Ogneupour. Prom., 42, 115-24 (1971) (Chem. Abst., 76-75935 m (1971)).

論文・Paper

CaO-SiO₂ 系の水熱反応における原料石英の 磨砕処理の影響

東 保 男・末 廣 建 介

(東海大学 工学部 工業化学科)

原料である石英の磨砕処理が CaO-SiO₂ 系の水熱反応にどのように影響するかを小型反応容器をオイルバス中に入れ反応温度を速やかに上げる方法で検討した。

石英の磨砕処理により反応性は向上するが、24 時間磨砕の場合は 3 時間以後に著しい反応の遅延を認めた。また生成物の CaO/SiO₂ の組成比、 $(1 - \sqrt[N]{1-\alpha})^N = kt$ の N 値、生成物の形態等は、原料の石英の磨砕処理により変化することを認めた。

以上の結果は、石英の磨砕処理によって反応機構が異なることを示唆している。この理由は、磨砕によって生じた無定形シリカが速やかに反応し、初期段階で密化された反応層が形成され、そのために溶解、拡散が困難になり反応機構に違いが生じるし、また反応の遅延も起こると考えられる。すなわち、CaO-SiO₂ 系の水熱反応は原料である石英中の無定形シリカの影響を評価すべきであると考えた。

(昭和 57 年 4 月 5 日受付)

Effect of Grinding of Raw Quartz on the Hydrothermal Reaction in CaO-SiO₂ System

Yasuo AZUMA and Kensuke SUEHIRO

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Tokai University)
1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi 259-12

The effect of grinding of raw quartz on the hydrothermal reaction in CaO-SiO₂ system was investigated by using a small reaction vessel immersed in oil bath for rapid heating. Results obtained were as follows.

(1) It was found that reaction is generally accelerated by grinding, but that prolonged grinding retarded the reaction, especially, in the case of so long-time grinding as 24 h, reaction hardly proceeded after 3 h.

(2) The molar ratio (CaO/SiO₂) of the reacted composites was changed from 4.1 to 1.6 for unground quartz, and 0.3 to 1.9 for ground quartz.

(3) It was found that N value of the equation, $(1 - \sqrt[N]{1-\alpha})^N = kt$, was 1.3~2 for raw quartz, and larger than 2 for ground quartz.

(4) Ca-ion concentration in water exceeded greatly than that of silicic acid after reaction.

(5) From the results of X-ray and TG-DTA analyses, C-S-H was the only compound formed, but the textures of the hydrates were very different from each other, namely, plate or needle crystals were observed for unground quartz, and long fibrous crystals were observed for ground quartz.

From these results, it was found that the reaction took place in a different mechanism by grinding treatment, and especially, the reaction with long-time ground quartz nearly stopped in a half way. This seems likely to be due to the fact that amorphous silica produced on the surface of the ground quartz reacted rapidly, and the further reaction was inhibited by

the dense layer produced in its initial stage. Therefore, the influence of amorphous silica in quartz should be taken into account on the hydrothermal reaction in CaO-SiO_2 system.

[Received April 5, 1982]

Key-words : Ground quartz, $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Reaction rate, CaO/SiO_2 ratio, Texture

1. 緒 言

原料の石英を磨砕すると粉砕と同時に無定形化が起ることが知られている¹⁾。しかし、この無定形シリカ量の測定法に問題があることを既報²⁾で指摘した。

一方、従来の CaO-SiO_2 系の水熱反応の研究では、石英の種類、粒度、配合比の影響について詳しい報告^{3)~18)}がある。しかし、磨砕によって石英が微粉体になるに従って生じる無定形シリカの影響を評価したものは見当たらないようである。

そこで本研究では、石英を各時間磨砕し、水熱反応にどのように影響するかを検討した。また、従来の大型オートクレーブは所定温度に達するのにかなりの時間を要するので、本実験ではこの昇温時間の影響をできるだけ減少するため小型の反応容器を作製し、所定温度のオイルバスに入れて数分間で所定温度に昇温させる方法に改めた結果、初期反応がより明確になるのではないかと期待し検討を加えることにした。

2. 実 験

2.1 試 料

原料の水酸化カルシウムは市販品特級で純度 96% である。 α -石英は既報²⁾の試料を用いたが、原料の石英の平均粒径は $24\ \mu\text{m}$ であり、磨砕はメノウ製の石川式らいかい機を用い、1, 6, 24 時間行った試料を用いることにした。この石英の物性値は既報²⁾に記載したので省略する。

2.2 試料の混合、水熱反応の条件

CaO/SiO_2 の混合比はモル比で 1/1 とし、混合は小型のボールミルを用い、エチルアルコール添加による湿式混合である。混合後、減圧乾燥によってエチルアルコールを除去した。この試料を成形圧 $100\ \text{kg/cm}^2$ で錠剤 ($10\ \text{mm}\ \phi$, 厚さ $3\ \text{mm}$) にして反応に使用した。

小型オートクレーブ ($15\ \text{mm}\ \phi$) の内容積は $17\ \text{ml}$ で、添加水量は $10\ \text{ml}$ である。加熱はオイルバスを用い、反応温度を 140°C , 180°C に設定した。反応後、錠剤をアセトンに入れて反応を止め、更に粉末にした後減圧乾燥し次の諸試験の試料とした。

2.3 未反応石灰、石英量の測定法

試料中の未反応石灰量は Franke 法¹⁴⁾で行ったが、TG-DTA の分析結果、3% 前後の炭酸カルシウムの混入が認められたので、この分析値より炭酸カルシウム量を求め、未反応石灰量を補正した。未反応石英量は

Steopoe 法の改良法¹⁰⁾で測定した。なお、加熱減量は 900°C , 30 分間で行った。

また、反応直後の水相の pH, カルシウムイオン、ケイ酸イオンの濃度を調べた。すなわち、カルシウムイオンは EDTA 法¹⁵⁾、ケイ酸イオンはモリブデン法¹⁶⁾によって測定した。

TG-DTA 装置は理学電機社製で比較試料: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 昇温速度: 10°C/min , 感度: $\pm 50\ \mu\text{V}$ で使用した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 装置は島津作製所製である。

3. 結果及び考察

3.1 未反応石灰、石英量の測定結果

石英の磨砕処理が水熱反応性にどのような影響を与え

Fig. 1. Relationship between quantity of unreacted lime and reaction time at 140°C .

Samples; ● : Original, ○ : Ground for 1 h, △ : Ground for 6 h, ▲ : Ground for 24 h

Fig. 2. Relationship between quantity of unreacted quartz and reaction time at 140°C .

Samples; ● : Original, ○ : Ground for 1 h, △ : Ground for 6 h, ▲ : Ground for 24 h

Fig. 3. Relationship between quantity of unreacted lime and reaction time at 180°C.

Samples; ● : Original, ○ : Ground for 1 h, △ : Ground for 6 h, ▲ : Ground for 24 h

Fig. 4. Relationship between quantity of unreacted quartz and reaction time at 180°C.

Samples; ● : Original, ○ : Ground for 1 h, △ : Ground for 6 h, ▲ : Ground for 24 h

るかを調べるために、まず未反応石灰及び石英量を測定した。その結果は図1, 2, 3及び4に示す。未反応石灰、石英量はいずれの場合でもほぼ同様な傾向で減少し、減少量は180°Cの場合では当然140°Cより大きいが、近藤⁶⁾、光田⁹⁾が報告した反応率より小さい値を示した。この理由として原料石英の粒度の差が考えられるが、そのほかに実験方法の相違が考えられる。すなわち、光田らの実験は懸濁法であり、近藤らは大型のオートクレーブを用いているので、所定温度に到達するのにかなりの時間を必要とし、その間に反応は進行するが、本実験では1章で述べたように小型の反応容器をオイルバス中で加熱したため温度が急速に上がり、反応が急激に起こったためと考えられる。

一方、石英の反応性は未磨砕に比較して1時間の初期反応では磨砕時間とともに良くなることが認められるが、24時間磨砕した場合、3時間反応以後反応は停滞するのが見られた。

次に未反応石灰、石英量の測定結果より生成物の組成比(CaO/SiO₂のモル比、以下C/Sと略記する)を算出し、その結果を表1に示す。未磨砕のC/Sは4.1~1.6

Table 1. The molar ratio CaO/SiO₂ in combined calcium silicate.

Temp. (°C)	R. T. (h)	CaO/SiO ₂ (molar ratio)			
		Original	G. 1 h	G. 6 h	G. 24 h
140	1	4.1	0.6	0.3	0.5
	3	3.7	0.8	0.5	0.8
	6	1.1	1.1	0.9	1.2
	12	1.7	1.1	1.0	1.2
	24	1.3	1.3	1.3	1.3
180	1	2.1	1.5	1.3	1.1
	3	1.9	1.3	1.3	1.3
	6	1.8	1.7	1.3	1.4
	12	1.8	1.3	1.3	1.4
	24	1.6	1.3	1.4	1.4

の大きな値を取るが、磨砕した場合は0.3~1.7の範囲の値である。また未磨砕の場合ではC/Sは反応時間とともに下がるが、磨砕した試料では明らかに反応時間とともにC/S値が上がり、1.3前後の値を取ることを認めた。著者ら¹⁷⁾、光田⁹⁾、近藤⁶⁾、Kalousek⁷⁾は石英を原料とした場合の初期生成物を高石灰組成である α -C₂SHであるとしている。本実験の未磨砕での生成物はX線回折で α -C₂SHを確認できないが、分析結果では高石灰組成であることを認めた。一方、磨砕した場合は、まず低石灰組成物が生成し高石灰組成物へと変化した。この組成の変化は近藤¹⁰⁾が報告した無定形シリカを原料とした場合と同じである。

3.2 反応速度式による検討

反応速度の検討は近藤⁶⁾が示した $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^N = kt$ の式で行った。その結果を図5及び6に示す。ただし、反応率(α)は未反応石灰、石英量より算出した。その結果、未磨砕の場合では、直線であり反応速度式が全領

Fig. 5. Plots of $\log(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})$ vs. $\log t$ at 140°C.

Samples; ● : Original, ○ : Ground for 1 h, △ : Ground for 6 h, ▲ : Ground for 24 h (---: Lime, —: Quartz)

Fig. 6. Plots of $\log (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})$ vs. $\log t$ at 180°C.

Samples; ●: Original, ○: Ground for 1 h, △: Ground for 6 h, ▲: Ground for 24 h
(---: Lime, —: Quartz)

域に適用できるが、磨砕した場合には、直線が折れる傾向を示した。特に 180°C の場合では直線が 3 時間反応から折れ曲がる。この事実は石英を磨砕処理すると反応機構が異なることを示唆している。

また、速度式の N 値を求めると未磨砕の場合では 1.3~2.0 であり、反応律速は拡散であることが推定できる。140°C の 1, 6 時間磨砕した場合の N 値は、石灰で 1.0, 1.5, 2.0 であり、石英では 2 以上の値である。180°C の場合では初期の N 値は 2 前後であるが、3 時間反応以後では N 値は $N > 2$ である。特に 24 時間磨砕した場合には、石英で 1 時間反応から $N > 2$ であった。この N 値は近藤⁹⁾が報告した石灰で 1, 石英で 2 前後の値であることと異なった。前述のように本実験では反応温度を短時間に上げたため、反応が表面で急速に起こり、表面層を形成し、更に $N > 2$ であることから反応層はち密化されて、水酸カルシウム、ケイ酸の溶解、拡散が困難になったと考えられる。また、24 時間磨砕した石英の場合では、特に N 値が大きい値を示すことより反応層の一層のち密化が起こり、そのため反応の遅延が生じるものと考えられる。

更に $N > 2$ になる理由として、石英を磨砕処理すると無定形シリカが形成され、この無定形化された部分は活性で速やかに水に溶解し、カルシウムと反応し、ち密な反応層を形成するものと考えられる。また、著者¹⁰⁾はシリカゲルを用いた水熱反応において反応の遅延を認めている。本実験でも同様な現象が認められるが、上述のように石英中の無定形シリカが速やかに反応し、反応層の形成が起こり、以後の反応を妨げるものと考えれば説明できる。

3.3 反応率と比表面積、無定形シリカ量の関係

初期反応 (1 時間反応) の反応率 (α) と先に報告⁹⁾した試料石英の比表面積及び磨砕によって生じた無定形

Fig. 7. Reaction ratio (quartz) vs. surface area or amorphous silica content after one hour reaction.

Temperature; ○: 140°C, ●: 180°C
(---: Surface area, —: Amorphous silica content)

シリカ量の値 (アルカリ溶解法で求めた値) をプロットし、その結果を図 7 に示す。

石英の比表面積は 1 時間磨砕で急激に増大するが、その後は徐々にしか増加しないことを認めている。一方、反応率は磨砕処理すると急激に高くなる。しかも、無定形シリカ量に対して比例して高くなる傾向がある。すなわち、石英の反応性は単に比表面積 (粒度) に比例するのではなく、明らかに無定形シリカが初期反応に影響するものと推定できる。

3.4 反応直後の水相の pH, カルシウムイオン、ケイ酸イオン濃度

反応液の pH 値は 12~13 の範囲であったが、反応条件との関係は認めることはできなかった。

カルシウムイオン、ケイ酸イオン濃度の測定結果を表 2 に示す。測定値にかなりの相異があるが、相対的に考えてカルシウムイオンはケイ酸イオンより非常に過剰であった。この事実はケイ酸の溶解、拡散が反応を支配していることを示唆していると考えられる。

3.5 TG-DTA, SEM による生成物の検討

Table 2. Concentration of CaO and SiO₂ dissolved in water after reaction.

Temp. (°C)	R.T. (h)	CaO, SiO ₂ concentration (mg/l)							
		Original		G. 1 h		G. 6 h		G. 24 h	
		CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
140	1	570	5.4	320	4.2	450	4.5	380	1.4
	3	360	5.8	390	4.1	300	4.6	270	0.8
	6	360	4.1	340	4.1	320	5.0	390	0.8
	12	420	4.1	330	4.2	200	7.0	380	0.8
	24	350	4.1	280	4.2	240	7.0	260	0.8
180	1	220	4.6	250	5.8	190	5.0	140	5.8
	3	230	4.2	170	5.8	180	5.0	130	5.0
	6	250	—	200	5.8	170	2.5	180	5.8
	12	260	5.8	230	5.0	230	2.5	150	1.7
	24	290	2.1	210	5.8	260	2.5	210	2.5

生成物をX線回折で調べたが、未反応の水酸化カルシウム、石英の回折線と生成物の回折線は単に $d=3.02 \text{ \AA}$ に現れるだけであった。そこで TG-DTA により検討してみた。その結果を図 8 及び 9 に示す。

400°C 以下の重量減少となだらかな吸熱ピークは付着

Fig. 8. TG-DTA curves for specimens at 140°C.
(—: TGA, ---: DTA)

Fig. 9. TG-DTA curves for specimens at 180°C.
(—: TGA, ---: DTA)

水と C-S-H の脱水により生じたと考えられるし、500°C 付近の鋭い吸熱ピークは未反応の水酸化カルシウムの脱水に相当する。また 570°C の小さい吸熱ピークは石英の low-high 転移熱である。720°C 付近の 3% 前後の重量減少と吸熱ピークは炭酸カルシウムによることが判明したので、1.2 節で述べたように未反応石灰値をこの結果より補正した。次の 830°~870°C の発熱ピークはケイ灰石への再結晶化熱に相当すると言われている¹²⁾。この生成物の TG-DTA 曲線は光田ら¹⁰⁾の報告したトバモライトによく似たものであった。

試料の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その結果を図 10 に示す。未磨砕の 180°C、24 時間反応 (図 10 (a)) では、生成物の形態は短冊状あるいは針状のようなものである。磨砕した場合 (図 10 (b)) での形態はよく伸びた繊維状である。TG-DTA, X線回折の分析結果では、生成物にほとんど相異がないにもかかわらず、その形態は異なっていた。

一方、試料の破断面の写真において 3.2 節で述べた密化された反応層を見いだすことはできない。しかし、磨砕した石英の反応は図 6 のように折点をもつ 2 段階反応であり、反応の初期において磨砕石英表面の無定形層が速やかに反応して界面に C-S-H の微結晶層が形成される。この反応生成物層は薄いがち密であるため、第 2 段の反応はケイ酸イオンの拡散律速となる。そして結晶は初期反応生成物層の微結晶を核として、ケイ酸イオンの供給に従って徐々に成長して繊維状形態をとるようになるものと考えられる。また、未処理の石英を用いた場合は反応の進行が遅く、またその表面に核となる点も少なくないので結晶は徐々に成長し、比較的良好に発達した板状あるいは針状の形態をとるものとする。

4. 総 括

石英の磨砕処理が CaO-SiO_2 系の水熱反応にどのように影響するかを調べた。ことに初期反応を検討するために実験は小型反応容器を用い、反応温度を速やかに上げ

(a)

(b)

Fig. 10. SEM micrograph of products. Hydrothermal reaction; 180°C, 24 h.
(a): Raw quartz, (b): Ground for 24 h.

る方法を採用した。その結果、次のことが分った。

石英の磨砕により反応性は向上するが、24 時間磨砕した石英の場合は 3 時間以後に著しい反応の遅延を認めた。また C/S の組成比は未磨砕で 4.1~1.6 であり、磨砕の場合は 0.3~1.7 の範囲で変化した。反応速度式の N 値は未磨砕で 1.3~2.0 であるが、磨砕では $N > 2$ の値を取る傾向がある。生成物は TG-DTA, X 線によると C-S-H であるが、その生成物の形態は未磨砕と磨砕の場合とは異なっていた。

以上の結果は、石英の磨砕処理によって反応機構が異なることを示唆している。この理由は、磨砕によって生じた無定形シリカが速やかに反応し、初期段階で密化された反応層が形成され、そのために溶解、拡散が困難になり、反応機構に違いが生じたと考えられるし、また反応の遅延も起こると考えられる。すなわち、 CaO-SiO_2 系の水熱反応は原料である石英中の無定形シリカの影響を評価すべきであると考えた。

本研究は昭和 56 年窯業協会年会で発表したものである。

文 献

- 久保輝一郎, “メカノケミストリー概論”, 第 2 版, 東京化学同人 (1978) p. 63-73.
- 東 保男, 末廣建介, 窯協, **87**, 597-602 (1979).
- 竹本国博, 窯協, **73**, 91-97 (1965).
- 詹 前鋒, 光田 武, セメント技術年報, **30**, 41-44 (1976).
- 石井隆生, 詹 前鋒, 光田 武, セメント技術年報, **32**, 75-77 (1978).
- 近藤連一, 李 卿喜, 大門正機, 窯協, **84**, 573-78 (1976).
- G.L. Kalousek, *J. Am. Ceram. Inst.*, 989-1011 (1954).
- G.L. Kalousek, J.S. Logiudice and V.H. Dodson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 7-12 (1954).
- C.F. Chan and T. Mitsuda, *Cement. Concr. Res.*, **8**, 135-38 (1978).
- 近藤連一, 大沢栄一, 松丸 裕, 北村 勝, 加藤高明, セメント技術年報, **21**, 92-100 (1967).
- A. Aitken and H.F.W. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **10**, 7-15 (1960).
- 関谷卓三, 前田良平, 森口基十雄, セメント技術年報, **20**, 60-67 (1966).
- R. Kondo, S.A. Abo-El-Enein and M. Daimon, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 222-26 (1975).
- E.E. Presser, S. Bronaer and D.L. Kantro, *Anal. Chem.*, **5**, 896-902 (1956).
- 高木誠司, “定量分析の実験と計算, 容量分析法”, 共立出版 (1975) p. 329
- 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善 (1961) p. 444.
- 東 保男, 末廣建介, 東海大学紀要工学部, No. 2, 91-96 (1978).
- 東 保男, 磯部悦男, 伊藤英男, 末廣建介, 日化, **1975**, 826-30.
- T. Mitsuda and H.F.W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **42**, 229-35 (1978).

論 文・Paper

分子動力学法によるハロゲン化物ガラスの物性と構造

平 尾 一 之・曾 我 直 弘

(京都大学 工学部 工業化学科)

ガラスの物性と構造の関係を求めるためにイオンポテンシャルを仮定してハロゲン化物ガラスの分子動力学計算を行った。本研究では特に AgI と ZnCl_2 の融液及びガラスのシミュレーションの結果を示した。 AgI ガラスと融液の構造は、2 体相関関数 $g_2(r)$ を用いて表したが、同種イオン間の第 1 ピークが分裂すること、 Ag^+ は I^- に比べて秩序が悪いことなどが明らかになった。また、これらのイオンの動きを直接見るために、 X-Y , Y-Z 平面に投影した軌跡図を用いて検討した。更に、これらの計算を拡張して、エンタルピー、体積、拡散係数等を求め、温度の関数として表した。その結果、ガラス転移温度付近でこれらの物性に变化がみられた。上記の計算を実験室で実際にガラス化可能な ZnCl_2 に応用した結果、シミュレーションにより合成したガラスの物性と実験値とはよく対応しており、本質的な差は認められなかった。以上より、分子動力学法をハロゲン化物ガラスに適用することにより、元素の違いによるガラスの物性及び構造の変化を予測することが可能であると思われた。

(1982 年 5 月 28 日受付)