

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℃で蒸気置換した後、190℃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、添加物、不純物の影響を調べるべく、アルカリ分としてのカリウム(KOH)の添加のトバモライト生成反応への影響を調べた。その結果、KOH 添加量 0%と 0.4%(固形分総量に対して)では、トバモライト生成速度に違いがないことがわかった。

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、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℃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】

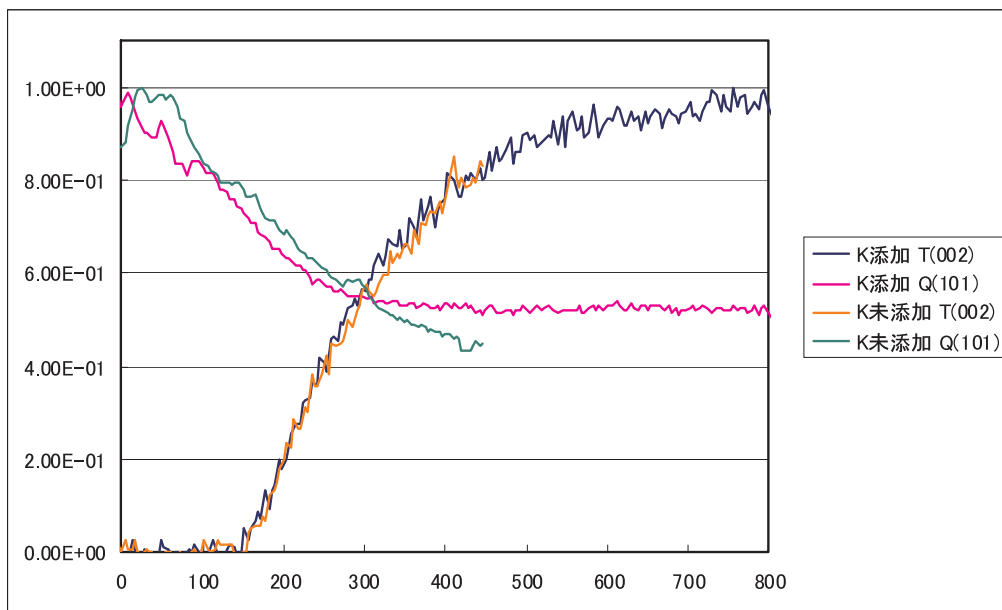
出発原料として、珪石、生石灰、セメント、石膏を用いて、予備硬化体を作成した。これを、厚さ 3mm に削りだし、自作したオートクレーブセル内に試料片をセットし、BL19B2 にて透過 XRD 法を用いて in-situ 測定を行った。測定に使用する X 線エネルギーは、前回同様 30keV とした。検出器としては PILATUS を使い、露光時間は 60sec とした。PILATUS 検出器のピクセルサイズが大きいので、角度分解能を上げるため、カメラ長は、780mm とした。水熱反応中、5 分間隔でデータを取得した。得られた円環状イメージから上下 4° の範囲を扇形積分して 1 次元 XRD パターンを得た。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℃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、KOH添加量0%と0.4%（固形分総量に対して）では、トバモライト生成速度に違いがないことがわかった。

(図1)に石英(Quartz)の(101)回折線とトバモライト(Tobermorite)の(002)回折線の時間変化を示す。カリウムを添加した場合と未添加の場合で、それぞれの回折線強度の時間変化は同じであった。2009AIIでは、 γ アルミナ添加の実験を行っており、その結果と合わせて添加物の影響を考察し、学会発表および論文発表を行う予定である。



(図1) 石英(Quartz)の(101)回折線とトバモライト(Tobermorite)の(002)回折線の時間変化
横軸の単位は分(min), 縦軸は規格化強度(relative intensity)

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月号に掲載された(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予定である。

【今後の課題】

今後、生成したトバモライトの結晶学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