

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 (5) In-situ X-ray Diffraction Analysis on Formation Mechanism of Tobermorite under Hydrothermal Condition (5)

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.

以前の実験系では、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、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)とそれにAlを添加した影響(反応経路・速度、生成したトバモライトの結晶性)を調べた。その結果、高純度系ではアルミ添加系の方がトバモライト生成速度が小さいことがわかった。

キーワード：無機材料、高純度酸化カルシウム、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、高純度酸化カルシウム、珪石、水からなるスラリー、(今回はセメントを用いないので成型できないことが判明したが、スラリー試料保持法を検討しセル内部に改良を加えた)を改良した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を用いた。検出器の受光面積が大きいので、検出器を移動させなくても必要な範囲のデータを取得することができた。露光時間は120secとし、3分間隔でデータを取得した。

結果および考察：

図1にAl添加系とブランクについて、トバモライト(002)面の時間変化を比較して示す。これより、

Al 添加系の方がトバモライト生成速度が小さいのがわかる。セメント系では、Al 添加系の方がトバモライト生成速度が大きかったのも、高純度 CaO を使った今回は逆の結果である。これは、トバモライト生成に及ぼす Al 添加の効果について更に深い理解が必要であることを意味しており、今後詳細な解析を行っていく。

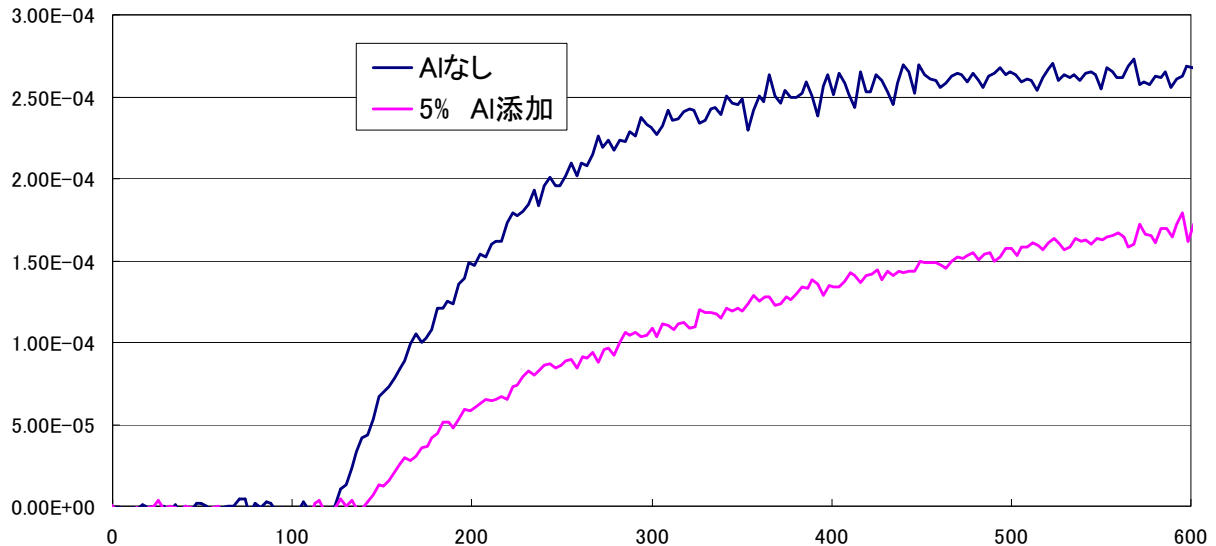


図 1. Al 添加系とブランクのトバモライト(002)強度の時間変化

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