

## 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<sup>1</sup>, 菊間 淳<sup>1</sup>, 綱嶋 正通<sup>1</sup>, 石川 哲吏<sup>1</sup>, 松井 久仁雄<sup>2</sup>, 小川 晃博<sup>2</sup>  
Shinya Matsuno<sup>1</sup>, Jun Kikuma<sup>1</sup>, Masamichi Tsunashima<sup>1</sup>, Tetsuji Ishikawa<sup>1</sup>, Kunio Matsui<sup>2</sup>,  
Akihiro Ogawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>旭化成(株), <sup>2</sup>旭化成建材(株)

<sup>1</sup>ASAHI KASEI. CO. LTD., <sup>2</sup>ASAHI 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、石膏の添加量を変えて、トバモライト生成反応過程を調べた。その結果、添加量 0%と 4%では、トバモライト生成速度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 を使い、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°Cで蒸気置換した後、190°Cで保持して、X 線回折パターンの変化を計測していった。石膏添加量 0%と 4%のトバモライト (002) 面の積分強度の時間変化を Fig. 1 に示す。このように、添加量 0%と 4%では、トバモライト生成速度に大きな違いがあることがわかった。

Fig. 1 中のトバモライト T(002)強度の時間変化(曲線の形)が石膏添加量 0%と 4%でかなり違っ

ている。すなわち、石膏 0%では T(002)強度の立ち上がりがゆっくりしているのに対して、石膏 4%では初期の立ち上がりが急である。それは、トバモライト生成メカニズムの違いを反映していると考えている。

現在、CSH ゲル(カルシウムシリケート水和物ゲル)から生成するトバモライトと、中間体である(反応の途中で生成する)ハイドロキシエラストダイト( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3](\text{OH})_2$ )を経由するトバモライトのそれぞれについて、生成速度の解析や反応メカニズムの(アブラミプロットによる核成長の次元、反応速度定数等の詳細など)解析を行っている。

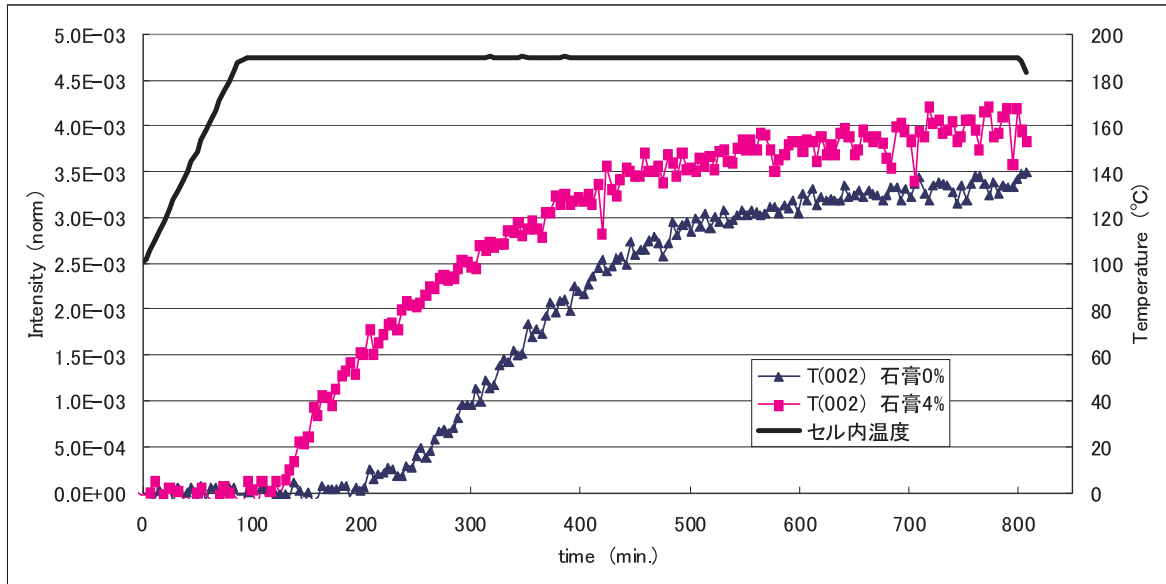


Fig. 1 トバモライト(002)面の積分強度の時間変化: 石膏添加量 0%, 4%

なお、2008A 期の実験結果は、2009 年日本セラミックス協会年会で口頭発表(下記、参考文献 3)した。2008B 期の実験結果をまとめて、2009 年 5 月のセメント技術大会(5 月 20 日東京)で口頭発表(ここではトバモライト生成速度論についても言及予定)、および Journal of Synchrotron Radiation(特に、放射光を利用した水熱反応過程の in-situ 計測セルおよび測定技術を中心として)に投稿中である。

#### 【今後の課題】

今後の測定技術としての課題は、大きな結晶粒子からの強い回折スポットの影響を回避するための平均化をどうするか、近接ピークを明確に区別するための角度分解能の向上を検討すること、また本セルの適用範囲を広げるために、例えばスラリー状試料の測定技術の開発・確立を行っていく予定である。

解析的には、実験データからトバモライト生成の速度論を検討する一方で、トバモライトの生成に対する添加物の影響も今後調べていきたいと考えている。

#### 【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)