論文・Paper

80°~100°C におけるシラス-石灰系水熱反応

原 尚 道・井上 憲 弘・松田 応 作

(九州工業技術試験所)

ガラス質に富む火山灰の1種で南九州に大量に賦存しているシラスと石灰の、80°C 及び 100°C における水熱反応性について検討した。

シラスのガラス質分 (Ig. loss 2.7, SiO₂ 74.3, Al₂O₃ 12.7, Na₂O 4.4, K₂O 3.0, その他 3.0 %, 5950 cm²/g) に, CaO を Ca/Si モル比 0.6~0.8 に配合し, 水/固体重量比 20 として, 80°C 及び 100°C で種々の期間保持した。

80°C で 20 日以上反応で 10 Å トバモライトが生成した。その結晶は *b* 軸方向に伸長した短冊状又は繊維状で (100) をへき開面とするものであった。(100) へき開面で横たわった 10 Å トバモライト結晶の電子線回折像で, 回折斑点は *k, l* ともに偶数の 0 *kl* と指数付けされたが, *k* が奇数の反射は不整のために *c** 軸に平行な連続するストリークとなった。10 Å トバモライトは加熱すると 300°C で非晶質化し, 800°C で β-CaSiO₃ が生成した。10 Å トバモライトは C-S-H(II) に類似しているから, 前者は後者の結晶化が進んだものと考えられる。

80°C で 30~40 日間以上の反応で, また 100°C では 6 日間以上の反応で, 底面間隔 11.8 Å の含 Al 11 Å トバモライトが得られた。その結晶は *b* 軸方向に伸長した板状で (001) をへき開面とするものであった。この 11 Å トバモライトは加熱しても 800°~900°C で β-CaSiO₃ に転移するまで 11 Å トバモライトの結晶構造を保持する異常型 (anomalous type) に属するものであった。

更に, いずれの温度でも少量のヒドロガーネット [Ca₃Al₂(SiO₄)(O₄H₄)₂] が生成した。

(1978 年 6 月 23 日受付)

Hydrothermal Reaction of Volcanic Ash (Shirasu) with Lime at 80° and 100°C

Naomichi HARA, Norihiro INOUE and Ohsaku MATSUDA

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Tosu-shi 841)

Hydrothermal reactivities of shirasu, i.e. a volcanic ash rich in glassy part and deposited abundantly in South Kyushu, with lime were studied at 80° and 100°C.

Glassy part of shirasu (Ig. loss 2.7, SiO₂ 74.3, Al₂O₃ 12.7, Na₂O 4.4, K₂O 3.0, others 3.0%; 5950 cm²/g) was mixed with CaO and water. The ratios by weight were as follows; Ca/Si : 0.6~0.8, water/solid : 20. Then the mixtures were kept at 80° and 100°C for various periods of time.

By the reaction for more than 20 days at 80°C, 10 Å tobermorite formed. The crystals were lath-like or fibrous elongated parallel to *b* axis with (100) cleavage. In the SED pattern of the crystal lying on (100) cleavage, diffraction spots were indexed to 0 *kl* when *k* and *l* were even, but when *k* was odd reflections were continuous streaks parallel to *c** due to disorder. The 10 Å tobermorite deteriorated to an amorphous form on heating to 300°C, and β-CaSiO₃ formed at 800°C. Observed similarities of 10 Å tobermorite to C-S-H(II) suggested that the former might be a well crystalline form of the latter.

By the reaction for more than 30~40 days at 80°C or for more than 6 days at 100°C, Al-bearing 11 Å tobermorite having a basal spacing of 11.8 Å was obtained. The crystals were platy elongated parallel to *b* axis with (001) cleavage. The 11 Å tobermorite proved to be an anomalous type since it kept the crystal structure of 11 Å tobermorite until converted to β-CaSiO₃ on heating at 800°~900°C.

Besides, a small quantity of hydrogarnet [Ca₃Al₂(SiO₄)(O₄H₄)₂] formed at both temperatures.

[Received June 23, 1978]

Key-words : 10 Å tobermorite, 11 Å tobermorite, C-S-H(II), Volcanic ash, Hydrothermal reaction, Calcium silicate hydrate, Hydrogarnet

1. 緒 言

第3紀末から第4紀にかけて南九州の姶良火山、阿多火山などから噴出した軽石流堆積物（軽石凝灰角レキ岩）、降下軽石層及びこれらの2次堆積層はシラスと呼ばれ鹿児島県、宮崎県に広く分布している¹⁾。

シラスは一般に灰白色、半固結状で微粉にいたるまで軽石質のものが多く、鉱物成分はガラス質を主とし（諫山ら²⁾はガラス質分 52~78% と報告している）、結晶質分は斜長石が多く、他に石英、紫輝石、磁鉄鉱、普通輝石、リン灰石の含有が報告されている³⁾。化学成分は SiO_2 が 65~75% と主で、 Al_2O_3 が 13~16% と次ぐ。他に数% の CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ などを含む²⁾。

シラスは SiO_2 を主成分とするから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と水熱反応させるとケイ酸カルシウム水和物を生成する。島田ら⁴⁾はこの性質をオートクレーブ養生軽量コンクリート製造に利用した。著者ら^{5)~7)}はシラスのガラス質分は 90~100°C の熱水中でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して低結晶度のケイ酸カルシウム水和物を生成することに着目し、この反応で得られたかさ高い粉体を加圧成形し、成形体をオートクレーブ養生で硬化させて軽量コンクリートとすることについて報告した。著者ら^{8), 9)}は石英を溶融して得たシリカガラスはオートクレーブを必要としない温度、すなわち 100°C 以下でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と水熱反応して 14 Å トバモライト及び 11 Å トバモライトを生成することも報告した。成因、化学成分は石英を溶融して得たシリカガラスと異なるが、同様にガラス質を主鉱物成分とするシラスからも、オートクレーブを必要としない 100°C 以下の反応で結晶質トバモライトの合成が可能ではないかと考え本実験を行ったところ、11 Å トバモライトのみならず合成例が報告されていない 10 Å トバモライト¹⁰⁾をも得ることができた。これらの結果について報告する。

2. 実験結果

シラスは鹿児島県鹿屋市古江町の2次堆積層から採取したもので、水力分級にかけて分級流速 0.6 cm/s で浮上する部分を捕集し、ボールミルでプレーン比表面積 5950 cm²/g に粉砕して合成原料とした。これは X 線回折で全然回折ピークを示さないガラス質であった。その密度は 2.27 g/cm³、化学組成は加熱減量 2.7, SiO_2 74.3, Al_2O_3 12.7, Fe_2O_3 1.3, CaO 1.5, MgO 0.2, Na_2O 4.4, K_2O 3.0, 計 100.1% である。石灰原料としては試薬特級沈降炭酸カルシウムを 1100°C で4時間仮焼して得た CaO を用いた。

シラスガラス質分（以下シラスと称する）と CaO を Ca/Si モル比 0.8 に配合、水/固体重量比 20 のスラリー状で、100°C における水熱反応にはかくはん式オートクレーブを用い8時間から7日間まで反応させた。80°C における水熱反応はスラリーをポリエチレンびんに入れ密栓して 80°C に保持された恒温水槽中に浸し 10~70 日間行った。80°C における水熱反応には Ca/Si モル比 0.6 及び 0.7 に調製したスラリーも用いた。反応期間中、時々振とうしてスラリーの分離を防いだ。

所定期間経過した試料は汙過し 60°C で乾燥後、粉末 X 線回折法で生成水和物を同定し、また透過型電子顕微鏡により結晶形態の観察、制限視野電子線回折を行った。生成水和物の平均組成は Kondo¹¹⁾の方法にならい、2 N HCl 並びに 2% Na_2CO_3 水溶液で加熱溶解処理後の不溶残分から求めた未反応シラス量及び 1000°C 加熱減量から算出した。

トバモライトの熱的挙動については 90°C 又は 110°C、200°C、以後 100°C 間隔で 900°C まで各温度で 20 時間加熱した試料を X 線回折に供して検討した。

3. 実験結果

3.1 水熱反応生成物の同定

水熱反応生成物の同定には X 線回折法が最も有効な手段である。100°C における水熱反応試料の X 線回折結果を図 1 に示す。

反応初期には未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が検出されたが、反応時間の経過につれて漸次回折強度を減じ 4 日間でその回折線は消失した。反応時間 24 時間以上になるとハイドロガーネットが生成した。その 420 回折線は 32.6° に検出されこれは 2.74 Å に相当する。

反応時間が 6 日以上になると 11 Å トバモライトが生成した。その底面間隔は 11.8 Å となり、通常の 11 Å トバモライトの 11.3 Å^{(12), (13)} に比較すると大きい値になった。

CaO-SiO_2 系水熱反応では、空気中の CO_2 ガスによる試料の炭酸化が生じやすい。本実験では、炭酸化を防ぐために沸騰させて脱炭酸した水を用いたが、試料の炭酸化を完全に防ぐことはできなかった。炭酸化により生じたカルサイトの 104 回折線が 29.4° に、102 回折線が 23.0° に認められる。これらの回折強度は未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含む反応初期の試料に比較的大きく検出されるため、カルサイトは主に未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化により生成したと考えられる。

80°C における水熱反応生成物の X 線回折結果を図 2 に示す。

Fig. 1. X-ray powder patterns of products (starting Ca/Si : 0.8, reaction temperature : 100°C). T : 11 Å tobermorite, I : C-S-H(I), H : Hydrogarnet, P : Portlandite, C : Calcite.

Fig. 2. X-ray powder patterns of products (starting Ca/Si : 0.8, reaction temperature : 80°C). T : 11 Å tobermorite, t : 10 Å tobermorite, I : C-S-H(I), II : C-S-H(II), H : Hydrogarnet, P : Portlandite, C : Calcite.

反応時間 10 日まで残存した未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は 20 日では消失した. ハイドロガーネットは反応時間 10 日で既に生成しており, 420 反射は $32.6^\circ (=2.74 \text{ \AA})$ に認められる.

反応時間 20 日になると $8.8^\circ (10 \text{ \AA})$ に強い回折線が検出された. これは 30 日間反応試料で最も強くなり, 40 日以降その回折強度は低下した. 出発 Ca/Si モル比 0.6 及び 0.7 でも 20 日以上反応させると, 出発 Ca/Si モル比が 0.8 の場合と同様に, $10 \text{ \AA}$ 回折線が認められた. $10 \text{ \AA}$ 回折線を有する試料の中では, 出発 Ca/Si モル比 0.7, 80°C , 30 日間の反応で得られた試料の $10 \text{ \AA}$ 回折線強度が最も大きかった. この試料について金属 Si で角度補正を行って得られた粉末 X 線回折データを, Crestmore 産 $10 \text{ \AA}$ トバモライト¹⁴⁾と比較して表 1 に示す. なお合成試料には, 空気中の CO_2 ガスによる炭酸化で生じたカルサイトの回折線も検出されたが, 表 1 には記載しなかった. Crestmore 産 $10 \text{ \AA}$ トバモライトに認められた回折線のうちで, 208 回折線を除く全回折線

Table 1. X-ray powder data of $10 \text{ \AA}$ tobermorite.

<i>hkl</i> **	Natural**		Synthetic***	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀₀₂	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀₀₂
002	10.0	100	9.94	100
			8.93	12
			5.40	7
202	4.92	50	5.04	10
204	3.78	50	3.80	7
			3.63	10
006	3.34	50	3.29	44
220	3.05	100	3.06	95
206	2.93	80	2.96	65
			2.92	21*
400	2.80	80	2.83	24
420†			2.76	29
			2.70	28
			2.60	21
008	2.53	30	2.529	17
?	2.44	20	2.442	9
208	2.31	50	—	—
521†			2.249	8
?	2.21	30	2.201	8
00.10	2.05	50	2.058	9
611†			2.014	11
040	1.83	70	1.838	23
?	1.72	30	1.746	8
620	1.67	40	1.672	5
606	1.62	40	1.629	6
440	1.53	30	1.526	4
00.14	1.44	20	1.439	3
800	1.40	40	1.404	4

* This line was detected as a shoulder on 2.96 Å peak.

** ASTM diffraction data card 6-0020.

*** Starting Ca/Si mole ratio : 0.7, 80°C , 30 days.

† Data surrounded by the parentheses are of hydrogarnet, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{O}_4\text{H})_2$.

が合成試料に検出された。その中で指数付け可能な回折線について斜方晶系¹⁴⁾として最小二乗法 (UNICS プログラムによる¹⁵⁾) により格子定数を計算したところ、 $a_0=11.24\pm0.05\text{ \AA}$, $b_0=7.31\pm0.04\text{ \AA}$, $c_0=20.26\pm0.09\text{ \AA}$ が得られ、Crestmore 産 $10\text{ \AA}$ トバモライトの格子定数¹⁴⁾ $a_0=11.2\text{ \AA}$, $b_0=7.3\text{ \AA}$, $c_0=20.5\text{ \AA}$ にほとんど一致した。なお文献¹⁴⁾では a_0 と b_0 の記載が逆になっている。相対回折強度についても、Crestmore 産試料と合成試料間に類似性が認められるから、合成試料中に $10\text{ \AA}$ トバモライトが生成していると同定した。表 1 にみられるようにハイドロガーネットに帰属する回折線が 3 本、他に帰属不明の回折線が 6 本認められた。

$10\text{ \AA}$ トバモライトの回折強度が低下し始める反応時間 40 日以上になると、 $11\text{ \AA}$ トバモライトが生成した。反応時間が長くなるにつれて $11\text{ \AA}$ トバモライトの回折強度は増大し、 $11\text{ \AA}$ トバモライトの生成量の増加を示している。出発 Ca/Si モル比が 0.6 の場合、30 日間、0.7 の場合、40 日間の反応で $11\text{ \AA}$ トバモライトが生成した。これらの $11\text{ \AA}$ トバモライトの底面間隔は、反応温度 100°C で得られた $11\text{ \AA}$ トバモライトと同様に $11.8\text{ \AA}$ であった。

なお 80°C における水熱反応試料にも反応温度 100°C で得られた試料にみられるように、空気中の CO_2 ガスによる炭酸化が生じておりカルサイトの回折線が検出された。

3.2 合成トバモライトの電子顕微鏡的性質

電子顕微鏡観察結果の一部を図 3, 4, 5, 6 に示す。図 3 は出発 Ca/Si モル比 0.8, 80°C , 20 日間の反応で得られた試料の電子顕微鏡写真である。この条件では $10\text{ \AA}$ トバモライトが生成した。生成水和物の結晶形態は短冊状 (矢印 A) 及び繊維状 (矢印 B) が主であった。矢印 A で指す短冊状結晶の電子線回折像を図 4 に示す。これは、Gard ら¹⁶⁾が報告している (100) をへき開面とす

Fig. 3. Electron micrograph of $10\text{ \AA}$ tobermorite.

Fig. 4. SED pattern of $10\text{ \AA}$ tobermorite lying on (100) with powder rings of Au for calibration.

Fig. 5. Electron micrograph of $11\text{ \AA}$ tobermorite.

Fig. 6. SED pattern of $11\text{ \AA}$ tobermorite lying on (001) with powder rings of Au for calibration.

る Loch Eynort 産 $11 \text{ \AA}$ トバモライトの電子線回折像に類似している。そこで図 4 でも結晶は (100) をへき開面とし回折斑点は $0kl$ の逆格子点に相当するとみなしてこの結晶の格子定数を求めたところ、 $b_0=7.3 \text{ \AA}$ 、 $c_0=19.6 \text{ \AA}$ となって $10 \text{ \AA}$ トバモライトに一致した。X線粉末回折法で得た値に比べて c_0 が若干小さくなっているのは、試料が電子線で加熱されたためと考えられる。なお結晶は b 軸方向に伸長したものであった。

図 3 中矢印 B で示す繊維束状結晶は図 4 と同様の電子線回折像を示したり示さなかったりする。電子線回折像が現れるものでも、観察中に回折斑点が消失することが多かった。これらは低結晶度の $10 \text{ \AA}$ トバモライトであり、回折斑点を示さないものの中には、4 章で詳しく述べるが、C-S-H(II) も含まれていると考えられる。

同一合成条件で反応時間を長くすると、 $11 \text{ \AA}$ トバモライトが生成する。反応時間 70 日で得られた試料の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。結晶は板状をなすものが主であった。しかも b 軸方向に伸長する傾向が認められた。図 5 で矢印 C で指す板状結晶の電子線回折像を図 6 に示す。通常の $11 \text{ \AA}$ トバモライトに特有の 220, 400, 040 反射の逆格子点を主要回折斑点とするパターン¹⁰⁾ が得られ、結晶は (001) をへき開面とするものであった。なお図 5 で矢印 C で指す結晶には、他の $11 \text{ \AA}$ トバモライトの微細な結晶が一部に重なっていたため、これらの微細結晶による回折斑点が重なって写っている。

図 3, 図 5 には他に C-S-H(I) に特有のしわのよったはく(箔)状結晶¹⁰⁾も観察される。この形態を有する

結晶は反応時間の長短にかかわらず電子顕微鏡観察に供した全試料に認められ、その電子線回折像は C-S-H(I) 特有のデバイ-シェラー環¹⁷⁾を示すので C-S-H(I) と同定した。また X 線回折では、 $10 \text{ \AA}$ 又は $11 \text{ \AA}$ トバモライトがまだ生成していない反応の初期においても、C-S-H(I) の 220 及び 040 反射が検出された。すなわち、反応初期に C-S-H(I) が生成し、 $10 \text{ \AA}$ 又は $11 \text{ \AA}$ トバモライトが生成する段階に至っても、C-S-H(I) はこれらのトバモライトと共存していることが分った。

3.3 合成トバモライトの化学組成

出発 Ca/Si モル比 0.8 として 80°C で反応させた場合の反応時間と生成物の組成比の関係を図 7 に示す。

X 線回折強度及び電子顕微鏡観察結果より推定したところ、ハイドロガーネットと、試料の炭酸化により生じたカルサイトの含有量は少ないので、図 7 に示す組成比は、トバモライト群、すなわち反応時間 20~30 日では $10 \text{ \AA}$ トバモライト+C-S-H(I)、40 日以降になると $11 \text{ \AA}$ トバモライト+ $10 \text{ \AA}$ トバモライト+C-S-H(I) の平均組成比に相当するとみなされる。 Al_2O_3 を含有する原料から合成した $11 \text{ \AA}$ トバモライトは結晶格子中で $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 置換が生じることが知られている^{18), 19)}。本実験で得た $11 \text{ \AA}$ トバモライトの底面間隔が $11.8 \text{ \AA}$ と大きいのはそのためであり、同様に $10 \text{ \AA}$ トバモライト及び C-S-H(I) でも $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 置換が生じることが考えられる。したがって本実験で得られたトバモライト群生成物の真の平均組成比は、Ca/Si モル比よりは Ca/(Si+Al) モル比に、また $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ モル比よりは $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$ モル比に近いであろう。ただしシラス中の Al の一部はハイドロガーネットの成分として消費されているから、それぞれ若干 Ca/Si モル比及び $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ モル比寄りになると思われる。

反応時間の経過につれて Ca/(Si+Al) モル比、 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$ モル比は減少した。60 日以降 Ca/(Si+Al) モル比に変化がないのは反応が平衡に達したことを示しているが、 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$ モル比は 60 日以降も低下しているから反応が平衡に達した後まで結晶度は向上していくようである。

3.4 合成トバモライトの熱的挙動

合成トバモライトの熱的挙動の代表的な例を図 8, 9 に示す。

図 8 に示す $10 \text{ \AA}$ トバモライトについてみると、 200°C までは $10 \text{ \AA}$ トバモライトの回折強度は低下するが面間隔はほとんど変化しなかった。 300°C で $10 \text{ \AA}$ トバモライトの回折パターンは消失してブロードな 220 及び 040 反射を示すだけに非晶質化した。 600°C で混在していたカルサイトの脱 CO_2 により生成した CaO が認められた。 800°C で $\beta\text{-CaSiO}_3$ 及び $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ への結晶化が始まり、混在する CaO の回折強度は低下した。 900°C に

Fig. 7. Reaction time vs. Ca/Si, Ca/(Si+Al), $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ and $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$ mole ratios of hydrates (starting Ca/Si : 0.8, reaction temperature : 80°C).

なると β -CaSiO₃, β -Ca₂SiO₄ の結晶度が高まり, またゲーレンナイトの生成も認められた. 加熱前の生成水和物及び 800°~900°C に加熱後の転移生成物の量的関係を X 線回折結果から推測し, また従来の報告^{20), 21)} に基づいて, 10 Å トバモライト及び C-S-H(I) は β -CaSiO₃ に転移したとみなした. 電子顕微鏡下では加熱前の試料中に C-S-H(II) 特有の繊維状形態を有する結晶も観察されるから, 加熱により β -Ca₂SiO₄ に転移したのは C-S-H(II)²⁰⁾ と考えられる. 正路²²⁾ は hidrogeranet は 750°C あたりでゲーレンナイト, β -CaSiO₃, アノーサイトに分解すると報告している. しかし図 9 に示す例では hidrogeranet を図 8 に示した試料と同様に含むにもかかわらず, X 線回折線強度からみたところ加熱してもゲーレンナイトの生成量はわずかである. 後者でゲーレンナイトの回折線強度が大きいのは hidrogeranet の分解のみならずこの試料の含む未反応 CaO と未反応シラスの反応からもゲーレンナイトが生成したためと考えられる.

11 Å トバモライトは図 9 にみられるように, 当初 11.8 Å あった底面間隔が 90°C で 11.6 Å に収縮し, 300°C で 11.5 Å となり, 800°C まで底面間隔 11.5 Å の 11 Å トバモライトの回折パターンを保持したままで

Fig. 8. X-ray powder patterns of 10 Å tobermorite (starting Ca/Si : 0.8, reaction : 80°C, 30 d) after heated for 20 h at each temperature.
t : 10 Å tobermorite, C : Calcite, H : Hydrogarnet, O : Calcium oxide, W : β -CaSiO₃, L : β -Ca₂SiO₄, G : Gehlenite.

Fig. 9. X-ray powder patterns of 11 Å tobermorite (starting Ca/Si : 0.8, reaction : 80°C, 70 d) after heated for 20 h at each temperature.
T : 11 Å tobermorite, W : β -CaSiO₃, C : Calcite.

あった. 900°C で β -CaSiO₃ に転移した. 少量共存する 10 Å トバモライトの底面反射は 200°C までは認められたが 300°C で消失した. なお加熱温度が高くなるにつれて 11 Å トバモライトの回折強度は低下した. 図には示していないが, 出発 Ca/Si モル比 0.8, 100°C, 7 日間の反応で得られた 11 Å トバモライトは, 当初 11.8 Å あった底面間隔が 300°C で 11.5 Å, 400°C で 11.0 Å に収縮し, 700°C までこの底面間隔を保持した 11 Å トバモライトの回折パターンを示したが, 800°C で β -CaSiO₃ に転移した.

4. 考 察

4.1 10 Å トバモライト

10 Å トバモライトは Crestmore^{10), 23)} で採取されただけであり, その合成例はいまだ報告されたことがない.

トバモライト関連化合物の中で, 10 Å トバモライトと同様に底面間隔 10 Å を有するものとしては, 高 Ca/Si モル比の C-S-H(I)¹⁰⁾ 及び C-S-H(II)²⁴⁾ が知られている. 電子顕微鏡で観察されるシラスから合成された 10 Å トバモライトの結晶形態はしわのよったはく状の C-S-H(I) ではなく, Gard ら²⁵⁾ が“板状になりつ

つあるようにみえる 配向した短冊状又は 繊維状結晶群”と形容している C-S-H(II) (同文献の写真 H) に類似していた。Gard ら²⁵⁾は C-S-H(II) の特徴を次のように総括している。

(i) 結晶は繊維状で b 軸方向に伸長しており (001) をへき開面とする。

(ii) Ca/Si モル比は 1.4~2.0 間にあると思われる。

(iii) 底面間隔は約 10.5 Å である。

(iv) H_2O/Si モル比は 11 Å トバモライトに比較すると著しく大きい。

(v) 約 800°C に加熱すると β - Ca_2SiO_4 に転移する。

シラスから合成した 10 Å トバモライトは C-S-H(II) といくつかの類似点を有する。底面間隔は 10 Å であり、結晶形態は短冊状のみならず低結晶度の場合繊維状を呈し b 軸方向に伸長したものであった。化学組成についてみると、図 7 に示す値は C-S-H(I), 少量のハイドロガーネットとカルサイト、場合によっては C-S-H(II) が共存した状態での平均値であるから、同値を 10 Å トバモライト単独の組成比とみなすことはできない。しかし反応時間 20~30 日間では 10 Å トバモライトが主生成物であることを考えると、11 Å トバモライトの H_2O/Si モル比 0.83¹⁰⁾ に対して 10 Å トバモライトの H_2O/Si モル比は著しく大きいとみなすことは可能と思われる。同様な留保条件下で Ca/Si モル比をみると、C-S-H(II) の 1.4~2.0 に対して 10 Å トバモライトは低い値を示すといえるようである。Taylor²³⁾ は 11 Å トバモライトに比較して、10 Å トバモライトは Si が少なく Ca に富むのではないかと推測している。11 Å トバモライトの Ca/Si モル比 0.83 に比較すると、10 Å トバモライトは高い値を示し、Taylor²³⁾ の説には一致した。

シラスから合成した 10 Å トバモライトは、更に次の点で C-S-H(II) と相違している。C-S-H(II) は (001) をへき開面とするが、10 Å トバモライトは (100) をへき開面とした。X線回折で得られた回折線の数 は C-S-H(II) から得られる回折線の数²⁴⁾より多く、つまり結晶度は高く、表 1 にみられるように 10 Å トバモライトとして指数付け可能であり、格子定数も天然産 10 Å トバモライトに一致した。10 Å トバモライトは加熱により 800°C で β - $CaSiO_3$ に転移した。

以上の比較結果、また 10 Å トバモライトを含有する試料中に C-S-H(II) も生成していると考えられることから、10 Å トバモライトは C-S-H(II) の結晶化が更に進んだものとみなすことができるようである。

10 Å トバモライトの (100) に垂直に電子線を投射して得られた電子線回折像の回折斑点は、図 4 にみられるように k, l とともに偶数の $0kl$ と指数付けできた。 k が奇数の場合 c^* に平行なストリークが観察され、 c 軸方向に不整があることを示している。Gard ら¹⁹⁾ 及び

Kurczyk ら²⁶⁾ は 11 Å トバモライトの (100) に垂直に電子線を投射して類似の電子線回折像を得ている。 k が奇数の場合 c^* に平行なストリークが観察されるのは図 4 と同様であるが、回折斑点は $k=4n$ の時、 $l=2n$, $k=4n-2$ の時、 $l=2n+1$ の $0kl$ と指数付けされている。10 Å トバモライトについて空間群に関する報告はないが、著者らが得た結果は 10 Å トバモライトと 11 Å トバモライトは異なった空間群に属することを示唆しており興味深い。

10 Å トバモライトの熱的挙動をみると、加熱温度 300°C で X線回折でブロードな 220 及び 040 反射を示すだけに非晶質化し、また電子線回折中に電子線の照射による加熱で回折斑点が消失するなど、加熱により非晶質化されやすいものであった。Taylor²¹⁾ は天然 10 Å トバモライトを 220~250°C に加熱したら底面間隔は 9.3 Å に収縮したと報告しているが、シラスから得た 10 Å トバモライトにはこの収縮は確認できなかった。非晶質化した 10 Å トバモライトは、800°C で β - $CaSiO_3$ に結晶化し始めた。

4.2 11 Å トバモライト

Taylor¹⁰⁾ は従来の実験結果をまとめて 11 Å トバモライトはオートクレーブを要する水熱条件下、110~275°C の高温下でのみ合成可能であると報告していたが、光田ら²⁷⁾はゼオライトの一種である斜プロロライトを用いることによって、オートクレーブを必要としない 90°C、1 週間の反応で 11 Å トバモライトを合成することに成功した。シラスを出発原料とすればそれ以下の温度、80°C でも 11 Å トバモライトを合成できた。11 Å トバモライトを得るために、シラスを用いた場合 100°C で 6 日間、80°C で 30~40 日間要した。斜プロロライトを用いた光田ら²⁷⁾の 90°C、1 週間とは反応温度が異なるため単純に比較はできないが、100°C 以下での反応速度は斜プロロライトにシラスは若干劣るようである。シラスの低温での易反応性は主鉱物成分がガラス質であることによるものと考えられる。既報⁹⁾のように石英を溶融して得たシリカガラスに CaO を Ca/Si モル比 0.6~0.9 に配合し、両者の合計重量に対して 2% の $r-Al_2O_3$ を添加し、水/固体重量比 20 として 80°C で 10~20 日間反応させたと 11 Å トバモライトが生成した。プレーン比表面積はシリカガラスが 1550 cm²/g に対して本実験に用いたシラスは 5950 cm²/g と大きいにもかかわらず、11 Å トバモライトの生成に必要な反応時間は、シラスではシリカガラスの 2 倍となった。これはシラスの含有する Al_2O_3 、アルカリのためと考えられる。トバモライト合成に及ぼす Al_2O_3 の添加効果については Kalousek¹⁸⁾、Diamond ら¹⁹⁾の報告があり、著者ら²⁸⁾も同様の結果を得ているが、少量の添加は 11 Å トバモライトの結晶化を促進するが、多量の添加は逆に阻害す

る。アルカリの添加効果は、Blakeman ら²⁹⁾が述べておりまた著者ら^{28), 30)}も報告したように、11 Å トバモライトへの結晶化を阻害する効果を有する。シラスの含有する多量の Al_2O_3 及びアルカリは、ともに 11 Å トバモライトへの結晶化を阻害する方向に作用したのであろう。斜ブチロライトが、化学成分は著者らの用いたシラスと類似であるにもかかわらず高い反応性を示したのは、ゼオライト特有の吸着能が反応促進に寄与したためと考えられる。

次に熱的挙動についてみると、一般に 11 Å トバモライトは 300°C 程度の加熱によって 9 Å トバモライトに転移する正常型 (normal type) 及び 800°C 程度の加熱で $\beta\text{-CaSiO}_3$ に転移するまで 11 Å トバモライトの結晶構造を保持する異常型 (anomalous type) に分類される¹⁰⁾が、シラスから得られた 11 Å トバモライトは異常型に属するものであった。ガラス質シリカは異常型を生成しやすく³⁰⁾、アルカリ添加は異常型生成に寄与する³¹⁾ことを既に著者らは報告している。これらのことから、シラスから得られた 11 Å トバモライトが異常型になるのはシラスがガラス質でありアルカリを含有するためであると考えられる。

4.3 ハイドロガーネット

ハイドロガーネットは $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ と $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ の間で種々の組成をとる固溶体として存在し、その格子定数と H_2O 分子数の間には 1 次相関関係が成立することが知られている²²⁾。正路²²⁾が提出しているハイドロガーネットの面間隔 d_{420} から H_2O 量を求める図を用いて、本実験で得られたハイドロガーネットの $d_{420}=2.74\sim 2.76$ Å に相当する組成を求めたところ $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{O}_4\text{H}_4)_2$ となった。正路²²⁾はこの組成をグロシュラー (grossular) 固溶体と呼んでいるが、ここでは Kalousek¹⁸⁾、近藤³²⁾にならってハイドロガーネットと呼ぶ。Kalousek¹⁸⁾はトリポリと CaO の水熱反応にカオリンを添加して含 Al 11 Å トバモライトを合成する実験で、また近藤³²⁾はフライアッシュ又は水砕スラグと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水熱反応で、同じ組成のハイドロガーネットを得ている。これらの結果はシラスに限らずこの種のシリカ原料を用いる水熱反応では $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{O}_4\text{H}_4)_2$ という組成が最も生成しやすいことを示していると考えられる。

5. 総 括

シラスのガラス質分 (主要化学成分: SiO_2 74.3, Al_2O_3 12.7, Na_2O 4.4, K_2O 3.0%) をブレン比表面積 5950 cm^2/g に粉碎し、 CaO を Ca/Si モル比 0.8 (反応温度 80°C では 0.6 及び 0.7 も含む) に配合、水/固体重量比 20 として 100°C 及び 80°C で反応させた。

80°C で 20 日間以上反応させると 10 Å トバモライトが生成した。その結晶は b 軸方向に伸長した短冊状又は

繊維状を呈し、(100) をへき開面とするものであった。結晶度は繊維状よりは短冊状を呈するものが高い。(100) に垂直に電子線を投射して得られる電子線回折像で、回折斑点は k, l ともに偶数の $0kl$ と指数付けされた。 k が奇数の場合 $0kl$ は c^* に平行なストリークとなり、10 Å トバモライトは c 軸方向に不整を有することが分かった。10 Å トバモライトは加熱すると 300°C で非晶質化し、800°C で $\beta\text{-CaSiO}_3$ に転移した。10 Å トバモライトと C-S-H(II) の類似性から、前者は後者の結晶化に更に進んだものと考えられる。

反応温度 80°C で 30~40 日間、100°C で 6 日間の反応で 11 Å トバモライトが生成した。その結晶は b 軸方向に伸長する傾向にある板状を呈し、(001) をへき開面とするものであった。底面間隔は 11.8 Å と大きい含 Al 11 Å トバモライトであり、加熱すると 800~900°C で $\beta\text{-CaSiO}_3$ に転移するまで 11 Å トバモライトの結晶構造を保持する異常型に属するものであった。

なお、いずれの反応温度でも $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{O}_4\text{H}_4)_2$ なる組成を有するハイドロガーネットが少量生成した。

謝 辞 電子線回折結果の考察に際し、当所 立山 博技官より多くの助言をいただいた。ここに記して謝辞とする。なお、本報の一部は、第 14 回窯業基礎討論会 (昭 51 年福岡³³⁾) で発表したものである。

文 献

- 1) 野元堅一郎, 九州鉱山学会誌, **35** [1] 85-99 (1967).
- 2) 諫山幸男, 陣内和彦, 古賀義明, 九工試報告 No. 2, 83-91 (1969).
- 3) 露木利貞, 大庭 昇, 石川秀雄, 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告, No. 2, 27-45 (1966).
- 4) 島田欣二, 久米国幹, 窯協, **74**, 40-45 (1966).
- 5) 松田応作, 原 尚道, 井上憲弘, 案納美代子, セ技年, **22**, 485-89 (1968).
- 6) 松田応作, 原 尚道, 井上憲弘, 亀井秀一, セ技年, **23**, 418-22 (1969).
- 7) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作, 亀井秀一, セ技年, **24**, 351-55 (1970).
- 8) 原 尚道, 井上憲弘, 窯協, **84**, 181-85 (1976).
- 9) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作, 昭 52 年窯協年會要旨集, 133 (1977).
- 10) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements, I", Academic Press (1964) p. 181-203.
- 11) R. Kondo, Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, London, 1965, 92-97 (1967).
- 12) J.D.C. McConnell, Mineral. Mag., **30**, 293-305 (1954).
- 13) A. Takahashi, ASTM X-ray diffraction data card, 19-1364.
- 14) H.F.W. Taylor, ASTM X-ray diffraction data card, 6-0020.
- 15) 桜井敏雄, "結晶解析ユニバーサルプログラム システム (II)", 日本結晶学会 (1967).
- 16) J.A. Gard and H.F.W. Taylor, Mineral. Mag., **31**, 361-70 (1957).
- 17) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements, II", Academic Press (1964) p. 256, plate 28.
- 18) G.L. Kalousek, J. Am. Ceram. Soc., **40** [3] 74-80

- (1957).
- 19) S. Diamond, J.L. White and W.L. Dolch, *Am. Mineral.* **51**, 388-401 (1966).
  - 20) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements, I", Academic Press (1964) p. 222.
  - 21) H.F.W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 163-71 (1953).
  - 22) 正路徹也, 鉱物学雑誌, **11** 359-72 (1974).
  - 23) H.F.W. Taylor, *Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement*, Tokyo, 1968, II, 1-26 (1969).
  - 24) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements, II", Academic Press (1964) p. 373.
  - 25) J.A. Gard, J.W. Howison and H.F.W. Taylor, *Mag. Concrete Res.* **11**, 151-58 (1959).
  - 26) H.G. Kurczyk and H.E. Schwiete, *Proc. 4th Int. Symp. Chemistry of Cement*, Washington, 1960, 349-58 (1962).
  - 27) 光田 武, 引地康夫, 村知幹夫, セ技年, **24**, 76-81 (1970).
  - 28) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作, 昭 53 窯協年会要旨集, 153 (1978).
  - 29) E. Blakeman, J.A. Gard, C.G. Ramsay and H.F.W. Taylor, *Synopsis of the Meeting on the Chemistry of Cements and Allied Materials*, Brit. Ceram. Soc. (1973).
  - 30) 井上憲弘, 原 尚道, 松田応作, 昭 52 年窯協年会要旨集, 134 (1977).
  - 31) 原 尚道, 井上憲弘, 昭 50 年窯協年会要旨集, 92 (1975).
  - 32) 近藤連一, セメントコンクリート, [11], 17-23 (1962).
  - 33) 井上憲弘, 原 尚道, 第 14 回窯業基礎討論会要旨集, 33-34 (1976).

論文・Paper

Na₂O-B₂O₃ 系ガラス融液中の金属イオンへの クロノポテンショメトリーの適用に関する基礎的研究

(ガラス融液におけるイオンの電気化学的挙動, 第1報)

高 橋 克 明・三 浦 嘉 也

(岡山大学 工学部 工業化学科)

アルカリホウ酸塩融液中の微量金属イオンの拡散挙動及び電極反応に関する知見を得る手法として, 定電流電解法(クロノポテンショメトリー)の適用を試み, 適切な実験条件下では金属イオンの拡散係数及び電極反応についてかなり精確な知見が得られることを明らかにした. 金属イオンとして Cd²⁺ イオンを, 支持電解質として, 28.7 Na₂O・71.3 B₂O₃ を選び, 750°~990°C の温度範囲で, Cd²⁺ イオンについて定電流の下でカソード反応を行った. 3本の電極にはすべて白金を用い, 参照電極は被検ガラスに直接そう入した. Cd²⁺ イオンの濃度を 7×10⁻⁵ g eq/g·glass 程度に選び, 遷移時間が 0.5~10 s の間で得られるような電流密度で電解したとき, 良好な電位-時間曲線が得られた. Cd²⁺ イオンの電極反応は Cd²⁺+2e⇌Cd であり, その反応速度は Cd²⁺ イオンの拡散に比べ速い. Cd²⁺ イオンの拡散係数は例えば 950°C で 3.5×10⁻⁶ cm²/s であり, 11% 以内の測定誤差で決定できた. Cd²⁺ イオンの拡散の活性化エネルギーは拡散係数の Arrhenius プロットに屈曲があるため, 高温部, 低温部に分けるとそれぞれ 26.2, 35.4 kcal/mol であった.

(1978年7月10日受付)

Application of Chronopotentiometry to Electrode Reaction of Metal Ions in Molten Sodium Borate

Katsuaki TAKAHASHI and Yoshinari MIURA

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University, Okayama-shi 700)

The feasibility of voltammetry at constant current (chronopotentiometry) was elucidated for the studies of diffusion behavior and electrode reaction of metal ions in molten sodium borate. The potential-time curves for the cathodic reduction of cadmium ions in 28.7 Na₂O・71.3 B₂O₃ were presented in the temperature range 750° to 990°C with the cell consisting