

けい酸カルシウム材料の技術紹介

～特長と製造方法，応用製品について～

研究開発本部 浜松研究所 永井幸治

1. はじめに

けい酸カルシウム材料は，その強く安定した結晶構造から温湿度による変形・変質が少なく，断熱性を持ち，軽量で加工性にも優れることから，工業製品や建材製品など多岐にわたり使用されている。当社には，「断つ・保つ」の技術で開発してきたさまざまな製品があり，そのラインアップの一つにはけい酸カルシウム製品がある。けい酸カルシウム材料の歴史は古く，ヨーロッパでは100年以上の歴史をもつ。当社でもけい酸カルシウム材料の応用製品を，現在まで70年近く販売している。本稿では，けい酸カルシウム材料の特長や当社で開発したけい酸カルシウム製品の製造方法について紹介する。

2. けい酸カルシウム材料について

けい酸カルシウム材料とは，けい酸カルシウム水和物と補強繊維や充填材などで複合した材料である。

2.1 けい酸カルシウム水和物

けい酸カルシウム水和物は，酸化カルシウム（以下CaO）と二酸化ケイ素（以下SiO₂）を原料に，オートクレーブと呼ばれる圧力容器で160～210℃の飽和水蒸気圧下で反応させることで得られる。この反応は水熱反応と呼ばれ，反応式は下式であらわされる。

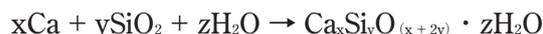


表1 けい酸カルシウム水和物一覧表¹⁾

分類	物質名	組成比			示性式
		CaO	SiO ₂	H ₂ O	
ケイ灰石グループ	Nekoite	3	6	7	Ca ₃ (Si ₆ O ₁₅)·7H ₂ O
	Okenite	5	9	9	Ca ₁₀ (Si ₆ O ₁₆)(Si ₆ O ₁₅) ₂ ·18H ₂ O
	Xonotlite	6	6	1	Ca ₆ (Si ₆ O ₁₇)(OH) ₂
	Foshagite	4	3	1	Ca ₄ (Si ₃ O ₉)(OH) ₂
	Jennite	9	6	11	Ca ₉ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)(OH) ₈ ·6H ₂ O
	Hillebrandite	2	1	1	Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂
	1.4nm Tobermorite	5	6	9	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)·8H ₂ O
	1.1nm Tobermorite	5	6	5	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)·4H ₂ O
ジャイロライトグループ	Gyrolite	8	12	9	Ca ₈ (Si ₁₂ O ₃₀)(OH) ₄ ·7H ₂ O
	Truscottite	7	12	3	Ca ₇ (Si ₁₂ O ₂₉)(OH) ₄ ·H ₂ O
	Z-phase	1	2	2	Ca(Si ₂ O ₅)·2H ₂ O
γ-C ₂ Sグループ	Calcio-chondrodite	5	2	1	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂
	Afwillite	3	2	3	Ca ₃ (SiO ₄ H) ₂ ·2H ₂ O
その他	Tricalcium silicate hydrate	6	2	3	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(OH) ₆
	α-dicalcium silicate hydrate	2	1	1	Ca ₂ (SiO ₄ H)(OH)

2.2 けい酸カルシウム水和物の種類

けい酸カルシウム水和物は多種多様な構造をとり、約25種類の結晶が知られている¹⁾。

表1にけい酸カルシウム水和物の分類と物質の一部について示す。21種類が天然に産出し、ほとんどの物質は合成可能であるが、工業的に利用されるけい酸カルシウム水和物は、Tobermorite（以下トバモライト）とXonotlite（以下ゾノトライト）の2種類である。

2.2.1 トバモライト

トバモライトは、 SiO_4 四面体の単鎖がCa-Oのシートをサンドイッチ状にはさむ一種の層状構造である。層の間隔により1.4nmトバモライト、1.1nmトバモライト、1.0nmトバモライトに分類されている。オートクレーブ処理で得られるトバモライトは1.1nmタイプである¹⁾。

一般的なトバモライトの走査電子顕微鏡写真（以下SEM写真）を図1に示す。カードハウス状と呼ばれる板状結晶である。

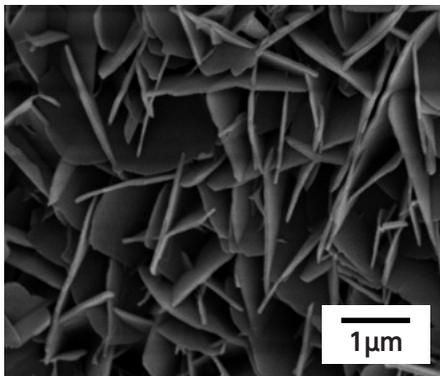


図1 トバモライト結晶のSEM写真

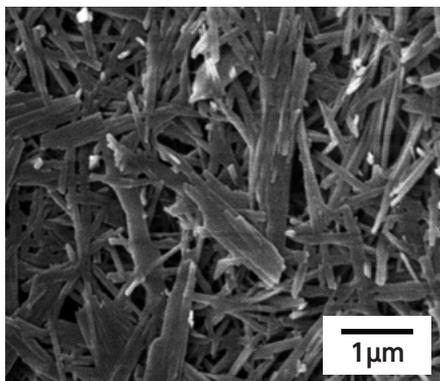


図2 ゾノトライト結晶のSEM写真

2.2.2 ゾノトライト

ゾノトライトは SiO_4 四面体が二重鎖構造をとる。ゾノトライトのSEM写真を図2に示す。数 μm の針状結晶である。

2.3 けい酸カルシウム反応

CaOと SiO_2 を主原料に用いてオートクレーブ処理を行うと、反応の初期にCaOと SiO_2 のモル比(Ca/Si)が不定比であり非晶質のC-S-Hと呼ばれる中間生成物が生成する。C-S-Hを経由して工業的に利用される結晶へ変化するが、原料の種類、結晶度、粒度、純度、混合状態、水と固形分原料の比、合成温度、昇温速度などのさまざまな因子がC-S-Hの生成反応に影響することが知られている¹⁾。特に SiO_2 原料の影響は大きい。そのため、けい酸カルシウム材料の品質安定には、原料や製造条件の管理が非常に重要となる²⁾。

2.4 けい酸カルシウム材料の特長

けい酸カルシウム材料は、以下のような特長を有する。

- ・軽量性

けい酸カルシウム水和物は、微細構造で結晶内部に多くの空隙をつくる。この空隙によって、けい酸カルシウム材料は軽量化が図れる。

- ・保温/断熱性

微細構造で形成される空隙は、直径数nm～数百 μm と非常に小さい。この微小な空隙が、熱の伝導を抑制し、保温性、断熱性が得られる。

- ・不燃/耐火性

けい酸カルシウム水和物は、加熱時に結晶性水和物が脱水することで、気化熱により材料の温度上昇を遅らせる効果がある。

さらに、けい酸カルシウム水和物の脱水は結晶構造を大きく変化させないため¹⁾、材料の加熱収縮によるひび割れなどが起きにくい。このため不燃性、耐火性が得られる。

工業的に利用されるけい酸カルシウム水和物

であるトバモライトとゾノトライトにおいて、結晶水が少ないゾノトライトの方が、加熱収縮による構造変化が小さく耐火性が高い。一般的にトバモライトを主生成相に持つ材料の耐熱温度が650℃程度、ゾノトライトが1000℃程度である。

その他の特長として、比表面積の大きさを利用した吸放湿性や、溶融アルミニウムへの非濡れ性なども有している。

3. けい酸カルシウム材料の用途

けい酸カルシウム材料はその特長を活かし、建築材料、溶融アルミニウム用断熱材、保温材、化粧品や農材などさまざまな用途で利用されている。

当社で製造、販売している製品について詳細に説明する。

3.1 建築材料

当社では建築材料として利用されるけい酸カルシウム板を長年にわたって製造、販売している。けい酸カルシウム板はJIS A 5430の繊維強化セメント板に分類されている。表2にJIS A 5430のけい酸カルシウム板に関する記載を示す³⁾。

けい酸カルシウム板はタイプ2、タイプ3と分かれており、タイプ2の中でも0.8、1.0と分かれている。タイプの違いは用途やけい酸カルシウム水和物の結晶相の違いであり、数字の違いはかさ密度の違いを示している。不燃性が必要な内装用に使用されるタイプ2はトバモライトを、耐火性が必要なタイプ3はゾノトライトを主生成相としている。かさ密度の違いにより、材料物性やその

用途が異なる。

図3にかさ密度と曲げ強度の関係と用途を示す。用途の青字はトバモライト系材料、赤字はゾノトライト系材料を示す。低密度(0.3g/cm³)のものは、後述する保温材や断熱材として利用され、中程度の密度(0.5g/cm³)のものは耐火被覆材、高密度(0.8g/cm³)のものは内装材や外装材、フロア材として利用される。けい酸カルシウム板のタイプ2は、壁や天井、軒などに施工される。図4に天井への施工例を示す。

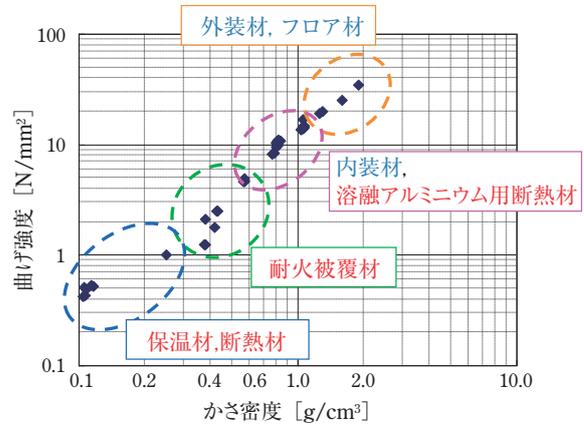


図3 かさ密度と曲げ強度の関係と用途



図4 けい酸カルシウム板の天井への施工例

表2 JIS A 5430に記載のけい酸カルシウム板³⁾

種類		記号	原料	主な用途
けい酸カルシウム板	タイプ2	0.8けい酸カルシウム板	石灰質原料, けい酸質原料, 石綿以外の繊維, 混和材料	内装用
		1.0けい酸カルシウム板		
	タイプ3	0.2けい酸カルシウム板	石灰質原料, けい酸質原料, 石綿以外の繊維, 混和材料	耐火被覆用
		0.5けい酸カルシウム板		

3.2 溶融アルミニウム用断熱材

アルミニウムは溶融、移送、保持、鋳造などの工程を経て各種形状に成形・加工され製品となる。各工程において、700℃前後の溶融アルミニウムと直接接触する箇所に使用され、耐熱性、断熱性、高温での寸法安定性、溶融アルミニウムとの非濡れ性が求められる。

また、製品はさまざまな形状であることから機械加工に耐えうる強度も求められる。製品例を図5に示す。

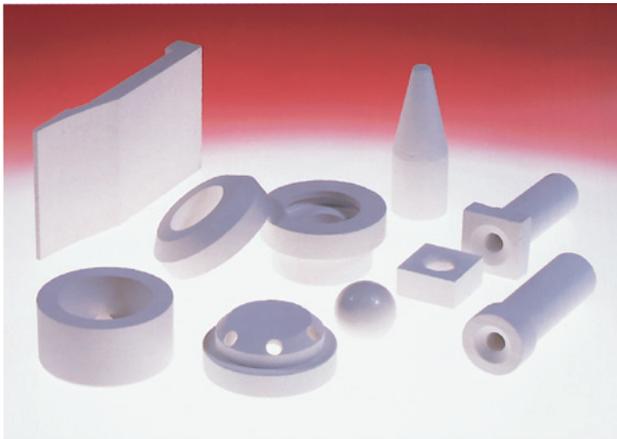


図5 溶融アルミニウム用断熱材の製品例

3.3 保温材

保温保冷材として使用するけい酸カルシウムは、JIS A 9510の無機多孔質保温材に分類されている。表3にJIS A 9510記載のけい酸カルシウム保温材を示す⁴⁾。保温材には形状の違いで板と筒の2種類がある。それぞれに結晶種の違いで1号、2号の2種類、さらに1号において材料密度の違いで

155kg/m³以下、220kg/m³以下の2種類、計6種類の等級がある。板状製品は、各種加熱炉に使われる耐火物のバックアップ材などに用いられる。筒状製品は、プラントなどの各種配管の保温に用いられる。製品例を図6に示す。



図6 保温材の製品例

4. けい酸カルシウム材料の製造方法

4.1 けい酸カルシウム板の製造方法

内装材として使用されるけい酸カルシウム板の製造方法を図7に示す。パルプ繊維を添加した原料をスラリー状とし、抄造機と呼ばれる脱水成形機で製板する。当社では薄くて均一な板の大量生産に適した丸網抄造方式を用いている。

製板された板を積み重ね、オートクレーブに投入する。その後、160～190℃の飽和水蒸気圧下で水熱反応させ、乾燥、裁断し製品として出荷する。

表3 JIS A 9510に記載のけい酸カルシウム保温材⁴⁾

材質	等級	密度 [kg/m ³]	使用温度 [℃]	説明
けい酸カルシウム 保温材	保温板1号-15	155以下	1000以下	けい酸カルシウム水和物として主にゾノトライトを使用して製造した製品であり、耐熱性が高い。
	保温筒1号-15			
	保温板1号-22	220以下		
	保温筒1号-22			
	保温板2号-17	170以下	650以下	けい酸カルシウム水和物として主にトバモライトを使用して製造した製品。
	保温筒2号-17			

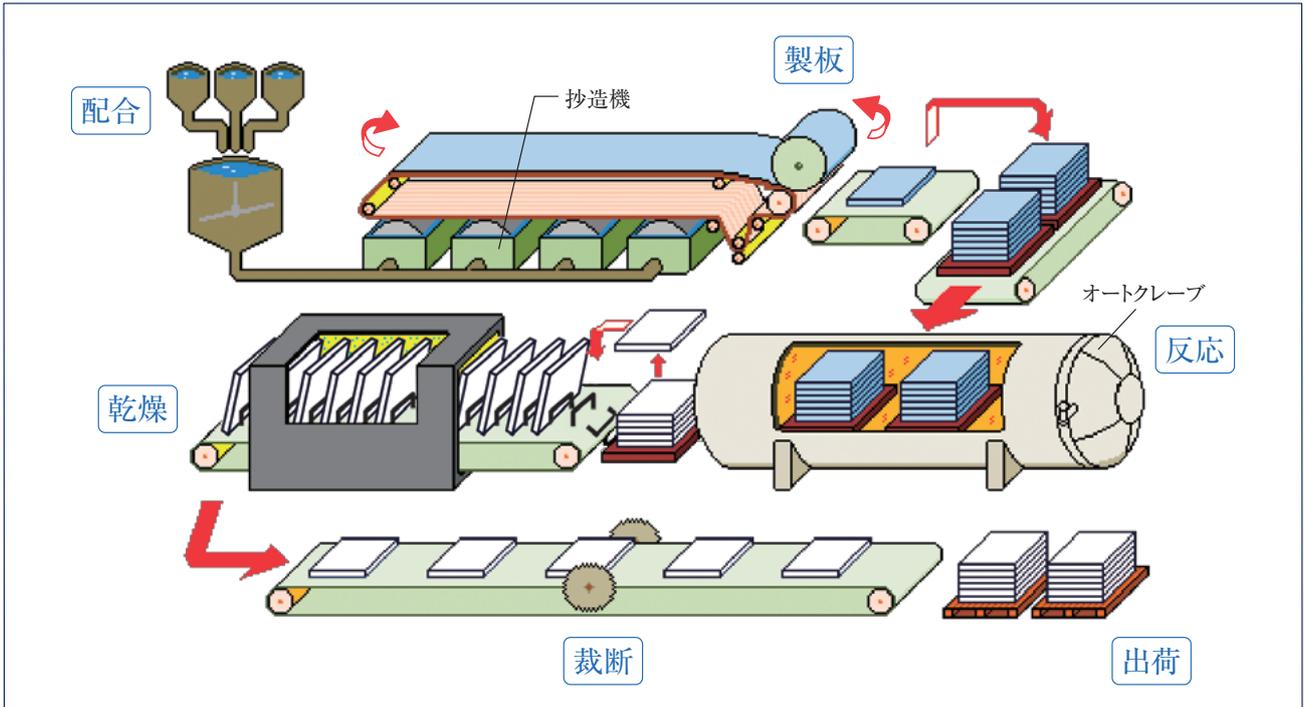


図7 けい酸カルシウム板の製造方法

4.2 保温材の製造方法

原料スラリーを攪拌式オートクレーブと呼ばれる攪拌機構を有した圧力容器の中で190～210℃の飽和水蒸気圧下で反応させることでゾノトライトスラリーを得る。ゾノトライトスラリーの詳細については後述する。

このゾノトライトスラリーに補強繊維や充填材を添加し、脱水プレス成型する。成型後乾燥、裁断することで製品となる。

5. ニチアスの取り組み

ゾノトライトスラリーを脱水プレス成型した製品は、用途に応じて要求特性が異なる。当社では、製品用途に応じて、脱水プレス圧や原料を調整することで製品設計を行ってきた。

また、製品の主生成相であるゾノトライトは、製造性、製品物性に影響する。そのため、ゾノトライトスラリーの製造方法が重要になってくる。

乾燥させたゾノトライトスラリーのSEM写真を図8に示す。中央部がへこんでいるのは内部が中空構造になっているためである。外殻部を拡大すると数 μm の針状結晶が存在している。この針状

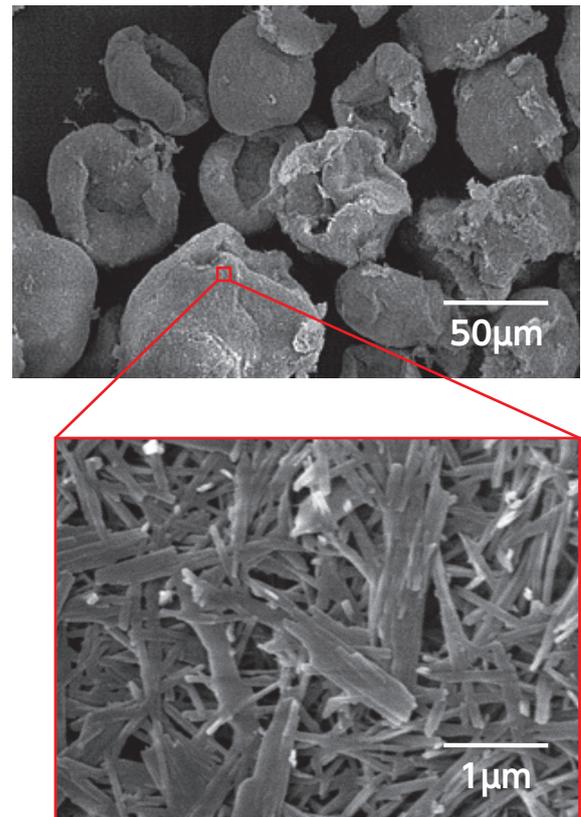


図8 ゾノトライト二次粒子のSEM写真

結晶はゾノトライトの一次結晶であり、一次結晶が外殻部を形成し、中空の二次粒子となっていることからゾノトライト二次粒子と呼ばれている。

当社では、ゾノトライトスラリーを製造する攪拌式オートクレーブの攪拌状態や合成温度、時間、濃度、原料粒径などを変更することで二次粒子の粒子径や外殻の厚さ、すなわち中空度を制御できる技術を有する。ゾノトライト二次粒子形態を制御し、製造安定性や製品の品質向上などに活かしている。

6. おわりに

歴史の古いけい酸カルシウム材料であるが、トバモライトの正確な生成機構は今なお未解明である。最近でも、大型放射光設備（Spring-8）の放射光X線を用いて生成機構を解明するための研究が行われている⁵⁾。新しい技術を利用して未解明であった生成機構が明らかになることで、新しい製造方法が可能になることや、製品の機能や品質の向上につながることを期待される。当社においても更なる研究を続け、けい酸カルシウム製品開発を行っていく所存である。

参考文献

- 1) 水熱科学ハンドブック編集委員会編，水熱科学ハンドブック，p.292，技報堂出版，1997.
- 2) 野間弘昭ら，九州工業技術研究所報告／九州工業技術研究所報告編集委員会編，52（1994）.
- 3) JIS A 5430 繊維強化セメント板
- 4) JIS A 9510 無機多孔質保温材
- 5) 小川晃博ら，セメント・コンクリート論文集／67巻（2013）1号.

筆者紹介



永井 幸治

研究開発本部 浜松研究所
けい酸カルシウム製品の研究開発に従事

ニチアスの建材製品は、
人と環境の調和をめざし、
安心・安全・快適を
提供しています。

断熱材 ■ 耐火被覆材 ■ 煙突材 ■ 内装材 ■ 化粧板 ■ フリーアクセスフロア
免震耐火材 ■ その他

