

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(8) In-situ X-ray Diffraction Analysis on Formation Mechanism of Tobermorite under Hydrothermal Condition

松野 信也^a, 菊間 淳^a, 綱嶋 正通^a, 石川 哲吏^a, 松井 久仁雄^b, 小川 晃博^b
Shinya Matsuno^a, Jun Kikuma^a, Masamichi Tsunashima^a, Tetsuji Ishikawa^a,
Kunio Matsui^b, Akihiro Ogawa^b

^a旭化成(株), ^b旭化成建材(株)

^aASAHI KASEI. CO. LTD., ^bASAHI KASEI CONSTRUCTION MATERIALS CO.

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。その中で、2010A 期の実験で水/固形分比(W/S)を6程度に大きくすれば2 μ 程度の微粉珪石を使ってもトバモライトができるというユニークな結果を得た。しかしながら、製造プロセスを考えると、水分量を増やすのは難しい。ALC 原料珪石として好適な珪石(SiO_2)は、結晶径が10 μ 以上の中結晶質のものとされるが、このような珪石は日本国内では枯渇の危機にあり、一部のメーカーでは海外珪砂にシフトしているのが実情である。粒径2 μm 程度の微粉珪石は、国内に豊富に産することから、微粉珪石を使いこなす技術確立することの産業上の価値は大きい。今回は、W/Sは大きくせず(W/S=1.7で、すなわち水分量を増やさずに)、もう一つの原料である酸化カルシウム(CaO)の結晶性(溶解性)に着目し、その結晶性(溶解性)を変えてトバモライト生成反応のin-situ計測を行った。今回の実験の結果、微粉珪石の場合でも高結晶性 CaO (高温で焼成した難溶解性 CaO)を使えばトバモライトが生成することがわかった。

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(SiO_2)、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 $^{\circ}\text{C}$ 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[1],[2]。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。

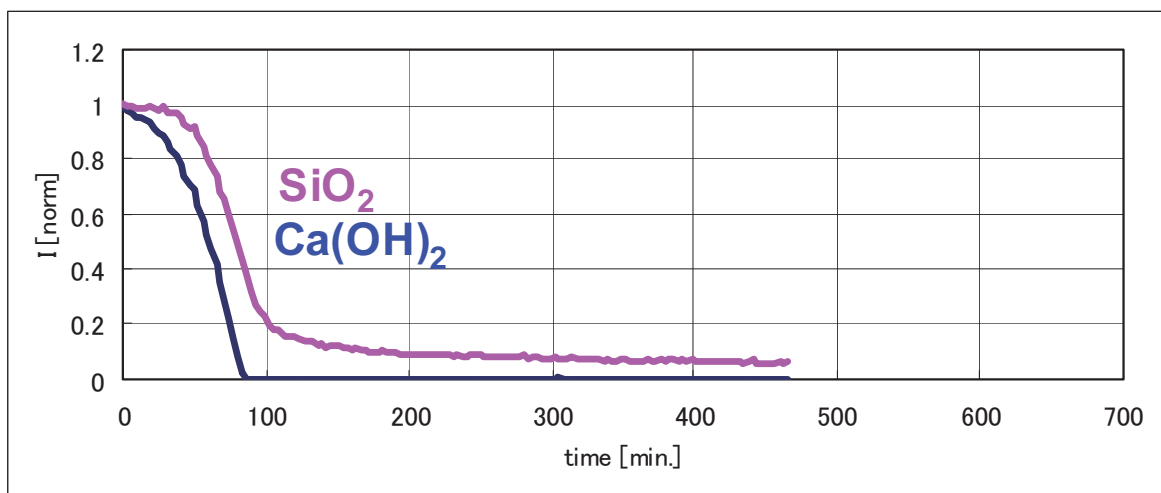
本研究の目的は、強力なエネルギーを持つ放射光を用いて、水熱条件下でのトバモライトの生成反応のメカニズムを、in-situ XRD (X線回折)により明らかにすることであり[3]-[8]、今回は、原料の一つである酸化カルシウム(CaO)の結晶性(溶解性)の影響を調べた。

実験：

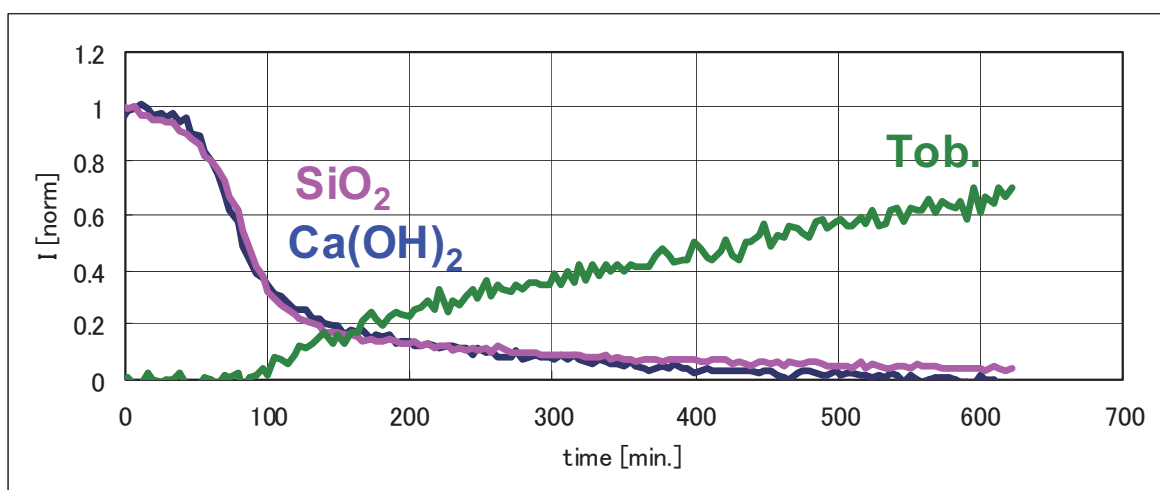
出発原料として、酸化カルシウム(CaO)、珪石(SiO_2)、生石灰、水からなるスラリー(水/固形分比、W/S=1.7)をオートクレーブセル内にセットし、BL19B2にて透過XRD法を用いてin-situ測定を行った。今回は、原料として微粉珪石(SiO_2)を、 CaO として試薬酸化カルシウムと高温焼成によって得られる高結晶性(難溶解性)酸化カルシウムを使った。測定に使用するX線エネルギーは30keVとし、検出器としてはPILATUS-2Mを用いて露光時間は120secとした。検出器のピクセルサイズが大きいので、角度分解能を上げるため、カメラ長は、約780mmとした。実験は、室温から190 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、190 $^{\circ}\text{C}$ で保持するが、その途中100 $^{\circ}\text{C}$ 到達後以降、3分間隔でデータを取得した。

結果および考察：

(図1)に今までトバモライトができなかった微粉珪石と試薬 CaO の系、(図2)に CaO として高結晶性 CaO を使った場合についての in-situ 計測結果 (原料である SiO_2 と CaO が水和した水酸化カルシウム Ca(OH)_2 および生成物である Tobermorite の X 線回折強度の時間変化) を比較して示す。なお、縦軸は規格化強度であり、横軸は 100°C に到達してからの時間 (単位: 分) である。これより、微粉珪石と試薬 CaO の系ではトバモライトが生成しないが、高結晶性 CaO を使えばトバモライトが生成することがわかった。(図1)と(図2)を比較すると、 Ca(OH)_2 と珪石(SiO_2)量の時間変化が高結晶性 CaO を使った場合の方が緩やかであることがわかる。すなわち、原料の溶解速度の違いがトバモライト生成に影響していると推定される。原料の溶解速度が違うのは、次のように考えている。 Ca(OH)_2 と珪石(SiO_2)の両方から CSH ゲル (カルシウムシリケート水和物ゲル) が生成される。2つのうちの片方が溶解しないと CSH ゲルが生成されない。すなわち Ca(OH)_2 が溶解しないと CSH ゲルが生成されないため、溶液中の Si イオン濃度も飽和に保たれたままであるため珪石(SiO_2)も溶解しない。言い方を変えれば、 Ca(OH)_2 が溶解して初めて SiO_2 が溶解するのである。



(図1) SiO_2 および Ca(OH)_2 の回折強度のオートクレーブ時間依存性 (100°C 以降測定、試料: 微粉珪石 + 試薬 CaO 系)



(図2) SiO_2 、 Ca(OH)_2 および tobermorite の回折強度のオートクレーブ時間依存性 (100°C 以降測定、試料: 微粉珪石 + 高結晶 CaO 系)

今後の課題：

今回、水分が少ない条件でも原料の溶解速度を制御すれば、微粉珪石を使ってもトバモライトが生成することがわかった。今後、原料の溶解速度（制御）という視点で研究を継続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)
- [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. 16, 683-686(2009)
- [6]菊間他、分析化学, 4, 287-291(2010)
- [7]菊間他、分析化学, 6, 489-498(2010)
- [8]J. Kikuma, S. Matsuno, et. al.、 J. Am. Ceram. Soc. 93 [9] 2667-2674 (2010)