

第 5 章 β -C₁S 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5章 β -C₂Sの水和

— 水和温度の影響 —

5-1 序論

ヒレブランドイトの加熱分解によって合成した β -C₂Sは、従来の高温固相反応によって合成された β -C₂Sに比べ、極めて高活性で、ほとんどCHを共生せず、25℃の環境下ではW/S=0.5のとき28日で水和を完了する。このような高活性 β -C₂Sに関しては過去報告されておらず、この水和挙動を説明することは極めて重要である。

水和挙動を検討する上で、養生温度は水和に大きな影響を与える重要なファクターの一つである。養生温度が水和速度、水和物の形態や構造、シリケートアニオン構造に与える影響についてはいくつかの報告⁽¹⁻⁹⁾があるが、ヒレブランドイトから合成した β -C₂Sのように大きな比表面積を有する繊維状結晶、あるいは高活性な β -C₂Sに関する報告はない。

本章ではヒレブランドイトから合成した β -C₂Sの40～80℃までの水和挙動について、主に、水和速度、C-S-Hの組成、形態、構造の温度依存性について検討する。

5-2 実験方法

5-2-1 試料

CaOと石英(平均径8 μ m)を出発物質とし、250℃、20時間飽和蒸気圧下で水熱処理し、ヒレブランドイトを合成した。このヒレブランドイトを600℃、1時間加熱することにより比表面積6.6m²/gの β -C₂Sを合成した。

この β -C₂SにW/S=0.5(一部の試料はW/S=0.25、1.0も含む)となるように加水混合し、40、60、80℃の恒温槽で所定の時間養生した。水の蒸発を防ぐため、加水試料は混合の後、プラスチックチューブに封入して供試体とした。なお養生停止には真空乾燥法を用いた。

5-2-2 養生品の評価

養生を停止した試料について、反応率をXRDによる内部標準法で、C-S-HのCa/SiをTG-DTAおよびATEMで、シリケートアニオン構造を ^{29}Si MAS NMRで、比表面積をBET (N^2) で測定した。またC-S-Hの形態をSEM、TEMで観察した。

5-3 結果と考察

5-3-1 水和速度

Fig. 5-1 に各温度での水和速度を示す。水和速度は養生温度が高いほど、W/Sの大きいほど速くなる。40℃、W/S = 0.25の反応挙動は他のものと異なっており、比較的25℃での実験結果に近く、少なくとも40℃以下と、80℃では反応メカニズムが異なっていると思われる。水和に及ぼす温度依存効果を明らかにするため、W/S = 0.5での25~80℃の結果をFig. 5-2 にまとめた。水和速度は養生温度が高くなるとともに速くなることは明らかで、80°、60°、40°、25℃で各々、24時間、72時間、336時間、672時間で反応を終了する。Brunauer and Kantro⁽⁴⁾ は水和初期での反応律速は化学反応であり温度依存性が高く、水和後期での反応律速は拡散反応となるため温度依存性が低くなるとし、多くの報告がこの結果を支持している^(1, 2, 4, 5, 6, 10, 11)。しかし、本実験結果は反応が終了するまで強い温度依存性が成り立つことを示している。これはヒレブランドイトから合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の繊維状結晶が幅200~400nmのラス状で、極めて薄く(30nm程度と推定している)、水和物が $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の表面を覆い、拡散律速となる前に反応が終了することによるためと考えられる。

反応形態の温度依存性を検討するため、Fig. 5-2 から求めた反応率30、50、80、100%に達するに必要な時間と養生温度の関係をアレニウスプロットした(Fig. 5-3)。80%以下の反応率では、各反応率におけるプロットは60℃を境とし傾きは異なるが、少なくとも低温側では直線関係を示し、アレニウスの関係が成り立つことは明らかである。これより、60℃を境とし、高温側と低温側で反応機構の異なることが考えられる。また、各反応率における直線は平行であり、少なくとも60℃以下で、反応率80%までは水和の進行にともなう反応機構の変化がないことは明らかである。この結果は従来の報

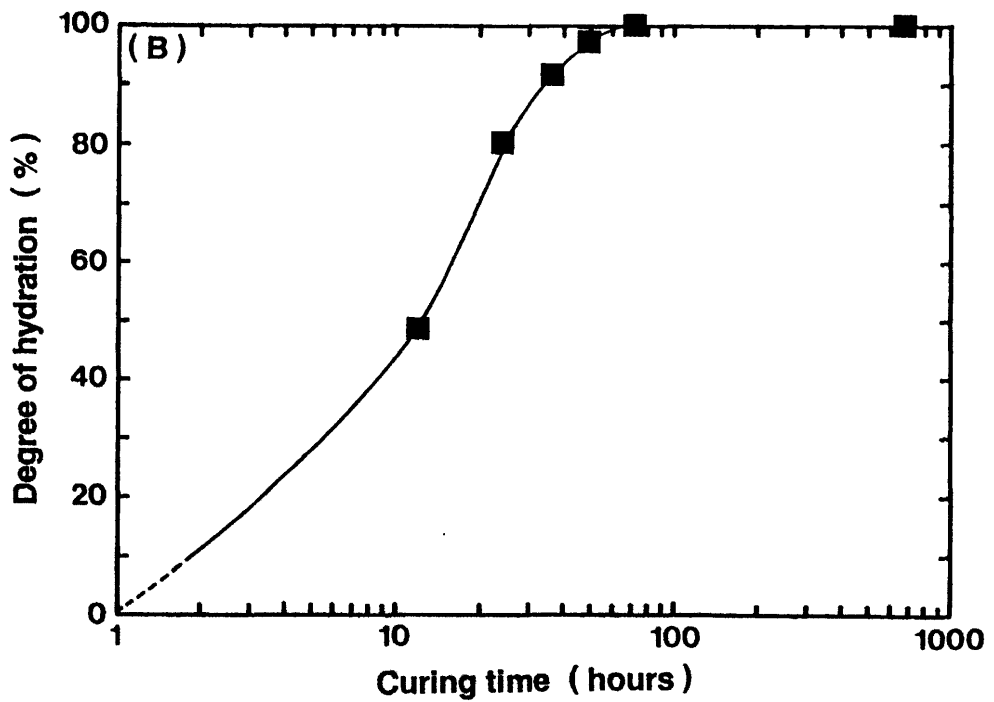
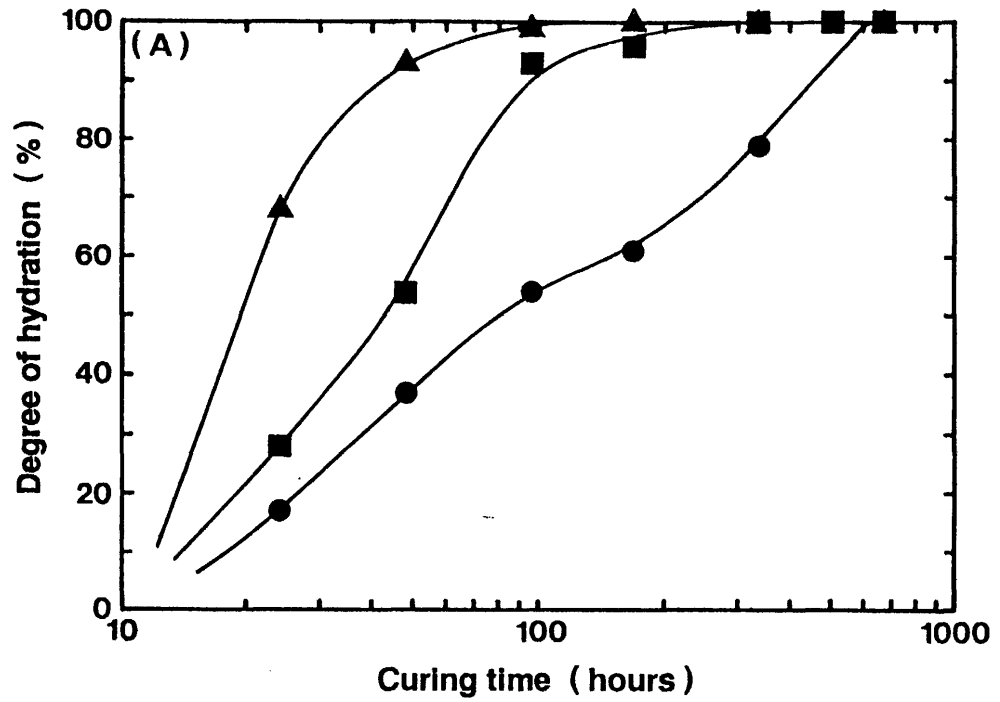


Fig. 5-1-1 Variations of degree of hydration with curing time under different curing temperatures (A) 40° and (B) 60° C and with different water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

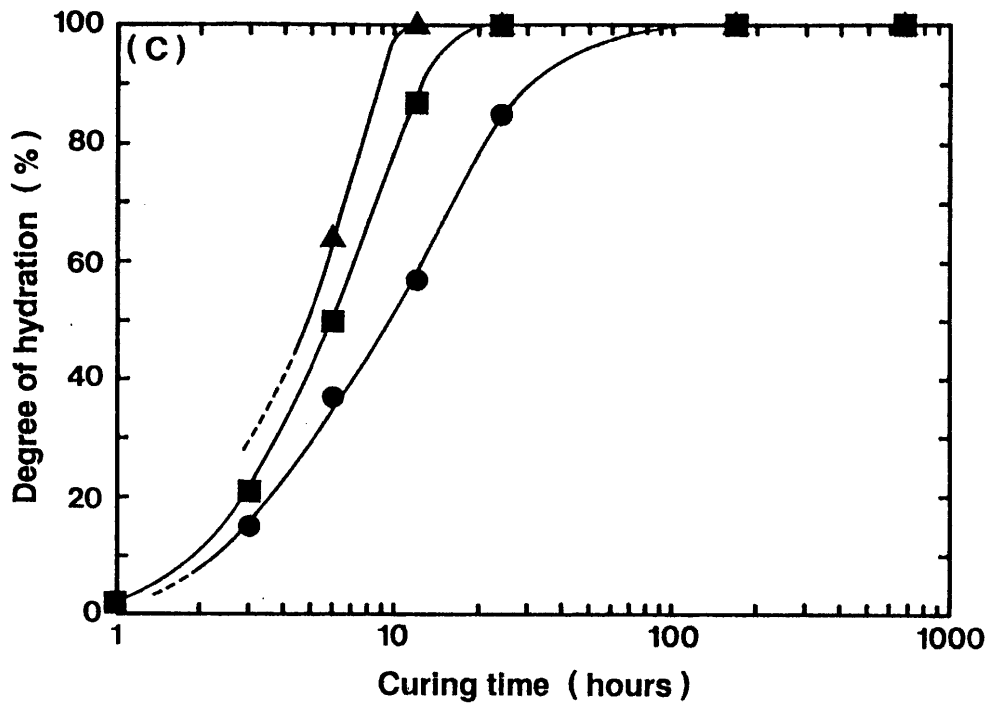


Fig. 5-1-2 Variations of degree of hydration with curing time at (C) 80° C with different water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

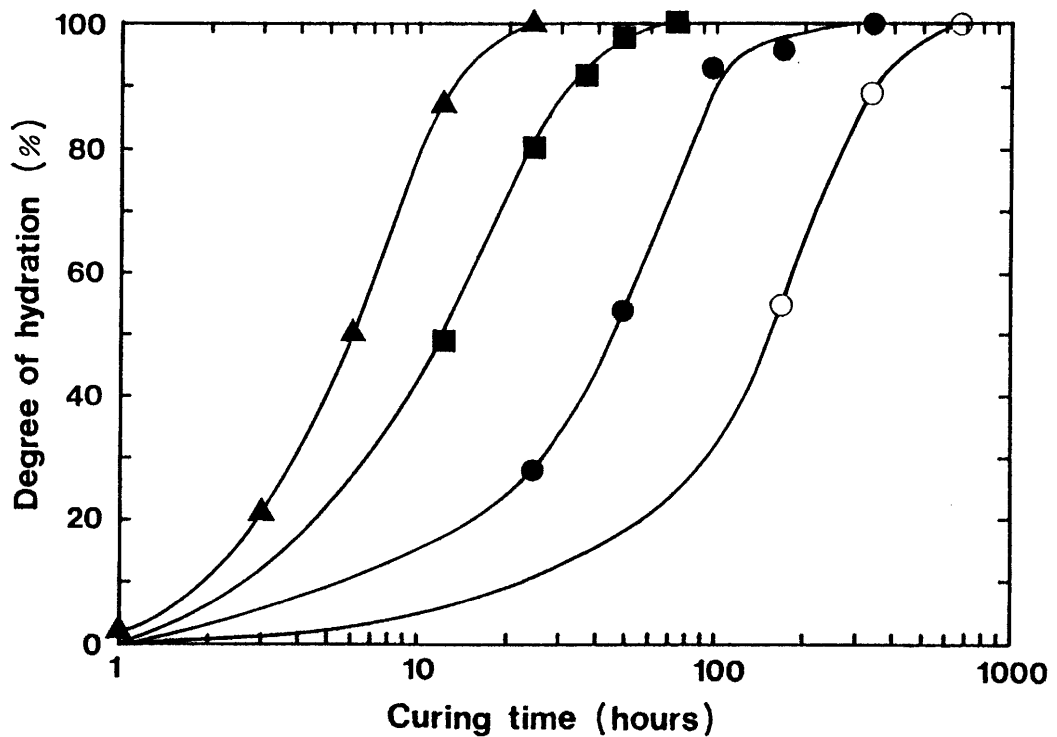


Fig. 5-2 Influence of the curing temperature on the hydration velocity under water / solid ratio of 0.5. Curing temperatures were 25° (○), 40° (●), 60° (■) and 80° C (▲).

告と大きく異なり^(1, 5, 6)、ヒレブランドイトから合成した β - C_2S が反応終了まで強い温度依存性を有することを裏付けるものである。また、60℃までの活性化エネルギーは、反応率80%までほぼ一定で、56.3~58.0 kJ/molを示す。Pritts and Daugherty⁽¹⁾は、純合成 β - C_2S 、 Cr_2O_3 安定化 β - C_2S が反応率30%で、各々50、59 kJ/mol、Copeland and Kantro⁽⁵⁾は、反応率40%の β - C_2S で31 kJ/mol、ペリットで56.5 kJ/mol、Taplin⁽⁶⁾は2種の異なった調整法による β - C_2S が、75、42 kJ/molであることを示し、本実験結果はほぼこれらの値の範囲内である。

5-3-2 C-S-Hの組成

Fig. 5-4 にTG-DTAで求めたC-S-HのCa/Siを示す。40℃ではW/S=0.25、0.5ともにほぼ同じ挙動を示し、水和の進行とともにCa/Siは低下し、96時間程度でCa/Si=1.95でほぼ一定となり、25℃の結果と良い一致を示す。W/S=1.0では、25℃でみられたような、一度低下した後増加する傾向はみられず、W/S=0.5以下と同様、養生時間の増加とともに低下し、一定値を示すようになるが、そのCa/Siの値は、W/S=0.5以下とは異なり、多少低い値を示す。また、このときのH/SはW/S=0.25、0.5、1.0で各々2.5~2.7、2.5~2.9、3.0~3.2の値を示し、W/Sが大きくなるほどH/Sの値も大きくなる傾向がみられた。60℃では、データ数が少ないが、少なくともW/S=0.5の挙動は40℃以下と大きく異なり、生成するC-S-HはCHを含まず、反応初期から終了までCa/Si=2.0を示すものが多くなる。80℃でもこの傾向は顕著で、W/S=0.5以下では、Ca/Si=2.0を示すものが多い。CHが確認された試料と確認されなかった試料のTG-DTAから求めたH/Sには大きな変化はなく、W/S=0.25、0.5で各々2.6~2.9、2.7~2.8を示し、非晶質CHは存在しないものと考えられる。W/S=1.0では、40℃の結果と同様、反応の進行とともにCa/Siの値は低下し、その後一定値を示すようになるが、その値は40℃の結果よりも高く約1.95を示す。またこのときのH/Sは2.8~3.2

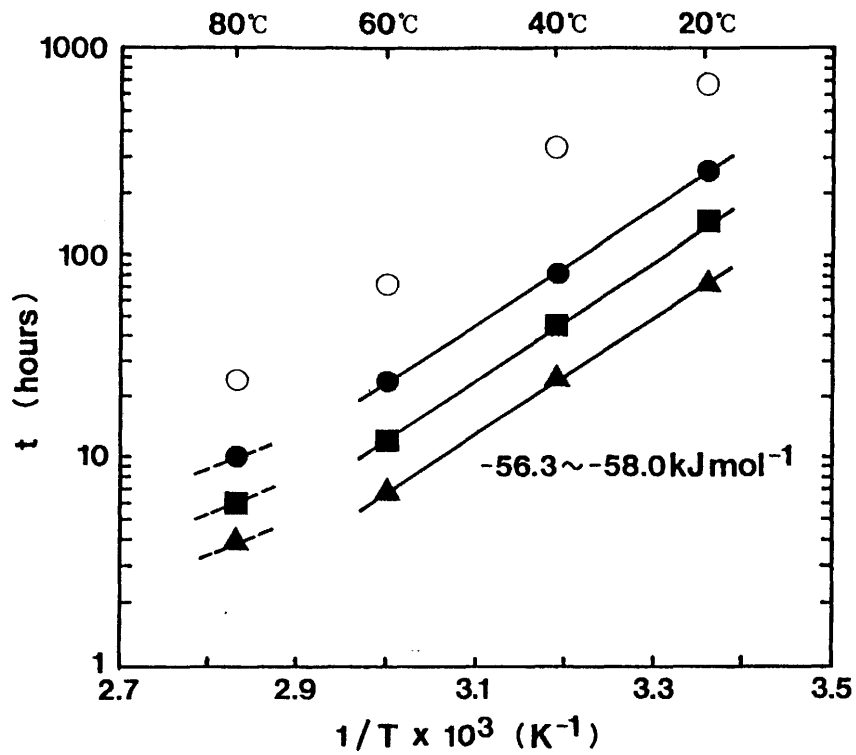


Fig. 5-3 Arrhenius plots (curing time vs reciprocal curing temperature at 30 % (▲), 50 % (■), 80 % (●) and 100 % (○) degree of hydration). Numerals show the activation energy.

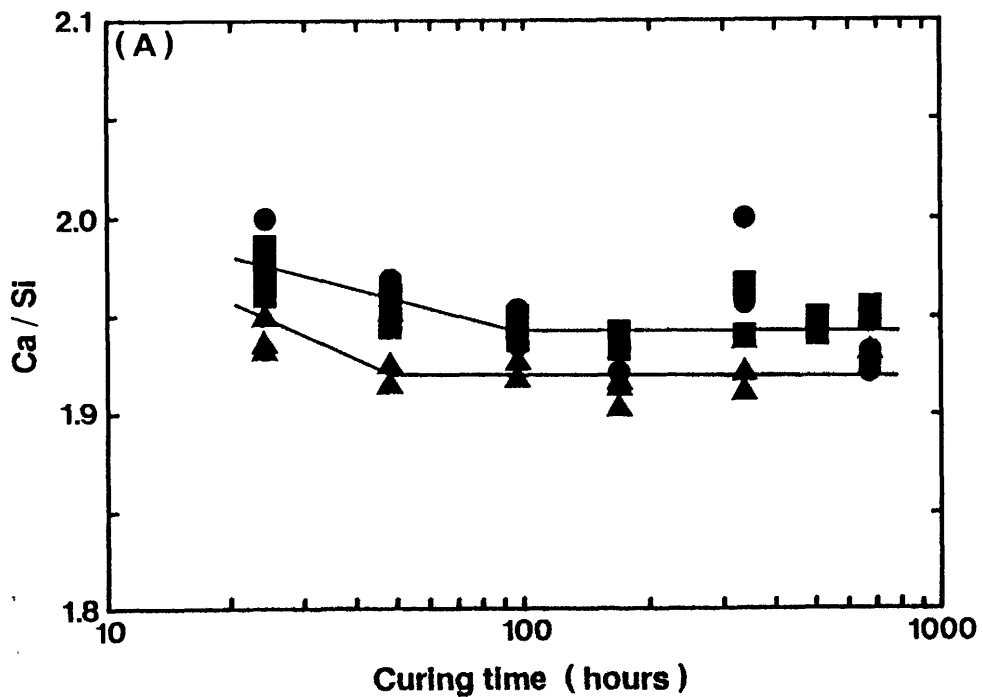


Fig. 5-4-1 Variations of Ca / Si ratios of C-S-H with curing time given by TGA - DTA at (A) 40°C with different water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

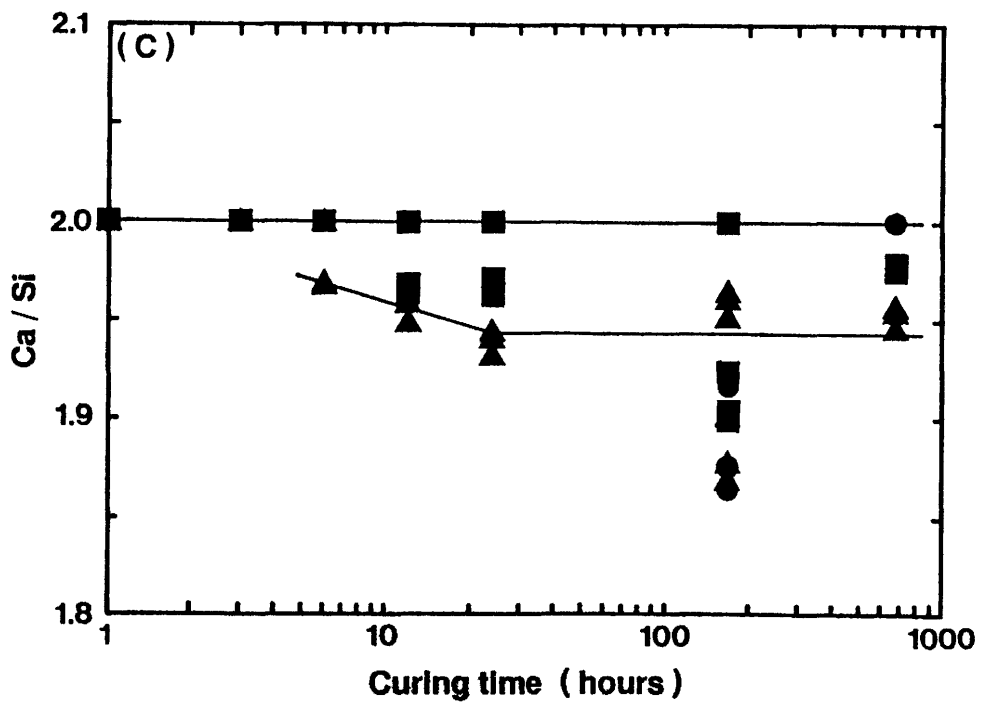
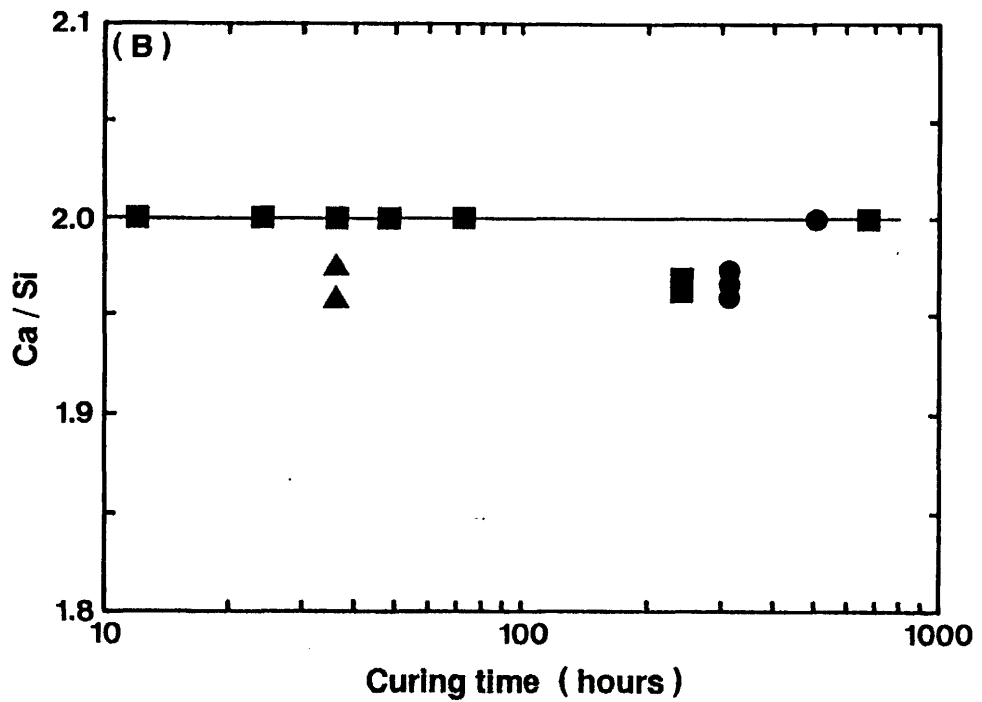


Fig. 5-4-2 Variations of Ca / Si ratios of C-S-H with curing time given by TGA - DTA under different curing temperatures (B) 60° and (C) 80° C with different water / solid ratios of 0.25 (●), 0.5 (■) and 1.0 (▲).

で、 W/S の上昇とともに高くなる傾向を示すのは他の結果と同様である。

Fig. 5-5 には 25°C の結果も含め、 $W/S = 0.5$ の C-S-H の Ca/Si の変化をまとめた。 Ca/Si は 1.95 以上の高い値を示すが、その挙動は 60°C 以上と 40°C 以下で明らかに異なり、反応機構が異なることと関係を持っているようである。 Ca/Si の温度効果については、養生温度が高いほど高くなることが報告されている^(4,7,8,10)が、せいぜい 1.75 (80°C 、5年養生)⁽⁴⁾であり、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の完全水和物でこのように高い値を示した報告は過去にない。さらに詳細な検討が必要であるが、反応は $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が水と接触することにより、溶出 Ca イオン飽和濃度付近で、高い Ca/Si を持つ C-S-H を直接連続的に生成しながら反応を終了するものと考えられる。このとき、水膜厚さ - Ca イオンの自由度 - と水和速度 - 養生温度 - が CH の核生成を制御していると考えられる。反応を終了した試料 ($W/S = 0.5$) については ATEM による分析も行ったが、すべて $Ca/Si = 2.0$ 以上を示し、養生温度による明瞭な差は見い出せなかった。ESCA による測定の結果 (Fig. 5-6)、 80°C 養生試料は、養生時間とともに急激に表面付近の Ca/Si が上昇し、 25°C 養生品と同様の理由により、 Ca/Si は養生温度に関わらず高い値を示したものと考えられる。

5-3-3 C-S-H の形態

Fig. 5-7 に、反応率がほぼ 50% および充分反応が進んだ水和物の SEM 写真を示す。反応率 50% 程度では、養生温度の低いところで水和物が $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の表面全体を覆うように外殻を作り、反応が進むようであるが、温度が上がるにつれ外殻は薄く、繊維そのものが直接反応しているようにみられる。 80°C では、 60°C までにみられたような水和物が表面を覆うような傾向はみられず、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の結晶が直接、厚さ $50\sim 100\text{nm}$ 程度、長さ $0.5\sim 2\mu\text{m}$ のラス-繊維状 C-S-H に分かれていることが顕著である。反応終了後、高温処理ほど水和物の外観変化は大きく、 40°C では 50% 反応時とほとんど外観は変わらず、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の突起物が多少増加している程度であるが、 60°C では、その突起が針状、放射状に大きく成長していることがわかる。また 80°C では、反応中期にみられた繊維状 C-S-H がさらに太く大きく成長し

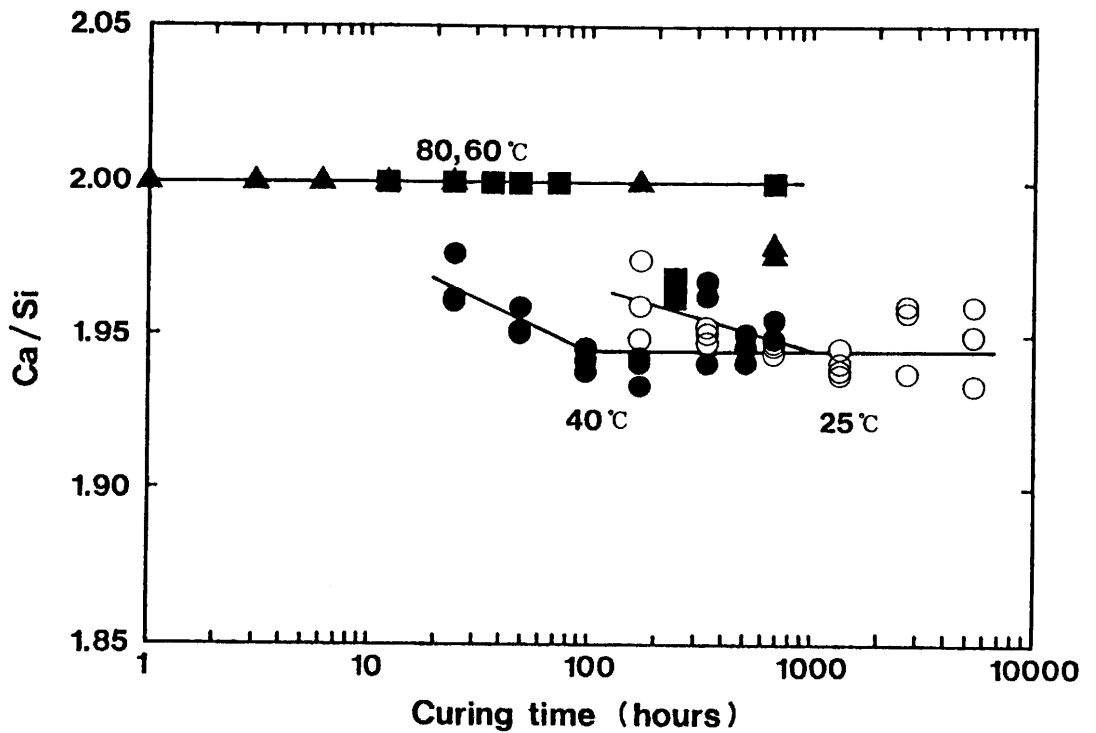


Fig. 5-5 Influence of the curing temperature on the Ca / Si ratios under water / solid ratio of 0.5. Curing temperatures were 25° (○), 40° (●), 60° (■) and 80° C (▲).

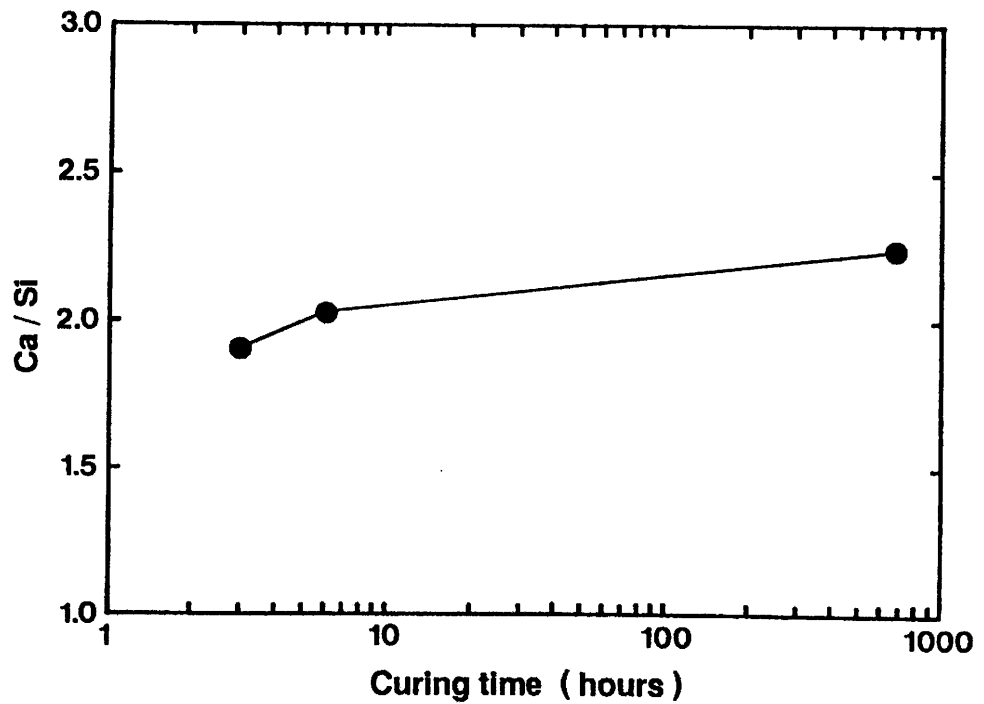
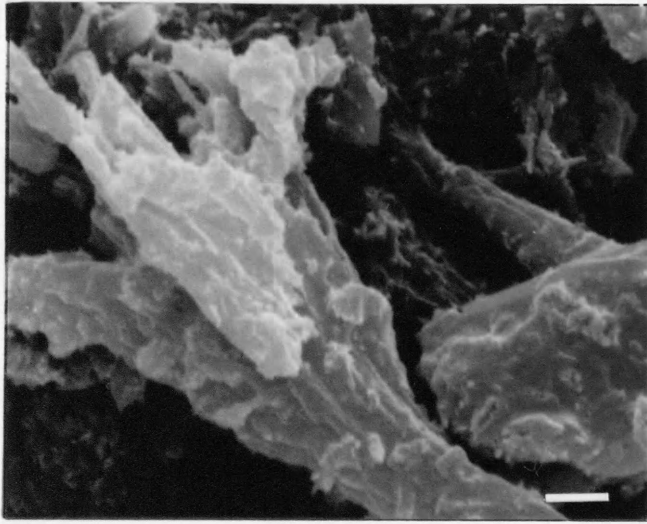
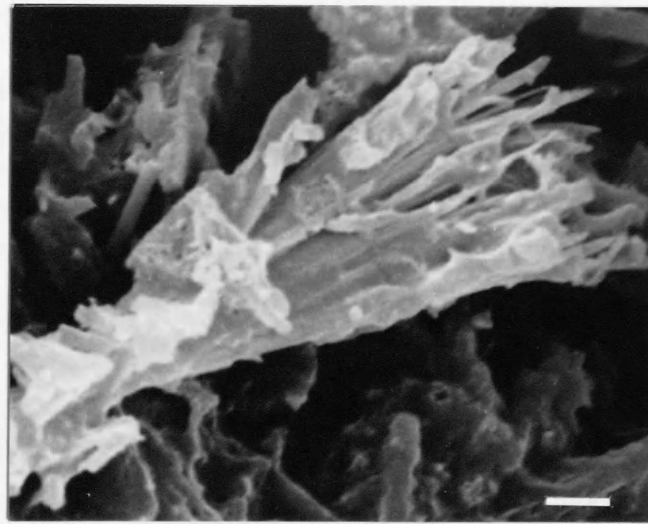


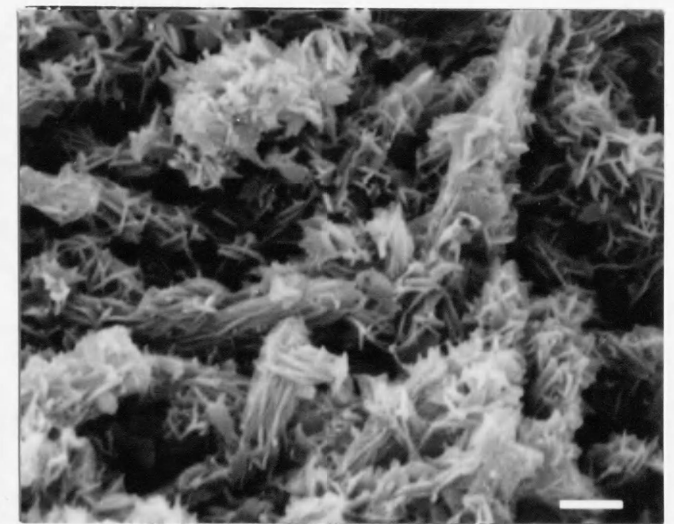
Fig. 5-6 Ca / Si concentration on the surface of C-S-H detected by ESCA with water / solid ratio of 0.5.



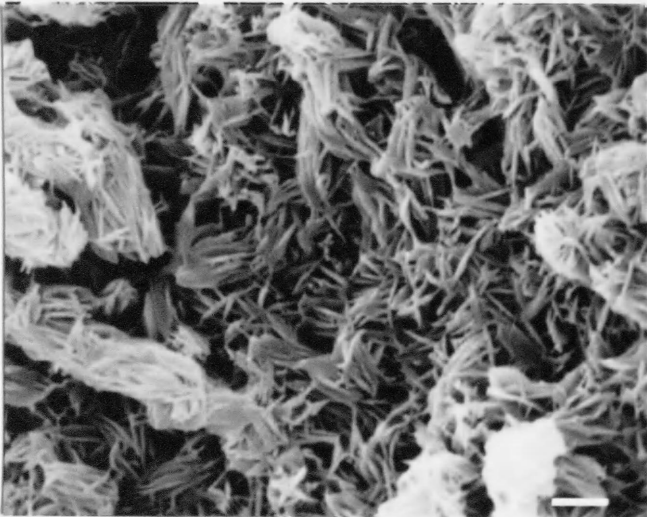
40 ° C 50 %



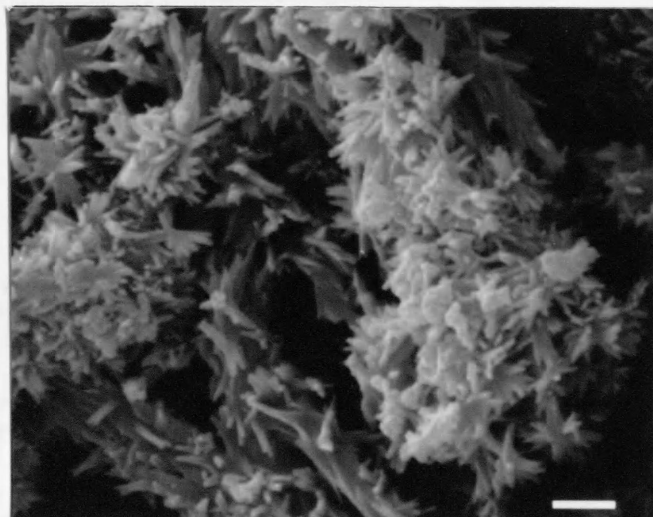
60 ° C 50 %



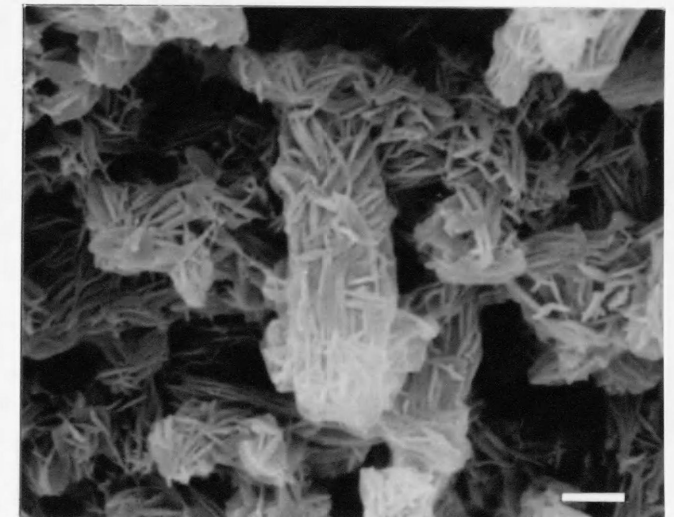
80 ° C 50 %



40 ° C 100 %



60 ° C 100 %



80 ° C 100 %

Fig. 5-7 SEM photographs of β -dicalcium silicate hydrate for the middle (50 %) and late stages (100 %) of reaction under different curing temperatures. The bar shows 1 μ m.

ている。これらの結果より、養生温度が高くなるほど水和は外殻を作らず、直接的に進行すると考えられる。また80℃のC-S-Hの形態は、60℃以下のものと大きく異なり、反応機構の違いによる結果と考えられる。Odlar and Skalny⁽¹⁰⁾はC-S-Hの形態の温度による変化はないことを報告しており、今回の結果と一致しないが、これは反応中期から後期にかけて、反応が拡散律速となり、温度効果が低くなったためと考えられる。なおSEM観察では明らかなCH結晶は特定できなかった。

反応の進行にともなう $W/S = 0.5$ のときの比表面積の変化を Fig. 5-8 に示す。Fig. 5-8 には25℃の結果も合わせて示した。比表面積は反応率40～50%で最大値を示し、その絶対値は温度の高いほど小さい。40℃以上では、一度最大値を示した後、もう一度増加傾向を示す。この変化をSEM観察結果と合わせて考えれば、比表面積が最大値を示すのは水和物の生成に関係し、その後低下するのは緻密化成長に関係すると考えられる。40℃以上の養生で、養生時間200～300時間で再度比表面積が上昇傾向を示す理由については特定できなかったが、TG-DTAによる Ca/Si の値もこの範囲で大きなばらつきを示しており、C-S-Hそのものに何らかの変化が起こったものと考えられる。

5-3-4 C-S-Hの構造

反応完了直後の水和物のXRDパターンを Fig. 5-9 に示す(25℃の結果も合わせて示した)。25℃のXRDパターンは特徴的な3本のピーク(0.304、0.280、0.182 nm)を有し、Taylor⁽¹²⁾が示したC-S-Hと良く一致するが、養生温度が高くなるにつれて0.304、0.280 nmのピーク強度が低下する。これは特に80℃で顕著である。これらのピークはC-S-HのCH層におけるCa-Ca繰り返し距離を代表しているとされ⁽¹²⁾、これより、低温養生ほどしっかりした構造を有するC-S-Hを形成していると言える。なお、これらのピーク位置および強度は長期養生後も各温度で大きな変化はみられなかった。

Fig. 5-10 には $W/S = 0.5$ 、80℃水和完了試料のTEM写真を示す。C-S-Hは水和完了後も明らかに元の繊維状形態を残しており、 $Ca/Si =$

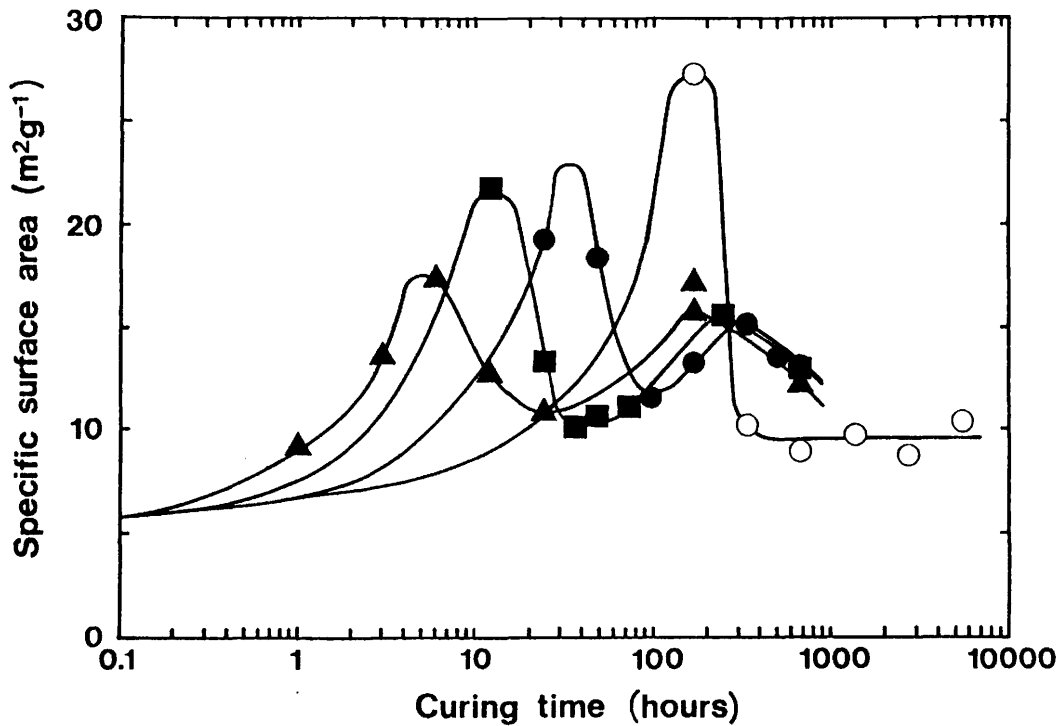


Fig. 5-8 Variations of specific surface area under different curing temperatures, 25° (○) 40° (●), 60° (■) and 80° C (▲). (w / s = 0.5)

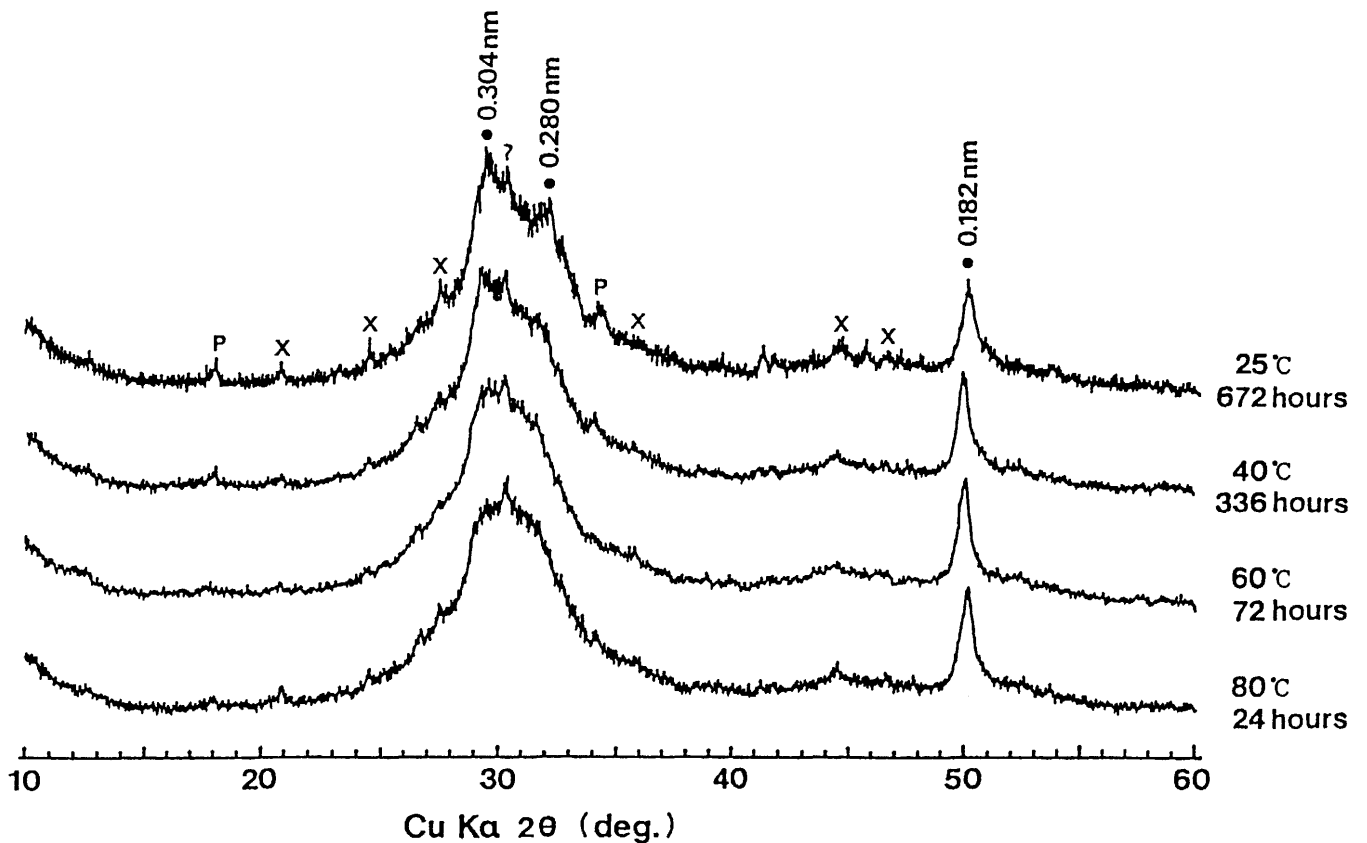
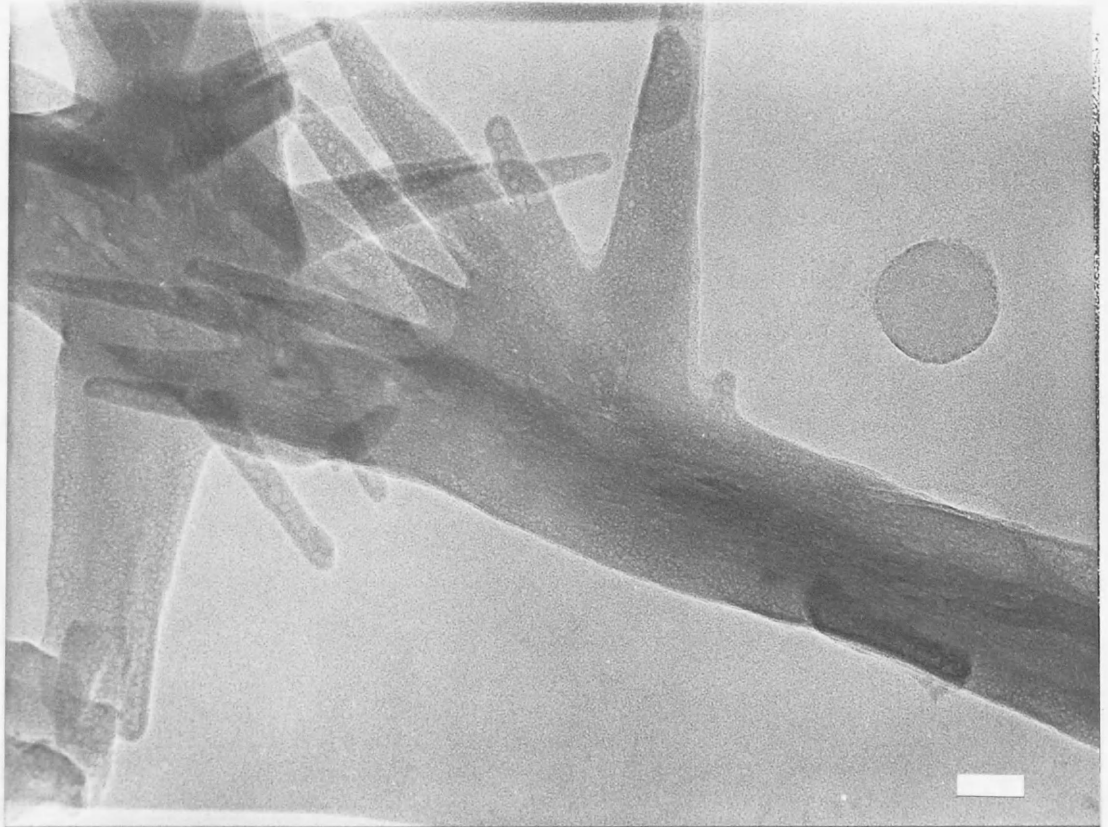


Fig. 5-9 XRD patterns (Cu K α) of fully reacted β -dicalcium silicate under different curing temperature. P shows CH and X and ? show the slight amount of impurities, xonotlite and unknown minerals respectively, accompanying synthetic hillebrandite and remaining as they are after decomposition to β -dicalcium silicate.



80 °C 7 d

Fig. 5-10 TEM photograph of the C-S-H cured at 80 °C for 7 d. The bar shows 50 nm.

2. 0 であることと合わせて考えれば、 β -C₂S の水和による反応の進行が、C-S-H のその場生成 (in situ) によるものであることはほぼ間違いないものと考えられる。

水和終了直後の ²⁹S i NMR シグナルを Fig. 5-11 に示す。C-S-H は Q¹、Q² からなり、Q⁰、Q³、Q⁴ は検出されなかった。これより C-S-H の構造はダイマーおよびシングルチェーン構造の集合と考えられ、過去の報告⁽¹⁴⁻²¹⁾ と良い一致を示す。また養生温度の上昇とともに、Q² のシグナル強度が強くなり、平均的なチェーン長さは長くなる。検出されるシグナルはシャープで、その半価幅は Q¹、Q² で各々 3、4 ppm 程度であり、ケミカルシフトは養生温度、養生時間によって変わらず、Q¹ : -78.2 ~ -78.6 ppm、Q² : -84.4 ~ -85.0 ppm の範囲であった。

シグナル強度が XRD による反応率と定量性を持つことは前章で示したが、40 ~ 80 °C の結果を加えることにより、さらに定量性は向上し、相関係数は 0.96 となる (Fig. 5-12)。この結果をもとに、Fig. 5-13 にはシグナル強度から求めた Q⁰、Q¹、Q² の生成量の変化を示す (25 °C の結果も合わせて示した)。β-C₂S は Q⁰ の位置に鋭い 1 本のシグナルを示す^(21, 22) が、強度は反応の進行とともに減少し、これに代わってまず Q¹ が、続いて Q² が増加する。この増加の程度は養生温度とともに変化し、高温になるほど増加率の差は無くなり、80 °C では反応初期から Q¹、Q² がほぼ同量生成する。反応終了後は Q¹ から Q² が生成する反応が継続する。40 °C の結果にはこの傾向がみられないが、25 °C の結果および 40 °C 以上の結果から、さらに養生を続けることにより、同様の結果が得られると思われる。以上の結果より、養生温度が高くなるほど、反応終了後の養生時間が長くなるほど C-S-H のポリメリゼーションは進行すると考えられ、Young⁽⁹⁾、Hirljac et al.⁽⁶⁾、Dulaijan et al.⁽²²⁾ による C₂S やポルトランドセメントの結果と良い一致を示した。

Q²/Q¹ は C-S-H の平均的なチェーン長さを検討するのに適している。Fig. 5-14 には、反応が終了するまでの各温度における Q²/Q¹ の変化を示す。Q²/Q¹ は養生温度によって大きく変化するが、この変化に比べ各温度での、特に反応率 80% まで、80 °C では反応が終了するまでの変化は小さい。これは反応初期から後期まで C-S-H のシリケートアニオン構造が大きく変化しな

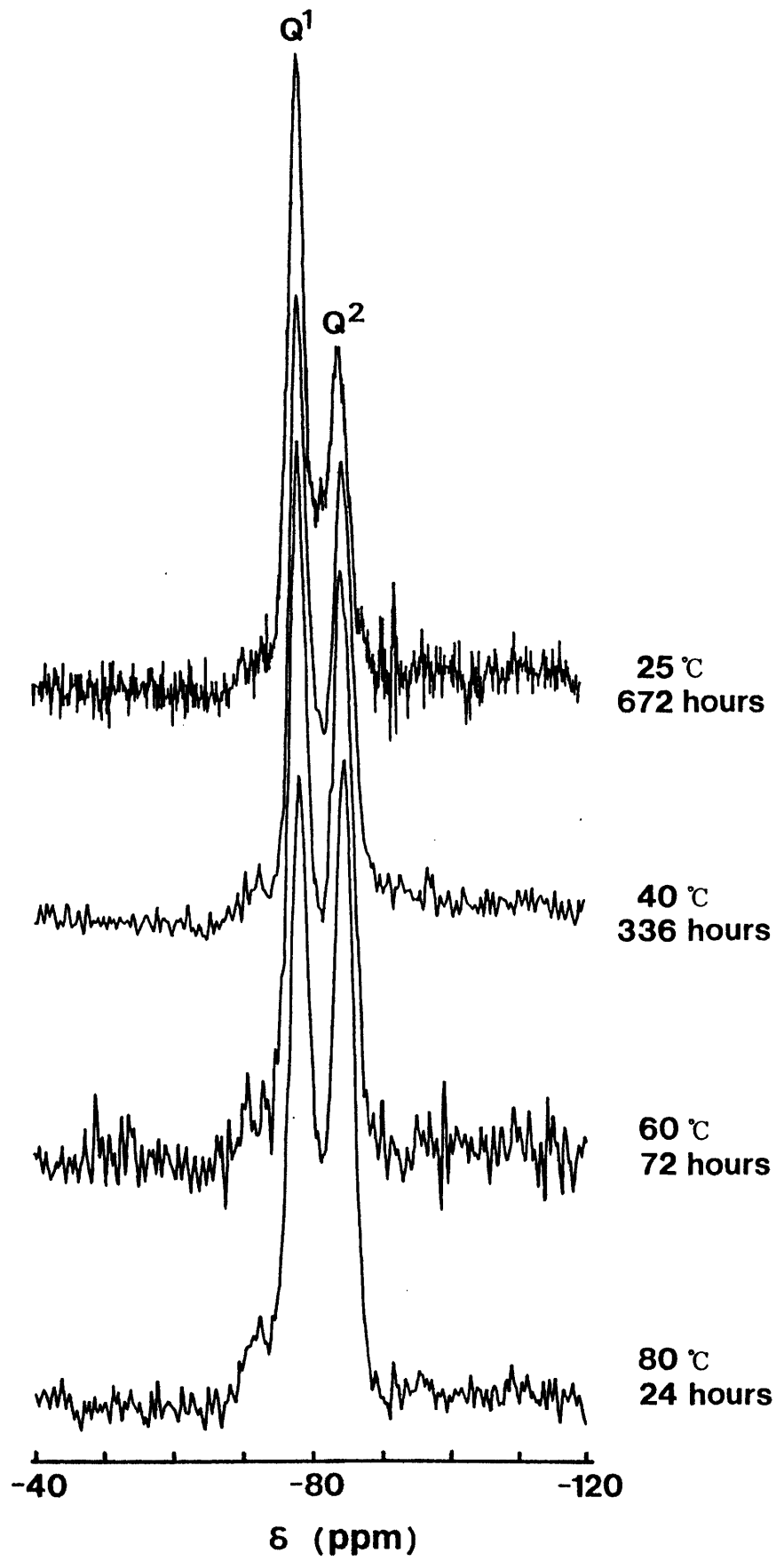


Fig. 5-11 ^{29}Si MAS NMR spectra immediately after completion of hydration under different curing temperature.

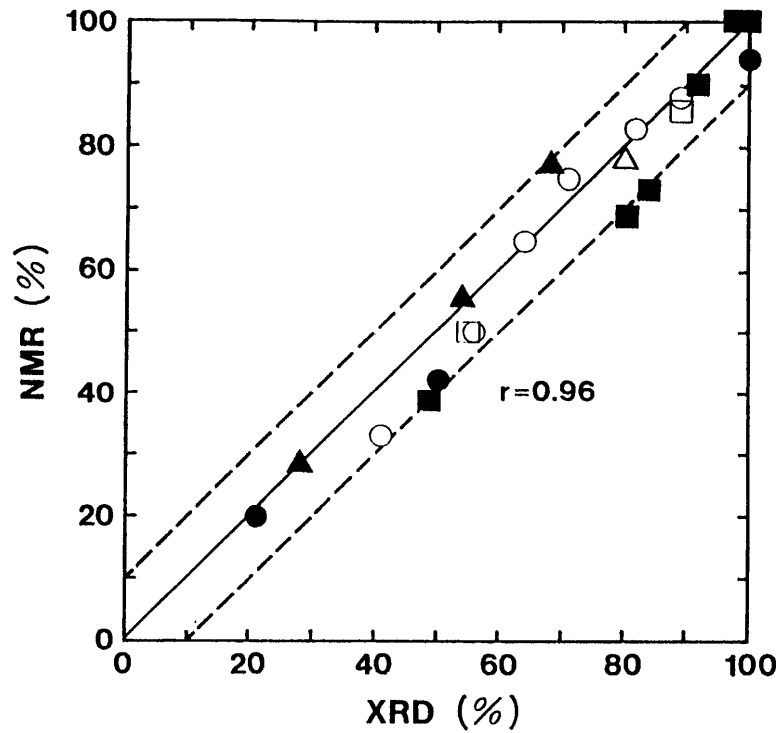


Fig. 5-12 Degree of hydration calculated from XRD and NMR under different curing temperatures; 25° (○), 40° (●), 60° (■) and 80° C (▲). (w / s = 0.5)

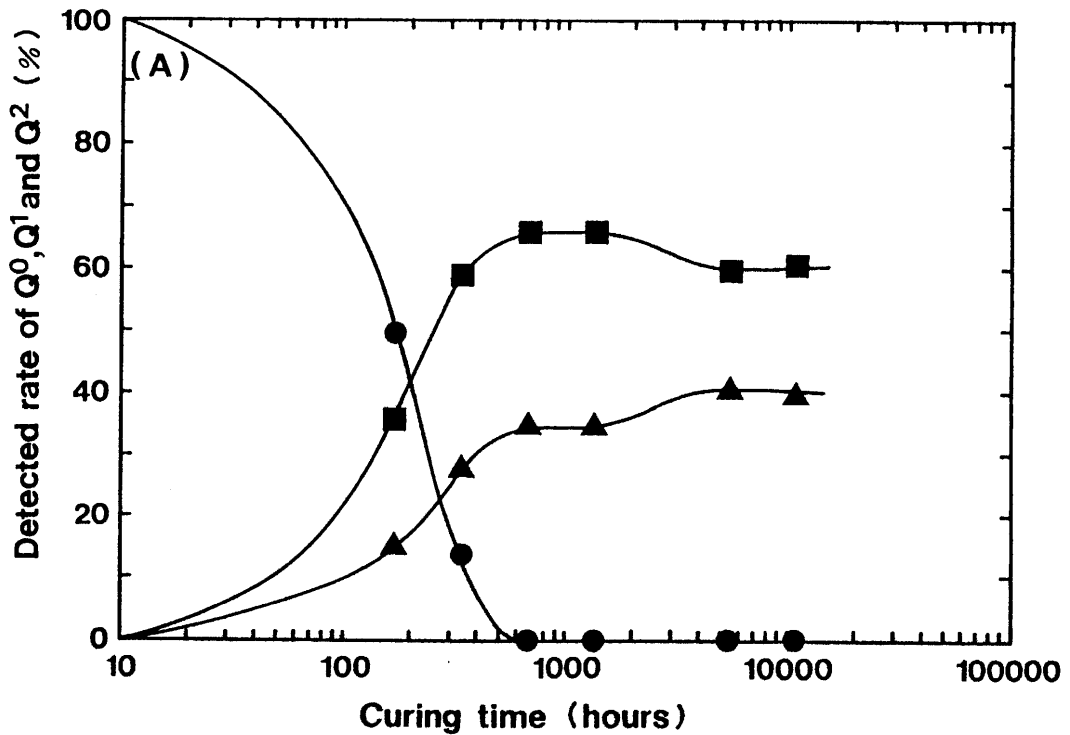


Fig. 5-13-1 Variation of Q⁰ (●), Q¹ (■) and Q² (▲) given by ²⁹Si MAS NMR as a function of curing time at (A) 25° C.

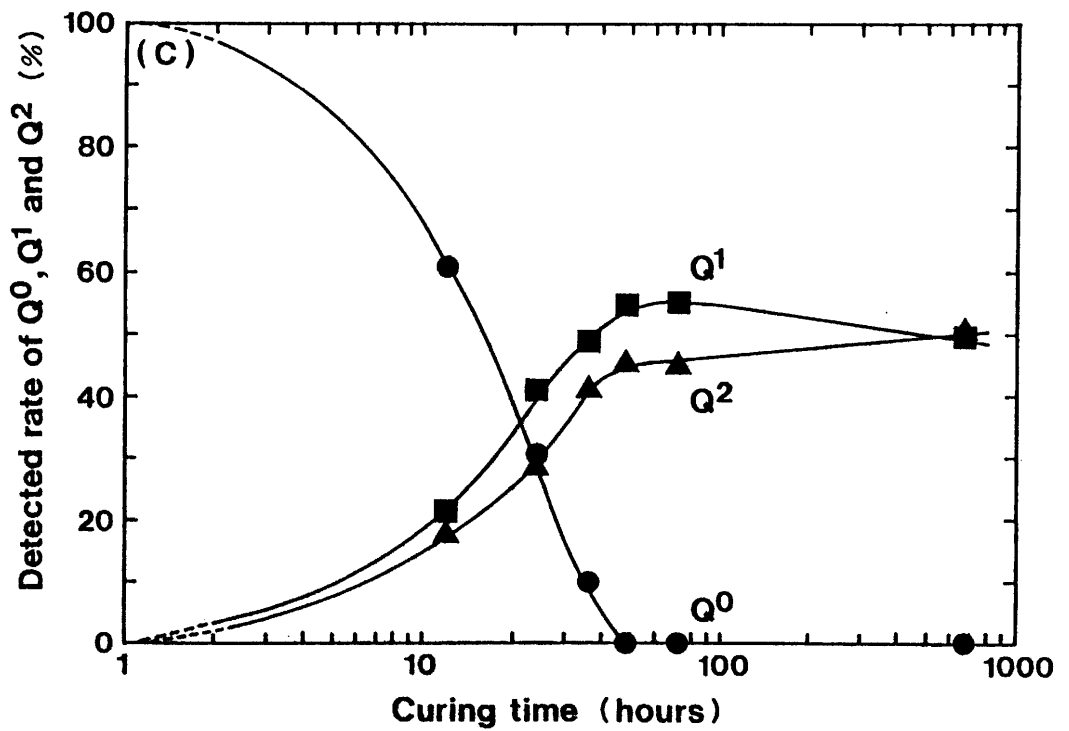
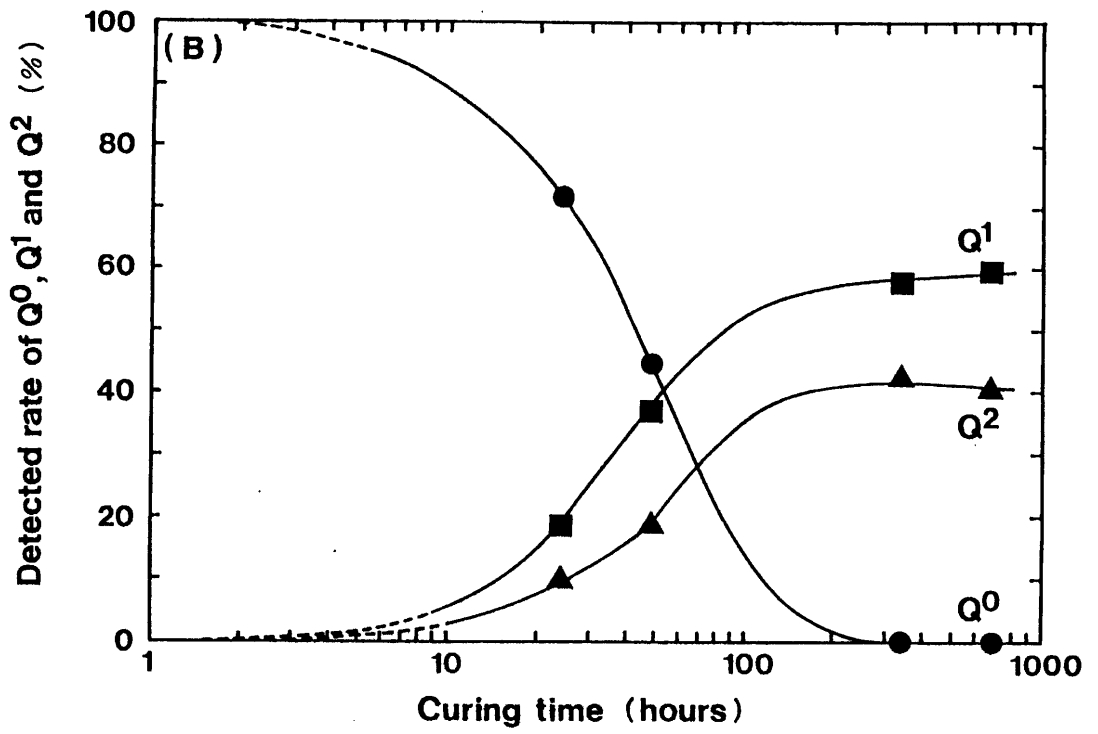


Fig. 5-13-2 Variation of Q⁰ (●), Q¹ (■) and Q² (▲) given by ²⁹Si MAS NMR as a function of curing time under different curing temperatures; (B) 40° and (C) 60° C.

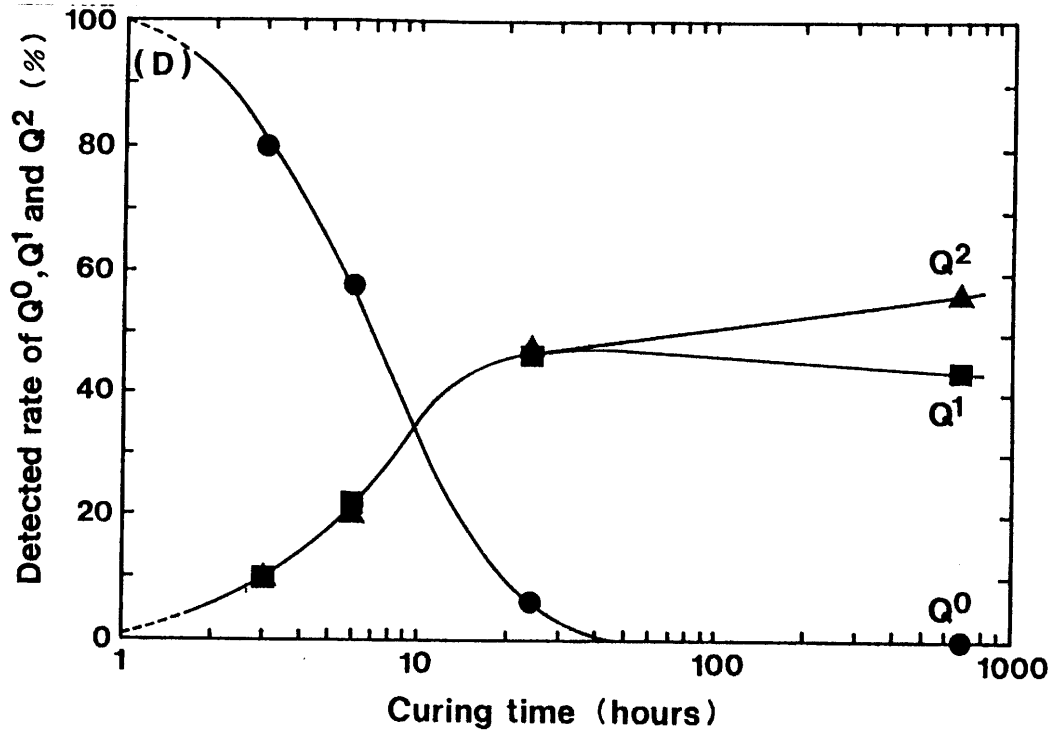


Fig. 5-13-3 Variation of Q^0 (●), Q^1 (■) and Q^2 (▲) given by ^{29}Si MAS NMR as a function of curing time at (D) 80°C .

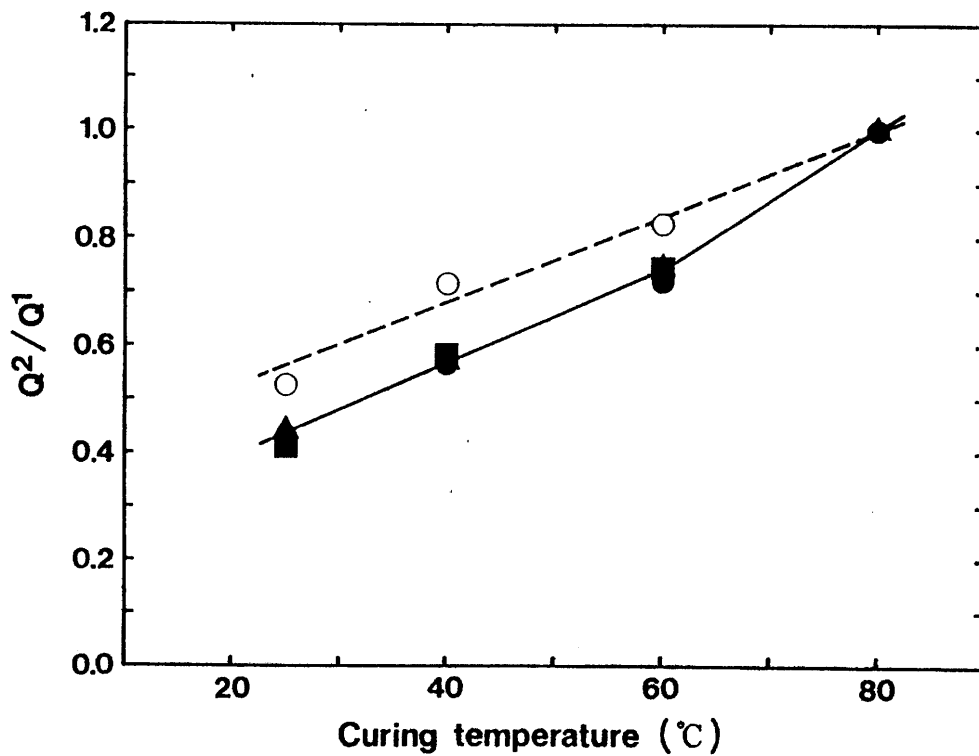


Fig. 5-14 Effect of curing temperature on the variation of Q^2/Q^1 under different degrees of hydration; 30% (●), 50% (■), 80% (▲) and 100% (○).

いことを示しており、 β -C₂S から各温度で一定の構造を持った C-S-H が直接生成している可能性が高い。また、80℃では Q^2/Q^1 の値が 60℃以下の変化と異なっており、これらの結果は反応率や、活性化エネルギーおよび形態観察の検討結果と良い一致を示し、60℃以下と 80℃では反応形態が異なるのみではなく、生成する C-S-H の構造も異なることを示している。

C-S-H が主にダイマーと直鎖のペンタマーから成る^(6, 24)と仮定すればダイマー量は、反応率 80% までは 25℃、40℃、60℃、80℃で各々約 70%、65%、50%、30%、反応終了時、各々約 65%、50%、45%、30% となり、25℃と 80℃ではダイマー量で 2 倍以上の差があることになる。Fig. 5-15 には、反応終了後の Ca/Si と Q^2/Q^1 の関係を示す。これは C-S-H のシリケートポリメリゼーションに Ca/Si が影響を受けないことを示しており、Macphee et al.⁽²⁰⁾、Stade et al.⁽²⁵⁾ の報告と一致する。

5-4 まとめ

- 1) 水和反応の温度依存性は、反応が終了するまで成立し、80℃-24 時間、60℃-72 時間、40℃-336 時間で水和を完了する。
- 2) 水和機構は 60℃以下と 80℃で異なると考えられるが、各養生温度では反応率 80% 程度までの反応機構は変わらず、反応に必要な活性化エネルギーは 60℃以下で、56.3~58.0 kJ/mol である。
- 3) 反応は、水和物が β -C₂S の繊維を覆うように外殻を作り進行するが、養生温度が高くなるにつれ、 β -C₂S の繊維状結晶が直接反応するようにみられ、反応終了後も明らかに β -C₂S の繊維状結晶形態を残す。
- 4) C-S-H の Ca/Si は 60℃以上ではほぼ 2.0 を示し、CH をほとんど共生しない。40℃以下では、反応の進行とともに低下し、反応終了後は少量の CH を共生し、約 1.95 で安定する。

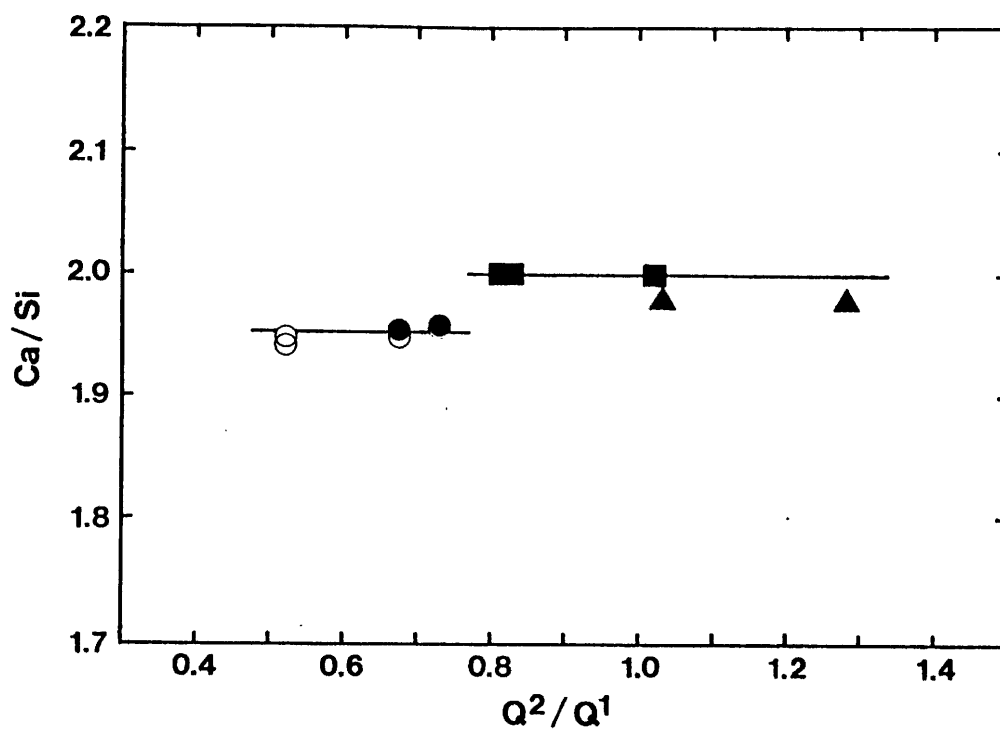


Fig. 5-15 Relation between Ca / Si ratio of fully reacted β -dicalcium silicate calculated from TGA - DTA and Q^2 / Q^1 under different curing temperatures; 25° (○), 40° (●), 60° (■) and 80° C (▲). (w / s = 0.5)

5) C-S-Hは養生温度に関わらず Q^1 、 Q^2 からなり、シリケートアニオン構造はダイマーと直鎖のチェーンの集合と考えられる。

6) 養生温度が高く、反応終了後の養生時間が長くなるほどシリケートアニオンのポリメリゼーションは進行するが、反応率80%程度までは各温度におけるポリメリゼーションの程度は大きく変わらない。

7) 60℃以下と80℃ではC-S-H構造が異なる。

8) C-S-Hのポリメリゼーションの変化にCa/Siは影響を受けない。

参考文献

1. I. M. Pritts and K. E. Daugherty, *Cem. Concr. Res.*, **6**, 783 (1976)
2. D. L. Kantro, S. Brunauer and C. H. Weise, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1804 (1962)
3. J. H. Taplin, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 4th, 263 (1962)
4. S. Brunauer and D. L. Kantro, in *The Chemistry of Cement I* P287, Edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London (1964)
5. L. E. Copeland and D. L. Kantro, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 5th, 387 (1968)
6. J. Hirliac, Z.-Q. Wu and J. F. Young, *Cem. Concr. Res.*, **13**, 877 (1983)
7. K. Fujii and W. Kondo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, [3/4], 161 (1979)
8. H. Funk, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 4th, 291 (1962)
9. J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, [3], 118 (1988)
10. I. Odler and J. Skalny, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 661 (1973)
11. A. Bentur, R. L. Berger, J. H. Kung, N. B. Milestone and J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, [7/8], 362 (1979)
12. H. F. W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 3682 (1950)
13. H. F. W. Taylor, in *Cement Chemistry* P123, Edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London (1990)
14. E. Lippmaa, M. Magi, M. Tarmak, W. Weiker and A. R. Grimmer, *Cem. Concr. Res.*, **12**, 597 (1982)
15. S. A. Rodger, G. W. Groves, N. J. Clayden and C. M. Dobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, [2], 91 (1988)
16. N. J. Clayden, C. M. Dobson, G. W. Groves, C. J. Hayes and S. A. Rodger, *Br. Ceram. Proc.*, **35**, 55 (1984)
17. 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**, [10], 1293 (1985)
18. N. J. Clayden, C. M. Dobson, C. J. Hayes and S. A. Rodger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **21**, 1396 (1984)
19. G. Parry-Jones, A. J. Al-Tayyib and A. I. Al-Mana, *Cem. Concr. Res.*, **18**, 229 (1988)

20. D. E. Macphee, E. E. Lachowski and F. P. Glasser, *Adv. Cem. Concr. Res.*, 1, [3], 131 (1988)
21. J. Hjorth, J. Skibsted and H. J. Jakobsen, *Cem. Concr. Res.*, 18, 789 (1988)
22. A. -R. Grimmer, F. Lampe, M. Magi and E. Lippmaa, *Cem. Concr. Res.*, 15, 467 (1985)
23. S. U. Al-Dulaijan, G. Parry-Jones, A. J. Al-Tayyib and A. I. Al-Mana, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, [3], 736 (1990)
24. H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [6], 464 (1986)
25. H. Stade, A. -R. Grimmer, G. Engelhardt, M. Magi and E. Lippmaa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 528, 147 (1985)

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6章 $\beta - C_2S$ の水和

— 比表面積の影響 —

6-1 序論

ヒレブランドイトを低温加熱脱水（600℃）することによって得られる $\beta - C_2S$ は、非常に活性が高く、25℃では28日、80℃では1日で水和を完了する。また、生成する水和物のCa/Siは、約2を示し、CHをほとんど共生せず、従来報告と大きく異なる。このように高活性な理由の1つは、大きな比表面積（約7m²/g）によると考えられるが、これに関する報告は少ない。

Kantro and Weise⁽¹⁾は、高温固相反応で合成した $\beta - C_2S$ の比表面積を変化させ、0.25 - 0.8m²/gの範囲で実験を行い、比表面積の大きい物の方が水和速度が速く、特に初期水和ではこの傾向が顕著であることを示している。また、Fujii and Kondo⁽²⁾は3μm以下に粉碎した $\beta - C_2S$ は90日で反応を完了することを示している。Roy et al.^(3,4)はEDS法で合成した、比表面積約4m²/gの $\beta - C_2S$ が、従来法によるものと比べ10倍以上速い水和速度を有することを示し、Yang and Zhong⁽⁵⁾はC-S-Hから合成した比表面積8.7m²/gの $\beta - C_2S$ が、7日で40%、185日で86%水和する事を示し、ともにこれが大きな比表面積を有する結果であるとしているが、その詳細な報告はない。

このように、比表面積が水和速度に及ぼす影響は明かなものの、その定量的な評価はほとんど行われておらず、さらに、ヒレブランドイトから合成した $\beta - C_2S$ のように大きな比表面積を持つものについての報告はほとんどない。本章では、ヒレブランドイトから合成した $\beta - C_2S$ の比表面積を変化させ、比表面積の水和速度に及ぼす影響を検討する。また、高温固相反応によって合成した $\beta - C_2S$ についても比較実験を行った。

6-2 実験方法

6-2-1 試料

CaOと石英（平均径8μm）を出発物質とし、250℃、20時間水熱

処理し、ヒレブランダイトを合成した。

β - C_2S の比表面積は、ヒレブランダイトの脱水分解温度を変化させることにより変えることが可能である。本実験では600、900、1000℃でそれぞれ1時間加熱処理することにより、比表面積6.8、5.5、3.1 m^2/g (N_2 ガス、BET1点法)の β - C_2S を合成した(以後、文章中では、例えばH β - C_2S あるいはH6.8 β - C_2S と表現する)。また、従来法による β - C_2S は、 Cr_2O_3 を安定化剤に用い(1atm%)、 CaO と石英を出発物質とし、1450℃で1時間焼成することにより合成した。得られた β - C_2S はアルミナ乳鉢で粉砕し、さらに媒体攪拌型ミル(Drais; DP-50)で ZrO_2 ビーズ(1mm)を用いてアルコール中で粉砕することにより、比表面積5.3、0.85 m^2/g を得た(以後、文章中では、例えばS β - C_2S あるいはS5.3 β - C_2S と表現する)。

水和実験は、いずれの β - C_2S も水固体比0.5とし、25℃で所定の期間養生した。養生後、試料は真空乾燥により水和を停止した。

6-2-2 養生品の評価

合成した β - C_2S は、SEMによる形態観察、XRDによる結晶子径の測定を行った。

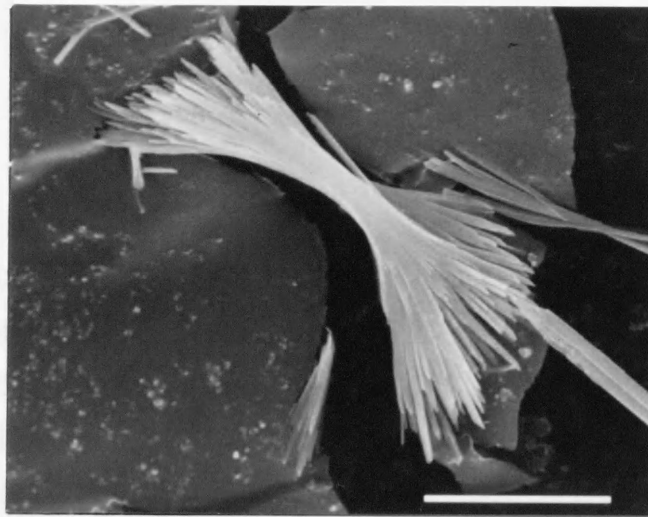
所定の時間養生した試料は、XRDによる生成相の同定、反応率の測定、TG-DTAによる水和物のCa/Si測定、 ^{29}Si MAS NMRによるシリケートアニオン構造の検討を行った。

6-3 結果と考察

6-3-1 比表面積の異なる β - C_2S

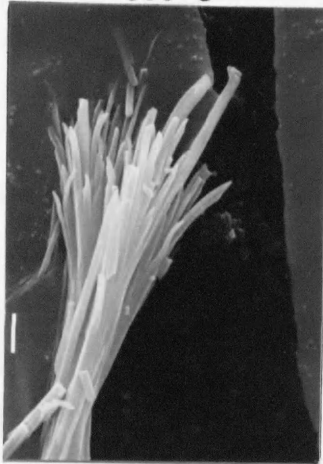
得られた β - C_2S のSEM写真をFig. 6-1に示す。ヒレブランダイトから合成した β - C_2S (H β - C_2S)は、600℃処理では、ヒレブランダイトと同様に両端に開いた、ファイバー状結晶の集合体で、ファイバーは長さ約10 μm 、幅200~300nmのラス状を呈する。高温で処理するほどファイバーは端がベントし、丸みを帯びはじめる。さらに、ファイバーどうしの焼結も見られるようになり、この結果、比表面積が低下すると考えられる。

(A)



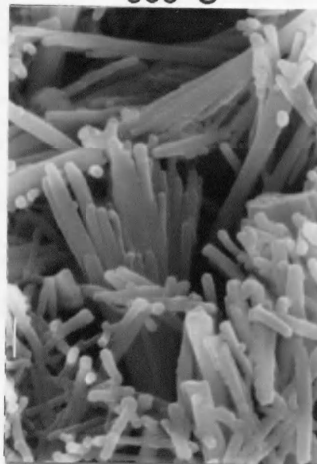
hillebrandite 5 μ m

600° C



H 6.8 β -C₂S

900° C



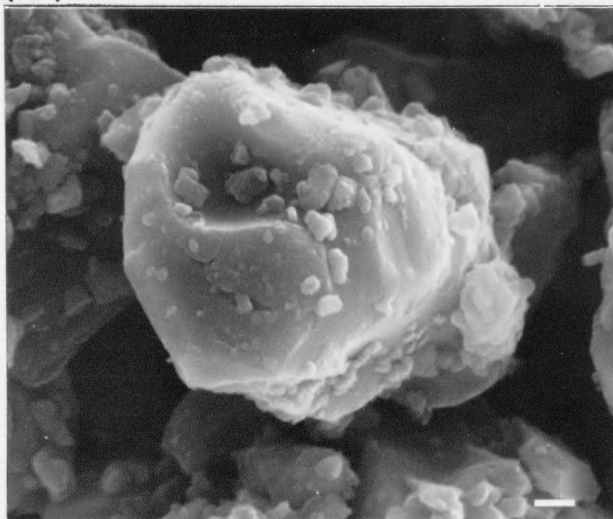
H 5.3 β -C₂S

1100° C

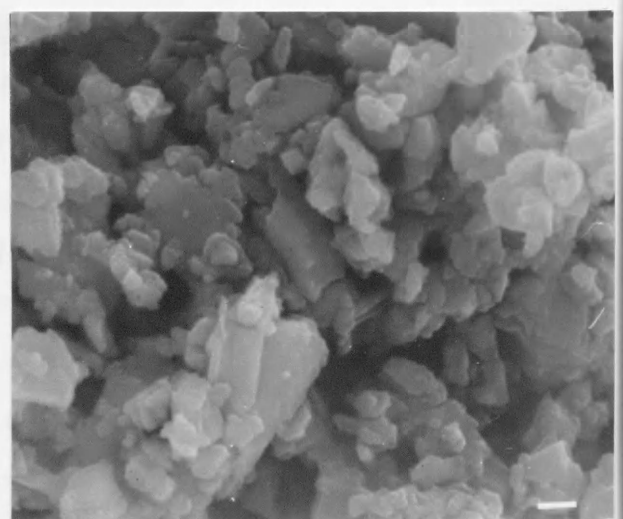


H 3.1 β -C₂S

(B)



S 0.85 β -C₂S



S 5.3 β -C₂S

Fig. 6-1 SEM photographs of β -dicalcium silicate with different specific surface area, prepared from (A) hillebrandite and from (B) high temperature solid phase reaction. The bar shows 1 μ m except for hillebrandite.

高温固相反応で合成した $\beta-C_2S$ ($S\beta-C_2S$) は、ヒレブランドイトから合成した $\beta-C_2S$ と大きく異なり、いずれも形状は基本的には塊状であるものの不定形で、その表面はかなり平滑なように見える。

Fig. 6-2 に比表面積と結晶子径との関係を示す。 $H\beta-C_2S$ は $S\beta-C_2S$ に比べて結晶子径が大きく、また、同じ合成法ではいずれも比表面積が大きいものほど結晶子径が小さいことがわかる。これは $S\beta-C_2S$ が機械的粉碎によって比表面積を増加させており、粉碎による歪みの増大が結晶子径を低下させていると考えられる。これに対し、 $H\beta-C_2S$ は処理温度が高くなるにつれ、結晶の規則性が高く、結晶子径も大きくなると考えられる。同程度の比表面積では、常に $S\beta-C_2S$ の結晶子径の方が低い値を示すが、この理由については、安定化剤の添加に伴う初生的なものか、粉碎による歪みによる後生的なものか明らかでない。

このように合成法の相違により $\beta-C_2S$ の形状および特性は大きく異なり、水和に与える影響も異なることが予想される。

6-3-2 水和速度

Fig. 6-3 に水和反応率の変化を示す。 $H6.8\beta-C_2S$ は、最も反応が速く、28日で水和を終了する。比表面積の低下とともに $H5.5\beta-C_2S$ 、 $H3.1\beta-C_2S$ は各々28日、56日で反応率80-85%に達する。同様な傾向は $S\beta-C_2S$ にも見られ、比表面積が反応速度に大きな影響を与えることは明かである。

比表面積の低下とともに、 $H5.5\beta-C_2S$ 、 $S5.3\beta-C_2S$ はともに反応率約85%に達した後、 $H3.1\beta-C_2S$ では約80%に達した後、 $S0.85\beta-C_2S$ では約40%に達した後、反応速度は急激に低下し、見かけ上反応は進行しなくなり、水和の進行が、化学反応律速から拡散律速⁽⁶⁾へ移行したと考えられる。 $H6.8\beta-C_2S$ のみ、その移行が見られないが、これは、結晶がラス状で薄いため、反応が拡散律速へ移行する以前に、すなわち化学反応律速で水和反応が終了した結果と考えられる。

比表面積がほぼ同程度の場合 ($H5.5\beta-C_2S$ 、 $S5.3\beta-C_2S$)、初期の反応速度は $S\beta-C_2S$ の方が $H\beta-C_2S$ よりも速く、中期以降は

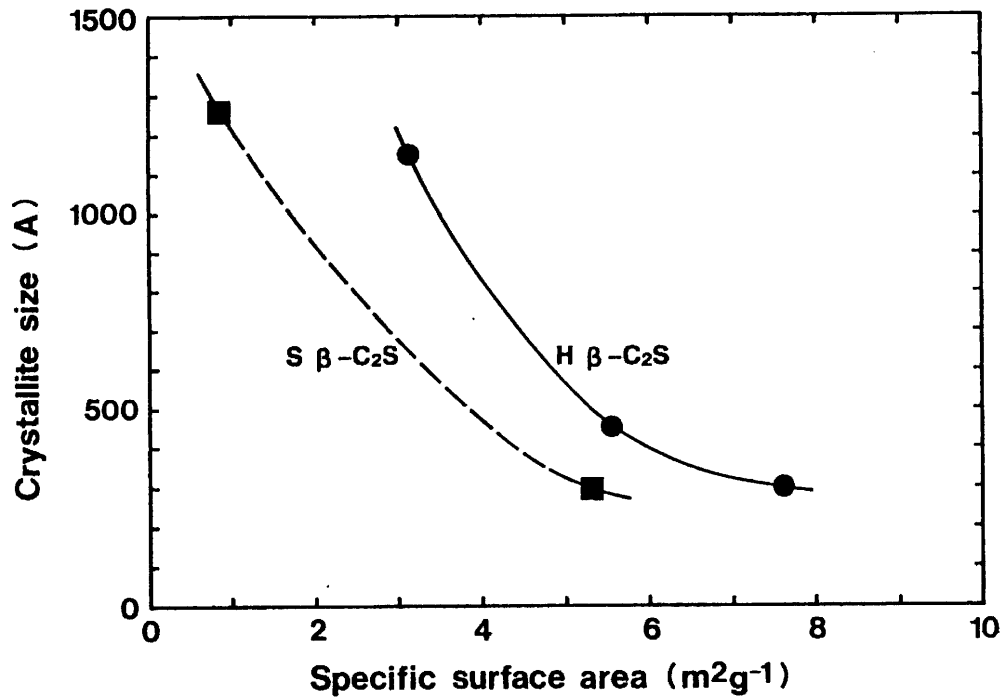


Fig. 6-2 Variation of crystallite size of β -dicalcium silicate prepared from (●) hillebrandite and from (■) solid phase reaction.

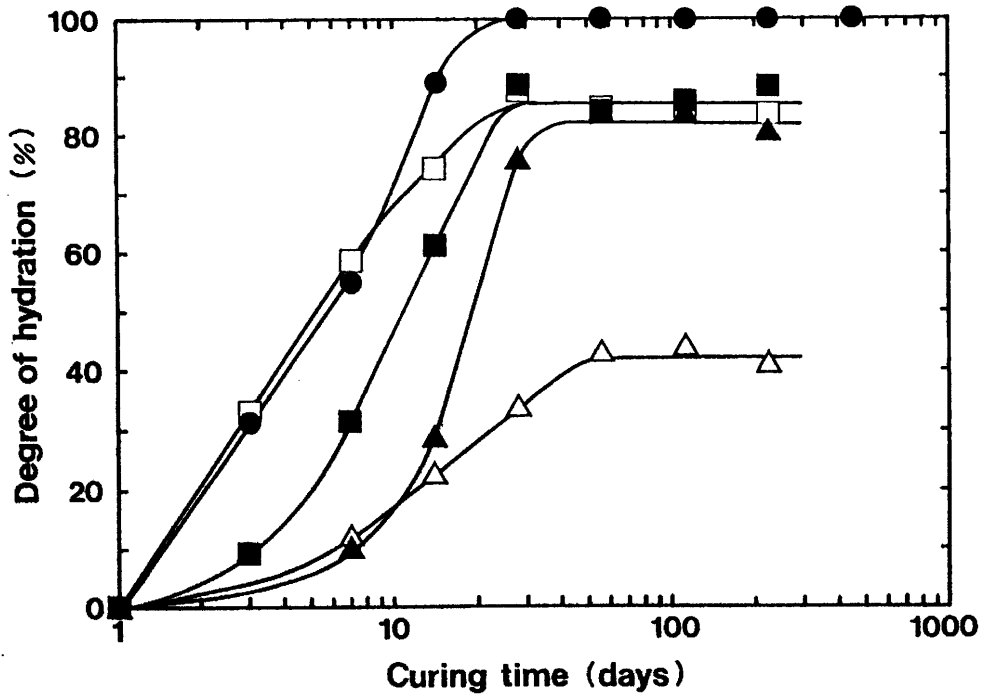


Fig. 6-3 Degree of hydration of β -dicalcium silicate prepared from hillebrandite and from solid phase reaction having different specific surface area, (●) H 6.8 β -C₂S, (■) H 5.3 β -C₂S, (▲) H 3.1 β -C₂S, (□) S 5.5 β -C₂S, (△) S 0.85 β -C₂S.

H β -C₂Sの方が速くなる。初期の反応速度に関しては、S β -C₂Sが機械的な粉砕による効果—フレッシュな破断面を有する、粉砕による歪みなどで、粒子表面が活性化されている結果と考えている。しかしながら、中期以降については、結晶子径の小さい方が反応速度が速いとする Kantro and Weise⁽¹⁾の報告とも一致せず、H β -C₂Sの方が反応速度が速い理由については不明である。Udagawa⁽⁷⁾が報告しているCa-O結合距離など、構造上の差異についてさらに検討する必要がある。

Fig. 6-4 にそれぞれの比表面積を持つ試料が、各反応率に到達するために要した時間を示す。合成方法の違いにより、反応速度が変わることは明かである。H β -C₂Sでは、少なくとも反応中期まで、所定の反応を終了するのに必要な時間と比表面積は直線関係を示し、この傾きは、反応率により変化する。いずれの合成法による β -C₂Sも、反応初期に反応速度に及ぼす比表面積の影響は小さいが、反応が進むにつれてその影響は大きくなる傾向がみられ、この傾向は特にS β -C₂Sに顕著で、反応の進行にともない、比表面積の反応速度に及ぼす影響は急激に変化する。

6-3-3 C-S-Hの組成

Fig. 6-5 に養生時間に対するC-S-HのCa/Siを示す。比表面積の大きい試料のCa/Siは反応の進行とともに徐々に低下し、一定値を示すが、比表面積が小さくなるにつれ、いったん低下した後上昇し、一定値を示すようになる。Ca/Siは、比表面積が大きいほど高い値を示し、養生時の水膜厚さがCa/Siの支配因子の1つである可能性を示している。出発物質の違いによる差は認められず、S β -C₂Sでも、比表面積を上げることにより、H β -C₂Sと同様に高いCa/Siが得られる。

本実験では、Ca/Siの値は224日養生ではすべて1.90以上の高い値を示した。特に、比表面積0.85 m²/gのS β -C₂Sでこのように高い値を示す報告はない。Brunauer and Greenberg⁽⁸⁾は β -C₂Sから生成した水和物が1.5であると報告しており、Kantro et al.⁽⁹⁾は1.65、Mohan and Taylor⁽¹⁰⁾は7~22年養生の試料で約1.38を示し、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

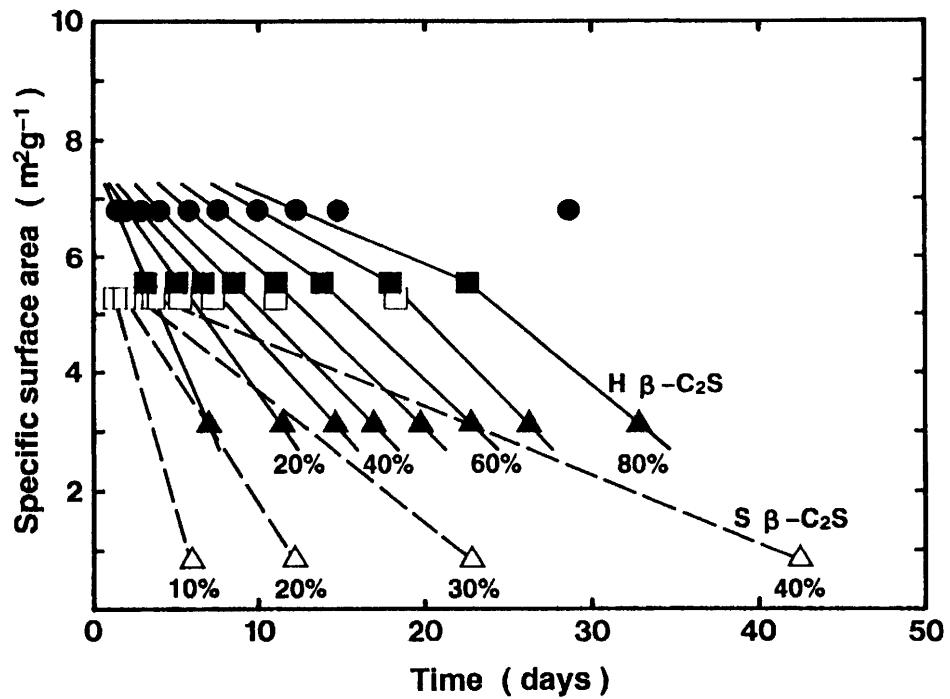


Fig. 6-4 Influence of the specific surface area to the completion of specified degree of reaction. Solid and open marks show the β -dicalcium silicate prepared from hillebrandite and from solid phase reaction respectively. The numeral shows degree of reaction.

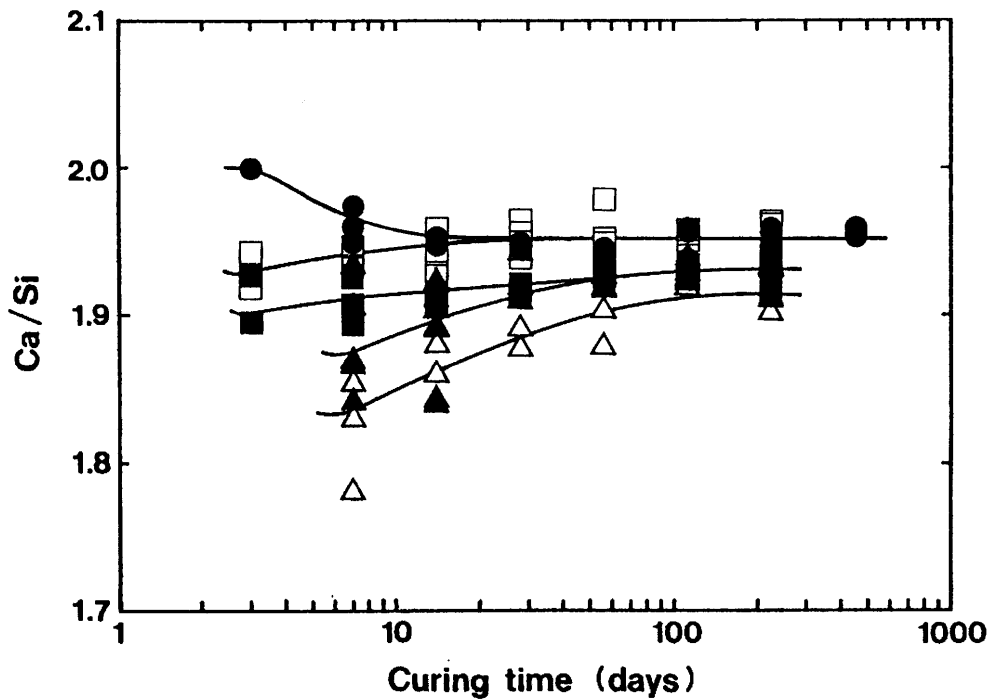


Fig. 6-5 Variations of Ca / Si ratio of C-S-H, detected by TGA - DTA with different starting materials; (●) H 6.8 β -C₂S, (■) H 5.3 β -C₂S, (▲) H 3.1 β -C₂S, (□) S 5.5 β -C₂S, (△) S 0.85 β -C₂S.

に高いCa/Siを示す報告はない。唯一、Shibata et al.⁽¹¹⁾が安定化剤を用いず、純合成した $\beta-C_2S$ で、養生時間168日、反応率80%のC-S-HのCa/Siがほぼ2であることを報告しているにすぎない。

これらの結果から、Ca/Siは比表面積のみでなく、安定化剤の種類によって大きく影響を受けていることが考えられる。

6-3-4 C-S-Hの構造

H $\beta-C_2S$ の水和生成物のシリケートアニオン構造を²⁹Si MAS NMRを用いて測定した。 $\beta-C_2S$ は鋭い1本の Q^0 シグナルを示す⁽¹²⁾が、水和の進行とともに、 Q^0 シグナルが減少し、 Q^1 、 Q^2 シグナルが顕著となり、検出できるほどの Q^3 および Q^4 シグナルは検出されなかった。これより生成した水和物はダイマーまたはシングルチェーン構造を持つものの集合と推定される。シグナル強度が定量性を持つことから、 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 の変化を Fig. 6-6 に示す。

Q^1 および Q^2 は水和の進行とともに形成され、その生成量は、 Q^1 の方が Q^2 より多い。Lippmaa et al.⁽¹³⁾は C_2S の水和について、反応初期に Q^1 のみが増加し、反応率50%程度で増加が一時停止、 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見られる。また、反応が終了または停止すると、 Q^1 から Q^2 が生成し、Mohan and Taylor⁽¹⁰⁾の示すように、ダイマーからポリメリゼーションが起こっているか、あるいはチェーンが伸びていることは明らかである。

生成した水和物が、 Q^1 および Q^2 のみから成ることから、 Q^2/Q^1 は平均的な水和物のチェーンの長さを表している。Fig. 6-7 に Fig. 6-6 から求めた Q^2/Q^1 の変化を示す。反応初期のデータは充分ではないが、H6.8 $\beta-C_2S$ が反応初期から終了まで、ほぼ一定の Q^2/Q^1 を示すのに比べ比表面積の小さいものでは、反応初期から中期まで Q^2/Q^1 は低下する傾向を示す。これは反応の進行にともなって Q^1 生成比が増加することを示し、反応形態が反応の進行とともに、変化していることを示唆している。反応率50%程度以上では、反応終了または停止まで、ほぼ一定の Q^2/Q^1 を示すが、この値も比表面積の小さい方が大きい。これは、比表面積の小さい方が反応速度が遅いため、生成

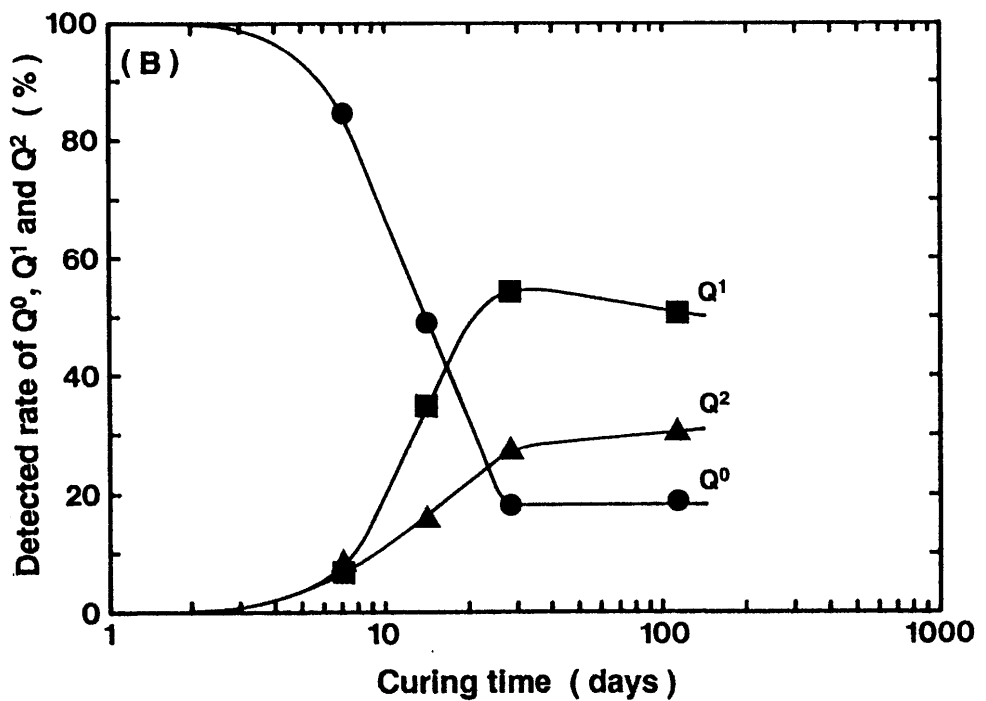
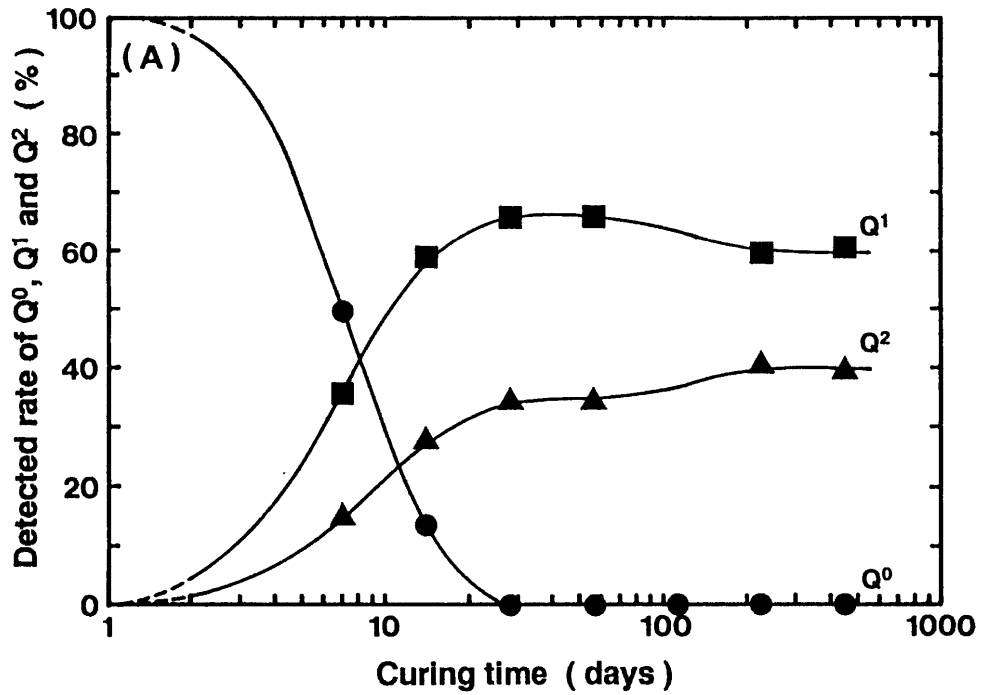


Fig. 6-6-1 Variation of Q⁰ (●), Q¹ (■) and Q² (▲) given by ²⁹Si MAS NMR as a function of curing time, using β-dicalcium silicate having different specific surface area (A) H 6.8 β-C₂S and (B) H 5.3 β-C₂S.

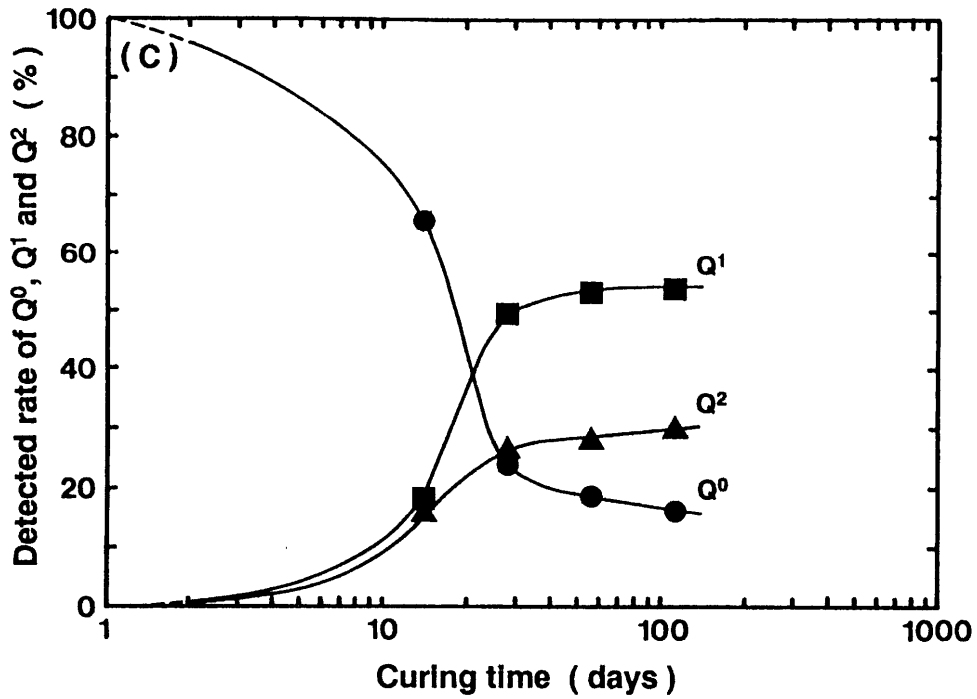


Fig. 6-6-2 Variation of Q^0 (●), Q^1 (■) and Q^2 (▲) given by ^{29}Si MAS NMR as a function of curing time, using (C) H 3.1 β - C_2S .

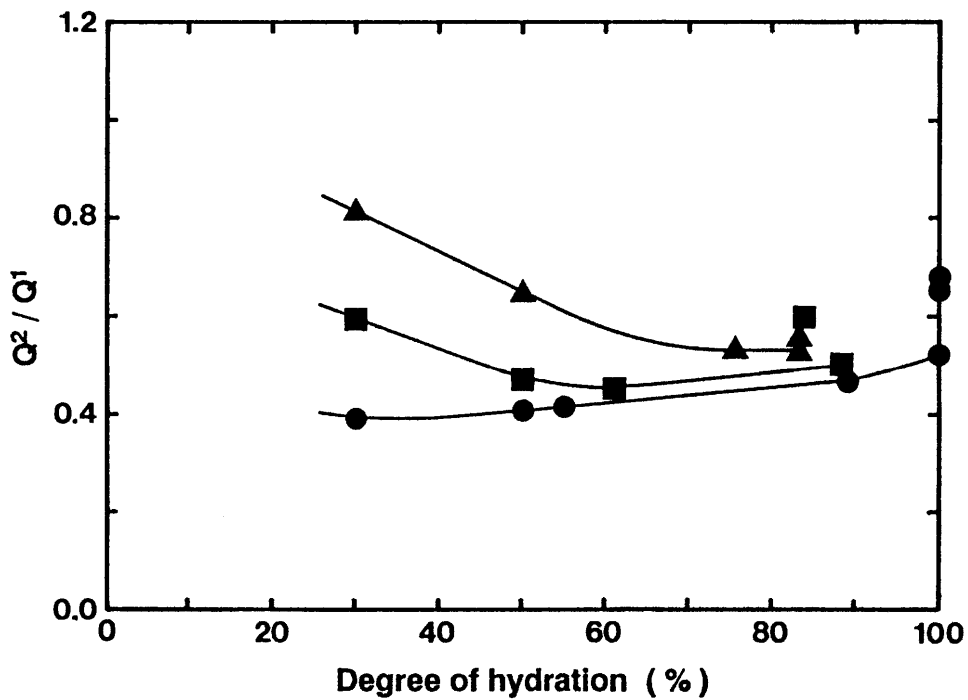


Fig. 6-7 Relation between Q^2/Q^1 and degree of hydration, using β -dicalcium silicate having different specific surface area; (●) H 6.8 β - C_2S , (■) H 5.3 β - C_2S , (▲) H 3.1 β - C_2S .

したC-S-Hのポリメリゼーションが進んだ結果と考えられる。反応が終了、または停止するとQ¹からQ²が生成し、ポリメリゼーションが進むことは従来の報告^(10, 14, 15, 16)と一致する。

6-4 まとめ

- 1) 比表面積が大きくなるほど反応速度は速くなる。
- 2) 同じ比表面積でも、合成法が異なれば、反応速度も異なる。
- 3) 反応初期-中期、後期で、反応速度に及ぼす比表面積の影響は異なる。
- 4) 少なくともヒレブランドイトから合成したβ-C₂Sでは、反応中期まで所定の反応を終えるのに必要な時間と比表面積は直線関係を示す。
- 5) 比表面積が増加するほど、反応が進行するほど、C-S-HのC_a/S_iは高くなる。
(224日養生 1.95-6.8 m²/g、1.90-0.85 m²/g)
- 6) 比表面積は反応機構にも影響し、約5 m²/g以下では、化学反応律速から拡散律速への水和機構の移行により、反応速度は急激に低下する。
- 7) 生成する水和物はQ¹、Q²から構成され、ダイマーおよびシングルチェーン構造を持つ。反応が終了(停止)後はポリメリゼーションが進行する。

参考文献

1. D.L.Kantro and C.W.Weise, J. Am. Ceram. Soc., 62, [11/12], 621 (1979)
2. K.Fujii and W.Kondo, J. Am. Ceram. Soc., 62, [3/4], 161 (1979)
3. D.M.Roy and S.O.Oyefesobi, J. Am. Ceram. Soc., 60, [3/4], 178 (1977)
4. S.O.Oyefesobi and D.M.Roy, Cem. Concr. Res., 7, 95 (1977)
5. N.Yang and B.Zhong, J. Chinese Silicate Soc., 10, [2], 161 (1982)
6. S.Brunauer and D.L.Kantro, in The Chemistry of Cement I p287,
Edited by H.F.Wtaylor, Academic Press, London, UK, 1964
7. S.Udagawa, Cemento Gijutsu Nenpo, 34, 31 (1980)
8. S.Brunauer and S.A.Greenberg, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 4th, I,
135 (1960)
9. D.L.Kantro, S.Brunauer and C.H.Weise, J. Phys. Chem., 66, 1804 (1962)
10. K.Mohan and H.F.W.Taylor, Cem. Concr. Res., 12, 25 (1982)
11. S.Shibata, K.Kishii, K.Asaga, M.Daimon and P.R.Shrestha, Cem.
Concr. Res., 14, 323 (1984)
12. A.-R.Grimmer, F.V.Lampe, M.Magi and E.Lippmaa, Cem. Concr. Res., 15,
467 (1985)
13. E.Lippmaa, M.Magi, M.Tarmak, W.Weiker and A.-R.Grimmer, Cem. Concr.
Res., 12, 597 (1982)
14. J.F.Young, J. Am. Ceram. Soc., 71, [3], 118 (1988)
15. S.U.Al-Dulaijan, G.Parry-Jones, A.J.Al-Tayyib and A.I.Al-Mana,
J. Am. Ceram. Soc., 73, [3], 736 (1990)
16. J.Hjorth, J.Skibsted and H.J.Jakobsen, Cem. Concr. Res., 18, 789
(1988)

第7章 β -C,S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7章 β - C_2S の水和

— ボールミル水和 —

7-1 序論

ヒレブランドイトの加熱分解によって得られた β - C_2S は、高温固相反応で合成される一般的な β - C_2S ⁽¹⁻⁴⁾に比べ極めて高活性である。この理由の一つが、大きな比表面積にあることは前章で明らかにした。ここではさらに、水和挙動評価の一つとして、ボールミルを用いた水和反応の検討を行った。

ボールミル水和についての報告は少ない。Brunaure et al.⁽⁵⁾、Kantro et al.⁽⁶⁾は β - C_2S と同様に重要なセメント鉱物である C_3S について検討し、 $C-S-H$ からアフィライト afwillite ($Ca_3(SiO_3OH)_2H_2O$) が生成することを報告している。Rodger et al.⁽⁷⁾は ^{29}Si NMR (CP and non-CP) を用いて C_3S の初期水和について検討し、プロトネート化されたモノモノメリックシリケートアニオンの生成過程を明らかにした。しかしながら、 β - C_2S に関する報告はほとんどなく、Rodger et al.⁽⁷⁾がその一部を述べているのみである。

本章では、高活性 β - C_2S のボールミル水和について、主に反応速度、 $C-S-H$ の化学組成、シリケートアニオン構造を静置水和と比較検討した。

7-2 実験方法

7-2-1 水和方法

CaO と石英(平均径 $8\mu m$)を出発物質として、 $250^\circ C$ 、20時間飽和蒸気圧下で水熱処理することによりヒレブランドイトを合成した。このヒレブランドイトを $600^\circ C$ 、1時間加熱処理することにより、比表面積 $6.8 m^2/g$ の β - C_2S を合成した。

ボールミル水和は直径 $80 mm$ 、内容積 $328 cm^3$ のテフロン容器に、直径 $3 mm$ の ZrO_2 ビーズを75 vol.%充填して行った。水/固体(β - C_2S)比は10とし、混合物とビーズの入った容器を $110 rpm$ で回転させた。所定の時間(0.5~64日)ボールミル水和させた後、試料を $6 cm^3$ 採取し、ろ過した。ろ液は溶出イオン分析用とし、固形分は常温真空乾燥して養生を停止した。なお実験開始時の混合物量は $80 cm^3$ とした。実験は室温で行

なったが、回転による発熱のため試料温度は30～35℃であった。静置水和本もボールミル水和本と同じ水／固体比、同じ試料採取法で行った。なお試料はプラスチック容器に密閉し、25℃の恒温室で養生した。

7-2-3 養生品の評価

養生を停止した試料について、生成物の同定をXRDで、外観をSEM、TEMで観察した。また、C-S-HのCa/SiをATEMで各試料につき30～40点測定した。C-S-Hのシリケートアニオン構造については²⁹Si MAS NMRで測定した。また試料の一部についてはCP NMRによる測定も行った。ろ液については、前処理を行った後、Caイオン、Siイオンについて各々原子吸光光度法(Varian Spectra AA-30)、モリブデン青法による吸光光度法(Hitachi 200-20)を用いて濃度測定を行った。

7-3 結果と考察

7-3-1 生成相

Fig. 7-1 に相変化を示す。静置水和本の場合、4日では未反応β-C₂Sが残存するが、8日ではすべてのβ-C₂SがC-S-H + CHとなり、W/S = 0.5、1.0よりも、さらに速い水和本速度を示す。水和本物のXRDパターンはTaylor⁽⁸⁾の示すC-S-Hに似かよっており、64日後も大きな変化はない。ボールミル水和本では、静置水和本に比べ、養生温度の影響もあるかも知れないが、さらに速く、2日で水和本を完了し、生成相はC-S-Hと少量のCHとなる。4日後、CHは検出不可(TG-DTAでも確認したが、検出されなかった)となり、C-S-H単相となる。これは、一度晶出したCHが溶出してC-S-Hと反応したものと考えられる。CHの消失にともない、C-S-Hを特徴づける、0.30～0.28 nm (CuKα 2θ = 29～32 deg.) のXRDピーク強度は変化し、ブロードで弱い底面反射も1.13 nm (2日養生) から0.99 (4、8日養生)、0.96 nm (16、32、64日養生) と小さくなり、強度は強く、シャープなピークとなる。電子線回折による同定が必要であるが、これは水和本物がGard and Taylor⁽⁹⁾の示すC-S-H(II)に近い物に

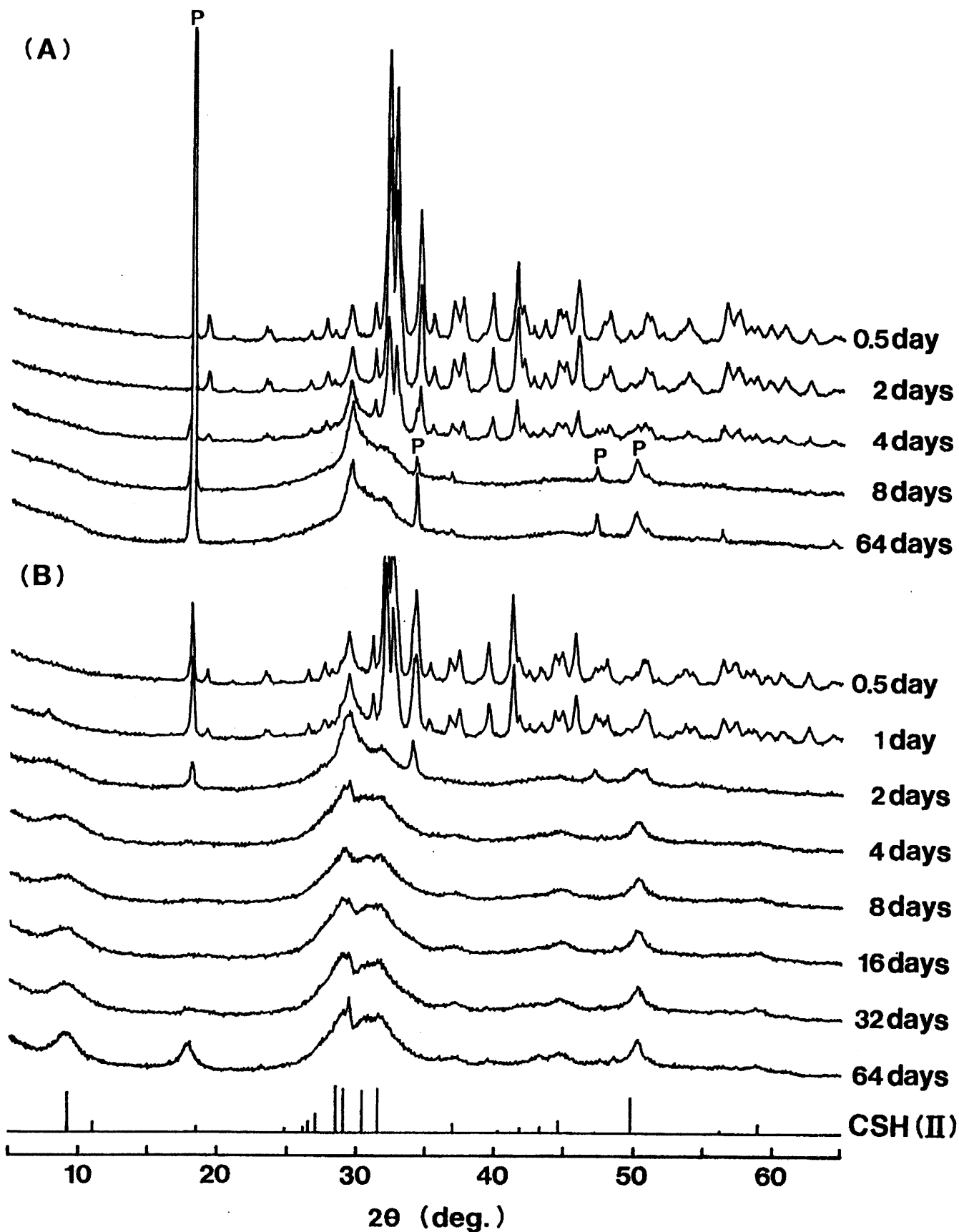


Fig. 7-1 XRD patterns (Cu K α) of the hydrates under different methods of hydration, (A) Static and (B) Ball milling hydration, with different curing time. The peak positions and intensities of C-S-H (II) by Gard and Taylor⁽⁹⁾ were inserted for the reference. P shows CH.

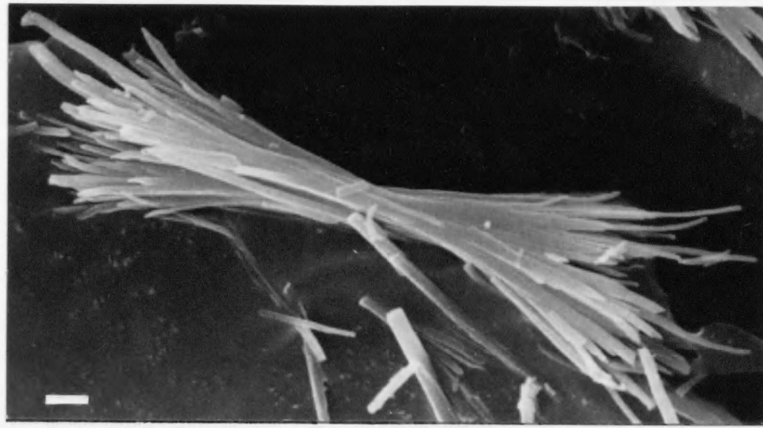
変化した結果と考えられる。64日養生では、それまで見られなかった 0.49 nm ($2\theta = 18.0\text{ deg.}$) に明瞭なピークが見られる。これは、層構造に関係する(001)面と考えられる。実験範囲内でアフィライトの生成はみられず、従来のC₂Sの報告とは一致しなかった。

Fig. 7-2 にSEM観察結果を示す。静置水和では $W/S = 0.5$ で見られたような外殻を作ることなく、結晶がほぐれるように水和が進み、繊維状またはハニカム状C-S-Hを生成する。ボールミル水和では、粉砕効果が顕著で1日後にはすべての粒子が長さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度に粉砕され(0.5日では少量の繊維状結晶がみられた)、それ以上の粉砕は進行しないようである。水和1日後では、 β -C₂S表面にスポット状にC-S-Hの生成が顕著となる。CHは微粒子の状態が存在していると思われ確認できなかった。水和の完了する2日後の試料外観は、水和初期の状態とほとんど変わらず、静置水和の結果と大きく異なる。64日後のC-S-Hは扁平で大型化しており、2日後のものとは全く異なる外観を示し、XRDの結果と合わせて考えればC-S-Hの構造そのものが変化した結果と考えられる。また、TEM観察の結果(Fig. 7-3)、静置水和では $W/S = 1.0$ でも、明らかに繊維状結晶の形態を残しており、 W/S の高い状態でもC-S-Hのその場生成が行われることを示している。ボールミル水和では、C-S-Hは切断された繊維の集合体のように観察され、そのアスペクト比は小さく、表面は滑らかで、形態上、Grudemo⁽¹⁰⁾、Gard and Taylor⁽⁹⁾が報告した繊維を束ねたようなC-S-H(II)とは一致しない。

Fig. 7-4 に、比表面積の変化を示す。ボールミル水和では、粉砕効果により初期から大きな表面積を有するが、反応の進行とともに、さらに、急激に比表面積は増大し、反応終了後、約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を示し安定する。静置水和では、反応終了後も比表面積は増加を続け、最終的には水和方法によらず、ほぼ同様な値を示す傾向が認められる。 $W/S = 1.0$ 以下では、比表面積の極大値を持っていたが、本実験ではそのような傾向は認められず、極大値は、薄い水膜による水和物の緻密化現象に関係することはほぼ間違いないと考えられる。

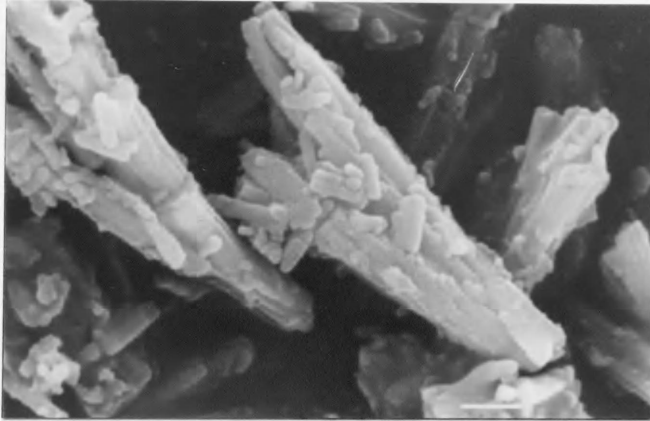
7-3-2 C-S-Hの組成

生成したC-S-HのCa/SiをFig. 7-5に示す。静置水和では水和完

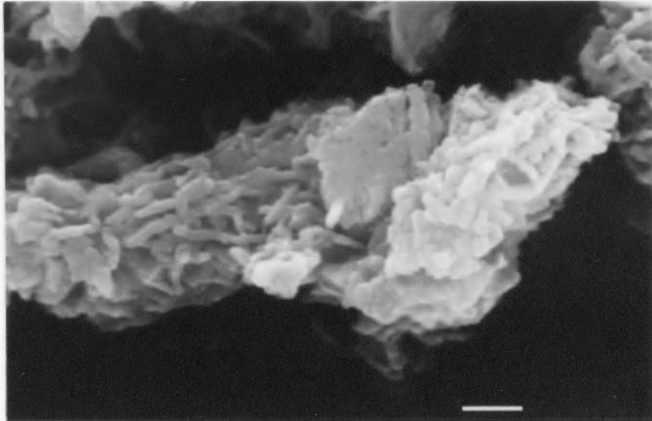


β -Ca₂SiO₄

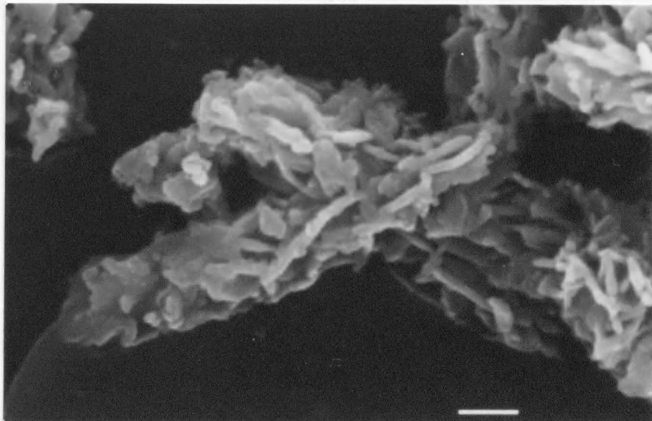
(A)



0.5 d

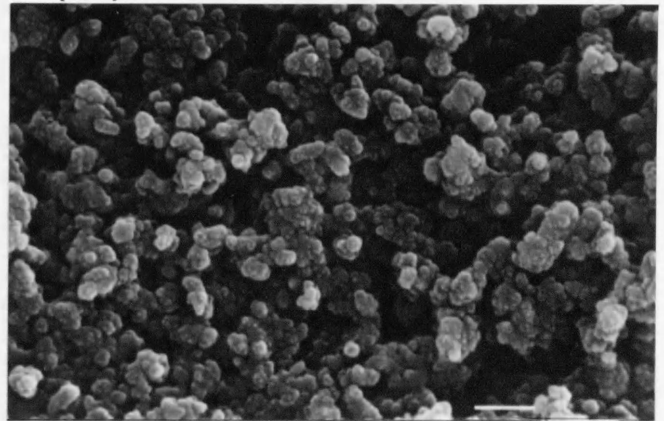


8 d

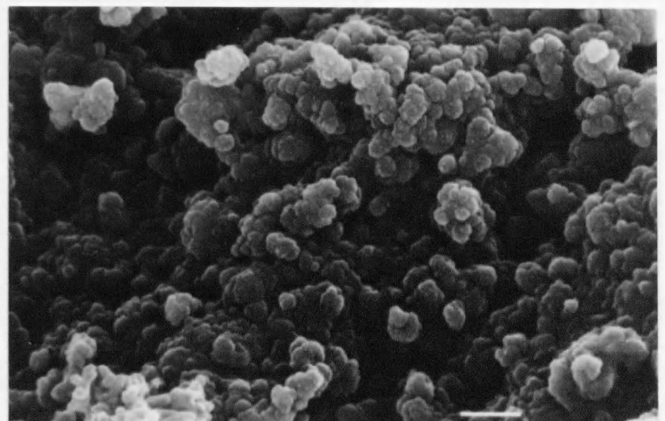


64 d

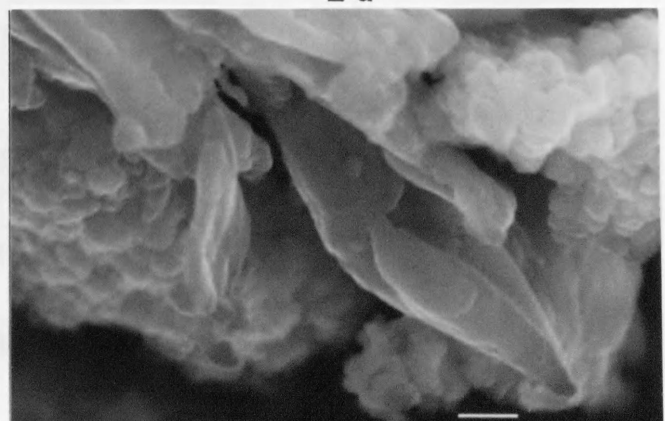
(B)



1 d



2 d



64 d

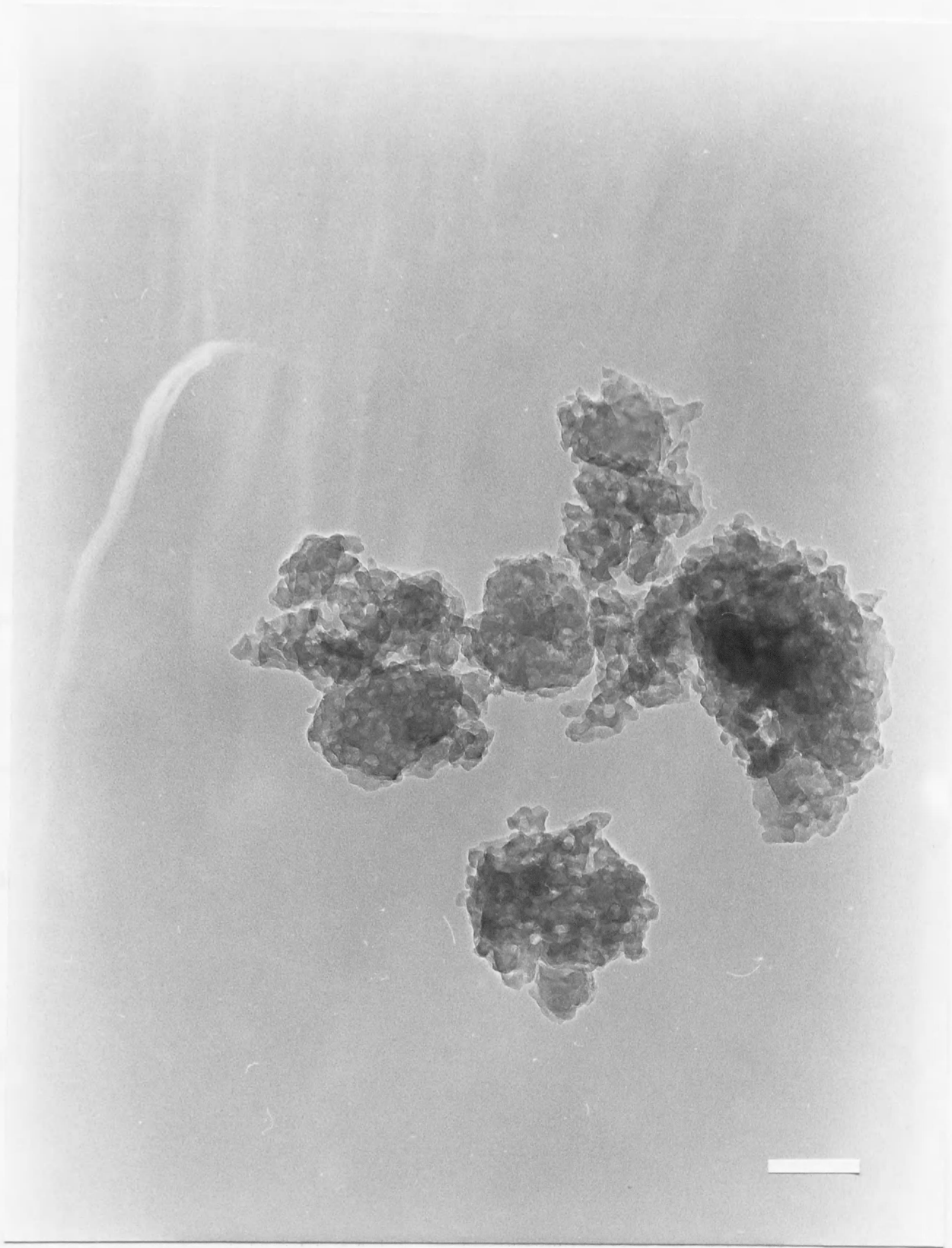
Fig. 7-2 SEM photographs of the hydrates under different methods of hydration, (A) Static and (B) Ball milling hydration, with different curing time. The bar shows 1 μ m.



(A) Static hydration

w / s = 10 25°C 64 d

Fig. 7-3-1 TEM photographs of the hydrates under (A) Static hydration after 64 d curing. The bar shows 100 nm.



(B) Ball milling hydration w / s = 10 30° C 64 d

Fig. 7-3-2 TEM photographs of the hydrates under (B) Ball milling hydration after 64 d curing. The bar shows 100 nm.

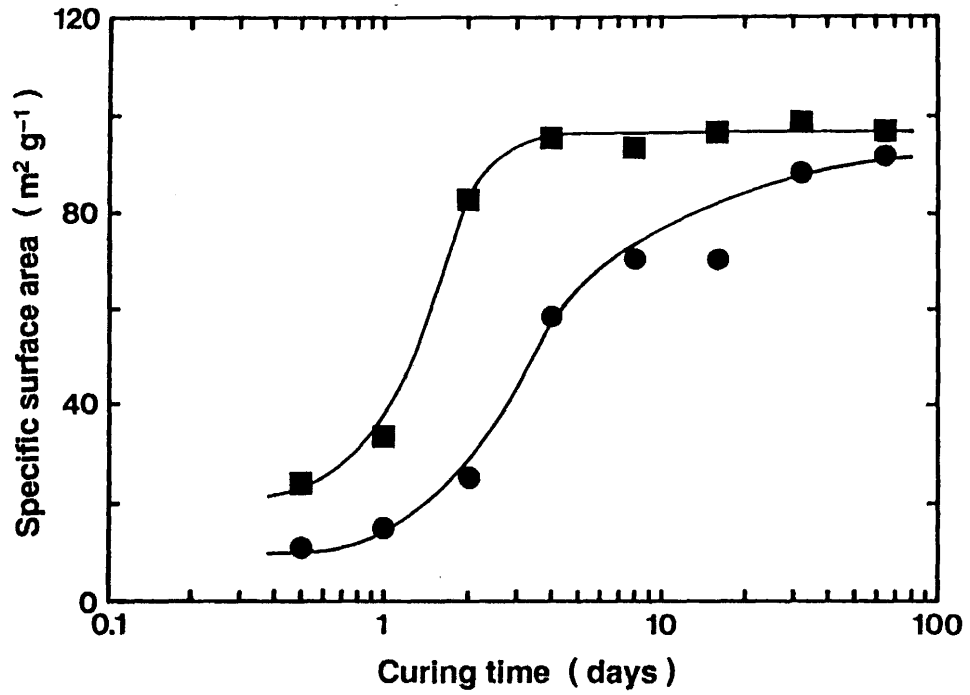


Fig. 7-4 Variations of specific surface area under different methods of hydration, (●) Static and (■) Ball milling hydration.

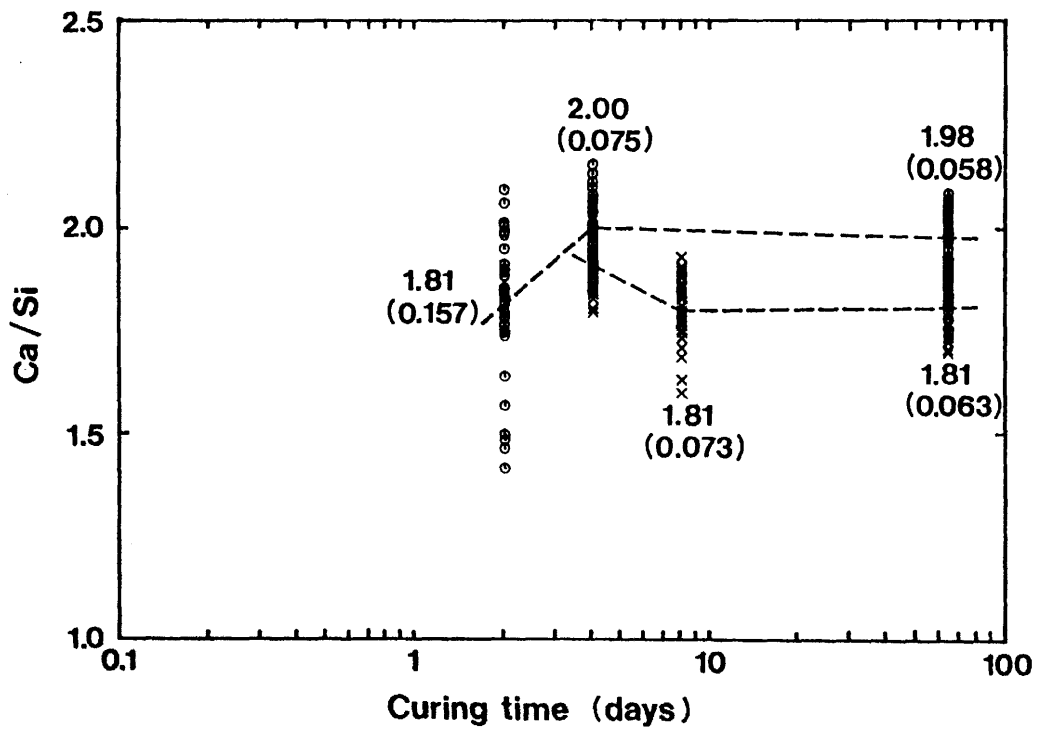


Fig. 7-5 Variations of Ca / Si ratios of C-S-H by ATEM under different methods of hydration, (X) Static and (O) Ball milling hydration, with different curing time. The dotted lines show the mean values.

了後、平均1.81を示し、 $W/S = 0.5$ における1.95より低い値を示す。既に述べた $W/S = 0.25 \sim 1.0$ の実験より、C-S-Hの Ca/Si は反応時の水膜の厚さに影響される可能性を示したが、本実験結果よりこの仮定は、ほぼ正しいと考えられる。ボールミル水和では、CHが存在する2日後では $Ca/Si = 1.81$ を示し、静置水和と同じ値を示すが、C-S-Hは広い組成範囲を持っている。CHが消失する4日以降C-S-Hの組成は安定し、1.98~2.00を示し、静置水和の結果と大きく異なる。これより、一度結晶化したCHが溶出し、C-S-Hと反応することにより、すでに生成していたC-S-Hが $Ca/Si = 1.98 \sim 2.00$ のXRDではC-S-H(II)に似かよったC-S-Hに変化するものと考えられる。

7-3-3 溶出イオン濃度

溶液中の Ca^{2+} イオン濃度は水和方法の違いによらず、一度増加した後低下し一定値を示す(Fig. 7-6)。ボールミル水和では、実験開始後0.5日で 38 mmol/l を示す。このような値は、Pierens and Verhaegen⁽¹¹⁾が報告している程度で、極めて高く、ボールミルによる溶出促進効果と考えられる(溶液は透明であったが微小なCHが、ろ過時、 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを通過して混入した可能性も考えられる)。その後、カルシウムイオン濃度は急激に低下するが、これは Ca/Si の高いC-S-Hが連続的に生成されることにもなう溶液中の Ca^{2+} イオン消費の結果で、静置水和がCHの析出にともないカルシウムイオン濃度を低下させることと大きく異なる。この間、粉碎を中心とする外力が常に加わることにより、固液相は不平衡状態が続き、この結果、C-S-Hの組成は広い範囲で変化すると考えられる。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ がすべてC-S-Hとなる2日目では Ca^{2+} 濃度はCHの飽和濃度以下であり、この結果、すでに析出していたCHは再びイオン化し、C-S-Hの構造中に取り込まれる。生成相がC-S-H単相となる4日目以降、 Ca^{2+} 濃度は安定し、約 12 mmol/l を示す。また、この値から計算したC-S-Hの Ca/Si は1.98となり、ATEM測定値と良い一致を示す。静置水和では、 Ca^{2+} イオン濃度の最大値は 27 mmol/l と従来の報告^(12, 13)と良い一致を示すが、8日以降の安定状態では飽和濃度以下の値を示し、Odler and Schuppstuhl⁽¹⁴⁾

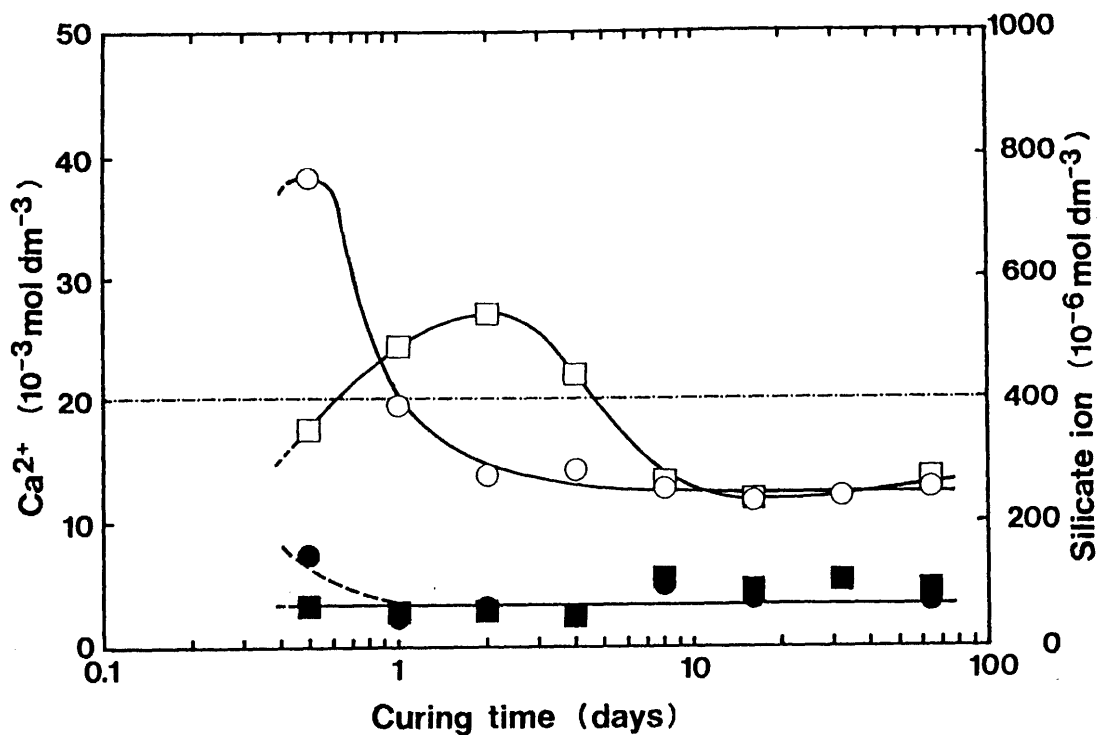


Fig. 7-6 Variation of Ca and Si ion concentrations in liquid phase under different methods of hydration, (□) Static and (○) Ball milling hydration, with different curing time. Open and solid show Ca ion and Si ion respectively and dashed line shows the saturation value of Ca ion at 25 °C (20.2 m mol / l).

の報告と異なる。さらに長期養生することにより、C-S-HのCa/Siは上昇するかも知れない。

シリケートイオン濃度は、50~100 $\mu\text{mol/l}$ ではほぼ一定値を示した。また、水和を完了した試料のカルシウム、シリケートイオン濃度の関係はボールミル水和、静置水和ともにJenningsの示した溶解度曲線A、B⁽¹⁵⁾の間にある(Fig. 7-7)が、Flint and Wells⁽¹⁶⁾の報告している β -C₂Sの溶解度曲線よりシリケートイオンの高い値を示す。また、CHを共生するものについては、高シリケート、低カルシウムイオン濃度を示し一致しない。

7-3-4 C-S-Hの構造

Fig. 7-8 に水和完了前後のNMRパターンを示す。 β -C₂SはQ⁰の位置に鋭い一本のシグナルを示す⁽¹⁷⁾が、反応の進行とともにシグナル強度は減少し、Q¹、Q²のシグナルが明瞭となり、水和物がダイマーとシングルチェーン構造であることを示す。ボールミル水和では、水和完了後もQ⁰位置のバックグラウンドが高く、CPMASによる測定でも、明瞭ではないが同様の傾向が見られ、モノメリックシリケートの存在する可能性がある。Q¹、Q²のケミカルシフトは水和方法、養生時間によって変わらず、各々-78.1~-78.4、-83.3~-84.5 ppmの範囲である。Q⁰はボールミル水和で-70.9~-71.0 ppm、静置水和で-70.3~-70.5 ppmを示した。この差が何によって起こっているか不明であるが、粉碎による歪が影響しているのかも知れない(実験開始前:-70.1 ppm)。またシグナルの半価幅は養生時間とともにQ¹では3.5から2.5 ppmへ減少し、Q²はボールミル水和で3.5から3.6 ppm、静置水和で3.9から4.0 ppmとほぼ一定値を示し、Q⁰の1 ppmより広いもののC₂Sの従来の報告⁽¹⁸⁻²¹⁾に比べシャープで分離性がよい。

NMRスペクトルのシグナル強度は定量性が認められる^(19, 20, 22)ため、その強度変化をFig. 7-9に示した。Q⁰の減少とともにQ¹、Q²は増加するが、その生成比はQ¹の方が大きく、特にボールミル水和で顕著である。水和完了直前(反応率50~70%)ではQ²の増加速度は変わらず、Q⁰を消費して、Q¹の生成量が加速される。この傾向はW/S=0.5~1.0では見られなかつ

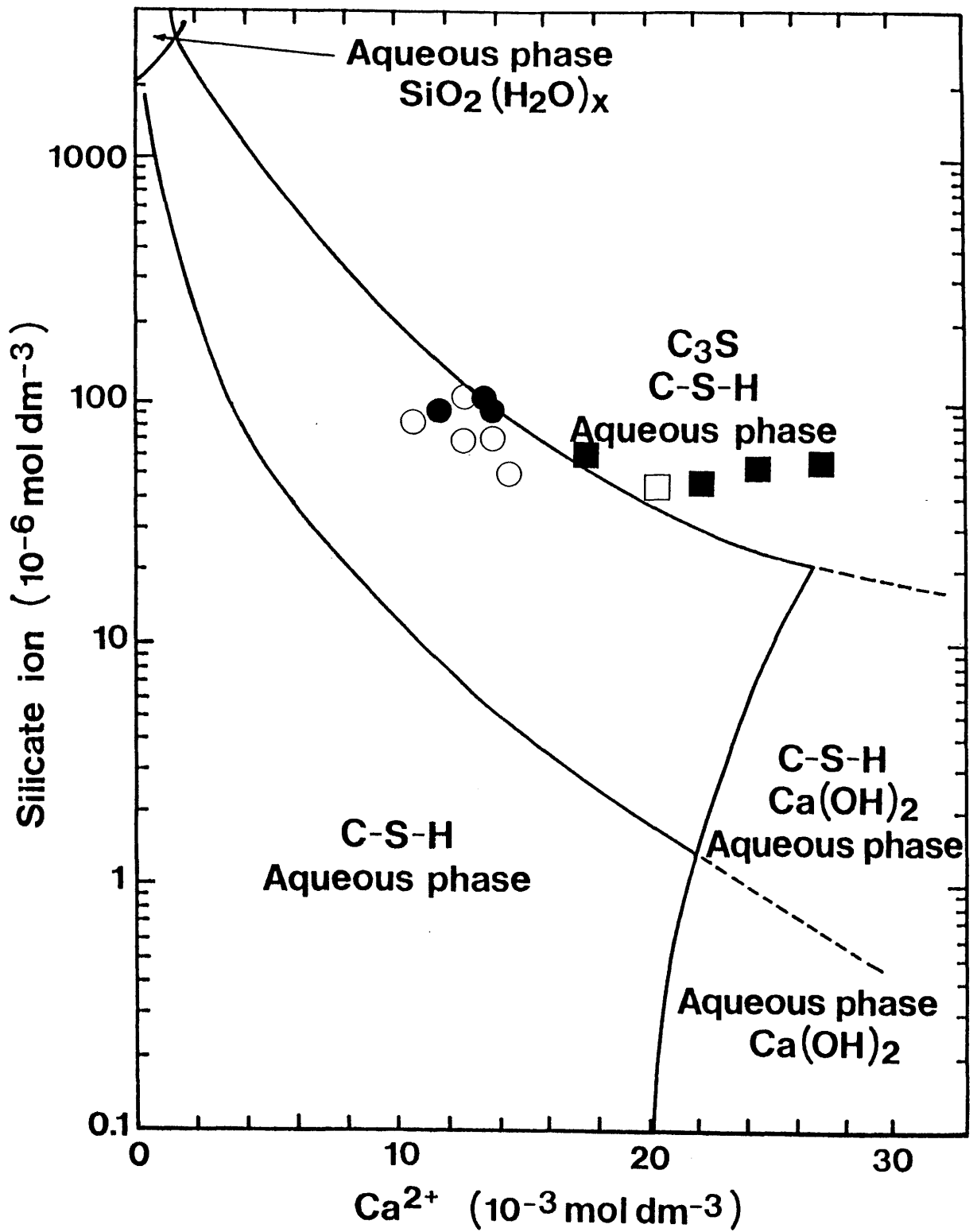


Fig. 7-7 Relation between calcium and silicate ion concentration on the Jennings' solubility curve⁽¹⁵⁾.

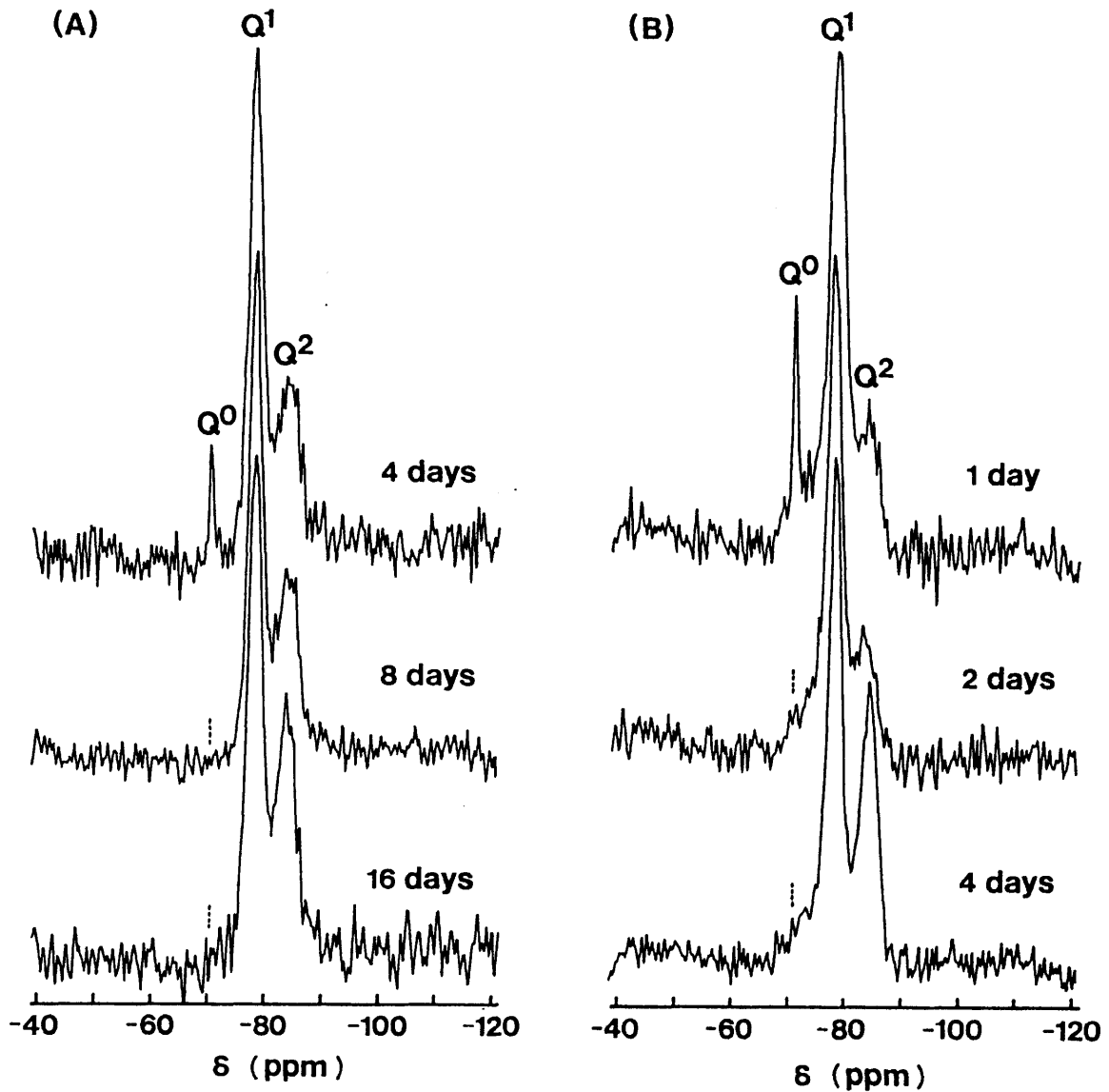


Fig. 7-8 ^{29}Si MAS NMR spectra of the specimens, before and after completion of hydration, under different methods of hydration, (A) Static and (B) Ball milling hydration.

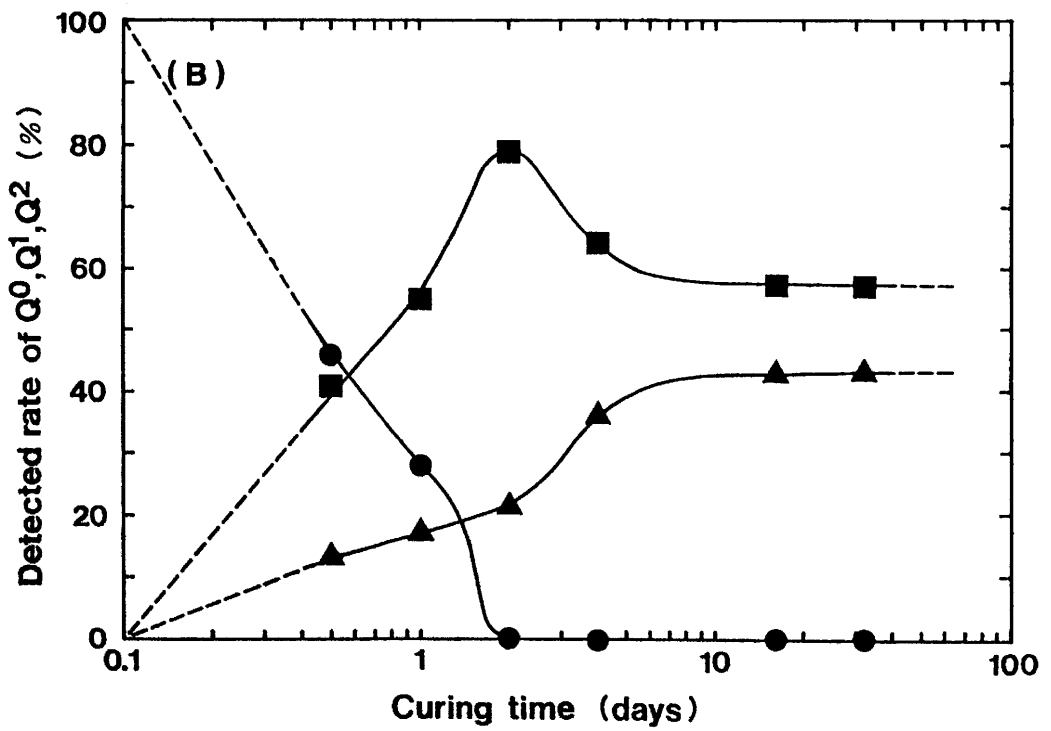
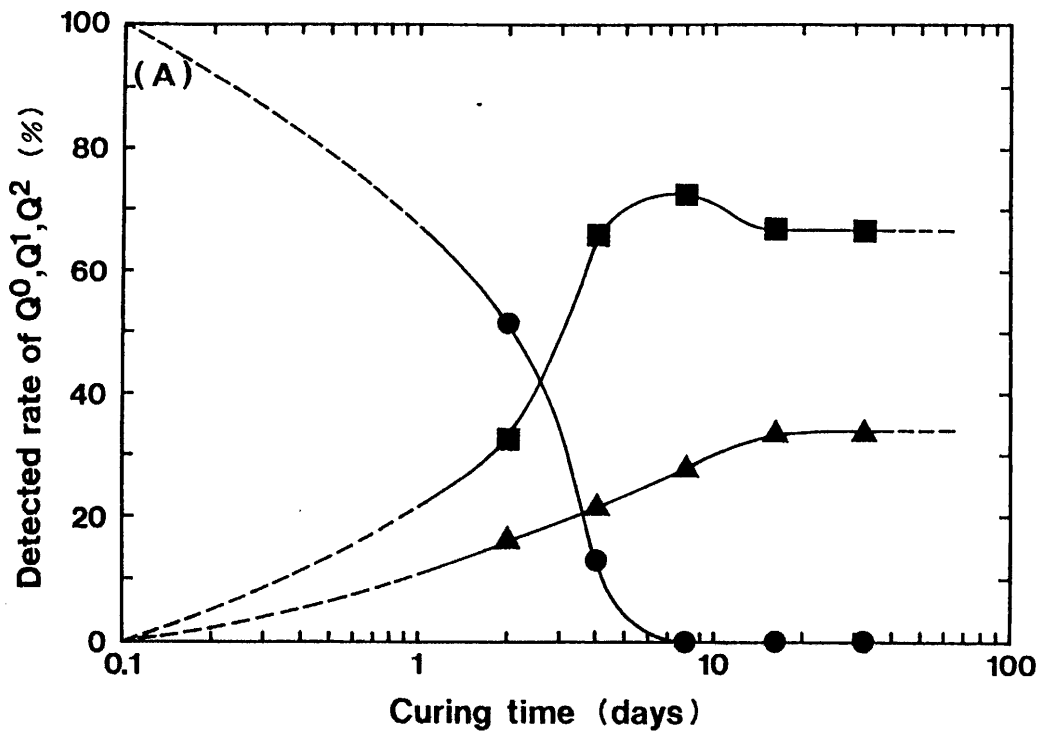


Fig. 7-9 Variation of detected rate of Q⁰ (●), Q¹ (■) and Q² (▲) by NMR as a function of curing time with different methods of hydration, (A) Static and (B) Ball milling hydration.

た挙動であり、ダイメリック シリケートアニオンの急増と考えられる。この増加域は、 Ca^{2+} イオン濃度の減少域 (Fig. 7-5) と一致し、 Ca^{2+} イオン濃度が、ダイメリック シリケート種の生成を制御している可能性が考えられる。水和完了後、 Q^1 から Q^2 が生成されるがその程度はボールミル水和の方が大である。

水和物が Q^1 、 Q^2 から成り、 Q^1 がダイマーあるいはチェーンの端末基、 Q^2 が中間基であることから、 Q^2/Q^1 は平均的な水和物のチェーン長さを示す。Fig. 7-10 にその変化を示す。反応初期のデータは十分ではないが、少なくとも反応率約50%まで Q^2/Q^1 比はほぼ一定で反応は進むと考えられ、その値はボールミル水和の方が小さい。Hirljac et al. ⁽²³⁾、Bentur et al. ⁽²⁴⁾、Rodger et al. ⁽⁷⁾は、反応がモノマー → ダイマー → ポリシリケートの順で起こると報告しており、これは、 $\beta-C_2S$ の表面に生成したダイマー (微量のモノマーを含む?) がボールにより連続的にはぎ取られた結果と考えられる。水和物が Taylor ⁽²⁵⁾の提案に基づきダイマーとペンタマーの集合と考えれば、静置水和では反応率49% (2日) でダイマー量は67%、ボールミル水和では反応率54% (0.5日) で79%となる。その後すでに述べたように Q^2/Q^1 は、いったん低下した後増加するが、その程度はボールミル水和の方が大きく、十分養生した後では、 Q^2/Q^1 比は逆転し、ダイマー量は静置水和で66% (64日)、ボールミル水和で49% (16日)、となる。さらに検討を要するが、これはダイマーがサスペンション中では不安定で、特にボールミル水和では、多量に生成したダイマーがサスペンション中で急激なポリメリゼーションを起こした結果と考えられる。

以上の結果より、使用するボールを小さくするか、 $\beta-C_2S$ の比表面積を小さくすることにより、 $\beta-C_2S$ 単位面積当たりにかかる応力を上げ、ダイマーではなく、モノマーの状態でシリケートアニオンをサスペンション中へ分散させることが可能と考えられる。モノマーはサスペンション中で比較的安定と報告されており ⁽²⁶⁾、アフィライト合成の可能性がある。

Fig. 7-11 には、C-S-Hの Ca/Si と Q^2/Q^1 の関係を示したが、 $W/S = 1.0$ 以下で検討したと同様、両者の間には相関はみられなかった。

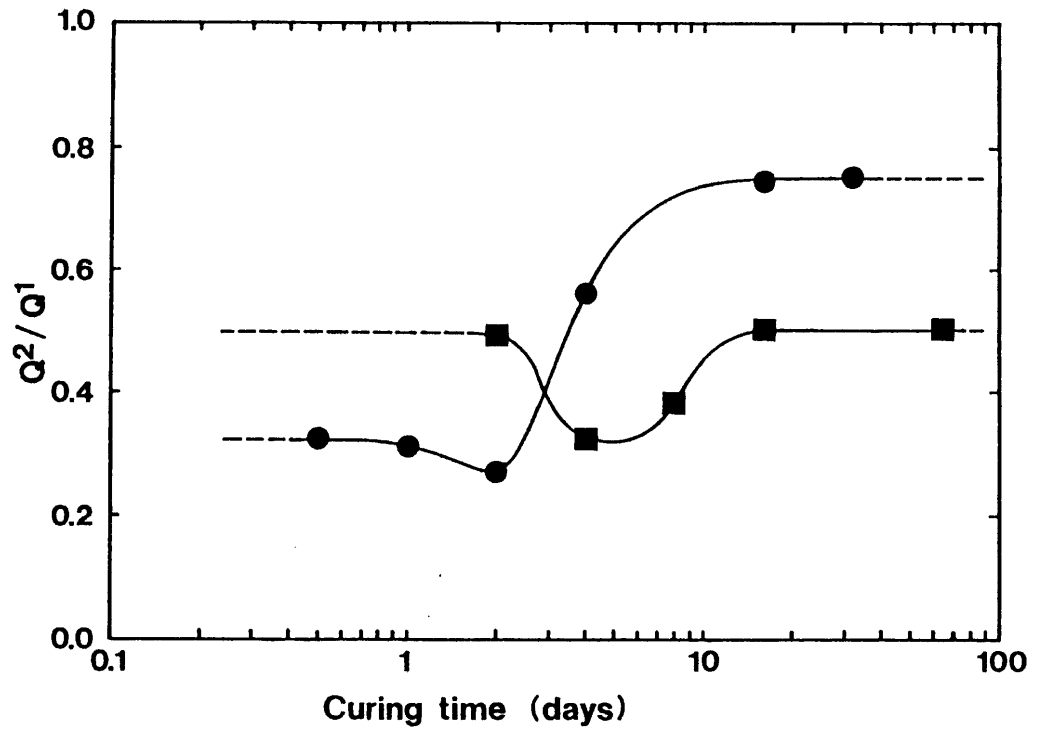


Fig. 7-10 Variation of Q^2/Q^1 as a function of curing time with different methods of hydration, (■) Static and (●) Ball milling hydration.

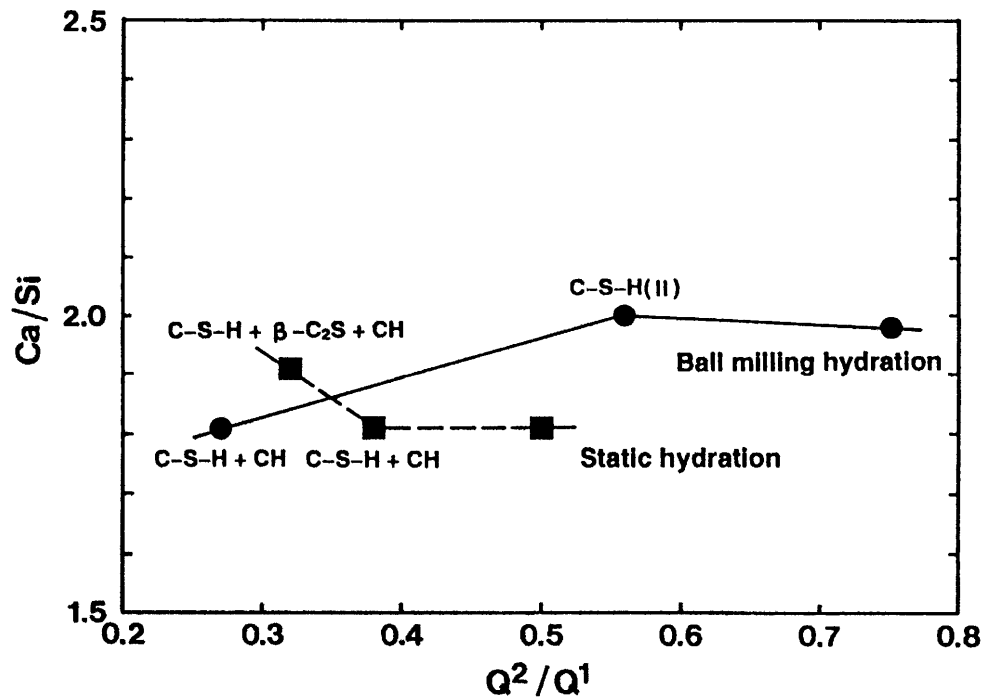


Fig. 7-11 Relation between Ca / Si and Q^2/Q^1 with different methods of hydration, (■) Static and (●) Ball milling hydration.

7-4 まとめ(1)

1) ボールミル水和では静置水和に比べ水和速度が速く2日で水和を完了する。水和完了直後の生成相はC-S-H ($Ca/Si = 1.81$) + CHであるが、その後、扁平な外観を有し、X線的にも、NMR的にも構造の異なるC-S-H ($Ca/Si = 1.98$) 単相に変化し、アフィライトは生成しない。

2) サスペンション中の Ca^{2+} イオン濃度は Ca^{2+} の溶出により増加し、その後減少するが、静置水和がCHの生成にともない減少するのと異なり、ボールミル水和では Ca/Si の高いC-S-Hの生成にともなう減少である。

3) 水和方法によらず、C-S-Hは Q^1 、 Q^2 からなり、ダイマーとシングルチェーン構造の集合と考えられる。

4) ボールミル水和では、静置水和に比べ、反応終了まで Q^2/Q^1 が小さく、生成したダイメリックシリケート種がサスペンション中に連続的にはぎ取られると考えられる。反応終了後、ダイメリックシリケート種のポリメリゼーションにより静置水和より高い Q^2/Q^1 を示す。

5) サスペンション中の Ca^{2+} イオン濃度がダイメリックシリケートイオンの生成をコントロールしている可能性がある。

6) ボール径、 $\beta-C_2S$ の比表面積を変更することでアフィライト合成の可能性が考えられる。

7-5 アフィライトの合成

7-5-1 実験方法

$\beta-C_2S$ の比表面積を変更することで、アフィライト合成の可能性が考えられるため、この確認を行った。

試料はヒレブランドイトの加熱処理温度を上げ、 $1100^\circ C$ とすることに

より、比表面積 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を合成した。また、比較試料として、 CaO と石英を出発物質とし、高温固相反応 (1500°C) で合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (安定化剤: $1 \text{ atm. \% Cr}_2\text{O}_3$)、 C_2S を用いた。これら高温固相反応試料は、合成後、振動ミルで粉碎し、 $\beta\text{-C}_2\text{S} : 0.92 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{C}_2\text{S} : 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を得た。これら3種の試料を、 $W/S = 10$ でボールミル水和、静置水和した。

7-5-2 結果と考察

$\beta\text{-C}_2\text{S} : 2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ のボールミル水和結果を Fig. 7-12 に示す。水和開始後0.5日で既にアフィライト + CHの相関係を示し、 $\beta\text{-C}_2\text{S} : 6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の結果とは大きく異なる。アフィライトの生成が、Kantro et al.⁽⁶⁾ が報告しているようにC-S-Hを経由して行われるかどうかについては、6時間から12時間の間で急激にアフィライトの生成が行われているため、本実験結果から明らかにすることは出来なかった。しかしながら、結果はアフィライト生成のメカニズムがほぼ予想どおりであったことを示し、水和過程においてモノマー → ダイマー → ポリマー と $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の表面で変化するシリケートアニオンを、外力によりはぎ取ることにより、すなわち、モノマーの状態ではぎ取ればアフィライトに、ダイマーではC-S-Hとなることを示している。Fig. 7-13 にはこれらの関係を模式的に示した。Fig. 7-14 には、他の試料、静置水和の結果も合わせて示した。固相反応による低比表面積試料もボールミル水和ではアフィライトを生成し、静置水和ではC-S-Hを生成する。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ あるいは C_2S の水和過程におけるプロトネートされたモノメリックシリケートアニオンを表面からはぎ取ることにより、アフィライトが生成するのであれば、ボールミル以外の方法によっても合成可能なはずである。これを確認するため、超音波振動を加えながら水和実験を行った。その結果、高温固相反応によって合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_2S ではアフィライトの生成が認められ、上述の過程は正しいことが確認された。 $\beta\text{-C}_2\text{S} : 2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ではアフィライトは生成せず、C-S-Hとなったが、これは $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の比表面積が他の試料より大きいためと考えられ、より強い振動を与えることによりアフィライトの合成は可能と考えられる。 $\beta\text{-C}_2\text{S} : 2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ のボールミル水和による、溶

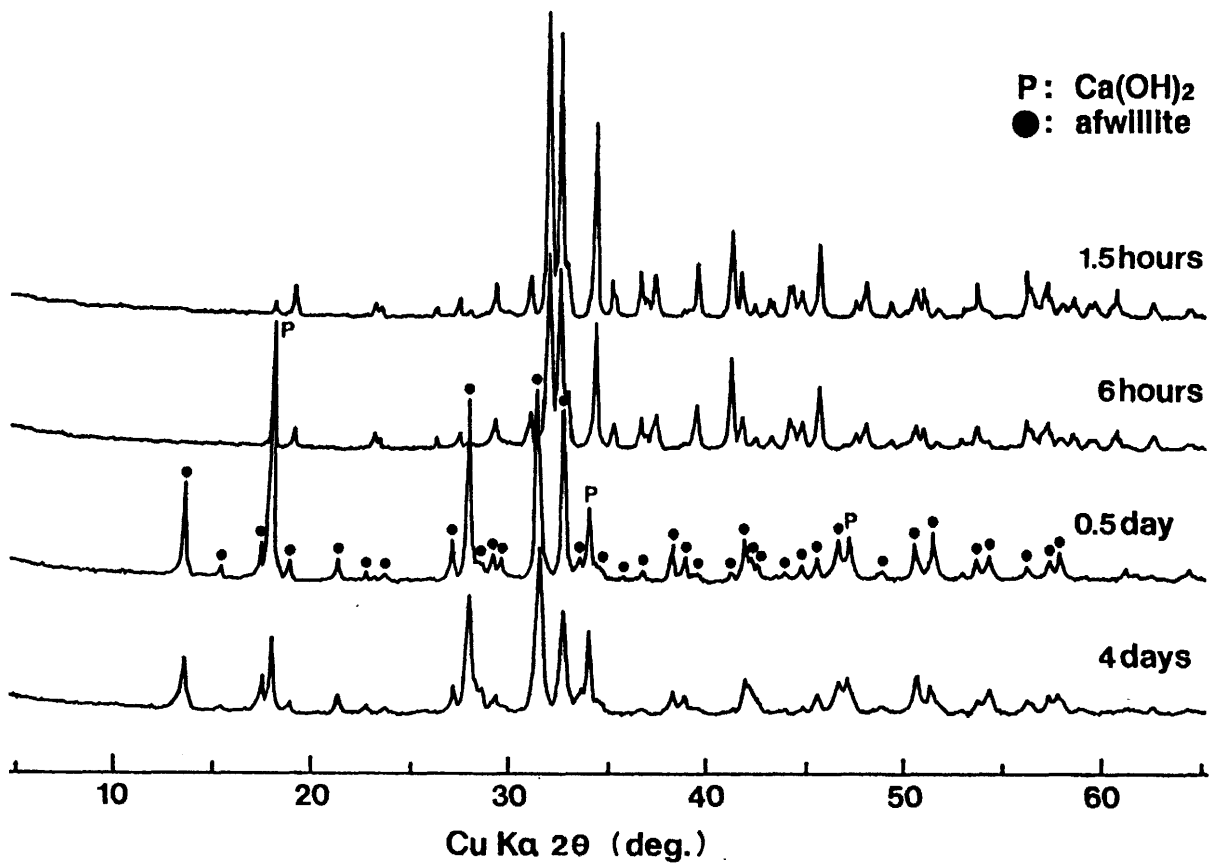


Fig. 7-12 XRD patterns (Cu K α) of the hydrates using β -dicalcium silicate having specific surface area of $2.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ as the starting material.

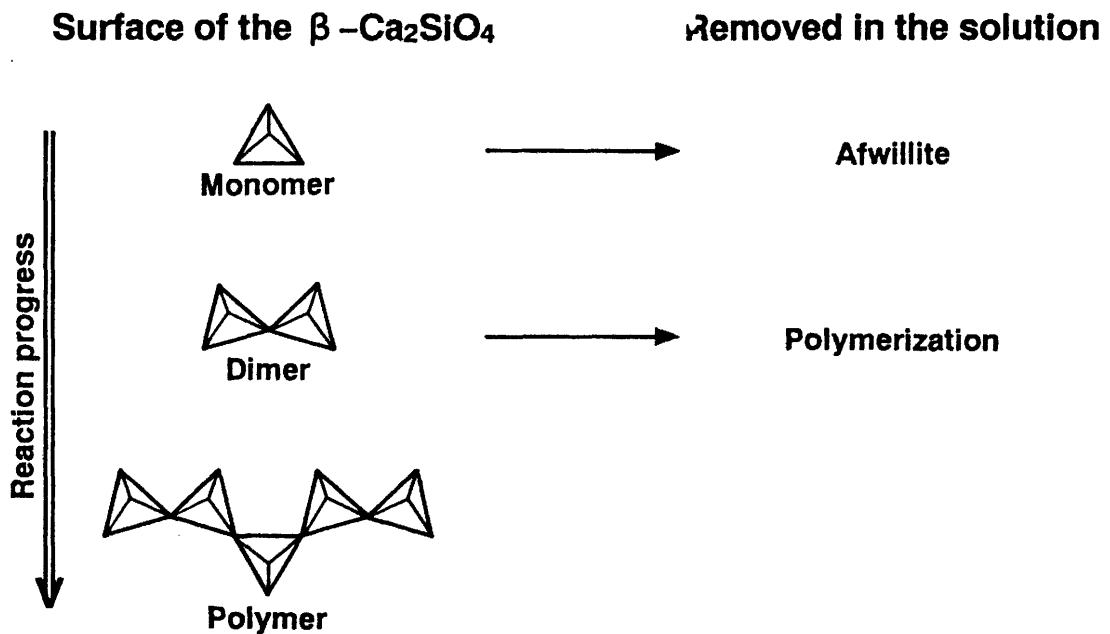


Fig. 7-13 Schematic diagram for the formation of C-S-H and afwillite.

Static hydration

Time	0.5d	1d	2d	4d	8d	16d	32d	64d
β -C ₂ S* 6.8 m ² /g	C ₂ S		C ₂ S Ca(OH) ₂	C-S-H Ca(OH) ₂				
β -C ₂ S 0.92 m ² /g	C ₂ S						C ₂ S C-S-H < Ca(OH) ₂	
C ₃ S	C ₃ S Ca(OH) ₂			C ₃ S C-S-H Ca(OH) ₂				

Ball milling

Time	1.5h	3h	6h	0.5d	1d	2d	4d	8d	64d
β -C ₂ S* 6.8 m ² /g				C ₂ S Ca(OH) ₂	C ₂ S C-S-H Ca(OH) ₂	C-S-H Ca(OH) ₂	C-S-H		
β -C ₂ S* 2.2 m ² /g				C ₂ S	C ₂ S < Ca(OH) ₂	afw Ca(OH) ₂			
β -C ₂ S 0.92 m ² /g	C ₂ S	C ₂ S < Ca(OH) ₂	C ₂ S < afw Ca(OH) ₂	afw Ca(OH) ₂					
C ₃ S	C ₃ S < Ca(OH) ₂	C ₃ S afw < Ca(OH) ₂	afw Ca(OH) ₂						

* ; β -C₂S prepared from hillebrandite.

afw : afwillite

Fig. 7-14 Influence of the specific surface area for the formation of hydrates under different methods of hydration. Tricalcium silicate was also experimented as the references.

出イオン濃度の変化を Fig. 7-15 に示す。Ca イオンは、反応の進行とともに上昇の後低下し、飽和濃度付近で一定値を示す。この傾向は高温固相反応による試料でも同様であった。

Table 7-1 には合成したアフィライトの XRD によって測定した格子定数を示す。合成方法によって格子定数の大きな変化はなく、ほぼ一定な値を示す。

Fig. 7-16 には β - C_2S : 2. 2 m²/g ボールミル水和物の DTA 測定結果を示す。アフィライトは生成初期、250℃付近および340℃付近で吸熱反応をともなう分解挙動を示すが、充分反応が進むと260℃付近で強い吸熱反応をともなう分解挙動を示すようになる。このような2段階の吸熱反応から1段階の反応へ移行する傾向は他の試料でも同様にみられた。Taylor⁽²⁷⁾ はアフィライトの脱水分解反応が275~285℃で起こると報告しており、今回の結果はこれより低温で反応が開始することを示している。

7-6 まとめ(2)

1) 比表面積を低下させることにより、ヒレブランドイトから合成した β - C_2S 、高温固相反応で合成した β - C_2S 、 C_2S のどの出発物質からもボールミル水和によりアフィライトは合成可能である。

2) アフィライトは Ca イオン飽和濃度付近でプロトネートされたモノメリックシリケートアニオンがサスペンション中へ放出されることによって合成可能である。

3) アフィライトの脱水分解反応は260℃程度で起こる。

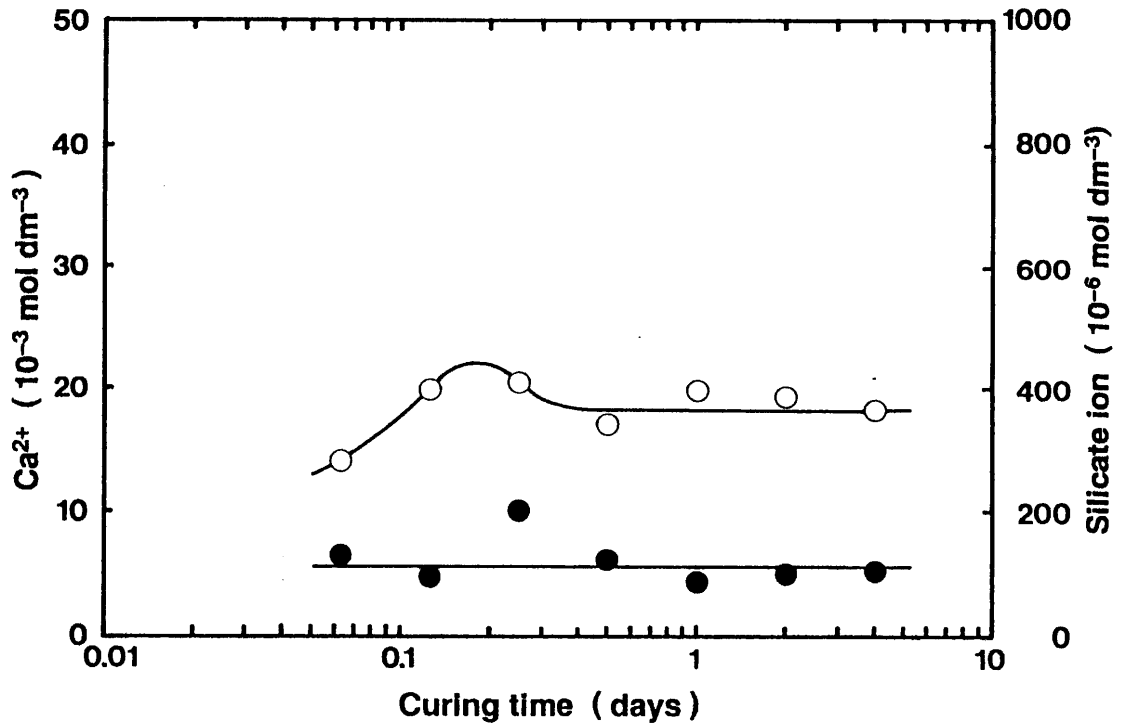


Fig. 7-15 Variation of Ca and Si ion concentrations in liquid phase by Ball milling hydration using $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ β -dicalcium silicate. Open and solid show Ca and Si ion respectively.

Table 7-1 Unit cell dimensions for afwillite prepared with different conditions.

afwillite	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (deg.)
JCPDS card (29-330)	1.671	0.56326	1.3237	134.9
C_3S 6h (ball milling)	1.6285(13)	0.56416(16)	1.3243(10)	134.89(4)
C_3S 64d (ball milling)	1.6280(21)	0.56373(15)	1.3233(17)	134.88(7)
β - C_2S (A) 0.5d (ball milling)	1.6277(10)	0.56464(11)	1.3254(8)	134.90(3)
β - C_2S (B) 1d (ball milling)	1.6267(13)	0.56480(14)	1.3248(10)	134.83(4)

Specific surface area of C_3S prepared from CaO and quartz was $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

β - C_2S (A) and β - C_2S (B) show $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.92 \text{ m}^2/\text{g}$ β - C_2S prepared from hillebrandite and solid phase reaction respectively.

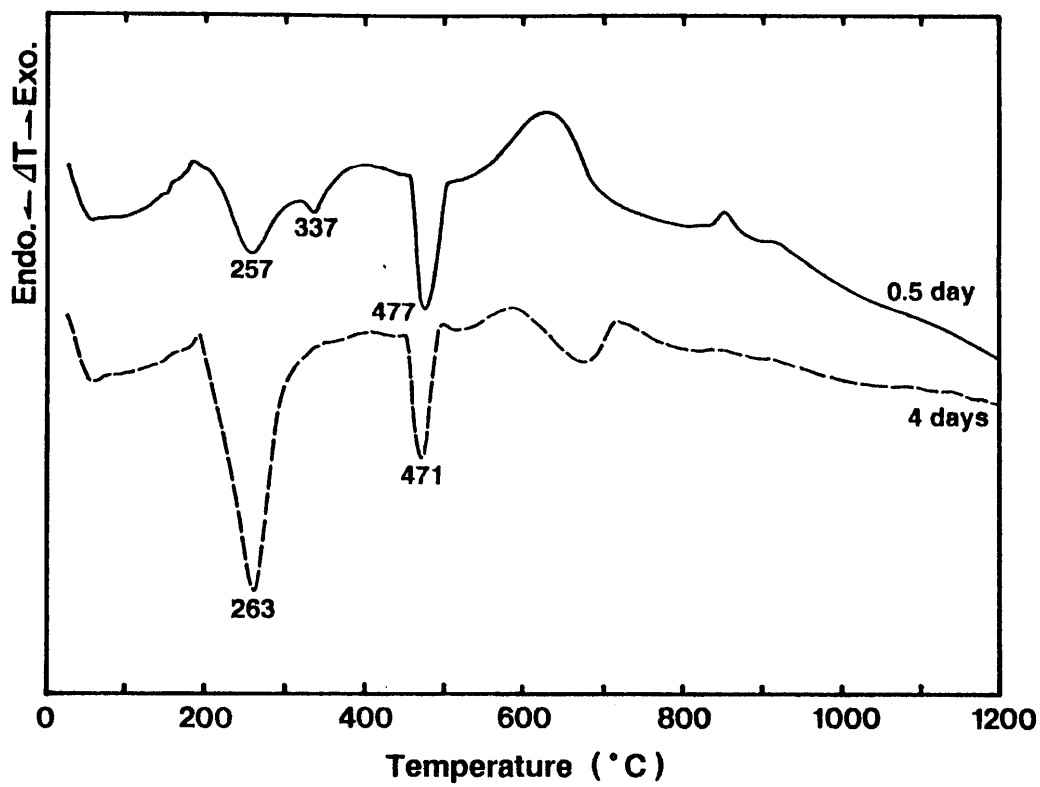


Fig. 7-16 TGA curves of hydrates using 2.2 m²/g β-dicalcium silicate. Afwillite shows big endothermic reaction at around 260 °C.

参考文献

1. J. F. Young and H. -S. Tong, *Cem. Concr. Res.*, 7, 627 (1977)
2. I. Jelenic and A. Bezjak, *Cem. Concr. Res.*, 11, 467 (1981)
3. M. Collepardi and L. Massidda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, [4], 181 (1973)
4. S. Brunauer and S. A. Greenberg, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 4th, I, 135 (1973)
5. S. Brunauer, L. E. Copeland and R. H. Bragg, *J. Phys. Chem.*, 60, 112 (1956)
6. D. L. Kantro, S. Brunauer and C. H. Weise, *J. Colloid Sci.*, 14, 363 (1959)
7. S. A. Rodger, G. W. Groves, N. J. Clayden and C. M. Dobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, [2], 91 (1988)
8. H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3682 (1950)
9. J. A. Gard and H. F. W. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, 6, 667 (1976)
10. A. Grudemo, in *The Microstructure of Cement Gel Phases P182*, Edited by A. Grudemo, Transactions of the Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden 1965
11. P. Fierens and J. P. Verhaegen, *Cem. Concr. Res.*, 6, 337 (1976)
12. H. -S. Tong and J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, [7/8], 321 (1977)
13. P. Barret and D. Bertrandie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, [11], 3486 (1990)
14. I. Odler and J. Schuppstuhl, *Cem. Concr. Res.*, 12, 13 (1980)
15. H. M. Jennings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [8], 614 (1986)
16. E. P. Flint and L. S. Wells, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 12, [6], 751 (1934)
17. A. -R. Grimmer, F. V. Lampe, M. Magi and E. Lippmaa, *Cem. Concr. Res.*, 15, 467 (1985)
18. E. Lippmaa, M. Magi, M. Tarmak, W. Wieker and A. R. Grimmer, *Cem. Concr. Res.*, 112, 597 (1982)
19. L. Ping, D. Weiwen, T. Yuye and F. Lun, *Cem. Concr. Res.*, 19, 951 (1989)
20. N. J. Clayden, C. M. Dobson, G. W. Groves, C. J. Hayes and S. A. Rodger, *Proc. B. Ceram. Soc.*, 35, 55 (1984)

21. 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, [10], 1293 (1985)
22. N. J. Clayden, C. M. Dobson, C. J. Hayes and S. A. Rodger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 21, 1396 (1984)
23. J. Hirljac, Z.-Q. Wu and J. F. Young, *Cem. Concr. Res.*, 13, 877 (1983)
24. A. Bentur, R. L. Berger, J. H. Kung, N. B. Milestone and J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, [7/8], 362 (1979)
25. H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [6], 464 (1986)
26. H. D. Megaw, *Acta. Crysta.*, 5, 477 (1952)
27. H. F. W. Taylor, in *Cement Chemistry P211*, Edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London 1990

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 8 章 C - S - H の加熱分解

8 - 1 序論

C-S-Hの加熱分解については Kalousek⁽¹⁾が最初にDTAを用いた結果を報告して以来、いくつかの報告がある。しかしながら、検討に供されたC-S-HのCa/Siは、せいぜい1.5程度まで⁽²⁾で、これより高いCa/Siを有するC-S-Hに関する報告はない。C-S-Hは加熱により β -C₂Sに変わること知られているが、これに関する詳細な報告はほとんど無い。Gard and Taylor⁽³⁾は、C-S-H(II)の加熱分解について検討し、250℃程度まではC-S-H(II)は大きな変化を起こさず、475℃加熱品でも結晶性は落ちるものの、C-S-Hに特徴的な0.30、0.28、0.18nmのピークを残しており、650℃以上で β -C₂Sになるとしている。

ヒレブランドイトから合成した β -C₂Sの水和物は高いCa/Siを示し、特に80℃養生品ではCHをほとんど共生せず、Ca/Siはほぼ2.0を示す。本章では、過去報告されていない高いCa/Siを有するC-S-Hの β -C₂Sへの加熱分解挙動について、これをヒレブランドイトの加熱分解挙動と比較検討した。

8 - 2 実験方法

ヒレブランドイトから合成した β -C₂Sを、W/S=0.5、80℃で養生し、C-S-Hを得た。Table 8-1に養生結果をまとめた(詳細については第5章)。実験にはこのうち、24時間養生試料を用いた。このC-S-Hを、200℃から1000℃の範囲で、所定の温度に1時間保持した後、室温まで急冷し、その分解過程について検討した。相変化についてはXRDを用い、シリケートアニオン構造の変化は²⁹Si MAS NMRを用いて検討した。また分解にともなう表面積の変化はBETにより測定し、反応に必要な活性化エネルギーを等温法によりもとめた。

8 - 3 結果と考察

Fig. 8-1にXRD測定結果を示す。C-S-HはTaylor⁽⁴⁾が示すC-S-H

Table 8-1 Variation of reaction degree and composition of C-S-H with curing time.

Curing time (h)	β -C ₂ S reacted (%)	Ca / Si of C-S-H		H ₂ O / SiO ₂ molar ratio
		ATEM	TGA-DTA	
1	2	-	-	-
3	21	-	2.00	3.99
6	50	-	2.00	3.09
12	87	-	1.97	2.70
24	100	2.05	1.98	2.50
168	100	1.99	2.00	2.50
672	100	2.03	1.98	2.57

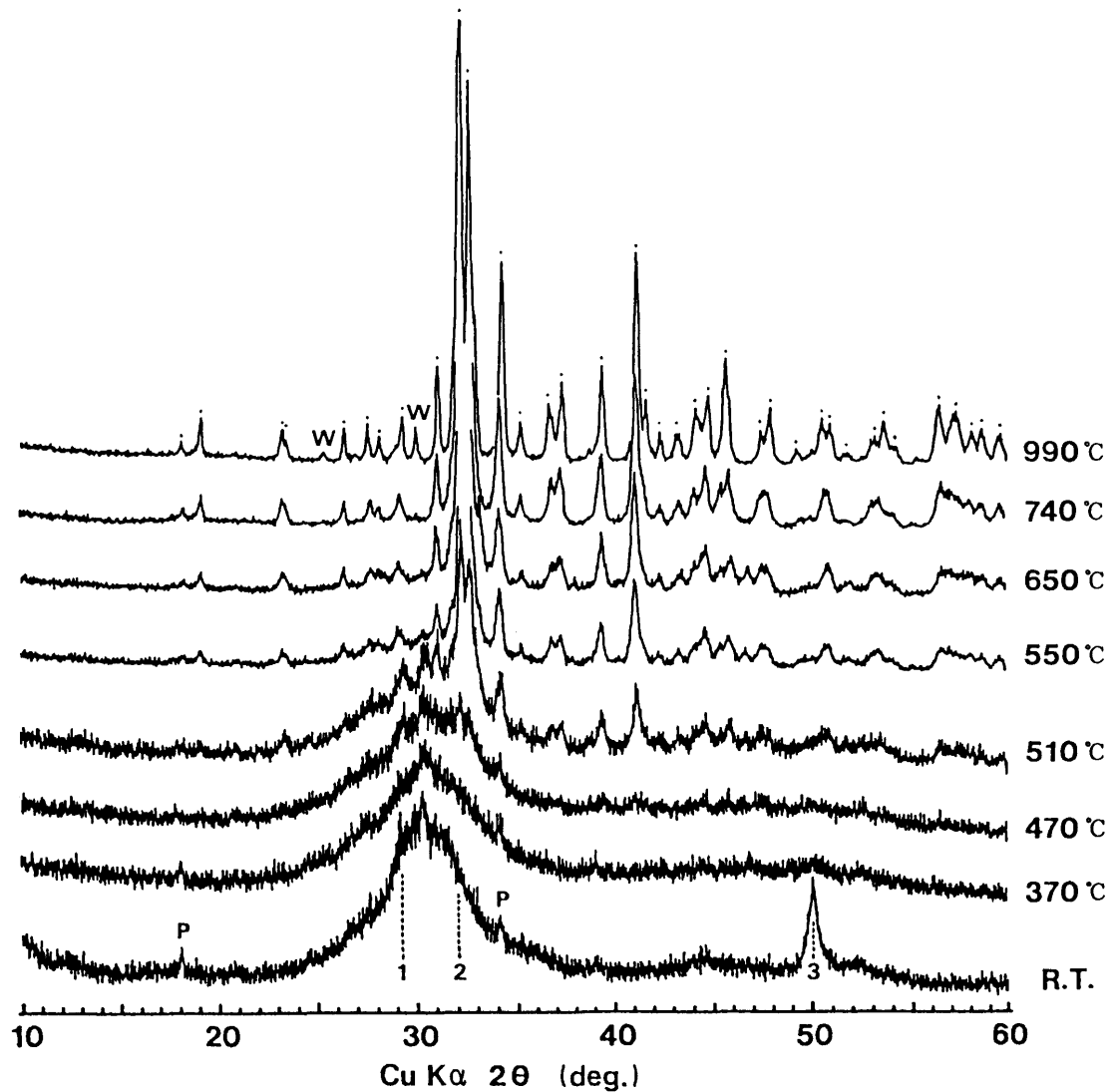


Fig. 8-1 XRD powder patterns (Cu K α) of a fully reacted β -dicalcium silicate hydrate, showing C-S-H at (1) 0.304, (2) 0.280 and (3) 0.182 nm with (P) CH. On heating, (●) β -dicalcium silicate and (W) wollastonite were formed.

と思われるが、 0.304 nm ($2\theta = 29.3\text{ deg.}$)、 0.280 nm (32.1 deg.)のピーク強度は弱くブロードである。加熱により、全体に強度は低下するが、 $370\text{ }^\circ\text{C}$ で、酸素の繰り返し距離に関係すると考えられる 0.182 nm (50.1 deg.)のピークは消滅する。これは全体の強度が低下したことによるものとも考えられるが、選択的に 0.182 nm のピークが消滅したとすれば、脱水分解過程でC-S-HのCa-層、O-層で構造分解に優先順位があることになる。 $470\text{ }^\circ\text{C}$ では少量の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が観察され、C-S-Hから $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が直接生成することを示す。その後、処理温度の上昇とともに $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は増加し、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ でC-S-Hの全量が $\beta\text{-C}_2\text{S}$ となる。さらに加熱することにより $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のピークは鋭くなり結晶性は良くなる。

Fig. 8-2 にTG-DTA測定結果を示す。減量は $900\text{ }^\circ\text{C}$ 程度まで連続して起こるが、共生する微量のCHの分解にともなう $466\text{ }^\circ\text{C}$ の吸熱ピークを除き、減量速度から大きく3つの領域に分けられる。最も大きな減量は昇温開始直後から始まり、緩やかで大きな吸熱反応をとめない $300\text{ }^\circ\text{C}$ 程度まで続く。これは H_2O の弱い結合が切れることによると考えられる。続いて $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ の間で、緩やかな吸熱をとめない2つめの減量が起こる。この反応が強く結合した H_2O によるものかOHによるものかは明らかでない。3つめの減量は $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ の間で起こり、小さいが他の2つに比べ鋭い吸熱をとめないOHの結合に関するものと考えられる。減量をとめない反応は $855\text{ }^\circ\text{C}$ に見られ、Kalousek⁽¹⁾、Mitsuda⁽²⁾が報告しているワラストナイトの生成に関わる発熱反応と思われる。

Fig. 8-3 に ^{29}Si NMRの結果を示す。水和終了直後のC-S-Hは Q^1 、 Q^2 から成り、ダイマーおよびシングルチェーン構造を有していることを示す。 Q^1 、 Q^2 量もほぼ同じで、平均的なチェーン長さは4つのシリケートアニオンから成っていると言える。 0.182 nm のピークが消滅する $370\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱試料では、 Q^1 、 Q^2 のピーク強度が低下し、明らかに $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の結晶化を示す Q^0 ピークの生成がみられるが、すべてのピークはブロードで連続している。 $\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{C-S-H}$ の共生関係を示す $500\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱試料では、 Q^0 のピークは鋭くなるが、 Q^1 との分離は不可能であり、Si周辺イオンの状況がかなり乱れていることを示している。これには、いくつかの理由が考えられるが、TG-

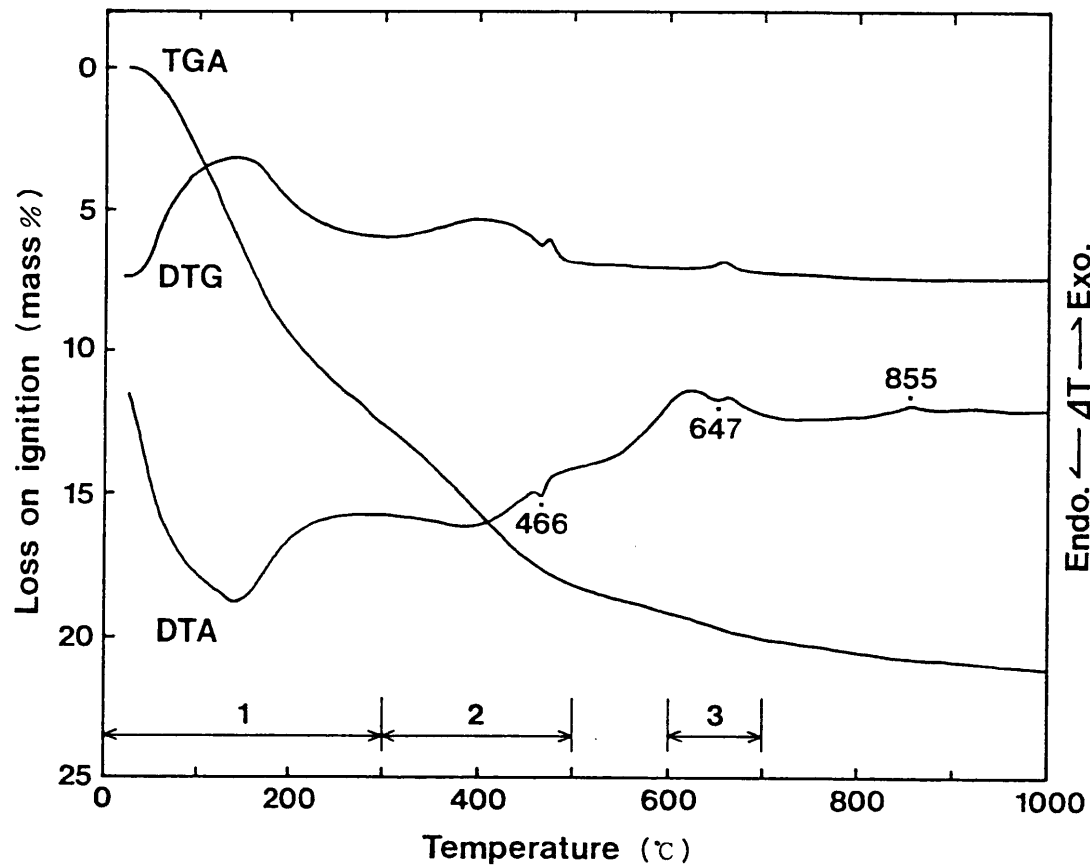


Fig. 8-2 TGA - DTA curve of a fully reacted β -dicalcium silicate, showing with the differentiation of TGA curve (DTG). Reaction is separated into 3 areas.

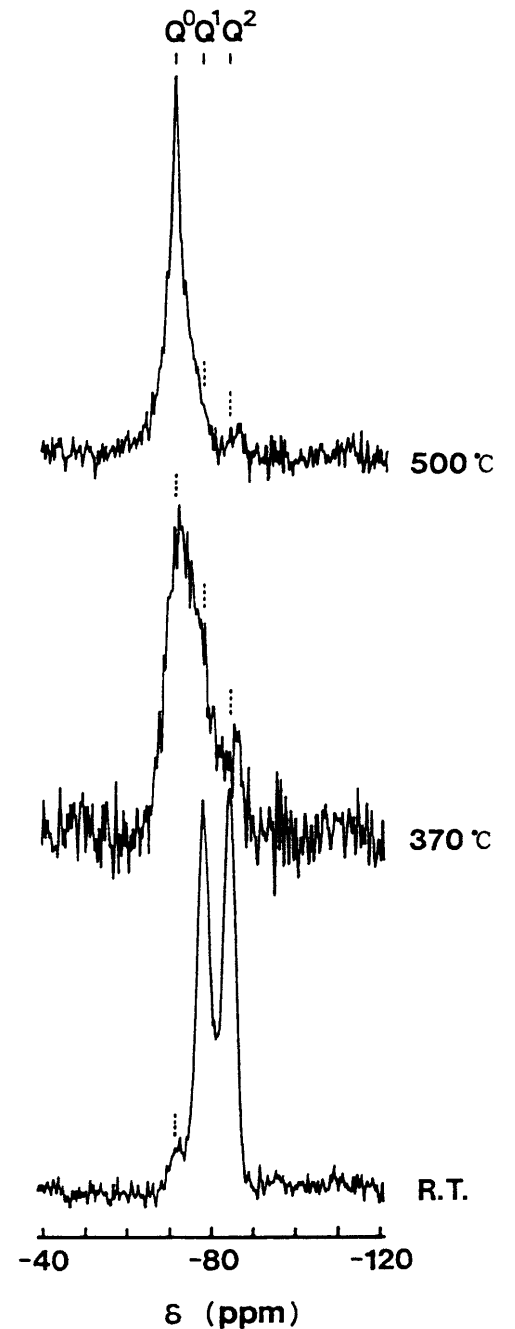


Fig. 8-3 ^{29}Si MAS NMR spectra of C-S-H in a fully reacted β -dicalcium silicate and its heated specimens.

D T Aによる3つめの減量終了後、 β - C_2S の結晶性が良くなっていることを考えれば S i がプロトネートされ、残っている可能性が高い。

これらの結果をまとめると C-S-Hの分解過程は Fig. 8-4 のように考えられる。なお C-S-Hの全量が β - C_2S に変わるために必要な活性化エネルギーは 1.45 kJ/mol であった (Fig. 8-5)。また、加熱による比表面積の変化は大きい (Fig. 8-6) が、全量が β - C_2S となったとき (650°C)、約 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、ヒレブランドイトから合成した β - C_2S より大きな値を示す。Fig. 8-7 には 700°C 処理品の S E M写真を示す。

以上の結果より、C-S-Hの脱水分解過程は、ヒレブランドイトのそれに比べ、かなり広い範囲で、低温から連続的に起こると言える。また反応終了温度 (全量が β - C_2S になる温度) も、ヒレブランドイトの分解に比べ多少高い温度が要求されるが、分解生成物である β - C_2S の比表面積は、C-S-Hから合成したものの方が大きい。

8-4 まとめ

- 1) 加熱により、C-S-Hは、3段階の脱水分解をとめない、 β - C_2S を直接生成する。
- 2) β - C_2S の生成はC-S-Hの酸素の繰返し距離に関すると考えられるピークの消滅とともに始まり、加熱により結晶化が進行する。
- 3) β - C_2S への脱水分解は、ヒレブランドイトの脱水分解に比べ低温から開始されるが、分解終了温度は高い。
- 4) 脱水分解に必要な、活性化エネルギーは 1.45 kJ/mol であった。

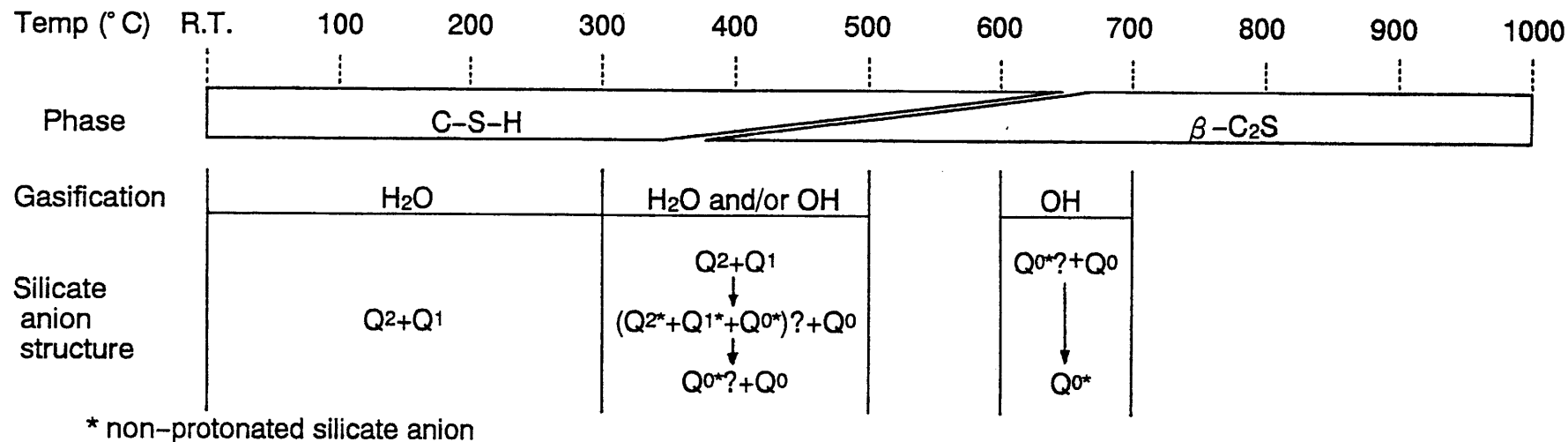


Fig. 8-4 Schematic diagram for the dehydration / decomposition of C-S-H and the formation to β -dicalcium silicate.

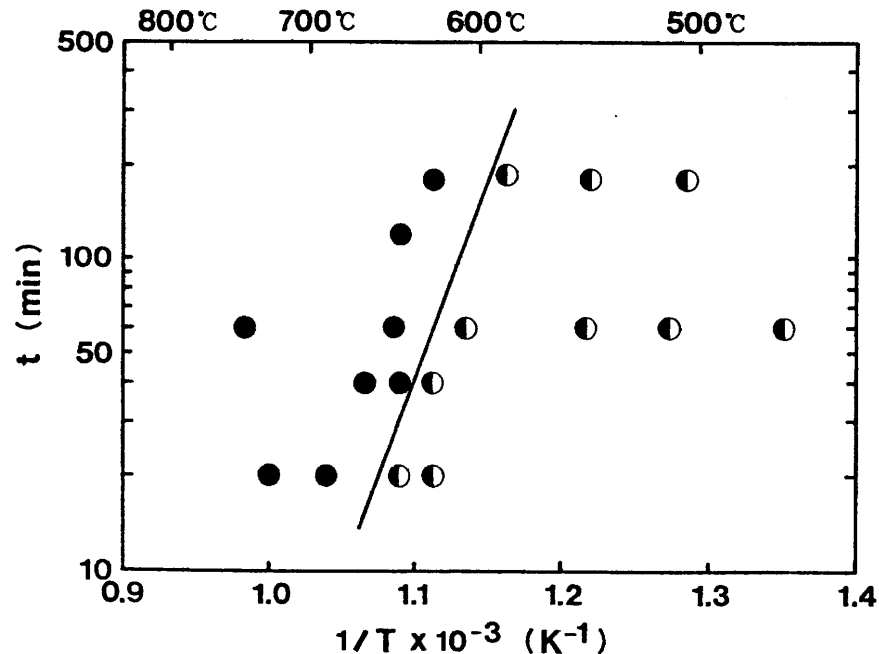


Fig. 8-5 Arrhenius plots of dehydration / decomposition of C-S-H under isothermal conditions, showing (●) β -dicalcium silicate and (○) C-S-H. Activation energy for the dehydration / decomposition reaction was 1.45 kJ / mol.

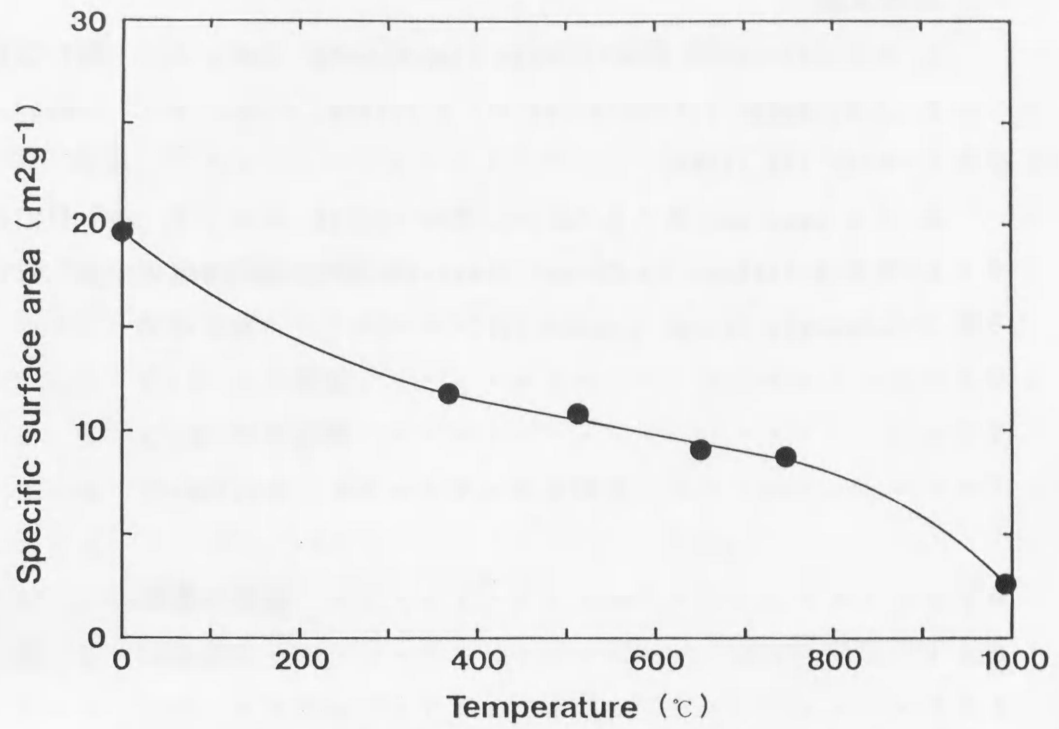


Fig. 8-6 Variation of specific surface area with heat treatment.

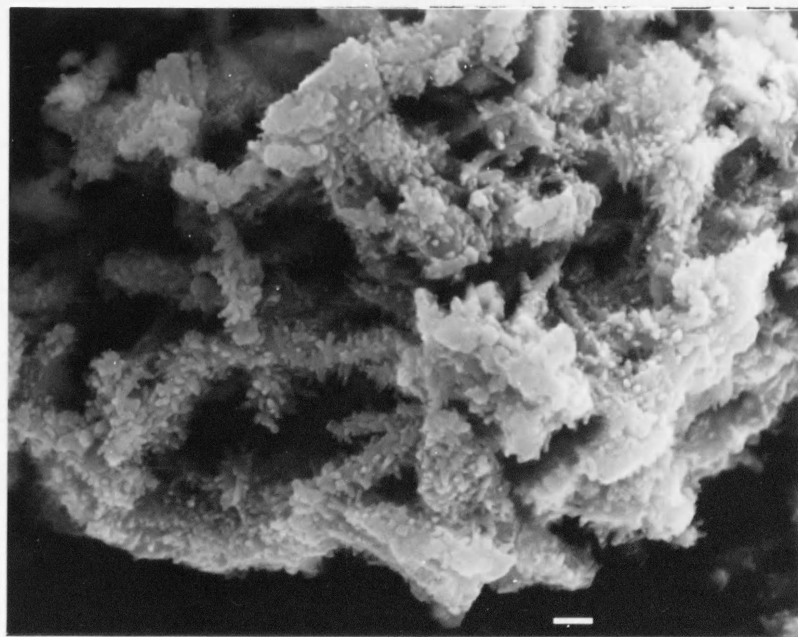


Fig. 8-7 SEM photograph of β -dicalcium silicate prepared from C-S-H with heat treatment at 700°C for 1 hour. The bar shows 1 μ m.

参考文献

1. G.L.Kalousek, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 3rd, 296 (1954)
2. T.Mitsuda, S.Kobayakawa and H.Toraya, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 8th, 173 (1986)
3. J.A.Gard and H.F.W.Taylor, Cem. Concr. Res., 6, 667 (1976)
4. H.F.W.Taylor, in Cement Chemistry P123, Edited by H.F.W.Taylor, Academic Press, London 1990

第 9 章 β -C,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 9 章 $\beta-C_2S$ の水和機構

9-1 序論

ヒレブランドイトの加熱脱水分解によって合成した $\beta-C_2S$ は高活性で、従来の高温固相反応によって合成された $\beta-C_2S$ の水和と比べ多くの異なった特徴を有する。

本章では、従来の水和挙動との相違を明らかにし、ヒレブランドイトから合成した $\beta-C_2S$ の水和機構について検討する。

9-2 従来の水和挙動との相違

9-2-1 反応速度

ヒレブランドイトから 600°C で合成した $\beta-C_2S$ の水和速度は速く、また温度依存性はみられず、 $W/S = 0.5$ では、 25°C : 28日、 40°C : 14日、 60°C : 3日、 80°C : 1日で水和を完了する。

高温固相反応による $\beta-C_2S$ の水和速度に関しては多くの報告があるが、そのほとんどは、安定化剤を含む $\beta-C_2S$ について行われたものであり、添加したイオンの種類や合成温度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 $\beta-C_2S$ の水和活性についてはほとんど報告はない⁽⁸⁻¹²⁾が、ともに室温では50日で、反応率はせいぜい40%程度、400~900日でも80%程度である。また、Pritts and Daugherty⁽⁸⁾は C_2S に添加剤を加えても C_2S （たとえば Kantro et al.⁽¹²⁾は養生温度によらず、400日で水和が完了するとしている）より反応速度を速くすることは不可能と述べているが、これらの報告は、ヒレブランドイトから合成した $\beta-C_2S$ の水和速度と比べ大きく異なる。

また、Brunauer and Kantro⁽¹⁴⁾はじめ多くの報告^(8, 13-18)が反応初期には温度依存性が高いものの、反応後期は低くなるとしているが、本実験結果はきわめて強い温度依存性が反応終了まで認められ、従来の報告と大きく異なる。

9-2-2 C-S-Hの組成

C-S-Hの平均 C_a/S_i はヒレブランドイトから 600°C で合成した

β - C_2S では、 $W/S = 0.5$ のとき、 $1.95 - 2.0$ の値を示し、 CH をほとんど、あるいは全く共生しない。 $C-S-H$ 表面の Ca/Si は、 2.0 より高い値を示し、表面と内部では濃度差が存在すると思われる。また、 Ca/Si の値は W/S 、比表面積によっても影響され、 W/S は大きいほど、比表面積は小さいほど Ca/Si の値は小さくなる。

Ca/Si の値についてはいくつかの反応式が提案されており^(6, 18, 19, 20)、また多くの報告があるが、 $1.4 - 1.6$ 程度までの報告が最も多い。Fujii and Kondo⁽¹⁸⁾は微粉碎した β - C_2S で、 1.80 となり、Kantro and Weise⁽²¹⁾は高温合成($1450^\circ C$) β - C_2S が反応率の上昇とともに Ca/Si も増加し、最終的には 1.83 となることを示しているが、これらの報告が比較的高い値の報告である以外は、唯一 Shibata et al.⁽⁹⁾が添加剤を含まない β - C_2S が、反応率 80% で Ca/Si 約 2.0 ($CH = 0.1 \sim 0.7\%$ を含む)を示しているのみである。このように、本実験結果は極めて高い Ca/Si 値を示し、従来の報告とは大きく異なる。

9-2-3 C-S-Hの形態

ヒレブランドイトから合成した β - C_2S の $C-S-H$ は、従来から報告されているような β - C_2S の表面に種々の形態を持つ $C-S-H$ が成長する^(2, 19, 22-26)ような挙動を示さず、 β - C_2S の結晶が直接ほぐれるように水和が進み、 W/S 、養生温度によらず、水和完了後も初期の β - C_2S の繊維状形態を維持する。また、生成する $C-S-H$ は、結合は弱い(SEDでは、照射時間とともに回折点が弱くブロードになる)、明らかな構造を有し(Fig. 9-1にTEMおよびSED観察結果を示す)、従来の報告と大きく異なる。

9-2-4 C-S-Hの構造

ヒレブランドイトから合成した β - C_2S の $C-S-H$ は、XRDの結果 $C-S-H$ に特徴的な3本のピーク⁽²⁷⁾ 0.30 nm 、 0.28 nm 、 0.18 nm を有し、従来の報告と大きな違いは認められない。Taylor⁽²⁸⁾によれば、 Ca/Si が2に近い値を持つ場合、ジェナイト構造を持つ可能性を示しているが、XRDパターンにこの傾向はみられない。

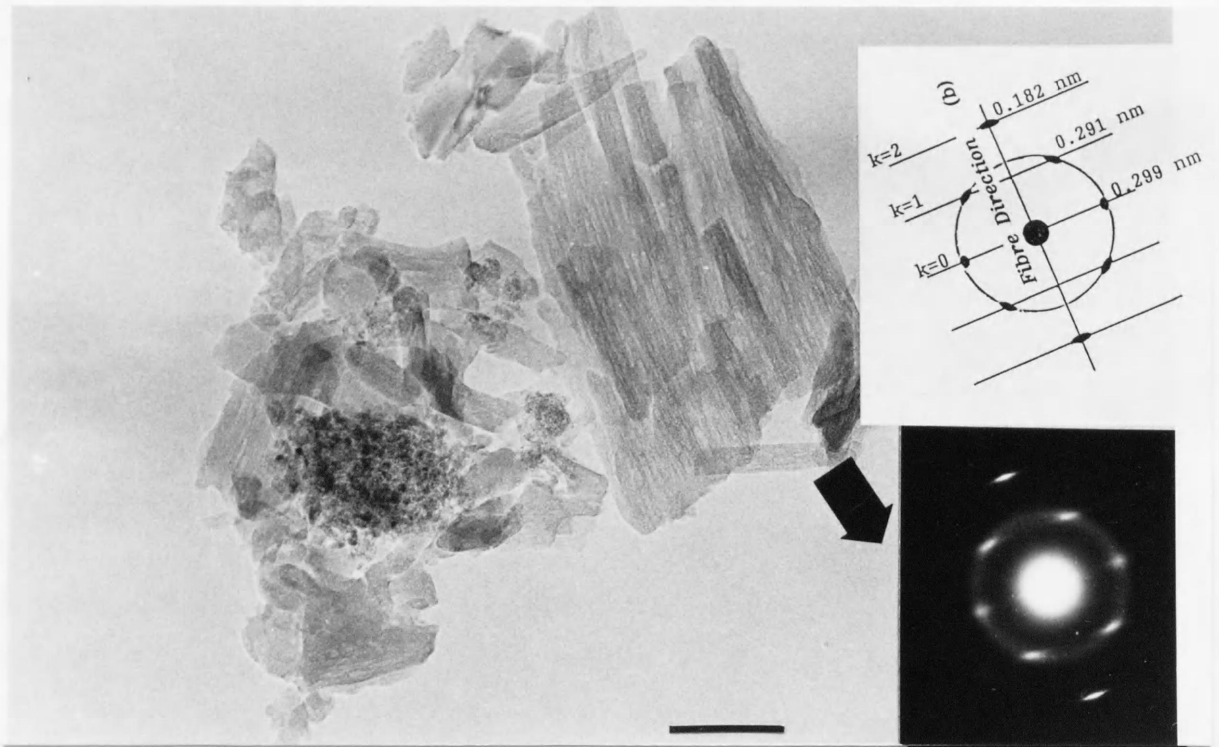


Fig. 9-1 Example of TEM and SED photographs for the fully reacted β -dicalcium silicate cured at 25° C for 112 d with $w/s = 1.0$. C-S-H shows lath like aggregates and gives characteristic different pattern morphology. The bar shows 100 nm.

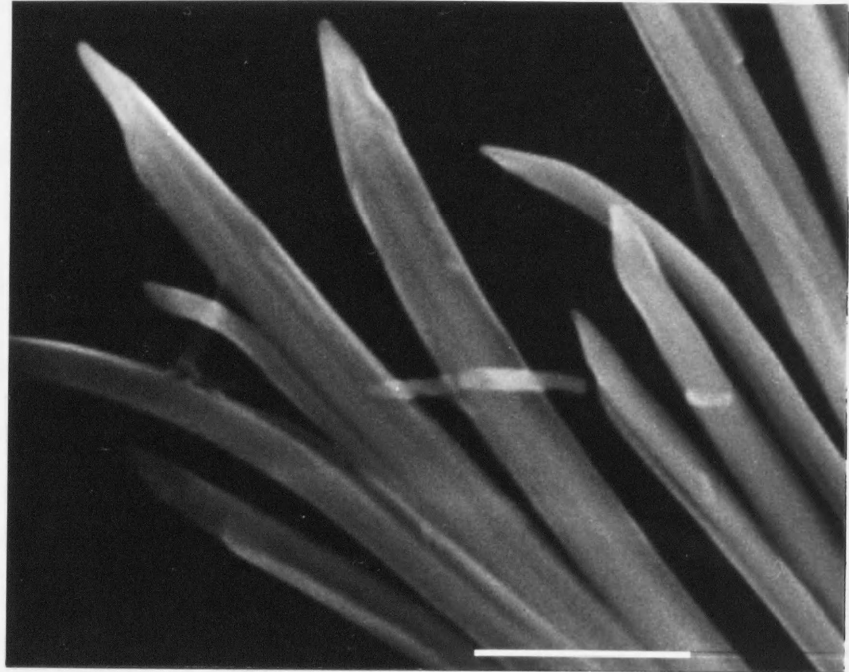
²⁹Si MAS NMRによるシリケートアニオン構造検討の結果、C-S-Hはダイマーおよびシングルチェーン構造を有する。チェーンの長さは養生温度によって大きく変化し、温度が高いほど長くなる。これに比べ、一定の養生温度の下では反応後期までチェーンの長さはほぼ一定である。反応終了後はポリメリゼーションが進行する。また、Ca/Siはチェーン長さとの関係を持たない。これらの結果は、C-S-Hに関する従来の報告⁽²⁰⁻²⁴⁾(C₂S、OPC、合成C-S-Hに関する報告。β-C₂Sに関する報告はない。)とほぼ一致した傾向を示すが、特に反応率とチェーンの長さについてはLippmaa et al.⁽²⁵⁾、Rodger et al.⁽²⁶⁾、Clayden et al.⁽²⁷⁾は異なった結論を導いている(反応率によってチェーンの長さは変化する)。これは、ヒレブランダイトから合成したβ-C₂Sが、反応速度が速く、反応後期までほとんどその速度を変化させないのに比べ、従来法によるものがかなりの速度変化を持っており、一方、例えば、生成したダイマーのポリメリゼーションが、時間とともに進行することによる結果と考えられる。Ca/Siとチェーン長さの定量性についての報告は少ないが、Macphee et al.⁽²⁸⁾はCa/Si = 1.1, 1.4, 1.8で、各々Q²/Q¹ = 0.24 ~ 0.40, 0.11 ~ 0.14, 0.11 ~ 0.16、Komarneni et al.⁽²⁹⁾は1.0 < Ca/Si < 1.3でQ²/Q¹ = 0.7、Stade et al.⁽³⁰⁾はCa/Si > 1.1でQ²/Q¹ = 1.2等が報告されており、本実験結果よりかなりCa/Siの低いところでも、大きな範囲で変化し、Ca/Siとチェーン長さに相関があるとは言えない。

9-3 水和機構の提案

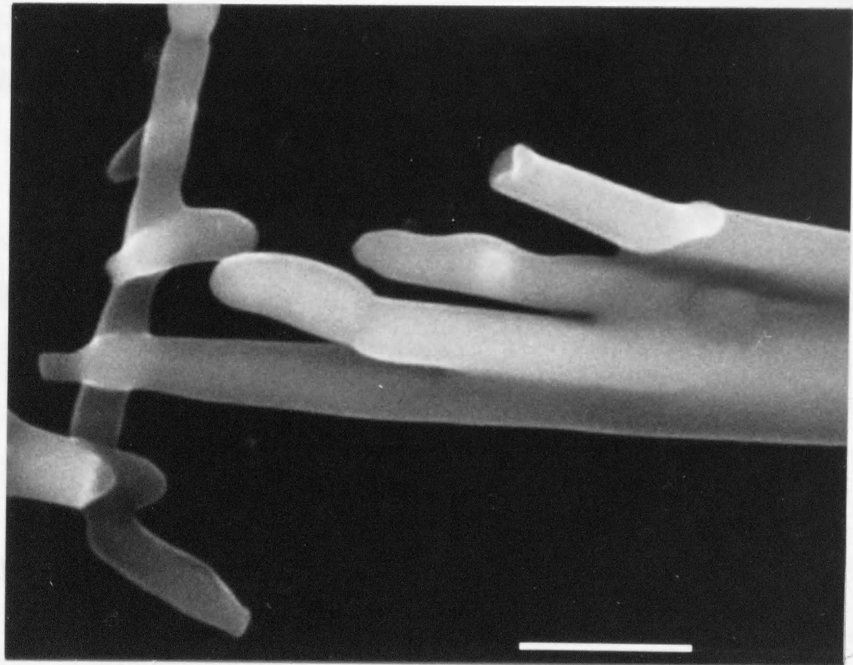
9-3-1 水和速度

水和速度が比表面積と密接な関係を持ち、反応が進むほど比表面積の影響を強く受ける事は既に述べた(第6章)。

Fig. 9-2 に比表面積の異なるヒレブランダイトから合成したβ-C₂SのSEM写真を示す。比表面積7.2 m²/gのβ-C₂Sは28日で水和を完了するが、4.2 m²/gβ-C₂Sはこれに比べ、水和速度は遅く、反応も約80%程度で停滞する。両者の比表面積の差は、7.2 m²/gβ-C₂Sが、ヒレブランダイ



(A) $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$



(B) $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$

Fig. 9-2 Typical differences for the external appearance of β -dicalcium silicate prepared from hillebrandite at (A) 600°C and (B) 1000°C . Specific surface area for (A) and (B) were 7.2 and $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ respectively. With increasing the processing temperature, the specific surface area decreases and fibrous crystals become more round and kinks.

トとほぼ同じラス状繊維状形態を示すのに比べ、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g} \beta\text{-C}_2\text{S}$ は、繊維が互いに焼結し、また1本の繊維も焼結により円柱状を呈する事による。この結果、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の断面積も大きく変化する。Fig. 9-2 から推測する限り $7.2 \text{ m}^2/\text{g} \beta\text{-C}_2\text{S}$ では幅 $200 - 300 \text{ nm}$ 、厚さは、TEM、ATEMで充分観察できる事から $30 - 50 \text{ nm}$ 程度と考えられる。また、 $4.2 \text{ m}^2/\text{g} \beta\text{-C}_2\text{S}$ では1本の繊維で $400 - 500 \text{ nm}$ 、その焼結物で $1 - 1.5 \mu\text{m}$ を示す。

この両者の水和過程を Fig. 9-3 に示す。水と接触した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ は水和を開始するが、水和初期は化学反応律速により反応が進行するため、C-S-H生成厚み速度は比表面積によって大きな影響を受けない。しかしながら、反応率は、C-S-H生成総量となるため、比表面積の大きい方が、見かけ上反応速度は速く、反応が進行するにつれ、比表面積の差は反応率に大きく影響を与える事になる。その後、比表面積 $3 - 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ では、反応率 $80 - 85\%$ で反応メカニズムは拡散律速となり、反応の進行は極端に遅くなる。

以上の結果より、ヒレブランドイトから合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の水和速度が速く、温度依存性がみられないのは、結晶がラス状で、比表面積が大きく、化学反応律速ですべての反応を終了するためと考えられる。また、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の合成方法にもよるが、実験範囲内では化学反応律速で反応を終了させるには少なくとも $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積が必要と考えられる。

9-3-2 in situ reaction

C-S-Hの Ca/Si が 1.95 以上の高い値を示し、CHをほとんど共生しない事については不明な点が多い。しかしながら、少なくとも W/S が大きくなると、あるいは比表面積が小さくなると Ca/Si は小さくなる事から $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 表面の水膜厚さが影響する事は間違いない。

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ は C_2S と同様、一般には次のような反応が起こるとされている。水と接触する事によりまずシリケートアニオンが、続いて Ca^{2+} が溶出する。シリケートアニオンの溶出量は Ca^{2+} の溶出によって制御され急速に低下する⁽⁴⁰⁾。その後、 Ca^{2+} 濃度が最高値に達すると、液相中からC-S-HとCHの

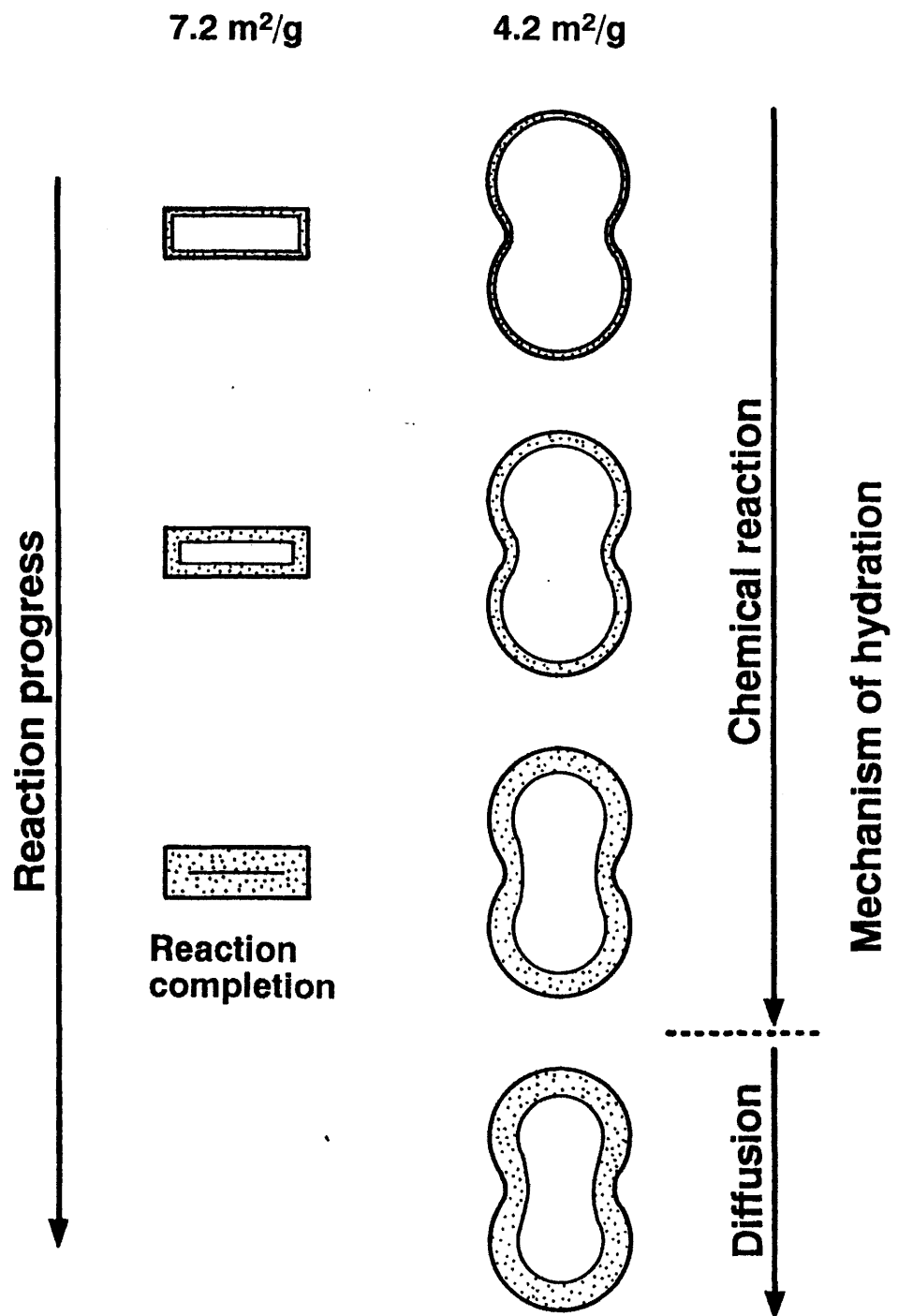


Fig. 9-3 Schematic diagram for the hydration process of β -dicalcium silicate prepared from hillebrandite under different processing temperatures.

核生成反応が速やかに起こる。

しかしながら、たとえば、Odler⁽⁴¹⁾はCHの存在が、少なくとも導入期では反応速度に関係しないと報告しており、CHの核生成は、Ca²⁺イオン濃度の低下によるプロトネート化されたシリケートアニオンの重合を助長する効果は高いものの、C-S-Hの生成に直接関わるものではないと考えられる。

従って、本実験結果にとって重要な現象は、CHがなぜ生成しないのか、そしてCa/Siの値が2に近いC-S-Hがなぜ生成できるのかと言う事になる。

CHが生成しない現象には、2つの可能性が考えられる。1つは溶液中のCa²⁺濃度が充分高く、CHの核生成は起こっているものの、水膜が薄く（例えばW/S = 0.5、比表面積6.8、1.0 m²/gで、水膜厚さは74、500 nmとなる）核成長ができない可能性である。他の1つは、シリケートアニオンの存在によるCH核生成の抑制⁽⁴²⁾効果である。すなわち、β-C₂Sが水と接触した直後溶出したシリケートアニオンが、水膜が薄い事により、その後溶出したCa²⁺に強く影響し、CHの核生成を抑えている可能性である。液相中のCa²⁺濃度が、ある程度高い値を示す事はESCAによる結果からも予測され、上述のどちらかの現象が起こっているものと考えられる。どちらにしても、水膜が薄い事により、Ca²⁺、シリケートアニオン共にほとんど移動する事なく、反応が進行し—in situ reaction—その結果Ca/Siがβ-C₂Sとほぼ同じ値を示すC-S-Hが生成され、生成したC-S-HのTEM像がβ-C₂Sの繊維状形態を残したのはこの結果と考えられる。

このような特徴的な反応も、微視的にみれば従来から報告されているC-S-Hの生成過程を否定するものではない。しかしながら、CHがほとんど生成しない事実を考慮するなら、水和が水溶液中への完全溶解過程を経て進行する（congruent dissolution theory⁽⁴³⁻⁴⁵⁾）と考えるより、むしろ、incongruent⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾に、そしてトポタクチック⁽⁴⁹⁾に進行すると考えた方が適当と思われる。

Ca/Siとチェーン長さに相関はみられなかったが、少なくとも

C-S-Hはダイマーおよび、あるいはシングルチェーン構造を持つ事から、 β -C₂Sがb軸方向に伸長し、その繊維状形態を水和完了後も残す事を考慮すれば、水和過程は Fig.9-4 のように考えられる。すなわち、水と接触した β -C₂Sのシリケートアニオンは水和により、そのチェーンが切れ、モノマーとなり、続いてポリメリゼーションが進行する。しかしながら、この反応は、水膜が薄く、また反応速度が速いため、シリケートアニオンがほとんど移動しない状態で進行し、その結果、初期の β -C₂Sの繊維状形態を水和完了後も残したC-S-Hが生成する。

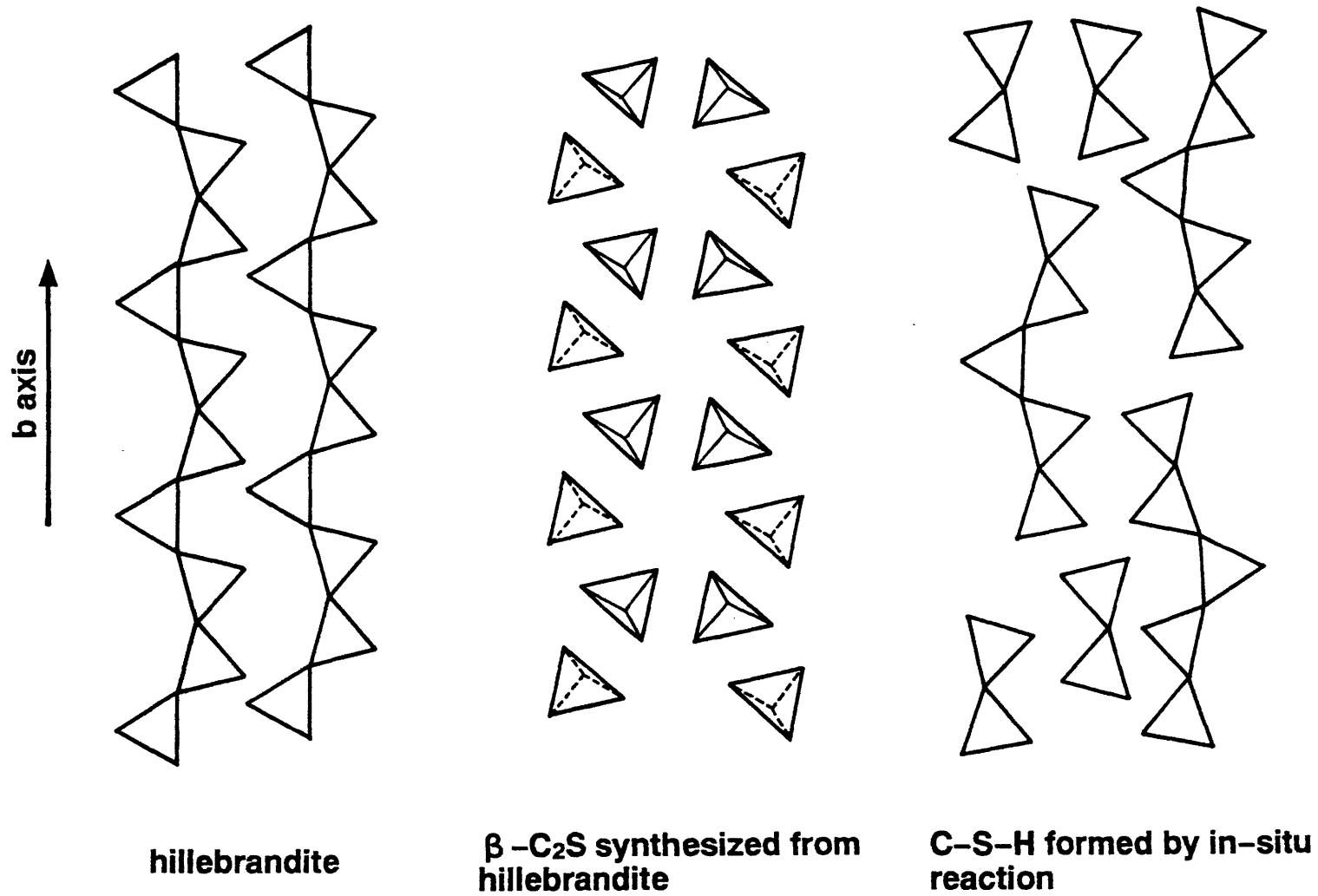


Fig. 9-4 Schematic diagram for the variation of silicate anion structure with the hydration progresses.

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. I. Jelenic, A. Bezjak and M. Bujan, *Cem. Concr. Res.*, 8, 173 (1978)
5. P. Fierens and J. Tirlocq, *Cem. Concr. Res.*, 13, 41 (1983)
6. S. Brunauer and S.A. Greenberg, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 4th, 1, 135 (1962)
7. K. Suzuki, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon and P.R. Sherestha, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 7th, 2, 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. Sherestha, *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. Oyefesobi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, [3/4], 178 (1977)
12. D.M. Roy, T.P. O'Holleran and R.R. Neurgaonkar, *il Cement*, 75, [3], 337 (1978)
13. D.L. Kantro, S. Brunauer and C.H. Weise, *J. Phys. Chem.*, 66, 1804 (1962)
14. S. Brunauer and D.L. Kantro, in *The Chemistry of Cement I* p287, Edited by H.F.W. Taylor, Academic Press, London, UK, 1964
15. L.E. Copeland and D.L. Kantro, *Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem.*, 5th, 387 (1968)
16. J. Hirljac, Z.-Q. Wu and J.F. Young, *Cem. Concr. Res.*, 13, 877 (1983)
17. I. Odler and J. Skalny, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 23, 661 (1973)
18. A. Bentur, R.L. Berger, J.H. Kung, N.B. Milestone and J.F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, [7/8], 362 (1979)
19. K. Fujii and W. Kondo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, [3/4] 161 (1979)
20. F.M. Lea, in *The Chemistry of Cement and Concrete* P727, Edited by F.M. Lea, Edward Arnold, London, UK, 1970

21. D.L.Kantro and C.W.Weise, J. Am. Ceram. Soc., 62, [11/12], 621 (1979)
22. A.Grudemo, in The Microstructure of Cement Gel Phases p138,
Edited by A.Grudemo, Transaction of the Royal Institute of
Technology, Stockholm, Sweden, 1965
23. D.Menetrier, D.K.McNamara, I.Jawed and J.Skalny, Cem. Concr. Res.,
10, 107 (1980)
24. H.F.W.Taylor, in Cement Chemistry p133, Edited by H.F.W.Taylor,
Academic Press, London, UK, 1990
25. S.Diamond, in Hydraulic Cement Pastes p2, Cement and Concrete
Association, Slough, UK, 1976
26. H.M.Jennings, B.J.Dalgleish and P.L.Pratt, J. Am. Ceram. Soc., 64,
[10], 567 (1981)
27. H.F.W.Taylor, see Ref. 24, P146
28. H.F.W.Taylor, J. Am. Ceram. Soc., 69, [5], 464 (1986)
29. N.J.Clayden, C.M.Dobson, G.W.Groves, C.J.Hayes and S.A.Rodger, Br.
Ceram. Proc., 35, 55 (1984)
30. 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)
31. J.F.Young, J. Am. Ceram. Soc., 71, [3], C-118 (1988)
32. S.U.Al-Dulaijan, G.P.Jones, A.J.Al-Tayyib and A.I.Al-Mana, J. Am.
Ceram. Soc., 73, [3], 736 (1990)
33. D.E.Macphee, E.E.Lachowski and F.P.Glasser, Adv. Cem.res., 1, [3],
131 (1988)
34. M.Grutzeck, A.Benesi and B.Fanning, J. Am. Ceram. Soc., 72, [4], 665
(1989)
35. E.Lippmaa, M.Magi, M.Tarmak, W.Weiker and A.R.Grimmer, Cem. Concr.
Res., 12, 597 (1982)
36. S.A.Rodger, G.W.Groves, N.J.Clayden and C.M.Dobson, J. Am. Ceram.
Soc., 71, [2], 91 (1988)
37. N.J.Clayden, C.M.Dobson, C.J.Hayes and S.A.Rodger, J. Chem. Soc.

- Chem. Commun., 21, 1396 (1984)
38. S. Komarneni, R. Roy, D. M. Roy, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, A. A. Bothner, J. Dadok and A. S. Chesnick, J. Am. Ceram. Soc., 72, [4], 665 (1989)
 39. H. Stade, A.-R. Grimmer, G. Engelhardt and E. Lippmaa, Z. Anorg. Allg. Chem., 528, 147 (1985)
 40. I. Jawed, J. Skalny and J. F. Young, in Structure and Performance of Cements P247, Edited by P. Barnes, Applied Science Publishers, Essex, UK, 1983
 41. I. Odler and H. Dorr, Cem. Concr. Res., 9, 277 (1979)
 42. M. E. Tadros, J. Skalny and R. S. Kalyoncu, J. Am. Ceram. Soc., 59, [7/8], 344 (1976)
 43. P. Barret, D. Menetrier and D. Bertrandie, Rev. int. Htes Temp. et Refract., 14, 127 (1977)
 44. P. Barret, D. Menetrier and B. Cottin, Cem. Concr. Res., 7, 61 (1977)
 45. P. Barret, D. Menetrier D. Bertrandie and M. Regourd, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, 2, 279 (1980)
 46. J. F. Young, H. S. Tong and R. L. Berger, J. Am. Ceram. Soc., 60, [5/6], 1, 93 (1977)
 47. M. E. Tadros, J. Skalny and R. S. Kalyoncu, J. Am. Ceram. Soc., 59, [7/8], 344 (1976)
 48. J. Skalny and J. F. Young, Proc. Intl. Sympo. Chem. Cem., 7th, 2, 1/3 (1980)
 49. L. S. Dent Glasser, E. E. Lachowski, K. Mohan and H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., 8, 733 (1978)

第 1 0 章 総括

地球環境の保護がますます重要視される新しい時代に向けて、地球にやさしい新しい材料の開発が期待されている。

本論文では、重要な無機質建築材料の一つであるセメントに着目し、省資源型セメントクリンカー鉱物である C_3S の高活性化を低温合成で発現させ、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と全く発想の異なる、省資源、省エネルギー型高活性低温合成セメントの開発を目的とした。

以下にその研究結果を要約する。

第 1 章では、高活性低温合成セメント開発の可能性について検討した。高活性低温合成セメントは珪酸カルシウム水和物の加熱脱水分解により合成可能であるが、対象となる珪酸カルシウム水和物はヒレブランドイト ($Ca_2(SiO_3)(OH)_2$) が最適であることを明らかにし、またその研究方針を明らかにした。

第 2 章では、ヒレブランドイトの合成条件について検討した。ヒレブランドイトは、 CaO と SiO_2 を出発物質として、 $200^\circ C$ 以上で水熱合成可能であるが、合成には出発物質の分散度、昇温速度と出発物質の溶解速度が大きく影響する。反応は、 Ca/Si 約 1.8 の C-S-H 凝集体が生成し、これが未反応の CH と反応しヒレブランドイトが生成する。生成したヒレブランドイトは、 $6 \sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、両端が開いた、b 軸に伸長した繊維状の結晶で、そのシリケートアニオンはシングルチェーン構造を有する。

第 3 章では、ヒレブランドイトの加熱分解による $\beta-C_3S$ の合成について検討した。ヒレブランドイトは、約 $500^\circ C$ 以上で、速やかに脱水分解反応を起こし、室温で安定な $\beta-C_3S$ をトポクチックに生成する。 $800^\circ C$ 程度まで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反応

を終了し、超微粉の β - C_2S が粉砕工程を経ることなく低温で合成可能であることを明らかにした。これより高温処理では焼結により比表面積は低下する。処理温度が高いほど β - C_2S の結晶性は向上し、すべての結晶が α' 相を経由することにより、多形間の転移速度は速くなる。

第4章では、合成した β - C_2S の25℃での水和挙動について検討した。 β - C_2S の水和活性度はきわめて高く、 $W/S = 0.5, 1.0$ で各々28, 14日で水和を完了する。 $C-S-H$ は、ほとんど CH を共生せず、 $Ca/Si = 1.95$ を示す。また反応終了後も β - C_2S の繊維状形態を残しており、水和が *in situ* に進行すると考えられる。 $C-S-H$ は Q^1, Q^2 からなり、ダイマーおよびシングルチェーン構造を有する。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、 Q^2/Q^1 は Ca/Si と直接的な関係を持たず、反応終了後は Q^1 から Q^2 が生成する。反応率の増加と共に、圧縮強度は増加し、 $W/S = 0.5, 0.25$ で、各々75, 45 Mpaで一定値を示すようになる。

第5章では、合成した β - C_2S の水和挙動に及ぼす養生温度の影響(40~80℃)について検討した。水和反応の温度依存性は、反応が終了するまで成立し、80℃では24時間で水和を完了する。水和機構は60℃以下、80℃以上で異なり、生成する $C-S-H$ の構造も異なるが、各温度では反応率80%程度までの反応機構は変わらず、反応に必要な活性化エネルギーは56.3~58.0 kJ/mol (60℃以下)であった。 $C-S-H$ の Ca/Si は60℃以上ではほぼ2.0を示し、 CH をほとんど共生しない。シリケートアニオン構造は温度に関わらず、ダイマーおよびシングルチェーンの集合であるが、養生温度によってポリメリゼーションの程度は大きく変化する。

第6章では、合成した β - C_2S の比表面積の変化が水和に及ぼす影響について検討した。比表面積は水和速度に大きな影響を与え、比表面積が大きいほど水和速度は速くなるが、その程度は、反応の進行と共に変化し、反応

が進むほど反応速度に及ぼす比表面積の影響は大きくなる。また反応中期までは、所定の反応を終えるのに必要な時間と比表面積の間には直線関係が成立する。比表面積の変化は、反応機構にも影響し、約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下では化学反応律速から拡散律速への反応の移行により、反応速度は急激に低下する。

第7章では、合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のボールミル水和挙動について検討した。ボールミル水和では、水和完了直後の生成相は C-S-H ($\text{Ca}/\text{Si} = 1.81$) + CH であるが、その後、扁平な外観を有し、構造の異なる C-S-H ($\text{Ca}/\text{Si} = 1.98$) 単相に変化し、アフィライトは生成しない。シリケートアニオンは、水和完了までダイメリック種としてサスペンション中に連続的にはぎ取られ、分散するが、反応の終了と共にポリメリゼーションが急激に進行する。また、水和時に与えるせん断応力を上げることに より、モノメリック種の形でシリケートアニオンを分散させることが可能で、この場合、アフィライトが合成される。以上の結果より、水和はモノマー → ダイマー → ポリシリケートの順で進行すると考えられる。

第8章では、養生温度 80°C で生成した C-S-H の加熱分解挙動について検討した。加熱により、3段階の脱水分解をとめない、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を直接生成する。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成は C-S-H の酸素の繰り返し距離に関する XRD ピークの消滅と共に始まり、加熱により結晶化が進行する。脱水分解は、ヒレブランドイトの脱水分解に比べ低温から始まるが、分解終了温度は高い。

第9章では、ヒレブランドイトから合成した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の水和機構について検討した。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が高活性な大きな理由の一つは扁平な繊維状結晶の集合で大きな比表面積を有するため、拡散律速に至る前、すなわち、化学反応律速で水和反応が終了することにある。また、水和時の水膜が薄いため、 Ca^{2+} 、シリケートアニオン共にほとんど移動することなく反応が進行し — in situ reaction — その結果、 Ca/Si が $\beta\text{-C}_2\text{S}$ とほぼ同じ値を示す C-S-H が生成し、同時に $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の繊維状形態をそのまま残すものと考えられる。

以上の結果、ヒレブランドイトから目的である高活性低温合成セメントの合成が可能であることを明らかにし、その水和挙動に関する実験から高活性水和挙動のメカニズムを明らかにした。