オーケナイトのケイ酸イオンの構造と熱分解過程

岡田能彦・増田嗣也・石田秀輝*・西戸裕嗣**

小野田セメント(株)中央研究所, 285 千葉県佐倉市大作 2-4-2

*(株)INAX 基礎研究所, 479 愛知県常滑市港町 3-77

**岡山理科大学蒜山研究所, 717-06 岡山県真庭郡川上村上福田 1201

Silicate Anion Structure and Dehydration Processes of Okenite

Yoshihiko OKADA, Tsuguya MASUDA, Hideki ISHIDA* and Hirotsugu NISHIDO**

Central Research Laboratory, ONODA Cement Co., Ltd., 2-4-2, Ohosaku, Sakura-shi, Chiba 285

*Basic Research Center, INAX Corporation, 3-77, Minato-machi, Tokoname-shi, Aichi 479

**Hiruzen Research Institute, Okayama University of Science, 1201, Kamihukuda, Kawakami-son, Maniwa-gun, Okayama 717-06

[Received March 1, 1994; Accepted July 21, 1994]

The silicate anion structure and thermal decomposition behavior of okenite were studied mainly using solid ^{29}Si NMR. The silicate anion structure of okenite is very close to some parts of the sheet structure of gyrolite. Dehydration occurs at around 119 and 315°C which are caused by the decomposition of the double-chain and sheet structure, and the sheet structure, respectively. Although, the dehydration is caused by the water in the interlayer of okenite, and the main silicate anion structure remains until around 350°C. From 350 to 700°C, the silicate anion structure decompose gradually as the temperature increases and many kinds of silicate anions are formed from the double-chain and the sheet structure of okenite. By the thermal treatment above 800°C, wollastonite, pseudo-wollastonite and amorphous silica are formed and pseudo-wollastonite, cristobalite, quartz and silica glass are formed over 1200°C.

Key-words: Calcium silicate hydrate, Okenite, Wollastonite, Pseudo-wollastonite, Dehydration, Decomposition, TG-DTA, ^{29}Si NMR, Silicate anion

1. 緒 言

オーケナイト (Okenite: $(\text{Ca}_{10}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$) は、天然鉱物として発見されている^{1)~3)}ほかに Cole と Lancucki の報告による30年経過したダムのコンクリートから検出された報告⁴⁾があるものの合成された例は見当たらない⁵⁾。

オーケナイトの結晶構造は、Merlino によって複鎖状とシート状ケイ酸イオンで形成されているケイ酸カルシウム水和物であることが示されている⁶⁾。また熱特性に関する研究として、Gard と Taylor が行ったインド産のオーケナイトでは、730°Cで脱水が起こり、ケイカイ石とクリストバライトを生成することが報告されている⁷⁾。また、6種類のインド産のオーケナイトの熱分析とX線回折(XRD)を行った、Phadke と Kshirsagar の報告⁸⁾によると、100°Cで吸着水、190, 370°Cで構造水の脱水があり、低温領域で三つの吸熱反応が見られ、890°Cでケイカイ石

の生成に伴うシャープな発熱反応が認められるとしている。また熱重量分析結果から算出した総脱水量は約17.5%で、そのうち35~43%が室温から200°Cで、88~93%が500°C以下で起こると報告されている。しかし、これらの報告では、熱分解の過程での詳細な鉱物組成の変化及びこれを構成するケイ酸イオンの挙動に関して触れられていない。

ここでは、主に固体 ^{29}Si NMR を用いてオーケナイトを形成するケイ酸イオンの構造及び加熱分解過程でのケイ酸イオンの変化を追跡し、これまでの報告と異なる知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 オーケナイト

オーケナイトは、これまで多くの研究に使用されてきたインド (Poona, Bombay) 産⁸⁾のものを用いた。表1にその化学組成を示す。

2.2 加熱処理

TG-DTA の結果に基づき、100, 150, 250, 350, 500, 700, 800, 900, 1000, 1200°Cの各温度で1h時間加熱処理した後、吸水、炭酸化を防止するために、モレキュラシーブ4Aを使用したデシケーター内に保存し、これを加熱試料とした。

2.3 評価方法

加熱試料の相変化はXRDを用い、ケイ酸イオンの構造変化は ^{29}Si NMR (Nuclear Magnetic Resonance) を用い、結晶形態の変化はFE-SEM (Field Emission-type Scanning Electron Microscopy) を用い検討した。

TG-DTA は、理学電機製のTAS200を用い、昇温速度10°C/minで大気中で測定し、XRDは、理学電機製の

Table 1. Chemical Composition of Okenite from Poona (India)

(mass%)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Total
55.8	0.18	0.00	0.00	27.57	0.69	0.14	16.01	100.39

RINT1000型ディフラクトメータを用い、電圧40 kV、電流40 mA で測定を行った。

NMR（日本電子製、GX-270 CPMAS Unit（NM-GSH-27MU）を付加した装置）測定では、 ^{29}Si 核観測周波数53.55 MHz、出力400 W、Proton 照射周波数 270.06 MHz、出力150 WにてMASGHD法（Magic Angle Spinning Gated Proton Decoupling Method）とCPMAS法（Cross Polarization Magic Angle Spinning Method）を用い、緩和時間（ T_1 ）：6 μs 、パルス delay time：10 s、積算回数10000回にて行った。種々の測定条件のばらつきの補正（半定量によるケイ酸イオンの評価）^{9),10)}とケミカルシフトの補正のための内部標準物質として、シリコンゴムの小片（0.1 mg）をサンプルセルの底面に固定して用いた。

FE-SEM（日立製作所製、S-4100 model）は、Pt-Pdスパッタリングした試料を加速電圧10 kV、試料電流 10^{-11}A の条件下で観察を行った。

比表面積の測定は、Micromeritics 社製 FlowSorb II 2300を用いて窒素ガスによる BET 表面積を求めた。

3. 結果と考察

3.1 オーケナイト

3.1.1 熱分析

オーケナイトの熱分析結果を図1に示す。TGの減量の総量は約18 mass%であり、200°Cまでで約9 mass%、200~1000°Cの範囲で約9 mass%であった。またDTAでは、83, 119, 164, 266と315°Cの五つの吸熱ピークがあり、119°Cを中心とした低温側と315°Cの高温側の2段階の吸熱反応に分けられる。また859°Cにシャープな発熱反応が検出された。発熱反応温度とTGの総量は、Phadke と Kshirsagar の結果⁸⁾とほぼ一致したが、低温側と高温側の二つの吸熱のパターンは類似しており、それぞれの吸熱ピークの温度が、100, 190, 370°Cであるとされているが、本研究では、それぞれ60~70°C程度低温側に検出された。

3.1.2 鉱物相

表2にXRDの結果をHellerとTaylorの結果¹¹⁾と対比して示したが、主な回折線が一致しており、(001)面の良く発達した純度の高いオーケナイトであると判断される。

Fig. 1. TG-DTA curves of okenite.

Table 2. X-ray Diffraction Data for Okenite Comparison with Heller's Data¹¹⁾ and Measured Data

Heller's data ⁽¹¹⁾		measured data	
d / nm	I/I ₀	d / nm	I/I ₀
2.1	100	2.132	100
1.03	20	1.072	14
0.88	80	0.885	5
0.74	40	0.716	5
0.68	20	0.675	1
0.619	30	0.621	2
0.579	10	0.579	1
0.522	30	0.537	12
0.442	30	0.442	1
0.427	10	0.429	4
0.408	20	0.416	2
0.390	20	0.396	1
0.356	80	0.358	17
0.334	10	0.321	2
0.322	10	0.310	5
0.307	60	0.307	18
0.305	60	0.300	3
0.298	50	0.295	4
0.293	80	0.292	3
0.280	30	0.281	4
0.277	50	0.273	3
0.268	20	0.268	4
0.253	30	0.255	2

Fig. 2. FE-SEM photograph of okenite.

3.1.3 電子顕微鏡観察 (FE-SEM)

図2に加熱前の試料のFE-SEM像を示した。オーケナイト結晶は、径が約0.1~1.0 μm 、長さが約400 μm の結晶からなっており（写真中央）、この集合体が角板状の結

Fig. 3. ^{29}Si NMR spectra for okenite and other reference (hillebrandite and gyrolite) S_1 and S_2 on gyrolite: names of sheet silicate structure by Merlino.¹⁴⁾

晶 (写真右) 又は、径約 $10\ \mu\text{m}$ 、長さ数 mm の針状又は棒状結晶 (写真左) を呈する。

3.1.4 固体 NMR

図 3 に CP-MAS 及び MASGHD - ^{29}Si NMR のスペクトルを示した。図には鎖構造のケイ酸カルシウム水和物として比較のためにヒレブランドイト¹²⁾、シート構造のものとしてジャイロライト¹⁰⁾のスペクトルを併記した。

オーケナイトは -86.9 , -90.7 , -93.0 , $-95.7\ \text{ppm}$ にシグナルを持ち、 Q^2 (鎖構造ケイ酸イオン) と Q^3 (枝分かれ構造ケイ酸イオン) に帰属される¹³⁾。

$-86.9\ \text{ppm}$ のシグナルは、併記したヒレブランドイトの Q^2 に比較して水素核の影響と考えられる $2.0\ \text{ppm}$ 程度シフトしているが、 Q^2 のグループに含まれ鎖構造と考えられる。また -90.7 , -93.0 , $-95.7\ \text{ppm}$ のシグナルは、 Q^3 (枝分かれケイ酸イオン) に含まれる。これらの帰属は、カルシウムイオン、シラノール基、水分子等の影響を受けていることが考えられるが、帰属は非常に困難であり、ここでは、 Q^{3-1} , Q^{3-2} , Q^{3-3} と略記することとした。

オーケナイトの Q^3 は、2 種類のシート構造 (S_1 層と S_2

層)^{10),14)} からなるジャイロライトの S_2 層と類似しており、これはオーケナイトのケイ酸イオンの構造が、複鎖とシートからなる構造とする Merlino の報告⁶⁾ と一致する。

CP-MAS 法¹⁵⁾ と MASGHD 法のスペクトルを比較すると、すべてのシグナルのケミカルシフト値が一致することから、オーケナイトを構成しているケイ酸イオンはすべて水素化されたシラノール、もしくは、近傍の水素核と相互作用を持つケイ酸イオンであることを示している。

3.2 加熱分解過程

3.2.1 相の変化

図 4 に加熱処理後の XRD の変化を示した。オーケナイトのシャープな回折線のほとんどは $100\sim 150^\circ\text{C}$ の間でブロードとなり、 250°C では消滅した。

加熱処理前の試料で見られた (001) 面の非常に強い底面反射 ($d=2.1\ \text{nm}$) の回折線は、処理温度の上昇とともに 700°C 付近まで連続的に高角度側へシフトし、層間収縮が起きていることを示した。このときの総シフト幅は約 $0.54\ \text{nm}$ であった。 $250\sim 500^\circ\text{C}$ の間で 0.558 , 0.363 , $0.334\ \text{nm}$ の新たな回折線が出現し、Gard と Taylor⁷⁾ は、これを発生期のケイカイ石 (oriented wollastonite) であると述べているようであるが、 250 , 350 , 500°C の試料では、それぞれ数本の回折線が検出され、それぞれの回折位置が異

Fig. 4. XRD patterns of heated specimens for okenite. The symbols represent as follows: ○ okenite, ■ wollastonite, ▼ pseudo-wollastonite, ▽ cristobalite, □ quartz, ● unknown material.

なり、同一の物質とは考えられず同定には至らなかった。

700°Cの加熱では、オーケナイトの強い回折線の一部が検出されるものの他の回折線はすべて消失した。800°C以上では、ケイカイ石 (JCPDS カード27-1064¹⁶) の回折線が出現し、900°Cでは、擬ケイカイ石 (JCPDS カード31-300¹⁷) も出現し、加熱処理温度の上昇とともに回折強度は上昇し、結晶化が進行していることを示した。1200°Cでは、ケイカイ石の回折線は消滅し、擬ケイカイ石、クリストバライト、石英の回折線のみが検出された。擬ケイカイ石及び石英の生成はこれまで報告^{6)~8)}されていないがXRDと次節で述べるNMRの結果から、これらの存在は明らかである。

3.2.2 ケイ酸イオンの変化

図5に加熱試料の²⁹Si NMR スペクトルを示した。MASGHD法とCPMAS法のスペクトルともに、加熱前の試料では4本に分離していた Q^2 , Q^3 のシグナルが、加熱温度の上昇とともに分離が悪くなり、250°Cでは、-87.4 ppmと-93.4 ppmの2本のシグナルとなった。また-109.5 ppmのシグナルは、加熱温度の上昇とともにシ

グナル強度が増加した。350~700°Cでは、MASGHD-NMRシグナルは、約-90 ppmを中心とした-75~-115 ppmの幅の広いブロードなシグナルへ変化したのに対して、CPMAS法のスペクトルは、500°C以上でノイズが大きくシグナルは検出されなかった。このことは、オーケナイトの複鎖とシート状のケイ酸イオンが350°C以上で徐々に熱分解を受け、特に500°C以上では、水素核と関連 (シラノール基、水の水素結合等) のない Q^1 ~ Q^4 の種々のケイ酸イオンが生成したものと考えられる。

800°C以上では、ブロードなシグナルの中から-82.9 ppmと-88.6 ppmの Q^2 に相当するシグナル及び-110 ppm付近にはブロードな Q^4 に相当するシグナルが検出された。これらは、ケイカイ石 (-88.6 ppm)¹⁸⁾と擬ケイカイ石 (-82.9 ppm)¹⁸⁾及び、非晶質シリカ (-110 ppm)に相当すると考えられる。

1200°Cでは、-82.9 ppmの擬ケイカイ石と-107 ppmの石英¹⁸⁾、-110 ppmのクリストバライト¹⁸⁾及びブロードな Q^4 シグナル (おそらくシリカガラスであろう) が検出された。これらの生成物はXRDの結果と一致した。

図6に、出発物質及び各温度で加熱処理した試料のNMRシグナル (Q^2 , Q^3 -1, Q^3 -2, Q^3 -3, Q^4) の強度の変化を示した。TGにおいて100°C付近の低温側の脱水に相当する温度領域では、 Q^2 及び Q^3 -1, Q^3 -2, Q^3 -3の4本のシグナル強度は、同程度の勾配で減少し、315°C付近の高温側では、 Q^3 -2のシグナルのみが大きな減少を示した。つまり、TGが示した83, 119, 164°Cの低温側での脱水では、複鎖構造とシート構造の全体から脱水が起こり、315°Cを

Fig. 5. MASGHD and CPMAS ²⁹Si NMR spectra of preheated specimens for okenite.

The symbols represent as follows:

- okenite (-86.9, -90.7, -93.0, -95.7 ppm),
- wollastonite (-87.2, -88.6 ppm),
- pseudo-wollastonite (-82.9 ppm),
- ▼ quartz (-107.0 ppm),
- ▽ cristobalite (-109.0 ppm).

Fig. 6. Intensities of NMR signals assigned to silicate anions at various temperatures.

The symbols represent as follows:

- Q^2 : Chain silicate structure of okenite (-86.9 ppm),
- W- Q^2 : Chain silicate structure of wollastonite (-88.6 ppm),
- P-W- Q^2 : Cyclic chain silicate structure of pseudo-wollastonite (-82.9 ppm),
- Q^3 -1: Sheet silicate structure of okenite (-90.7 ppm),
- Q^3 -2: Sheet silicate structure of okenite (-93.0 ppm),
- Q^3 -3: Sheet silicate structure of okenite (-95.7 ppm),
- Q^4 : Three-dimensional silicate structure of cristobalite (-109.0 ppm).

主とした高温側 (266, 315°C) の脱水では, シート構造 (Q^3) の一部と相互関係にある水が解離したと考えられる。

このことは, Phadke と Kshirsagar 脱水過程を吸着水と構造水に分けて論じているように⁸⁾, 異なった構造からの脱水であると考えられる。しかし, NMR から導かれたこれらの結果が吸着水と構造水の違いに起因したものかどうかについては更に検討が必要である。

500~700°Cの範囲では, NMR スペクトルはブロードであるために詳しい解析はできないが, オーケナイトを構成する鎖状のケイ酸イオンは約700°Cで消滅し, シート状のケイ酸イオンは1000°C付近で消滅している。

熱分解生成物であるケイカイ石と擬ケイカイ石の生成開始温度の推定も困難であるが, 700°C付近のブロードなシグナルの中に既にこれらの鎖構造を示す2種類の Q^2 シグナルが含まれていると思われる。

図6に示したシグナル強度の変化では, 700°C付近でオーケナイトの Q^2 の消滅と同時にケイカイ石の Q^2 (−88.6 ppm) が生成し, 900°Cまで増加した。また1000°C付近でオーケナイトの Q^3 が消滅し, 擬ケイカイ石 (環状 Q^2 : −82.9 ppm) が急増する。このことは, 加熱分解前のケイ酸イオンの構造が, 分解後のケイ酸イオンの構造と関係があることを示唆していると考えられ, 複鎖構造とシート構造のケイ酸イオンで構成されているオーケナイトは, 加熱により鎖構造とシート構造の個々の構造へ変化したと推定される。

700°Cで確認できた Q^2 (ケイカイ石) は900°Cをピークにシグナル強度は低下し, これと相反して高温安定相である擬ケイカイ石は, 加熱温度の上昇とともにシグナル強度が増加した。このことは, ケイカイ石が擬ケイカイ石へ転移

Fig. 7. The specific surface areas (BET) for okenite as a function of temperatures.

していることを示している。

熱分解の過程で生じた余剰のケイ酸は, NMR では Q^4 (−105~−114 ppm) として検出され, 図6に示すように Q^4 は, 100°C付近から存在し, 1200°Cまで徐々に増加している。特に150°C以上で Q^4 のシグナルが明瞭になることから初期の吸熱反応は脱水だけではなく, 脱水に伴い非晶質のケイ酸イオンも生成されている可能性がある。

3.2.3 表面積及び形状の変化

図7に加熱処理試料の BET 比表面積を示した。未処理のものは, 約7 m²/g であり, 低温側の脱水が終了するまで増加し, 150°Cで約11 m²/g となる。その後も DTA の結果に対応して350°C付近と700°C付近に変曲点を持ち, 1000°Cで約4.5 m²/g まで低下した。

図8に加熱前の試料及び100, 350, 700, 1000°Cの各温度

Fig. 8. FE-SEM photographs of preheated specimens for okenite (a) room temp., (b) 100°C, (c) 350°C, (d) 700°C, (e) 1000°C.

で処理した試料のFE-SEM像を図8(a)~(e)に示した。加熱前の試料では長さ10 μm 、径2 μm 程度の棒状の結晶と径が0.5 μm 、長さ数 μm の針状の結晶が数多く観察されたが、100°Cの試料では、針状結晶が崩壊したものと思われる約1 μm 程度の不定形の物質と加熱前の試料と同様に10 μm 程度の棒状結晶が観察される。この段階で針状結晶が崩れ、不定形の微細なものが生成したことで棒状の結晶に亀裂が生じたことにより比表面積が増加したものと考えられる。

図8(c)には、針状の結晶が集合化した板状の結晶を350°Cで加熱処理したものを示した。積層されていた板状結晶に歪みが生じ、剝離していることを示している。700~1000°Cの加熱(図8(d))では、加熱前の試料の外形状に類似した棒状結晶の表面に板状の結晶が成長し、1200°Cの加熱処理したものも同様の形状をしていることからケイカイ石であると推定される。また1000°C以上の加熱処理した試料の一部に球状の溶融体がみられる(図8(e))。これは、オーケナイトに含まれている Al_2O_3 、 Na_2O 等の不純物と熱分解で生成した遊離ケイ酸が反応してシリカガラスを生成したものと考えられる。

4. まとめ

(1) オーケナイトのケイ酸イオンの構造は、複鎖状とジャイロライトの S_2 層と類似したシート状から成る複合構造である。

(2) オーケナイトの層間収縮は、約100°C程度で始まり700°C程度まで徐々に進行する。

(3) ケイ酸イオンの構造変化は全温度領域で起こるが、特に320°C以下の脱水は、119°Cの低温度側で複鎖構造とシート構造からの脱水が関与し、315°C付近の高温度側でシート構造からの脱水がケイ酸イオンの構造変化に関与している。

(4) 350~700°Cの間では、鎖構造(Q^2)を中心に種々のケイ酸イオン(モノマー~高次構造のケイ酸イオン)が

生成した。

(5) 800°C以上の加熱処理で擬ケイカイ石とケイカイ石が同時に生成するが、これは加熱前の構造(複鎖構造とシート構造)の影響を受けて複鎖構造はケイカイ石(単鎖構造)に、シート構造は擬ケイカイ石(環状構造)へ分解されると考えられる。

(6) 1200°Cの加熱処理で、擬ケイカイ石、クリストバライト、石英、シリカガラスを生成する。

文 献

- 1) A. S. Eakle, *Univ. Calif. Bull. Dept. Geol.*, **10**, 327-60 (1917).
- 2) S. Gross, *GSI Bull.*, **70**, 45 (1977).
- 3) 西戸裕嗣, 坂本尚史, 大塚良平, 日本鉱物学会昭和58年度年会講演要旨集 (1983) p. 126.
- 4) W. F. Cole and C. J. Lancucki, *Cem. Concr. Res.*, **13**, 611-18 (1983).
- 5) E. P. Flint, H. F. Mcmurdie and L. S. Wells, *J. Res. Nat. Bureau of Standards*, **21**, 617-38 (1938).
- 6) S. Merlino, *Am. Mineral.*, **68**, 624-26 (1983).
- 7) J. A. Gard and H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **31**, 5-20 (1956).
- 8) A. V. Phadke and L. K. Kshirsagar, *Mineral. Mag.*, **43**, 677-78 (1980).
- 9) 岡田能彦, 水野聡浩, 光田 武, 日本化学会第61春季年会要旨集, 3F1-45 (1990).
- 10) 岡田能彦, 方 永浩, 石田秀輝, 西戸裕嗣, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 449-55 (1994).
- 11) L. Heller and H. F. W. Taylor, *Crystallographic Data for the Calcium Silicate*, London, HMSO (1956) p. 22.
- 12) Y. Okada, K. Sasaki, H. Ishida and T. Mitsuda, "Ceramic Transactions, Vol. 37", *Am. Ceram. Soc.* (1993) pp. 11-20.
- 13) W. Wieker, A.-R. Grimmer, A. Winkler, M. Magi, M. Tarmak and E. Lippmaa, *Cem. Concr. Res.*, **12**, 333-39 (1982).
- 14) S. Merlino, *Mineral. Mag.*, **52**, 377-87 (1988).
- 15) A. Pines, M. G. Gibby and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **59**, 569-90 (1973).
- 16) H. Matsueda, *Mineral. J.*, **7**, 180-201 (1973).
- 17) L. Heller and H. F. W. Taylor, *Crystallographic Data for the Calcium Silicate*, London, HMSO (1956) p. 3.
- 18) N. Janes and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6769-75 (1985).