

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

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

<sup>a</sup> 旭化成(株), <sup>b</sup> 旭化成建材(株)

<sup>a</sup>ASAHI KASEI. CO. LTD., <sup>b</sup>ASAHI 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[1],[2]。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、粒径 $2\mu\text{m}$ 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( $\text{SiO}_2$ )は、結晶径が $10\mu\text{m}$ 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 $2\mu\text{m}$ 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を確認することの産業上の価値は大きい。前回は、微粉珪石とともにもう一つの原料である酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )の結晶性に着目し、結晶性を変えてトバモライト生成反応のin-situ計測を行った。その結果、微粉珪石の場合でも高結晶性 $\text{CaO}$ を使えばトバモライトが生成することがわかった。更に今回、高結晶 $\text{CaO}$ の粒度分布の影響を見るため、それぞれ $0.3\text{mm}$ - $0.5\text{mm}$ と $0.7\text{mm}$ - $1.0\text{mm}$ の原料を使ってin-situ計測を行った。今回の実験範囲では、トバモライト生成への粒度分布の影響は小さいことがわかった。

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( $\text{SiO}_2$ )、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 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 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えない。

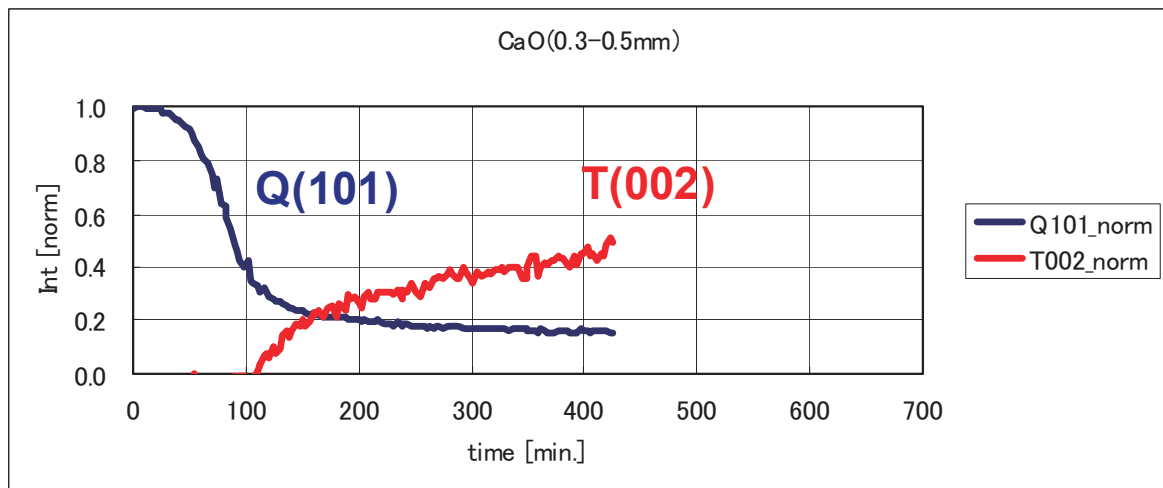
本研究の目的は、強力なエネルギーを持つ放射光を用いて、水熱条件下でのトバモライトの生成反応のメカニズムを、in-situ XRD(X線回折)により明らかにすることであり[3]-[8]、今回は、原料の一つである酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )の結晶性と粒度分布の影響を調べた。

### 実験：

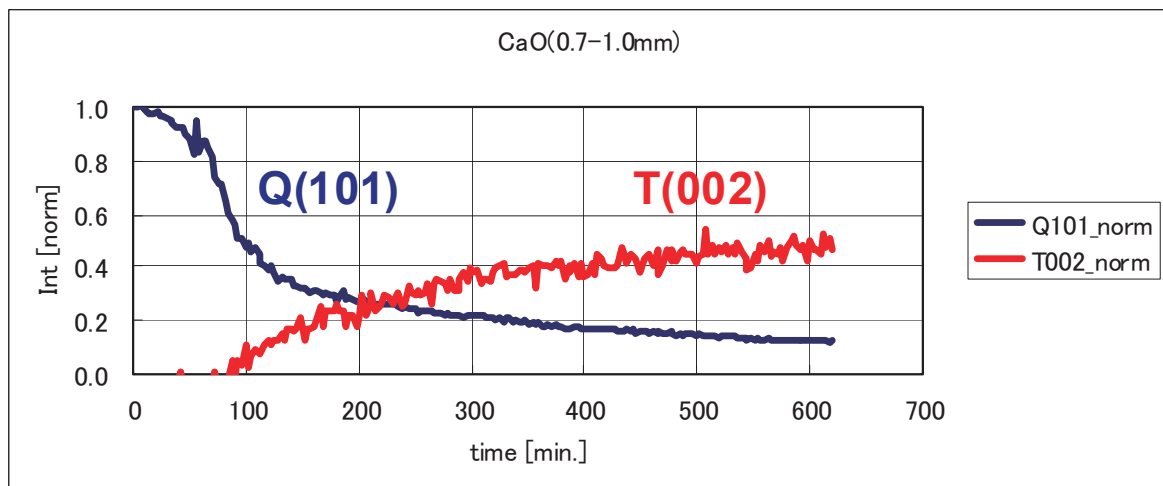
出発原料として、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、珪石( $\text{SiO}_2$ )、生石灰、水からなるスラリー(水/固形分比、 $W/S=1.7$ )をオートクレーブセル内にセットし、BL19B2にて透過XRD法を用いてin-situ測定を行った。今回は、原料として微粉珪石( $\text{SiO}_2$ )を、 $\text{CaO}$ として高結晶 $\text{CaO}$ の粒度分布が $0.3\text{mm}$ - $0.5\text{mm}$ と $0.7\text{mm}$ - $1.0\text{mm}$ のものを比較検討した。測定に使用するX線エネルギーは $30\text{keV}$ とし、検出器としてはPILATUS-2Mを用いて露光時間は $120\text{sec}$ 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 $780\text{mm}$ 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)と(図 2)にそれぞれ CaO の粒度分布が 0.3mm-0.5mm と 0.7mm-1.0mm の原料を使った場合についての in-situ 計測結果 (原料および生成物の回折強度の時間変化) を比較して示す。これより、今回の実験範囲では、トバモライト生成への粒度分布の影響は小さいことがわかった。これは、トバモライト生成には粒度の影響より結晶性の違いが本質的であることを示すものか否か、更にこの視点で実験を行っていく必要がある。その際、溶液側の解析、具体的には溶解しているイオン濃度を調べることができれば、何が本質的なのか深い理解に到達できると思われる。



(図 1) SiO<sub>2</sub>(101)およびtobemorite(002)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+CaO粒度:0.3-0.5mm)



(図 2) SiO<sub>2</sub>(101)およびtobemorite(002)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+CaO粒度:0.7-1.0mm)

### 今後の課題：

今後、特に原料の溶解速度、溶液中のイオン濃度とトバモライト生成という視点でデータ解析と追加実験を行っていく予定である。

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)