

実験課題番号：2005B0821

課題名：XAFS によるカルシウムシリケート水和物の構造および水和過程の研究

実験責任者所属機関及び氏名：旭化成 菊間淳

利用ビームライン：BL01B1

実験結果：

<研究の目的>普通ポルトランドセメント（OPC）に代表されるセメント系材料は古い材料であるが、建築・土木の基盤材料として社会を支えている。しかし、セメント系材料は非常に複雑なケミストリーを有し、水和硬化の理由、水和過程、水和した状態の珪酸カルシウム水和物（CSH）の構造など、今尚不明な点が多く残されている。1980年代には、 $^{29}\text{Si-NMR}$ を CSH に適用する研究が活発に成され、水和に伴う $-\text{Si-O}-$ の縮合過程、水和後の縮合長さ等の知見が得られている。しかし、Ca 側からみた結合状態の研究は、その困難さ（本物質は結晶性ではない）ゆえに未だ皆無である。以上の状況を鑑み筆者らは、珪酸カルシウム水和物の基本に立ち返り、CSH の合成法を確立して、幅広い Ca/Si 比（0.6~1.4）の CSH の構造を Ca をプローブとして研究することを提案した。

<結果>今回、BL01B1 において、Ca/Si=0.6, 1.0, 1.4 の CSH ゲルおよびセメント水和物について、Ca-K 吸収端近傍の XAFS 測定を行い、それらの局所構造の比較評価を試みた。測定は、粉末試料を成形し、透過法によって行なった。まず、モデル試料として、硝酸カルシウムとケイ酸ソーダ（水ガラス）の水溶液から合成（沈殿により作成）した Ca/Si 仕込み比の異なる CSH を作成したものを用いた。Ca/Si 比が 0.6, 1.0, 1.4 の試料についての Ca-K 吸収端近傍の XAFS 測定から求めた動径分布函数（RDF）を（図 1）に示す。

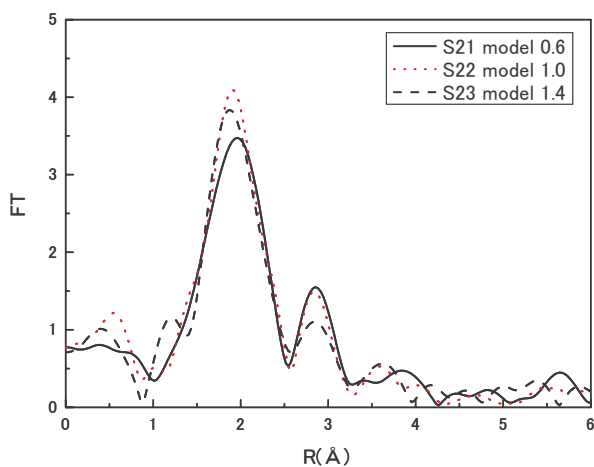


Fig. 1 A comparison of RDFs of C-S-H

(図 1) において、0.19nm 付近のピークは、第 1 配位 (最近接原子) である Ca-O 間距離に対応する。このピーク強度に対する第 2 配位ピーク強度が、Ca/Si 比が大きくなると共に小さくなっているのが明らかになった。これは、Ca の化学状態として、幾つかの種類のもが存在することを意味していると考えられる。すなわち、Ca/Si 比が大きい CSH では、Ca/Si=0.6 の CSH における Ca 以外の存在状態の Ca が存在するようになると推定される。

(図 2) に Ca-K-edge の XANES スペクトルを示す。

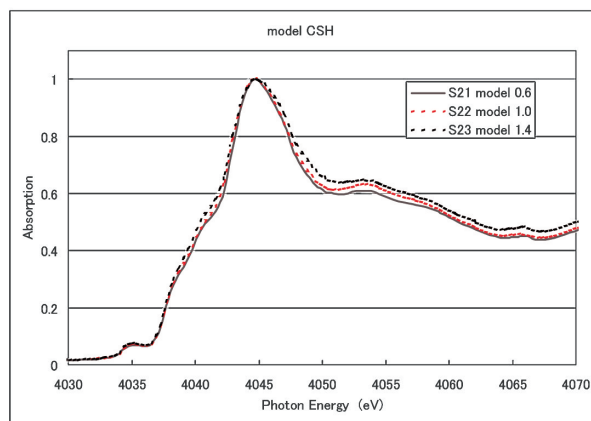


Fig. 2 Ca K-edge XANES spectra

XANES スペクトルにおいても、Ca/Si 比が大きくなると吸収端近傍のピークがブロードになっているのがわかった。この事実も、上記の考えを支持するものである。