法で作成した直線を検量線として用い、酸素の定量を行った。

表2は本法による市販の窒化ケイ素中の酸素の分析結果であるが、No. 1, 2 は二酸化ケイ素を窒素ふん囲気中で炭素とともに加熱して還元窒化、No. 3 は四塩化ケイ素とアンモニアとの反応、No. 4~6 はケイ素金属を窒素ふん囲気中で窒化によってそれぞれ得た試料で、No. 7~10 は熱処理による酸素量の変化を調べるため、No. 6 の試料を窒素ふん囲気中で、1500°, 1600°, 1650°, 1700°C, 1時間加熱したものである。

酸素の存在状態は、ケイ素の酸化物である一酸化ケイ素と二酸化ケイ素、表面に吸着した水及び酸素ガス、と不純物元素の酸化物が予想される。

No. 3 は合成法が気相反応法によるため、不純物元素が反応過程で存在しても混入しにくいこと、及び表面の安定性で吸着酸素が少なく、また酸化も受けにくい状態にあるものと考えられる。

一方、気-固反応によって合成された他の5試料は、合成の際の未反応出発物質の除去が困難なことで、残存する未反応物質が、空気中で受ける酸化、及び、出発物質中の不純物の酸化物等によって酸素量が多いものと考えられる。

熱処理による酸素量の減少は、表面に吸着した水及び酸素の除去、表面の酸化によって生じた一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の窒化と、一酸化ケイ素としての蒸発によるものが考えられる。しかし1500°Cでの加熱による酸素の減少の割合が小さいことは、表面に吸着した水及び酸素が、全体の酸素の中で多い割合を占めるものでないことを示している。1700°Cで残る0.31%の酸素としては、窒化が十分でないために残存する一酸化ケイ素、

二酸化ケイ素と、不純物元素の未窒化の酸化物が考えられる。しかし、現在ではそのどちらかと決めることは困難である。また加熱による酸素量の変化は1650°Cにかけて大きく減少する一方、1650°C以上では減少の割合が小さくなる傾向があることが分った。しかしこの傾向と酸素の状態との関係についてこれだけの実験では明らかではない。この方法の精度を変動係数で表すと、酸素量3~60mgの間で0.5~5.3%であり、検出限界は、バックグラウンドの標準偏差の3倍として、60 μ gであった。

4. 総 括

14 MeV の高速中性子による窒化ケイ素中の酸素の分析法に関し、 ^{28}Si から生じる ^{28}Al による妨害を除く方法について主に検討を行った。その結果、 ^{28}Si から生成する ^{28}Al による妨害は、放射化時間を35秒、ディスクリミネーターレベルを5.0~8.0 MeV とすることによって避けられることが分った。検量線の作成方法によってはマトリックス効果が生じることが分り、試料の化学組成に近い標準添加法で求めた直線を検量線として用いた。

本法を用いて市販の窒化ケイ素中の酸素の分析を行った結果、合成法によって含まれる酸素量に差があり、更に、窒素ふん囲気中での加熱によって酸素量は減少する傾向があることが分った。

文 献

- 1) H.W. Nass, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 617 (1971).
- 2) D.M. Bibby and J.P.F. Sellschop, *J. Radioanal. Chem.*, **20**, 677 (1974).
- 3) F.C. Burns, H.F. Priest and G.L. Priest, Army Materials and Mechanics Research Center Report, AM-MRC MS 75-6, September 1975.

論文・Paper

塩化物及びアルカリ存在下における 11 Å トバモライトの合成

原 尚 道・井 上 憲 弘

(九州工業技術試験所)

石英とCaOより180°C、12時間の水熱反応で生成する11 Å トバモライトについて、その結晶化度、Ca/Si モル比、結晶の形や大きさ、熱的挙動等に及ぼすBaCl₂、NaCl、CaCl₂、NaOH、KOHの添加効果が検討された。

(1) BaCl₂ と NaCl は結晶化度と Ca/Si モル比を高くし、異常型の生成を助長した。CaCl₂ は結晶化度を低下させ、Ca/Si モル比を高める作用をし、正常型の生成を助長した。NaOH と

KOH は結晶化度を低下させ Ca/Si モル比を高めるが、異常型の生成を助長した。これらの効果は NaOH より KOH 添加時に著しかった。

(2) NaOH 又は KOH の存在下で高結晶化度の 11 Å トバモライトを得るには、無添加の場合より高めに出發 Ca/Si モル比をとるべきである。

(3) BaCl₂, NaCl は 11 Å トバモライトの *b* 軸方向への伸長を促し短冊状結晶を与えた。CaCl₂ は結晶を薄くまた板状にする傾向がある。NaOH と KOH は微細な薄い結晶を与えた。これらの添加剤の中では BaCl₂ が *c* 軸方向に厚くしかも大きい結晶を与える優れた媒晶剤として機能した。

(4) これらの効果は添加剤が Ca(OH)₂ の溶解度を変えること、及びアルカリ含有添加剤については 11 Å トバモライトの層間に水和 Na⁺ 又は K⁺ イオンが結合することに主に起因すると考えられる。すなわち、Ca(OH)₂ の溶解度を高める BaCl₂, NaCl の添加は結晶化度を向上させ、逆に Ca(OH)₂ の溶解度を低下させる CaCl₂, NaOH, KOH の添加は結晶化度を低下させた。

11 Å トバモライト層間への水和アルカリイオンの結合は熱的挙動における異常性を増大させるようである。NaOH と KOH 間にみられるこれらの効果の差は、水和アルカリイオン半径の差、及び Na⁺ イオンは正の水和であるのに対して K⁺ イオンは負の水和をしているためであると考えられる。

(1979 年 10 月 8 日受付)

Formation of 11 Å Tobermorite in the Presence of Chlorides and Alkali Hydroxides

Naomichi HARA and Norihiro INOUE

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

Effects of addition of BaCl₂, NaCl, CaCl₂, NaOH and KOH were investigated on crystallinities, Ca/Si mole ratios, crystal habits and sizes, thermal behaviours etc. of 11 Å tobermorites synthesized from quartz and CaO hydrothermally at 180°C for 12 h,

(1) BaCl₂ and NaCl increased the crystallinity and Ca/Si mole ratio of 11 Å tobermorite, and accelerated the formation of anomalous type. CaCl₂ decreased the crystallinity, increased the Ca/Si mole ratio, and gave the normal type. NaOH and KOH decreased the crystallinity and increased the Ca/Si mole ratio, but accelerated the formation of anomalous type. KOH was more effective than NaOH in these functions.

(2) To obtain 11 Å tobermorite of good crystallinity in the presence of NaOH or KOH, higher starting Ca/Si mole ratios should be preferred rather than those optimum for reaction mixtures in the absence of additives.

(3) BaCl₂ and NaCl gave 11 Å tobermorite of lath-like crystals well elongated parallel to *b* axis, but CaCl₂ did rather thin and platy ones. NaOH and KOH gave very minute and thin crystals. Among these additives, BaCl₂ functioned as the best crystallizer which gave thick along *c* axis and sizable crystals.

(4) These effects seem to be caused mainly by the alteration of solubility of Ca(OH)₂ in the presence of additives, and by the combination of hydrated Na⁺ or K⁺ ions between the interlayers of 11 Å tobermorite for alkali-containing additives. Namely, additives which increase the solubility of Ca(OH)₂ such as BaCl₂ and NaCl increased the crystallinity of 11 Å tobermorite. On the contrary, CaCl₂, NaOH and KOH which decrease the solubility of Ca(OH)₂ decreased its crystallinity.

It may be possible to consider that the combination of hydrated alkali ions between the interlayers of 11 Å tobermorite increased the anomaly in its thermal behaviour. Differences of these effects observed between NaOH and KOH seem to be caused by difference of ionic radii of hydrated alkali ions, and by positive hydration for Na⁺ ions but negative for K⁺ ions.

[Received October 8, 1979]

Key-words: 11 Å tobermorite, Calcium silicate hydrate, Additive, Chloride, Alkali, Crystallinity, Thermal behaviour

1. 緒 言

11 Å トバモライトは一般に固相の石灰原料 (CaO 又は Ca(OH)₂) と固相のシリカ原料の混合物を水の存在

下で水熱反応させて合成される。この反応は溶解析出型で、固相原料から溶解したカルシウムイオンとシリケートイオンが反応して初期生成物である非晶質様の C-S-

H^+ を析出する。シリカ原料に石英を用いる場合、 $C-S-H \rightarrow C-S-H(I) \rightarrow 11 \text{ \AA}$ トバモライトという結晶化過程を経るが、非晶質シリカを用いると Ca/Si モル比の低い $C-S-H$ が反応初期に生成し、 Z 相 $\rightarrow$ ジャイロライトと結晶化していくことが報告されている^{2), 3)}。これらの差は石英に比較すると非晶質シリカの溶解度は高く、液相中すなわち $C-S-H$ が析出する場所における Ca/Si モル比が後者では低くなるから生じるとされている。著者ら⁴⁾はシリカガラスを出発原料として $14 \text{ \AA}$ トバモライトを合成できたのは、シリカガラスの高溶解度に基づく液相における Ca/Si モル比の低下によると考察した。

トバモライトの合成に際し第3成分としてアルカリ⁵⁾又はアルミナ^{6), 7)}を添加する実験は数多く報告されているが、添加の主効果の一つとして液相中の Ca/Si モル比を変化させることが挙げられる。アルカリは石灰の溶解度を低下させ⁸⁾、アルミナはシリカの溶解度を低下させる⁹⁾。

トバモライトの合成に際し、アルカリとは逆に石灰の溶解度を高める第3成分の添加効果について報告された例は見当たらない。ASTM C-114 ではポルトランドセメント中の遊離 CaO の定量法として、グリセリン-エタノール混合溶媒の使用を規定しており、 CaO の溶出を促進するために $BaCl_2$ 又は $NaCl$ の添加も可としている。これらの促進剤は石灰の溶解度を高める作用を有する。著者らは石灰の溶解度を高めるこれらの塩化物、比較のために $CaCl_2$ 、及び石灰の溶解度を低下させる $NaOH$, KOH を添加剤として選び、 $11 \text{ \AA}$ トバモライトの生成に及ぼす影響を検討したところ、興味ある結果を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

石英 (SiO_2 98.13, Al_2O_3 1.16%; プレーン比表面積 $3190 \text{ cm}^2/\text{g}$) と、沈降製 $CaCO_3$ を 1100°C で4時間仮焼して得た CaO を、 Ca/Si モル比 $0.6 \sim 0.9$ に配合し、試薬特級の $BaCl_2$, $NaCl$, $CaCl_2$, $NaOH$ 及び KOH を石英と CaO の合計重量に対して各々外割りで $0.5 \sim 2\%$ 添加した。 $BaCl_2$ については添加率 4% も試みた。混合物をテフロンビーカーに取り水/固体重量比3のスラリーとなし、オートクレーブを用いて 180°C で、添加剤を入れない系については3, 6, 12, 24時間、添加剤を加えた系については12時間反応させた。

反応試料は室温で真空乾燥後磁製乳鉢で粗砕し、その一部は更にめのうポットミルで微粉砕した。

粗砕試料を用いて、Kondo¹⁰⁾の方法に準じて未反応石英を定量し 1000°C 加熱減量測定結果とあわせて、 SiO_2 反応率、生成水和物の Ca/Si モル比及び H_2O/Si モル比を求めた。一部の試料については電子顕微鏡観察並びに N_2 を吸着ガスとする BET 法により比表面積測定を

行った。

微粉砕試料はX線回折に供し、更に熱的挙動を比較するために空气中で 400°C に20時間加熱後再度X線回折を行った。

3. 実験結果

3.1 結晶化度

反応生成物についてみると、無添加の場合、反応時間3時間では $C-S-H(I)$ が生成しただけであったが、6時間になると出発 Ca/Si モル比 $0.6 \sim 0.8$ では $11 \text{ \AA}$ トバモライトに結晶化した。しかし出発 Ca/Si モル比 0.9 では依然として $C-S-H(I)$ であった。12時間になると結晶化度は高くなりすべて $11 \text{ \AA}$ トバモライトになった。反応時間が24時間と長くなると出発 Ca/Si モル比が $0.8 \sim 0.9$ と高い試料にはゾノトライトが少量混在してくる。出発 Ca/Si モル比 0.6 及び 0.9 では $11 \text{ \AA}$ トバモライトの結晶化度が低下する傾向も認められた。

以上の結果から、出発 Ca/Si モル比 $0.6 \sim 0.9$ の範囲でゾノトライトの混在しない、しかも結晶性の良い $11 \text{ \AA}$ トバモライトを得るためには、反応時間は12時間が適当であることが分ったので、添加効果の検討にはこの条件を用いた。

塩化物を添加した系ではすべて $11 \text{ \AA}$ トバモライトが生成した。その中で $BaCl_2$ 及び $NaCl$ を添加した系で出発 Ca/Si モル比が $0.8 \sim 0.9$ の場合、少量のゾノトライトの混在が認められた。

$11 \text{ \AA}$ トバモライトの結晶化度はX線回折で得られる $11 \text{ \AA}$ トバモライトの002回折線と220回折線のピーク高さ比 ($=h_{002}/h_{220}$ とおく) と正の相関関係にあることを著者ら^{11), 12)}は既に報告した。ただしここにいる結晶化度は、対象とする試料は結晶質部分と非晶質部分の混合相として存在すると仮定して得られるもので、結晶質部分の重量を m_c 、非晶質部分の重量を m_a とする時、結晶化度は $m_c/(m_c+m_a)$ という重量比に相当する。そこで生成 $11 \text{ \AA}$ トバモライトについて結晶化度の指標としてX線回折ピーク高さ比 h_{002}/h_{220} を求め、出発 Ca/Si モル比との関係を図1にまとめた。

$BaCl_2$ 添加は結晶化度を著しく向上させた。結晶化度は添加率 2% で最高になり 4% で若干低下した。

$NaCl$ も結晶化度を向上させる作用を有する。結晶化度は添加率 0.5% で最も高く $0.5\% > 1\% > \text{無添加} > 2\%$ の順に低下している。

$CaCl_2$ は結晶化度を低下させる。その低下率は添加率の増加につれて大きくなった。

$NaOH$ は添加率 0.5% の場合、無添加に比較すると出発 Ca/Si モル比が低い所では結晶化度は低下するが、出発 Ca/Si モル比が高い所では結晶化度が向上する傾向を示した。しかし添加率が 1% 以上になると結晶化度は

Fig. 1. Effect of additive on X-ray diffraction peak height ratio, h_{002}/h_{220} .

著しく低下した。添加率1%で出発 Ca/Si モル比が0.8～0.9の場合、低結晶化度の 11 Å トバモライトが生成した外はすべて C-S-H(I) の段階にとどまっていた。

KOH 添加は結晶化度を著しく低下させた。結晶化度を妨げる効果は NaOH 以上に大きく、添加率0.5%ですべて、また添加率1%では出発 Ca/Si モル比0.8～0.9の場合のみ低結晶化度の 11 Å トバモライトの生成が認められたが、それ以外では C-S-H(I) が生成しただけであった。

したがって NaOH, KOH については 11 Å トバモライトを検出できた添加率0.5%の値だけしか図1にはプロットしなかった。なお、無添加及び塩化物を添加した場合、出発 Ca/Si モル比が高くなるにつれて結晶化度は低下するが、NaOH 及び KOH を添加した場合、出発 Ca/Si モル比が高くなると結晶化度は向上するという逆の傾向がみられた。

3.2 SiO₂ 反応率, Ca/Si 及び H₂O/Si モル比

表1にまとめたように、SiO₂ 反応率は添加剤を加えた場合、無添加に比較すると低下する傾向にあった。その結果、生成水和物の Ca/Si モル比及び H₂O/Si モル比はともに高くなっている。例外的に NaCl を2%添加した場合、SiO₂ 反応率は上がり、Ca/Si モル比は低下した。総じて、CaCl₂, NaOH, KOH がこの順に SiO₂ 反応率を大きく低下させ、結果的に Ca/Si モル比, H₂O/Si モル比ともに高くなっているのが目立った。

3.3 結晶の形と大きさ

出発 Ca/Si モル比0.7で得られた試料の電子顕微鏡写真を図2に示す。

無添加の場合 11 Å トバモライトは幅広い板状結晶に成長するが、BaCl₂ 又は NaCl を添加するとb軸方向に著しく伸長して短冊状になった。BaCl₂ 添加で生成する結晶は大きくしかもc軸方向に厚いという特徴を有する。NaCl 添加で得られた結晶にも程度は劣るが同様の特徴が認められた。CaCl₂ を添加すると 11 Å トバモライト結晶は小さくなり、薄い板状又は、はく(箔)状を呈した。NaOH, KOHを添加すると結晶の微細化は一層進み、また微細な結晶の間には数 μm 程度の長さを有する結晶も認められたが、これは電子線回

折にかけるとデバイーシェー環を示すだけの結晶化度の低いものであった。なお板状又は短冊状を呈する 11 Å トバモライトは (001) 面を主へき開面とするものであった。

これらの結晶の大きさを定量的に比較する目的で出発 Ca/Si モル比0.7の試料について N₂ を吸着ガスとする BET 法で比表面積を測定した。測定試料はすべて未

Table 1. SiO₂ reactivities, Ca/Si and H₂O/Si mole ratios of products.

Additive		Combined SiO ₂ Total SiO ₂ , %				Ca/Si				H ₂ O/Si			
		0.6*	0.7*	0.8*	0.9*	0.6*	0.7*	0.8*	0.9*	0.6*	0.7*	0.8*	0.9*
No additives	3 h	43.6	45.1	49.8	44.4	1.40	1.58	1.62	2.02	1.60	1.72	1.75	2.07
	6 h	61.7	64.6	65.4	65.6	0.99	1.10	1.24	1.40	1.15	1.16	1.29	1.40
	12 h	73.4	82.7	85.2	86.6	0.83	0.86	0.96	1.06	0.98	0.95	0.93	1.02
	24 h	77.6	90.6	90.9	91.2	0.79	0.79	0.90	1.01	1.17	1.03	1.04	1.02
BaCl ₂ §	0.5%	73.8	79.5	80.6	78.3	0.83	0.90	1.01	1.17	0.99	0.99	1.04	1.35
	1%	75.9	75.4	80.3	79.3	0.81	0.95	1.02	1.16	0.92	0.99	1.09	1.28
	2%	81.0	82.7	82.5	84.2	0.76	0.86	0.99	1.09	1.02	0.92	0.97	1.15
	4%	77.8	84.3	83.0	82.5	0.79	0.85	0.98	1.11	1.18	1.04	1.11	1.27
NaCl §	0.5%	76.6	80.4	77.4	75.7	0.80	0.89	1.05	1.21	1.00	1.02	1.20	1.34
	1%	75.0	76.5	83.9	86.0	0.82	0.93	0.97	1.07	1.00	1.05	0.99	1.20
	2%	80.7	86.2	87.6	87.2	0.76	0.83	0.93	1.05	1.12	0.99	0.91	1.04
CaCl ₂ §	0.5%	72.0	77.7	77.8	73.0	0.85	0.92	1.05	1.26	1.04	1.01	1.15	1.53
	1%	72.5	71.3	78.3	72.9	0.84	1.00	1.04	1.26	1.04	1.08	1.13	1.47
	2%	74.2	79.2	71.6	66.5	0.82	0.90	1.14	1.38	1.16	1.10	1.25	1.60
NaOH §	0.5%	54.2	70.4	87.2	86.0	1.13	1.01	0.94	1.07	1.42	1.21	1.01	1.20
	1%	43.5	53.0	58.2	72.0	1.41	1.35	1.40	1.27	1.83	1.71	1.79	1.55
	2%	55.8	60.7	69.5	79.1	1.10	1.18	1.17	1.16	1.68	1.80	1.58	1.49
KOH §	0.5%	42.2	58.4	61.8	78.6	1.45	1.22	1.32	1.17	1.82	1.52	1.62	1.85
	1%	51.8	58.1	64.8	87.3	1.18	1.23	1.26	1.05	1.55	1.57	1.60	1.24
	2%	55.9	61.5	66.4	81.1	1.14	1.16	1.23	1.13	1.67	1.50	1.45	1.45

* Starting Ca/Si mole ratio.

§ Reaction time = 12 h.

Fig. 2. Electron micrographs of products (Scale marks denote 1 μm).

反応石英を含む。トバモライトの比表面積に比較すると未反応石英の比表面積は極端に小さいので、後者を無視できるとする補正式¹²⁾を用いて生成物の比表面積を求めた。結果を図3に示す。

比表面積は結晶の大きさに反比例する。したがって図3は、結晶の大きさは $\text{BaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{無添加} > \text{CaCl}_2 \gg \text{NaOH} \approx \text{KOH}$ の順に小さくなることを示しており、電子顕微鏡で観察される傾向と一致した。

トバモライトでは比表面積値を用い、結晶の周縁部分

Fig. 3. Effects of additives on specific surface areas of products (Starting Ca/Si : 0.7).

の面積を無視して結晶の厚さを算出することがしばしば行われる¹³⁾。生成物の真密度を 2.4 g/cm^3 ($\approx 11 \text{ \AA}$ トバモライトの真密度¹⁴⁾) と仮定して比表面積値から求めた結晶の厚さと、 h_{002}/h_{220} の関係を図4に示す。両者間には1次相関関係が認められた。最小二乗法で相関係数を求めたところ 0.90 となった。

3.4 熱的挙動

11 $\text{\AA}$ トバモライトは熱的挙動の差により3種類に分類される。すなわち 300°C 近くに加熱されると 9 $\text{\AA}$ トバモライトに転移する正常型 (normal type)¹³⁾、加熱されても底面間隔を 11 $\text{\AA}$ に保持したままの異常型 (anomalous type)¹⁵⁾、及び正常型と異常型の中間的挙動を示

Fig. 4. h_{002}/h_{220} vs. crystal thicknesses of products (Starting Ca/Si : 0.7).

Table 2. Basal spacing (Å) of 11 Å tobermorite after heated at 400°C for 20 h and type based on its thermal behaviour.

	Starting Ca/Si			
	0.6	0.7	0.8	0.9
No additives				
6h	10.9-9.8 m	9.9-9.6 n	11.3 a	*
12h	11.3 a	10.3 m	9.7 n	9.6 n
24h	11.3 a	11.3 a	11.3 a	11.0-9.7 m
BaCl ₂				
0.5%	11.2 a	10.0 m	9.8 n	11.3 a
1	11.2 a	10.6 m	9.7 n	11.3 a
2	11.3 a	11.2 a	10.6-9.6 m	11.3 a
4	11.2 a	11.2 a	10.9 m	11.3 a
NaCl				
0.5%	11.3 a	11.0 m	9.7 n	9.6 n
1	11.3 a	10.8 m	9.8-9.5 n	9.7 n
2	11.2 a	11.2 a	11.3, 9.8 M	11.3, 9.6 M
CaCl ₂				
0.5%	11.0 a	9.7 n	9.5 n	*
1	11.0 a	9.7 n	9.6 n	*
2	11.2 a	9.8 n	9.5 n	*
NaOH				
0.5%	11.2 a	11.0 a	11.0, 9.9 M	11.2, 9.7 M
1	*	*	11.3 a	11.3 a
KOH				
0.5%	11.3 a	11.2 a	11.3 a	11.2 a
1	*	*	11.3 a	11.2 a

* The basal spacing could not be detected because of ill crystallinity.

n : Normal type

m : Mixed type

M : Mixture of normal and anomalous types

a : Anomalous type

す混合型 (mixed type)¹⁶⁾である。これらの判定は 300~400°C に加熱した試料の X線回折パターンから容易に行い得る。

表 2 に合成 11 Å トバモライトの 400°C で 20 時間加熱後の底面間隔並びに熱的挙動に基づく分類結果をまとめた。

無添加の場合、反応時間の経過につれて正常型→混合型→異常型と転移していくが、同一反応時間で比較すると出発 Ca/Si モル比が高くなるにつれて異常型→混合型→正常型と変化する。これらの結果は、反応時間を一定にとる場合、出発 Ca/Si モル比の違いから反応時間の経過に関する情報もある程度は得られることを示唆している。

BaCl₂ を添加すると添加率が高くなるにつれて、異常性を示す範囲が増大する傾向がみられた。

NaCl は添加率が高くなるにつれて異常性を増すが、添加率 2% で出発 Ca/Si モル比が 0.8~0.9 になると、混合型ではなく異常型と正常型の混合相になった。NaOH を 0.5% 添加した場合も同じ 出発 Ca/Si モル比で両型の混合相になっている。

CaCl₂ を添加すると正常型が生成しやすくなった。出発 Ca/Si モル比 0.6 では異常型であるが、他の異常型に比較すると加熱後の底面間隔は少し小さくなっている。

NaOH 及び KOH の添加は異常型の生成を助長する。

その効果は KOH に顕著であった。

4. 考 察

4.1 結晶化度、結晶の大きさ、組成

Ca(OH)₂ の溶解度を高める添加剤として選んだ BaCl₂ は 11 Å トバモライトの結晶化度を著しく向上させ、結晶を大きくかつ厚くし、更に *b* 軸方向への伸長を助長する作用をした。すなわち BaCl₂ は媒晶剤として有効に機能している。

一般に 11 Å トバモライトは低結晶化度である時 Ca/Si モル比は高く、結晶化度が向上するにつれて Ca/Si モル比は低下していく傾向を有する。この傾向は本実験の無添加試料にも当然ながら認められる。無添加試料に比較すると BaCl₂ を添加した場合、結晶化度は著しく向上したにもかかわらず、Ca/Si モル比は少し高めの値を示した。しかも一部の試料には無添加で 12 時間反応させても生成しなかったゾノトライトの混在が認められる。トバモライトに比べると Ca/Si モル比が高い場合にゾノトライトは生成しやすい。Boynton⁹⁾ は純水に対する Ca(OH)₂ の溶解度は BaCl₂ 添加により最高 2 倍に増大すると報告している。石英共存下でもこの効果が強く現れて、結晶化度の割には Ca/Si モル比が高くなったようである。

Boynton⁹⁾ は NaCl の添加で Ca(OH)₂ の純水に対する溶解度は 25% まで高められると報告している。これから予測されるように、BaCl₂ ほど効果は顕著ではないが、NaCl の添加によっても結晶化度の向上、結晶寸法の増大、*b* 軸方向への伸長という媒晶作用が認められた。Na⁺ イオンにはシリカの溶解度を高める作用があるために、SiO₂ 反応率は BaCl₂ にみられるほどには低下せず、したがって Ca/Si モル比も低めになっている。添加率 2% になると無添加以上に SiO₂ 反応率は高く、Ca/Si モル比は低い値を示した。

CaCl₂ は本実験で用いた程度の低濃度では Ca(OH)₂ の溶解度を低下させることが知られている⁹⁾。NaOH、KOH は Ca(OH)₂ の溶解度を著しく低下させるが、シリカの溶解度は高める作用を有する^{17), 18)}。

Ca(OH)₂ の溶解度を低下させるこれらの添加剤は 11 Å トバモライトの結晶化度を妨げるように作用し、微細な又は薄い結晶を与えた。結晶化を妨げる効果は CaCl₂ < NaOH < KOH の順に大きくなっている。

これらの添加剤は Ca(OH)₂ の溶解度を低下させ、NaOH 及び KOH は更にシリカの溶解度を増大させるとすれば、生成物の Ca/Si モル比は低くなりそうであるが、本実験条件下ではこの現象は認められなかった。シリカゲル-CaO 系の常温における反応ではあるが、NaOH の添加効果について吉井ら¹⁷⁾の、KOH の同効果については須藤ら¹⁸⁾の報告がある。いずれのアルカリも添加す

ると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度は低下しシリカの溶解度は増大するにもかかわらず、生成物の Ca/Si モル比は高くなるという結果が得られている。著者らの実験は出発シリカ原料に石英を用い反応温度は 180°C と高いが、生成物の Ca/Si モル比に関しては同様な傾向になった。これらの添加剤は結晶化を妨げる効果がとりわけ大きく、生成物は低結晶化度にとどまったがためにその Ca/Si モル比は高く出たのではなからうか。KOH に比較すると NaOH を添加した系では SiO_2 反応率は若干高くその分だけ Ca/Si モル比は低くなっている。シリカの溶解度を高める効果は KOH より NaOH が大きいので、この差が少しは利いているようである。

アルカリを添加する場合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度は低下しても反応が溶解析出という過程を経る以上、反応系中に固相の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多量に存在すれば、すなわち出発 Ca/Si モル比を高くとれば析出に消費される Ca^{2+} イオンの供給速度は低下しないはずである。図 1 に示したように、NaOH を 0.5% 添加した系では出発 Ca/Si モル比が 0.8~0.9 と高い時に高い結晶化度を得られ、KOH でも同様な傾向がみられるのは、トバモライトの結晶化に Ca^{2+} イオンの溶解度のみならず供給速度も関与することを示唆しているのではなからうか。アルカリの存在下で結晶性のよいトバモライトを得るには無添加の場合よりは高めに出発 Ca/Si モル比を選ぶべきである。

4.2 熱的挙動

著者ら^{19)~22)}はシリカ原料の種類、粒度、石灰との配合割合、反応時間を変えた場合、又は NaOH や Al_2O_3 を添加した場合に生成する 11 Å トバモライトの熱的挙動を検討して以下のことを報告した。

(1) Ca/Si モル比を比較すると正常型は高く、異常型は低い値を示す。混合型は両者の中間的値になる。

(2) 正常型は結晶化度の向上につれて混合型を経て異常型に転移する。これは不可逆転移である。

(3) NaOH の添加は異常型の生成を助長するが、 Al_2O_3 の添加すなわちトバモライト結晶格子中での $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 置換は正常型を生成させる。

(4) 格子定数 c_0 を小さくする要因は異常型生成を助長する方向に作用する。

一般に Ca/Si モル比と結晶化度間には逆相関性が認められるから、(1)、(2) については結晶化度の向上は異常型の生成を助長するとまとめられる。(3) は異種イオンの結合又は置換効果である。当然ながら (1)~(3) と (4) の間には密接な関係がある。

熱的挙動に及ぼす添加剤の効果をみると、 BaCl_2 添加では生成トバモライトの Ca/Si モル比は高くなるので正常型が生成しやすくなるかと予想していたが、結晶化度の向上による異常性の増大の方が強く現れた。

NaCl では結晶化度向上による異常性の若干の増大が

添加率 0.5~1% の場合にみられる。添加率が 2% になると結晶化度は低下するにもかかわらず異常性が強くなるのは、トバモライトの層間に Na^+ イオンが結合した影響が強く出ているのであろう。

CaCl_2 を添加した場合、正常性が強く現れるのは結晶化度の低下による。

NaOH 及び KOH の添加は結晶化度を低下させるにもかかわらず異常性を著しく増大させるのが特徴的である。

著者ら^{19),20)}は NaOH を添加して合成した 11 Å トバモライトの格子定数は、無添加で合成したものに比べると c_0 は小さく a_0 は大きくなることから、 Na^+ イオンは 11 Å トバモライトの層間に結合していると考察した。しかし $a_0 \times b_0$ (単位格子の a - b 面の面積に相当する) の値には NaOH 添加の有無にかかわらずほとんど差はないので、 Ca-O 層の Ca^{2+} イオンと Na^+ イオンの置換は生じていないようである。

近藤ら⁹⁾は KOH の存在下で合成した 11 Å トバモライトの底面間隔は 11.15 Å と小さいが、それを水中で超味波洗浄すると底面間隔は大きくなり、 K^+ イオンの溶出が認められたので、 K^+ イオンは層間に結合しているのではないかと報告している。

本実験試料の一部であるが、無添加で出発 Ca/Si モル比 0.8, 12 時間反応で得た正常型 11 Å トバモライトを、NaOH 及び KOH の 0.5% 水溶液中並びに純水中に各々分散させて、 80°C に 7 日間保持した後、各々の熱的挙動を調べたところ、純水及び NaOH 水溶液中に保持した試料は加熱後の底面間隔 10.0 Å を有する混合型にとどまったが、KOH 水溶液に保持すると加熱後の底面間隔が 11.1 Å の異常型に転移するという結果を著者らは得ている。含 Al 正常型 11 Å トバモライトについても類似の傾向を認めた。しかも KOH 水溶液で処理した試料の加熱前の底面間隔は、純水又は NaOH 水溶液処理試料に比べると少し小さくなる傾向も認められる。

以上の結果は、アルカリイオンは層間に結合するが、層間への結合又は層間からの溶出は Na^+ イオンよりは K^+ イオンが容易であることを示しているのではないだろうか。アルカリイオン単独のイオン半径は $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ であるが、水和半径は $\text{K}^+ < \text{Na}^+$ となる²³⁾。しかも Na^+ イオンは正の水和であるのに対して K^+ イオンは負の水和であるため、水溶液中で K^+ イオンは Na^+ イオンに比べるとはるかに移動しやすい特徴を有する²⁴⁾。 Na^+ イオンと K^+ イオンの挙動、及び両イオンの挙動間に認められる違いを考慮すると、両イオンはいずれも水和イオンとして層間に結合されるとみなすべきであらう。

Taylor²⁵⁾は異常型トバモライトの層間に Si-O-Si 結合が存在するのではないかと推測している。層間に結合

される水和 Na^+ , K^+ 両イオンとも Si-O-Si 結合の強化に寄与しているのではなからうか。

NaCl 2% 添加時, 及び NaOH 0.5% 添加時に, 出発 Ca/Si モル比 0.8~0.9 で混合型ではなく正常型と異常型の混合相が生成したのは, とともに Na^+ イオンの効果によると思われるが理由は不明である。アルカリイオンの効果については引き続き検討していきたい。

5. 総 括

石英 (SiO_2 98.13% ; $3190\text{ cm}^2/\text{g}$) と CaO を Ca/Si モル比 0.7~0.9 に配合し, その合計重量に対して外割りで 0.5~2% の BaCl_2 , NaCl , CaCl_2 , NaOH , KOH をそれぞれ添加し (BaCl_2 については添加率 4% も試みた), 水/固体重量比 3 として 180°C で 12 時間水熱反応させた。得られた $11\text{ \AA}$ トバモライトの結晶化度, Ca/Si モル比, 熱的挙動, 結晶の形や大きさ等を検討した結果, これらの添加成分の $11\text{ \AA}$ トバモライトに及ぼす効果を次のように明らかにできた。

(1) BaCl_2 は $11\text{ \AA}$ トバモライトの結晶化度を著しく向上させた。その結果, 異常型が生成しやすくなった。またトバモライトの Ca/Si モル比を高める作用もした。

NaCl は BaCl_2 に類似の作用をするが, その効果は BaCl_2 に劣った。

CaCl_2 はトバモライトの結晶化度を低下させ, その結果 Ca/Si モル比は高くなり, 正常型が生成しやすくなった。

NaOH , KOH はトバモライトの結晶化度を低下させ, Ca/Si モル比は高くなったが, CaCl_2 とは逆に異常型の生成を助長した。これらの効果は NaOH より KOH に著しく大きかった。

(2) NaOH 又は KOH 存在下で高結晶化度の $11\text{ \AA}$ トバモライトを合成するためには, 無添加の場合よりは高めに出発 Ca/Si モル比を選ぶべきである。

(3) BaCl_2 , NaCl は $11\text{ \AA}$ トバモライトの b 軸方向への伸長を助長した。 CaCl_2 は結晶を薄くし, NaOH , KOH には結晶を微細化する作用が認められた。 BaCl_2 は更に c 軸方向へ厚くしかも大きい結晶を与える優れた媒晶剤として機能した。

(4) 以上述べた効果は添加剤が反応系での Ca(OH)_2 の溶解度を変化させること, 及び NaOH , KOH , NaCl については加えて水和した Na^+ イオン, 又は K^+ イオンが $11\text{ \AA}$ トバモライトの層間に結合されることに主に起因すると考えられる。すなわち Ca(OH)_2 の溶解度を高める BaCl_2 , NaCl は結晶化度を向上させるが, Ca(OH)_2

の溶解度を低下させる CaCl_2 , NaOH , KOH は結晶化度を低下させ, 水和アルカリイオンの層間への結合は異常型生成に寄与するようである。 NaOH と KOH の効果の差は, Na^+ イオンが正の水和であるのに対して K^+ イオンは負の水和であり, かつ水和イオン半径は Na^+ イオンより K^+ イオンが小さいことによると考えられる。

付 記 実験の一部を担当して頂いた 島根県工業技術センター 永島晴夫氏に深甚の謝意を表する。なお本報の主要部分は 窯業協会年会 (昭和 52 年 5 月, 東京)²⁶⁾ で発表したものである。

文 献

- 1) H.F.W. Taylor, *Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement*, Tokyo, 1968, II, (1969) p. 1-26.
- 2) H.F.W. Taylor, *Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, London, 1965, (1967) p. 195-205.
- 3) G.O. Assarsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 473-79 (1957).
- 4) 原 尚道, 井上憲弘, 窯協, **87**, 134-41 (1979).
- 5) 近藤連一, 浅賀喜与志, 志村 優, セ技年, **32**, 67-70 (1978).
- 6) G.L. Kalousek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 74-80 (1957).
- 7) S. Diamond, J.L. White and W.L. Dolch, *Am. Mineral.*, **51**, 388-401 (1966).
- 8) R.S. Boynton, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", Interscience Publishers (1967) p. 176-81.
- 9) G. Okamoto, T. Okura and K. Goto, *Geo. Cos. Acta*, **12**, 123-32 (1957).
- 10) R. Kondo, *Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, London, 1965, (1967), p. 92-97.
- 11) 原 尚道, H.G. Midgley, 昭和 49 年窯協年会予稿集 (1974) p. 68.
- 12) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作, 窯協, **87**, 333-40 (1979).
- 13) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements, I", Academic Press (1964) p. 181-203.
- 14) H.F.W. Taylor, *ibid.*, II, p. 372-74.
- 15) J.A. Gard and H.F.W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **31**, 361-70 (1957).
- 16) S. Chatterji, *Cement Concrete Res.*, **3**, 215-17 (1973).
- 17) 吉井豊藤丸, 須藤儀一, セ技年, **13**, 80-86 (1959).
- 18) 須藤儀一, 森 仁明, 窯協, **69**, 367-72 (1961).
- 19) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作, 昭和 53 年窯協年会予稿集 (1978) p. 153.
- 20) N. Hara and N. Inoue, *Cem. Concr. Res.*, 投稿中.
- 21) 原 尚道, 井上憲弘, 早淵英樹, 中尾 浩, 昭和 49 年窯協年会予稿集 (1974) p. 69.
- 22) 原 尚道, 井上憲弘, 昭和 50 年窯協年会予稿集 (1975) p. 92.
- 23) 潮 真澄, 日化, 83-87 (1976).
- 24) O.Y. Samoilov, *Discussion of the Faraday Soc.*, No. 24, 141-46 (1957).
- 25) H.F.W. Taylor, *Preprint of 6th Int. Symp. Chemistry of Cement*, Moscow (1974).
- 26) 井上憲弘, 原 尚道, 昭和 52 年窯協年会予稿集 (1977) p. 134.