カルシウム・シリケート化合物の炭酸化反応*

浅野駿吉・釜谷幸典・井上嘉亀

(神戸大学工学部)

On the Carbonation of Calcium Silicate Compounds

By

Shunkichi ASANO, Yukinori KAMATANI and Yoshiki INOUE

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Kōbe University)

The carbonation of calcium silicate compounds constituting hydrated cement was investigated individually. The samples of xonotlite, tobermorite (2 species), C_3S and β - C_2S , synthesized from pure chemicals, were carbonated by 100% CO_2 gas at gas state (gas reaction), or at wet state of added 100% water (liquid reaction). Reaction rates and the fraction of calcite in $CaCO_3$ were determined by X-ray quantitative analysis. Species and degree of crystallinity of the carbonation products were examined by X-ray diffraction method and infra-red absorption method.

The results obtained are as follows:

1) The carbonation of hydrated calcium silicates proceeds rapidly, the rate determining process is a surface reaction. The difference of reactivity between xonotlite produced in higher temperature and tobermorite in lower temperature, and in tobermorites of different crystallinity are observed. The reaction products are $CaCO_3$ and silica gel, and $CaCO_3$ is almost crystalline, the morphologic habit is calcite both in gas reaction and in liquid reaction.

2) The carbonation of anhydrous calcium silicates proceeds more slowly than that of the hydrated compounds, but more rapidly compared to that of anhydrous calcium aluminates. The reactivity of β - C_2S is higher than that of C_3S in the carbonation, but the reverse is in the hydration. This fact is seen significant to resolve a reaction mechanism in the carbonation. The special feature of $CaCO_3$ produced in the reaction of the anhydrous compounds is distinguished from that of the hydrated compounds, that is predominant of amorphous and different morphologic habit.

[Received January 11, 1971]

1. 緒 言

前報¹⁾で水酸化カルシウムの炭酸化反応について検討した際、反応方法としてガス反応と液反応を用いると、両者では反応機構や生成物が相違することを明らかにした。また簡易な固体反応速度式を提案し、これを実験結果に適用して得た定数 n の値は律速過程を定量的に示すことをのべた。この結論は他の水和セメント成分の炭酸化反応にも適用されるので、本研究においてもこれらの点を考慮して反応の解析を行なった。

本研究では水和セメントの構成成分のうち、代表的なカルシウム・シリケート水和物および無水物を純薬合成したものについて、個々に炭酸化反応を解明し、その反応の特徴を明らかにする。

カルシウム・シリケート化合物の生成条件、構造、性質についての研究は、これまで数多くなされ総括もされ

ている^{2),3)}。水和物はポルトランド・セメント中の水硬性成分の C_3S および β - C_2S の水和、混合セメント水和時の水酸化カルシウムと珪酸のポゾラン反応により生成し、セメントの硬化機能に寄与している。水和物の種類は普通の養生ではトベルモライト、高压高温の養生ではゾノトライトが主要なものである。水和物の炭酸化はその物性に種々の影響があるが、例えば強度は水和物の種類によって増大または減少することが報告されている^{4),5)}。しかし水和物の反応の速さや生成物については詳しく検討されていない。

無水物はポルトランド・セメントに重要な水硬性成分として C_3S および β - C_2S が含まれるが、水和セメント中にも未水和成分として存在する。これまでに水和セメントの炭酸化において無水物の反応が進む事実をのべた報告⁶⁾はあるが、無水物個々の炭酸化反応についてはほとんど知られていない。また、無水物の水和および炭

*「水和セメント構成化合物の炭酸化反応」(第2報)

Table 1. Conditions of synthesis and properties of hydrated calcium silicate samples.

Species	Raw materials CaO/SiO ₂ (mole)	Hydrothermal synthesis			Properties		References
		Press. (atm)	Temp. (°C)	Duration (hr)	Shape (m)	Mean radius (μ)	
Xonotlite	1.0	40~50	249~263	45	needle(2)	0.1	
Tobermorite(1)	1.5	4.0~4.5	143~147	48	thin plate(1)	0.1	C-S-H(I)*
Tobermorite(2)	1.0	4.0~4.5	143~147	90	thin plate(1)	0.1	11 Å tobermorite*

* approximate from X-ray diffraction pattern

1) xonotlite (×3,200)

2) tobermorite(1) (×8,000)

3) tobermorite(2) (×2,800)

Fig. 1. Electron micrograph of hydrated calcium silicate samples.

酸化における反応性の比較は、炭酸塩の反応機構の解明につながり興味ある問題であるが、これまでこのような検討もされていない。本研究ではこれらの点を若干明らかにしたのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

水和物のゾノトライトおよびトベルモライト2種は水酸化カルシウム（試薬特級）、シリカ・ゲル（試薬1級）および脱炭酸水を混合し、オートクレーブ中で一定の飽和水蒸気圧下に水熱合成し、生成物を乳鉢ですり潰し、風ふるい機により粒度をそろえた。炭酸化実験に用いる試料は純度、粒子の形状および大きさをX線回折および電子顕微鏡により確認してある。各試料の合成条件および性状を表-1に、また電顕写真を図-1に示す。

無水物の C_3S および $\beta-C_2S$ は純薬合成したものを乳鉢ですり潰し、風ふるい機にかけて粒度をそろえた。各試料の合成条件および性状を表-2に、また電顕写真を図-2に示す。

2.2 炭酸化反応

前報でのべた炭酸化方法に準じ、ガス反応と液反応によった。反応装置は前報のものを

そのまま用いる。ガス反応は乾燥試料に 100% CO_2 ガス（湿度 80%）、液反応は 100% 量の脱炭酸水を混じ

Table 2. Conditions of synthesis and properties of anhydrous calcium silicate samples.

Species	Raw materials CaO/SiO ₂ (mole)	Synthesis		Properties	
		Temp. (°C)	Duration (hr)	Shape (m)	Mean radius (μ)
C_3S	3.0	1450~1500	23	grain(3)	1.0
$\beta-C_2S$	2.0*	1450~1500	15	irreg. cryst.(3)	1.0

* added less than 1% of Cr_2O_3 1) C_3S (×3,800) 2) $\beta-C_2S$ (×3,800)

Fig. 2. Electron micrograph of anhydrous calcium silicate samples.

た試料に 100% CO_2 ガス (湿度 100%) を反応させた。温度は 20°C。

2.3 反応率および結晶質炭酸カルシウム (カルサイト) 生成率

試料残留量およびカルサイト生成量は X 線回折 (粉末法) による定量を行ない、定時間法で測定した。使用する回折線の種類 ($2\theta(\text{Cu K}\alpha)$) はゾノトライト 32.8, トベルモライト (1) 30.4, トベルモライト (2) 7.6, カルサイト 48.4, MgO (内部標準物質) 62.3 である。装置は理学電機 (株) の自記 X 線回折装置 (ガイガーフレックス D-1 型) である。

反応率は試料の残留量から反応した量を求め、初めの量に対する比 (α) で表わした。カルサイト生成率はカルサイト量を相当する試料量に換算し、初めの試料量に対する比で表わした。反応率とカルサイト生成率の差は非晶質炭酸カルシウムの生成率を示す。

2.4 炭酸化生成物の検討

結晶質生成物は X 線回折により同定した。非晶質生成物は赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤法) の結果から検討した。装置は日本分光工業 (株) 赤外線自記分光光度計 (IR-S 型) である。

2.5 反応速度式および速度の表示方法

前報¹⁾ で提案した反応速度式および速度の表示方法を

本研究においても用いる。速度式は次の通りである。

$$[r_0\{1-(1-\alpha)^{1/m}\}]^{n+1} = (n+1)\bar{K}t \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 r_0 : はじめの粒子半径 [μ], α : 反応率, m : 試料の形状定数, n : 律速過程を示す定数, t : 反応時間 [hr], $\bar{K}$: 速度定数 [μ^{n+1}/hr].

律速過程は n 値により次のように与えられる。すなわち、 $n=0$ は表面反応律速, $n=1$ は定常の反応層拡散律速, $n>1$ は非定常の反応層拡散律速である。

前報でのべたように、この式を実験結果に適用して得られる定数 n および速度定数 $\bar{K}$ の値の大小は反応の進行の遅速を予測させるので、各反応につきこれらの値を求め反応速度の表示とした。そのうち n 値は律速過程を定量的に示すもので、反応の進行は主としてこの値にもとづいて論じた。

なお本実験の試料の m 値は、その形状から、ゾノトライトでは 2, トベルモライトでは 1, C_3S および $\beta\text{-C}_2\text{S}$ では 3 とする。

3. 実験結果

3.1 反応率とカルサイト生成率

ゾノトライトの炭酸化反応をガス反応および液反応で行なった場合、反応率およびカルサイト生成率と反応時間の関係は 図-3 のようになる。また反応の律速過程を

Fig. 3. Reaction ratio (α) vs. reaction time (t) (1) and fraction of calcite in CaCO_3 vs. reaction time (2) in the carbonation of xonotlite.

* Range of reaction ratio (%) applied for n
Fig. 4. $1-(1-\alpha)^{1/2}$ vs. t in the carbonation of xonotlite as shown in Fig. 3.

Fig. 5. Reaction ratio vs. reaction time (1) and fraction of calcite in CaCO_3 vs. reaction time (2) in the carbonation of tobermorites.

示す $1-(1-\alpha)^{1/2}$ と t の関係は図-4の通りである。その結果、ガス反応では、速度式(1)の n 値は 0.07 で、反応層の拡散抵抗は小さく表面反応律速である。液反応では、反応率約 65% まで n 値は 0 で表面反応律速、以後の n 値は 0.99 で定常の反応層拡散が律速する。

ゾノトライトの反応で生成する炭酸カルシウムは、図-3(a)にみるように主として結晶質(カルサイト)であって、非晶質は少ない。また液反応はガス反応に比べ、初期において結晶質が多い。

トベルモライト(1)およびトベルモライト(2)のガス反応の場合、反応率およびカルサイト生成率と反応時間の関係は図-5の通りである。また律速過程は α と t の関係で示され、図-6のようになる。トベルモライト(1)およびトベルモライト(2)の反応では n 値はともに 0 で、表面反応律速を示す。しかし、トベルモライト(1)はトベルモライト(2)に比べ、速度定数 $\bar{K}$ の値は大きく、表面反応が速い。

図-5(a)に示すようにトベルモライトの反応でも炭

Fig. 6. α vs. t in the carbonation of tobermorite (1) and (2) as shown in Fig. 5.

Fig. 7. Reaction ratio vs. reaction time in the gas reaction (1) and in the liquid reaction (2) for carbonation of C_3S and $\beta-C_2S$.

* rough estimated value
Fig. 8. $1-(1-\alpha)^{1/2}$ vs. t in the gas reaction (1) and in the liquid reaction (2) for carbonation of C_3S and $\beta-C_2S$ as shown in Fig. 7.

酸カルシウムは結晶質(カルサイト)を主とするが、ゾノトライトに比べ、やや非晶質が多い。またトベルモライト(1)はトベルモライト(2)に比べ、初期において非晶質が多い。

C_3S および $\beta-C_2S$ についてガス反応および液反応を行なった結果、反応率の時間的経過は図-7の通りである。また $1-(1-\alpha)^{1/2}$ と t の関係は図-8のようになる。 C_3S のガス反応では、反応率約 63% まで n 値は 0.48、その後は 5.77 となる。液反応は反応率約 65% まで 0、その後は 1.25 となる。 $\beta-C_2S$ のガス反応では、反応率約 77% まで n 値は 0.06、その後は 0.60 となる。液反応は反応率約 74% まで 0、その後は 1.08 となる。その結果、 C_3S および $\beta-C_2S$ の反応は水和物の反応に比べるとおそいが、かなり速く進むこと、 $\beta-C_2S$ の反応は一般に C_3S より速いこと、および液反応はガス反応に比べ速いことがわかる。その反応進行については n 値の示す律速過程から説明できる。

3.2 X線回折

炭酸化試料中の結晶質生成物をX線回折により同定した。ゾノトライト、トベルモライト(1)およびトベルモライト(2)の原料とそのガス反応および液反応試料の代表的なX線回折図は図-9の通りである。その結果、いずれも炭酸化試料中の結晶質生成物は炭酸カルシウムで、その結晶型はカルサイトであって、一般に回折

C : Calcite none : Original

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of products in the carbonation of hydrated calcium silicates.

A : Aragonite V : Vaterite C : Calcite none : Original

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of products in the carbonation of anhydrous calcium silicates.

線の強度が強く生成量が多いことを示している。また液反応はガス反応に比べて結晶質の生成量が多い傾向にある。

C₃S および β-C₂S の原料と、それぞれのガス反応および液反応試料の代表的な X 線回折図は 図-10 の通りである。その結果、C₃S および β-C₂S の炭酸化では水和物の反応に比べ、結晶質炭酸カルシウムの生成量が少なく、多量の非晶質を生じていることがわかる。また結晶質はガス反応の場合、C₃S から多量のアラゴナイトと少量のバテライトを生じるが、β-C₂S からはバテライトのみを生じる。これらは 28 日の反応でもカルサイトを生成しない。液反応の場合はいずれもカルサイトだけとなる。

3.3 赤外線吸収 (IR) スペクトル

Fig. 11. Infrared absorption spectra of products in the carbonation of hydrated calcium silicates.

X線回折で明らかにできない非晶質生成物について、IR スペクトル測定結果から検討した。

ゾノトライトおよびトベルモライトの原料と、そのガス反応および液反応試料の代表的な IR スペクトル図は図-11 の通りである。ゾノトライトのガス反応試料の $715, 875, 1,430 \text{ cm}^{-1}$ の吸収はカルサイトの吸収にほぼ一致するので、非晶質の炭酸カルシウムの生成は少ない。また $795, 955, 1,085, 1,180 \text{ cm}^{-1}$ の吸収はシリカ・ゲルの吸収⁷⁾に相当するので、非晶質の水和珪酸を生成していることが確かである。液反応試料ではいっそう反応が進み、カルサイトと水和珪酸ゲルの吸収が顕著となっている。

トベルモライト (1) のガス反応試料では、炭酸カルシウムに相当する吸収はカルサイトにほぼ一致するが、 $1,430 \text{ cm}^{-1}$ 附近の吸収はかなりブロードになることから非晶質の生成が推定される。また水和珪酸ゲルの吸収がゾノトライトの反応と同様に認められる。液反応では、前記の非晶質炭酸カルシウムの吸収は生じないで、カルサイトの吸収を示している。

4. 考 察

4.1 カルシウム・シリケート水和物の炭酸化反応

4.1.1 反応速度 カルシウム・シリケート水和物の炭酸化反応は、化合物中の Ca^{2+} イオンと珪酸基の結合が CO_2 ガスの作用により切断され、炭酸カルシウムと水和珪酸を生じる反応で、その反応式を簡略に示すと次のようになる。

反応形式は共存する水分量に左右され、水分が少ない場合は水分の触媒作用により水和物と CO_2 ガスの反応が起り、水分が多い場合は CO_2 ガスは炭酸 (H_2CO_3) となって反応するものと思われる。

反応の進行は Jander タイプの速度式が適用され、生じた反応層の性質が重要に関係し律速過程を決定する。すなわち、反応層中の CO_2 拡散の抵抗が小さい場合は主として表面反応律速となるが、抵抗が大きい場合は反応層拡散の過程が律速する。

反応生成物は反応条件によって影響され、炭酸カルシウムの結晶化度や結晶の種類、水和珪酸の結合水量や結晶性を異にする。この反応生成物の性状は反応層の性質を決定する重要な要素と思われる。

実験結果から、ゾノトライトおよびトベルモライトのガス反応では、図-4 (a) および図-6 (a), (b) に示したように、 n 値からみて反応の全般を通じ表面反応律速の過程をとり反応が速いことがわかる。すなわち、反応層は常に porous で CO_2 拡散の抵抗が著しく小さい。このような反応層の性質は生成する炭酸カルシウムの性状が密接に関係するものと思われる。図-3 (a) および図-5 (a), (b) の炭酸カルシウムの結晶化度の結果によれば、いずれも炭酸カルシウムは始めから結晶質 (カルサイト) を主体とするが、また反応の進行にしたがい起る非晶質の結晶化はほとんど進まない。したがって反応層は porous な性質を持続すると考えられる。

一方ゾノトライトおよびトベルモライトの液反応では、反応の進行はガス反応と異なり、始め速いが後に著しくおそくなる。トベルモライトについては反応が速い

Table 3. Rate constant $\bar{K}$ in the carbonation of calcium silicates.

Gas reaction					Liquid reaction				
Species	State	Conc. of CO ₂ (%)	Temp. (°C)	$\bar{K}$ (Range)* (μ^{n+1}/hr) (%)	Species	Water quantity (%)	Conc. of CO ₂ (%)	Temp. (°C)	$\bar{K}$ (Range)* (μ^{n+1}/hr) (%)
Xonotlite	Dry	100	20	1.23×10^{-3}	Xonotlite	100	100	20	$\begin{cases} 5.80 \times 10^{-3} (<65) \\ 1.70 \times 10^{-4} (>65) \end{cases}$
Tobermorite(1)	"	"	"	4.48×10^{-2}	Tobermorite(1)	"	"	"	—
Tobermorite(2)	"	"	"	5.52×10^{-3}	Tobermorite(2)	"	"	"	—
C ₃ S	"	"	"	$\begin{cases} 7.46 \times 10^{-4} (<63) \\ 2.07 \times 10^{-7} (>63) \end{cases}$	C ₃ S	"	"	"	$\begin{cases} 6.71 \times 10^{-3} (<65) \\ 1.14 \times 10^{-3} (>65) \end{cases}$
β -C ₂ S	"	"	"	$\begin{cases} 1.85 \times 10^{-3} (<77) \\ 9.95 \times 10^{-4} (>77) \end{cases}$	β -C ₂ S	"	"	"	$\begin{cases} 6.41 \times 10^{-3} (<74) \\ 1.53 \times 10^{-3} (>74) \end{cases}$

* Range of reaction ratio (%) applied for $\bar{K}$

ため定量的な結果は得られなかったが、ゾノトライトの反応は図-4 (b) にみる通り、始め表面反応律速で進むが、途中より定常の反応層拡散律速となる。始めの速い反応は表-3 の速度定数 $\bar{K}$ の値からみて、ガス反応よりも反応が容易に起るものと思われるが、詳細について検討していない。後の拡散律速の過程は図-3 (b) の結果から、液反応では非晶質の再溶解をともなう炭酸カルシウムの結晶化が進み、反応層の拡散抵抗を増すため生じるものと思われる。液反応における同様な律速過程の変化は前報¹⁾ の水酸化カルシウムの炭酸化反応においてもみられた。なおガス反応および液反応における炭酸カルシウムの形態とその生成条件について、同様な結果をNickel⁸⁾ および Towe⁹⁾ により報告されている。

4.1.2 ゾノトライトと 11 Å トベルモライトの反応性の比較 ゾノトライトと 11 Å トベルモライトのガス反応は、前述したようにともに表面反応律速であるが、その反応の速さには明らかに差がみられる。固体反応速度式の式 (1) によれば、速度定数 $\bar{K}$ の値は一般に反応層拡散の容易さを表わすが、表面反応律速の場合は表面反応の容易さ、すなわち化合物の反応性を表わすと考えることができる。表-3 の速度定数 $\bar{K}$ の値はゾノトライトの方が 11 Å トベルモライトより小さく、その反応性は小であると推察される。

前述したように炭酸化においては、化合物中の Ca²⁺ イオンと珪酸基の結合が CO₂ ガスの作用により切断されるので、その結合の強さは反応性に密接に関係するも

のと思われるが、現在のセメント化学はこの結合の強さについて適切な説明を与えていない。

ゾノトライトおよび 11 Å トベルモライトは水熱法により合成されるが、その生成条件は異なり、ゾノトライトが飽和水蒸気圧下の 150°~400°C の範囲で生成するのに対し、11 Å トベルモライトはそれより低い 110°~140°C において生成する²⁾。その結果、表-4 の単位格子や密度からわかるように、ゾノトライトは 11 Å トベルモライトよりも緻密な構造をとり、そのため反応性が小さいと考えられる。

4.1.3 トベルモライトの結晶性と反応 トベルモライトは構造の似た種々の化合物があり、結晶性によって結晶質、半結晶質 (semicrystalline) および非晶質に分類されている²⁾。さきに水和セメントの水和状態と炭酸化反応の関係を検討した際、水和生成物のトベルモライトの反応はその結晶性によって著しく異なることを知った¹⁰⁾。本研究では結晶性の異なる 2 種のトベルモライトの炭酸化反応を検討しており、その結果から結晶性の相違が反応におよぼす影響を考察する。用いた試料は X 線回折によると、トベルモライト (1) は C-S-H (I) に近い半結晶質、トベルモライト (2) は 11 Å トベルモライトに近い結晶質である。

図-6 に示した 2 種のトベルモライトのガス反応は、いずれも表面反応律速であるが、反応はトベルモライト (1) の方がトベルモライト (2) よりも速い。これは速度定数 $\bar{K}$ の値からみて、両者の反応性に差があるため

Table 4. Crystallographic data of calcium silicate compounds²⁾.

Compound	Tricalcium silicate (Ca ₃ SiO ₅)	β -Dicalcium silicate (β -Ca ₂ SiO ₄)	Xonotlite (Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂)	11 Å Tobermorite (Ca ₆ (Si ₆ O ₁₈ H ₂) ₄ ·4H ₂ O)	C-S-H(I) (0.8-1.5 CaO·SiO ₂ ·0.5-2.5 H ₂ O)
Unit cell	triclinic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
	$a=12.915 \text{ \AA}$	$a=5.514 \text{ \AA}$	$a=17.10 \text{ \AA}$	$a=11.24 \text{ \AA}$	$a=11.2 \text{ \AA}$
	$b=7.104 \text{ \AA}$	$b=6.757 \text{ \AA}$	$b=7.34 \text{ \AA}$	$b=7.30 \text{ \AA}$	$b=7.3 \text{ \AA}$
	$c=25.096 \text{ \AA}$	$c=11.197 \text{ \AA}$	$c=14.06 \text{ \AA}$	$c=22.6 \text{ \AA}$	$c=9\sim 14 \text{ \AA}$
	$\alpha=90^\circ$ $\beta=89.8^\circ$ $\gamma=89.8^\circ$	$\beta=123.98^\circ$			
Z	18	4	4	4	10 Ca
D	3.12~3.25	3.28	2.7	2.42~2.46	2.0~2.2

Z: number of units of formula in the cell

と思われる。表-4 の単位格子や密度の値から、半結晶質は結晶質に比べ構造が不整になっているため、反応性にとむと考えられる。また 図-5 にみる通り、生成する炭酸カルシウムはトベルモライト (1) の方に非晶質が多いことも速い反応によるものと思われる。

非晶質トベルモライトは常温養生のポルトランド・セメント養生物中に多量生成する。本研究ではその反応について直接検討していないが、これまでの実験結果¹⁰⁾から、非晶質は半結晶質よりもさらに反応性にとみ、炭酸化が速いことは明らかである。

4.2 カルシウム・シリケート無水物の炭酸化反応

4.2.1 反応速度

ポルトランド・セメントに含まれる C_3S および $\beta-C_2S$ は、通常不純物を混入して固溶体を形成しており、その条件によって結晶の性状を異にする²⁾。したがって C_3S および $\beta-C_2S$ の炭酸化反応の進行は、その生成条件によって相違することが予想される。本研究では純薬合成した C_3S および $\beta-C_2S$ の各一種のみにつき炭酸化反応を検討したが、各化合物の反応の特徴はほぼとらえているものと思われる。

C_3S および $\beta-C_2S$ の炭酸化反応にも、前述した化学反応式の式 (2) を与えることができる。その反応の進行は固体反応速度式の式 (1) にしたがって、生成する反応層の性質によって律速過程が決定される。

実験結果によれば、 C_3S のガス反応では 図-8 (a) に示すように、反応は始め表面反応律速であるが、反応が進むとともに反応層の CO_2 拡散の抵抗を増し、途中で反応層拡散律速に変わる。また拡散の比抵抗——単位体積当りの抵抗——の変化にともない、拡散過程は定常拡散から非定常拡散に変わり、反応の進行は著しくおそくなる。この反応層の性質は前述した水和物の反応と同様、炭酸カルシウムの性状と密接な関係があると思われる。すなわち、図-10 (a) にみるように C_3S のガス反応では、生成する炭酸カルシウムは始め非晶質を主とするが、後に結晶質のアラゴナイトに変化しており、反応層の性質も次第に変わると考えられる。

一方、図-8 (a) に示した C_3S の液反応では、ガス反応に比べ表面反応律速の過程が長く、また拡散律速過程の抵抗の増加が少ないため、反応の進行が速い。炭酸カルシウムは 図-10 (a) にみる通り結晶質が多く、その結晶型はカルサイトであって、反応層の性質は水和物の液反応の場合と似ているため反応の進行は速いと考えられる。

$\beta-C_2S$ の反応についても、図-8 (b) に示すガス反応および液反応において、 C_3S と同様の反応経過をたどり、表面反応律速とそれに続く反応層拡散律速の過程をとることがわかる。

しかし $\beta-C_2S$ の反応は明らかに C_3S に比べ進行が

速い。これは反応層の拡散抵抗の増加が比較的小さいためと思われる。このような反応層の成因について次のように考えることができる。いま 表-4 の C_3S の密度 3.18 および $\beta-C_2S$ 3.28 を用い、反応にともなう容積変化がないとして、結合する CO_2 量に相当する重量増加を考慮したものを反応層の密度とすると、 C_3S では 5.03、 $\beta-C_2S$ では 4.95 となる。炭酸カルシウムや水和珪酸ゲルの生成による容積増加が若干あるとしても、反応層の緻密さの増加は $\beta-C_2S$ の方が小さいと思われる。その拡散抵抗の増加も小さい。このことはまた 図-10 (a), (b) の結果から、生成する結晶質炭酸カルシウムが C_3S では密度の大きいアラゴナイト ($D=2.93$) であるのに対し、 $\beta-C_2S$ では密度の小さいベタライト ($D=2.65$) を生じる事実によっても明らかであろう。

4.2.2 C_3S と $\beta-C_2S$ の反応性の比較

炭酸化における C_3S および $\beta-C_2S$ の反応性は、各反応の表面反応律速の過程について求めた速度定数 $\bar{K}$ の値 (表-3) から推測されるが、その結果反応は $\beta-C_2S$ の方が C_3S よりやや大であるがあまり差はない。

一方、 C_3S および $\beta-C_2S$ の水和反応における反応性についてはこれまでに検討されており²⁾、 C_3S の反応性は $\beta-C_2S$ に比べると著しく大きいことが知られている。

このように C_3S と $\beta-C_2S$ の反応性が炭酸化と水和において相違する事実は、炭酸化機構を解明するうえに重要な手掛りを与えるものと思われる。炭酸化時の CO_2 ガスの反応は共存水分により促進されるが、無水物の反応におけるこの水分の作用機構を考察すると次のようになる。もし水分がまず無水物に作用して水和物を生じ、これに CO_2 ガスが反応するものとすれば、水和物の炭酸化は前述したように速い反応であるから、水和反応がこの場合の律速過程になる。したがって炭酸化の反応性は水和の反応性と似たものになるはずであるが、事実はこれに反している。すなわち水分の作用は上記と異なり、水和物の反応におけるものと同様であると考えられる。同じ結論は後報¹¹⁾でのべるカルシウム・アルミネート無水物の炭酸化反応においても得られている。

5. 総 括

本研究では水和セメントの構成成分のうち、代表的なカルシウム・シリケート水和物および無水物について、個々に炭酸化反応を検討し、その反応の特徴を明らかにした。炭酸化の方法はガス反応および液反応を用い、各反応に速度式を適用して律速過程を明らかにし、また反応生成物の種類、性状を検討した。得られた結論は次の通りである。

カルシウム・シリケート水和物の反応は一般に反応の

進行が速く、反応層の性質からみて、主として表面反応が律速することがわかる。高温生成型のゾノトライトと低温生成型のトベルモライト、結晶性の異なるトベルモライトの間に反応性の相違がみられ、反応の進行を異にする。反応生成物は炭酸カルシウムと水和珪酸ゲルである。炭酸カルシウムは水和物の反応では結晶質を主とすることが特徴で、その結晶型はガス反応、液反応ともカルサイトである。

カルシウム・シリケート無水物の反応は水和物に比べると進行が著しくおそいが、カルシウム・アルミネート無水物よりかなり速い。その律速過程は反応層の性質の変化にともない反応層拡散が主体となる。 C_3S と β - C_2S の反応性は水和において著しく異なるが、炭酸化においてはあまり差がない。この事実は炭酸化反応の機構解明に重要な意義をもつものと思われる。無水物の反応では、生成する炭酸カルシウムは非晶質が多いのが特徴で、この非晶質の結晶化による反応層の性質の変化が律速過程に影響するものと思われる。結晶質はガス反応の場合、 C_3S ではアラゴナイト、 β - C_2S ではパテライトを生じるが、液反応ではともにカルサイトを生じる。

謝辞 本研究を行なうに当たり、試料を提供され、また種々御教示を賜った八幡化学工業(株)の関係各位に対し深く感謝します。

文 献

- 1) 浅野駿吉, 杉田達三, 山際康暎, 井上嘉亀, 窯協 79 [3] 14-23 (1971).
- 2) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cement, Vol. 1 and 2", Academic Press, London and New York (1964).
- 3) 須藤儀一, 窯協 69 [11] 23-34 (1961).
- 4) Yu.M. Butt, O.N. Gracheva, L.N. Rashkovich, A. A. Maier, D.M. Kheiser, "Doklady Mezhd. Konf. po Izuchen. Avtoktavn. Materialov i ikh Primeneniy v Stroitel'stve", Leningrad 1959, 97-102; CA 56 11202 (1962).
- 5) I.N. Rashkovich, *Stroit. Materialy* 8[6] 31-3 (1962); CA 57 10783 (1962).
- 6) G.J. Verbeck, "Special Technical Publication No. 205, ASTM" (1958).
- 7) H.A. Benesi, A.C. Jones, *Phys. Chem.* 63 179 (1959).
- 8) H.J. Nickel, H.K. Henisch, *J. Electrochem.* 116 [9] 1258-60 (1969).
- 9) K.W. Towe, P.G. Malone, *Nature* 226 348-9 (1970).
- 10) 井上嘉亀, 浅野駿吉, "セメント技術年報 XX" 80-5 (1966).
- 11) 浅野駿吉, 窯協 投稿中. [1/11/1971 受付]