



# 水熱反応過程のその場計測 ～研究の経緯と反応計測セルの特徴～

旭化成（株） 基盤技術研究所 松野信也

# In-situ計測(「その場」計測)・・・その意義・・・

AsahiKASEI

材料



プロセス



製品



使用状態

## 製造プロセスにおける「ブラックボックス」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、周辺部材との相互作用)、過酷環境下(高温、加湿)

## In-situ解析における、X線分析のメリット

非接触、非破壊、透過力大

そのままの状態、全く同じ試料を、ずっと追跡できる。



SPring-8 外観

さらに、高強度・高エネルギーX線(=SPring-8)を用いれば、..

- ◇ 測定時間の短縮 ← 構造形成過程の解析では特に重要。
- ◇ 透過力 ... X線エネルギーにより選択可能。

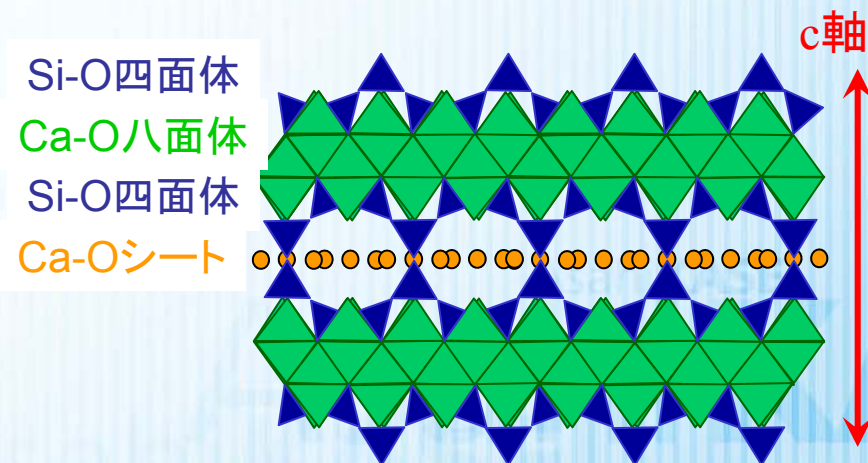
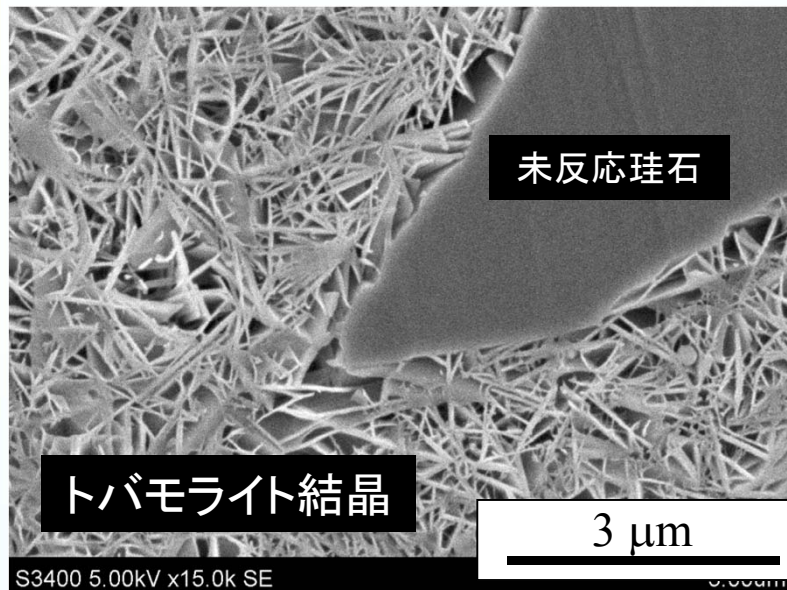
# 軽量気泡コンクリート(ALC)とトバモライト

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。

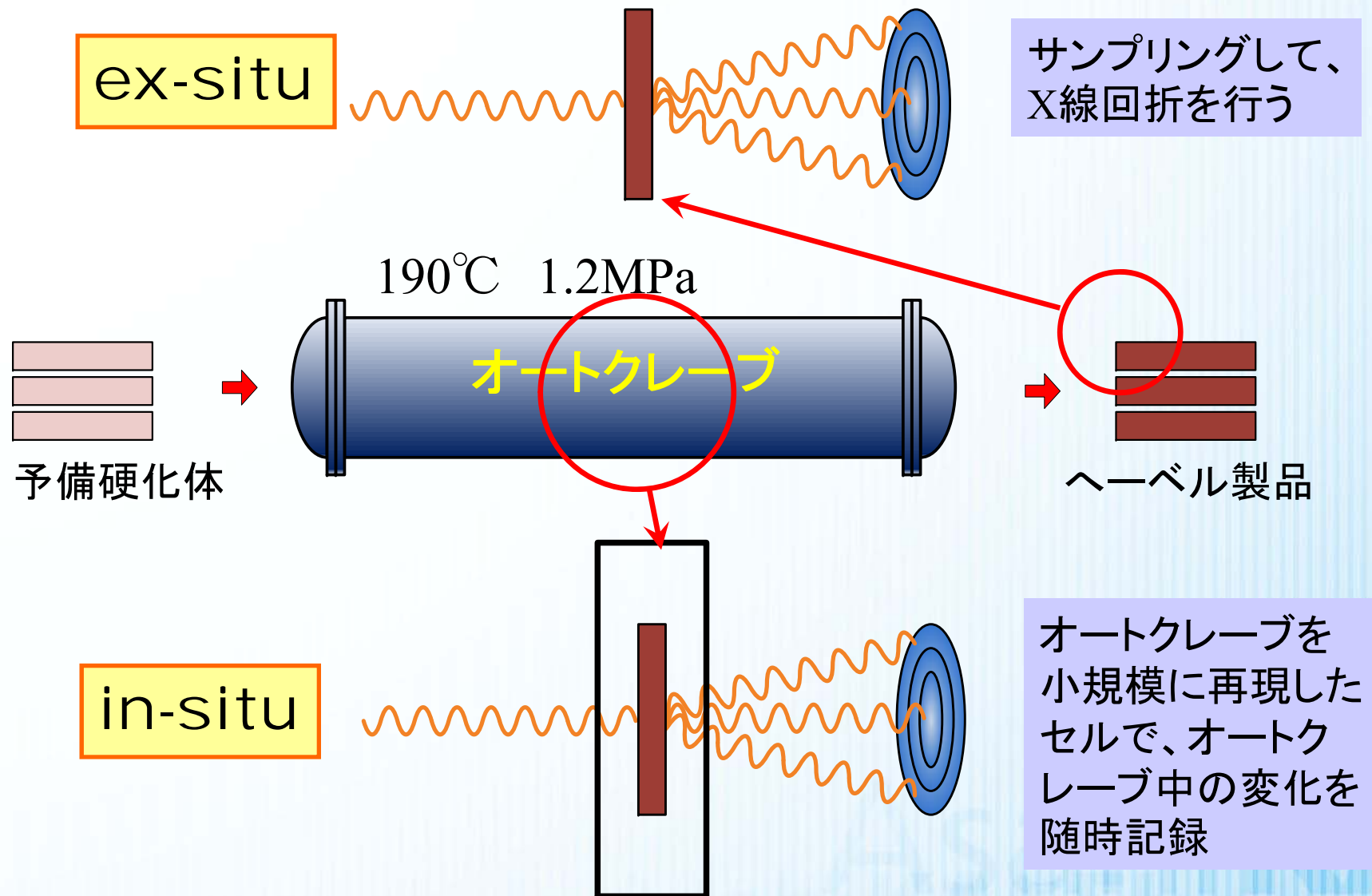


- 構造は、空隙とトバモライト板状結晶、未反応珪石から成る。



# 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
- トバモライト生成反応に及ぼす前駆体としての C-S-Hゲルの組成や構造についても解析を行う

## 研究の経緯

---

AsahiKASEI

- 2005年
  - 圧力釜の中で何が起きているのか見たい
- 2005年～2007年
  - X線で中が見えるセルを作る(のに苦労)
    - 工場と同じ反応が再現良く！
- 2008年からSPring-8で実験

AsahiKASEI

AsahiKA

# 従来の技術

## [1] 反応を途中で止めて試料を取り出し、解析

- ・ 冷却 ⇒ サンプルング ⇒ 乾燥 ⇒ 測定 の間に変化の懸念
- ・ 連続データの取得は困難
- ・ 各反応段階のサンプル間ばらつき

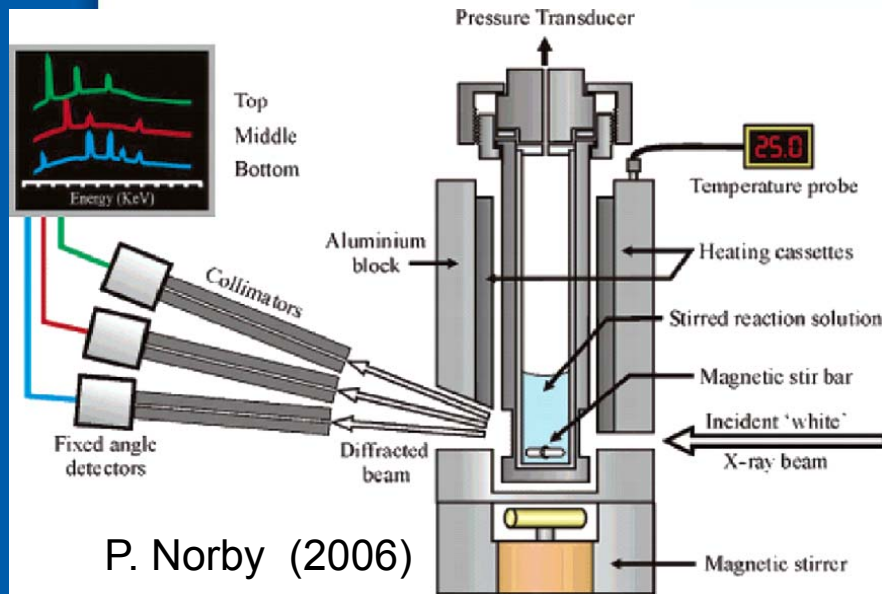
## [2] オートクレーブ反応中のIn-situ XRD

水を含むゆえの難しさ・・・

- ・ セル : ガラスキャピラリー、ステンレスチューブ etc.  
⇒ セル由来のピーク、バックグラウンド  
温度、圧力制御の精度・再現性に課題
- ・ 測定法: エネルギー分散XRD ⇒ 角度(2 $\theta$ )分解能 不十分

# (文献) In-situエネルギー分散XRD

AsahiKASEI



セル: ステンレスチューブ

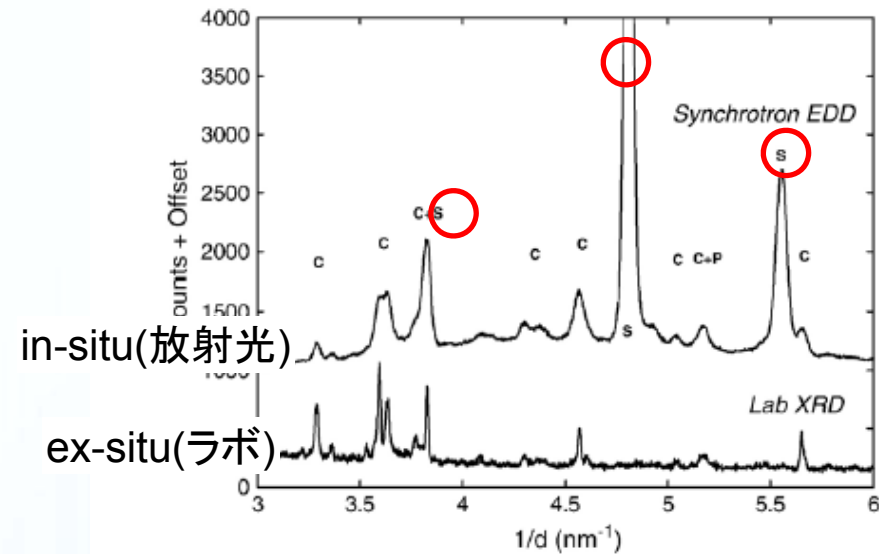


Fig. 7. Comparison of laboratory XRD and synchrotron EDD data for cement at 1 h hydration (S=steel; C=cement; P=portlandite).

N. Meller et. al., (2007)

検出器(2θ)固定・・・窓を小さくできる

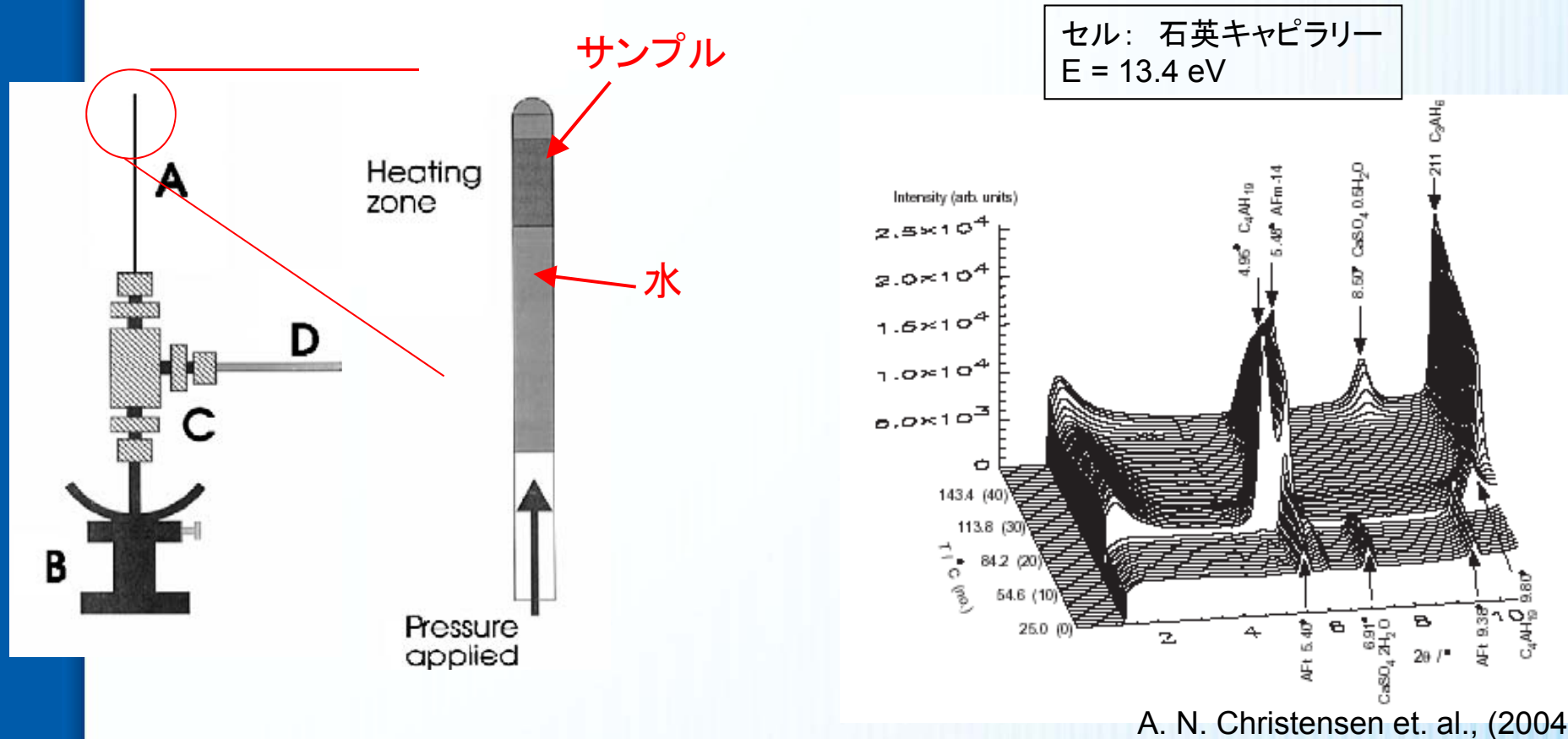
$$2d \sin\theta = \lambda = hc/E$$

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。

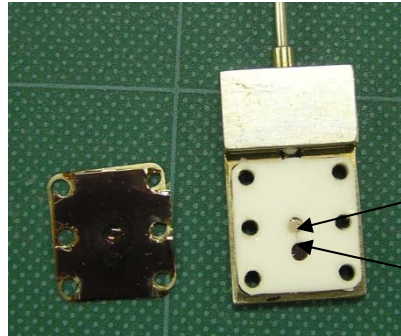
# 試作セルの変遷

2005.7.



ガラスキャピラリー

2005.8. (under)



試料  
水

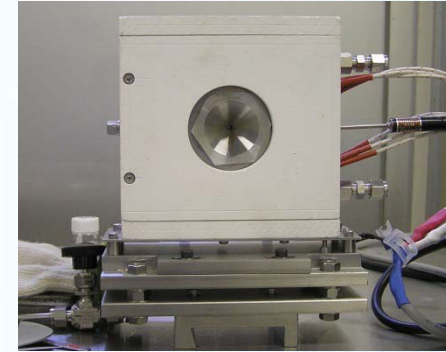
テフロン板 + カプトン窓

2006.10. (u)



Cuガスケット + Be窓

2006.12. (u)



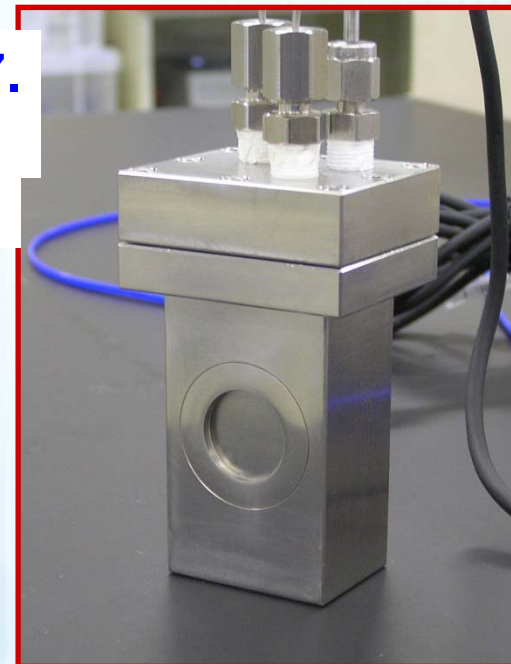
袋ナット + ダイヤ or カプトン窓  
水が低温部に凝縮してしまう

2007.7.



中容量  
Be窓

2008.7.  
S8へ  
大容量

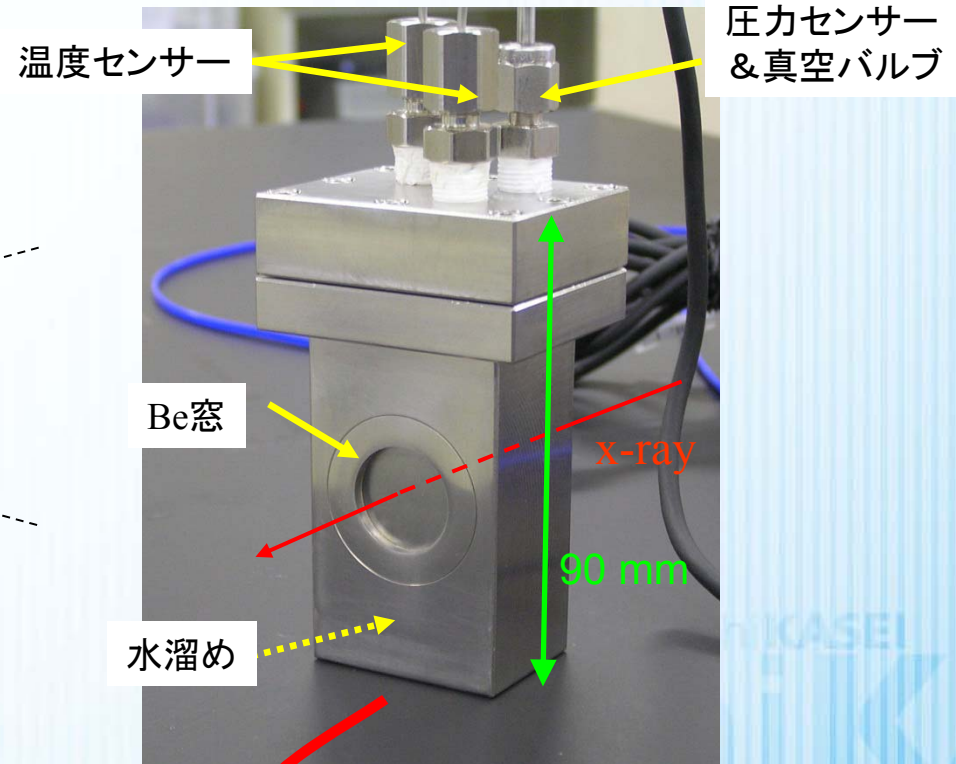
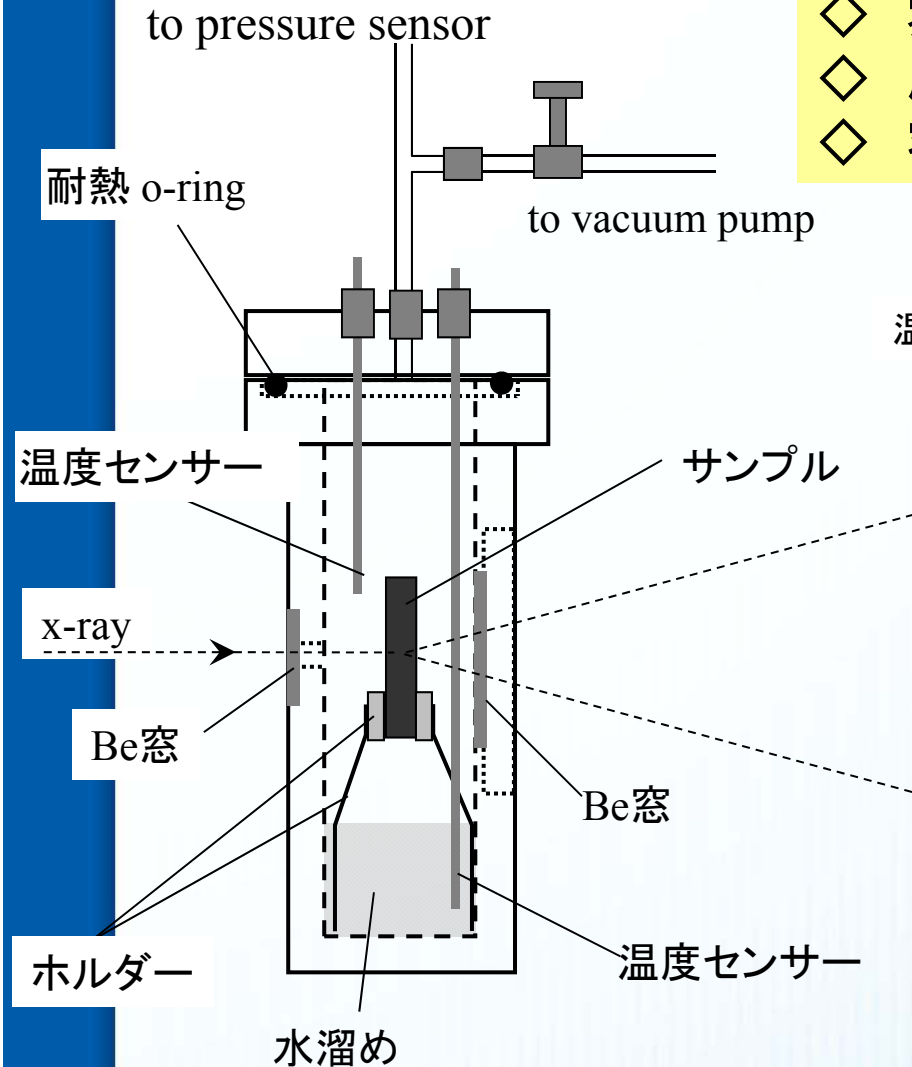


温度、圧力の  
精密制御が重要

# 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

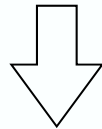
AsahiKASEI

## 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

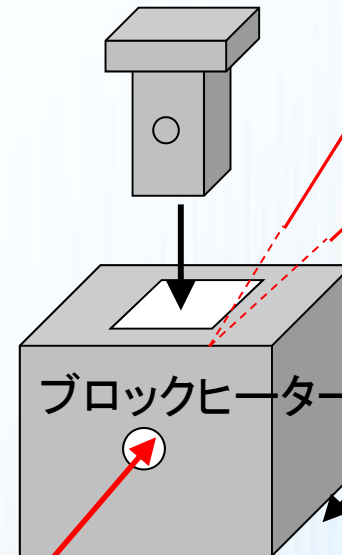
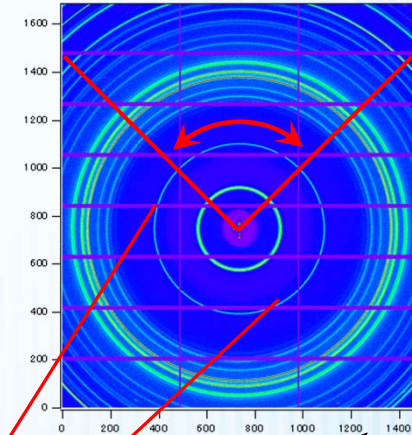
Ca/Si=0.83  
水/固形分=1.5(1.7)



スラリー状  
サンプル

SPring-8  
BL19B2

検出器:PILATUS-2M

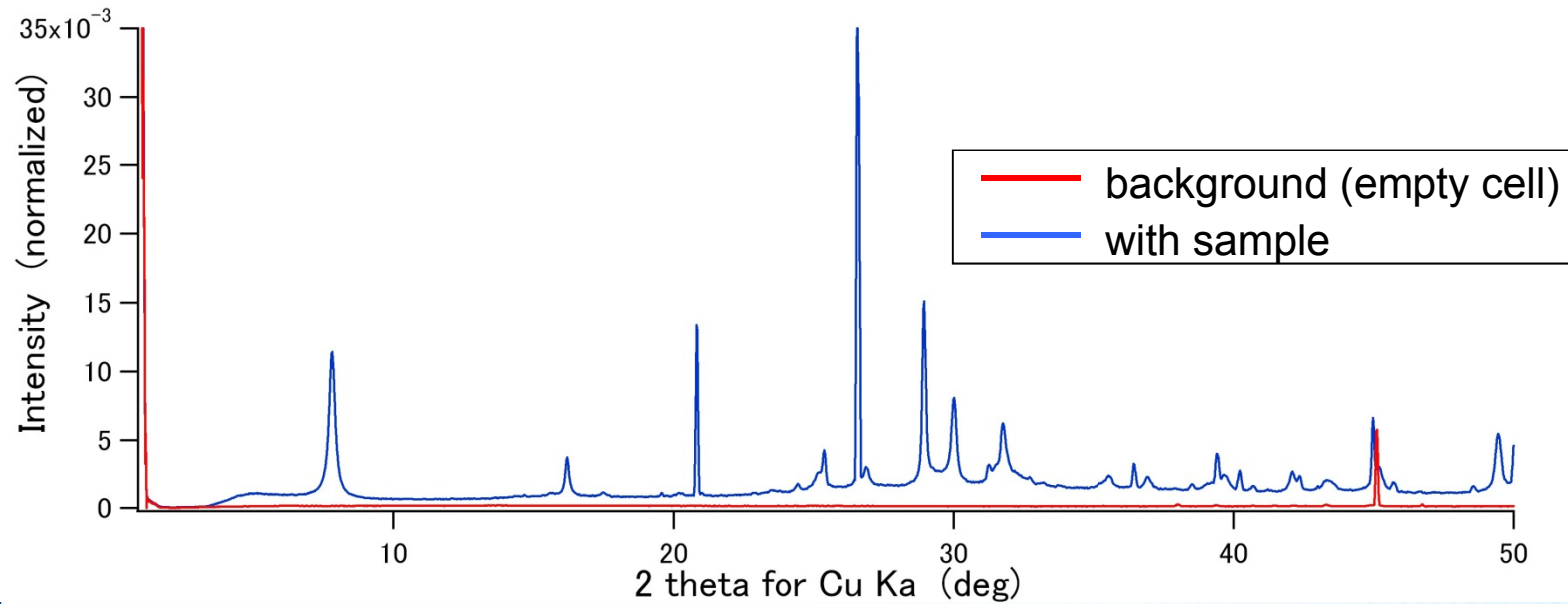


昇温プロファイル

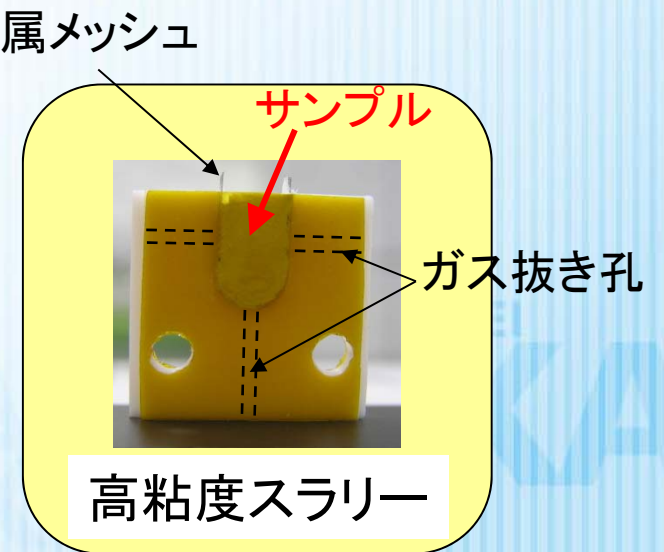
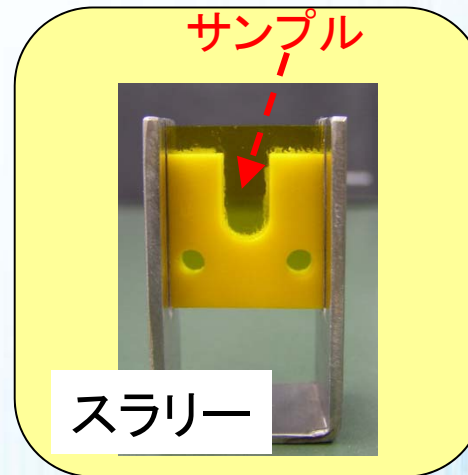
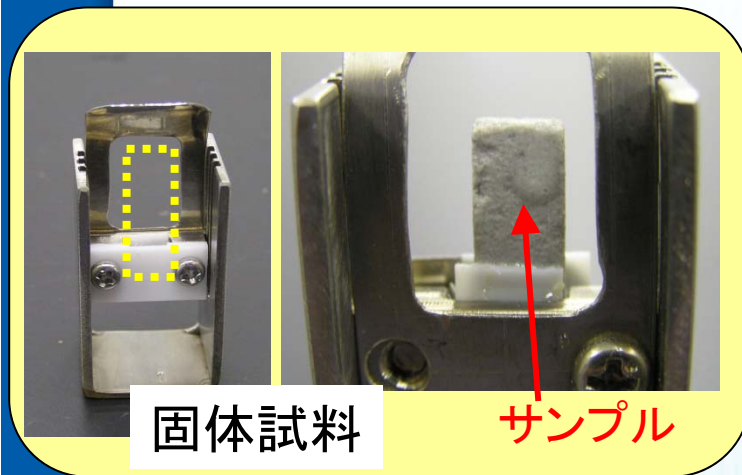
RT → 100°C	2 °C / min.
100 → 190°C	1 °C / min.
190°C保持	9 hr

# 窓材からのバックグラウンド(低い)

AsahiKASEI



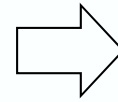
## 試料ホルダー(各種)



# 高エネルギー放射光との組合せ

AsahiKASEI

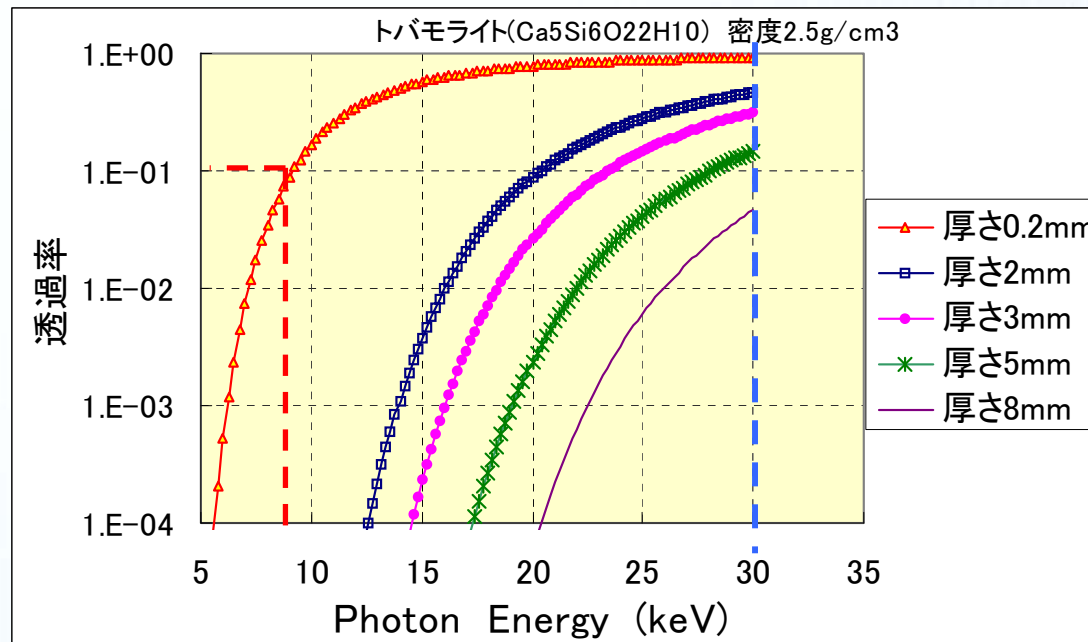
- バルク情報を得たい
- 水分量の制御が重要



数mm(以上)の厚さの  
試料が必須

## ◇ 高エネルギーX線 …… 透過力大

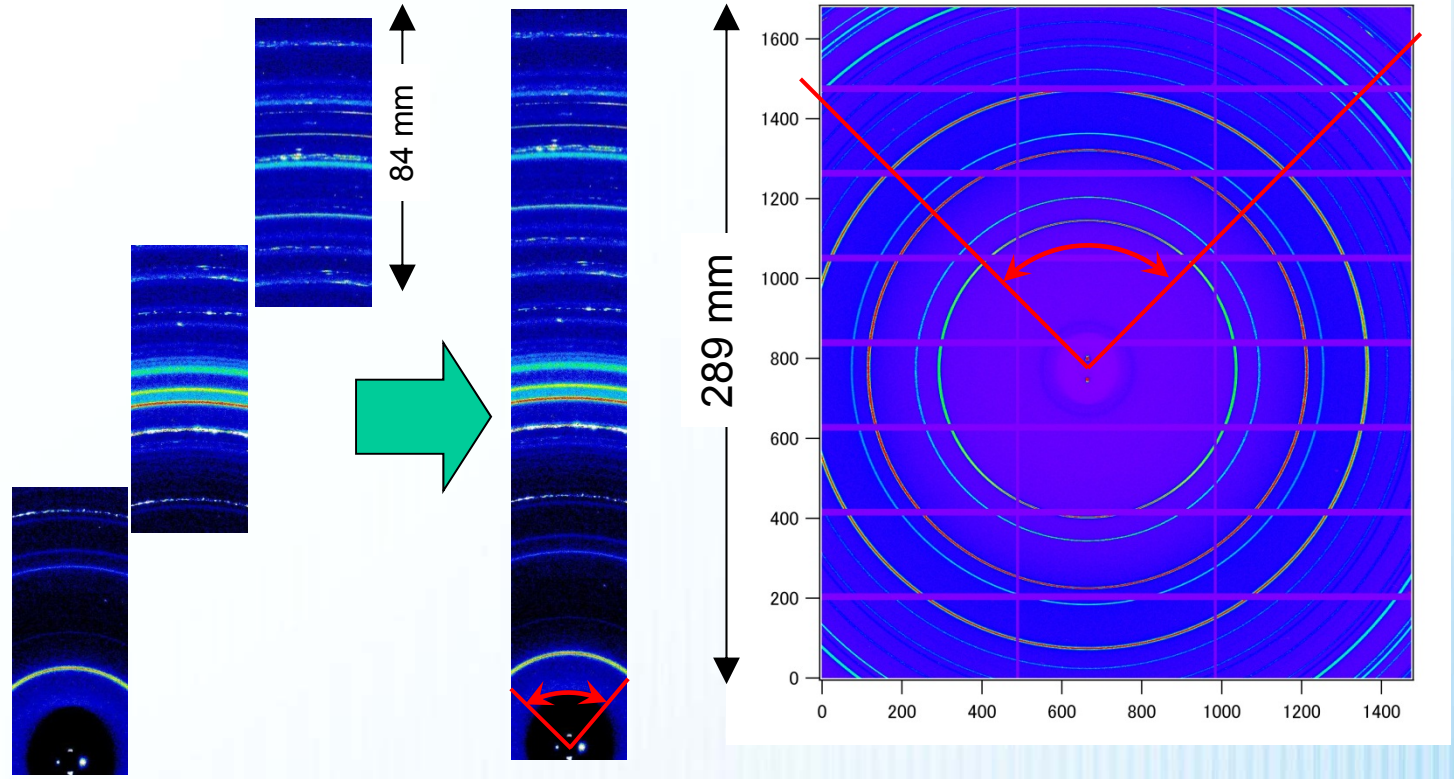
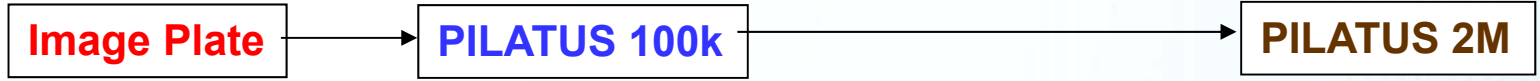
ケイ酸カルシウム試料のX線透過率



AsahiKASEI

AsahiKASEI  
SINRIKA

# 2次元検出器の変遷



15分間隔  
人海戦術

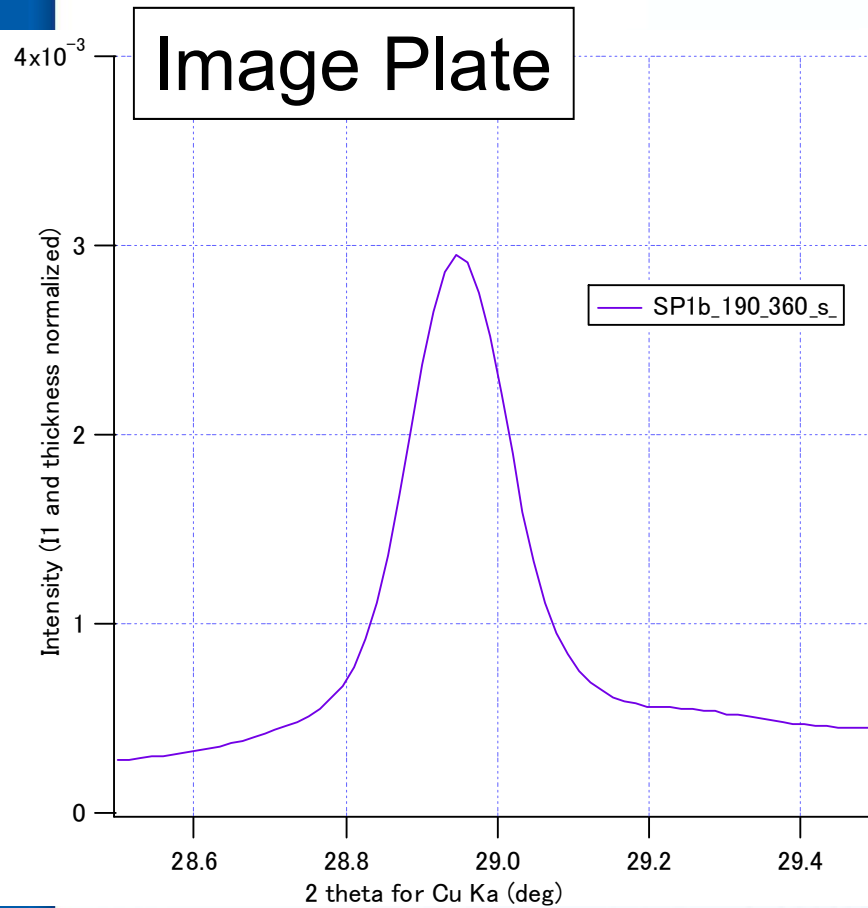
3分間隔  
自動化



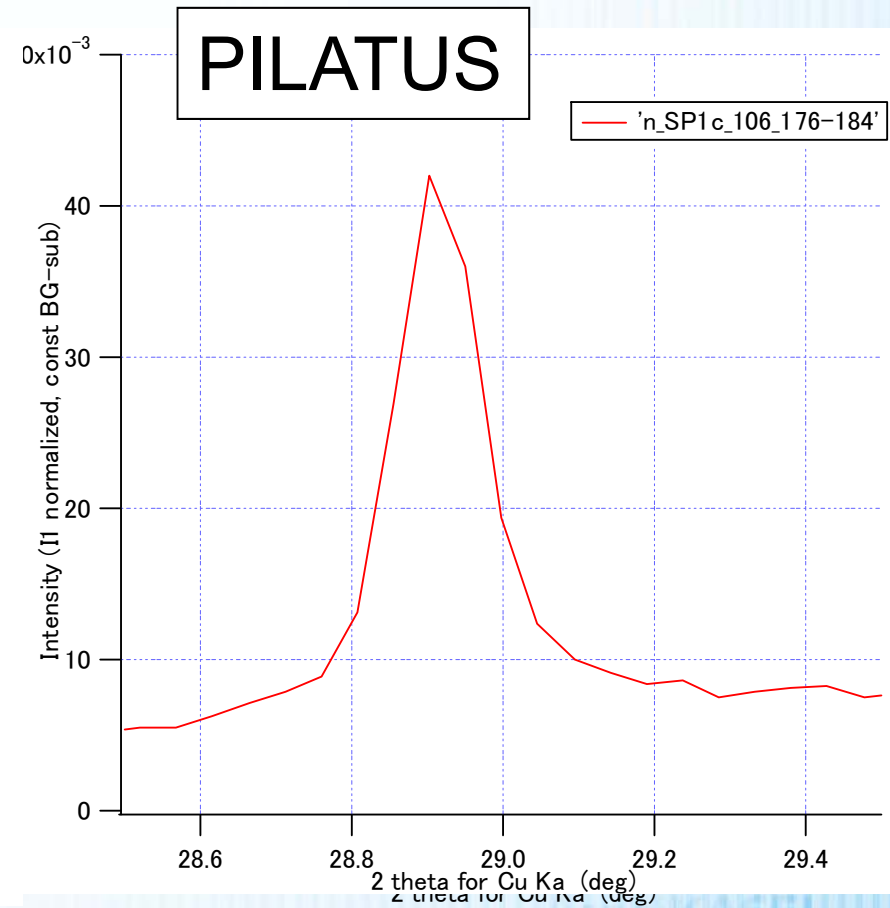
# 検出器のピクセルサイズの影響

AsahiKASEI

## Tob(220)近傍の回折パターン



ピクセルサイズ = 50 $\mu$ m



ピクセルサイズ = 172 $\mu$ m



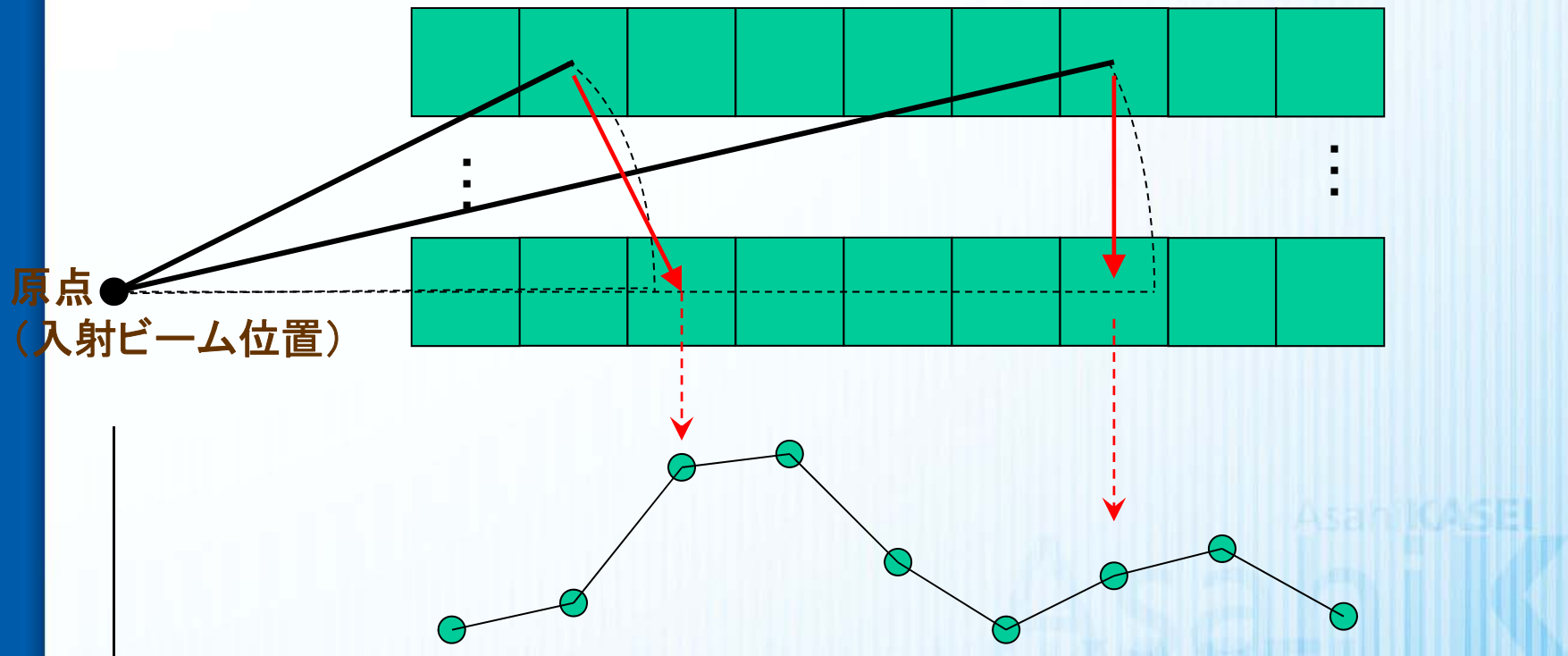
# ピクセル分割法

AsahiKASEI

## Sector Average (扇型積分) の手順

### 通常の方法

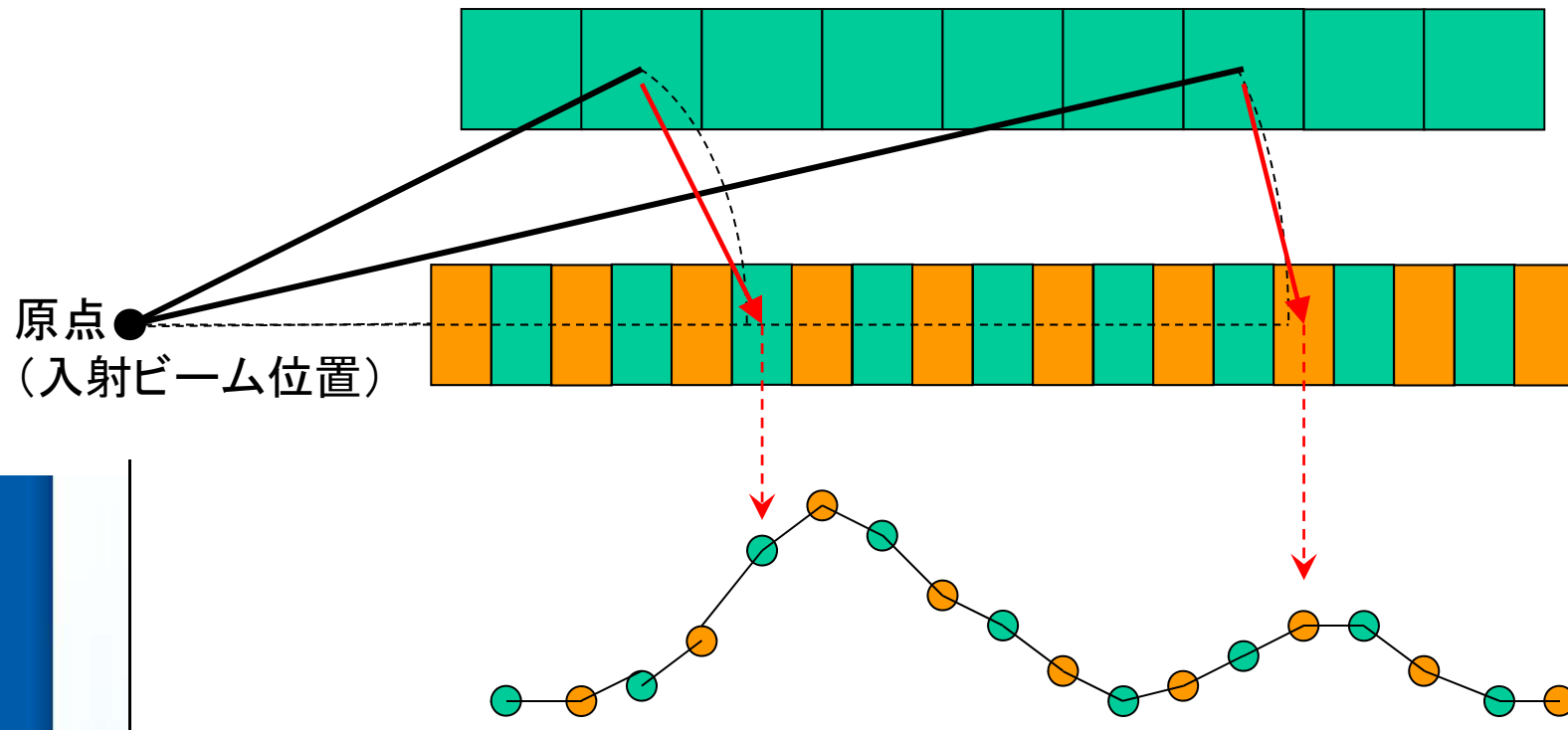
172 $\mu\text{m}$  間隔のマスを設定し、各ピクセルのデータを、原点からの距離がもっとも近接したマスに当てはめていく。



# ピクセル分割法

AsahiKASEI

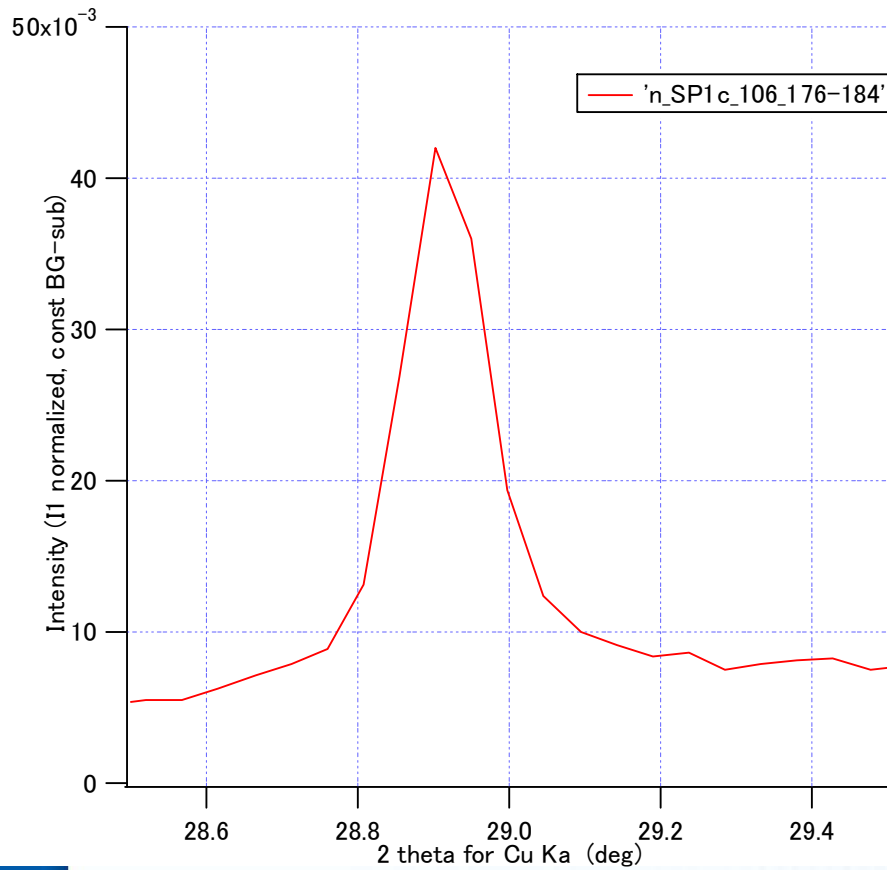
「仮想的に」細かいピクセルを設定し、その中にデータを当てはめていく



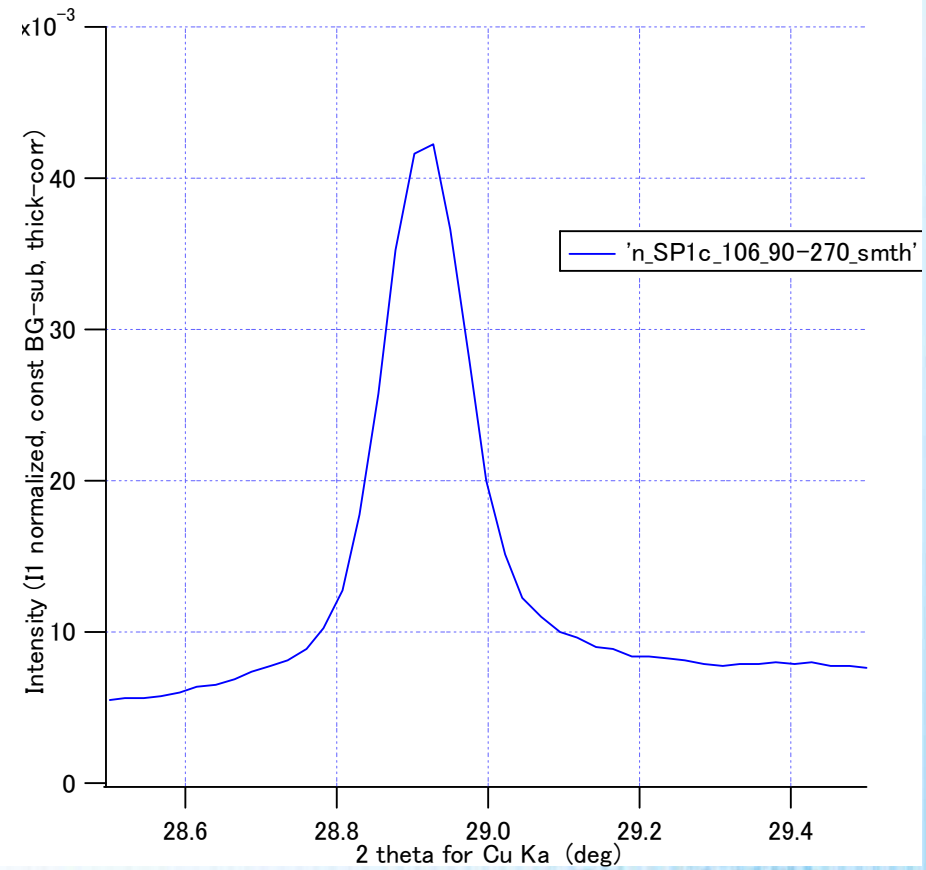
# ピクセル分割の効果

AsahiKASEI

## Tob(220)近傍の回折パターン



ピクセルサイズ = 172 $\mu$ m



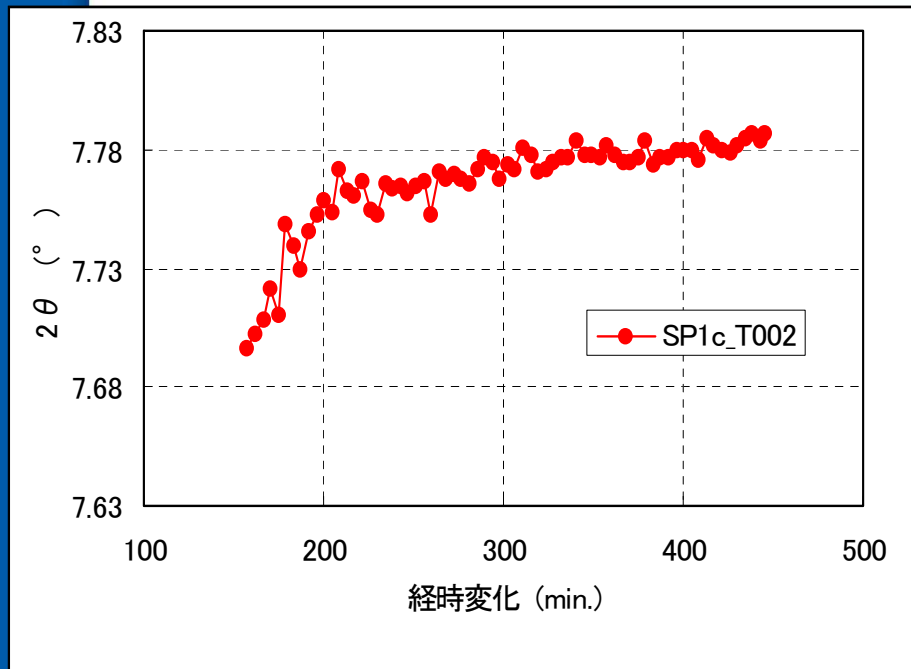
実効ピクセルサイズ = 86 $\mu$ m

# 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 $\mu\text{m}$ のデータを使用



実効ピクセル86 $\mu\text{m}$ のデータを使用

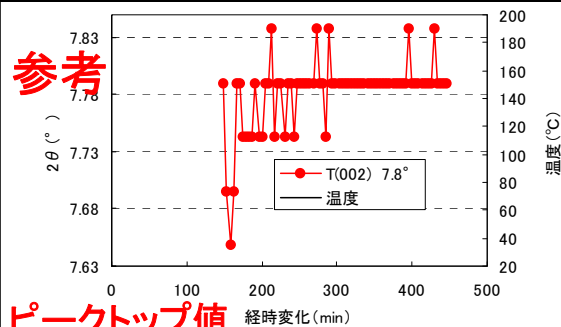
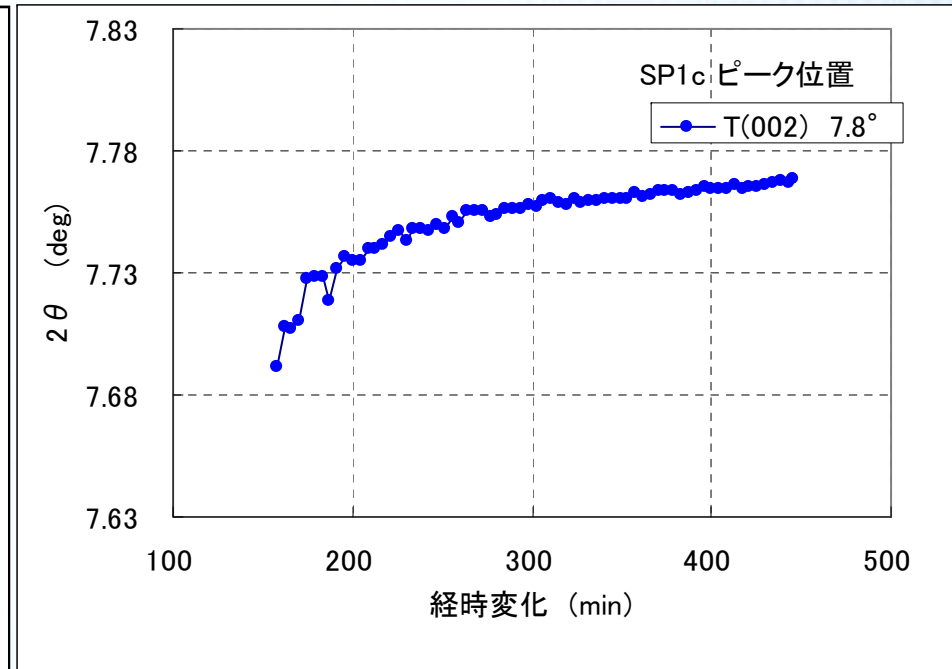


図. トバモライトT(002)のピーク位置の変化

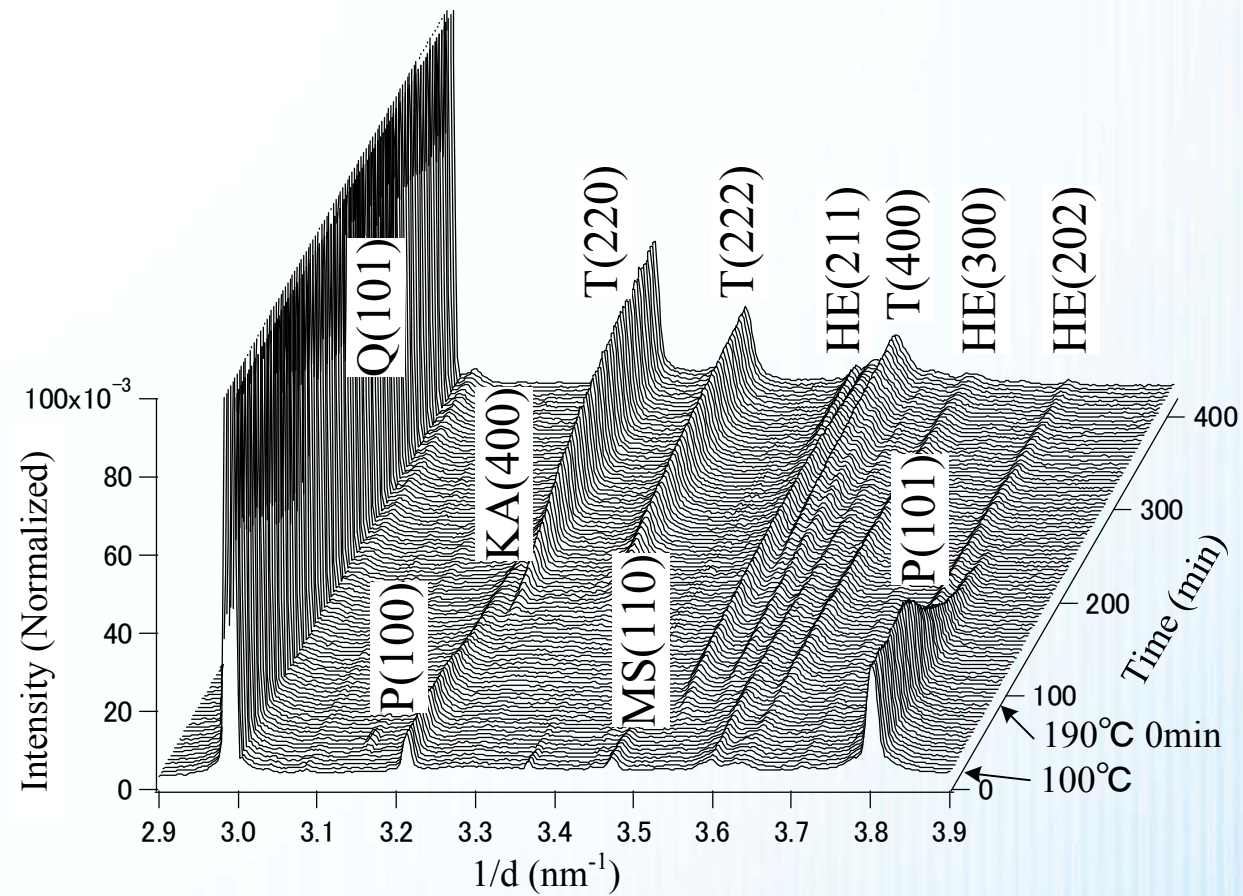
Tobのc軸面間隔は、反応進行とともに「締まって」いく。

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

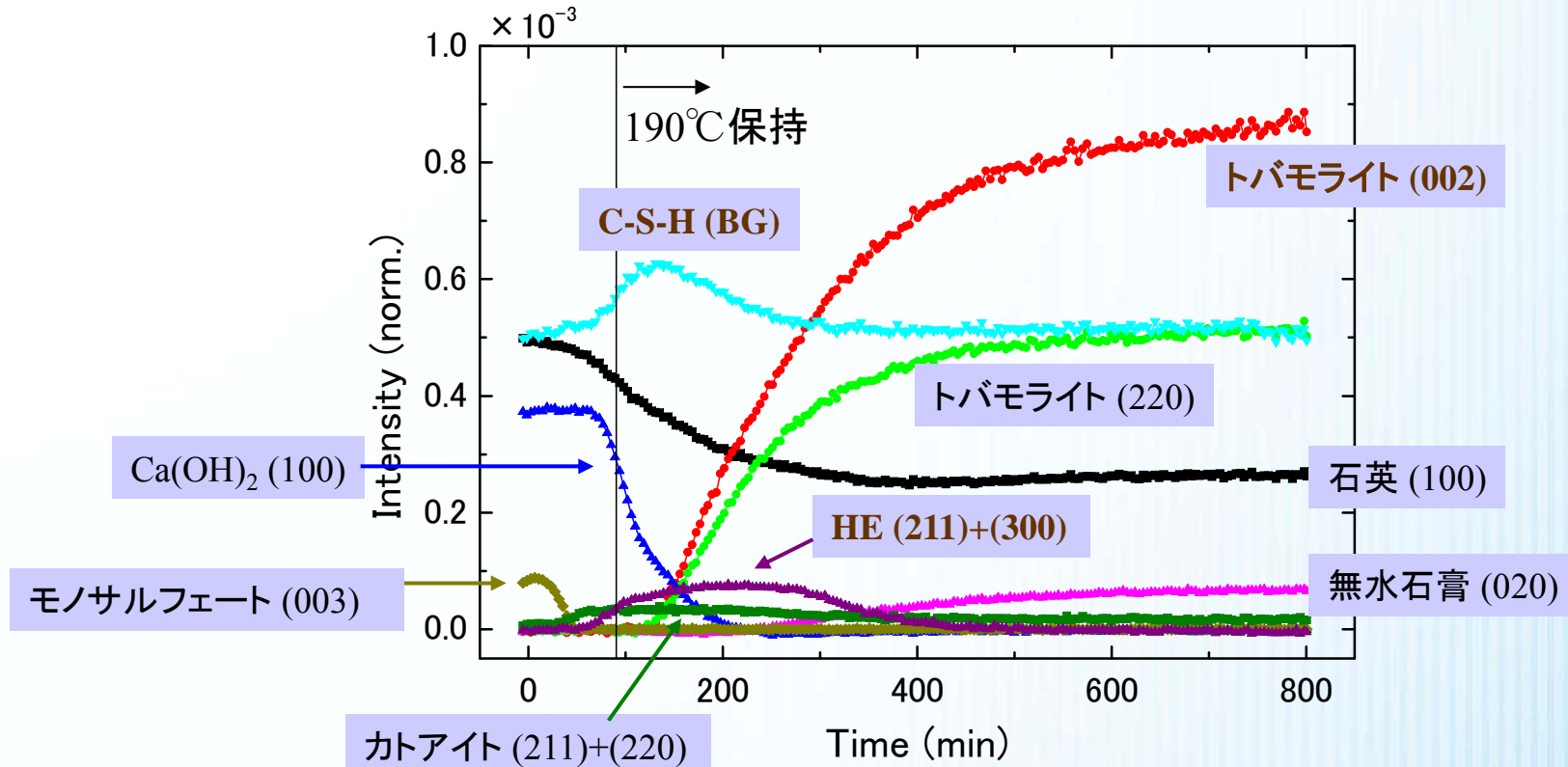


P : 水酸化カルシウム, MS : モノサルフェート, Q : 石英, T : トバモライト,  
 HE : ハイドロキシエレスタダイト, KA : カトアイト, A : 無水石膏

## 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

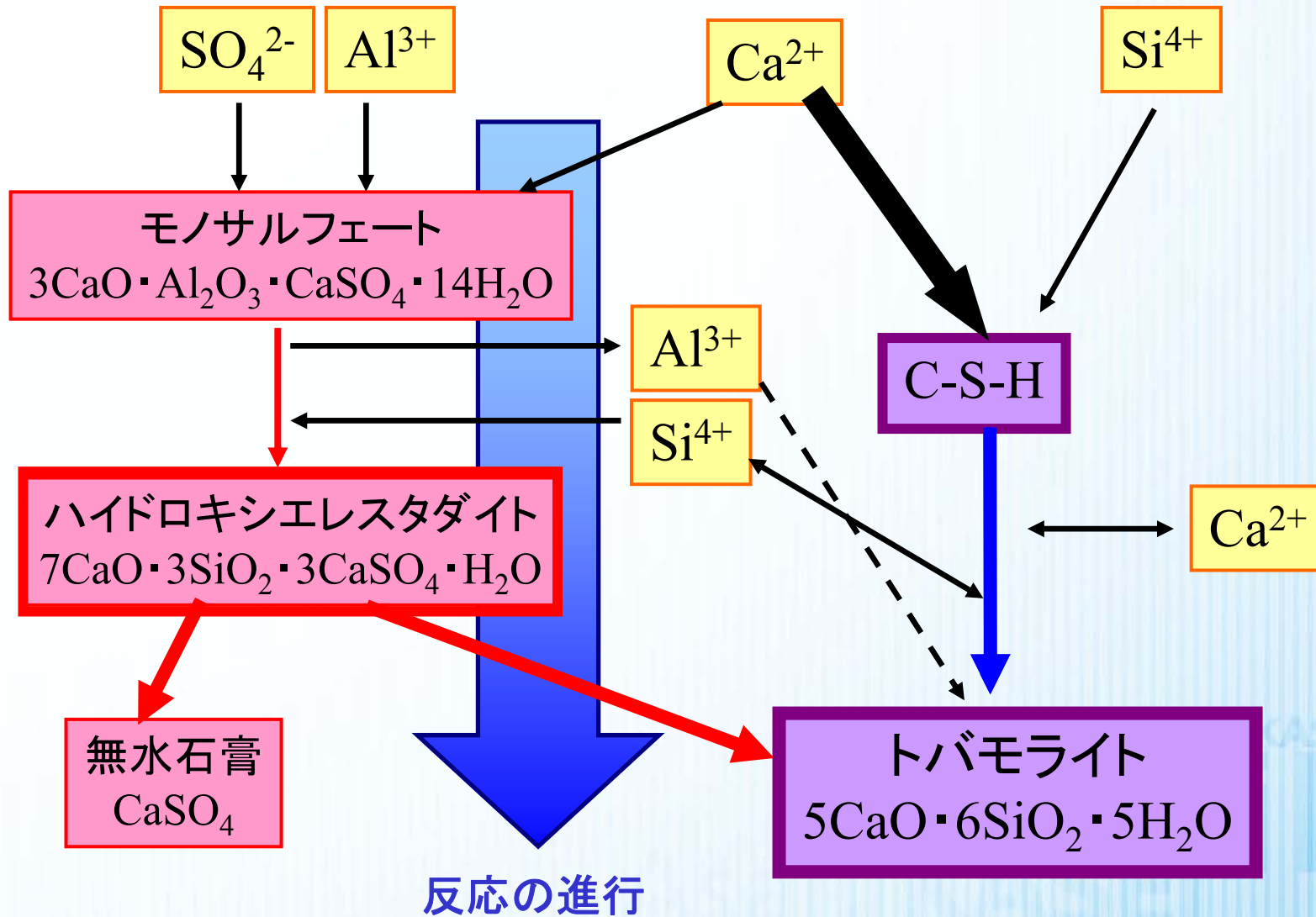
二水石膏:1.6wt%

ALC標準組成における鉱物相変化

- ◆ Ca(OH)<sub>2</sub> , 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

SiO<sub>2</sub> (Q)+  
Ca(OH)<sub>2</sub> (P)

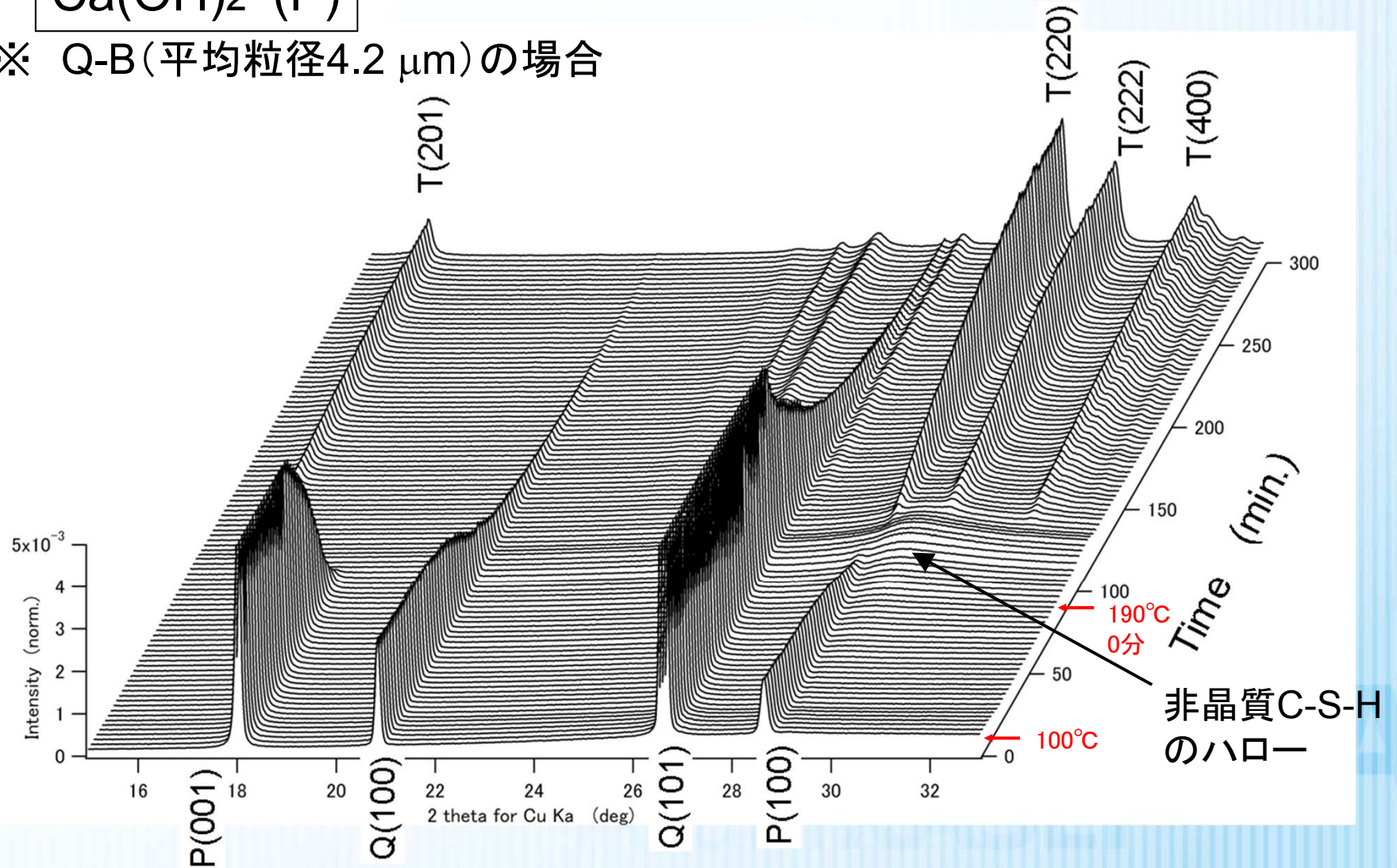


C-S-H



トバモライト(T)

※ Q-B(平均粒径4.2 μm)の場合

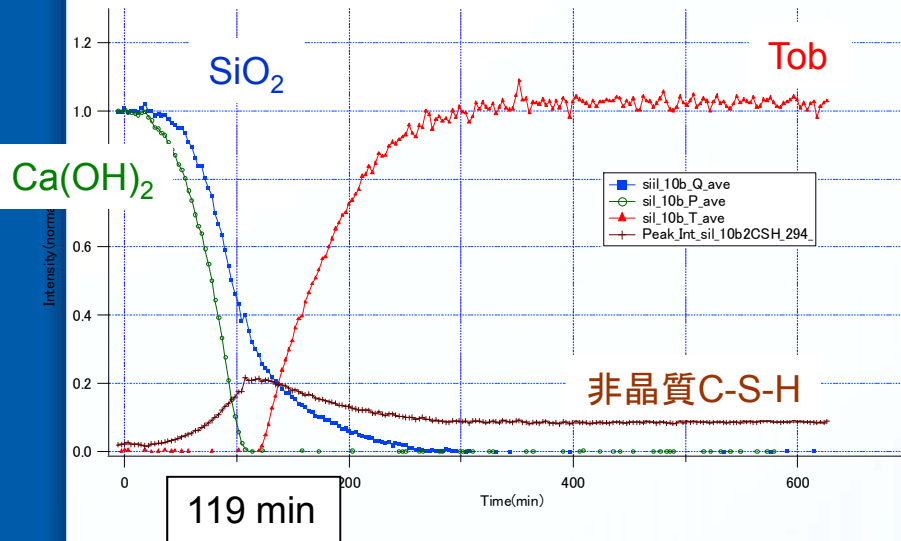




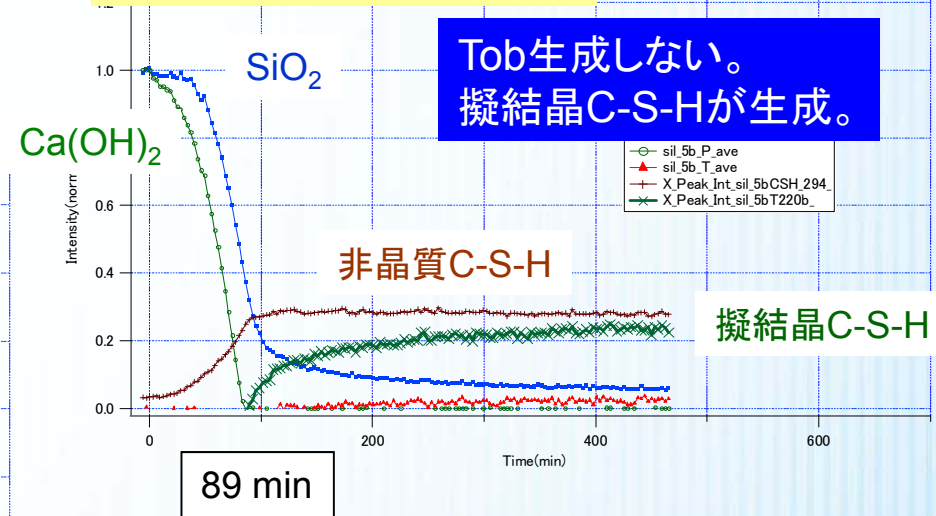
# 結果：珪石粒度の違い

AsahiKASEI

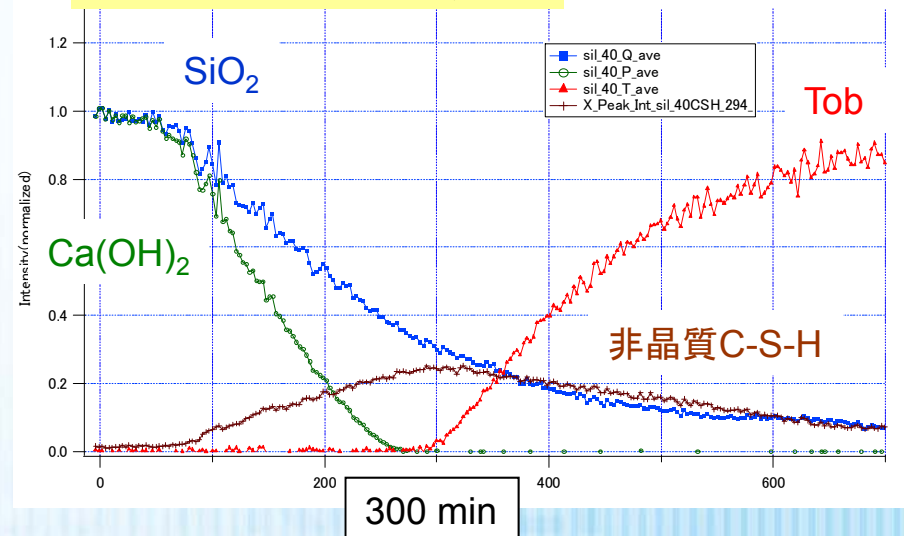
Q-B (平均粒径4.2μm)



Q-A (平均粒径2.2μm)



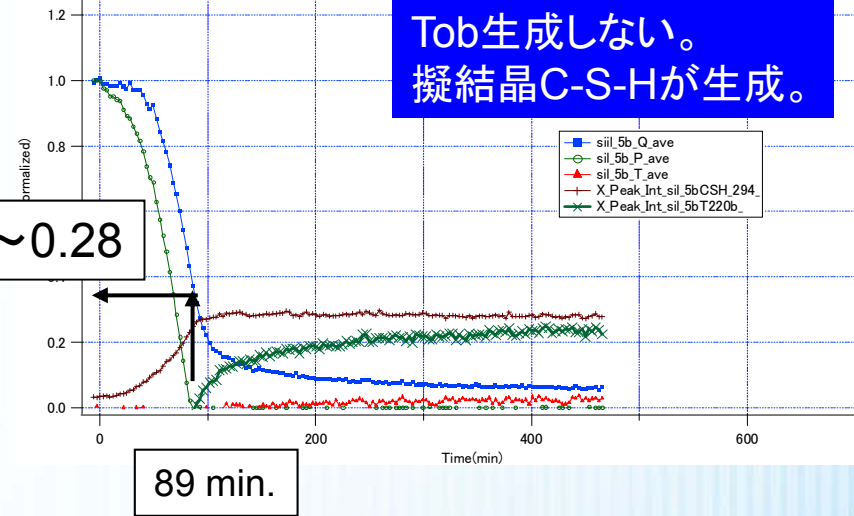
Q-C (平均粒径25μm)



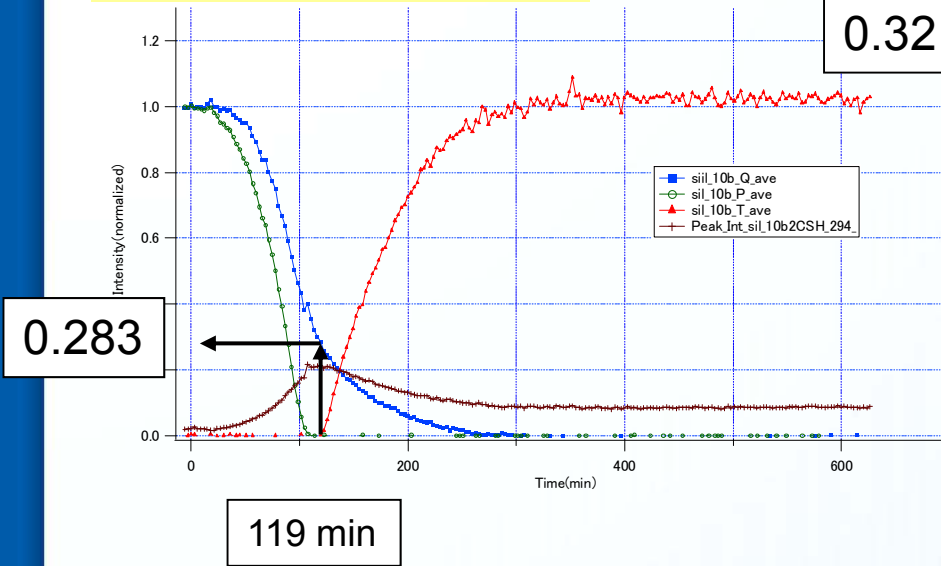
- ◆ 珪石粒径の違いにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解速度も変化する。
- ◆ Q-A (平均粒径2.2μm)は、トバモライトは生成せず、c軸に規則性のない擬結晶C-S-Hが生成する。
- ◆  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失後、トバモライト、或いは擬結晶C-S-Hが生成する。

# 結果：トバモライト生成時の残留石英

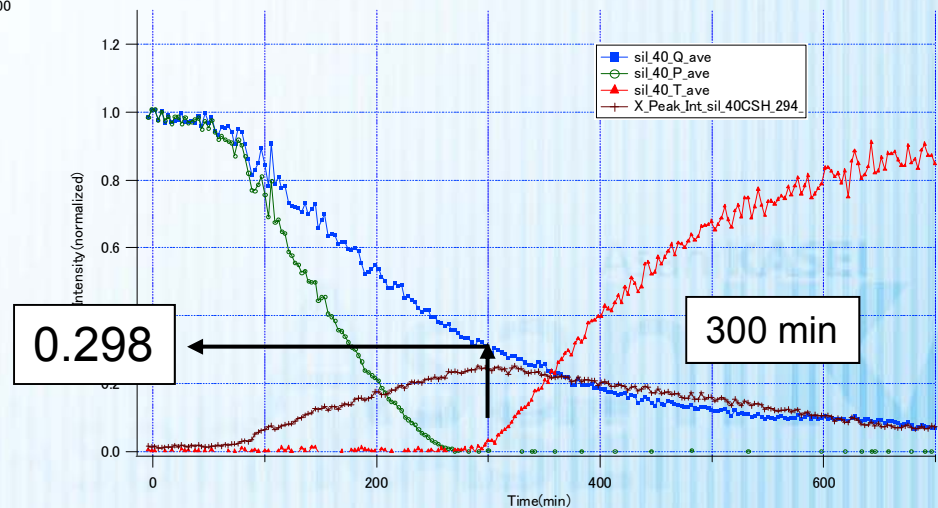
Q-A (平均粒径2.2 $\mu$ m)



Q-B (平均粒径4.2 $\mu$ m)



Q-C (平均粒径25 $\mu$ 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。

# 結果：水／固体比の影響

AsahiKASEI

Q-A (平均粒径2.2  $\mu\text{m}$ ) 系

W/S=1.7

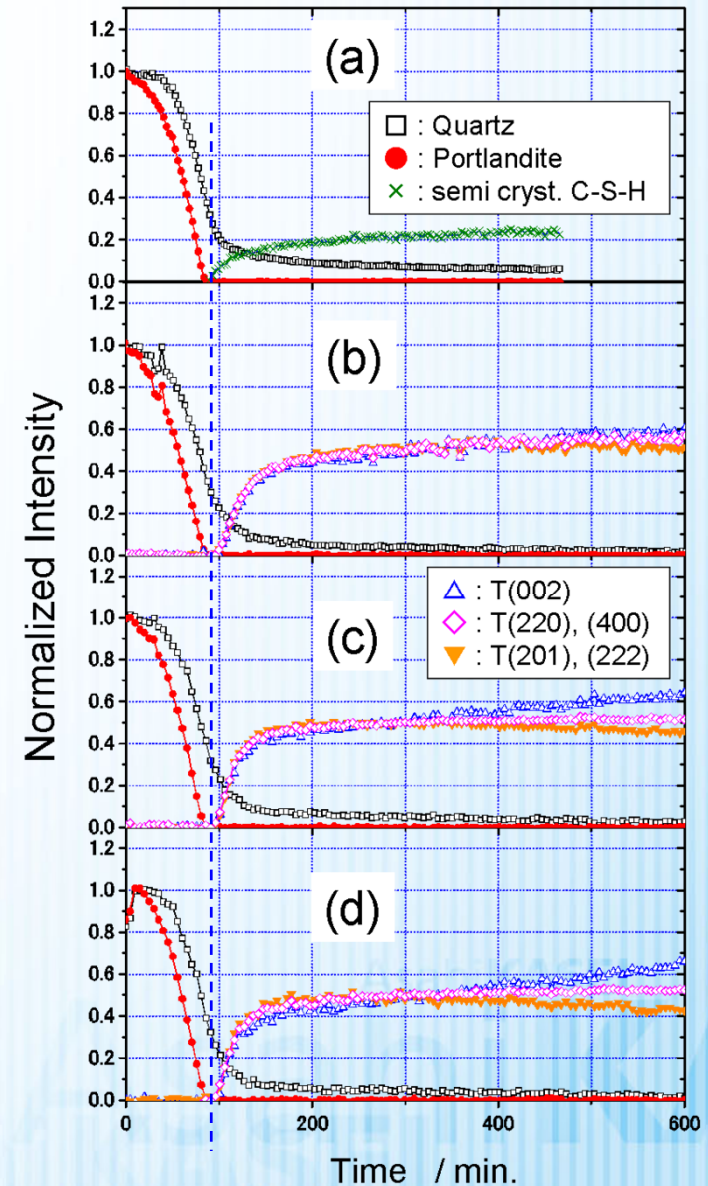
◆ トバモライトを生成しなかったQ-A (平均粒径2.2 $\mu\text{m}$ )の系においても、W/S=3.0以上で、トバモライトが生成する。

◆ 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=3.0

W/S=6.0

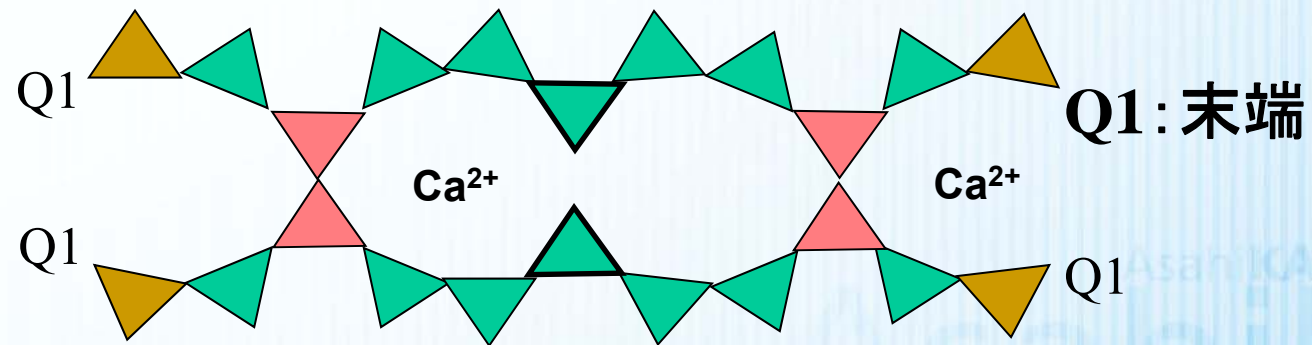
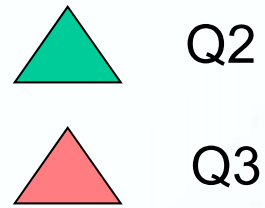
W/S=9.0



## Si-NMR

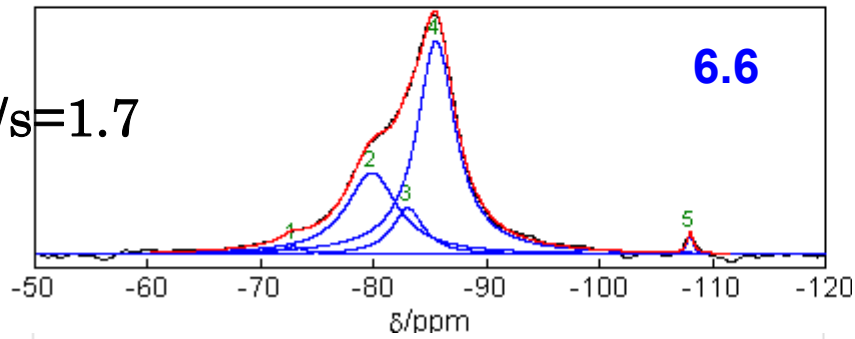
AsahiKASEI

$$Si\text{鎖長 (平均)} = \frac{Q1 + Q2(+Q3)}{\frac{1}{2}Q1}$$

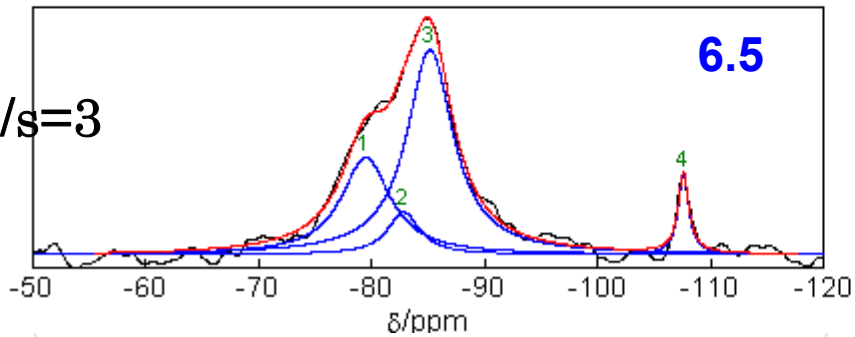


170°C

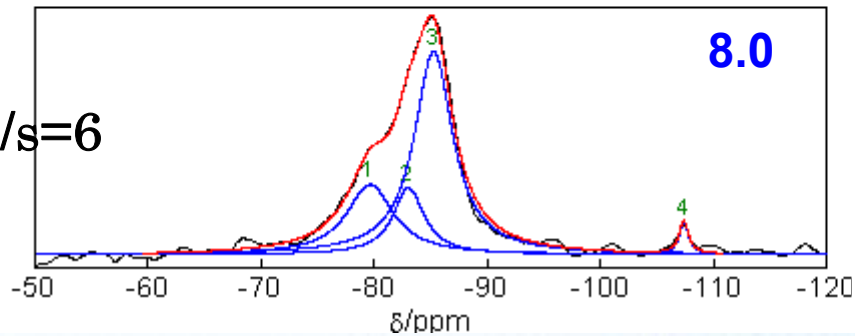
w/s=1.7



w/s=3

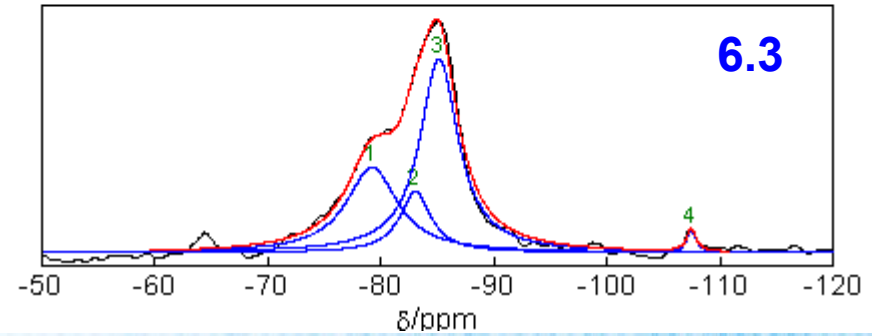
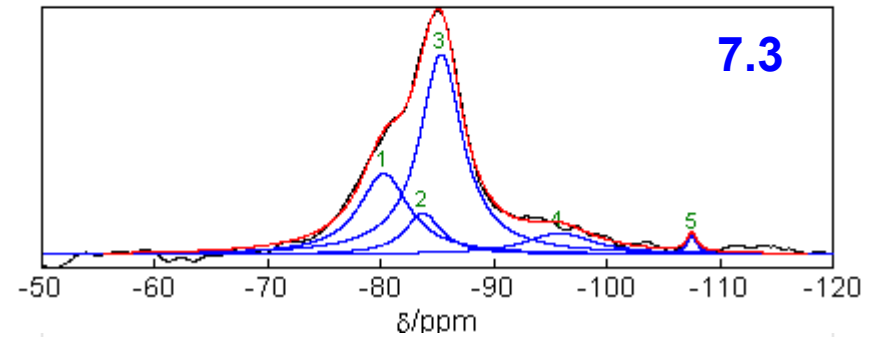
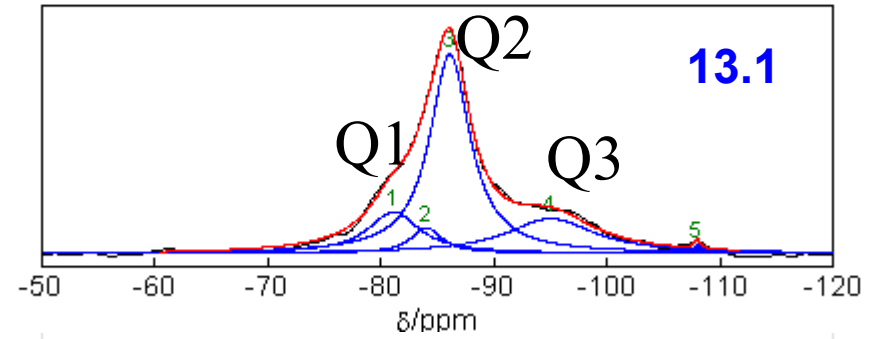


w/s=6



190°C

$$\text{「Si鎖長(平均)」} = \frac{Q1+Q2+Q3}{1/2Q1}$$



ピーク分離の結果

## まとめ

- 原料石英粒度の異なるCaO-SiO<sub>2</sub> 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ゲルの解析を行った結果、Si鎖長に違いがあることがわかった。