

## 1.1 nm トバモライトの生成に及ぼす出発物質の影響

岡田能彦・井須紀文\*・増田嗣也・石田秀輝\*\*

秩父小野田(株)中央研究所, 285 千葉県佐倉市大作 2-4-2

\*小野田 ALC(株)材料研究所, 488 愛知県尾張旭市下井町下井 2035

\*\*(株)INAX 基礎研究所, 479 愛知県常滑市港町 3-77

## Influence of Starting Materials on the Formation of 1.1-nm-Tobermorite

Yoshihiko OKADA, Norifumi ISU\*, Tsuguya MASUDA and Hideki ISHIDA\*\*

Central Research Laboratory, Chichibu Onoda Cement Corp., 2-4-2, Ohosaku, Sakura-shi, Chiba 285

\*Material Research Laboratory, Onoda ALC Co., Ltd., Shimoi 2035, Shimoi-cho, Owariasahi-shi, Aichi 488

\*\*Basic Research Center, INAX Corp., Minatomachi, 3-77, Tokoname-shi, Aichi 479

[Received July 20, 1994; Accepted September 20, 1994]

The influence of  $\text{SiO}_2$  sources on the formation of 1.1-nm-tobermorite ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) was studied by using quartz, quartz + silicic acid and silicic acid. The mixtures of lime and each  $\text{SiO}_2$  source with the Ca/Si molar ratio of 0.8 were autoclaved at  $180^\circ\text{C}$  for the specified time under saturated steam pressure, and the variation of structure and composition of the products were examined by XRD, analytical-TEM and  $^{29}\text{Si}$  NMR. The reaction proceeds from the formation of calcium silicate gel (C-S-H) as a precursor to the tobermorite formation. The starting mixtures with quartz and quartz + silicic acid yielded tobermorite at the early stage of the reaction. However, the tobermorite formation delayed remarkably, when the silicic acid was used. This is attributable to the difference of the Ca/Si ratio among C-S-H. Tobermorite was easily formed, when the Ca/Si ratio of C-S-H was higher than 0.99. The silicate anion structure of C-S-H was influenced by the  $\text{SiO}_2$  sources. The C-S-H had single chain structure, when quartz was used. On the other hand, the silicic acid yielded further but partly cross linked chain structure and had strongly protonated chain end structure.

**Key-words** : 1.1-nm-tobermorite, C-S-H, Hydrothermal treatment, Ca/Si molar ratio,  $^{29}\text{Si}$  NMR, XRD, Silicate anion

## 1. 緒言

トバモライトはオートクレーブ処理ケイ酸カルシウム材料の重要な鉱物の一つであり、その合成に関してこれまで多くの研究がなされてきた。飽和蒸気圧下では $140^\circ\text{C}$ 以下で安定であり、それ以上の温度ではゾノトライト( $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$ )が安定相となるが、 $170\sim 180^\circ\text{C}$ でも準安定的に合成可能である。この温度、圧力条件下で合成されるトバモライトはすべて1.1 nm トバモライト( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )で二重鎖構造を有することが明らかとなっている<sup>1)~3)</sup>。オートクレーブ処理によるトバモライト生成に及ぼす出発物質(シリカ源)の影響に関してはMitsudaら<sup>4)~6)</sup>によって詳細に検討されており、Ca/Si=0.8、 $180^\circ\text{C}$ 処理条件下で非晶質シリカを用いた場合、

反応は急激に進み、ゲル状ケイ酸カルシウム水和物(以下C-S-H)を生成するが、その後トバモライトへの結晶化は著しく遅いこと、石英を用いた場合では反応初期にCa/Si比の高いC-S-Hが生成し、これが未反応の石英と反応して速やかにトバモライトを生成することを明らかにした。またMitsudaら<sup>3)</sup>は $^{29}\text{Si}$  NMRを用い、生成したトバモライトが石英を用いた場合では低い $Q^2/Q^3$ 比を有し、非晶質シリカでは高いことを明らかにしている。このように、トバモライト前駆体とも言えるC-S-Hの性状の違いがトバモライト生成に影響を与えていると考えられるが、詳細については明らかにされていない。最近、Satoら<sup>7)</sup>は詳細な実験を行い、出発物質に限らず、生成するC-S-Hのケイ酸イオンがCa/Si>1では2量体と短鎖の集合体であり、Ca/Si<1では長鎖と枝分かれ状集合体となり、前者の場合のみトバモライトを生成することができると報告している。しかし、トバモライトの生成に大きな影響を及ぼすと考えられるC-S-HのCa/Si比に関しては、シリックアシッドのみを用いて実験をしており出発物質の影響について明らかにされていない。

本研究は、石英、非晶質シリカ、及びその混合物(石英+非晶質シリカ)を出発物質に用い、トバモライトの生成に及ぼすC-S-Hの影響を、主にその構造と組成変化から明らかにしようとするものである。

## 2. 実験方法

## 2.1 出発原料

CaOにはアルカリ分析用 $\text{CaCO}_3$ (ナカライテスク製)を用いた。また、シリカ源には沈降法にて粒度を $10\ \mu\text{m}$ 以下に調整した石英( $\text{SiO}_2=99.9\%$ )及びアルカリ分析用シリックアシッド(ナカライテスク製, ig. loss=12.5%)を用いた。

これらの出発原料をトバモライトの理論組成であるCa/Siモル比が0.8となるようにCaO/石英(調合A)、CaO/シリックアシッド(調合B)を調製した。また非晶質シリカ原料が多い場合に生成するCa/Siの高いC-S-Hがトバモライトの生成に寄与するかどうかを確認するために、

CaO/シリシクアシッド+石英 (石英:シリシクアシッド (無水物として) =5:8, CaO/シリシクアシッド =1.3), (調合 C) を調製した. なお, いずれの調合原料においても Ca/Si モル比は0.80に設定した.

## 2.2 合成方法

混合試料に水/固体重量比が20となるよう200 mlの水を加え, かくはん混合の後, 内容積300 mlの電磁かくはん型オートクレーブで加熱処理を行った. 加熱処理は180°C, 飽和蒸気圧下で所定の時間 (0.5~32h) 行い, その後室温まで空冷の後, 試料を吸引濾過にて分離し, 60°Cで24h真空乾燥して実験用供試料とした. なお, 180°Cまでの昇温時間は65 minとした.

## 2.3 分析法

供試体は, 粉末 X線回折法 (XRD) にて生成相の同定を行い, ケイ酸イオンの縮合状態を  $^{29}\text{Si}$  NMR (日本電子製, GX-270) を用い MASGD 法及び CPMAS 法により水素イオンの状態も合わせて検討した. 生成物の形態観察及び Ca/Si 組成分析<sup>8)</sup> は EDS (Tracor Northern, TN5500) を装備した透過型電子顕微鏡 (TEM: 日本電子製, JEM 2000FX) を用いて行った. また, 比表面積の変化は  $\text{N}_2$  ガス BET 1 点法 (Quanta Chrome, Monosorb) で行い, 加熱による試料の構造水の飛散を避けるため, サイクリング法<sup>9)</sup>を用いた.

## 3. 結果と考察

### 3.1 生成相

図1に処理時間別の生成相の変化を XRD パターンで示した. 石英を用いた場合, 反応開始 0.5h で既に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は見られず, 原料として加えた CaO の全量が消化され, 石英と反応して C-S-H を生成したことを示している. ただし, 未反応石英が残っていることから生成した C-S-H の Ca/Si モル比はバルク組成の0.8より高いと考えられる. 反応時間とともに石英は減少し, 2h ではほとんど検出されなくなり, これに伴い 1.1 nm に底面反射を有するトバモライトの生成が急激に進行する. 生成したトバモライトの結晶子径<sup>10)</sup>は反応 2h 後で 16.6 nm, 8h 以降で約 18 nm を示し, 生成初期から結晶性の高いトバモライトが生成することが分かる. また, その格子定数<sup>11)</sup>は  $a=1.1260(7)$  nm,  $b=0.7354(6)$  nm,  $c=2.264(3)$  nm (32h 処理試料) で, Megaw と Kelsey<sup>12)</sup>, Hamid<sup>13)</sup> の報告と大きな相違は認められない. なお, 実験範囲内でゾノトライトの生成は認められなかった.

シリシクアシッドを用いた場合, 石英に比べ C-S-H の生成速度は速く, 反応開始後 0.5h で出発物質は共に見られず C-S-H 単相となる. 生成した C-S-H は 0.30 nm ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $2\theta=29.3^\circ$ ), 0.28 nm ( $32.0^\circ$ ), 0.182 nm ( $50.1^\circ$ ) に明瞭なピークを有し, また  $2\theta=8^\circ$  付近にブロードな底面反射が現れ, 石英を用いた場合と大きく異なる回折パターンを示す. これらの反射は Taylor によって示された C-S-H (I)<sup>14)</sup> と良い一致を示す. 反応時間の増加によっても回折パターンの変化はほとんど見られず, 反応初期に生

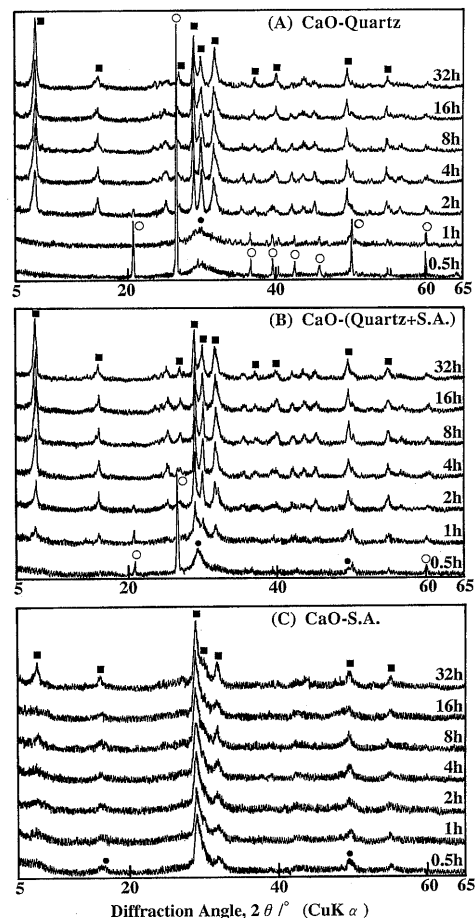


Fig. 1. XRD patterns of specimens formed hydrothermally from different starting materials, and for different reacting time. (A) CaO-quartz, (B) CaO-quartz + silicic acid, (C) CaO-silicic acid.

(○) quartz, (●) C-S-H, (■) tobermorite.

成した C-S-H が大きく変化しないことを示している. 32h 後, 1.13 nm ( $2\theta=7.8^\circ$ ) の底面反射が明瞭になり, また,  $2\theta=29.9^\circ$  にトバモライトの (222) 面と一致するピークが見られ, また TG-DTA においてもトバモライトの特徴である 200°C での吸熱が確認され, 結晶度は低いもののトバモライトが生成していると考えられる. これらの結果はシリシクアシッドを用いることにより, C-S-H の生成速度は速いものの, トバモライトへの結晶化が石英に比べ著しく遅いことを示す. また, C-S-H の回折パターンはトバモライトのものと類似しており, 初期に生成する C-S-H の構造がトバモライトに近いことが考えられる<sup>15)</sup>.

石英+シリシクアシッドを用いた場合, トバモライトの生成は最も早く, 反応 1h 後に明らかに XRD にて検出される. 反応開始 0.5h では,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は見られず, 石英の一部と生成した C-S-H が検出される. その後, この C-S-H と残存石英との反応によりトバモライトが生成するものと考えられる. C-S-H の回折パターンは他の二つの出発物質を用いたときと異なり, その中間的なパターンを示した. トバモライトの結晶子径は反応開始 1h で 17.5 nm, その後反応の進行とともに上昇し, 4h 以後およそ

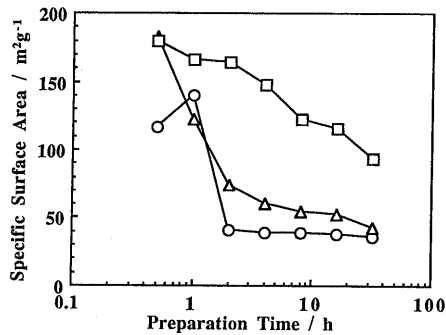


Fig. 2. Variations of the specific surface area as a function of preparation time.

(○) (A) CaO and quartz, (△) (B) CaO and (quartz + silicic acid mixture) and (□) (C) CaO and silicic acid.

19.0 nm で安定した。これらの結果は、石英のみを用いるより迅速に、石英を用いたときとほぼ同程度の結晶度を有するトバモライトが生成していることを示している。なお、格子定数は  $a=1.1272(8)$  nm,  $b=0.7359(8)$  nm,  $c=2.269(3)$  nm で石英を用いたものと大きな相違は見られなかった。

C-S-H はゲル状物質で大きな比表面積を有する。図2にはその変化を示した。石英を用いた場合では、2h で急激な表面積の減少が見られ、その後約  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  でほぼ一定値を示す。これは、生成した C-S-H のほとんどが結晶質のトバモライトに急激に変化する過程を示していると考えられる。

シリシクアシッドを用いた場合 0.5h で、出発物質の全量が C-S-H となり高い比表面積を示す。その後、処理時間とともに表面積は低下するものの、その低下速度は遅くトバモライトの生成が認められる32h 後でも  $94 \text{ m}^2/\text{g}$  を示し、石英の場合に比べ大きな差がある。

石英+シリシクアシッドでは他の出発物質のほぼ中間的な挙動を示し、トバモライトの生成開始した後、石英の消費が終了する 2h まで比較的速い速度で低下した後、微減の状態となり、32h 後では石英を用いたとほぼ同様の  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  を示す。トバモライトの結晶度が石英を用いた場合とほぼ同程度にもかかわらず、2h 以降も継続して表面積が低下するのは、2h 以降も C-S-H を少量含んでいる可能性を示す結果かも知れない。

### 3.2 ケイ酸イオン構造

図3に NMR 測定結果を示した。XRD によりトバモライトと確認された試料はすべて  $Q^1$  (鎖端部ケイ酸イオン),  $Q^2$  (鎖中央部ケイ酸イオン),  $Q^3$  (枝分かれ部ケイ酸イオン) からなっており、トバモライトが 2 重鎖構造を持つことは明らかである。

石英を用いた場合、MASGHD 法では反応 1h 後の試料は  $Q^1, Q^2, Q^4$  からなる。-107 ppm 付近に見られる  $Q^4$  シグナルは CPMAS では見られないことから未反応石英であると考えられ、生成した C-S-H は単鎖の構造を持つものと考えられる。

トバモライトが生成する 2h 後では、MASGHD 法の測

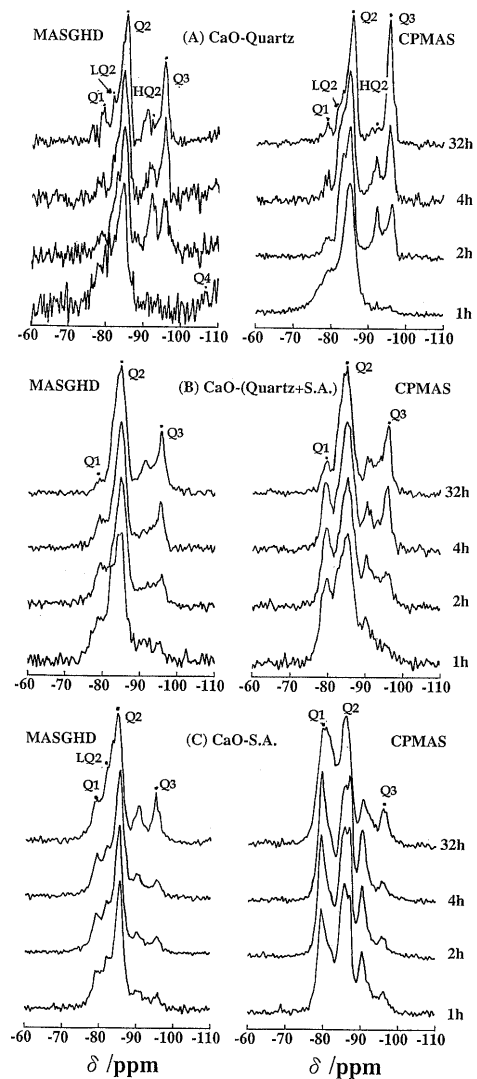


Fig. 3.  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of specimens formed hydrothermally from different starting materials, and for different reacting times. (A) CaO-quartz, (B) CaO-quartz + silicic acid, (C) CaO-silicic acid.

$Q^1$ : -79--80 ppm,  $Q^2$ : -85--87 ppm,  $LQ^2$ : (low- $Q^2$ )-82 ppm,  $HQ^2$ : (high- $Q^2$ )-92 ppm and  $Q^3$ : -95--96 ppm.

定では  $Q^3$  (-96 ppm) の生成が明らかとなる。同時に、 $Q^2$  のシヨルダ一部 (-82 ppm) 及び -92 ppm に新たなシグナルが見られる。CPMAS 測定から明らかのようにこれらはプロトネートされたケイ酸イオンである。MASGHD 法及び CPMAS 法の測定では、-92 ppm のシグナル強度は、合成 2h が最大であり反応の進行とともに強度は低下し、32h ではほとんど見られなくなる。これに伴い  $Q^3$  シグナルは強度を増しシャープなシグナルとなる。これは、-92 ppm のケイ酸イオンが  $Q^3$  へ移行していると考えられる。また、CPMAS 法で顕著であるが、 $Q^3$  は反応の進行とともに強度を増し、低磁場側へ数 ppm シフトしている。これは -92 ppm のプロトネートされたケイ酸イオンよりも水もしくは、-OH とのかかわりが弱いケイ酸イオンが、時間とともに増加していることを示し

ている。

-92 ppm と -82 ppm 付近のシグナルについて Sato と Grutzeck<sup>7)</sup>は、シラノール化したケイ酸イオン (low- $Q^2$  (-82 ppm)) とこれらのシラノールが水素結合したブリッジ部に位置する high- $Q^2$  (-92 ppm) に相当し、水素結合 (シラノールの縮合反応) が完了する最終段階では  $Q^3$  となるものであると報告している。ただし、-92 ppm のシグナルが、 $Q^2$  に属すると考えるべきなのか  $Q^3$  に属すると考えるべきなのかは、判断できないが、本実験においても同じ挙動を示した。

32h 処理では、MASGHD 測定で -90 ppm にシグナルが見られる。これは CPMAS 法では観察されず、プロトネートされていないことを示すが、詳細については不明である。

シリシクアシッドを出発物質とした場合、反応初期の生成物が C-S-H であるにもかかわらず、 $Q^1$ ,  $Q^2$  のほかに  $Q^3$  のシグナルが検出され、石英を用いた場合と異なるケイ酸イオンの構造をもつ C-S-H が生成していることが分かる。この様子は特に CPMAS 法の結果から明らかである。

シリシクアシッドを使用した場合、異なったプロトン情報を含んでいる結果と考えられる比較的にブロードな、あるいは明らかにいくつかのシグナルからなると考えられる多様な  $Q^1$ ,  $Q^2$  及び high- $Q^2$ ,  $Q^3$  からなる C-S-H が生成していると考えられる。また、C-S-H のプロトネートされた  $Q^1$  シグナル強度は強く、また反応 1h で既に  $Q^3$  が見られることにより、多くのプロトンを抱えた 2 量体あるいは比較的短い単鎖構造あるいは一部枝分かれ構造を有し、一部で既に層状構造が形成されている多種のケイ酸イオンから成っていると考えられる。XRD でブロードな底面反射が見られたのはこの結果であろう。

反応時間とともに  $Q^3$  は増加し、層構造の成長が認められるものの、トバモライトの生成が確認される 32h 後でもそのシグナルパターンは反応初期のものと大きく変わらないことから、トバモライトの生成が非常に遅いことを示している。また、反応初期から 4h 程度まで NMR シグナルの強度及びケミカルシフトは、ほとんど変化しないこと、これらのケイ酸イオンが、プロトンとのかかわりを持つ多様な  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  からなるなどの現象から、シリシクアシッドの加水分解過程で形成された  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  からなるケイ酸の集まり (クラスター) と Ca イオンとが反応した C-S-H とも考えられる。しかし、現時点でこれを検証する手段はない。いずれにせよ、石英を用いた場合とケイ酸イオンの挙動は大きく異なることは明らかである。

石英+シリシクアシッドを用いた場合、MASGHD スペクトルには出発物質の違いによる差は見られないが、CPMAS スペクトルでは、その差が明瞭に見られる。反応初期 (1h) では、 $Q^3$  の強度は低く、 $Q^1$  の強度が高い。これは、シリシクアシッドのみを使用した場合と類似している。また、XRD ではトバモライトの生成が認められるが、石英を使用した場合とは類似していない。その後、

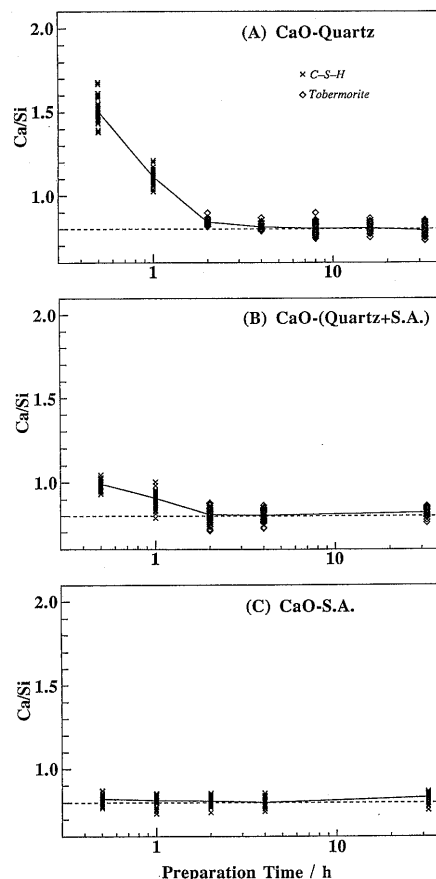


Fig. 4. Variations of Ca/Si molar ratios of specimens formed hydrothermally from different starting materials, and for different reacting time.

(A) CaO-quartz, (B) CaO-quartz + silicic acid, (C) CaO-silicic acid.

(x) C-S-H and (◇) tobermorite.

反応時間とともに  $Q^3$  の強度が増し、 $Q^1$  の強度が低下する石英を用いた場合と同様の挙動を示したが、石英と同じ程度の  $Q^3$  の強度は得られていない。CPMAS によるトバモライトの  $Q^2/Q^1$  の挙動は、シリシクアシッドのみを用いたときと大きく異なり、低い値を示し、石英のみを用いた場合と類似した傾向を示した。

### 3.3 生成物の組成変化

図 4 に生成物の Ca/Si 変化を示した。石英を用いた場合、0.5h で生成する C-S-H の Ca/Si は平均値 1.51 (標準偏差 0.071) と高い値を示し、比較的広い組成範囲を持つ。この C-S-H は反応時間とともに組成範囲を小さくしながら Ca/Si は低下した。これは、反応初期に生成した C-S-H が未反応石英と反応することにより低い Ca/Si を有する C-S-H を生成する結果である。2h でトバモライトを生成するが、その Ca/Si は 0.84 (0.019) とほぼ化学量論的な値を示し、8h 後では、Ca/Si は 0.80 (0.032) となり、化学量論値と一致し平衡状態にある。

シリシクアシッドを用いた場合では、反応開始 0.5h ですべての出発物質が反応し、バルク組成とほぼ同じ Ca/Si を有する C-S-H となる。また組成範囲はそれほど大き

くなく、比較的均一な C-S-H が生成していると言える。それ以後の組成変化はほとんど見られない。

石英+シリシクアシッドを用いた場合では、反応開始 0.5h 後 Ca/Si=0.99(0.027) の C-S-H を生成する。これは出発物質であるシリシクアシッドの全量と石英の約半量が反応したことによる。時間とともに C-S-H は未反応石英と反応し、その Ca/Si を低下される。2h 後に生成したトバモライトの Ca/Si は 0.81(0.042) であり、その後大きく変化しない。

### 3.4 トバモライトの生成メカニズム

トバモライトは石英あるいは石英+シリシクアシッドを出発物質とした場合、容易に合成できるが、シリシクアシッドを用いたときには困難であり、明らかに出発物質の合成に及ぼす影響が認められる。これらの反応で共通していることは、反応初期に C-S-H を生成することである。すなわち、トバモライトは、反応の初期に生成した C-S-H が結晶化したものと考えられる。したがって、出発物質の違いによるトバモライトの生成への影響を考察する場合、出発物質の C-S-H に及ぼす影響を考慮しなければならない。

おのおの生成した C-S-H の Ca/Si 比の変化を考慮すると図 4 から明らかなように反応の初期に Ca/Si=0.99 以上の C-S-H が生成した場合、トバモライトの合成が可能であり、0.8 では困難であることを示している。すなわち、少なくとも Ca/Si=0.99 以上のバルク組成より高い Ca/Si 比を持つ C-S-H が溶液中のケイ酸イオンと反応することによりトバモライトが生成すると考えられる。

また、出発物質の違いにより、C-S-H の構造が異なることは、NMR の結果より明らかである。特に石英を用いた場合、単鎖の構造を持ち、 $Q^2/Q^1=2.1(1h)$  を示すのに対し、シリシクアシッドを用いた場合では  $Q^2/Q^1=3.1\sim 3.2(1\sim 4h)$  を示し、石英に比べ、長い鎖構造を有していることを示している。更に、反応初期に既に枝分かれ構造 ( $Q^3$ ) をある程度形成しており、加えて鎖の端部は強くシラノール化されている。

図 5 には 32h 合成した試料の TEM による形態観察結果を示した。石英を用いた場合では、繊維状の C-S-H が板状のトバモライトに変化していることが明らかであるが、シリシクアシッドでは、C-S-H そのものが、既に繊維状及び一部板状形態を示しており、出発物質により生成物の形態も大きく相違することが分かる。

C-S-H の組成と構造のどちらが有意にトバモライトの生成に影響しているかを明らかにすることは困難である。Grutzeck ら<sup>16)</sup>は Ca/Si が低い場合、長い鎖構造となることを報告しており、また Okada ら<sup>17)</sup>は同様に Ca/Si が低い場合、富シラノールの構造を持つことを報告しており、構造と組成には有意性はなく同時に変化しているように見られる。ただし、これらの報告は出発物質に非晶質シリカのみを使用した結果であり、本結果がこれらの報告と良い一致を示すものの一考を要する。

本実験では石英+シリシクアシッドを用い反応の初期

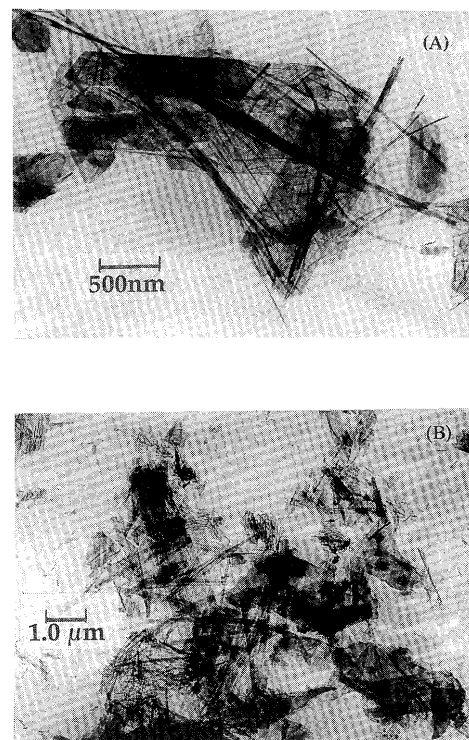


Fig. 5. TEM photographs of products prepared using quartz (A) and silicic acid (B), both reacted for 32h.

に生成した Ca/Si=0.99 の C-S-H からトバモライトを得ている。NMR の結果 (1h) は生成物が多量のプロトネートされた  $Q^1$  を含み、シリシクアシッドを用いたときと同様な傾向を有することを示している。それにもかかわらず、シリシクアシッドを用いたときと異なり、極めて容易にトバモライトを生成している。このことは、ケイ酸イオンの濃度勾配がトバモライトの結晶化に大きな影響を与えていることを示唆している。すなわち、石英系の場合、反応初期に生成した Ca/Si 比の高い C-S-H は未反応シリカとの間に大きなケイ酸イオン濃度勾配がある。一方、シリシクアシッド系の場合には、反応初期にバルク組成と同じ Ca/Si 比の C-S-H を生成するため、ケイ酸イオン濃度勾配はほとんど生じない。

## 4. 結 論

(1) トバモライトは二重鎖構造をもち、出発物質に石英又は石英+シリシクアシッドを用いたときには容易に生成するが、シリシクアシッドのみを用いたときには困難である。

(2) シリシクアシッドを用いた場合、生成の初期からトバモライト組成の Ca/Si=0.8 を示し、反応の進行に伴う組成の変化はほとんどみられない。

(3) トバモライトは C-S-H の結晶化によって生成するが、出発物質の違いによって C-S-H の構造及び形態は大きく異なる。石英を用いた場合、C-S-H は繊維状、単鎖のケイ酸イオンで構成されているが、シリシクアシッドでは、石英に比べ長い鎖を持ち、その一部が層状構造を

有し, 更に端部が強くシラノール化された構造を有する.

(5) C-S-H のトバモライト化には反応の初期に生成する C-S-H の構造と組成 (Ca/Si) は, 出発物質のシリカ源に強く依存している.

#### 文 献

- 1) W. Wieker, A.-R. Grimmer, A. Winkler, M. Magi, M. Tarmak and E. Lippmaa, *Cem. Concr. Res.*, **12**, 333-39 (1982).
- 2) S. Komarneni, R. Roy, D. M. Roy, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, A. A. Bothner-By, J. Dadok and A. S. Chesnick, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4209-14 (1985).
- 3) T. Mitsuda, H. Toraya, Y. Okada and M. Shimoda, "Ceramic Transactions", Vol. 5, Ed. by W. S. Young, G. L. Mcvay and G. E. Pike, Am. Ceram. Soc., Ohio (1989) pp. 206-13.
- 4) C. F. Chan and T. Mitsuda, *Cem. Concr. Res.*, **8**, 135-38 (1978).
- 5) C. F. Chan, M. Sakiyama and T. Mitsuda, *Cem. Concr. Res.*, **8**, 1-5 (1978).
- 6) 延谷宏治, 床次正安, 高橋恒司, 光田 武, 鉱物学雑誌, **14** [特別2号], 172-80 (1980).
- 7) H. Sato and M. Grutzeck, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, **245**, 235-40 (1992).
- 8) T. Mitsuda, M. Sasaki and H. Ishida, "Advances in Autoclaved Aerated Concrete", Ed. by F. H. Wittmann, Balkema, Rotterdam (1992) pp. 19-26.
- 9) J. de D. Lopes-Gonzalez, F. G. Carpenter and V. R. Deitz, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **55**, 11-18 (1955).
- 10) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 192-96 (1988).
- 11) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 440-47 (1986).
- 12) H. D. Megaw and C. H. Kelsey, *Nature*, **177**, 390-91 (1956).
- 13) S. A. Hamid, *Zeit. Krist.*, **154**, 189-98 (1981).
- 14) H. F. W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3682-90 (1950).
- 15) T. Mitsuda, K. Sasaki and H. Ishida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1858-63 (1992).
- 16) M. Grutzeck, A. Benesi and B. Fanning, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 665-68 (1989).
- 17) Y. Okada, H. Ishida and T. Mitsuda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 765-68 (1994).