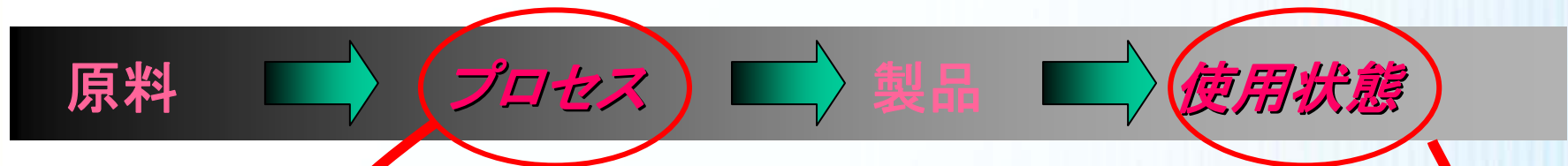


セラミックス合成におけるその場観察
～トバモライト合成過程のその場計測の苦労と工夫～

旭化成（株） 基盤技術研究所 松野信也

何故、その場計測か

AsahiKASEI



製造プロセスにおける「ブラックボックス(経験知)」の解明

相分離、延伸、結晶化、水熱合成...

機能発現メカニズム、劣化メカニズムの解明

機能発現の場(水中、溶媒中)、過酷環境下(高温、加湿)

ろ過膜、グラフト膜...

AsahiKASEI

AsahiKASEI

何故、その場計測か

AsahiKASEI



エッシャーのメタモルフォーゼ(生物学的変態)

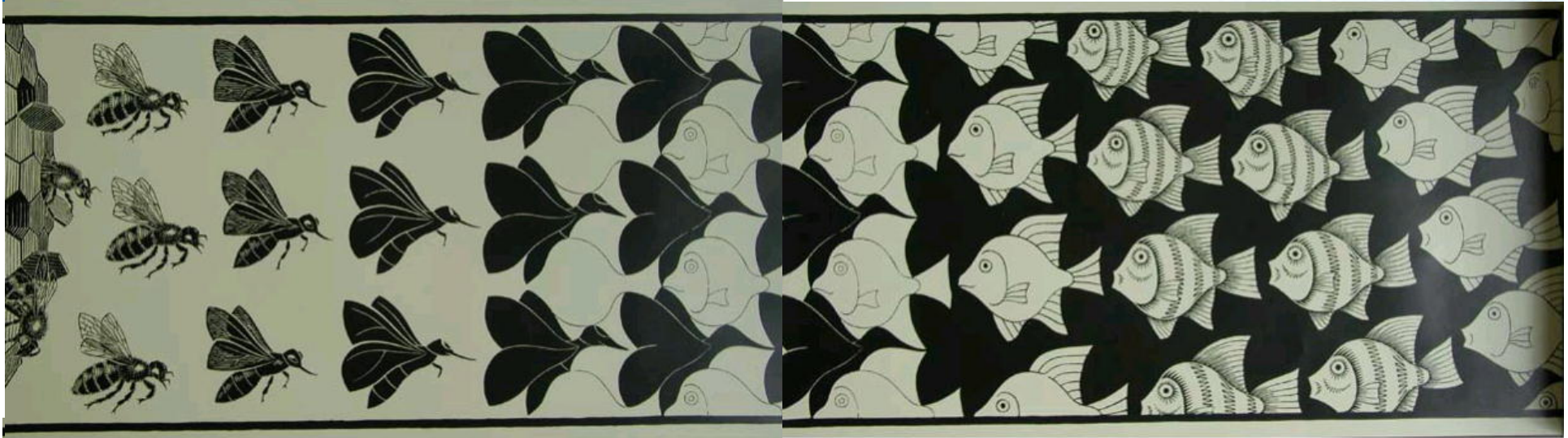
一連の流れを見ていくことで変化の様子がわかる

AsahiKASEI

AsahiKASEI

何故、その場計測か

AsahiKASEI



エッシャー の メタモルフォーゼ
一連の流れの中で変化の様子がわかる

その場計測

変化の過程を見ていくことで現象を深く理解できる

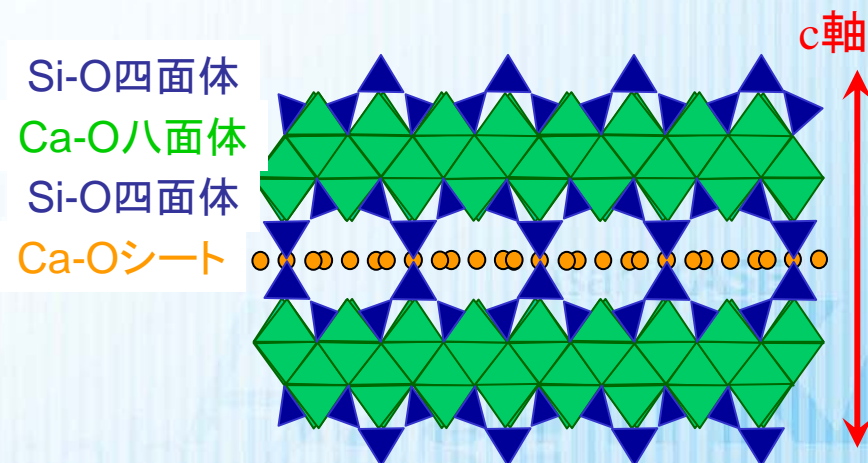
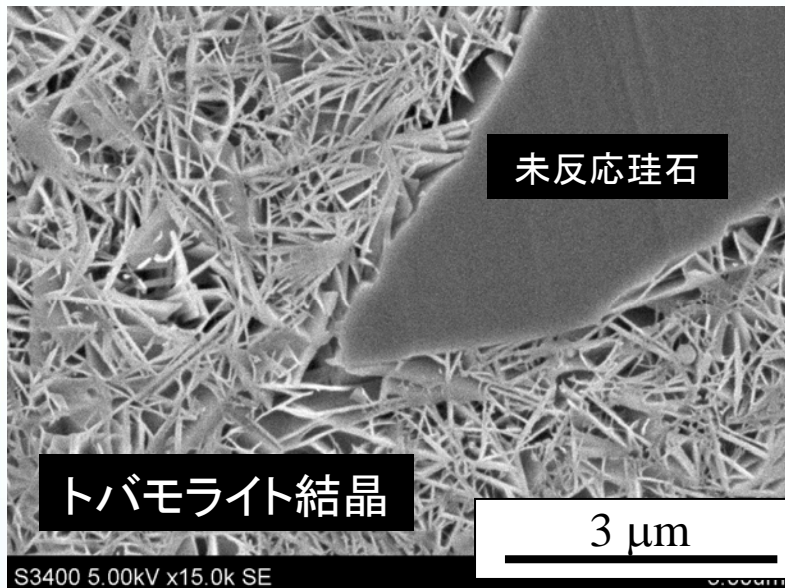
軽量気泡コンクリート(ALC)とトバモライト

AsahiKASEI

- 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。

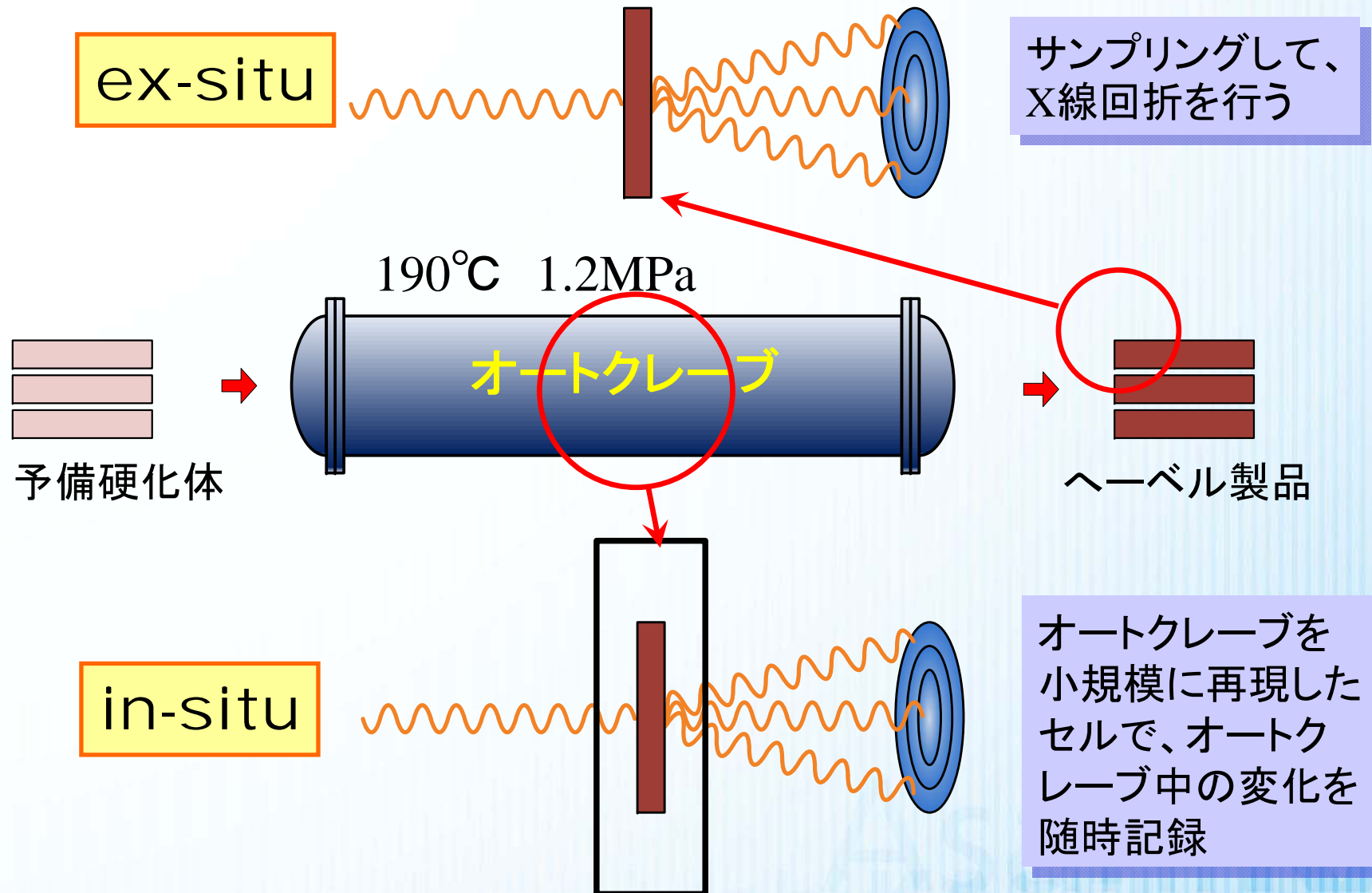


- 構造は、空隙とトバモライト板状結晶、未反応珪石から成る。



トバモライト合成過程のその場計測

AsahiKASEI



本研究の目的

AsahiKASEI

- 軽量気泡コンクリートの製造条件下におけるトバモライトの生成メカニズムについて、放射光X線を用いたその場X線回折により検討を行い、中間生成物の役割、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} の影響など、生成メカニズムを解明する
- 組成が単純な高純度試薬系において、その場X線回折を行い、メカニズムの深耕を行う → 今回の発表は、このデータを中心に話します
- トバモライト生成反応に及ぼす前駆体としての C-S-Hの組成や構造についても検討を行う → NMRも含めて検討中

(文献) In-situエネルギー分散XRD

AsahiKASEI

セル: ステンレスチューブ

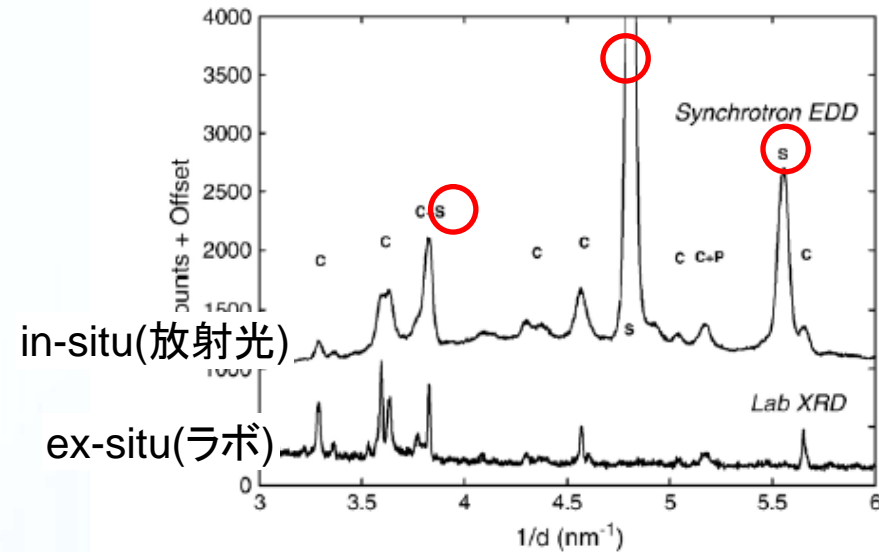
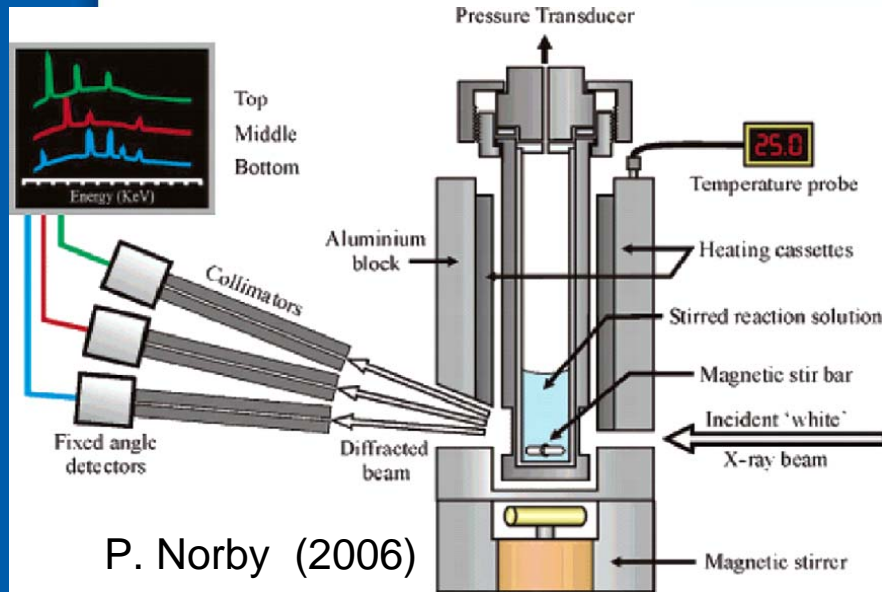


Fig. 7. Comparison of laboratory XRD and synchrotron EDD data for cement at 1 h hydration (S=steel; C=cement; P=portlandite).

N. Meller et. al., (2007)

検出器(2θ)固定・・・窓を小さくできる

$$2d \sin \theta = \lambda$$

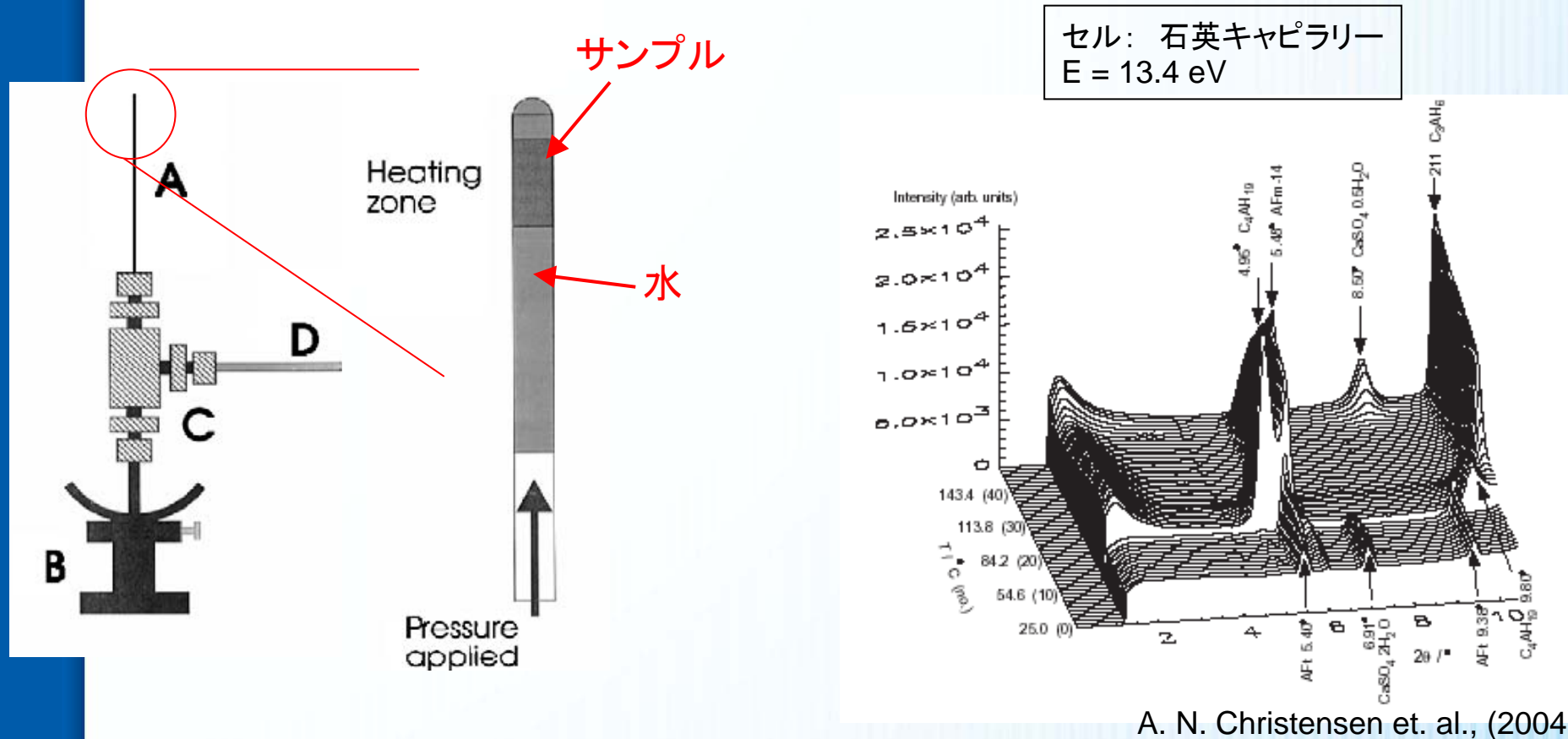
$$= hc / E$$

しかし、

回折パターンの分解能が悪い。
セル由来のピークによる妨害。

(文献) In-situ XRD (キャピラリーセル)

AsahiKASEI



- ◇ 熱風加熱 ⇒ 温度制御に不安あり。
- ◇ 内径1mm以下のキャピラリーの先端にサンプル、水を注入
⇒ 再現性に問題あり。
水／固形分比の制御は、実質不可能。

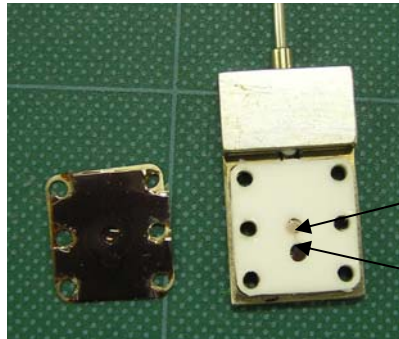
試作セルの変遷

2005.7.



ガラスキャピラリー

2005.8.(under)



試料
水

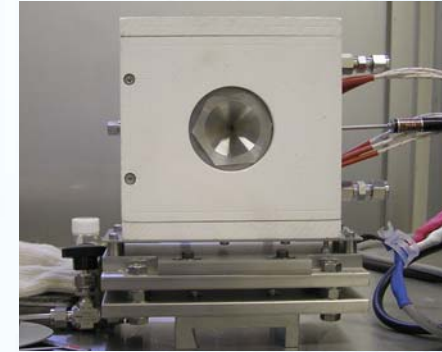
テフロン板+カプトン窓

2006.10.(u)



Cuガスケット+Be窓

2006.12.(u)



袋ナット + ダイヤ or カプトン窓
水が低温部に凝縮してしまう

2007.7.

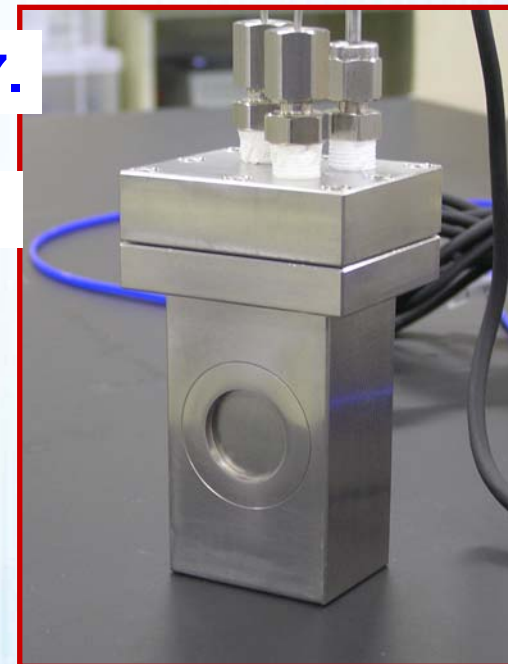


中容量
Be窓

2008.7.

大容量

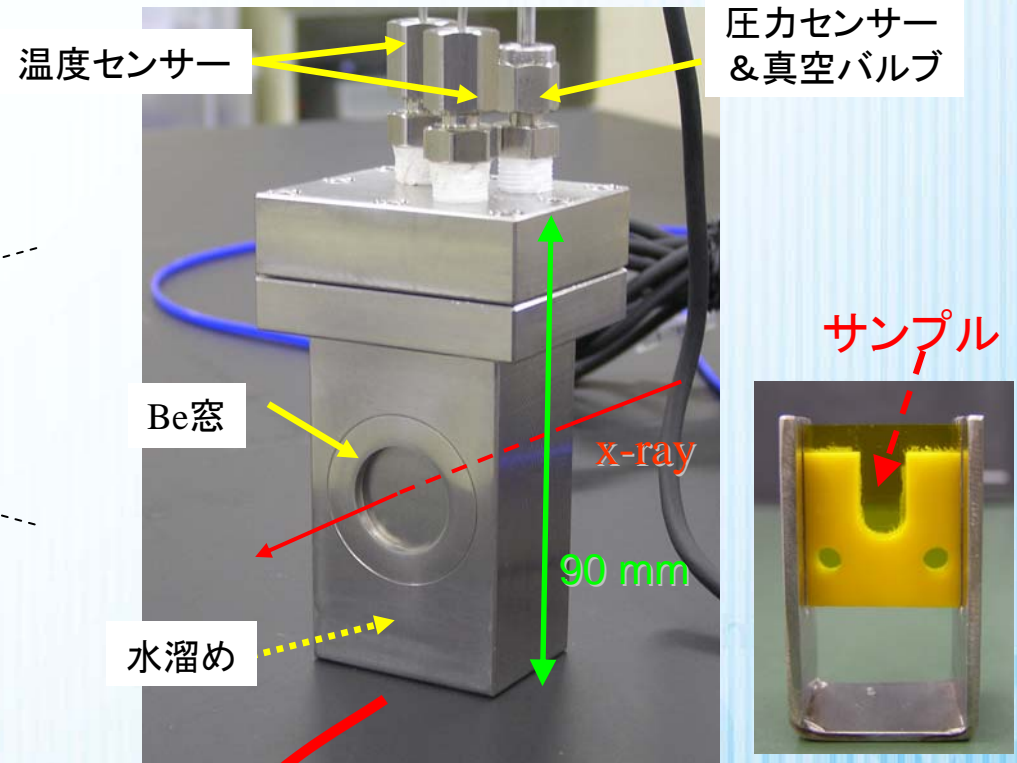
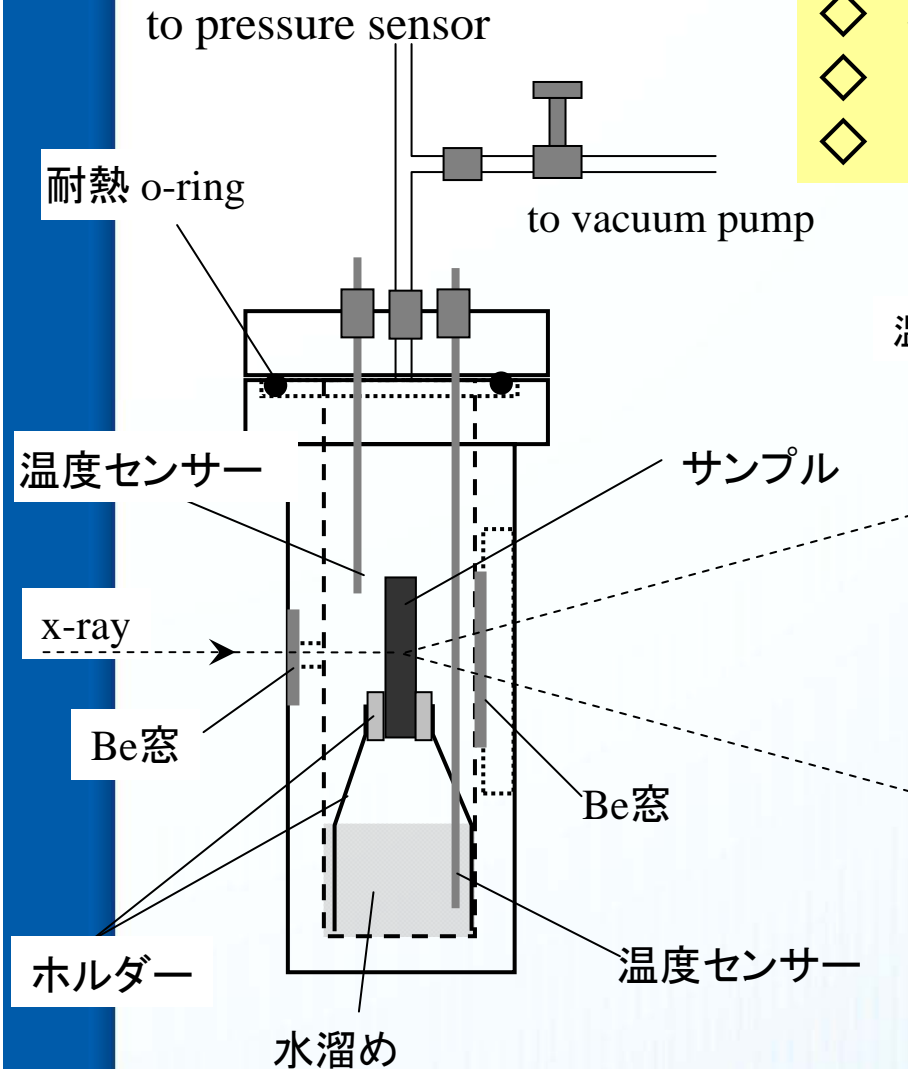
温度、圧力の
精密制御が重要



実験方法：透過XRD用 高温耐圧セル

AsahiKASEI

- ◇ 温度 : 室温 ~ 220°C
- ◇ 雰囲気 : Air、真空、水蒸気、ガス置換...
- ◇ 圧力 : 真空 ~ 12気圧(以上)
- ◇ 容積: 35ml



専用ブロックヒータで加熱

実験方法： セッティング

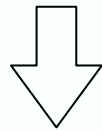
AsahiKASEI

高純度系

試料

- ・粉砕珪砂($\text{SiO}_2 > 99.7\%$)
平均粒径: $2.2 \mu\text{m}$...Q-A
 $4.2 \mu\text{m}$...Q-B
 $25 \mu\text{m}$...Q-C
- ・CaO(99.9% 関東化学)
- ・精製水

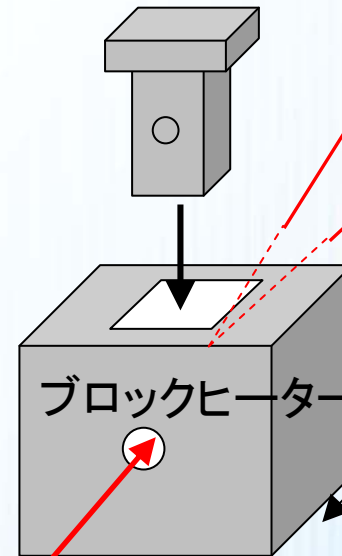
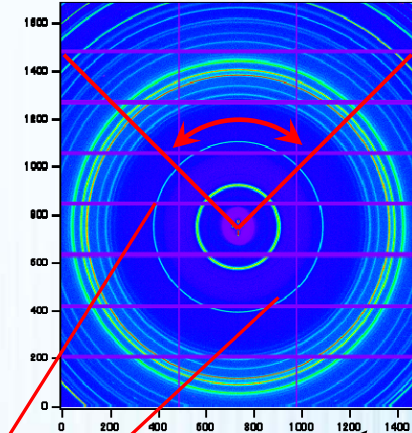
Ca/Si=0.83
水/固形分=1.5



スラリー状
サンプル

SPring-8
BL19B2

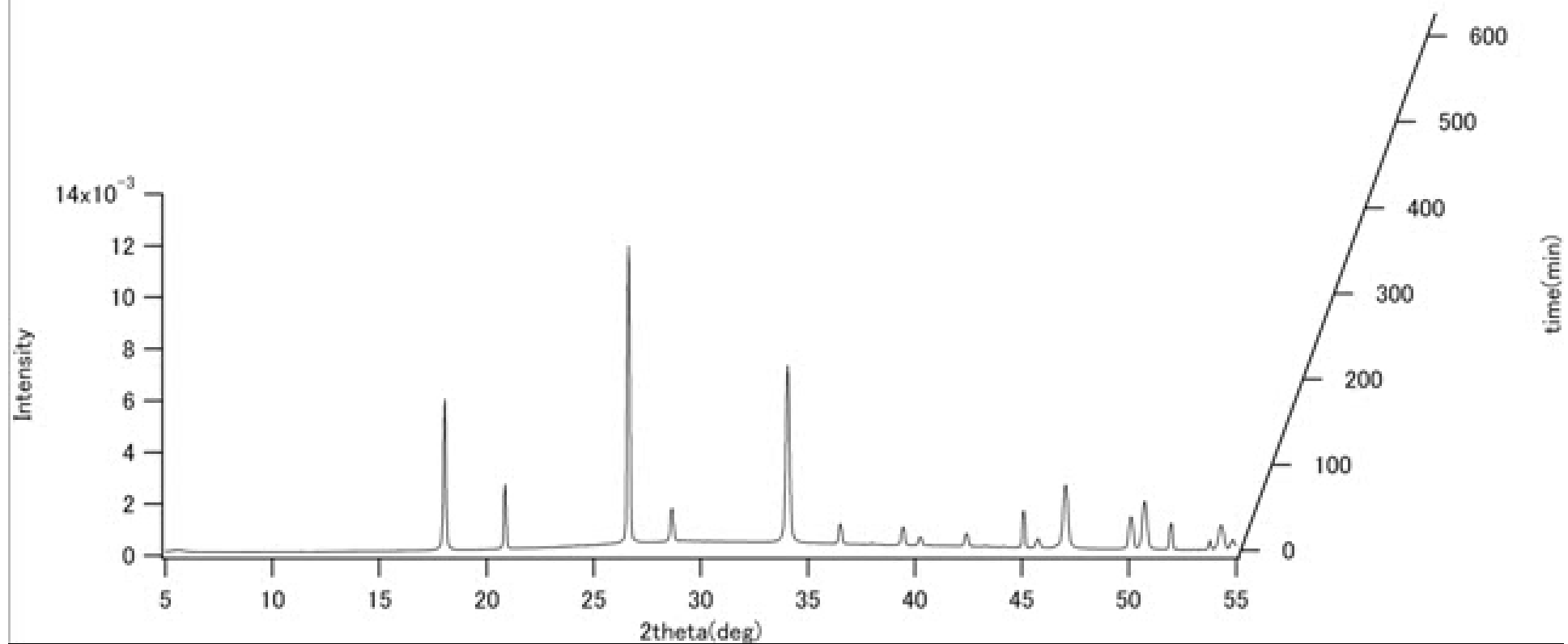
検出器: PILATUS-2M



X-ray
30keV

昇温プロファイル

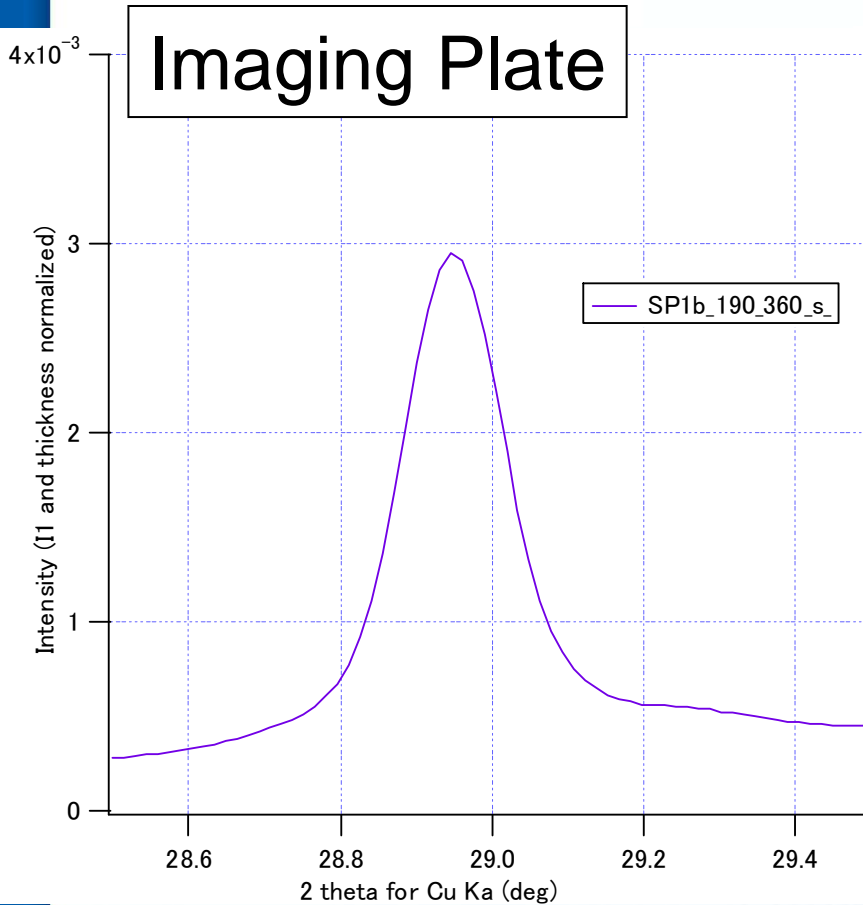
RT → 100°C	2 °C / min.
100 → 190°C	1 °C / min.
190°C保持	9 hr



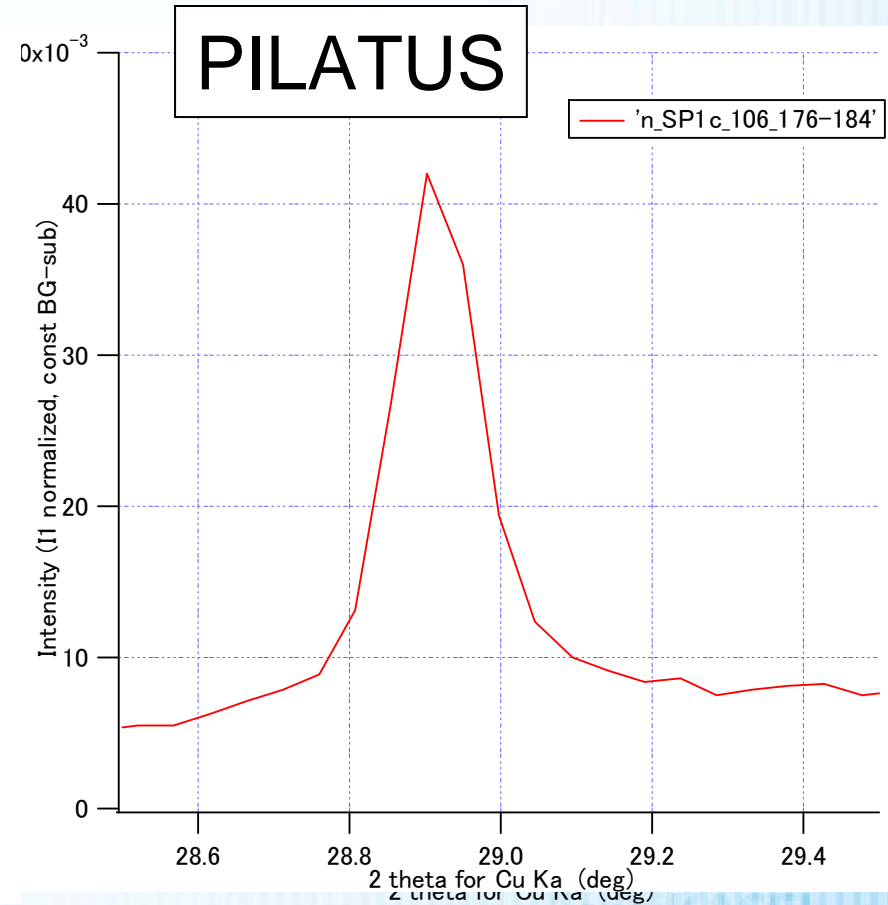
PILATUS検出器のピクセルサイズの影響

AsahiKASEI

Tob(220)近傍の回折パターン



ピクセルサイズ = 50 μm



ピクセルサイズ = 172 μm

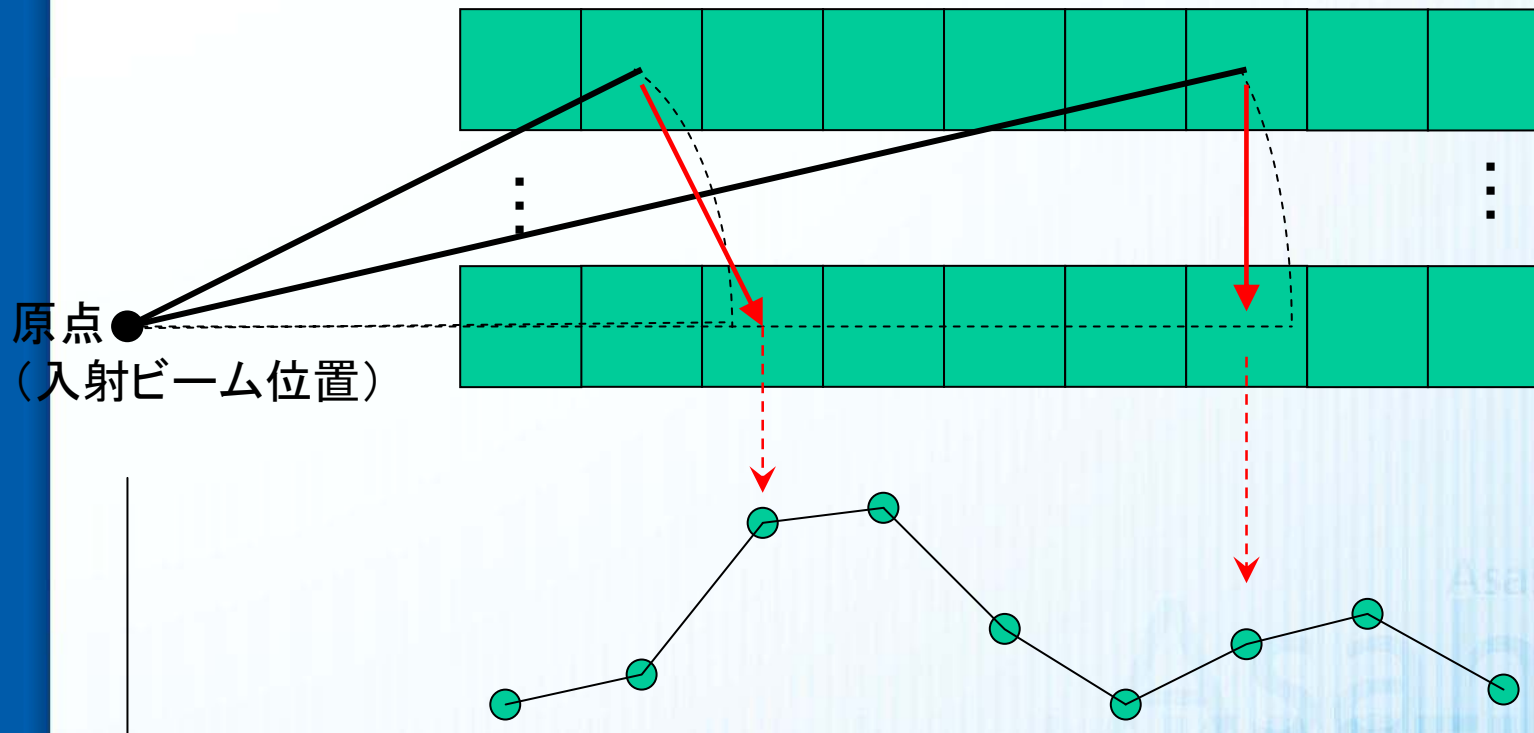
ピクセル分割法

AsahiKASEI

Sector Average (扇型積分) の手順

通常の方法

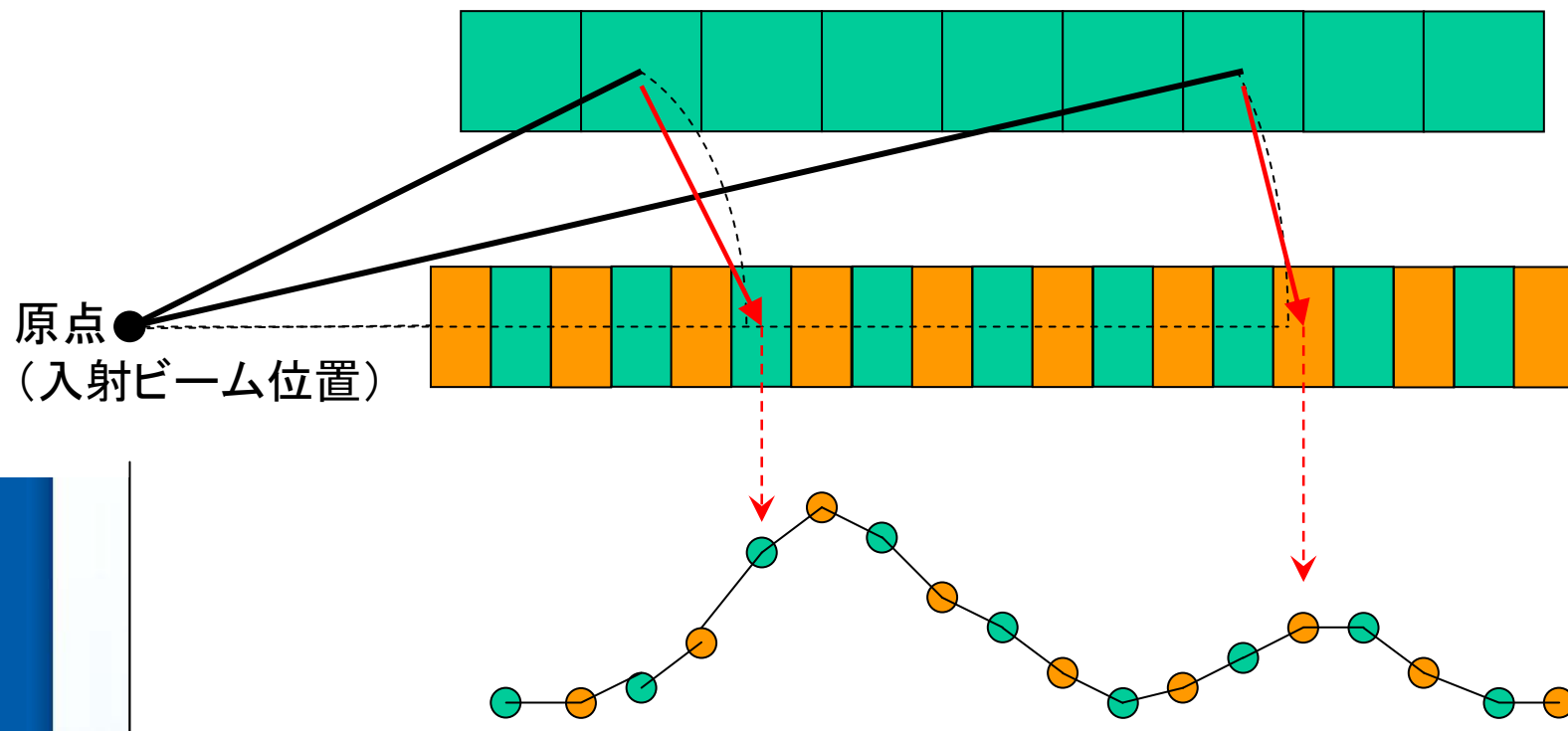
172 μm 間隔のマスを設定し、各ピクセルのデータを、原点からの距離がもっとも近接したマスに当てはめていく。



ピクセル分割法

AsahiKASEI

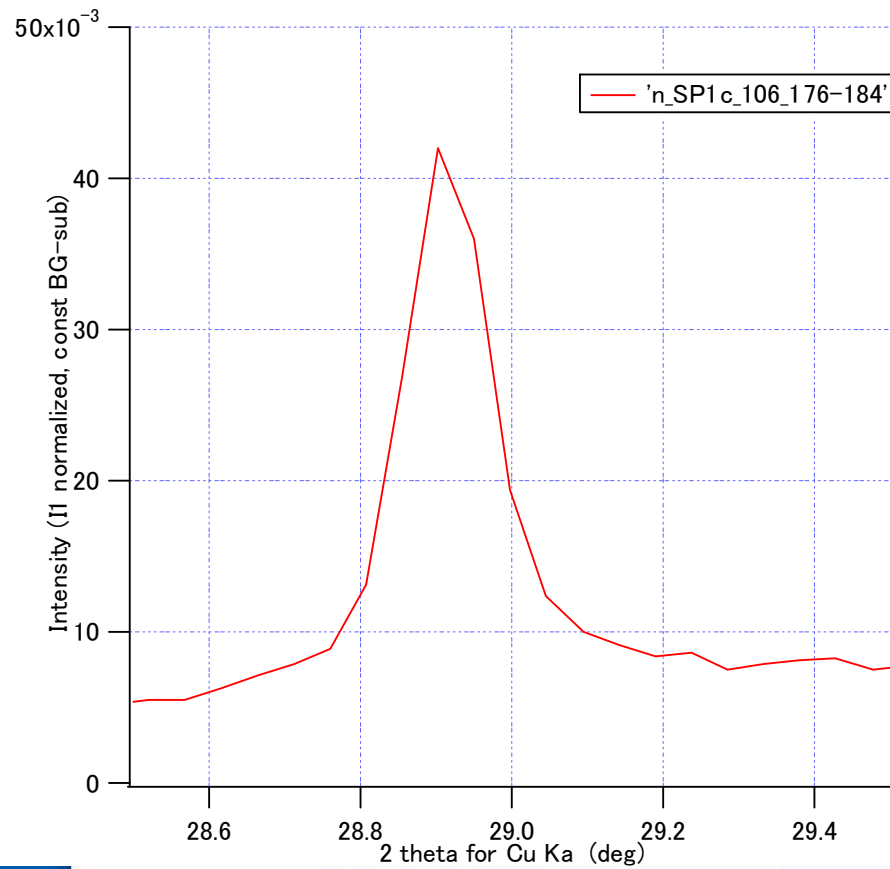
「仮想的に」細かいピクセルを設定し、その中にデータを当てはめていく



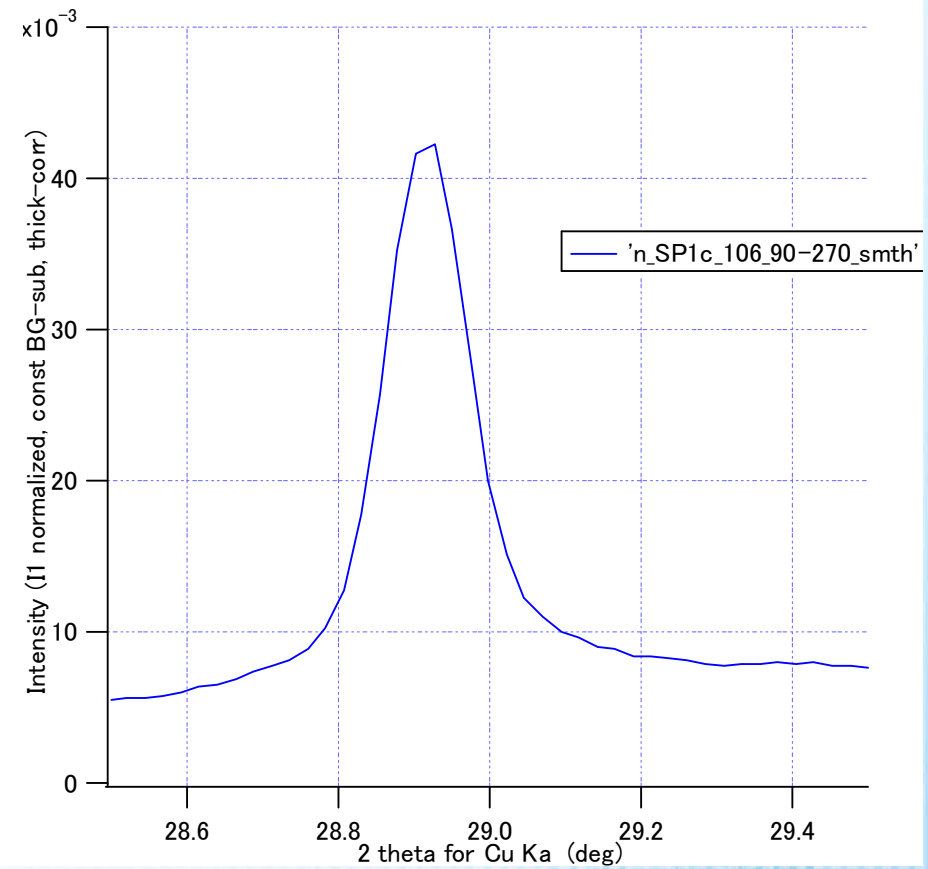
ピクセル分割の効果

AsahiKASEI

Tob(220)近傍の回折パターン



ピクセルサイズ = 172 μm



実効ピクセルサイズ = 86 μm

ピクセル分割の効果

AsahiKASEI

反応進行に伴う T(002) のピーク位置(半値幅中心)の変化

ピクセルサイズ172 μm のデータを使用

実効ピクセル86 μm のデータを使用

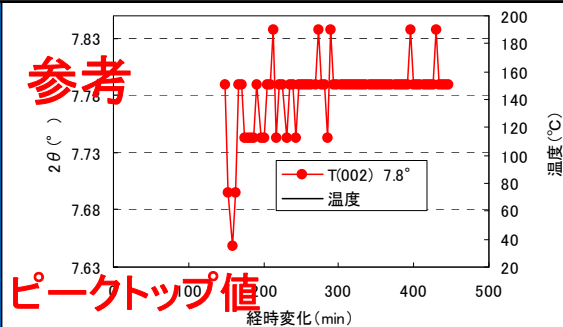
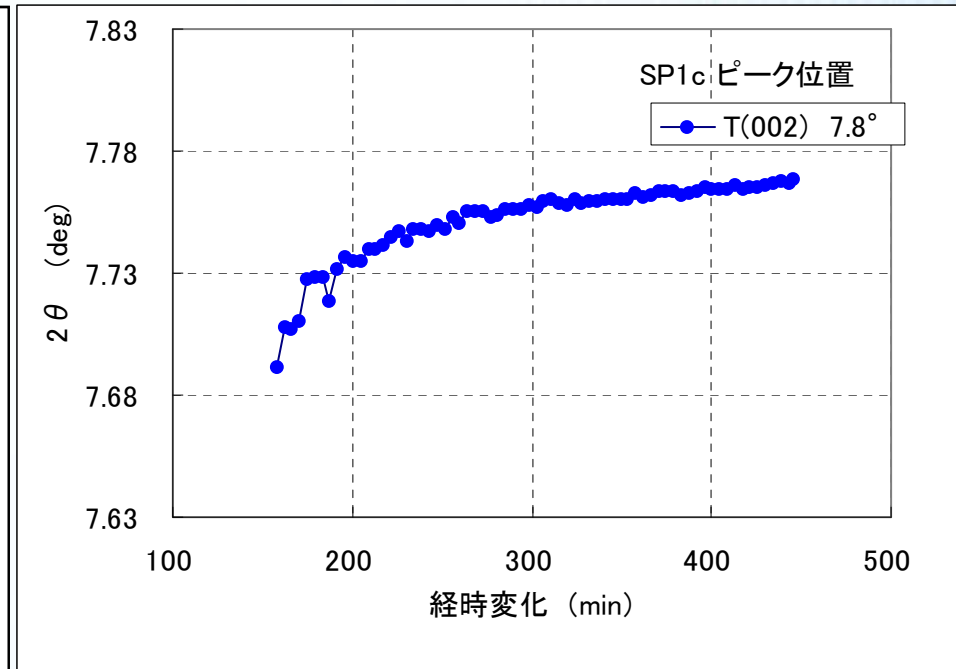
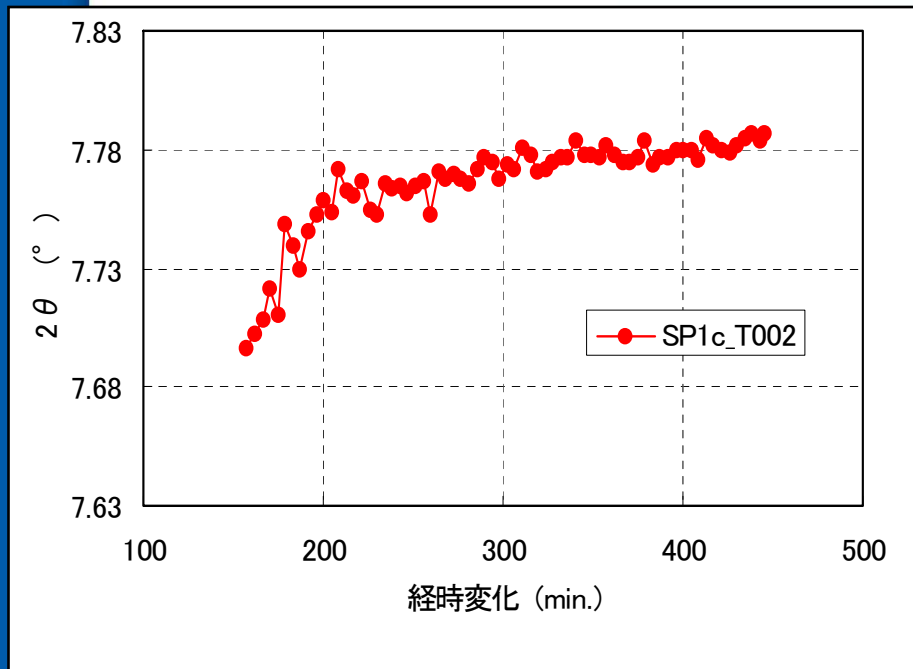


図. トバモライトT(002)のピーク位置の変化

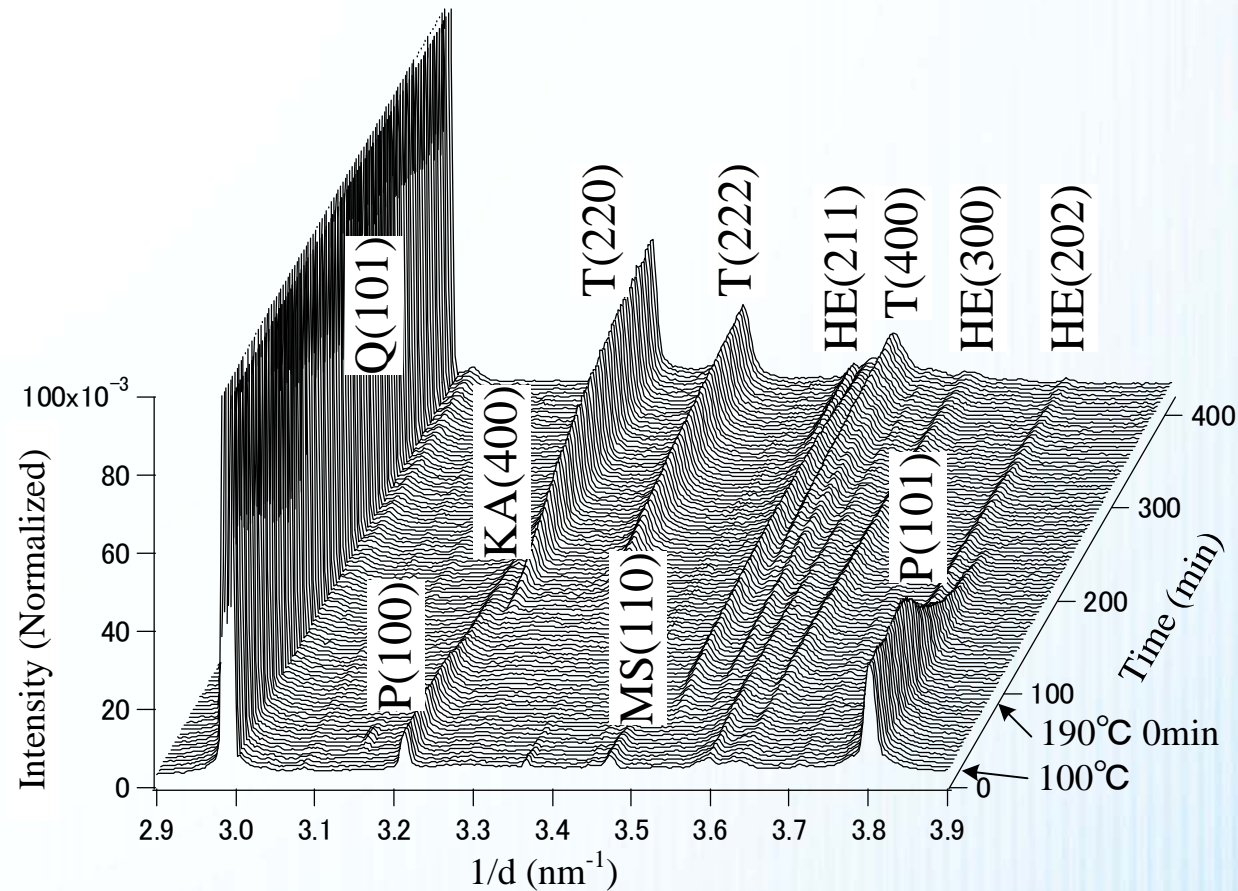
Tobのc軸面間隔は、反応進行とともに「締まって」いく。

シリケート鎖の double chain が強固になっていくためと考えられる。(Si-NMRの結果と合わせて)

セメント系での検討

軽量気泡コンクリート(ALC)組成

AsahiKASEI

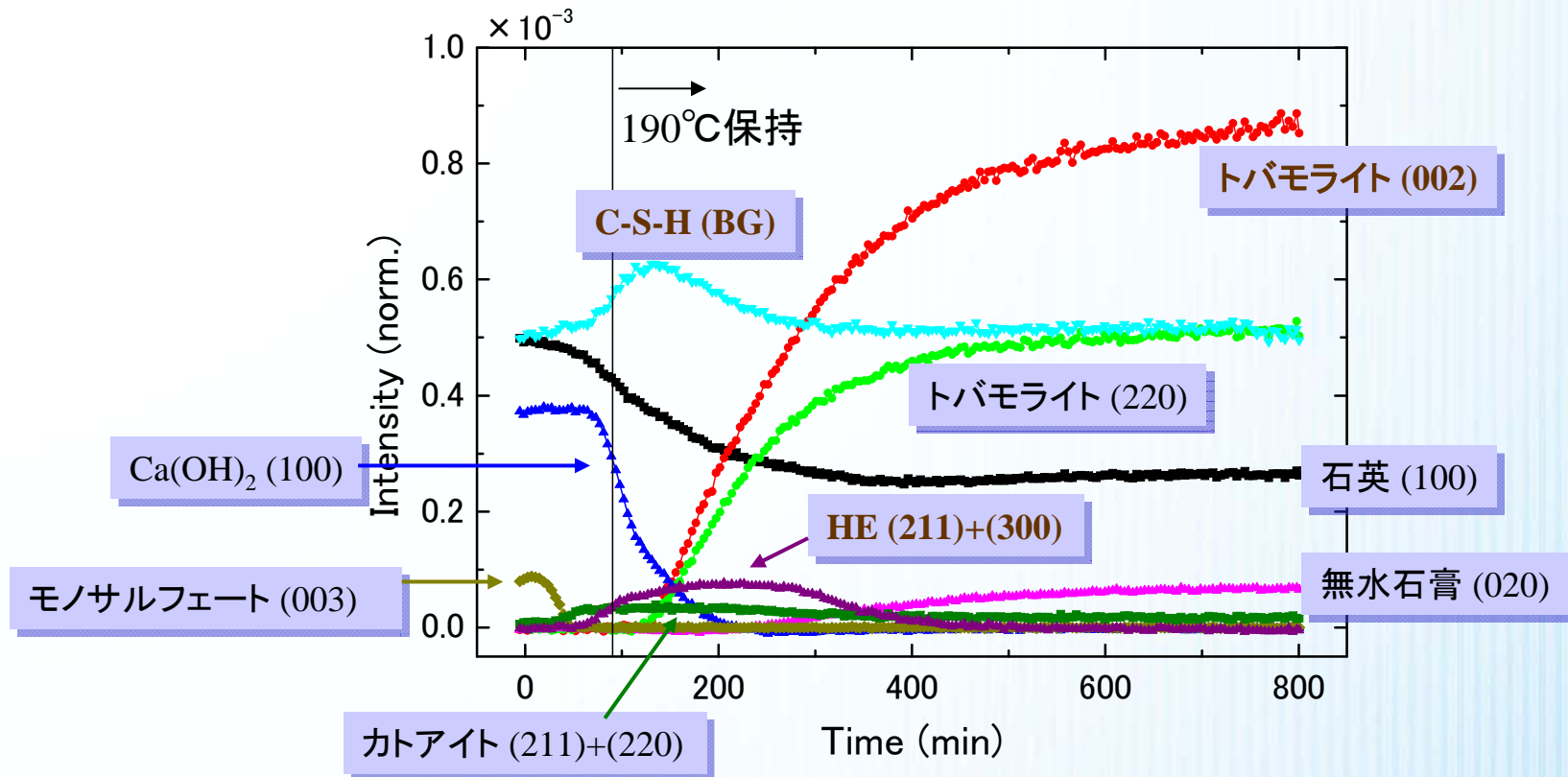


P : 水酸化カルシウム, MS : モノサルフェート, Q : 石英, T : トバモライト,
 HE : ハイドロキシエレスタダイト, KA : カトアイト, A : 無水石膏

セメント系での検討

軽量気泡コンクリート(ALC)組成

AsahiKASEI



C/S=0.53

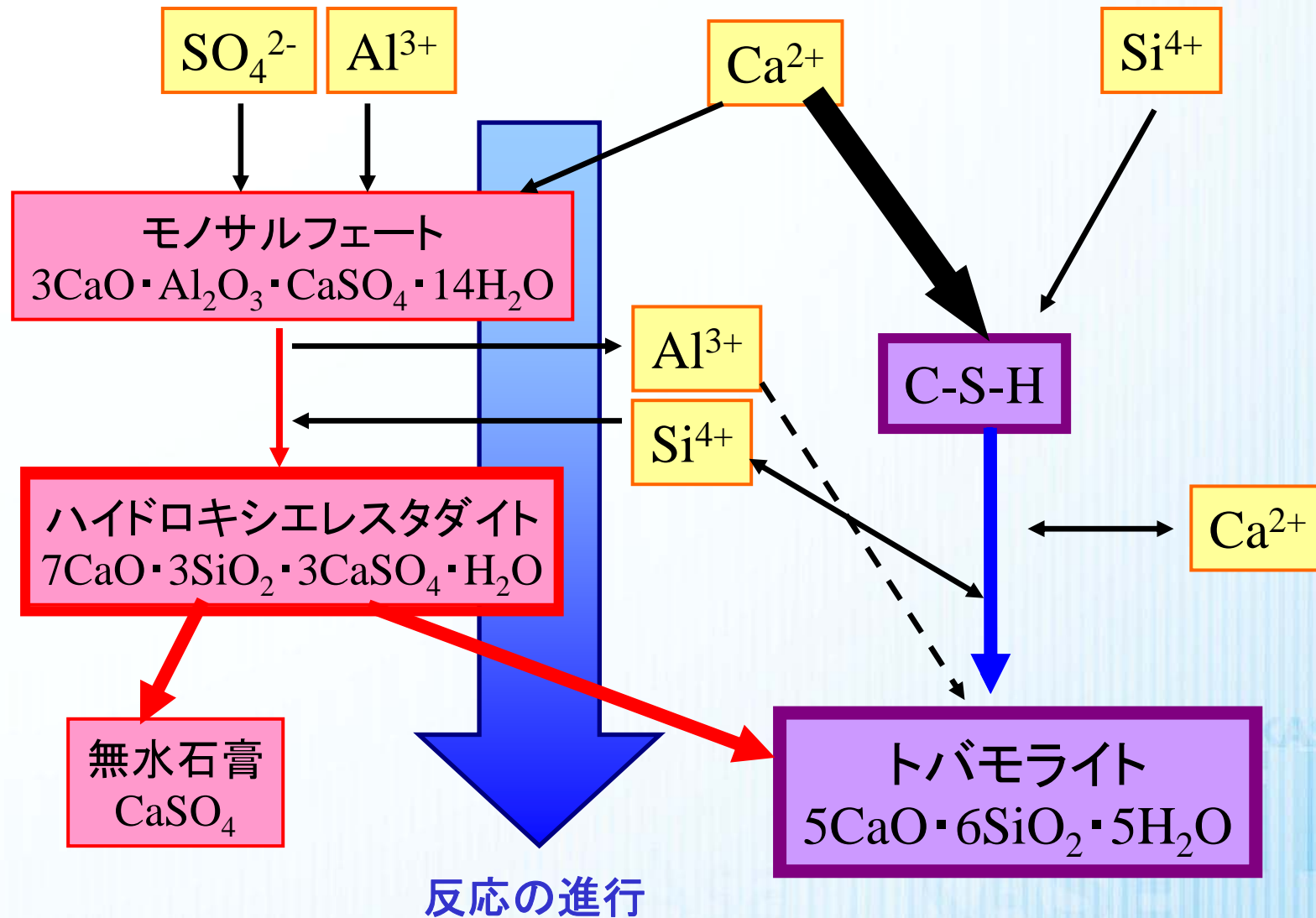
二水石膏:1.6wt%

ALC標準組成における鉱物相変化

- ◆ Ca(OH)₂, 石英ピークの消失に伴うトバモライトの結晶化
- ◆ 中間生成物である、HE, カトアイト & C-S-H の生成と消失が明確に認められた

反応メカニズム

AsahiKASEI



高純度系での実験と結果：

AsahiKASEI

SiO₂ (Q)+
Ca(OH)₂ (P)

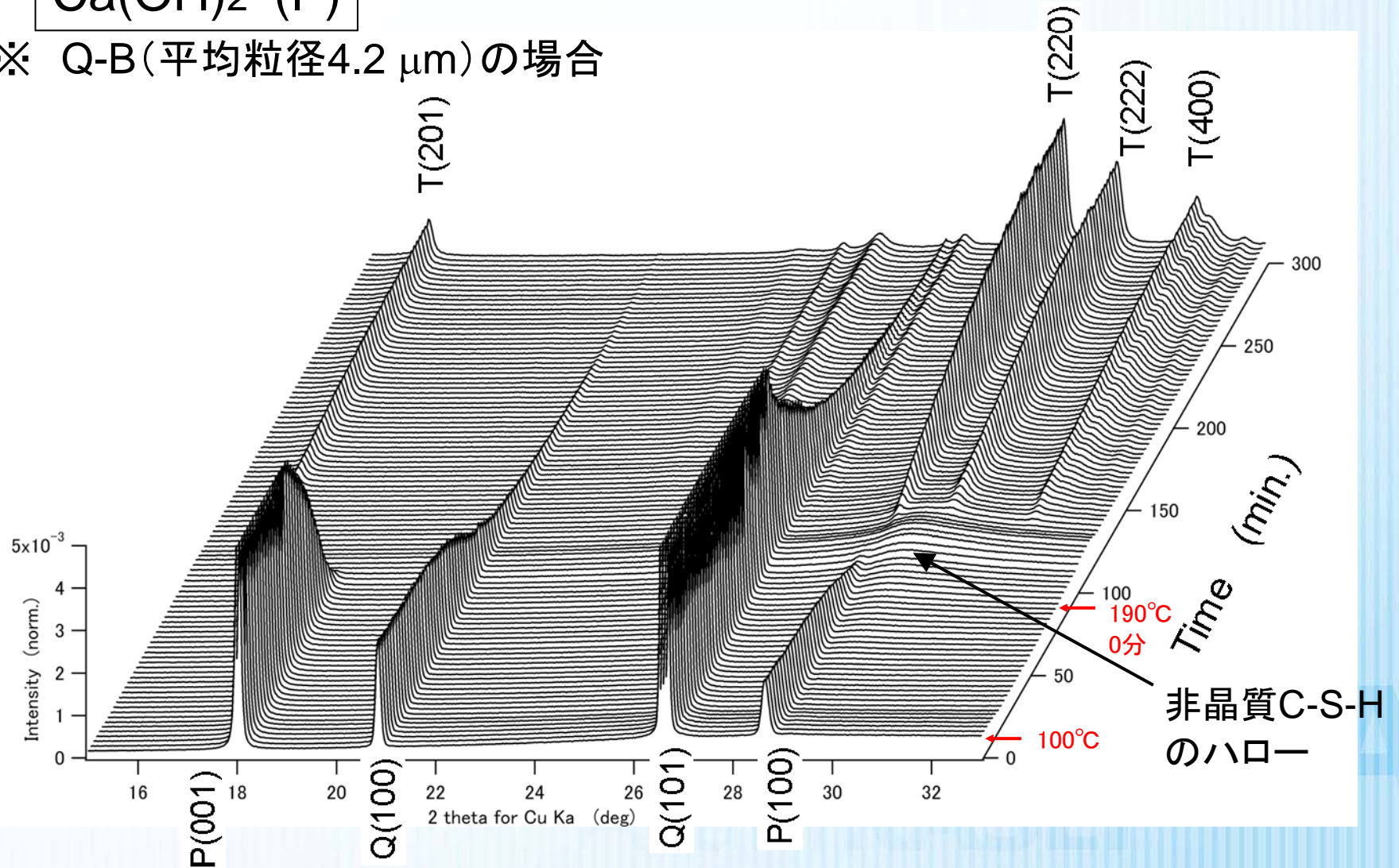


C-S-H



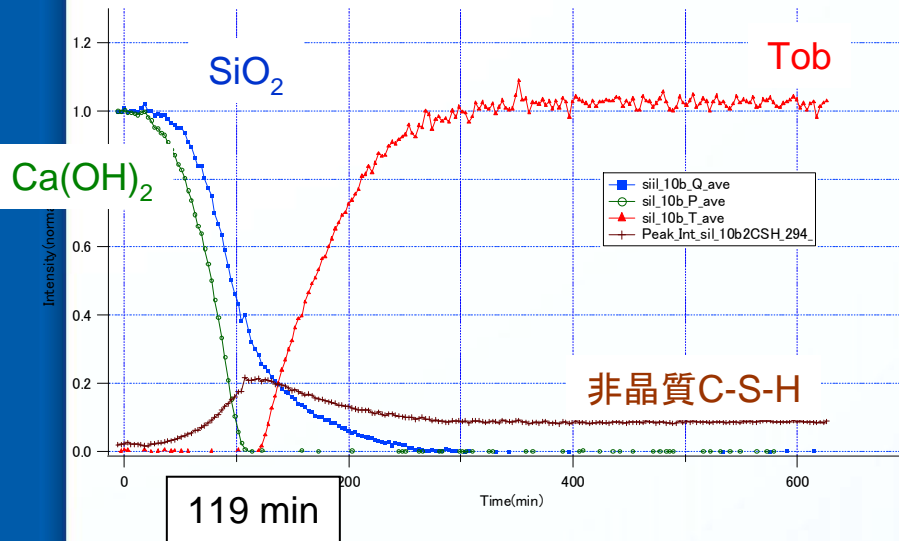
トバモライト(T)

※ Q-B(平均粒径4.2 μm)の場合

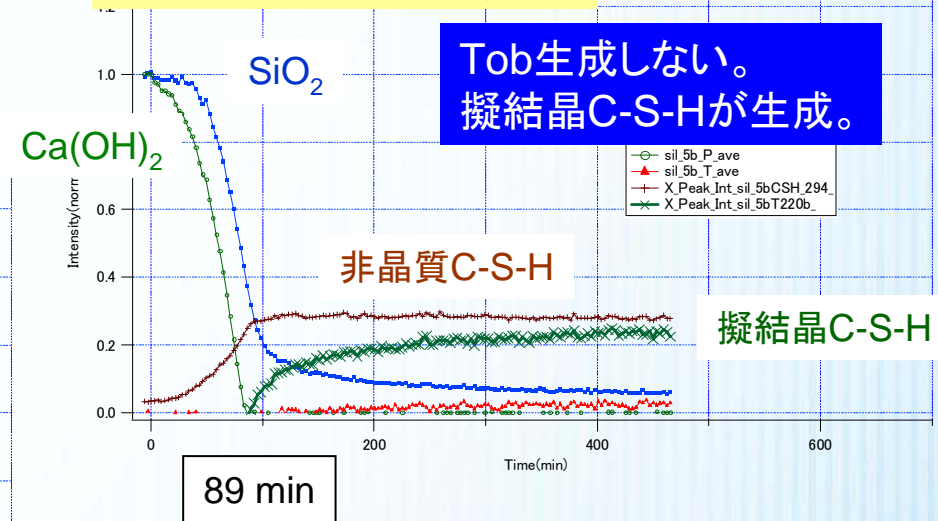


結果：珪石粒度の違い

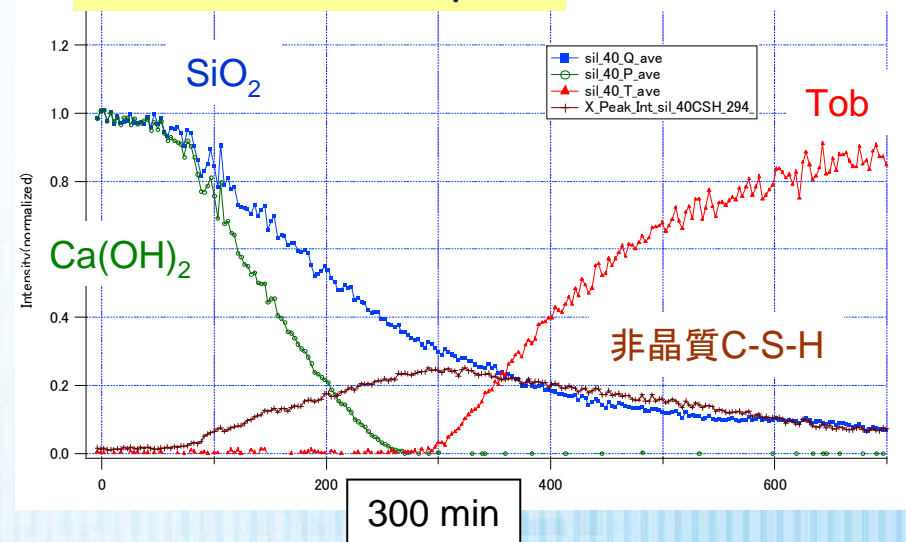
Q-B (平均粒径4.2μm)



Q-A (平均粒径2.2μm)



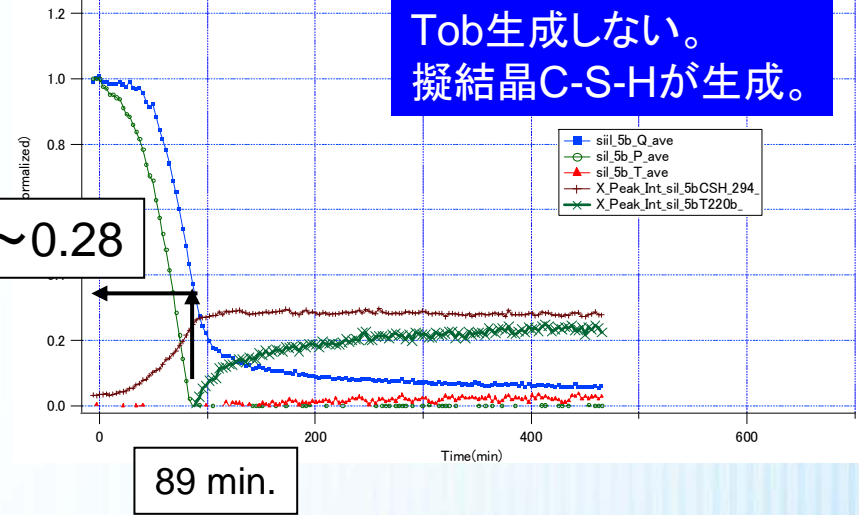
Q-C (平均粒径25μm)



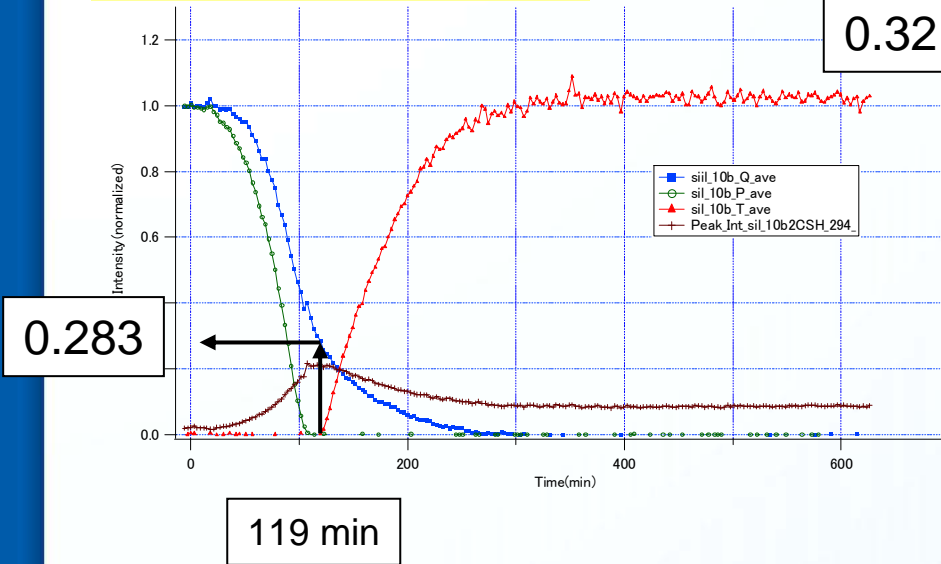
- ◆ 珪石粒径の違いにより、Ca(OH)₂の溶解速度も変化する。
- ◆ Q-A(平均粒径2.2μm)は、トバモライトは生成せず、c軸に規則性のない擬結晶C-S-Hが生成する。
- ◆ Ca(OH)₂の消失後、トバモライト、或いは擬結晶C-S-Hが生成する。

結果：トバモライト生成時の残留石英

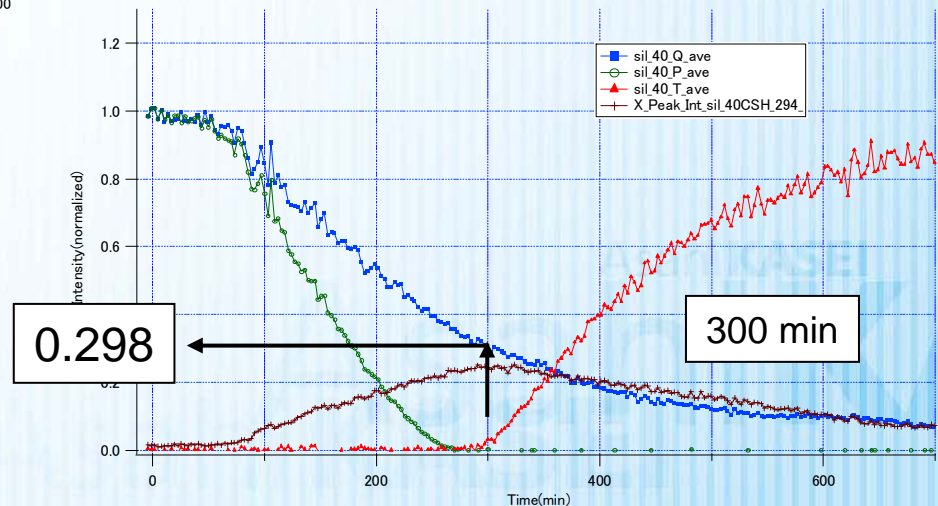
Q-A (平均粒径2.2 μ m)



Q-B (平均粒径4.2 μ m)



Q-C (平均粒径25 μ m)



- ◆ トバモライト&擬結晶質C-S-Hが生成するタイミングでの石英ピーク強度(残留珪石の量)はすべての系で等しい。
- ◆ 前駆体としての非晶質C-S-H(含む液相)のCa/Si比は等しい。

実験におけるその他の工夫

AsahiKASEI

- 平均化(大結晶からの回折の影響排除)
 - 試料の揺動
 - 測定中、±1.5mm程度
 - 大面積の検出器
 - それでも、25 μ mの珪石では影響が残る

AsahiKASEI

AsahiKASEI

結果：水／固体比の影響

AsahiKASEI

Q-A (平均粒径2.2 μm) 系

W/S=1.7

◆ トバモライトを生成しなかったQ-A (平均粒径2.2 μm)の系においても、W/S=3.0以上で、トバモライトが生成する。

◆ トバモライト&擬結晶質C-S-Hが生成するタイミングでの残留珪石量は等しい。前駆体としての非晶質C-S-H (含む液相)のCa/Si比は等しい。

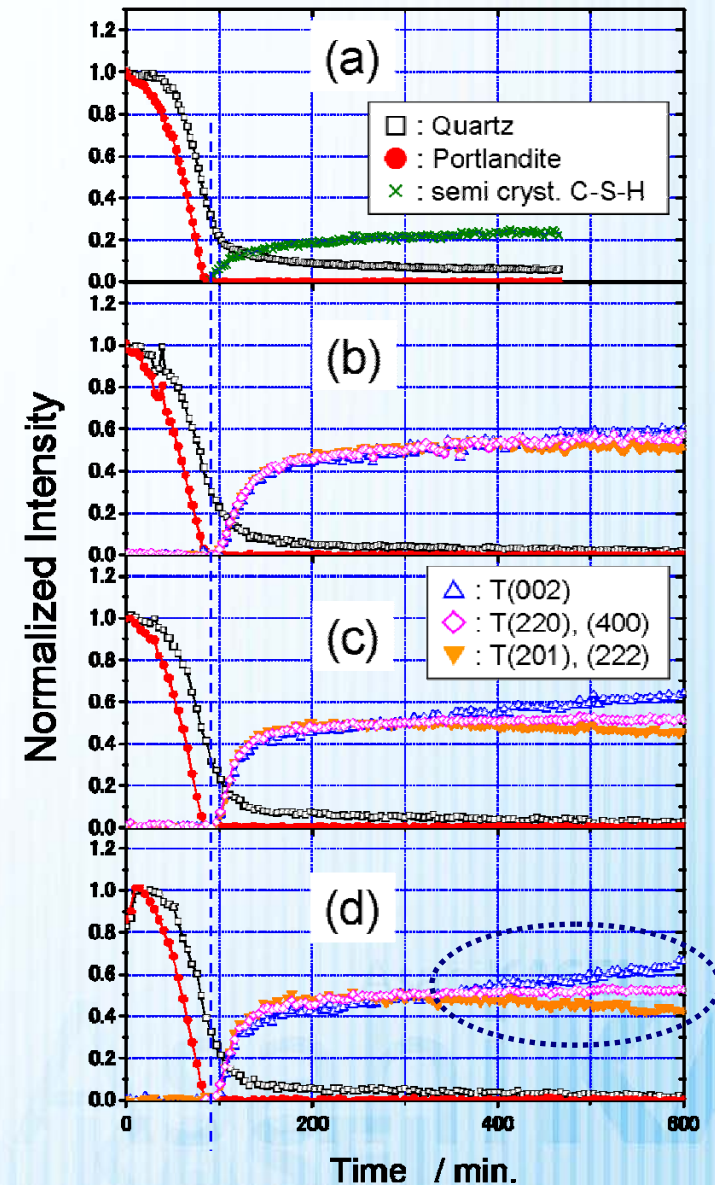
◆ W/Sが大きくなるにつれて、反応後半における結晶方位ごとの生成速度の差が大きくなる。

◆ 機構解明の大きなヒント

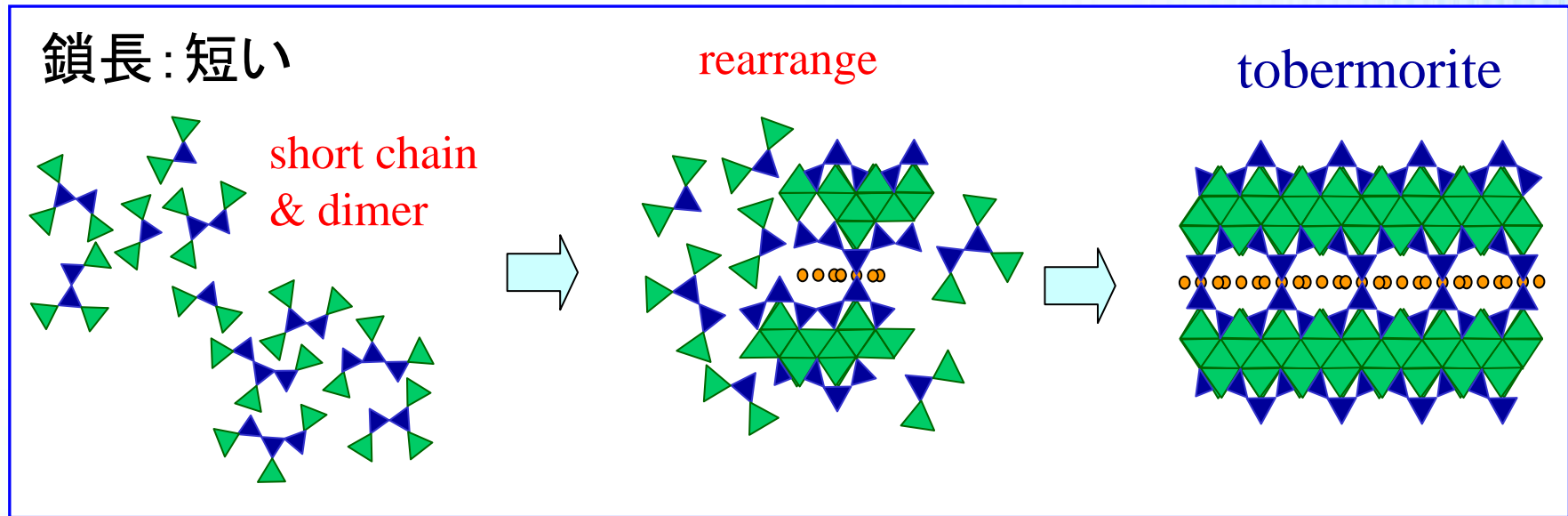
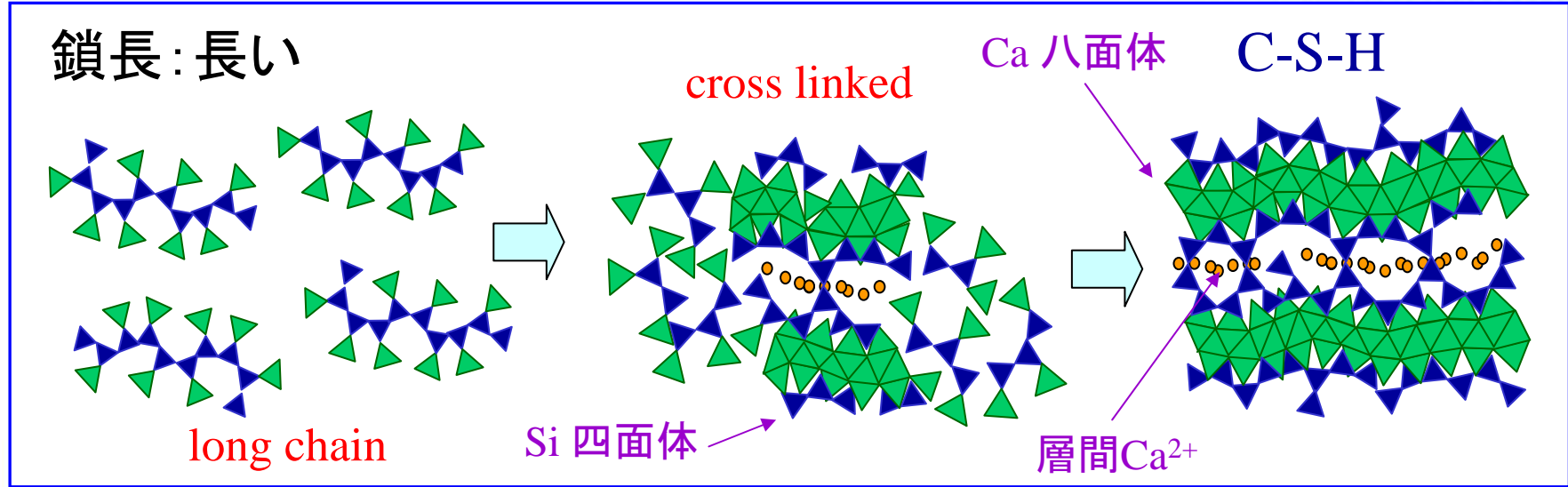
W/S=3.0

W/S=6.0

W/S=9.0



考察 : 鎖長



まとめ

- 原料石英粒度の異なるCaO-SiO₂ 組成系において、in situ XRDの手法を用いて、トバモライトの生成メカニズムの解明を試みた。
- 平均粒径2.2 μmの最も微粒な石英を原料とした場合、トバモライトは生成せず、*c* 軸方向に規則性を持たない擬結晶質C-S-Hのみが生成した。この場合でも生成時点での残留石英量は、トバモライトを生成する系とほぼ等しかった。
- トバモライトを生成しない上記原料系において、W/S=3以上とすることでトバモライトの生成が認められた。
- トバモライト生成するか否かは生成直前のCSHゲルの鎖長の違いによると考え、NMRによるCSHゲルの解析を進めている。
- (002)強度の変化は層間の脱水等を示唆？