

ヒレブランドイト, $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ の高温 X 線回折及び TEM による観察High temperature X-ray diffraction study and TEM observation of hillebrandite, $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$

伊東 洋典[1], 小松 一生[1], 栗林 貴弘[2], 長瀬 敏郎[3], 工藤 康弘[1]

Hironori Itoh[1], Kazuki Komatsu[1], Takahiro Kuribayashi[2], Toshiro Nagase[3], Yasuhiro Kudoh[1]

[1] 東北大・理, [2] 東北大・院・理, [3] 東北大・総学博

[1] Tohoku Univ, [2] Tohoku Univ., [3] Tohoku Univ. Muse.

1、

はじめに

ヒレブランドイト(Hillebrandite)は、化学式 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ で表わされる繊維状鉱物である。主に接触変成作用を受けた石灰岩中に産し、日本では広島県久代や岡山県布賀に産出する。また、ヒレブランドイトはポルトランドセメントが水和したときに生成する、多様な CSH 系鉱物の一つである。ヒレブランドイトは 763K ~ 938K の温度範囲で Ca_2SiO_4 に脱水分解することが報告されている(Ishida et al.(1997))。脱水のメカニズムを解明するため、本研究では高温粉末 X 線回折実験を行ってヒレブランドイトの熱膨張について調べ、脱水が起こるまでのヒレブランドイトの結晶構造の変化を調べた。また、ヒレブランドイトにはポリタイプが存在することが知られている(Xu and Buseck(1996), Merlino(1997))ため、透過型電子顕微鏡による観察を併せて行った。

2、実験及び結果

TEM による観察

実験に用いた試料は、岡山大学の逸見博士に恵与いただいた岡山県布賀産ヒレブランドイトである。透過型電子顕微鏡による観察の結果、布賀産ヒレブランドイトの電子線回折パターンは単斜晶系を示しており、Merlino(1997)がメキシコ産ヒレブランドイトについて報告している結果と一致している。また、a*方向のストリーク中に明瞭なスポットが見られ、解析した結果、(100)を双晶面とする双晶および a 軸方向に 3 倍、4 倍、5 倍、7 倍周期のポリタイプの存在を確認した。

高温実験

用いた試料にはヒレブランドイトの他にフォッシュジャイト(Foshagite, $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$)が含まれており、ヒレブランドイト ($a=16.347(7)$, $b=3.623(3)$, $c=11.766(2)$) とフォッシュジャイト ($a=10.341(13)$, $b=3.646(3)$, $c=7.002(8)$, $\beta=106.9(1)^\circ$) の粉末試料を作製し、0.5mm の石英ガラスキャピラリーに詰め、室温(298K)および 373K ~ 1273K まで 100K ごとに温度を上昇させ、各温度で 60 分以上保持した後、粉末 X 線回折写真を撮影した。粉末 X 線回折写真の撮影には、イメージングプレート X 線回折装置(Rigaku, R-Axis ++, MoK 線、50kV×40mA)を用い、振動角 30° 、露光時間 60 分とした。Linux のソフトウェア PIP を用いて、回折リングに沿って回折強度を積分し、一次元の粉末回折パターンを得た。Windows のソフトウェア PRO-FIT(ver.3.00)(虎谷, 1996)を用いて、粉末回折パターンのプロファイルフィッティングを行ってピーク位置を決定し、UNITCELL(ver.2.00)(虎谷, 1996)を用いて最小二乗法により格子定数を求め、温度上昇に伴う格子定数変化から、最小二乗法による直線近似で熱膨張係数を求めた。

ヒレブランドイトとフォッシュジャイトの熱膨張係数を比較すると、ヒレブランドイトでは、 $a=19(4)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $b=4(4)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $c=4(4)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $V=27(4)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であり、フォッシュジャイトでは、 $a=12(2)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $b=7(2)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $c=2(1)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $V=25(1)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ である。ヒレブランドイトは SiO_3 チェーン方向(b 軸方向)の熱膨張係数が最も小さく、それと直交する方向(a 軸方向)に最も大きい。同様の傾向はフォッシュジャイトについても見られ、このような熱膨張の異方性には結晶構造中の SiO_3 チェーンの回転が関与していると考えられる。