

## 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<sup>1</sup>, 菊間 淳<sup>1</sup>, 綱嶋 正通<sup>1</sup>, 石川 哲吏<sup>1</sup>, 松井 久仁雄<sup>2</sup>, 小川 晃博<sup>2</sup>  
Shinya Matsuno<sup>1</sup>, Jun Kikuma<sup>1</sup>, Masamichi Tsunashima<sup>1</sup>, Tetsuji Ishikawa<sup>1</sup>,  
Kunio Matsui<sup>2</sup>, Akihiro Ogawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>旭化成(株), <sup>2</sup>旭化成建材(株)

<sup>1</sup>ASAHI KASEI CO. LTD., <sup>2</sup>ASAHI 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、W/S=0.95 と 0.75 (重量比)のそれぞれについて、190°Cで 6 時間保持して、X 線回折測定を行った。今回は、検出器として PILATUS を使って、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。水/固形分比(W/S)を変えて、トバモライト生成反応過程を調べた。その結果、W/S=0.75 と 0.95 では、トバモライト生成速度は同様であることがわかった。

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。

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。

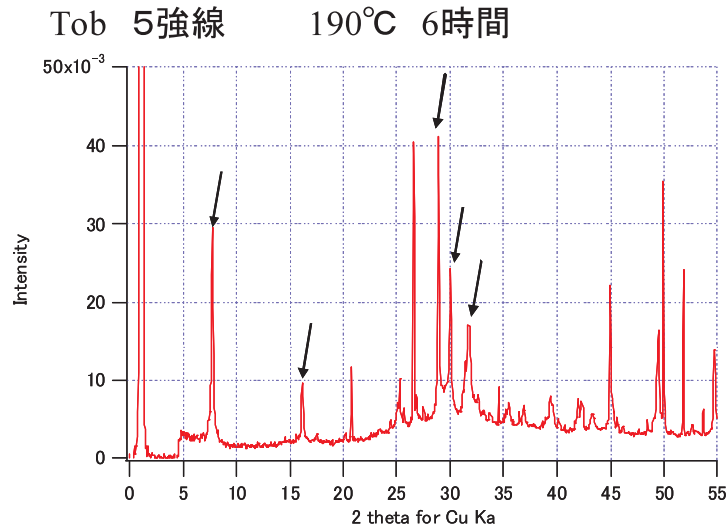
### 【実験】

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、今回は 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前回まで使用していたイメージプレート検出器に比べて大きいので、角度分解能を上げるため、カメラ長は、780mm と長くした。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°ずつを扇形積分して 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。

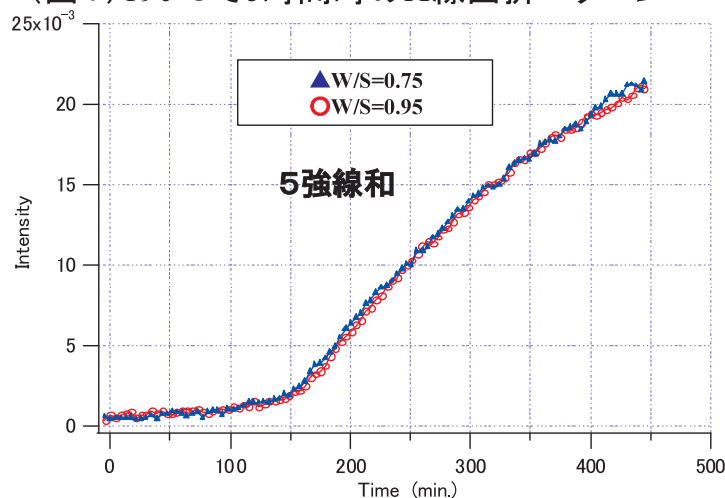
### 【結果および考察】

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°Cで蒸気置換した後、W/S=0.95 と 0.75 (重量比)のそれぞれについて、190°Cで 6 時間保持して、X 線回折測定を行った。

W/S=0.95、190°Cで6時間時のX線回折パターンを(図1)に示す。なお、横軸はラボラトリにおける測定チャートと対応させやすいように、Cu-K $\alpha$ 線での測定角度にしてプロットした。検出器としてPILATUSを使っても、今回の測定は位置にすればピークの同定に問題がないことがわかった。また、W/S=0.75と0.95の各条件でのトバモライトの5強線強度の和を測定時間に対してプロットしたものを(図2)に示す。



(図1) 190°Cで6時間時のX線回折パターン



(図2)トバモライトの5強線強度の和の時間変化

2008A期の実験結果は、2009年日本セラミックス協会年会で口頭発表した。今回、および次の2008BII期の実験結果をまとめて、2009年5月のセメント技術大会で口頭発表、および J. Synch. Rad. に投稿予定である。

**【今後の課題】**

今後の課題としては、大きな結晶粒子からの強い回折スポットの影響を回避するための平均化、近接ピークを明確に区別するための角度分解能の向上、本セルの適用範囲を広げるためのスラリー状試料の測定技術の開発・確立を検討していく予定である。

**【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會要旨集(口頭発表)