

2014B1593

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 (2) A Study on Solidification Process of Calcium Silicate Hydrates by XAFS (2)

松井 久仁雄^a, 松野 信也^b, 石川 哲吏^b, 沼子 千弥^c

Kunio Matsui^a, Shinya Matsuno^b, Tetsuji Ishikawa^b, Chiya Numako^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。我々は、今まで、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 ゲルの違いを Si-NMR で解析してきた。一方、今回、トバモライトに変化する際に影響を与える Ca^{2+} イオンの作用を解明するために、結晶化特性の異なる C-S-H ゲルで、 150°C から 190°C までの各温度での Ca^{2+} イオンの化学状態の変化を XAFS で調べた。その結果、それらの XANES と EXAFS に定性的な違いが認められたが、トバモライトへの結晶化との関係を明らかにすることはできなかった。

キーワード： カルシウムシリケートハイドレイト、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イト (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、それぞれ室温から所定の温度 ($150^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$) まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温後即急冷して得たサンプル数 mg に BN 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 の産業利用 II ビームライン BL14B2 において Si(111)モノクロメーターにより入射 X 線を $4000\text{--}4900 \text{ eV}$ 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。測定方法は QXAFS 法で、測定範囲は Ca-K で吸収端から 14 \AA^{-1} 程度まで行った。

結果および考察：

図 1 に各温度で作成した SIL5 の Ca の XANES スペクトルを示す。同様に図 2 には SIL10 についての 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。

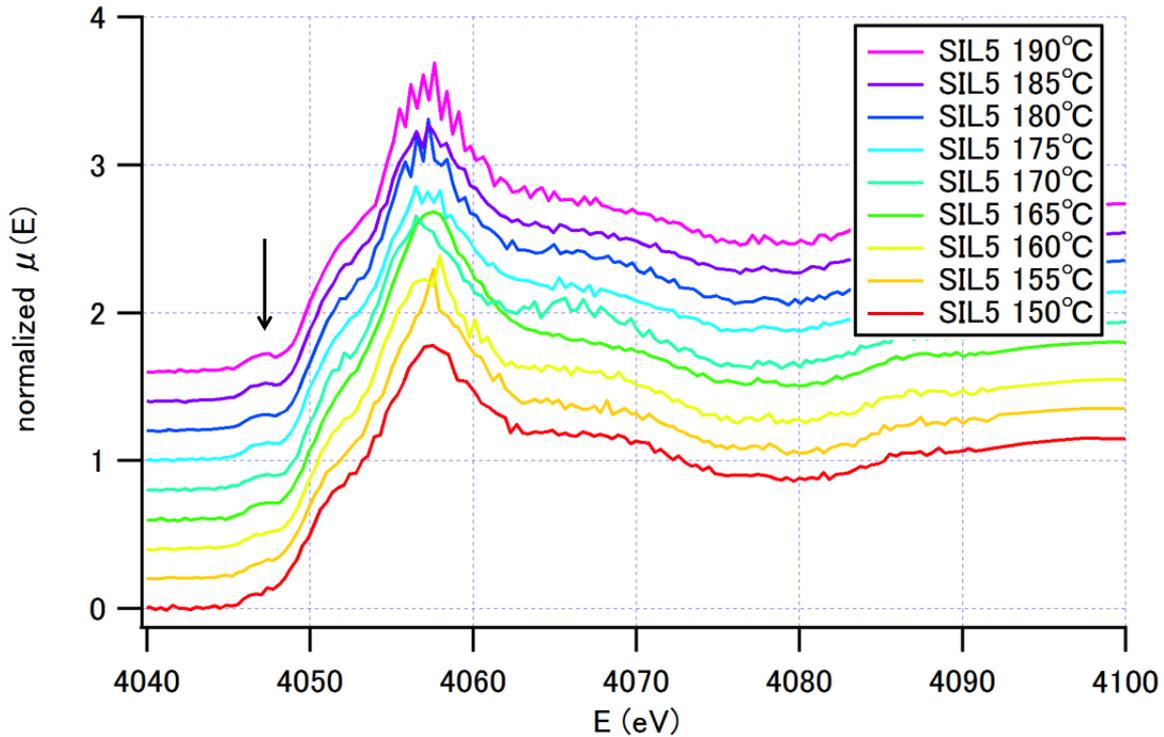


図 1 SIL5 の Ca-XANES スペクトル

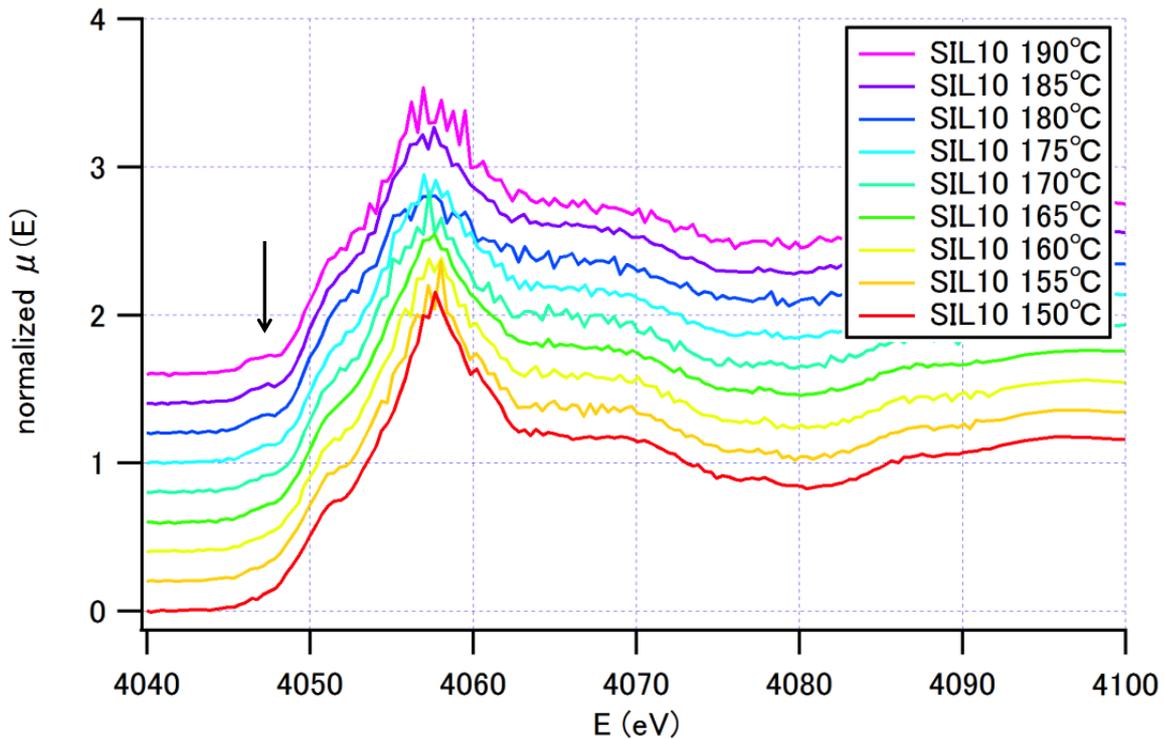


図 2 SIL10 の Ca-XANES スペクトル

図1と図2のデータを見て気づくのは、SIL5はSIL10に比べて4047 eV付近のプリエッジピークがより低温から起こっており、より明瞭に存在することである。次に、トバモライトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のXANESスペクトルを図3に示す。これより、トバモライトにはSIL5同様に4047 eV付近のプリエッジピークが明瞭に存在することがわかった。即ち、トバモライトに転移結晶化しないSIL5がこの点ではトバモライトに類似している（より低温でトバモライトに近くなっている）ことになる。また、このプリエッジピークは水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）には存在しないので、カルシウムシリケートに特有のピークであると考えられる。

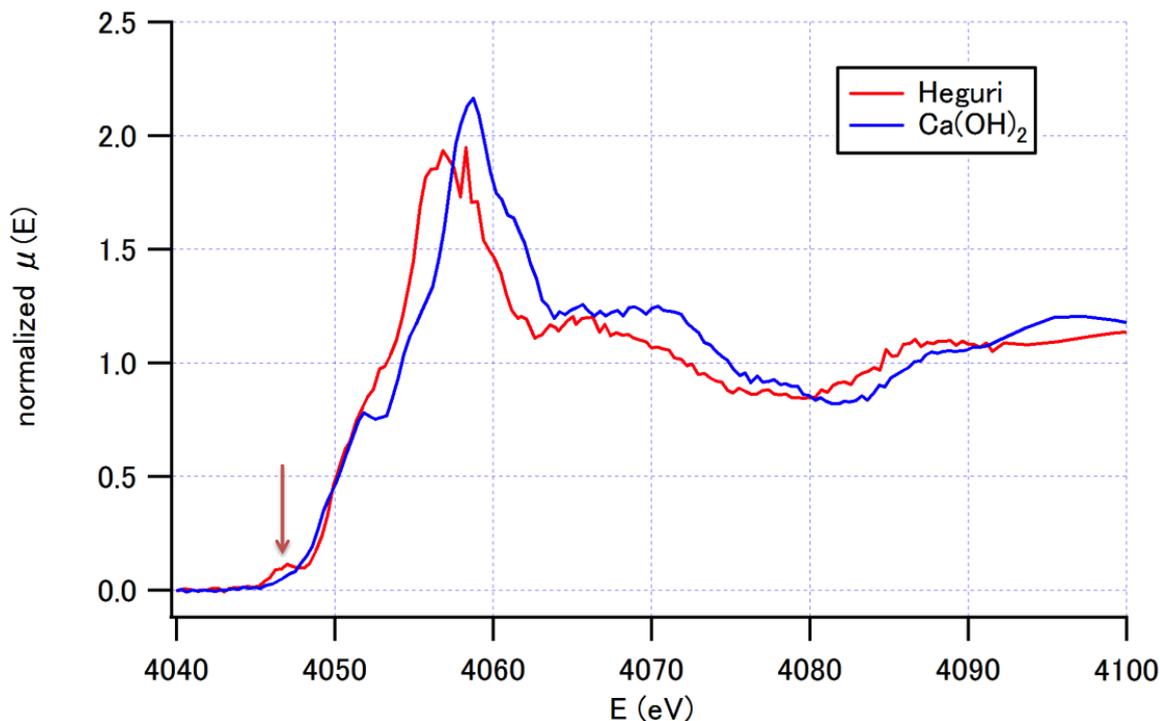


図3 平久里 (Heguri) 産トバモライトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のCa-XANESスペクトル

次にEXAFS領域の解析を行った。解析にはAthenaを使った。 $k^3\chi$ のグラフを図4および図5に示す。また、 $2 < k < 11 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得られた動径構造関数を図6および図7に示す。

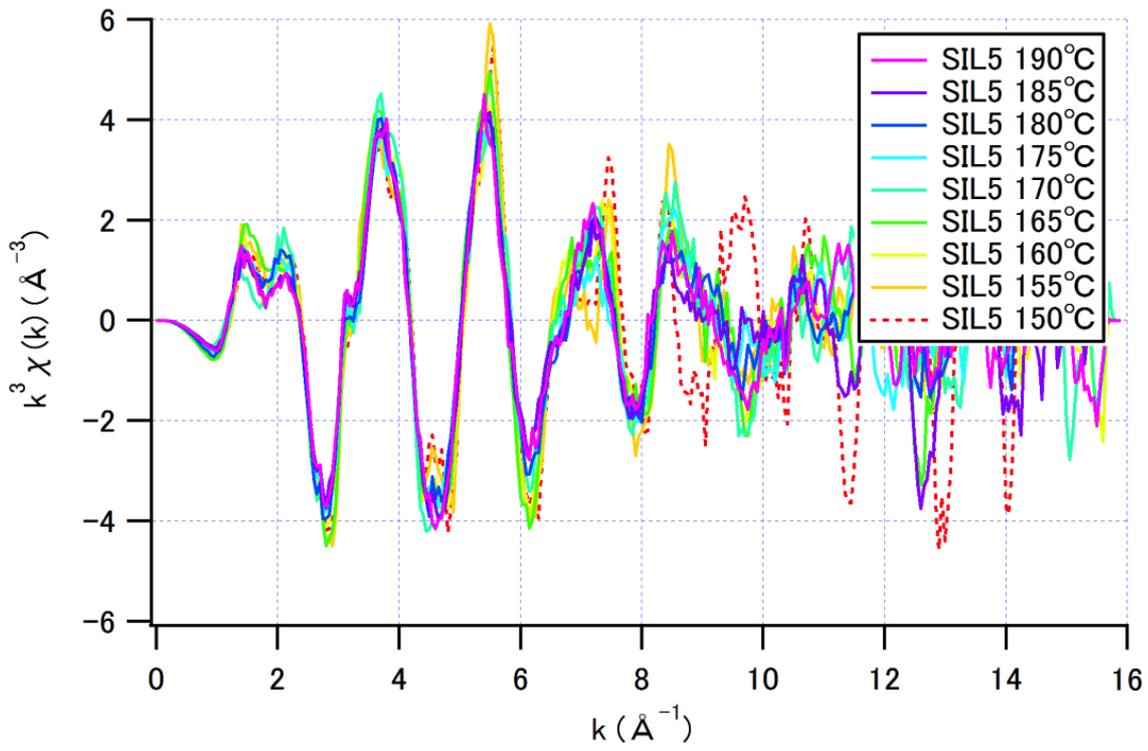


図4 SIL5 の EXAFS 振動

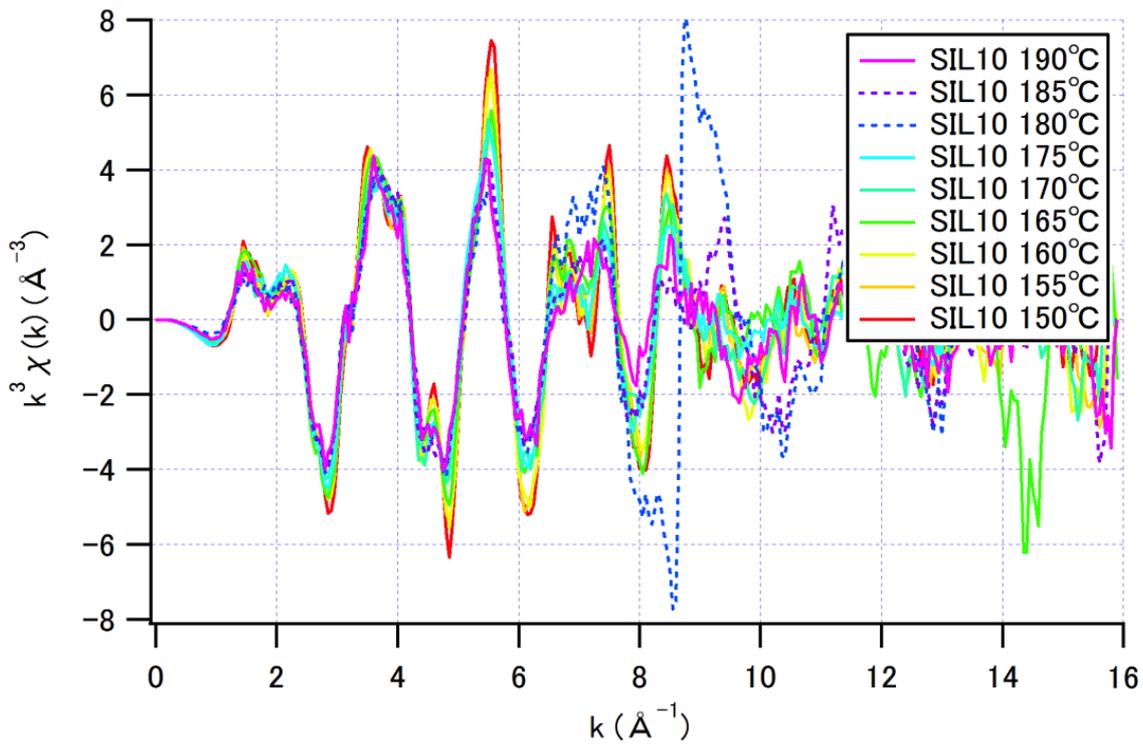


図5 SIL10 の EXAFS 振動

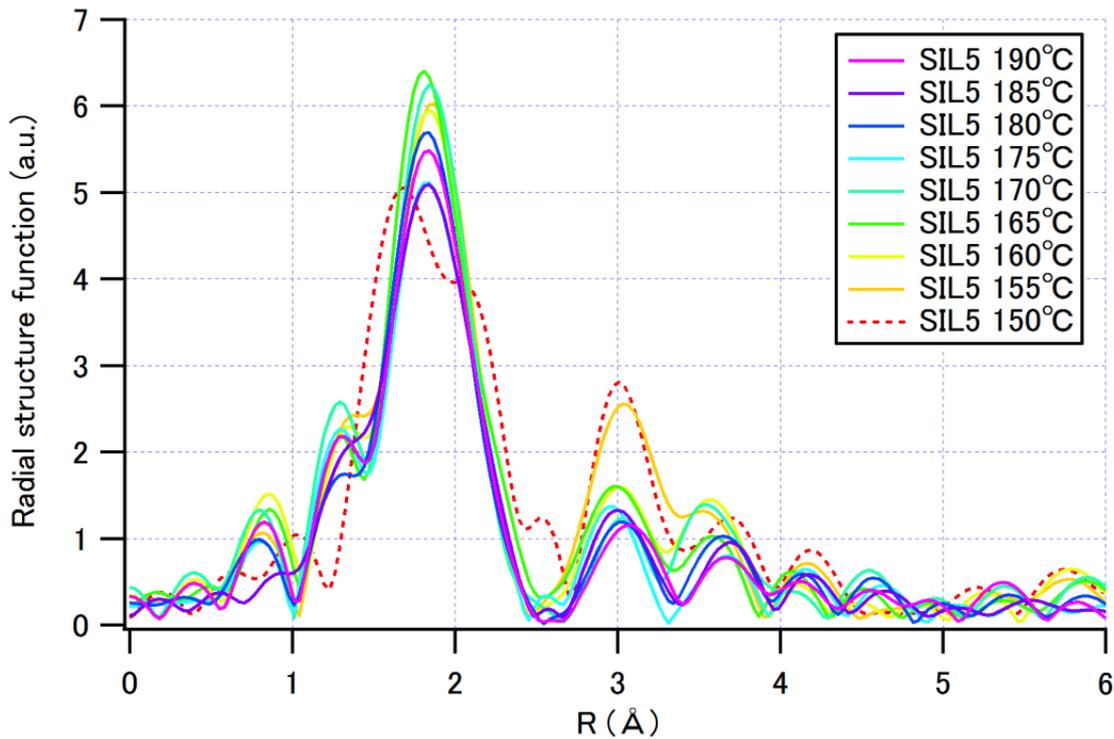


図6 SIL5の動径構造関数

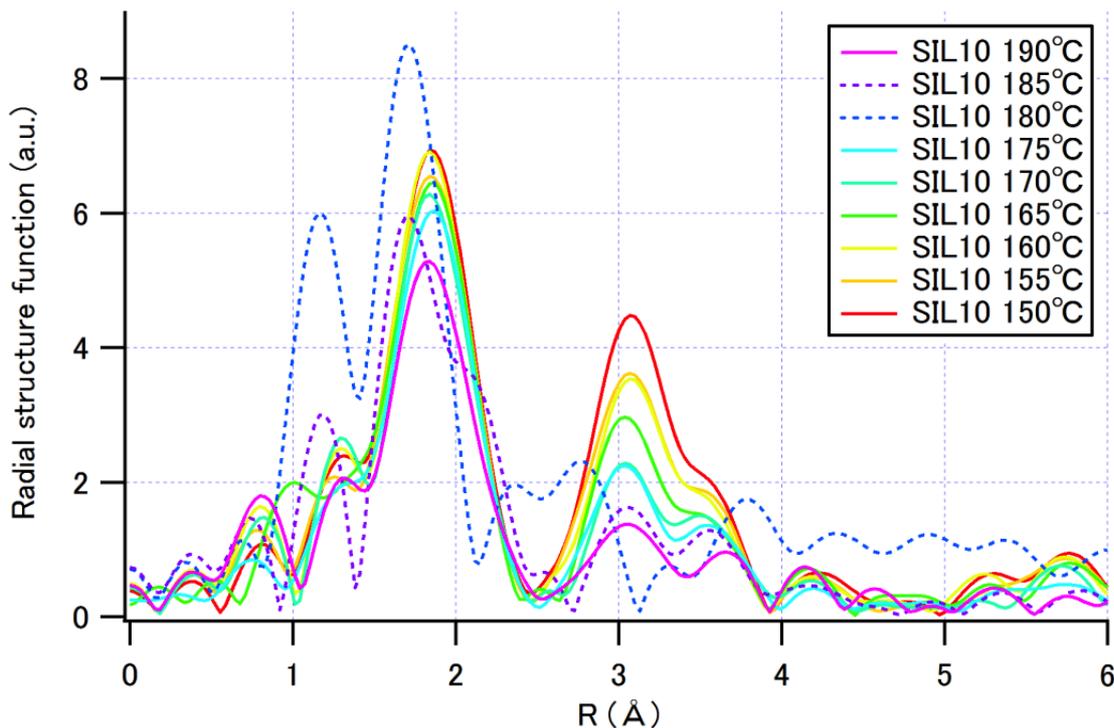


図7 SIL10の動径構造関数

SIL10の180°Cのサンプルは測定がうまく行っていない（例えばビームが試料からはみ出していると推定される）ため、振動抽出がうまくできずプロファイル形状が他とは異なる。同様に、プロファイル形状が他とは異なるデータは点線で示した。これらは上記の理由から考察対象からはずした。図6と図7から、温度が高くなるにつれて配位距離 $R=3 \text{ \AA}$ 付近の第2近接ピークが小さくなるが、その傾向はSIL5の方が155°Cから160°Cで急激に小さくなっている。ここで、トバモライトの動径構造関数を図8に示す。

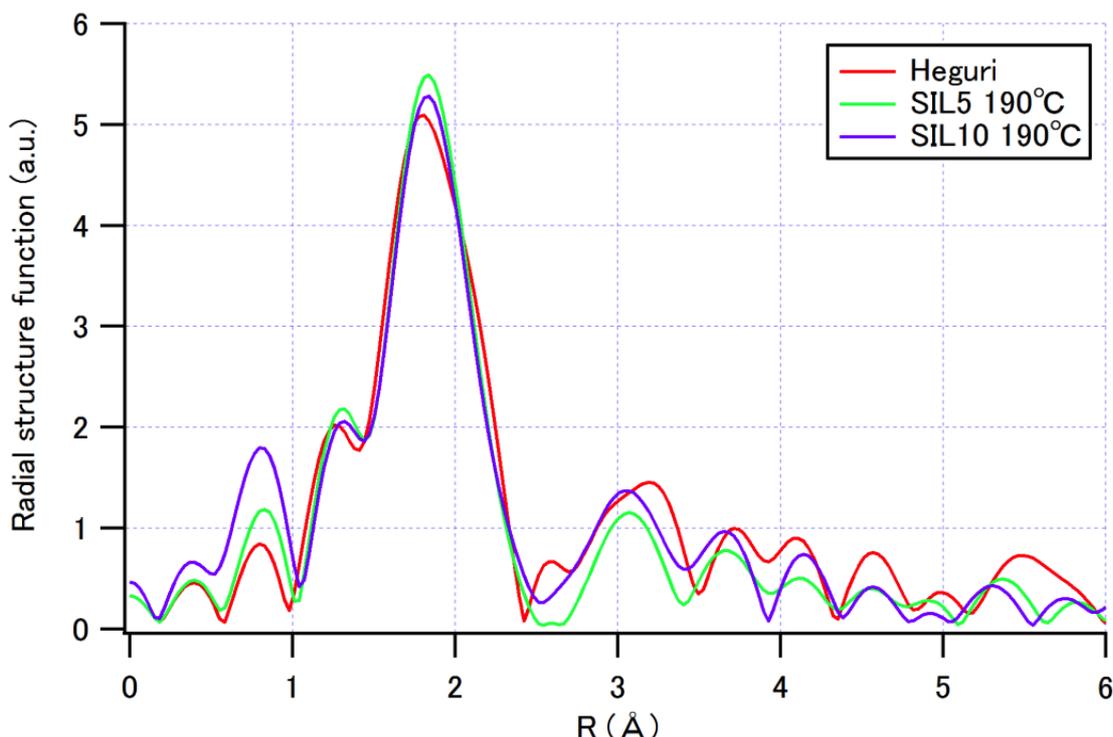


図 8 平久里 (Heguri) 産トバモライトおよび SIL5, SIL10 の 190°C の動径構造関数

図 8 からトバモライトの第 2 近接ピークは第 1 近接ピークに比べてかなり小さく、その傾向は SIL5 と SIL10 の 190°C 処理品も同様であった。このように EXAFS の解析からは、190°C における動径構造関数はどちらもトバモライトに近いという解析結果になった。そこで、今後、トバモライトの結晶構造をもとに、第一原理計算を使って XANES のシミュレーションを行って比較検討していく予定である。

まとめと今後の課題：

今回の実験で、トバモライトに結晶化する C-S-H ゲル (SIL10) と結晶化しない C-S-H ゲル (SIL5) について 150°C から 190°C で合成した一連のサンプルについて、Ca-XAFS 解析を行った。その結果は、190°C においては SIL5, SIL10 ともトバモライトに近いことが分かった。今後は、XANES 第一原理計算と共に、一連のサンプルで ^{43}Ca -NMR および Si-NMR 測定および解析を行っ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).
- [7] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, *Am. Miner.*, **84**, 1613-1621 (1999).
- [8] S. Soyer-Uzun et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** [2] 793-798 (2012).
- [9] 小川晃博、松井久仁雄、松野信也、名雪三依、セメントコンクリート論文集、**67**, 18-24 (2014).

©JASRI

(Received: March 21, 2015; Accepted: June 29, 2015; Published: July 21, 2015)