

炭酸カルシウムの結晶多形に関する 熱的特性評価と定量

丹下 祥之、長西 敦子

ユーザーベネフィット

- ◆ DTG-60により炭酸カルシウムの結晶多形の熱的挙動を確認することができます。
- ◆ FTIRのATR測定によって炭酸カルシウムの結晶多形を短時間で解析できます。
- ◆ 複数の結晶多形が含まれる場合でも、FTIRの微分スペクトルを用いることで近接したピークを分離して定量できます。

■はじめに

CO₂吸収コンクリートは、カーボンニュートラルの実現に向けて活用が期待される革新的な建設資材です。コンクリート中のカルシウムを炭酸化し、炭酸カルシウムとすることでCO₂を取り込み、硬化する過程で固定化させることができます。これにより、地球温暖化の抑制に貢献することができます。

炭酸カルシウムには、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種類の結晶多形があります。粒子径や粒子形状の違いはコンクリートの強度にも影響するため、結晶多形の比率を把握し管理することは重要です。また、CO₂固定化の観点では、熱分析によってCO₂の固定量や固定の長さがわかるため¹⁾、熱的な挙動も重要な情報と言えます。

本稿では、示差熱・熱重量同時測定装置DTG-60を用いて、炭酸カルシウムの結晶多形の定性分析と熱的な特性評価を行い、フーリエ変換赤外分光光度計IRTracer-100を用いて炭酸カルシウムの結晶多形の定量分析を行いました。



図1 DTG-60 (左) とIRTracer™-100 (右) の装置外観

■炭酸カルシウムの結晶多形について

炭酸カルシウムには、三方晶のカルサイト、直方晶のアラゴナイト、六方晶のバテライトの3つの結晶形が存在します。常温・常圧ではカルサイトは安定相であり、アラゴナイトは準安定相、バテライトは不安定相です。このため、炭酸カルシウムを主成分とした天然鉱石として知られている方解石とあられ石は、それぞれ比較的安定したカルサイトとアラゴナイトとなりますが、人工的に製造された炭酸カルシウムには不安定なバテライトも含まれることがあります。

■DTG-60による熱的挙動の確認

炭酸カルシウムの結晶多形の熱的挙動を調べるため、カルサイト、バテライト、アラゴナイトをDTG-60 (図1左) で測定しました。分析条件を表1に示します。

表1 DTG-60の分析条件

装置	: DTG-60
加熱速度	: 10°C/min
温度範囲	: 30°C~1000°C
試料量	: 30 mg
雰囲気	: 窒素

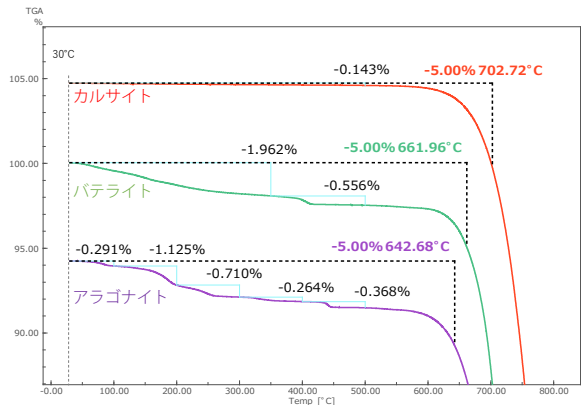


図2 炭酸カルシウム (3種類) のTG曲線

図2には30°Cから800°Cまでの熱重量 (TG) 曲線を示しました。そして、重量が変化しない30°Cにおける各試料の重量を基準として、重量が5%減量した温度を比較しました。各々の温度はカルサイトが702.72°C、バテライトが661.96°C、アラゴナイトが642.68°Cであり、カルサイトが最も耐熱性に優れていることがわかりました。また、500°Cまでにカルサイトは一段階の減量、バテライトは二段階の減量、アラゴナイトでは多段階の減量が起きていることがわかりました。

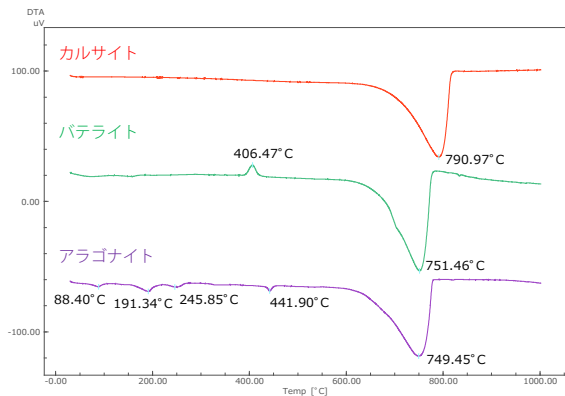


図3 炭酸カルシウム (3種類) のDTA曲線

また、図3には30°Cから1000°Cまでの示差熱 (DTA) 曲線を示しました。30°Cから600°Cまでに見られる吸熱ピークの有無や、750°C以降に見られる脱炭酸過程に伴う吸熱ピーク温度にも差が見られました。

炭酸カルシウムのDTG測定を行うことで、結晶形ごとに異なったTGおよびDTA曲線を示すため、炭酸カルシウムの結晶多形を区別することが可能となります。

■ FTIRによる定量分析

赤外スペクトル測定

従来、セメントの結晶多形分析にはX線回折装置（XRD）を用いた手法が主流でしたが、①分析に用いる試料量が数十mgと少ない②一回の測定が数分で終わるため簡便③非晶質構造の変化が確認できる、という利点で赤外分光法に注目が集まり、コンクリートやセメントの炭酸化反応への応用が期待されています¹⁾。ここでは、DTG-60で測定した炭酸カルシウムの3種類の結晶多形とセメントについて、1回反射ATR法によってスペクトルを測定しました。なお、大気中の水蒸気やCO₂による影響を最小限に抑えるため、装置内部を窒素パージして測定しました。その他の詳細な測定条件は表2に示します。

表2 FTIRの測定条件

装置	: IRTracer-100, MicromATR (Diamond)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 40
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS

図4に3種類の炭酸カルシウムとセメントの赤外スペクトルを示します。同じ振動モードに帰属するピークであっても、結晶多形の違いによってピーク位置が異なる様子が確認できました。また、セメントのみに513 cm⁻¹付近のピークを確認できました。

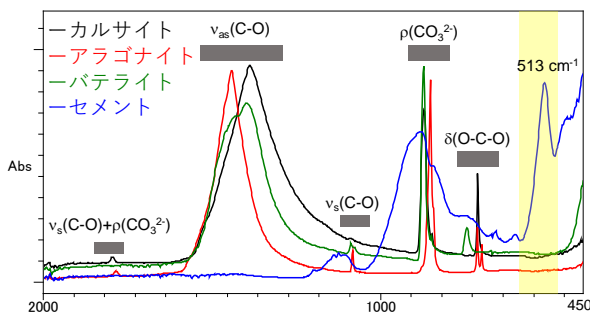


図4 炭酸カルシウムの各結晶多形とセメントの赤外スペクトル (各ピークの帰属は参考文献²⁾を参照)

質量比の定量 (検量線の作成)

炭酸カルシウムの各結晶多形の赤外スペクトルは非常に類似していることが図4を見るとわかりますが、各々のスペクトルに対して、微分による波形分離を行うことで、定量性を失わず各結晶多形の独立したピークを取得することが可能となります。3種類の炭酸カルシウムの赤外スペクトルの二次微分スペクトルと、定量に用いたピーク位置を図5～図7に示しました。

質量比を定量するために、ここでは混合比算出法を用いました。なお、混合比算出法の詳細はApplication News No.A581を参照ください。

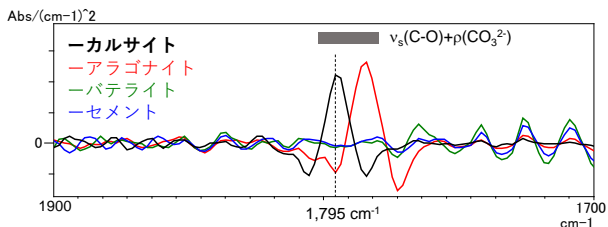


図5 3種類の炭酸カルシウムとセメントの二次微分スペクトルとカルサイトの定量に用いたピーク位置 (1,795 cm⁻¹)

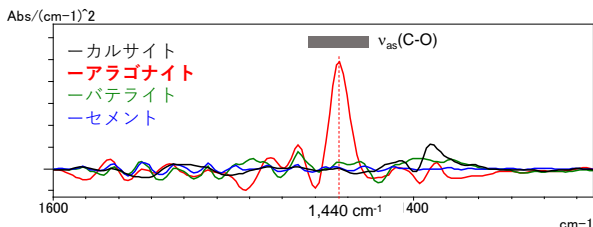


図6 3種類の炭酸カルシウムとセメントの二次微分スペクトルとアラゴナイトの定量に用いたピーク位置 (1,440 cm⁻¹)

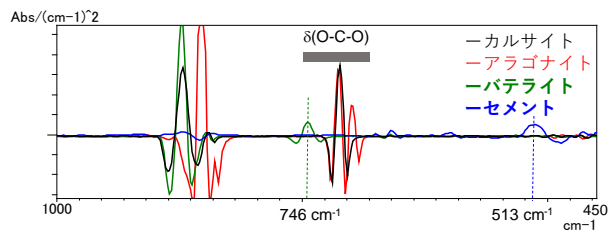


図7 3種類の炭酸カルシウムとセメントの二次微分スペクトルとバテライトとセメントの定量に用いたピーク位置 (740 cm⁻¹, 513 cm⁻¹)

セメント中の各炭酸カルシウムを定量するため、表3には図4に示した各試料を混合した標準試料①～④と、その質量比を示しました。なお、各標準試料は総重量が10 g程度になるように調整しました。

表3 検量線作成用に混合した標準試料と質量比 (%)

	カルサイト	アラゴナイト	バテライト	セメント
①	30%	0%	0%	70%
②	0%	30%	0%	70%
③	0%	0%	30%	70%
④	10%	10%	10%	70%

各試料を3回ずつ測定し、計12スペクトルを用いてセメントに対する各結晶多形の質量比の検量線を作成しました。横軸にはセメントに対する各結晶多形の比率、縦軸にはピーク高さ比で定量を行いました。得られた検量線を図8～10に示します。いずれも0.99以上と良好な相関が得られました。

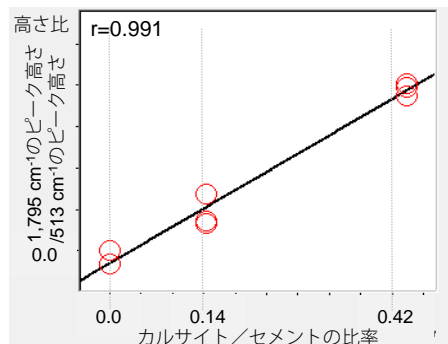


図8 セメントに含有されたカルサイトの検量線

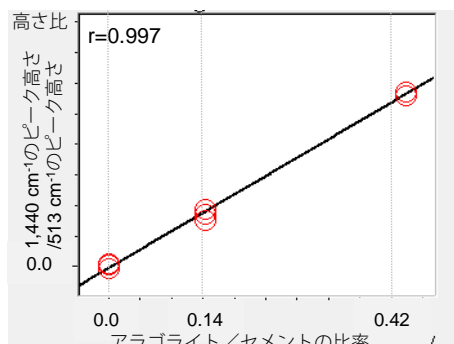


図9 セメントに含有されたアラゴナイトの検量線

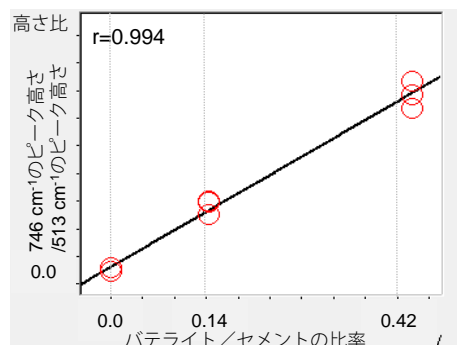


図10 セメントに含有されたバテライトの検量線

質量比の定量（混合比算法）

図8～図10に示した検量線を用いて、模擬試料に含まれる各結晶多形の質量比の定量を行いました。測定の際のばらつきの影響を抑えるため、模擬試料は3回測定しました。検量線を用いて直接得られた各結晶多形のセメントに対する質量比を表4に示します。

表4 模擬試料のセメントに対する各結晶多形の質量比定量結果

	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
1回目	0.191	0.108	0.175
2回目	0.199	0.119	0.243
3回目	0.206	0.084	0.196
平均	0.199 =W _{Cal/Cem}	0.104 =W _{Ara/Cem}	0.204 =W _{Vat/Cem}

混合比算法を使用することにより、異なった結晶多形が含まれる試料に対して、結晶多形毎の質量比定量を行うことが可能となります。

次に、表4に示したセメントに対する各結晶多形の質量比定量結果を用いて、総重量に対する各結晶多形およびセメントの質量比への換算を行いました。換算には、以下の式(1)～(4)を用いました。

$$W_{\text{Cal/Total}} = \frac{W_{\text{Cal/Cem}}}{1 + W_{\text{Cal/Cem}} + W_{\text{Ara/Cem}} + W_{\text{Vat/Cem}}} \times 100 \quad (1)$$

$$W_{\text{Ara/Total}} = \frac{W_{\text{Ara/Cem}}}{1 + W_{\text{Cal/Cem}} + W_{\text{Ara/Cem}} + W_{\text{Vat/Cem}}} \times 100 \quad (2)$$

$$W_{\text{Vat/Total}} = \frac{W_{\text{Vat/Cem}}}{1 + W_{\text{Cal/Cem}} + W_{\text{Ara/Cem}} + W_{\text{Vat/Cem}}} \times 100 \quad (3)$$

$$W_{\text{Cem/Total}} = \frac{1}{1 + W_{\text{Cal/Cem}} + W_{\text{Ara/Cem}} + W_{\text{Vat/Cem}}} \times 100 \quad (4)$$

模擬試料の総重量に対する各結晶多形およびセメントの質量比の実測値と予測値を表5に示します。なお、実測値は模擬試料作製時の各質量を用いて算出しました。

表5 模擬試料の質量比の予測値と実測値

	W _{Cal/Total}	W _{Ara/Total}	W _{Vat/Total}	W _{Cem/Total}
予測値	13.2%	6.9%	13.6%	66.3%
実測値	13.6%	6.8%	11.4%	68.2%

本手法によって、複数の結晶多形が含まれる試料であっても、各結晶多形の質量比を推測することが可能となります。

なお、今回ご紹介したATR法による分析は、プリズムに試料粉末を押し付けるのみで簡便に測定できるため、セメント中の炭酸カルシウムの結晶多形の簡易定量手法として用いることが可能です。

■まとめ

示差熱・熱重量同時測定装置DTG-60を用い、炭酸カルシウムの結晶多形の熱的特性評価を行いました。また、フーリエ変換赤外分光光度計IRTracer-100を用い、炭酸カルシウムの異なった結晶多形について、質量比の定量分析を行いました。

DTG-60を用いた測定では、アラゴナイト<バテライト<カルサイトの順で耐熱性が高いことがわかりました。また、結晶多形ごとにDTA曲線に違いを確認できたため、混合物でなければ、DTA曲線から炭酸カルシウムの結晶多形の区別が可能となります。

IRTracer-100を用いた測定では、結晶多形毎に赤外スペクトルの形状に違いがあることが確認できました。また、赤外スペクトルを微分して混合比算法を適用することで、複数の結晶多形に含まれる試料の各質量比を簡易定量できることがわかりました。

炭酸カルシウムによるCO₂の固定化という新たな付加価値を持ったコンクリートの製造・開発に注目が集まっていますが、その製造・管理には、今回ご紹介した分析技術が活用できます。

<謝辞>

本アプリケーションの作成にあたり、株式会社太平洋コンサルタント ソリューション技術部 評価技術グループに、試料のご提供など多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) 佐伯直彦、栗原諒、丸山一平“赤外分光法を用いた大気二酸化炭素濃度下におけるセメント硬化体表面の炭酸化反応の湿度依存に関する分析”、セメント・コンクリート論文集、Vol. 76, pp.36-44 (2022)
- 2) Sarah Steiner, Barbara Lothenbach, Tilo Proske, Andreas Borgschulte, Frank Winnefeld, “Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite”, Cement and Concrete Research 135 (2020) 106116

<関連アプリケーション>

1. FTIRによるリサイクルプラスチックの定量分析-混合比算法- Application News No.A581

IRXrossおよびIRTracerは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。