11 Å tobermorite の生成過程と出発物質

Influence of silica on the formation of 11 Å tobermorite

延 谷 宏 治 (Kohji Nobugai)*

床 次 正 安 (Masayasu Tokonami)*

高 橋 恒 司 (Kohji Takahashi)**

光 田 武 (Takeshi Mitsuda)**

1. ま え が き

CaO-SiO₂-H₂O 系には 22 種類の含水結晶が知られており、その大部分は合成が可能であり天然にも産出する。とくに 11 Å tobermorite [Ca₅(Si₆O₁₈H₂)4 H₂O] と xonotlite [Ca₆(Si₆O₁₇(OH)₂] は 200°C 以下の飽和水蒸気圧で容易に合成され約 800°C の加熱で wollastonite にトボタクティックに分解する。その際の容積変化は低温で合成できる他の含水カルシウムけい酸塩に比較して小さいために耐熱性を必要とする断熱・保温材、建築材等に広く用いられており、水熱反応を利用した工業材料の主要な構成物である。

飽和水蒸気圧下の含水カルシウムけい酸塩鉱物の合成には Ca・Si ジェルあるいはカルシウムけい酸塩 (Ca₃SiO₅, Ca₂SiO₄) を用いることもできるが、通常は CaO とシリカを出発物質とする。この場合、初期の反応は十分な水を含むサスペンション系では Ca(OH)₂ と石英の溶解が律速となる^{1),2)}。250°C 以下で合成できる CaO-SiO₂-H₂O 系物質の生成温度を第 1 図に示す。化学組成は Ca/Si=3.0 から 0.5 に至る広い範囲内で互いに接近し、しかも生成温度域が重なりあっている。したがって溶解速度の異なる 2 種類の出発物質を用いた場合、中間物質の生成はさげられない。またどのような中間物質を経由するかは出発物質の混合 Ca/Si 比とシリカの溶解速度で定まる。

11 Å tobermorite の生成過程

石英と CaO を出発物質に用いたサスペンション系の反応は 140°~180°C の水熱処理で

* 大阪大学産業科学研究所

** 名古屋工業大学材料開発研究施設

第1図 CaO-SiO₂-H₂O 系物質の生成温度

の順に進行する。 Ca(OH)_2 は石英に比較して溶解速度が大であり、反応の初期に出発物質の混合 Ca/Si 比よりも著しく大きい α -dicalcium silicate hydrate (準安定相?) あるいは Ca にとむ C-S-H (非晶質様含水カルシウムけい酸塩の略称) を形成する。石英の溶解が進むにしたがって、けい酸イオンと反応して α -dicalcium silicate hydrate は C-S-H に分解し、次第に Ca/Si 比を低下して 11 Å tobermorite に結晶化する。初期の反応で α -dicalcium silicate hydrate が生成するかどうかは石英の溶解速度、即ち粒径に依存する。通常、10 μm 以上のものを用いると生成が認められる。

次に非晶質シリカにコロイドシリカを用いた場合、石英に比較して溶解速度は大であり反応の初期に C-S-H を形成する。

この場合、C-S-H の 11 Å tobermorite への結晶化は著しくおそくなる。この原因については明らかでないが、生成した C-S-H の組成に幅があり Ca/Si ≤ 0.6 の層状

構造の C-S-H と $\text{Ca/Si} \geq 0.8$ の鎖状構造の C-S-H が共存し、tobermorite の生成が著しく困難であると考えられる。

以上のように出発物質のシリカの種類により低温の水熱反応はその機構と速度が異なる。本論文では tobermorite の生成に及ぼすシリカの影響をさらに考察するために、Ca にとむ C-S-H ($\text{Ca/Si}=1.5$) を出発物質に用い、これに石英あるいはコロイドシリカを添加して tobermorite の合成を行なった。反応生成相は分析電子顕微鏡により化学組成 (Ca/Si 比) を定量し、C-S-H→tobermorite の過程を形態の変化と関連させて研究した。

2. 実 験

2.1 出 発 物 質

合成に用いたシリカと CaO ならびに C-S-H は次のような性質をもつ。

コロイドシリカ

水ガラスを中和して得られたシリカ（日本シリカ製 VN 3）で粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。86.0% SiO_2 , 0.12% Na_2O , 13.7% ig. loss.

石 英

石英 (99.9% SiO_2) の微粉単粒を水簾によりストークス直径 $7 \sim 8 \mu\text{m}$ の粒径に調整し、HCl 処理後 Cl^- イオンを除去した。コールターカウンター (TA II 型) による粒度分析値は次の通りである (平均 $7.8 \mu\text{m}$)。

直径 (μm)	5—6	6—8	8—10	10—13
重量 (%)	2.5	56.0	32.5	9.0

CaO

アルカリ分析用特級試薬 CaCO_3 を 1050°C で 3 時間処理して用いた。

C-S-H ($\text{Ca/Si}=1.5$)

上記のコロイドシリカと CaO を $\text{Ca/Si}=1.5$ の組成に秤量し、300 ml の電磁攪拌型 (200 rpm) オートクレープで水/出発物質 (無水ベース) = 20 (重量) のサスペンション下で 160°C 、2 時間の水熱合成を行なった。合成物は以下に示すように典型的な C-S-H と同定される。 $\text{Ca/Si}=1.5 \pm 0.1$ (分析電頭), BET 比表面積 $190 \text{ m}^2/\text{g}$, X線回折線 $3.0 \cdot 1.8 \text{ \AA}$ (ブロード), ig. loss. 17.0%, 発熱ピーク (DTA) $850^\circ \sim 900^\circ\text{C}$, 繊維状 (電頭) (第 2, 3, 6 図)。

2.2 C-S-H ($\text{Ca/Si}=1.5$) とシリカの水熱反応

$\text{Ca/Si}=1.5$ の合成 C-S-H はオートクレープより取り出すことなく、これに石英あるいはコロイドシリカを添加して tobermorite 組成 ($\text{Ca/Si}=0.8$) にし、再び攪拌状態で 180°C に $5.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して 0.5, 1, 2, 4, 9, 16 時間の水熱処理を行なった。急冷後の試料はろ過後、 80°C で真空乾燥して実験供試試料とした。水

熱反応時の水/全出発物質は C-S-H の合成と同一条件で処理した。

2.3 分析電子顕微鏡による Ca/Si 比の定量

合成試料はX線粉末回折と熱分析 (DTA-TG) あるいは電子回折を併用して同定した後、透過型分析電顕を用いて形態別に Ca/Si 比を定量した。定量はすでに報告され

第2図 水熱処理試料のX線粉末回折図

Q: 未反応石英

ている方法に準じて次の条件で行なった^{3),4)}。

分析電顕：HU-12 SE,

加速電圧：100 kV,

ビーム電流：0.5~1.0 nA,

ビーム径：0.5~1.0 μm ,

計測時間：50 秒。

3. 結果と考察

3.1 反応生成相

出発物質に用いた $\text{Ca/Si}=1.5$ の C-S-H とそれにコロイドシリカあるいは石英を添加して tobermorite 組成 ($\text{Ca/Si}=0.8$) に調整し、 180°C で水熱処理した試料の X

第3図 水熱処理試料の DTA
各測定試料は 40 mg

第4図 水熱処理試料の TG

Q-16 h: C-S-H+石英系の16時間処理,

CS-16 h: C-S-H+コロイドシリカ系の16時間処理

線粉末回折と熱分析の結果を第2, 3, 4図に示す。

コロイドシリカを添加した場合、石英に比較して溶解速度も大であり、容易に C-S-H と反応する。しかしながら16時間後も僅かに 11 Å の底面間隔が出現するにとどまり、11 Å tobermorite への結晶化は短時間では困難である。それに反して石英では反応時間とともに急速に 11 Å tobermorite へ結晶化する。水熱反応で生成する C-S-H は、11 Å tobermorite の short range order の構造と考えられており、Si-O dreier ketten の不連続により、Ca/Si 比は理想組成の 0.8 より高い値をとりうる。熱分析の結果は、すでに報告されているものと一致した。即ち C-S-H→11 Å tobermorite に伴って、wollastonite 化の DTA 発熱ピークは低くなり、TG カーブは 11 Å tobermorite に特有な3段階の脱水を示した⁵⁾。

3.2 形態と化学組成の変化

含水カルシウムけい酸塩をサスペンション下で合成を行なうと電顕オーダーの微細な自形結晶が得られ、300°C 以下の飽和水蒸気圧処理では通常 200 Å 以下の厚みのものが多い。したがって試料の前処理をせずに透過分析電顕で定量が可能である。本実験では分析の際の含水試料の損傷を少なくするためにビームを拡げ、計測時間を短

第5図 生成相の反応時間と化学組成
Sは出発物質のC-S-H, A~Dは形態(第6図)を示す。

かくして、ほぼ同一形態の3~15粒について $\text{CaK}\alpha$ と $\text{SiK}\alpha$ 線の強度の測定を行なった。結果を第5図に示す。図中の破線は稀に認められる形態の値である。第6図に

第6図 生成相の形態

代表的な形態を示す。

石英を添加した場合、同一試料中に組成と形態の異なるものを含むが、出発物質の C-S-H はけい酸イオンと反応して急速に Ca/Si 比を低下し、同時に結晶化は A→D (第6図) の順に進む。即ち石英を添加した30分後には長繊維状に集合した Ca/Si=1.2 の C-S-H(A) を稀に含むが、大部分はうすい板状 ($<30 \text{ \AA}$?) を伴って繊維を

微細化し、 $\text{Ca/Si}=1.1$ の C-S-H(B) からなる。さらに1時間後には Ca/Si 比が約1.0に達した C-S-H は板状に発達し(C) $11 \text{ \AA}$ tobermorite に結晶化したものを多く含む。2時間以降の水熱試料は約0.8の Ca/Si 比を示す $11 \text{ \AA}$ tobermorite の lath 状の自形結晶(電子回折の結果はb軸の伸長方向をもち、lathは(001)面に一致する。)が主要な構成物となり、その含有量は処理時間とともに多くなり、また結晶の厚みは増大する。結晶質シリカを出発物質に用いた場合、化学的処理で未反応のシリカと Ca(OH)_2 を定量し⁶⁾、反応生成相の平均組成を算出することは可能であり、本実験のように分析電顕を用いて測定した結果とよく一致した。天然に産出する tobermorite の多くは $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 置換と同時に少量のアルカリを含むが $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比が約1.0の試料は板状を呈し、約0.8のものは短冊状の結晶(lath)であることが報告されている⁵⁾。以上の組成と形態の関係は合成の結果と矛盾しない。

これに反して、コロイドシリカの混合系では、石英に比較してより急速に Ca/Si 比を低下させるが、A, B (第6図)の形態で示されるような C-S-H にとどまり16時間の水熱処理で板状結晶(C-D)の少量を含むにすぎない。

最初のにべたように、 CaO -コロイドシリカの混合系は容易に C-S-H を形成するが $11 \text{ \AA}$ tobermorite への結晶化は短時間では困難である。これと同じ結果が、C-S-H-コロイドシリカの混合系で得られた。これらの原因については現段階では明らかにできないが、シリカの溶解速度の違いの他に、けい酸イオンの形状あるいは分子量が石英とコロイドシリカで著しく異なるものと考えたい。コロイドシリカを用いた系では、C-S-H と急速に反応するが、アトムックなオーダーで不均質な Ca/Si 比の組成からなり結晶化に長時間を要するものと考えられる。

本研究は光田に交付された文部省科学研究費と日本板硝子材料工学助成会の研究助成金を用いた。記して感謝の意を表したい。

文 献

- 1) Chan, C. F., Sakiyama, M. and Mitsuda, T.: Cement Concr. Res. 8, 1-6 (1978)
- 2) Chan, C. F. and Mitsuda, T.: Cement Concr. Res. 8, 135-138 (1978)
- 3) 床次正安, 森本信男: 岩鉱, 特別号, 1号, 65-72 (1976)
- 4) 延谷宏治, 床次正安, 光田 武: 3 鉱学会, 講演要旨集 (1979)
- 5) Mitsuda, T. and Taylor, H. F. W.: Mineral. Mag. 42, 229-235 (1978)
- 6) 石井隆生, 詹 前鋒, 光田 武: セメント技報, 32, 75-77 (1978)

(1979年12月1日受理)