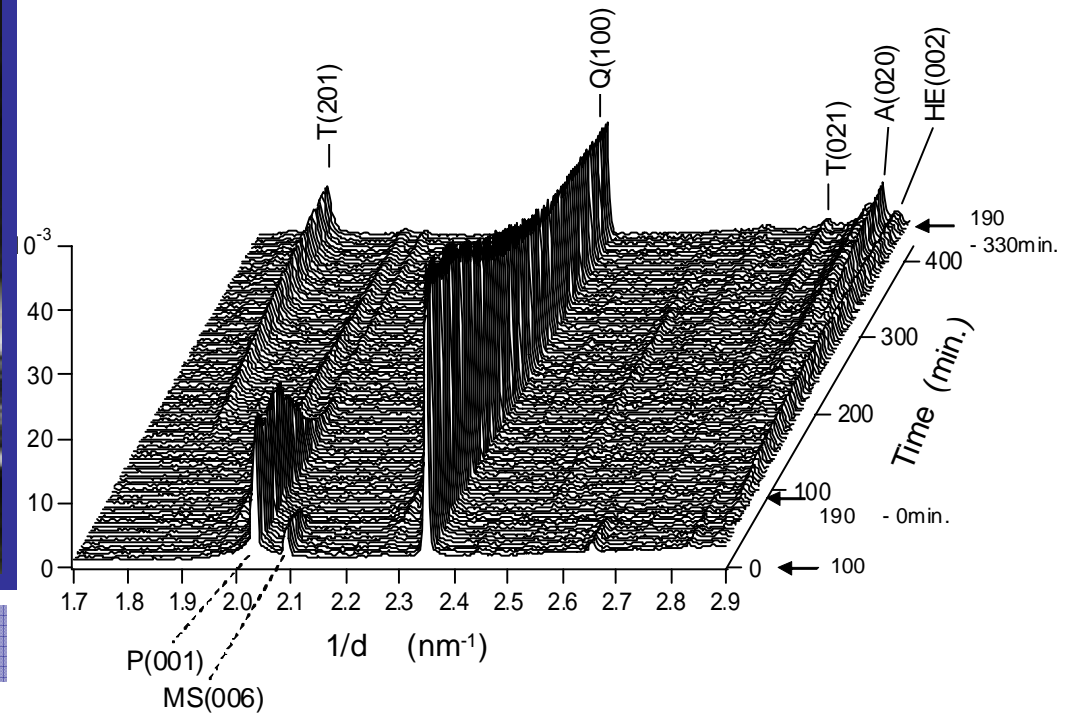


# トバモライト生成過程のその場X線回折



千葉県平久里産トバモライト



旭化成 基盤技術研究所  
松野 信也

# 共同研究者と謝辞

- 旭化成： 菊間淳、網嶋正通、石川哲吏
- 旭化成建材： 松井久仁雄、小川晃博
- 本研究は、高輝度光科学センター(JASRI)の SPring-8産業利用ビームライン(BL19B2) にて行ったものです。
- 実験においては、事前の打ち合わせ、PILATUS検出器の準備など佐藤眞直博士(JASRI 産業利用推進室)に大変お世話になりました。ここに感謝いたします。

# トバモライトとは

- ALC (軽量気泡コンクリート)の骨格部分をなす
  - 結晶性ケイ酸カルシウム水和物である
- \* ALCとは、珪石、セメント、石灰、石膏から成る原料をオートクレーブ養生して得られる建材
- \* 1880年 スコットランドのTobermoryで産出

# 本研究の背景と目的

- 軽量気泡コンクリート(ALC)は、断熱性、耐火性、寸法安定性、施工性に優れ、建築材料として幅広く使用されている。その骨格部分は、ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトから形成されている。
- トバモライトは層状構造を持ち、層間のカルシウムイオンが重金属イオンと交換可能なことから、環境材料としても注目を浴びている。
- その生成メカニズムについて、これまで様々な検討が行われてきた。その場X線回折は、これらを解析する上で強力な手段である (Fehr ら (2002)、Shaw ら (2000) など)。しかしながら、未だ困難な点も多く、十分な解析が行われているとは言い難い。

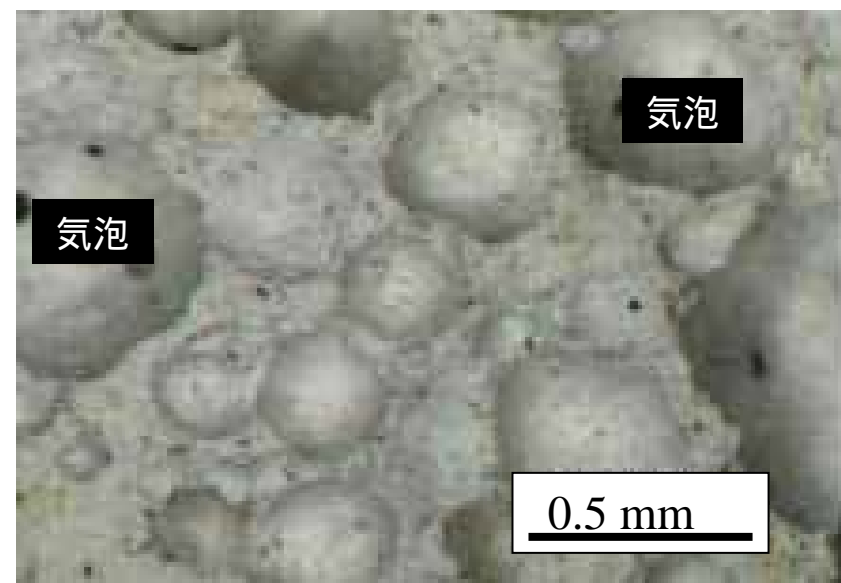
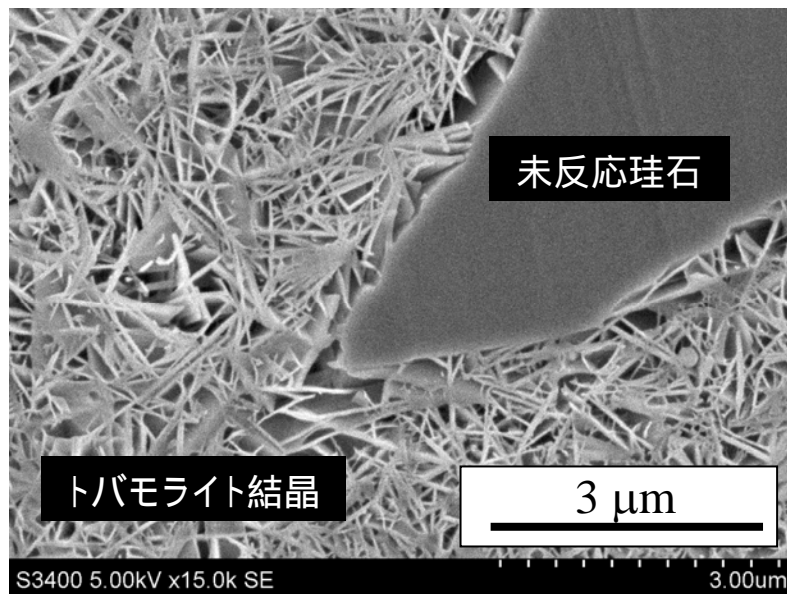
そこで、まず以下の2点を目的とした

(a) トバモライトに代表される**水熱下での**鉱物生成反応において、**精度の高い計測・解析方法**を構築すること。

(b) ALC組成系におけるトバモライト**生成反応のメカニズム**を明らかにすること。

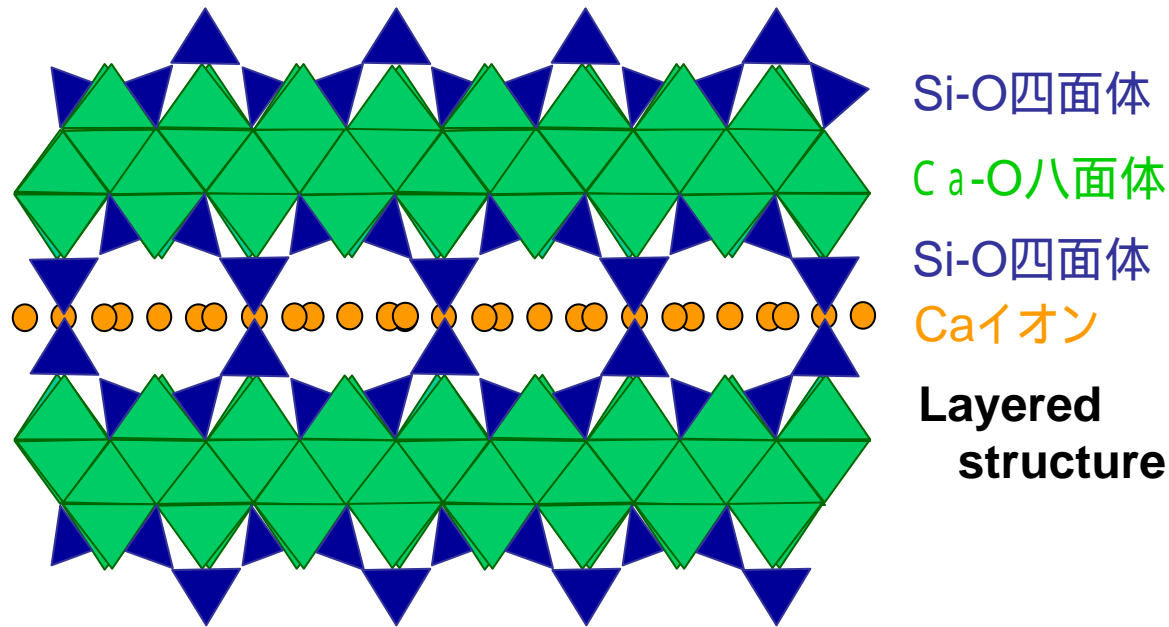
# 軽量気泡コンクリート(ALC)

- 珪石、セメント、石灰、石膏から成る原料をオートクレーブ養生して得られる建材。通常、補強材としての鉄筋、ラス網を含む。
- 構造は、80%の空隙とトバモライト板状結晶、未反応珪石から成る。
- ALC中のトバモライトの量と結晶性は、ALCの物性および耐久性等へ大きく影響するため、その生成反応の制御は工業材料として極めて重要である。

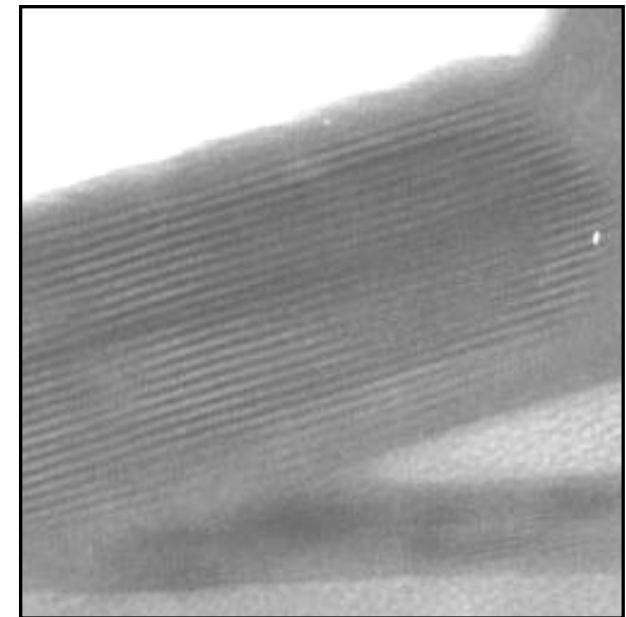


# トバモライトの結晶構造

tobermorite 化学組成 :  $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



結晶構造模式図

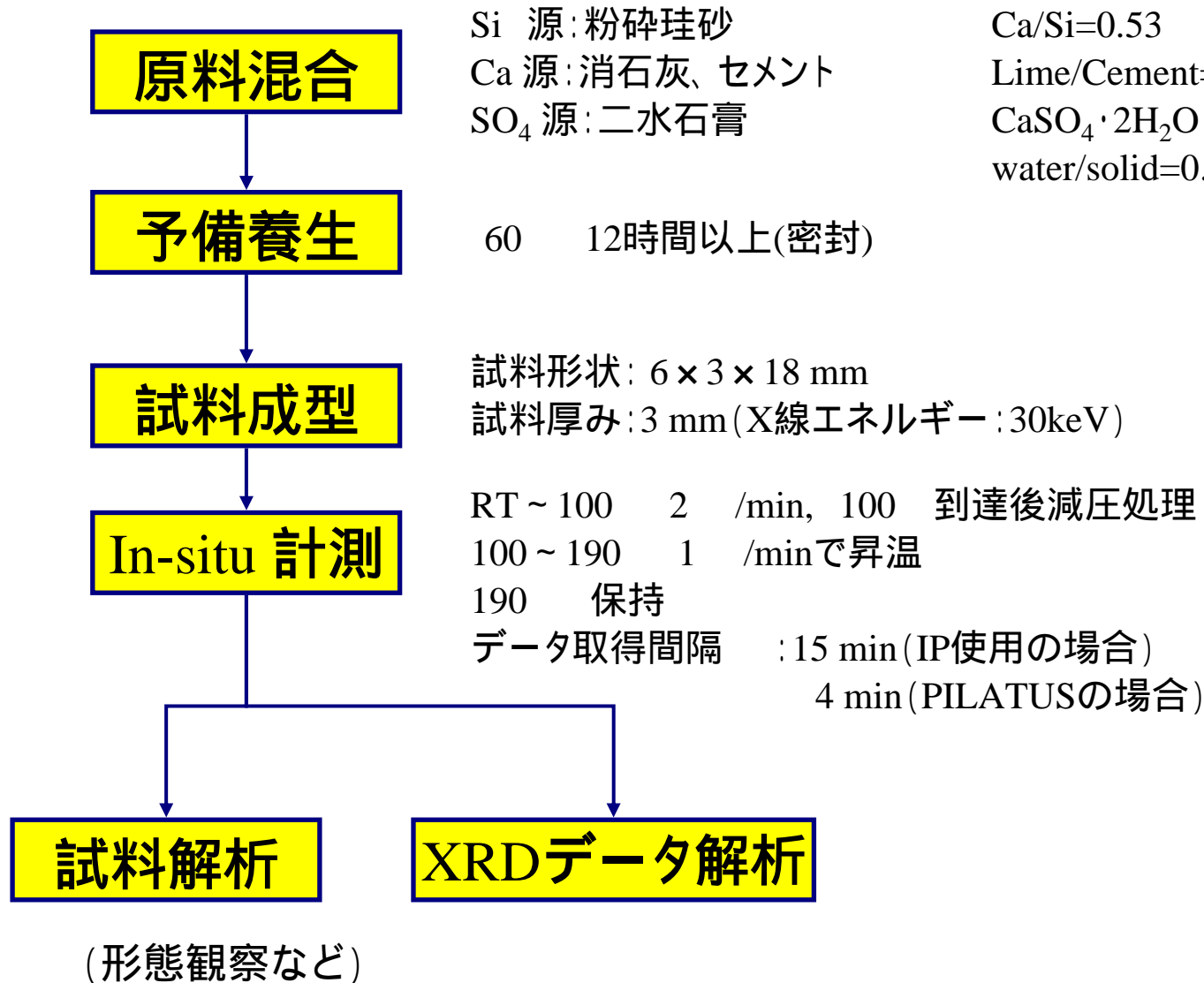


TEMによる層状構造

- Si-O四面体のDouble chain とCa-O八面体、および層間のCaイオンから成る。Siの一部を不純物であるAlイオンが置換している。層間のCaイオンは、他の金属イオン(Ni, Co, Zn, Ba, Sr, Cs etc.)と交換可能。
- 天然には、層間が、9nm、1.13nm、1.4nmと3種のものが存在するが、ALCに含まれる(水熱合成される)ものは、1.13nmのみ。

# 実験方法

# 試料の調整と測定条件



# 実験方法 オートクレーブセル

概要：高温、耐圧、雰囲気制御下での in-situ 透過XRDが可能

## 【技術のポイント】

Be窓の直接溶接により耐圧性を確保。

0.5mm厚（薄い）

・透過率大 S/Bの向上

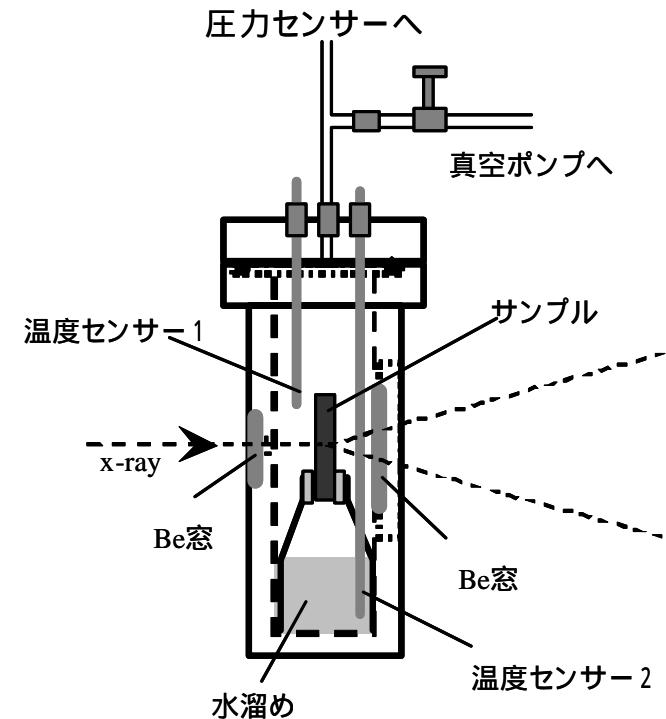
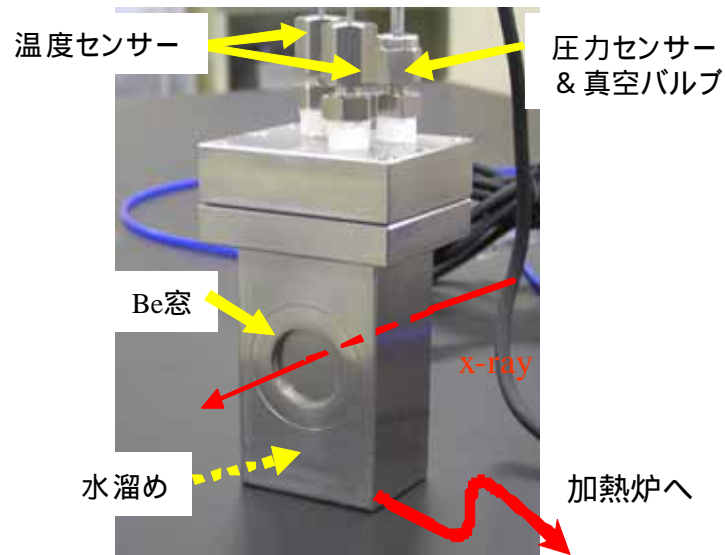
・窓材からの妨害ピークなし

20mm（大きい）

・試料周りの自由度が大幅に向上

セル下部に水溜めが可能（オートクレーブを想定）。

セル内の液相温度、気相温度、圧力をモニター可能。



## 仕様・特徴

温度 : 室温 ~ 200

雰囲気 : Air、真空、水蒸気、ガス置換...

圧力 : 真空 ~ 12気圧以上

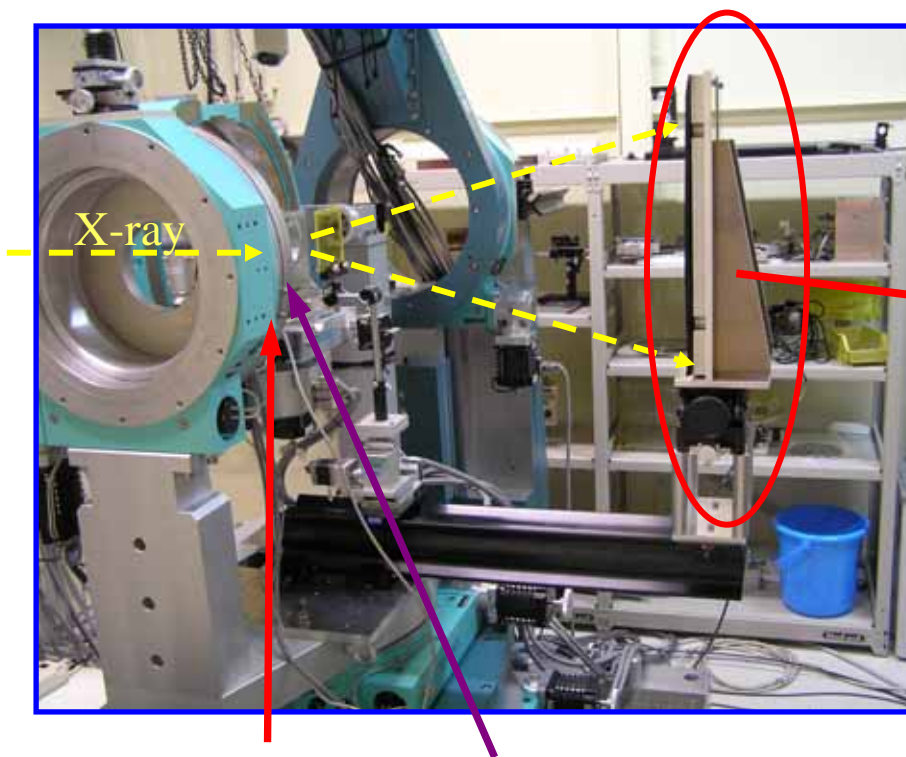
加熱機構 : セル上部 / 下部の2分割制御

試料サイズ : 15mm角以内

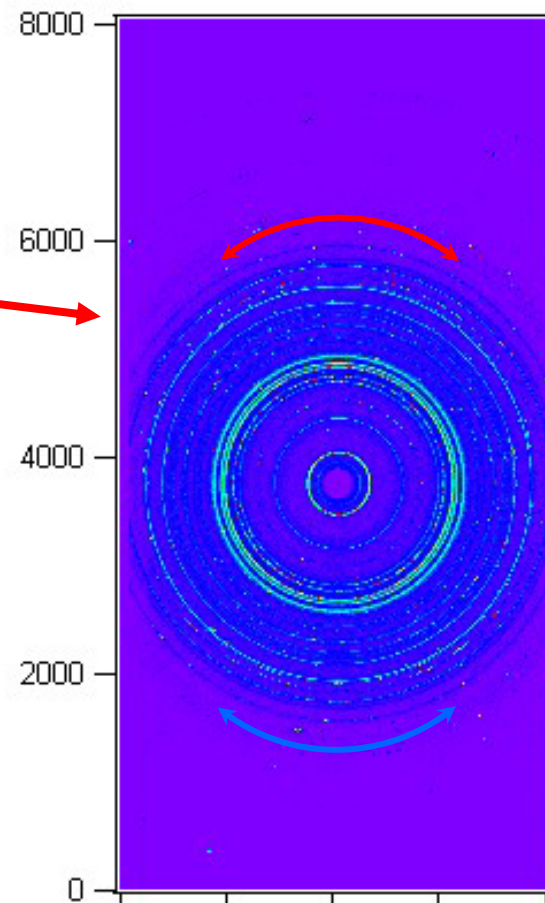
大きな窓 : 汎用性大



# 実験方法 SPring-8でのセッティング



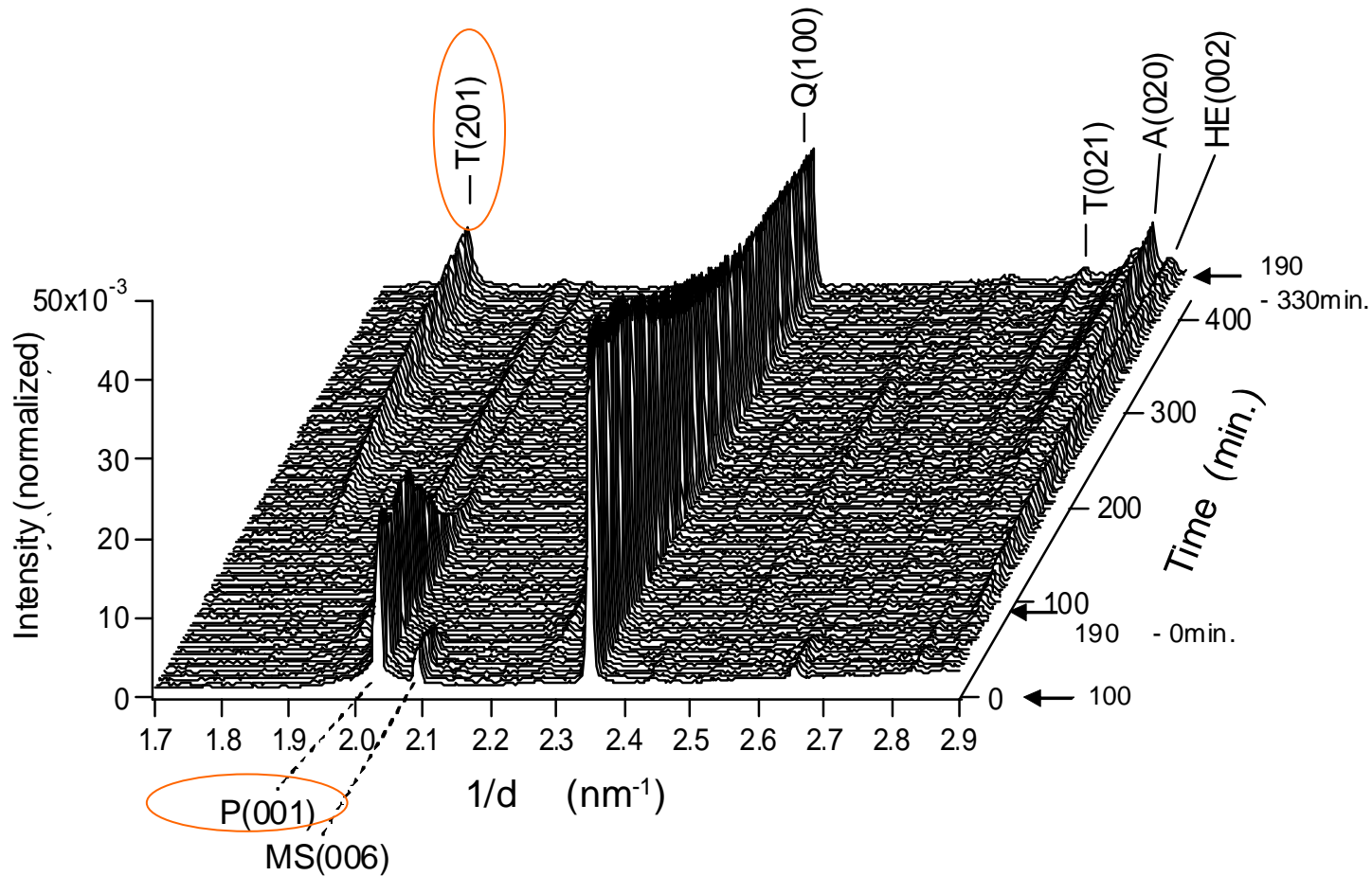
加熱炉 オートクレーブセル



SPring-8 :BL19B2  
X線エネルギー :30 keV  
カメラ長 :726mm  
セル揺動 :stroke 0.5mm, rate 0.1mm/sec

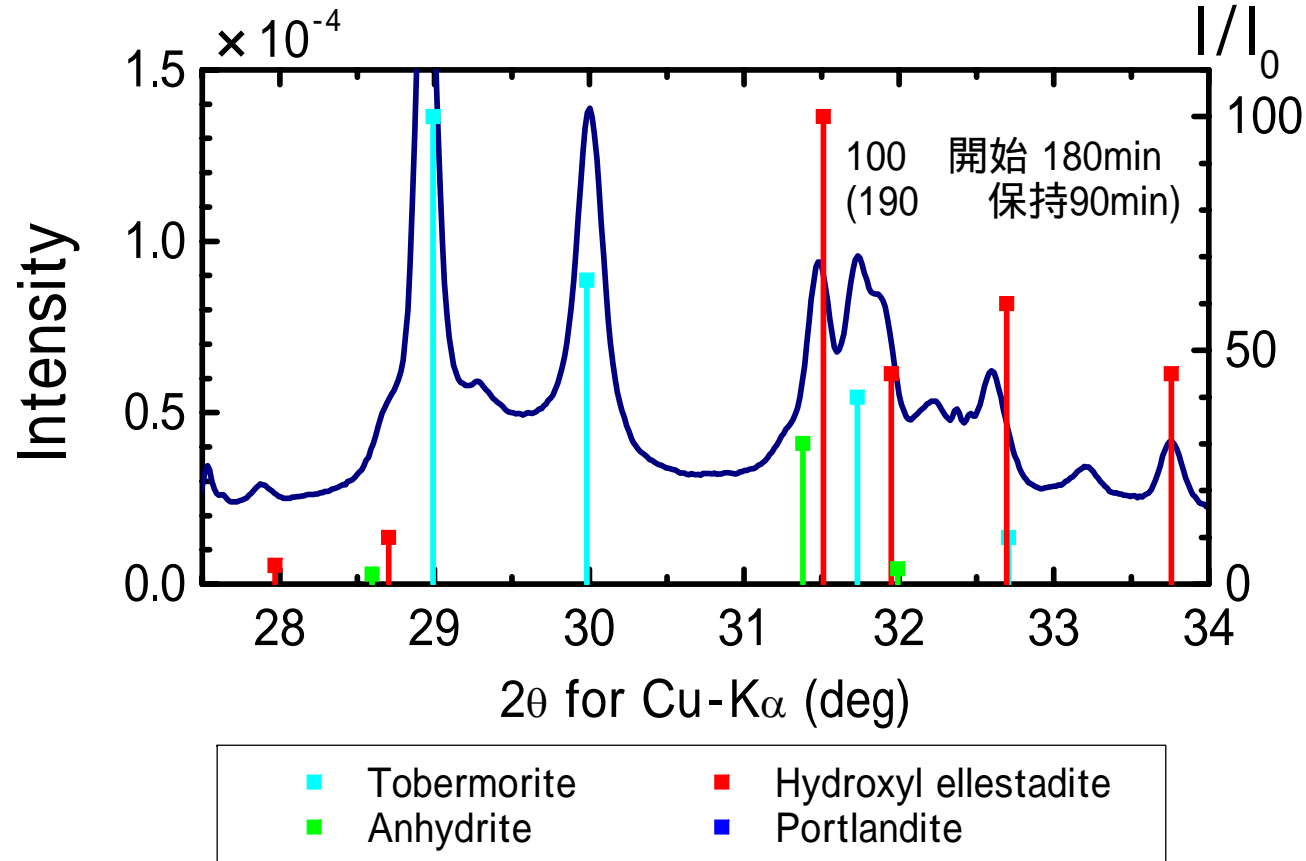
その後、測定の自動化と時間分解能の向上が可能な半導体ピクセル検出器 (PILATUS、pixel:170  $\mu$ ) を導入した

# 実験結果 XRDパターン



T : Tobermorite      Q : Quartz      P :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$       A : 無水石膏  
 MS : Monosulfate      HE : Hydroxylellestadite  
 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )      ( $7\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

# 実験結果II ピーク分解能



ラボのパターンと比較のため、横軸はCu-K $\alpha$  に換算

- ・ 1例として、開始180分後のプロファイルを示した。
- ・ 中間生成物を含め、**共生鉱物のピーク分離が可能な角度分解能を有している。**

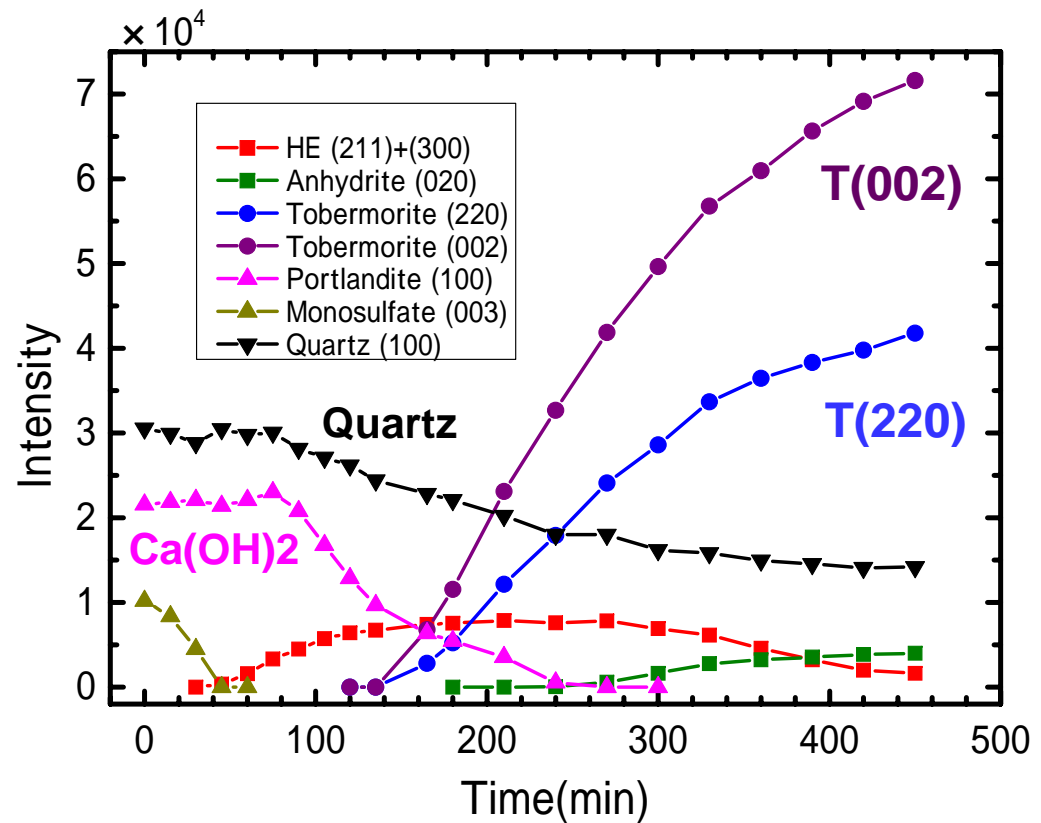
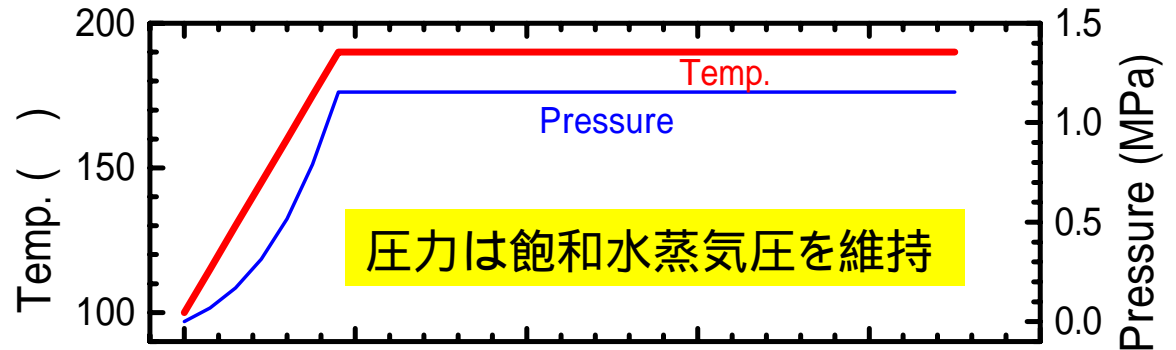
# 実験結果III 鉱物相変化

・各鉱物相のピーク積分強度をプロット

・珪石(Q)、消石灰(P)の消失に伴ってトバモライト(T)の生成が明確である。

・HEは、一旦生成した後、250分付近から減少している。これに伴い無水石膏(A)の生成が見られる。

IPによる測定



# 実験結果

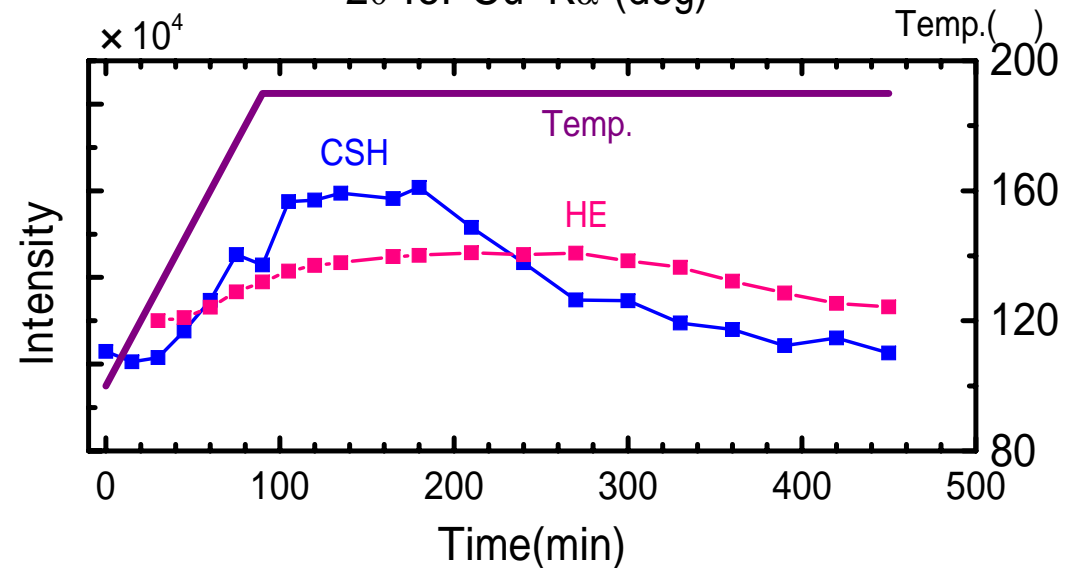
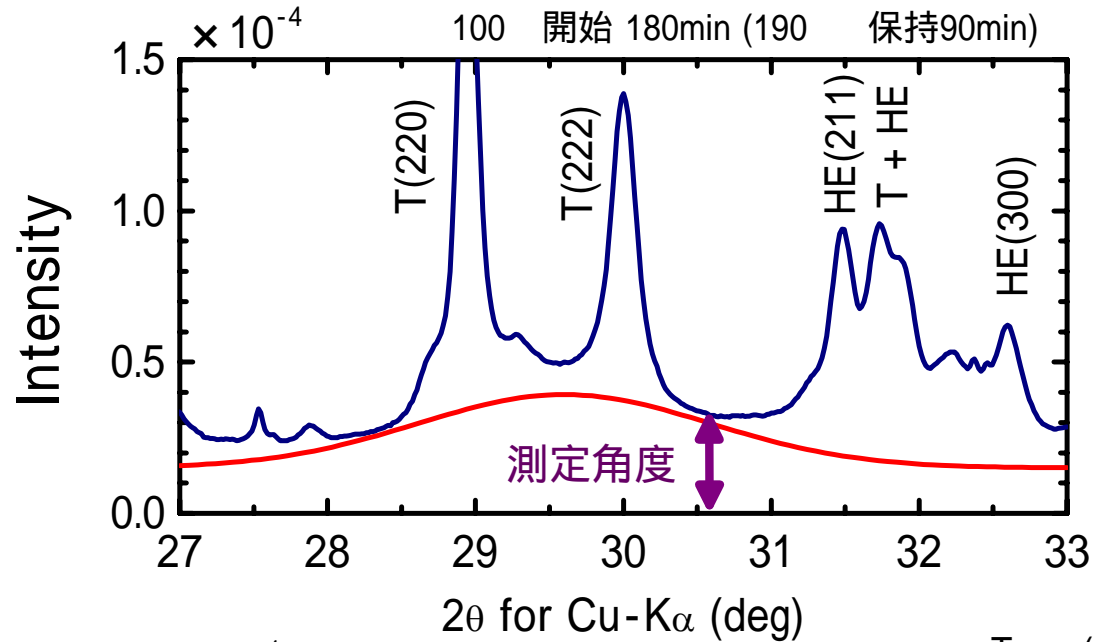
# 非晶質物質

・低結晶質のケイ酸カルシウム水和物であるCSHは、通常、 $29.4^\circ$  (Cu-K $\alpha$ )付近に回折ピーク、あるいはハローを持つ。(CSHゲル)

・ハローの出る角度範囲内で、かつ他の鉱物相の影響の少ない角度でのベースライン強度を測定。

・ほぼCSHの増減を捉えていると考えられる。

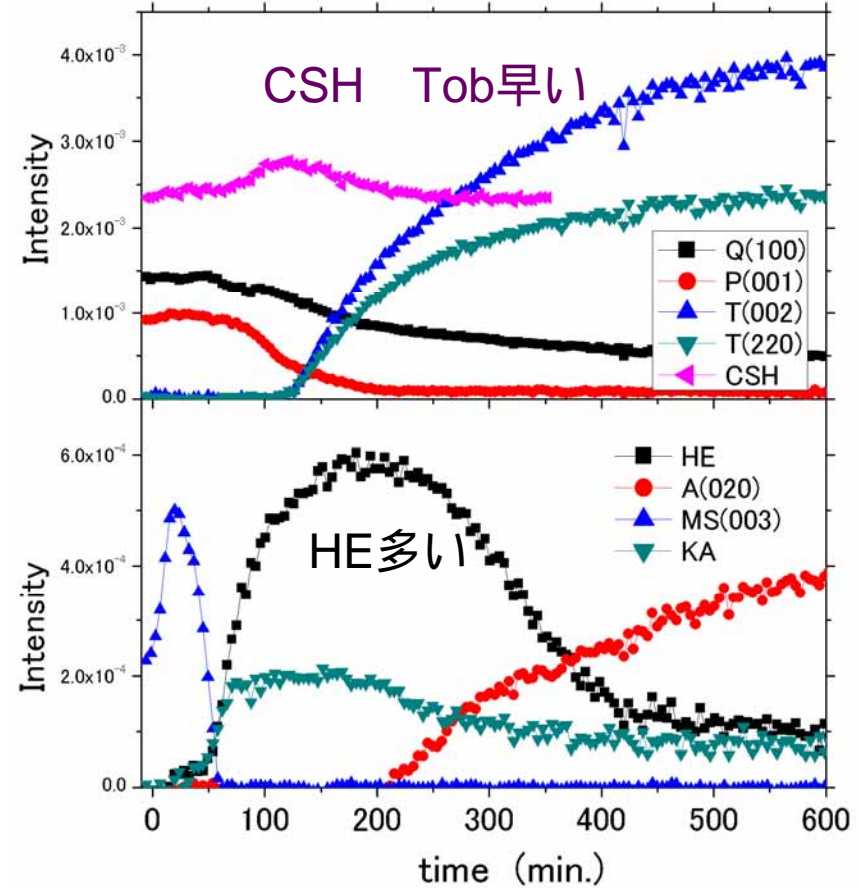
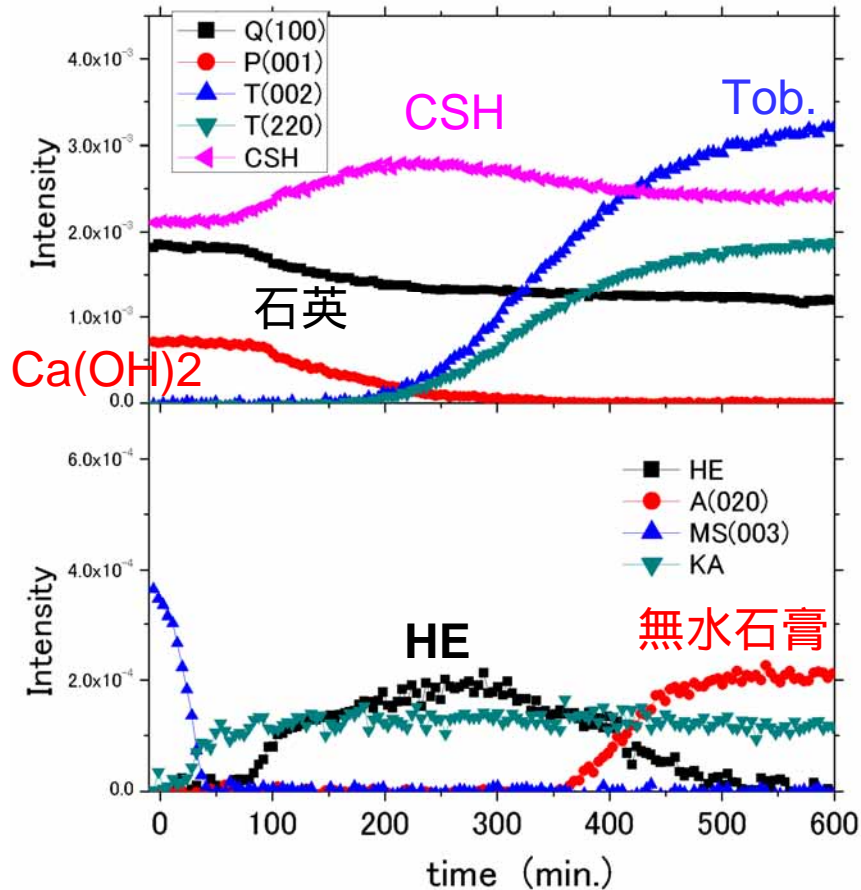
・まず、CSHが減少、その後HEの減少が始まる。



# PILATUS による取得データ

石膏 0% 組成

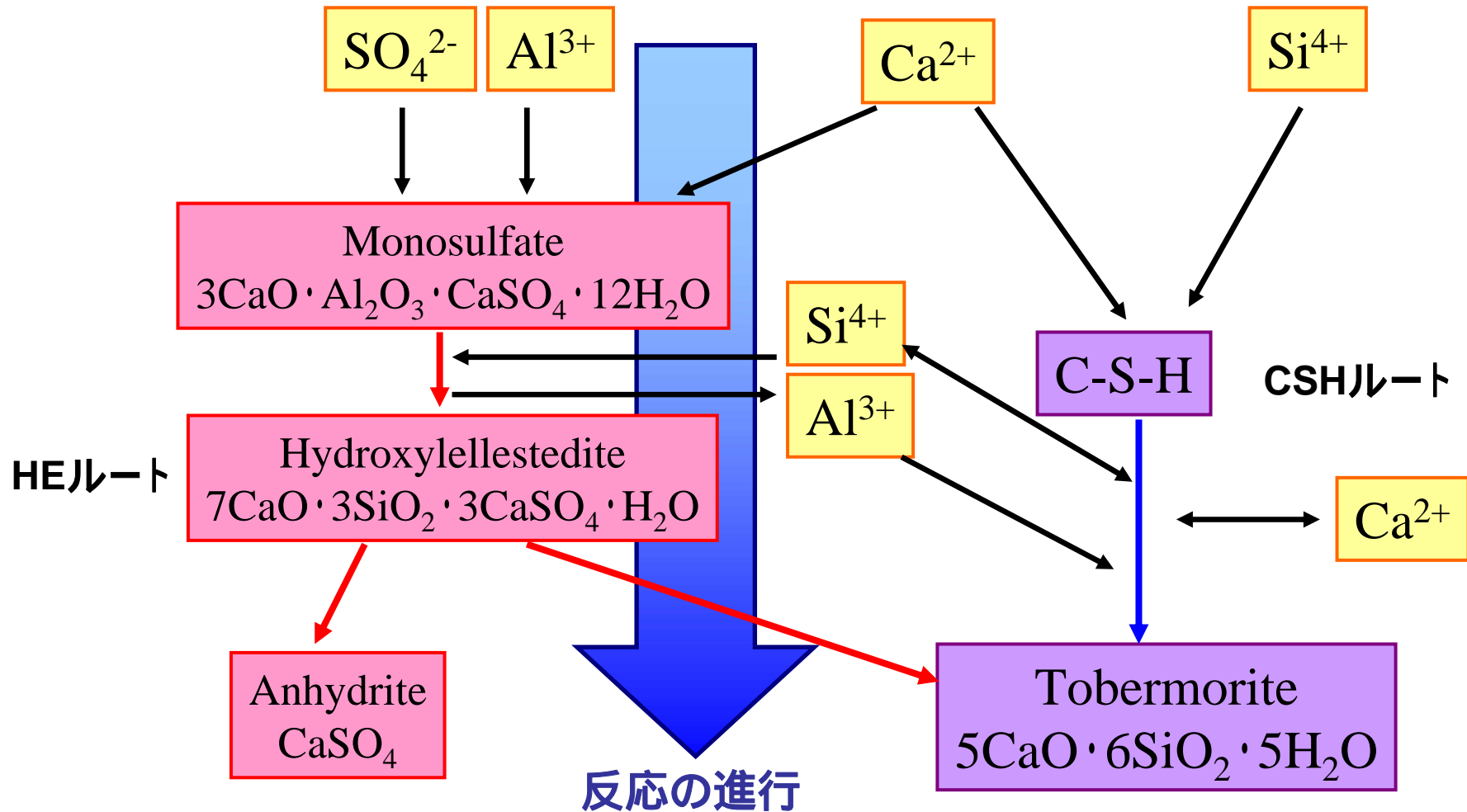
石膏 4% 組成



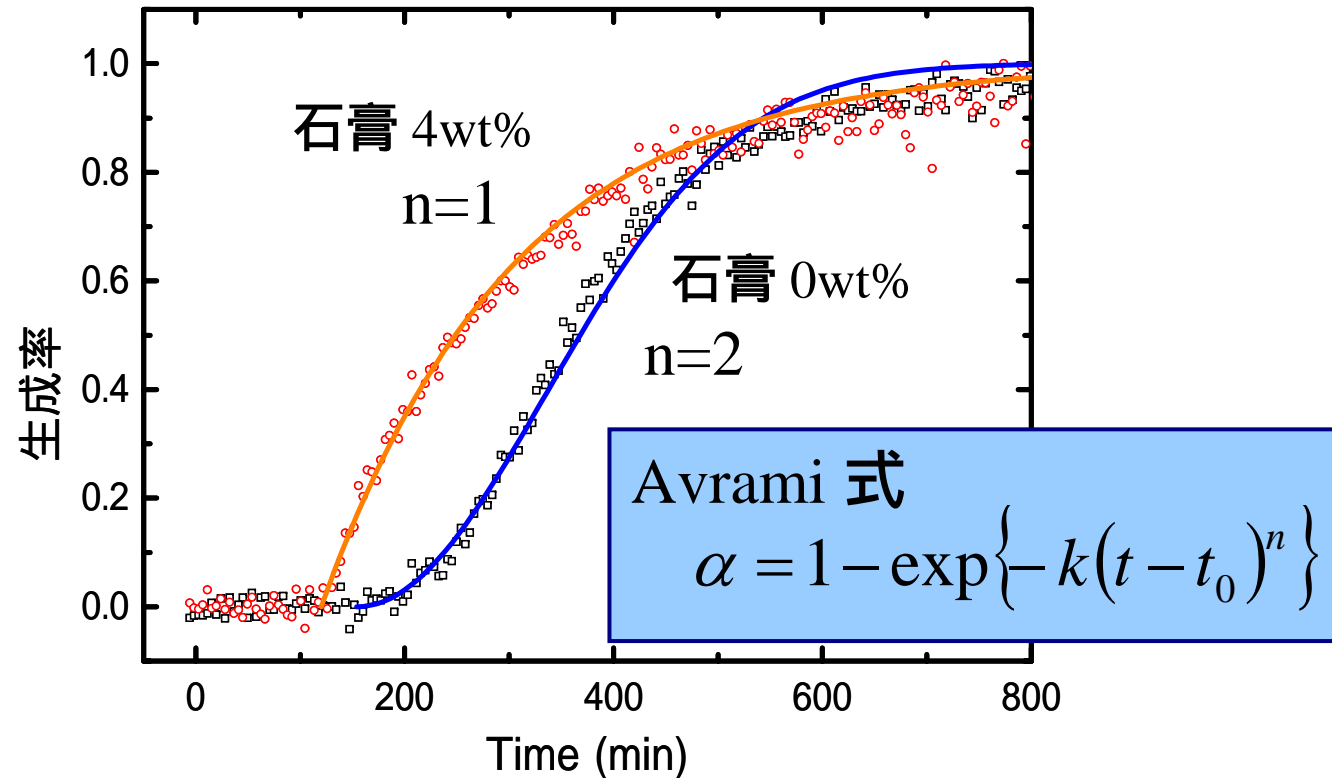
- ・PILATUS を使った自動測定により測定サイクルを短縮できた。
- ・石英の減少 CSHの生成 トバモライトへの転換、HE経由も明確に
- ・鉍物相の定量にも十分な角度分解能があり、速度論の解析も行った。

# 反応メカニズム

各鉱物相の量的変化から、トバモライトの生成反応は、CSH からの変化に加えて、HEを経由した反応経路の存在が推定される。



# 生成反応の速度論



## Tobermorite (002)面の成長速度

- ・Avrami 式 を用いてトバモライト(002)の生成速度を解析
  - ・石膏添加の有無で結晶成長の次元が変わらないとすると、
    - 石膏無添加系：核生成と結晶成長が同時進行（組織が不均一）
    - 石膏添加系：核生成が反応初期に終了し、その後結晶成長（組織が均一）
- 等のメカニズムの違いが推定できる。



# まとめ

- エネルギーの高い放射光を利用することにより、**水熱条件下**における、トバモライトの生成過程を、**In-situ XRD**にて解析する手法を構築できた。
- ALC組成系におけるトバモライトの生成反応は、C-S-Hを經由した反応に加えて、中間生成物である**Hydroxylellestadite**が**重要な役割**を演じていることが推定された。
- イメージングプレートに替わり**半導体pixel検出器**を用いることにより、時間分解能を高めることができた。これにより、トバモライトの**生成速度を解析**した結果、石膏量の違いによるトバモライト結晶成長のメカニズムの違いが示唆された。
- 今後は、化学組成(CaO/SiO<sub>2</sub>比)、珪石粒度、昇温速度、の違いについても実験と解析を進めていく予定である。