

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 (7) 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.

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。

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。今までに実施した一連の研究は、計測の方法論を中心として J. Synch. Rad. (2009).16, 683-686 と分析化学 2010 年 4 月号に掲載された。

今回は、高純度のトバモライト生成の基礎反応、たとえば従来から議論が続いている C-S-H ゲル構造からトバモライト構造への転換の機構、それらに及ぼす Al イオンの作用など、反応の本質に迫るために、セメントのような複雑な組成の原料ではなく、高純度酸化カルシウムとシリカを原料とする高純度系 (Al 等の不純物がない単純化した試薬原料) を用い、前回、トバモライトが生成しなかった平均粒径 2.2 μm の珪石を用い、水/固形分比 (W/S) が 1.7, 6, 9 の 3 つの場合に、トバモライト生成反応過程を調べた。その結果、W/S=1.7 の場合はトバモライトが生成しないが、W/S=6 と 9 の場合は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、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[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、高純度酸化カルシウム、珪石 (平均粒径: 2.2 μm)、生石灰、水からなるスラリー (水/固形分比 W/S : 1.7, 6, 9) 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。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。水熱反応中、3 分間隔でデータを取得した。

結果および考察：

図 1 に、3 つの実験における SiO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CSH とトバモライトの X 線回折強度の時間変化を示す。平均粒径 $2.2\mu\text{m}$ の微粉珪石の場合でも、W/S を 6 以上にすれば、トバモライト生成が起こる過程が明らかになった。今後、反応速度や反応機構に関して詳細な解析を行っていく。

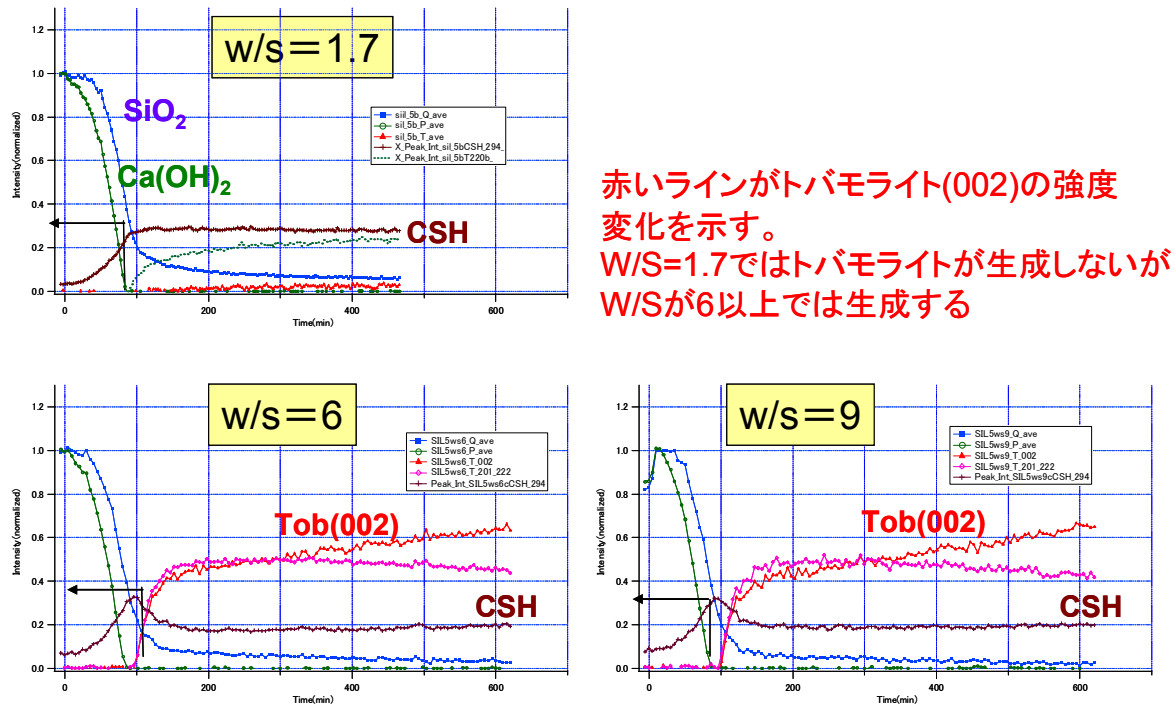


図 1. 強度規格化後の各相の経時変化プロファイル

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[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[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[5]。2009 年度の成果も学会発表と論文投稿を行っており、参考文献[6,7]を参照して頂きたい。

今後の課題：

今後、反応速度や反応機構に関して詳細な解析を行っていく。

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)