含アルミナベルモライトの水熱生成におよぼす パイロフィライトの影響

久保和彦*・箕浦立八*・高橋輝**・田村英雄***

(* (株) 大阪パッキング製造所 ** 大阪工業技術試験所)
(***) 大阪大学工学部

Influence of Pyrophyllite to Affects on Hydro-thermal Synthesis of Al-Containing Tobermorite

By

Kazuhiko KUBO*, Tatsuya MINOURA*, Akira TAKAHASHI** and Hideo TAMURA***

(* Osaka packing manufact. Co., Ltd. Gifu
(** Government Industrial Research Institute, Osaka
(*** Department of Chemical Technology, Faculty of Engineering,
Osaka University, Osaka)

Hydro-thermal synthesis on the aluminium ion containing tobermorite was studied using pyrophyllite as a source of Al_2O_3 . Reactivity of pyrophyllite in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and the influence of Al_2O_3 on the crystal structure of the product were investigated through the preparation of hydrous calcium silicate crystals containing various amount of Al_2O_3 . In general, pyrophyllite had been considered stable chemically, but it was proved that pyrophyllite had a special reactivity in the hydro-thermal treatments, that is, according to our results, more than 54% of Al_2O_3 in pyrophyllite was participated in the reaction for 8 hrs treatment and more than 63% of Al_2O_3 was similarly for 24 hrs treatment at 175°C .

Tobermorite contained Al_2O_3 higher than 3% shown the structural disorder, and the lattice constant of tobermorite crystals which were prepared by the experiment, was changed by addition of pyrophyllite up to 7%, as Al_2O_3 for the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Consequently, Al-containing tobermorite is distinguished from Al-free tobermorite by the X-ray diffraction analysis, D.T.A. and the electron diffraction patterns. These without Al-containing tobermorite and hydrogarnet were produced by addition of pyrophyllite more than 7~9% as Al_2O_3 .

[Received May 21, 1970]

1. 緒 言

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系トベルモライト($\text{Ca}_5\text{Si}_4\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の合成において、アルミナの存在が石灰と珪酸の反応に関与し、その結晶化促進に効果のあることは、すでに報告されている^{1),2)}。このトベルモライトは 650°C もしくはそれ以上の高温に耐える断熱材(保温材)として優れた特性をもつもので、従来から蒸気配管や炉壁の断熱用として使用されているが、最近では建築分野でも注目されてきた。

このようにトベルモライトを基材とする製品の用途は、ますます拡大されつつあるが、その製造においては加圧下での水熱処理を必要とするため、これを合理化するための研究が多くなされている。そこで前記のアルミナ的作用を有効に利用するため、工業的なアルミナ源として比較的安価に入手できるパイロフィライトを使用することが考えられる。しかし、パイロフィライトのこの

系における反応性と生成物に与える影響についての報告は少なく、わずかに近藤、大沢ら³⁾と真木、小泉、久保ら²⁾の報告があるにすぎない。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系に関する研究は 1800 年代から主としてセメント化学分野においてなわれており、J.N. Fuchs⁴⁾, H. Le. Chatelier⁵⁾ らの石灰と非晶質珪酸との反応による凝結力に関する報告、E. J. Ordis, E.H. Kanter ら⁶⁾の石灰と非晶質珪酸の反応による生成物に関する報告、永井⁷⁾による広範な範囲にわたる石灰と珪酸の比による合成結果などが報告されている。1950 年以後になると L. Heller, H.F.W. Taylor ら⁸⁾により系統的な研究がなされ、また多くの研究者による研究結果が報告され、学問的にも大きく飛躍するところとなり、Taylor⁹⁾はこれら多くの研究結果を集約した。この間、特にアメリカにおいては工業の利用分野として断熱材関係の多くの特許が確立されてきた。

一方、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の研究については G.L. Kalousek^{11,10)} がこの系の反応ではトベルモライト中の Si^{4+} の一部が Al^{3+} と置換され含アルミナトベルモライト (Al-Containing tobermorite) を生成することを報告し、また S. Diamond, J.L. White ら¹¹⁾ はトベルモライト結晶の Si^{4+} と Al^{3+} が置換した場合、X線回折で (002) の面間隔が増大してシフトすることや、D.T.A. で発熱ピークが高温側に移動することのほか、Al/Si の原子比が 15% まで置換可能であることを、蛍光 X 線分析で Al^{3+} が 4 配位となることを D.M. Roy¹²⁾ はアルミナを加えることにより、トベルモライトの結晶化が促進するとともに相の熱安定が上昇することを報告している。

このようにトベルモライト中の Si^{4+} は Al^{3+} により置換されることがよく知られるに至ったが、従来一般に反応性は悪いとされていたパイロフィライトが工業的に安価に入手し得るところから、これの反応性を知り工業的生産に応用できればコスト低減に役立つこと、さらには適正使用量を知ることなどを目的として本研究を行なったものである。

すなわち化学分析によるアルミナの反応量、X線回折による生成物の同定と結晶度、さらには Al 置換による影響、示差熱分析による熱的性質、電子顕微鏡による結晶形態、電子線回折によるアルミナの反応が結晶構造におよぼす影響などについて、それぞれ検討を行なった。

2. 実 験

2.1 使用原料と調合比

使用原料は特級試薬炭酸カルシウムを 1050°C で 5 時間焼成して得た生石灰 (CaO 98.2%) と、試薬用石英 (SiO_2 97.12%, Al_2O_3 1.64%, Ig loss 0.09%), アルミナ源としてパイロフィライト(工業用クレー, SiO_2 73.02%, Al_2O_3 21.2%, Ig loss 4.14%) および比較実験用として無アルミナトベルモライトの合成に純石英(ブラジル産水晶微粉末 SiO_2 99.999%) を使用した。

なお石英、パイロフィライトはいずれも 325 メッシュ全通に微粉砕されたものを使用した。

これらの各原料をトベルモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の CaO/SiO_2 のモル比に従って配合し、アルミナは 0%

から 14% まで含むように添加した。配合比中の珪酸量はパイロフィライト中の SiO_2 量も加算した。

この配合比を表-1 に示す。

2.2 試料の調製

表-1 に決められた各配合比により、各原料の全量が 10 g となるように精秤し、使用水量は酸化カルシウムの消和と原料の分散混合が十分に行なわれるに必要な流動性を付与するために、水対固体分の比を 4 対 1 (重量比) とした。試料の調製は 60°C の蒸留水中でまず酸化カルシウムを消和したのち、他の原料を加えて十分攪拌混合した。次いで、このスラリーを容器ごと (ステンレス製) にオートクレーブ中に入れ、飽和蒸気圧下 8.2 kg/cm²(G) 175°C で 8 時間および 24 時間、でのおの水熱反応させ、これを 105°C で 20 時間乾燥した。試料は炭酸化の危険性を排除するために、表面より約 5 mm の厚さの部分を除いたものを各実験に供した。

なお、水熱処理後の試料と比較検討のために、X線回折実験では原料混合物をも試料とした。

3. 実 験 結 果

3.1 X 線回折

X線回折装置にはフィリップス社製 PW 1050 を使用し、Cu K α , Ni フィルター, 40 kV, 20 mA, 受光スリット 0.2 mm, スケールファクター 8, 時定数 4, 走査速度は 2 θ 1°/min, および精密測定には 0.25°/min で行なった。

3.1.1 パイロフィライトの反応性と生成結晶

図-1,2 に示すように原料混合物と水熱反応後の各試料を比較すると、原料混合物で高い回折強度を示しているパイロフィライトの回折線も、水熱反応後では大きく減少、あるいは消滅していることがあきらかである。

すなわち、石灰とクレーのみを配合した原料混合物の試料 (A-14) によるパイロフィライトの回折強度 (002) を 100 として、これに対する各試料の回折強度比を検討してみると、図-2 のように、原料混合物の回折強度に対して、水熱処理した試料では大きくその強度が低下している。これはとりもおさず、パイロフィライトの大半が反応したことを示すものであって、この結果は後記の化学分析による結果と不溶残の X線回折による結果をあわせて検討することにより、よりあきらかとなったものである。

また、生成物はトベルモライトで、その回折強度は 8 時間処理のものでも相当高く、24 時間処理のものではさらに高い回折強度を示した。

反応系 ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) におけるアルミナ的作用をトベルモライトの (002) 回折強度でみると、8 時間処理の場合、その添加量が 3% の A-3 で最も高く、以下 A-5>A-1>A-7 の順に、24 時間処理では同じく

Table 1. Compositions of starting material.

No.	Composition (weight%)			molar ratio CaO/SiO_2	contents Al_2O_3 (%)
	Lime	Quartz	Clay ^{*5}		
A-0	44.1	55.9		0.83	0
A-1	43.4	56.6		0.83	1
A-3	42.3	47.2	10.5	0.83	3
A-5	41.2	38.2	20.6	0.83	5
A-7	40.1	29.1	30.8	0.83	7
A-9	39.0	20.0	40.9	0.83	9
A-14	36.5		63.5	0.83	14

*5 Pyrophyllite

A-3 が最高の回折強度となり、以下 $A-1 > A-5 > A-7$ の順となった。また 8 時間処理では 9%, 24 時間処理では 7% 以上のアルミナ添加量となるとハイドロガーネットの生成がみられ、トベルモライトの回折強度は相対的に低下する低向を示した。

これらの結果は 図-1 と 図-3 により示されるトベルモライトの回折強度からあきらかである。

またトベルモライトの (222) 回折強度は 8 時間処理の場合、アルミナ添加量の増加が 7% までは、その回折強度は高くなり、9% 以上になると低下し始める。これに対し 24 時間処理の場合、アルミナ添加量が 3% を越えると低下し始め、9% 以上となってもほとんど変化しない。

以上のようにトベルモライトの (222) も (002) の回折強度変化とほぼ同様な傾向を示すが、いずれも 8 時間処理に比べると、24 時間処理の場合はその回折強度は高くなっており、結晶も成長していることはあきらかである。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the mixture of starting materials and product of hydrothermal reactions.

Fig. 2. Intensities of X-ray diffraction patterns for the pyrophyllite (002).

注 図-2 と 図-3 の回折強度は、それぞれの最高強度（回折ピークの高さ）を 100 とし、それに対する比率で示したものである。

Fig. 3. Intensities of X-ray diffraction patterns for the tobermorite.

なお、比較実験で行なった無アルミナの試料 (A-O) では 8 時間の水熱処理で C-S-H(I), 24 時間の処理ではトベルモライトとごく少量のゾノトライトを生成していた。

3.1.2 アルミニウム置換による影響

アルミニウム置換による影響はトベルモライトの (002) 面と (400) 面の回折に現われている。トベルモライトの結晶構造については H.D. Megaw, C.H. Kelsey¹³⁾ らによって $a=11.3 \text{ \AA}$, $b=7.33 \text{ \AA}$, $c=22.6 \text{ \AA}$ であることが報告されているが、われわれの実験では (002) 面の回折線は回折強度と関係なく、図-4 に示すように、アルミナ添加量の増加とともに d 値が $11.26 \text{ \AA}$ 付近から $11.6 \text{ \AA}$ 付近までほぼ直線的に増加し、7% 以上の添加ではほとんど平衡状態となった。また (400) 面の回折線は逆に d 値が $2.83 \text{ \AA}$ 付近から $2.80 \text{ \AA}$ 付近まで、これもほぼ直線的に減少した。これらの結果からトベルモライト結晶の格子定数 c_0 と a_0 はアルミナを添加することによって増減することはあきらかである。

すなわち、無アルミナトベルモライトの $c_0=22.6 \text{ \AA}$, $a_0=11.32 \text{ \AA}$ から含アルミナトベルモライトでは $c_0=23.2 \text{ \AA}$, $a_0=11.22 \text{ \AA}$ となることである。

このように格子定数が変化することは、粘土鉱物のように Al^{3+} イオンの置換によって a 軸は減少し、 c 軸は

Fig. 4. Relation between spacings and contents of Al_2O_3 .

増大することからして Si^{4+} イオンと Al^{3+} イオンの置換することによりトベルモライトの結晶構造に欠陥を生じていることはあきらかである。また、アルミナ添加量が7%以上になると d 値の変動が平衡状態になるのは、アルミニウム置換の限界がこの付近にあり、それ以上アルミナが存在するときは、別の結晶（ハイドロガーネット）を生成してくるためであろうと考えられる。

なお、このほかにアルミナ添加量の増加とともに $2\theta \div 32.8^\circ$, $d \div 2.72^\circ$ 付近に回折線が現われ、これもアルミナの作用と考えられた（図-1 参照）。

Fig. 5. Electron photomicrograph for the tobermorite at 175°C 24 hr.

3.2 電子顕微鏡写真と制限視野電子線回折図による観察

生成結晶の形態観察と結晶度の検討、電子線回折では生成結晶の構造的検討とアルミナの作用等について検討したもので、使用機器は日本電子(株) JEM-5を使用した。試料は試験管中でアルコールを加え、超音波分散させた懸濁液をカーボン膜上にピペットで滴下し調製した。

観察結果では8時間、24時間処理の各試料ともにトベルモライトの板状結晶を主体とした。アルミナ添加量が9%以上では板上の微小結晶が比較的に多く、1%以下では繊維状あるいは針状の結晶が少量混在することを確認した。これらの結果のうち24時間処理の試料の電子顕微鏡写真を図-5に示す。

また、この試料を制限視野で電子線回折した結果では3%以上のアルミナを添加すると、 $k=\text{odd}$ レイヤーで α^* 軸に平行な特徴あるストリークを示し、トベルモライトの回折と含アルミナ・トベルモライトの回折はあきらかに相違することを確認した。これらのうちから A-1 の試料と A-5 の試料を選び、その電子線回折図を図-6に示す。なお図-5の○印は電子線回折部位を示し、電子線回折による含アルミナ・トベルモライトと無アルミナ・トベルモライトの構造解析については高橋¹⁴⁾らにより報告されている。

3.3 示差熱分析

使用した機器は島津製作所 OT-1 A 型示差熱分析装置であり、測定条件は感度 X 軸 16 mV, Y 軸 $\pm 100 \mu\text{V}$, 加熱速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 標準試料は α -アルミナ粉末、ホ

Fig. 6. Electron diffraction diagram for the tobermorite

Fig. 7. DTA results on products prepared at 175°C for 24 hr of autoclaving.

ールダーは白金製とし、24 時間処理したものの結果を図-7 に示す。

この結果、アルミナ添加量の増加とともに発熱ピークは高温側へ移動し、アルミナ添加量が3~5%では850°C付近、7%以上では885°Cから895°C程度の範囲となり、G.L. Kalousek¹⁾の報告とほぼ同様の結果となった。

これらの結果から、アルミナ添加量が1%以下ではトベルモライト、3~5%では含アルミナ・トベルモライト、7%以上では含アルミナ・トベルモライトとハイドロガーネットが共存しているように考えられた。

3.4 化学分析

JIS-R 5202 によりアルミナの反応量を測定した結果、表-2 に示すようにアルミナ添加量の増加とともに反応したアルミナの量は増加したが、反応率としては逆に低下した。すなわち8時間、24 時間水熱処理したいずれの試料も反応したアルミナの量はA-14の試料が最も多いが反応率としては、このA-14が最小となった。しかしパイロフィライト中のアルミナ反応率は8時間の処理で54%以上、24 時間処理では63%以上が反応することを確認した。

Table 2. Chemical analysis for the Al_2O_3 reactions

addition of Al_2O_3 (%)	175°C, 8 hr		175°C, 24 hr	
	chemical analysis	rate of reaction (%)	chemical analysis	rate of reaction (%)
3	2.49	83.0	2.80	93.3
5	3.61	72.2	4.35	87.0
7	4.31	63.1	5.62	80.2
9	5.01	55.6	6.96	77.3
14	7.63	54.5	8.89	63.5

3.5 不溶残分の X 線回折

JIS-R 5202 に従って試料を処理し、不溶残分を濾別水洗した後乾燥し、これを試料としてX線回折により未反応物の同定とパイロフィライトの反応性を検討した。

Fig. 8. X-ray diffraction patterns for the insoluble residue, at 175°C 8 hr.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the insoluble residue, at 175°C 24 hr.

この結果を図-8 (8 時間水熱処理の試料) および図-9 (24 時間水熱処理を試料) に示す。これから明らかなように石英とパイロフィライトが不溶残分中に未反応物質として検出されたが、これを前掲の図-1 と対比させれば、つぎのごとくパイロフィライトの反応性を認めることができる。即ち図-1 の原料混合物ではパイロフィライトの強い回折がみられ、水熱処理後では8時間処理の試料でも、その回折強度は大きく低下し、特に24 時

間処理では A-14 の試料のみに回折がみられたにすぎなかった。この結果は、不溶残の X 線回折でも 図-8、図-9 に示すように全く同様な結果を示し、パイロフィライトも加圧下における水熱処理ではよく反応することを示したものである。

4. 総 括

1) 従来難反応性と考えられていたパイロフィライトが、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の水熱反応においてはよく反応し、特にトベルモライトの合成では Al_2O_3 として 3~5% 程度までこれを添加することによりその結晶生成を促進する。

2) 結晶格子のパラメーターの増減は、トベルモライトの結晶度ではなく、トベルモライト中の Si と Al の置換量によって決まるものである。

3) トベルモライト中の Si と Al が置換する限界は、アルミナ添加量が 7% 付近にある。

4) 電子顕微鏡では生成物がトベルモライトの板状結晶を示していることを確認できるが、これが含アルミナか、無アルミナのトベルモライトかの区別はできない。

しかし電子線回折を行なうことにより、 Al^{3+} イオンの置換による構造不整が起り、 $k=\text{odd}$ レイヤーで特徴あるストリークを示すこと、および (300) の所でスポット状の強いストリークを示すことなどから、含アルミナ・トベルモライトと無アルミナ・トベルモライトの区別は可能である。またこの区別は X 線回折、示差熱分析結果を併せ検討すればより明確となる。

5) 示差熱分析ではトベルモライトの発熱ピークがアルミナの反応量により変化する。即ちアルミニウム置換の置が増大することにより、無アルミナトベルモライトの 830°C 付近の発熱ピークが、含アルミナ・トベルモライトでは 850°C 付近に移り、ハイドロ・ガーネットが生成すると 880°C 以上の高温域へ移行する。

6) 化学分析ではアルミナ添加量が 3% の場合、 175°C 、8 時間の水熱処理で 83%、24 時間の水熱処理では 93% 反応し、最低でもその添加量が 14% のときに 8

時間の水熱処理で 54% 以上、24 時間の水熱処理で 63% 以上反応したことが確認され、この結果と X 線回折結果を併せ検討することによって、より明確にパイロフィライトの反応性を知ることができ、パイロフィライトも工業的にアルミナ源として十分活用可能であることが確認された。

本研究に際し、電子顕微鏡、電子回折で大阪工業技術試験所 林英雄技官の御助力を得、また有益な助言を 東京大学工学部、工業化学科教授 山口梧郎博士、大阪大学名誉教授 渡辺得之助博士より頂いた。ここに深甚の謝意を表する。また本研究の発表を許可された大阪バッキング製造所社長 柿木克己氏に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) G.L. Kalousek, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 74, (1957).
- 2) 真木順三, 上田 知, 小泉光恵, 久保和彦, 窯業協会 3 支部合同秋期研究発表講演要旨; セラミック 2 [10] 839 (1967).
- 3) 近藤連一, 大沢栄世, 松丸 裕, 北村 勝, 加東高明, セメント技報, **21** 92 (1967).
- 4) J.N. Fuchs, *Dingl. polyt. J.* **49**, 271 (1833).
- 5) H.Le. Chatelier, "Experimental researches on the constitution of Hydraulic Mortartars," translated by T. Mack, McGraw publishing Co. New York (1905).
- 6) E. Jordis und E.H. Kanter, *Z. Anorg. Chem.* **35**, 82 (1903).
- 7) 永井彰一郎, 工化, **34**, 619, 867 (1931).
- 8) L. Heller and H.F.W. Taylor, *J. Chem. Soc.* 2397 (1951), 1018 (1952), 2535 (1952).
- 9) H.F.W. Taylor, "Chemistry of Cements", Academic Press (1964).
- 10) G.L. Kalousek and A.F. Prebus, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 124 (1958).
- 11) S. Diamond, J.L. White and W.L. Dolch, *Am. Mineral.* **51**, 388 (1966).
- 12) D.M. Roy and A.M. Johnson, Int. Sym. Autoclaved Calcium Silicste building Products," Sec. II, pap. No. 8 (1965).
- 13) H.D. Megaw and C.H. Kelsey, *Nature*, **197**, 390 (1970).
- 14) 高橋 輝, 渡辺康義, "第 14 回応用鉱物関係連合講演会" p 19-8-B, 224 (1968).

[5/21/1970 受付]