トベルモライトスラリーとそれからつくられた成形体*

久保和彦**・箕浦立八**・山口悟郎***

(** (株) 大阪パッキング製造所, *** 東京大学 工学部)

Tobermorite Slurry and Molded Material from It*

By

Kazuhiko KUBO**, Rihachi MINOURA** and Goro YAMAGUCHI***

(**Osaka Packing Manufacturing Company, ***Faculty of Engineering, University of Tokyo)

The mixture of silica powder and milk of lime was stirred in an autoclave and treated hydrothermally under the following conditions; molar ratio of CaO/SiO_2 0.80, weight ratio of water/total-solid 12, pressure 8 kg/cm², temperature 175°C, for 4~8 hrs. Thus milky slurry consisting of tobermorite was prepared.

The slurry contains 8% of total solid matter and its viscosity is 1.5~2.0 poise. Crystals are tobermorite whose (002) spacings are 11.2~11.3 Å. Grains are spherical aggregates with 5~70 μm diameter having inter-twining structures of plate-like tobermorite crystals as shown in Fig. 5, 6 and Fig. 8.

The slurry is easily dehydrated and shaped in a mold under pressure and the molded material can be hardened only by drying. The properties of thus obtained light molded material are following as shown in Table 1; density 0.2, bending strength 3~4 kg/cm², thermal durability 900°C, shrinkage at 1000°C 2~3%.

[Received December 7, 1973]

1. 緒 言

珪酸カルシウム水和物の1つであるトベルモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) は 1880 年に Heddle¹⁾ によりスコットランドのトベルモリイ (Tobermory) で天然鉱物として発見され名付けられたものであるが, 1938 年, E.P. Flint ら²⁾により合成され, 組成式 $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が与えられた. また, 1943 年に彼らは X 線回折を行ない, d 値によるパターンを示した³⁾.

その後, L. Heller ら⁴⁾, J.D.C. McConnell⁵⁾, G.L. Kalousek ら⁶⁾により合成と結晶学的研究が行なわれ, 特に, Kalousek はトベルモライト中の Si^{4+} が Al^{3+} により置換され, 含アルミナトベルモライトを生じることを報告している. また, H.D. Megaw ら⁷⁾, J.A. Gard ら⁸⁾, Kh.S. Mamedov ら⁹⁾は結晶構造解析を行ない, Megaw らによりその構造の基本が示され, Belov らによりチェイン構造の検討が行なわれた.

さらに, 生成反応については Kalousek¹⁰⁾ により石灰に対し, 非晶質珪酸と結晶質珪酸を反応させる場合の生成過程と生成速度に関し検討され, 近藤によっても生成

速度が考察されている¹¹⁾.

工業的には石灰乳に珪藻土を配合し, さらに充填物として石綿などを加えたものを成形し, 水熱反応させてトベルモライトを主体とする軽量断熱材が製造され, これに関する文献も数多くある. このような製法によるトベルモライト断熱材の耐熱性は最高 800°C である.

本研究ではトベルモライトを過去の研究報告には見られない条件, つまり前報¹²⁾のゾノトライトの合成条件と同じように多量の水中での水熱反応によりスラリーとして合成し, このスラリーおよび構成粒子のキャラクタライゼーションを行なうとともにその性質などについて検討した. この結果, ゾノトライト合成のときと同じように多量の水中で動的な水熱反応をさせれば, 特殊な集合形態をとったトベルモライトの粒子が得られ, このスラリーは加圧圧縮することにより脱水成形される性質があり, 成形後はたんに乾燥するのみで, 軽量成形体として十分に高い機械的強度をもつ成形体を得られることが確認された.

2. 実験方法

2.1 トベルモライトスラリーの製法

2.1.1 原料と配合 ゾノトライト合成のときと同

* 工業用珪酸カルシウムに関する研究 (第3報)
Studies on Calcium Silicate Hydrate for Industrial Use (III)

じ、CaO 97.4% の生石灰と SiO₂ 97.7%, 平均粒径 7.5 μm の火山岩系珪石粉を使用した。配合比は CaO/SiO₂ のモル比 0.80 とし、水量は全固形物の重量の 12 倍とした。

2.1.2 反応装置と水熱反応の条件 反応装置はゾノトライト合成のときと同じ、内径 15 cm、深さ 27.5 cm のオートクレーブで、電熱加熱、定速搅拌、温度制御を行なった。

生石灰を重量 20 倍の 75°C の温水で消化し、この石灰乳に珪石粉を搅拌しながら加え、水量調節をしたのち、速かにオートクレーブに入れ、反応を開始させた。加熱搅拌しながら 30 分間でオートクレーブの空気を排出させ、60 分で所定の飽和蒸気圧と温度 (8 kg/cm², 175°C) に昇温し、100 rpm の搅拌をしながらこの条件を 4 時間および 8 時間保って水熱反応させた。反応後は放冷し、生成したスラリーをとり出した。

2.2 トベルモライトスラリーのキャラクタライゼーションと基礎物性測定

2.2.1 外観と固形物量、粘度の測定 スラリーの外観を観察し、固形物量の測定とビスコテスター V-1207 型による粘度の測定を行なった。

2.2.2 X 線分析 スラリーを乾燥し、東芝製 X 線装置 ADG-30 型により、CuK_α, Ni filter, 35 kV, 15 mA, 受光スリット 0.3 mm, 時定数 4 sec, 走査速度 1°/min の条件で粉末法 X 線回折を行なった。

2.2.3 光学顕微鏡観察 スラリーを浸水状態のまま透過光で、また、乾燥して反射光で顕微鏡観察した。

2.2.4 電子顕微鏡観察と電子回折 日本電子製 JEM-50 型および日立製作所製 HU-DSS 型電子顕微鏡により、トベルモライト粒子および分散結晶の電子顕微鏡観察および制限視野電子線回折、高分解電子回折を行なった。

2.2.5 走査電子顕微鏡観察 日立製作所製 HSM-2 型走査電子顕微鏡により Au 蒸着法で観察した。

2.2.6 結合水量の測定 105°C 乾燥試料につき、

100°C, 3 時間の加熱減量を測定した。

2.2.7 示差熱分析 理学電機製装置で 5°C/min の昇温速度で示差熱分析を行なった。

2.3 トベルモライト成形体の製法

スラリーの固形分に対し重量比で 7% のアモサイト系石綿を混合し、これを底部に脱水孔をもつ箱状の金型に入れ、上から加圧して圧縮脱水する方法で板状に成形した。圧力は約 20 kg/cm² で、成形体を乾燥し、嵩比重がほぼ 0.2 g/cm³ となるものを得た。

2.4 トベルモライト成形体のキャラクタライゼーションと基礎物性測定

2.4.1 光学顕微鏡および走査電子顕微鏡による観察 トベルモライト粒子の集合、結合状態を観察した。

2.4.2 断熱材としての物性測定 JIS-A 9510 の方法に準じて測定した。

3. 結 果

3.1 トベルモライトスラリー

2.1 項の製法により製造したトベルモライトスラリーは、トベルモライト結晶の集合体微粒を固形分として約 8.5% 含む乳白色スラリーで、粘度は 1.8~2.0 ポイズであった。

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of synthetic tobermorite.

175°C-4 hr

175°C-8 hr

Fig. 2. Dark field micrograph of tobermorite grain.

175°C-8 hr

Fig. 3. Transmission micrograph of tobermorite grain.

175°C-8 hr

Fig. 4. Electron micrograph of tobermorite grain.

175°C-4 hr

Fig. 5. Electron micrograph of dispersed tobermorite crystal.

175°C-8 hr

X線分析結果は図-1で、水熱反応時間が4時間のもの、8時間のもの、いずれも結晶性のよいトベルモライトで、002の面間隔は前者が11.3 Å、後者が11.2 Åである。その他5.12 Åの201, 3.10 Åの220, 3.00 Åの222, 2.60 Åの404などの特徴的回折線がよく現われている。

暗視野反射光線顕微鏡像は図-2である。4時間反応、8時間反応のものとも、径5~70 μmの粒子で、30~50 μmのものが大部分である。ほぼ球状ではあるが、ゾノトライト粒に比べやや角ばった形がみられ、また、強い反射

を示す部分がある。これは構成単結晶が板状であることに起因する。

透過光線顕微鏡像は図-3で、りんかくの明瞭な微細一次粒子の集合組織からなることが認められる。

図-4はトベルモライト粒子の周辺部の電子顕微鏡写真で、トベルモライト結晶はゾノトライトと異なり、板状晶でそのからみあいから粒子が構成され、周辺ではその板状晶が外側へ突出している。

図-5は粒子を超音波分散させたものの電子顕微鏡写真で、トベルモライトの板状晶がよく観察される。

図-6はその分散結晶の制限視野電子回折像と高分解能電子回折像で、前者はストリークの全くないトベルモライト単結晶の特徴ある回折をよく示し、後者も5.12 Åの201, 3.60 Åの205, 3.10 Åの220, 3.00 Åの222, 2.60 Åの404の回折などX線回折と同様、トベルモライトの特徴をよく示している。

図-7は走査電子顕微鏡像で、ゾノトライトの場合と異なり、トベルモライトは板状晶の集合により粒子を構成していることをよく示している。また、板状晶が花卉状集合をした部分があるため、球状から角ばった形を示すものがある。

Fig. 6. Electron diffraction pattern of tobermorite crystal.

図-8 は示差熱分析図で、4 時間反応のものは 830°C に発熱ピーク、8 時間反応のものは 820°C に発熱ピークを示している。105°C 乾燥試料につき 1000°C 脱水による結合水量測定の結果は、前者が 10.7%，後者が 10.1% で、ともに $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の理論値 12.3% に比べ小さく、本合成法によるトベルモライトは配合組成と脱水量からみて $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に相当する。

3.2 トベルモライト成形体

2.3 項の方法で製造されたトベルモライト成形体は、表-1 の性質をもつ断熱材として高性能のものであった。

図-9 は破面、図-10 は切断面の反射光線顕微鏡像で、図-11 は破面の走査電子顕微鏡像である。いずれも粒子が外形をほぼ保ったまま互に結合して成形体を形作って

いることを示し、図-11 では粒子を構成している板状晶の集合組織をもよく観察することができる。

図-12 は本法によるトベルモライト成形体を、耐熱性が 800°C といわれる従来法による成形体と 1000°C、3 時間の加熱で比較耐熱試験した写真で、左から (1) 本法によるトベルモライト成形体、未加熱、(2) それを

Fig. 7. Scanning electron micrograph of tobermorite grain.

Fig. 8. DTA curve of synthetic tobermorite.

Table 1. Properties of molded material of tobermorite.

Synthetic condition (°C·hr)	175~4	175~8	
Bulk density (g/cm³)	0.207	0.200	
Thermal conductivity (kcal/m·hr·°C) at 75°C	0.051	0.050	
Bending strength (kg/cm²)	3.89	3.27	
Compressive strength (kg/cm²)	8.56	7.85	
Coefficient of linear shrinkage after heating for 3 hr (%)	300°C	0.37	0.38
	500°C	0.40	0.40
	800°C	1.34	1.30
	900°C	1.67	1.66
	1000°C	2.56	2.58
Bending strength at high temperature (kg/cm²)	300°C	5.1	4.5
	500°C	5.2	4.7
	800°C	4.8	4.4
	1000°C	4.9	4.4

Fig. 9. Dark field micrograph of broken surface of molded material.

Fig. 10. Reflection micrograph of cut surface of molded material.

Fig. 11. Scanning electron micrograph of broken surface of molded material.

Fig. 12. Thermal durability test of molded tobermorite at 1000°C for 3 hr.

1000°C、3時間加熱したもの、(3) 従来法のトベルモライト成形体、(4) それを1000°C、3時間加熱したものであり、表-1の測定値とともに本法に成形体が極めて耐熱性の優れたものであることを示している。

4. 考 察

前報¹²⁾のゾノトライトスラリー製造法に準じた珪石粉と石灰乳との攪拌水熱反応において、 CaO/SiO_2 のモル比を0.8とすると、ゾノトライトスラリーでは、その針状結晶がからみあってできた球状粒子からなるものが得られたのに対し、この場合はトベルモライトの板状結晶がからみあってできた径5~70 μm の球状粒子からなるスラリーが得られ、このスラリーもゾノトライトスラリーと同様に、型に入れ圧縮することにより脱水成形され、これを単に乾燥するだけで、強度の大きい軽量断熱材が得られた。

この成形性能も結晶がからみあって内部に水を多量に含んだ状態の粒子からなるスラリーの特性として既報¹²⁾の考察と同様に説明される。ただし、ゾノトライトに比して強度がやや小さいのは結晶が板状で、針状結晶にくらべ、からみあいによる摩擦力が小さいためと考える。

トベルモライトからなる軽量成形体の耐熱性は800°Cであり、耐熱性を大きくするにはゾノトライト組成にしなければならないというのが今までの通念であったが、この製法によるトベルモライト軽量成形体の耐熱性は900°C以上であり、1000°Cでもその収縮は2%台であった。

この耐熱性の大きな差はトベルモライト結晶そのものの差違、または、その集合状態の差違に起因すると考えられるが、その解明には、一層の研究、考察が必要である。

5. 総 括

(1) 珪石粉と石灰乳の混合物を CaO/SiO_2 のモル比0.80、全固形分に対し12倍の水量で、175°C (8 kg/cm²)の攪拌水熱反応を4時間および8時間行ない、ト

ベルモライトスラリーを製造した。

(2) このスラリーのトベルモライト粒子は、径5~70 μm で、トベルモライトの板状結晶がからみあった組織からなっている。

(3) スラリーを型に入れ圧縮すると脱水成形され、これを乾燥するだけで強度の大きい軽量成形体が得られた。嵩比重は成形圧により可変で、0.2程度のものは容易にできる。

(4) この成形体は断熱材としての性能が優れ、特に耐熱性において、従来のトベルモライト断熱材が800°C以下であるのに対して、この製法によるものは900°C以上であり、1000°Cでも収縮率が2%台であった。

本研究に際し、走査電子顕微鏡の使用に助力を得た大阪工業技術試験所第3部の林 英雄技官、また、発表の許可をされた大阪パッキング製造所 柿木克己社長に謝意を表す。

文 献

- 1) M.F. Heddle, *Miner. Mag.* **4**, 119 (1880); *Trans. Geol. Soc., Glasgow*, **9**, 254 (1893).
- 2) E.P. Flint, H.F. McMurdie, L.S. Wells, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **21**, 617 (1938).
- 3) H.F. McMurdie, E.P. Flint, *ibid.* **31**, 225 (1943).
- 4) L. Heller, H.F.W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 2397 (1951).
- 5) J.D.C. McConnell, *Miner. Mag.* **30**, 293 (1954).
- 6) G.L. Kalousek, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 74 (1957).
- 7) H.D. Megaw, C.H. Kelsey, *Nature* **171**, 390 (1956).
- 8) J.A. Gard, H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* **31**, 361 (1957).
- 9) Kh.S. Mamedov, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **123**, 1035, Nov.-Dec. (1958) (*Cryst. Chem. Large Cation Silicates by N.V. Belov, Consultants Bureau, New York*).
- 10) G.L. Kalousek, *J. Am. Conc. Inst.* **51**, 989 (1955).
- 11) R. Kondo, *Proc. Symp. Autoclaved Calcium Bild. Prod.* (1966).
- 12) 久保和彦, 箕浦立八, 山口悟郎, 窯協 **82** [3] 171-75 (1974).

(12/7/1973 受付)