

論文 セメントを原料としたゾノトライト合成と定量的評価の検討

今澤 公一*1・堀口 昌利*2・橋高 義典*3

要旨：本研究では、セメントを原料として用い、Ca/(Si+Al)モル比を1.0、Al/(Al+Si)モル比を0.04とし、オートクレーブ養生の保持温度や保持時間を変化させた条件でゾノトライトの合成を行い、XRD、SEM およびTMAを用いてゾノトライトの生成状況を評価した。保持温度が高く、保持時間が長い場合、ゾノトライト(001)面のXRDピーク強度は高くなり、収縮率も小さくなった。また、ゾノトライト(001)面のピーク強度と収縮率との間には高い相関性があり、ゾノトライトの生成状況は、TMAによる収縮率の測定により定量的に把握できることがわかった。

キーワード：ゾノトライト、XRD、TMA、収縮率

1. はじめに

ゾノトライトおよびトバモライトは代表的なケイ酸カルシウム水和物であり、熱安定性に優れた建築材料として広く用いられている。特に、ゾノトライト $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、 1000°C 程度の高温でも熱による収縮が小さく、針状の結晶形態を有するため、軽量で強度の高い成形体を得られる。これらの特徴から、ゾノトライト成形体は高温用の断熱材料として古くから用いられてきた¹⁾²⁾³⁾。

しかしながら、ゾノトライトの合成では、 Al^{3+} がゾノトライトの生成や結晶成長の阻害要因となることから³⁾⁴⁾、化学成分として約5%の Al_2O_3 を含有するセメントを使用することが難しい。そのために、セメントの水和反応により硬化体を形成し、トバモライト合成により生産されるALC(オートクレーブ養生軽量気泡コンクリート)と同様な生産方法は困難であった。

筆者らは、ALCの更なる熱安定性の向上を目指して、セメントを使用したゾノトライトの軽量気泡体の合成方法を研究しており、ゾノトライトの合成にはオートクレーブ養生の保持温度や保持時間の影響を受けることを確認した。ここで、ゾノトライトの合成方法の研究においては、ゾノトライトの生成状況を定量的に把握することが重要となる。しかしながら、ゾノトライトとトバモライトとの合成条件が近いことから、ゾノトライト単一相の実現は難しく⁵⁾、両者は共存した状態となる。現状、ゾノトライトの生成状況は、X線回折(XRD)ピーク強度により求めている。他の方法として、熱重量分析(TG)による質量減少率による算出する方法が提案されている⁶⁾⁷⁾が、ゾノトライトの他にトバモライトなどが混在している場合は、共存するトバモライト結晶のワラストナイトへの変化⁸⁾⁹⁾や炭酸カルシウムの脱炭酸の影響を受

けることから、正確な生成状況を求めることは難しい。

これまでに、合成条件を変化させてゾノトライトとトバモライトとが共存していると考えられる試験体を合成し、熱機械分析(TMA)を用いて収縮率を測定した結果、合成条件ごとに収縮率に差異が見られることがわかった。そこで、試験体のXRDを測定し収縮特性との関係について検討した結果、ゾノトライトのXRDピーク強度と収縮率に高い相関が見られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験の水準

実験は、ゾノトライトとトバモライトが共存する合成条件を見出すためのシリーズ1と、共存する合成条件の詳細検討を行ったシリーズ2として実施した。シリーズ1のオートクレーブ条件を表-1、シリーズ2のオートクレーブ条件を表-2に示す。

2.2 調合

調合は、珪石、セメント、生石灰、消石灰を用い、生石灰/消石灰を質量比で1/3、Ca/(Si+Al)をモル比で1.0、Al/(Al+Si)をモル比で0.04とした。前記した調合に対して、アルミ粉末を質量比で0.0007、水を質量比で0.67として用いた。

なお、使用した原料は以下の通りである。珪石(秩父鉱業製 ブレーン値 $3800\text{cm}^2/\text{g}$)、セメント(住友大阪セメント製 早強ポルトランドセメント)、生石灰(上田石灰製造製)、消石灰(和光純薬工業製 JIS規格品)、アルミ粉末(大和金属粉工業製)。

2.3 合成条件

100mlのプラスチック製カップに、セメント、珪石、所定量の半分の水を加え、葉さじで10分間攪拌し、その後、

*1 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部三重分室 (正会員)

*2 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部三重分室 博(工)

*3 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科建築学域 教授 工博 (正会員)

生石灰、消石灰、残りの水を加え2分間攪拌し、最後に、アルミ粉末を加え1分間攪拌した。攪拌後、直ちにラップで封緘し、乾燥機を用いて60°Cで20hr養生を行った。

養生後の試験体を適当な大きさに成形し、保持温度、保持時間を変化させてオートクレーブ養生を行った。オートクレーブ養生後、速やかに水冷し、オートクレーブ養生後の温度の影響を取り除いた。オートクレーブから取り出し、70°Cで5時間乾燥させたものを試験体とした。なお、シリーズ1では、1hr程度で保持温度まで昇温し、到達後に定めた時間を保持した。それに対してシリーズ2では、保持温度までの到達時間を昇温時間、保持温度に到達してから保持した時間を保持時間として、個別に制御した。

2.4 X線回折 (XRD)

試験体を乳鉢にて150 μ m以下に粉碎し、XRD用の試料とした。XRD装置は(株)リガク製Mini FlexIIを用い、CuK α , 30kV, 15A, 20°/minの条件で測定した。ただし、シリーズ2ではスキニングスピードを2°/minとし、より詳細な分析を行った。ゾノトライトやトバモライトの生成状況は、ゾノトライト(001)面のピーク強度(2 θ =12.6°)、トバモライト(002)面のピーク強度(2 θ =7.8°)を指標として用いた¹⁰⁾。

2.5 電子顕微鏡による観察 (SEM)

試験体の破断面をPtにて蒸着処理を行い、SEM用の試験体とした。SEMは日本電子(株)製JSM-100LVを用いて、加速電圧20kVの条件でゾノトライトやトバモライトの結晶形態の観察を行った。

2.6 熱収縮特性の測定 (TMA)

試験体を8mm×8mm×15mmの大きさに切出して、TMA用の試験体とした。収縮率は、(株)島津製作所製熱機械分析装置TMA-60を用い、5°C/min、空気雰囲気として室温から1000°Cまで測定した。ゾノトライトから β -ワラストナイトに変化する前の室温から700°Cまでの収縮率、および、 β -ワラストナイトへ変化した後の室温から900°Cにおける収縮率を指標として用いた。

3. 結果および考察

3.1 ゾノトライト合成条件の検討 (シリーズ1)

表-1の条件で合成した試験体のXRDのパターンを図-1と図-2に示す。なお、凡例には試験体No., 保持時間の順に表記した。合成条件により、ゾノトライト(001)面のピーク強度(2 θ =12.6°)、トバモライト(002)面のピーク強度(2 θ =7.8°)に差異が見られることがわかる。得られたXRDパターンからピーク強度を読み取り、試験体No.8(230°C-24hr)のゾノトライト(001)面のピーク強度を1として相対値を算出した結果を図-3に示す。保持温度を230°Cとした場合、保持時間に関わらずゾノ

表-1 オートクレーブ条件 (シリーズ1)

試験体 No.	保持温度 (°C)	保持時間 (hr)
1	210	9
2		12
3		18
4		24
5	230	9
6		12
7		18
8		24

表-2 オートクレーブ条件 (シリーズ2)

試験体 No.	保持温度 (°C)	昇温時間 (hr)	保持時間 (hr)
9	210	2	6
10		5	
11		12	
12		2	12
13	5		
14	12		
15	230	2	18
16		5	
17		12	
18		2	6
19	5		
20	12		
21	230	2	12
22		5	
23		12	

トライトの高いピーク強度は高い値を示している。一方、保持温度を210°Cとした場合、保持時間によってゾノトライトのピーク強度は変化する結果となった。

次にSEM観察の結果を写真-1と写真-2に示す。一般にゾノトライトは針状の結晶形態を有していることが知られている。写真-1に示した試験体No.1(210°C-9hr)は板状の結晶形態を示した。写真-2に示した試験体No.5(230°C-9hr)は針状の結晶形態であることから、ゾノトライトの特徴を示していると考えられる結果となった。それに対し、写真-1はゾノトライトとは異なる形態

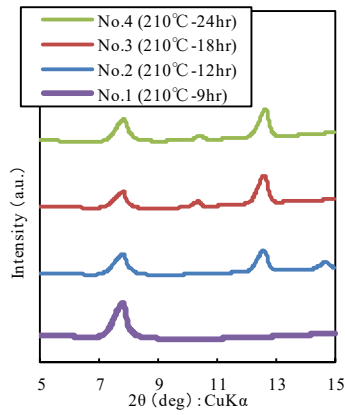


図-1 保持温度 210°Cにおける XRD パターン

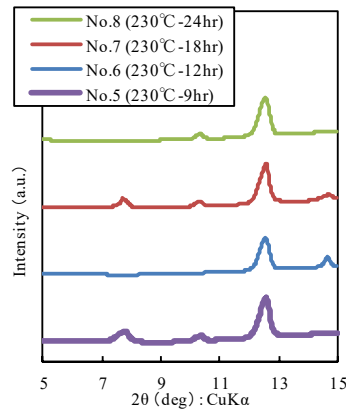


図-2 保持温度 230°Cにおける XRD パターン

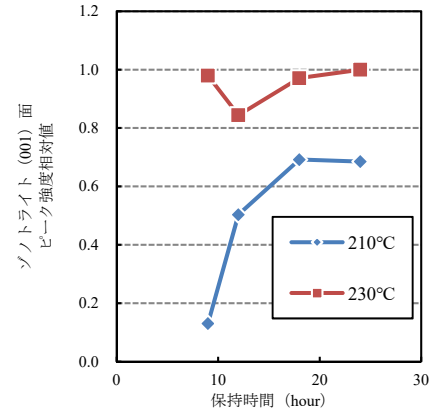


図-3 ゾノトライト (001) 面 ピーク強度相対値

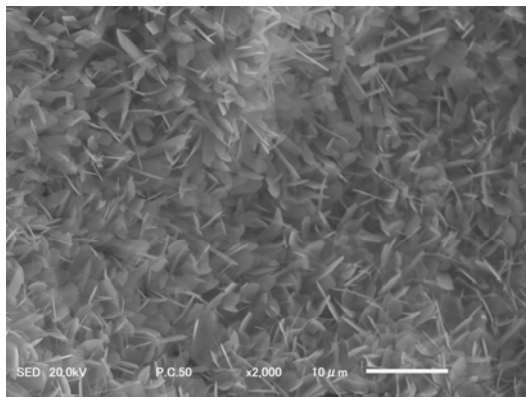


写真-1 試験体 No. 1 (210°C-9hr) の SEM 観察結果

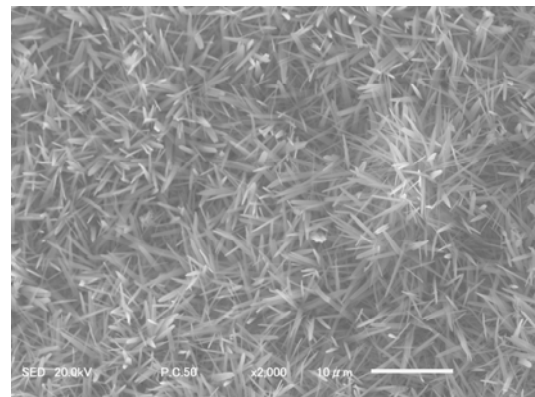


写真-2 試験体 No. 5 (230°C-9hr) の SEM 観察結果

を示しており、トバモライトの特徴を示しているものと考えられる。

3.2 オートクレーブ養生条件によるゾノトライト合成状況の変化 (シリーズ 2)

オートクレーブ保持温度を 210°C と 230°C として実験した結果、230°C では保持時間の影響は小さくゾノトライトが多く生成しているものの、210°C では保持時間によってトバモライトとゾノトライトが共存する結果となった。そこで、ゾノトライト結晶の生成と成長は保持温度までの昇温時間や保持時間にも影響を受けることが想定されることから、表-2 に示す詳細な条件においてゾノトライトの合成を行った。

図-4、図-5 および図-6 に保持温度 210°C として昇温時間と保持時間を変化させた場合の XRD のパターン、図-7 および図-8 に保持温度 230°C として昇温時間と保持時間を変化させた場合の XRD のパターンを示す。なお、凡例には試験体 No.、保持温度、昇温時間、保持時間の順に表記した。合成条件により、ゾノトライト (001) 面のピーク強度 ($2\theta = 12.6^\circ$)、トバモライト (002) 面のピーク強度 ($2\theta = 7.8^\circ$) に差異が見られ、保持温度が高く、保持時間が長いほど、ゾノトライトのピーク強度が大きくなっていることがわかる。一方で、保持温度が低く、

保持時間が短いほど、ゾノトライトのピーク強度は小さくなり、トバモライトのピークも観察された。十分な温度、時間を掛けない場合、トバモライトがゾノトライトに変化せず、ピークが共存している結果が得られた。さらに、保持温度 210°C、保持時間 6hr では、ゾノトライトのピークは観察されず、トバモライトのピークのみ観察されている。

図-9、図-10 および図-11 に保持温度 210°C として昇温時間と保持時間を変化させた試験体の TMA による収縮率の測定結果、図-12 および図-13 に保持温度 230°C として昇温時間と保持時間を変化させた試験体の TMA による収縮率の測定結果を示す。養生条件により、収縮挙動に差異が見られることがわかる。700°C から 900°C 付近の収縮は、ゾノトライトやトバモライトから β -ワラストナイトに変化することに起因すると考えられる。また、室温から 700°C までの収縮については、CSH もしくはトバモライトが存在していることから、吸着水や結晶水が脱水するために収縮していると考えられる。

室温から 700°C までの収縮率は、保持温度 230°C に比べて 210°C の方が大きくなっていることがわかる。また、保持時間が短くなるほど収縮率は大きくなり、保持温度 210°C でより顕著に差が見られる。低い温度、短い時間の

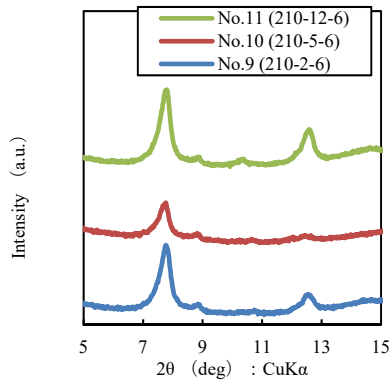


図-4 保持温度 210°Cの XRD

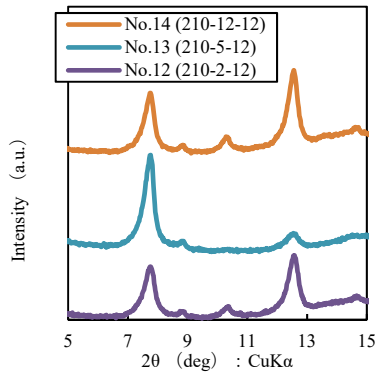


図-5 保持温度 210°Cの XRD

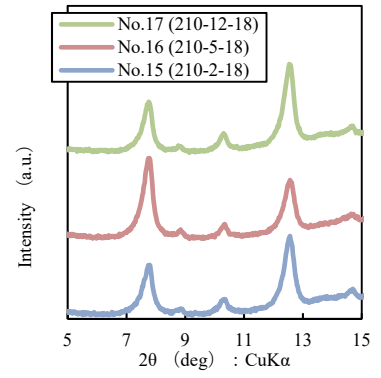


図-6 保持温度 210°Cの XRD

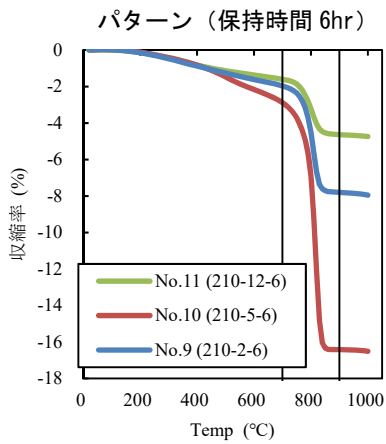


図-9 保持温度 210°Cの収縮率結果
(保持時間 6hr)

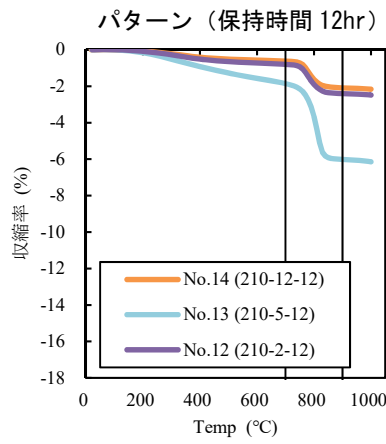


図-10 保持温度 210°Cの収縮率結果
(保持時間 12hr)

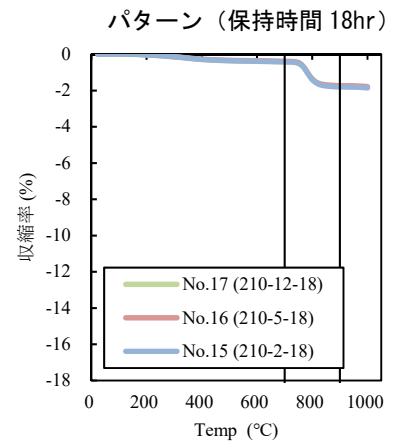


図-11 保持温度 210°Cの収縮率結果
(保持時間 18hr)

条件で、収縮率が大きくなっていることから、CSH もしくはトバモライトが多く存在していると考えられる。室温から 900°Cまでの収縮は、700°Cまでの収縮を除くと、保持時間が短いほど収縮率が大きくなり、保持温度 210°Cでより顕著となっている。言い換えると、保持温度を 210°Cとしても保持時間を 18hr とすることで 700°C から 900°Cにおける収縮率は、保持温度 230°C、保持時間 12hr に近い値となっている。

3.3 X線回折ピーク強度と収縮率との関係

図-14 と図-15 に 3.2 で得られた XRD と昇温時間の関係、図-16、図-17、図-18 および図-19 に収縮率と昇温時間との関係について保持温度をパラメータとして示す。210°C、230°Cの何れの保持温度においても、昇温時間が 5hr の条件でピーク強度が小さく、収縮率が大きくなっていることがわかる。ただし、保持時間が

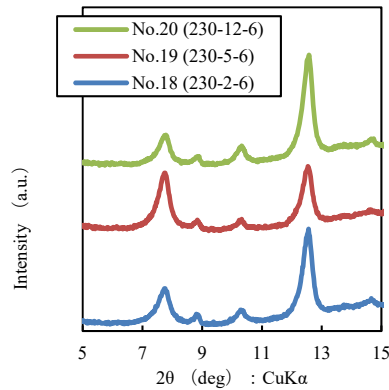


図-7 保持温度 230°Cの XRD

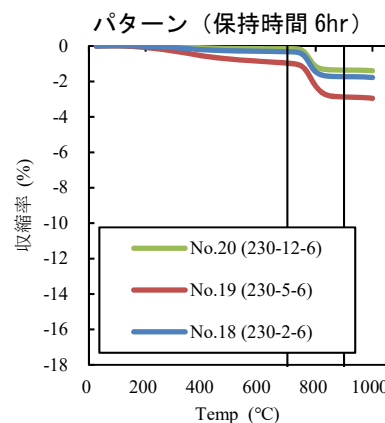


図-12 保持温度 230°Cの収縮率
結果 (保持時間 6hr)

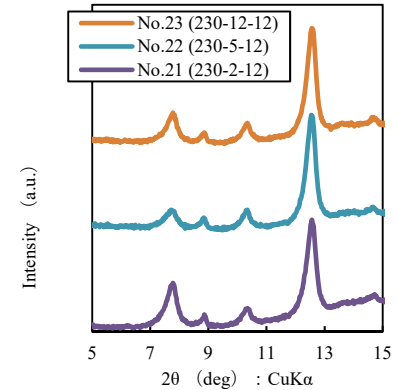


図-8 保持温度 230°Cの XRD

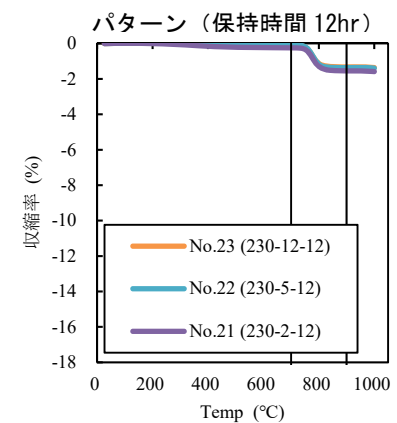


図-13 保持温度 230°Cの収縮率
結果 (保持時間 12hr)

長くなるにしたがって、ピーク強度は増加して、収縮率は小さくなっている。写真-3、写真-4および写真-5に保持温度 210°C、保持時間 6hr として昇温時間を 2, 5, 12hr と変化させた 3 水準の試験体の SEM 写真を示す。昇温 2hr (試験体 No.9) と昇温 12hr (試験体 No.11) の試験体では、板状と針状の結晶が観察された。板状はトバモライト、針状はゾノトライトの形態と考えられる。

一方で、昇温 5hr (試験体 No.10) の試験体は明確な形状の結晶形態となっていないことから、ゾノトライト合成には不十分な合成条件であると考えられる。この原因には、ゾノトライト生成までの前駆体の経路 (トバモライトからゾノトライト, CSH からゾノトライト) の違いによる生成量, 生成速度の差が考えられ⁵⁾, 今後の研究で明確にしていく予定である。

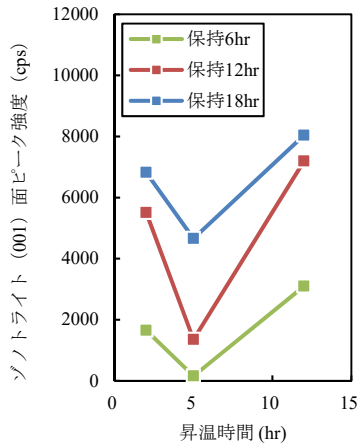


図-14 保持時間とゾノトライトピーク強度の関係 (保持温度 210°C)

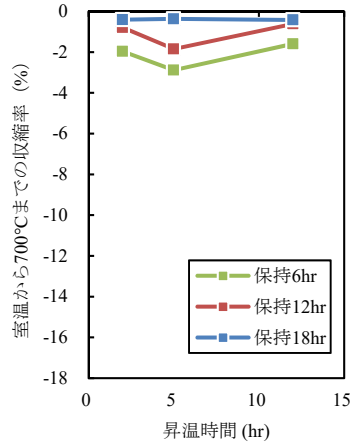


図-16 保持時間と収縮率の関係 (保持温度 210°C)

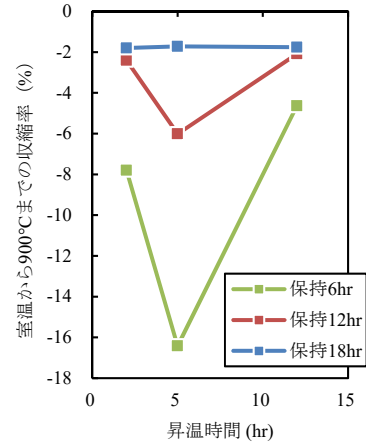


図-18 保持時間と収縮率の関係 (保持温度 210°C)

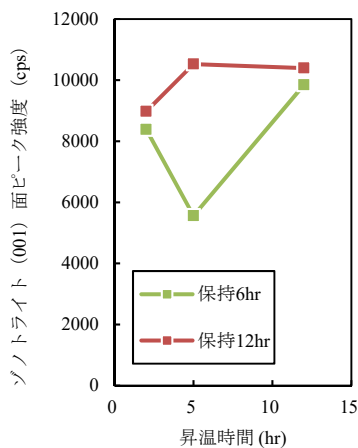


図-15 保持時間とゾノトライトピーク強度の関係 (保持温度 230°C)

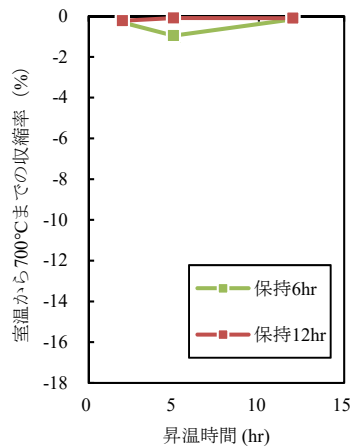


図-17 保持時間と収縮率の関係 (保持温度 230°C)

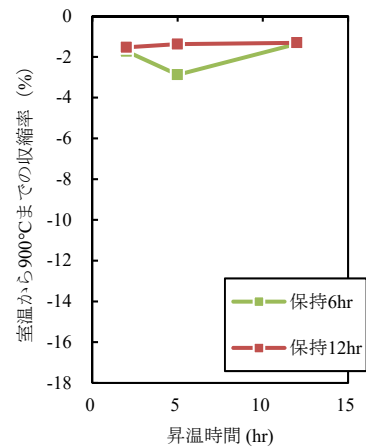


図-19 保持時間と収縮率の関係 (保持温度 230°C)

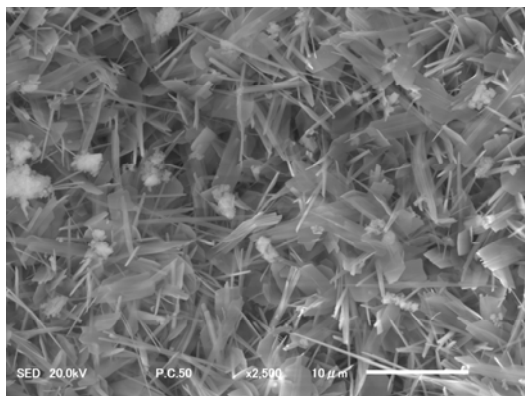


写真-3 試験体 No. 9 (210-2hr-6hr) の SEM 観察結果

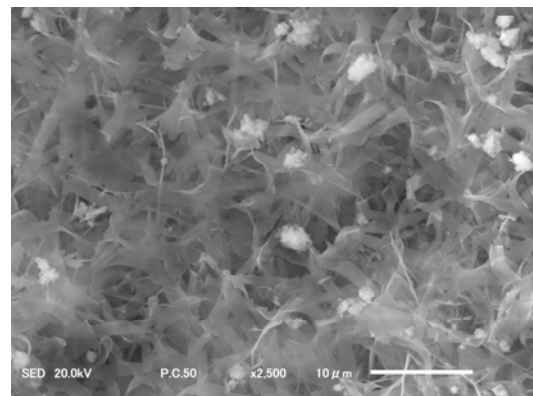


写真-4 試験体 No. 10 (210-5hr-6hr) の SEM 観察結果

図-20 にゾノトライトピーク強度と収縮率との関係を示す。900°Cにおける収縮率と、ピーク強度は高い相関性を示していることがわかる。また、ゾノトライトからβ-ワラストナイトに変化する前の700°Cにおける収縮率に関してもピーク強度と高い相関にあることがわかった。ゾノトライトのピーク強度に表れない、CSHもしくはトバモライトが相当量存在していることから、吸着水や結晶水が脱水するために収縮していると考えられる。図-20 から、700°Cでの収縮はピーク強度が高くなるほど収縮率が0%へ収束し、900°Cでの収縮は収縮率が1%へ収束していることがわかる。言い換えると、室温から700°C

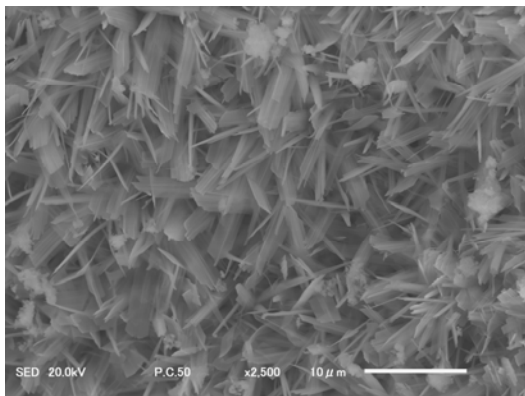


写真-5 試験体 No. 11 (210°C-12hr-6hr) のSEM 観察結果

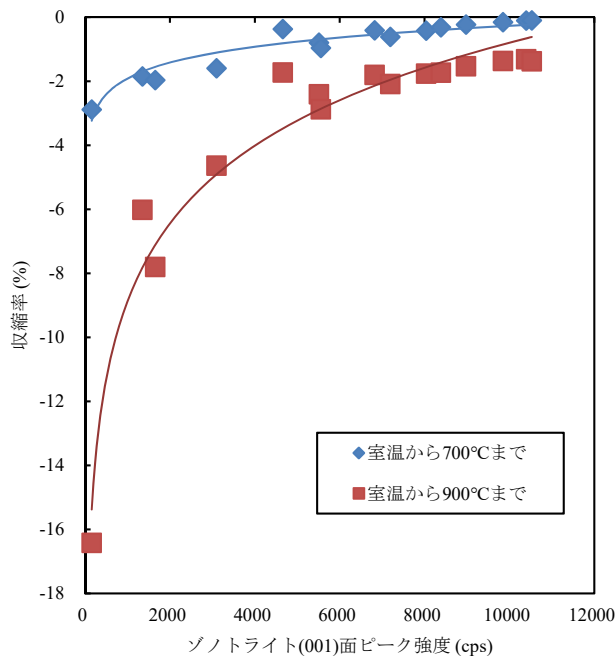


図-20 ゾノトライトピーク強度と収縮率との関係

までの収縮率が0%であり、かつ、室温から900°Cまでの収縮率が-1%程度である条件が最もゾノトライトの生成率が高いと考えられる。

4. まとめ

オートクレーブ養生条件を変化させ、ゾノトライト生成率の異なる試験体を合成し、X線回折、収縮特性を測定した。その結果、以下の項目が明確となった。

- (1) オートクレーブ養生の条件により、ゾノトライトとトバモライトの共存率に差異が見られた。
- (2) オートクレーブ養生の条件により、収縮特性が異なり、保持温度が高く、保持時間が長いほど収縮率は小さくなる
- (3) ゾノトライト(001)面のピーク強度(2θ=12.6°)、700°Cまでの収縮率、および、900°Cまでの収縮率との間に高い相関性があることが判った。ゾノトライト生成率は、熱収縮特性の測定により定量的に把握できることがわかった。

参考文献

- 1) 堀 長生:ゾノトライト系人造木材, 石膏と石灰, No.222, pp.311-318, 1989
- 2) 光田 武:ケイ酸カルシウム水和物の新用途, 石膏と石灰, No.229, pp.464-470, 1980
- 3) 浦部和順ほか:CaO-SiO₂-H₂O系水熱合成に及ぼすミョウバン石の影響, セメント技術年報, 40, pp.47-50, 1987
- 4) 高橋 輝ほか: Xonotliteの水熱合成におけるAl₂O₃の影響, セメント技術年報, 27, pp.41-44, 1973
- 5) 高橋 輝, 林 英雄:ケイ酸カルシウム水和物の結晶生成に及ぼす水熱条件の影響, セメント技術年報, 26, pp.75-84, 1972
- 6) 野間弘昭, 山田英夫:低結晶質ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)からのゾノトライトの合成, No.231, pp.90-104, 1991
- 7) 特願平 1-279568
- 8) 高橋 輝ほか:低結晶性 tobermoriteの形態と熱的挙動, セメント技術年報, 26, pp.58-63, 1972
- 9) 浦部和順ほか:トバモライトの収縮機構とその制御, セメント技術年報, 37, pp.33-36, 1983
- 10) 久保和彦ほか:球状ゾノトライト二次粒子の生成過程, 窯業協会誌, 82, pp.414-419, 1974