

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02487

研究課題名(和文) 湿潤下その場分光解析によるケイ酸塩物質のハイドレーション・ケミストリーの深化

研究課題名(英文) Deepening of hydration chemistry of silicates by in-situ analysis under wet conditions

研究代表者

柴田 浩幸 (Shibata, Hiroyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50250824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ酸塩物質の構成元素の溶出メカニズムの解明を目的とし、研究を実施した。CaO-SiO₂の二元系および、同二元系にMgO、FeO、CaF₂もしくはAl₂O₃を添加した三元系の計15種の試料を対象とし、溶出試験を行うとともに、各種分光分析により試料を解析した。その結果、pHの上昇につながるCaの溶出を抑制するためには、シリケートの骨格構造やネットワーク構造の複雑化が有効であることが分かった。また、Ca溶出の律速段階は、表面近傍のCa欠乏層内でのCaイオンの拡散であることを明らかにした。以上、ケイ酸塩物質の水への溶出挙動を解明するとともに、溶出量の抑制に対する第三成分の添加の有効性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国内外の溶出挙動に関する研究の多くは、スラグを想定した複合相を用いた溶出挙動の評価であるのに対し、本研究では高温合成により得られた鉱物単相を試料とした。これにより、シリケートの骨格構造やネットワーク構造とCaおよびSi溶出量との関係の解明や、添加成分の溶出抑制への有効性の理解に至った。ケイ酸塩物質の有効活用を実現するためには、利用環境下での化学耐久性や反応性への多様化するニーズに応える必要があり、本研究を通じて得られた基礎知見は材料設計への指針のひとつになりうる。

研究成果の概要(英文)：This research was performed with the aim of elucidating the elution mechanism of the constituent elements of silicate substances. Elution tests were conducted on a total of 15 types of samples in the CaO-SiO₂ binary system and the ternary system in which MgO, FeO, CaF₂ or Al₂O₃ was added to the binary system, and the samples were analyzed by various spectroscopic analyses. As a result, it was found that the silicate skeleton structure and network structure have a great influence on the Ca elution, which leads to an increase in pH. It was also clarified that the rate-determining step of Ca elution is the diffusion of Ca ions in the Ca-depleted layer near the surface. As described above, the elution behavior of the silicate substance into water was elucidated, and the effectiveness of the addition of the third component for suppressing the elution was shown.

研究分野：高温物理化学

キーワード：シリケート構造 重合度 溶出 ケイ酸塩物質 蛍光イメージング

1. 研究開始当初の背景

鉱物、ガラス、およびその複合体であるスラグを始め、ケイ酸塩物質は種々の組成や形態にて工業的に多くの分野で利用されている。利用環境下での化学耐久性や反応性への多様化するニーズに応えるためには、ケイ酸塩物質の水和反応やそれに伴う構成元素の溶出挙動への理解が欠かせない。しかし、多くの場合は多成分系であること、水和や溶出には溶液の pH、温度が大きく関係することなどから、その現象は複雑であり、溶出メカニズムについての統一見解は無い。鉱物やガラスの水和および溶出挙動における大きな未解決点は、水溶液への溶出時の元素の割合が溶出前のそれと一致しない、すなわちケイ酸塩物質のストイキオメトリーに従わないケースが極めて多いことである。これに関して、何らかの変質層が固液界面に生じ、水和反応を律速している可能性が指摘されている。この変質層の形成に先立ち、水溶液中のプロトンによるケイ酸塩中のカチオンとの交換反応、それに伴う構成元素の溶出、ケイ酸塩ネットワーク構造の切断が起こるとするモデル[1]が提案されているが、その実証は未踏である。また、対象とする系に限定された議論が殆どで、反応過程の制御因子についての包括的な理解は進んでいない。

2. 研究の目的

- (1) 上述の状況を踏まえ、本研究ではケイ酸塩物質の水和反応と、それに伴う構成元素の溶出メカニズムを解明することを目的とする。そこで、種々のケイ酸塩鉱物相を合成し、粉末およびバルク形状の試料を用いて水和・溶出挙動を調査した。
- (2) ケイ酸塩物質と水との界面近傍での局所的な変化を蛍光イメージングにより明らかにすることを目的とし、蛍光試薬を用いた溶出挙動のイメージング法の確立を図るとともに、溶出挙動を調査した。

3. 研究の方法

(1) 粉末およびバルク試料を用いた溶出挙動の評価

表 1 に示すさまざまなシリケートの骨格構造を有する擬二元系および擬三元系のケイ酸塩鉱物を高純度試薬を用いた高温反応により合成した。得られた鉱物相を 53 μm 以下の粉末に調整し、Gao らの確立した手法[2]により溶出試験に供し、溶出に伴う pH および Ca 濃度の時間変化を調査した。また、水との接触界面積を一定に保つことができるバルク試料を用いることで、変質層の形成過程を詳細に調査できると考え、CaO-SiO₂ の擬二元系鉱物については SPS 法によりバルク試料(5×5×1mm³)も作製し、粉末と同様に溶出試験に供した。溶出試験の後、乾燥させた試料を用いて XPS、NMR、SIMS、TEM による評価を実施した。

表 1 対象としたケイ酸塩物質とそのシリケート骨格構造.

System	Mineral Phase	Chemical Formula	Silicate Skeleton Structure
CaO-SiO ₂	alite	Ca ₃ SiO ₅	isolated [SiO ₄] ⁴⁻
	calcio-olivine	γ -Ca ₂ SiO ₄	
	rankinite	Ca ₃ Si ₂ O ₇	dimer [SiO ₄] ⁴⁻
	pseudowollastonite	α -CaSiO ₃	three-membered rings
	wollastonite	β -CaSiO ₃	single chains
CaO-SiO ₂ -MgO	merwinite	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	isolated [SiO ₄] ⁴⁻
	monticellite	CaMgSiO ₄	
	åkermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	dimer [SiO ₄] ⁴⁻
	diopside	CaMgSi ₂ O ₆	single chains
CaO-SiO ₂ -CaF ₂	tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	double chains
CaO-SiO ₂ -CaF ₂	cuspidine	Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂	dimer [SiO ₄] ⁴⁻
CaO-SiO ₂ -FeO	hedenbergite	CaFeSi ₂ O ₆	single chains
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	grossular	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	isolated [SiO ₄] ⁴⁻
	gehlenite	Ca ₂ Al(AlSi)O ₇	
	anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	dimer [SiO ₄] ⁴⁻

(2) 蛍光イメージングによる溶出挙動の評価

OH および Ca²⁺ を検出可能な蛍光試薬として、HPTS および Rhod-5N をそれぞれ選定した。これらの蛍光試薬を共添加した水溶液をケイ酸塩鉱物と接触させた際の挙動を蛍光顕微鏡を用いて撮影し、予め作成した検量線を用いて水溶液中での各イオン濃度を定量評価した。試料には、ガラス相および結晶相の CaSiO₃ を用い、構造の違いが溶出挙動に及ぼす影響を調査した。

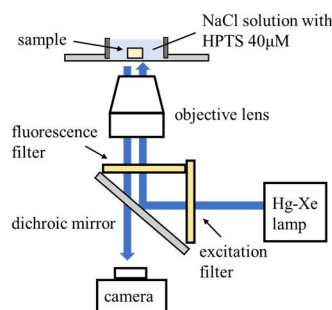


図 1 蛍光イメージングの模式図.

4. 研究成果

(1) 粉末およびバルク試料を用いた溶出挙動の評価

粉末試料による溶出挙動の評価 [3][4]

いずれの鉱物においても、pH は溶出開始直後の 5 分程度で急激に上昇し、その後は概ね一定値を示した。Ca 溶出量が多いほど高 pH を示す傾向にあり、 Ca^{2+} の溶出に伴う OH の生成により pH の上昇を概ね説明可能であることがわかった。そこで、pH の上昇に直結する Ca 溶出量に及ぼす諸因子の検討を行った。図 2 に擬二元系および擬三元系の鉱物相を用いて得られた Ca 溶出率とシリケート構造の重合度の指標である $(\text{NBO}+\text{FO})/\text{T}$ との関係を示す。図中に赤で示した二元系鉱物においては、シリケートによる骨格構造が単純な場合、すなわち $(\text{NBO}+\text{FO})/\text{T}$ が大きい場合には大きな溶出率を示した。一方、シリケートの骨格構造が複雑化するほど、すなわち $(\text{NBO}+\text{FO})/\text{T}$ が低下するほど溶出率は低下した。Ca 溶出率と $(\text{NBO}+\text{FO})/\text{T}$ には概ね直線関係が認められ、シリケートにより形成される骨格構造に強く依存して Ca 溶出量が変化することが明らかとなった。図中の黒色で示した三元系鉱物においては、二元系鉱物と比較し、シリケートの骨格構造が単純な場合、すなわち $(\text{NBO}+\text{FO})/\text{T}$ が大きい場合でも Ca 溶出率が低い傾向が認められた。ネットワークフォーマーとして作用する第三成分の添加により、より複雑なネットワーク構造を形成することで、Ca 溶出量が低減されることがわかった。また、二元系および三元系のいずれの場合も、Ca および Si の溶出量はケイ酸塩鉱物のストイキオメトリーには従わず、Ca が優先的に溶出することが明らかになった。

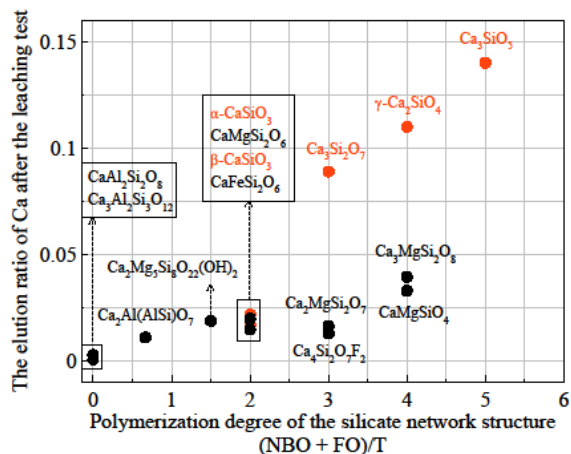


図 2 重合度と Ca 溶出率の関係. 赤プロットで二元系を、黒プロットで三元系鉱物の結果を示す。(Reprinted from Ref. 4 with permission from Springer Nature)

国内外の溶出挙動に関する研究では、スラグを想定した複合相を用いた溶出挙動の評価が多いのに対し、本研究では高温合成により得られた鉱物単相を試料として用いることで、シリケートの骨格構造やネットワーク構造と Ca および Si 溶出量との関係が明らかになった。

(2) バルク試料を用いた溶出メカニズムの検討[5]

粉末試料の場合と比べ、水との接触界面積が極めて少ないため、Ca 溶出およびそれに伴う pH の上昇は緩やかに進行した。Ca および Si の溶出量の時間依存性を最大 48 時間の試験により調査したところ、図 3 に示すように Ca 溶出量は時間の 1/2 乗に従い、Si 溶出量は時間に比例することが明らかになった。また、溶出直後の Ca と Si の溶出量は鉱物相のストイキオメトリーから大きく逸脱し、溶出の進行に伴いストイキオメトリーに近い溶出量を示すこと、シリケートの骨格構造が単純であるほど短時間でストイキオメトリーに近い溶出挙動を示すことがわかった。また、XPS および SIMS により、表面近傍には Ca 欠乏層が存在することが確認された。得られた結果をもとに、溶出メカニズムを検討した結果、Ca は Ca 溶出に伴い表面近傍に形成された Ca 欠乏層内での Ca イオンとプロトンとの相互拡散が、Si は溶出表面における脱離反応が、それぞれ律速段階であることが推測された。また、シリケートの骨格構造が複雑になるほど Ca 欠乏層におけるイオンの拡散が生じにくくなり、溶出速度が低下することが明らかになった。

以上、バルク試料を用いた溶出挙動の調査により、水との接触界面における Ca 欠乏層の形成過程や各成分の溶出の律速段階を明らかにした。

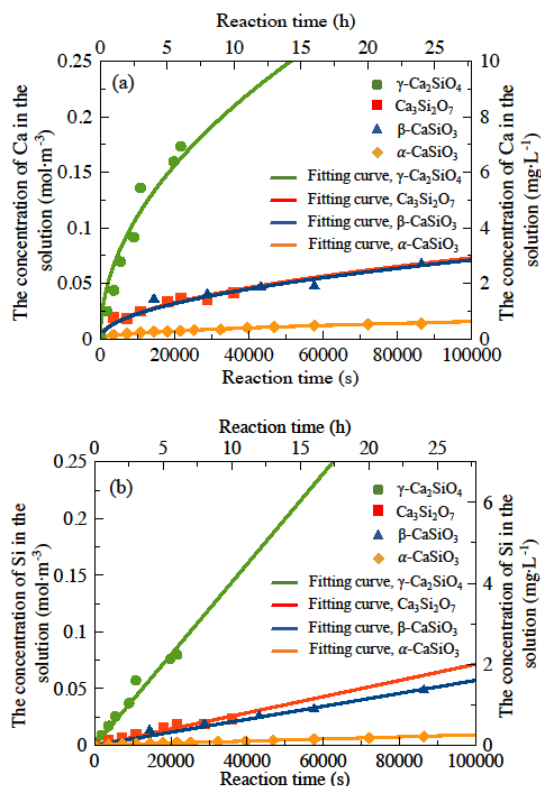


図 3 CaO-SiO₂ 二元系鉱物における Ca および Si の溶出量の時間依存性。(Reprinted from Ref. 5 with permission from Springer Nature)

(2) 蛍光イメージングによる溶出挙動の評価

先述した粉末およびバルク試料を用いた溶出挙動の調査により、pH は Ca 溶出量に強く依存すること、Ca 溶出速度は pH に大きく依存することがわかった。一方、一連の調査では初期の低 pH 環境における高い溶出速度を考慮した評価に至っておらず、より詳細な溶出メカニズムの評価の上では、pH の局所的な変動を加味した Ca 溶出挙動の評価が必要であることがわかった。

そこで、当初は計画していなかった蛍光イメージング法の開発に着手し、水溶液中の pH および Ca 濃度の、ミクロスケールでの水溶液中での挙動の評価に取り組んだ。蛍光観察条件を最適化した結果、pH は 6.5~9.5、Ca 濃度は 0~60ppm の範囲で同時に定量的な評価が可能であることを明らかにした。そこで、ガラス相および結晶相の CaSiO_3 を用いて溶出挙動を比較した結果、いずれの場合も溶出界面近傍で急激に pH が上昇し、徐々に遠方まで高 pH 領域が拡大すること、これと対応するように Ca 濃度も徐々に上昇する様子が捉えられた。観察の一例として、ガラス相を用いた溶出過程における pH の局所分布を図 4 に示す。また、ガラス相は結晶相と比較し Ca の溶出速度が速いことが確認された。ガラス相には、シリケート構造の中に非架橋酸素の割合の多いユニットが一定量存在するため、表面近傍における Ca イオンとプロトンとの相互拡散をより生じやすかったと考えられる。

今後は、これらの溶出イメージングを通じ、pH と Ca イオンとの局所的な変動の時間推移を明らかにし、構造との関連や第三成分の添加の影響を明らかにすることで、溶出挙動のモデル化と包括的な理解へと結び付けることが望まれる。

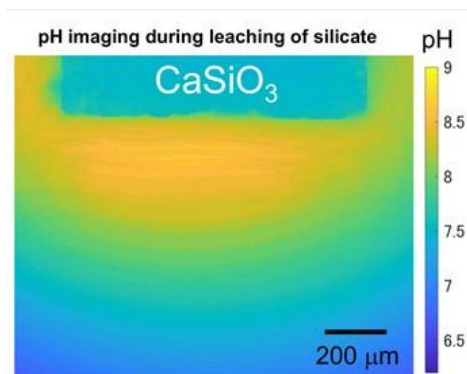


図 4 蛍光イメージング法により得られた CaSiO_3 ガラスの水への溶解時の pH 分布.

参考文献

- [1] Gin et al., Chem. Geol. 440 (2016), 115.
- [2] Gao et al., J. Sustain. Metall., 1 (2015), 304.
- [3] Fang et al., ISIJ Int., 53 (2020), 419.
- [4] Fang et al., Metall. Mater. Trans. B, 53 (2022), 407.
- [5] Fang et al., Metall. Mater. Trans. B, 52 (2021), 1071.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ruan Fang, Kawanishi Sakiko, Sukenaga Sohei, Shibata Hiroyuki	4. 巻 52
2. 論文標題 Effect of the Silicate Skeleton Structure on the Dissolution Kinetics of Calcium Silicate Mineral Phases in Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 1071 ~ 1084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11663-021-02079-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ruan Fang, Kawanishi Sakiko, Sukenaga Sohei, Shibata Hiroyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Effect of the Silicate Structure on Calcium Elution Behaviors of Calcium-silicate Based Mineral Phases in Aqueous Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 419 ~ 425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-263	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ruan Fang, Kawanishi Sakiko, Sukenaga Sohei, Shibata Hiroyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Inhibitory Effect of MgO, FeO, CaF ₂ , and Al ₂ O ₃ Additives on the Dissolution Behavior of Ca from Silicate Mineral Phases into Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 407 ~ 417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11663-021-02376-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中山日菜子, 川西咲子, 川野潤, 柴田浩幸
2. 発表標題 蛍光イメージングによるCaSiO ₃ の水溶液への溶出挙動の可視化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会, 第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fang RUAN, Sakiko Kawanishi, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata
2. 発表標題 Relationship between the Silicate Skeleton Structure and the Dissolution Kinetics of Calcium-Silicate Mineral Phases into Water
3. 学会等名 日本鉄鋼協会, 第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fang RUAN, Sakiko Kawanishi, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata
2. 発表標題 The Preferential Dissolution Behavior of Calcium into Water from the Calcium-Silicate Mineral Phases
3. 学会等名 日本鉄鋼協会, 第179回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川西咲子, Ruan Fang, 柴田浩幸
2. 発表標題 カルシウムシリケート系鉱物の水へのCa溶出挙動に及ぼす結晶構造の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会, 第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fang RUAN, Sakiko Kawanishi, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata
2. 発表標題 Observation of Surface during Dissolution of Calcium-Silicate Mineral Phases into Water
3. 学会等名 日本鉄鋼協会, 第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Shibata, Ruang Fang, Sakiko Kawanishi, Sohei Sukenaga
2. 発表標題 Calcium Elution Mechanism from Silicate-Based Minerals into Water
3. 学会等名 2021 China Symposium on Sustainable Iron and Steelmaking Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi, Hinako Nakayama, Jun Kawano, Takeshi Yoshikawa, Hiroyuki Shibata
2. 発表標題 Ca ²⁺ and pH Imaging during Dissolution of CaSiO ₃ into Aqueous Solution
3. 学会等名 TMS 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>[受賞] 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会ポスター発表奨励賞/中山日菜子 http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/shibata/news/315/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	助永 壮平 (Sukenaga Sohei) (20432859)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	川西 咲子 (Kawanishi Sakiko) (80726985)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関