

論文 γ -Ca₂SiO₄ を用い低温水熱合成したケイ酸カルシウム水和物硬化体の炭酸化反応

斎藤 豪*¹・坂井 悦郎*²・盛岡 実*³・大門 正機*⁴

要旨： γ -Ca₂SiO₄(γ -C₂S)を混和し、有機繊維の利用が可能な150°Cの水熱反応により合成したケイ酸カルシウム水和物の結晶性と炭酸化反応について検討を加えた。水粉体比が低下すると、また γ -C₂Sの混和量を増加させるとCO₂吸収量は著しく低下し、出発原料としてOPC： γ -C₂S： α -石英を質量比で1：4：5とした場合には炭酸化反応はほとんど進行しなかった。これは、 γ -C₂Sが促進炭酸化養生中に反応し、その際生成する炭酸カルシウムがカルサイトやアラゴナイトと比較して密度の小さなバテライトであることにより、硬化体表面を緻密にするため、その後の炭酸化反応が抑制されると推定した。

キーワード：低温水熱反応、 γ -Ca₂SiO₄、低水粉体比、炭酸化抑制、結晶性水和物

1. はじめに

住宅の屋根材や外壁材には、材料中に繊維を混入した、繊維補強セメント系材料が広く利用されている。これらの材料には、住宅の品質確保に基づいた、より長期の耐久性が要求されているため、工業的には180°Cの水熱反応を利用して、材料中に結晶性の1.1nmトバモライトを生成させることが必要不可欠となっている。また我が国では1990年代まで、これらの材料の補強繊維として、アスベストを頻繁に利用してきたが、その使用が全面的に禁止され¹⁾、現在では、ポリプロピレンやセルロース、ビニロン等の有機繊維が使用されている。この場合には、ほとんどの有機繊維は、その耐熱性を考慮して、水熱温度を、結晶性トバモライト生成の観点から好ましい、180°Cから150°C以下に低下させるため、低結晶性あるいはゲル状のケイ酸カルシウム水和物を含んだ材料として現在は使用されている。従って、これらの繊維補強セメント系材料に、より長期の耐久性を付与するためには、材料中に結晶性の1.1nmトバモライトを含んだ

繊維補強セメント系材料を、水熱温度150°C程度で低温合成する必要がある。

一方で、ALCをはじめとする水熱反応により合成したケイ酸カルシウム水和物系建材では、炭酸化反応によって、ひび割れや収縮をもたらす経年劣化が問題となっているため²⁾、材料に、より長期の耐久性を付与するためには、炭酸化抑制にも優れたケイ酸カルシウム水和物系材料を合成することも望まれている。

以上のことより本研究では、より長期の耐久性を有する水熱処理有機繊維補強セメント系建材の開発を目的として、 γ -Ca₂SiO₄(以下 γ -C₂S)を混和し、150°Cの水熱反応により合成した、ケイ酸カルシウム水和物硬化体中の水和物の結晶性およびその炭酸化反応について検討を加えた。

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)、ケイ石微粉末(α -石英(Q))及び γ -Ca₂SiO₄(γ -C₂S)の化学組成を、**Table2** にリート

*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 電気化学工業株式会社 特殊混和材研究室 主任研究員 工博 (正会員)

*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)

ベルト法から求めたセメントの鉱物組成を示した。OPC, γ -C₂Sおよびケイ石微粉末のBlaine比表面積はそれぞれ 3150cm²・g⁻¹, 3060cm²・g⁻¹および 8000cm²・g⁻¹である。 γ -C₂Sは、工業原料の炭酸カルシウムとSiO₂原料を用い、ロータリーキルンで焼点温度 1450°Cの条件で焼成することにより合成し、焼成後、ダスティングによりBlaine比表面積で 1500cm²・g⁻¹程度となったが、これをさらに粉砕し、3060cm²・g⁻¹としたものを用いた。また、高性能AE減水剤にはポリカルボン酸系減水剤を用いた。

Table1 Chemical composition of OPC, α -quartz (Q) and γ -C₂S(γ)

| Chemical composition/mass% | | | | | | |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | SO ₃ | f-CaO |
| OPC | 21.6 | 5.08 | 2.93 | 64.5 | 1.95 | 0.4 |
| Q | 95.9 | 1.54 | 0.99 | 0 | 0 | 0 |
| γ | 35.0 | 1.7 | 0.1 | 61.9 | 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 |

2.2 実験方法

(1) 試料の作製と炭酸化

OPCを γ -C₂Sで、20, 40, 60, 80, 100% (質量比) 置換した石灰質材料(OPC+ γ -C₂S)と、ケイ石微粉末とを 5:5 の割合で、水粉体比(W/P)は 0.5, 0.3 (質量比)とし、手練りで3分間混合した。水粉体比が 0.3 の場合には、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を粉体に対し 0.5mass%添加した。得たペーストを 1×1×8cmの型わくに入れ、40°C RH=100%の湿空条件下で 10 時間保持、脱型し、150°Cで 8 時間の水熱処理を行った。試験体は、多量のアセトンに 20°Cの条件下で 30 分

浸し、浸した状態のままアスピレータ(20°C, 平衡蒸気圧 2.33×10³Pa)により 30 分減圧して水和停止した。

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, 56, 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 2.33×10³Pa)による乾燥とD-乾燥(平衡蒸気圧 6.666×10⁻²Pa)を 24 時間実施した。

(2) 測定方法

1×1cmの試料断面の表面から 1mm(以下, 表面部分), 1-3mm(中間部分), 3-5mm(中心部分)をそれぞれ削り、粉砕し、50-950°Cの減量を示差熱重量分析(TG-DTA, マックサイエンス製 WS002)により測定した。また、Ca(OH)₂の生成量は 405-515°Cの減量から、CaCO₃の生成量は 600-800°Cの減量から計算により求めた。また、粉末X線回折法(XRD)による生成物の同定と、1.1nmトバモライトの(002)反射から、その生成の有無を検討した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による硬化体破断面の微細組織を観察した。

3. 結果・考察

3.1 水粉体比による水和生成物の変化

γ -C₂Sを混和したOPC-Q系において、150°C, 8 時間の水熱処理をし、水粉体比を 0.5, 0.3 と変化させた場合のXRDパターンをそれぞれ、**Fig.1**, **Fig.2**に示す。図中のTは、結晶性の1.1nmトバモライト、Cは準結晶性のC-S-H相で、CaO/SiO₂比が 1.5-2.0 の組成をもつC-S-H(II), 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 0.5 においては、OPCを γ -C₂Sで置換するにつれて、1.1nmトバモライトの(002)面のピークが大きくなり、 γ -C₂S置換率 80%(図中 γ _80%と表記)においてピークが最大となった。

また、W/P=0.3 の場合は、 γ -C₂S置換率が 0 と 100%では、1.1nmトバモライトのピークは確認できていないが、W/P=0.5 と同様に、OPCを γ -C₂Sで置換すると 1.1nmトバモライトの(002)面のピ

ークが大きくなり、 γ -C₂S置換率 80%においてピークが最大となった。筆者らは、水熱温度 180°CのOPC-Q系において、材料の水粉体比を低下させることは、1.1nmトバモライトの生成を著しく妨げることを既に報告している³⁾。しかし、 γ -C₂Sを混和すると、水粉体比を低下させた場合においても、結晶性トバモライトの生成が促されている。なお、また水熱養生下において、水粉体比 0.5 では見られなかった、C-S-H(II)がすべての試料で確認され、置換率 100%で最も大きなピークとなっている。また、いずれの場合もCa(OH)₂は同定されなかった。

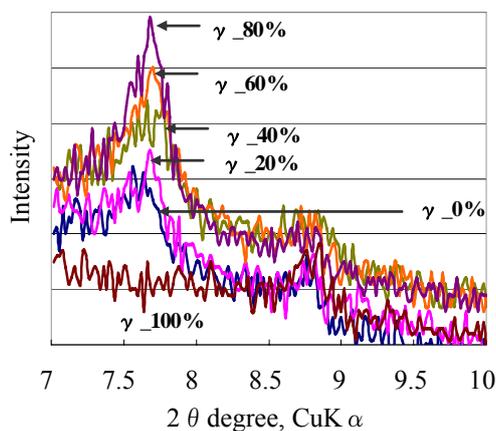


Fig.1 XRD patterns of the samples replaced by γ -C₂S at W/P=0.5 between 7° and 10°

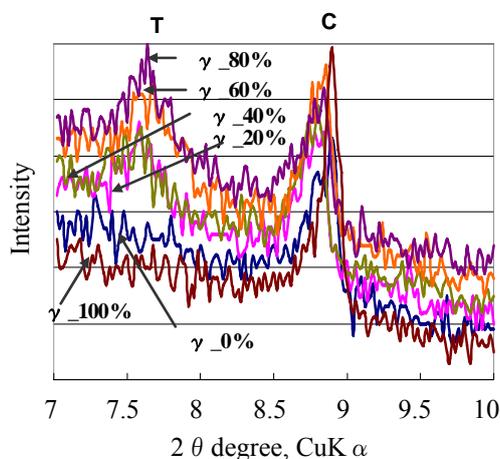


Fig.2 XRD patterns of the samples replaced by γ -C₂S at W/P=0.3 between 7° and 10°

3.2 炭酸カルシウムの生成量

促進炭酸化後の水粉体比 0.5, 0.3 における、 γ -C₂Sの置換率を変化させた試料中(表面部分)の炭酸カルシウム生成量をFig.3に示す。炭酸カルシウム生成量は、水粉体比 0.5 では、 γ -C₂S置換率 0, 40 および 80%いずれの試料においても、炭酸化 14 日まで緩やかに上昇し、その後一定の値を示したため、試料内部においても炭酸化が進行しているものと推定される。 γ -C₂Sの置換率が 0%と 40%は、ほぼ同様に炭酸化が進行し、炭酸カルシウム生成量も等しい値となったのに対し、 γ -C₂S置換率 80%では、多少CaCO₃生成量が増加している。

水粉体比 0.3 の場合は、水粉体比 0.5 の場合と比べて、炭酸化が緩やかに進行し、置換率 80%では、炭酸化 28 日まで、置換率 0, 40%では 70 日まで生成量が増加した。また、水粉体比 0.5 の場合と同様、 γ -C₂Sの置換率 0%と 40%は、ほぼ同様に炭酸化が進行している。しかし、 γ -C₂Sの置換率 80%では、水粉体比 0.5 の場合と異なり、CaCO₃生成量が大幅に小さくなり、炭酸化 70 日の生成量は、試料重量全体の 5%程度で、試料表面においても、ほとんど炭酸化は進行していない。このように、水熱温度 150°Cで水粉体比 0.3、 γ -C₂S置換率 80%の試料は、著しく優れた炭酸化抑制効果を示している。

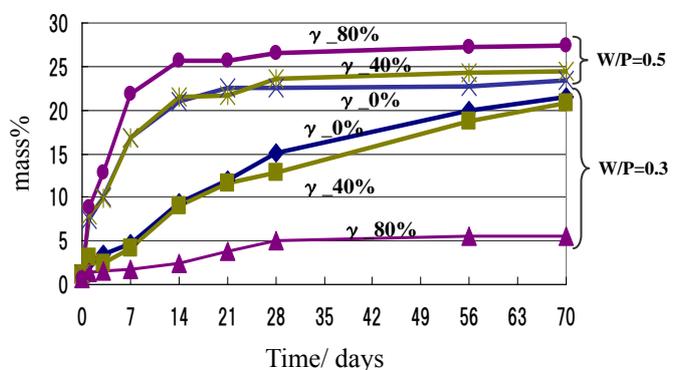


Fig.3 The amount of CaCO₃ from weight loss from 600°C to 800 °C

3.3 炭酸化による水和生成物に及ぼす水粉体比の影響(XRD)

促進炭酸化中の水粉体比 0.5 と 0.3 において、 γ -C₂S置換率を 0, 40 および 80%とした試料の表面部分における 1.1nm トバモライト, 各種炭酸カルシウム, C-S-H(II)および γ -C₂Sのピーク強度の変化をそれぞれFig.4(a)-(c), Fig.5(a)-(c)に示す。

1.1nm トバモライトは(002)面を, C-S-H(II)は(100)面を, γ -C₂Sは(130)面を, カルサイト, バテライトおよびアラゴナイトはそれぞれ, (104)面, (110)面, (111)面のピークを用いた。

水粉体比 0.5 と 0.3 の γ -C₂Sを含まない試料(置換率 0%)では, ともに促進炭酸化 1 日目からカルサイトが生成した。水粉体比 0.5 では, 炭酸化 7 日目から 1.1nm トバモライトのピークの減少し, バテライトおよびアラゴナイトが生成した。また水粉体比 0.3 では, 1 日目からC-S-H(II)のピークの減少とともに, バテライトが生成し, また, 3 日目から 7 日目にかけて, 1.1nm トバモライトのピークの減少とともに, 再びバテライトピークが増加し, 21 日目からアラゴナイトの生成が確認された。

一方, γ -C₂Sを含む試料(置換率が 40%および 80%)では, 水粉体比 0.3, 置換率 80%の試料を除くと, 置換率 0%と同様に炭酸化 1 日目からカルサイトが生成した。また, 水粉体比 0.5 の γ -C₂S置換率 40%および 80%では, 1.1nm トバモライトのピークが減少した炭酸化 14 日目および 7 日目から, アラゴナイトの生成が確認された。バテライトは, 1.1nm トバモライトピークの減少が生じていない炭酸化 1 日目から, 水粉体比 0.3 で γ -C₂Sの置換率 40%では 14 日目から, 80%では 7 日目から, γ -C₂Sのピーク減少とともに生成が確認された。水粉体比 0.3, γ -C₂Sの置換率 80%の試料では, 1.1nm トバモライトのピーク減少やカルサイトやアラゴナイトの生成が確認できなかったことから, 本実験の促進炭酸化条件においては, γ -C₂Sの炭酸化によって生成する炭酸カルシウムは主にバテライトであると推定

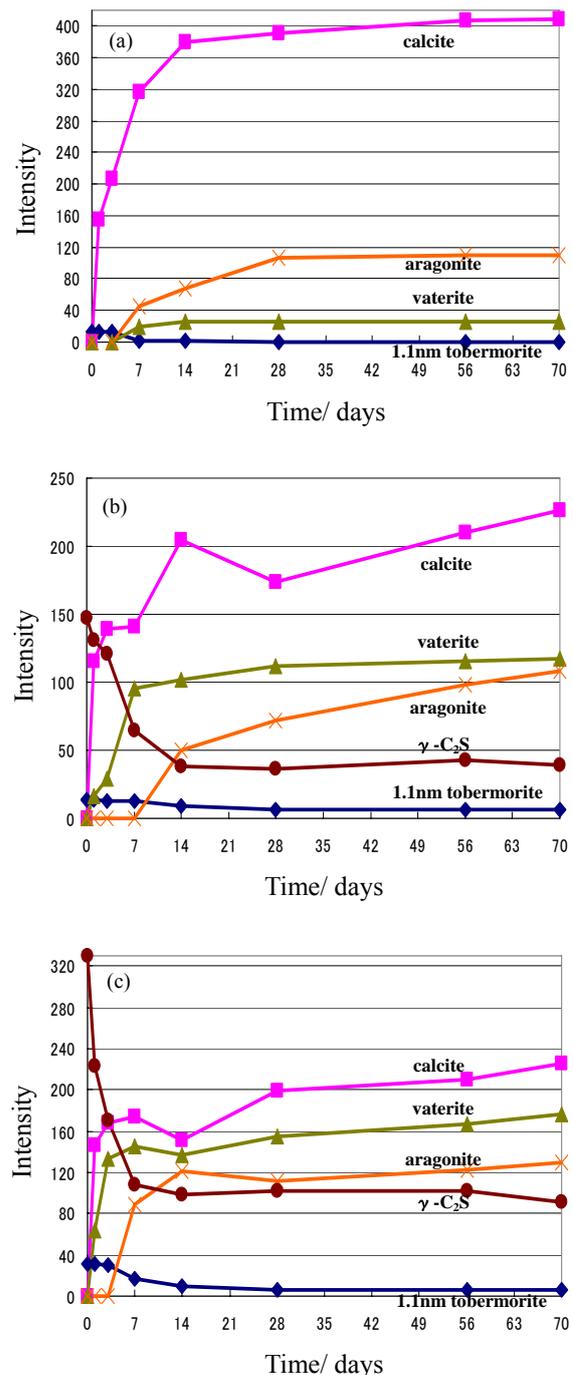


Fig.4 Peak intensities of respective products of the samples replaced by γ -C₂S at W/P=0.5
(a): 0% (b): 40% (c): 80%

される。なお, バテライト, アラゴナイト, そしてカルサイトの生成については, 溶液 Ca 濃度や核生成, 成長速度などが関係しているとの報告^{4), 5)}もあり, それらもあわせて検討する必要があると考えられる。

水粉体比 0.3 の γ -C₂Sの置換率 40%では, 炭

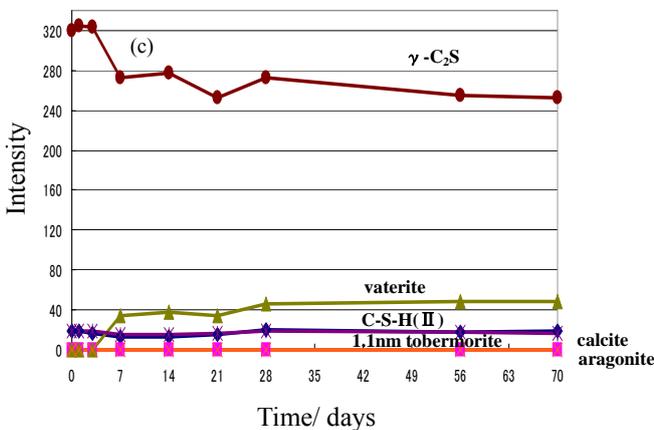
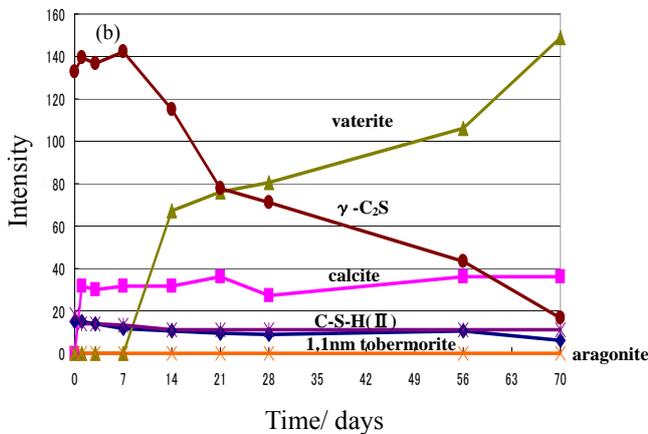
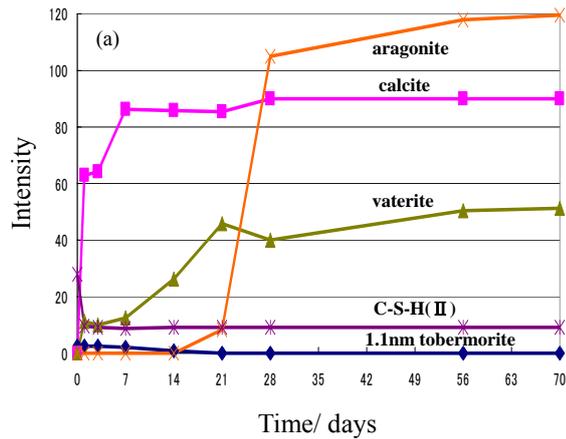


Fig.5 Peak intensities of respective products of the samples replaced by γ -C₂S at W/P=0.3
(a): 0% (b): 40% (c): 80%

酸化 7 日目から γ -C₂S のピーク減少が始まると、促進炭酸化とともに γ -C₂S のピークが徐々に減少するのに対し、 γ -C₂S の置換率 80% では、7 日目以降、 γ -C₂S のピークがほとんど減少せず、また、1.1nm トバモライトのピークも炭酸化 70 日

目までほとんど変化がなく、促進炭酸化後も試料内部に結晶性 1.1nm トバモライトが残存する結果となった。

3.4 炭酸化による水和生成物に及ぼす水粉体比の影響(SEM)

Fig.6(a)-(c)に、水粉体比 0.3 の置換率を変化させた試料における、促進炭酸化 28 日後の中心部分の硬化体破断面の SEM 写真を示す。

置換率 0% の試料では、繊維状の生成物はほとんど確認されなくなり、粒子状の生成物がほぼ全域を占め(**Fig.6(a)**)、置換率 40% の中心部分では、一部繊維状の水和物が残存していた(**Fig.6(b)**)。一方、置換率 80% では、炭酸化 28 日後においても、板状の形態をそのまま残していることが確認された(**Fig.6(c)**)。置換率 80% では、炭酸化 70 日の CaCO₃ 生成量が試料重量全体の 5% 程度で、ほとんど炭酸化が進行していなかった(**Fig.3**)ため、低水粉体比で γ -C₂S を使用した場合には、炭酸化の進行を抑制できるものと推定される。

3.5 結晶性水和物の炭酸化反応機構

Fig.5(b)および(**c**)から、低水粉体比において、混和材として γ -C₂S を使用した場合には、 γ -C₂S 置換率 40% では 56 日目まで、置換率 80% では 70 日目まで 1.1nm トバモライトや C-S-H(II) のピーク減少が起こらず、炭酸化の進行が抑制された。特に水粉体比 0.3 の γ -C₂S 置換率が大きい 80% となると、炭酸化 70 日後の CaCO₃ 生成量が、置換率 0% の試料と比較しておよそ 15% 減少して、試料重量全体の 5% 程度となり、これは 180°C、水粉体比 0.2 で合成した試料の CaCO₃ 生成量に相当した⁶⁾。このように、低水粉体比とし、また γ -C₂S で OPC を 80% 置換した場合に、本実験の促進炭酸化条件において、 γ -C₂S のみが炭酸化し、炭酸化が抑制されているのは、炭酸化によって生成する炭酸カルシウムがバテライトであったことと関連していると思われる。バテライトは、同じ炭酸カルシウムの多形であるカルサイト、アラゴナイトと比べて、その密度が小さく(カルサイト: 2.711g·cm⁻³, アラゴナイト:

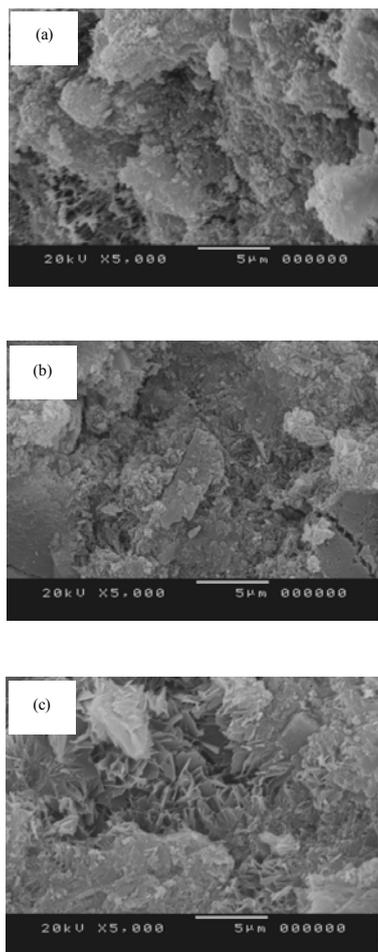


Fig.6 SEM photographs of the hardening bodies replaced by γ -C₂S after 28 days of accelerated carbonation at W/P=0.3
(a): 0% (b): 40% (c): 80%

2.944 g·cm⁻³, バテライト:2.645 g·cm⁻³)⁷⁾, 同じ CaCO₃生成量でも, 組織を緻密化させるためと推定される。

4. まとめ

γ -C₂Sを混和し, より広範の有機繊維の利用が可能な 150°Cの水熱反応により合成した, ケイ酸カルシウム水和物の結晶性と炭酸化反応について検討を加え, 以下の結論を得た。

(1) OPCを γ -C₂Sで置換するにより, OPC- α -石英系において, 150°Cでも, また水粉体比を 0.3 と低下させても, 1.1nm トバモライトを含む, 結晶性の優れたケイ酸カルシウム水和

物硬化体を合成することができた。

- (2) 水粉体比 0.5 においては, OPCを γ -C₂Sで置換するにつれて, 1.1nm トバモライトの(002)面のピークが大きくなり, γ -C₂S置換率 80%においてピークが最大となった。また, 水粉体比 0.3 においても同様に, OPCを γ -C₂Sで置換すると 1.1nm トバモライトの(002)面のピークが大きくなり, γ -C₂S置換率 80%においてピークが最大となった。
- (3) 水粉体比を 0.3 とし, γ -C₂S置換率 80%とした硬化体は, 試料表面のみが炭酸化し, 促進炭酸化中も 1.1nm トバモライトのピークは減少せず, ほとんど炭酸化しなかった。そのため, 炭酸化抑制効果の著しい材料を開発することができた。また, 本実験の促進炭酸化条件においては, γ -C₂Sの炭酸化によって生成する炭酸カルシウムは主にバテライトであると推定される。
- (4) 以上のように, 有機繊維の利用可能な 150°Cの水熱反応において, 結晶性の優れたケイ酸カルシウム水和物を含み, 炭酸化抑制効果の著しい材料を開発することができた。

参考文献

- 1) 厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質対策課 HP (労働安全衛生法令関係) : <http://www.mhlw.go.jp/new-info/kobetu/roudou/seki-men/seirei/index.html>
- 2) 松下文明, 東京工業大学博士論文, 2004.3.
- 3) 斎藤豪, 坂井悦郎, 三田卓, 大門正機: ポルトランドセメント- α -石英-水系の水熱反応に及ぼす水粉体比の影響, J.Soc.Inorganic.Materials, No.12, 18-24, 2005.1.
- 4) 鈴木一孝, 西川直宏, 林知延, セメント・コンクリート論文集, 43, pp. 18-23, 1980.
- 5) 中井資, 晶石工学, 培風館, p.6, 1986.
- 6) 斎藤豪, 東京工業大学博士論文, 2007.3
- 7) mindat. org -the mineral and locality database : <http://www.mindat.org/index.php>