常温における Tobermorite 相の生成に およぼす KOH 溶液の影響

カルシウムシリケート水和物に関する研究 (第2報)

須藤 儀一・森 仁 明

(秩父セメント株式会社)

Influence of KOH sol. on the Formation of Tobermorite Phase at Room Temperature

Studies on Calcium Silicate Hydrates, 2

By Giichi SUDOH and Hitoaki MORI

Abstract

The authors have studied the reaction in the system
KOH-CaO-Silica gel-H₂O
at 20±1°C and the solid phase formed by the reaction.

The mixture of CaO and SiO₂ gel of the mol ratio CaO/SiO₂=2.5 was added to KOH solution whose concentration was changed up to 50 g/l. After keeping 95 days with occasional agitation the reaction products were subjected to chemical and X-ray analyses and to the observation under electron microscope.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The solid reaction product came into sight was identified as tobermorite phase which appeared under electron microscope as films or crumpled foils. In general, the individual crystals were smaller than 5 μ, which grow comparatively well in the direction of thickness with increasing concentration of K₂O, although this effect was not so pronounced as that of Na₂O, which had been reported elsewhere.

(2) With increasing concentration of K₂O the concentration of CaO found in the liquid phase decreased, whereas that of SiO₂ increased. The change of CaO was by far larger especially up to about K₂O ≤5.86 g/l. From this point the decrease became slow and the concentration dropped below 0.1 gCaO/l. The amount of CaO entered into the reaction to form solid phase was therefore, increased with increasing K₂O concentration up to about the same limit.

(3) A part of Ca²⁺ in tobermorite is very likely to be replaced by K⁺ whose amount seems to be governed by the concentration of K₂O in the liquid phase.

In the case of 13.78 gK₂O/l or more in the final concentration the mol ratio K₂O/SiO₂ of the solid reaction product came up to 0.22. It was also found that there exist a relation
(CaO/SiO₂ mol. ratio)+(K₂O/SiO₂ mol. ratio)=1.2-1.3
in the solid reaction product.

(4) Like NaOH the KOH-solution acts as an accelerator in the formation of tobermorite phase from Ca(OH)₂ and silica gel.

In the first place there would be the combination of KOH with silica gel to form K₂O-SiO₂-nH₂O, which then acts upon Ca(OH)₂ to precipitate tobermorite phase liberating K₂O passing again into the liquid phase, so that the reactions are repeating round on the same way. In the mean time the replacement of Ca²⁺ and K⁺ would take place.

The chemical equation may be written as follows;

where, z was estimated to ≤0.22 in the present experiment.

I. 緒 言

Tobermorite 相はカルシウムシリケートの水和や混合

セメント系のボゾラン反応で生成し、セメントペーストの硬化体組織の形成にあずかると考えられる。通常、ポ

ルトランドセメントは0.2~1.2%のアルカリを含むが、水溶性アルカリも多い¹⁾。ペースト液相の初期アルカリ量は、添加石膏などで制限されるが²⁾、カルシウムサルフォアルミネートの生成後は水酸化物の形で存在すると云われる³⁾。カルシウムシリケートの水和や、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系反応におよぼすこれらのアルカリの影響に関する組織的な研究は比較的少ない。天然産 Tobermorite はアルカリを2%程度まで含むが、Claringbull⁴⁾はCaが(Na, K)で置換されたと考え、また $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系に関しては、Kalousek⁵⁾や著者の1人⁶⁾の報告を認める。

著者らは、常温における Tobermorite 相の生成におよぼす KOH 溶液の影響を調べるため、0~50 g $\text{K}_2\text{O/l}$ の範囲で KOH-CaO-Silica gel-H₂O 系の反応を行ない、二、三の実験を試みた。その結果、同系の生成物としては Tobermorite 相のみを認めたが、KOH 溶液は形態発達を促進し、Tobermorite 相の Ca は一部が K で置換されるようである。

化学組成とモル比を示すのに、 $\text{CaO}=\text{C}$ 、 $\text{SiO}_2=\text{S}$ 、 $\text{K}_2\text{O}=\text{K}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}=\text{N}$ 、 $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$ として表わす。

II. 実験方法

1) 試薬と反応条件 シリカゲルは、メルク最純品を乳鉢で微粉砕した後、特級塩酸で不純分を溶出し、Cl⁻を認めなくなるまで温水洗浄を行なった。精製シリカゲルは、比重 1.82 (25°C)、プレーンによる比表面積は 10,850 cm²/g を示し、使用直前の化学分析結果は、それぞれ、Loss=5.79%、HF-Residue=0.36%、 $\text{Na}_2\text{O}=0.08\%$ 、 $\text{K}_2\text{O}=0.05\%$ であった。CaO は同じくメルク特級 CaCO_3 を 1000~1100°C に煅焼して準備したが、比重 3.31 (25°C)、プレーンによる比表面積は 3700 cm²/g

Table 1. Compositions and amounts of liquid phases of starting mixtures.

Sample number	CaO (g)	SiO ₂ (g)	K ₂ O (g)	C/S mol. ratio	Liquid phase (cc)
1	1.500	0.643	0	2.50	1000
2	"	"	2.00	"	"
3	"	"	4.00	"	"
4	"	"	6.00	"	"
5	"	"	8.00	"	"
6	"	"	10.00	"	"
7	"	"	12.00	"	"
8	"	"	14.00	"	"
9	"	"	16.00	"	"
10	"	"	18.00	"	"
11	"	"	20.00	"	"
12	"	"	22.00	"	"
13	"	"	24.00	"	"
14	"	"	26.00	"	"
15	"	"	28.00	"	"
16	"	"	30.00	"	"
17	"	"	35.00	"	"
18	"	"	40.00	"	"
19	"	"	45.00	"	"
20	"	"	50.00	"	"

で、使用時には、0.12% の残存 CO₂ を示した。KOH は市販特級品を、水は伝導度水作成法⁷⁾に従って CO₂ を除去した。配合は表-1のとおりで、CaO は充分に富配合の条件とし、CaO とシリカゲルは固体のままで、KOH は溶液として用いた。反応容器はポリエチレン製びんを使用し、密栓してパラフィン封臘を施し、空気中の CO₂ による汚染を防いだ。反応温度は 20°±1°C、反応期間は一律に 95 日とし、しばしば攪拌を行なった。

2) 液・固相の分離と化学分析法 反応終了後の液・固相の分離には、ソーダライム管付ブッフナー漏斗を用いて吸引濾過し、液相中の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 滴定には EDTA を、 K_2O 定量には HCl 滴定とフレイムフォトメーターを併用した。溶解しているシリカ分の定量は、珪モリブデン酸アンモン法を適用したが、その詳細は前報⁷⁾と同様である。固相に残存する未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定量には、トリブromフェノール法⁸⁾を用いたが、抽出時間はすべて一律に 60 分とした。赤岩⁹⁾によれば遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の抽出力は、アセト 醋酸 エチルエステル法<エチレングリコール法<アルコール グリセリン法<トリブromフェノール法、の順とされるが、トリブromフェノール法が、Tobermorite におよぼす影響は、ほとんど無視出来る¹⁰⁾。

また、固相に残存する可能性もある少量の未反応シリカ分は、適当な定量方法がないため、とくに考慮していない。電顕観察結果は、それが無視出来ることを示した。

3) 形態観察と X 線回折 生成物の形態観察には、3段レンズ式電子顕微鏡(日本電子光学研究所KK製)を使用した。その方法はすでに報告したとおりである。X線回折はガイガー管式回折装置(理学電機社製)を用いたが、CuK α , 30 kV, 15 mA, で scale factor, 8; multiplier, 1.0; time constant, 2 sec; scanning speed, 1°/min の条件とした。一般に、カルシウムシリケート水和物は、撰択配向を起し易いが、回折試料の作製は通常の方法に従った。また、X線回折中における CO₂ による試料変化は、とくに認めなかった。

III. 実験結果

1) 予備実験: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とシリカゲルの反応速度におよぼす KOH 溶液の影響 0.2 N-KOH 溶液の 100 cc 中に CaO, 0.102 g と SiO₂, 0.073 g (C/S モル比=1.50) を投じ、しばしば攪拌しながら 20±1°C で反応を行ない、平衡に達するまでの所要期間を求めた。図-1 は反応日数と CaO 反応量の関係をあらわすが、比較のため、同条件における 0.2 N-NaOH 溶液の場合を同時に示した。いずれも始めの1週までは結合反応が激しいが、3ヶ月を越すと平衡に近い状態となる。

なお、所定期間ごとの KOH 系と NaOH 系の CaO 反応量の比は表-2のとおりで、単位モル当りでは、

Fig. 1. Reaction of CaO with silica gel in the system KOH-CaO-Silica gel-H₂O, compared with that the system NaOH-CaO-Silica gel-H₂O.

Table 2. Ratios of the amounts of CaO entered into the reaction in the system KOH-CaO-Silica gel-H₂O [A] and in the system NaOH-CaO-Silica gel-H₂O [B]

Time in day	7	14	21	30	60	90	180
Ratio [B/A]	1.05	1.07	1.05	1.02	1.08	1.07	1.07

NaOH 系の CaO 反応量が平均 6% 程度多い。

2) 反応終了後における液・固相の化学組成 表一 1 の配合物で 95 日反応後の液・固相の化学組成は、図一 2～図一 5 に示すとおりである。図一 2 は反応終了後の液相に残存する K₂O 量と、同液相中の残存 CaO, SiO₂ 量の関係をあらわす。K₂O 濃度が高いほど CaO は減少し、SiO₂ は逆に増加する。とくに、 $0 < K_2O \leq 5.86 \text{ g/l}$ の範囲では、CaO 減少率が大きい。すでに報告した NaOH 溶液では、 $0 < Na_2O \leq 4 \text{ g/l}$ の範囲で減少率が大きかったが、K₂O は Na₂O に比較して影響の弱いことがわかる。図一 3 は始めの配合 K₂O 量と反応終了後固相の化学成分を示す。ただし、固相中の未反応 CaO は、とくに考慮してない。固相に入る K₂O は、

Fig. 2. Final concentrations of K₂O versus amounts of CaO and SiO₂ in filtrates.

Fig. 3. Initial concentrations of K₂O versus amounts of CaO, SiO₂ and K₂O in final solid phases.

配合 K₂O 濃度が 15 g/l 付近で、最大値 0.22 g をとる。

図一 4 は反応終了後液相の K₂O 濃度に対する CaO 成分の挙動を示す。液相の K₂O 濃度が大であると、固相中の未反応 CaO 量は増加し、とくに K₂O が 11.80

Fig. 4. Final concentrations of K₂O in liquid phases versus amounts of reacted or unreacted CaO.

Fig. 5. Final concentrations of K₂O in liquid phases versus weight percent of CaO reacted.

g/l 程度までは増加が著しく、それ以上の濃度では僅かとなる。反応 CaO 量は、液相の K_2O 濃度が 4~6 g/l で最大となった。図-5 には、液相の残存 K_2O 濃度と CaO 反応率を示す。

3) 反応生成物の化学組成 反応後液相の K_2O 濃度と生成物の K/S, C/S 各モル比の関係は図-6 のとおりとなる。液相の残存 K_2O 濃度が 3.89 g/l で生成物

Fig. 6. Final concentrations of K_2O in liquid phases versus C/S and K/S mol. ratios of solid reaction products.

Table 3. Initial and final amounts of K_2O in the liquid phases versus chemical formulae of solid reaction products.

Sample number	Initial K_2O (g/l)	Final K_2O (g/l)	Chemical formula of solid reaction product
1	0	0	$C_{1.04}SH_n$
2	2.00	1.93	$K_{0.06}C_{1.10}SH_n$
3	4.00	3.89	$K_{0.11}C_{1.24}SH_n$
4	6.00	5.86	$K_{0.14}C_{1.12}SH_n$
5	8.00	7.84	$K_{0.16}C_{1.11}SH_n$
6	10.00	9.81	$K_{0.20}C_{1.15}SH_n$
7	12.00	11.80	$K_{0.20}C_{1.01}SH_n$
8	14.00	13.78	$K_{0.22}C_{1.02}SH_n$
9	16.00	15.78	$K_{0.22}C_{1.00}SH_n$
10	18.00	17.78	$K_{0.22}C_{0.99}SH_n$
11	20.00	19.78	$K_{0.22}C_{1.01}SH_n$
12	22.00	21.79	$K_{0.22}C_{1.02}SH_n$
13	24.00	23.79	$K_{0.22}C_{0.99}SH_n$
14	26.00	25.79	$K_{0.22}C_{1.06}SH_n$
15	28.00	27.79	$K_{0.22}C_{0.99}SH_n$
16	30.00	29.79	$K_{0.23}C_{0.99}SH_n$
17	35.00	34.80	$K_{0.21}C_{1.03}SH_n$
18	40.00	39.81	$K_{0.22}C_{1.06}SH_n$
19	45.00	44.81	$K_{0.22}C_{1.10}SH_n$
20	50.00	49.83	$K_{0.22}C_{1.07}SH_n$

Fig. 7. Compositions of solid reaction products in mole percent of K_2O , CaO and SiO_2 (anhydrous basis).

の C/S モル比は最高 1.24 を示したが、残存 K_2O 濃度 ≥ 11.80 g/l では、C/S モル比=0.99~1.10 の範囲で、ほぼ、一定となった。一方、K/S モル比も残存 K_2O 濃度の増加とともに急激に増すが、残存 K_2O 濃度 ≥ 13.78 g/l で、K/S モル比 ≈ 0.22 となり一定であった。表-3 は、始めの配合 K_2O 量、反応終了後の残存 K_2O 量と生成物の化学組成の関係を示し、図-7 は、 SiO_2 , CaO および K_2O 三角ダイアグラムに図示した生成物の化学組成 (灼熱基準) である。図中の矢印は、液相の残存 K_2O 量増加に伴う化学組成の推移を示す。

4) 生成物の形態と X 線回折 図-8 は電子顕微鏡による生成物の形態を示す。何れも結晶度の低い Tobermorite 相に特徴的な、きわめて薄いフィルム状ないし箔状で、 5μ 以下の結晶が集合体を作っている。NaOH-CaO-silica gel- H_2O 系生成物に比較して、一般に結晶の発達程度がわるいが、液相の K_2O 濃度の増加とともに、わずかに厚みを増す。立方形の未反応 $Ca(OH)_2$ は生成したフィルムで覆れている。K は Ca の一部を置換するが、形態上明瞭な差異を示さず、前報⁷⁾ の CaO-Silica gel- H_2O 系の 95 日反応物に一致する。表-4 は代表的固相の X 線解析値を示すが、残存する未反応 $Ca(OH)_2$ の反射は除外した。何れも Tobermorite 相に一致し、 K_2O による本質的な差異は見出せない。

Table 4. X-ray powder data for typical solid reaction products and those of Taylor's ill-crystallized tobermorite phase¹¹⁾

No. 1	No. 6	No. 16	No. 18	No. 20	Taylor's data	hkl
			13.2 Sb	13.5 Sb	12.5 VS	002
			5.5 VW		5.3 VVW	201
		3.93 M				?
3.07 VS	3.06 VSb	3.07 VS	3.05 VS	3.06 VS	3.07 VS	220
			2.98 M	2.97 Mb		222
2.81 M	2.80 M	2.83 Mb	2.81 M	2.81 M	2.80 S	400
					2.4 W/d	?
					2.1 W/d	?
1.83 M	1.83 M	1.83 W	1.83 W	1.83 W	1.83 S	040
1.67 W					1.67 MW	620
1.56 W	1.56 W	1.56 W	1.56 W	1.56 W		00-18

Intensities were as follows: S: strong, M: moderate, W: weak, V: very, b: broad.

しかし、 K_2O 濃度が大きい試料では (220) 面の回折線が比較的鋭くなり、(222) 面の回折線が分離する。この点でも KOH 溶液は Tobermorite 相の結晶発達を促進することがわかる。表-4 で Tobermorite 相の $1.67\text{ \AA}$ (620) 線を認めないものもあるが、これは未反応 $Ca(OH)_2$ の回折線と一致したためである。

IV. 考 察

KOH-CaO-silica gel- H_2O 系の常温反応では、KOH が反応を促進する作用を持つと思われ、CaO-silica gel- H_2O 系反応物と本質的に同一である Tobermorite 相のみを生成する。

CaO が存在しないとき、シリカゲルは KOH 溶液中

A: Tobermorite phase in No. 1
 B: K₂O-containing tobermorite phase in No. 2
 C: K₂O-containing tobermorite phase in No. 10
 D: K₂O-containing tobermorite phase in No. 20

Fig. 8. Electron micrographs of typical solid reaction products.

で完全に液化するなどから、この4成分系の常温反応は次の2段の反応式で表現出来ると思われる。

この実験では、 $x=0.99\sim 1.24$, $z\leq 0.22$ の値を得た。

反応の第1段階で、KOH 溶液はシリカゲルと反応して $n\text{H}_2\text{O}$ を生成し、シリカゲルは液化される。生じた $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は Ca(OH)_2 と反応して Tobermorite 相を形成する。

Fig. 9. Apparent volume expansions of K₂O-containing tobermorite phases synthesized at 20±1°C.

Tobermorite 相の化学組成は、ほぼ $[\text{K}/\text{S} \text{ モル比}] + [\text{C}/\text{S} \text{ モル比}] = 1.2\sim 1.3$ の関係にあり、Ca の一部が K で置換されることを示す。しかしX線回折や電子顕微鏡観察でK₂Oを含まない純粋相との差を認めないのは、この置換が Megaw¹²⁾らの構造モデルによる層間で行なわれるためか、生成物が微細でゲル質のためであろう。

先に NaOH-CaO-Silica gel-H₂O 系の常温反応生成物には、N/S モル比で 0.37 まで Na₂O が含まれることを認め、これを吸着によるものと考えた⁶⁾。しかし、固相中の未反応 Ca(OH)_2 を定量せず、X線回折と形態観察の結果のみから導いた結論であり、ここに訂正したい。Na₂O も K₂O と同様に

置換と考えるのが妥当と思われる。また、K₂O を含む Tobermorite 相は、純粋 Tobermorite 相と比較して見掛けの体積が膨脹するようである。つまり全体として軽い感じを示して量を増す。この膨脹現象は、Na₂O を含む Tobermorite 相では明瞭に認められなかった。置換量は $\text{Na} > \text{K}$ であるが、K が置換したときのみ見掛けの体積が膨脹するのは、イオン半径の差によるのかもしれない。図-9 は体積膨脹の例を示す。

V. 結 論

濃度が 0~50 gK₂O/l の KOH 溶液の各 1000 cc に、CaO 1.500 g と SiO₂ 0.643 g (C/S モル比; 2.50) を投じ、20°±1°C で 95 日間反応させ次の結果を得た。

1) 生成物として Tobermorite 相のみを得たが、平均 5μ 以下のフィルム状、箔状を呈する。液相の K₂O 濃度が高いとき、結晶の発達は良好となるが、NaOH 溶液の場合に比較してやや発達程度が低い。

2) 反応終了後液相の CaO 濃度は、液相の K₂O 濃度が増すとき減少する。とくに $0 < \text{K}_2\text{O} < 5.86 \text{ g/l}$ の範囲で著しい。同液相中の溶解 SiO₂ 分は K₂O 濃度の増加とともに緩かに増す。CaO の反応率は K₂O 濃度が 4~6 g/l で最大を示した。

3) 生成した Tobermorite 相では、Ca の一部が K で置換されると思われる。置換量は液相の K₂O 濃度に左右される。生成物の K/S モル比は最大約 0.22 で、C/S モル比との間には、 $[\text{K}/\text{S} \text{ モル比}] + [\text{C}/\text{S} \text{ モル比}] = 1.2\sim 1.3$ の関係を認めた。しかしX線回折と電子顕微

鏡による形態は置換による差異を明確に示さない。

4) KOH 溶液は Tobermorite 相の生成を促進すると思われる。これはシリカゲルと KOH が結合して始めに $K_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ が形成されるためと推定される。KOH-CaO-Silica gel- H_2O 系の Tobermorite 相は、純粋 Tobermorite 相に比較して見掛けの体積が膨脹するようである。

おわりに臨み、懇篤なる指導を賜った東京大学教授山口悟郎博士、ならびに秩父社取締役研究部長吉井豊藤丸博士に深甚なる謝意を表します。また実験に協力された福原邦光、今井二郎両君に感謝いたします。

文 献

- 1) G.L. Kalousek, C.H. Jumper and J.J. Tregoning. *J. Res. NBS.*, **30**, 215-55 (1943)
- 2) P.S. Roller. *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 669-77 (1934)
- 3) H.H. Steinour. *Chem. Rev.*, **40**, 391-460 (1947)
- 4) G.E. Claringbull and M.H. Hey. *Miner. Mag.*, **29**, 960-62 (1952)
- 5) G.L. Kalousek. *J. Res. NBS.*, **32**, 285-302 (1944)
- 6) 吉井豊藤丸, 須藤儀一. セメント技術年報, **XIII**, 80-86 (1959)
- 7) 吉井豊藤丸, 須藤儀一. 窯協, **68** [3] 63-70 (1960)
- 8) 藤井欽二郎. セメント技術年報, **III**, 93-95 (1949); **VI**, 167-73 (1952)
- 9) 赤岩重雄. 窯協, **62** [701] 661-71 (1954)
- 10) 須藤儀一. 未発表
- 11) L. Heller and H.F.W. Taylor. *Crystallographic Data for the Calcium Silicates*, pp. 40-2, Her Majesty's Stationery Office, London (1956)
- 12) H.D. Megaw and C.H. Kelsey. *Nature*, **177**, 390-91 (1956)

(3/22/61 受付)

恒温熱処理における銀含有ガラスの発色過程について

銀含有ガラスの発色に関する研究 (第2報)

境 野 照 雄

(東京工業大学)

On the Process of Coloration of Silver Containing Glasses Developed by the Heat Treatment at Constant Temperatures

Studies on the Color-development in Silver Containing Glasses, II

By Teruo SAKAINO

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Abstract

Samples prepared by adding the small amounts of polyvalent elements, Sn, Fe, Ce, Cr, Sb, Sb to the base glass of the composition, Na_2O 18.0, CaO 8.0, Al_2O_3 1.5, SiO_2 72.0; Ag_2O 0.025 (parts) were applied to the irradiation of ultra violet ray, X-ray and γ -ray.

The specimens so obtained were subjected to the heat treatment at constant temperatures of $400^\circ \sim 600^\circ C$, and the progress of color development was followed up by means of the change of the absorption at 410μ , the characteristic absorption peak of silver yellow glass in the spectral transmission curves.

It was confirmed that the reduction of Ag^+ -ion, the initial stage of color development, proceeds through three different ways, i.e.

- (1) equilibrium $Ag^+ \rightleftharpoons Ag^\circ$
- (2) photochemical reduction
- (3) thermal reduction.

At higher temperatures the coagulation of atomic silver takes place to produce the yellow stain of silver. Furthermore, the relation of the amount of separated silver C to the holding time t may be represented by

$$C = (C_1 + C_2)(1 - e^{-jt}) + C_3(1 - e^{-kt}),$$

where C_1 is the amount of atomic silver existing under equilibrium, C_2 and C_3 are those produced, respectively, by photochemical and thermal reduction, and j, k are constants.

For extremely small amount of separation the value C is approximately proportional to the height of the peak at 410μ .

I. 緒 言

銀含有ガラスの着色については工芸用の目的から実際

的研究が、かなり古くからおこなわれていたが、最近になって、放射線用の線量計ガラス¹⁾、感光性ガラス²⁾、