と添加(2.7wt.%)試料における一連の in-situ X線回折パターンを処理して得た各鉱物のピーク強度（面積強度）の時間変化を示す。横軸は 100℃到達後の時間（100℃から 190℃まで昇温速度 1℃/min, その後 190℃で保持）、縦軸は入射光強度で規格化した回折ピーク強度である。これより、以下のことが明らかになった。 γ アルミナ添加により、

- ・トバモライトの生成タイミングが早くなる:T(002)の回折強度の時間変化より
- ・中間体であるモノサルフェート(MS)の生成量が多くなる。
- ・中間体である hidrogeranet の一種であるカトアイト(KA)の生成量が多く、ヒドロキシエレスタダイト HE の生成量が少なくなる。

なお、2008 年度の実験結果は、トバモライト生成メカニズムについては、日本セラミックス協会年会(2009/3/17@東京理科大,環境・資源関連材料セッション,講演番号 2F29,要旨集、下記参考文献 3)とセメント技術大会(2009 年 5 月 20 日、口頭発表、講演番号 1117、下記参考文献 4)で口頭発表を実施した。また、計測の方法論を中心として J. of Synchrotron Radiation に投稿、受理され、8 月掲載された(下記参考文献 5)。2009 年度の成果も学会発表と論文投稿を行っていく。



(図 1) γ アルミナ無添加試料における各鉱物のピーク面積強度の時間変化



(図 2) γアルミナ 2.7wt.%添加試料における各鉱物のピーク面積強度の時間変化

【今後の課題】

今後、生成したトバモライトの結晶学のおよび形態的違いを調べていく予定である。

【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)
- 3) 松井他、2009年3月 日本セラミックス協会年会要旨集 (口頭発表)
- 4) 松井他、2009年5月 第63回セメント技術大会 (口頭発表)
- 5) J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., J. Synchrotron Rad. (2009). 16, 683-686