

ゾノトライト系軽量硬化体の水熱合成条件の検討および性能評価

佐藤亮太^{*1} 今澤公一^{*2} 山下泰介^{*3} 濱幸雄^{*4}^{*1} 室蘭工業大学 大学院工学研究科環境創生工学系専攻(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)^{*2} 住友金属鉱山シボレックス株式会社 技術部三重分室(〒519-1106 三重県亀山市関町会下 1117-11)^{*3} 住友金属鉱山シボレックス株式会社 技術部(〒105-0004 東京都港区新橋 5-11-3 新橋住友ビル)^{*4} 室蘭工業大学 大学院工学研究科(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

要旨：軽量気泡コンクリート(ALC)はトバモライトを主要構成鉱物とする建築材料であるが、これをゾノトライト系とした場合、より熱収縮特性に優れた建築材料となる可能性がある。しかし、ALC同様に気泡を有して、セメントを主原料としたゾノトライトの水熱合成方法は確立されていない。本研究では、ゾノトライト系軽量硬化体の水熱合成条件の検討と、基礎性状の把握を目的とした。その結果、CaO/SiO₂モル比1.0配合における生成を確認し、210℃および230℃の養生とした場合、養生時間増加に伴いゾノトライトへと転移する傾向を得た。また、ゾノトライトの生成量増加に伴い圧縮強度は低下し、乾燥収縮は低減される傾向を得た。

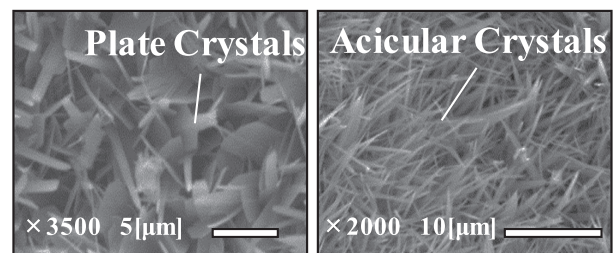
キーワード：ゾノトライト、トバモライト、オートクレーブ養生、前水和方式、X線回折、圧縮強度、乾燥収縮

1. はじめに

近年、環境負荷低減の観点から、建築業界においては建築物の長寿命化は差し迫った課題であり、高耐久建築材料の開発は必要不可欠である。なかでも、セメント、石灰、珪砂などを用いる高温高压蒸気養生、すなわちオートクレーブ養生(AC養生)の珪酸カルシウム系建築材料は、軽量気泡コンクリート(ALC)を筆頭に、その軽量性、断熱性、耐火性、耐熱性を有することから、間仕切り、床、屋根などに現在幅広く利用されている¹⁾。これら諸特性は、主に結晶性の高い珪酸カルシウム水和物であるトバモライト(5CaO・6SiO₂・5H₂O)に起因しており、特に180℃、10気圧のAC養生に供することで生成されることが報告されている²⁾。一方、200~240℃、約40気圧のAC養生とすると、トバモライトから、より結晶性、耐熱性などが優良であるゾノトライト(6CaO・6SiO₂・H₂O)へと転移することが知られている³⁾。これは現在、耐火被覆材として工業的に製造されており、主に建築用の用途に使用されている。Fig. 1に両結晶のSEM観察写真を示す。

Fig. 2に両結晶の結晶構造を示す。ALCの主要構成鉱物であるトバモライトは、5分子の結晶水を有しているため、700℃までに約2%もの加熱収縮を引き起こすとされており、一方でゾノトライトは結晶水が1分子であることから、硬化体とした場合にトバモライト系と比して加熱脱水による結晶の分解で生じる寸法変化が小さくなるため、熱収縮特性の向上が見込める⁶⁾。従って、現在普及しているALCの主要構成鉱物をゾノトライト系とした場合には、より熱収縮特性に優れた建築材料になり得ることが期待される。しかし、セメントを出発原

料とした場合には、セメント中のアルミ成分がトバモライトの結晶化促進のために置換固溶するため、その後のゾノトライトへの転移を抑制し、ゾノトライトが生成されないといわれている⁷⁾。その解決策として、前水和方式を用いることによるゾノトライト系成形体の製造方法⁸⁾



(a) Tobermorite

(b) Xonotlite

Fig. 1 Crystal forms (SEM micrographs)

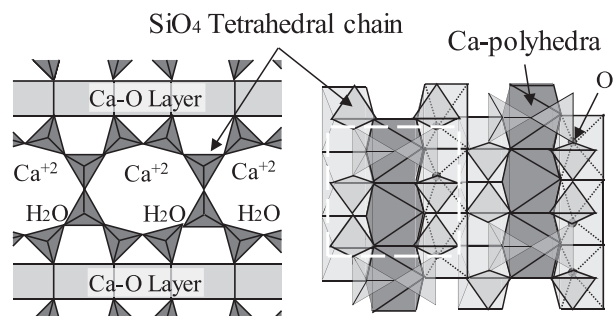
(a) Tobermorite⁴⁾(b) Xonotlite⁵⁾

Fig. 2 Crystal structure

が特許化されているが、その配合および養生条件とゾノトライト系軽量硬化体の基礎性状との関係についての既往研究は僅かであり、工業的製造のためには研究の蓄積が望まれるところである。

本研究では、セメントを出発原料としたゾノトライト系軽量硬化体の工業生産と、建築材料としての実用化を最終目標とした検討の第一段階として、ゾノトライト系軽量硬化体の配合および水熱合成条件の検討と、基礎性状の把握を目的とした。

2. 実験概要

2.1 実験計画

Table 1 に実験計画を示す。ゾノトライト系軽量硬化体の水熱合成条件の検討においては、粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。ゾノトライト生成量の定量分析としては、示差熱重量分析装置 (TG-DTA) を用いた測定方法が報告されている⁷⁾。しかし、トバモライトおよびゾノトライトの脱水ピークが近似しているため、これらを明確に区別することが難しい。そこで本研究では、XRD による回折ピーク強度と SEM 観察による結晶形態との関係から、ゾノトライトの定性分析を行った。また、基礎性状においては、圧縮強度試験、乾燥収縮試験を行った。

2.2 供試体の作製

(1) 使用材料

原料には、早強ポルトランドセメント (密度: 3.13g/cm³、ブレン値: 4620cm²/g)、粉末珪砂 (SiO₂ 純度 92.5%、ブレン値: 3500cm²/g)、工業用の生石灰および消石灰、練混ぜ水には脱イオン水を使用した。また、発泡剤としてアルミニウム粉末を使用した。

(2) 配合

Table 2 に各原料の化学組成、Table 3 に本実験で用いた各原料の配合割合を示す。CaO/SiO₂ モル比 (C/S)

は 0.5 (操業用 ALC のモル比) と 1.0 (一般にゾノトライト生成が容易なモル比³⁾) とし、ゾノトライトおよびトバモライトの生成程度を比較した。各原料に脱イオン水を 70 重量部添加し原料スラリーを得ており、発泡剤としてアルミニウム粉末を 0.07 重量部添加した。

(3) 前水和方式

本研究において用いた前水和方式とは、全原料を混練しスラリー化する前に、セメントと珪酸質原料および水からなる混合物を 10 分間攪拌することを指す。AC 養生では、珪酸質原料と石灰質原料がともに十分に溶解していれば、均一な反応となるため早期に反応は進行する。しかし、実際には珪酸質成分は溶解度が低く、石灰質成分は溶解度が高いため、石灰質成分の溶解量に比して珪酸質成分の溶解量が不足する場合、準安定相である珪酸カルシウム水和物やトバモライトが生成し、ゾノトライトの生成が進み難くなる。従って、前水和方式では、珪酸質成分と石灰質成分の均質な混合、および珪酸質成分の溶解の促進を狙っている。

(4) 供試体作製手順

Table 1 に示す実験計画に従い AC 養生温度および AC 養生時間、C/S を変化させ、全 18 水準を作製した。はじめに、セメントと珪砂に水を加え 10 分間攪拌し (前水和方式)、次に生石灰、消石灰および水を加え 1 分間攪拌する。続いてアルミ粉末を加え、さらに 1 分間攪拌することでスラリーとした。スラリーを耐熱容器に流し込み、ラップで封緘し 65℃ の乾燥機中で 20 時間養生することで発泡硬化させた。養生終了後、多孔質ケーキを取り出し上下および側面をカットし中心部を採った。中心部を採る理由は、内部と表面とで発泡状態の分布が均一でないことが考えられ、その影響を排除するためである。その後、AC 容器に成形した多孔質ケーキを入れ、強制循環型定温乾燥器を用いて所定の温度、時間で AC 養生に供した。また、養生時間は設定温度に達したときを 0 時間としている。本実験では、広範な結果を得るために小型 AC 容器を用いて作製した供試体 (20×20×40mm) と、中型 AC 装置を用いて作製した供試体 (40×40×160mm) を作製した。小型 AC 容器を用いて作製した供

Table 1 Experimental Plan

Series	Ca/Si	Autoclave Curing		Experiments
		Temp (°C)	Time (h)	
Tob.	0.5	180	12, 24	SEM, XRD, Compressive Strength, Drying Shrinkage
		230	12, 24	
Xon.	1.0	180	8, 12, 18, 24*	
		210	8, 12*, 18, 24*	
		230	8, 12*, 18, 24*	
		240	12*, 24*	

Tob. = Tobermorite; Xon. = Xonotlite

Table 2 Chemical composition of raw materials [wt%]

Chemical composition	Cement	Silica Sand	Quick lime	Slaked lime
CaO	65.0	—	96.1	69.9
SiO ₂	20.0	92.5	—	—
Al ₂ O ₃	5.0	1.7	—	—

Table 3 Mix proportions

Composition ratio		Raw material blending (Parts by weight)				
C/S	Al/(Si + Al) (%)	Cement	Silica Sand	Quicklime	Slaked lime	Total
0.5	4.0	21.7	59.2	4.8	14.3	100.0
1.0	4.0	15.8	43.0	10.3	30.9	100.0

試体は 20×20×20mm に成形し圧縮試験を行った。中型 AC 装置を用いて作製した供試体は 40×40×40mm に成形したもので圧縮強度試験を行い、40×40×160mm の供試体では乾燥収縮試験を行った。なお、Table 1 において(*)と記す水準で 40×40×160mm 供試体を作製した。

2.3 実験方法

(1) 粉末 X 線回折(XRD)

XRD による測定により結晶の生成程度を確認した。分析用試料は、AC 養生後の 20×20×40mm の供試体を半分にカットした一方を用い、カットした供試体全体をすり鉢と乳棒を用いて粉碎し、150 μ m 篩いの通過分を得て測定に供した。なお、XRD の測定条件は、Cu-K α 線、管電圧 45kV、管電流 400mA、走査範囲 5~70deg.(2 θ)、ステップ幅 0.02deg. とし、7.8°(トバモライト)、12.6°(ゾノトライト)付近の回折ピーク³⁾に着目した。

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

SEM 観察により結晶形態を確認した。SEM は JCM-5000 NeoScope(JEOL Ltd.)を使用した。分析用試料は、供試体より 10×10×10mm 程度取り出し、乳棒で粗砕する。自然崩壊面を観察面とし、逆面をやすりにかけ、供試体を 2mm 程度に薄く仕上げ、乾燥した圧縮空気ですり粉を除いた。その後 105℃乾燥炉中で 1 日乾燥させ、測定に供した。観察は気泡を中心に行い、1 つの供試体につき少なくとも 5 箇所の気泡を観察し、さらに 1 つの気泡につき少なくとも 10 枚撮影した。

(3) 圧縮強度

圧縮強度試験は、20×20×20mm および 40×40×40mm の供試体を用いて行った。このとき、同一条件の供試体数は 3 本とした。また、供試体中の含水量管理のために、65℃乾燥炉中で 24 時間の乾燥処理を行い、その後 20℃60%の恒温恒湿室で 3 日間静置し、圧縮強度試験を実施した。なお、全供試体において含水率は 2%ないし 3%であった。

(4) 乾燥収縮

40×40×160mm の供試体を用いて、JIS A 1129-3「ダ

イアルゲージ法」に準じ測定した。供試体を 20±2℃ の水中に水面下約 3cm となる様に 3 日間吸水させた後、乾いた布でゲージプラグの頭および供試体の表面を拭き、長さは 0.001mm 単位まで、質量は 0.1g 単位まで測定した。その後、供試体を 20℃60%の恒温恒湿室に静置し、含水率が 40%以下になるまで少なくとも 1 日 1 回以上長さおよび質量の測定を行った。長さの測定は、さらに 3 日間の乾燥収縮率が 0.003%以下となるまで 3 日以内毎に行った。

3. 結果と考察

3.1 配合および AC 養生条件と結晶構造変化の関係

(1) C/S=1.0 の場合

Fig. 3 に XRD の結果を示す。図中の T はトバモライト、X はゾノトライトの回折ピークを示している。180℃AC 養生では、ゾノトライトのピークは認められなかったが、AC 養生時間増加に伴ってトバモライトの回折強度は高くなっており、すなわちトバモライトの生成量が増加していると考えられる。また、210℃、230℃AC 養生とした場合には、AC 養生時間増加に応じてゾノトライトの回折強度が増加していると同時にトバモライトの回折強度は低下していることから、トバモライトからゾノトライトへ結晶転移が進んでいると推察できる。さらに、240℃AC 養生においてはゾノトライトの回折強度が最も高いことが確認された。また、240℃AC 養生の場合、AC 養生時間によるゾノトライトの回折強度の変化はみられなかった。

Fig. 4 に C/S=1.0 の SEM 観察結果を示す。180℃AC 養生においては、AC 養生時間によらず板状構造のトバモライトが認められ、24 時間の AC 養生とした場合でも、明瞭なゾノトライト結晶はみられなかった。210℃、230℃AC 養生では、AC 養生時間が 8 時間の場合、トバモライトがみられるが、養生時間増加に伴ってトバモライトからゾノトライトへと転移する傾向がみられ、XRD の結果と一致している。また、240℃AC

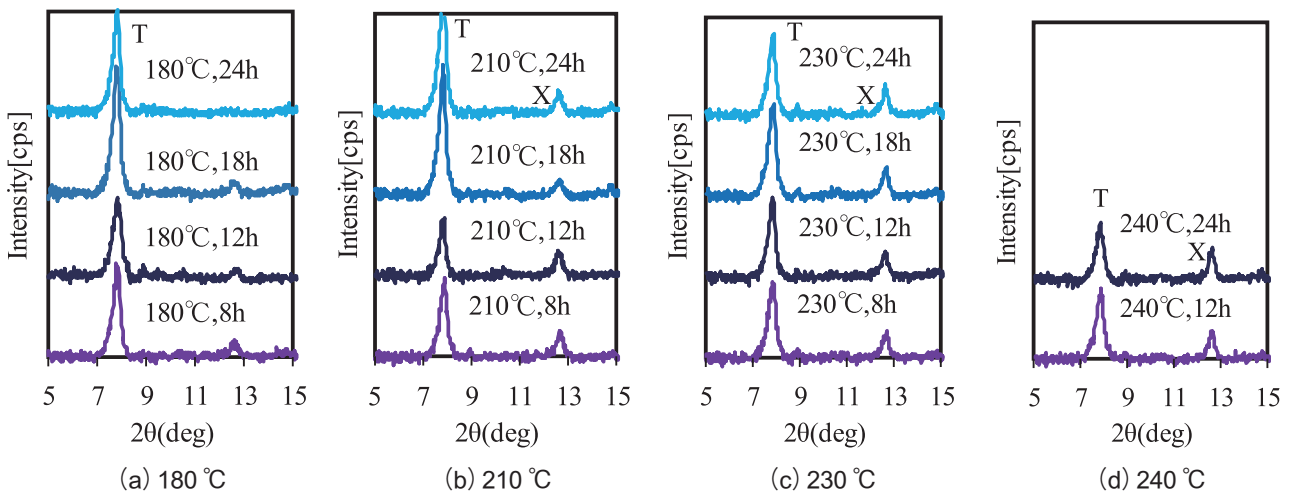


Fig. 3 XRD peaks (C/S=1.0)

養生とした場合には、ゾノタイトの生成が明瞭に確認でき、AC 養生時間が 12 時間と 24 時間では結晶形態に差は殆どみられなかった。

(2) C/S=0.5 の場合

Fig. 5 に C/S=0.5 の XRD の結果を示す。トバモライトの回折ピークはみられたものの、ゾノタイトのピー

クは 230 °C 24 時間 AC 養生において若干みられた程度であり、十分とは言えない。これは、C/S=0.5 においては、前水和方式を用いたとしても珪酸質成分と石灰質成分の反応が十分ではなかったことが原因と考えられる。

Fig. 6 に C/S=0.5 の SEM 観察結果を示す。C/S=1.0 の SEM 観察写真(Fig. 4)に比べ、結晶が全体的に

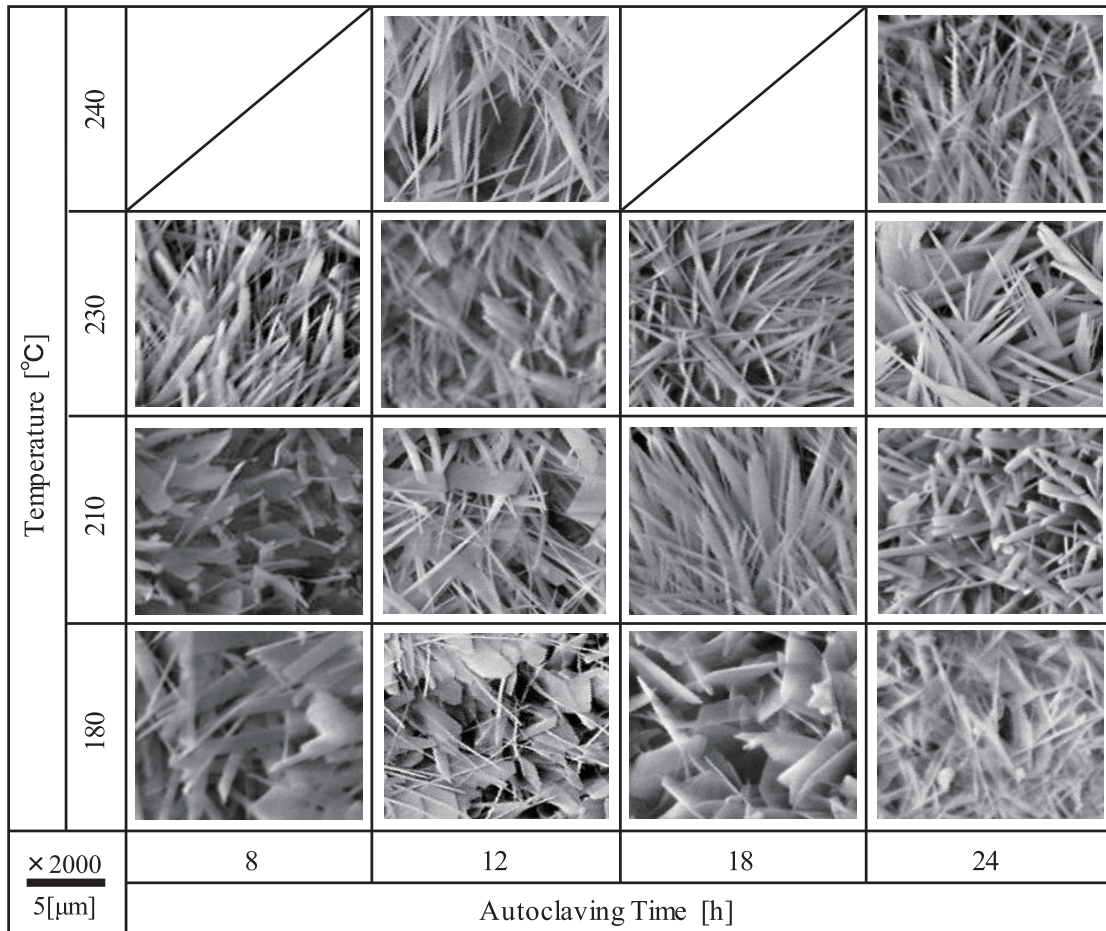


Fig. 4 SEM micrographs with variation of autoclaving conditions (C/S=1.0)

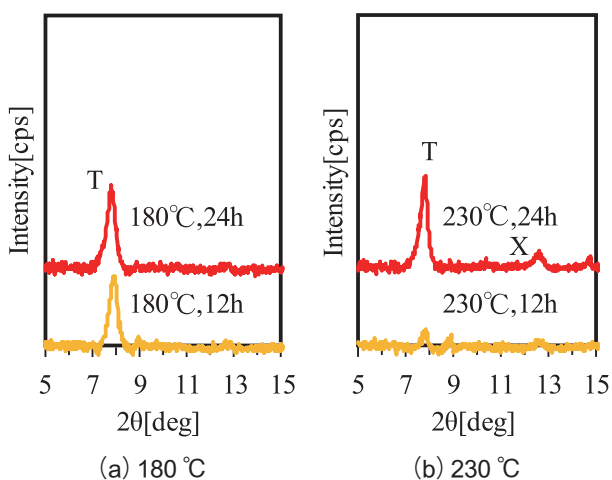


Fig. 5 XRD peaks (C/S=0.5)

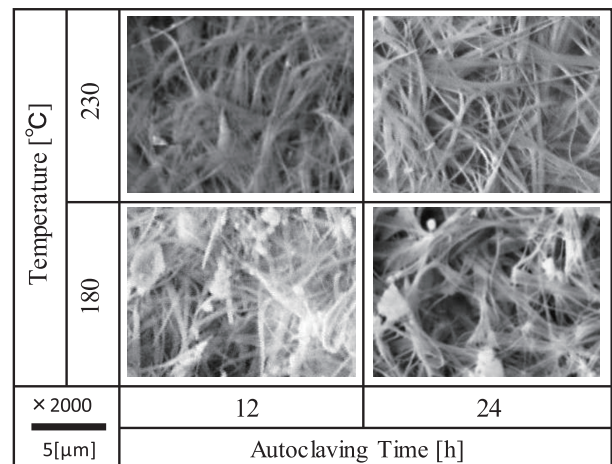


Fig. 6 SEM micrographs with variation of autoclaving conditions (C/S=0.5)

湾曲しており、最高養生温度かつ最長養生時間である 230℃、24 時間においても明瞭なゾノトライトの生成は認められなかった。

3.2 基礎性状の把握

(1) 圧縮強度

Fig. 7 に C/S=1.0、20×20×20mm 供試体の圧縮強度試験結果を示す。なお、供試体の密度は全供試体で 450~500kg/m³ の範囲(ALC の JIS 規格では 450kg/m³ を超え 550kg/m³ 未満)にあり、AC 養生条件による空隙量の差異はないことを確認している。180℃ AC 養生では、AC 養生時間の増加によって強度が増進する傾向が得られた。XRD の結果(Fig. 3)において、AC 養生時間増加に伴ってトバモライトの回折強度が増加している傾向から考えると、結晶質のトバモライトの生成量が増加したことが強度増進に寄与したと考えられる。トバ

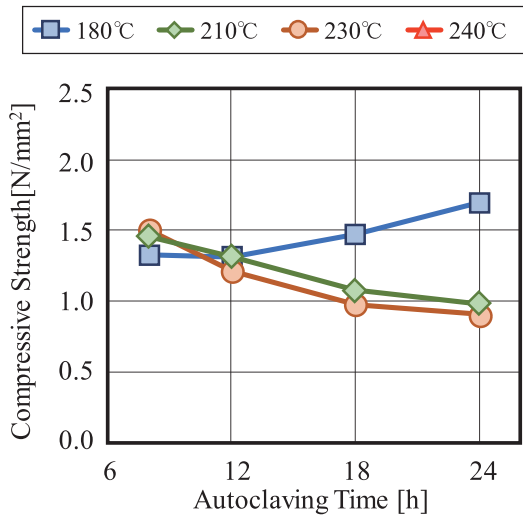


Fig. 7 Compressive strength (20×20×20mm, C/S=1.0)

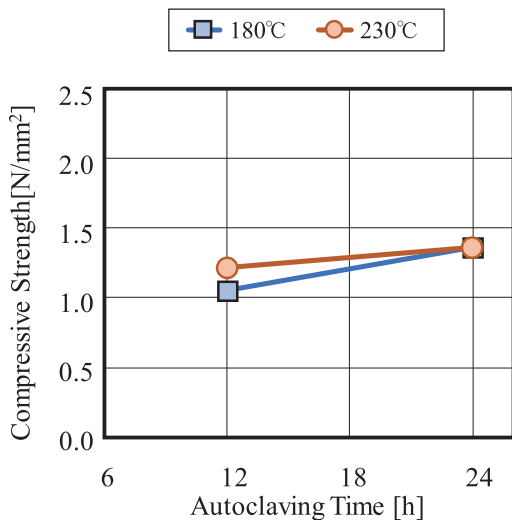


Fig. 8 Compressive strength (20×20×20mm, C/S=0.5)

モライトの生成量と圧縮強度との関係については報告がなされており⁹⁾、本実験の結果とも一致した。一方、210℃、230℃ AC 養生とした場合、AC 養生時間の増加に伴い圧縮強度が低下する傾向が見られた。XRD および SEM 結果(Fig. 3、4)と照合すると、ゾノトライトの生成量が増加するほど、およびトバモライトの生成量が低下するほど強度は低下する傾向を示しており、既往の報告^{例えば 10、11)}とも一致している。しかしこの理由については明らかではなく、これらの理解には供試体中に含まれる各鉱物相および C-S-H の定量評価や、結晶転移に伴う空隙構造などの観点から総合的に検討する必要がある。

Fig. 8 に C/S=0.5、20×20×20mm 供試体の圧縮強度試験結果を示す。180℃、230℃ AC 養生ともに、AC 養生時間増加に伴い圧縮強度が増進する傾向を確認した。ここで、180℃ AC 養生と 230℃ AC 養生を比較すると、AC 時間増加に伴う圧縮強度の増進程度が、230℃ AC 養生の方が小さいのは、230℃ 24 時間 AC 養生において僅かではあるがゾノトライトの生成が認められたためであると考えられる。

Fig. 9 に 40×40×40mm 供試体の圧縮試験結果を示す。ゾノトライトの生成が最も良好であった 240℃ AC 養生の強度が最も低い値をとり、20×20×20mm 供試体による結果と傾向が概ね整合した。

(2) 乾燥収縮

Fig. 10 に乾燥収縮試験の結果を示す。乾燥収縮率は JIS A 5416 「軽量気泡コンクリートパネル」に準拠し算出した。その結果、AC 養生温度の上昇、および AC 養生時間の増加に伴ってゾノトライトの生成量が増加する、という傾向に付随して収縮率の低減が確認された。180℃ 24 時間 AC 養生の供試体において、乾燥収縮率が ALC の JIS 品質である 0.05% 以下よりも大きくなったが、ゾノトライト系とした場合には大幅に乾燥収縮率

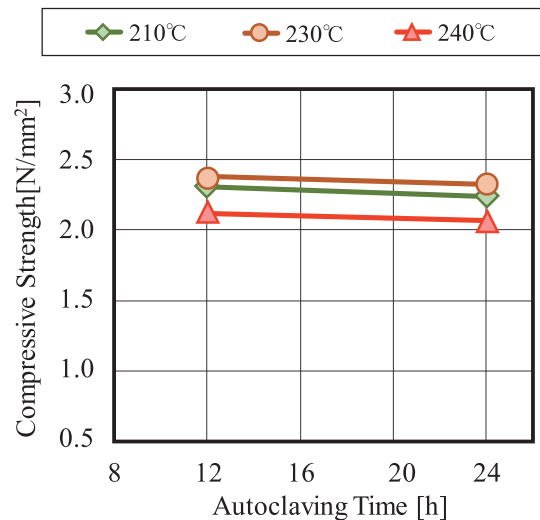


Fig. 9 Compressive strength (40×40×40mm, C/S=1.0)

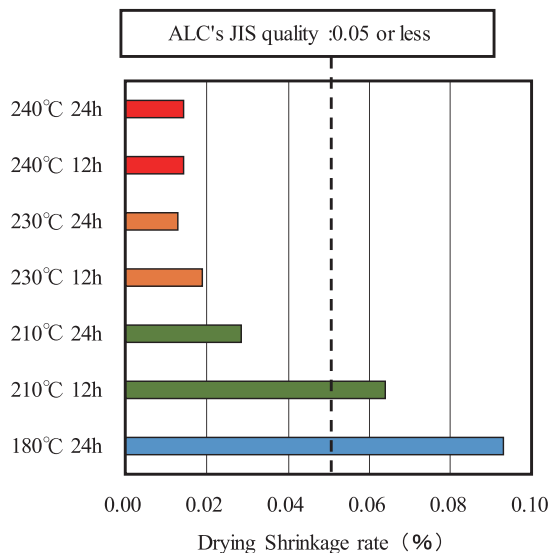


Fig. 10 Drying shrinkage rate
(40×40×160mm, C/S=1.0)

が低減されている。この理由として、セメント系材料の物性は、バインダーの鉱物種類や細孔構造などに大きく左右される¹²⁾が、本研究においても、トバモライトからゾノトライトへの転移、ならびにゾノトライトの生成に伴う細孔構造の変化が大きく影響していると考えられる。

4. まとめ

セメントを出発原料としたゾノトライト系軽量硬化体の工業生産、および建築材料としての実用化を最終目標とし、配合および水熱合成条件の検討と基礎性状の把握を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 前水和方式を用いた場合、C/S=1.0 配合においてはゾノトライトが生成可能である。210℃、230℃のAC養生に供した場合、AC養生時間増加に応じてトバモライトからゾノトライトへと転移する。240℃のAC養生に供した場合、ゾノトライトの生成が顕著であり、AC養生時間による影響は小さい。
- (2) 210℃および230℃のAC養生に供した場合、養生時間増加に伴い圧縮強度は低下した。
- (3) ゾノトライトの生成量が増加するほど乾燥収縮は大

幅に低減される。

謝辞：

本研究の実施に際して、XRDは新日鐵住金株式会社室蘭製鉄所、SEMは室蘭工業大学もの創造系領域機械航空創造系学科清水研究室のご協力のもとに測定した。記して謝意を表す。

参考文献：

- 1) 光田武：オートクレーブ処理と珪酸カルシウム材料、セメント技術年報、41、pp. 9-17 (1987)
- 2) 松下文明ほか：軽量気泡コンクリート (ALC) の耐久性向上、日本建築学会技術報告集、第9号、pp. 29-36 (1999)
- 3) 荒井康夫：セメントの材料科学、大日本図書株式会社、pp. 140-148 (1990)
- 4) 妹尾学ほか：イオン交換、講談社、p. 154 (1991)
- 5) B. Saskia et al. : Crystal chemistry of Xonotlite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$. Part I : Determination of polytypes using X-Ray Powder Diffraction (XRPD), N. Jb. Miner. Abh., Vol. 186, p. 154 (2009)
- 6) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、技報堂出版株式会社、pp. 474-481 (1995)
- 7) 今澤公一：軽量気泡コンクリートパネルおよびその製造方法、日本特許公開公報、特開平 19-169133 (2007)
- 8) 柴田純夫ほか：ゾノトライト系軽量珪酸カルシウム水和物成形体の製造法、日本特許公開公報、特開平 3-141171 (1998)
- 9) 竹本国博：オートクレーブ養生によるセメントの水和、窯業協会誌、73、pp. 91-97 (1965)
- 10) G. E. Bessey : The Chemistry of Cements, Ed. H. F. W. Taylor, Vol. 2, pp. 101-134 (1964)
- 11) 吉井豊藤丸、須藤儀一：高温高压域における $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応と反応硬化体の性質、セメント技術年報、16、pp. 97-108 (1962)
- 12) 松下文明ほか：水蒸気吸着等温線による珪酸カルシウム水和物の細孔構造解析、コンクリート工学年次論文集、28、pp. 599-604 (2006)

INVESTIGATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS CONDITIONS OF THE HARDENED XONOTLITE-BASED LIGHTWEIGHT

Ryota SATO^{*1}, Koichi IMASAWA^{*2}, Taisuke YAMASHITA^{*3} and Yukio HAMA^{*4}

*1 MURORAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Division of Sustainable and Environmental Engineering (27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585, Japan)

*2 SUMITOMO METAL MINING SIPOREX CO., LTD, Engineering Department Mie Division (1117-11, Seki-choege, Kameyama-shi, Mie 519-1106, Japan)

*3 SUMITOMO METAL MINING SIPOREX CO., LTD, Engineering Department (5-11-3, Shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105-0004, Japan)

*4 MURORAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY (27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585, Japan)

ABSTRACT : Autoclaved lightweight concrete (ALC) is a building material with Tobermorite as the major constituent mineral, but when it is regarded as a Xonotlite type, there is a possibility of becoming a building material superior with heat shrinkage characteristics. However, similar to ALC, bubbles are present, and hydrothermal synthesis method of Xonotlite using cement as a main raw material has not been established. In this study, we aimed to establish hydrothermal synthesis conditions of Xonotlite based lightweight cured body and to grasp the fundamental properties. As a result, it is shown that the CaO/SiO₂ molar ratio of 1.0 was confirmed for the formation of Xonotlite. In case of autoclaving curing at 210 °C and 230 °C, the tendency to transition to the Xonotlite with increasing autoclaving time was obtained. Additionally, the compressive strength decrease and drying shrinkage reduce with the improvement of production amount of Xonotlite.

KEY WORDS : Xonotlite, Tobermorite, Autoclaving curing, Pre-hydration method, X-ray diffraction, Compressive strength, Drying shrinkage