

実験課題番号：2005B0925

課題名：X線回折・散乱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：BL02B2

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、BL02B2 において、Ca/Si=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 の CSH ゲルおよびセメント水和物について、X線回折・散乱測定を行なった。測定は、イメージングプレートを検出器とする大型デバイ・シェラーカメラを使って、X線エネルギー20keV にて行なった。試料は、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, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 の試料についての測定結果を（図 1）に示す。

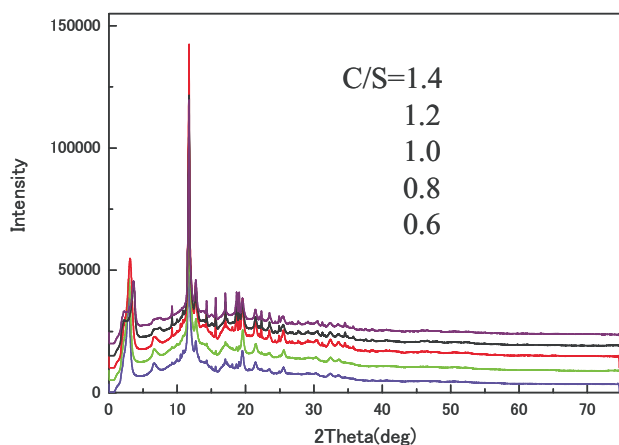


Fig. 1 XRD patterns of CSH with C/S=0.6, 0.8, 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

また、CaO シート層間距離に対応すると考えられる (002) 反射付近の拡大図を (図 2) に示す。

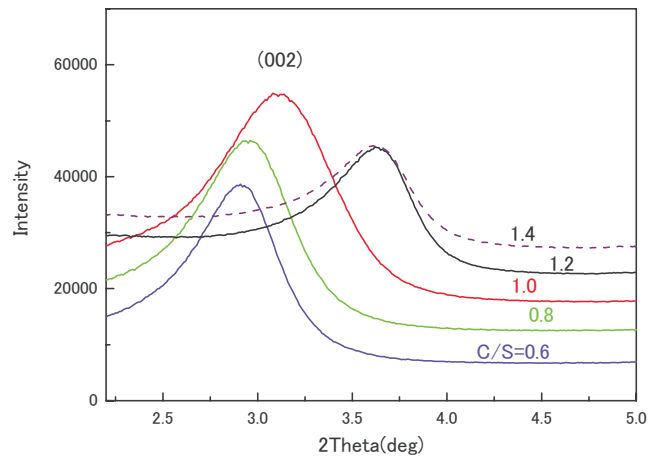


Fig. 2 (002) profiles of CSH gels with C/S=0.6, 0.8,1.0, 1.2 and 1.4, respectively

これより、Ca/Si 比が大きくなるにしたがって、ピークが高角側に移動し、すなわち、層間距離が小さくなっていることがわかる。これは、CaO シート層間に存在していた SiO が抜けていくことによるものと推定している。

また、バックグラウンドとコンプトン散乱を除去し、フーリエ変換による動径分布解析を行なった。その結果の一例を (図 3) に示す。

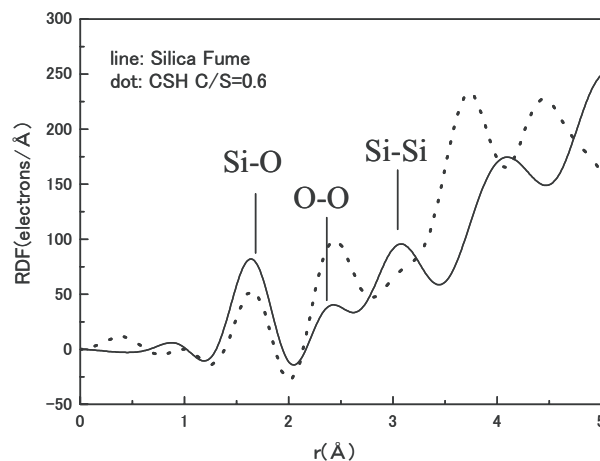


Fig.3 Radial distribution functions of silica fume (solid line) and CSH(dotted line)

Silica fume は、SiO<sub>2</sub> における動径分布を示すものとして、比較のために測定および解析を行なった。CSH における動径分布は、silica fume のそれとは明ら

かに異なっている。CSHの第2ピークは、silica fume (SiO<sub>2</sub>)のそれよりも、 $r$ が大きく、かつピークが高く、ブロードである。これより、この第2ピークは、O-OとCa-Oからなっていると推定される。Ca/Si比が異なるCSHについての解析を行った結果を(図4)に比較表示した。

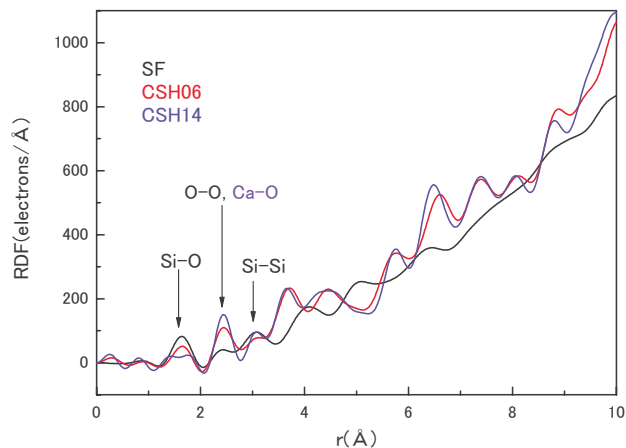


Fig. 4 Radial distribution functions of silica fume, CSH(Ca/Si=0.6) and CSH(Ca/Si=1.4)

Ca/Si比による変化の様子がわかる。すなわち、Ca/Si比が大きくなると、RDFにおける第1ピークが小さくなり、第2ピークが大きくなっている。今後、この理由を考察し、また構造モデルからのアプローチにより、CSHの構造を明らかにし、物性との関係を明らかにしていきたいと考えている。