

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

松野 信也^a 東口 光晴^a, 石川 哲吏^a, 菊間 淳^a, 綱嶋 正通^a, 松井 久仁雄^b
小川 晃博^b, 加藤 裕^b

Shinya Matsuno^a, Mitsuharu Higashiguchi^a, Tetsuji Ishikawa^a, Jun Kikuma^a, Masamichi Tsunashima^a,
Kunio Matsui^b, Akihiro Ogawa^b, Hiroshi Kato^b

^a旭化成(株), ^b旭化成建材(株)

^aASAHI KASEI. CO. LTD., ^bASAHI KASEI CONSTRUCTION MATERIALS CO.

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。そのような中で 2011 年は、我々が 2009 年および 2010 年の検討で得た知見 (AI の添加効果など) の現場プロセスへの応用を念頭に検討を行っていく。特に、安価な天然の AI 源である長石(KAlSi_3O_8)の使用を検討しているが、長石添加効果について考察するために、原料として不純物の少ない珪石と酸化カルシウム(CaO)を使った。その結果、長石添加により逆にトバモライト生成が阻害されることがわかった。

キーワード： 無機材料、セメント、カルシウムシリケート、長石

背景と研究目的：

軽量気泡コンクリート(ALC)は、珪石(SiO_2)、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 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 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[1,2]。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ものであった。

このような中、我々は、SPring-8 の高エネルギー X 線を用いた in-situ 計測技術を確立し、ブラックボックスとも言えたトバモライトの生成メカニズム解明を行ってきた。その結果、トバモライトの生成機構は明確になってきた。中でも、複数の反応ルートを経た反応であること、前駆体としての擬結晶質 C-S-H の構造の反応への寄与、アルミニウム化合物の添加効果など全く新しい知見も得られた。これらの成果は参考文献[3-10]によっても見る事ができる。

以上の背景を踏まえ、今回は現場プロセスへの応用を念頭に実際の原料を想定した実験、すなわち安価な天然の AI 源である長石(KAlSi_3O_8)の使用を検討した。

実験：

出発原料として、酸化カルシウム(CaO)、珪石(SiO_2)、生石灰、長石、水からなるスラリー ($\text{Ca}/\text{Si}=0.83$ 、水/固形分比 $W/S=1.7$)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。今回は、セメントを使用せず、原料 CaO として高純度試薬を使用した。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。実験は、室温から 190°C まで昇温し、 190°C で保持するが、その途中 100°C 到達後以降、3 分間隔でデータを取得した。

結果および考察：

(図1)と(図2)にそれぞれ長石添加有り無しの場合についての in-situ 計測結果 (原料および生成物の回折強度の時間変化) を比較して示す。これより、長石を添加した場合、セメントを使わない高純度原料系においては逆にトバモライト生成が阻害されることがわかった。その理由を考えると、セメント系との違いは溶液の pH の違いが推定され、その違いがトバモライト生成に関わっていると推定している。

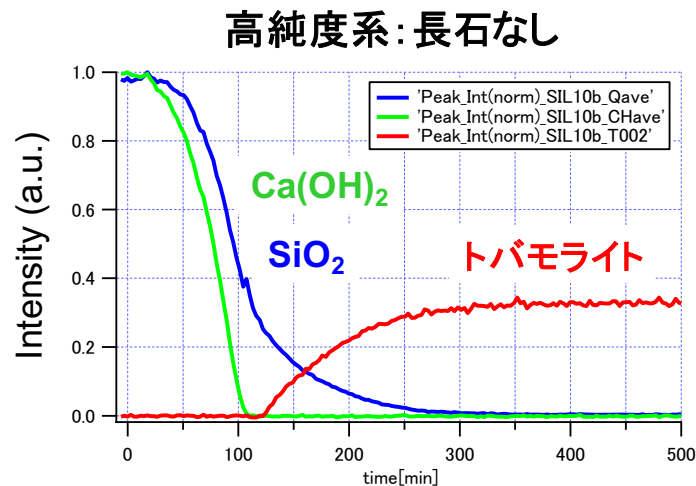


図1：高純度原料に長石添加なしの場合の原料及び生成物の回折強度の時間変化

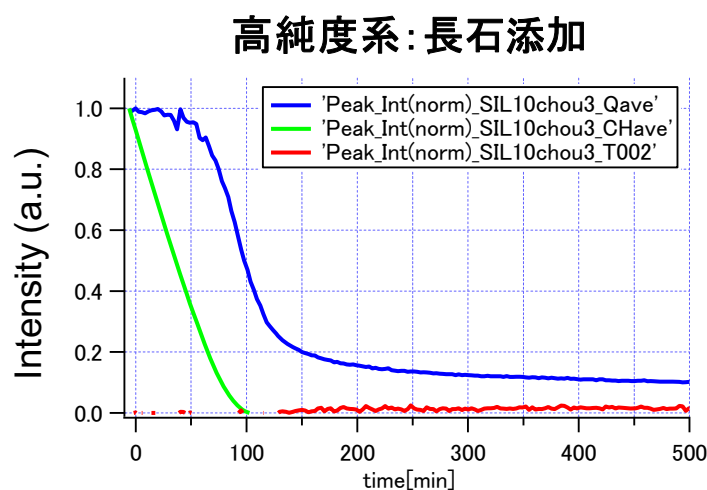


図2：高純度原料に長石添加ありの場合の原料及び生成物の回折強度の時間変化

今後の課題：

今後、特に珪石の溶解速度、溶液の pH とトバモライト生成という視点でデータ解析と追加実験を行って、長石添加の影響を理解し、生産プロセスへの適用を図っていく予定である。

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. 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)
- [8] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., J. Am. Ceram. Soc. 93 [9] 2667-2674 (2010)
- [9] K. Matsui, S. Matsuno, et. al., Cement and Concrete Research, 41, 510-519 (2011)
- [10] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., J. Solid State Chemistry, 184, 2066-2074 (2011)