

論文 水熱反応におけるケイ酸カルシウム水和物の炭酸化に及ぼす水粉体比の影響

斎藤 豪*1・坂井 悦郎*2・三田 卓*3・大門 正機*4

要旨：本研究では、PC-SiO₂系を主体とするケイ酸カルシウム硬化体の炭酸化に及ぼす水粉体比の影響を検討した。その結果、促進炭酸化により、結晶性水和物を含む水粉体比 0.3 以上の試料でカルサイト以外に、バテライトとアラゴナイトが同定された。また、結晶性水和物の炭酸化は、炭酸化の初期で、1.1nm トバモライトの層間の Ca イオンが選択的に水素イオンとイオン交換することにより、カルサイトが生成し、その後 Ca-O 層中から Ca が離脱して、バテライト、アラゴナイトを生成するものと推察した。

キーワード：水粉体比, 炭酸化, 結晶性水和物, 寸法安定性, CaO/SiO₂比, H₂O/SiO₂比, H₂O/CaO 比

1. はじめに

軽量ケイ酸カルシウム水和物固化体は、軽量性、耐熱性、耐火性、断熱性等の特性を利用して、ALC(軽量気泡コンクリート)等の外壁材、断熱材、保温材、耐火被覆材等に広範に利用されている。また、ケイ酸カルシウム水和物系建材の水熱合成には、出発原料を CaO や Ca(OH)₂ とケイ石微粉末とする方法と、セメントとケイ石微粉末とする方法がある。セメントとケイ石微粉末を主原料とするケイ酸カルシウム水和物系建材の合成では、CaO あるいは Ca(OH)₂ とケイ石微粉末を主原料とする建材と比べて、水粉体比を大きく変化させた材料設計が可能である。一方、近年の住宅の品質確保を背景とした、住宅の高寿命化の要求の高まりから、これらの材料には高耐久化が強く要求されている。ALCの耐久性についても多くの検討がなされ、炭酸化による劣化等が把握されている。しかし、セメント-ケイ石系において水粉体比を変化させた炭酸化に関する研究や、ALCの主要鉱物である 1.1nm トバモライトをはじめとした、水熱反応により合成したケイ酸カルシウム水和物の炭酸化に関する詳細な検討はなされていない。

本研究では、PC-SiO₂系を主体とするケイ酸カルシウム硬化体の炭酸化に及ぼす水粉体比の影響を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

Table1 に使用した普通ポルトランドセメント(以下 OPC) 及び α-石英 (Q) の化学組成を、Table2 にリートベルト法から求めたセメントの鉱物組成を示した。OPC の Blaine 比表面積は 3000cm²・g⁻¹、α-石英の Blaine 比表面積は 3300cm²・g⁻¹ を用いた。高性能 AE 減水剤にはポリカルボン酸系減水剤を用いた。また、増粘剤にはアニオン-カチオン界面活性剤系増粘剤を、消泡剤とあわせて用いた。

Table1 Chemical composition of OPC and α-quartz

	Chemical composition/mass%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	f-Ca
OPC	21.6	5.08	2.93	64.5	1.95	0.4
α	95.9	1.54	0.99	0	0	0

Table2 Mineral composition of OPC
(Calculated by Rietveld method)

Mineral composition/mass%			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A(cubic+ortho)	C ₄ AF
59.08	18.78	6.22	8.85

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 (正会員)

*2 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

*3 (株)ミサワホーム総合研究所

*4 東京工業大学大学院教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

2.2 実験方法

(1) 試料の作製と炭酸化

OPC と α -石英を 5 : 5 の割合で混合し、水粉体比 (W/P) が 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9 (質量比) になるように水量を添加して練り混ぜた。その際、0.2, 0.3 の試料には、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤をそれぞれ粉体に対し 1.0, 0.5mass% 添加した。また、0.5~0.9 の試料には、材料分離を抑制するため、アニオン-カチオン界面活性剤系増粘剤をそれぞれ水に対し 2.0mass% 添加し、消泡剤を粉体に対し 0.01mass% 添加した。得たペーストを $1 \times 1 \times 4$ cm の型枠に入れ、 40°C 、湿度 (RH) 100% の湿空条件下で 10 時間保持、脱型し、 180°C で 8 時間の水熱処理を行った。促進炭酸化を行わない試験体は、多量のアセトンに 20°C の条件下で 30 分浸し、そのままアスピレータ (20°C 、平衡蒸気圧 9.7×10^3 Pa) 内で 30 分間減圧しながら水和停止させた。

促進炭酸化は、炭酸ガス濃度 5vol%, 20°C 、RH=60% で 0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 70 日間行った。炭酸化後の試験体は、同様に多量のアセトンとアスピレータにより水和停止した。その後、それぞれの分析用にアスピレータ (20°C 、平衡蒸気圧 9.7×10^3 Pa) による乾燥と D-乾燥 (平衡蒸気圧 6.666×10^3 Pa) を 24 時間実施した。

(2) 測定方法

試料断面の表面から 1mm (以下、表面部)、1~3mm (中間部)、3~5mm (中心部) をそれぞれ削り、粉碎し、示差熱重量分析 (TG-DTA) により 50~ 950°C の強熱減量を測定した。また、試料中の C-S-H に含まれる結合水量を 50~ 500°C の減量により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量を $405\sim 515^\circ\text{C}$ の減量により、 CaCO_3 の生成量を $600\sim 800^\circ\text{C}$ の減量により測定した。また、粉末 X 線回折法 (XRD) による生成物の同定を、(100) 反射から、1.1nm トバモライト生成の有無を検討した。

エーライト、ビーライトの反応率は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準物質とした、粉末 X 線回折法 (XRD) の内部標準法により未反応量を定量し、計算により求めた。定量には、エーライトでは、 2θ が 51.6°

ならびに 51.9° のそれぞれ (620) ならびに (040) のピークを、ビーライトでは 31.0° の (121) 面のピークを用いて、ステップ速度 $20\text{s}/0.02^\circ$ (2θ) とし、XRD により得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。なお、反応率を算出する際、結合水量による補正を行い、すべて未水和物として求めた。また、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸と 5mass% 炭酸ナトリウム水溶液を用いた選択溶解法¹⁾により、 α -石英の反応率を測定した。エーライト、ビーライトと α -石英の反応率と結合水量の値から、計算により、生成した水和生成物の CaO/SiO_2 比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比および $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ 比を求めた。

3. 結果・考察

3.1 水粉体比による水和生成物

水熱処理 8 時間後の水粉体比を変化させた試料の中心部の XRD パターンを Fig. 1 に示す。図中の T は、結晶性の 1.1nm トバモライト、S は α -石英に含まれる不純物のセリサイトである。水粉体比 0.9, 0.7 では、1.1nm トバモライトのピークが非常に大きかった。また、水粉体比の低下とともに、1.1nm トバモライトのピークは小さくなっており、水粉体比 0.3 では、1.1nm トバモライトのピークは小さかった。水粉体比 0.2 では、1.1nm トバモライトは同定されなかった。なお、いずれの場合も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は同定されなかった。

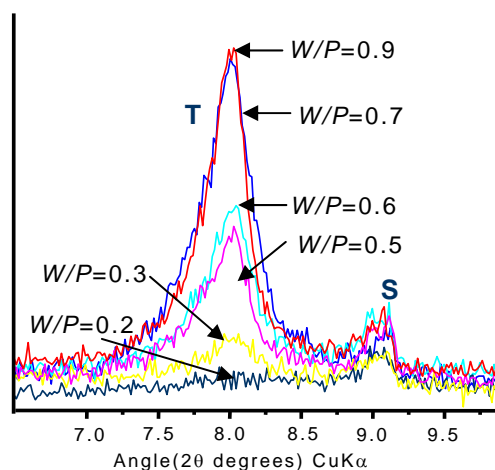


Fig. 1 The effect of W/P ratio on the XRD patterns of autoclaved samples.

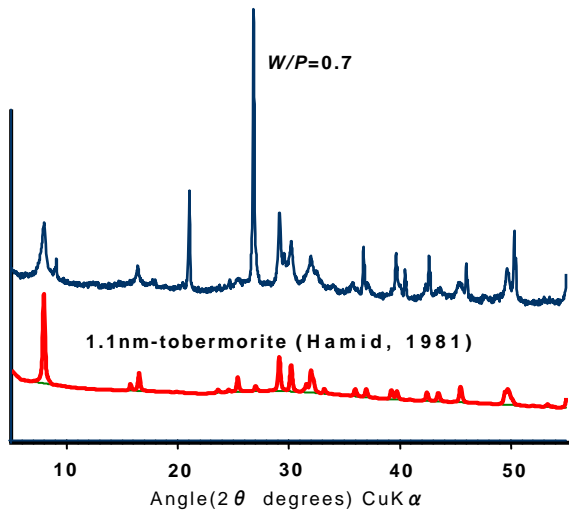


Fig. 2 XRD patterns of 1.1nm tobermorite and the autoclaved sample of W/P=0.7.

リートベルト法によって精密化された 1.1nm トバモライトの結晶構造の XRD パターン²⁾と水粉体比 0.7 の試料の XRD パターンとの比較を **Fig. 2** に示す。1.1nm トバモライトの(100)面では、試料中の水和生成物のピークが、精密化された 1.1nm トバモライトのピークに比べて小さいのに対し、(011)面では試料中の水和生成物のピークが大きくなっていた。また、試料中の水和生成物は、精密化された 1.1nm トバモライトに比べて、(100)面におけるピーク幅が広く、実際の 1.1nm トバモライトの結晶構造よりも、結晶性が低下していることが確認できた。これは、試料の水和生成物中に、OPC 中の Al₂O₃ や SO₃ が含まれているためと推定される。

3.2 α-石英と OPC 中のエーライトとビーライトの反応及び水和生成物の結合水量

Table 3 に、それぞれの水粉体比の OPC 中のエ

ーライト、ビーライトおよびα-石英の反応率と試料中の C-S-H に含まれる結合水量を示す。水熱処理により OPC 中のエーライトは、ほぼ 80%以上の反応率を示し、水粉体比 0.5 以上の試料では 95%以上の高い反応率を示した。また、水粉体比の低下とともにエーライトの反応率は減少し、水粉体比が 0.3 では、0.5 より約 10%程度低い値を示した。ビーライトはいずれも 80%程度の反応率を示し、水熱処理により高い反応率を示したと考えられる。また α-石英は、エーライトの反応率と同様、水粉体比が高くなるにつれて、反応率も高くなった。

Fig. 3 に反応率と結合水量から求めた水和生成物の CaO/SiO₂比と H₂O/SiO₂比の関係を示す。グラフの傾きは、1.1nm トバモライトの H₂O/CaO 比の 1 となっている。1.1nm トバモライト (5CaO·6SiO₂·5H₂O) の CaO/SiO₂比と H₂O/SiO₂比は、どちらも 0.83 である。水粉体比 0.5 以上の試料では、水和生成物の CaO/SiO₂比と H₂O/SiO₂比が、1.1nm トバモライトの CaO/SiO₂比と H₂O/SiO₂比の 0.83 に比較的近い値を示した。すでに **Fig. 1** に示したように、水粉体比 0.5 以上の試料で、大きな 1.1nm トバモライトのピークが確認できるため、ケイ酸カルシウム水和物は、CaO/SiO₂比が低下し、1.1nm トバモライトの CaO/SiO₂比の 0.83 に近づくにつれて、その結晶性を増していくものと考えられる。

水粉体比 0.3, 0.2 の試料中の水和生成物の CaO/SiO₂比は、1.1nm トバモライトの CaO/SiO₂比の 0.83 よりも大きく、水粉体比の低下とともに、水和生成物の CaO/SiO₂比と H₂O/SiO₂比は大きな値を示した。しかし、水和生成物の H₂O/CaO 比は、水粉体比 0.5 以上の試料の H₂O/CaO 比に近い値となり、水粉体比の高低に関わらず、いずれの試料におい

Table 3 Reaction ratio of C₃S, C₂S and α-quartz in the samples and weight loss of H₂O from 50°C to 500°C

W/P	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.9
Reaction ratio of C ₃ S in OPC (%)	79.42	86.72	97.10	97.82	96.87	97.86
Reaction ratio of C ₂ S in OPC (%)	77.24	78.44	85.44	83.41	81.65	82.74
Reaction ratio of α-quartz (%)	21.19	25.89	39.61	40.61	43.38	45.85
Weight loss of H ₂ O from 50°C to 500°C	0.068	0.073	0.084	0.084	0.079	0.086

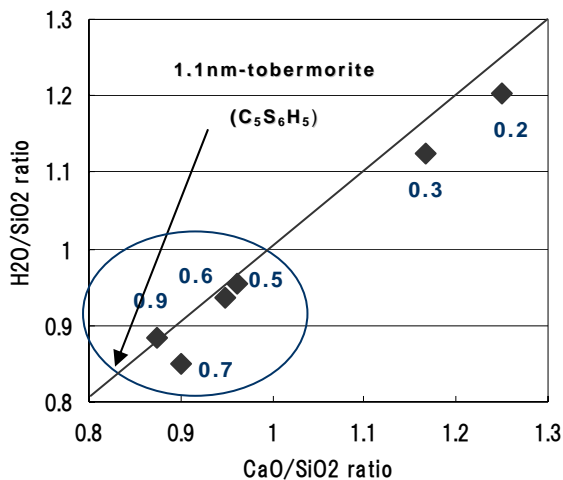


Fig. 3 Relations between CaO/SiO₂ ratio and H₂O/SiO₂ ratio in respective W/P ratio

でも、1.1nm トバモライトの H₂O/CaO 比の 1 に近い値となった。これは、本条件によって生成する水和物は、水粉体比に関わらず、1.1nm トバモライトの組成に近い水和物が生成され、CaO/SiO₂ 比が、結晶性の 1.1nm トバモライトの CaO/SiO₂ 比よりも大きな値をもつ、ゲル状の水和生成物となっても、水和物中の結合水量が増加しなかったためと推定される。

3.3 水粉体比による水和生成物の炭酸化

促進炭酸化 0, 7, 28, 70 日後の水粉体比 0.7, 0.2 の試料の表面部の XRD パターンをそれぞれ Fig. 4(A) ~ (C), Fig. 5(D), (E) に示す。また、Fig. 5(F) に促進炭酸化 70 日後の水粉体比 0.2 の試料の中間部、中心部の XRD パターンを示す。図中の T は、結晶性の 1.1nm トバモライト、S は α-石英に含まれる不純物のセリサイト、C はカルサイト、V、A はそれぞれバテライトとアラゴナイトである。いずれの水粉体比の試料においても、促進炭酸化 1 日目から、カルサイトが生成し、水粉体比 0.7 の試料では、炭酸化 70 日目までピークが緩やかに増大した。水粉体比 0.7 の試料では、カルサイトとともに、同じ炭酸カルシウムの多形である、バテライトが炭酸化 7 日目から生成した。また、アラゴナイトが、14 日目から生成した。それに対し、水粉体比 0.2 の試料では、1 日目に生成した、カルサイトのピークがほ

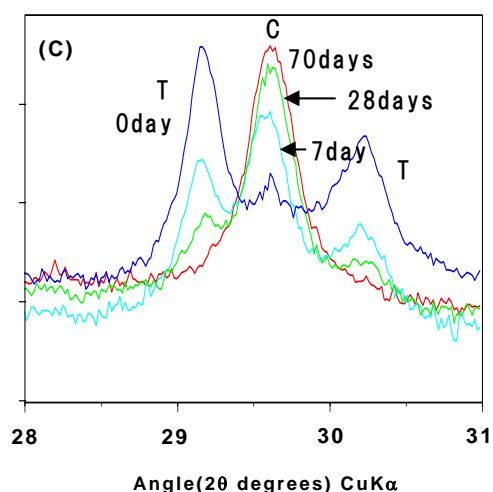
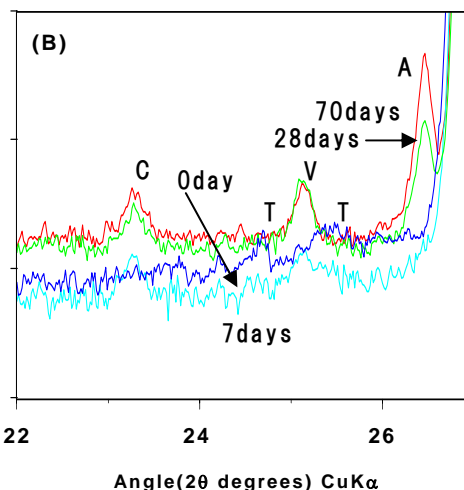
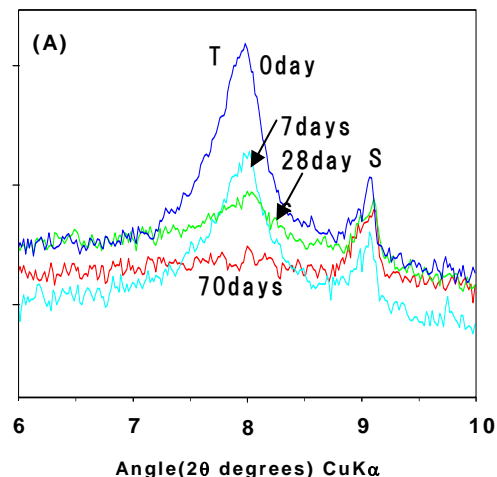


Fig. 4 XRD patterns of the carbonated samples of W/P=0.7.

(A): 6° ~ 10° , (B): 22° ~ 27° , (C): 28° ~ 31°

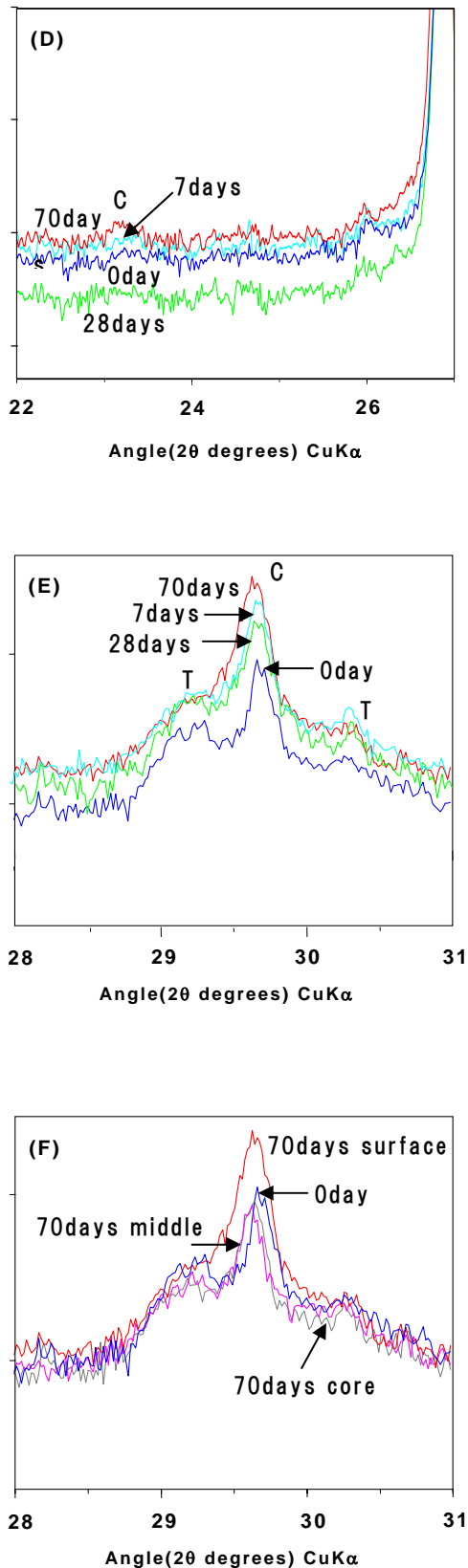


Fig. 5 XRD patterns of the carbonated samples of W/P=0.2.

(D): 22° ~ 27° , (E): 28° ~ 31° (surface)
 (F): 28° ~ 31°
 (surface, middle and core part on the 70th day)

ほとんど変化せず、炭酸化 70 日目まで、バテライトとアラゴナイトは生成しなかった。また、70 日目の中間部と中心部の XRD パターンは、未炭酸の試料とほとんど変化がなく、表面の一部のみが炭酸化していることが確認できた。これは、水粉体比の低下により細孔量が減少し、更に、生成したカルサイトが細孔を埋めたために、炭酸ガスが試料内部まで侵入できなかったためと推定される。

促進炭酸化後の水粉体比を変化させた試料の表面部の XRD パターンから、促進炭酸化による試料中の水和生成物の変化を分析し、Table 4 に示した。いずれの試料においても、1 日目から、カルサイトが生成し、水粉体比 0.3 以上の試料では、バテライト、アラゴナイトの順に炭酸カルシウムの多形が生成した。水粉体比 0.2 の試料では、バテライトとアラゴナイトは生成しなかった。また、水粉体比 0.3 以上の試料では、カルサイト生成後においても、1.1nm トバモライトの (100) 面のピークが減少せず、バテライトの生成とともに、ピークの減少が起こった。

Table 4 Analysis of carbonated samples (surface) with respective W/P ratio

W/P	(1)	(2)	(3)	(4)
0.2	1day			
0.3	1day	3days	3days	7days
0.5	1day	7days	7days	21day
0.6	1day	7days	7days	14day
0.7	1day	7days	7days	14day
0.9	1day	7days	7days	7days

(1) Generation of Calcite

(2) Decrease of tobermorite (100) peak

(3) Generation of Vaterite

(4) Generation of Aragonite

3.4 結晶性水和物の炭酸化反応機構

1.1nm トバモライトの構造と炭酸化に関しては、炭酸化収縮のメカニズムを ²⁹Si MAS NMR によるシ

リケート構造から調べた報告がある。³⁾すでに **Table4** で示したように、カルサイト生成後においても、1.1nm トバモライトの(100)面のピークが減少せず、ピークが減少する日数は、バテライトが生成する日数と一致している。これは、炭酸化の初期において、1.1nm トバモライトの層間の Ca イオンが選択的に水素イオンとイオン交換することでカルサイトが生成し、生成後も、ある程度 1.1nm トバモライトの構造が維持されたためと推察される。また、1.1nm トバモライトのピークが減少する日数が、バテライトが生成する日数と一致したのは、Ca-O 層中から Ca が離脱して、バテライトを生成し、1.1nm トバモライト中のシリケート構造が崩れ、1.1nm トバモライトピークの減少が起こったためと推察される。

4. まとめ

水粉体比が水熱反応によるケイ酸カルシウム水和物の結晶性及び炭酸化に及ぼす影響に関して検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 水粉体比 0.5 以上の試料では、高い 1.1nm トバモライトが確認された。試料中の水和生成物は精密化された 1.1nm トバモライトに比べて結晶性が低下していた。水粉体比 0.3 では、1.1nm トバモライトのピークは小さく、水粉体比 0.2 では、1.1nm トバモライトは同定されなかった。
- (2) 水和生成物の H_2O/CaO 比は、水粉体比の高低に関わらず、いずれの試料においても、1.1nm トバモライトの H_2O/CaO 比の 1 に近い値となった。これは、本条件によって生成する水和物は、水粉体比に関わらず、1.1nm トバモライトの組成に近い水和物が生成され、低水粉体比の試料において、 CaO/SiO_2 比が、結晶性の 1.1nm トバモライトの CaO/SiO_2 比よりも大きな値をもつ、ゲル状の水和生成物となっても、水和物中の結合水量が増加しなかったためと推定される。
- (3) 促進炭酸化により、水粉体比 0.3 以上の試料では、カルサイト以外に、バテライトとアラゴナイトが同定された。水粉体比 0.2 の試料では、カルサイトのみが同定され、バテライトとアラゴナイトは同定されなかった。
- (4) 水粉体比 0.2 の試料では、表面の一部分のみが炭酸化し、それ以上は炭酸化が進行しないことが確認できた。これは、水粉体比の低下により細孔量が減少し、更に、生成したカルサイトが細孔を埋めたために、炭酸ガスが試料内部まで侵入できなかったためと推定した。
- (5) カルサイト生成後も、ある程度 1.1nm トバモライトの構造が維持される。
- (6) 結晶性水和物の炭酸化は、炭酸化の初期で、1.1nm トバモライトの層間の Ca イオンが選択的に水素イオンとイオン交換することにより、カルサイトが生成し、その後 Ca-O 層中から Ca が離脱して、バテライト、アラゴナイトを生成するものと推察される。
- (7) ケイ酸カルシウム水和物固化体を外壁材等として用いる場合、耐炭酸化を考慮すると、水粉体比を 0.3 以下程度とすることが望ましい。ただし、寸法安定性などの観点からは、トバモライトの結晶性も重要であるため、用途等を考慮して決定する必要がある。

参考文献

- 1) 大沢栄也, 坂井悦郎, 大門正機 “フライアッシュセメント系水和におけるフライアッシュの反応率” *Cement Science and Concrete Technology*, No. 53, 96-101 (1999)
- 2) Hamid, S.A. “The crystal structure of the 11 Å° natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}-(OH)_{1.5}] \cdot 1H_2O$.” *Zeits. Krist.* 154, 189- 198. (1981)
- 3) 松下文明 “オートクレーブ養生軽量気泡コンクリートの炭酸化とその対策”, 東京工業大学博士論文 (2004).