



博士論文

高活性 β -Ca₂SiO₄ の合成と
水和挙動に関する研究

1993年

石田秀輝

まえがき

地球環境の保護 - 省資源、省エネルギー、廃棄物ゼロ - がますます重要視される新しい時代に向けて、生産技術や材料設計の考え方を根本的に見直す必要がある。

無機質建築材料の分野ではセメントやタイルに代表される、セラミックス素材が主流を占めているが、いずれも高温の熱処理を必要とする。セラミックスタイルの場合、焼結反応やガラス化反応によって材料強度を発現させており、反応温度を大きく低下させることは難しい。一方、セメントの場合、セメントを作るために高温が必要とされるのみで、材料としての強度発現には高温を必要とせず、低温でセメントクリンカー鉱物が合成できれば、地球環境保護型材料として極めて価値が高い。

従来のセメントクリンカー鉱物は、一般に1400℃以上の高温固相反応（一部液相を介在する）によって合成されており（Fig. 1）、この方法を用いる限り、極端な低温化は不可能である。可能性としては珪酸カルシウム水和物の加熱分解による合成が考えられるが、これに関する報告は過去ほとんど無い。

セメント材料として代表的なポルトランドセメントは、アリット（Alite, Ca_3SiO_5 ）、ベリット（Belite, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ）と呼ばれるセメントクリンカー鉱物を中心に構成されており、アリットは水和速度が早く初期強度の発現に貢献し、ベリットは水和速度が遅く長期強度に貢献するとされている。

Ca_2SiO_4 は Ca_3SiO_5 に比べ、使用する石灰量が少なく、省資源型鉱物と考えられるものの、5つのポリタイプを持つもののうち、最も高活性とされているものでさえ Ca_3SiO_5 に比べはるかに活性度は劣り、一般には50日で40%以上の反応は進まず、1年以上の養生でも反応は終了しないと言われている⁽¹⁻⁴⁾。このため高活性化の研究は多くあるが、ほとんどが従来のセメント製造プロセスを前提としており、根本的な改質技術の提案はない。

以上の状況を鑑み、省資源型セメントクリンカー鉱物である $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の高活性化を低温で発現させ、その水和機構や生成ジェルの構造を明らかにす

ることにより、従来のセメント製造プロセスと全く発想を変えた省資源、省エネルギー製造プロセス - 高活性低温合成セメント - が開発されれば極めて価値があると考えられる。

本研究は以上の背景をもとに、水熱合成珪酸カルシウム水和物からの高活性 β - Ca_2SiO_4 の低温合成とその水和挙動の解明を試みたものである。

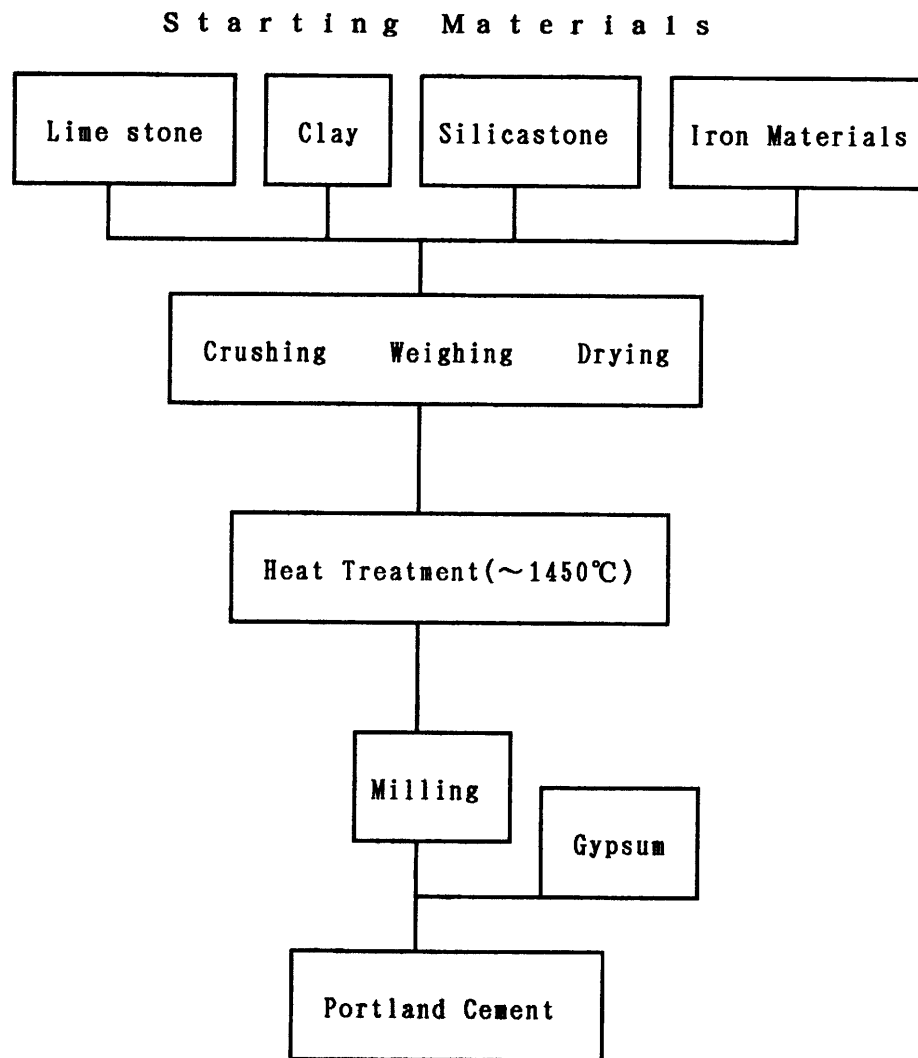


Fig. 1 Schematic diagram for the Portland cement production.

なお本研究の内容は下記の論文に公表されている。

- 1) H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki and T. Mitsuda, " α -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation and Decomposed Phase and Its Hydration," J. Am. Ceram. Soc., contributed and submitted
(第1章)
- 2) H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki and T. Mitsuda, "Low Temperature Synthesis of β -Ca₂SiO₄ from Hillebrandite," J. Am. Ceram. Soc., 75, [9], 2427-32 (1992)
(第2、3章)
- 3) H. Ishida, K. Sasaki and T. Mitsuda, "Highly Reactive β -Dicalcium Silicate:I, Hydration Behavior at Room Temperature," J. Am. Ceram. Soc., 75, [2], 353-58 (1992)
(第4章)
- 4) H. Ishida, Y. Okada and T. Mitsuda, "Highly Reactive β -Dicalcium Silicate:II, Hydration Behavior at 25°C Followed by ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance," J. Am. Ceram. Soc., 75, [2], 359-63 (1992)
(第4章)
- 5) H. Ishida, K. Sasaki, Y. Okada and T. Mitsuda, "Highly Reactive β -Dicalcium Silicate:III, Hydration Behavior at 40°-80°C," J. Am. Ceram. Soc., 75, [9], 2541-46 (1992)
(第5章)
- 6) K. Sasaki, H. Ishida, Y. Okada and T. Mitsuda, "Highly Reactive β -Dicalcium Silicate:V, Influence of Specific Surface Area," J. Am. Ceram. Soc., 76, [4], in press

(第6章)

- 7) H. Ishida, K. Sasaki, A. Mizuno, Y. Okada and T. Mitsuda, "Highly Reactive β -Dicalcium Silicate:IV, Ball Milling and Static Hydration at Room Temperature," J. Am. Ceram. Soc., 75, [10], 2779-84 (1992)

(第7章)

- 8) H. Ishida, K. Sasaki, Y. Okada and T. Mitsuda, "Hydration of β -C₂S Prepared at 600°C from Hillebrandite: C-S-H with Ca/Si=1.9-2.0," 9th Intl. Cong. Chem. Cem., India, IV, 76-82 (1992)

(第8章)

その他の関係論文

- 1) T. Mitsuda, K. Sasaki and H. Ishida, "Phase Evolution During Autoclaving Process of Aerated Concrete," J. Am. Ceram. Soc., 75, [7], 1858-63 (1992)
- 2) T. Mitsuda, T. Kiribayashi, K. Sasaki and H. Ishida, "Influence of hydrothermal processing on the properties of Autoclaved Aerated Concrete," Advances in Autoclaved Aerated Concrete, 11-18, (1992), A.A. Balkema, Netherlands
- 3) T. Mitsuda, K. Sasaki and H. Ishida, "Influence of particle size of Quartz on the Tobermorite Formation," Advances in Autoclaved Aerated Concrete, 19-26, (1992), A.A. Balkema, Netherlands

謝辞

本研究を進めるに当たり、名古屋工業大学 セラミックス研究施設 光田武教授には、実験計画から結果の検討に至るまで常に貴重なご意見とご鞭撻を頂きました。記してここに心より感謝申し上げます。

また、(株)INAX 佐々木 香 氏には全実験にわたり常にご協力頂いただけでなく、共同研究者として常に貴重なご助言を頂きました。記して心より感謝申し上げます。

本研究を進めるに当たり、小野田セメント(株) 岡田 能彦 氏にはNMR測定、名古屋工業大学 日比野 寿 技官にはSEM、ATEM測定、日本電子(株)にはTEM観察、名古屋工業大学 虎谷 秀穂 助教授、(株)INAX 山崎 悟 氏には精密XRD測定に関し、また大学院生 水野 聡浩 氏(現在ノリタケカンパニー)にはボールミル水和実験に関し多大なるご助力を頂きました。ここに心より感謝申し上げます。

また、英国 Aberdeen Univ., Prof. Dr. H.F.W.Taylor には水和物の構造と組成について、米国 Illinois Univ., Prof. Dr. J.F.Young には水和物のポリメリゼーションについて、米国 Illinois Univ., Prof. Dr. W.M.Kriven にはC₃Sの多形について、米国 W.R.Grace & Co., Dr. E.M.Gartner には溶液平衡に関してご討論頂き、貴重なご助言を頂きました。記して心より感謝申し上げます。

米国 Pennsylvania State Univ., Prof. Dr. D.M.Roy、山口大学工学部 島 敏史 教授、中国 南京化工学院 楊 南如 教授はじめ多くの方々から激励のお言葉を頂きました。ここに心より感謝申し上げます。

また、本論分の執筆をご許可下さいました、(株)INAX 服部 充生 副社長、同 技術統括部部長 藤沢 寿郎 取締役にご心より感謝申し上げます。

最後になりましたが、常に励まし、支えて下さった 石田 あつこ 氏に心から感謝申し上げるとともに、公私にわたりご助力頂いた(株)INAX 窯業技術研究室の皆様、名古屋工業大学 セラミックス研究施設の皆様に心より感謝申し上げます。

参考文献

1. I. Jelenic and A. Bezjak, Cem. Concr. Res., 11, 467 (1981)
2. J. F. Young and H.-S. Tong, Cem. Concr. Res., 7, 627 (1977)
3. M. Collepardi and L. Massidda, J. Am. Ceram. Soc., 56, [4], 181 (1973)
4. S. Brunauer and S. A. Greenberg, Proc. Intl. Symp. Chem. Cement, 4th, 1, 135 (1962)

本論文では、第1章以降、以下の略号を用いる。

C	:	CaO	
S	:	SiO ₂	ex. C ₃ S = Ca ₃ SiO ₅
H	:	H ₂ O	CH = Ca(OH) ₂
C-S-H	:	珪酸カルシウム水和物 (calcium silicate hydrate) 特に断らない限り、セメント水和生成物などのゲル状物質を示すこととする。	
W/S	:	水固体比 (water/solid ratio)	

目次

第1章 結論

1-1	セメント化学の最近の進歩	6
1-1-1	水和機構	6
1-1-2	生成ジェル(C-S-H)の構造	10
1-2	高活性C ₃ Sの研究	17
1-3	Ca/Si = 2を有する 珪酸カルシウム水和物の水熱合成と分解	22
1-4	研究目的とその方針	29
	参考文献	32

第2章 ヒレブランダイトの合成

2-1	序論	40
2-2	実験方法	40
2-2-1	出発物質が合成に及ぼす影響	40
2-2-2	反応容器や分散が合成に及ぼす影響	41
2-2-3	反応生成物の分析	41
2-3	結果と考察	41
2-3-1	出発物質がヒレブランダイト の生成過程に与える影響	41
2-3-2	反応容器、分散条件が合成に及ぼす影響	53
2-3-3	ヒレブランダイトの物性	57
2-4	まとめ	57
	参考文献	62

第3章 ヒレブランダイトの加熱分解(β-C₃Sの合成)

3-1	序論	63
3-2	実験方法	63
3-2-1	連続昇温実験	63

3-2-2	加熱保持実験	63
3-3	結果と考察	63
3-3-1	加熱分解とC ₂ S転移	63
3-3-2	加熱温度とβ-C ₂ Sの物性	68
3-3-3	β-C ₂ Sへの分解機構	74
3-4	まとめ	82
	参考文献	83

第4章 β-C₂Sの水和 -室温水和-

4-1	序論	85
4-2	実験方法	85
4-2-1	出発試料	85
4-2-2	養生品の評価	86
4-3	結果と考察	87
4-3-1	水和速度	87
4-3-2	C-S-Hの組成	90
4-3-3	C-S-Hの形態	99
4-3-4	C-S-Hの構造	102
4-3-5	強度変化	110
4-4	まとめ	115
	参考文献	120

第5章 β-C₂Sの水和 -水和温度の影響-

5-1	序論	124
5-2	実験方法	124
5-2-1	試料	124
5-2-2	養生品の評価	124
5-3	結果と考察	125
5-3-1	水和速度	125
5-3-2	C-S-Hの組成	128

5-3-3	C-S-Hの形態	131
5-3-4	C-S-Hの構造	134
5-4	まとめ	142
	参考文献	145

第6章 β -C₂Sの水和 -比表面積の影響-

6-1	序論	148
6-2	実験方法	148
6-2-1	試料	148
6-2-2	養生品の評価	149
6-3	結果と考察	149
6-3-1	比表面積の異なる β -C ₂ S	149
6-3-2	水和速度	151
6-3-3	C-S-Hの組成	153
6-3-4	C-S-Hの構造	155
6-4	まとめ	158
	参考文献	159

第7章 β -C₂Sの水和 -ボールミル水和-

7-1	序論	161
7-2	実験方法	161
7-2-1	水和方法	161
7-2-3	養生品の評価	162
7-3	結果と考察	162
7-3-1	生成相	162
7-3-2	C-S-Hの組成	164
7-3-3	溶出イオン濃度	169
7-3-4	C-S-Hの構造	171
7-4	まとめ(1)	177
7-5	アフィライトの合成	177

7-5-1	実験方法	177
7-5-2	結果と考察	178
7-6	まとめ(2)	181
	参考文献	184
第8章 C-S-Hの加熱分解		
8-1	序論	187
8-2	実験方法	187
8-3	結果と考察	187
8-4	まとめ	191
	参考文献	194
第9章 β -C ₂ Sの水和機構		
9-1	序論	196
9-2	従来の水和挙動との相違	196
9-2-1	反応速度	196
9-2-2	C-S-Hの組成	196
9-2-3	C-S-Hの形態	197
9-2-4	C-S-Hのシリケートアニオン構造	197
9-3	水和機構の提案	199
9-3-1	水和速度	199
9-3-2	in situ reaction	201
	参考文献	206
第10章 総括		
		209

第 1 章 緒 論

1 - 1	セメント化学の最近の進歩	6
1 - 1 - 1	水和機構	6
1 - 1 - 2	生成ジェル (C-S-H) の構造	10
1 - 2	高活性 C ₃ S の研究	17
1 - 3	Ca / Si = 2 を有する 珪酸カルシウム水和物の水熱合成と分解	22
1 - 4	研究目的とその方針	29
	参考文献	32

第 1 章 緒論

1-1 セメント化学の最近の進歩

1-1-1 水和機構

セメントの水和機構に関しては多くの報告がある。ここではC₃Sと同様な水和メカニズムを持つとされ、特に報告の多いC₃Sの水和を中心に従来の報告をまとめる。

Kondo and Ueda⁽¹⁾、Kondo and Daimon⁽²⁾はじめ多くの研究者によって水和反応が5つのステージを経て進行することが認められている (Fig. 1-1⁽³⁾)。

A) 初期水和

ステージ I -Pre-induction period-

C₃Sが水と接触し、数分以内に始まる発熱をともなう急速な水和反応を特徴とする。C₃Sは水との接触により、まずシリケートアニオンが、続いてCa²⁺が溶出する。シリケートアニオンの溶出量はCa²⁺の溶出によって抑制され、急激に低下するが、その程度は水固体比に強く影響される⁽⁴⁾。この結果、ESCAによる表面分析ではC₃S表面のCa/Siは2.0~2.3程度まで低下するが、その後、溶液中のCa²⁺の吸着により、Ca/Siは2.6~2.8程度まで上昇する (Fig. 1-2⁽⁵⁾)。ただし、この程度は水和反応温度によって大きく変化する⁽⁶⁾。SEMによる観察結果⁽⁶⁾では水和30秒後、球形 (globular) の沈積物が生成、1分後、表面がピット状にダメージを受けるがこのダメージは均一に起こるのではなく、特定の結晶に集中する。5分後、ピットダメージは広がるが、初期の球形の沈積物を除き、水和物らしいものは見られない。30分後、Type II⁽⁷⁾あるいはType E⁽⁸⁾と呼ばれるハニカム状水和物が急速に成長する。これらの結果は Fig. 1-3⁽⁹⁾のようにまとめられる。

ステージ II -Induction period-

溶液中のイオン濃度が結晶核生成に十分な値になるまでの期間で、溶液中のCa²⁺濃度が最大になるまでの期間とも言える^(10,11)。ステージ I に続き、Ca²⁺、OH⁻は継続して増加し、ハニカム状水和物は表面で連続的に発達する

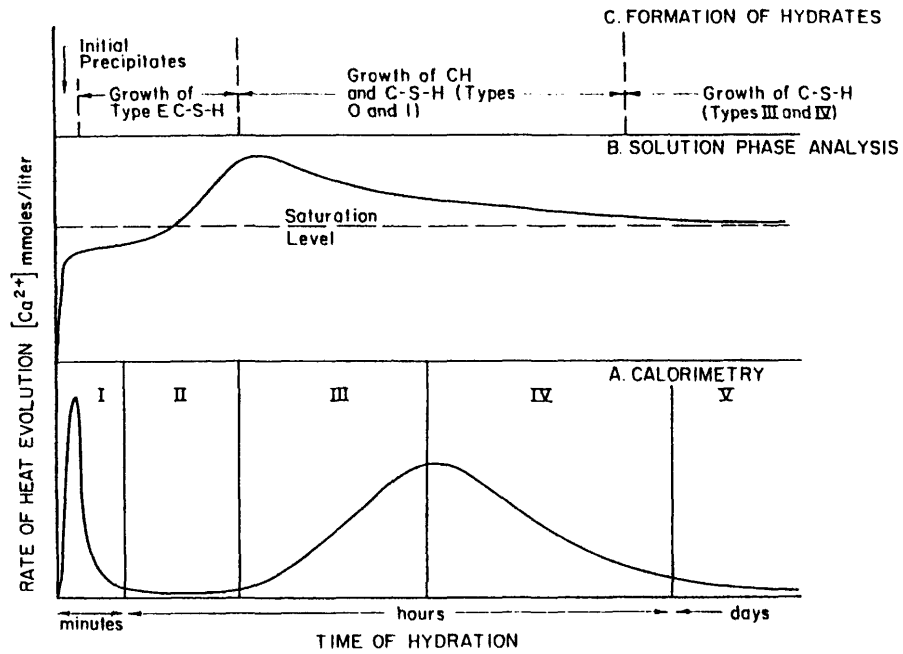


Fig. 1-1 Schematic representation of changes taking place in the C_3S - water system⁽³⁾.

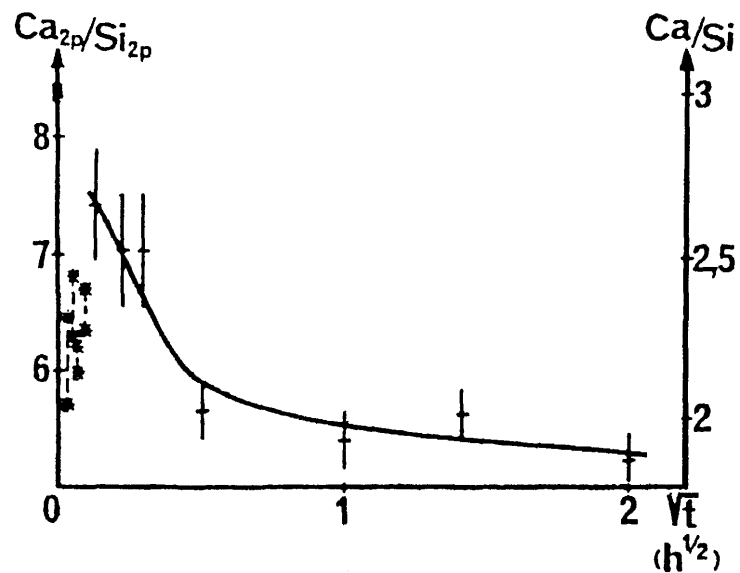


Fig. 1-2 Variation of Ca_{2p} / Si_{2p} (Ca / Si) versus time of hydration⁽⁵⁾.

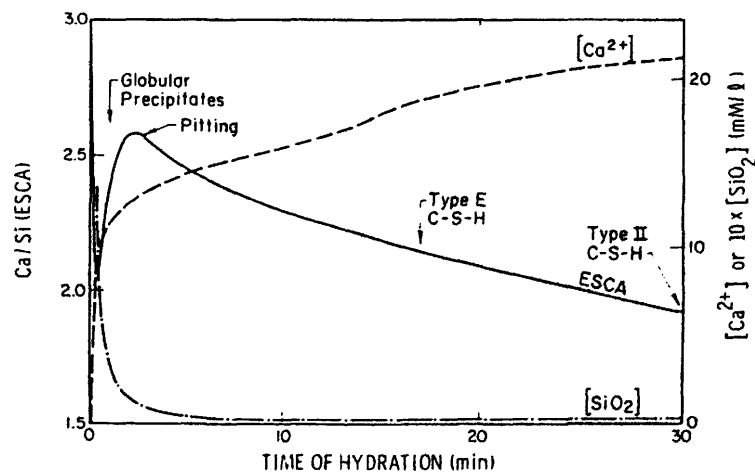
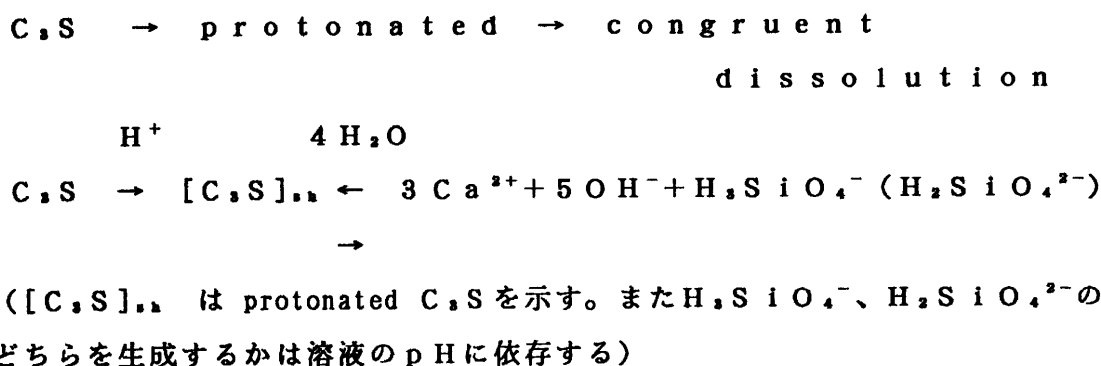


Fig. 1-3 Correlations between ESCA, SEM and solution - phase analysis⁽⁹⁾.

が、ステージ終了時点でも水和物量はせいぜい1~2%であり、発熱量の少ない緩やかな反応期間と言える。

Induction period の始まりと終りに関するメカニズムについては多くの報告がある^(2, 4, 5, 11-17)。1964年、Stein⁽¹⁴⁾および Stein et al.⁽¹⁷⁾は $C_3S + SiO_2$ の実験から、初期水和物が表面を覆う (physical diffusion barrier) ため誘導期が生ずるとしたが、この理論は最近では支持されていない。その後、Maycock et al.⁽¹⁵⁾や Fierens et al.⁽¹⁶⁾によって格子欠陥論 - 熱履歴や粉碎履歴に起因する表面の格子欠陥の程度が誘導期に大きく関係する - が提唱された。一方 Barret et al.^(12, 13, 18)は C_3S の挙動を溶液組成から検討し、水和が水溶液中への完全溶解過程を経て進行することを示した (Congruent dissolution theory)⁽¹²⁾。この過程は次のように示される⁽¹⁹⁾。



溶解速度は溶液中の $[Ca^{2+}]$ 、 $[OH^-]$ 濃度に依存し、Fig. 1-4⁽²⁰⁾ に示すように congruent dissolution line に沿って溶解し、珪酸カルシウム溶解度曲線 I を超えると沈積を起こし (PQ)、再溶解し (QR)、沈積溶解を繰り返すとする考えである。これに対し、Young et al.⁽¹¹⁾、Tadros et al.⁽⁴⁾、Skalny and Young⁽²¹⁾ は Incongruent dissolution theory を示した。これは Ca^{2+} と OH^- が incongruent に溶出し、 C_3S 表面にシリカリッチ層を作るとするものである (Fig. 1-5⁽²¹⁾)。この層はマイナスの電価を持っており、この層に Ca^{2+} が吸着して電気2重層を形成する。この結果 C_3S とシリカリッチ層の境界付近では Type E の水和物が生成され、その外側にはシリカリッチ層、さらには界面2重層が存在することにより、 C_3S からの溶解速度は低下

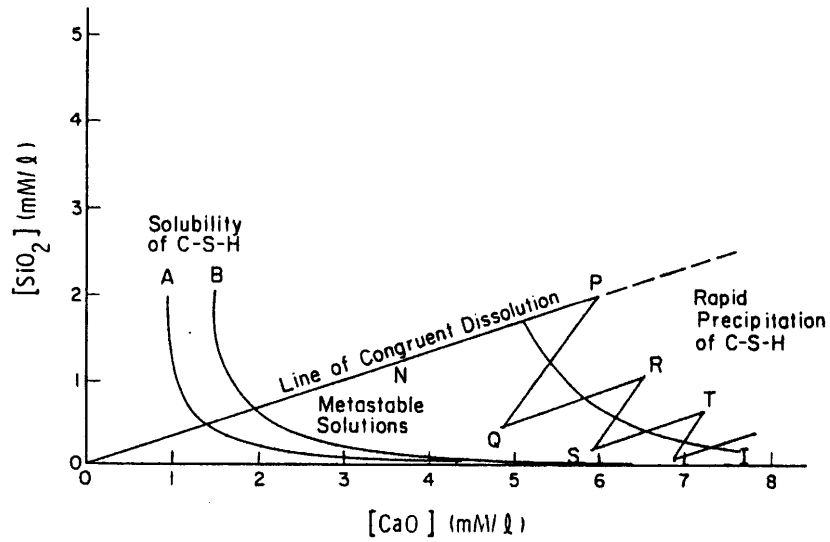


Fig. 1-4 Idealised representation of dissolution - precipitation processes in C_3S suspensions on the C - S diagram⁽²⁰⁾.

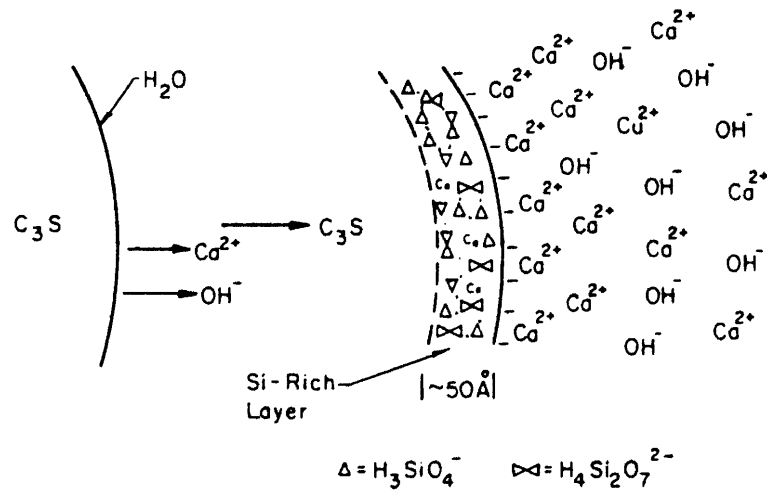


Fig. 1-5 Dissolution of C_3S to form a silica - rich layer⁽²¹⁾.

する。この考えは溶液中のシリケートアニオン濃度が低い点とも良い一致を示す。Glasser et al.⁽²²⁾は溶出が incongruent に、そしてトポクチックに行われるのであれば溶解-沈積過程は不要になるとし、また congruent dissolution ではシリカリッチ層の説明が困難になることから incongruent-dissolution を支持している。しかしながら、熱力学的には congruent dissolution の方がよい一致を示し、このため、Ca イオンやシリケートアニオンの存在効果について多くの検討が行われている^(4, 18, 23-26)もののはっきりした結論は得られておらず、混合型の反応が起こっているものと考えられる。

B) 中期水和

ステージⅢ - Acceleration period -

発熱をとめない反応は急速に進行する。反応律速による進行で、発熱はCHの成長とC₂Sの溶解に強い関係を持つ (Fig. 1-6⁽¹¹⁾)。またシリケートアニオンのポリメリゼーションが反応速度と大きく関わっていると考えられる⁽²²⁾。

ステージⅣ - Deceleration period -

C₂S表面に生成した水和物の厚みが増し、水の未水和物表面への拡散や、各イオンの生成結晶表面への拡散が阻害され、反応は反応律速から拡散律速へ移行する。

C) 後期水和

ステージⅤ - Diffusion period -

水和物の厚みが増し、水和物内の物質移動が反応速度を支配する (拡散律速)。水和物の密度は上昇し、CHの生成は継続する。水和物の構造に大きな変化はないが、シリケートアニオンのポリメリゼーションは進行する⁽²⁷⁻³⁰⁾。

1-1-2 生成ジェル (C-S-H) の構造

A) 形態・組織

1965年 Grudemo⁽³¹⁾によるC-S-Hの微構造が観察されて以来、多くの検討が行われてきた。Diamond⁽⁷⁾はSEM観察の結果から水和生成物を

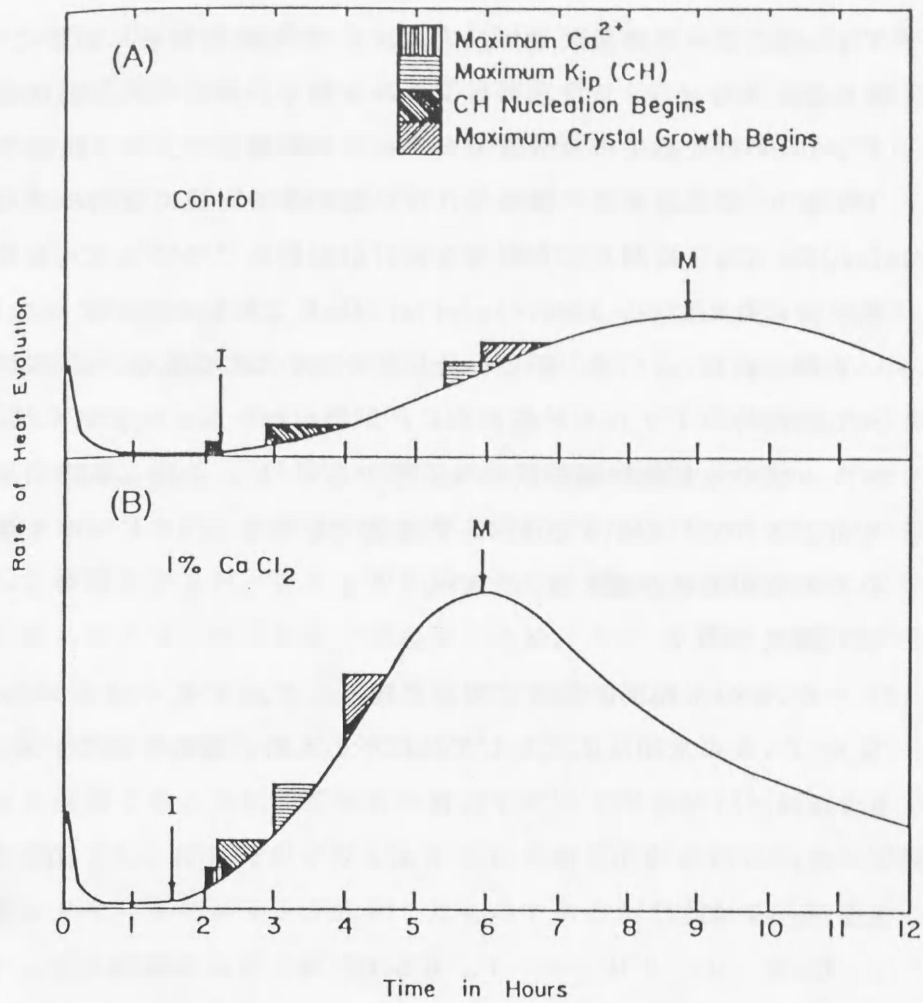


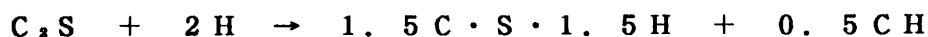
Fig. 1-6 Calorimeter curves for (A) control C_3S paste, and (B) $C_3S + 1\%$ $CaCl_2$ ($w/s = 1.0$). Correlation with solution analysis and crystal growth data. I and M represent end of induction period and maximum of second calorimetric heat peak, respectively⁽¹¹⁾.

Type I~IVに分類した。Type Iは水和初期に顕著にみられる繊維状水和物、Type IIは水和初期にみられるハニカム状、網状組織を有する。Type IIIは養生の充分進んだペーストに顕著で、より緻密な集合体であり、Type IVは顕著な外観を持たない緻密体で同様に養生の進んだペーストにみられる。C₂Sに関して同様な検討が行われ⁽³²⁻³⁴⁾、C₂Sとはほぼ一致した結果が得られている。Jennings et al.⁽³⁾もTEMを用いて同様な分類を行っているが、wet cell等の新しい分析法を用いることにより、試料の処理方法によって観察時のTypeが変わることが明らかとなった。例えば、乾燥によりハニカム状の水和物は繊維状になる等である⁽³⁾。これらの結果より、アモルファス相とされているType 0⁽³⁾を除き、Type I~IVは微視的には同じものである可能性が強くなっている⁽³⁵⁾。

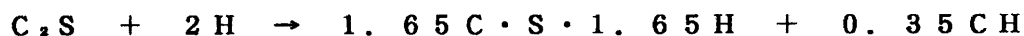
B) 組成

C₂Sの水和反応機構に関する報告はC₂Sに比べはるかに少ないが一般的なβ-C₂Sの水和反応式としては以下のものが報告されている。

Brunauer et al.⁽³⁶⁾



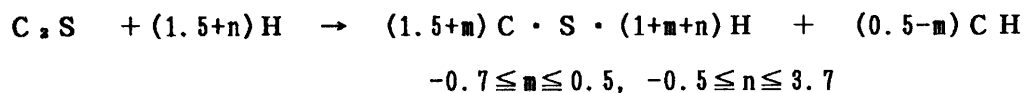
Kantro et al.⁽³⁷⁾



Fujii et al.⁽³⁸⁾



Lea⁽³⁹⁾



Kantro et al.⁽³⁷⁾は後に最終水和生成物のCa/Siが1.83になることを報告しており、Shibata et al.⁽⁴⁰⁾は水和は完了していないが、反応率約80%でCa/Si=2.0を示し、CHをほとんど共生しない水和物の存在することを示している。これらの報告はすべて高温固相反応合成β-C₂Sによる実験結果であり、合成条件によって生成する珪酸カルシウム水和物が広い組成範囲を持つことを示す。

C) 構造

セメントクリンカー鉱物から生成した珪酸カルシウム水和物 (C-S-H) は微視的には規則的な構造を有する⁽⁴¹⁾もののアモルファスに近く、構造解析に一般的なXRDは一つの傾向を示すのみで絶対的な武器にはならない。このため水和物中のシリケートアニオンをトリメチルシリル誘導体に変換 ($\text{SiOH} \rightarrow \text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$) して分離定量するTMS法 (trimethylsilylation) が開発された。Tamas et al.⁽²⁷⁾はこの方法を用いてC₂S、C₂S関連物質の水和挙動を明らかにした (Fig. 1-7)。これに続き、Bentur et al.⁽²⁸⁾、Mohan and Taylor⁽²⁹⁾、Hirljac et al.⁽³⁰⁾によってさらに詳細な検討が行われ、Fig. 1-8⁽³⁰⁾に示すように水和の進行にともなってモノマーからダイマーが、さらに多量体が生成する過程が明瞭になり、ダイマーは最大値を示した後減少するが、20~30年後でも依然40%程度存在していることなどが明らかとなった。さらに重要なことは、この多量体が直鎖で主にペンタマー (Si₅O₁₅) からなり、次に多量に含まれるのがオクタマー (Si₈O₂₅) らしいことが明らかになったことである^(29, 30)。

TMS法はこのように構造解析に有力な武器であるが、トリメチルシリル化には熟練を有し、サイドリアクションによる構造変化が常に大きな問題となる。またシリケートアニオンが水和したものであるかどうかを区別することが出来ないことも問題として上げられる。

1980年 Lippmaa⁽⁴²⁾が結晶性珪酸塩のシリケートアニオンの構造解析に²⁹Si MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance) が効果的に使用できることを示して以来、セメントの水和にも使われるようになった⁽⁴³⁻⁵¹⁾。この方法は試料の化学処理を必要とせずTMS法の問題を根本から解決するものであるが、得られる結果はTMS法によるものと異なり、シリケートアニオンの存在環境を示すものである。すなわち、得られた結果Q⁰~Q⁴は次のような結合状態を示す。

- Q⁰ : isolated tetrahedra
- Q¹ : end group tetrahedra
- Q² : middle group tetrahedra in chain
- Q³ : group in layers and on branching site
- Q⁴ : group belonging to three dimensional framework

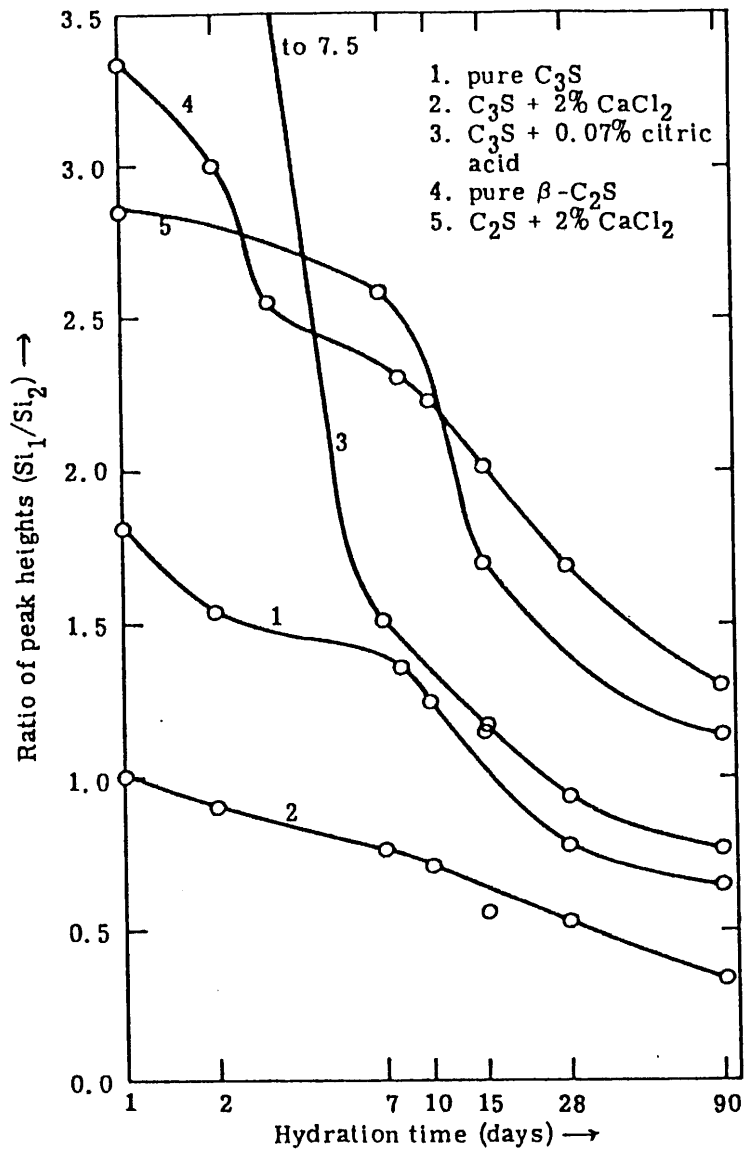


Fig. 1-7 Peak height ratios in chromatograms of silylated reaction product of C_3S and C_2S pastes, with and without admixtures, as a function of hydration time. Si_1 and Si_2 indicate monosilicate and disilicate respectively⁽²⁷⁾.

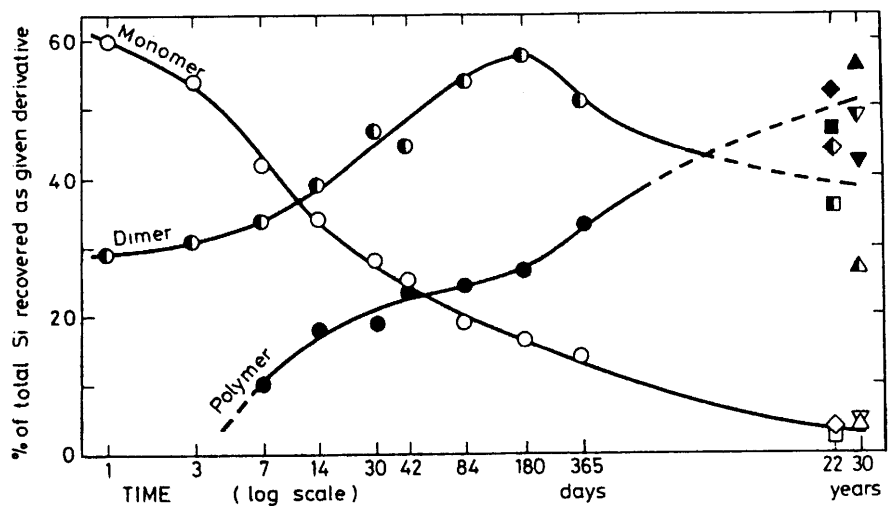


Fig. 1-8 Percentage of the total silicon in C_3S pastes recovered as monomer (open), dimer (half-open), and polymer (closed) by a trimethylsilylation method. Different shaped symbols denote different C_3S or alite specimens⁽²⁹⁾.

さらに、C P (Cross-polarization) M A S 法を使うことにより、T M S 法では不可能であったシリケートアニオンの水和状態を知ることが出来る。

Young⁽⁴⁸⁾や Rodger et al.⁽⁴⁹⁾はこの方法を用いて、異なった結論を導いているものの、C₂S 水和物に少量のプロトンを有するモノマーが存在することを報告している。

²⁹S i M A S N M R によるシグナルの定量性については Rodger et al.⁽⁴⁹⁾、Clayden et al.⁽⁴⁸⁾、Barnes et al.⁽⁴⁷⁾がこれを検討し、認めているものの詳細な報告はなく、現在のところ シリケートアニオンの縮合形式とその定性的な存在量に議論が集中しており、今後の課題を残している。さらに、N M R 法では、T M S 法によるようなシリケートアニオンのはっきりした縮合形式を決めることは現在のところ困難で、T M S 法と M A S N M R 法の併用が出来れば現時点では最も強力な武器となろう。

C-S-HはC a / S i およそ1.5で、外観的にも構造的にも異なるC-S-H (I) とC-S-H (II) に分けられることが Taylor et al.⁽⁵²⁾によって示された。100℃以下の比較的低温で合成可能な結晶性珪酸カルシウム水和物には アフィライト (afwillite (C₃S₂H₉))、1.4 nm トバモライト (tobermorite (C₃S₆H₁₁))、ジェナイト (jennite (C₃S₆H₁₁))がある。アフィライトは特殊な条件下でのみ合成可能⁽⁵³⁾とされており、これを除き、一般的な珪酸カルシウム水和物はジェナイト、1.4 nm トバモライトのどちらかに類似の構造を持つ可能性が示され、このうちC-S-H (I) は1.4 nm トバモライトに⁽⁵⁴⁾C-S-H (II) はジェナイトに近い⁽⁵⁵⁾ことが示された (Table 1-1⁽⁵⁶⁾)。

C-S-H (I) はC₂S、C₃Sの通常水和でW/Sの高い場合生成する、極めて薄い箔膜状の外観を呈し⁽⁵⁷⁾、C a / S i は0.8~1.5程度の間で変化し、C a / S i の上昇と共に結晶度は低下、底面間隔も小さくなる⁽⁵⁸⁾。

C-S-H (II) はβ-C₂Sのボトルハイドレーション⁽⁵⁶⁾、C₃SではW/Sを下げるにより得られる⁽⁵⁴⁾。外観は繊維を束ねた様相を呈し、C a / S i はC-S-H (I) より高く、2以下を示す。

C-S-HのXRDパターンは特徴的な3本のピーク - 0.30 nm、0.28 nm、0.18 nm - で代表される (Fig. 1-9⁽⁵⁹⁾)。これはCH層

Table 1-1 Crystal data for 1.4 - nm tobermorite, jennite and related phases⁽⁵⁶⁾.

Phase	1.4-nm tobermorite	C-S-H(I)	Jennite	C-S-H(II)
Molar ratios				
CaO	5	5	9	9
SiO ₂	5.5	5	6	5
H ₂ O	9	6	11	11
Pseudocell parameters				
<i>a</i> (nm)	0.5264	0.560	0.996	0.993
<i>b</i> (nm)	0.3670	0.364	0.364	0.364
<i>c</i> (nm)	2.797	2.5	2.136	2.036
α	90.0°	90.0°	91.8°	90.0°
β	90.0°	90.0°	101.8°	106.1°
γ	90.0°	90.0°	89.6°	90.0°
Lattice type				
	I	I	A	A
Z	1	1	1	1
<i>D_x</i> (kg m ⁻³)	2224	2250	2332	2350
Reference	F17, T5	T20, T5	G46, T5	G47, T5

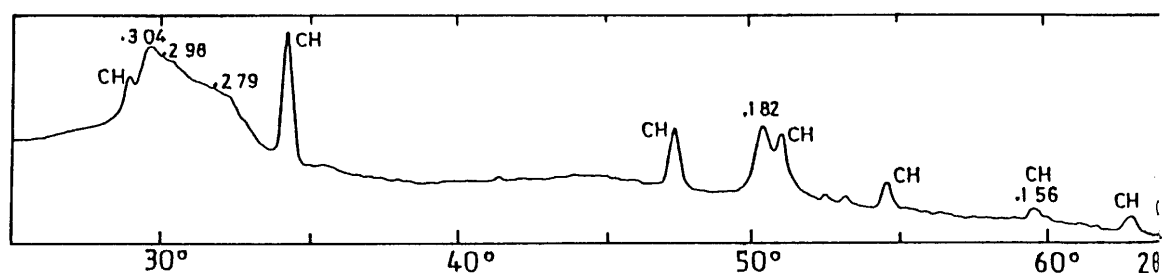


Fig. 1-9 X - Ray powder diffraction pattern of 22 - year - old β -C₂S paste (microdensitometer trace of Guinier photograph. Cu K α_1 radiation, $\lambda = 0.1540598$ nm)⁽⁵⁹⁾.

のカルシウムイオン、酸素イオンの繰り返し周期を示すと考えられ、C-S-Hのタイプによらずこのピークは観察される。シリケート4面体はCH層上でdrierkettenを形成していると考えられ、drierkettenのうちの2つの4面体(paired tetrahedron)はCaOシート(1.4nmトバモライト)、CaO₂シート(ジェナイト)の酸素を共有しており、残りの一つ(bridging tetrahedron)の4面体のはずれ方でC-S-Hチェーンの長さが決定される。すなわち、すべてはずれればC-S-Hはダイマーとなり、1つ毎にはずれればペンタマーとなる。これより、一つのチェーンを構成するシリケート4面体の個数は2、5、8、---(3n-1)で表現される^(65,66)(Fig. 1-10⁽⁶⁵⁾)。これらの結果はTMS法による結果⁽²⁹⁾と良い一致を示している。チェーンの長さが短くなれば電価バランスを保つためにCa/Siは上昇する。Taylorは1.4nmトバモライト、ジェナイトの構造を基に計算し、Fig. 1-11に示す関係を求め⁽⁶⁰⁾、Ca/Si=1.5に近いものは2つの構造を持つC-S-Hの混合物であるとしている。Ca/Siとチェーンの長さについてはGrutzeck et al.⁽⁶¹⁾、Stade et al.⁽⁶²⁻⁶⁴⁾他関連するいくつかの実験報告があり⁽⁶⁵⁻⁶⁷⁾、Taylorの報告と一致した傾向を示している。ただし、これらの報告はCa/Siがせいぜい1.3程度の比較的低いCa/Siでの検討であり、Ca/Si=1.5以上で同様の結果が得られるかどうかの詳細については明らかにされていない。

1-2 高活性C₂Sの研究

C₂Sの結晶構造に関しては1950年Bredig⁽⁶⁸⁾によって多形の存在が報告されて以来、多くの報告がある。存在する5つの多形とその関係についてはNiesel⁽⁶⁹⁾によりまとめられ、各々の結晶構造に関してはUdagawa et al.によってまとめられた⁽⁷⁰⁻⁷⁴⁾。Krivenによってまとめられたそれらの関係をFig. 1-12⁽⁷⁵⁾に示す。C₂Sは高温側からα、α'_H、α'_L、β、γの5つの多形を持ち、室温ではγ相が安定である。α-α'-α'_L-β間の転移は互いに可逆である。β→γ転移には約12%の体積変化をとめない、これにより一般的には粉化現象(dusting)が起こる。通常の高温固相反応合成によるポルトランドセメント中のC₂Sはそのほとんどがβ相、一部がα相として存在している

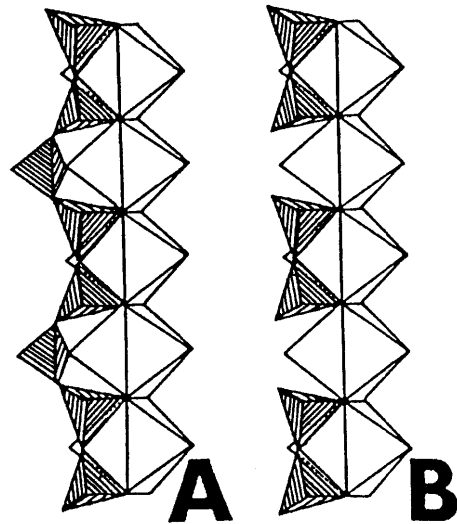


FIG. 4

(a) A dreierkette attached to a chain of linked CaO_6 octahedra.

(b) As in (a), but with omission of every third tetrahedron, to give a succession of Si_2O_7 groups.

Fig. 1-10 Silicate chain of the type present in 1.4 - nm tobermorite and jennite (dreierketten) and its structure changes to the C-S-H⁽⁵⁵⁾.

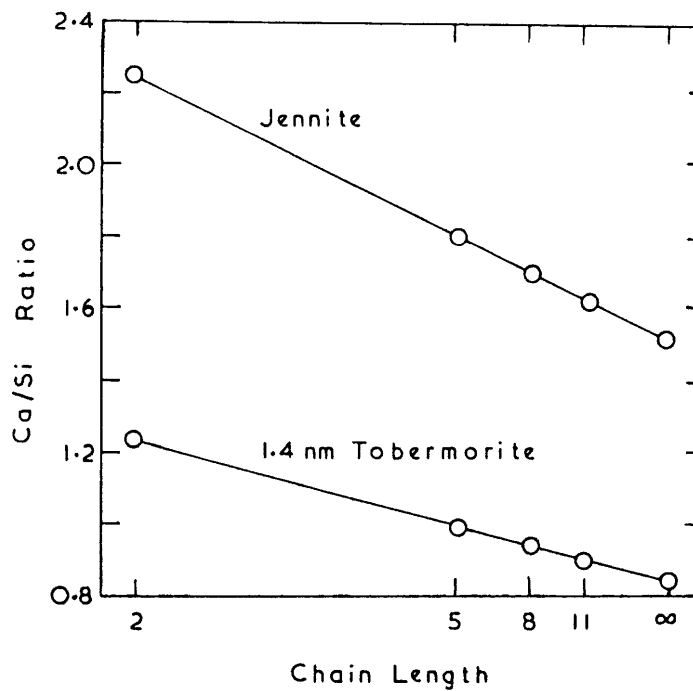


Fig. 1-11 Calculated Ca / Si ratio plotted against a function of chain length for jennite and 1.4 - nm tobermorite modified by omission of bridging tetrahedra⁽⁶⁰⁾.

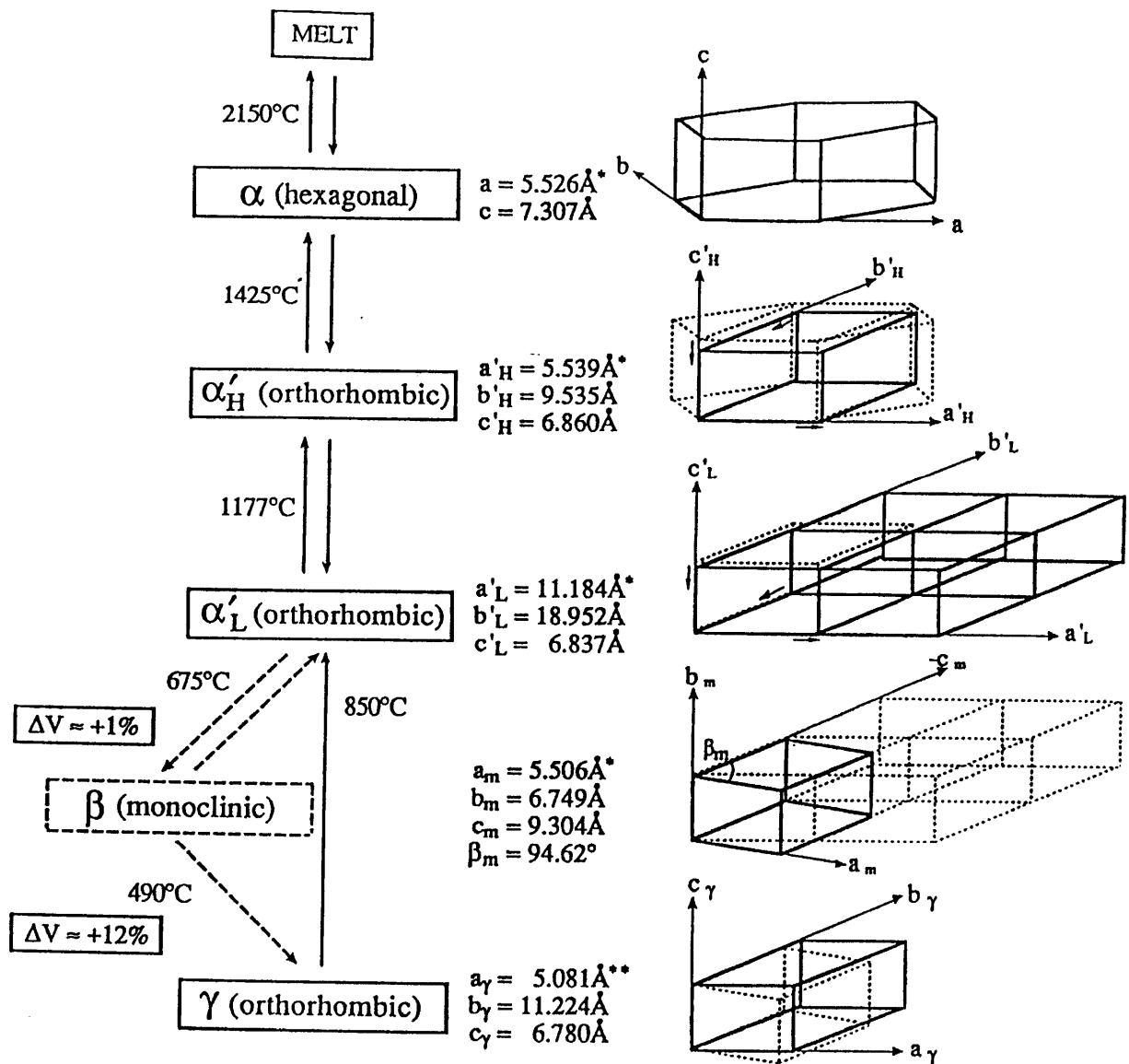


Fig. 1-12 Polymorphic transformation of $C_2S^{(75)}$.

(78)。

各相の水和速度は概して高温相ほど速いとされている⁽⁷⁷⁻⁸⁰⁾が、Suzuki et al.⁽⁸¹⁾、Bensted⁽⁸²⁾は養生時間によってこの関係が逆転すること、また Welch and Gutt⁽⁸³⁾は β 相が最も速いとしているなど報告によって大きく結果が異なっている。これは出発試料の合成方法、調整方法に起因するところが大きいものと思われる。ただ、 γ 相の水和速度が、他の高温相に比べ極度に遅いことはすべての報告に共通しており、水和速度に関する検討は β 相以上の高温相で行うべきであろう。

C_2S の高活性化はポルトランドセメント中の C_2S のほとんどが $\beta-C_2S$ であること、および現実的な合成のしやすさから $\beta-C_2S$ についての研究がほとんどである。

γ 相への転移を阻止し、 $\beta-C_2S$ を室温で安定化させるためにはいくつかの方法がある。最も一般的で、ポルトランドセメントの製造にも使われている方法は安定化剤の固溶である⁽⁸⁴⁻⁸⁹⁾。Pritts and Daugherty⁽⁸⁴⁾は置換イオンの電価(C)とイオン半径(R)の間に $C/R < 1$ または > 8.5 の関係が成り立つとき、 $\beta-C_2S$ を安定化できるとした。また、粒径の効果も大きく、粒径が小さいほど γ 相への転移は阻止できる⁽⁹⁰⁻⁹⁵⁾。そのほか、仮焼温度⁽⁹³⁻⁹⁵⁾、仮焼時間⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾、冷却速度^(94, 95)もかなりの影響を与える。Krivenはこのような転移が $\beta-C_2S$ 内に生じる双晶によって阻止され、双晶の形態そのものが阻止する程度を示すことを明らかにした^(75, 98)。

水和速度に及ぼす安定化剤の効果については多くの報告がある。Pritts and Daughertyは水和速度が C/R の値に反比例することを報告しているが、最も水和速度が速いのは、安定化剤を固溶しない場合であると結論している⁽⁸⁴⁾。同様な結論はShibata et al.⁽⁴⁰⁾によっても報告され、168日で約80%の水和が完了することを示しているが、その理由については触れられていない。この様に、少なくとも安定化剤を含まない純粋な $\beta-C_2S$ に高活性化の可能性が認められる。粒径の効果についての報告は少なく^(89, 99-102)、粒径が小さいほど(表面積が大きいほど)概して反応速度が速いことを示しているがその効果を明瞭に示しているものはない。これは機械的に粉碎される粒径が

自ずから制限され、実験範囲がせいぜい表面積 $0.2 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲に限定されるためと考えられ、さらに大きな表面積を有する $\beta\text{-C}_2\text{S}$ に拡散律速の問題は残るものの高活性化の可能性が考えられる。

このように不純物を含まない、表面積の大きな $\beta\text{-C}_2\text{S}$ に高活性化の可能性は認められるものの、既に述べた高温固相反応を中心とした合成方法では多くの解決すべき問題が山積しており、かなりの困難が予想される。加えて本研究の目的の一つである低温合成の可能性はほとんど無いと考えられる。

従来法以外の方法による活性化の報告はほとんど無い。Roy et al.⁽¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾ は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と colloidal SiO_2 の混合溶液を高温空气中 ($750 \sim 1050^\circ\text{C}$) に噴霧することにより、不純物を含まない、比表面積約 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の合成に成功した。合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の水和速度は高温固相反応によるものに比べ10倍以上も速いと報告している。Yang and Zhong^(106, 107) は出発原料であるライムとアエロジルを $\text{Ca}/\text{Si} = 2$ に調整し、 100°C で水熱処理した。この水和生成物を 950°C で加熱、脱水分解させて純粋な $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を合成した。この $\beta\text{-C}_2\text{S}$ は比表面積 $8.7 \text{ m}^2/\text{g}$ を有し、7日で40%、185日で86%の高い反応率を示す。Kriven and Young⁽¹⁰⁸⁾ は比表面積 $22 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を化学反応を用いて 900°C で合成し、水和が約2週間で終了することを報告している。

これらの方法は、従来の高温固相反応による高活性化の問題点を解決する画期的方法であり、一つの指針を示すものとして極めて重要であるものの、残念ながら水和挙動や高活性に関する詳細な検討はほとんど行われていない。また製造プロセスの点からすれば、Roy や Kriven の方法は現時点では採用困難であり、また Yang の方法では 100°C で生成する水和物の Ca/Si を2に近づけることは困難⁽¹⁰⁹⁾と考えられ、同時に生成する多量の CH の処理を行う必要がある。

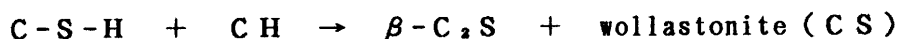
以上の点から、高活性 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ は不純物を含まず、比表面積の大きいことが必要条件であるが、さらに低温合成、製造プロセスの簡略化の点から検討すれば $\text{Ca}/\text{Si} = 2$ を有する珪酸カルシウム水和物の低温脱水分解反応を利用することが最も有利であると考えられる。

1-3 Ca/Si = 2 を有する珪酸カルシウム水和物の水熱合成と分解

CaO と SiO₂ を出発物質として水熱合成される珪酸カルシウム水和物には、大別して非晶質なものゝ結晶質のものが存在する。

A) 非晶質性珪酸カルシウム水和物

Mitsuda et al. ⁽¹⁰⁹⁾ は出発組成の Ca/Si を 0.4 ~ 3.0 まで変化させ、同時に水熱合成温度を 120 ~ 180 °C まで変化させた場合の生成 C-S-H について詳細な研究を行ない、Ca/Si = 2.0 以上では生成した C-S-H は必ず CH を共生し、C-S-H の Ca/Si が 1.7 以上にならないことを示した。また加熱により、Ca/Si = 1.3 以上の C-S-H は次のような分解反応を示し、



$\beta-C_2S$ は生成するものの、C-S-H の Ca/Si の上昇にともない、Ca/Si > 1.0 では Kalousek の報告と同様 ⁽¹¹⁰⁾ 反応終了温度も上昇することを明らかにした (Fig. 1-13 ⁽¹⁰⁹⁾)。

非晶質珪酸カルシウム水和物を出発物質とした場合、Ca/Si = 1.3 以上で $\beta-C_2S$ の合成は可能なものの、 $\beta-C_2S$ の収率を上げるためにはより高温が必要となり、また収率限界も Ca/Si = 1.7 以上は望めず、妥当な出発物質とは考えられない。

B) 結晶質珪酸カルシウム水和物

結晶質珪酸カルシウム水和物には Table 1-2 (Aluminosilicate を含む) ⁽¹¹¹⁾ に示すものが存在する。この中で Ca/Si = 2.0 を示し、水熱合成が比較的容易なものは デライト、 $\alpha-C_2S$ ハイドレート、ヒレブランダイトの 3 鉱物である。

デライト dellaitte (C₃S₃H)

Roy によって発見されたデライト (Roy's phase Y) は C₂S、ライム + 石英 等を出発物質にして水熱合成可能であるが、合成には 800 °C 以上、

1000 kgf/cm²以上の高温高圧を必要とする⁽¹¹³⁾。

加熱により、550℃、650℃付近の2段階の脱水反応を経てβ-C₂Sを生成する^(113, 114) (Fig. 1-14⁽¹¹³⁾)。合成方法により550℃付近の脱水反応は大きく変化するが、脱水前後で顕著な相変化は認められず、650℃以上でβ-C₂Sが生成されると考えられる。Glasser and Roy⁽¹¹⁵⁾はこの変化がトポクチックなものではないとして、この脱水過程を説明している。

α-C₂S ハイドレート α-C₂S hydrate (α-C₂SH)

1977年、初めて天然産のものがGross⁽¹¹⁵⁾により報告されたα-C₂SHは、C₂Sを出発物質に用い、140～180℃の飽和蒸気圧下で合成可能であるが反応速度は遅く、種結晶を加えることで反応を容易に進めることが可能となる⁽¹¹⁶⁾。またライム + シリシクアシドを出発物質に用いることにより180～200℃で容易に合成が可能である⁽¹¹⁷⁾。

Heller⁽¹¹⁸⁾は加熱により450℃で分解をはじめ、β-C₂Sを生成するとしているが、Gross⁽¹¹⁵⁾は470～480℃で吸熱反応を起こし、880～890℃で発熱反応を起こし、800℃で加熱したものはβ-C₂Sであったことを報告している。これらの報告は少なくとも450～800℃の間でβ-C₂Sが生成することを示しているものの正確な生成温度は不明である。ライム + シリシクアシドを用いた筆者らの合成試験の結果⁽¹¹⁷⁾、Heller⁽¹¹⁸⁾が示したとほぼ同様の構造を有するα-C₂SHが2時間で水熱合成可能で、加熱により900～1000℃でβ-C₂Sを生成することを明らかにした。Fig. 1-15に結果を示す。加熱により約390～490℃で脱水によると思われる急激な吸熱反応をとめない、α-C₂SHは分解を起こす。この挙動はGross、Hellerの報告と良い一致を示す。さらに加熱により、900～1000℃でβ-C₂Sが生成するが、分解からβ-C₂Sの生成までに未同定の相が存在することが明らかとなり、この相の存在が過去の報告を曖昧にさせた原因ではないかと考えている。現在未同定相の検討を行っているが、XRDパターンでは比較的West⁽¹²⁰⁾の報告したLi-C₂Sに近い (Fig. 1-16) もの、²⁹Si NMRではH-Si-O-、Si-O-の2つのQ¹構造を有することが明らかとなり (Fig. 1-17)、また水和特性も高いことから、新しい相である可能性も

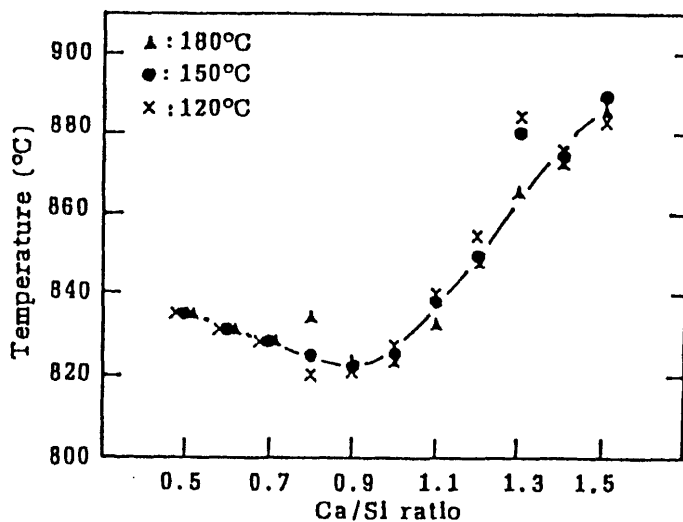


Fig. 1-13 Effect of Ca / Si ratio of C-S-H (prepared at 120 - 180° C) on exotherm of DTA⁽¹⁰⁹⁾.

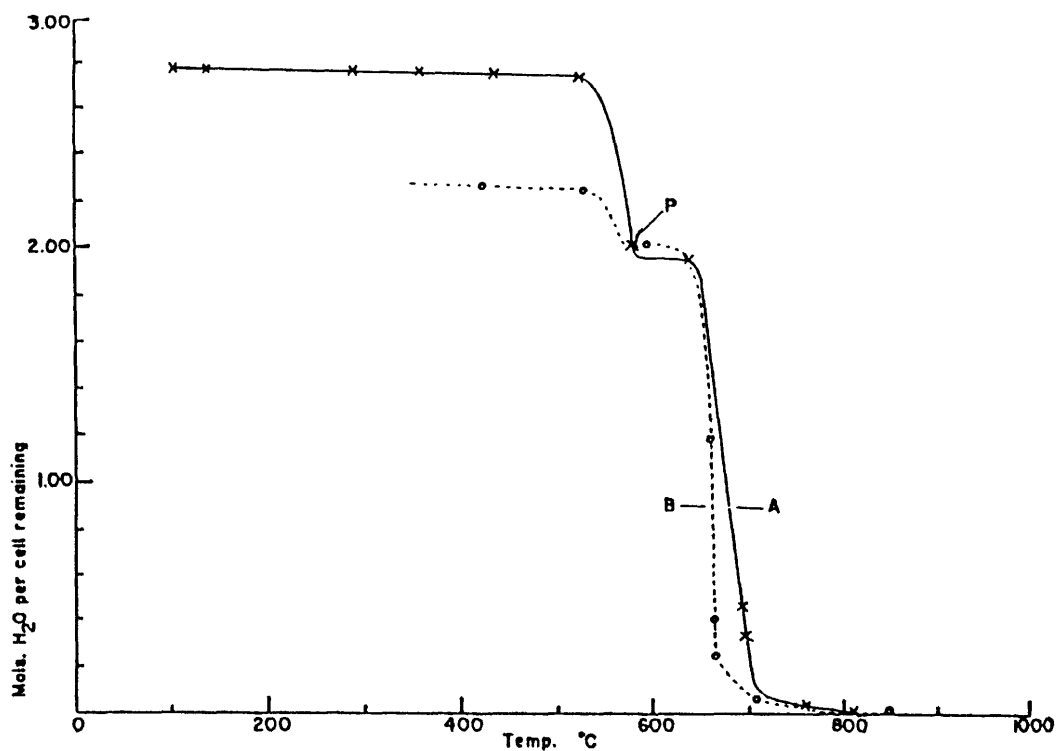


Fig. 1-14 Dehydration curves of Phase Y. (A and B show different preparation conditions)⁽¹¹³⁾

Table 1-2 Hydrothermally produced calcium silicates, aluminosilicates and related phases⁽¹¹¹⁾.

<i>Wollastonite Group</i>		
Nekoite	$C_3S_6H_8$	$3CaSi_2O_5 \cdot 8H_2O$
Okenite	$C_3S_6H_6$	$3CaSi_2O_5 \cdot 6H_2O$
Xonotlite	C_6S_6H	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$
Wollastonite	CS	$CaSiO_3$ (B-)
Foshagite	C_4S_3H	$Ca_4(SiO_3)_3(OH)_2$
Hillebrandite	C_2SH	$Ca_2(SiO_3)(OH)_2$
<i>Tobermorite Group</i>		
14 Å Tobermorite	$C_5S_6H_9$	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2) \cdot 8H_2O$
Tacharanite	$C_{12}AS_{18}H_{18}$	$Ca_4(Si_6O_{18}H_2)A_{x2}B \cdot 5H_2O$ (?)
11 Å Tobermorite	$C_5S_6H_5$	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2) \cdot 4H_2O$
10 Å Tobermorite	$\sim C_5S_4H_5$ (?)	(?)
9 Å Tobermorite	C_5S_6H	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2)$
C-S-H(I)	$C_5S_{4-6}H_x$ (?)	Complex: $(SiO_3)_x$ and Si_2O_7 (?)
<i>Jennite Group</i>		
Jennite	$C_9S_6H_{11}$	$Ca_9(Si_6O_{18}H_2)(OH)_8 \cdot 6H_2O$
Metajennite	$C_9S_6H_7$	$Ca_9(Si_6O_{18}H_2)(OH)_8 \cdot 2H_2O$
C-S-H(II)	$C_9S_{4-6}H_x$	Complex: $(SiO_3)_x$ and Si_2O_7
<i>Gyrolite Group</i>		
Gyrolite	$C_2S_3H_{-2}$	$Ca_8(Si_4O_{10})_3(OH)_4 \cdot 6H_2O$
Truscottite	$C_7S_{12}H_{-3}$	$Ca_7(Si_4O_{10})(Si_8O_{19})(OH)_4 \cdot 7H_2O$
Reyerite	(N.K) $C_{14}S_{22}AH_{-8}$	Substituted truscottite
Z-Phase (Assarsson)	$\sim CS_2H_2$	$Ca(Si_2O_5) \cdot 2H_2O$ (?)
<i>γ-C₂S Group</i>		
Kilchoanite	C_3S_2	$Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$
C_8S_5	C_8S_5	$Ca_8(SiO_4)_2(Si_3O_{10})$
Calciochondrodite	C_5S_2H	$Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$
<i>Other Calcium Silicate Phases</i>		
"3.15 Å Phase"	$\sim C_4S_5H$	(?)
Suolunite	CSH	$Ca_2(Si_2O_7H_2) \cdot H_2O$
Rosenhahnite	C_3S_3H	$Ca_3(Si_3O_{10}H_2)$
Afwillite	$C_3S_2H_3$	$Ca_3(SiO_4H)_2 \cdot 2H_2O$
Killalaite	$\sim C_{3.2}S_2H_{0.8}$	$Ca_{3.2}(Si_2O_7H_{0.6})(OH)$
α -C ₂ S Hydrate	C_2SH	$Ca_2(SiO_4H)(OH)$
Dellaite	C_6S_3H	$Ca_6(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_2$
Tricalcium silicate hydrate	$C_6S_2H_3$	$Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6$
<i>Other High-Temperature Cement Phases</i>		
Scawtite	$C_7S_6CH_2$	$Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$
Fukalite	C_4S_2CH	$Ca_4Si_2O_6(OH, F)_2(CO_3)$
Pectolite	NC_4S_6H	$NaCa_2(Si_3O_9H)$
Rustumite	$C_9S_5H \cdot CaCl_2$	$Ca_{10}(SiO_4)(Si_2O_7)_2(OH)_2Cl_2$
Hexagonal CAS ₂	CAS ₂	$Ca(A_{x2}Si_2O_8)$
Stratlingite	C_2ASH_8	$[Ca_2A_2(OH)_6][A_xSiO_5H_2] \cdot 4H_2O$
Bicchulite	C_2ASH	$Ca_2(A_{x2}SiO_6)(OH)_2$
Hydrogarnet	$C_3(A, F)(H_6, S_3)$	$Ca_3[A_{x2}, Fe]_2[(SiO_4), (OH)_4]_3$

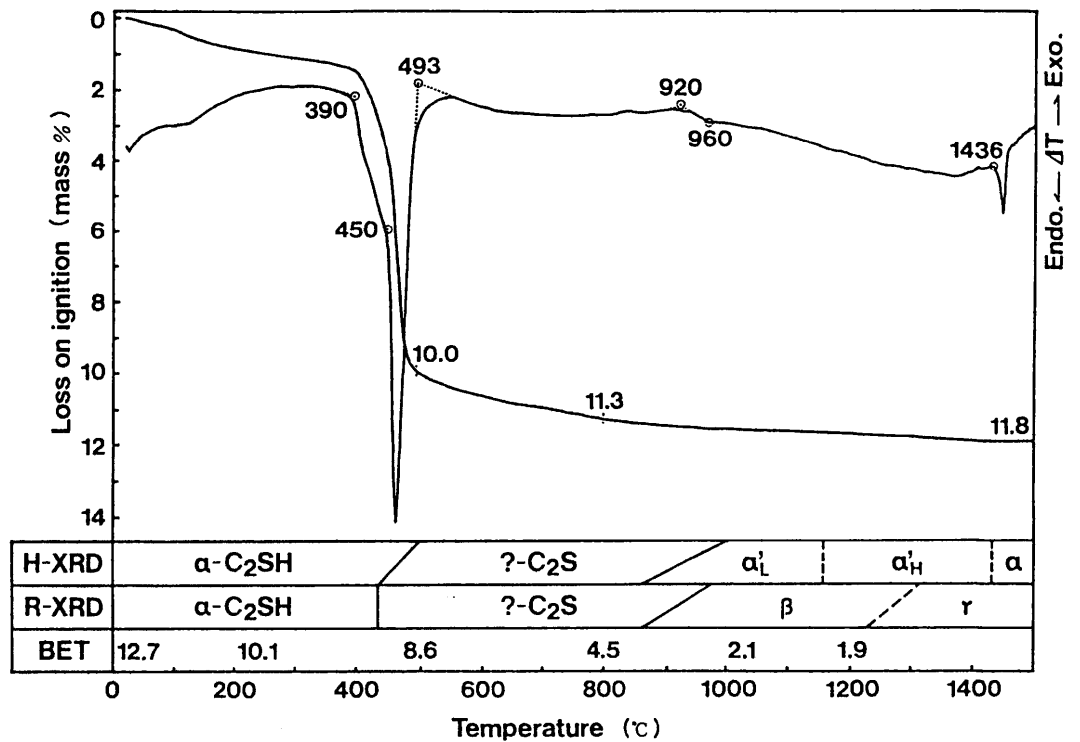


Fig. 1-15 Decomposition behavior of α -C₂SH measured by TGA - DTA, XRD and BET. H - XRD shows the results from high temp. XRD. Phases and specific surface area were also analysed by XRD (R - XRD) and BET at room temp. respectively⁽¹¹⁷⁾.

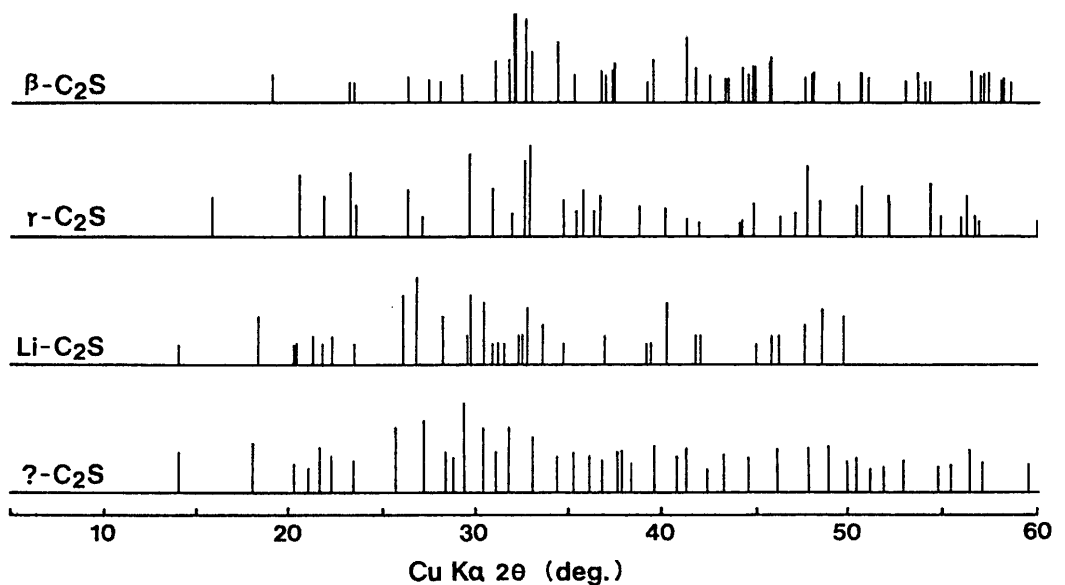


Fig. 1-16 XRD pattern of unknown phase prepared from decomposition of α -C₂SH⁽¹¹⁷⁾.

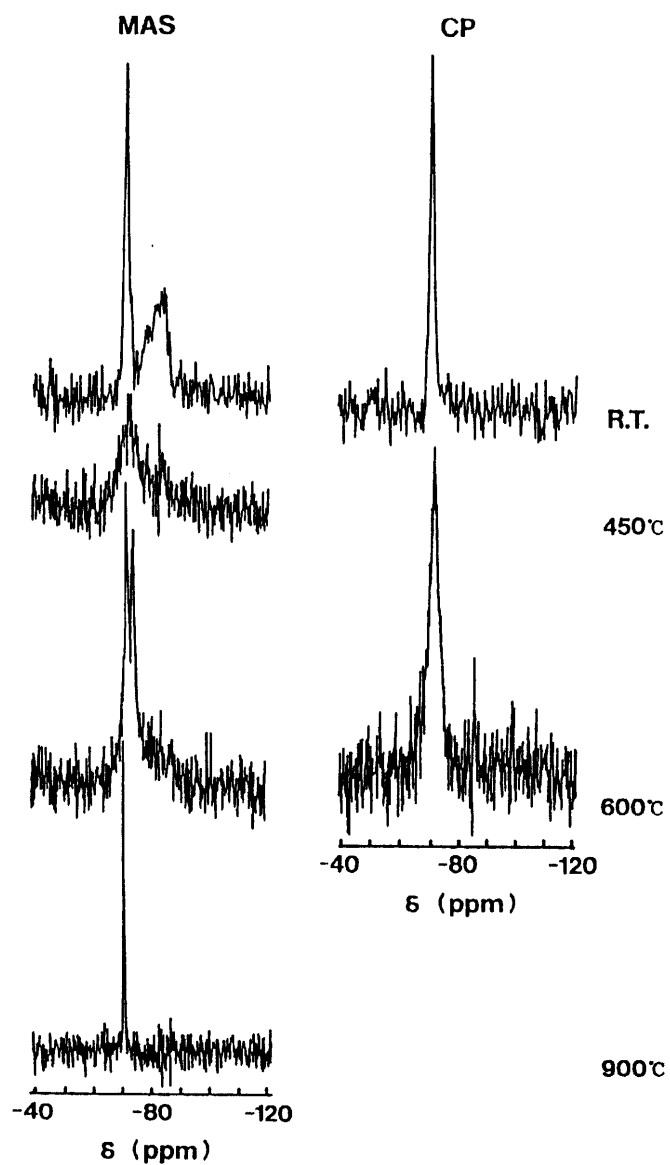


Fig. 1-17 Variation of NMR signals (MAS NMR and CP MAS) with decomposition of $\alpha\text{-C}_2\text{SH}^{(117)}$.

高い。

hillebrandite (C₂SH)

ヒレブランドイトは1908年 Wright⁽¹²¹⁾によって初めて Mexico 産のものが記載されている。結晶は繊維状で箒の様に束ねられた様相を呈する⁽¹²²⁾。Heller⁽¹²³⁾はこの試料を用いて unit cell を明らかにし、Grudemo⁽¹²²⁾は電子線回折によって0.73 nmの繰り返し周期が認められることを示した。この周期は drierketten と考えられ、格子の大きさから、2重鎖構造と考えられたこともあった⁽¹²⁴⁾が、Lippmaa et al.⁽⁴²⁾による²⁹Si NMRを用いた研究から単鎖構造を有することが明らかになった。詳細な構造については現在のところ明らかにされていない。

合成は比較的低温で可能であるが、合成の可否については大きく意見が分かれている。Assarsson⁽¹²⁵⁾はシリカ + ライムから160℃、7日で水熱合成可能としており、Kalousek et al.⁽¹²⁶⁾は出発物質の影響が大きく、同様に Bell et al.⁽¹²⁷⁾はC₂S + シリシクアシドからのみ200℃、7日で合成可能としている。また、Funk⁽¹¹⁶⁾は、種々の出発物質、合成条件でも合成が不可能であったと報告している。Heller and Taylor⁽¹²¹⁾はβ-C₂Sを用いて140℃、166日で水熱合成可能とし、合成の困難さが140℃ではβ-C₂S → α-C₂SH → ヒレブランドイトと遅いながらも進行するのに比べ、160℃ではβ-C₂Sがγ-C₂SHのような準安定相を作るためヒレブランドイトに容易に変化しない可能性を指摘している。一方、Mitsuda and Banno⁽¹²⁸⁾はライム + 石英からCa/Si = 1.5の出発組成でも合成可能で、165～200℃ではヒレブランドイト + 偽珪灰石、250℃ではヒレブランドイト + フォサジャイトの共生関係を示し、Ca/Si = 2.0以上では180℃以上で容易に合成できることを報告している⁽¹⁰⁹⁾。以上の結果より、200℃程度で合成可能と考えられるがその安定合成条件についてはさらに詳細な検討が必要である。

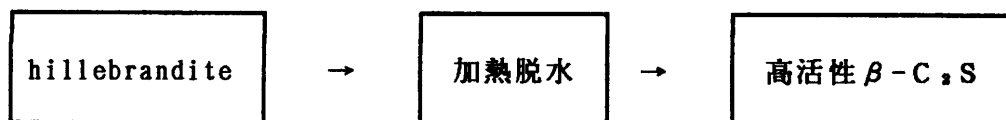
加熱分解に関しては Toropov et al.⁽¹²⁹⁾の報告があり、非晶質相を経由して、520～540℃で脱水分解が起こり、β-C₂Sが生成することを明らかにしている。

以上、各鉱物の合成、分解に関する従来の報告をまとめたが、このうち、合成が比較的低温で可能であり、加熱分解によって低温で直接 β - C_2S の合成が可能なのはヒレブランドイトであると考えられる。

1-4 研究目的とその方針

本研究の目的は β - C_2S の高活性化を低温で発現させ、その水和機構や生成ジェルの構造を明らかにすることにある。

β - C_2S の高活性化を発現させるためには、 β - C_2S が不純物を含まず、大きな比表面積を有する必要がある。さらに、低温で β - C_2S を合成するためには、水熱法（オートクレーブ処理）による珪酸カルシウム水和物の合成とその加熱脱水分解反応が最適である。また、対象とする珪酸カルシウム水和物はヒレブランドイトが最も適していることから、次に示す方法により合成実験を行うこととした。



さらに、合成された β - C_2S の水和特性と生成ジェルについて従来の報告と比較検討を行い、高活性化のメカニズムについて検討を行うこととした。

研究の詳細な指針は以下のようなものである。

第1章 緒論

水和機構や生成ジェルの構造について従来の報告をまとめ、解決されていない問題点を明らかにする。さらに本研究の目的である高活性化について従来の報告をまとめ、高活性化の基本的考えを明瞭にする。また高活性化を低温で発現させるための具体的な手段を考察し、高活性低温合成 β - C_2S の可能性について研究方向を明らかにする。

第2章 hillebranditeの合成

ヒレブランタイトの安定合成条件 - 出発物質、反応温度、反応時間 - を明らかにし、合成されたヒレブランタイトの物性についても検討を加える。

第3章 ヒレブランタイトの加熱分解 (β - C_2S の合成)

ヒレブランタイトの加熱分解による β - C_2S の生成過程について検討し、その分解機構を明らかにする。

第4章 β - C_2S の水和 - 室温水和 -

合成された β - C_2S の25℃での水和挙動について検討する。特にW/Sが水和速度や成形体強度に及ぼす影響についてこれを明らかにし、さらにC-S-Hの構造についても検討を加える。

第5章 β - C_2S の水和 - 水和温度の影響 -

合成された β - C_2S の80℃までの水和挙動について検討する。特に従来から言われている拡散律速による反応の進行が高活性 β - C_2S においても成立するかどうかについて検討し、さらに養生温度が及ぼすC-S-Hの構造変化についても検討する。

第6章 β - C_2S の水和 - 比表面積の影響 -

高活性化の一因子である比表面積の効果について高活性 β - C_2S 、高温合成 β - C_2S (従来法)の比表面積を変化させ検討する。さらにこの検討を通じ、比表面積以外の高活性化に及ぼす因子についても検討を加える。

第7章 β - C_2S の水和 - ボールミル水和 -

合成された β - C_2S のボールミル水和により、従来から報告されているアフィライトの合成が可能か、また比表面積の変化が水和生成物およびその構造に与える影響について高温合成 β - C_2S と比較検討する。またこれらの結果から水和時のシリケートアニオンの構造変化の過程を考察する。

第8章 C-S-Hの加熱分解

合成された β - C_2S の水和によって生成した $C-S-H$ の加熱分解 \rightarrow β - C_2S 生成過程について検討し、ヒレブランドイトの加熱分解過程との違いを明らかにする。

第9章 ヒレブランドイトから合成した β - C_2S の水和機構
高活性 β - C_2S の水和機構について、提案する。

第10章 総括
第9章までの研究結果を総括する。

参考文献

1. R.Kondo and S.Ueda, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 5th, 11, 203 (1969)
2. R.Kondo and M.Daimon, J. Am. Ceram. Soc., 52, [9], 503 (1969)
3. I.Jawed, J.Skalny and J.F.Young, P240, in Structure and Performance of Cements, Edited by P.Barnes, Applied Science Publishers, Essex, UK, 1983
4. M.E.Tadros, J.Skalny and R.S.Kalyoncu, J. Am. Ceram. Soc., 59, [7/8], 344 (1976)
5. M.Regourd, J.H.Tomassin, P.Baillif and J.C.Touray, Cem. Concr. Res., 10, 223 (1980)
6. D.Menetrier, I.Jawed, T.S.Sun and J.Skalny, Cem. Concr. Res., 9, 473 (1979)
7. S.Diamond, Hydraulic Cement Pastes, P2, Cement and Concrete Association, Slough, UK, 1976
8. H.M.Jennings and B.J.Dalgleish and P.L.Pratt, J. Am. Ceram. Soc., 64, [10], 567 (1981)
9. I.Jawed, J.Skalny and J.F.Young, see Ref.3, P247
10. I.Odler and H.Dorr, Cem. Concr. Res., 9, 277 (1979)
11. J.F.Young, H.-S.Tong and R.L.Berger, J. Am. Ceram. Soc., 60, [5/6], 193 (1977)
12. P.Barret, D.Menetrier and D.Bertrandie, Rev. int. Htes Temp. et Refract., 14, 127 (1977)
13. J.M.Bukowski and R.L.Berger, Cem. Concr. Res., 9, 57 (1979)
14. H.K.Stein, il Cemento, 1, 3 (1977)
15. J.N.Maycock, J.Skalny and P.Kalyoncu, Cem. Concr. Res., 4, 835 (1974)
16. P.Fierens and J.P.Verhaegen, Cem. Concr. Res., 6, 287 (1976)
17. H.N.Stein and J.M.Stevens, J. Appl. Chem., 14, 338 (1964)
18. P.Barret, D.Menetrier and B.Cottin, Cem. Concr. Res., 7, 61 (1977)

19. P.Barret, D.Menetrier, D.Bertrandite and M.Regourd, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, 11, 279 (1980)
20. I.Jawed, J.Skalny and J.F.Young, see Ref.3, P250
21. J.Skalny and J.F.Young, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, 11-1/3 (1980)
22. L.S.Dent Glasser, E.E.Lachowski, K.Mohan and H.F.W.Taylor, Cem. Concr. Res., 8, 733 (1978)
23. J.F.Young, Cem. Concr. Res., 2, 415 (1972)
24. J.B.Boyer and R.L.Berger, J. Am. Ceram. Soc., 63, [11/12], 675 (1980)
25. C.J.Goodbrake, J.F.Young and R.L.Berger, J. Am. Ceram. Soc., 62, [9/10], 488 (1979)
26. D.Menetrier, I.Jawed and J.Skalny, Silic. Ind., 45, [12], 243 (1980)
27. F.D.Tamas, A.K.Sarkar and D.M.Roy, Conf. Hydraul. Cem. Pastes, 55 (1976)
28. A.Bentur, R.L.Berger, J.H.Kung, N.B.Milestone and J.F.Young, J. Am. Ceram. Soc., 62, [7/8], 362 (1979)
29. K.Mohan and H.F.W.Taylor, Cem. Concr. Res., 12, 25 (1982)
30. J.Hirljac, Z.-Q.Wu and J.F.Young, Cem. Concr. Res., 13, 877 (1983)
31. A.Grudemo, in The Microstructures of Cement Gel Phases, P138, Edited by A.Grudemo, Transaction of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1965
32. D.Menetrier, D.K.McNamara, I.Jawed and J.Skalny, Cem. Concr. Res., 10, 107 (1980)
33. K.Fujii and W.Kondo, J. Am. Ceram. Soc., 62, [3/4], 161 (1979)
34. J.F.Young and H.-S.Tong, Cem. Concr. Res., 7, 627 (1977)
35. H.F.W.Taylor, in Cement Chemistry, P133, Edited by H.F.W.Taylor, Academic Press, London, UK, 1990

36. S. Brunauer and S. A. Greenberg, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 4th, I, 135 (1960)
37. D. L. Kantro, S. Brunauer and C. H. Weise, J. Phys. Chem., 66, 1804 (1962)
38. F. M. Lea, in The Chemistry of Cement and Concrete, P727, Edited by F. M. Lea, Edward Arnold, London, UK, 1970
39. D. Kantro and C. W. Weise, J. Am. Ceram. Soc., 62, [11/12], 621 (1979)
40. S. Shibata, K. Kishii, K. Asaga, M. Daimon and P. R. Shrestha, Cem. Concr. Res., 14, 323 (1984)
41. H. Uchikawa, S. Uchida and Y. Mihara, il Cemento, 75, [2], 59 (1978)
42. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A. -R. Grimmer, J. Am. Chem. Soc., 102, [15], 4889 (1980)
43. E. Lppmaa, M. Magi, M. Tarmak, W. Weiker and A. R. Grimmer, Cem. Concr. Res., 12, 597 (1982)
44. S. A. Rodger, G. W. Groves, N. J. Clayden and C. M. Dobson, J. Am. Ceram. Soc., 71, [2], 91 (1988)
45. N. J. Clayden, C. M. Dobson, G. W. Groves, C. J. Hayes and S. A. Rodger, Br. Ceram. Proc, 35, 55 (1984)
46. J. R. Barnes, A. D. H. Clague, N. J. Clayden, C. M. Dobson, C. J. Hayes, G. W. Groves and S. A. Rodger, J. Mater. Sci. Let., 4, [10], 1293 (1985)
47. J. F. Young, J. Am. Ceram. Soc., 71, [3], C-118 (1988)
48. N. J. Clayden, C. M. Dobson, C. J. Hayes and S. A. Rodger, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 21, 1396 (1984)
49. S. U. Al-Dulaijan, G. Parry-Jones, A. J. Al-Tayyib and A. I. al-Mana, J. Am. Ceram. Soc., 73, [3], 736 (1990)
50. G. Parry-Jones, A. J. Al-Mana, Cem. Concr. Res., 18, 229 (1988)
51. J. Hjorth, J. Skibsted and H. J. Jakobsen, Cem. Concr. Res., 18, 789 (1988)
52. H. F. W. Taylor, see Ref. 35, P142

53. D.L.Kantro, S.Brunauer and C.H.Weise, *J. Colloid Sci.*, 14, 363 (1959)
54. H.F.W.Taylor, *J. Chem. Soc.*, 3682 (1950)
55. J.A.Gard and H.F.W.Taylor, *Cem. Concr. Res.*, 6, 667 (1976)
56. H.F.W.Taylor, see Ref.35, P143
57. A.Grudemo, see Ref.30, P146
58. H.F.W.Taylor, see Ref.35, P146
59. K.Mohan and H.F.W.Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, [12], 717, (1981)
60. H.F.W.Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [5], 464 (1986)
61. M.Grutzeck, A.Benesi and B.Fanning, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, [4], 665(1989)
62. H.Stade and W.Wieker, *Z. anorg. allg. Chem.*, 466, 55 (1980)
63. H.Stade, *Z. anorg. allg. Chem.*, 470, 69 (1980)
64. H.Stade, A.-R.Grimmer, G.Engelhardt, M.Magi and E.Lippmaa, *Z. anorg. allg. Chem.*, 528, 147 (1985)
65. W.Weiker, A.-R.Grimmer, A.Winkler, M.Magi, M.Tarmak and E.Lippmaa, *Cem. Concr. Res.*, 12, 333 (1982)
66. S.Komarneni, R.Roy and D.M.Roy, *Cem. Concr. Res.*, 15, 723 (1985)
67. S.Komarneni, D.M.Roy, C.A.Fyfe and G.J.Kennedy, *Cem. Concr. Res.*, 17, 891 (1987)
68. M.A.Bredig, *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 188 (1950)
69. K.Niesel, *Silic. Ind.*, 37, 136 (1972)
70. S.Udagawa, K.Urabe, T.Yano, K.Takada and M.Natsume, *Cem. Assoc. Jpn. Rev.*, 33, 35 (1979)
71. S.Udagawa and K.Urabe, *Cem. Assoc. Jpn.*, 32, 31 (1978)
72. S.Udagawa, K.Urabe, T.Yano and M.Natsume, *J. Jpn. Ceram. Soc.*, 88, 285 (1980)
73. K.Urabe, T.Yano, A.Iwai, S.Udagawa and H.Ikawa, *Cem. Assoc. Jpn.*, 36, 27 (1982)

74. S.Udagawa, K.Urabe and T.Yano, Proc. 34th Gen. meet. Cem. Assoc. Jpn., 37 (1980)
75. W.M.Kriven, J. Am. Ceram. Soc., 71, [12], 1021 (1988)
76. 小野吉雄, 学位論文(東京大学), 107 (1963)
77. 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義昭, セメント技術年報, 17, 64 (1963)
78. Y.Ono, S.Kawamura and Y.Soda, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 5th, I, 275 (1969)
79. M.Y.Bikbaou, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 6th, II, 76 (1974)
80. I.Jelenic, A.Bezjac and M.Bujan, Cem. Concr. Res., 8, 173 (1978)
81. K.Sizuki, S.Itoh, S.Shibata and N.Fujii, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, II, 47 (1979)
82. J.Bensted, Cem. Concr. Res., 9, 97 (1979)
83. J.H.Welch and W.Gutt, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 4th, I, 59 (1962)
84. I.M.Pritts and K.E.Daugherty, Cem. Concr. Res., 6, 783 (1976)
85. H.E.Schwiete, W.Kronert and K.Deckert, Zem. -kalk-Gips., 21, 359 (1968)
86. K.Suzuki and I.Hira, 窯業協会誌, 78, 189 (1970)
87. D.K.Smith, A.J.Majumdar and F.Orday, J. Am. Ceram. Soc., 44, 405 (1961)
88. 鈴川論一, 佐々木孝治, セメント技術年報, 13, 24 (1959)
89. 佐々木孝治, 鈴川論一, セメント技術年報, 15, 23 (1961)
90. N.Yannaquis and A.Guinier, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 4th, I, 21 (1962)
91. M.Regourd and A.Guinier, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 6th, I (1974)
92. N.Yannaquis and A.Guinier, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 82, 126 (1959)
93. K.Niesel, Silic. Ind., 37, [5], 136 (1972)

94. C.Chromy, Zem. -Kalk-Gips., 8, 383 (1970)
95. M.Gawlicki and W.Nocum-Wczelik, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, II, 161 (1980)
96. 柴田純夫, 岸和博, 浅賀喜与志, 大門正機, 窯業協会誌, 91, [11], 497 (1983)
97. 柴田純夫, 岸和博, 浅賀喜与志, 大門正機, 窯業協会誌, 92, [2], 71 (1984)
98. W.M.Kriven, Mater. Sci. Eng., A127, 249 (1990)
99. A.Bezjak, Cem. Concr. Res., 10, 553 (1980)
100. M.Regourd, H.Hornain and B.Mortureux, Cim. Betons Platres Chaux, 712, 137 (1978)
101. J.H.Taplin, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 4th, I, 263 (1962)
102. P.W.Brown, E.Franz, G.Frohnsdorff and H.F.W.Taylor, Cem. Concr. Res., 14, 257 (1984)
103. D.M.Roy and S.O.Oyefesobi, J. Am. Ceram. Soc., 60, [3/4], 178 (1977)
104. D.M.Roy and T.P.O'Holleran, il Cemento, 75, [3], 337 (1978)
105. S.O.Oyefesobi and D.M.Roy, Cem. Concr. Res., 7, 95 (1977)
106. N.Yang and B.Zhong, J. Chinese Silicate Soc., 10, [2], 161 (1982)
107. N.Yang, 名古屋工業大学窯業技術研究施設年報, 16, 51 (1989)
108. Our private discussion
109. T.Mitsuda, S.Kobayakawa and H.Toraya, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 8th, III, 173 (1986)
110. G.L.Kalousek, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 3rd, 296 (1954)
111. H.F.W.Taylor and D.M.Roy, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, II, 2-1 (1980)
112. D.M.Roy, J. Mineral. Soc. Am., 43, [11/12], 1009 (1958)
113. L.S.Dent Glasser and D.M.Roy, Am. Mineral., 44, 447 (1959)
114. L.S.Dent Glasser, H.Funk, W.Hilmer and H.F.W.Taylor, J. Appl. Chem., 11, 186 (1961)

115. S.Gross, in The Mineralogy of The Hatrurim Formation, Israel, P53,
Edited by S.Gross, Geological Survey of Israel, Jerusalem, 1977
116. H.Funk, Z. Anorg. Chem., 297, 103 (1958)
117. T.Mitsuda, K.Sasaki, H.Ishida and N.Okada, A. Ceram. Soc. 94th
Annual Meeting, 16-T-92 (1992)
118. L.Heller, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 3rd, 237 (1952)
119. L.Heller, Acta. Crysta., 5, 724 (1952)
120. A.R.West, J. Am. Ceram. Soc., 61, [3/4], 152 (1978)
121. H.F.W.Taylor, in The Chemistry of Cements I, P180, Edited by H.F.
W.Taylor, Academic Press, London, UK, 1972
122. A.Grudemo, see Ref.31, P176
123. L.Heller, Mineral. Mag., 30, 150 (1953)
- 124 H.F.W.Taylor, see Ref.121, P181
125. G.O.Assarsson, J. Phys. Chem., 62, 223 (1958)
126. G.L.Kalousek, J.S.Logiudice and V.H.Dodson, J. Am. Ceram. Soc.,
37, 7 (1954)
127. G.Bell, J.Bensted and F.P.Glasser, Adv. Cem. Res., 2, [6], 61
(1989)
128. T.Mitsuda and S.Banno, Cem. Concr. Res., 7, 457 (1977)
129. N.A.Toropov, Kh.S.Nikogosyan and A.I.Boikova, Zhur. Neorg. Khim.,
4, 1159 (1959)

第 2 章 ヒレブランダイトの合成

2-1 序論	40
2-2 実験方法	40
2-2-1 出発物質が合成に及ぼす影響	40
2-2-2 反応容器や分散が合成に及ぼす影響	41
2-2-3 反応生成物の分析	41
2-3 結果と考察	41
2-3-1 出発物質がヒレブランダイトの生成過程に与える影響	41
2-3-2 反応容器、分散条件が合成に及ぼす影響	53
2-3-3 ヒレブランダイトの物性	57
2-4 まとめ	57
参考文献	62

第 2 章 ヒレブランドイトの合成

2-1 序論

ヒレブランドイトの合成条件については第 1 章で述べたようにおよそ 200℃程度の飽和蒸気圧下で水熱合成可能とは考えられるものの、その詳細については明らかにされていない。特に、ヒレブランドイトの生成過程を明らかにし、160℃で合成可能とする Assarson⁽¹⁾の報告と、種々の出発物質を用いても合成不可能とする Funk⁽²⁾の間にどのような合成条件の違いが存在していたのかを明らかにすることは極めて重要である。

本章ではヒレブランドイトの生成過程とその生成範囲について検討を加え、さらに、出発物質の違いがヒレブランドイト生成に及ぼす影響を明らかにするとともに、反応容器の大きさ、出発物質の分散性が、合成に及ぼす影響についても検討する。

さらに合成されたヒレブランドイトの物性についても、結晶パラメーターを中心に検討を加える。

2-2 実験方法

2-2-1 出発物質が合成に及ぼす影響

CaOにはアルカリ分析用炭酸カルシウム特級試薬（半井化学薬品㈱製）を1000℃、3時間仮焼したものを用いた。SiO₂には、石英、熔融石英、シリシクアシドの3種類を用い、合成に及ぼす影響を検討した。使用した石英は、平均径8μm、純度99.9%、熔融石英は平均径17.1μm、純度99.7%（電気化学工業㈱製）、シリシクアシドは灼熱減量12.9%（半井化学薬品㈱製）である。

水熱合成実験は、CaOとSiO₂をCa/Si=2.0となるように秤量し、これに、W/S=20となるよう加水、攪拌混合の後、内容積300mlの電磁攪拌型オートクレーブ装置（日東オートクレーブ㈱製）を用い、内容量200mlで実験した。実験に用いた蒸留水は充分煮沸し、脱炭酸を行った。加熱温度は160、200、250℃とし、圧力は各温度の飽和蒸気圧とした。実験装置の模式図を Fig. 2-1 に示す。所定の温度に達するまでは、約10

d e g. / m i nで昇温し、冷却は気中急冷とした。また、合成実験中の攪拌は昇温開始後4時間とし、それ以後の強制攪拌は行わなかった。

実験終了後、吸引ろ過により生成物をろ過、さらに60℃、24時間真空乾燥し、供試体とした。

2-2-2 反応容器や分散が合成に及ぼす影響

実験2-2-1と同様のCaO、石英、熔融石英を用い、内容積1800mlの電磁攪拌型オートクレーブ装置(日東オートクレーブ(株)製)を用いて合成実験を行った。出発試料の混合攪拌には媒体(ビーズ)攪拌型ミル(Fig. 2-2)を用い、ビーズ径やミルの回転数を変えることにより攪拌状態を変化させた。

2-2-3 反応生成物の分析

生成水和物はXRDにより相の同定を行ない、また精密測定により、格子定数-WPPD法⁽³⁾、結晶子径⁽⁴⁾の測定を行った。加熱変化は高感度TG-DTA(TGベースライン再現性0.02mg Rigaku Thermoflex)を用い、外観はSEM(JEOL JSM-5400)、TEM(JEOL JEM-2000FX)によって観察し、SEDによる結晶の検討、EDS(Tracor Northern TN5500)による組成分析を行った。またシリケートアニオンの構造は²⁹Si MAS NMR(JEOL GX270)により測定した。比表面積は、加熱による生成水和物の構造水の飛散を避けるため、サイクリング法⁽⁵⁾によるD-Dry乾燥を行い、N₂ガスBET1点法(Quanta Chrome Monosorb)で行った。

2-3 結果と考察

2-3-1 出発物質がヒレブランダイトの生成過程に与える影響

(A) CaO + 石英

Fig. 2-3 に250℃でのXRD結果を示す。実験開始後0.5時間で既に残存石英は検出されず、C-S-H + CHに加えて少量のヒレブランダイトの生成が見られ、2時間後にはヒレブランダイト単相となる。2時間以上の処理でも生成相は変化せず、ピーク形状が鋭くなり、ヒレブランダイトの結晶化が

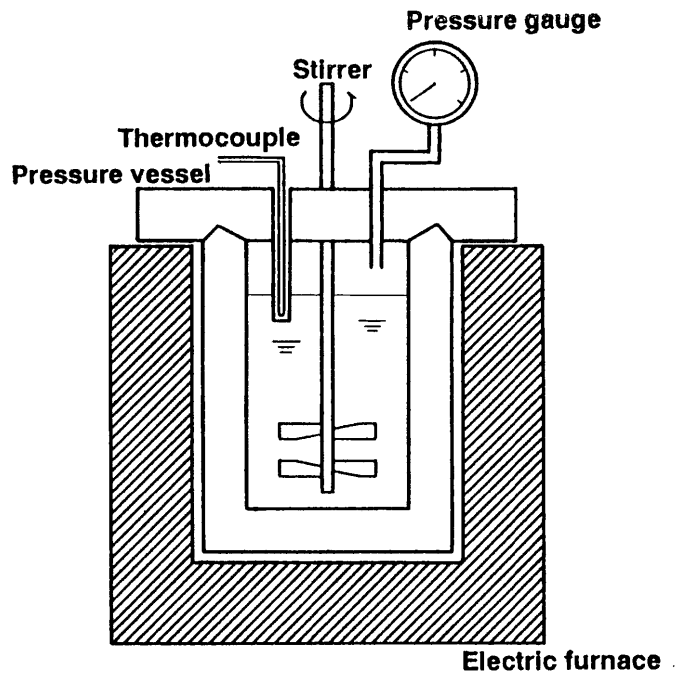


Fig. 2-1 Schematic diagram for the Autoclaving apparatus. Syntheses were carried out under the saturated pressure at specified temperature.

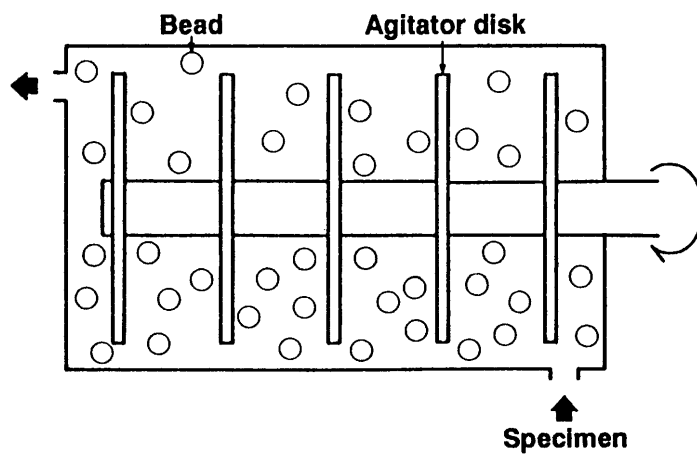


Fig. 2-2 Schematic diagram for the annular gap mill. Agitator disk revolves in the beads and specimen is dispersed by the beads.

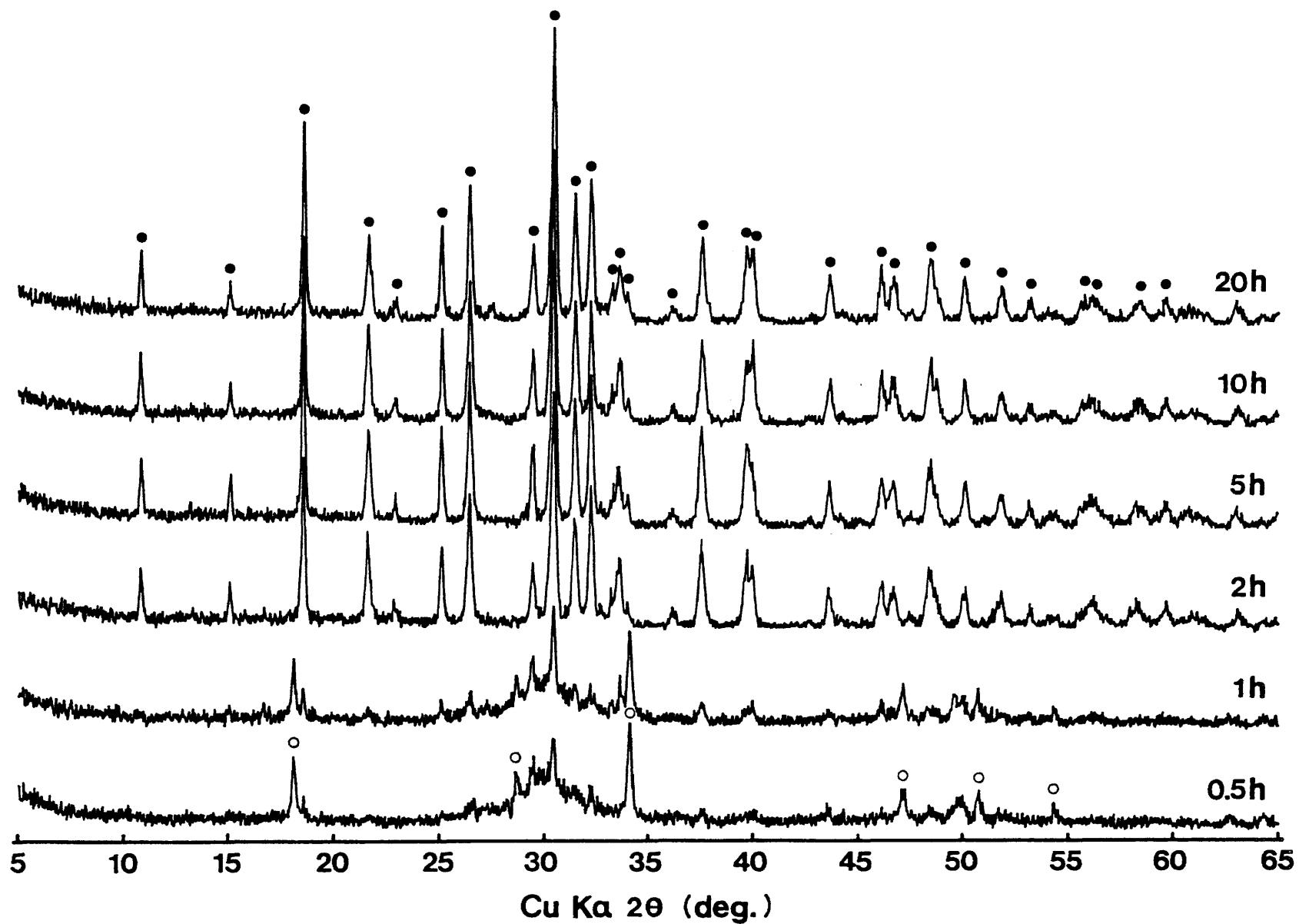
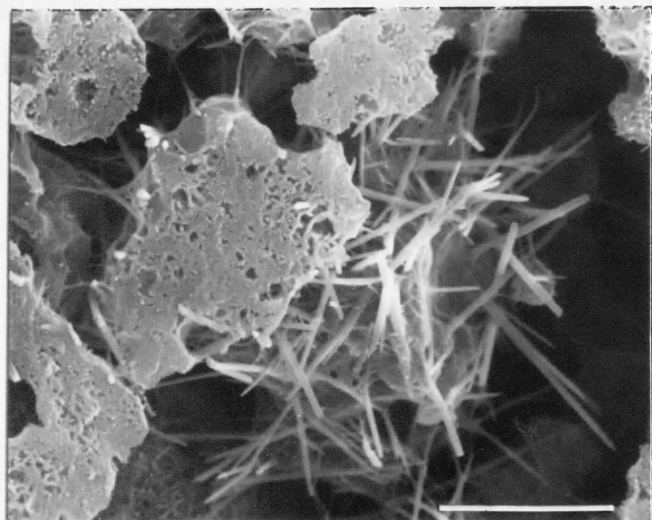


Fig. 2-3 XRD patterns (Cu K α) of the formed phases under different reaction times. Synthesis were carried out at 250° C with CaO and quartz. ○ and ● show CH and hillebrandite respectively.

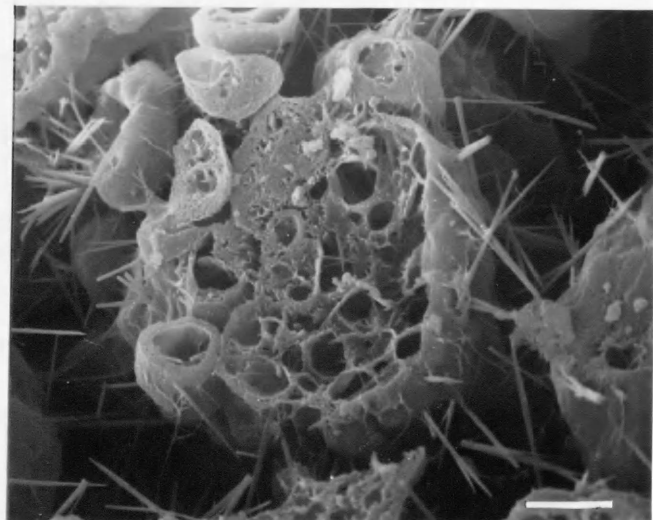
進むものと考えられる。なお生成相には不純物として微量のゾノトライトが含まれることがあった。これらの変化より、石英は短時間の間にCaOと反応し、Ca/Siの比較的低いC-S-Hを生成、このC-S-Hが未反応のCaO (CH) と反応しヒレブランドイトを生成するものと考えられる。

この間の反応物の外観の変化を Fig. 2-4 に示す。反応初期(30分後)、C-S-Hと思われる、直径約10 μ m程度の球状の凝集体が見られ、その周辺にはヒレブランドイトと考えられる針状の結晶が見られる。CHの顕著な結晶は見られず微結晶として分散しているものと考えられる。反応の進行にともない、凝集体の外側に両端に開いたファイバーを束ねた形態を有するヒレブランドイトの生成が顕著になる。各々のファイバーはラス状で幅200~400nm、厚さ推定30nm程度、長さ20~30 μ m程度である。この際、凝集体の空洞化が顕著であり(1時間)、一部のC-S-Hは再溶解を起こしている可能性が高い。反応開始2時間後、XRDではヒレブランドイト単相であるが、微量のC-S-Hがヒレブランドイトの表面に残存している。5時間後と20時間後のヒレブランドイトの外形に大きな変化はないが、20時間後試料に、一部糸状の結晶が見られた。構造の異なるヒレブランドイトかどうか今後検討を要する。

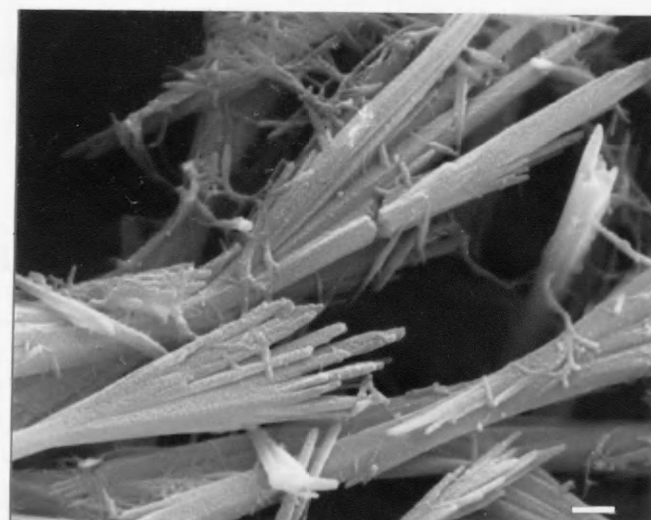
Fig. 2-5、6 に熱分析結果を示す。反応開始30分後、115 $^{\circ}$ Cで見られる弱い吸熱反応は吸着水によるものと考えられる。CHの分解は422 $^{\circ}$ Cで起こり、これに続き、500 $^{\circ}$ C付近でヒレブランドイトの分解に関する吸熱反応、640 $^{\circ}$ C付近でC-S-Hの分解に関する吸熱反応を起こす。これらの反応はすべて質量減をともなうが、640 $^{\circ}$ C付近の反応が終了するまで、DTAでは顕著な吸発熱反応が見られない領域でも減量は連続的に続く。さらに温度を上げることにより、約850 $^{\circ}$ Cで減量をともなわない発熱反応が起こる。これは、少量含まれるゾノトライトあるいはC-S-Hの分解にともなうワラストナイト^(6,7)の生成である。1時間後もほぼ同じ挙動を示すが30分後に比べヒレブランドイトの吸熱ピークはより鋭くなる。30分、1時間にみられる340 $^{\circ}$ C付近の発熱ピークについては不明である。2時間以上ではヒレブランドイトとゾノトライトに関係すると考えられるもの以外に、顕著なピークは見られない。ヒレブランドイトの吸熱ピークは反応時間が長くなるほどシャープ



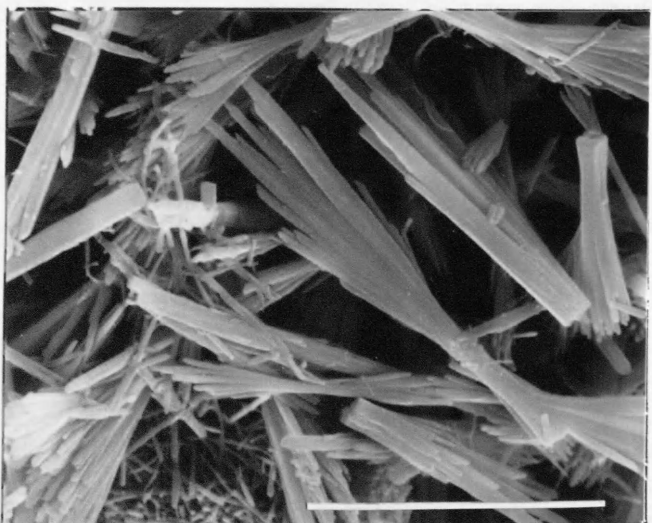
0.5 h 10 μ m



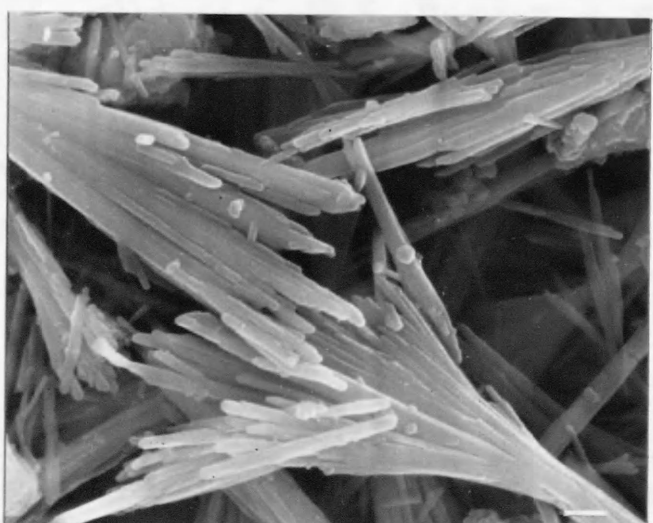
1 h 10 μ m



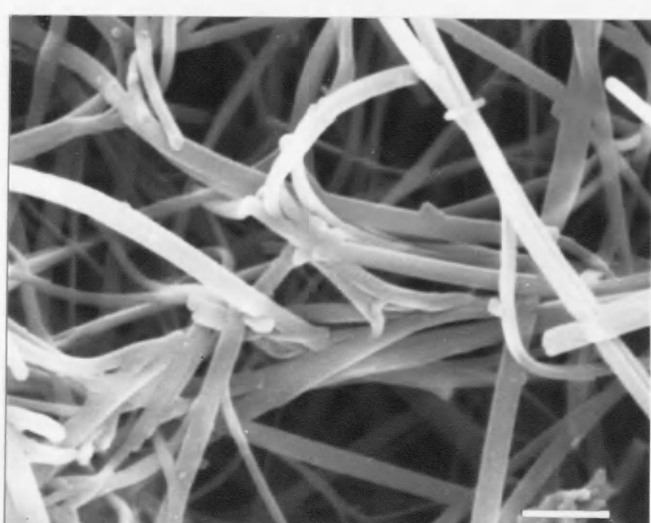
2 h 1 μ m



5 h 10 μ m



20 h 1 μ m



20 h 1 μ m

Fig. 2-4
quartz.

SEM photographs for the variations of the morphology on the formation of hillebrandite using CaO and

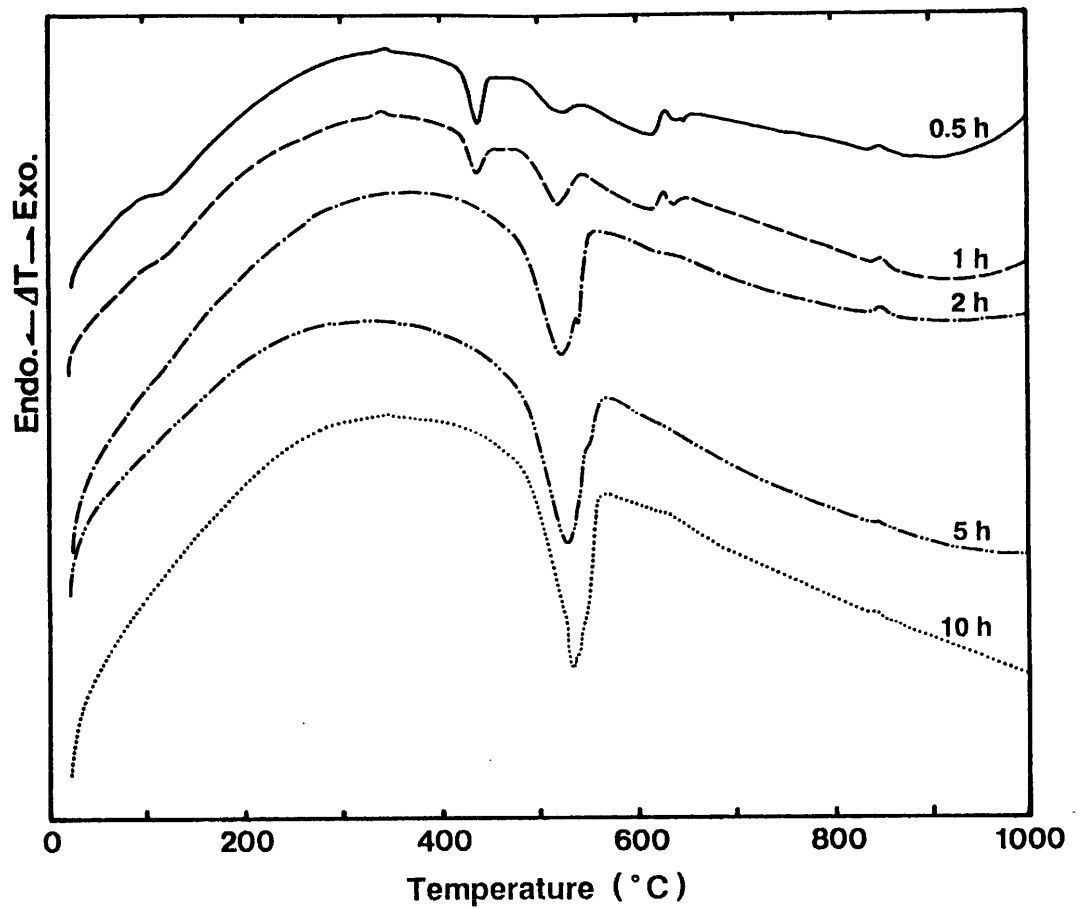


Fig. 2-5 Variations of the DTA curves on the formation of hillebrandite using CaO and quartz. Reaction time was 0.5 h (—), 1 h (----), 2 h (-----), 5 h (-----) and 10 h (.....).

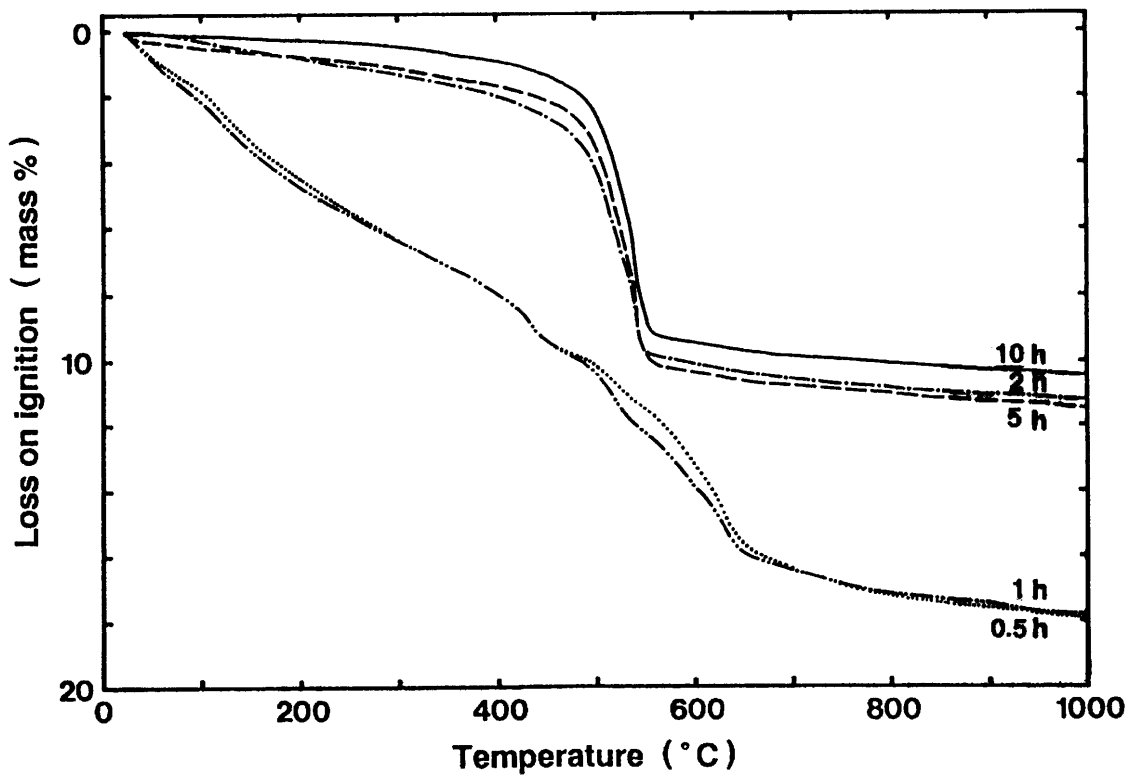


Fig. 2-6 Variations of the TGA curves on the formation of hillebrandite using CaO and quartz. Reaction time was 0.5 h (.....), 1 h (-----), 2 h (-----), 5 h (-----) and 10 h (—).

にそして高温側へ移動し、さらにこれが2つのピークが重なりあっているような傾向を示す。またこれにともなって全減量値(1000℃)も低下し、2時間後11.2%から、10時間後10.5%となる。ヒレブランドイトが化学量論的な値を持つならば総減量は9.47%であり、10時間後の値はこれより高い。しかしながら、このときの、500℃付近での反応終了時の減量は9.18%であり、この値は装置の再現性を考慮しても量論値より低い値を示し、少なくとも分解がさらに600℃以上の高温まで継続することを示唆している。ヒレブランドイト生成は、ほぼ実験開始後2時間で完了するが、それまでの各相の生成量を熱分析結果から計算した。計算は生成相がC-S-H + CH + ヒレブランドイトから成るとし、CHおよびヒレブランドイトは化学量論組成を持つとした。その結果反応開始30分後の生成量はCH:4.5%、ヒレブランドイト:23%、1時間後ではCH:4.1%、ヒレブランドイト:31%で、生成するC-S-Hはともに $C_{1.8}S H_{2.3} \sim 2.4$ が得られた。この結果、反応が開始されると、石英は急激に溶解し、平均 $Ca/Si = 1.8$ のC-S-Hを生成、さらにC-S-Hは組成を大きく変化させることなく、CHと反応し、ヒレブランドイトを生成するものと考えられ、ヒレブランドイトの生成量を考慮するなら時間の経過とともにヒレブランドイトの生成速度は増加している傾向がみられる。

Table 2-1 には反応にともなう生成物の比表面積変化を示す。比表面積はヒレブランドイトの生成にともなって急激に減少し、20時間後には約7.5 m^2/g を示す。2時間後では、生成相はヒレブランドイトであるにも関わらず、20時間後の約2倍の値を示し、SEM観察結果と合わせて考えれば、少量見られるC-S-Hの影響と考えられる。

以上の結果より、石英とCaOの反応は $Ca/Si = 1.8$ 、 $H/S = 2.3 \sim 2.4$ 程度のC-S-Hが凝集体を作り、これが未反応のCHと反応し、その外周からファイバー状のヒレブランドイトを生成することによって進行すると考えられる。この際、凝集体の空洞化がみられ、C-S-Hの溶解-再析出の反応が起こっていることも考えられるがこの点についてはさらに検討を要する。反応終了後も外形に大きな変化はないが、結晶化の程度は進行する。

同様な検討は200℃、160℃でも行われた。結果を Fig. 2-7 に示す。

Table 2-1 Variation of the properties with the formation of hillebrandite synthesized from CaO and quartz at 250 °C.

Reaction time (hours)	Specific surface area (m ² /g)	Loss on ignition* (mass %)	Phases formed
0.5	96.5	17.9	CSH + CH >> hille
1	89.1	17.7	CSH + CH > hille
2	15.9	11.2	hille
5	6.4	11.4	hille
10	7.2	10.5	hille
20	7.5	10.1	hille

* Calcined at 1000 °C, for 1 hour.

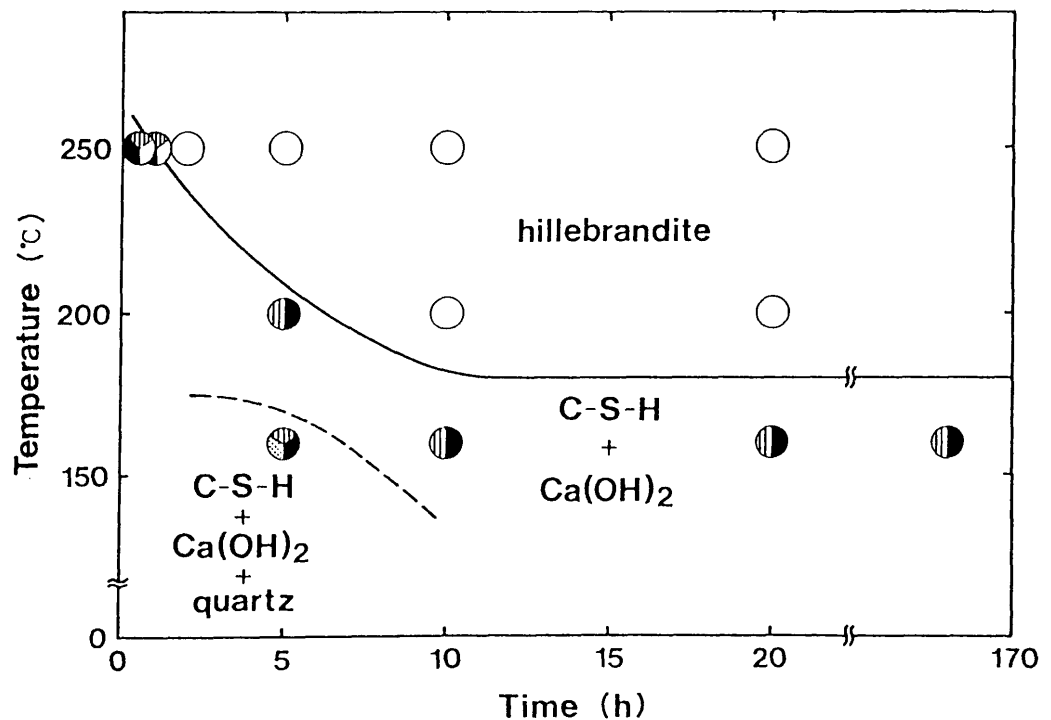


Fig. 2-7 Influence of the reaction temperature and time for the formation of phases using CaO and quartz. Open circle is hillebrandite, solid circle is C-S-H, vertical-stripe circle is CH and dotted circle is quartz.

200℃では5時間でC-S-H + CHの相関係を示すが、10時間後にヒレブランドイト単相となる。160℃では168時間までの実験を行ったが、Assarsson⁽¹⁾の報告と異なり、ヒレブランドイトの合成は出来ず、C-S-H (+ α-C₂SH) + CHの相関係を示した。

(B) CaO + 熔融石英

Fig. 2-8 に250℃におけるXRD測定結果を示す。反応開始後30分で既に相当量のヒレブランドイトが生成されており、SiO₂に石英を用いたときより反応速度は速い。2時間後にはヒレブランドイト単相となり、時間の経過とともにヒレブランドイトの結晶度が上がるのは石英を用いたときと同様である。不純物としてはゾノトライト以外に、微量のC₂SHが含まれることがあり、反応初期のC-S-Hがかなり広い組成範囲を持つことを示している。

ヒレブランドイト生成過程のSEM写真をFig. 2-9に示す。生成過程は石英を用いた場合とほぼ同様であるが、30分後には既に凝集体の空洞化が始まっているようである。1時間後にはほとんどの凝集体の空洞化は終了し、少量のC-S-Hを凝集体の外縁に残すのみである。生成したヒレブランドイトは、外に開いたファイバー状結晶の集合であるが、石英を用いたものに比べ、各々のファイバーは太く、丸い傾向を示す。

Fig. 2-10、11 に熱分析結果を、Table 2-2 に比表面積測定結果を示す。

Table 2-2 Variation of the properties with the formation of hillebrandite synthesized from CaO and fused silica at 250°C.

Reaction time (hours)	Specific surface area (m ² /g)	Loss on ignition* (mass %)	Phases formed
0.5	46.6	15.8	hille + CSH + CH
1	10.0	10.9	hille + CSH > CH
2	8.0	10.8	hille
5	7.0	10.3	hille
10	6.2	10.5	hille
20	9.3	9.9	hille

* Calcined at 1000°C, 1 hour.

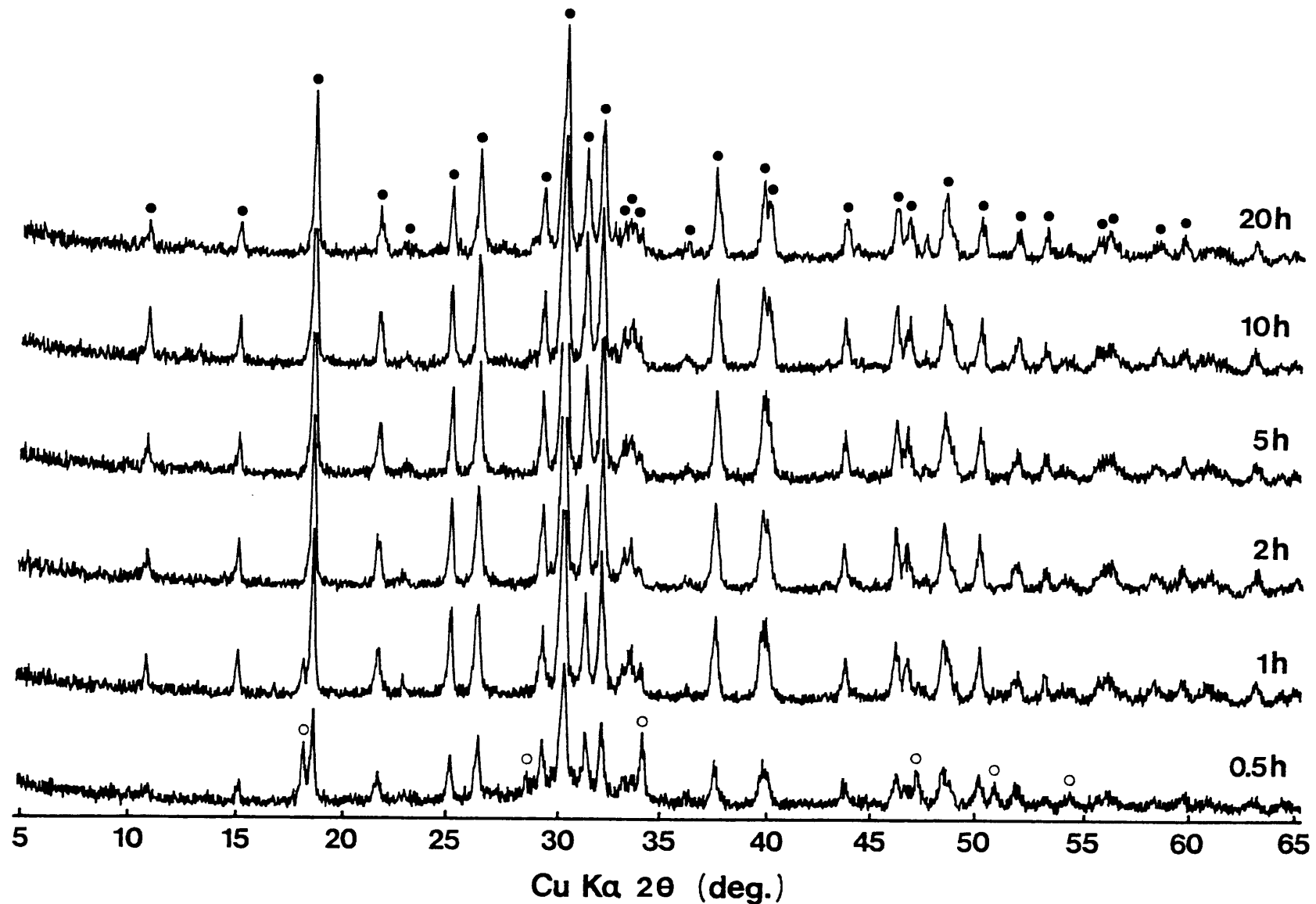
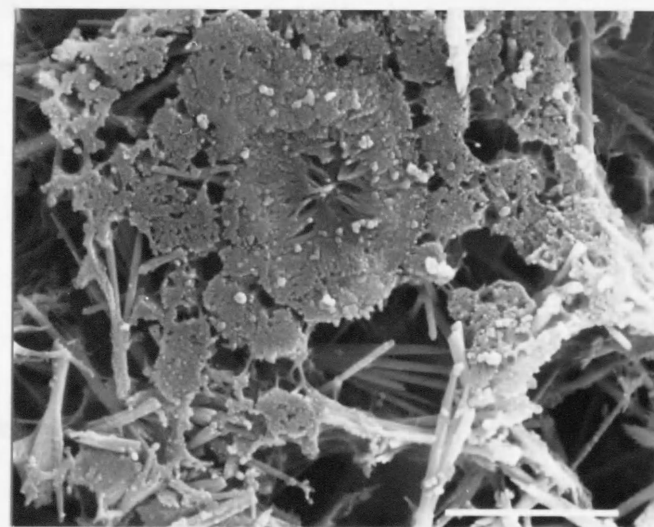
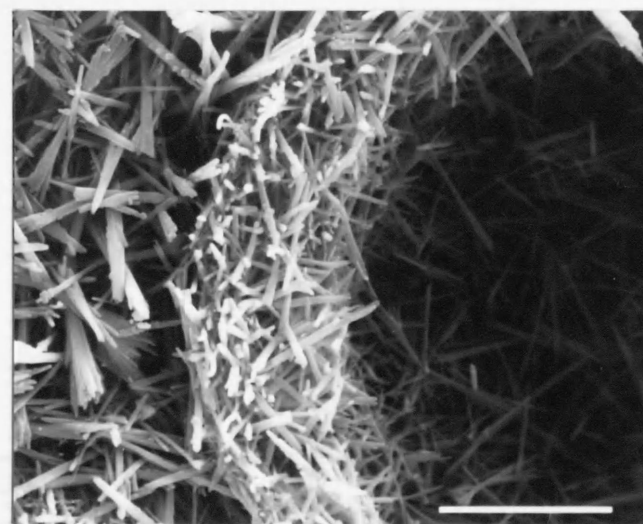


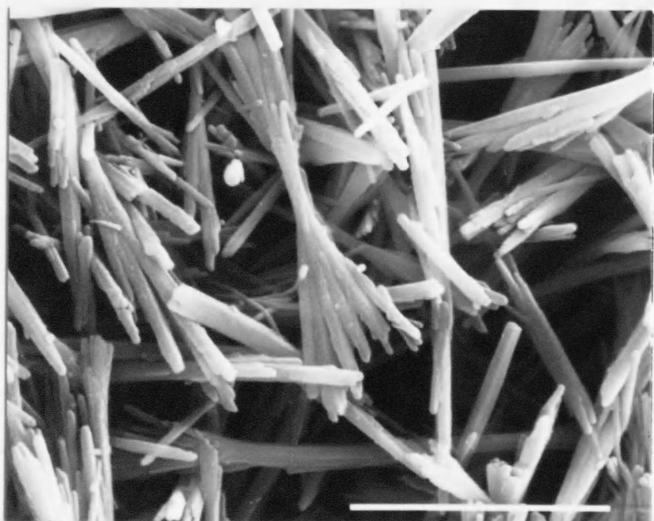
Fig. 2-8 XRD patterns (Cu K α) of the formed phases under different reaction times. Synthesis were carried out at 250° C with CaO and fused silica. ○ and ● show CH and hillebrandite respectively.



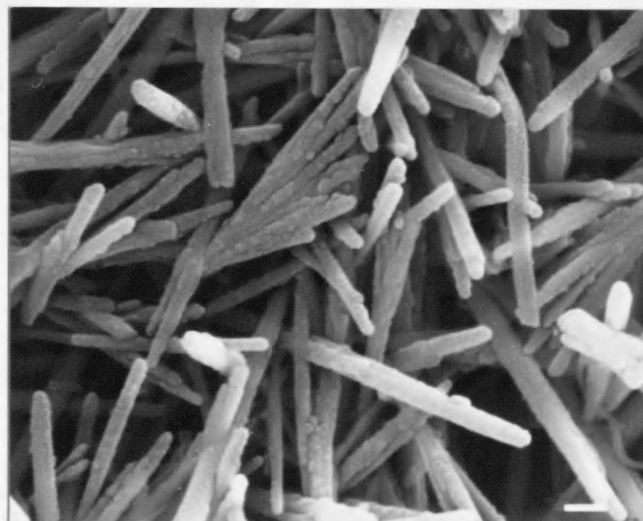
0.5 h 10 μ m



1 h 10 μ m



2 h 10 μ m



20 h 1 μ m

Fig. 2-9 SEM photographs for the variations of the morphology on the formation of hillebrandite using CaO and fused silica.

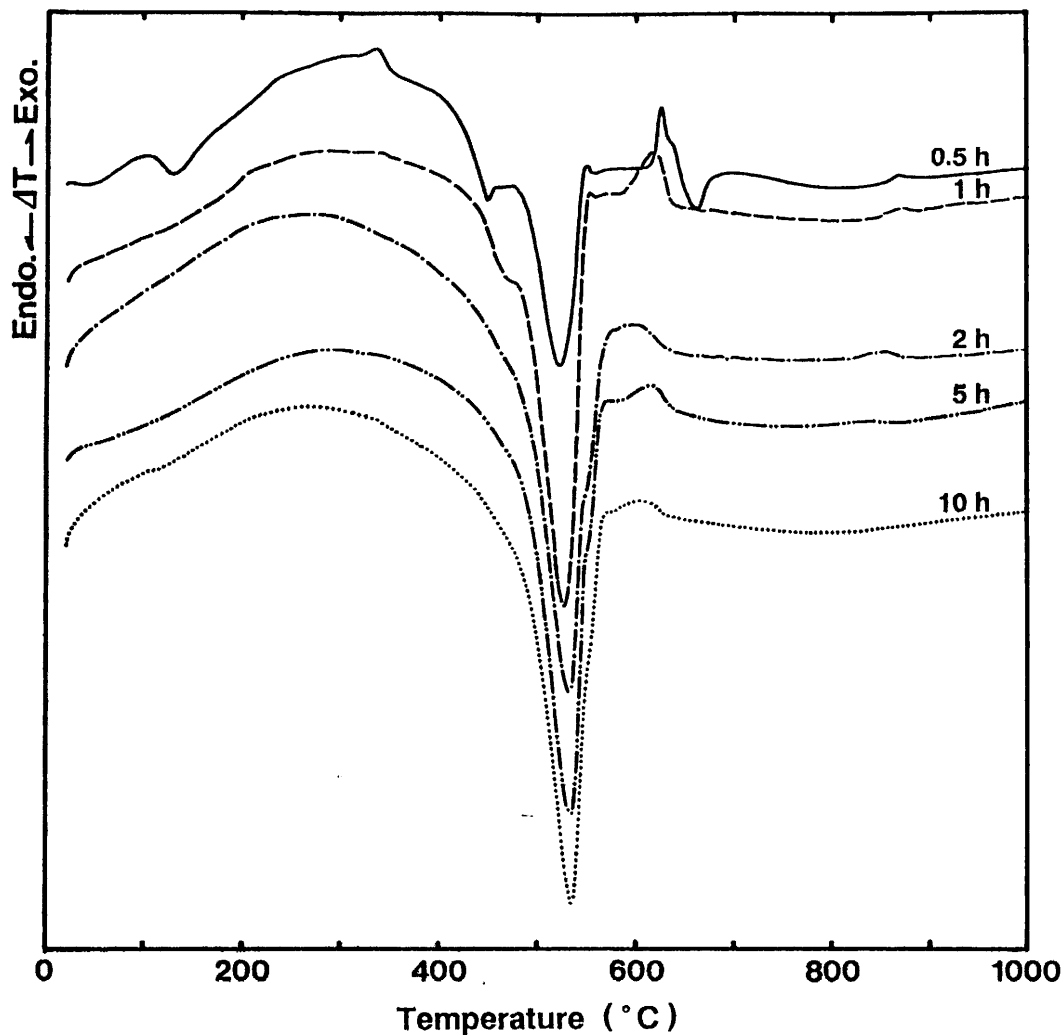


Fig. 2-10 Variations of the DTA curves on the formation of hillebrandite using CaO and fused silica. Reaction time was 0.5 h (—), 1 h (---), 2 h (----), 5 h (-----) and 10 h (.....).

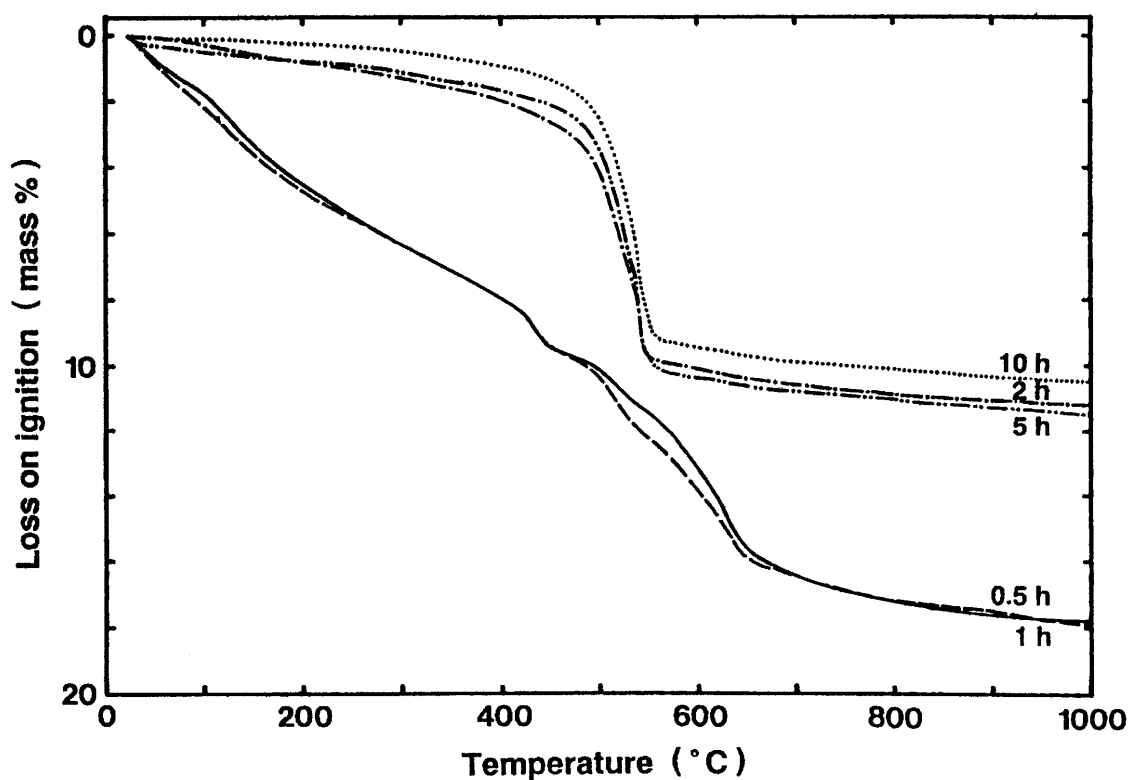


Fig. 2-11 Variations of the TGA curves on the formation of hillebrandite using CaO and fused silica. Reaction time was 0.5 h (—), 1 h (---), 2 h (----), 5 h (-----) and 10 h (.....).

ヒレブランドイトの生成にともなう熱挙動は石英を用いたときと大きな変化はないが、ヒレブランドイトの分解に関係する500℃付近の吸熱ピークは反応時間によって高温側にシフトしない。これは石英に比べヒレブランドイトの生成速度が速く、反応初期から比較的結晶度の高いものが合成された結果と考えられる。生成速度の速さは、Table 2-2の結果からも認められ、30分後の比表面積が石英を用いたものに比べ小さいのは既に相当量のC-S-HがCHと反応し、ヒレブランドイトを生成している結果と考えられる。また、充分反応が進んだ試料のSEM観察結果からヒレブランドイトのファイバー状結晶が太く、丸くなる傾向が認められたが、これによる比表面積の低下は認められなかった。20時間処理品では比表面積の増加がみられるが、この理由についての詳細は不明である。ただし、SEM観察結果からは、20時間処理品の表面に小さな突起物がみられ—ヒレブランドイトの再結晶か？—これが原因となっているのかも知れない。

Fig. 2-12 に200℃における結果も含め相関係を示す。200℃では5時間で既にヒレブランドイトが確認され全体に石英に比べ速い反応速度を示す。

(C) CaO + シリシクアシド

Fig. 2-13 に160、200、250℃における実験結果を示す。160℃では168時間でも合成は出来ず、石英を用いたときと同様の結果となった。200℃では10時間で充分合成可能である。250℃では30分で既にヒレブランドイトは生成を開始し、1時間後にはC-S-Hはほとんど見られないが、反応初期から少量のC、S-Hを共生する。これは、シリシクアシドの反応が速く、反応初期に生成した広い組成範囲を持つC-S-Hのうち、高いCa/Siを持つものが結晶化した結果と考えられる。

2-3-2 反応容器、分散条件が合成に及ぼす影響

出発物質の違いにより、反応の進み方に多少の差はあるものの、200℃以上でヒレブランドイトの合成が可能なのは明らかである。

ではなぜ Funk⁽²⁾ はどのような出発物質を使っても合成不可能であると報告したのであろうか？ここではより反応が困難であると考えられる、1800

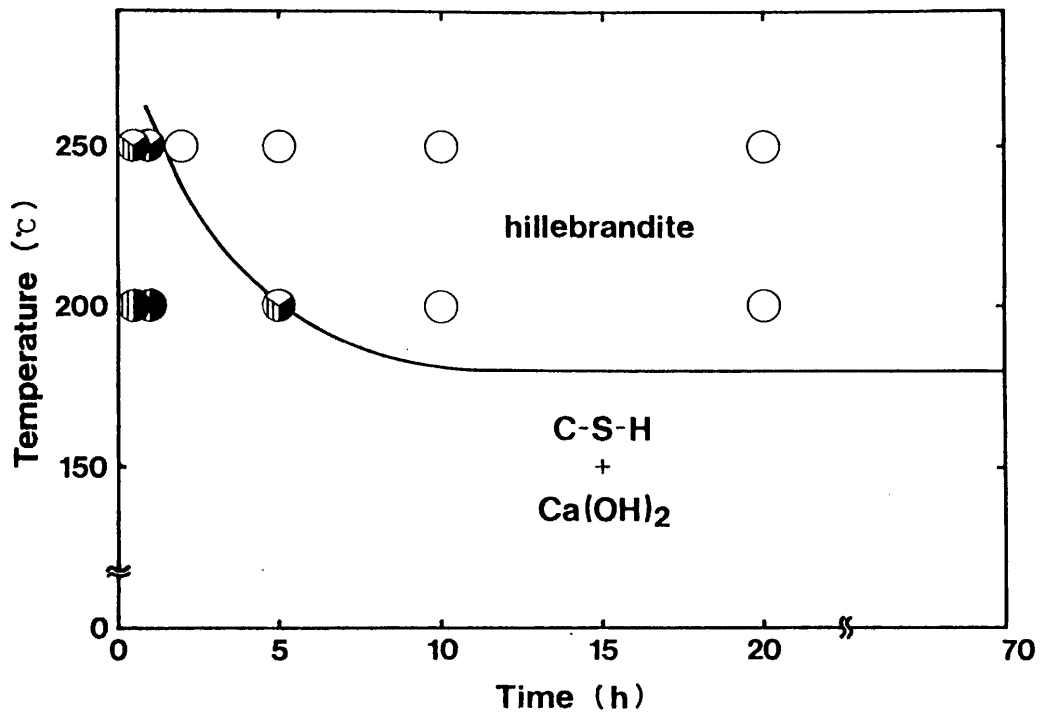


Fig. 2-12 Influence of reaction temperature and time for the formation of phases using CaO and fused silica. Open circle is hillebrandite, solid circle is C-S-H and vertical-stripe circle is CH.

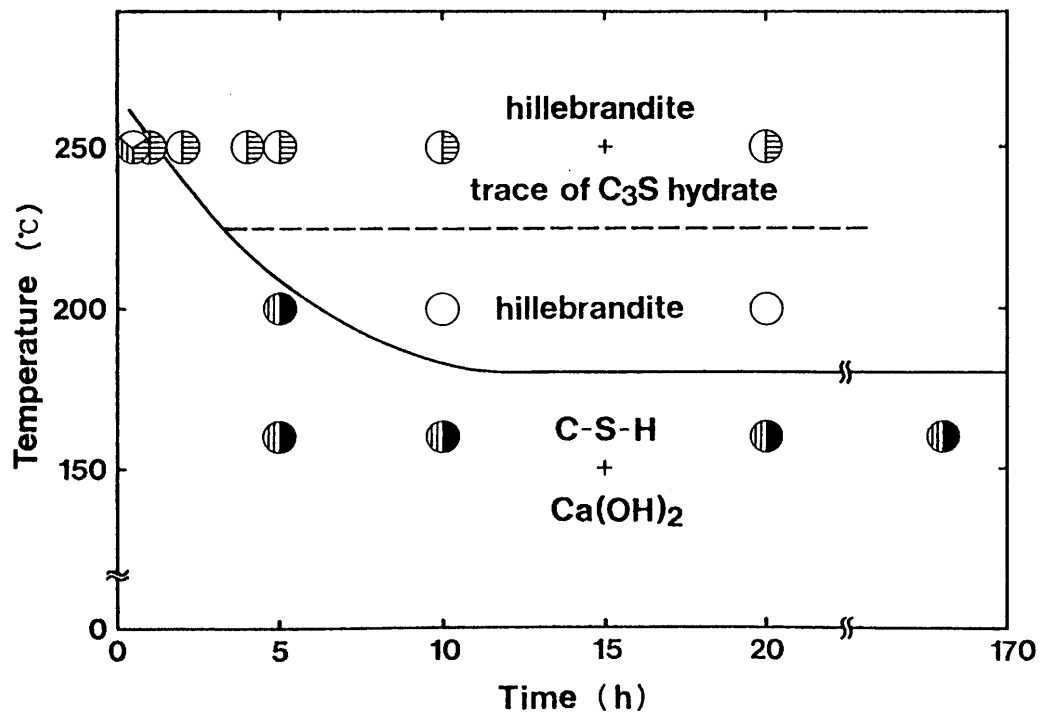


Fig. 2-13 Influence of reaction temperature and time for the formation of phases using CaO and silicic acid. Open circle is hillebrandite, solid circle is C-S-H, vertical-stripe circle is CH, and horizontal-striped circle is C₃SH.

m 1 の電磁攪拌式オートクレーブ実験結果について述べる。

Table 2-3 に結果を示す。実験 1 ~ 7 では出発物質に石英を用いた。この場合、石英の投入粒径、Ca/Si、ビーズ径、周速に関係なく、250℃、20時間水熱処理の結果、生成相はキラライト、ゾノトライトを主相とする。キラライト(killalaitre)は1974年アイルランド、キララ 湾の熱変成を受けた石灰岩中に発見され⁽⁸⁾、その後いくつかの報告が成されている^(9, 10)が詳細な生成条件については不明である。

Taylor⁽¹¹⁾によれば、 $Ca_{3+x}(H_{1-2x}Si_2O_7)(OH)$ ($x=0\sim 0.2$)の組成を持って変化する。またスカルン中に発見されたトルコの例⁽⁹⁾ではヒレブランダイト、トバモライトと共生しており、ヒレブランダイトとほぼ同じか、さらに低温で生成した可能性がある。2-3-1で示した結果と合わせて考えれば、試料容量が300から1500mlに増した事がヒレブランダイトの合成に影響を与えたことは間違いない。すなわち、石英と反応したCaOは広い組成範囲のC-S-Hを生成するが、1800ml反応容器の昇温速度は約2 deg./minと300mlの容器の1/5程度であり、さらに攪拌効率は低く、恐らく、組成がある程度ばらついた状態で部分平衡状態を作ったものと考えられる。

実験 8-11 は反応速度の速い熔融石英をSiO₂源として用いた。この場合、ヒレブランダイトは比較的簡単に合成可能であり、出発原料の効果が、試料容量(昇温速度)によって影響されることは明らかである。さらに、一度分散したものを乾燥してミキサーで再分散したもの(実験10)、熔融石英のみ蒸留水と分散させ、CaOを後で添加したもの(実験11)ではヒレブランダイトは主相とは成らず、分散条件がヒレブランダイトの合成に影響を及ぼすことも明らかである。すなわち、初期分散の程度が低い場合、初期生成C-S-Hの組成はさらに大きく変化し、反応速度の速い出発物質を用いても、部分平衡によるキラライトやC₂SHの生成が優先的に起こると考えられる。

媒体攪拌ミルによる高速拡散で、分散中に粒度(特にSiO₂)分布が変化すると考えられるため、分散後の分布測定を行ったが、放置時間とともに急速に凝集が進み、測定不可能であった。石英単体の測定結果では、平均径8μmのものが、周速150m/s、20分の処理(ビーズ径1mm)で、平均径約

Table 2-3 Effects of dispersing conditions for hillebrandite formation.

Run	Starting material				Ca/Si	H ₂ O volume (cm ³)	Beads dia. (mm)	Peripheral speed (m/s)	Dispersing time (min)	Formed phase
	SiO ₂		CaO(Calcine cond.)							
	form	dia.(μ m)	temp(° C)	time(h)						
1	qz* ¹	1.5	1000	1	2.0	1500	3	40	30	hil* ⁴ ,xon* ⁵ ,kil* ⁶
2	qz	10	1000	1	2.0	1500	3	46	30	kil,xon
3	qz	4.0	800	1	2.0	1500* ³	3	46	30	kil,xon,C ₃ SH
4	qz	1.5	800	1	2.0	1500	3	46	30	kil,xon
5	qz	1.5	1000	1	2.0	1500	3	46	30	kil,xon
6	qz	1.5	1000	1	2.0	1500	1	150	20	kil,xon
7	qz	1.5	800	1	2.0	1500	1	150	20	kil,xon
8	f.s.* ²	17.1	1000	4	2.0	1500	1	150	20	hil,(?* ⁷)
9	f.s.	17.1	1000	4	2.0	1200	1	150	20	hil,(?)
10	f.s.	17.1	1000	4	2.0	1500	1	150	20	C ₃ SH,kil
11	f.s.	17.1	1000	4	2.0	1200	1	150	20	C ₃ SH,kil,xon,hil

Synthetic condition : 250° C 20 hours, W/S = 20

*1 : quartz *2 : fused silica *3 : 50° C water *4 : hillebrandite *5 : xonotlite *6 : killalaite *7 : unknown phase

Run.10 Dispersed material was dried and dispersed again by mixer and then hydrothermal preparation was carried out.

Run.11 Dispersing was carried out without CaO. CaO was added just before the hydrothermal preparation.

3 μm となった。

2-3-3 ヒレブランダイトの物性

Table 2-4 に石英、熔融石英を用いて合成したヒレブランダイトのX線粉末回折データを示す。両者はよい一致を示す。回折強度はJCPDSの報告と違いが見られるが、繊維状結晶による配向現象の影響かもしれない。

CaO + 石英から300 mlの容器を用いて250°C 20時間合成して生成したヒレブランダイトについて物性の評価を行った。Table 2-5 には格子定数を Heller⁽¹²⁾の報告と比較して示した。両者はよい一致を示す。また ATEMによる組成分析の結果、Ca/Si = 2.026 (分析数39、標準偏差0.062)を示し、ほぼ化学量論的な値を持つことが明らかとなった。またNMR測定結果 (Fig. 2-14)、Q²位置 (-86.5 ppm) に鋭い1本のシグナルを示し、Lippmaa et al.⁽¹³⁾の報告と同様、シングルチェーン構造を持つことは明らかである。Fig. 2-15 には結晶のSEM写真を示す。ヒレブランダイトは両端に開いた繊維状結晶の集合で、長さ20~30 μm 、各々の結晶はラス状で幅200~400 nmを示す。結晶の伸長方向を明らかにするために、多数の結晶についてSEDを行った。ラス面は主に(001)面を示し (Fig. 2-16)、まれに(100)面を示すが、いずれの結晶もb軸に伸長し、0.73 nmの繰り返し距離を示し、Fig. 2-17 に示すようなb軸に伸長したdrierkettenを有すると考えられる。

2-4 まとめ

- 1) ヒレブランダイトは200°C以上で合成可能である。
- 2) ヒレブランダイトの生成はまず、CaOとSiO₂が反応し、平均Ca/Siが約1.8のC-S-Hの凝集体を生成し、これが未反応のCHと反応しヒレブランダイトを作るように進行する。
- 3) 出発物質がヒレブランダイトの生成に及ぼす影響は、試料容量が大きい

Table 2-5 Crystal parameters for hillebrandite.

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (deg.)	Crystallite size (nm)
Synthetic hillebrandite*	1.6588(2)	0.72670(8)	1.1788(1)	90.231(7)	48.28
Natural hillebrandite**	1.660	0.726	1.185	90.0	-

* Synthesized from quartz + CaO at 250° C for 20 hours.

** From Mexico, after L.Heller (1953)¹⁶.

Table 2-4 X-ray powder data for hillebrandite.

JCPDS (9-0051)		CaO + quartz 250° C 20 hours		CaO + fused silica 250° C 20 hours	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
2.9197	100	2.932	100	2.936	100
4.7596	90	4.782	65	4.802	65
3.3300	90	3.361	43	3.373	43
3.0202	80	3.028	23	3.032	19
2.8201	80	2.840	40	2.845	41
2.7601	80	2.773	51	2.778	46
2.3702	80	2.394	28	2.390	19
1.8100	80	1.821	14	1.820	19
2.2599	70	2.266	24	2.259	24
2.2302	70	2.247	17	2.251	19
2.0602	70	2.069	15	2.069	13
1.9600	70	1.965	18	1.963	14
1.8699	70	1.872	15	1.870	12
1.9301	60	1.937	10	1.939	13
1.8501	60	1.865	10	1.865	11
1.7501	60	1.761	10	1.760	11
8.1967	50	8.155	17	8.170	9

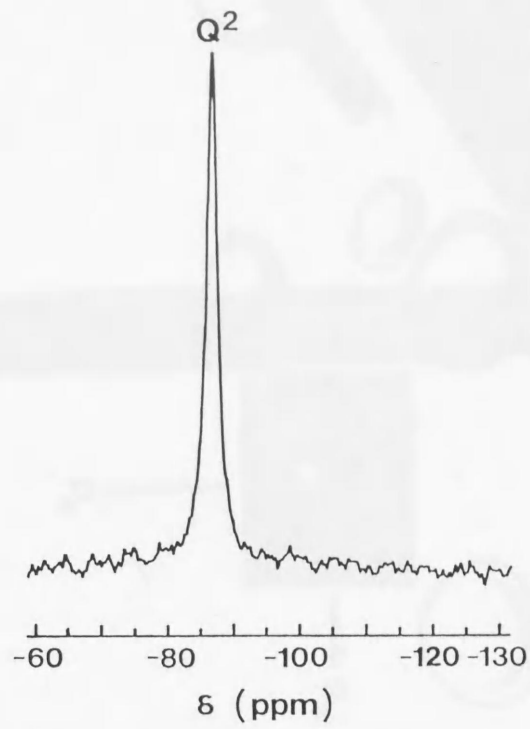


Fig. 2-14 ^{29}Si MAS NMR spectrum for hillebrandite.

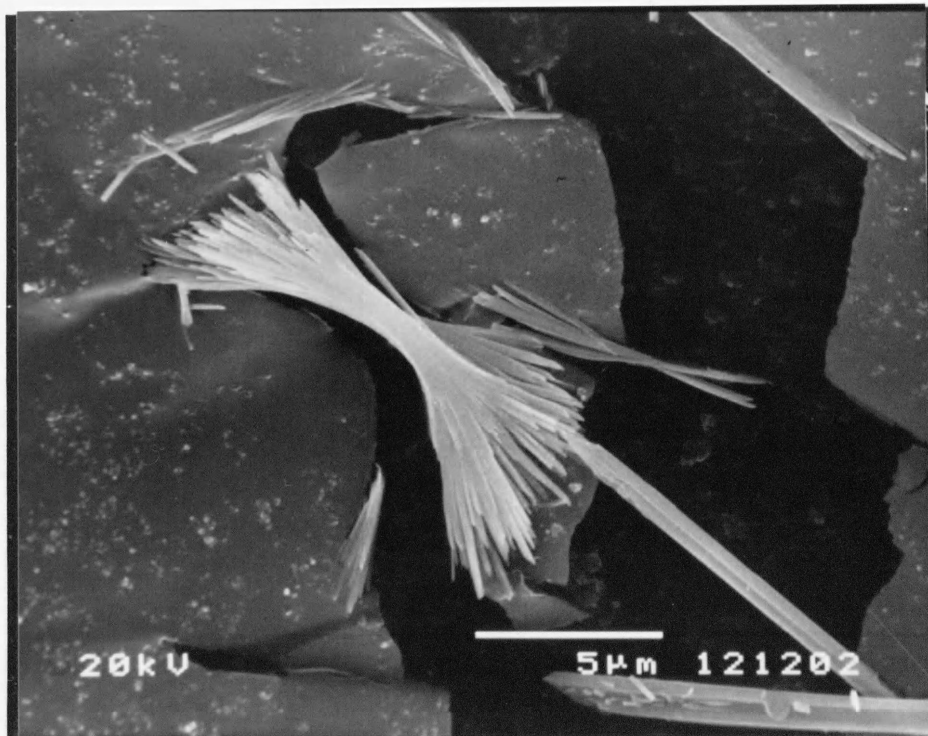


Fig. 2-15 SEM photograph of synthetic hillebrandite.

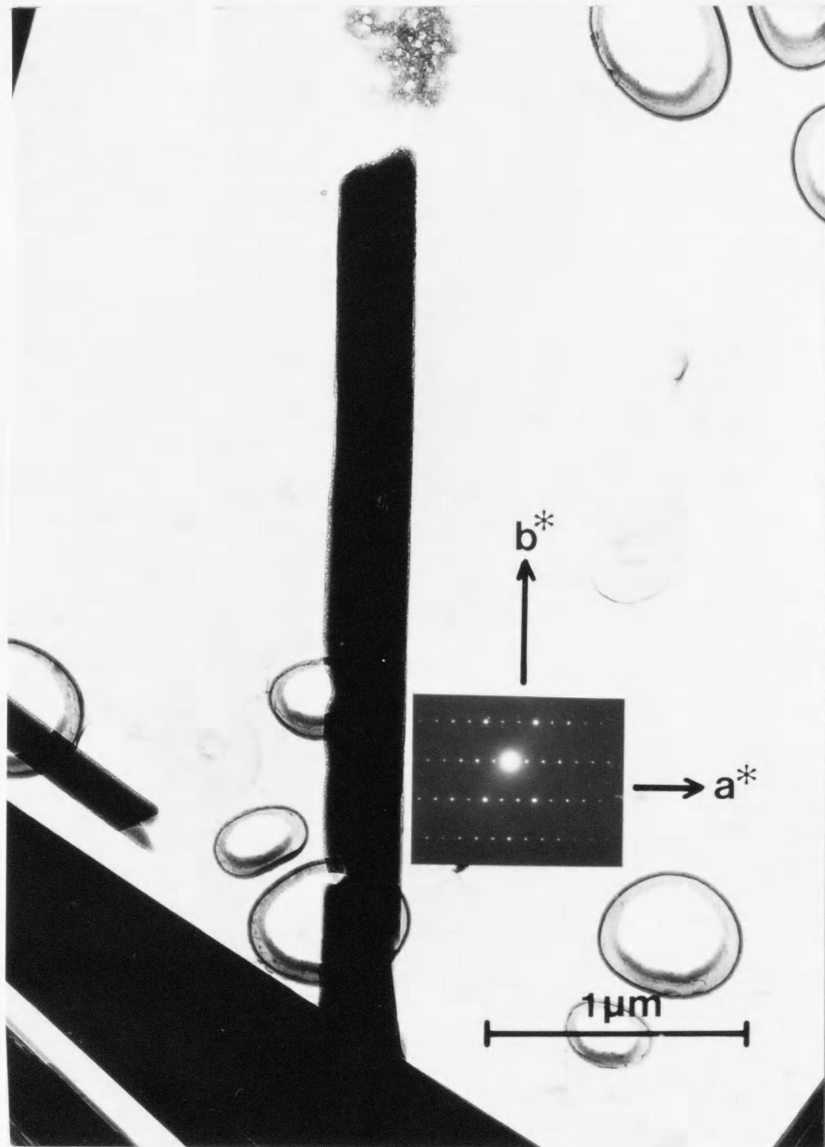


Fig. 2-16 TEM photograph and SED pattern of hillebrandite. The lath crystal lies on the (001) plane and is elongated to the b axis, with a 0.73 nm repeat distance.

hillebrandite
 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$

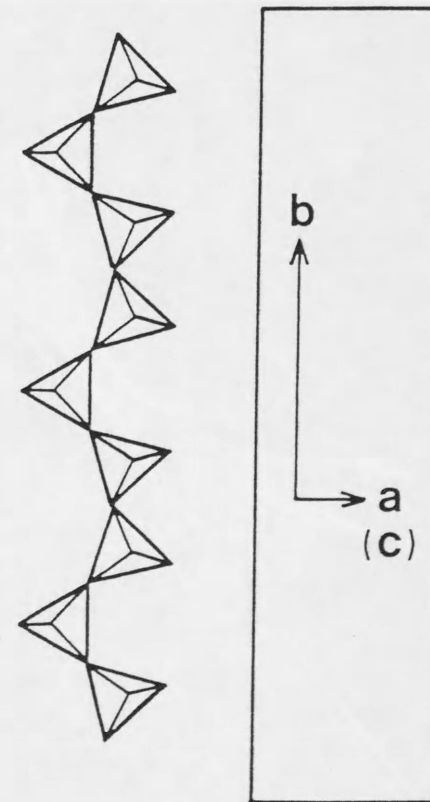


Fig. 2-17 Schematic diagram of the hillebrandite crystal. Crystal is elongated to the b axis with a 0.73 nm (drierketten) repeat distance.

場合顕著で、昇温速度と試料の溶解速度 - 特に SiO_2 - のバランスが重要なコントロールファクターである。

4) ヒレブランドイトの合成には分散方法も重要なコントロールファクターとなり、分散程度が低い場合、C-S-Hの部分平衡の結果と考えられる $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$ からゾノライトまでの広い組成範囲を持つ水和物が合成される。

5) ヒレブランドイトは両端が開いた繊維状結晶の集合で、比表面積 $6 \sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する。各々の繊維状結晶はラス状で、b軸方向に伸長するシングルチェーン構造を持ち、 0.73 nm の繰り返し距離を有する。

参考文献

1. G.O.Assarson, J. Phys. Chem., 62, 223 (1958)
2. H.Funk, Z. Anorg. Chem., 297, 103 (1958)
3. H.Toraya, J. Appl. Cryst., 19, 440 (1986)
4. H.Toraya, J. Appl. Cryst., 21, 192 (1988)
5. J.deD.Lopes-Gonzalez, F.G.Carpenter and V.R.Deitz, J. Res. Nat. Bur. Stand., 55, [1], 11 (1955)
6. G.L.Kalousek, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 3rd, 296 (1954)
7. T.Mitsuda, S.Kobayakawa and H.Toraya, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 8th, III, 173 (1986)
8. R.Nawaz, Mineral. Mag., 39, 544 (1974)
9. H.Sarp, J.Deferne and E.Sarman, Arch. Sc. Geneve, 35, [3], 275 (1982)
10. R.Nawaz, Mineral. Mag., 41, 546 (1977)
11. H.F.W.Taylor, Mineral. Mag., 41, 363 (1977)
12. L.Heller, Mineral. Mag., 30, 150 (1953)
13. E.Lippmaa, M.Magi, A.Samoson, G.Engelhardt and A.-R.Grimmer, J. Am. Chem. Soc., 102, [15], 4889 (1980)

第3章 ヒレブランドイトの加熱分解 (β - C_2S の合成)

3-1 序論	63
3-2 実験方法	63
3-2-1 連続昇温実験	63
3-2-2 加熱保持実験	63
3-3 結果と考察	63
3-3-1 加熱分解と C_2S 転移	63
3-3-2 加熱温度と β - C_2S の物性	68
3-3-3 β - C_2S への分解機構	74
3-4 まとめ	82
参考文献	83

第3章 ヒレブランタイトの加熱分解 (β - C_2S の合成)

3-1 序論

ヒレブランタイトは加熱による脱水分解の結果、 β - C_2S を生成する⁽¹⁾がその詳細な生成過程については報告がなく、不明である。特に脱水分解速度、ヒレブランタイトから β - C_2S 生成過程における結晶パラメーターの変化、さらには生成した β - C_2S の結晶性等についての報告はなく、 β - C_2S の水和性検討のためにもこれらを明らかにする必要がある。

本章では合成したヒレブランタイトの加熱による脱水、および β - C_2S 生成過程について検討を加え、合成された β - C_2S の加熱履歴が結晶パラメーターに及ぼす影響についても検討する。

3-2 実験方法

CaOと石英を用い250℃、20時間水熱合成して得られたヒレブランタイト(比表面積7.6m²/g)を出発物質とした。

3-2-1 連続昇温実験

合成したヒレブランタイトを10deg./minの速度で連続昇温し、その相変化を高温XRDで、質量変化・吸発熱変化をTG-DTAで測定した。また成形体(1軸加圧成形)の寸法変化をTMAで測定した。

3-2-2 加熱保持実験

合成したヒレブランタイトを1300℃までの所定の温度に保たれた電気炉に投入、所定時間保持した後、取り出し、気中空冷した。空冷試料をXRD、²⁹Si MAS NMR、SEM、TG-DTA、BETにより、測定・観察した。また1部の試料についてはTEM(JEOL JEM-4000FX)による格子像観察も行った。

3-3 結果と考察

3-3-1 加熱分解と C_2S 転移

ヒレブランタイトのTG-DTAによる加熱変化を高温XRDの結果と合わ

せて Fig. 3-1 に示す。ヒレブランドイトは加熱により、490～665℃で脱水分解にともなう2段階の吸熱反応を示す。

第1段階は490～578℃で起こり、大きな吸熱反応とともに全脱水量10.3%（ヒレブランドイトの化学量論値9.47%）のうちの約90%の脱水が完了する。これにともなって β -C₂Sの生成が開始される。これは、 α -C₂SHの加熱分解にみられるような中間生成物を經由して β -C₂Sが生成するのではなく、ヒレブランドイトから比較的低温で β -C₂Sが直接生成することを示している。この段階で生成された β -C₂SのXRDピークは後に述べる高温処理したものに比べシャープさに劣り、結晶化の程度は低いものと考えられる。

第2段階の反応は第1段階に続く速度の遅い脱水分解反応で、完全に反応が終了するのは650℃以上と考えられる。665℃付近で、従来の報告⁽²⁾にあるように $\beta \rightarrow \alpha'$ の転移を確認したが、850℃程度で α' 単相と成るまで $\beta + \alpha'$ の共生関係を示す。これは本来700℃程度で十分な $\beta \rightarrow \alpha'$ の転移エネルギーが、不足していることを示し、 β 相そのものが充分結晶化していないか、または、プロトンが一部残存し、 β 相そのものの結晶化を阻止しているかあるいは α' への転移を妨害しているものと考えられる。

842℃の発熱ピークはヒレブランドイト合成時、不純物として生成した微量ゾノトライトのワラストナイトへの分解反応と考えられる。脱水分解により、すべてが α' 相に変わると、それより高温での変化は、従来から報告されているC₂Sの多形に関する報告^(3,4)と良い一致を示す。

加熱における、 $\beta \leftrightarrow \alpha'$ の転移速度を明らかにするため、高温XRDによる昇降温繰り返し実験を行った（Fig. 3-2）。540～800℃の3回の繰り返しにより、転移はより起こり易くなっている。すなわち、昇温カーブのD点におけるよりも、H点における方がより明瞭な α' ピークを示すが、依然 β 相は残存している。 β 相がすべて α' 相となるのはI～Jにおける860℃以上であり、この結果は連続昇温結果（Fig. 3-1）と一致する。すべての相が α' となった後の降温過程（J～K）では、 $\alpha' \rightarrow \beta$ の転移は640～620℃の間で開始され、従来の報告^(4,5)と良い一致を示すようになる。これらの結果は β -C₂S \rightarrow α' -C₂Sの転移には大きなエネルギーが必要であるが、一度

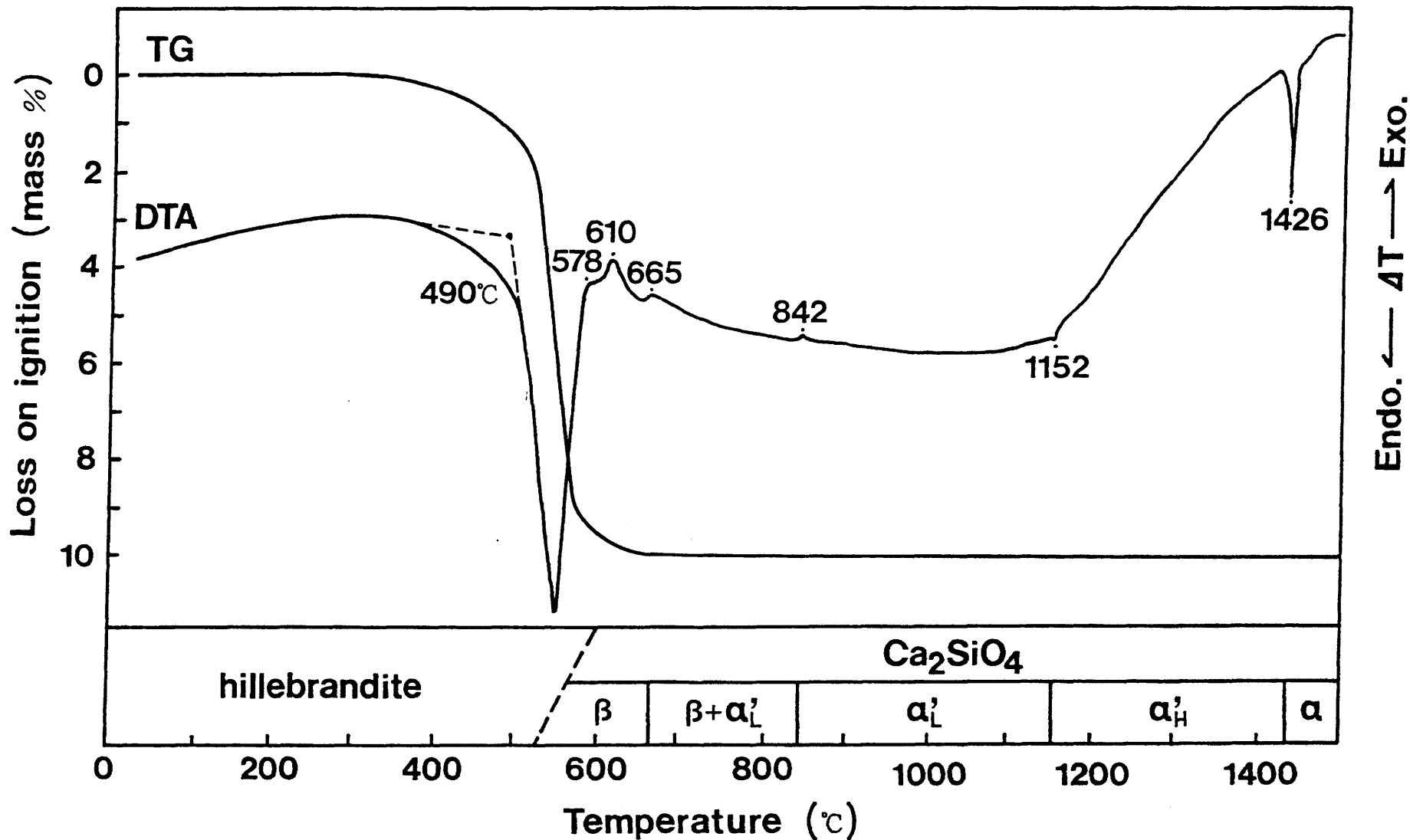


Fig. 3-1 Thermal variation of hillebrandite to dicalcium silicate by TGA-DTA and high-temperature XRD (for identification of phase transformation). Heating rate was 10 deg. / min in both cases.

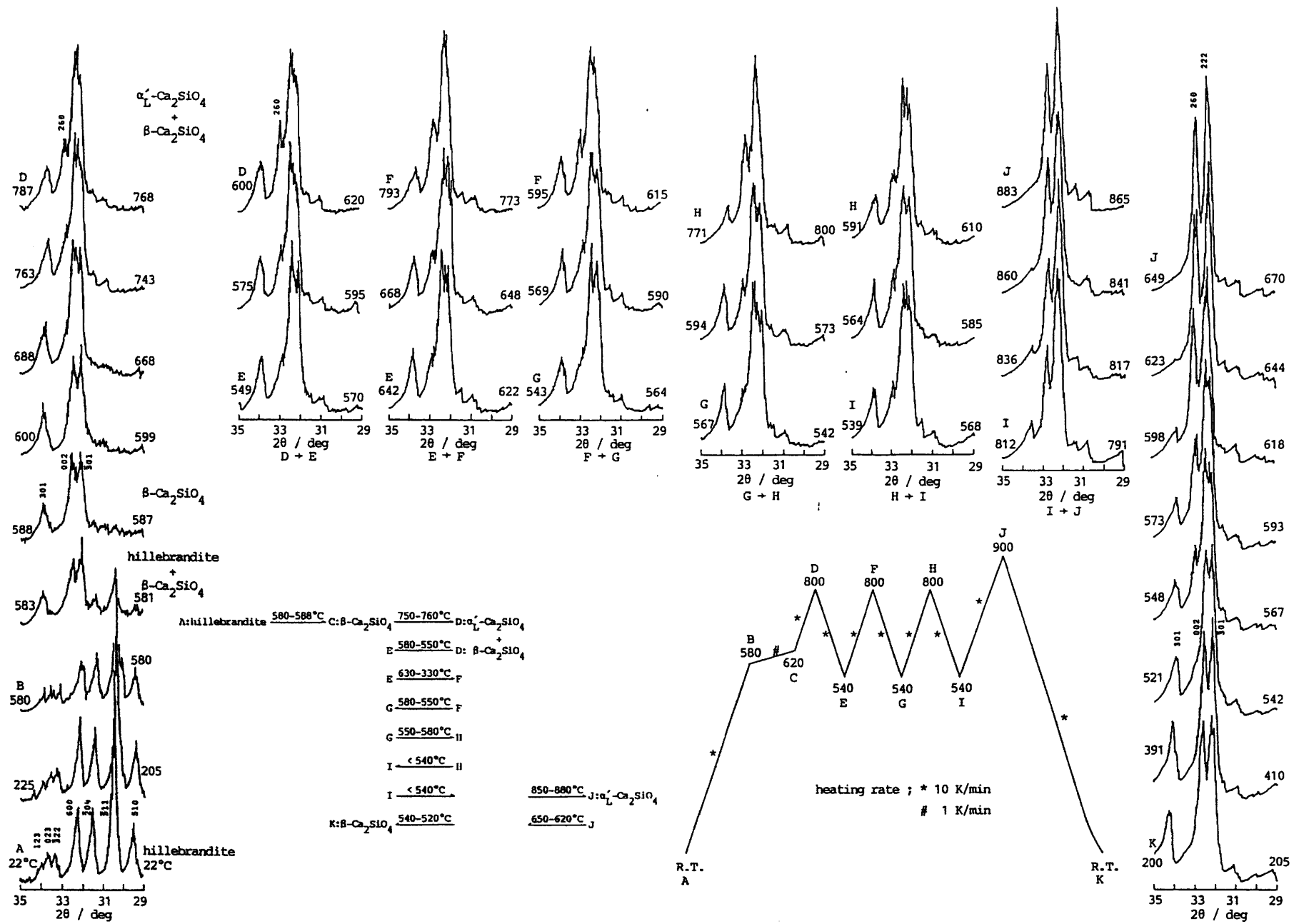


Fig. 3-2 Influence of heat treatment for $\beta - \alpha'_L$ transformation by high temperature XRD.

α' 相を経由したものは小さなエネルギーで容易に転移を起こす可能性を示唆している。確認のため、あらかじめ600、800、1000℃で各1時間加熱処理した β -C₂S試料のDTA測定結果をFig. 3-3に示す。約700℃における、 $\beta \rightarrow \alpha'$ への転移は、処理温度が高いほど鋭く、明瞭で、上述の可能性は正しいものと考えられる。

Fig. 3-4には成形体の加熱による寸法変化を示す。脱水分解にともない、557~649℃の間で約0.8%の収縮を生ずる。収縮速度は688℃で一度0となるが、900℃程度から再び大きくなる。900℃では脱水反応は見られないこと、高密度が実験前1.130であったものが1100℃加熱処理後1.244と増加していること、処理温度がC₂Sの液相が生成する温度よりはるかに低いことを考えると、粒子間の焼結反応が起こったものと考えられる。

3-3-2 加熱温度と β -C₂Sの物性

Fig. 3-5に各温度で1時間加熱処理したヒレブランドイトのXRD測定結果を示す。

ヒレブランドイトは460℃までピーク位置、強度ともに大きな変化を示さない。490℃で加熱後は、ヒレブランドイトのピーク強度は急激に低下し、 β -C₂Sの生成が開始され、ヒレブランドイト+ β -C₂Sの共生関係を示す。さらに詳細な検討が必要であるが、ピーク強度の低下は(h00)面でまず顕著にみられる傾向がある。530℃では既にヒレブランドイトは観察されず、すべてが β -C₂Sとなる。さらに温度を上げることにより、 β -C₂Sのピークは鋭くなるが、特に970℃加熱試料にこの傾向は顕著である。

XRD測定と同様の試料のNMR測定結果をFig. 3-6に示す。ヒレブランドイトはQ²の位置に鋭い1本のシグナルを有し、シングルチェーン構造であることを示す。460℃までQ²シグナルのみを示し、XRDの結果と良い一致を示すが、シグナル位置は、25℃、290℃、460℃で-85.5ppm、-85.5ppm、-85.2ppmを示し、290℃から460℃の間でシグナル位置のシフトがみられる。この理由については不明であるが、ヒレブランドイトの構造を有したまま、Q²の一部のプロトンが、熱振動によって欠落している可能性も考えられる。490℃ではQ⁰位置に1本のシグナルがはっきり

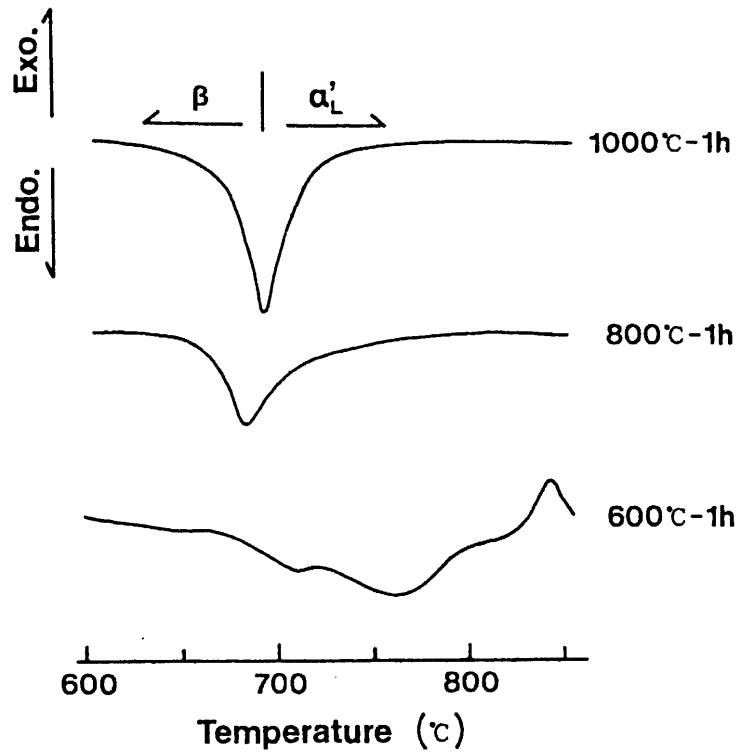


Fig. 3-3 DTA curves for β -dicalcium silicate, preheated at different temperatures. Heating rate was 10 deg. / min.

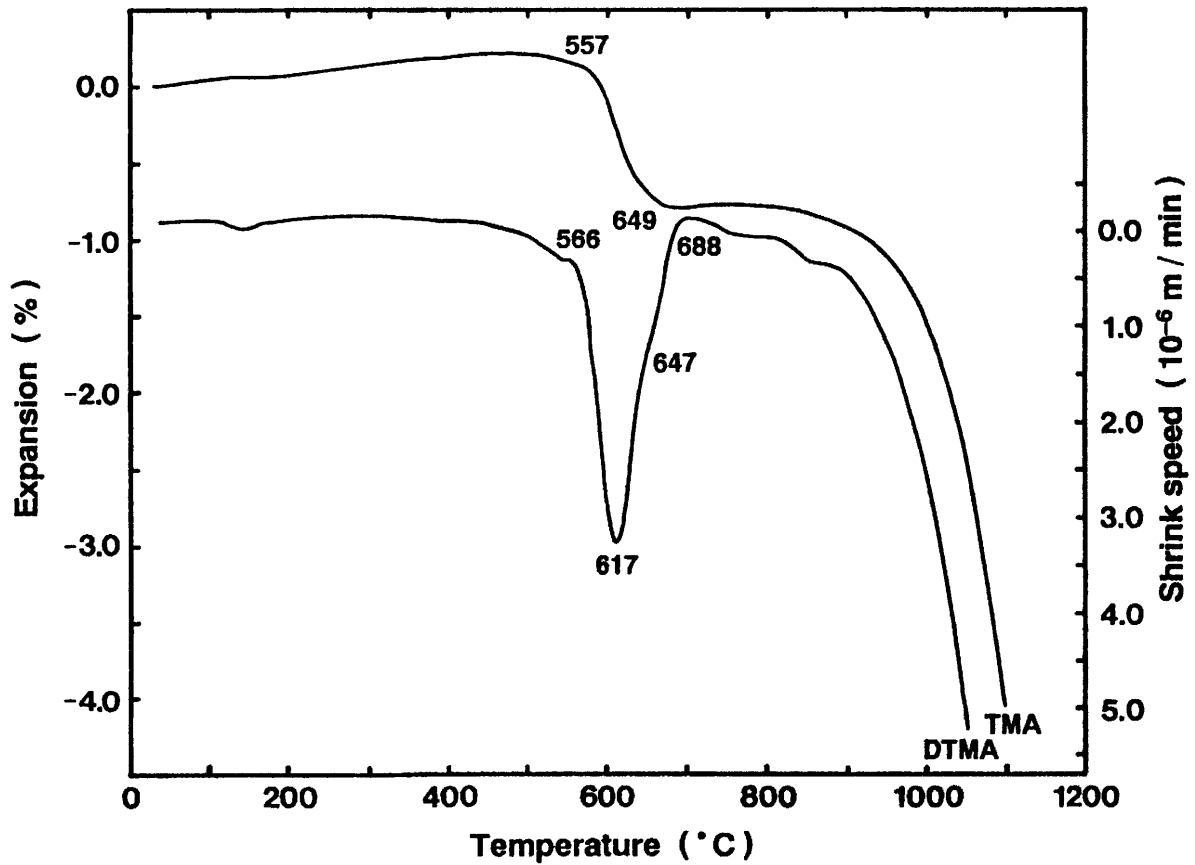


Fig. 3-4 Thermal variation for dimension of formed hillebrandite. Heating rate was 10 deg. / min.

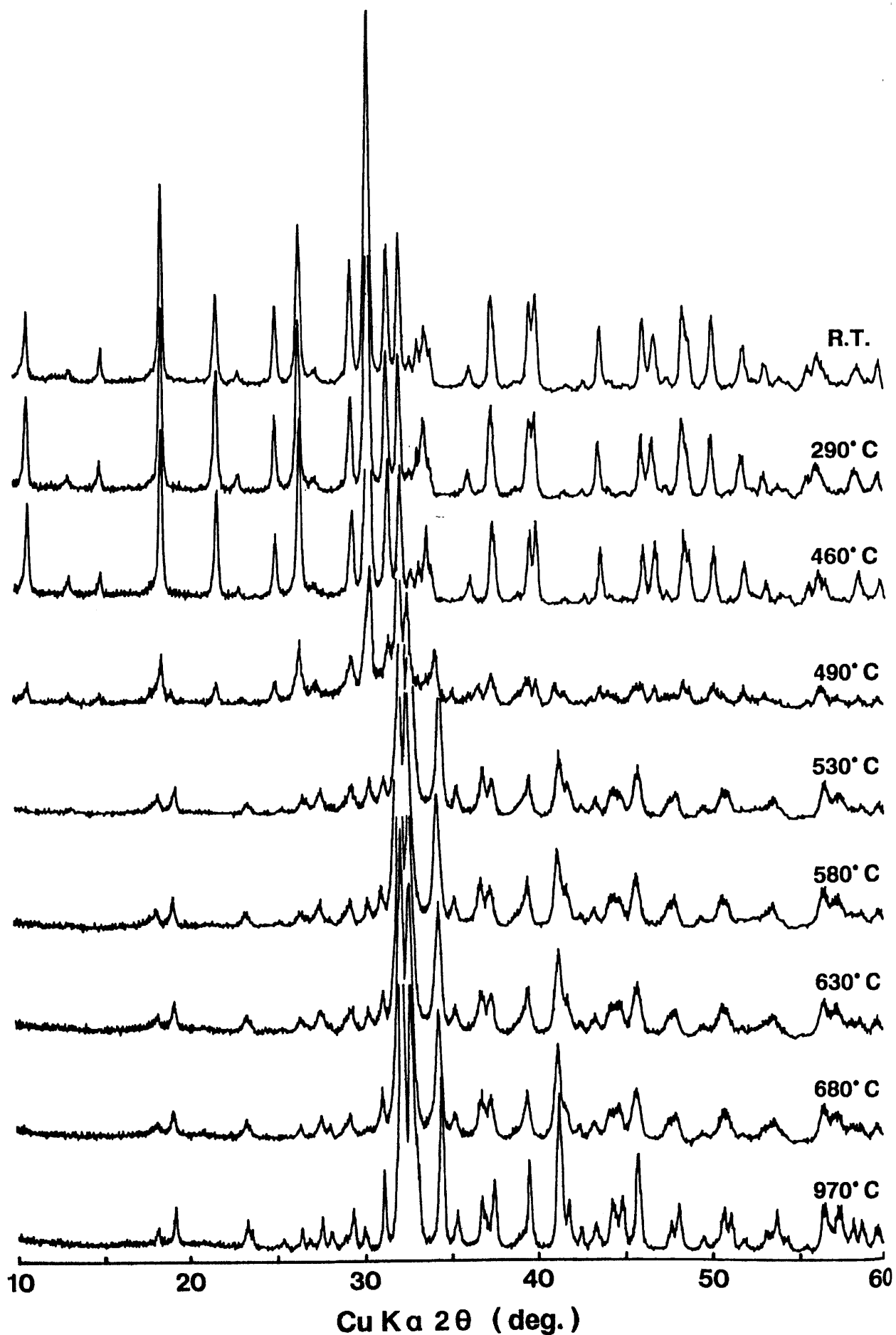


Fig. 3-5 XRD (Cu K α) patterns for heat treated hillebrandite. Processing was carried out for 1 h at specified temperature.

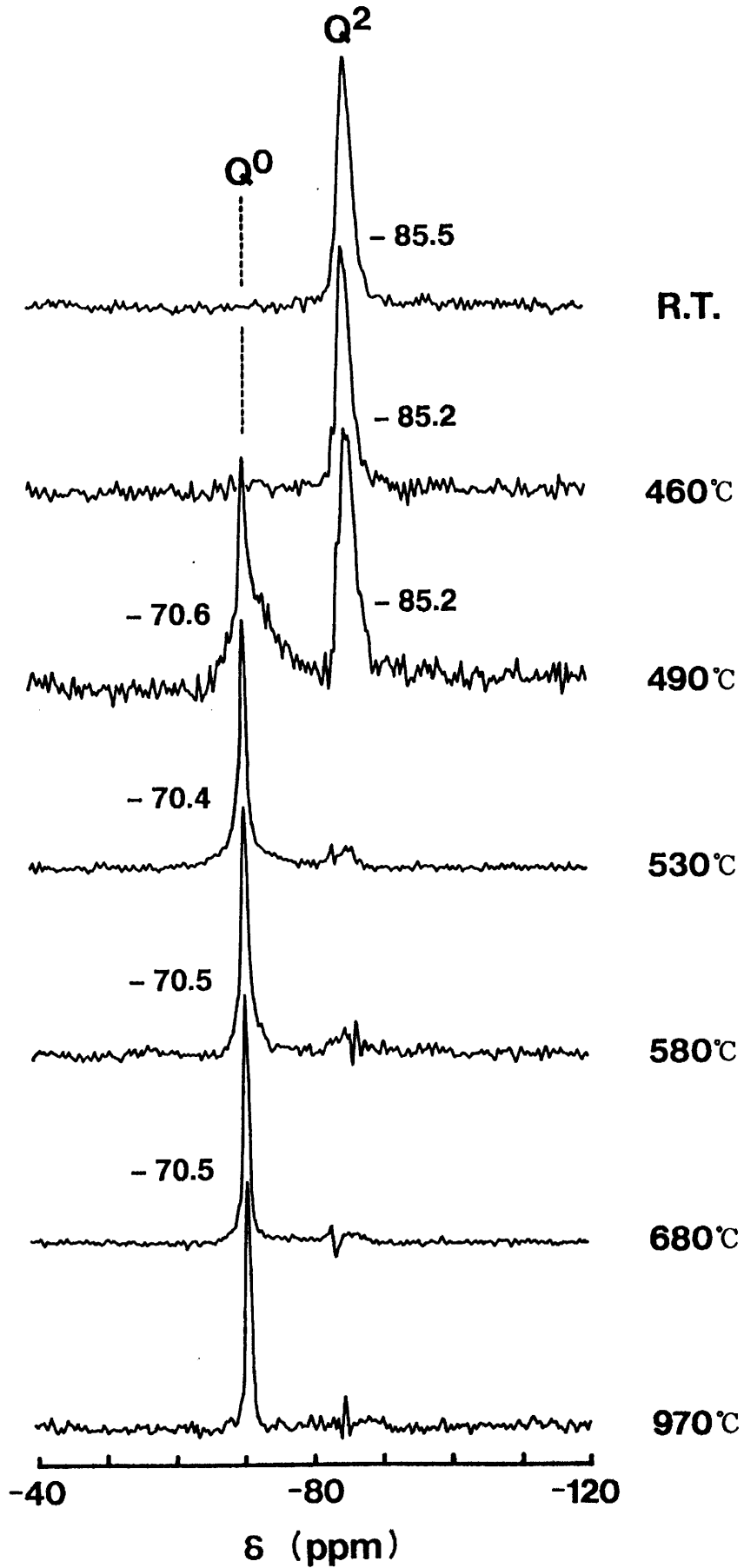


Fig. 3-6 ^{29}Si MAS NMR patterns for heat treated hillebrandite. Processing was carried out for 1 h at specified temperature.

認められる。これは、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成によるもので、Jost et al. (6)による構造解析結果からも明らかであり、XRDの結果とも良い一致を示す。 Q^0 シグナルの裾に広がる、ブロードなバックグラウンドは Q^2 から Q^0 への変化の過程を示すもので、プロトンを持った Q^0 など $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の Q^0 とは異なる環境を持ったモノメリックシリケートアニオンの存在を示す。この変化の詳細についてはさらにCPMASによる測定が必要である。530℃では Q^2 はほとんど見られず、ヒレブランダイトの脱水分解により、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ となったことを示すが、 Q^0 位置のバックグラウンドは490℃程ではないがまだブロードで、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の結晶度が低いことを示している。この傾向は580℃でも見られ、680℃以上で鋭いシグナルとなる。XRDでは $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のピークは高温処理ほど鋭く、特に680℃から970℃に処理温度を上げることにより顕著で、NMRの結果と一致しないがこれはNMRがシリケートアニオンのみを検出している結果と考えられる。 Q^2 位置のバックグラウンドは530℃から反応が充分進んでいると考えられる970℃まで高く、シングルチェーン・シリケートアニオン構造が存在することを示している。CPMASの測定を行っておらず、詳細については不明であるが、ヒレブランダイトが970℃まで残存しているとは考えられず、不純物として混入しているゾノトライトのシングルチェーン部分のシグナルおよびその分解生成物である、wollastonite (7, 8)のシングルチェーン部分のシグナルである可能性が高い。 Q^0 のケミカルシフトは-70.6 ppm ~ -70.5 ppmと大きな変化はない。この値は、従来の報告 - 安定化剤を含まない場合：-70.9 ~ -71.3 ppm (9)、安定化剤を含む場合：-71.3 ~ -71.5 ppm (9, 10)、天然ラーナイト：-71.3 ppm (10) - に比べ小さい値を示し、これが $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の活性に影響を与えるかも知れない。

加熱にともなう比表面積および生成相の変化(室温測定)をFig. 3-7に示す。加熱時間は所定の温度で1時間とした。ヒレブランダイトは比表面積をほとんど変化させず600℃、1時間の処理で $\beta\text{-C}_2\text{S}$ に分解する(7.2 m²/g)。これは従来の高温固相反応による合成と異なり、粉碎工程を経ること無く、室温で安定な、超微粉の純粋な $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の合成が可能であることを示す。その後、800℃以上の処理で表面積は急激に小さくなる。これはTMA測定結果でも示唆された $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の焼結反応による結果と考えられる。比表面

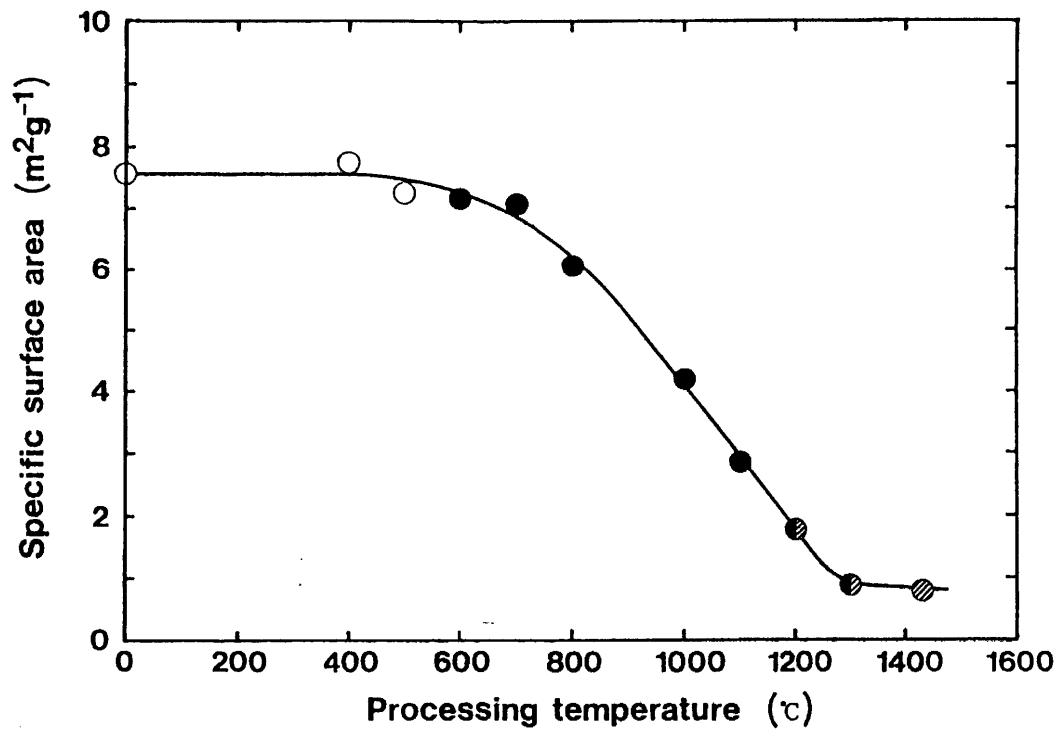


Fig. 3-7 Variation for the specific surface area as a function of processing temperature. Processing time was 1 h at each temperature and phases were identified at room temperature. Open circle is hillebrandite, solid circle is β -dicalcium silicate and diagonal-stripe circle is γ -dicalcium silicate.

積約 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ を示す 1200°C より高温では表面積の低下に起因していると考えられる、粉化現象を起こしはじめ、 γ 相が見られるようになる^(11, 12, 13)。また 1300°C 以上では粉化現象のため表面積の変化はなくなる。

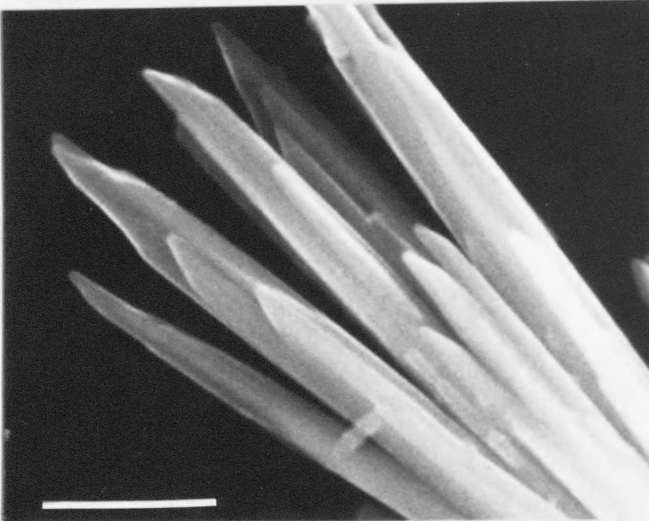
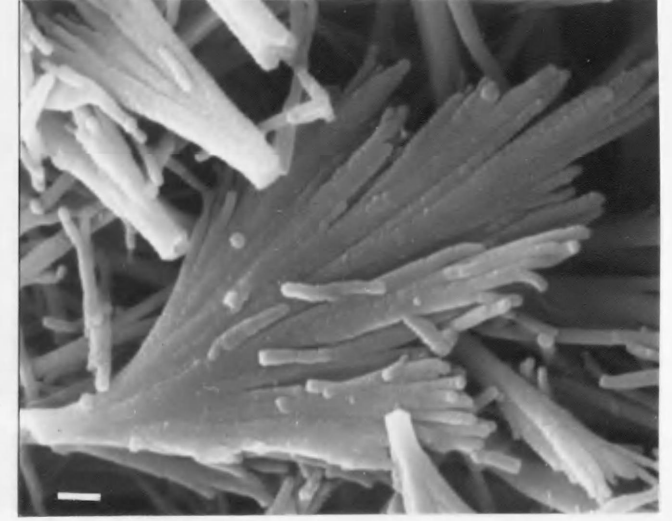
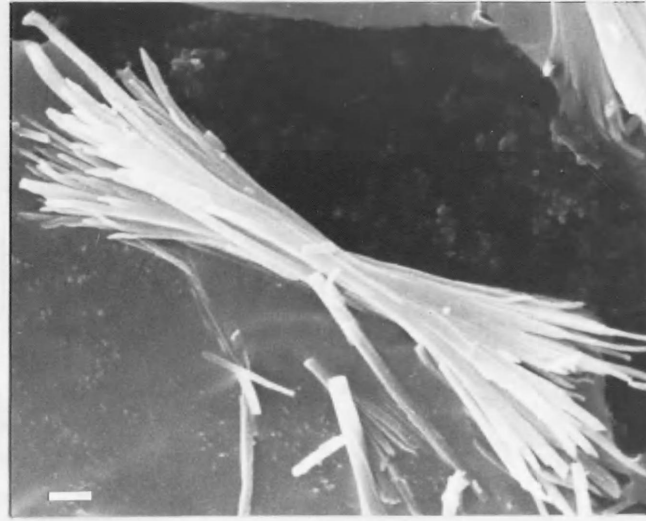
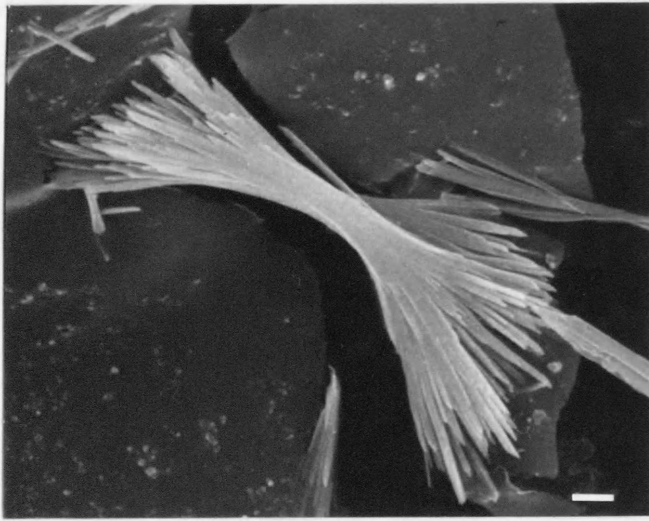
加熱にともなう形態の変化を明らかにするため、SEM 観察を行った (Fig. 3-8)。ヒレブランダイトは既に述べたように、両端に開いたファイバー状結晶の集合である。 600°C 、1 時間加熱することにより、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ に分解するが、外観はほとんど変化せず、わずかにファイバーの端がベンドするのみである。比表面積が急激に低下し、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ となる 1000°C では、ファイバー状結晶はラス状から円柱状に丸みを帯び、ファイバー同士の融着も見られるようになる。この融着は焼結によるもので、これが比表面積を低下させていると考えられる。さらに 300 nm 程度の周期でファイバーに節がみられ、この節毎に結晶がベンドしてくる。 1200°C ではこの傾向はますます強くなり、XRD では γ 相の存在が認められるが、外観だけでその存在を識別することは難しい。 1310°C では焼結はますます激しくなり、粉化現象による焼結体の破壊も顕著である。 1310°C での構成相は $\gamma + \beta$ 相であるが、 1200°C の結果と同様、外観からはこの識別は困難で、恐らく、破壊された部分が γ 相と考えられる。

加熱にともなう結晶パラメーターの変化を Table 3-1、Fig. 3-9 に示す。加熱処理温度が高くなるほど a 軸は長く、 b 、 c 軸は短く、 β 角は大きくなる。この結果、格子容積は高温処理ほど小さくなり、従来報告された値と良い一致を示すようになる。また結晶子径は、高温処理ほど大きくなり、処理温度が高いほど結晶度が高いことを示している。

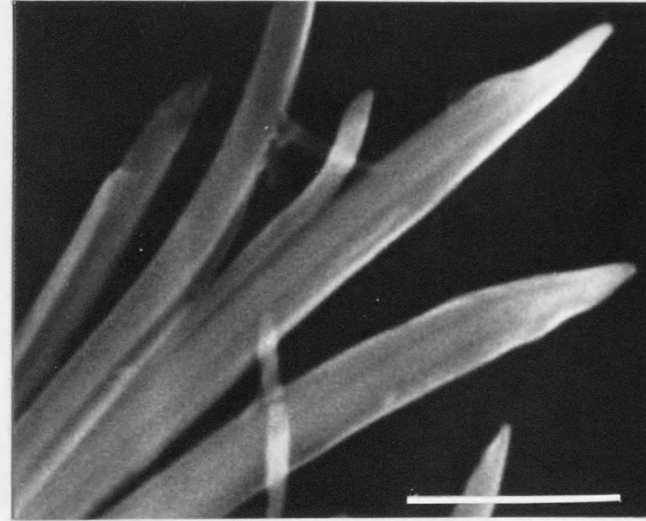
また 800°C 1 時間加熱処理した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の組成分析を ATEM にて行った結果、平均 Ca/Si は 2.06 (分析数 33 、標準偏差 0.078) を示し、理論組成と一致するとともに、出発物質であるヒレブランダイトの組成 ($\text{Ca}/\text{Si} = 2.06$) にも一致した。

3-3-3 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ への分解機構

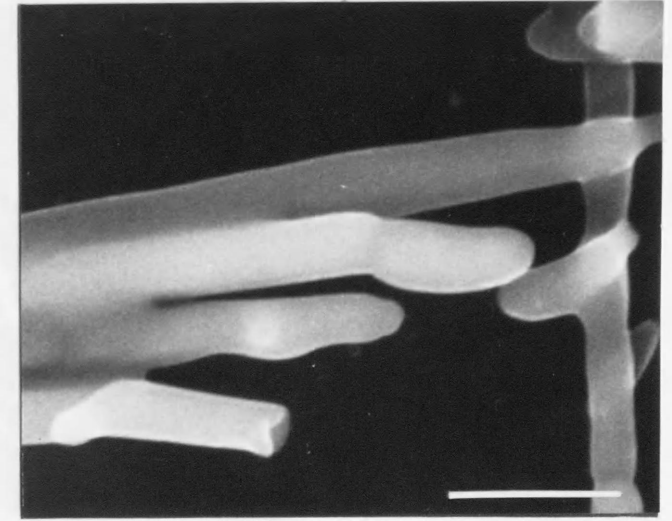
$\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成に必要な温度と時間の関係は等温法によって求めアレニウスプロット (Fig. 3-10) した。分解はヒレブランダイト + $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の関係を



hillebrandite

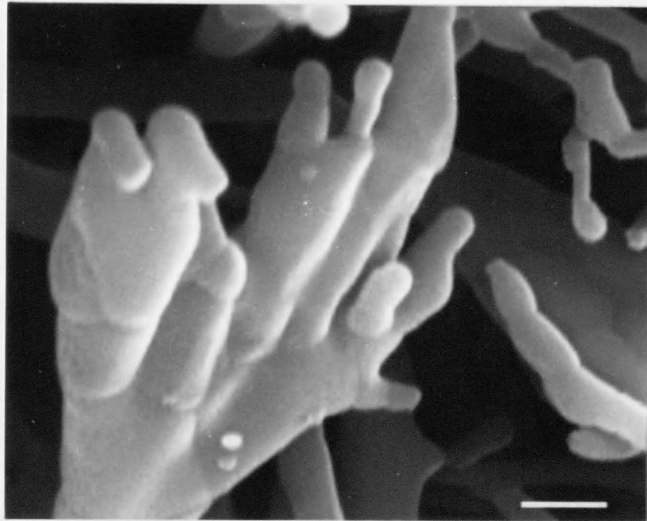
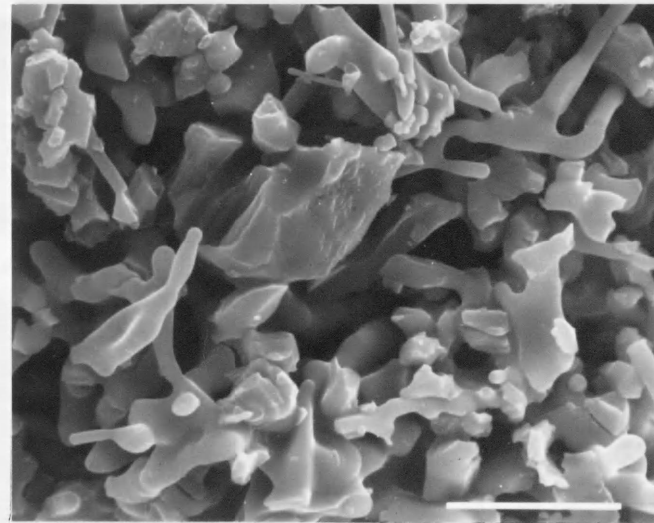
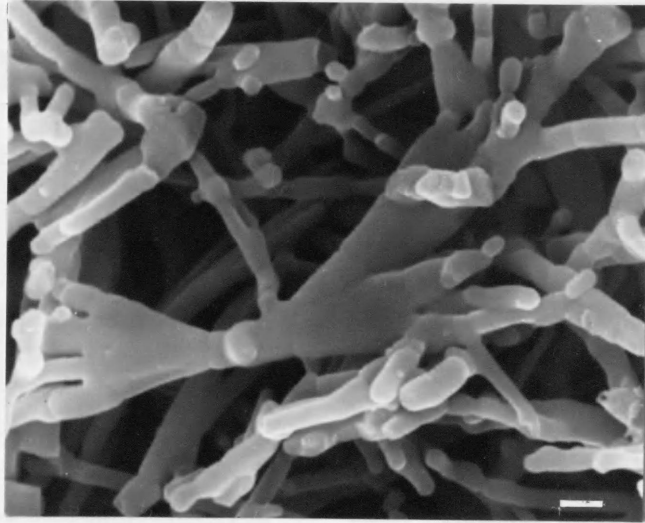


600 °C

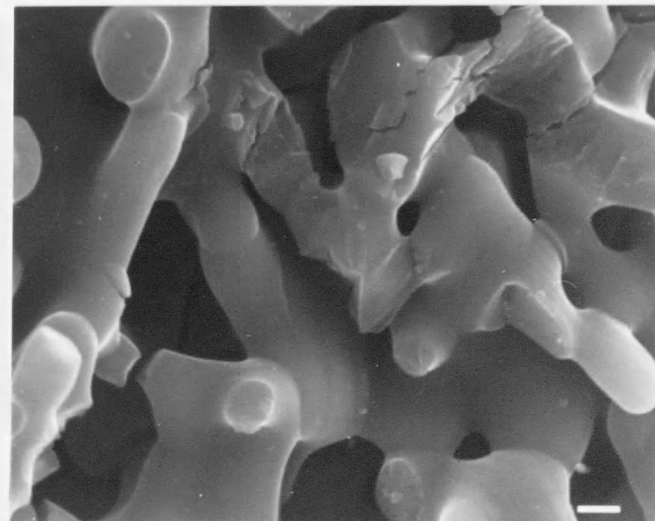


1000 °C

Fig. 3-8-1 SEM photographs of hillebrandite and β - dicalcium silicate processed at different temperature. The end of the crystal changes its form from acicular to kinked and to round cross section with kinks and sintered with increasing temperature. The bar shows 1 μ m.



1200 °C



1310 °C

Fig. 3-8-2 SEM photographs of hillebrandite and β -dicalcium silicate processed at different temperature. The end of the crystal changes its form from acicular to kinked and to round cross section with kinks and sintered with increasing temperature. The bar shows 1 μ m except for 1310 °C.

Table 3-1 Crystal parameters for β -C₂S synthesized from hillebrandite, compared with previous works.

Specimens	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (deg.)	Crystallite size (nm)
from hillebrandite					
600° C 1h	0.55068(6)	0.67610(7)	0.9320(1)	94.43(1)	28.91
800° C 1h	0.55088(5)	0.67590(6)	0.9315(1)	94.496(8)	36.03
1000° C 1h	0.55096(2)	0.67538(3)	0.93090(4)	94.598(3)	72.18
Previous reports					
1	0.5507	0.6754	0.9317	94.37	
2	0.55059(11)	0.67565(10)	0.9310(2)	94.46(2)	
3	0.5502(1)	0.6745(1)	0.9297(1)	94.59(2)	

1: after JCPDS-9-351 natural mineral.

2: after JCPDS-33-302 high temp. solid phase reaction with 0.5% B₂O₃ as stabilizer.

3: after Jost et al.⁽⁶⁾ high temp. solid phase reaction without stabilizer.

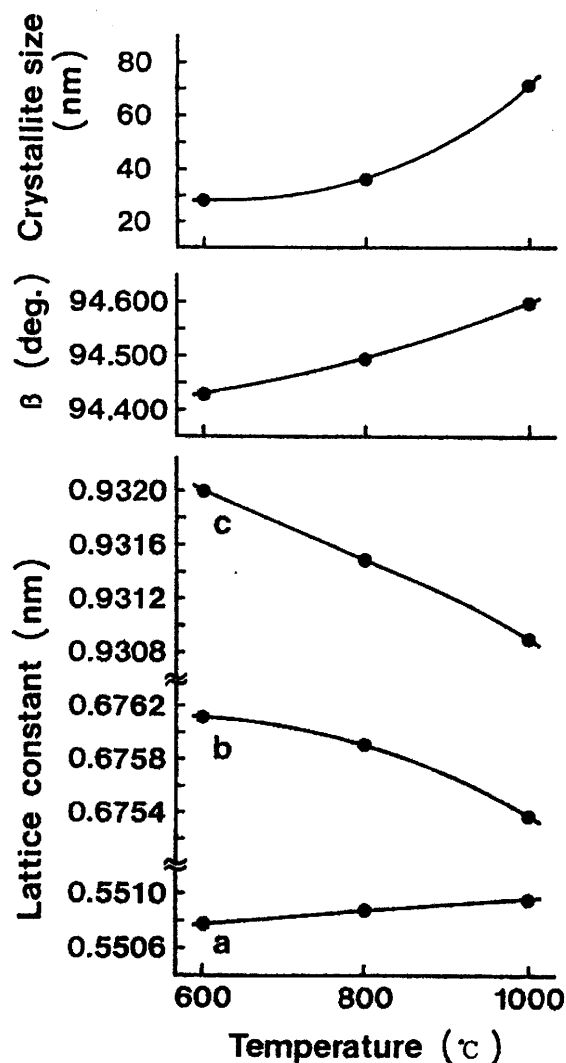


Fig. 3-9 Variations of the crystal parameters of β -dicalcium silicate as a function of processing temperature.

經由し、500℃では500分、530℃では40分で終了、 β -C₂Sとなる。分解終了に必要な活性化エネルギーは590 kJ/molであった。Toropov et al.⁽¹⁾は、加熱分解が非晶質相を經由して完了するとしており、確認のため、種々の条件で処理した多数の結晶についてSED測定を行ったが非晶質相は見られず、また1結晶内でヒレブランドイトと β -C₂Sの共生関係も見られなかった。以上の結果より、ヒレブランドイトの分解が始まると、その反応は極めて速やかに進行し、 β -C₂Sとなるが、分解開始に必要な熱量（分解開始温度、分解時間）はヒレブランドイトの合成履歴により、個々の結晶粒により広い範囲で変化するものと考えられる。

ヒレブランドイトとその加熱分解物である β -C₂Sの結晶の方位関係を知るため、SEDを行った。600℃、1時間処理試料はヒレブランドイトと同様ラス面はほとんどが(001)面を示し(Fig. 3-11)、まれに(100)面を示すこともある。800℃、1時間処理試料も同じ傾向を示し、ともに、結晶の伸長方向はヒレブランドイトと同様b軸方向であった。1000℃処理試料は、既に述べたように、円柱状に焼結が進み、また節毎にベンドしており、面の方向についての詳細は不明であるが、少なくともその伸長方向はb軸方向であった。Fig. 3-12には、800℃処理品のベンド部分の格子像写真を示す。ベンド部分は双晶を形成しているようにも観察されるがその周辺はイオン配列にズレが生じており、なぜこのようなベンド現象を起こすのかその詳細については現在のところ不明である。

ヒレブランドイトの結晶構造は明らかにされておらず、詳細については不明な点が残されているものの、以上の結果より、分解反応はトポクチックに進むと考えられ(Fig. 3-13)、格子定数の変化は次のように考えられる。

	hillebrandite	→	β -C ₂ S (600℃ 1h)
a (nm)	1.6588 (2)	x 1/3 →	0.55068 (6)
b (nm)	0.72670 (8)	→	0.67610 (7)
c (nm)	1.1788 (1)	→	0.9320 (1)
β (deg.)	90.231 (7)	→	94.43 (1)

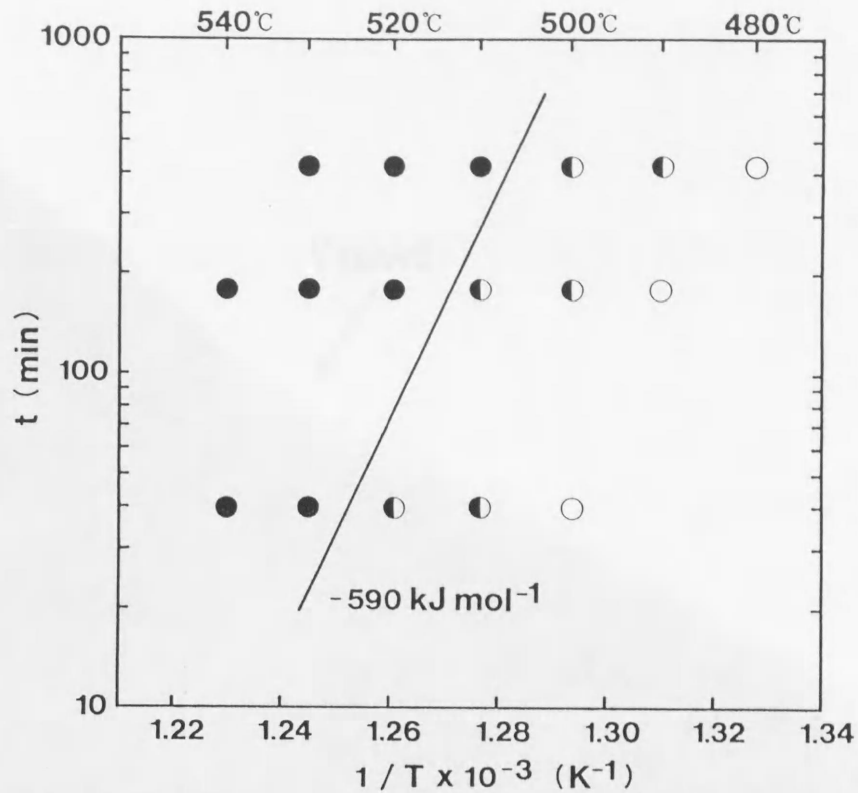


Fig. 3-10 Dehydration / decomposition of hillebrandite to β -dicalcium silicate under isothermal conditions. 590 kJ / mol was found to be the activation energy for the completion of the dehydration / decomposition reaction. Open circle is hillebrandite and solid circle is β -dicalcium silicate.

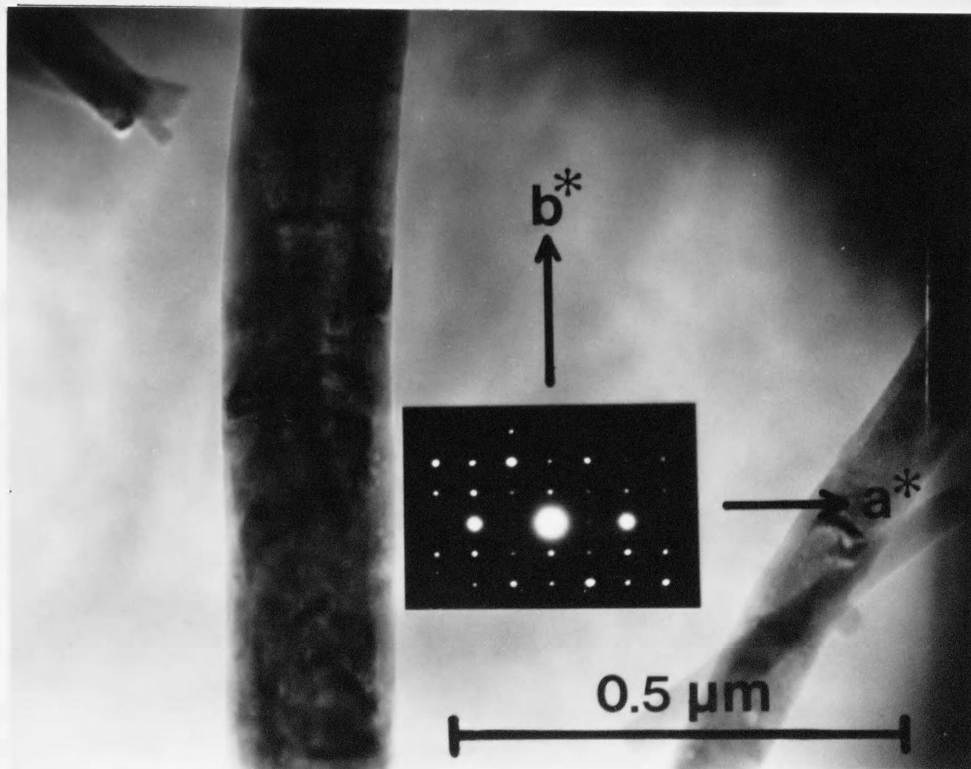


Fig. 3-11 TEM photograph and SED pattern of β -dicalcium silicate processed at 600°C for 1 h. The lath crystal lies on the (001) plane and is elongated along the b axis.

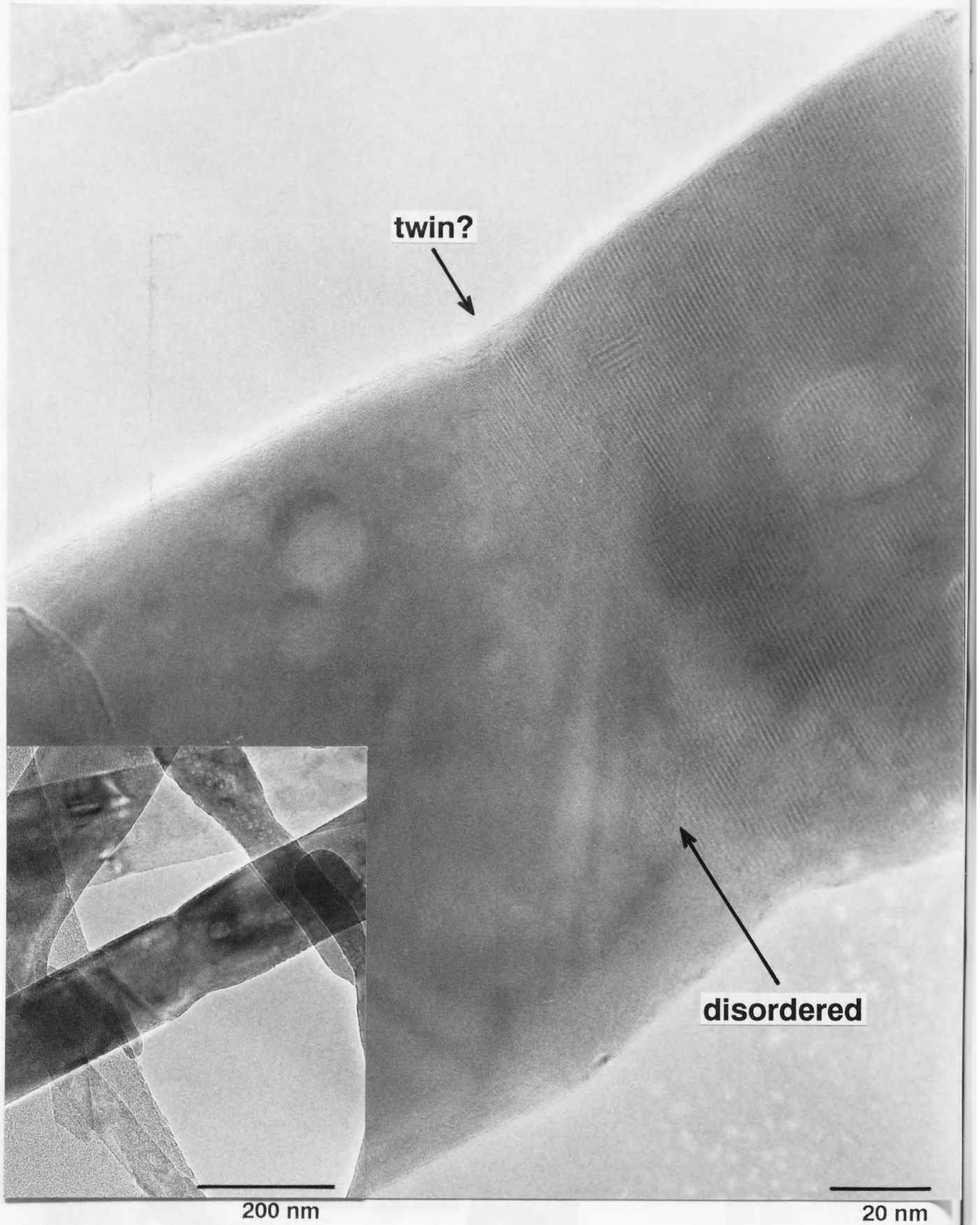


Fig. 3-12 High resolution TEM image for the kinked portion of β -dicalcium silicate processed at 800 °C. The kinked portion seems to have the twin structure but the ion is disordered.

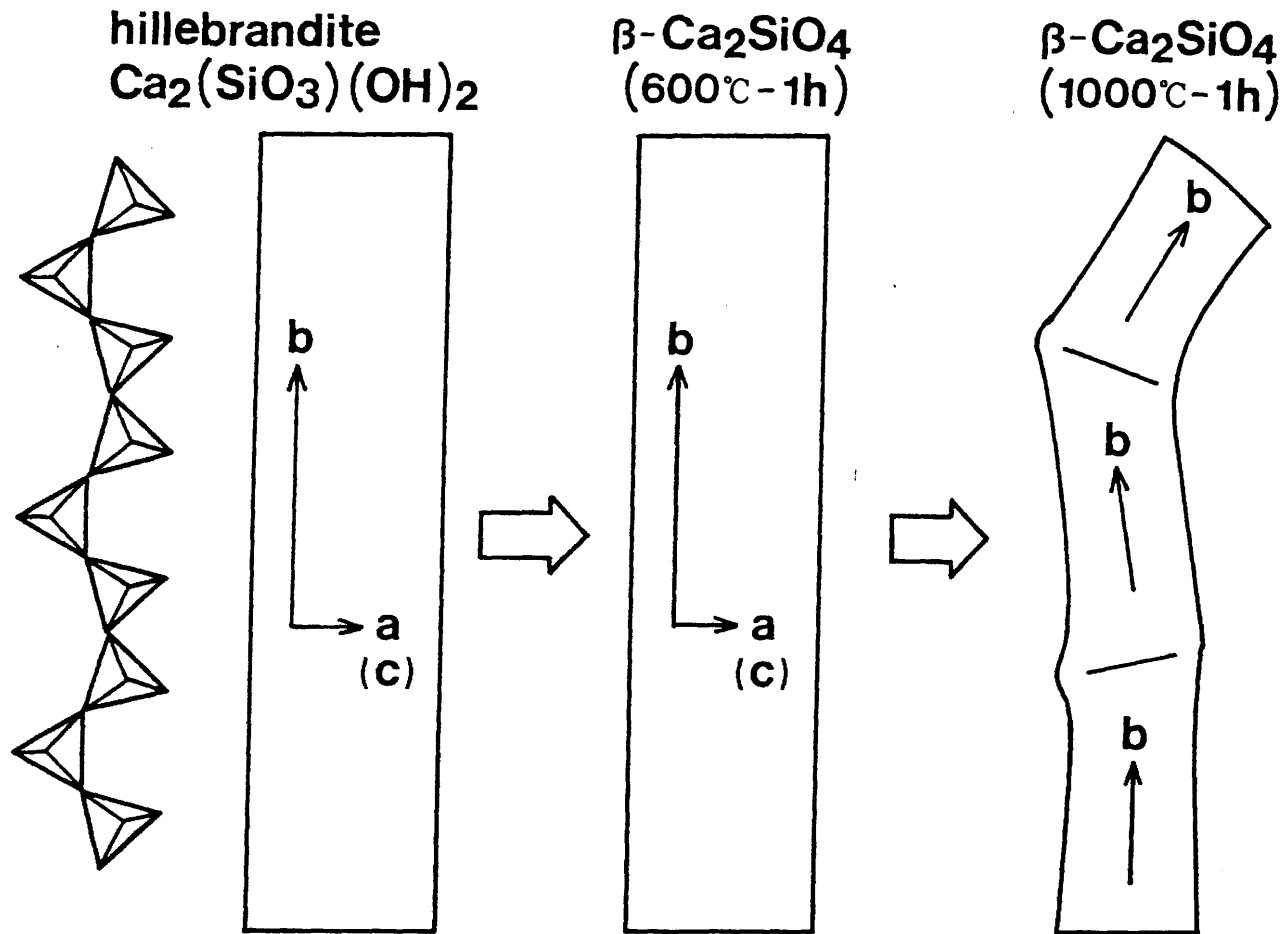


Fig. 3-13 Schematic diagram of topotactical variation of the crystal structure from hillebrandite to β -dicalcium silicate.

3-4 まとめ

- 1) ヒレブランドイトは、約500℃以上で、速やかに脱水分解反応を起こし、中間生成物を經由すること無く、室温で安定な β -C₂Sを直接生成する。また、反応はトポタクチックに進むと考えられる。
- 2) 脱水分解に必要な活性化エネルギーは590 kJ/molである。
- 3) 脱水分解はヒレブランドイトの比表面積をほとんど変化させることなく完了する（粉砕することなく、大きな比表面積を有する β -C₂Sの合成が可能である）。
- 4) 処理温度が高いほど β -C₂Sの結晶性は向上し、すべての結晶が α' 相を經由することにより、多形間の転移速度は速くなる。
- 5) γ 相は比表面積約2 m²/g以下で生成を開始する。

参考文献

1. N. A. Torpov, Kh. S. Nikogosyan and A. I. Boikova, Zhur. Neorg. Khim., 4, 1159 (1959)
2. A. Guinier and M. Regourd, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 5th, I, 1 (1969)
3. K. Niesel and P. Thormann, Tonind. -Ztg., 91, 362 (1967)
4. K. Niesel, Silicares Ind., 37, 136 (1972)
5. W. M. Kriven, J. Am. Ceram. Soc., 71, [12], 1021 (1988)
6. K. H. Jost, B. Ziemer and H. J. Jakobsen, Acta. Cryst., B33, 1696 (1977)
7. G. L. Kalousek, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 3rd, 296 (1954)
8. T. Mitsuda, S. Kobayakawa and H. Toraya, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 8th, III, 173 (1986)
9. A. -R. Grimmer, F. V. Lampe, M. Magi and E. Lippmaa, Cem. Concr. Res., 15, 467 (1985)
10. J. Hjorth, J. Skibsted and H. J. Jakobsen, Cem. Concr. Res., 18, 789 (1988)
11. N. Yannaquis and A. Guinier, Bull. Soc. Frans. Mineral. Cryst., 82, 126 (1959)
12. N. Yannaquis and A. Guinier, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 4th, I, 21 (1960)
13. S. Chromy, Zem. -Kalk-gips, 23, 382 (1970)

第 4 章 β -C,S の水和 — 室温水和 —

4-1	序論	85
4-2	実験方法	85
4-2-1	出発試料	85
4-2-2	養生品の評価	86
4-3	結果と考察	87
4-3-1	水和速度	87
4-3-2	C-S-Hの組成	90
4-3-3	C-S-Hの形態	99
4-3-4	C-S-Hの構造	102
4-3-5	強度変化	110
4-4	まとめ	115
	参考文献	120

第4章 β -C₂Sの水和 — 室温水和 —

4-1 序論

β -C₂SはC₂Sに比べ、使用するCaO量が少なく、工業的に見ても省エネルギーの点から有利であるが、水和性に関してみれば、一般に室温では50日で反応率は40%を超えず⁽¹⁻⁴⁾、水和速度の遅いことが欠点として挙げられる。この問題を解決するために、水和活性の高いC₂Sの開発研究について多くの報告がある。しかし、一般的な合成方法である高温固相反応では、安定化剤を用いずに常温で β -C₂Sを得ることが困難なため、ほとんどの報告は、安定化剤を含む β -C₂Sの水和活性について行われたものであり、添加したイオンの種類や反応温度などの合成条件によって水和挙動が大きく異なることが明らかとなっている⁽¹⁻⁷⁾。安定化剤を含まない β -C₂Sの水和挙動についての報告は少ないが Pritts and Daugherty⁽⁸⁾、Shibata et al.⁽⁹⁾は、安定化剤を含まないものの方が水和活性度が高いことを示しており、さらに Yang and Zhong⁽¹⁰⁾、Roy and Oyefesobi⁽¹¹⁾、Roy et al.⁽¹²⁾は表面積が大きい方が水和活性度の高い可能性を示している。

ヒレブランドイトから合成した β -C₂Sは低温で合成可能なだけでなく、安定化剤を含まず、大きな表面積を有し、従来の報告から考える限り、高活性である可能性が極めて高い。

本章ではヒレブランドイトから合成した β -C₂Sの室温(25℃)における水和挙動について、水和速度、生成ジェル(C-S-H)の組成や形態およびその構造について検討する。また成形体の強度発現挙動についても検討する。

4-2 実験方法

4-2-1 出発試料

CaOと石英(平均径8 μ m)を250℃、20時間オートクレーブにより水熱処理することによりヒレブランドイトを合成した。さらにヒレブランドイトを600℃、1時間加熱処理することにより、 β -C₂Sを合成した。加熱処理前後の比表面積変化は6.6→6.8m²/gであった。

合成された β -C₂Sを出発物質とし、水和実験を行った。水和はW/S =

0.25、0.5、1.0で行い、一部のものについては $W/S = 2.5$ 、 10 でも行った。水との混練は、作業中の水分蒸発を防ぐため、 25°C 、相対湿度 90% の恒温恒湿室で行った。

$W/S = 0.25$ 、 0.5 のものについてはさらに成形体を作成した。成形は1軸加圧法を用い、成形寸法は $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ とした。成形圧力は成形体の嵩密度を一定とするため、予備試験を行い、 $W/S = 0.25$ 、 0.5 で各々 12.3 、 7.85 MPa とした。加水によっても混練物はペースト状にはならず、 $W/S = 1.0$ 、約 1 MPa の加圧時に水が滲み出す程度であり、 $W/S = 0.5$ 以下ではパウダー状で一般に乾式成形と呼ばれる状態であった。これは $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の比表面積が大きく、結晶表面を覆う水膜厚さが薄くなることに影響されていると考えられる。比表面積から計算する限り、水膜厚さは $W/S = 0.25$ 、 0.5 、 1.0 で各々 37 、 74 、 147 nm となり、高温固相反応で得られる一般的な $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の従来の報告範囲から計算したものに比べはるかに小さい（例えば $W/S = 0.5$ 、比表面積 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ では水膜厚さ 500 nm となる）。

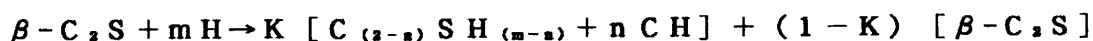
以上の供試体を 25°C 飽和水蒸気圧下で最大 448 日間養生した。なお、供試体の炭酸化を防ぐため、養生中は系全体を窒素置換した。また、水和の停止は真空乾燥によって行った。

4-2-2 養生品の評価

所定の時間養生した供試体について、生成相、反応率、比表面積、水和物の $\text{Ca}/\text{Si} \cdot \text{H}/\text{S}$ 、シリケートアニオン構造、溶出イオン濃度（ $W/S = 2.5$ 、 10 のみ）、SEM・TEMによる形態観察を行った。成形体については、さらに曲げ・圧縮強度、気孔径分布の測定を行った。

反応率の測定にはXRDによる内部標準法を用いた。内部標準には石英を用い、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ； (130) 、石英； (111) 面の積分強度を比較した。測定は5回を行い、その平均値を用い、あらかじめ作成した検量線から求めた。比表面積は水和物の構造水の飛散を防ぐため、液体窒素を用いたサイクリング法⁽¹³⁾により、表面処理を行った後、窒素ガスによるBET 1点法（Quanta Chrome Monosorb）により測定した。水和物

のCa/Siは、反応終了試料についてATEM (JEOL 2000FX、Tracor Northern TN 5500)により標準物質に天然産ゾノトライトを用い、1試料について40~50点の測定を行った。また平均組成を検討するため、CH量をTG-DTAで定量し、Kを反応率とし、反応が次式のように進むと仮定して計算した。



これより、水和物のCa/Siは2-n、H/Sはm-nで示される。TG-DTA測定は冷却水温度、測定室温度を各々20℃、23±1℃以内に制御し、環境条件の変化による精度の低下を防ぐことでTGベースラインの再現性を0.02mgに確保した(10deg./min)。また、供試体測定前後に同一条件でブランク測定を行い、結果の補正を行った。測定は1試料について2~4回行った。W/S=2、5、10における溶出イオン濃度の測定は原子吸光光度法；Caイオン (Varian Spectra AA-30)、モリブデン青吸光光度法；Siイオン (Hitachi 200-20) によって行った。シリケートアニオンの構造は²⁹Si MAS NMR (JEOL GX270)により分析した。また試料の形態観察にはSEM (JEOL JSM-5400、JSM-890)、TEM (JEOL X2010JEM)を用いた。圧縮強度は、試料を4x4x8mmに切り出し、材料試験機 (Yonekura CATY-3005)を用いて測定した。曲げ強度は3点法により測定した。気孔径分布の測定には、水銀圧入法 (Quanta Chrome Autoscan 33 Porosimeter)を用いた。

4-3 結果と考察

4-3-1 水和速度

養生時間と水和反応率の関係を Fig. 4-1 に示す。混練のみではW/S = 1.0、0.5で各々14、28日で反応を終了する。成形体にして密度を上げることにより、反応速度はさらに増加し、W/S = 0.5では、混練のみのW/S = 1.0とほぼ等しい水和速度を示す。これはβ-C₂Sの成形体内部に

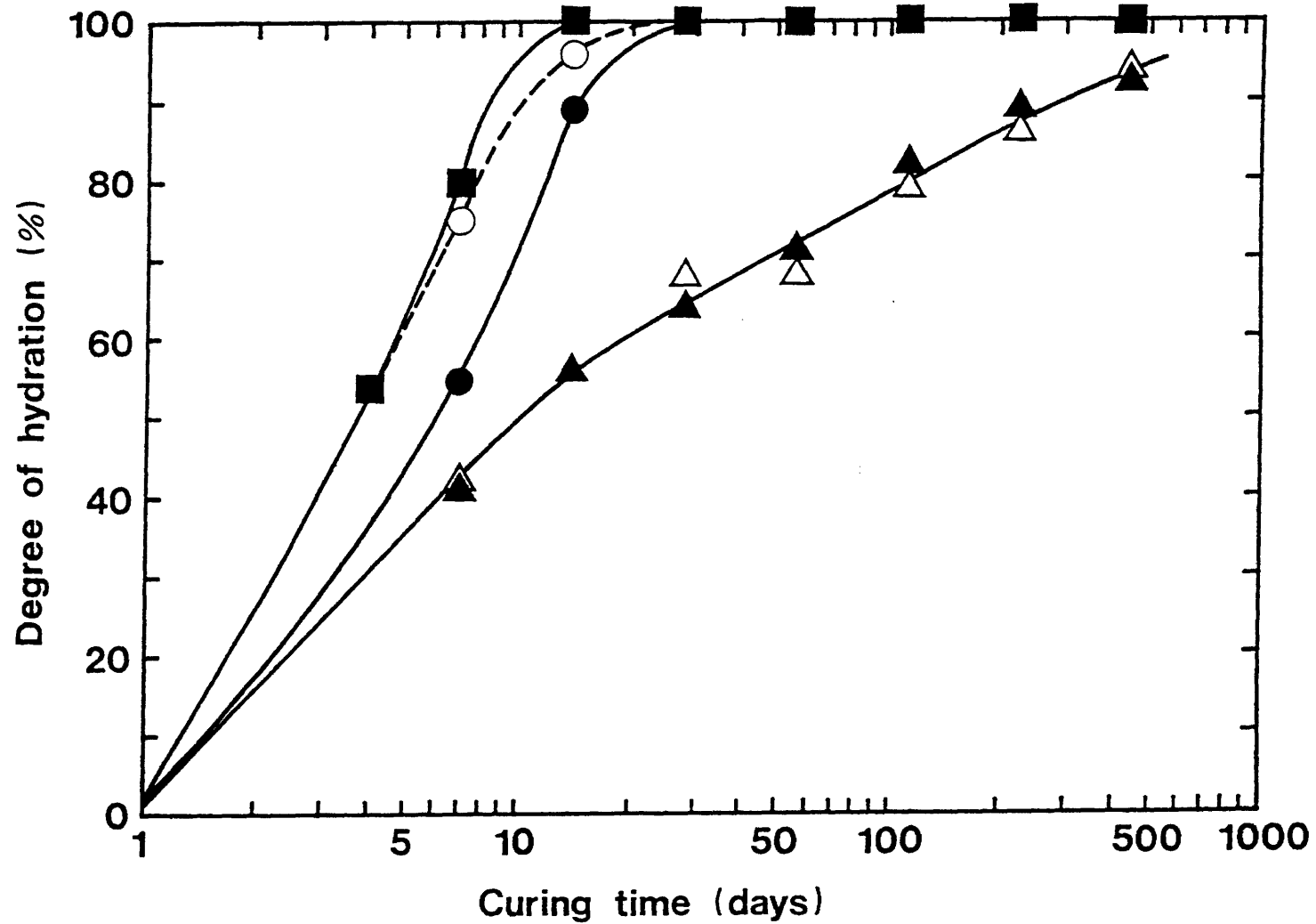


Fig. 4-1 Degree of hydration of β -dicalcium silicate for mixed (solid symbols) and for pressed (open symbols) samples made with various water / solid ratios; $w / s = 0.25$ ($\blacktriangle \triangle$), $w / s = 0.5$ ($\bullet \circ$) and $w / s = 1.0$ (\blacksquare).

おける粒子の接点数の増加に起因すると考えられる。一方、 $W/S = 0.25$ では成形体、混練のみの試料の反応速度に大きな相違がみられないが、これは結晶表面の水膜厚さが薄く、成形による緻密化が効果的に影響していない結果と考えられる。

Shibata et al.⁽⁹⁾は、固相反応により合成した $\gamma-C_2S$ を再加熱して得た、ほぼ純粋な $\beta-C_2S$ を用いて水和速度を検討しており、比表面積 $1.59 \sim 2.10 \text{ m}^2/\text{g}$ (K r - B E T)、 $W/S = 0.5$ 、 20°C の条件下で α 相から合成したものは28日まで、 α' 相から合成したものは84日まで水和が進み、その後急速に反応速度は低下し、ともに168日養生で80%程度反応が終了すると報告している。Pritts and Daugherty⁽¹⁰⁾は、 1100°C で純合成した比表面積 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (B l a i n e)の $\beta-C_2S$ が、 $W/S = 0.7$ 、 35°C の条件下で約40日で80%水和を完了し、それ以後、反応はほとんど進行しないことを報告している。このように純合成された $\beta-C_2S$ は、安定化剤を含むものに比べて水和速度は速いが、本実験で用いた $\beta-C_2S$ は過去の報告に比べても極めて速い水和速度を有していると言える。この理由についてはさらに検討が必要であるが、例えば、Kantro and Weise⁽¹¹⁾は、安定化剤を含む $\beta-C_2S$ を用いて、その比表面積を 0.25 から $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ まで変化させることにより、反応率が各々28日で38%から67%、975日で78%から92%となり、初期水和では約1.8倍もの水和速度の相違を有することを示している。また、Roy et al.^(12,13)は、30日養生では反応は終了していないものの、通常の固相反応で得られるより10倍も反応速度が速いとされるE D S法を用いて合成した $\beta-C_2S$ は、その特徴として、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ (B E T)の大きな比表面積を有すると述べており、反応速度が速くなる理由の一つに比表面積の影響があることは間違いないと考えられる。

本実験に用いた $\beta-C_2S$ のNMRによるケミカルシフトが -70.1 ppm を示すことは前章で既に述べた。従来の $\beta-C_2S$ に関する報告では、安定化剤を含まない場合： $-70.9 \sim -71.3 \text{ ppm}$ ⁽¹⁴⁾、安定化剤を含む場合： $-71.3 \sim -71.5 \text{ ppm}$ ^(17,18)、天然ラーナイト： -71.3 ppm ⁽¹⁷⁾とされており、本実験に用いた $\beta-C_2S$ の値はこれらの結果と比べ高い値を示す。Grimmer et al.⁽¹⁶⁾は C_2S の多形体についてNMRを用いて検

討し、 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ と転移するにしたがってCaの配位数は大きくなり、Ca-O結合距離も大きくなるが、これにともなってケミカルシフトも γ 相の-73.4~-73.5 ppmから α 相の-70.3~-70.7 ppmの高周波数側へシフトすることを示した。これによれば、ヒレブランドイトから合成した β -C₂Sの-70.1 ppmは、従来、報告されてきた β 相に比べCa-O結合距離が長い可能性があることを示唆している。一方 Udagawa⁽¹⁸⁾はCa-O結合距離が長いほど水和活性の程度が高いことを示しており、今回合成した β -C₂Sが、極めて高い水和活性を有する理由の一つは、大きな比表面積による以外にも、さらに構造上の差異も影響している可能性がある。

4-3-2 C-S-Hの組成

Fig. 4-2 に反応終了試料のXRDパターン例を示す。生成したC-S-Hは28~32° および、50°(CuK α 2 θ) 付近にピークを有し、従来の報告⁽¹⁹⁾と良い一致を示す。また、共生するCHは少なく、従来の報告と大きく異なり、C-S-HのCa/Siの高いことが予想される。(ゾノトライトはヒレブランドイト合成時に微量不純物として共生していたものである。)

A TEM、TG-DTAによるCa/Si測定結果を Fig. 4-3、4-4 に示す。最終水和物のCa/SiはA TEMではほぼ2を示し、W/Sが大きくなるにつれ多少下がる傾向がみられる。TG-DTAの結果では、およそ1.95を示し、W/Sの影響は明らかではないが、ともに極めて高い値であり、CHの生成量が微量であることを裏付けている。Brunauer and Greenberg⁽⁴⁾は β -C₂Sから生成したC-S-HのCa/Siは1.5であると報告しており、Kantro et al.⁽²⁰⁾は1.65、Fujii and Kondo⁽²¹⁾は1.8、Mohan and Taylor⁽¹⁹⁾は7~22年養生の試料でCa/Siの時間的な変化は少なく、約1.38を示し、C₂SからのC-S-HのCa/Siより小さいことを示している。いずれにしても、過去報告されたC-S-Hのほとんどの結果は1.4~1.6の範囲のものが多く、今回のように高いCa/Siを示す報告はない。唯一、Shibata et al.⁽⁹⁾が純合成した β -C₂Sを用い、養生時間168日、反応率80%の水和物のCa/Siがほぼ2であることを報告しているに過ぎない。Taylor⁽²²⁾はジェナイト様構造を持つC-S-Hのシリケートアニオンの鎖

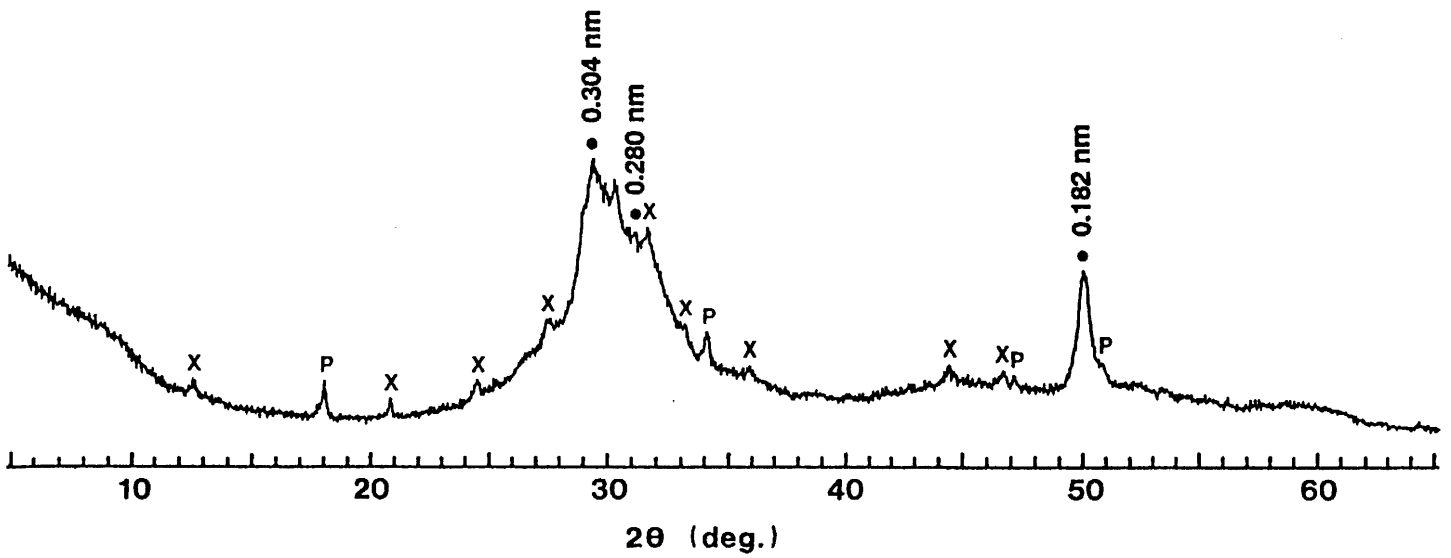


Fig. 4-2 XRD pattern (Cu K α) of the hydrate, $w / s = 0.5$, 56 d curing (fully reacted). Synthetic hillebrandite includes slight amount of xonotlite (X) and it remains even after heating at 600 °C and curing. Only small amounts of CH (P) are detectable.

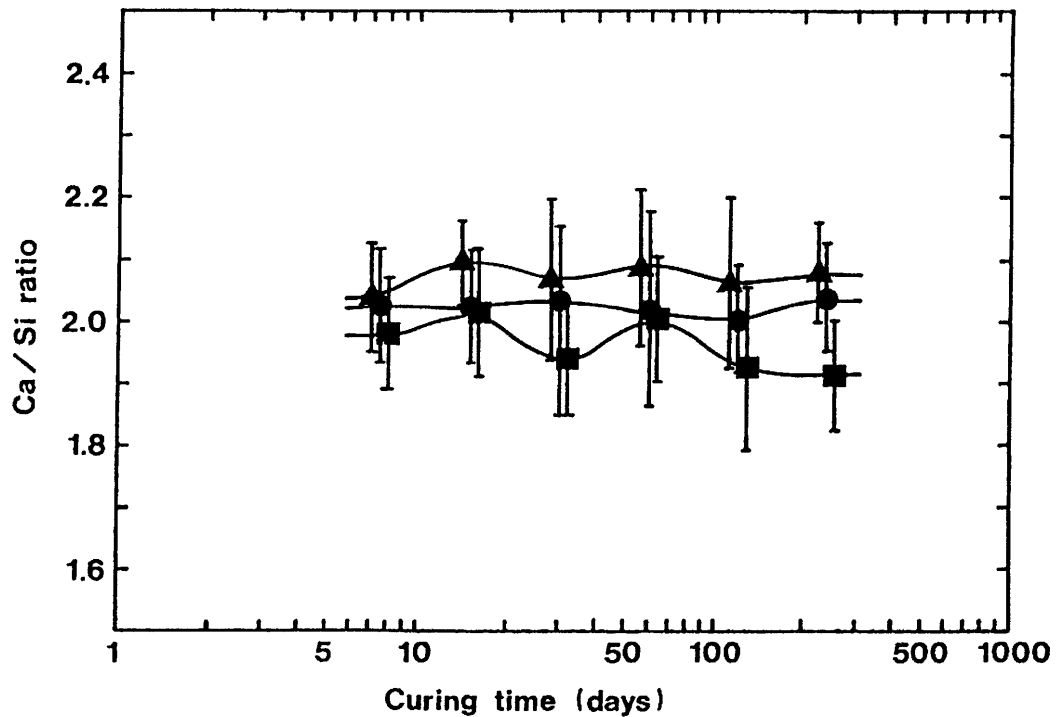


Fig. 4-3 Variations of Ca / Si of C-S-H with curing time, detected by ATEM under various water / solid ratios; $w / s = 0.25$ (\blacktriangle), $w / s = 0.5$ (\bullet) and $w / s = 1.0$ (\blacksquare). 40 - 50 points were measured and averaged and the bars show standard deviation.

が短いとき、 Ca/Si が2以上になる可能性を示しており、また Gartner and Jennings⁽²³⁾は熱力学からのアプローチにより、理論上、水溶液中の CaO 濃度がある程度低くても Ca/Si の高いC-S-Hが存在できることを示している。本実験で用いた $\beta-C_2S$ は従来の $\beta-C_2S$ と比べ、大きな比表面積を持ち、水和時の水膜厚さが薄いことを特徴としている。この効果が水和に及ぼす影響を確認するため、 $W/S=2, 5, 10$ での水和実験を行った。反応終了試料のTG-DTAによる Ca/Si 測定結果をFig. 4-5に示す。反応は $W/S=2$ では8日、 $W/S=5, 10$ では4日で終了しており、 $W/S=1$ 以下のものに比べ、さらに速い速度を示した。データ数が充分とは言えないが、生成するC-S-Hは相当量のCHを共生し、 Ca/Si は、ともに反応終了直後1.8程度を示し、その後1.7程度まで低下の後、微増する傾向を示す。この結果は水膜厚さがC-S-Hの Ca/Si に影響することを示している。すなわち、水との接触による $\beta-C_2S$ 表面からの Ca イオンの移動可能距離によって Ca/Si の値は決定される可能性を示している。また $W/S=1$ (水膜厚さ147nm)以下では Ca/Si は約1.95以上を示し、 $W/S=2$ (水膜厚さ294nm)以上では W/S に関係なく、約1.8程度にグルーピング出来ることから、この両者の間にCHの核形成を阻害する反応形態の違いの存在することが予想される。Fig. 4-6には、反応初期の溶液濃度の変化を示す。Fig. 4-6には比較として高温固相反応により合成した C_2S の結果も合わせて示した。 Ca イオン濃度の増加とともに Si イオン濃度は減少することは従来の報告^(24, 25)と良い一致を示すが、 Ca イオン濃度の最大値は W/S によらずほぼ一定で、最大値に到達する時間も C_2S より速いことが予想される。Fig. 4-7にはJennings⁽²⁶⁾の示した溶解度曲線上でのデータ位置を示す。結果は比較的良い一致を示しているものの、Flint and Wells⁽²⁷⁾の報告している溶解度曲線より Si イオン濃度が高い値を示す。

反応率が100%に至るまでのTG-DTA測定による Ca/Si の変化はFig. 4-4に合わせて示した。反応途中のものは100%反応物に比べて、XRDからの反応率を考慮にいれて計算してあるため、精度は低下するが、 $W/S=0.5$ 以下と、 $W/S=1.0$ ではその挙動が異なることは明らかである。すなわち、 $W/S=0.5$ 以下では、反応が進むにつれて Ca/Si の

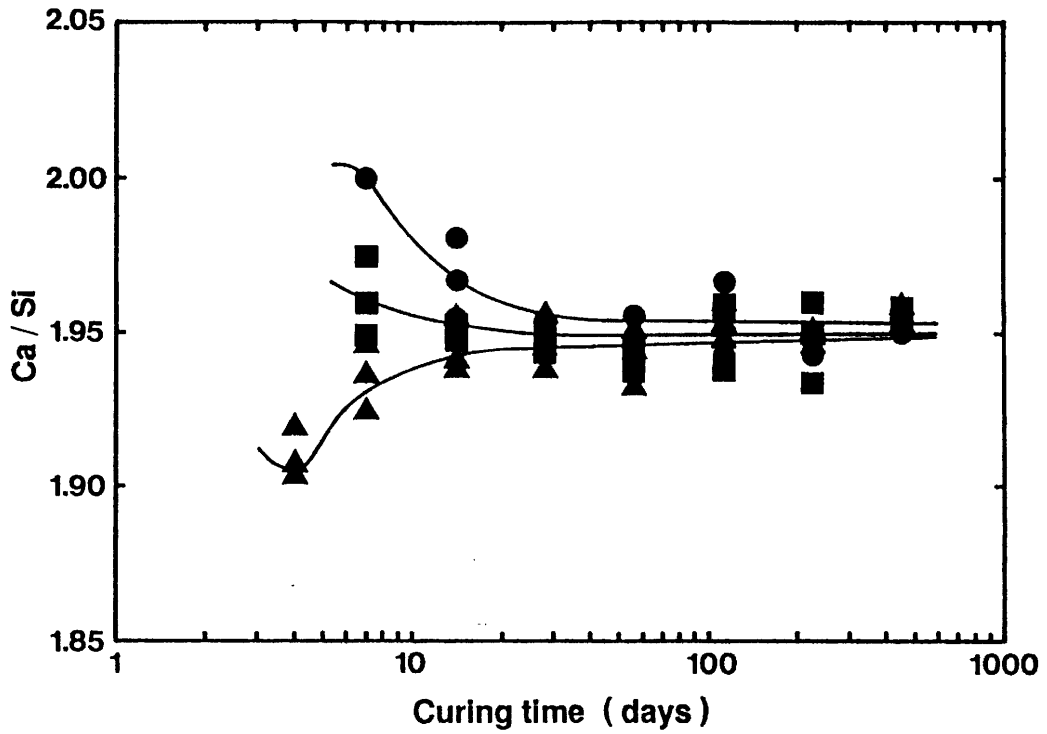


Fig. 4-4 Variations of Ca / Si of C-S-H with curing time, detected by TGA - DTA under various water / solid ratios; $w / s = 0.25$ (\blacktriangle), $w / s = 0.5$ (\bullet) and $w / s = 1.0$ (\blacksquare).

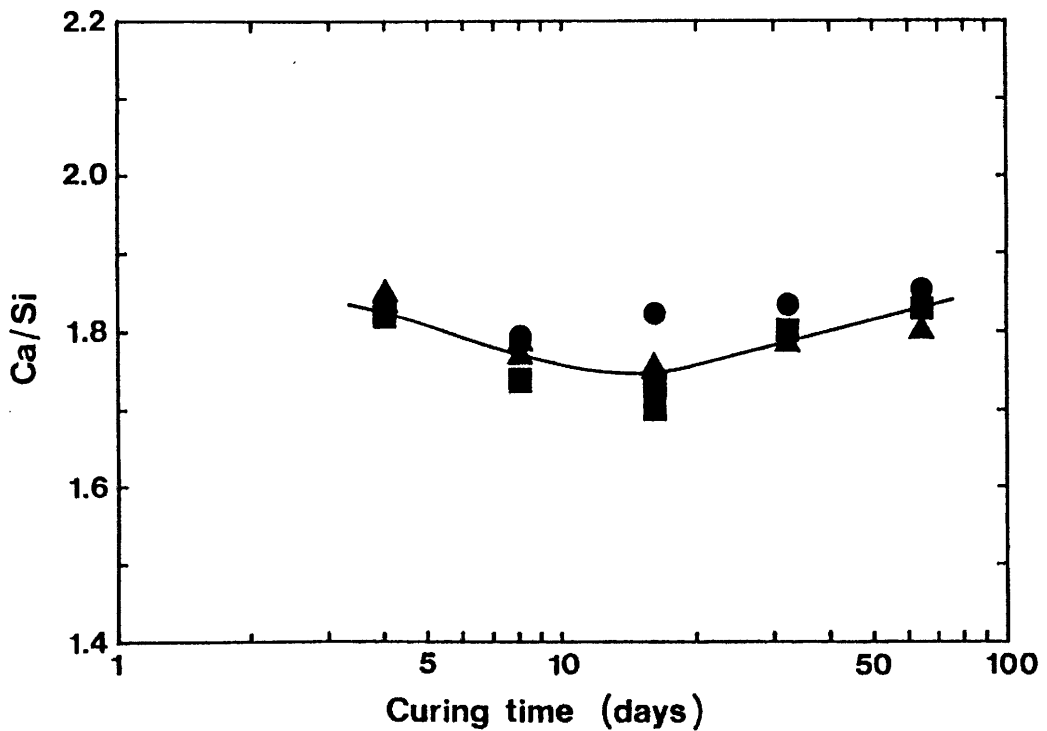


Fig. 4-5 Variations of Ca / Si of C-S-H with curing time, detected by TGA - DTA under various water / solid ratios; $w / s = 2$ (\bullet), $w / s = 5$ (\blacksquare) and $w / s = 10$ (\blacktriangle).

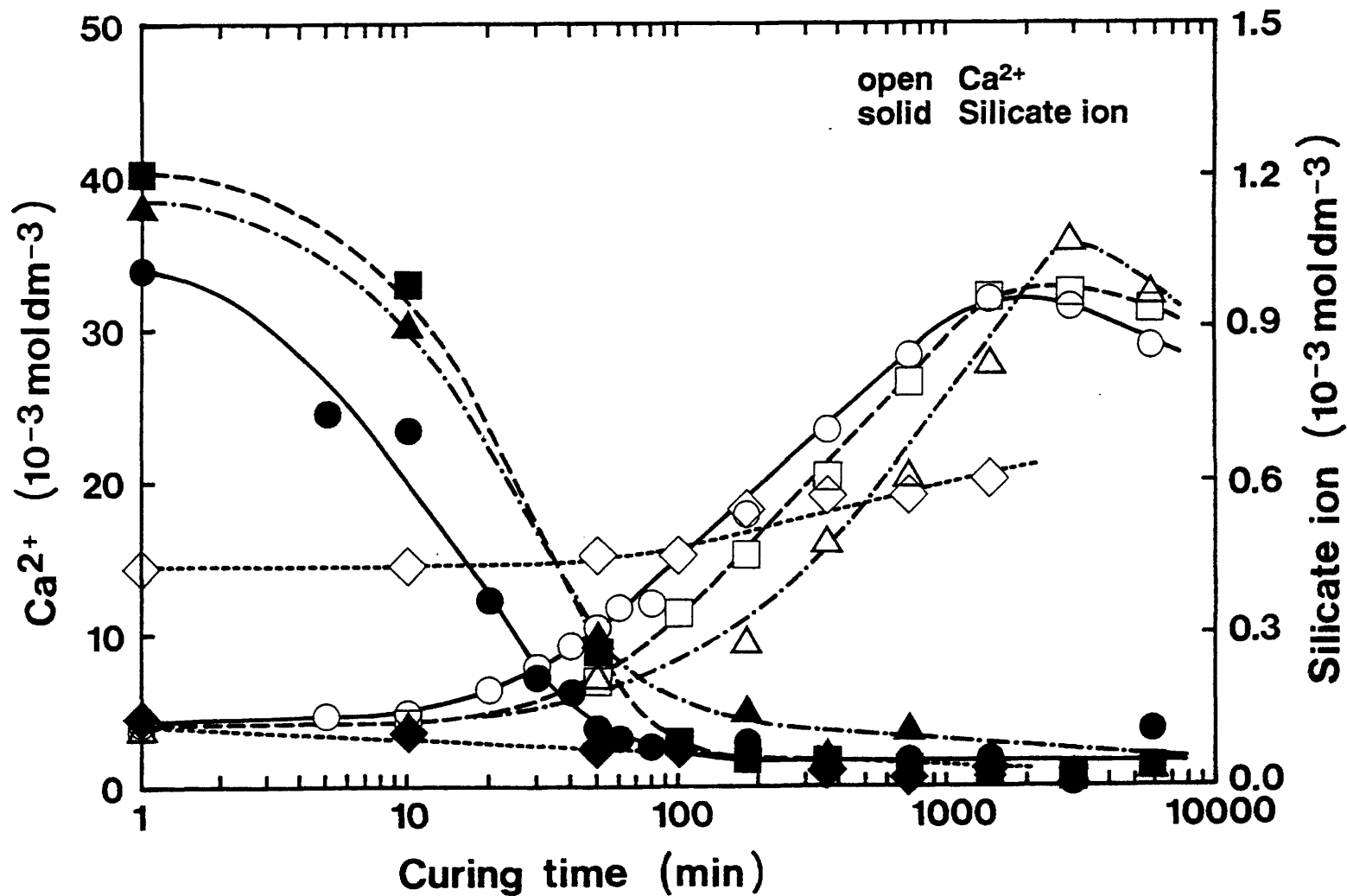


Fig. 4-6 Variations of calcium and silicate ion concentration of the solution with curing time under different water / solid ratios; $w/s = 2$ (●), $w/s = 5$ (■) and $w/s = 10$ (▲). Results using tricalcium silicate with $w/s = 10$ were also plotted as the reference (◆).

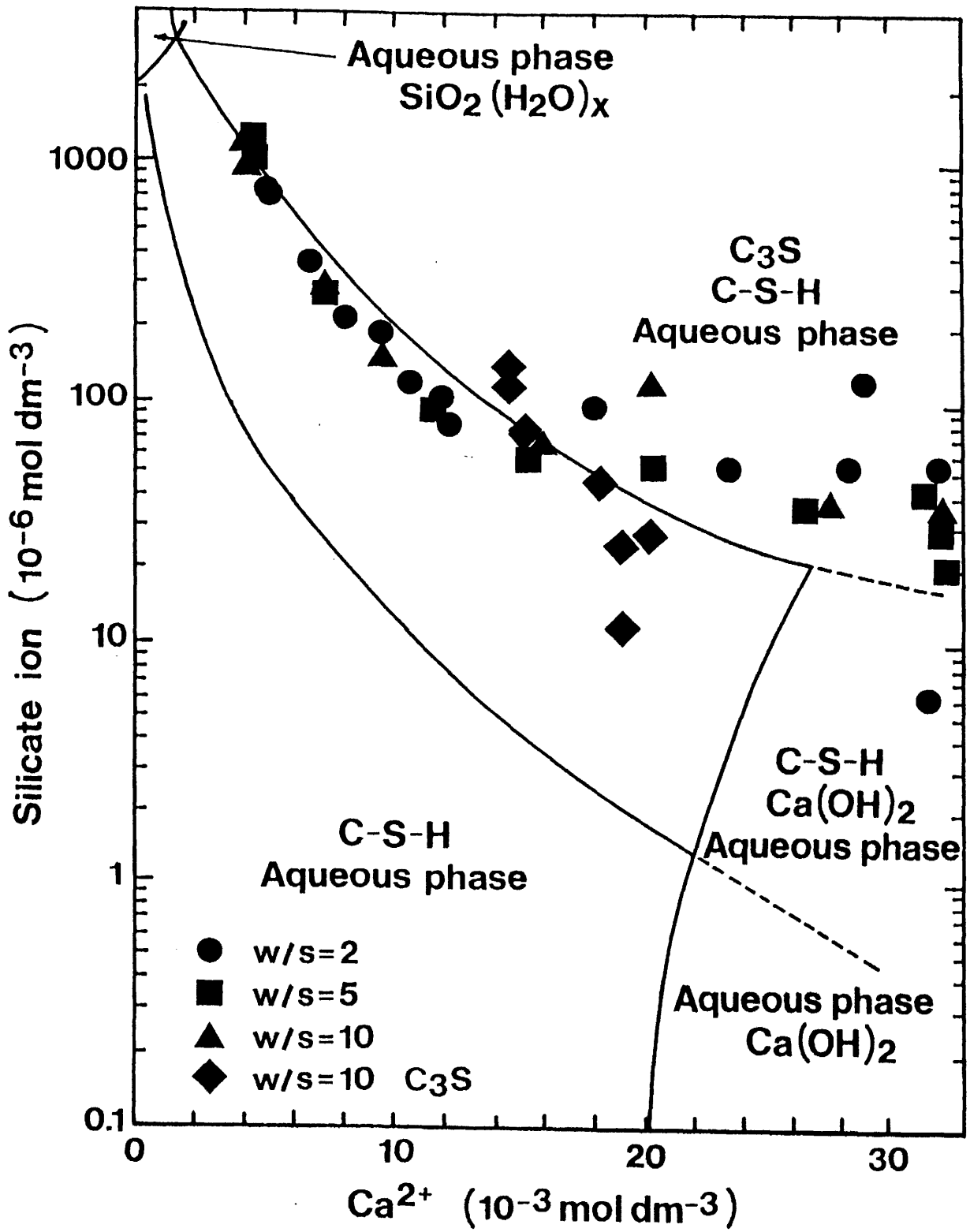


Fig. 4-7 Relation between calcium and silicate ion concentration on the Jennings' solubility curve⁽²⁶⁾.

値は低下し、約1.95で安定するのに対し、 $W/S = 1.0$ では Kantro et al.⁽²⁰⁾の報告にあるような一度低下してから再び上昇する傾向を示し、反応形態の違いを示唆している。

H/S の値は乾燥方法の違いにより11%RH(=メタノール処理)、D-dry(=105℃処理)等が提案され⁽²¹⁾、結果は処理条件によって、大きく異なるが、およそ1.5~2程度が一般的に提案されている(max. 4.0⁽²²⁾)。結果を Fig. 4-8 に示す。 H/S は、養生時間とともに微増傾向を示す。 $W/S = 1.0$ 以下で448日の値がすべて低下しているがこの理由は不明である。また、 $W/S = 1.0$ 以下では W/S の低下とともに H/S は減少し、 $W/S = 0.25$ では約2.7を示す。 $W/S = 2.0$ 以上ではデータ数が少なく精度は劣るが、 W/S の増加による顕著な傾向はみられず、すべて3.2程度の値を示した。

A TEMによるCa/Siの値がTG-DTAに比べ高い値を示したことは既に述べた。この理由を明らかにするためESCAによるC-S-Hの表面分析を行った。分析は Regourd et al.⁽²³⁾の方法に基づき、 Ca_{2p} 、 Si_{2p} の面積強度からCa/Siを計算した。標準試料は、本実験に用いた β - C_2S とし、Ca、Si、O以外の元素がないことを確認してCa/Si = 2.0の標準とした。 $W/S = 0.5$ の結果を Fig. 4-9 に示す。養生試料のCa/Siはすべて2.0より高い値を示している。ESCAによる分析精度は約3%程度と考えられ、C-S-Hの表面と内部ではCa/Siの濃度勾配の存在することが予想される。このため、7日養生試料について50nm毎のエッチング処理を行い250nmまでの深さ方向の濃度勾配についても検討した。結果を Fig. 4-10 に示す。ESCAの分析スポット径が約8mmあるため、C-S-Hの深さ方向の分析が確実に行われているとは言えないが、傾向としては表面から50nm以上での組成変化はそれほど小さくなく、表面の極めて薄い層のCa/Siが高い値を示すことがわかる。これらの結果から、A TEMの測定結果がTG-DTAより高い値を示したことは次のように考えられる。A TEMによる分析は透過法のため、分析はなるべく薄いサンプルで行われる。このサンプルは多くの場合C-S-Hの端のほう、すなわち表面に近い部分で行われることが多く、これが高い値を示した理由と考えられる。

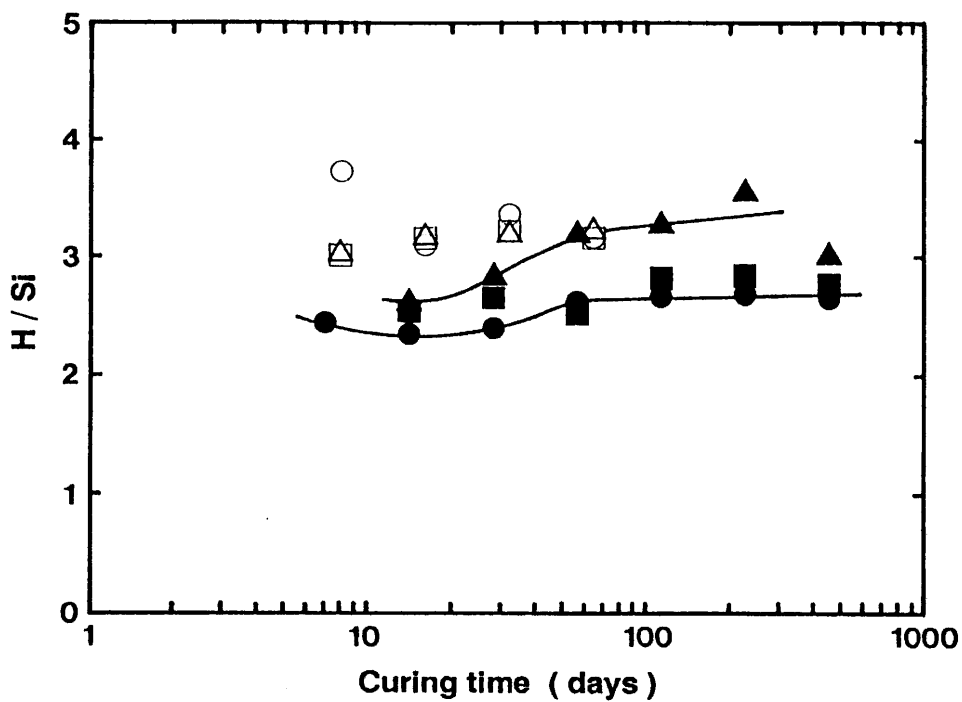


Fig. 4-8 Variations of $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ of C-S-H with curing time, detected by TGA - DTA under various water / solid ratios; $w / s = 0.25$ (●), $w / s = 0.5$ (■), $w / s = 1.0$ (▲), $w / s = 2$ (○), $w / s = 5$ (□) and $w / s = 10$ (△).

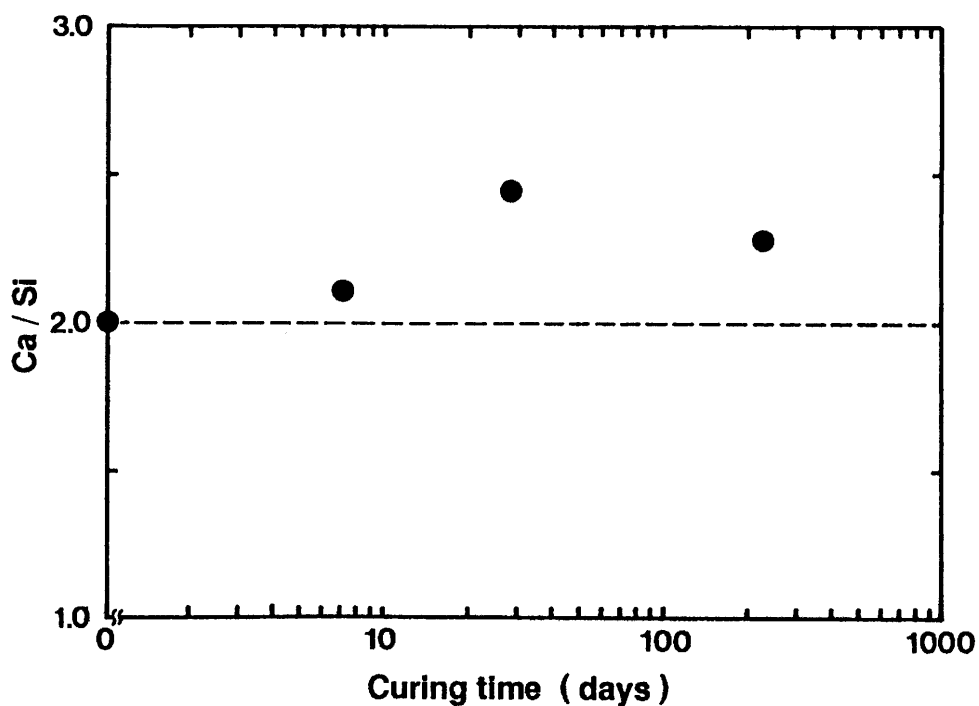


Fig. 4-9 Ca / Si concentration on the surface of C-S-H detected by ESCA with water / solid ratio of 0.5.

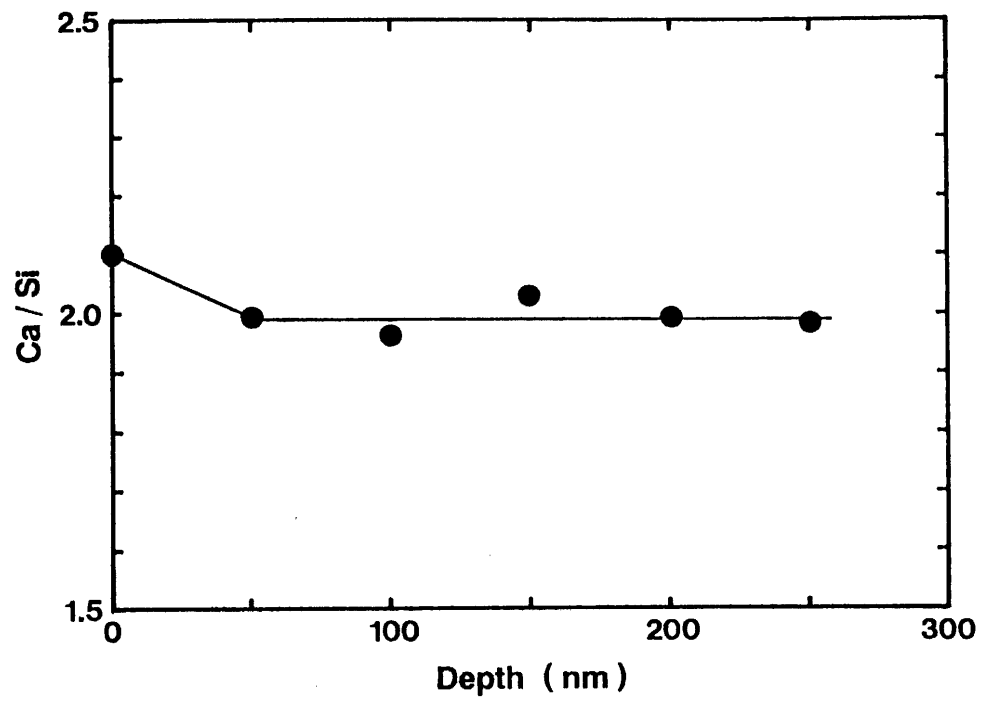
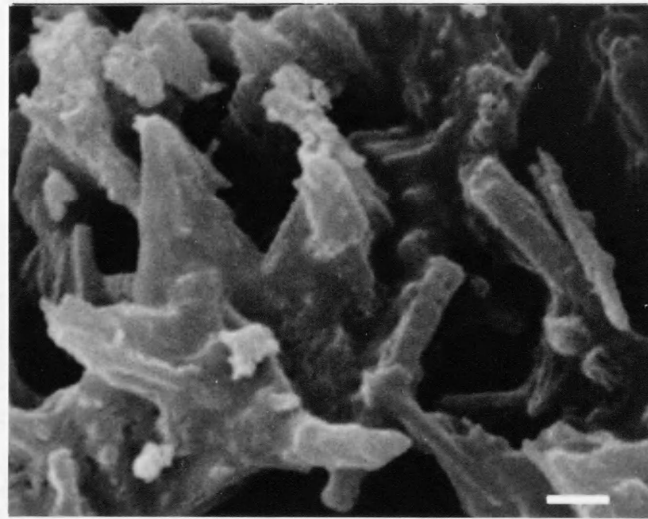


Fig. 4-10 Variations of Ca / Si concentration of C-S-H with depth detected by ESCA. Specimens were cured for 7 d with w / s = 0.5.

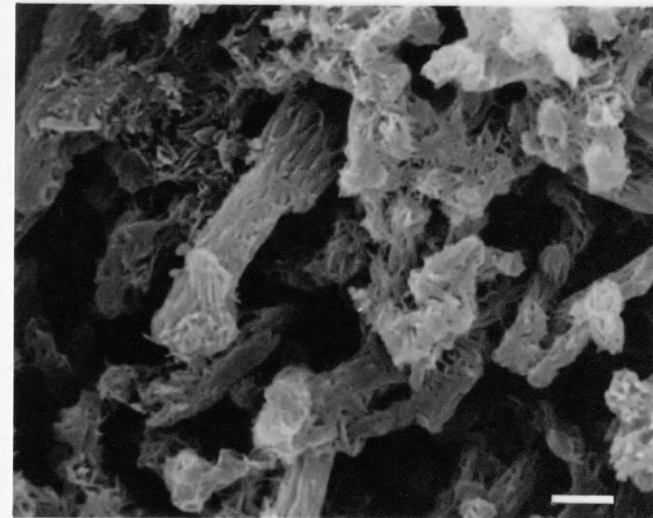
4-3-3 C-S-Hの形態

初期水和物が β -C₂Sの表面を覆ったと考えられる7日養生試料と、反応が充分進行していると考えられる224日養生試料のSEM観察結果(W/S = 0.5、1.0)をFig. 4-11に示す。W/S = 0.5と1.0では、外観に大きな相違がみられる。W/S = 1.0では、養生7日目(反応率80%)で、 β -C₂Sの外殻を残しながらも、内部でType 1⁽³⁰⁾に相当すると思われる、針状の水和物が成長している。また、その水和物も長径で1 μ m程度と良く発達しており、Young and Tong⁽³¹⁾の報告と一致するが、Brunauer and Greenberg⁽⁴⁾が言うようなロールアップシートには見えない。これに比べ、W/S = 0.5では、養生7日目(反応率55%)で、結晶の接触点、すなわち、水の集まり易いところを中心にして、外殻が形成されているようにみられる。この外殻を観察する限り、特徴的なC-S-Hのタイプを決定することは出来ない。反応が充分進行したと考えられる224日でも、その外観は反応7日目と大きな違いは認められないが、外殻の表面に0.2 μ m程度の針状の突起物が多くみられる。W/S = 0.25における形態も、W/S = 0.5とほぼ同様な結果を示した。W/S = 1.0、224日養生では、針状のC-S-Hがより発達してくるとともに、少量ではあるがハニカム状のC-S-Hも観察される。以上の結果より、水和は次のように進行すると考えられる。すなわち、初期水和物が β -C₂Sの表面を覆うように成長しながら外殻を形成し、その後、水和は内部に向かって進行する。このため外観上大きな変化はみられない。W/Sが、大きい場合、すなわち水膜が厚い場合、水和物が初期に生成した外殻を破って成長する。Fig. 4-12にはW/S = 2.5、1.0のC-S-Hを示す。C-S-Hの形態はW/S = 1.0と大きな変化はみられないが、針状の水和物はW/Sの増加とともに厚く、板状-ハニカム状になり、長径1 μ m程度の六角板状CHが顕著にみられるようになる。

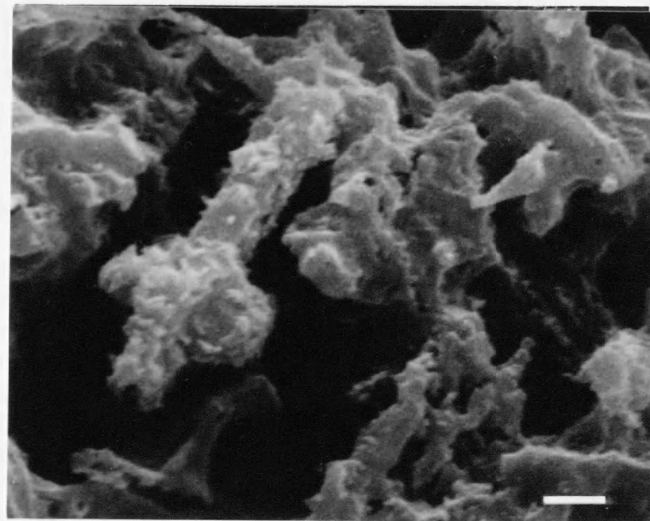
Fig. 4-13に混練のみの試料(W/S = 0.25、0.5、1.0)の比表面積の変化を示す。比表面積は養生時間とともに大きくなり、W/Sに関係なく、7日目で最大値を示した後減少し、28日以降はほぼ一定の値を示すが、その絶対量はW/Sが大きいほど大きくなる。表面積が一度増加した後減少し、



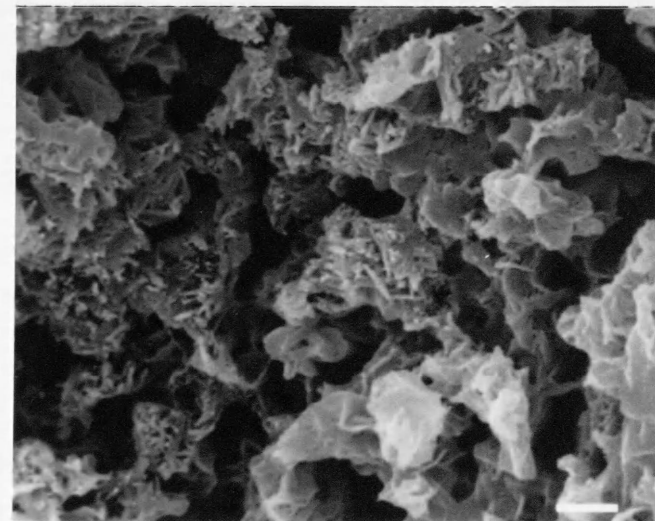
w / s = 0.5 7 d



w / s = 1.0 7 d

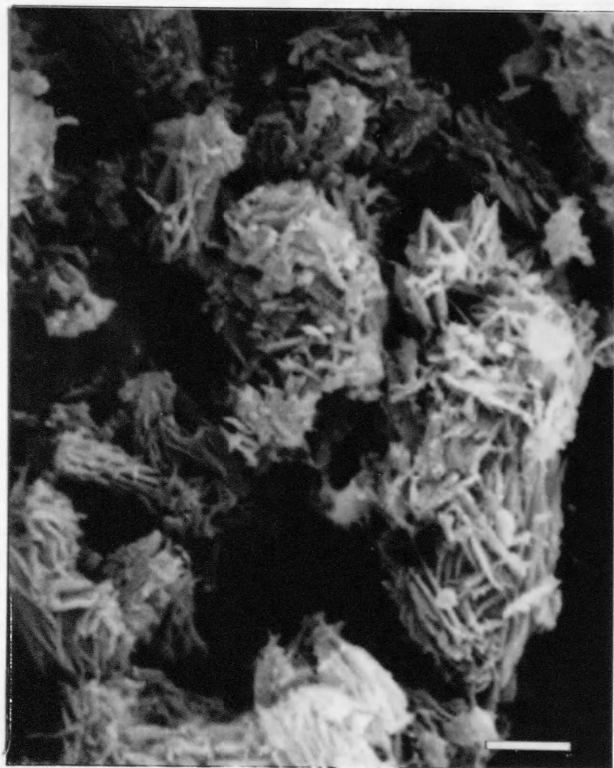


w / s = 0.5 224 d

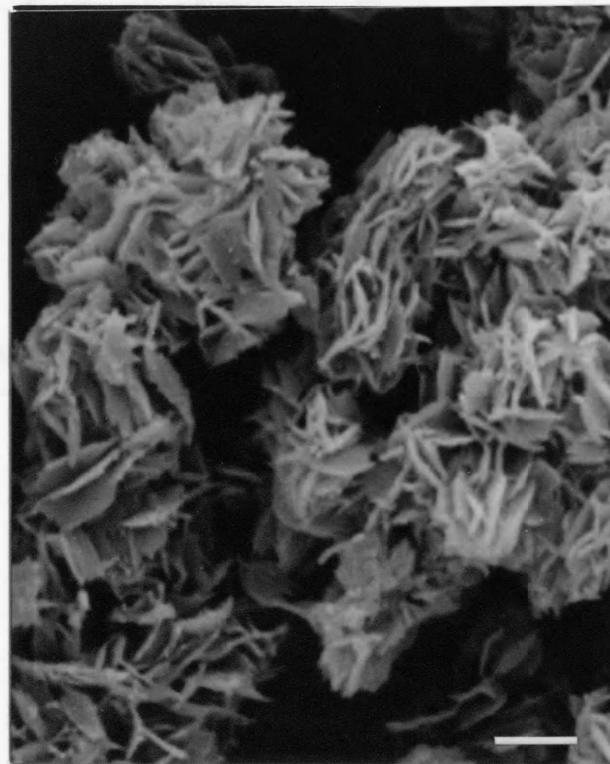


w / s = 1.0 224 d

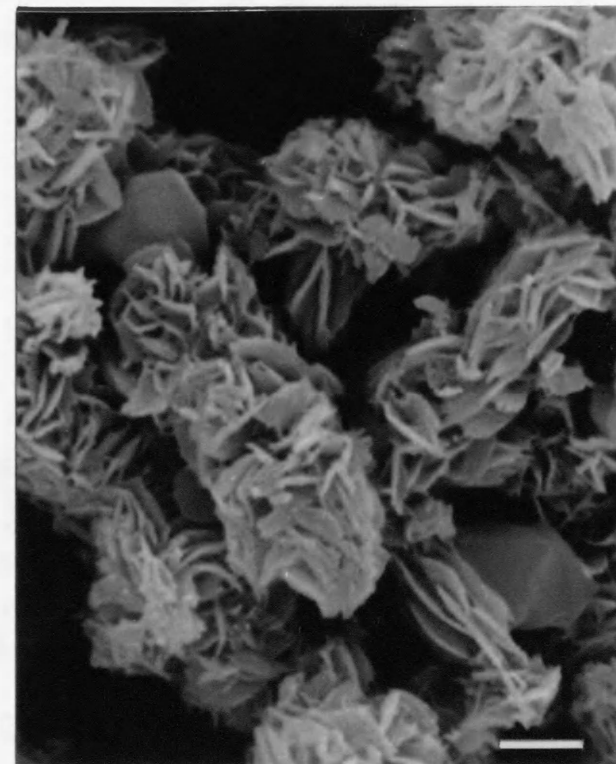
Fig. 4-11 SEM photographs of β -dicalcium silicate hydrates for the middle (7 d) and late (224 d) stage of reaction with different water / solid ratios of 0.5 and 1.0. Morphologies of the hydrate for w / s = 0.25 closely resemble those of the hydrate for w / s = 0.5. The bar shows 1 μ m.



w / s = 2



w / s = 5



w / s = 10

Fig. 4-12 SEM photographs of β -dicalcium silicate hydrates with different water / solid ratios of 2, 5 and 10 under 8 d curing. The bar shows 1 μ m.

ほぼ一定値を示すことは、C₂S、C₃Sにおける従来の報告^(20, 22)とも良く一致している。比表面積の変化が反応率に関係なく7日で最大値を示すのは、初期水和物がW/Sに関係なく、反応途中(約7日)でβ-C₂Sの表面を覆ってしまい、それ以後は、反応の進行とともに緻密化が起こり、見掛け上比表面積の低下が起こったものと考えられる。また、W/Sの相違により絶対量が異なるのは、反応速度の差による初期の水和物の緻密化の程度が水和後期まで影響したものと考えている。

4-3-4 C-S-Hの構造

Fig. 4-14 にW/S = 0.5のNMRパターンを示す。水和が始まるとQ¹が、続いてQ²のシグナルが明瞭になり、反応が終了する28日ではQ⁰のシグナルは見られなくなる。C-S-HがQ⁰を含むかどうかについては、いくつかの報告^(23, 24)があるが、今回の実験からは明らかに出来なかった。しかしながら、水和物が少なくともQ¹、Q²を主体とし、Q⁰、Q³、Q⁴を検出できるほど含んでおらず、またTMS法によりダイマーの存在が確認されており(Prof. J.F. Youngによる)、構造はダイマーおよびシングルチェーンの集合と考えられる。W/S = 0.25、1.0の結果も同様の変化を示し、Q⁰の低下とともにQ¹、Q²が増加し、Q³、Q⁴は見られなかった。各シグナルのケミカルシフトはW/S、養生時間によって変わらず、Q⁰ = -70.2 ~ -70.6、Q¹ = -78.0 ~ -78.6、Q² = -83.9 ~ -84.6 ppmの範囲であった。シグナルの半価幅はQ¹、Q²で各々3、4 ppm程度であり、Q⁰の1 ppmより広いが、過去のC₂Sの報告^(25, 26-27)に比べシャープで分離性が良く、C-S-HのSiイオンの周辺状況が安定していることを示している。

NMRによる、シグナルの定量性については、Rodger et al.⁽²⁸⁾、Clayden et al.⁽²⁹⁾、Barnes et al.⁽³⁰⁾が検討し、これを認めているが、詳細な報告はない。この定量性を検討するために、XRD内部標準法による反応率測定結果とQ⁰のシグナル強度からもとめた反応率(100 - Q⁰)の関係について検討した。Fig. 4-15 に結果を示す。試料数は充分と言えないが、両者の間に傾きが1.0の関係が成立すると仮定した場合の相関係数は0.95を示し、定量性は少なくともXRDと同程度以上と言える。

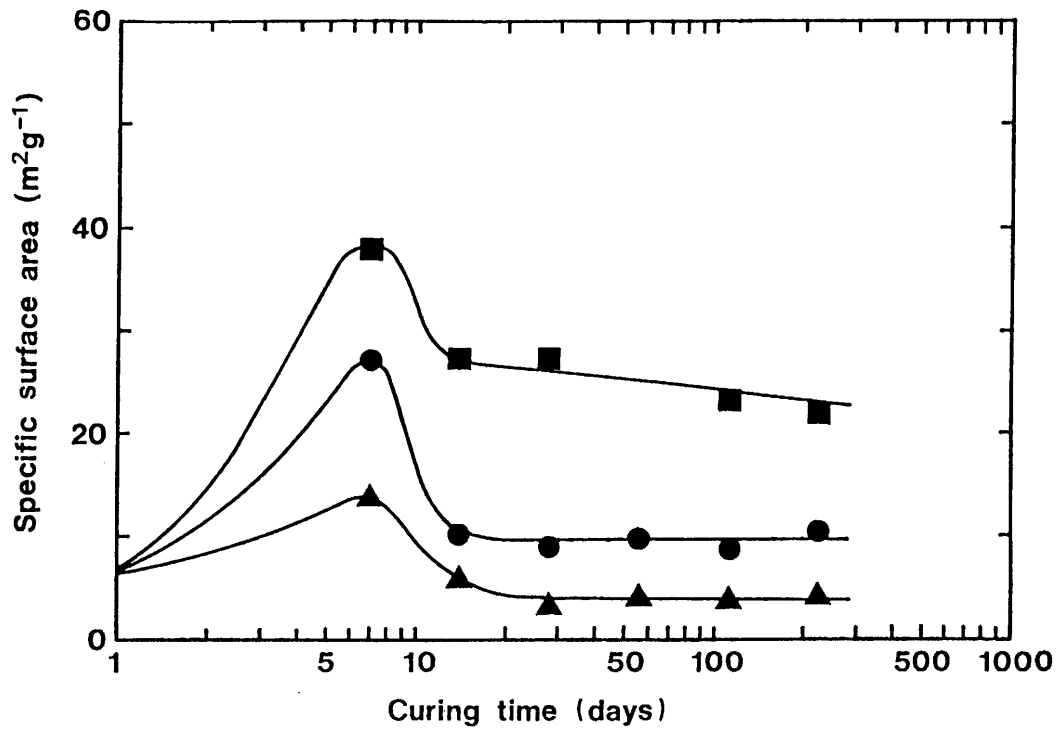


Fig. 4-13 Variations of specific surface area under various water / solid ratios; $w / s = 0.25$ (▲), $w / s = 0.5$ (●) and $w / s = 1.0$ (■).

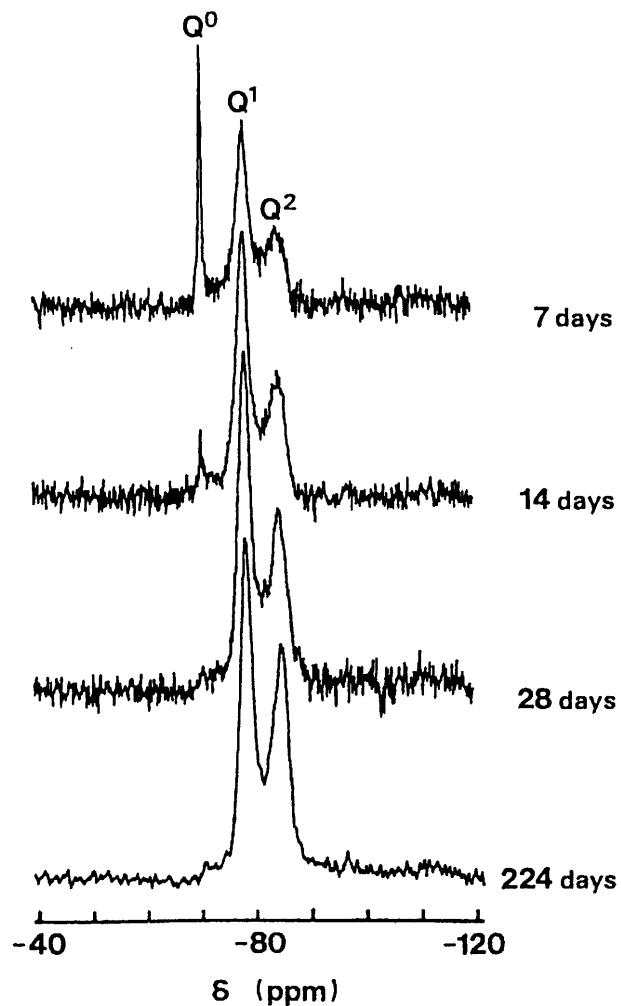


Fig. 4-14 ^{29}Si MAS NMR spectra from β -dicalcium silicate samples hydrated for 7 to 224 d with water / solid ratio of 0.5.

この結果をもとに、Fig. 4-16 にシグナル強度から求めた Q^0 、 Q^1 、 Q^2 の生成量の変化を示した。 W/S に関係なく、 Q^0 の減少にともない、 Q^1 および Q^2 が増加するが、その生成比は Q^1 の方が多いことは明らかである。50% 反応時、 Q^1 、 Q^2 の生成量は各々 $W/S = 0.25$ で 34%、15%、 $W/S = 0.5$ で 36%、15%、 $W/S = 1.0$ で 35%、15% となる。また、100% 反応時では $W/S = 0.5$ で 66%、34%、 $W/S = 1.0$ で 64%、36% と、ほぼ一定の値を示し、 W/S が反応速度には影響するものの、シリケートアニオン構造には大きく影響しないことを示唆している。Lippmaa et al.⁽³⁵⁾ は C、S の水和に関し、反応初期には Q^1 のみが増加し、反応率 50% 程度で増加はいったん停止し、 Q^2 が増加、その後再び Q^1 が増加すると述べているが、今回の結果では、反応率の低いところでのデータ数は充分とは言えないが、このような傾向はみられず、比較的速い時期から Q^2 も連続的に生成しているようにみられる。また反応終了後は、 Q^1 から Q^2 が生成しており、Mohan and Taylor⁽³⁶⁾ の示すようにダイマーからのポリメリゼーションが起きていることは明らかである。

C-S-H が Q^1 および Q^2 から成り、 Q^1 がダイマーまたはチェーンの末端基、 Q^2 がチェーンの中間基であることから、 Q^2/Q^1 の値は平均的な C-S-H のチェーンの長さを示すはずである。Fig. 4-17 にその変化を示す。反応が進むほど、養生時間の長い程、 Q^2/Q^1 の値が大きくなることは過去の報告と良い一致を示す^(34, 35, 40, 41)。既に述べたように、反応が終了するまで Q^2/Q^1 は反応率とともに増加し、 W/S の影響を受けず、100% 反応終了時、0.52 ~ 0.56 を示す。Lippmaa et al.⁽³⁵⁾ は 96% 反応した C、S 水和物で $Q^2/Q^1 = 0.37$ であること、Macphee et al.⁽⁴²⁾ は $Ca/Si = 1.8$ の C-S-H で 0.11 ~ 0.16 であることを報告しており、本実験結果はこれらの報告に比べ、反応終了までのポリメリゼーションが進んでいることを示している。反応終了時の Q^2/Q^1 が 0.52 ~ 0.56 であることから、平均的なチェーンの長さは、約 3 個のシリケートアニオンの集合であると言える。もしこの C-S-H が、Gard and Taylor^(43, 44) の構造に関する提案からダイマーとペンタマーの集合であると仮定すれば、dimer の個数 m (%) は次式で与えられ、

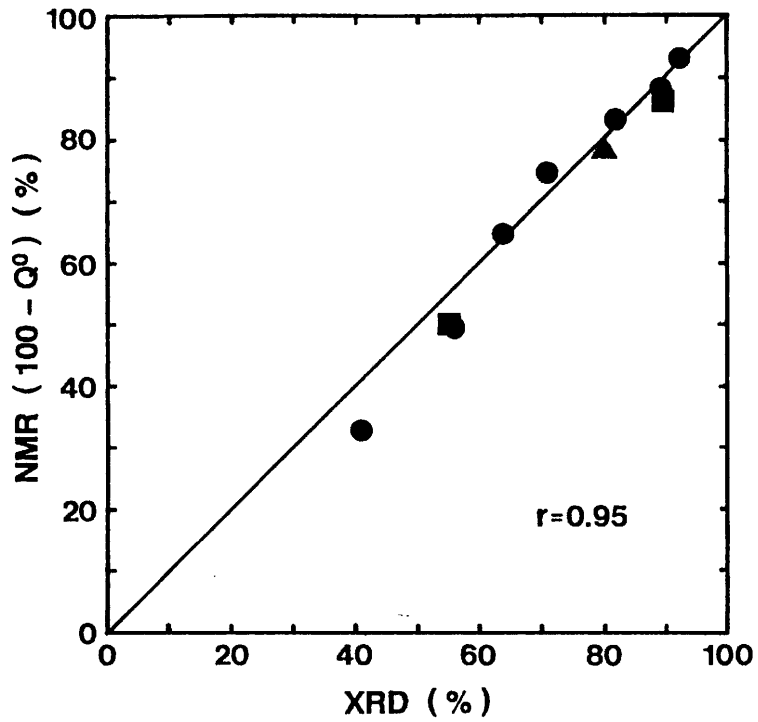


Fig. 4-15 Degree of hydration calculated from XRD and NMR under various water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

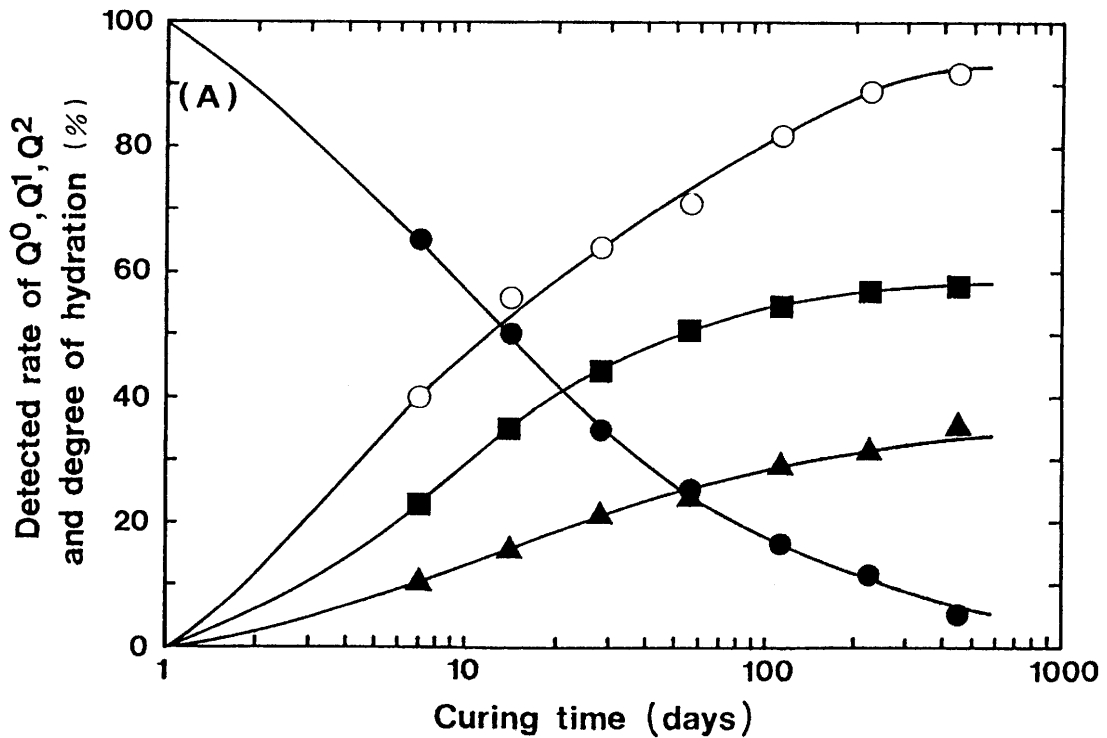


Fig. 4-16-1 Variations of degree of hydration (○) given by XRD and of Q⁰ (●), Q¹ (■) and Q² (▲) by NMR as a function of curing time with water / solid ratio of (A) 0.25.

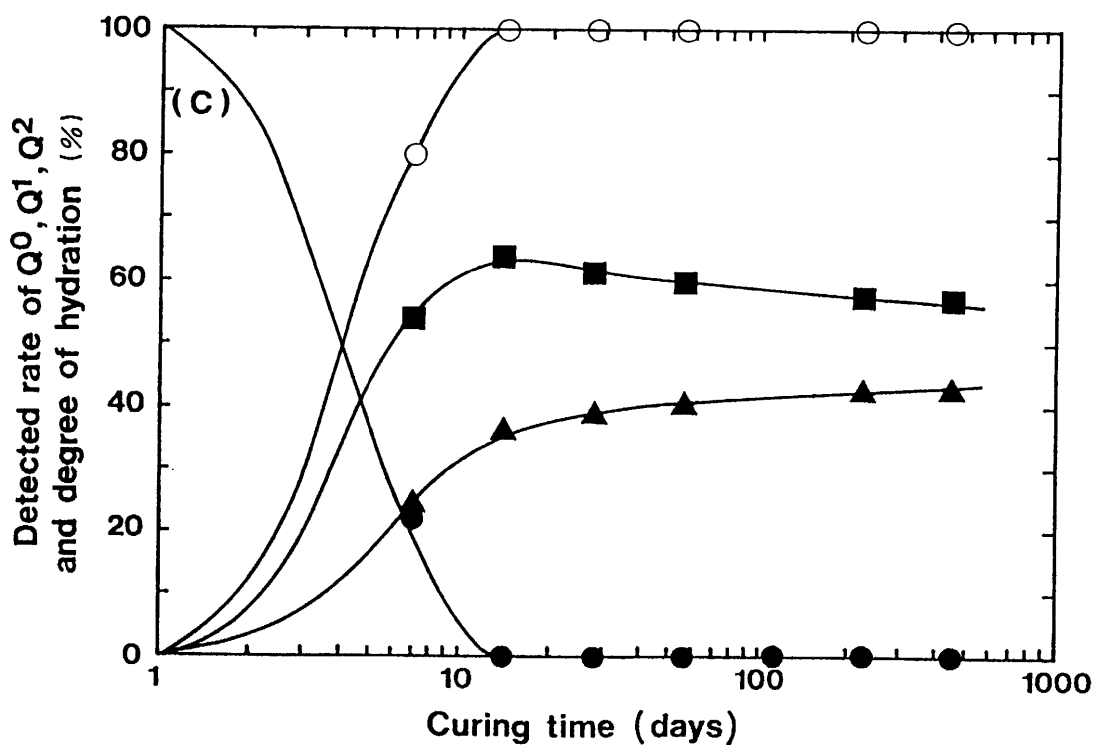
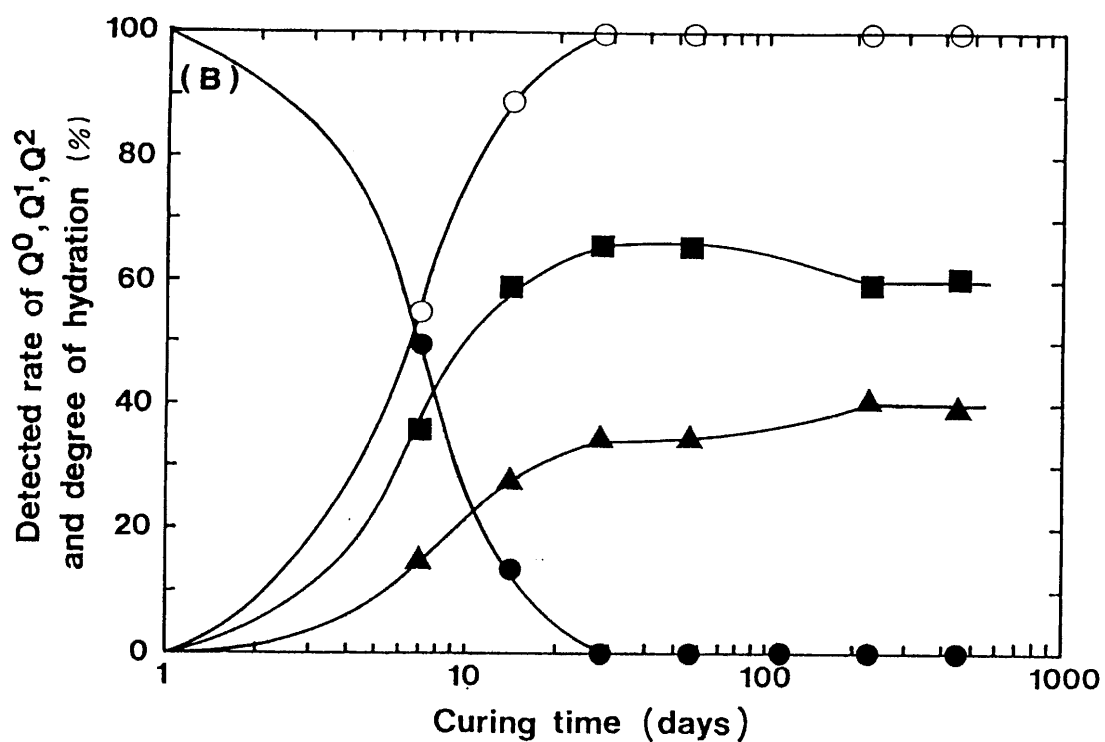


Fig. 4-16-2 Variations of degree of hydration (○) given by XRD and of Q⁰ (●), Q¹ (■) and Q² (▲) by NMR as a function of curing time with water / solid ratios of (B) 0.5 and (C) 1.0.

$$m(\%) = \{ [3 - 2(Q^2/Q^1)] / 3 \} \times 100$$

C-S-H中のダイマー量は63～65%となる。この値の信憑性については、今後TMS法により確認する必要がある。反応終了後の Q^2/Q^1 の増加速度は、 $W/S = 1.0$ では低下し、 $W/S = 0.5$ ではいったん停止した後、速度を増す傾向を示し、反応終了までとは異なる挙動を示す。224日後の Q^2/Q^1 は $W/S = 0.25, 0.5, 1.0$ で各々0.55、0.68、0.74（反応率89%）を示し、そのダイマー量は計算上63%、55%、51%となり、養生時間とともに、反応終了後約200日で10%以上のダイマー量が減少していることになる。

C-S-Hの Ca/Si は、反応を終了するまで $W/S = 0.5$ 以下と1.0で異なる挙動を示すことは既に述べた。Fig. 4-18にはTG-DTAから求めた Ca/Si と Q^2/Q^1 の関係を示す。反応を終了するまで Q^2/Q^1 は各々の W/S の Ca/Si と相関を持ち、 $W/S = 0.25, 0.5$ では Ca/Si が小さくなるにつれ、 $W/S = 1.0$ では大きくなるにつれ Q^2/Q^1 は大きくなる。反応が終点に近づくとともに、 Ca/Si は1.95に収束し変化しないが、 Q^2/Q^1 の値は増加を続ける。これらの結果は Ca/Si と Q^2/Q^1 が直接相関を持つことを支持するものではなく、Stade et al. ⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾、Macphee et al. ⁽⁴²⁾の報告より高い Ca/Si でもこれが Q^2/Q^1 の変化に影響を与えず、 Q^2/Q^1 が反応率、養生時間によって変化することを示すものである。

次に Q^2/Q^1 の変化がXRDパターンに与える影響について検討した。各 W/S における反応終了後のピークの形状は、養生期間によって大きな変化はみられなかったが、 W/S によって、特に $Ca-Ca$ の結合に関すると考えられる⁽¹⁹⁾0.30nm付近に変化がみられた(Fig. 4-19)。 $W/S = 0.5$ では1.0に比べ、このピーク強度が強く、シャープである。このピーク位置はC-S-Hの炭酸化によって影響されている可能性もあり、TG-DTAにより確認したが、その影響は認められなかったため、XRDによる精密測定を行った。この結果、両者はともに0.304nmを示し、ピーク位置には有為な差はみ

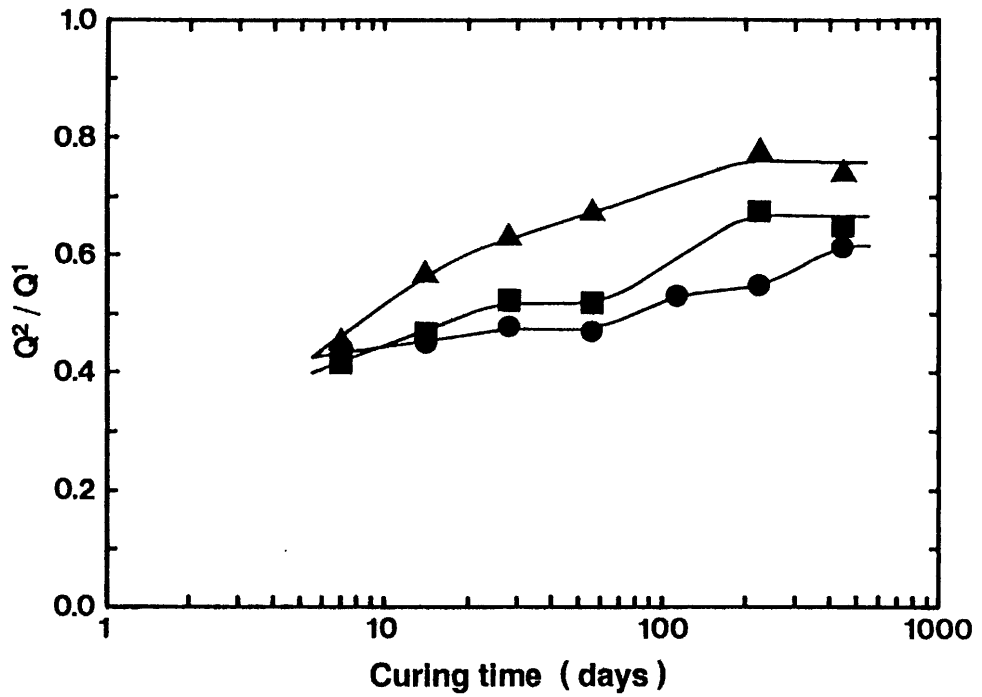


Fig. 4-17 Variations of Q^2 / Q^1 ratio as a function of curing time with water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

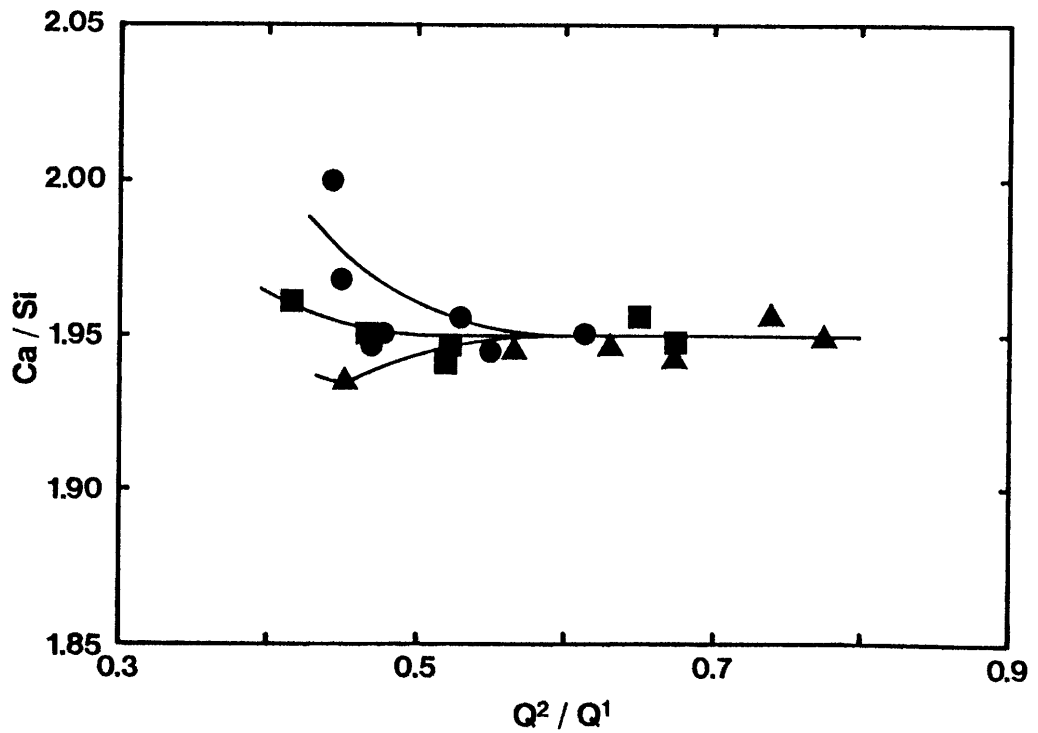


Fig. 4-18 Relation between Ca / Si calculated from TGA - DTA and Q^2 / Q^1 with water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

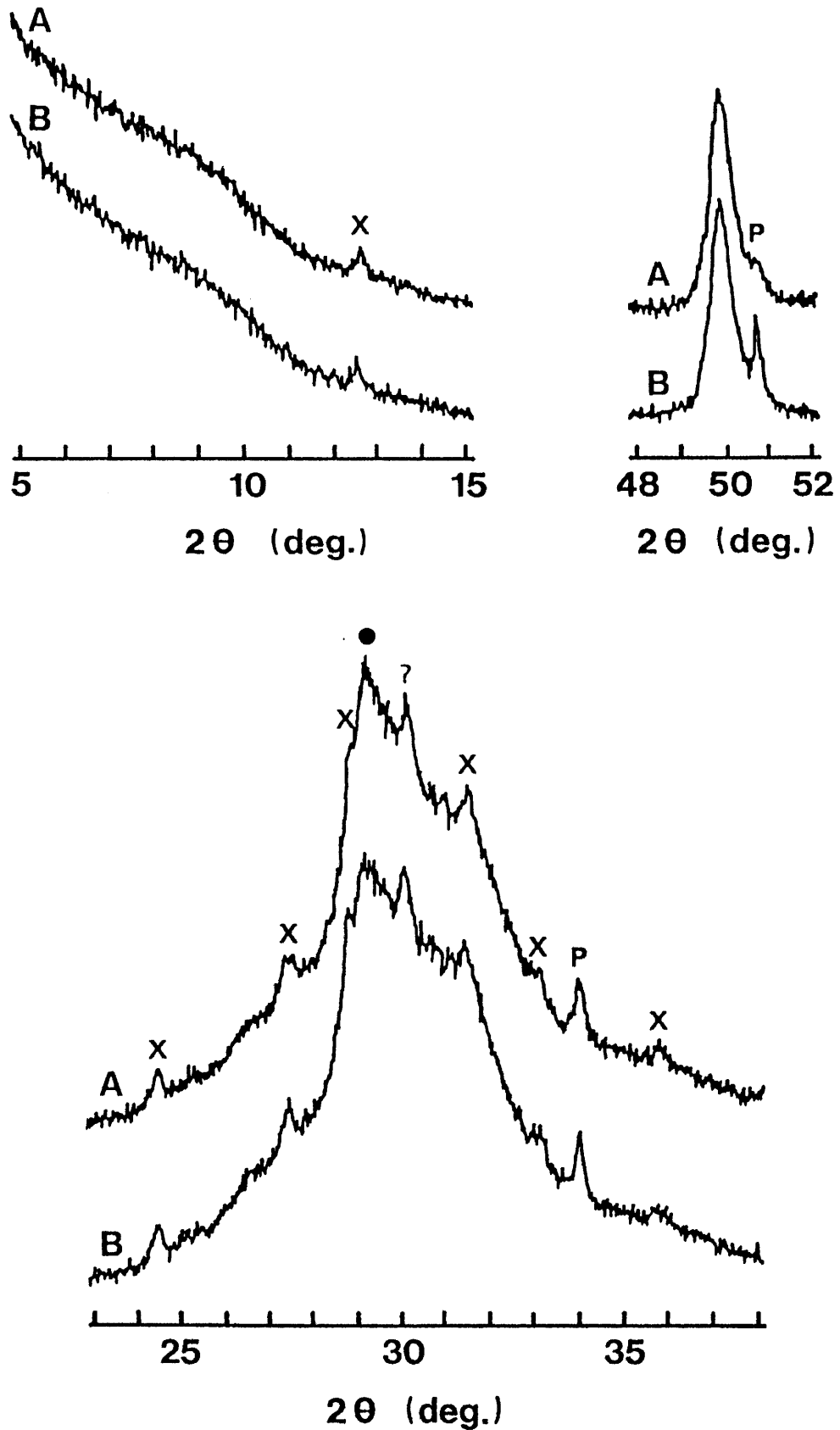


Fig. 4-19 XRD patterns (Cu K α) of fully reacted β -dicalcium silicate with water / solid ratios of (A) 0.5 and (B) 1.0 for 56 d curing. P shows CH and X and ? show the slight amounts of impurities, xonotlite and unknown minerals respectively, which accompanied synthetic hillebrandite and remained after decomposition to β -dicalcium silicate. ● shows 0.304 nm.

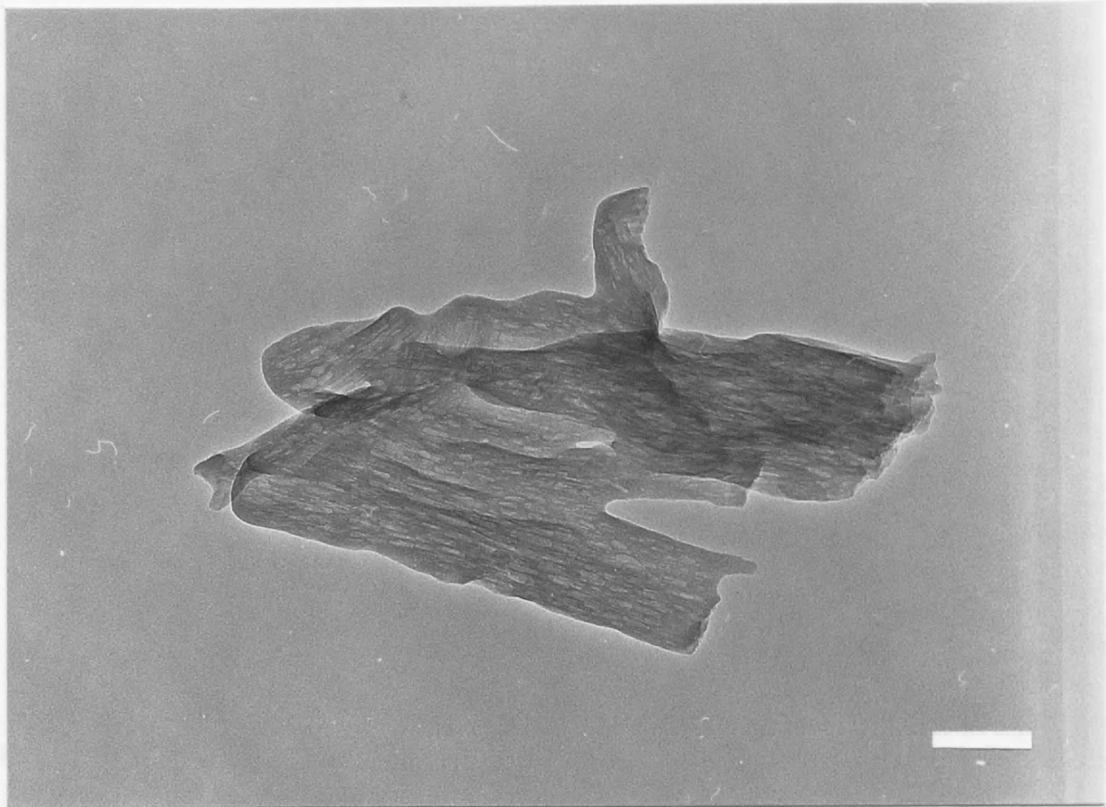
られなかった。これらの結果より、平均的な面間隔は W/S 、養生時間が変化しても変わらないが、 W/S の小さいほうがよりしっかりした、規則的な構造を持つ水和物を生成すると考えられる。

Fig. 4-20 に反応終了後のC-S-HのTEM写真を示す。C-S-Hの形態は $W/S = 1.0$ でも元の繊維状形態を残しており、Grudemo⁽⁴⁷⁾をはじめとする、多くの研究者により過去報告のあったC-S-Hと大きく異なる。この理由についての詳細は不明であるが、 Ca/Si の値が高いことと合わせて考えれば、 $\beta-C_2S$ の水和による反応の進行が、C-S-Hのその場生成(in situ)によって代表されるものと考えられる。

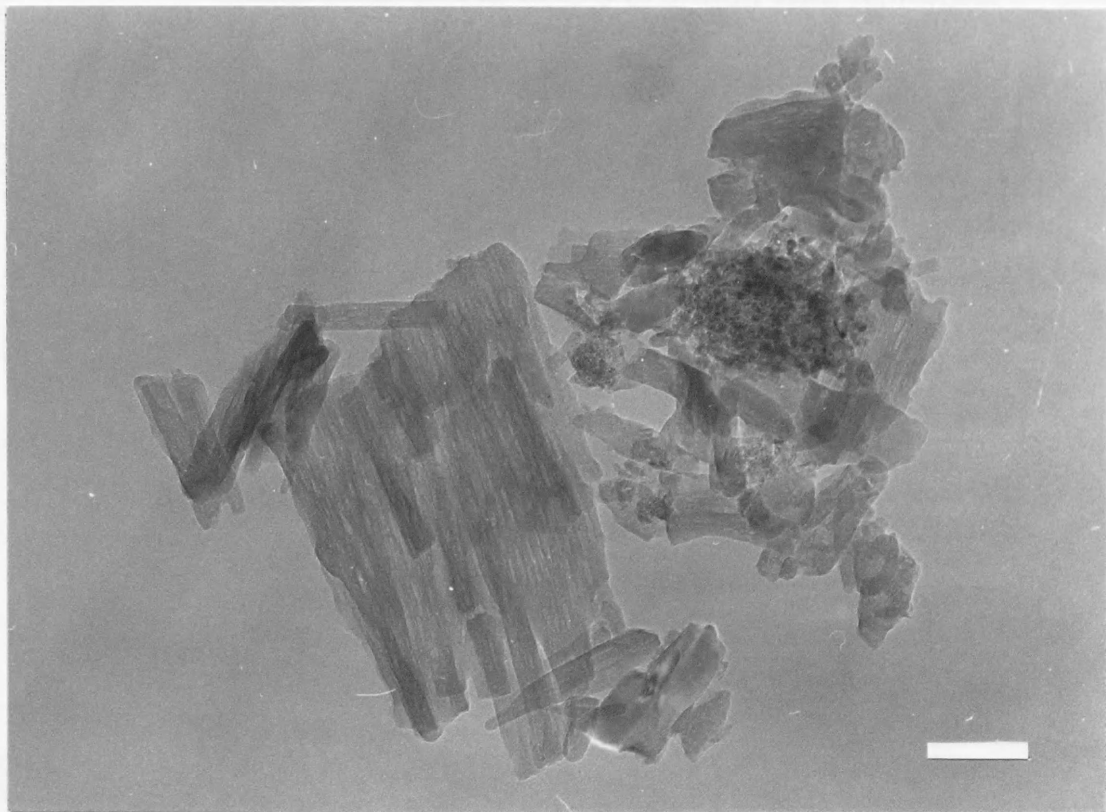
4-3-5 強度変化

Fig. 4-21 に養生後の供試体の体積変化を示す。 $W/S = 0.5$ では養生直後の体積増加は1%以下であるが、 $W/S = 0.25$ では2%程度の増加がみられる。これは、反応速度が遅いことに起因する成形体組織の緩みと考えられる。養生停止後(乾燥後)は W/S に関係なく、養生直後に比べ、2~3%の体積減少を示す。

Fig. 4-22 に成形体の圧縮強度変化を示す。強度は反応率とほぼ相関を持って増加し、 $W/S = 0.5$ では約75MPa程度で安定し、 $W/S = 0.25$ では反応途中ではあるが、約45MPaではほぼ安定している。成形体の初期密度は W/S に関係なく同じとしてあり、乾燥嵩密度は約1.1、気孔率約61%であった。反応の進行とともに気孔量は減少し、成形体の緻密化が起こり、224日養生後の気孔率は、 $W/S = 0.5$ 、 0.25 で大きな差はなく、各々35%、32%であった。これより両者の強度差が気孔総量より、むしろ気孔径分布に強く影響を受けている可能性が考えられる。Fig. 4-23 に気孔系分布の変化を示すが、 $W/S = 0.5$ の場合、水和が進むにつれ、成形時 $0.25\mu m$ 程度であった細孔直径は小さくなり、反応終了時、約 $0.02\mu m$ 程度に減少し、それ以降大きな変化はなく、これにともなって強度もほぼ安定する。しかしながら、同時に56日付近から $1\mu m$ 程度の細孔が成長しはじめる。これは、成形体の緻密化にともなう空孔の成長と思われる、そのSEM写真を Fig. 4-24 に示す。空孔が成長したと思われる場所にはその空間を埋め



(A) $w/s = 0.5$ 25°C 112 d



(B) $w/s = 1.0$ 25°C 112 d

Fig. 4-20 TEM photographs of C-S-H with water / solid ratios of (A) 0.5 and (B) 1.0 for 112 d curing. The bar shows 100 nm.

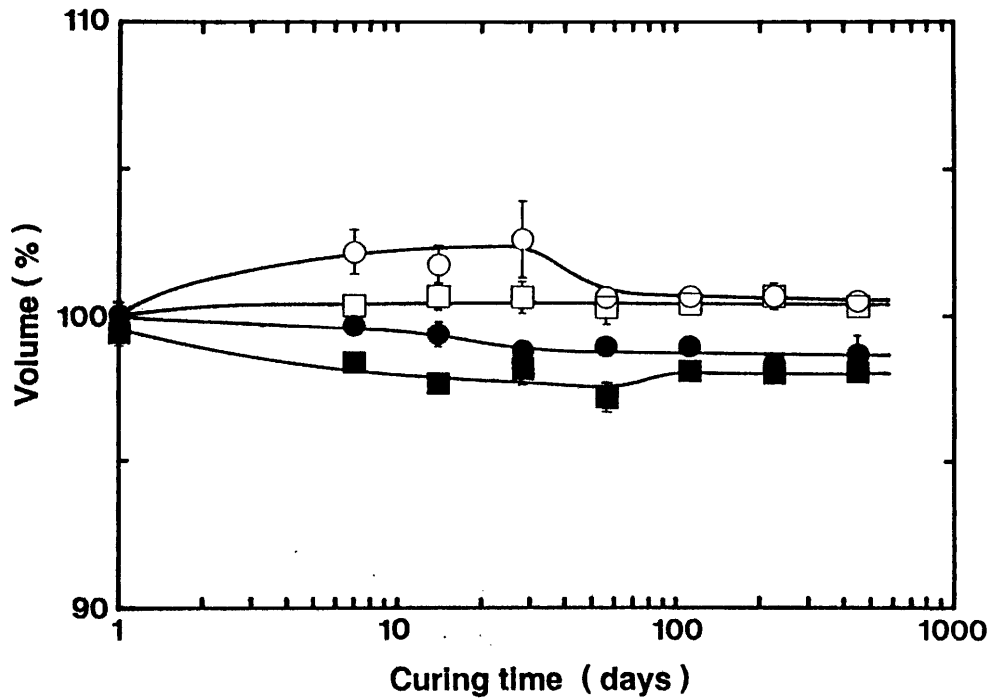


Fig. 4-21 Variations of volume for the pressed specimens under different water / solid ratios of 0.25 (○ ●) and 0.5 (□ ■). (open and solid marks show just after curing and after drying respectively)

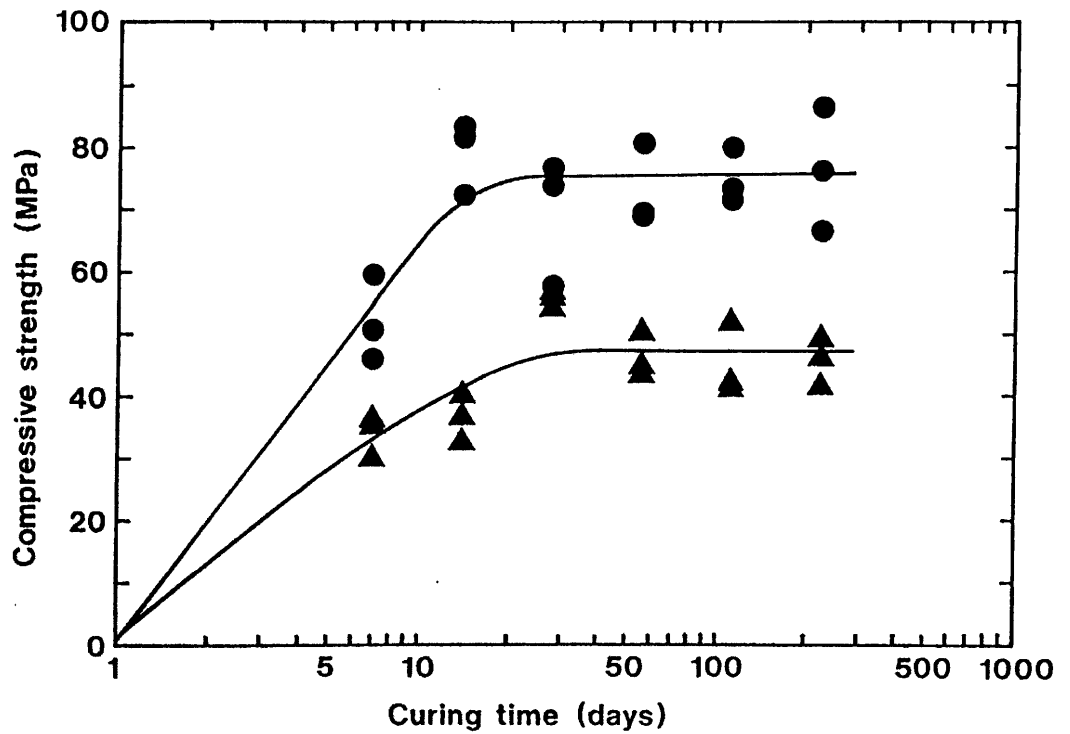


Fig. 4-22 Variations of compressive strength under different water / solid ratios; w / s = 0.25 (▲) and w/s = 0.5 (●).

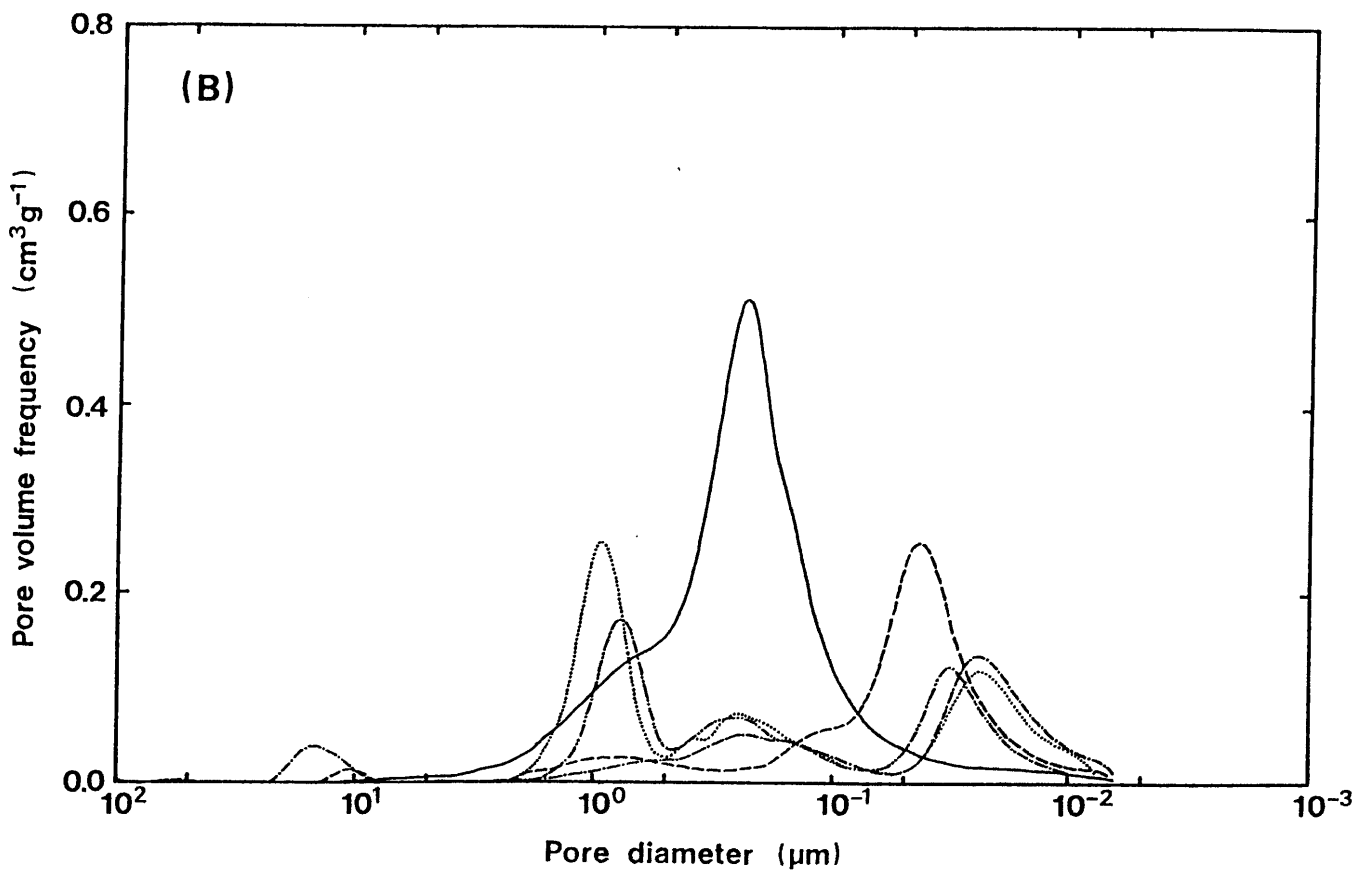
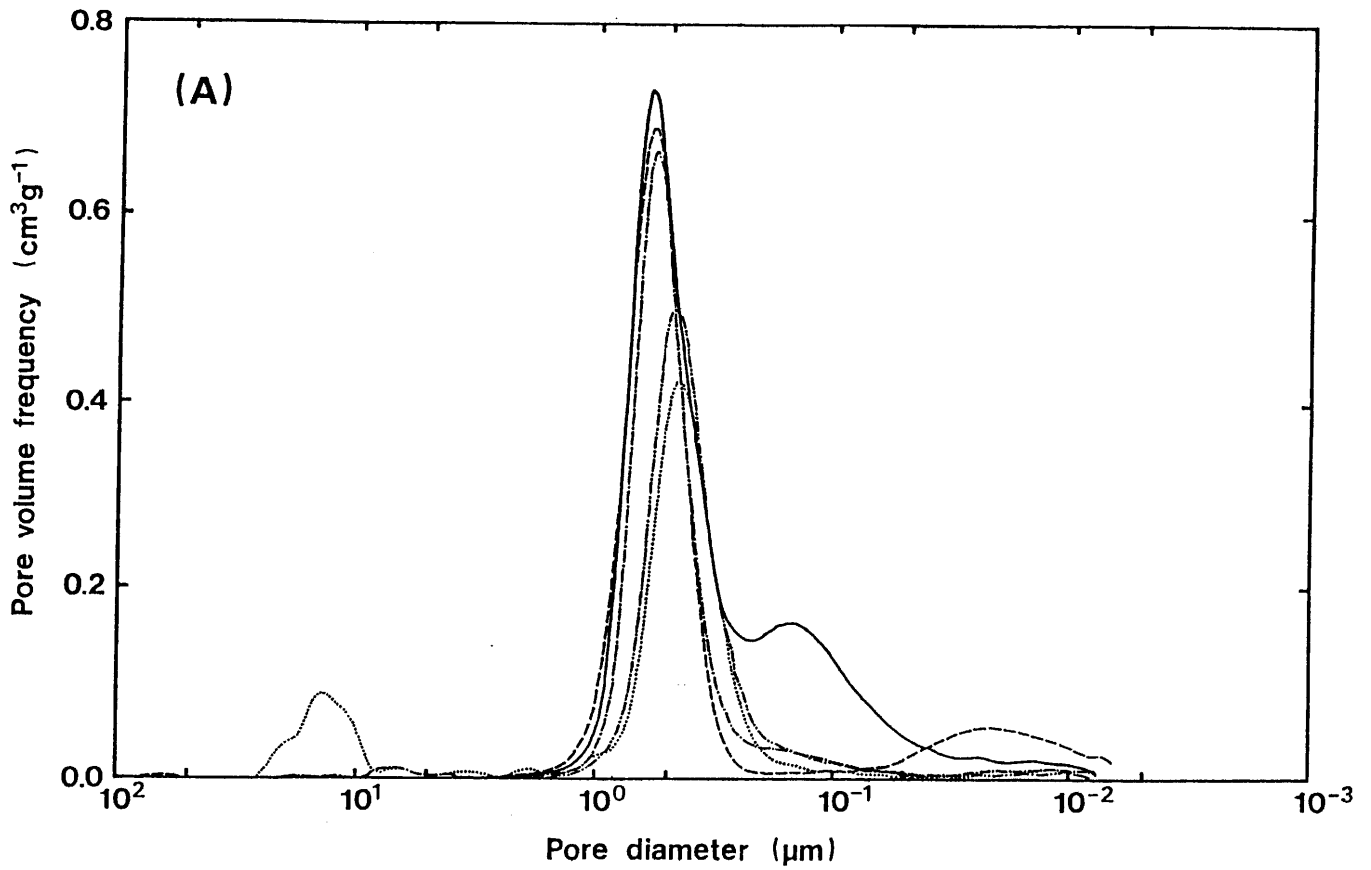


Fig. 4-23 Pore size distributions of various curing time, before curing (—) and after 7 (----), 28 (-·-·-), 112 (-·-·-·) and 224 (·····) d curing, under different water / solid ratios of (A) 0.25 and (B) 0.5.

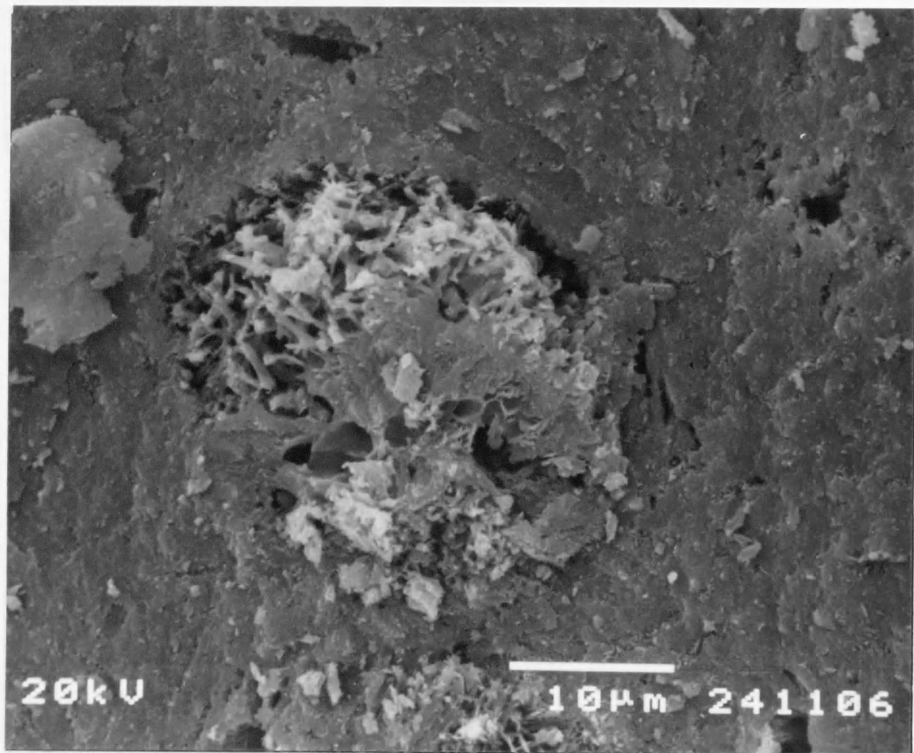
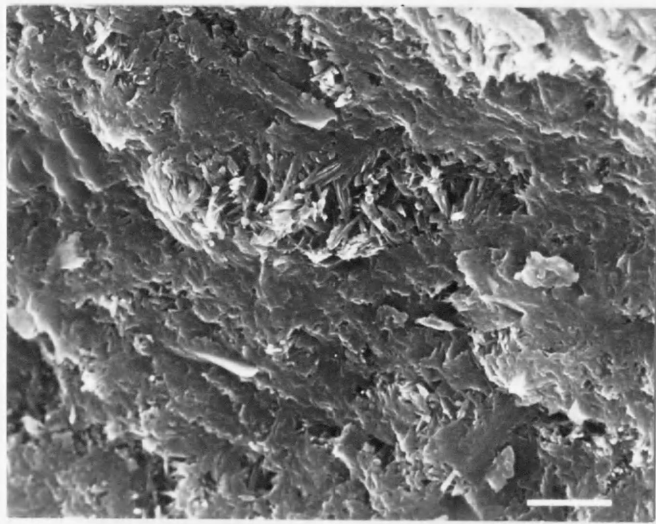


Fig. 4-24 SEM photograph of the pore in regard to growth of the densification of the formed body ($w/s = 0.5$, 24 d curing). Hydrate can be seen to fill the spaces.

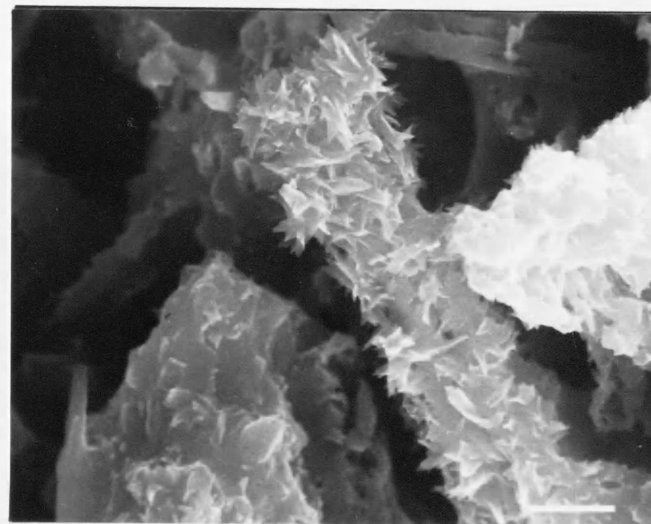
るようにC-S-Hが成長しており、これが1 μ m程度の細孔を形成していると考えられる。W/S = 0.25では、同じ気孔率でありながら成形時の細孔径は約0.6 μ mと大きく、反応による気孔径の変化は224日養生後でも0.4 μ m程度と大きな変化はない。これは、成形時の空孔内へ水和物が成長していないこと、すなわち、ファイバー状 β -C₂Sが養生過程で互いに反応し合わないことを示し、水和反応が各々のファイバー状結晶内で優先的に起こっていることを示している。以上より、W/S = 0.5に比べW/S = 0.25での絶対強度の低い原因は、反応率の低さに加え結晶同士の絡み合いによる緻密化程度の低さも大きな要因と考えられる。Fig. 4-25に破断面のSEM観察結果を示す。水和物の形態は、混練のみの養生試料でみられたような外殻は観察されず、外観は異なっているが、繊維状形態を明らかに残している点では一致している。また、養生時間の長いものでは、W/S = 0.25、0.5ともに繊維状C-S-Hの表面に、針状突起物がみられる。繊維状C-S-Hの強度への影響を検討するため曲げ強度の測定も合わせて行った(Fig. 4-26)。曲げ強度の変化は圧縮強度の変化とは全く異なる傾向を示し、7日程度でいったん強度が増加した後減少する傾向を示す。この傾向は特にW/S = 0.5で顕著であった。また14日養生以降では、結果のばらつきは大きいもののW/S = 0.25の方が高い強度を示す。この結果の解釈については現在のところ不明であるが、比表面積の変化が何らかの影響を与えている可能性が考えられるとともに、繊維状C-S-Hの配向効果も否定できない。Fig. 4-27には圧縮/曲げ強度比を示す。W/S = 0.5、0.25では全く異なる挙動を示し、特にW/S = 0.5では、養生14日目で強度比は1.0を示し強度発現メカニズムの違いが示唆される。しかしながら、1軸加圧成形でW/Sの違いのみで配向特性に変化が生じたと考えるには問題が多く、これらの点については今後配向性を考慮した詳細な実験を行う必要がある。

4-4 まとめ

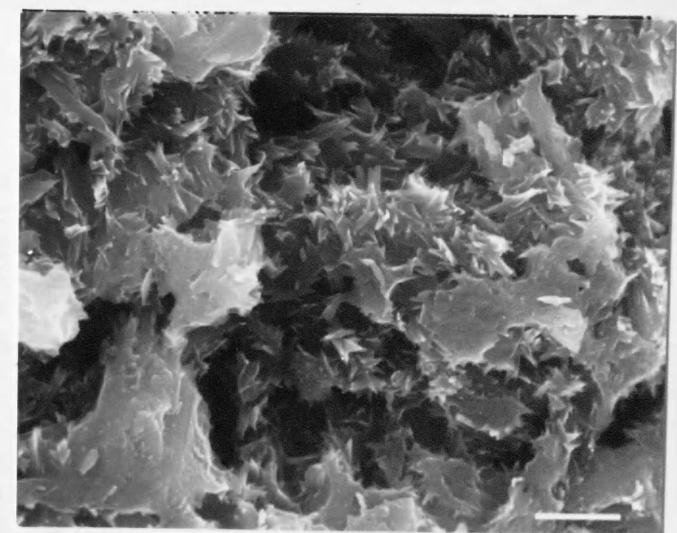
1) ヒレブランドイトから合成した β -C₂Sの水和活性度は高く、混練のみでもW/S = 0.5、1.0で各々28、14日で水和を完了する。



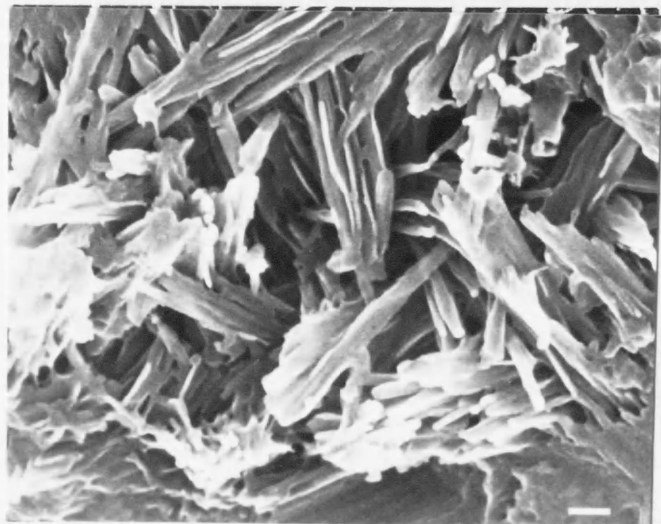
1 μ m



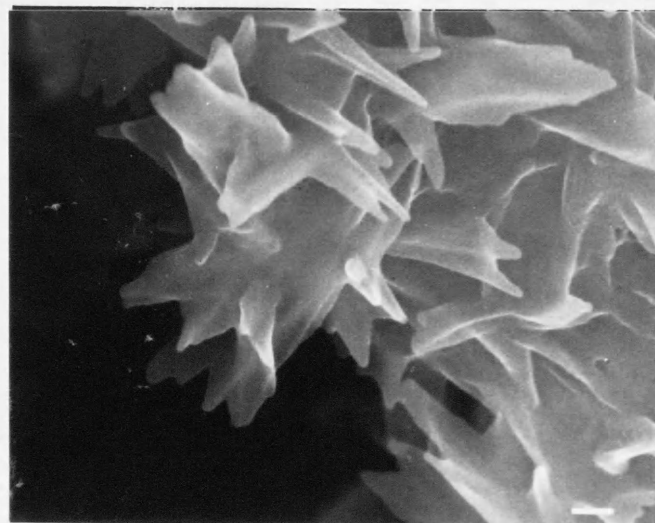
1 μ m



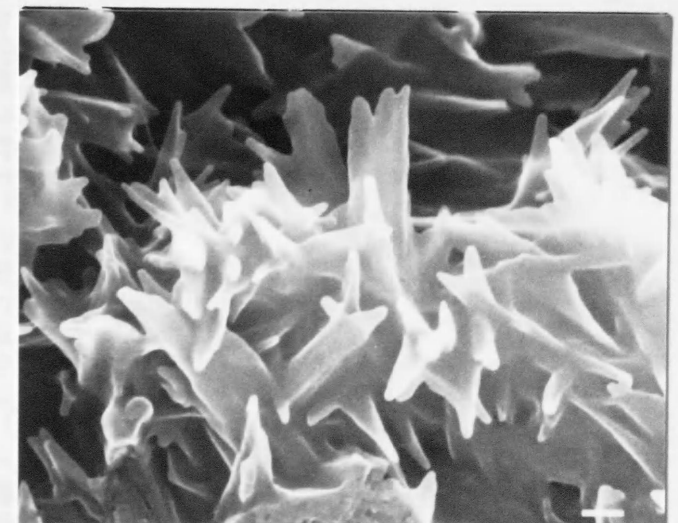
1 μ m



w / s = 0.5 28 d 100 nm



w / s = 0.5 448 d 100 nm



w / s = 0.25 448 d 100 nm

Fig. 4-25 SEM section photographs of the pressed specimens cured under various conditions.

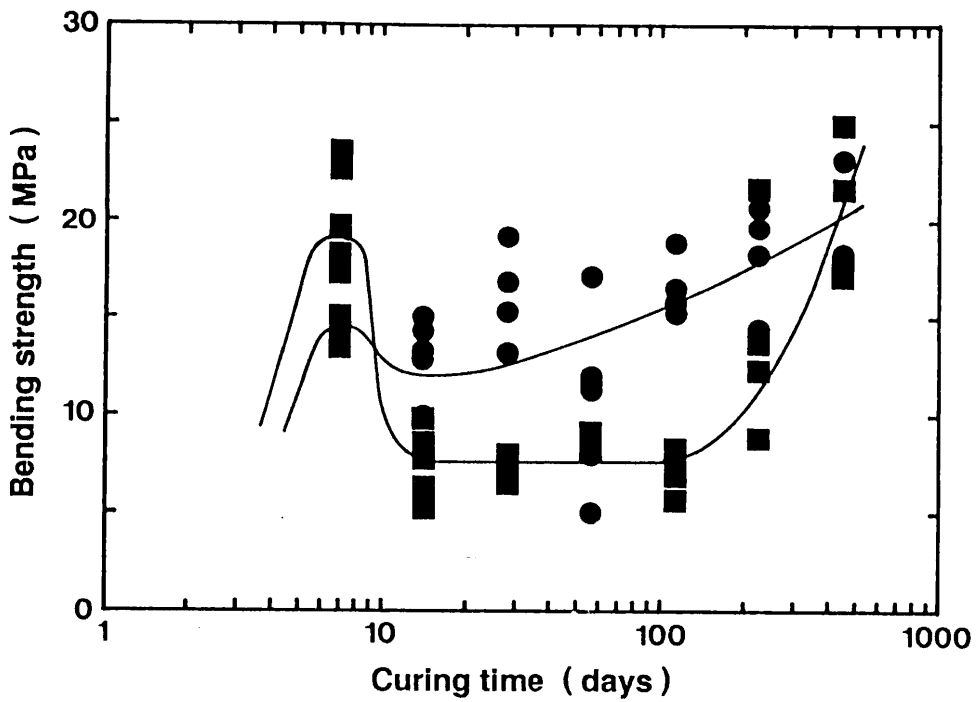


Fig. 4-26 Variations of bending strength under different water / solid ratios; $w / s = 0.25$ (▲) and $w / s = 0.5$ (●).

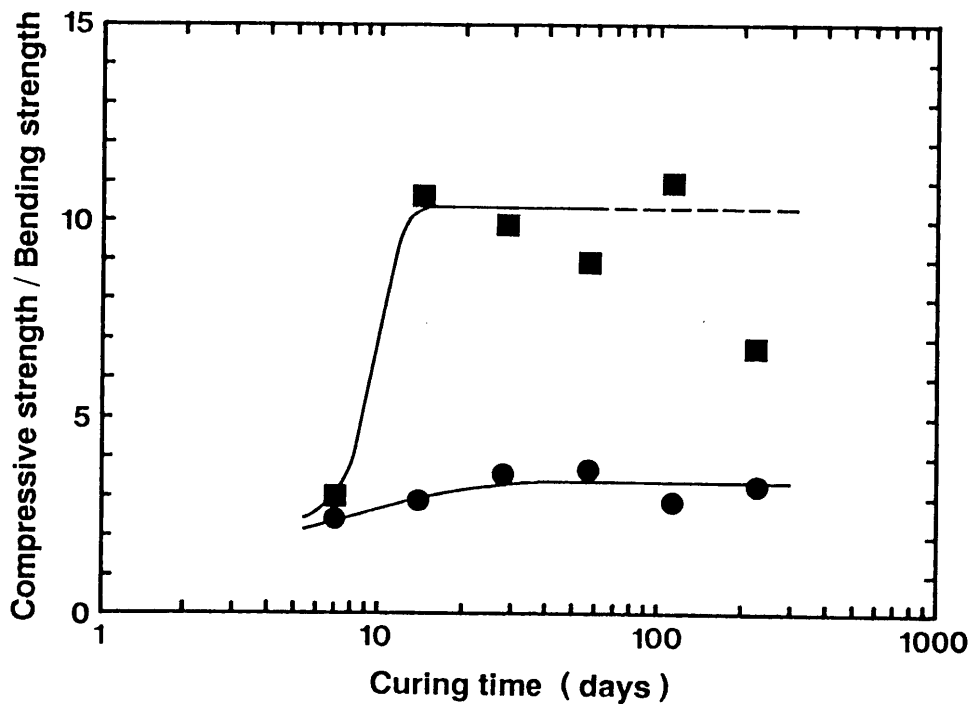


Fig. 4-27 Variations of compressive / bending strength ratios with curing time under different water / solid ratios; $w / s = 0.25$ (▲) and $w / s = 0.5$ (●).

2) $W/S = 0.25 \sim 1.0$ での生成 C-S-H は CH をほとんど共生せず、 $Ca/Si = 1.95$ 、 $H/S = 2.7 \sim 3.6$ を示す。

3) 養生時の水膜厚さ (W/S) は生成 C-S-H の Ca/Si に影響を与え、 $W/S = 2.0$ 以上では $Ca/Si =$ 約 1.8 程度を示す。

4) $W/S = 1.0$ 以下では、初期水和物が $\beta-C_2S$ の表面を覆うように成長しながら外殻を形成し、その後水和は内部に向かって進行する。また、C-S-H の表面と内部では Ca イオンの濃度勾配が見られ、表面では Ca/Si は 2 以上の値を示す。

5) C-S-H は反応終了後も $\beta-C_2S$ の繊維状形態を残しており、水和が *in situ* に進行しているものと考えられる。

6) C-S-H は Q^1 、 Q^2 からなり、検出できるほどの Q^0 、 Q^3 、 Q^4 を含まず、ダイマーおよびシングルチェーン構造を有するものと考えられる。

7) 反応が進むほど、養生時間が長いほど Q^2/Q^1 は増加するが、反応を終了するまで Q^1 、 Q^2 の生成量および生成比は、反応率によって律速され、 W/S の影響を受けない。反応終了後は Q^1 から Q^2 が生成するが、生成量は W/S によって異なった挙動を示す。

8) Q^2/Q^1 は、養生期間、反応率によって変化し、C-S-H の Ca/Si と直接的な関係を持たない。

9) NMR のシグナル強度は XRD と同程度の定量性を有する。

10) 反応率の増加とともに圧縮強度は増加し、 $W/S = 0.5$ 、 0.25 で各々 75、45 MPa でほぼ一定値を示すようになる。曲げ強度は反応率と

強い相関を持たず、いったん増加した後低下しほぼ一定値を示すが、 $W/S = 0.25$ の方が高い値を示す。

参考文献

1. I. Jelenic and A. Bezjak, *Cem. Concr. Res.*, 11, 467 (1981)
2. J. F. Young and H. -S. Tong, *Cem. Concr. Res.*, 7, 627 (1977)
3. M. Colleoardi and L. Massidda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, [4], 181 (1973)
4. S. Brunauer and S. A. Greenberg, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 4th, 135 (1962)
5. I. Jelenic, A. Bezjak and M. Bujan, *Cem. Concr. Res.*, 8, 173 (1978)
6. P. Fierens and J. Tirlocq, *Cem. Concr. Res.*, 13, 41 (1983)
7. K. Suzuki, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon and P. R. Shrestha, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 7th, II, 47 (1980)
8. I. M. Pritts and K. E. Daugherty, *Cem. Concr. Res.*, 6, 783 (1976)
9. S. Shibata, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon and P. R. Shrestha, *Cem. Concr. Res.*, 14, 323 (1984)
10. N. Yang and B. Zhong, *J. Chin. Sil. Soc.*, 10, 161 (1982)
11. D. M. Roy and S. O. Oyefesibi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, [3/4], 178 (1977)
12. D. M. Roy, T. P. O'Holleran and R. R. Neurgaonkar, *Int. Cement*, 75, [3], 337 (1978)
13. J. deD. Lopes-Gonzales, F. G. Carpenter and V. R. Deitz, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 55, [1], 11 (1955)
14. D. L. Kantro and C. H. Weise, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, [11/12], 621 (1979)
15. D. M. Roy, R. R. Neurgaonkar, T. P. O'Holleran and R. Roy, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, [11], 1023 (1977)
16. A. -R. Grimmer, F. V. Lampe, M. Magi and E. Lippmaa, *Cem. Concr. Res.*, 15, 467 (1985)
17. J. Hjorth, J. Skibsted and H. J. Jakobsen, *Cem. Concr. Res.*, 18, 789 (1988)
18. 宇田川重和, *セメント技術年報*, 34, 31 (1980)
19. K. Mohan and H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, [12], 717 (1981)
20. D. L. Kantro, S. Brunauer and C. H. Weise, *J. Phys. Chem.*, 66, 1804 (1962)
21. K. Fujii and W. Kondo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, [3/4], 161 (1979)

22. H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [6], 464 (1986)
23. E. M. Gartner and H. M. Jennings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, [10], 743 (1987)
24. P. Barret and D. Bertrandie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, [11], 3486 (1990)
25. I. Odler and J. Schuppstuhl, *Cem. Concr. Res.*, 12, 13 (1982)
26. H. M. Jennings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [8], 614 (1986)
27. E. P. Flint and L. S. Wells, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 12, [6], 751 (1934)
28. H. F. W. Taylor, in *Cement Chemistry*, P130, Edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London, UK, 1990
29. J. F. Young and W. Hansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 85, 313 (1987)
30. M. Regourd, J. H. Tomassin, P. Baillif and J. C. Touray, *Cem. Concr. Res.*, 10, 223 (1980)
31. H. M. Jennings, B. J. Dalgleish and P. L. Pratt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, [10], 567 (1981)
32. R. Kondo and M. Daimon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, [9], 503 (1969)
33. S. A. Rodger, G. W. Groves, N. J. Clayden and C. M. Dobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, [2], 91 (1988)
34. J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, [3], 118 (1988)
35. E. Lippmaa, M. Magi, M. Tarmak, W. Wieker and A. -R. Grimmer, *Cem. Concr. Res.*, 12, 597 (1982)
36. N. J. Clayden, C. M. Dobson, G. W. Groves, C. J. Hayes and S. A. Rodger, *Br. Ceram. Proc.*, 35, 55 (1984)
37. N. J. Clayden, C. M. Dobson, C. J. Hayes and S. A. Rodger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 21, 1396 (1984)
38. J. R. Barnes, A. D. H. Clague, N. J. Clayden, C. M. Dobson, C. J. Hayes, G. W. Groves and S. A. Rodger, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1293 (1985)
39. K. Mohan and H. F. W. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, 12, 25 (1982)
40. S. U. Al-Dulaijan, G. Parry-Jones, A. J. Al-Tayyib and A. I. Al-Mana, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, [3], 736 (1990)
41. G. Parry-Jones, A. J. Al-Tayyib, S. U. Al-Dulaijan and A. I. Al-Mana, *Cem.*

- Concr. Res., 19, 228 (1989)
42. D. E. Macphee, E. E. Lachowski and F. P. Glasser, Adv. Cem. Res., 1, 131 (1988)
 43. J. A. Gard and H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., 6, 667 (1976)
 44. H. Stade, Z. Anorg. Allg. Chem., 470, 69 (1980)
 45. H. Stade and W. Weiker, Z. Anorg. Allg. Chem., 466, 55 (1980)
 46. H. Stade, A. -R. Grimmer, G. Engelhardt, M. Magi and E. Lippmaa, Z. Anorg. Allg. Chem., 528, 147 (1985)
 47. A. Grudemo, in Civil Engineering 13, No242, P138, Edited by A. Grudemo, Transaction of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1965