高温気相反応による炭化珪素のコーティング

化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition) に関する基礎的研究 (第1報)

河嶋 千尋・瀬 高信雄・中川 順吉

(東京工業大学・工業材料研究所)

4. Silicon Carbide Coatings by Vapor-Phase Reaction at High Temperature

Fundamental Studies on Chemical Vapor Deposition (1)

By

Chihiro KAWASHIMA, Nobuo SETAKA and Junkichi NAKAGAWA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Chemical vapor deposition was studied as early as in the years from 1922 to 1939 as a method of preparing high purity refractory metals and considerable progress in the fundamental studies and practical applications were carried out by Powell, Campbell and Gonser at The Battel Memorial Institute after 1955.

Some achievements of the author's research have been applied already in Japan as a refractory coating for rocket nozzles and protective coating for nuclear graphites. However, chemical vapor deposition is promised to be of greater importance and interest in the future not only as the fundamentals of thermodynamics, crystalline growth but also a practical applications concerning with coating of nuclear fuel particles for fission product retention, epitaxially coated semi-conductor and whisker.

We have studied β -SiC coating by vapor-phase reaction of volatile silicon tetrachloride, toluen and hydrogen used as carrier gas which were induced onto the of surface graphite substrate heated by induction furnace. The composition of deposited layer was examined and identified mainly by X-ray powder diffraction analysis method.

The experiment was carried out under the conditions at the ratio of SiCl_4 and C_7H_8 varied between 1.3:1 and 5.0:1, the graphite substrate heated at the temperature ranging from 1200° to 1500°C and at the flow rate of 1400 ml. per min.

The results obtained are summarized as follows;

- 1) It was found that massive vapor deposited coatings of beta silicon carbide were obtained already under proper control of conditions on graphite substrates at the temperature of about 1200°C.
- 2) Good adherent and metal-free β -SiC coating can be deposited at 1400° to 1450°C from a mixture of $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$, in which the $\text{SiCl}_4 : \text{C}_7\text{H}_8$ ratio was maintained between 3.5:1 and 2.5:1. The layer tended to become more coarsely crystalline at the temperature up to 1450°C and the coating layers applied below 1350°C were consisted of the mixture of β -SiC and Si.
- 3) At the temperature of 1400°C, the rate of deposition of metal-free β -SiC coating layers was about 3.7 μ per min.

[Received Apr. 4, 1966]

1. は し が き

化学蒸着法は在来の真空蒸着法 (sputtering) としてよく知られている物理的蒸着法と異なり、高温での気相反応、たとえば揮発性の金属ハロゲン化合物、金属の有機化合物、炭化水素化合物などの熱分解、水素還元および置換反応によって各種の基材 (金属、黒鉛その他) の表面に高融点金属、炭化物、硼化物、珪化物、窒化物などの蒸着層を形成させるものである。

一般にはこの方法を “Gas Plating”, “Vapor Plating”

また、単に “Vapor Deposition” とも呼んでいるが、前記の物理的蒸着と区別するために 1962 年には J. Blocher, J. Oxley ら¹⁾によって “Chemical Vapor Deposition” の名称を正式の学術用語として使用することが提案されている。

また、最近ではこの新しい技術は各種基材の表面における金属あるいは非金属材料のコーティングのみならず気相から結晶を成長させるとき配向性をもった単結晶の成長、すなわちエピタキシャル成長 (Epitaxial growth)

を利用した各種の元素および化合物などの蒸着皮膜による半導体の製造にも用いられるようになった。

著者らが本研究¹⁰⁾に着手するに至った端緒は、地球観測年ロケットノズルの耐熱コーティングとして着手されたもので、実験室用の小型の化学蒸着装置を試作し、固体燃料によるロケット噴射ノズル(黒鉛基材)の表面に炭化珪素の被覆を施して炭素および黒鉛のもっとも大きな欠点とされている高温での耐酸化性、耐蝕性および耐摩性などの向上を図ることを目的としたものである。

最近のアメリカではセラミック核燃料の表面処理法としての新しい応用も見い出され、これに関する幾多の報文が発表されている。とくに化学蒸着法でセラミック核燃料(UO_2 , UC, ZrC, PuO_2 など)の表面に Al_2O_3 , SiC および熱分解黒鉛 (pyrolytic graphite) のガス不透過性耐熱皮膜を施し、高速中性子の照射による際の fission products の発生に対する防護の目的などにも利用されている。

一般に化学蒸着法を利用した黒鉛基材に対する炭化珪素の被覆は、(1) シリコンのハロゲン化合物をガス状態で、高温に保持した黒鉛基材の周囲に導入し、熱分解、水素還元あるいは基材からの炭素の拡散を利用して行なう方法、(2) シリコンのハロゲン化合物とハイドロカーボンとの混合気体を反応ガスとして用い、気相反応によって加熱された黒鉛の表面に直接、炭化珪素を析出する方法などがある。

前者ではその析出速度は炭化珪素の皮膜を通して行なわれる炭素の拡散速度によって左右される。しかし、後者は直接炭化珪素を析出するため、析出速度が速く、また、蒸着条件の設定が容易であるなどの利点がある。

黒鉛基材の表面に炭化珪素を被覆する研究は今世紀の始めごろ、すでに Pring, Fielding ら²⁾によって $\text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用い、 $1700^\circ\sim 2400^\circ\text{C}$ に保持した黒鉛のフィラメントの表面に炭化珪素を析出する研究を試み、その先駆をなした Powell, Campbell, Gonser^{3), 4)} は $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用い、また、Kendall⁵⁾ は同様な反応ガスにより、最近では Moreton⁶⁾ は $\text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2$ 系の混合ガスを用いて加熱した黒鉛の表面に炭化珪素の被覆を実施している。Blocher ら⁷⁾ は $\text{SiI}_4\text{-SiBr}_4\text{-H}_2$ 系の反応ガスを用いて実験を行ない、炭化珪素のみによるコーティングの安定領域を求め、単一組成のハロゲン化合物を用いる場合よりも蒸着条件が容易となり、その析出速度を早めることができることなどを報告している。

これらの化学蒸着法によるコーティングの機構はかなり複雑で、原料として用いる反応ガスのモル比、基材の加熱温度(反応温度)、蒸着時間などの諸条件によって析出結晶相、析出速度など結晶の成長条件に著しい影響をおよぼすが、わが国ではこれまでそれらの詳細について

はほとんど系統的な研究がなされていない有様である。

本研究では反応ガスの原料として四塩化珪素、トルエンを、また、キャリアガスとして水素を用いて黒鉛基材の表面に炭化珪素のコーティングを施す場合の反応ガスのモル比、反応温度および蒸着時間などの諸条件が析出結晶相におよぼす影響を調べ、高温気相反応による炭化珪素($\beta\text{-SiC}$)皮膜の生成の安定領域を設定し、耐熱コーティング(refractory coating)の実際の工業的応用に関する基礎資料を提供した。

2. 化学蒸着装置

著者らが試作した実験装置は図-1 に示すように、キャリアガスの精製部分、反応ガス発生部分ならびに高周波誘導加熱による反応炉とから構成されている。

実験用の反応ガスについてはシリコンの臭化物、沃化物、塩化物などがあるがそのうち臭化物、沃化物などは市販品として入手困難で、高価であるので工業的の原料としては適当でない。これに較べて四塩化珪素は高純度の原料が比較的容易に入手でき、しかも他のものに較べて安価であるので、本研究では主としてこれを採用し、ハイドロカーボンとしては、メタン、プロパン、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどいづれでもよいが、本実験ではとくにトルエンを用いることとした。

さらに、この実験のように閉管方式の場合の一般に四塩化珪素、トルエンの蒸気を水素ガスにのせて輸送するのであるが、その場合水素ガスを気泡として溶液中に吹込む方法と、これらの溶液の表面を通過させる方法とがある。前者の方法は水素ガスの流量の変動が反応ガスのモル比に著しく影響し、蒸着後の表面の粗さは水素ガスと反応ガスの成分比に大きく関係するので、平滑な蒸着面を得るためには $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8/\text{H}_2$ の濃度を数%以下に押さえる必要がある。また、前者の方法を採用する場合には上記の条件を満たすために、四塩化珪素の恒温槽を零度以下に保持する必要があるので、著者らの研究では主として後者の方法を採用することとした。

反応ガスのモル比の制御方法として(1)四塩化珪素、

Fig. 1. Schematic diagram of silicon carbide deposition apparatus.

Fig. 2. Furnace and sample holder.

トルエンなどの溶液を充填した容器の恒温槽を同一温度とし、キャリアガスの流量を変化させる方法、(2) キャリヤガスの流量を一定とし、恒温槽の温度を变化する方法、(3) 両者を併用した方法などがあるが、本実験では、(2) の方法を用いて反応ガスのモル比の制御を行った。

試料の支持は図-2 に示すような黒鉛質の試料支持台を作り、高周波コイルならびに石英管の中心部に設置できるように設計し、基材の温度は石英管の端の覗き窓から光温度計によって蒸着面の温度を直接に測定した。

3. 実験結果

著者らの研究には、黒鉛基材として日本カーボン製の EG-5、 $24\phi \times 10$ mm の平板を用い、試料の作製は次の組成範囲の下で蒸着を行なった。すなわち反応ガスのモル比 $\text{SiCl}_4/\text{C}_7\text{H}_8=5.0\sim 1.3$ 、 SiCl_4 の濃度 $4.3 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-4}$ mol/min、キャリアガスの流量 700 cc/min、 C_7H_8 の濃度 $1.4 \times 10^{-4} \sim 0.67 \times 10^{-4}$ mol/min、キャリアガスの流量 700 cc/min、反応温度は $1200^\circ \sim 1500^\circ \text{C}$ 、蒸着時間は 5~60 分、なお、反応管に導入する水素ガスの流量は 1400 cc/min に一定してそれぞれ実験を行なった。

3.1 結晶の析出速度

炭化珪素結晶の析出速度は蒸着前後の重量差、ならび

Fig. 3. Deposition rate as a function of $\text{SiCl}_4/\text{C}_7\text{H}_8$ mole ratio at 1400°C .

- a) SiCl_4 concentration of 4.3×10^{-4} mol/min.
b) 3.4×10^{-4} mol/min.

に蒸着面に対して直角に切断した試料について蒸着層の厚さを反射顕微鏡で実測した。

図-3 は結晶の析出速度におよぼす反応ガスのモル比の影響を示したものである。 SiCl_4 の濃度は $4.3 \times$

10^{-4} mol/min, 3.4×10^{-4} mol/min の 2 種類とし、黒鉛基材の温度は 1400°C 、蒸着時間 15 分間一定として、反応ガスのモル比を変えて行なった場合の実験結果である。

この結果によると炭化珪素の析出速度はいずれの場合にも反応ガスのモル比が減少するとともに、次第に増加し、モル比 3.0 付近で極大値を示し、以後モル比の減少とともに漸次低下する傾向にあることを見出した。

それらのうち、極大値を示した蒸着条件としては、反応温度 1400°C 、反応ガスのモル比 3.0、 SiCl_4 の濃度 4.3×10^{-4} mol/min、 C_7H_8 の濃度 1.4×10^{-4} mol/min の下で得られた析出速度は $3.7 \mu/\text{min}$ であった。この値は J. Blocher が $\text{SiI}_4 + \text{SiBr}_4 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用いて黒鉛基材の表面に炭化珪素のコーティングを試みた実験において得た析出速度 $0.4 \mu/\text{min}$ の 10 倍程度の速い析出速度であることが判明した。

Fig. 4. Deposition rate as a function of temperature.

図-4 は結晶の析出速度におよぼす反応温度の影響を示したものである。反応ガスのモル比 5.0 (SiCl_4 3.4×10^{-4} mol/min, C_7H_8 0.67×10^{-4} mol/min), 3.5 (SiCl_4 4.3×10^{-4} mol/min, C_7H_8 1.23×10^{-4} mol/min), 2.5 (SiCl_4 3.4×10^{-4} mol/min, C_7H_8 1.35×10^{-4} mol/min) の 3 種類を用い、蒸着時間は 15 分間とし反応温度を变化した場合の結果である。いずれの場合においても反応温度の上昇とともに析出速度は増加するが、 1400°C 付近から飽和の傾向を示したが、モル比 5.0 の場合は 1400°C 以上でやや減少する。

図-5、6 には重量変化におよぼす反応時間の影響について示した。図-5 は反応ガスのモル比 3.5 (SiCl_4 4.3×10^{-4} mol/min), (C_7H_8 1.23

Fig. 5. Weight change as a function of vapor deposition time.

$\times 10^{-4}$ mol/min), 一定で反応温度 1400°C , 1450°C , 図-6 は 2.5 (SiCl_4 3.4×10^{-4} mol/min, C_7H_8 1.35×10^{-4}

mol/min), 一定で反応温度 1400°C, 1450°C における蒸着時間を変化した場合の実験結果である。反応温度が 1400°C の場合, 重量増加は時間とともにほぼ直線的に増加しているが, 反応温度が 1450°C

以上, 蒸着時間 30 分 Fig. 6. Weight change as a function of vapor deposition time. 以上になると直線性からずれるような傾向を示した。

3.2 X線による観察

前記の条件で黒鉛基材の表面に蒸着した各試料の皮膜に直接X線を照射し, 反応ガスのモル比, 反応温度, 反応時間が析出結晶相におよぼす影響を調べ, 炭化珪素のみによる安定領域を求めたが, 前記の実験条件で蒸着を行なった場合の試料はいずれも等軸晶系の β 型炭化珪素であることが明らかとなった。

図-7 は反応温度 1200°C, 蒸着時間 15 分に一定し, 反応ガスのモル比が 4.7 (SiCl_4 4.3×10^{-4} mol/min, C_7H_8 0.91×10^{-4} mol/min), 3.5 (SiCl_4 4.3×10^{-4} mol/min, C_7H_8 1.23×10^{-4} mol/min), 2.5 (SiCl_4 3.4×10^{-4} mol/min, C_7H_8 1.35×10^{-4} mol/min) の条件でそれぞれ実験した場合の各試料のX線回折像で, すでにこの温度で, β -SiC の結晶が析出するが, β -SiC 以外には金属珪素 (Si) およびカーボンの析出が認められた。

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of vapor deposition layers in the system $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ by heating at 1200°C for 15 minutes.

その結果では金属珪素の回折線の強度はモル比が増加するとともに強くなり, その反面 β -SiC の回折強度は低下し, 反応ガスのモル比が増大するとともに珪素が多量に析出すること, また, 珪素の析出は反応温度が上昇するとともに減少し, 1400°C 以上の温度ではほとんど認められなかったが, モル比が 5.0 以上の場合 1450°C の高温においても珪素が析出する傾向があることなどを見出した。なお, 図-8 はモル比 5.0, 反応温度 1450°C 蒸着時間 30 分の蒸着条件で行なった試料のX線回折図である。

反応ガスとして用いた四塩化珪素 (SiCl_4), トルエン (C_7H_8) の化合物中の珪素とカーボンとがすべて反応に寄与したと仮定するならば, $\text{SiCl}_4 : \text{C}_7\text{H}_8$ のモル比 7 : 1 以上の場合に珪素が析出するはずであるにもかかわらず, この値から低い値のときでも珪素が析出すること, また, 炭素は反応ガスのモル比, 反応温度には関係なく蒸着時間が短い場合にのみ析出する傾向にあることなどがそれぞれ確認された。

図-9, 10 はその一例を示したもので, 反応ガスのモル比 3.2 (SiCl_4 4.3×10^{-4} mol/min, C_7H_8 1.34×10^{-4} mol/min), 反応温度は 1400°C に一定し, 反応時間 5 分, 30 分の条件で蒸着した試料のX線回折図で, これらの実験では蒸着時間が長い場合の試料ではカーボンの析出は認められないが, 蒸着時間が短い場合は図-10 に示すようにカーボンの析出が認められた。

このようにカーボンの析出は反応ガスのモル比, 反応温度に関係なく蒸着時間に影響すること, すなわち蒸着

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of vapor deposition layers in the system $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ at 1450°C for 30 minutes.

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of vapor deposition layers at 1400°C for 5 minutes.

Fig. 10. X-ray diffraction pattern of vapor deposition layers at 1400°C for 30 minutes.

層の厚さに関連があることを暗示するもので、蒸着時間が短い場合、カーボンが析出するのは黒鉛基材からのカーボンの拡散によるものと推測される。

さらに金属珪素は反応ガスのモル比に関係なく、反応温度が 1400°C 以下の蒸着条件の場合に析出するがモル比が 5.0 付近より増大すると 1400°C 以上の温度でも析出することがそれぞれ明らかとなった。

本実験でとくに興味あることは、図-11 に示したようにその蒸着条件によって β -SiC の (111) 面、あるいは (220) 面の回折線が強調され、その蒸着面では結晶が著しい配向性を有していることである。

(a) 1400°C (×50)

(b) 1500°C (×50)

Fig. 12. Optical micro-photographs of the surface of β -SiC coated layers.

Fig. 11. X-ray diffraction pattern of deposition layers (a) at 1450°C for 5 minutes and $\text{SiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ratio of 2.5 (b) at 1450°C for 60 minutes and $\text{SiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ratio of 4.7.

3.3 蒸着面の観察

これらの蒸着面の粗度は反応温度、反応時間、反応ガスのモル比によってもかなり影響される。

図-12, 13 は反応ガスのモル比、反応温度が蒸着面の

(a) 1400°C (×50)

(b) 1500°C (×50)

Fig. 13. Optical micro-photographs of the surface of β -SiC coated layers.

粗度におよぼす影響を示した写真の一例である。図-12 (a), (b) は反応ガスのモル比 3.5, 反応時間 15 分と一定し, 反応温度 1400°C, 1500°C の条件で行なった場合の蒸着面, 図-13 (a), (b) は反応ガスのモル比 2.5, 反応時間 15 分と一定し, 反応温度 1400°C, 1500°C の条件で行なった試料の蒸着面の状況を示した写真である。いずれの場合でも, 反応温度が上昇した場合にはその蒸着面が粗く, また, 反応ガスのモル比が減少した場合には 1400°C では, 反応ガスのモル比の影響はあまり見られないが 1500°C では図に見られるように表面から柱状に顕著に発達した結晶が認められた。

析出結晶の重量増加と蒸着時間との関係において図-5, 6 に見られるように黒鉛基材の温度 1450°C 以上, 蒸着時間が 30 分以上になると, 析出結晶の重量増加が直線の関係から偏倚するのはこの結晶の発達との関連, すなわち, 加熱方式が高周波誘導によっているため, 試料自体の材質的变化 (β -SiC, C) による温度差に起因するためと考えられる。

4. 実験結果の考察

本研究では高温における気相反応, すなわち $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用いて黒鉛基材の表面に炭化珪素をコーティングする場合の反応ガスのモル比, 反応温度, 蒸着時間などの各蒸着条件を検討し, β -SiC の単一成分の析出する安定領域を実験的に求めた。この化学蒸着による β -SiC の生成機構を解明するためには高温における SiCl_4 , C_7H_8 の状態について考察する必要がある。この反応機構についてはまだ十分に解明されていない。

最近, Warschauer⁹⁾ は $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用いて黒鉛基材の表面に SiC を生成する場合, SiCl_4 は水素還元により SiCl_2 を生成

また, 黒鉛基材と H_2 との反応によりメタンを生成

SiCl_2 と CH_4 との反応により SiC を生成することを報告している。

本実験の場合 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 以外にトルエンを加えているので, 当然上記のような反応が同時に起こることが予測される。

Antipin, Sergeer ら⁹⁾ は高温における Si 粉末と塩素ガスとの反応を調べるため, 反応生成物の Cl/Si の比率を実測し, 1000°C においては SiCl_4 が生成され, さらに温度が上昇すると生成物の Cl/Si の比率は徐々に低下し, 1350°C 付近で Cl/Si=2 に漸近し, 1400°C ではほとんど SiCl_2 ($\text{SiCl}_4 + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$) になることを報告している。この温度は先に述べたように金属珪素 (Si) が析

出するか否かの境界温度に対応している。

以上の事実を考え合わせると β -SiC の析出には SiCl_2 の挙動が大きな意味をもっていることが推測されるがこれらの反応機構についてはさらに後日の実験結果をまわって報告することとしたい。

む す び

著者らは高温気相反応, とくに $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$ 系の反応ガスを用いた化学蒸着によって黒鉛基材の表面に耐酸化, 耐蝕性の炭化珪素皮膜の生成について反応ガスのモル比, 反応温度, 蒸着時間などの諸条件が析出相におよぼす影響などについて実験的に調べた結果, 次に示すような結論を得た。

i) 本実験の蒸着条件の下では析出する炭化珪素はすべて等軸晶系の β 型のもので, 反応温度約 1200°C においてすでに β -SiC が析出する事実を見出した。

ii) β -SiC の単一成分による耐熱コーティングの安定領域は, 反応ガスのモル比 3.5~2.5, 反応温度 1400~1450°C, 蒸着時間 15~60 分の範囲にあることがそれぞれ明らかとなった。

なお, セラミックコーティング^{10)~18)} のうちで, もっとも代表的なものとしては, (1) 珪瑯釉焼付けによる耐熱珪瑯, (2) 炎溶射, (3) 化学蒸着などがあげられるが, この化学蒸着法の応用はきわめて広汎で金属または非金属基材の表面に Nb, Mo, Cr, Ni, Ta などの高融点金属, pyrolytic carbon, BN, W をはじめ NbC, SiC, Al_2O_3 , BeO, ZrO_2 , Cr_2O_3 その他酸化物, 炭化物, 窒化物などの混合物による耐熱性の皮膜, 半導体などの製造についての研究が活発に進められている。

なお, この研究は昭和 38 年~39 年文部省科学研究費 (試験研究) 及び東京工業大学協同研究費の補助を得たことを記し, 併せて試料その他の御援助をいただいた日本カーボン (株) に対して心から感謝する次第である。

文 献

- 1) J.M. Blocher, J.H. Oxley, *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, **41**, 2 (1962).
- 2) J.N. Pring, W. Fielding, *J. Chem. Soc.* **95**, 1497 (1909).
- 3) I.E. Campbell, C.F. Powell, D.H. Nowichi, B.W. Gonser, *J. Electrochem. Soc.* **96** [5] 318 (1949).
- 4) C.F. Powell, I.E. Campbell and B.W. Gonser, "Vapor-Plating", John Wiley & Sons, Inc., New York, 158 pp. (1955).
- 5) J.T. Kendall, *J. Chem. Phys.* **21**, 821 (1953).
- 6) R. Moreton, *Special Ceramics* 61 (1964).
- 7) J.M. Blocher, D.P. Leiter, *Battelle Memorial Inst. Rep. No. BMI-1349* (1959).
- 8) D.M. Warschauer, Raytheon Company Rep. AF 19 (604)-6133 (1960).
- 9) P.F. Antipin, V.V. Sergeer, *J. Apply Chem.* **27** [2] 737 (1954).
- 10) 河嶋千尋, 村田順弘, 東大生産技研, 生産研究 **8**, 6 (1956).
- 11) 河嶋千尋, 村田順弘, 窯協 **65** [735] 31~40 (1957); **68**

- C298~C304 (1960).
- 12) 河嶋千尋, 村田順弘, 瀬高信雄, 窯協 66 [12] 281~86 (1958).
- 13) 河嶋千尋, 日本航空学会 8 [77]; 8 [79] (1960).
- 14) 河嶋千尋, 村田順弘, 工化 63 [7] (1960).
- 15) 河嶋千尋, 瀬高信雄, 金属表面技術 14, 8 (1963).
- 16) 河嶋千尋, 瀬高信雄, 第3回窯業基礎討論会講演要旨集 (1965).
- 17) 河嶋千尋, 瀬高信雄, 第10回人工鉱物討論会講演要旨集 (1965).
- 18) 河嶋千尋, 瀬高信雄, 第4回窯業基礎討論会講演要旨集 (1966). (4/4/1966 受付)

ポルトランドセメントおよびその構成鉱物の 水和におよぼすサッカロース, *d*-グリコ ース, デキストリンなどの影響

田中 弘文・村上 恵一・小松 忠明

(東北大学工学部)

5. Influences of Succharose, d-Glucose and Dextrin on the Hydration of Portland Cement and its Clinker Minerals

By

Hirobumi TANAKA, Keiichi MURAKAMI and Tadaaki KOMATSU

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

It has been well known that some carbohydrates have an injurious effect on the hydration of portland cement. Succharose, for example, acts as a retarder when present in low concentrations, but accelerates set (temporarily occurs the flash set in the strict sense of the word) when used at higher concentrations. Moreover, the development of the compressive and bending strength is lowered with the increase of the concentration of succharose, and the hardening of portland cement mortar and concrete are impossible over a few months in such higher concentrations as the flash set happens.

There are many reports about the above mentioned actions of succharose on the hydration of portland cement, but is something to be investigate.

Authors investigated the hydration of portland cement and clinker minerals from several points of view in the presence of succharose, *d*-glucose and dextrin, and obtained the results as following.

- (1) Influences of *d*-glucose on the setting and hardening of portland cement are similar to that of succharose, and dextrin has also slightly similar action to the latters.
- (2) The possible explanation of the flash set, which occur in higher concentrations of succharose, may be that a large amounts of gel-like lime-succharose compound and aluminum hydroxide are produced by chemical reaction between succharose and tricalcium aluminate and occurs "gel set" by sudden coagulation.

The precipitation of insoluble compounds, which may be triline-monosuccharate and higherlime-monosuccharate produced by the reaction between succharose and surface of alite particle and lime in a aq. solution, plays an important role in retarding the development of mechanical strength.

The retarding action of succharose and *d*-glucose etc. on the hydration of alite increase consistently with the increase of its concentrations.

- (3) α -*d*-methylglucosid, which is produced by the reaction of H_3C- with "reducing carbon" group of glucose, does not react with lime, therefore, has only a little effect on the hydration of portland cement clinker minerals in relatively higher concentrations.
- (4) The mechanism of the hydration of alite, with or without carbohydrate, are investigated by the analyzing of the heat liberation curves which were derived from hydration of alite in devised adiabatic calorimeter. The proposed