イオン交換樹脂を含む懸濁水への難溶性無機化合物の溶解 (第8報)

—— ケイ酸三石灰の水和生成物 ——

西野 忠・桜井 正

武蔵工業大学無機化学研究室, 158 東京都世田谷区玉堤 1-28

Dissolution of Sparingly Soluble Inorganic Compound in Aqueous Suspension Containing Ion Exchange Resin (Part 8)

—— Hydration Products of Tricalcium Silicate (Ca_3SiO_5) ——

Tadashi NISHINO and Tadashi SAKURAI

Laboratory of Inorganic Materials, Musashi Institute of Technology, 1-28, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158

[Received April 21, 1993; Accepted August 18, 1993]

A strongly acidic ion exchange resin, H-R, is a novel dissolution agent for sparingly soluble inorganic materials in aqueous media. The dissolution proceeds by cation exchange reaction between H-R and dissolved ion of minute quantities, which promotes further dissociation tendency of the material to achieve complete dissolution. In this study, the dissolution processes of the fully and the immature hydration products of C_3S in the presence of H-R were followed by the methods of the ion exchange titration,⁶⁾ chemical analysis and calorimetric measurement. The fully and the immature hydration products were obtained by stirring C_3S aqueous suspensions at 80°C for 3 days and 25°C for one night, respectively. The obtained results are summarized as follows; (1) Complete hydration is achieved by stirring C_3S suspension ($W/S=10$) at 80°C for only few hours giving a mixture of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and afwillite ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$). Addition of H-R into an aqueous suspension containing the mixture results in consecutive dissolution of both compounds accompanying distinct variations in pH, specific conductivity and calorimetric thermogram. Preferential reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H-R is due to higher solubility in H_2O remaining afwillite, which is dissolved by further addition of H-R. The heat of dissolution of afwillite in H-R suspension at 25°C is measured to be 273.7 kJ/mol. (2) The degree of hydration and the amount of formed $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of C_3S suspension hydrated for one night are estimated to be about 60% and 0.75 mol/ C_3S -mol, respectively, by analyzing the results obtained by the ion exchange titration and the calorimetric measurement carried out by a small addition of H-R.

Key-words : Calorimetric measurement, Dissolution, Ion exchange, Ion exchange resin, Hydration of tricalcium silicate, Afwillite

1. 緒 言

Ca_3SiO_5 (以下, C_3S と略^{*1)})はセメント (本報では普通ポルトランドセメント, OPC で代表される市販セメントを指す) の主要構成鉱物 alite の主成分であるため, C_3S を対象とした水和機構の研究が多数見られる。しかしなが

ら, これまで多くの研究が行われてきたにもかかわらず, 水和機構の全容は解明されていないようである。例えば, Taylor らは近年におけるセメント化学の研究報告を総括し, セメント化学の基礎となる $\text{C}_3\text{S} \sim \text{H}_2\text{O}$ 系で起きる不均一反応に関して, 未解明で残されている現象13項目を挙げているが¹⁾, その大半は上記系の界面で形成される水和物の組成や構造に関するものである。

著者らは先に水素型強酸性イオン交換樹脂 (H-R と略) を含む懸濁水でかくはんすることにより, セメントが常温で容易に溶解する事実^{*2)}を主として溶出液の化学的分析を基に報告した²⁾。この溶解は, 水中に微量溶存する陽イオン (主に Ca^{2+}) と H-R との間に起きる陽イオン交換が駆動力となり解離平衡を右行させることで進むものと考えられる。従来の鉱酸を用いる溶解と異なり, H-R を用いる本溶解法では極めて温和な条件下で溶解が進行するためシリケートイオン構造の破壊も少なく³⁾, セメント水和物の一つである $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に対して優先的に反応する⁴⁾特性を有することがこれまでの研究結果から判明した。

先の市販セメント, セメント鉱物ならびにセメント水和物の H-R による溶解熱測定に引き続き⁵⁾, 本研究では, H-R による溶解法を C_3S の水和完結試料及び一夜水和した試料に適用して溶解過程を追跡する目的で行ったものである。H-R による試料の溶解過程は主としてマイクロカロリメータを用いて得られた熱量, 半値幅の変化, バッチ法溶解における溶出液の化学分析, H-R の連続供給下における pH, 電気伝導度 (比電導度, κ で表し単位は mS/cm) の変化を測定するイオン交換滴定⁶⁾などで検討した。

2. 実 験

2.1 試料と H-R

試料には合成 C_3S ⁵⁾を主に用い, OPC (日本セメント協

^{*1} セメント化学の化合物表示方式を採用した ($\text{C} : \text{CaO}$, $\text{S} : \text{SiO}_2$, $\text{H} : \text{H}_2\text{O}$)

^{*2} C_3S や $\text{CA}(\text{CaAl}_2\text{O}_4)$ の水和物を H-R で処理すると最終的にそれぞれ, 無定形 SiO_2 , gibbsite (AH_3) が不溶物として残ることから厳密には「分解」が適当と考えられるが「溶解」と表現する。

会提供²⁾のほか、高純度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (奥多摩工業, M-超特) も適宜使用した。また, H-R には前報⁵⁾と同様, MCI gel (三菱化成製) を精製後, 50°C で乾燥した交換容量 4.6 meq/g の樹脂を用いた。2.3 節のイオン交換滴定法で用いる H-R は室町化学製のムロマック (400 メッシュ全通の湿潤樹脂で交換容量は 1.6 meq/g) である。

2.2 C_3S の水和完結とアフィライトの分離

$\text{C}_3\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 系ペーストや懸濁水の水和完結には長期間を要し, これを短時間で完結するためにボールミル内での処理がある⁷⁾。これに対し本報では, ボトル内でかくはん処理することにより短時間に水和が完了し, アフィライト ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 以下 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ と略) と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を与えることが判明したので ((1) 式参照), 水/固相 (W/S) 比 = 10 の懸濁水を約 80°C でかくはん処理する方法を採った。還流冷却管を付したガラス製容器中 (系内は窒素ガス置換) で懸濁水を 3 日間かくはん処理した後, 全体を凍結乾燥して粉末試料を作製した。得られた試料は X 線回折結果により $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 2 相からなることが確認された。この試料の TG-DTA 測定 (N_2 中, $5^\circ\text{C}/\text{min}$) では 2 段階の減量が, 吸熱ピーク 330°C , 471°C に対応し, それぞれ $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水に基づく。この試料から共存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を除き $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ を得た。すなわち, 2 相からなる粉末 6 g を含む懸濁水をかくはん下, $\text{pH}=10.0$, $\kappa=1.5 \text{ mS/cm}$ に至るまで 0.05 N HCl を徐々に滴下して減圧濾過する。更に脱 CO_2 純水 (約 3 l) で洗浄を繰り返しながら共存する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を溶出, 除去した。これを 30°C で真空乾燥したものは X 線的に純粋な $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ で $10 \times 2 \mu\text{m}$ の棒状形状を主体とした塊状結晶からなり, その 43.71 mg の熱分析曲線は 329°C の吸熱ピーク, 16.2% (理論値; 15.8%) の減量を示した。

2.3 イオン交換滴定 (IET)

イオン交換滴定法とは, H-R の連続供給下における pH , κ の変化を追跡する方法⁶⁾で, 特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含む溶液や懸濁水への H-R 供給では陽イオン交換に基づく OH^- 濃度の減少が κ 値の直線的低下を伴い定量的な議論が可能となる。ここでは, 定速 (500 rpm) でかくはんしている試料 (溶液又は $W/S=250$ の懸濁水) に, 800 rpm でかくはん中の H-R 懸濁水 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H-R}$ 重量比 = 7.5) をマイクロフィダーポンプ (Gilson 社製) で定速滴下しながら pH , κ を 1 分間隔で記録した。 κ 測定は分散系専用の電極 CGT511B (東亜電波製) を用いた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液 (75 ml) 及びこれに 200 mg の BaSO_4 粉末を加えた懸濁水の IET 曲線の形状が同じであることから, 分散粒子の影響は無視できる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液への H-R 供給は κ の直線的降下をもたらす, 当量点で pH ドロップを示す。マイクロフィダーポンプのドラム回転速度を “100” (ほぼ 1 滴/6 秒の滴下速度に当たる) とし, 所定量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液を中和するに要する所要時間と H-R の交換容量から, H-R 供給速度は 15 mg/min (0.07 mmol/min) と推算された。IET はすべて窒素雰囲気中で行った。

2.4 熱量測定

装置にはマルチマイクロカロリーメータ (東京理工) を用いた。一夜かくはんされた C_3S 試料懸濁水に H-R を投下して熱量を測定する場合を例に挙げ概説する。左右対称的に配置された試料側 (S), 対照側 (R) にはそれぞれの反応容器 (セル) 上部にセットされた 4 個ずつの円筒状容器がかくはん棒の周囲に固定され, ゴム膜シールされたこれら容器には化学天秤で秤取された H-R が保持されている。セルはステンレス製で C_3S 試料 (300 g を精秤) を含む懸濁水 (H_2O ; 15 ml) が所定速度でかくはんされ, 一夜経過後, 針で S, R 側のゴム膜を同時に破裂して (R 側には通常 $15 \text{ ml H}_2\text{O}$ を入れ湿潤熱を補償) セル中に H-R を投下, 反応させる操作を都合 4 回行う。H-R 投入が終了した後, 試料側にセットされた抵抗線 (100 オーム) に V ボルトを t 秒与え (基準熱量), これと各熱曲線の面積 (重量法) の比較から熱量を求めた⁵⁾。測定はすべて 25°C で行い, 記録紙の送り速度は 20 cm/h とした。

得られた反応熱量から 0.1 g H-R 当たりの熱量を算出して比較することとした。以下, 単位熱量 ($\text{J}/0.1 \text{ g H-R}$) と呼ぶ。また, 熱曲線から半値幅 (mm) も計測した。なお, 熱量測定後, 汚液の pH 及び κ 値を測定して参考試料とした。

恒温でかくはん中の C_3S 懸濁水に順次, H-R を投下して得られる情報には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 ~ H-R 反応熱以外に, 共存する固相 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水への溶解, C-S-H と H-R との反応, C_3S 再水和や溶解などに基づく熱量が加算され, これらが単位熱量及び半値幅の変化となって記録される。

2.5 化学分析

一夜水和した C_3S 懸濁水中への H-R 逐次添加における熱量測定 (2.4 節) 結果と対応させ反応過程を考察するため, 2.4 節と同様な条件で処理した汚液につき化学分析を行った (ただし, 分析に要する液量確保のため試料, H_2O , H-R 量をすべて 3 倍とし, かくはんは 30 分を行った)。その処理操作は水和生成物の炭酸化を防ぐためすべて窒素ガスで置換した特製の大型グローブボックス中で行い, 溶存 Ca^{2+} 及び MRS 酸 (モリブデン酸アンモニウムと反応するケイ酸⁸⁾) を分析した。グローブボックスには化学天秤, 乾燥器などのほか, 脱炭酸した純水が貯蔵されすべての溶解操作を行うことができる。

3. 結果と考察

まず, 2.2 節で述べた C_3S の水和完結試料 ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$) ならびにこれより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を除いた $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ に対する H-R 添加による溶解過程を考察し, 反応がほぼ化学量論的に進むことを確認したうえで, 同様な測定を一夜水和した C_3S 懸濁試料に適用し, 水和により生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量を試みた。

3.1 水和完結試料の H-R による溶解

Kantro らは水和促進を目的としてボールミル内混合を行い, $W/\text{C}_3\text{S}=9$ 懸濁水の 48 時間処理により原料の C_3S が消失し, $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を与えることを報告して

いる⁷⁾。水和促進が C_3S 粒を被覆する水和物の連続的脱離によるものとしているが、より高温での処理も水和促進に効果的である。著者らは窒素雰囲気中、 $W/C_3S=10$ を $80^\circ C$ でガラス製ボトル内で1時間~20間かくはんしたところ、1時間処理後には僅少量の C_3S の残留を X 線的に認めたが、5時間以上の処理では中間相を与えることなく水和が完了することを確認した ((1)式)。

ここで $80^\circ C$ 、3 日間のボトル内水和処理後、凍結乾燥して得られた試料 300 mg につき得られた IET 曲線を図 1 に示す。図中、(A)、(B) はそれぞれ $Ca(OH)_2$ 過飽和溶液¹⁾、飽和溶液の同条件下で得た IET 曲線で、(A) 溶液は $W/C_3S=10$ 懸濁水を 4.5 時間かくはんした汙液である。これら $Ca(OH)_2$ 溶液への H-R 連続添加は勾配が等しい κ の直線的減少をもたらす最低 κ_{min} (0.02~0.03 mS/cm) 点では当量点に当たり pH ドロップを伴う。

図 1 に見られる 2 段階の pH 変化は H-R が $Ca(OH)_2$ 、 $C_3S_2H_3$ に対し選択的に反応したことを示し、① H-R 供給開始後、130 分までは $Ca(OH)_2 \sim H-R$ 反応が先行し pH は 12~13 に留まり、この間 κ 値は直線的に低下して $Ca(OH)_2$ が消失し、② その後の懸濁水の pH は 10 付近、 κ 値は 0.3~0.4 mS/cm を示し、265 分付近で $C_3S_2H_3$ は溶解により消失し、pH は 3.0 に急激に低下する。

さて、水和試料 (300 mg) 中の $Ca(OH)_2$ (118 mg; 1.59 mmol) 及び $C_3S_2H_3$ (182 mg; 0.53 mmol) との反応に要する H-R (1.6 meq/g) 量はともに等しく (1.99 g), IET における H-R 供給速度が 15 mg/min (2.3 節) であることから、両反応に要する H-R 供給時間はともにほぼ 133 分と推算される。これは、図 1 のそれぞれ 130、135 分の実測値にほぼ近く、両者が段階的に反応したことを示している。

Fig. 1. Ion exchange titration (IET) curves of fully hydrated product of C_3S (a mixture of $Ca(OH)_2$ and afwillite) and $Ca(OH)_2$ solution for comparison.

(A) $Ca(OH)_2$ supersaturated solution (28.3 mM) obtained by stirring C_3S suspension ($W/C_3S=10$) for 4.5h.

(B) $Ca(OH)_2$ saturated solution (22.5 mM).

次にマイクロカロリメータを用い $25^\circ C$ における C_3S 水和完結試料への H-R 添加時における熱量測定結果について述べる。282 mg の試料を含む懸濁水 (H_2O ; 15 ml) をかくはん (300 rpm) しながら、等量の H-R (4.6 meq/g) を 50~450 mg にわたって 4 回ずつ投下したときに得られた発熱曲線から単位熱量 (J/0.1 g H-R)、半値幅 (mm) を求めた。得られた結果の内、数例を棒グラフで図 2 [A] に、また累積 H-R 添加量に対する累積発熱量 (kJ) ならびに熱量測定後の汙液の pH、 κ 値の変化 (図 1 に対応) の関係を図 2 [B] に示す。

(1) 式より、282 mg 試料中には、 $C_3S_2H_3$ 、 $Ca(OH)_2$ がそれぞれ 171 mg、111 mg 含まれ、これらはともに 652 mg ずつの H-R と反応することが推算される。両者の反応の分岐点は図 2 [A] に見られる 200 mg H-R の第 3 投 (合計 600 mg) に近く、続く第 4 投では単位熱量の減少、半値幅の増大をもたらす、 $Ca(OH)_2$ が消失して $C_3S_2H_3 \sim H-R$ 反応に移行したことを示す。そして、各 350 mg、450 mg ずつの H-R 投下では単位熱量は漸減し、半値幅は急速に増大する傾向を示し (450 mg H-R 第 4 投では $C_3S_2H_3$ がすでに溶けてなくなり熱応答はない)、 $C_3S_2H_3$

Fig. 2. Calorimetric measurement results obtained by successive additions of four portions of H-R into the fully hydrated products of C_3S showing the consecutive reaction process of $Ca(OH)_2$ and afwillite with H-R.

の溶解過程に当たる。そして、例えば4回にわたる350 mg H-R 投下後の懸濁水は汙過速度が極めて遅く、汙紙上の残さはやや丸みをした無定形シリカからなることがEPMA 結果とともに確認された。 $C_3S_2H_3$ の H-R による溶解は液相へのシリカゲル放出を促して粘性が増し(汉過速度の低下)、 $C_3S_2H_3$ 粉体の水に対する溶解速度は更に低下して半値幅の増大要因となる。これらと比較するため同様な条件下で、 $C_3S_2H_3$ のみを含む懸濁水に100 mg H-R を4回投下した結果も併示した。これより単位熱量は23~25 J/0.1 g H-R と変動が小さいが、水への溶解速度が $Ca(OH)_2$ に比べて遅いため半値幅は漸増の傾向を示す。

以上の結果は、図2 [B]に示す累積発熱量~累積 H-R 添加量関係から定量的な議論が可能となる。H-R 添加量を増していくと溶解熱量は650 mg H-R 付近で屈折する(a_1)~(a_2)の2直線からなり、初期(a_1)が $Ca(OH)_2$ ~H-R、後期(a_2)が $C_3S_2H_3$ ~H-R の反応に対応することが理解され、その倍の1300 mg H-R 添加(理論値; 1304 mg)では累積発熱量は飽和し試料が完全に溶解したことを示す。この結果とほぼ対応して熱量測定後の汉液の pH, κ 値も2段階に変化し図1の形状に類似することが分かる。

図2 [A]にも一部示したが、精製した $C_3S_2H_3$ の H-R による溶解熱量(25°C)を測定したところ、過剰量の H-R を含む懸濁水に100 mg 間隔で100~400 mg の試料を投下した発生熱量と供試量との間には直線関係が得られ273.7 kJ/mol と算出された。この値は OPC などに見られたと同様⁵⁾、シリカの溶解などを含むフッ酸-硝酸溶解法による $C_3S_2H_3$ の溶解熱量(592.4 kJ/mol)⁷⁾に比べかなり下回る。

これより算出される単位熱量は21.0 J/0.1 g H-R となり $Ca(OH)_2$ のそれ(26.4 J/0.1 g H-R)に比べ小さく、図2の累積発熱量が650 mg H-R を境として勾配の異なる2直線からなることを裏付ける。事実、171 mg の $C_3S_2H_3$ のみへの H-R 添加で求められた累積発熱量の変化は図2 [B]に併示したように、その勾配は(a_2)のそれとほぼ等しい直線となった*³。

以上、H-R による溶解には選択性があり $C_3S_2H_3$ に比べ $Ca(OH)_2$ との反応が優先することが判明した。ここで、化合物 A, B に対する H-R の選択的反応性の理由について若干考察する。H-R との反応は溶存イオンとの陽イオン交換で進むため、A, B を含む溶液に H-R を加えた時の反応優先性は H-R との反応熱(kJ/mol)に依存する。例えば、ともに発熱的に反応する NaOH(56.4) と NaCl(2.6) との混合溶液の IET 曲線は、 κ 値に関し2直線が交叉する V 字型となる。これは反応熱の大きい NaOH~H-R 反応がまず起こり (OH^- 濃度減少による κ

値の低下)、続いて NaCl~H-R 反応(放出塩酸に基づく H^+ 濃度増大による κ 値の上昇)に引き継がれるためである。同様な κ 値の V 字型変化はともに発熱的に反応する $Ca(OH)_2$ (115)、セッコウ(9.1)⁹⁾の溶液にも観測された(括弧内数字は測定反応熱)。これに対し、難溶性物質 A, B を含む懸濁水の場合では、両化合物の H-R による溶解熱量よりもむしろ、水に対する溶解速度 (dm/dt) に支配される。

$$dm/dt = kA(C_0 - C) \quad (2)$$

溶解速度は(2)式で表されるように、粉末試料の全表面積(A)と溶液濃度の不飽和性(C_0 は飽和濃度、 C は t 時における濃度)の相乗積に比例するが、熱量測定では熱平衡到達までに所定の速度で一夜かくはんしているため、両者の粒子特性(粒径、欠陥など)に大差がない場合では結局、A, B の水に対する溶解度(C_0)の差異が H-R に対する選択的反応性を支配することになる。これが、図1, 2の $Ca(OH)_2$ と $C_3S_2H_3$ に対する H-R の反応選択性として現れたと考えられる。

以上、H-R を用いる溶解法により $Ca(OH)_2$ ~H-R 反応が先行し、 C_3S 水和完結試料を対象とする分離・分析がほぼ定量的に行えることが判明した。この結果を基に以下、 C_3S の初期水和で生成する $Ca(OH)_2$ 量に着目して考察する。

3.2 初期水和試料の H-R による溶解

図1と比較するため、25°Cで一晩かくはん水和した C_3S 懸濁水($W/S=250$)につき同じ条件下で測定した IET 曲線を図3に示す。

ボールミル内水和や先の80°Cでのかくはんとは異なり C_3S 懸濁水を常温で長期間かくはんしても、水和生成物は $Ca(OH)_2$ と低結晶質でかつ、組成が不定の水和ケイ酸カルシウム(C-S-H)を与え、結晶質の $C_3S_2H_3$ は得られない。そして、図1と比較すると、図3の H-R=0(純水)での pH, κ 値がほぼ等しく、H-R 初期添加での κ 値の直線の低下速度もほぼ一致していることから $Ca(OH)_2$ ~H-R 反応が先行していることが分かる。しかし、その後は湾曲した緩やかな曲線に移る。この間が C-S-H~H-R 反応によるものか、緩慢な C_3S の2次水和により少量ずつ生成する $Ca(OH)_2$ との反応によるものか現在の段階では判別しがたい。その後、約200分以降に見られる pH のは

Fig. 3. IET curve of C_3S suspension hydrated for one night.

*³ $Ca(OH)_2$ や $C_3S_2H_3$ の単位熱量に比べ図2ではその値はやや大きい。それは、各 H-R 投下後に順次基準熱量を与えず、4回の H-R 投下後に与えた基準熱量を基に換算したため、特に投下 H-R 量が多いときの測定単位熱量は、熱容量増大のため単位熱量は増加の傾向を示す。

ほぼ直線的な減少は約340分後には急激に低下し、図1と同様、3付近に留まり試料が完全に溶解したことを示す。H-Rの交換容量と供給速度から0~340分の間に添加されたH-R量は5.1 g (8.16 mmol) となり、これが Ca^{2+} とのイオン交換に消費されたとすれば試料中の全Ca量は、4.08 mmolと算出され、供試 C_3S (300 mg) 中の全Ca量 (3.94 mmol) にほぼ近い。これより出発試料 (C_3S) がすべて溶解したことが推定される。そして、200~340分間におけるpHの減少領域を未水和で残留する C_3S のH-Rによる溶解過程とすれば、未水和 C_3S 量が求まり57%の水和率と概算される。この値は一日後のalite懸濁水の水和率(%)が40~60%という報告¹⁰⁾にほぼ近い。以上の結果から、一夜水合と C_3S へのH-R添加ではまず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ~H-R反応が先行し、終期にはH-Rによる溶解熱がより大きい C_3S (464.0 kJ/molの発熱)⁵⁾~H-Rの反応が起こることが判明した。しかしながら、 κ 値の不連続的变化が見られなかったことから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ~、C-S-H~H-R両反応の反応領域を区別して考察することは不可能であった。

そこで、グローブボックス中で一夜かくはん水合した C_3S 懸濁水 (W/S=50) にH-Rを添加するパッチ法溶解を適用し、H-R添加量に対する溶存 Ca^{2+} 及びMRS酸の変化を調べることにした(図4)。

図4では図3で見られたH-R供給に伴う κ 値の変化曲線と同様、0~1.2 g H-R添加における溶存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に基づく Ca^{2+} 濃度の低下は後半ゆるやかな曲線となり、同時に溶存MRS酸はゆるやかに増加する。この両者の増減関係はJenningsが報告した¹¹⁾C-S-H (I)の溶解度曲線 (mM CaO ~ μM SiO_2) に対応し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ~H-R反応と同時にC-S-H~H-R反応の競合がMRS酸の増加を伴ったものと考えられる。その後の1.5 g以上のH-R添加は未水和で残留する C_3S の溶解に消費され、急激な溶存MRS酸の増加と溶存 Ca^{2+} 濃度の低下を伴う。そして、

Fig. 4. Concentrations of Ca^{2+} and molybdate reactive silicic (MRS) acid vs. H-R for C_3S suspension hydrated for one night illustrating the dissolution processes of hydration products and remained C_3S powders.

5~6 g H-R 添加で Ca^{2+} はすべてH-Rに交換吸着され C_3S は消失する (900 mg C_3S を溶解するに要するH-R理論量は5.14 g). 溶解操作はグローブボックス中で30分間のかくはん後、乾燥濾紙で濾過し直ちに分析し、アセトン添加など水合停止を行わなかったため濾過時に C_3S の部分水合が進み後半で約3 mmol/l程度の Ca^{2+} が検出されたものと考えられる。

以上、液相の化学分析によっても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみを定量することはできなかった。そこで図2と同様、カロリーメータを用い一夜水合した C_3S (300 mg) 及びOPC (450 mg) につき投下H-R量、かくはん速度などを変え単位熱量、半値幅の変化を検討した。これら予備実験の結果、C-S-Hとの競合反応を抑え $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応を優先させるためには少量 (50 mg) H-Rの投下を主体とし、より低いかくはん速度 (60 rpm) での反応が好ましいことが判明した。かくはん速度を従来の300 rpmより60 rpmに下げることにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ~H-R反応に基づく半値幅は15 mmから約20 mmに増えるため半値幅の変化がより判別しやすくなる。

そこで、試料側セル (S) には15 ml H_2O +300 mg C_3S を、対照側セル (R) には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液 (15 ml) を入れ60 rpmで一夜かくはんし、所定量のH-Rを投下し熱曲線を記録した。H-R第1投は50 mgから650 mgまで増やし、第2投~第4投をすべて50 mgとした。得られた結果を図5に示す。

一夜かくはん後のセル (S) 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度は23.6 mmol/lと定量され、セル (R) 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液 (22.8 mmol/l) 濃度に比べわずかに高いが15 mlずつの両溶液の濃度はほぼ等しいとみなされる。これら15 ml中の全 Ca^{2+} を交換するに要するH-Rは150 mgと概算され、(S),(R)側セルへ同時に投下する50~150 mgのH-R第1投では熱量は補償され熱変化が観測されないことが予想される。

[B]が一夜水合 C_3S 懸濁水への4回にわたるH-R投下における単位熱量 (上段)、半値幅 (下段) の変化を示したもので、これらとの比較のため[A]には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液15 mlに50 mgずつのH-Rを2回投下した結果 ((R)側セルには15 ml H_2O) を併示した。

先の予想と若干異なり、~150 mgのH-R第1投では熱量は完全に補償されず、わずかに5 mm程度の半値幅をもつ微小な発熱が観測されたが200 mg以上のH-R第1投では半値幅も期待される値に近くなり、(S),(R)側の温度差が反応熱として測定された。そして、H-Rの順次投下による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度の減少が C_3S の2次水合を促し、水合熱が加算されて[A]の単位熱量を上回る結果となった^{*4}。この2次水合と発現に基づく単位熱量の増加傾向はOPC試料の場合にも観測された。

さて、図5の累積H-R投下量が450 mgまでの半値幅

*4 H-R添加に伴う C_3S の2次水合反応の併発により一夜水合物に比べ水和率が増加するが本報で一律に「一夜水合」の表現を用いる。

Fig. 5. Variations in relative exotherm (J/0.1 g H-R) and half width value (mm) with successive additions of four portions of H-R to estimate the amount of formed $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in C_3S suspension hydrated for one night.

[A] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution (15 ml) with reference to 15 ml of H_2O ,

[B] C_3S suspension (300 mg + 15 ml H_2O) hydrated for one night with reference to 15 ml of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution.

Temperature; 25°C, Agitation; 60 rpm.

は一定値 (19 mm) を示し [A] の半値幅に近い。これより、 ~ 450 mg H-R は液相中に溶存する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応に消費されたものと推定され、450 mg 以上の H-R 投下で見られる半値幅の漸増は C-S-H、残留 C_3S との反応によるものと考えた。この H-R 添加量 (450 mg) より一夜水和した C_3S 300 mg (1.31 mmol) の生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は 1.035 mmol と計算され、1 mol の C_3S 当たりの生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は 0.75 mol と概算される。いま、水和反応で生成する C-S-H ゲルを一種と仮定し、 C_3S の水和率を α とすると C_3S の初期水和反応は (3) 式で表される。

水和が完結し $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を与える (1) 式は、(3) 式で $\alpha=1$, $m=0$, $n=2$ に当たる。最近の報告によると¹²⁾ C_3S ペーストで生成する C-S-H の C/S 比は 1.5~2.0 の範囲で、平均値は 1.7 となる。これらの値と先の 0.79 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{C}_3\text{S}$ mol とから水和率 (α) を逆算すると 53~79% (平均値では 61%) となり先の IET 曲線から推算した値 (57%) に近く、上記条件下でのマイクロカロリーメータによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定量法がほぼ妥当な方法であったものと考えられる。今後、室温で C_3S 懸濁水を長期間かくはん水和して $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H から構成される試料を作製し H-R との反応を検討する予定である。

4. まとめ

Ca_3SiO_5 (C_3S) の水和完結試料と H-R との反応をイオン交換滴定、バッチ法溶解後の化学分析ならびにマイクロカロリーメータによる単位熱量と半値幅の測定結果を基に考察し、同様な測定を一夜水和試料にも適用した。以下、得られた結果をまとめる。

(1) $W/\text{C}_3\text{S}=10$ の懸濁水を 80°C で数時間かくはんすることにより水和反応は完結し結晶質の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とアフィ

ライト ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を与える。この試料を含む懸濁水に順次、H-R を加えていくと反応は段階的に進み、まず $\text{Ca}(\text{OH})_2 \sim \text{H-R}$ 反応が先行して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失した後、アフィライト $\sim \text{H-R}$ 反応によりアフィライトが溶け無定形シリカを残留する過程に引き継がれる。

(2) アフィライトの H-R による溶解熱は 273.7 kJ/mol と測定された。

(3) 一夜水和した C_3S の水和率はほぼ 60% 程度と推定される。この間、生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との選択反応を利用して定量を試み、マイクロカロリーメータを用いて低かくはん速度下での少量 H-R 投下を行い単位熱量、半値幅の変化を解析した。その結果、1 mol C_3S 当たりの生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は 0.75 mol と推算された。

(4) 今回の実験条件では C-S-H と H-R との反応領域を確認することはできなかった。

謝 辞 本研究費の一部は、東急建設(株)の共同研究費を充当した。また、OPC 試料はセメント協会研究所から提供して頂いた。ここに記して感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) RILEM Committee 68-MMH, Task group 3, Mater. Construct., 17, 457-68 (1984).
- 2) 西野 忠, セラミックス論文誌, 98, 1267-72 (1990).
- 3) 安江 任, 木寺 淳, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 224, 9-14 (1990).
- 4) 西野 忠, 田中宏一, 石膏と石灰, No. 221, 15-20 (1989).
- 5) 西野 忠, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 958-61 (1993).
- 6) 西野 忠, 石膏と石灰, No. 219, 88-95 (1989).
- 7) D. L. Kantro, S. Brunauer and C. H. Weise, J. Colloid Sci., 14, 363-76 (1959).
- 8) T. Tarutni, Anal. Sci., 5, 245-52 (1989).
- 9) 西野 忠, 石膏と石灰, No. 244, 135-39 (1993).
- 10) L. J. Parrott and D. C. Kiloh, Brit. Ceram. Soc., 35, 41-53 (1984).
- 11) H. M. Jennings, J. Am. Ceram. Soc., 69, 614-18 (1986).
- 12) H. F. W. Taylor, "Chemistry of Cement Hydration", 8th Int. Congr. Chem. Cem., Vol. 1, Rio de Janeiro (1986).