

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 (4) In-situ X-ray Diffraction Analysis on Formation Mechanism of Tobermorite under Hydrothermal Condition (4)

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.

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、 γ アルミナと水酸化アルミ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 アルミ添加の方がトバモライト生成量が多いことがわかった。

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°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。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：

図 1 に、 γ アルミナ添加と水酸化アルミ添加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トバモライト生成量の時間変化を示す。生成量を求めるために、トバモライト濃度が既知の試料を使って作成したトバモライト回折線強度と含有量の検量線を使った。なお、トバモライトの回折線としては、(002),(220),(222)の 3 本のトータル強度を使った。図 1 より、 γ アルミ添加試料の方がト

バモライト生成量が多いことがわかる。今後、生成速度など詳細に解析していく予定である。

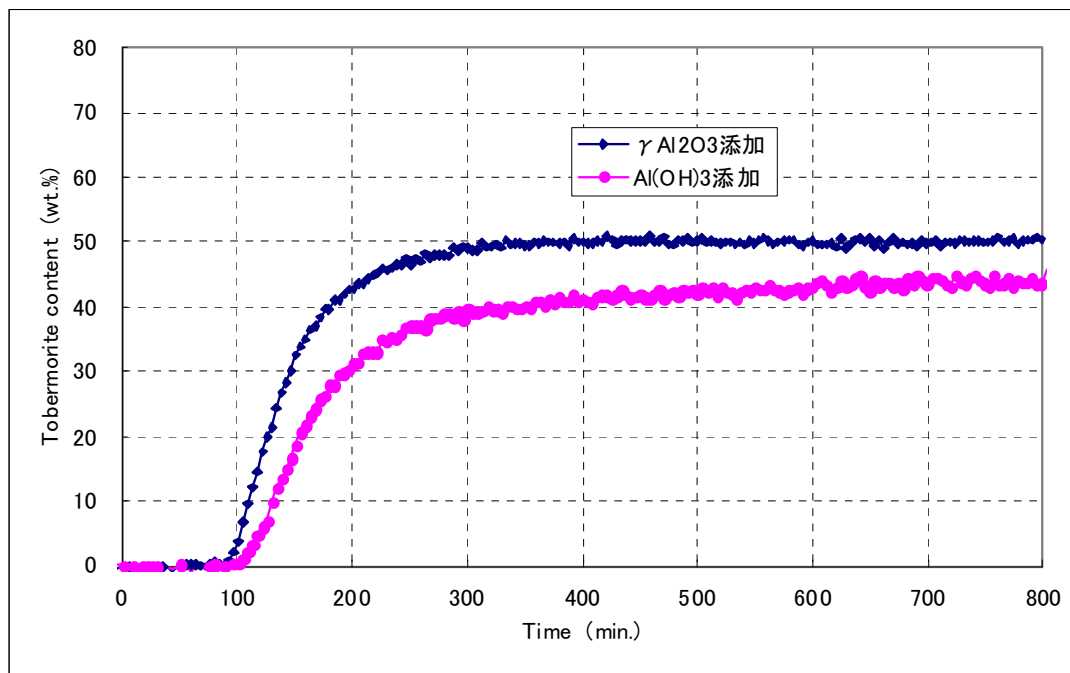


図 1. γ アルミナと水酸化アルミ添加試料におけるトバモライト生成量の時間変化

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。

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