Foshagite の 合 成

高 橋 輝*・林 英 雄

(大阪工業技術試験所)

Syntheses of Foshagite

By

Akira TAKAHASHI and Hideo HAYASHI

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

The hydrothermal reactions were carried out at 190°~300°C with mixtures of lime slurry and amorphous silica in the CaO/SiO_2 mole ratio 1.35:1. The products were crystalline foshagite ($4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) or near-gel calcium silicate hydrate. The properties of products were studied by means of X-ray diffraction analyses, differential thermal analyses, electron microscopic observations and specific surface area measurements.

The results obtained were summarized as follows.

1) The synthetic foshagite was formed at the saturated steam pressure of the temperature above 200°C for over 5 hrs. Our result indicated that foshagite is formed at the temperature which is about 60°C lower than that of Speakman's result. Also, the X-ray diffraction analyses showed that the formation of foshagite had proceeded through the intermediate stages of CSH gel or C-S-H (I) in the initial reaction.

2) According to the X-ray diffraction analyses, the d -spacings and the intensities of our synthetic foshagite coincided closely with that of natural one.

3) The crystals of synthetic foshagite had a characteristic lath-like appearance under an electron microscope. The cleavage habits of crystal were (001) and (100). While, the products of intermediate stages formed fibrous aggregates with elongation parallel to the b -axis.

4) The specific surface area of synthetic foshagite was about 60 m^2/g .

[Received March 27, 1973]

1. 緒 言

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の飽和水蒸気圧下での水熱反応によって生成する珪酸カルシウム水和物は、セメント化学の基幹となる化合物であり、数多くの研究者の興味深い研究対象となっている。その研究の主たるものは、セメントの水和反応によって生成する Tobermorite 相を中心とした水和物であった。著者らも、Tobermorite や Xonotlite を中心とした珪酸カルシウム水和物の合成条件を研究するため、 CaO/SiO_2 の mol 比 (以下 C/S の略号でもってあらわす*)が、0.8~1.0 のシリカと石灰の混合スラリーの水熱反応^{1)~3)}や、C/S=0.8~3.0 の mol 比領域の水熱反応⁴⁾について調べた。これらの一連の研究において、Foshagite ($4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) の結晶が、比較的低温領域の飽和水蒸気圧下で生成することを

見出し、研究の一部を報告した⁴⁾。

Foshagite は Eackle⁵⁾ が発見した鉱物であり、その組成を $\text{C}_6\text{S}_4\text{H}_3$ で示されるとした。その後、Gard ら^{6),7)}によって、その組成式が $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ に修正され、さらにその結晶構造解析により、 β -Wollastonite (β -CS) と近似した構造を有し、Xonotlite ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) と共に Wollastonite 群に属し、その構造は、 Ca^{++} と $(\text{OH})^-$ のイオンと $(\text{SiO}_3)_\infty$ chain の single Dreierketten でもって構成され、その single Dreierketten が b 軸方向に平行に積層する構造であることが明らかにされた。

また、Foshagite の合成に関する研究は、Flint ら⁸⁾が 300°~350°C の水熱下で反応合成したのが最初の報告であり、引き続いて Jander ら⁹⁾、Taylor ら¹⁰⁾、Roy¹¹⁾ らの Foshagite の平衡安定領域の研究がある。これらの研究は、いずれも水熱温度と圧力が 300°~500°C、80~2000 kg/cm^2 であって、その合成した Foshagite が平衡生成物であることを示した。ごく最近の研究では、潮ら¹²⁾のアルカリ添加による長繊維 Foshagite の

* 現 (株) 大阪パッキング製造所技術部勤務

*1 セメント化学の慣用記述法に従い、次の略号でもってあらわす。C: CaO , S: SiO_2 , H: H_2O , C/S: CaO/SiO_2 mol 比, $4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$

合成, Roy ら¹³⁾の平衡生成温度に関する研究があるが, これらの水熱温度もまた 295°C 以上であった. しかし, これらの水熱温度よりも低い温度での Foshagite の合成の研究報告は, Speakman¹⁴⁾の1件のみで, 彼は Si (OC₂H₅)₄ と Ca(NO₃)₂ を出発原料として, C/S=1.33 に調製した gel を 259°C の飽和水蒸気圧下で, 7 日間処理した結果, Foshagite が Xonotlite や他の未知化合物と共に生成したことを X 線回折分析で確認している.

著者らは, 以上の研究結果を参考とし, 本研究での Foshagite の合成に際して, 水熱条件を次のようにして反応調製した. 出発原料のシリカと石灰を水比 12 の混合スラリーとし, これを 190°~300°C, 12~87 kg/cm² の飽和水蒸気圧下で攪拌しながら 1~15 時間水熱処理した. この水熱処理の特徴は, 水比が大なる原料スラリーを処理反応中攪拌を持続する点である. 得られた生成物を X 線回折法, 電子顕微鏡, 電子線回折でもって同定し, 結晶粒子の成長を比表面積測定法でもって調べた. なお, 加熱変化については, 著者ら¹⁵⁾によって発表した DTA (示差熱分析) の curve を引用した. これらの実験結果の総合的考察でもって, 200°C, 15 kg/cm² の水熱条件で, Foshagite の結晶が生成することを明らかにすることができた.

2. 実 験

2.1 試料の調製

一般に, CaO-SiO₂-H₂O 系の水熱反応の生成化合物の物性は, 出発原料の種類, 純度, 粒度, 結晶度の影響を大きく受けることが多いと言われている. このため, 単一安定相の化合物を合成するよう, 出発原料を表-1 に示すような非晶質シリカ(微粉珪酸)を用い, CaO は市販の試薬一級 CaO (塊状) を 1050°C で 3 時間焼成した新鮮なものを用いた. これらの出発原料を Foshagite の組成比 (C/S≒1.35) にしたがって, それぞれ必要量だけ秤量した. 次に, この出発原料の固形分重量に対し, 12 倍の重量の蒸留水 (25°C) をステンレスビーカーに注ぎ, その中へ新鮮な CaO を塊状のまま投入し, 消和して石灰乳とした. この石灰乳へシリカを投入してよく攪拌した後, オートクレープに入れて密閉した. なお, 使用したオートクレープの内容積は 2 l で, 電磁攪拌, 電気加熱方式のものである. 昇温速度を約 3.3°C/min とし, 水熱反応温度を 190°, 200°, 230°, 250°, 300°C, 処理時間を 5 時間で行なった. また, 200°C 処理については, 特に 1, 3, 5, 15 時間処理を行なった. 以上のよ

うにして水熱反応した試料を急冷し, 直ちにオートクレープより取り出し, 速やかに真空乾燥 (約 110°C) 処理し, それぞれの測定に供した.

2.2 結晶相の同定と特性測定

水熱処理生成試料の相の同定は, X-ray diffractometer で測定した面間隔 (*d*-spacing) と回折強度 (*I*/*I*₀) の回折データを Gard ら⁵⁾の天然 Foshagite の回折データ (ASTM Powder Diffraction File No. 11-94) と照合して行なった. また, 生成試料の形態は電子顕微鏡下で観察し, 個々の結晶の確認については, 制限視野電子線回折法を用いた. 加熱変化については, 著者らの発表論文¹⁵⁾の DTA curve を参考資料として引用した.

生成試料の結晶粒子の成長は, 電子顕微鏡で観察したが, さらに定量的に成長過程を調べるため, 窒素ガス吸着による比表面積測定 (BET 法¹⁶⁾) を行なった.

これらの以上の測定に使用した機器と, そのおもな測定条件を次に示す.

X 線回折: 理学電機 (株) 製ローターレックス.

CuK_α, 35 kV, 80 mA, Ni フィルター, 時定数 1 sec, 走査速度 1°/min または 0.5°/min, 受光スリット 0.15 mm, ダイバージェンススリット 1/2°, 走査角度範囲 5°~60°.

電子顕微鏡: 日立製作所製, HU-200.

直接倍率×5000~20000.

比表面積: マイクロメリティックス社製, 比表面積自動解析装置 2200.

相対圧 $P/P_s \approx 0.3$ における比表面積測定.

3. 実 験 結 果

3.1 X 線 回 折

3.1.1 水熱処理温度と結晶相との関係 水熱処理温度を 190°, 200°, 230°, 250°C とし, それぞれの処理時間を 5 時間とした反応生成試料と天然 Foshagite の X 線回折 pattern を図-1 に示す. 190°C 生成物の X 線

Fig. 1. X-ray diffraction patterns on products prepared at different hydrothermal temperatures and natural foshagite.

Table 1. Properties of amorphous silica.

Free water (%)	Chemical analysis (%)					Specific surface area (m ² /g)	Grain size (mμ)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ig. loss		
7.7	92.9	0.51	0.04	0.02	5.8	164.7	16

回折の特徴は、 $2\theta=29.4^\circ$ ($d=3.08 \text{ \AA}$) と $2\theta=49.7^\circ$ ($d=1.834 \text{ \AA}$) の 2 本の幅広い回折線が目立ち、 $2\theta=27^\circ$ ($d=3.30 \text{ \AA}$) と $2\theta=30.2^\circ$ ($d=2.954 \text{ \AA}$) に非常に弱い回折線が認められる程度で、生成物の大部分が非晶質に近い水和物であることを示した。なお、 $d=3.08 \text{ \AA}$ の回折線は水熱温度が上昇すると共に消失していくところから、この回折線は Foshagite の初期生成物のものと考えられる。また、 $d=2.954 \text{ \AA}$ の回折線は Foshagite の $d(220)$ と一致し、 190°C —5 時間処理で、微量の Foshagite が存在することを示した。200°C 以上の生成物では、 $d=3.08 \text{ \AA}$ の回折線が完全に消失し、Foshagite の最強線 $d(220)=2.954 \text{ \AA}$ が強度を増すと共に、その他の回折線も半価幅を狭めつつ強度を増して、Foshagite の結晶の成長を明確に示した。そして、天然産の Foshagite の回折 pattern と生成物の回折 pattern が、完全に一致し、両者の間で差がないことを示した。なお、図-1 の各回折線の上の数字は、Foshagite の面指数である。

3.1.2 200°C 水熱温度における処理時間と結晶相の関係 200°C に水熱温度を固定し、処理時間を変えて反応した生成試料の X 線回折 pattern を図-2 に示す。なお、各 pattern の回折線の上の数は図-1 と同じく面指数である。

図-2 の X 線回折 pattern は、処理時間が 3 時間以下と 5 時間以上で明確な差を示し、前者が準結晶質の Tobermorite の C-S-H (I)¹⁷⁾ に相当し、後者が Foshagite の結晶化を示した。すなわち、1 時間処理の生成物の X 線回折は、 $2\theta=29.4^\circ$ ($d=3.08 \text{ \AA}$) の幅広く高い回折線と、 $2\theta=7.8^\circ$ ($d=11.3 \text{ \AA}$) と $2\theta=49.7^\circ$ ($d=1.834 \text{ \AA}$) の中位の回折線のみであるが、3 時間処理の生成物では $d=3.08 \text{ \AA}$ が多少低くなると共に、 $2\theta=30^\circ$ と 27° 付近で低い Foshagite の回折線の出現がみられた。そして、5 時間処理生成物では、 $d=11.3$ 、 $3.08 \text{ \AA}$ の回折線が消失し、Foshagite の各回折線が明

Fig. 2. X-ray diffraction patterns on products prepared at different times of autoclaving at 200°C.

瞭にあらわれ、 $d(220)=2.954 \text{ \AA}$ の特徴線が特に鋭くなった。15 時間処理生成物の pattern はさらに鋭く高くなり、(002) と (202) を分離し、より以上の結晶子の成長が確認された。このように、時間延長と共に、Foshagite の結晶成長と転化がきわだって行なわれることを明確に X 線回折が示した。

この 15 時間処理生成物の X 線回折 pattern を、さらに精密に解析して、合成 Foshagite の回折データを求めた。表-2 はこのデータと、Gard ら⁶⁾と光田¹⁸⁾の天然 Foshagite の X 線回折データを並記して示す。なお、各回折線の相対強度は、回折線の peak の高さ I と (220) の peak の高さ I_0 との比 I/I_0 でもってあらわした。

また、面間隔 d は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を補正用標準物質として使用し、それによって補正した値で示した。これらの d の値は、3 者共ほぼ一致した結果を示したが、 d 値や強度の多少の相違は、写真法と Diffractometer の測

Table 2. X-ray diffraction data of foshagite. (Cu K_α)

hkl	Synthetic product (200°C, 15 hrs)		Mineral		
	$d(\text{\AA})$	I/I_0	Gard & Taylor ⁶⁾ $d(\text{\AA})$	Int.	Mitsuda $d(\text{\AA})$
100	10.11	2	10.0	mw	10.0
001	6.758	21	6.8	ms	6.70
	6.549	2			6.50
200 } 101 }	4.983	16	4.95	ms	4.965
201	3.546	10	3.56	w	3.536
002 } 301 }	3.380	36	3.37	ms	3.364
202	3.265	21	3.25	m	3.259
121 } 220 }	2.954	100	2.92	vvs	2.945
302	2.810	11	2.79	mw	2.803
301	2.696	2	2.68	vw	2.686
	2.540	2			
202 } 400 }	2.485	8	2.48	m	2.483
022 } 321 }	2.461	1			
320 }	2.442	2			2.43 b
103 } 402 }	2.352	1	2.33	vw	2.349
203	2.319	23	2.30	ms	2.309
322	2.232	1	2.25	vw	2.24
321	2.167	13	2.16	ms	2.163
421	2.117	5	2.12	w	2.113
302	2.082	1	2.09	w	2.077
222 } 420 }	2.054	7	2.07	mw	2.050
500 } 502 }	1.9823	2	1.99	vw	1.975
223 } 023 }	1.9593	1	1.93	vw	1.955
	1.9183	2			1.914
040	1.8323	12	1.84	ms	1.830
322 } 123 }	1.8092	2	1.82	vvw	1.806
402 } 501 }	1.7715	2	1.77	m	1.767
204 } 503 }	1.7439	20	1.74	vs/b	1.742
304 } 601 }	1.7211	1	1.72	vvw	1.714
422 } 521 }	1.5964	5	1.59	m	1.59 b

定精度の差と考えられる。

3.2 電子顕微鏡観察

3.2.1 水熱処理温度と結晶形態 水熱処理温度が 190°, 250°, 300°C の生成物の電子顕微鏡写真を図-3 に、200°C の生成物のそれを図-4 に示す。水熱温度が 190°C では、約 300 Å 位の幅をもった綿毛繊維状の生成物が束状に凝集していて、結晶性の低い初期生成物が生成したことを示している (図-3(A))。200°C 以上になると、

明確な結晶の生成がみられ、幅が 0.1~0.3 μ 、長さが約 3~5 μ の細長い短冊状薄板結晶のいわゆる lath 状を呈する (図-4(C))。これが、250°C 以上では約 0.1~0.6 μ の幅となり、長さが約 10 μ を越す長い lath 状結晶に成長していくことを示した (図-3(B))。そして、その結晶の先端は、約 70~80° の鋭角的な尖った形状を示すものがみられた (図-3(B), (C))。

制限視野電子線回折法 (SED) で、250°C 生成物の結晶

(A) 190°C

(A) 1h

(B) 250°C

(B) 3h

(C) 300°C

(C) 5h

Fig. 3. Electron microphotographs on products prepared at different hydrothermal temperatures (for 5 h).

Fig. 4. Electron microphotographs on products prepared at different times of autoclaving at 200°C.

Fig. 5. SED pattern of a crystal of synthetic foshagite lying on (001).

について調べたところ、図-5 に示すように、Foshagite の $(hk0)$ Laue zone の回折 pattern が得られた。この pattern は、電子線が (001) 面に垂直に入射し、 a^* と b^* の両軸が直交した $(hk0)$ Laue zone を示した。この逆格子は、 $k=\text{odd}$ layer で a^* に平行な弱い “streak” と、 $k=\text{even}$ layer での強い回折点からなり、その中で特に、(220) と (040) の最強回折点が強くあらわれた。この odd layer での “streak” の様子は、Gard ら⁹⁾の示した電子回折写真と完全に一致し、天然の Foshagite の場合と同じように、 $b/2$ の軸長を示す $b=3.68 \text{ \AA}$ の pseudo-cell が合成の場合にも存在することを示唆した。また、この SED から、合成 Foshagite の繊維軸は b 軸、Dreierketten の積層方向は a 軸であり、主へき開面が (001)、側面が (100) であることがわかった。

図-3(B), (C) の Foshagite の結晶に黒い縞模様 band が観察され、この縞は結晶化と共に顕著にあらわれた。

この縞は等傾角の干渉縞(extinction contour line)¹⁹⁾といわれるもので、入射線に対し結晶の一部が Bragg's angle を満足する傾きをもったとき、回折現象により入射線を反射してしまうので、フィルム面に電子線が到達せず、その部分が黒くなり、band としてあらわれる。この縞の存在により、合成 Foshagite が完全な平面度をもつ単結晶であることが証明された。

3.2.2 200°C における処理時間と結晶形態 200°C の水熱反応における処理時間の変化は、図-4 の電子顕微鏡写真に示すような結晶の形態上の変化を与えた。1 時間処理の生成物は、幅の狭い長さ 1μ 以下の繊維の集合塊状体となり、3 時間処理では長さが約 $1 \sim 3 \mu$ で、

幅が約 $500 \text{ \AA}$ の薄い短冊状結晶が、ほぼ平行に並んで束状に凝集している。ところが、5 時間処理では結晶が急激に成長し、長さが約 $2 \sim 5 \mu$ 、幅が $500 \sim 2000 \text{ \AA}$ の短冊板状結晶となり、Foshagite への顕著な結晶化を示した。そして、結晶に黒い縞模様がみられ、図-3 と同じく生成結晶が単結晶であることを示した。

3.3 比表面積

合成した各試料の比表面積を、 N_2 ガス吸着による BET 法¹⁶⁾でもって測定した。BET の式は簡略化して、次の式であらわされる。

$$V_m = V(1 - P/P_s)$$

ここで、 V は圧力 P で吸着したガスの体積、 P_s は飽和蒸気圧 (吸着温度での 液化ガスの蒸気圧)、 V_m は吸着単分子層を形成するのに必要な ガス の 体積である。この関係式は相対圧 (P/P_s) が約 0.3 で成立する

Fig. 6. Relation between specific surface areas of products and the hydrothermal conditions.

Fig. 7. Relation between specific surface areas of products and the treating times.

ものであるから、使用した装置では相対圧を 0.3 に設定し、しかも、平衡吸着したガスの体積を、吸着単分子層の表面積に自動的に換算してデジタル表示するようにしたものである。その測定結果を図-6 に示す。190°C 処理の生成物の比表面積は 230 m²/g 以上の値であるが、200°C 以上の処理生成物では約 40~60 m²/g への減少の傾向を示し、200°C での急激な結晶化の促進を示している。

一方、水熱温度を 200°C に固定し、処理時間を変化したときの関係を図-7 に示す。1, 3 時間処理の生成物は、約 230 m²/g であったが、図-6 と同じように、5 時間以上の処理で約 60 m²/g という値に低下し、この 5 時間付近で急激な結晶化が進み、非晶質 CSH から Foshagite への転化と結晶化が起ったことが推察された。

4. 考 察

CaO-SiO₂-H₂O 系の水熱反応に関する研究は、Taylor¹⁷⁾ が総括的な論文にまとめたように、非常に多数にのぼるが、Foshagite の合成に関する研究は非常に少ない。これまでの Foshagite の合成に関する研究によれば、約 260°C 以上の飽和蒸気圧 (約 47 kg/cm² 以上) における水熱反応でもって平衡生成すると報告されている^{6), 8), 9), 11)~14)}。

本研究での C/S=1.35 の混合スラリの水熱反応で、生成した化合物の X 線回折、電子線回折、電子顕微鏡観察、比表面積測定などから、200°C (15 kg/cm²)—5 時間処理の水熱条件でもって、Foshagite の結晶が生成することが明らかにされた。次に、各実験結果について考察する。

図-1 と図-2 の X 線回折 pattern は、200°C 以上の水熱反応で Foshagite が生成することを示し、その初期生成物が、非晶質の珪酸カルシウム水和物であり、また、準結晶質 Tobermorite の C-S-H (I) であることを示した。そして、水熱温度の上昇と処理時間の延長で、Foshagite の各回折線の強度は高くなり、半価幅が狭くなって転化と結晶化が促進されることを示した。

また、190°C の水熱反応での回折 pattern の中に、Foshagite の (220), (002), (202) の回折線が低いけれども存在しているので、この水熱温度においても、処理時間を十分に延長すれば、Foshagite の結晶の生成も可能であろうと推察された。

これらの合成 Foshagite の X 線回折データは、表-2 に示したように、Gard ら⁹⁾の結果とほぼ一致し、天然産と合成の Foshagite の結晶構造の間では、全く変化がないことが示唆された。

Foshagite の結晶生成プロセスを、X 線回折データのみでまとめると次のように示された。

電子顕微鏡の形態観察によって、Foshagite の初期生成物が綿毛状繊維の集合体であり、水熱温度の上昇と時間延長によって Foshagite の結晶化が進み、短冊板状の薄膜結晶となることが示された。その Foshagite の結晶は、*b* 軸方向が成長軸であり、主へき開面が (001) であり、十分に成長した結晶の幅が約 0.1~0.6 μ で、長さが約 5~10 μ であった。これらの結晶を電子線回折 (SED) でみると、初期生成物は暈状のうすい回折 ring のみで、回折斑点があらわれないが、結晶化した Foshagite では、強度の高い回折斑点と弱い “streak” があらわれた。この SED から、初期生成物は、(SiO₃)_∞ chain の single Dreierketten を *b* 軸方向と平行に成長しながら *a* 軸方向へは積層不整を部分的に内在しつつ積層を重ねている Foshagite の非晶質生成物であると推論された。それが結晶化が進むに従って、[001] の *c* 軸方向 (厚みの方向) にも積層成長し、短冊状の板状結晶 (lath 状結晶とも言う) になっても、一部に積層不整を内在させている。これは β-Wollastonite の積層不整と同じように、Dreierketten が *b*/2 周期のずれをもって積層するという特性を、Foshagite も持つことを意味している。また、以上の電子顕微鏡観と電子線回折は、類似した形態をもつ Xonotlite と Foshagite とを判別する有力な資料とすることができた。

Fig. 8. DTA curves on products prepared at different times of autoclaving at 200°C.

*2 CSH gel は非晶質珪酸カルシウム水和物を総称することにする。

Fig. 9. DTA curves of foshagite; natural and synthetic.

示差熱分析と Foshagite の生成過程との関係を、著者ら¹⁵⁾は発表したが、その DTA curve を図-8 と図-9 に示す。

図-8 は、水熱温度が 200°C、15 kg/cm² で、処理時間が 1, 3, 5, 15 時間であり、X 線回折結果と同じく、DTA は 3 時間処理と 5 時間処理で明確な差を示した。すなわち、3 時間処理では 860°C の発熱ピークを、5 時間処理では 725°C の吸熱ピークと 828°C の発熱ピークを示した。前者は C-S-H (I) の化合物に相当し、後者はほぼ天然の Foshagite と似た DTA curve を示した (図-9)。しかし、天然と合成の Foshagite の吸熱ピークの差が約 70°C あるが、この理由についてそれを明らかにすることが出来なかったけれども、天然では、結晶構造中の (OH) イオンが微量不純物の影響を受けて、その脱水温度に変化を示したものと推論している。

以上のように、これら Foshagite の結晶成長は、水熱温度と処理時間でもって大きく左右されることを、X 線回折、電子顕微鏡、DTA から考察したが、これを定量的にあらわすことはむずかしい。しかし、この比表面積測定法は結晶成長の度合を示す 1 つの方法と考えられる。すなわち、Foshagite の結晶は約 60 m²/g 以下の比表面積を有し、非晶質の初期生成物は約 200 m²/g 以上である。図-6 と図-7 で示すように、Foshagite 結晶の成長を示す比表面積は、温度と時間によって急激な変化を見せ、電子顕微鏡下の形態と対応関係があることを示唆した。そして、C/S=1.35 という mol 比での初期生成物の比表面積が、Tobermorite group の比表面積²⁰⁾と比較して大であることは、綿毛状の非常に薄くて細長い水和物が生成し、Tobermorite group のような foil 状の水和物を生成しないという相違点からくるものと考えられる。電子顕微鏡下での観察によれば、一般に、微粒状の非晶質シリカを出発原料とした C/S>1 の水熱反応では、まず非晶質の珪酸カルシウム水和物が綿毛状の形態を示して、非常に大きな比表面積を有するものとなり、それから針状や lath 状の結晶に成長するようであ

Table 3. Properties of products prepared under hydrothermal temperature at 200°C and 15 kg/cm². (C/S=1.35)

Treating time (h)	1	3	5
Morphology of crystal	flocky aggregate	bundle fiber	lath-like crystal
Length (μ)	1	1~5	1~5
Width (μ)	0.01	0.02	0.1~0.2
X-ray diffraction analysis	C-S-H (I) or gel	C-S-H (I) + foshagite	foshagite
Specific surface areas (m ² /g)	263.9	232.6	57.3
DTA main peak (°C)	190 (-) 860 (+)	190 (-) 860 (+)	725 (-) 828 (+)
Ig. loss (%)	18.25	15.13	4.70

る。

以上のように、いろいろの角度からの Foshagite の生成に関するデータを解析すると、Foshagite の生成のための最低の水熱温度は、約 200°C であるということが明らかになった。この 200°C という生成温度は、Roy ら¹³⁾の 295°C や Speakman¹⁴⁾の 259°C よりも非常に低い温度である。この生成温度の低温化を可能にした要因としては、易反応性のシリカ源を使用したことと、固相分に対する水比を高くし、しかも反応中、攪拌を持続することにより、Ca⁺⁺ と SiO₂ の接触の機会を増して反応を促進したことなどが考えられる。また、この Foshagite の合成において、特に、Xonotlite, Tobermorite や β-2 CaO·SiO₂·H₂O などのような、Foshagite 以外の水和物が生成していないことも特徴的であった。

表-3 は 200°C の水熱温度における生成物の各測定結果をまとめたものである。なお、加熱変化については、前報¹⁵⁾のデータを引用した。

5. 結 論

C/S=1.35 における CaO-SiO₂-H₂O 系の水熱反応で、Foshagite 結晶を生成する水熱処理条件について研究したところ、水熱処理条件と Foshagite の結晶生成過程の関係が、X 線回折、電子線回折、電子顕微鏡、比表面積などの測定から明らかとなり、次のような結論をうることができた。

(1) Foshagite の組成比 C/S=1.35 に調合した石灰—シリカ混合スラリーを、200°C、15 kg/cm² の飽和水蒸気圧下で攪拌しながら水熱処理したとき、比較的短時間で結晶性の Foshagite が単一相で生成したことを確認した。なお、この 200°C の水熱温度は、Speakman¹⁴⁾の報告した生成温度より約 60°C も低い温度である。

(2) 200°C、15 kg/cm² の水熱反応は、次のごとく経過が考えられる。

(3) 合成 Foshagite の結晶は、b 軸方向を成長軸

とした薄板短冊状結晶であり, Xonotlite や Wollastonite によく似た形状である. 結晶構造^{6),7)}は, b 軸方向に $(\text{SiO}_2)_\infty$ chain の single Dreierketten が平行に積層した構造であるが, 生成物の電子線回折は, その積層において, 不整 (disorder) が存在することを, $(hk0)$ Laue zone の $k=\text{odd}$ layer での “streak” で示し, そして, 天然と同じく, $b=3.68 \text{ \AA}$ の pseudo cell の存在することを示した. この電子線回折からまた, へき開面が (001) であり, b 軸に平行にへき開することがわかった. この結晶成長は, 水熱温度と処理時間によって影響を大きく受け, そのよく成長した結晶の長さは約 10μ で, 幅は約 $0.1 \sim 0.2 \mu$ であり, その比表面積は約 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であった. 一方, 初期生成物は非晶質であり, 細長い綿毛状の形態を示し, 比表面積は約 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上という高い値を示した.

(4) 合成と天然の Foshagite の X 線回折データは, 良い一致を示し, 両者の結晶構造は完全に同一であることがわかった.

終りに, 本研究に関する実験にご協力をいただいた名古屋工業大学 光田 武助教授および同大学院生 牧野祐久氏に対し, 心からの感謝の意を表します.

文 献

- 1) 久保和彦, 箕浦立八, 高橋 輝, 田村英雄, 窯協 79 [2] 43-48 (1971).
- 2) 高橋 輝, 大工試季報 22 [2] 170-72 (1971).
- 3) 高橋 輝, 林 英雄, 牧野祐久, 光田 武, セメント技術年報 26, 58-63 (1972).
- 4) 高橋 輝, 林 英雄, セメント技術年報 26, 75-84 (1972).
- 5) A.S. Eackel, *Am. Mineral.* 10, 97-99 (1925).
- 6) J.A. Gard, H.F.W. Taylor, *ibid.* 43, 1-15 (1958).
- 7) J.A. Gard, H.F.W. Taylor, *Acta Cryst.* 13, 785-93 (1960).
- 8) E.P. Flint, H.F. McMurdie, L.S. Wells, *J. Res. N.B.S.* 21, 617-38 (1938).
- 9) W. Jander, B. Franke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 247, 161-79 (1941).
- 10) H.F.W. Taylor, G.E. Bessey, *Mag. Concrete Res.*, [4] 15-26 (1950).
- 11) D.M. Roy, *Am. Mineral.* 43, 1009-28 (1958).
- 12) 潮 真澄, 早川昌美, 住吉義博, 第 16 回人工鉱物講演会要旨集 (1971), p. 95-96.
- 13) D.M. Roy, A.M. Johnson, *Proc. Intl. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, 1966, (1967) p. 114-20.
- 14) K. Speakman, *Min. Mag.* 36, 1090-1103 (1968).
- 15) 林 英雄, 高橋 輝, セメント技術年報投稿中, (1973).
- 16) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- 17) H.F.W. Taylor, “The Chemistry of Cements”, vol. 1, chap. 5, Academic Press, London (1964) p. 168-227.
- 18) 光田 武, 私信による X 線回折データ.
- 19) 仁田 勇編, “X 線結晶学, 上巻”, (1959) p. 636-40.
- 20) G.L. Kalousek, *J. Am. Concrete. Inst.* 989-1011 (1955).

(3/27/1973 受付)