

火山作用と関係ある無定形珪酸の性質と その応用的研究

—第32報 ゾノトライトの合成—

島田 欣二・福重 安雄・井田 重信
(受理 昭和54年5月31日)

STUDIES OF THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION REPORT XXXII SYNTHESIS OF XONOTLITE

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE and Shigenobu IDA

Xonotlite was synthesized under various conditions from amorphous siliceous rocks produced at Makizono (Kagoshima Pre.), Beppu (Ōita Pre.), and Iōjima (Kagoshima Pre.) which had some connection with volcanic action. The rocks of Makizono and Beppu consisted of amorphous silica and siliceous rock of Iōjima are consisted essentially of amorphous silica but accompanied with cristobalite, tridymite and chalcedony.

The mixture of the rocks ground, lime and water was stirred and treated hydrothermally in an autoclave under the following conditions; molar ratio of CaO/SiO_2 1.0~1.2, weight ratio of water/total-solid 5, pressure 10~30 kg/cm^2 , temperature 180~234 °C, during for 5~10 hrs.

It was found that the best conditions for synthesis of xonotlite in this experiment was as follows; molar ratio of CaO/SiO_2 1.0~1.2, pressure 30 kg/cm^2 , temperature 234 °C, for 10 hrs. The crystals obtained were composed essentially of xonotlite and accompanied with small amount of tobermorite. The spherical aggregates of needle-like xonotlite was observed. The addition of small amount of xonotlite to the starting raw material promoted the synthesis of xonotlite. The siliceous rock of Iōjima was better material for the synthesis of xonotlite than the others investigated.

1. 緒 言

ゾノトライト xonotlite [$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$] は天然鉱物として、Rammelsberg¹⁾ によって、1886年に発見され、永井²⁾ によって1931年最初に合成された。ゾノトライトはこのようにならかなり以前から知られた鉱物であるが、工業的に開発されたのは1950年頃からである。ALC などの軽量建材や人工断熱材など珪酸石灰塩水和物を主成分とするオートクレーブ処理材料の主要鉱物はトバモライト tobermorite [$\text{Ca}_9(\text{Si}_8\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] であるが、その耐熱性は 650°Cまでである。それに対して、ゾノトライトは結晶水が少ないのでト

バモライトより耐熱性が優れ、成形品とした場合の強度も大きいことから高温用断熱材料として、おもにアメリカで開発研究がなされた³⁾。わが国では高炉の軽量断熱材として1964年頃に開発され、現在は鉄骨の耐火被覆材として用途が広がっている。工業的に1000°Cまでの高温の使用に耐えるといわれ、国内では数社で工業的に生産されている⁴⁾。

珪酸石灰塩水和物を主体とするオートクレーブ処理材料は焼成法にくらべて処理温度が低いので省エネルギー的であり、大気汚染や水質汚濁の心配が少なく、無公害であり、プレハブ材が生産されるので省力であるといえる。したがって、この種の材料は一層増加する傾向にあり、その為には大量の原料が必要となるが、

原料として高純度の珪砂だけに頼るのは困難であり、新しい原料の開発が要望されている。著者らは火山国であるわが国に豊富に産出している火山作用と関係ある無定形珪酸の工業的利用の一つとしてゾノトライトを主要鉱物とする珪酸石灰塩水和物の合成を試みた。

2. CaO-SiO₂-H₂O 系の反応機構

CaO と SiO₂ を原料としてオートクレーブ中で反応させて生成する珪酸石灰塩水和物は、出発原料の化学成分の CaO/SiO₂ モル比、オートクレーブ養生条件によって異なり、また珪酸石灰塩水和物の生成量は出発原料の種類、反応時間によって異なる。

一般に CaO/SiO₂ > 1.5 の場合には、初めトバモライトゲルを生成するが、蒸気圧が高くなると α-2CaO・SiO₂・XH₂O となる。CaO/SiO₂ ≒ 1 の場合、100℃ 以下では結晶度の低い CSH(I) を生成するが、温度が 180℃ まで高くなると結晶度の高い 11.3Å トバモライ

トを生成し、さらに 200℃ 以上ではゾノトライトを生成する⁶⁾。したがって、ゾノトライト系珪酸石灰塩水和物を製造するには、CaO/SiO₂ のモル比を約 1 としてオートクレーブ中 200℃ 以上に処理することが必要である。図 1 に CaO-SiO₂-H₂O 系において生成する珪酸石灰塩水和物の名称と組成を示した⁸⁾。

3. 原料

珪酸質原料として火山作用と関係ある無定形珪酸を主要鉱物とする白土を用いた。このような天然産無定形珪酸は結晶質珪酸たとえば石英などに比較して石灰との反応性が大きいことが期待される。火山作用と関係ある無定形珪酸は成因上 3 種に類別され、(1) 火山岩が硫黄作用により変質して生成したもの(硫黄島産珪石⁶⁾、沼尻産珪石⁷⁾、十勝産珪石⁸⁾、および草津産珪石⁹⁾ など)、(2) 火山岩が温泉作用により変質して生成したもの(別府産白土¹⁰⁾、鬼首産および湯沢産

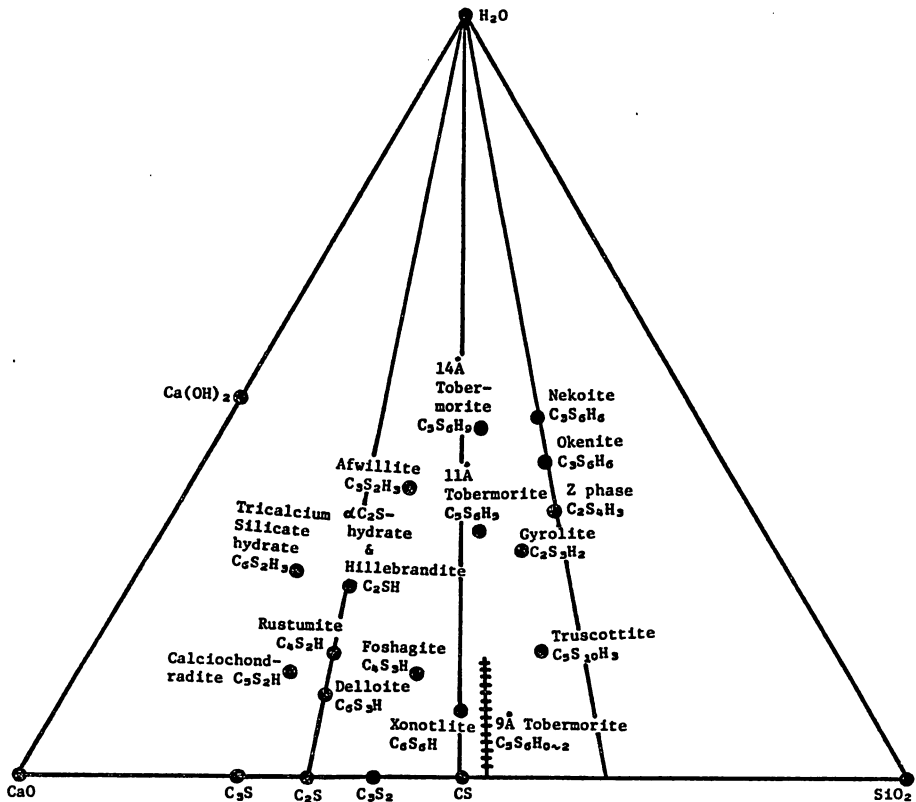


図 1 CaO-SiO₂-H₂O 系において生成する珪酸石灰塩水和物の名称と組成

表 1 珪酸質原料の化学成分 (%)

試料	Ig loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
硫黄島産珪石	2.36	94.05	1.48	1.30	0.54	0.48	100.21
別府産白土	4.86	89.58	2.74	1.84	0.53	0.52	100.07
牧園産珪華	5.30	91.56	0.95	1.09	0.45	0.68	100.11

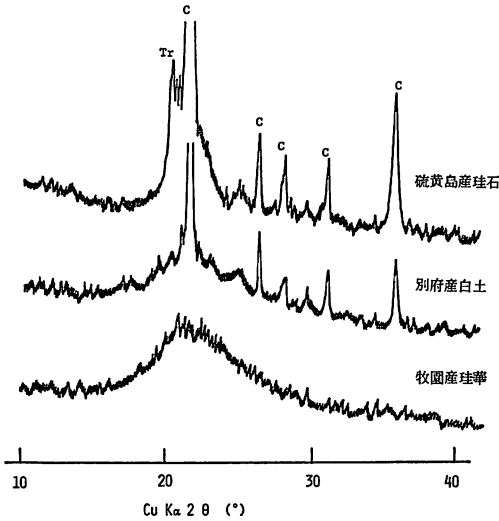


図 2 珪酸質原料の X 線回折図

C: クリスタバライト, Tr: トリジマイト

白土¹¹⁾など), (3) 温泉沈殿物として生成したもの(牧園産珪華¹²⁾, 秋ノ宮産珪華¹³⁾など)に大別される。これらは、いずれも含水無定形珪酸を主成分とし、少量のクリスタバライト, トリジマイトあるいは石英など結晶質珪酸を随伴している。

本報ではそれぞれ成因の異なる火山作用と関係ある無定形珪酸, すなわち鹿児島県鹿児島郡三島村硫黄島産珪石, 大分県別府市郊外の別府産白土および鹿児島県牧園町の牧園産珪華をゾノトライト合成用の珪酸質原料として使用した。表 1 に原料の化学分析値を図 2 に粉末 X 線回折図を示した。

表 1 および図 2 に示すように, 牧園産珪華はほとんど含水無定形珪酸からなり 1%程度の鉄分を含んでいる。別府産白土は大部分は無定形珪酸からなるが, クリスタバライトを含有するほか, アルミナ分 2.74%含んでおり粘土様物質を混在している。硫黄島産珪石は安山岩質溶岩が硫気および熱水蒸気的作用により変質して生成したもので, その主体は含水無定形珪酸であるが, クリスタバライト, トリジマイトおよび玉ずい

質石英など種々の結晶質珪酸が含まれている。これらの珪酸質原料を粗砕後, ポットミルで微粉碎して 74 μm ふるいを完通したものを各種実験に供した。

石灰質原料は林純薬工業 K K 製試薬 1 級の炭酸カルシウム (CaCO₃ 98%) を 1 時間, 1000°C に電気炉中でか焼して生石灰として使用した。

4. 実験方法

4.1 水熱反応

3. の珪酸および石灰質原料を CaO/SiO₂ のモル比がそれぞれ 0.8, 1.0 および 1.2 になるように混合したものの約 10 g をオートクレーブ容器 (ステンレス製, 直径 35 mm, 深さ 105 mm) に採取して, 蒸留水 50 ml を添加して, 水/粉の重量比を 5 とした。使用したオートクレーブは日東高圧 K K 製, 電磁誘導攪拌式で容量 100 ml のものである。

オートクレーブ中に充填したスラリーをステンレス製攪拌棒を 200 RPM で回転させながら, 180°C (10 atm), 213°C (20atm) および 234°C (30 atm) の各温度 (圧力) に保持して, 5 時間および 10 時間反応を行った。反応終了後, 直ちに試料容器を水道の流水中で急冷した。試料のスラリーをガラスフィルターに移し, 吸引ろ過, 洗浄後 105°C の電気乾燥器中で約 1 時間乾燥した。

4.2 X 線分析

4.1 の水熱反応処理物を, 東芝製 ADX-103 型 X 線回折装置を用いて粉末 X 線回折を行ない, 生成鉱物の同定を行った。X 線は Ni フィルターによる CuKα 線を用い, 35kV, 15mA, 時定数 1 秒, スケールファクター 4 の条件で, 粉末 X 線回折を行った。

4.3 電子顕微鏡による観察

4.1 の水熱反応処理物の粒子を日立製 HU-125D-S 型電子顕微鏡により観察した。

4.4 示差熱分析および熱天秤による加熱減量の測定

4.1 の水熱反応処理物について理学電機製 CN8002 S2 卓上標準示差熱天秤装置を用いて、10°C/min の昇温速度で1000°Cまで示差熱分析と加熱減量の測定を行った。

5. 実験結果および考察

5.1 ゾノトライトの合成

火山作用と関係ある無定形珪酸である硫黄島産珪石、別府産白土および牧園産珪華などの微粉と生石灰の混合スラリーをオートクレーブ中で水熱処理を行った。

表2に合成条件と生成鉱物を示した。

表2中に示すゾノトライトの生成率とは、大阪パッキング製造所のゾノトライト試料を標準試料として、各実験試料のゾノトライトの生成量を比較したものである。ゾノトライトの生成率の算出に際して、標準試料のX線回折線 $\alpha=4.27\text{\AA}$ (400) の強度 (X線回折のピークの高さ mm) を h_1 , $d=3.65\text{\AA}$ (402) の強度を h_2 , $d=2.04\text{\AA}$ (802, 524) のX線回折強度を h_3 , および $d=1.95\text{\AA}$ (722) のX線回折強度を h_4 として用いた。図3に標準試料として用いたゾノトライトの粉末X線回折図と生成率の算出に用いた回折線を示した。これらの回折線は同時に生成するトバモライトの回折線と重ならないゾノトライトの特徴線のみを選んで使用した。

合成試料のゾノトライトの生成率は(1)式に示すように、標準ゾノトライトのX線回折強度 h_1, h_2, h_3 および h_4 に対応する試料の回折強度 h_1', h_2', h_3' および h_4' のそれぞれの合計の比較値を百分率で表示した。

$$\text{生成率 (\%)} = (h_1' + h_2' + h_3' + h_4') / (h_1 + h_2 + h_3 + h_4) \times 100 \dots (1)$$

すなわち、標準試料のゾノトライトの含有量を100%とみなした値である。表2中の Tr は試料中にゾノトライトの存在は認められるが、生成量が微量なため生成率の算出に用いたX線回折強度が極めて弱くて測定困難なものを表示したものである。

表2および図3~図5に示すとおり、いずれの試料もゾノトライトの生成が認められる。180°C (10 atm) の水熱処理においては、珪酸質原料, CaO/SiO₂ モル

比, 処理時間の如何を問わずゾノトライトの生成量は極めて少なく, トバモライトと共存している。213°C (20 atm) に温度 (圧力) が上昇すると5時間処理物ではゾノトライトの生成率は僅少であるが, 10時間処理すると CaO/SiO₂ モル比1.0~1.2のものでは生成率が急増する。234°C (30atm) ではゾノトライトの生成率はさらに増大するが, 特に硫黄島産珪石を原料にした場合生成率が高い。

以上のことから, ゾノトライトの水熱合成には反応温度 234°C (30atm), 反応時間10時間, CaO/SiO₂ モル比1.0~1.2が望ましく, ゾノトライトの生成率は70~95%に達する。

Kondo¹⁴⁾ は一定粒径のシリカガラスと石英を珪酸質原料として飽和水蒸気圧下で実験し, 溶解速度の大きいガラスは低温でも Ca と反応しやすく, 初期生成物は出発物質の Ca/Si 比より低くなる。さらに, Ca と反応して生成物の層が緻密化して厚さが増すと反応速度が低くなることを指摘している。しかし温度を高くして一定時間以上保つと生成物の層の組織が破壊されるために急激に反応は再開すると述べている。本実験においても, 水熱反応における処理温度とともに処理時間がゾノトライト生成の重要な因子となっており, 処理温度が高く, 処理時間が長いほど生成率が高い。

Moorehead ら¹⁵⁾ は235°C~335°Cの飽和水蒸気圧下で石英の単結晶を CaO 水中につるして実験を行い, 初め石英の表面層にゾノトライトの生成層を生じ, 反応が進むにつれて溶解したシリカが初期反応層を通過して外側に拡散して新しく結晶が成長していくことを認めている。すなわち, 飽和水蒸気圧下の反応は, 反応物質の粒子表面にある生成物層を通過する溶液の拡散によって進み, 反応速度は生成物質の緻密度に大きく支配されるものと考えられている。

図3~図5は CaO/SiO₂ のモル比 1.0, 処理温度 180~234°C, 処理時間10時間の合成条件での実験結果を珪酸質原料別に示したものである。いずれの試料も180°C処理ではトバモライトが生成主要鉱物であるが, 213°C処理物になるとゾノトライトの回折線が明瞭に現われるとともにトバモライトの回折線が弱まり, 234°C処理ではゾノトライトの回折線がさらに強まってくる。

光田¹⁶⁾ はトバモライトは飽和水蒸気圧下では約140°C以上でゾノトライトに転移するが, その速度はおそく, 特に Al を含むときは転移温度は高くなる。180~220°Cの飽和水蒸気圧下でゾノトライト合成を目的

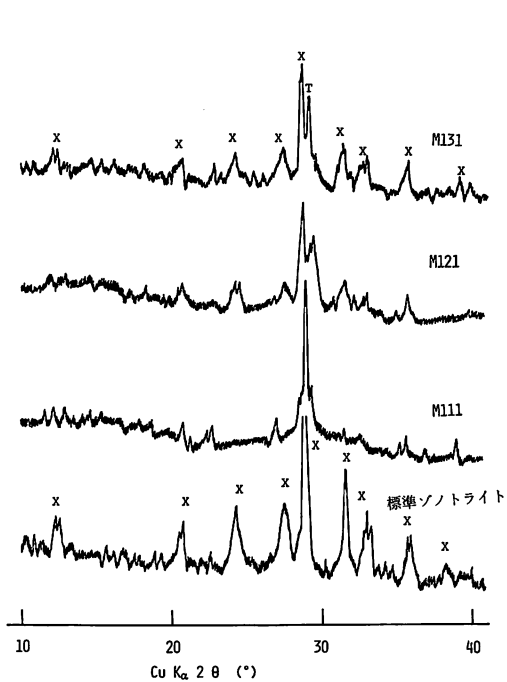


図3 牧園産珪華を原料とする珪酸石灰塩水和物のX線回折図
X: ゾノトライト, T: トバモライト

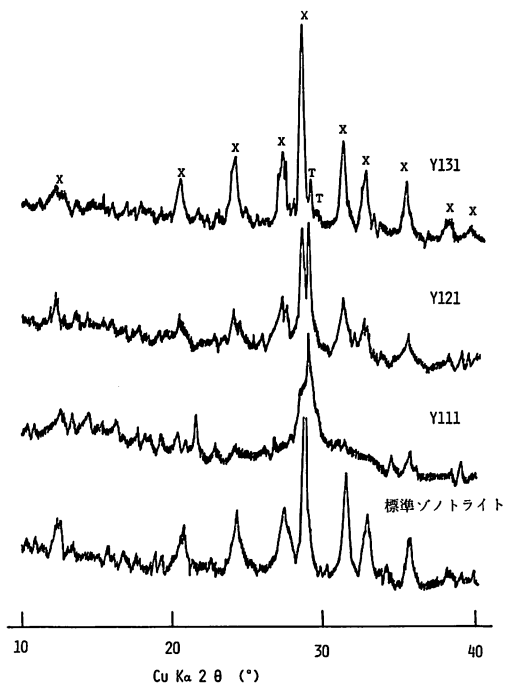


図5 硫黄島産珪石を原料とする珪酸石灰塩水和物のX線回折図
X: ゾノトライト, T: トバモライト

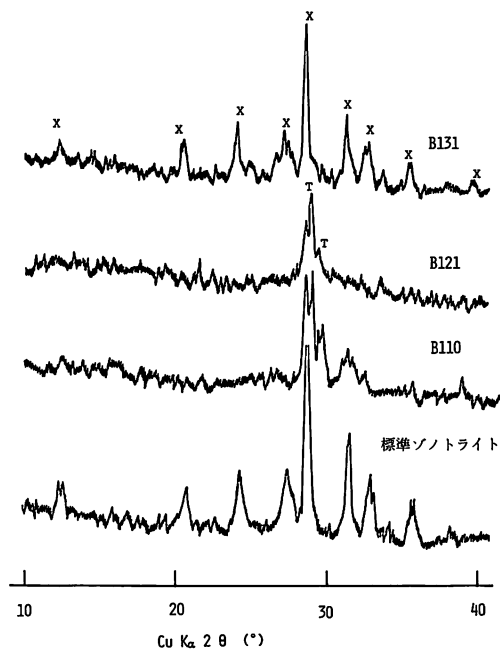


図4 別府産白土を原料とする珪酸石灰塩水和物のX線回折図
X: ゾノトライト, T: トバモライト

表 2-1 水熱反応条件とゾノトライトの生成率

試料 No.	珪酸質 原料	水熱反応条件			生成鉱物と 生成率(%)
		CaO/SiO ₂ (モル比)	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	
M815	牧	0.8	180	5	T,X(tr)
M811		"	"	10	T,X(tr)
M825		"	213	5	T,X(tr)
M821		"	"	10	T,X(tr)
M835		"	234	5	T,X(tr)
M831	"	"	10	X(65)	
M115	園	1.0	180	5	T,X(tr)
M111		"	"	10	T,X(tr)
M125	産	"	213	5	T,X(tr)
M121		"	"	10	T,X(40)
M135		"	234	5	T,X(tr)
M131	珪 華	"	"	10	X(50)
M215		1.2	180	5	T,X(tr)
M211		"	"	10	T,X(tr)
M225		"	213	5	X(60)
M221	"	"	10	X(50)	
M235	"	234	5	T,X(45)	
M231	"	"	10	X(70)	

表 2-2

試料 No.	珪酸質 原料	水熱反応条件			生成鉱物と 生成率(%)
		CaO/SiO ₂ (モル比)	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	
B815		0.8	180	5	T,X(tr)
B811		"	"	10	T,X(tr)
B825		"	213	5	T,X(tr)
B821		"	"	10	T,X(tr)
B835	別	"	234	5	T,X(tr)
B831		"	"	10	T,X(tr)
B115		1.0	180	5	T,X(tr)
B111	府	"	"	10	T,X(tr)
B125		"	213	5	T,X(tr)
B121		"	"	10	T,X(tr)
B135	産	"	234	5	T,X(tr)
B131		"	"	10	X(80)
B215		1.2	180	5	T,X(tr)
B211	土	"	"	10	T,X(tr)
B225		"	213	5	T,X(tr)
B221		"	"	10	X(50)
B235		"	234	5	T,X(tr)
B231		"	"	10	X(60)

表 2-3

試料 No.	珪酸質 原料	水熱反応条件			生成鉱物と 生成率(%)
		CaO/SiO ₂ (モル比)	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	
Y815		0.8	180	5	T,X(tr)
Y811		"	"	10	T,X(tr)
Y825		"	213	5	T,X(tr)
Y821		"	"	10	T,X(tr)
Y835	硫	"	234	5	T,X(tr)
Y831		"	"	10	X(60)
Y115		1.0	180	5	T,X(tr)
Y111	黄	"	"	10	T,X(tr)
Y125		"	213	5	T,X(tr)
Y121		"	"	10	X(60)
Y135	産	"	234	5	X(75)
Y131		"	"	10	X(95)
Y215		1.2	180	5	T,X(tr)
Y211	珪	"	"	10	T,X(tr)
Y225		"	213	5	T,X(tr)
Y221		"	"	10	X(70)
Y235	石	"	234	5	X(55)
Y231		"	"	10	X(85)

(註) T ; トバモライト, X ; ゾノトライト
() 内はゾノトライトの生成率(%)

にオートクレーブ処理を行った場合、反応の初期には C-S-H(I) あるいはジェルが生成し、原料中に Al を含むとトバモライトへの結晶化を促進し、これらの中間生成物は通常のオートクレーブ処理時間ではゾノトライトへの転移は困難となると述べている。

別府産白土を原料とする場合、他の原料を用いた場合に比べてゾノトライトの生成量が極めて少ないのは、別府産白土中に Al₂O₃ をかなり含むため、トバモライトの生成が促進されるとともにゾノトライトへの転移が困難となるためと思われる。

また、硫黄島産珪石を原料とした場合、ゾノトライトの生成率が極めて高いことは興味あることである。硫黄島産珪石は無定形珪酸を主体とするが、クリストバライト、トリジマイト、玉ずい質石英など種々のシリカの形態を含有しているため、これらの結晶の形態と粒子の大きさがゾノトライト合成にとって、効果的に作用したものと考えられ、今後この点を追究する必要がある。

5.2 ゾノトライトの生成率と CaO/SiO₂ モル比との関係

ゾノトライトの生成率の最も高い珪酸質原料である硫黄島産珪石と生石灰を CaO/SiO₂ のモル比を0.9から1.3まで0.05モル比ごとに変化させ、養生温度234°C (30 atm)、養生時間5時間の条件でオートクレーブによる水熱反応を行い、ゾノトライトの生成率と CaO/SiO₂ モル比との関係について検討した。その結果は図6に示すとおり、CaO/SiO₂ のモル比の増加とともにゾノトライトの生成率は高くなり、1.05モル比で最高88%を示したのち、モル比の増加とともに減少した。

工業的にゾノトライトの収率を高めるためには、理論値から多少はずれた配合比を用いるが、それはシリカ原料の反応性と純度によって異なるわけで、硫黄島産珪石を原料とする場合は CaO/SiO₂ モル比が理論値より0.05高い1.05がゾノトライトの収率が最も高い。シリカ原料の種類と粒度ならびにオートクレーブの処理条件は、ゾノトライトの結晶の形態と大きさを左右し、さらに材料強度に影響を与えるといわれている¹⁰⁾。

5.3 ゾノトライトの種の添加が生成率におよぼす影響

出発原料にゾノトライトの種を少量添加すれば、そ

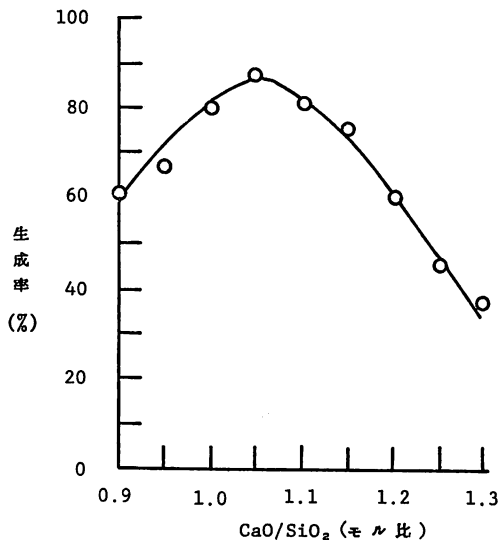


図6 ゾノトライトの生成率と CaO/SiO₂ (モル比) との関係

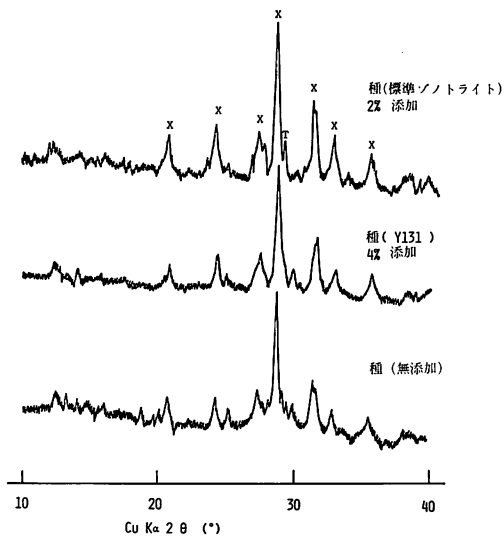


図7 ゾノトライトの種の添加による生成率の変化 (硫黄島産珪石を珪酸質原料とし、CaO/SiO₂=1.0, 234°C, 5時間の水熱処理)。X: ゾノトライト, T: トバモライト

れが核となって、ゾノトライトの生成を促進することを期待して、硫黄島産珪石と生石灰を CaO/SiO₂ モル比1.0になるよう配合し、これに試料 Y131 合成ゾノトライトあるいは標準ゾノトライトを種として2~4%添加して、234°C, 5時間の条件で水熱処理を行

った。その結果は図7に示すとおり、無添加の場合に比較してゾノトライトの生成率が向上した。すなわち、同じ合成条件で無添加の場合のゾノトライトの生成率75%に対して、試料 Y131 合成ゾノトライトを4%添加すると85%に、標準ゾノトライトを2%添加すると95%に生成率が増加した。このことは明らかに種としてゾノトライトを添加することはゾノトライトの収率を高めることを示唆しており、なお添加する核種ゾノトライトの結晶の形態、大きさなどが影響するものであろう。

5.4 電子顕微鏡による結晶の形態的観察

ゾノトライトの結晶は図8に示すように、細長く鋭い針状結晶の集合体である。結晶の大きさは長いもので4μmに達しており、太さは0.05~0.1μm程度である。針状結晶がおたがいに絡み合い、まり状の球状の集合体を形成している。このような形態は久保ら¹⁷⁾の観察結果ともよく一致しており、このまり状の塊りの内部は走査型電子顕微鏡によると中空の形状であるという。トバモライトの形態はしわのよった箔、または繊維状である¹⁸⁾ので、これらの物質がほとんど観察されないことから、かなり高い純粋のゾノトライトであると思われる。

5.5 熱的挙動

合成ゾノトライトの熱的性質を検討するため、硫黄島産珪石を珪酸質原料として用い、CaO/SiO₂のモル比を1.0とし、反応温度183~234°C、反応時間5~10時間で処理した試料について、熱天秤による加熱減量の測定、示差熱分析および1000°C焼成物の粉末X線回折を行った。

5.5.1 加熱減量

図9に示すように、いずれの試料も標準ゾノトライトと類似した加熱減量曲線を示しており、700°C付近の減量は少量存在するトバモライトの結晶水の脱出および750°C付近の顕著な減量はゾノトライトの結晶水の逸脱によるものであろう。

5.5.2 示差熱分析

ゾノトライトは斜方晶系に属し、700°C以上の高温ではワラストナイト wollastonite CaO·SiO₂に転移するが、示差熱分析では発熱反応は示さないといわれる⁹⁾。本実験においては図10に示すように700°C以上

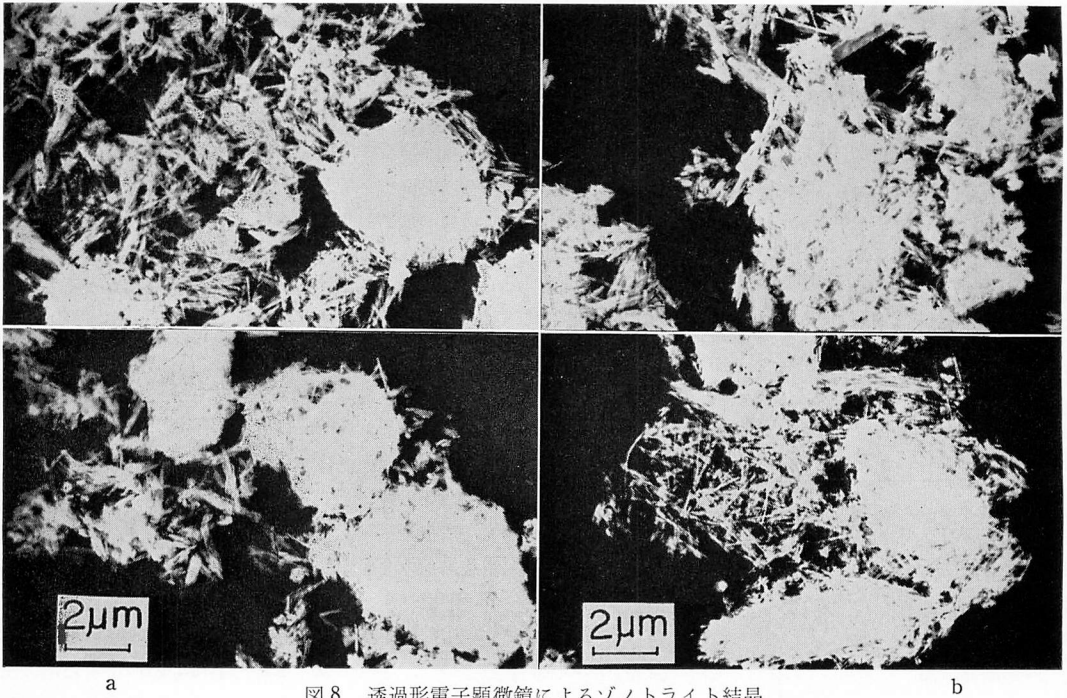


図8 透過形電子顕微鏡によるゾノトライト結晶
a: Y131, b: Y135

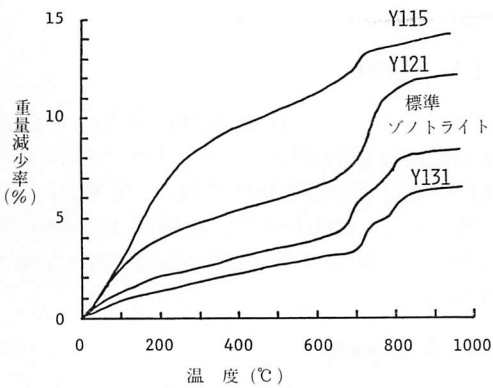


図9 加熱減量曲線

で熱変化を示し、なかでも750°Cおよび850°C付近に非常に僅かな発熱反応が認められた。しかし、ゾノトライトおよび少量存在するトバモライトの脱水反応やβ-ワラストナイトへの転移反応の同定は困難であった。

5.5.3 焼成物のX線回折

合成ゾノトライトを1000°Cに焼成したものは図11に示すように、ほとんどβ-ワラストナイトに転移し、その結晶もよく発達している。久保ら¹⁹⁾はゾノトライト

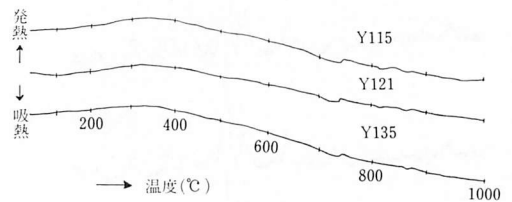


図10 示差熱分析曲線

からワラストナイトを合成し、800°Cの加熱でβ-ワラストナイトを生成し、1100°Cの加熱まではβ-ワラストナイトの結晶度は高くなるが、針状結晶の外形や結晶の絡み合いによる球状粒子の組織は原料ゾノトライトの状態が保存されほとんど変化はみられない。1150°C焼成では結晶の焼結がやや始まり、1200°C焼成ではα-ワラストナイト化して結晶は焼結して「さんご」状となり、球状粒子の組織も大きく変化すると述べている。

6. 総括

火山作用と関係ある無定形珪酸を主要鉱物とする別府産白土、牧園産珪華および硫黄島産珪石を珪酸質原

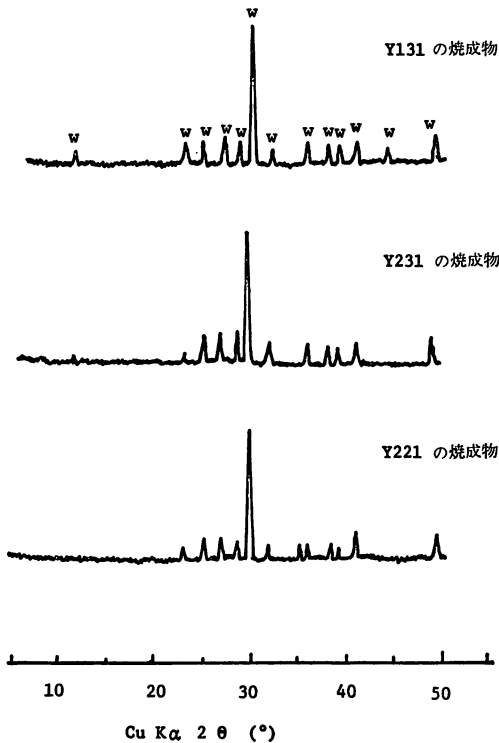


図11 合成ゾノトライトの1000°C焼成物のX線回折図 W: β -ワラストナイト

料として用いて、ゾノトライトの水熱合成を行った。

(1) ゾノトライトの合成条件は、いずれの原料を使用した場合でも、 CaO/SiO_2 のモル比1.0~1.2、反応温度234°C (30気圧)、反応時間10時間が最もゾノトライトの生成率が高く、70~95%を示した。

(2) ゾノトライトの生成率の高い珪酸質原料は硫黄島産珪石、次いで牧園産珪華であり、別府産白土は生成率が低い。硫黄島産珪石は含水無定形珪酸を主成分とするが、クリストバライト、トリジマイトおよび玉ざい質石英などの種々のシリカの形態を含み、これらの結晶の形態と粒子の大きさがゾノトライトの合成に効果的に寄与したものと推察され、この点について更に追究する必要性を示唆した。

(3) 出発配合原料に核種として2~4%のゾノトライトを添加することは、ゾノトライトの収率を高めることに効果がある。

(4) 電子顕微鏡観察によると合成ゾノトライトは細長い針状結晶からなる“まり”状集合体である。

(5) 火山作用と関係ある無定形珪酸はゾノトライトなど珪酸石灰塩水和物の原料として適しており、これら未開発資源の工業的利用が要望される。

本研究は昭和53年11月10日窯業協会九州支部秋季研究発表会で報告したものである。

文 献

- 1) C. F. Rammelsberg: Z. Dtsch, Geol. Ges. 18, 33, (1886)
- 2) 永井彰一郎: 工化, 34[7], 619, [9], 867, (1931)
- 3) 光田 武・武内秀史・松田俊晴: セラミックス, 1, 473, (1966)
- 4) 小松原将: セラミックス, 5 [2], 114, (1970)
- 5) 内川浩・笠井昇: セラミックス, 9 [1], 56-70, (1974)
- 6) 島田欣二・東秀子: 鹿大工紀要, 9, 117, (1960)
- 7) 島田欣二・堂園保夫: 日化誌, 78 [11], 1662, (1957)
- 8) 島田欣二・東秀子: 鹿大工研究報告, 2, 151, (1962)
- 9) 島田欣二・小牧高志: 日化誌, 79[4], 521, (1958)
- 10) 島田欣二・市来一郎: 鹿大工紀要, 6, 92, (1956)
- 11) 島田欣二・東秀子: 日化誌, 81[2], 225, (1960)
- 12) 島田欣二・小牧高志: 窯協誌, 62 [700], 602, (1954)
- 13) 島田欣二・東秀子: 日化誌, 80[12], 1415, (1959)
- 14) R. Kondo, Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, 1965, 92-97 (1966)
- 15) D. R. Moorehead, E. R. Mc Catney, J. Amer. Ceram. Soc. 48[11], 565, (1965)
- 16) 光田武: セラミックス, 9 [3], 166, (1974)
- 17) 久保和彦・江角正史・山口悟郎: 窯協誌, 84[1], 31, (1976)
- 18) 原尚道・井上憲弘: 窯協誌, 84[4], 181, (1976)
- 19) 久保和彦・水野克明・山口悟郎・林英雄: 窯協誌, 82[11], 569, (1974)