

# 火山作用と関係ある無定形ケイ酸の性質 とその応用的研究

第35報 オパール質ケイ石を原料とするケイ酸石灰塩水和物の合成

島田 欣二・福重 安雄・平田 好洋  
松下 浩司

(受理 昭和61年 5月31日)

## STUDIES ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION — REPORT XXXV ON THE SYNTHESIS OF CALCIUM SILICATE HYDRATES FROM OPALINE SILICA STONE —

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Yoshihiro HIRATA  
and Koji MATSUSHITA

Opaline silica rock (94.2 %  $\text{SiO}_2$ ) occurs in Iohjima island, Kagoshima Prefecture. A mixture of the silica powder and milk of lime (calcined  $\text{CaCO}_3$ ) was stirred in a teflon container of autoclave and treated hydrothermally under the following conditions; molar ratio of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  1.05, weight ratio of water/solid 5 to 30, and temperature  $80^\circ\text{--}250^\circ\text{C}$  for 1 to 50 h. Effect of firing temperature of raw silica and  $\text{CaCO}_3$ , additive of heavy metal ions such as  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , and the condition of reaction on the phase of products and the morphology was examined using the X-ray powder diffraction test (XRD), the differential thermal analysis(DTA), the thermal gravimetric analysis(TGA), the infra-red absorption spectroscopy(IR), and electron microscopy.

The results showed that the products treated hydrothermally above  $180^\circ\text{C}$  were C-S-H( $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ),  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ , tobermorite( $6\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and xonotlite( $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ), especially promoted by the addition of  $\text{Cr}^{3+}$  in tobermorite and promoted with increasing of crystalline silica (cristobalite) by calcination in xonotlite.

### 1. 緒 言

ケイ酸石灰塩水和物のうちで、トバモライトとゾノトライトは、それぞれ  $650^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  ぐらいの高温に耐え、しかも断熱性がすぐれているため軽量保温材、不燃性建材として広く利用され、特にゾノトライトは鉄骨の耐火被覆材として期待されている。

トバモライト tobermorite は  $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の示性式であらわされ、斜方晶 ( $a=11.3\text{ \AA}$ ,  $b=7.3\text{ \AA}$ ,  $c=22.6\text{ \AA}$ ) に属し、 $11\text{ \AA}$  トバモライトとも呼ばれている。ゾノトライト xonotlite は  $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$  の示性式であらわされ、単斜晶 ( $a=17.0\text{ \AA}$ ,  $b=7.4\text{ \AA}$ ,

$c=7.0\text{ \AA}$ ,  $\beta=90.33^\circ$ ) に属し、薄い短冊状、針状の形態をもっている。

一般にトバモライトはステンレス製オートクレーブ中で  $\text{CaO}$  と石英の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (モル比) 1.0 混合物を  $180^\circ\text{C}$  以上、ゾノトライトは  $185^\circ\text{C}$  以上平均  $200^\circ\text{C}$  の水熱反応によって得られる<sup>1)</sup>。著者ら<sup>2)</sup>も天然産含水無定形ケイ酸をケイ酸質原料とし、ステンレス製オートクレーブ中で、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0\sim 1.2$ 、反応温度  $234^\circ\text{C}$ 、反応時間 10 時間で  $70\sim 95\%$  のゾノトライトの生成率を得た。しかし、このたび、テフロン容器を用い、全く同様な条件で合成を行ったが、ゾノトライトを得ることができなかったため、その原因に

について検討した。

ケイ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であり、大気汚染や水質汚濁の心配も少なく、不燃、無公害であり、プレハブ材の生産が可能であるので省力化できるなど将来この種の材料は一層増加する傾向にある。ケイ酸質原料として、いままで良質の石英が用いられてきたが、良質のケイ砂にいつまでも頼ることは将来難しくなると考えられる。したがって、新しい国内資源の開発が必要であり、火山国であるわが国は未開発資源として、火山作用と関係の深い含水無定形ケイ酸（オパール質ケイ石）が産出しており、特に鹿児島県鹿児島郡硫黄島（薩摩硫黄島）には1000万トン以上の埋蔵量が推定され、一部はシリカゲルやホワイトカーボン原料として本州地区に移出されている。

本報は硫黄島産オパール質ケイ石をケイ酸質原料として、テフロン容器中で、CaOとケイ石のCaO/SiO<sub>2</sub>（モル比）1.02混合物を反応温度180°~250°C、反応時間1~50時間の水熱反応を行い、反応生成物に及ぼす反応温度、時間、水/粉比、スラリーの攪拌速度、金属イオンの添加、原料ケイ石の粒径および加熱処理温度などの影響について検討した。

## 2. 実験および実験結果

### 2.1 原料ケイ石

原石はジョークラッシャーで粗砕後、ポットミルで24時間粉碎して(A)74~149 $\mu$ m、(B)44~74 $\mu$ m、(C)44 $\mu$ m以下の粒子群にふるい分けした。それぞれの粉体は空気乾燥器中110°Cに24時間乾燥したものを各種実験試料に供した。

粉体試料について化学分析、粉末X線回折、熱分析、赤外吸収スペクトルの測定を行い原料ケイ石の性質をしらべた。

#### 2.1.1 化学分析

常法により原石の化学分析を行い、その結果を表1に示した。Ig.loss 2.95%、SiO<sub>2</sub> 94.16%と多く、オパール質ケイ石であることを示唆している。硫黄島産ケイ石のIg.lossは1~6%で2~5%のものが最も多く、SiO<sub>2</sub>91~96%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2%以下でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分が少なく、アルカリ分をほとんど含まず、一般に0.2~2%イオウが含まれている<sup>3),4)</sup>。本実験に用いたものにはイオウは含まれていなかった。

表1 硫黄島産ケイ石の化学組成(%)

Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	total
2.95	94.16	1.46	0.66	0.17	0.05	99.39

#### 2.1.2 粉末X線回折

理学電機(株)製MJ200DH型X線回折装置を用い、CuK $\alpha$ 線、Niフィルター、印加電圧30kv、印加電流15mA、スキャンスピード2 $\theta$ (°)/minの条件で粉末X線回折を行い、その結果を図1に示した。

図1に示すように、本実験に用いた試料はクリストバライトおよびトリジマイトのケイ酸鉱物からなり、少量のミョウバンを含んでいる。2 $\theta$ =20°付近を頂点とする巾広いハローが認められ、無定形ケイ酸の存在を示唆している。

#### 2.1.3 赤外吸収スペクトル

日本分光工業(株)製回折格子赤外分光光度計IRA-

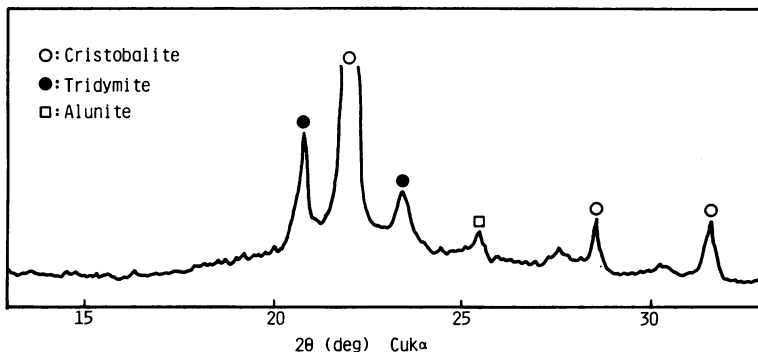


図1 硫黄島産ケイ石のX線回折図

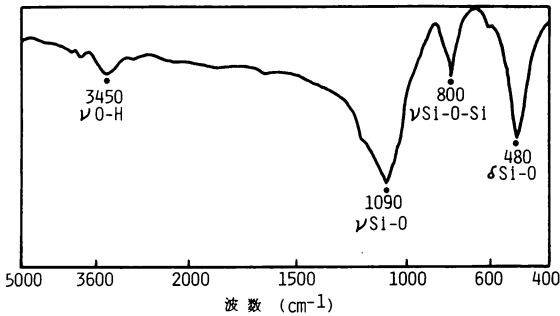


図2 硫黄島産ケイ石の赤外吸収スペクトル

3型を用い、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定し、その結果を図2に示した。

図2の1090 cm<sup>-1</sup>と800 cm<sup>-1</sup>の吸収はSi-Oの伸縮振動、480 cm<sup>-1</sup>の吸収はSi-O-Siの変角振動、3450 cm<sup>-1</sup>の吸収はO-H結合の伸縮振動に帰属される。このことは、含水ケイ酸の存在を示唆している。

2. 1. 4 熱分析

島津製作所(株)製DT-2A型示差熱分析装置および同社製TGA-30型熱重量測定装置を用い熱分析を行い、その結果を図3に示した。

示差熱分析において、室温から吸熱が起り、約150°Cで最深の吸熱ピークを示したのち、850°Cまでなだらかな吸熱がつづいている。この示差熱分析曲線に対応して、熱重量減少曲線も室温から約300°Cまで約3%の重量減少を示したのち、ゆるやかな減少がつづき1000°Cまでに約5%の減量を示した。300°Cまでの減量は主として吸着水の脱離によるもので、その温度以上の減量はOHの形で強く結合した構造水の逸脱によるものと考えられる。結晶質イオウはDTA曲線において、イオウの融解による吸熱ピーク

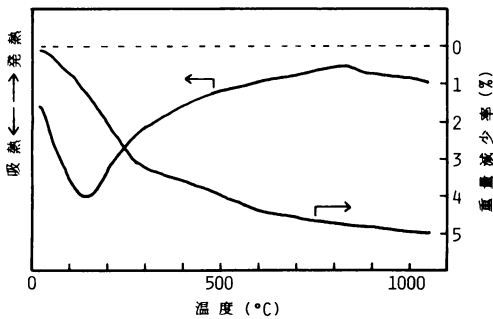


図3 硫黄島産ケイ石の熱分析

クにつづいて370°C付近に燃焼による発熱ピークが現われる<sup>5)</sup>。本試料にはそのような熱変化は認められず、化学分析の結果と同様イオウは含まれていない。

2. 2 原石を用いた水熱反応

ケイ酸石灰塩水和物の合成に用いた石灰質原料は試験特級の炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>99%以上)を900°C~1400°Cに4時間か焼したものを用いた。CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05の混合粉末をテフロン容器(70ml)に採取し、純水を水/粉(重量比)=5~30添加し、日東高压(株)製マックスター攪拌式オートクレーブ(ステンレス製, SUS 316, 内容積100ml)に入れ、180°C~250°C, 1~50時間の条件で水熱反応を行った。ステンレス製攪拌棒の回転速度は0~200rpmとし、攪拌は昇温(昇温速度3°C/min)と同時に開始し、反応終了まで行ったのち電源を切り室温まで放冷した。試料は110°Cに24時間乾燥後、X線回折を行い、生成化合物の同定を行った。

2. 2. 1 CaCO<sub>3</sub>のか焼温度の影響

粒径44~74μmのケイ石試料とCaCO<sub>3</sub>の900°C, 1000°C, 1200°Cおよび1400°Cに90分間一定温度にか焼した試料を用い、水/粉=5, 合成温度230°C, 合成時間10時間, スラリーは無攪拌の条件で水熱反応を行った。か焼物CaOは共栓付三角フラスコに入れ、シリカゲルの入ったデシケータ中に貯蔵し、か焼

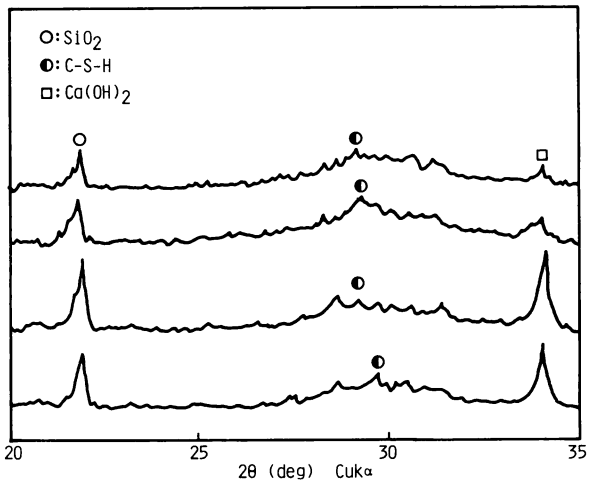


図4 水熱反応生成物のX線回折図

CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 ケイ石の粒径: 44~74μm  
水/粉=5 反応温度: 230°C  
反応時間: 10 h

後7日以内に実験に供した。

水熱反応物のX線回折図は図4に示すように、結晶性の低いケイ酸カルシウム水和物(以後C-S-Hと略す)、未反応の水酸化カルシウムおよびクリストバライト( $\text{SiO}_2$ )であった。生成したC-S-Hの $d=3.09 \text{ \AA}$ 、 $\alpha$ -クリストバライトの $d=4.05 \text{ \AA}$ および水酸化カルシウムの $d=2.628 \text{ \AA}$ の回折線のそれぞれの強度と $\text{CaCO}_3$ のか焼温度との関係を図5に示した。図5に示すように、C-S-HのX線回折強度はほとんど $\text{CaCO}_3$ のか焼温度と関係がない。したがって、以後の実験においては、 $\text{CaCO}_3$ のか焼温度 $1000^\circ\text{C}$ 、か焼時間90分のCaOを水熱反応の石灰質原料に用いた。

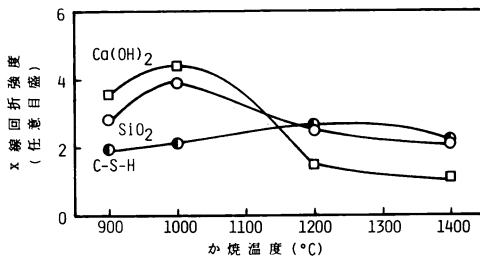


図5 炭酸カルシウムのか焼温度と生成相のX線回折強度

$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$  反応時間: 10 h  
水/粉=5 ケイ石の粒径:  $44\sim 74\mu\text{m}$   
反応温度:  $230^\circ\text{C}$

### 2. 2. 2 粒径の影響

$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$ , 水/粉=30, 合成温度 $250^\circ\text{C}$ , 合成時間10時間, スラリーの回転速度200rpmの条件で水熱反応を行い, 粒径が反応生成物に及ぼす影響についてしらべた。

図6に示すように粒径が $74\sim 149\mu\text{m}$ (A)の場合は $\alpha\text{-Ca}_2(\text{HSiO}_4)$ (以後 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ と略す),  $44\mu\text{m}$ 以下の粒径(C)の場合はC-S-H,  $44\sim 74\mu\text{m}$ (B)の場合には $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ とC-S-Hが生成した。粒径の違いによる生成相の相違はケイ石の熱水に対する溶解度の差によるもので, 粒径が大きい場合には僅かに溶解した $\text{SiO}_2$ とCaOが反応して $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ を生成し, 未反応のクリストバライトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を多く残存した。粒径の小さい場合は熱水に対する溶解度も大きく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応してC-S-Hを生成し, 中間の粒径(B)の場合には $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ とC-S-Hを生成した。

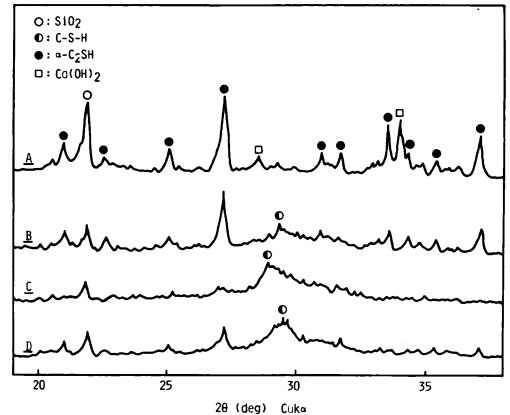


図6 ケイ石の粒径と生成相のX線回折

$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$  ケイ石の粒径  
水/粉=30 A:  $74\sim 149\mu\text{m}$   
反応温度:  $250^\circ\text{C}$  B:  $44\sim 74\mu\text{m}$   
反応時間: 10 h C:  $44\mu\text{m}$ 以下  
攪拌速度: 200 rpm D:  $44\mu\text{m}$ 以下(攪拌なし)

$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ は極めて不安定な化合物でスラリーを攪拌しない場合(D)は生成するが, 攪拌した場合(C)では生成しなかった。以後の実験では $44\mu\text{m}$ 以下の粒径のケイ石をケイ酸質原料に用いた。

### 2. 2. 3 水/粉比の影響

反応温度 $230^\circ\text{C}$ , 反応時間10時間, 無攪拌の条件で, 水/粉比を5, 10, 20および30に変化させ, 生成相に及ぼす水量の影響をしらべた。

図7は水/粉比と生成相のX線回折強度の関係を示したもので, 水/粉比5ではC-S-Hと $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ が認められ, 水量の増加とともにC-S-Hの回折強度は減少し, 逆に $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ の回折強度は増加する傾向が認められた。すなわち, 水/粉比の増加にともなって,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比が増加してCaOに富む $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 相を形成する。

### 2. 2. 4 反応温度の影響

2. 2. 3と同じ条件で水/粉比30とし, 反応温度を $180^\circ$ ,  $210^\circ$ ,  $230^\circ$ および $250^\circ\text{C}$ と変化させた場合の生成相に及ぼす反応温度の影響をしらべた。

図8に示すように, C-S-Hは $180^\circ\text{C}$ から生成して反応温度の上昇とともに僅かに強度が増大した。 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ は $230^\circ\text{C}$ 付近から認められ, 反応温度の上昇に伴い回折強度は減少した。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比1.0混

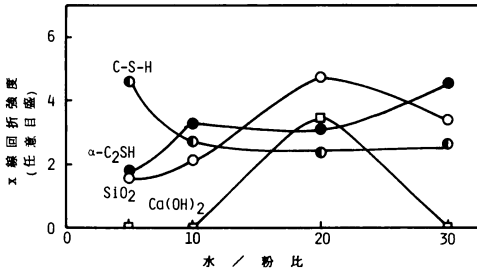


図7 水/粉比と生成相のX線回折強度  
CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 ケイ石の粒径：44μm 以下  
反応温度：230℃ 反応時間：10h

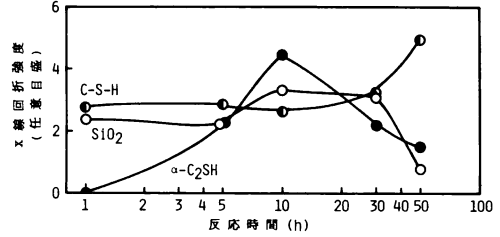


図9 反応時間と生成相のX線の回折強度  
CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 反応温度：230℃  
水/粉=30 ケイ石の粒径：44μm 以下

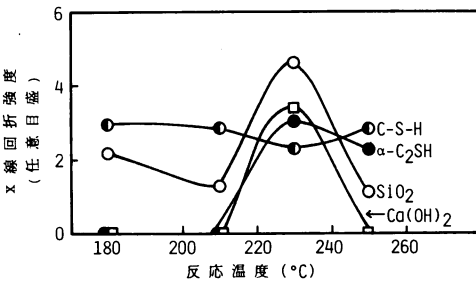


図8 反応温度と生成相のX線回折強度  
CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 反応時間：10h  
水/粉=30 ケイ石の粒径：44μm 以下

化合物を水熱反応する場合、初期にCaに富むC-S-H相を形成し、SiO<sub>2</sub>の溶解が進むにつれてCaO/SiO<sub>2</sub>比は低下し、しだいにトバモライト、ゾノトライトに結晶化すると報告されている<sup>6)</sup>。本実験においては230℃においてC-S-Hは減少してα-C<sub>2</sub>SHが生成して未反応のクリストバライトとCa(OH)<sub>2</sub>が増じた。このことは、原石中の無定形ケイ酸のクリストバライトへの結晶化によりSiO<sub>2</sub>の溶解性が低下してCaに富むα-C<sub>2</sub>SHが生成して安定化するためトバモライト相の形成を抑制したものであろう。250℃に温度が上昇するとα-C<sub>2</sub>SH、未反応クリストバライト相の回折強度が低下してCa(OH)<sub>2</sub>は消滅した。

### 2. 2. 5 反応時間の影響

2. 2. 4と同じ条件で反応温度を230℃とし、反応時間の経過に伴う生成相の変化をしらべた。

図9に示すように反応初期にCaに富むC-S-H相を形成するが、5時間経過後にはさらにCaに富むα-C<sub>2</sub>SHが生成して10時間後にはC-S-Hを凌駕する回折強度を示した。トバモライトが安定な温度領

域<sup>7)</sup>にもかかわらず生成しないのは、SiO<sub>2</sub>の溶解が小さいためCaに富むα-C<sub>2</sub>SHとC-S-Hが安定に存在してトバモライトの形成を抑制したと考えられる。10時間経過後はCaO/SiO<sub>2</sub>比の低下によりα-C<sub>2</sub>SHの生成が減少してC-S-Hの回折強度が強まり、未反応クリストバライトも減少した。以上のことから、α-C<sub>2</sub>SH+C-S-H→C-S-H→トバモライト→ゾノトライトの生成経路が考えられる。

### 2. 2. 6 攪拌速度の影響

2. 2. 5と同じ条件でスラリーの攪拌速度が生成相に及ぼす影響をしらべた。

図10に示すように、60、200rpmと攪拌速度が増すに伴って不安定なα-C<sub>2</sub>SHの回折強度は減少した。しかし、攪拌が反応生成相に及ぼす影響は小さい。

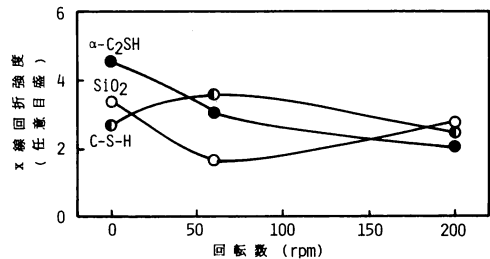


図10 スラリーの攪拌速度と生成相のX線回折強度  
CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 反応温度：230℃  
水/粉=30 反応時間：10h  
ケイ石の粒径：44μm 以下

### 2. 2. 7 金属イオン添加の影響

火山作用と関係ある無定形ケイ酸を原料として反応温度234℃、反応時間10時間、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.0~1.2、水/粉=5の条件でステンレス容器中で水熱反応を行い、ゾノトライトの生成率70~95%を得たこ

とを報告した<sup>2)</sup>。ステンレス容器をテフロン容器に変えたほかは、前報と全く同じ条件で合成したのにゾノトライトは得られず C-S-H と  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH が生成した。その理由には2つのことが考えられる。

(1)水熱合成に際し、ステンレス中のCr, Ni, Feなどの金属イオンが反応容器から溶出して、ゾノトライトの生成を促進した。

(2)テフロン容器を使用した場合、反応容器からF, Clなどが溶出して CaO/SiO<sub>2</sub> に富む  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, C-S-H の生成を促進して安定化するためゾノトライトの生成を抑制した。

水熱反応後のテフロン容器は変形、軟化などの変化は認められず、(1)によるものと判断し、金属イオンの反応生成物に及ぼす影響について実験を行った。本実験装置に用いられているステンレス鋼は SUS 316 でその化学組成は Fe 67.42, Cr 17, Ni 13, Mo 2.5 および C 0.8% で、Fe, Cr および Ni が主要成分である。Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> および Ni<sup>2+</sup> イオン水溶液は塩化第二鉄 (FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O, 特級, 和光純薬工業), 塩化第二クロム (CrCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O, 特級, 関東化学工業) および塩化ニッケル (NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, 特級, 和光純薬工業) を用いて、それぞれ 250, 500, 750 および 1000 ppm の濃度の塩化物水溶液を調製した。水熱反応の添加水として、単独金属イオン、2~3種の混合金属イオン水溶液を用いた。

(a) 単一金属イオン添加

2. 2. 5と同じ条件でスラリーの攪拌速度を 200 rpm と一定とし、Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> および Ni<sup>2+</sup> イオンのそれぞれの 250, 500, 750, 1000 および 1250 ppm の水溶液 (水/粉=30) を添加して水熱反応を行った。

Fe<sup>3+</sup> イオン 150 ppm を含む場合は  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH および C-S-H, 750 ppm では  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH は生成せず C-S-H と未反応クリストバライトが認められた。

Cr<sup>3+</sup> イオン 150 ppm を含む水溶液の場合はトバモライト, C-S-H および未反応のクリストバライトが得られ、750 ppm に増加するとトバモライトの単一相が得られた。

Ni<sup>2+</sup> イオン水溶液では濃度に関係なく C-S-H と未反応クリストバライトが生成した。

(b) 2種の金属イオン混合添加

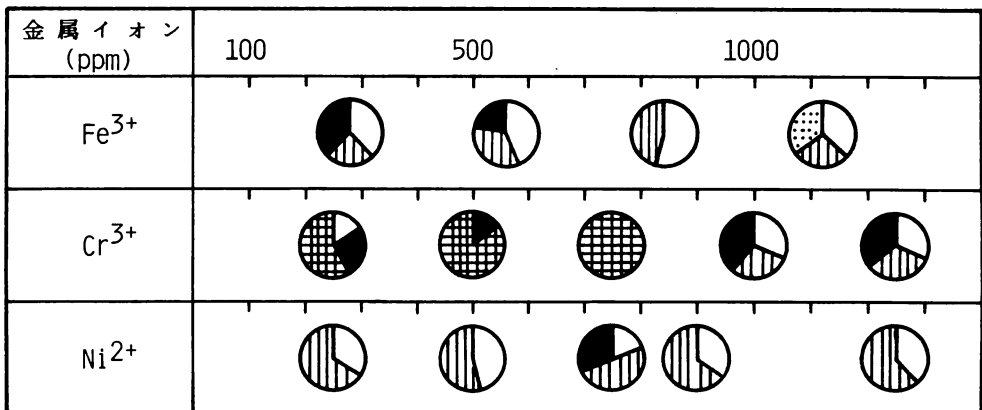
Fe<sup>3+</sup>+Cr<sup>3+</sup> (1000~2000+250~500 ppm) 混合水溶液ではトバモライトの単一相が得られ、少量の未反応クリストバライトが残留した。

Fe<sup>3+</sup>+Ni<sup>2+</sup> (1000+160 ppm) 混合水溶液では  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH と C-S-H, それ以上に濃度が大きくなると C-S-H 相の単一相が得られる。

Cr<sup>3+</sup>+Ni<sup>2+</sup> イオン混合水溶液では金属イオンの濃度に関係なく  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH と C-S-H 相が生成した。

(c) 3種の金属イオン混合添加

Fe<sup>3+</sup>+Cr<sup>3+</sup>+Ni<sup>2+</sup> (1600~3000+400~750+250



○:SiO<sub>2</sub>      ⊗:C-S-H      ●:α-C<sub>2</sub>SH  
 ⊕:Tobermorite      ⊙: unknown

図11 単一金属イオン添加による生成相の変化

CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05

反応温度: 230 °C

水/粉=30

反応時間: 10 h

ケイ石の粒径: 44 μm 以下

攪拌速度: 200 rpm

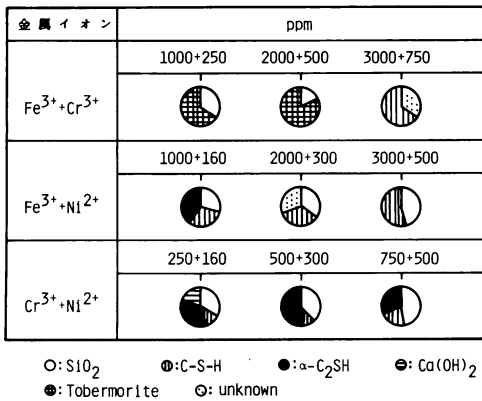


図12 2種金属イオン混合添加による生成相の変化  
 CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05      反応温度：230℃  
 水/粉=30      反応時間：10h  
 ケイ石の粒径：44μm以下      攪拌速度：200rpm

～500 ppm) 混合水溶液ではトバモライトの単一相が得られ、未反応のクリストバライトは認められなかった。この金属イオンの混合割合はステンレス鋼 SUS 316 の合金組成に対応したものである。以上のように、遷移金属イオンはケイ酸石灰水和物の生成を促進し、特に Cr<sup>3+</sup>イオンの効果は大きい。ケイ酸石灰水和物の水熱合成をステンレス中で行う場合、合金組成の金属が反応液中に溶出して、トバモライトさらにゾノトライトの生成を促進するといえる。

2. 3 熱処理ケイ石を用いた水熱反応

クリストバライト (粒径 40μm) をシリカ原料として CaO/SiO<sub>2</sub>=1, 反応温度 180℃ の条件で水熱反応を行うと、初め C-S-H が生成し、時間の経過とともにゾノトライトが生成してきて 10 時間後にはゾノトライトの単一相が得られたという報告がある<sup>7)</sup>。

硫黄島産ケイ石はクリストバライト、トリジマイトの結晶質シリカ以外に多量の非晶質シリカ(オパール)

を含んでいる。したがって、この含水非晶質シリカを加熱して脱水するとともにクリストバライト化するため 300～1400℃ の各温度に 4 時間保持して焼成した。

この熱処理ケイ石をシリカ原料として CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 混合粉体をテフロン容器中で水熱反応を行い、反応生成物の生成相に及ぼすケイ石の粒径、熱処理温度の影響および反応時間の経過に伴う生成相の変化を追跡してゾノトライトの生成過程をしらべた。

2. 3. 1 ケイ石の熱処理温度の影響

44μm 以下の粒径のケイ石を 400°, 600°, 1000°, 1200° および 1400℃ の各温度に 4 時間焼成したものをシリカ原料として CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05, 水/粉比 30, 合成温度 250℃, 合成時間 10 時間, 200 rpm の条件で水熱反応を行った。

原石を加熱しても 1000℃ までのクリストバライトの回折強度は原石と同程度であるが、1200℃ 以上から回折強度が急に大きくなり、原石中の結晶化が進行した。

図 14 に示すように、400℃ 加熱物をシリカ原料として用いると、原石の場合と異なりゾノトライトと C-S-H が生成した。400℃ の加熱では無定形ケイ酸の結晶化は起こらないが、構造水の大部分は除去されていると考えられる。すなわち、脱水無定形ケイ酸の状態の方が含水無定形ケイ酸の状態よりも熱水に対する溶解性が大きく、CaO/SiO<sub>2</sub>比が減少して、Ca 量のより少ないゾノトライトを形成したものと思われる。

熱処理温度 1000℃ までのケイ石の場合、水熱反応生成物の挙動には変化はないが、無定形ケイ酸の結晶化が進行する 1200℃ 以上の熱処理ケイ石の場合は C-S-H 相の X 線回折強度は弱まり、それとは対照的にゾノトライトの強度が強まってくるので C-S-H を経てゾノトライトは生成することを示唆している。

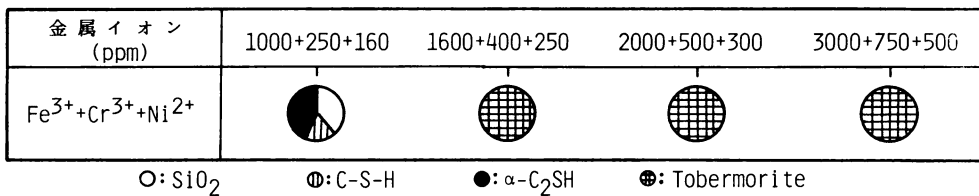


図13 3種金属イオン混合添加による生成相の変化  
 CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05      反応温度：230℃  
 水/粉=30      反応時間：10h  
 ケイ石の粒径：44μm以下      攪拌速度：200rpm

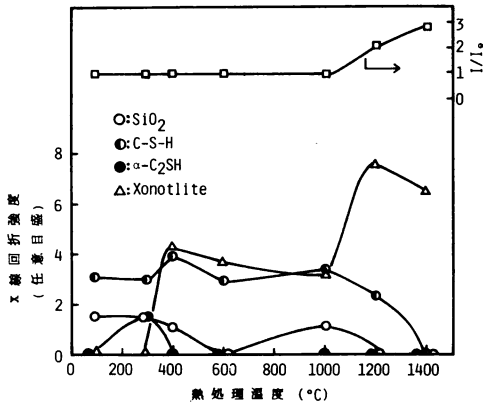


図14 ケイ石の熱処理温度と生成相のX線回折強度  
 CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 反応温度: 250°C  
 水/粉=30 反応時間: 10h  
 ケイ石の粒径: 44μm以下 攪拌速度: 200rpm

2. 3. 2 反応時間の影響

2. 3. 1 と同一条件で、反応温度 250°C における反応時間の経過に伴う反応生成物の生成相の変化をしらべ、その結果を図 15 に示した。

CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 の場合、250°C はゾノトライトの生成領域であるが、30 分経過後は C-S-H、1 時間経過後にトバモライトが生成された。トバモライトは

3 時間で消失して α-C<sub>2</sub>SH と C-S-H 相に変化し、5 時間経過後にはゾノトライトの単一相となり未反応クリストバライトも認められなかった。すなわち、ゾノトライトは C-S-H → トバモライト → C-S-H + α-C<sub>2</sub>SH → ゾノトライトの生成経路を辿り、SiO<sub>2</sub> の溶解度が増すにしたがって CaO/SiO<sub>2</sub> 比が減少し、より Ca の少ないケイ酸石灰塩水和物へ変化する。

2. 3. 3 粒径の影響

2. 3. 1 と同一条件で、粒径(A) 74~149μm, (B) 44~74μm, (C) 44μm 以下のものを 1400°C、4 時間熱処理を行ったものをシリカ原料に用いて水熱反応を行い、その結果を図 16 に示した。

粒径の最も大きい(A)では α-C<sub>2</sub>SH とトバモライト、中間の粒径(B)ではトバモライトの単一相、最も細かい 44μm 以下の粒径(C)ではゾノトライトの単一相が得られた。粒径による生成相の相違は SiO<sub>2</sub> の熱水への溶解度の差に起因するもので、粒径が大きいほど溶解度は小さく CaO/SiO<sub>2</sub> 比が大となり、Ca に富むケイ酸石灰塩水和物を生成する。図 16 の(D)は粒径(C)の試料を用い、スラリーを攪拌しないで合成した反応生成物の X 線回折図で、わずかに C-S-H の回折線が認められた。

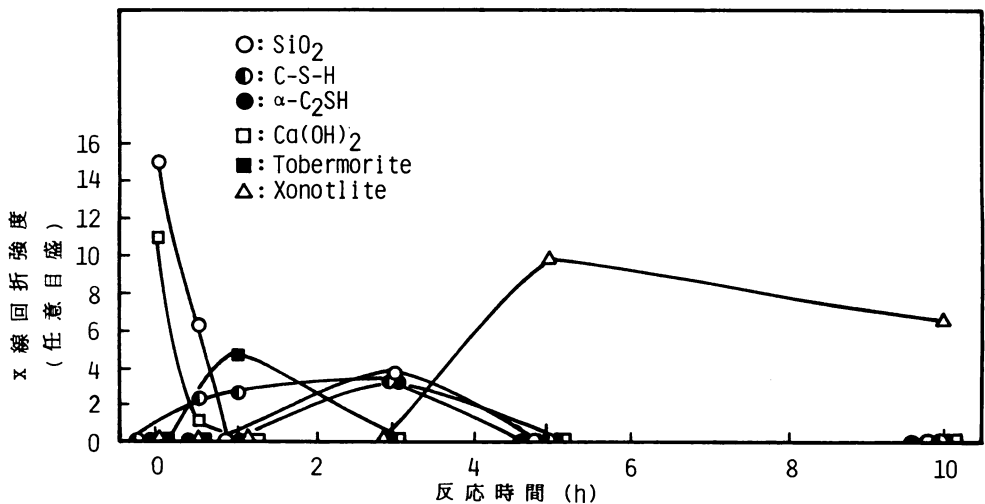


図15 反応時間と生成相のX線回折強度  
 CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05 反応温度: 250°C  
 水/粉=30 反応時間: 10h  
 ケイ石の熱処理: 1400°C, 4h 攪拌速度: 200rpm



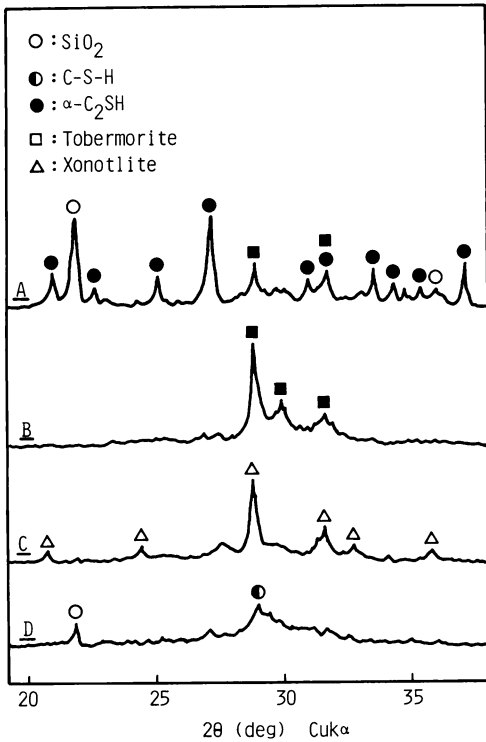


図16 熱処理ケイ石の粒径と生成相のX線回折  
 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$       反応温度：250°C  
 水/粉=30              反応時間：10 h  
 ケイ石の熱処理：1400°C, 4h   攪拌速度：200 rpm

2. 4 反応生成物の性質

2. 3. 3 で X 線的にトバモライトおよびゾノトライトの単一相と認められた試料について熱分析，赤外吸収スペクトルおよび電子顕微鏡観察を行った。

2. 4. 1 熱分析

合成トバモライトおよびゾノトライトの熱分析を行い，図 17 に示した。いずれも類似した DTA および TGA 曲線を示し，DTA では 100°C 付近を最深とするなどなかなかな結晶水の脱出に起因する吸熱が相当高温までつづいている。ケイ酸石灰水和物における結晶水の形態は，Si-O に Si-OH として水素ケイ酸イオンとしてはいつているもの， $\text{Ca}^{2+}$  に対し  $\text{OH}^-$  イオンとしてイオンのいつているもの，構造のすき間に  $\text{H}_2\text{O}$  分子として入っているものなど複雑である。トバモライトはその示性式  $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  から

知られるように，結晶水は Si-OH と  $\text{H}_2\text{O}$  分子から形成され，加熱すれば 150°~550°C のあいだで全結晶水は脱出して 800°C 付近で長鎖状の  $\beta$ -ワラストナイト ( $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) に変化する。ゾノトライトはその示性式  $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$  で示すように  $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$  の二重鎖を中心とし鎖の方向にのびた繊維状結晶で，結晶水はすべて OH 基ばかりである。トバモライトおよびゾノトライトは 700°~800°C で  $\beta$ -ワラストナイトに変化するが，示差熱分析は結晶生成による発熱は認められない<sup>8)</sup>。本実験でも同様の結果が得られ，熱分析を終えた 1100°C 加熱物について X 線回折を行った結果， $\beta$ -ワラストナイトに変化していた。

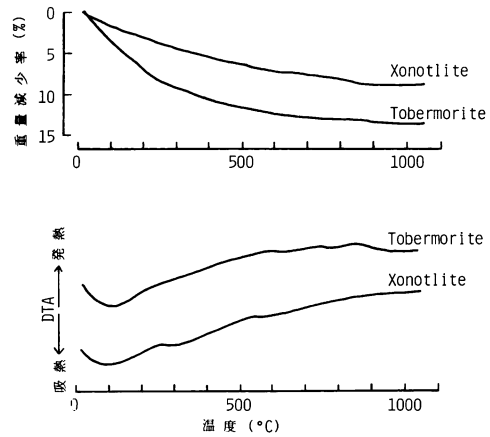


図17 合成トバモライトおよびゾノトライトの熱分析曲線

2. 4. 2 赤外吸収スペクトル

2. 1. 3 の方法により，2. 4. 1 と同一試料について赤外吸収スペクトルを測定した。

硫黄島産原石で認められた  $1090 \text{ cm}^{-1}$  の Si-O の伸縮振動， $480 \text{ cm}^{-1}$  の Si-O の変角振動に帰属される吸収が合成したトバモライト試料では  $970 \text{ cm}^{-1}$ ， $460 \text{ cm}^{-1}$  へ，ゾノトライト試料では  $970 \text{ cm}^{-1}$ ， $470 \text{ cm}^{-1}$  へそれぞれ低波数側に移行した。これは，Si-O-Si の結合の一部が  $\text{Ca}^{2+}$  イオンにより切断され，ケイ酸イオンの小形化に起因するものである<sup>9)</sup>。また，ゾノトライトの  $1190 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は直鎖の Si-O-Si 結合の伸縮振動に帰属される<sup>10)</sup>。

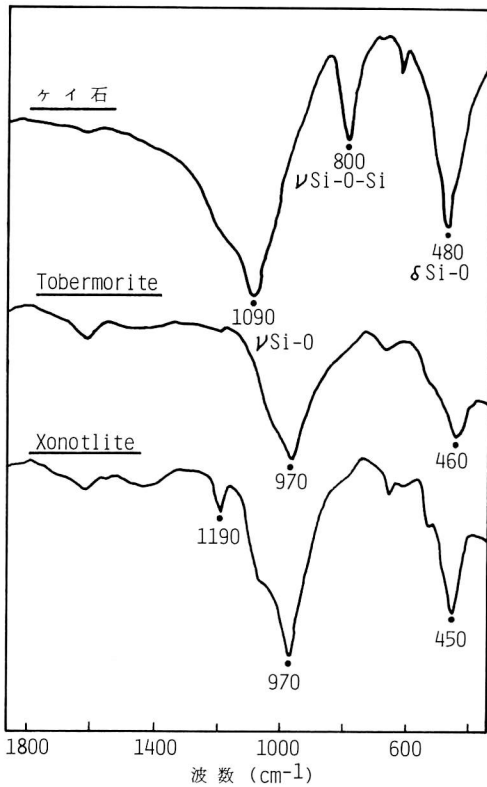


図18 合成トバモライトおよびゾノトライトの赤外吸収スペクトル

### 2. 4. 3 電子顕微鏡観察

2. 4. 1 について、日立製作所(株)製 H 700 型、加速電圧 200 kv の透過型電子顕微鏡により形態観察と電子線回折を行った。トバモライトの結晶の形態は板状であり、C-S-H は箔状であるが、得られたものは図 19 (a) に示すように箔状に近いもので、その電子線回折は結晶質と非晶質の混在を示すパターンである。ゾノトライトは図 19 (b) に示すように薄い短冊状あるいは針状で、その電子回折は単結晶と多結晶よりなることを示している。

## 3. 総括

オパール質ケイ石の代表例として、薩摩硫黄島産ケイ石を選び、シリカ原料としてケイ酸石灰塩水和物の合成を行った。原石を粉碎して 3 種の粒子群に類別し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$  (モル比) の混合粉体をテフロン容器中、 $180^\circ\sim 250^\circ\text{C}$ 、1~50 時間、スラリーの攪拌速度 0~200 rpm、水/粉比 5~30 の条件で水熱反応

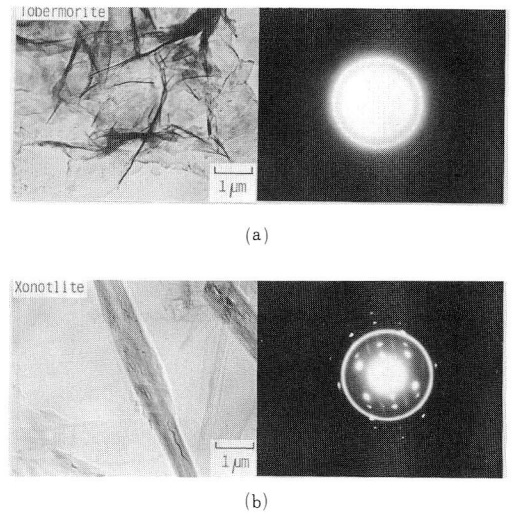


図19 トバモライト及びゾノトライトの電子顕微鏡写真と電子線回折

を行った。反応生成物について X 線回折、熱分析、赤外吸収スペクトルを測定して、生成相に及ぼす反応温度、時間、水/粉比、攪拌速度、金属イオンの添加、原料ケイ石の粒径および加熱処理温度などの影響について検討した。

- (1) 原石をシリカ原料として  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$ 、水/粉比 5~30、 $180^\circ\sim 250^\circ\text{C}$ 、1~50 時間の条件でテフロン容器中で水熱反応を行って得られたケイ酸石灰塩生成相は  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  と C-S-H であった。
- (2)  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  などの金属イオン、特に  $\text{Cr}^{3+}$  イオンはトバモライトの生成を促進する。ステンレス組成に相当する割合に混合した 3 種金属イオン存在下ではトバモライトの単一相が得られた。ステンレス容器中でトバモライトおよびゾノトライトが生成し易いのは、容器中の金属イオンが溶出して結晶化を促進する効果によるものであろう。
- (3) 原石を加熱処理して、原石中に含まれる無定形ケイ酸を結晶(クリストバライト)化するとともに結晶水を除去したものをシリカ原料に用いてテフロン容器中で水熱反応を行って、ゾノトライトを得た。すなわち、オパール質ケイ石の熱水への溶解性はクリストバライトより低いためと考えられる。
- (4) オパール質ケイ石を加熱処理して結晶化したものをシリカ原料として水熱反応によりゾノトライトを合成する場合、C-S-H を経て直接ゾノトライトが生成する経路と C-S-H  $\rightarrow$  トバモライト  $\rightarrow$   $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  +

$\text{SiO}_2 \rightarrow$  ゾノトライトの生成経路がある。

本研究は鹿児島県セラミック新製品開発事業推進会多孔質セラミック開発部門の一部として行ったものである。研究費の一部は同会の援助によるものであることを付記し謝意を表します。現地調査および試料採取に便宜を戴いた南島オパール株式会社桜井保社長および平泉高広氏に深謝します。また、データの整理を担当された室屋道子事務官ならびに電子顕微鏡撮影を担当された梶輝実技官に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 久保和彦, 箕浦立八, 山口悟郎; 窯協, 82, 171 (1974)
- 2) 島田欣二, 福重安雄, 井田重信; 鹿大工研究報告, 21, 127 (1979)
- 3) 末野悌六; 鉱山地質, 12, [52], 116, (1962)
- 4) 末野悌六, 貫洞公明, 床次正次; 第111 鉱物新活用委員会報告, 1 (1967)
- 5) 島田欣二, 堂園保夫; 日化誌, 78, [11], 1662 (1960)
- 6) 荒井康夫; 「セメントの材料化学」, 大日本図書, (1984) p. 148.
- 7) 光田 武; セラミックス, 15, 184 (1980).
- 8) 小松原 将; セラミックス, 5, 114 (1970).
- 9) 荒井康夫; 「セラミックスの材料化学」, 大日本図書, (1980) p. 94.
- 10) O. Henning, "The Infrared Spectra of Minerals", Ed. V. C. Farmer, Mineralogical Society Monograph, 4, (1974) p.452