

2014A1529

BL14B2

XAFS によるカルシウムシリケート水和物の硬化プロセスの研究 A Study on Solidification Process of Calcium Silicate Hydrates by XAFS

松井 久仁雄^a, 松野 信也^b, 沼子 千弥^c, 宮崎 世里加^cKunio Matsui^a, Shinya Matsuno^b, Chiya Numako^c, Serika Miyazaki^c^a旭化成建材(株), ^b旭化成(株), ^c千葉大学^aASAHI KASEI CONSTRUCTION MATERIALS CO., ^bASAHI KASEI. CO. LTD., ^cCHIBA UNIV.

軽量気泡コンクリート (ALC) の主成分であるトバモライト(tobermorite 化学組成: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の量と質は、その性能と密接な関係にあり、その反応過程を制御した ALC の改良研究が、日本および欧州で活発になされている。今まで、トバモライトに結晶する C-S-H ゲルと結晶化しない C-S-H ゲルの違いを Si-NMR で解析してきた。一方、今回、それらの C-S-H ゲルの違いを Ca-XAFS 法で調べた。その結果、それらの XANES のホワイトライン近傍の構造が異なっており、トバモライトとも異なっていた。また、SIL5 の方が EXAFS の動径構造関数の第 1 近接ピークが大きいことがわかった。

キーワード: カルシウムシリケートハイドレート、C-S-H、水熱反応、トバモライト、XAFS

背景と研究目的:

我々は、軽量気泡コンクリート(ALC)の構成鉱物であるトバモライトの生成機構を、SPring-8 の BL19B2 ビームラインを用いて解明してきた^[1-6]。ブラックボックスとも言えた圧力容器内の反応を、in situ XRD を用いて解析できる手法を開発した意義は大きかった。検討を進める中で、トバモライトの前駆体がカルシウムシリケートハイドレート (C-S-H) であり、その結晶構造、特に Si 四面体鎖の鎖長がトバモライトへ転化する鍵を握ることをも明らかにしてきた。さらに、C-S-H 構造中の Si 四面体鎖の鎖長、並びにその後の重合反応を左右するのは、共存する Ca^{2+} イオンであることもほぼ明らかにしてきている。しかしながら、 Ca^{2+} イオンの作用が未だ不明なため、まだ全容が明らかになってはいない。

そこで、我々はこれまで、 Ca^{2+} イオンの挙動を解明するために、高磁場の固体 ^{43}Ca -NMR でも検討を行ってきた。しかしながら、自然界における ^{43}Ca の存在比が小さいことと感度が低いこと、および四極子相互作用が大きいことが障壁となり、未だ解析に十分なスペクトルを得るレベルには達していない。よって、本研究では、高輝度のシンクロトロン放射光を用いた XAFS 測定により、C-S-H からトバモライトに変化する際の Ca^{2+} イオンの化学状態の変化の様子を明らかにし、これまでの SPring-8 での成果とあわせて、プロセスの解明に迫ることを試みた。

実験:

本実験では、原料は高純度粉砕珪砂(SiO_2 純度 99.4%)と試薬水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と純水を混合し、所定の反応装置で 190°C まで昇温後に急冷した^[1-3]。Ca/Si モル比はいずれの場合も 0.84 とした。測定に関しては、その後の水熱養生でトバモライトに転化する平均粒径 $4 \mu\text{m}$ の高純度粉砕珪砂を使って作成した C-S-H ゲル (SIL10) とトバモライトに転化しない平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$ の高純度粉砕珪砂を使って作成した C-S-H ゲル (SIL5) の Ca-XAFS 測定を行った。SIL10 は 190°C で数時間養生するとトバモライトに転化するが、SIL5 は転化しない。それらの結晶化前の構造を調べるために、それぞれ、室温から 190°C まで昇温後に急冷して得たサンプル数 mg に BN (窒化ホウ素) 粉末を 50 mg 混合して希釈した後、加圧成形した。測定は、SPring-8 産業利用ビームライン II の BL14B2 において Si(111) モノクロメーターにより入射 X 線を 4000-4900 eV に単色化しながらスキャンして透過法による測定を検討した。

検討の結果、試料厚みを $200 \mu\text{m}$ 程度に薄くできたこと、また検出器を可能な限り近づけて空気による吸収ロスを極力小さくすることで、解析可能なスペクトルを取得することができた。また、比較

試料として CaCO_3 、トバモライト、 CaO についても測定を行った。測定方法は QXAFS 法で、測定範囲は Ca-K で吸収端から波数 k が 14 \AA^{-1} 程度まで行った。

結果および考察：

図 1 に測定した Ca の XANES スペクトルを示す。ここで、SIL10 は 190°C 水熱条件下で保持しておくくとトバモライトに結晶化するが、SIL5 は結晶化しないものである。それらの XANES スペクトルに違いが観測され、SIL5 と SIL10 で対称性に違いがあることが推定される。また、それらはほぼトバモライト単相からなる SIL10 の 190°C 、9 時間処理品（図 1 中の緑色のスペクトル）とも異なる。

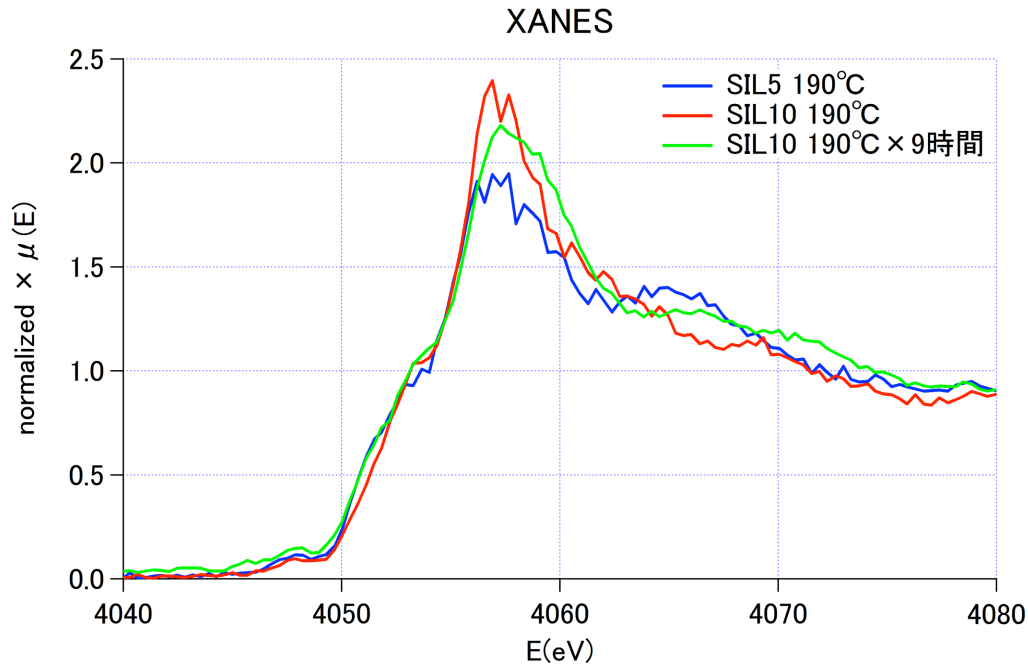


図 1 SIL5 と SIL10 の 190°C 、0 分時の試料の Ca -XANES スペクトル（比較：トバモライト）

次に、SIL5 と SIL10 の EXAFS スペクトル解析を行った。解析には Athena を使った。まず、図 2 にそれらの EXAFS 振動を示す。また、 $2 < k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換した動径構造関数を図 3 に示す。

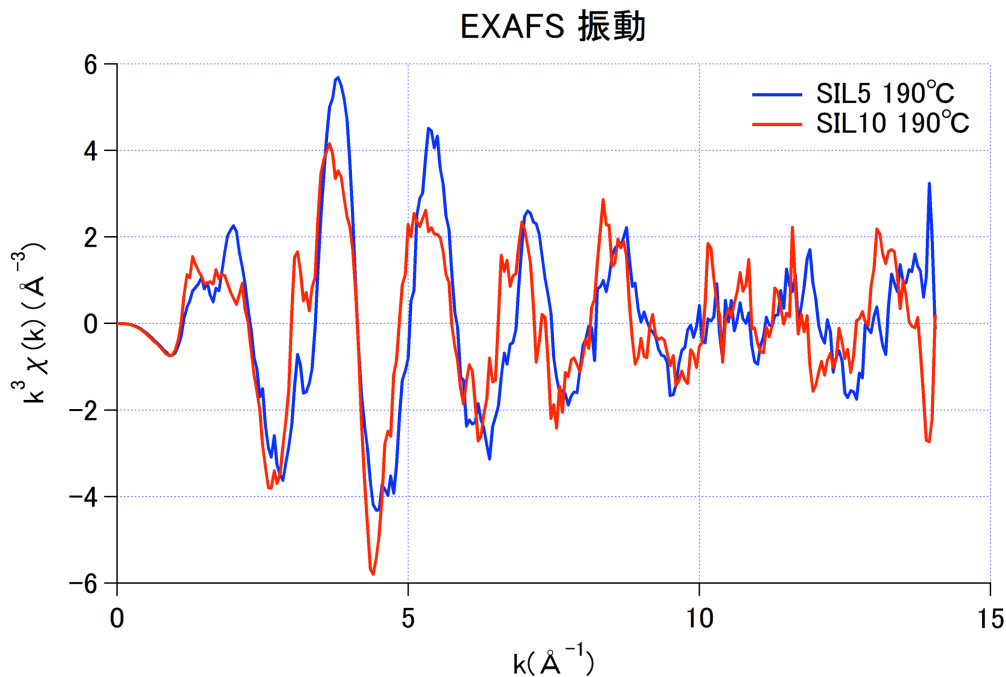


図 2 SIL5 と SIL10 の 190°C 、0 分時の試料の EXAFS 振動

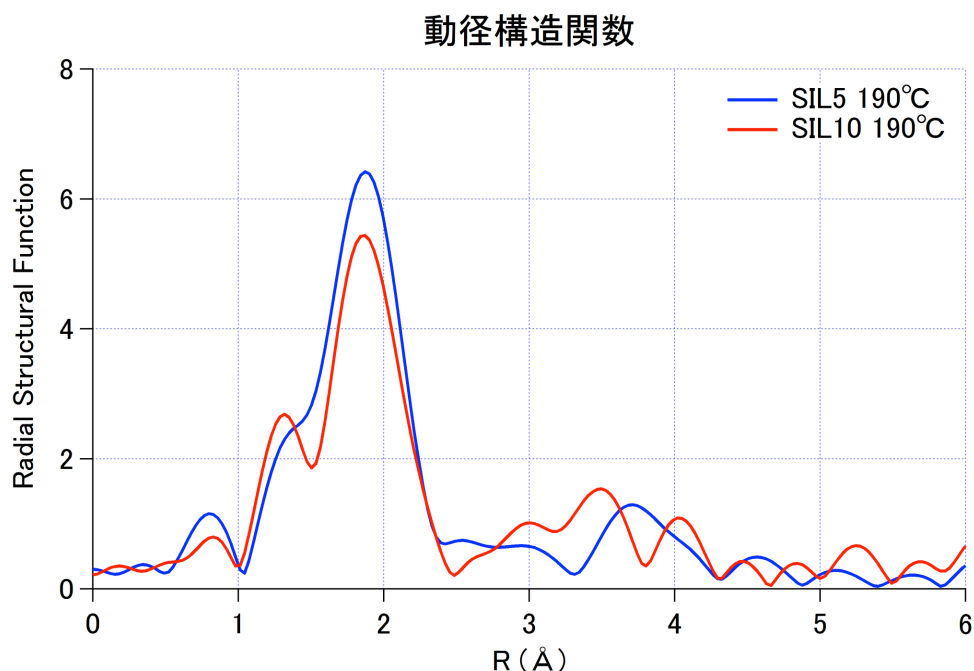


図3 SIL5 と SIL10 の 190°C、0 分時の試料の動径構造関数

また、トバモライトと CaCO_3 (calcite) の動径構造関数を図 4 に示す。 CaCO_3 では結晶性が良いために、第 2 近接に由来するピークも見えている。

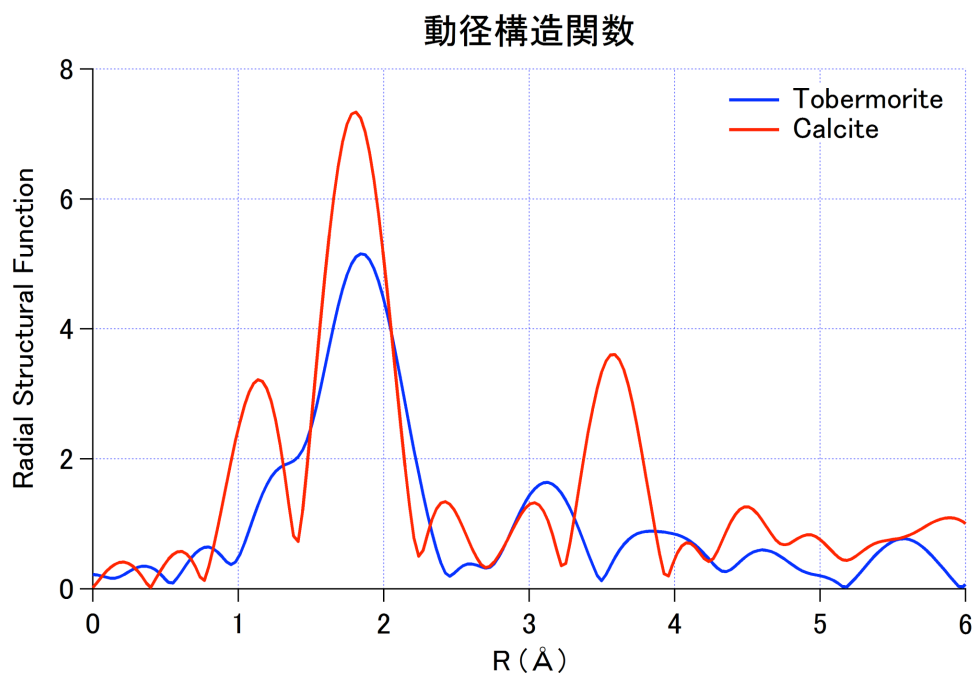


図4 トバモライトと CaCO_3 (calcite) の動径構造関数

図 3 中の 2 Å 付近のピークは、第 1 配位圏にある Ca-O 距離に対応すると考えられる。この強度が違ふことは、類似構造のカルシウムシリケートということから熱振動パラメーターが同じであると考えられるので、酸素配位数の違いによるものと推定される。実際に、解析ソフト Artemis を使って、このピークを R 空間でフィッティングにより、以下の表 1 のとおり配位距離と配位数が推定された。参照試料として構造が単純でわかり易い CaO についても同様の解析を行った結果を含めて示した。なお、CaO については酸素配位数を 6 に固定した。この結果から、SIL5、SIL10 と CaO は第 1 近接である酸素については、それほど大きな違いはないと考えられる。

表1 Artemisによるフィッティング結果

試料	Ca-O距離(Å)	酸素配位数
SIL5	2.38	6.8
SIL10	2.41	6.1
CaO	2.38	6

SIL5 と SIL10 の結果が有意差か否か、今後更に詰めていくとともに、 ^{43}Ca -NMR 測定も行って、その結果とともに議論したい。そのために、次の実験で 150°C から 190°C まで、5°C 間隔で XAFS 測定を行って、一連の変化を解析することを計画している。

まとめと今後の課題：

トバモライトに結晶化する C-S-H ゲルと結晶化しない C-S-H ゲルの Ca 近接環境に違いがあるか否か調べた。Ca の周りの構造は基本的には CaO に近いことがわかった。今後、更に系統的な一連のサンプルで測定、解析を行っていく予定である。そして、トバモライト前駆体としての C-S-H ゲルに関する理解を深め、今まで利用できていないシリカ源を使った ALC 生産プロセスの確立を図っていききたい。

参考文献：

- [1] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Synchrotron Rad.* **16**, 683-686 (2009).
- [2] 菊間 淳、松野 信也、*分析化学*, **4**, 287-291 (2010).
- [3] 菊間 淳、松野 信也、*分析化学*, **6**, 489-498 (2010).
- [4] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Am. Ceram. Soc.* **93** [9] 2667–2674 (2010).
- [5] K. Matsui, S. Matsuno, et. al., *Cement and Concrete Research*, **41**, 510–519 (2011).
- [6] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Solid State Chemistry*, **184**, 2066–2074 (2011).

©JASRI

(Received: September 14, 2014; Accepted: January 16, 2015; Published: February 10, 2015)