

令和 5 年 5 月 28 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04787

研究課題名(和文)ゾノトライト系軽量高性能建材の開発

研究課題名(英文)Development of lightweight, high-performance zonotolite-based building materials

研究代表者

濱 幸雄 (HAMA, Yukio)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70238054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セメントを出発原料として工業的にゾノトライトを水熱合成するための最適合成条件を確立するとともにゾノトライト系軽量硬化体の基礎性状を把握することを目的とした。その結果、ゾノトライトの生成が低結晶性のC-S-H、トバモライト結晶、ゾノトライト結晶の順に転移することを明らかにし、最適水熱合成条件を見出した。硬化体の圧縮強度、乾燥収縮、耐熱性、炭酸化収縮特性を確認した。ゾノトライトの生成により細孔径分布が粗大径側にシフトして収縮が増大するものの、230℃の高温条件下でも化学気相成長法(CVD法)を用いることでシリコンオイルによる撥水性と炭酸化抵抗性の付与が可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、従来は不可能とされていたセメントを出発原料としたゾノトライトの工業的合成を、セメント中のアルミ成分の先行反応後にオートクレーブ養生を行う前水和方式により可能とし、そのメカニズムと最適条件を見出した点と耐熱温度が200℃程度のシリコンオイルで230℃の高温処理を行うゾノトライトの製造時に化学気相成長法(CVD法)でシリコンオイルによる撥水性の付与が可能で、炭酸化抵抗性の向上に寄与することを明らかにした点である。これにより、従来のALCよりも耐熱性が高く耐炭酸化性に優れた新しい建築材料を提供できるようになることは社会的にも意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to establish the optimum synthesis conditions for the industrial hydrothermal synthesis of zonotolite using cement as a starting material, and to understand the basic properties of zonotolite-based lightweight hardened materials. As a result, it was clarified that the formation of zonotolite is a transition from low crystallinity C-S-H, tobamolite crystals, and zonotolite crystals, in that order, and the optimum hydrothermal synthesis conditions were found. The compressive strength, drying shrinkage, heat resistance, and carbonation shrinkage properties of the hardened compact were confirmed. Although the formation of zonotolites causes a shift in the pore size distribution toward the coarse size and an increase in shrinkage, it was found that silicone oil can provide water repellency and resistance to carbonation even under high temperature conditions of 230°C by using the chemical vapor deposition (CVD) method.

研究分野：建築構造・材料

キーワード：ゾノトライト オートクレーブ法 軽量気泡コンクリート 細孔構造 乾燥収縮 炭酸化 耐熱性 撥水性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ゾノトライト ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) は針状結晶を有する C-S-H であり、トバモライトよりも結晶性が高く、結晶水の量が 1/5 と少ないことから、耐火性、寸法安定性、耐久性により優れた性能を有しており、耐火被覆材として珪酸カルシウム板等に適用されている。しかしながら、現行のゾノトライト系建材は高品質である反面、製造コストが高く、嵩密度が高いため加工性や施工性に難があるなどの課題を有している。一方で、セメントは建設分野で用いられる最も汎用的で安価で高品質な材料であるが、セメントに含まれるアルミ成分がゾノトライトの生成を阻害するため、セメントを出発原料としたゾノトライトの工業的合成は不可能であるといわれていた。これに対して、柴田らが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作製が可能である前水和方式[1]を提案しているが、前水和方式の作用メカニズム機構、配合および養生条件とゾノトライト硬化体の基礎性状との関係についての検証は十分になされておらず、工業的製造のためには研究の蓄積が望まれている。事前研究[2]において、 CaO/SiO_2 モル比 1.0 の配合における生成を確認し、前水和方式を用いて 210°C および 230°C のオートクレーブ養生を行った場合に養生時間増加にともないゾノトライトへと転移する傾向を確認していた。

2. 研究の目的

本研究では耐熱性、寸法安定性、耐久性に優れたゾノトライト系軽量高性能建材の開発・実用化を最終目標とし、その第一段階として、セメントを出発原料としたゾノトライトの前水和方式による水熱合成メカニズムを解明するとともに、その最適合成条件を確立し、ゾノトライト系軽量硬化体の基礎性状を把握することを目的とした。さらに、ゾノトライト系軽量硬化体の炭酸化による収縮挙動を明らかにするとともに、疎水性化合物による撥水性の付与と炭酸化抵抗性向上を目指した検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、 CaO/SiO_2 モル比 (C/S) を 1.0 とした配合で、オートクレーブ養生の養生温度、昇温時間、保持時間を多岐に変化させた試料を作製し、電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD)、熱分析 (TG-DTA) による結晶観察・分析により、ゾノトライトの生成を定性・定量的に評価するとともに、空隙構造、力学性状、寸法安定性、耐火性、耐久性に関する基礎性状を把握し、ゾノトライトの生成状態と物性との関係を把握し、最適条件を検討した。

4. 研究成果

(1) オートクレーブ養生条件がゾノトライト生成に及ぼす影響

一般にトバモライトは 180°C のオートクレーブ養生で生成され、ゾノトライトの生成にはより高温のオートクレーブ養生が必要であることが知られている。オートクレーブ養生温度が 210°C の場合には、昇温速度が短く、保持時間が長くなるほど、トバモライトだけでなくゾノトライトの生成が確認され、低結晶性の C-S-H からトバモライト、ゾノトライトへと転移し、結晶形態も板状結晶から細長い短冊状、さらには短冊状結晶の先端から割けるように針状結晶に変化することが明らかとなった。オートクレーブ養生温度が 230°C の場合にも、昇温時間が短く、保持時間が長いほどゾノトライトの生成には有利であり、養生時間が 18 時間以上で純粋なゾノトライトが生成される。図 1 に 230°C のオートクレーブ養生での養生条件と結晶生成の関係を示す。

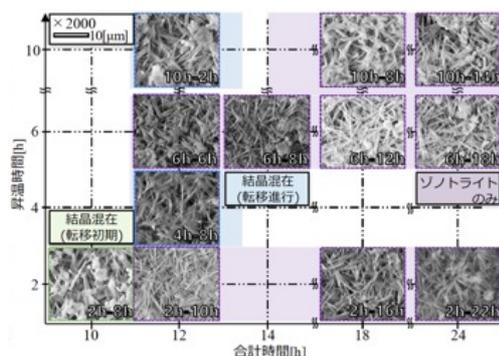


図1 230°Cオートクレーブ養生条件と結晶生成

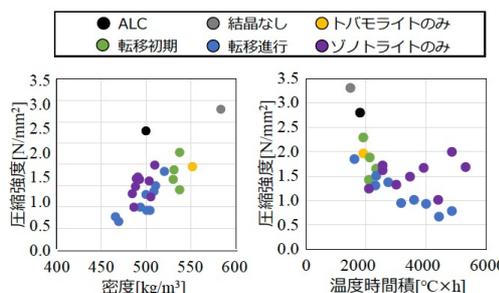


図2 圧縮強度と密度、養生時の温度時間積の関係

(2) オートクレーブ養生の温度時間積と圧縮強度の関係

図 2 に圧縮強度と密度の関係を示す。図 3 にオートクレーブ養生の温度時間積と圧縮強度の関係を示す。温度時間積が大きいほど圧縮強度が低下する傾向が見られた。

(3) 乾燥収縮挙動

図 4 に乾燥収縮試験の結果を示す。ゾノトライト系硬化体は、トバモライト系硬化体よりも乾燥収縮が小さい。また、ゾノトライト系硬化体では、乾燥初期の収縮の後、一度収縮が停滞し、その後再び収縮する顕著な 2 段階の収縮挙動を示す。この二段階の乾燥収縮挙動は、 $10\sim 10^3\text{nm}$

の細孔の乾燥による一段階目の収縮、毛細管壁の吸着水のみが失われることによる収縮勾配の低下、1.0nm～10nmの細孔の乾燥による二段階目の収縮および硬化体剛性による収縮終了と推移することで生じると考えられる。

(4) 細孔構造

図5にゾノトライトの生成程度での分類ごとの細孔径分布を示す。細孔径ピークがトバモライト系では $10 \sim 10^2 \text{ nm}$ 、ゾノトライト系では $10^2 \sim 10^3 \text{ nm}$ と、ゾノトライトの生成にとともに粗大径にピークシフトする。ゾノトライト系硬化体の乾燥収縮が小さいことは、細孔構造の粗大化いで説明することができる。

(5) 耐熱性

図6に加熱寸法変化の結果を示す。700℃以上の範囲の収縮は、トバモライトおよびゾノトライトからワラストナイトへの転移に伴う、結晶水の脱水による収縮である。210-10-2はトバモライト、ゾノトライトの結晶生成が確認されなかったもので、熱的に脆弱であるC-S-Hゲルなどが熱分解を起こすことによる過収縮の結果であると考えられる。ゾノトライトの生成率が高くなるほど加熱寸法変化が小さくなり、耐熱性が向上する。

(6) 炭酸化による物性変化

図6にゾノトライトとトバモライトの炭酸化収縮挙動を示す。ゾノトライトはトバモライトと同等の炭酸化進行速度である。撥水処理を施したトバモライトでは炭酸化抵抗性が向上しており、ゾノトライトでも同様の効果が期待できる。また、ゾノトライトは炭酸化の進行にとともに、密度が増加し、圧縮強度は若干増加する傾向がある。圧縮強度の変化は、炭酸カルシウムの析出による強度増加とゾノトライト結晶の分解による強度低下のバランスの結果でもたらされると考えられ、炭酸化によりゾノトライト結晶の分解よりも炭酸カルシウム析出による強度増加が卓越するためと考えられる。炭酸化により細孔を埋めるように炭酸カルシウムが析出するため、総細孔量は減少し、細孔径分布のピークは粗大径側にシフトする。

ゾノトライトの炭酸化収縮のメカニズムは、結晶構造がシリケートイオン2重鎖構造からシリカゲル様の3次元不規則網目構造に縮重合することと、Ca-O層からカルシウムイオンが溶脱するためと考えられ、毛細管張力による収縮力に抵抗する結晶の剛性が炭酸化により低下する炭酸化後の乾燥収縮が大きくなると考えられる。

(7) 疎水性材料による撥水性の付与と炭酸化抵抗性の向上

ALCでは炭酸化抵抗性を向上させるために、疎水性材料であるシリコンオイルを原料練り混ぜ時に添加する手法が採用されているが、シリコンオイルは200℃以上で分解するため、ゾノトライトでALCと同じ手法を採用することができない。本研究では、生成したゾノトライト硬化体を再度オートクレーブ容器内にシリコンオイルと一緒に高温高压処理を施し、硬化体表面にシリコンオイルを結合させる化学気相成長法(CVD法)考案し、撥水性の付与と炭酸化抵抗性の向上を確認した。図7に高温高压処理の条件の違いによる撥水性の状況を示す。

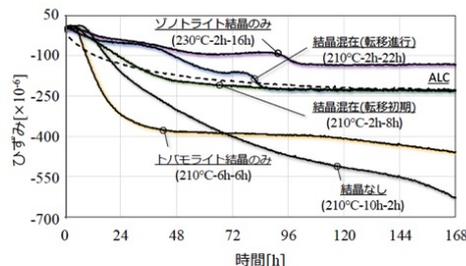


図3 乾燥収縮挙動

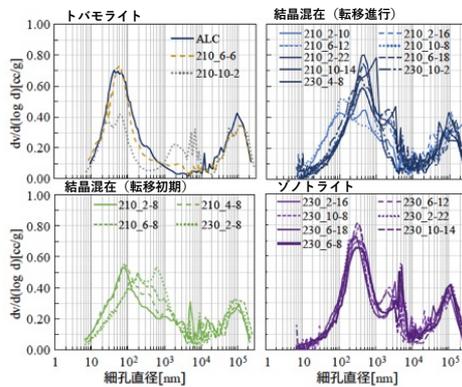


図4 細孔構造

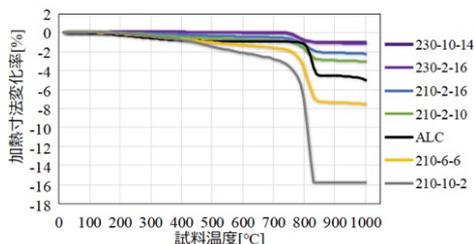


図5 耐熱性_加熱寸法変化

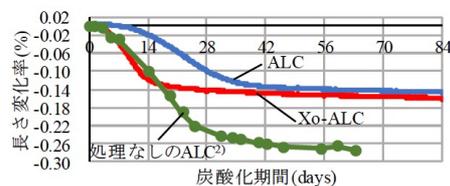


図6 炭酸化収縮挙動

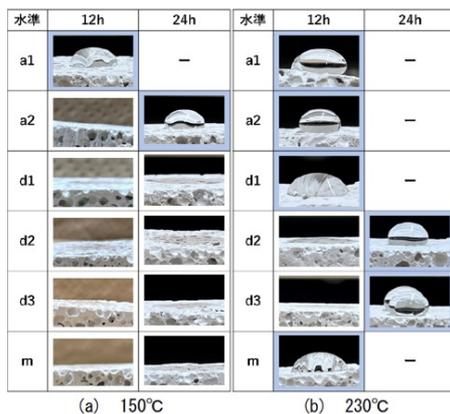


図7 CVD法による撥水性の付与

<引用文献>

- [1]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
- [2]佐藤亮太,今澤公一,山下泰介,濱幸雄: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,セメント・コンクリート論文集,Vol.72, pp.418-424, 2019.2

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 高村光祐, 今澤公一, 濱幸雄	4. 巻 75
2. 論文標題 ゾノトライト系軽量硬化体の乾燥収縮挙動に及ぼす細孔構造および硬化体剛性の影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cement Science and Concrete Technology	6. 最初と最後の頁 426-433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14250/cement.75.426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nguyen Duc Van, Kouichi Imasawa, Yukio Hama	4. 巻 321
2. 論文標題 Influence of hydrothermal synthesis and carbonation on physical properties of xonotlite-based lightweight material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Construction and Building Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.conbuildmat.2022.126328	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高村光祐, 今澤公一, 金志訓, 濱幸雄	4. 巻 74
2. 論文標題 ゾノトライト系軽量硬化体の炭酸化による基礎物性の変化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 423-430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14250/cement.74.396	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高村光祐, 今澤公一, 金志訓, 濱幸雄
2. 発表標題 ゾノトライト系軽量硬化体の炭酸化前後の乾燥収縮挙動
3. 学会等名 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新堀智也, 國本恒平, 今澤公一, 濱幸雄
2. 発表標題 疎水性化合物によるゾノトライト系軽量硬化体の炭酸化抑制効果
3. 学会等名 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新堀智也, 加藤卓巳, 今澤公一, 濱幸雄
2. 発表標題 化学気相成長法によるゾノトライト系軽量硬化体の炭酸化抑制手法の確立
3. 学会等名 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関西)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関