

論文 加熱に伴うセメント硬化体および珪砂モルタルの鉱物組成の変化が力学的性質へ与える影響に関する基礎的検討

中嶋 達希*1・伊神 竜生*2・丸山 一平*3・五十嵐 豪*4

要旨: セメント硬化体および珪砂を用いたモルタルを対象に、105℃から980℃まで昇温する過程の鉱物組成の変化および加熱後の力学的性質の変化について、加熱 In situ X線回折法、超音波試験、圧縮試験を用いて検討を行った。また、加熱 In situ X線回折法および熱膨張計の結果から空隙量を算出した。その結果、セメント硬化体よりも珪砂を用いたモルタルにおいて980℃時点でのβ-Wollastoniteの質量割合が高くなることを確認した。セメント硬化体の体積当たりの空隙量の増加と、ヤング率および圧縮強度の低下の間に強い負の相関が認められた。

キーワード: 高温加熱、加熱 In situ X線回折法、セメント硬化体、モルタル、ヤング率、圧縮強度、空隙量

1. はじめに

コンクリートが火災などにより熱を受けると、温度の上昇に伴いセメント硬化体内の細孔内の水分が失われ、セメント水和物が分解し収縮を生じる¹⁾。また、骨材においても石英の相転移に伴う膨張が生じるほか、骨材とセメント組織間での熱膨張差によってひび割れを生じるなど²⁾、加熱によってコンクリート全体の物性が変化する。

加熱後におけるコンクリートの化学的変化は、走査型電子顕微鏡や示差熱分析、粉末X線回折法(XRD)などを用いた検討がなされてきた。加熱 In situ X線回折法は加熱中の試験体の回折パターンの測定が可能である。したがって、高温時の鉱物の相転移の測定が可能であることや、降温に伴う再水和の影響を受けないこと、試料採取による変動を受けないといった利点が挙げられる。これまでもセメント化学分野において、加熱 In situ XRDの結果から特定の結晶相の回折ピーク強度を用いた半定量的な分析³⁾は行われてきたが、鉱物組成変化の総合的な定量分析を行った事例は少ない。これは、セメント硬化体にはX線非晶質であることから回折ピークを示さないケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が含まれるためである。

本研究では加熱 In situ X線回折法に内部標準法を適用して、105℃から980℃までの高温加熱を行ったセメント硬化体および珪砂を用いたモルタルの鉱物組成の変化について定量を行った。併せて、高温加熱後に超音波試験および圧縮試験によって力学的性質を測定した。加熱 In situ XRD および熱膨張計の結果を用いて空隙量を算出し、加熱に伴う鉱物組成の変化と空隙量および力学的性質との関係性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料、試験体の作製

本実験は、普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体、および細骨材として粒径0.425 mm以下の珪砂を用いたモルタルを使用した。用いたセメントおよび細骨材について化学組成を表-1に、鉱物組成を表-2に示す。試験体の調合については水セメント比0.55とし、珪砂モルタルの細骨材セメント比は2.39とした。試験体は1辺20 mmの立方体の型枠を用いて作製し、セメント硬化体は材齢3日で、珪砂モルタルは材齢6日で脱型した。脱型後、温度20±1℃で水中養生を行った。

2.2 熱重量分析(TG)

熱重量分析は、SDT 650(TA Instruments社製)を用いて行った。セメント硬化体および珪砂モルタルをそれぞれ材齢33日、28日時点にハンマーで粉砕し24時間以上105℃で乾燥させた。その後、試料を90 μm以下になるまで微粉砕した。試料について、室温から980℃まで昇温速度10℃/min、窒素フロー(100 ml/min)環境下で測定を行った。

2.3 粉末X線回折法(XRD)/定量 Rietveld 解析

(1) In situ XRD

測定は105℃で乾燥後、90 μm以下に微粉砕を行った試料について行った。試料にコランダム(α -Al₂O₃)を内割で10%mass混合し、X線回折装置を用いて構成鉱物を同定した。測定は105℃、400℃、500℃、600℃、980℃について行った。昇温速度:10℃/min、保持時間60 min、窒素フロー(150 ml/min)環境下で測定を行った。事前に105℃乾燥を行っているため、105℃のみ保持時間を15 minとした。測定装置はSmart Lab SE(Rigaku社製)を用

*1 名古屋大学 工学部環境土木・建築学科 学部学生 (学生会員)

*2 名古屋大学 大学院環境学研究科 大学院生 (学生会員)

*3 東京大学 大学院工学系研究科 教授, 名古屋大学 大学院環境学研究科 客員教授, 東北大学 グリーン未来創造機構 客員教授・博士 (工学) (正会員)

*4 名古屋大学 大学院環境学研究科 准教授・博士 (工学) (正会員)

表-1 化学組成

	化学組成 (mass%)								
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
普通ポルトランドセメント	2.38	20.57	5.12	3.08	63.9	0.93	1.97	0.4	0.36
珪砂	0.22	98.34	0.6	0.32	0.02	0.08	0	0.03	0.17

表-2 鉱物組成

	鉱物組成 (mass%)							
	C3S	C2S	C3A	C4AF	Periclase	Bassanite	Gypsum	Calcite
普通ポルトランドセメント	53.07	20.48	8.87	9.46	0.30	2.87	0.24	4.71
珪砂	Quartz	Albite	Muscovite	Biotite	Chlorite			
	97.56	0.73	0.09	0.46	1.17			

い、X線源：Cu K α ，管電圧：40 kV，管電流：50 mA，走査範囲：2 θ =5~70°，ステップ幅：0.02°，スキャンスピード：1.0°/minの条件で行った。

(2) 定量 Rietveld 解析

定量 Rietveld 解析は得られた X 線回折プロファイルについて、ソフトウェア TOPAS ver.6.0(Bruker AXS 社製)を用いて行った。

以下の式(1)を用いて非晶質物質量を算定した⁴⁾。

$$A = \{100 \times (cR - c)\} \times \{cR \times (100 - c)/100\} \quad (1)$$

ここで、A：非晶質量(%), c： α -Al₂O₃の混合率(%), cR： α -Al₂O₃の定量値(%)である。

なお、In situ XRD では加熱に伴い、添加した標準試料に対して測定試料が熱分解によって減少するため、別途実施した TG の結果を用いて、各加熱温度におけるコランダム混合率を補正した。

各温度の鉱物組成の比較を行うにあたり、すべて無水物として規格化を行った。非晶質に含まれる H₂O 量は、TG の結果から求めた H₂O 量から結晶相に含まれる結合水を減らすことで求めた。また、加熱に伴うセメントペーストと珪砂それぞれの非晶質量を分離評価するために、珪砂単体にコランダムを 50%mass 混合し In situ XRD による測定を行い、各温度時点で Quartz が非晶質化すると仮定して非晶質 Quartz の割合を求めた。これを用いて各加熱温度時点のモルタルの非晶質量から、非晶質として定量される Quartz を差し引いた。

2.4 超音波試験および圧縮試験

(1) 加熱条件

水中養生後の試験体について事前乾燥として、アスピレーターで 12 時間以上乾燥を行い、真空ポンプで 48 時間以上真空引きを行ったのち、105℃で 24 時間以上乾燥を行った。その後、電気炉を用いて 400℃、500℃、600℃、980℃まで加熱を行った。昇温速度：3℃/min，保持時間：60 min，窒素フロー(150 ml/min)環境下で加熱を行った。測定は真空引きを行った非加熱の試験体(20℃)，105℃乾燥後の試験体，400℃，500℃，600℃，980℃加熱後

の試験体について行った。

(2) 超音波試験

超音波試験は、反射法により超音波到達時間を測定した。測定装置は超音波探触子(縦波用：M110-RM，横波用：V156-RM)，超音波厚さ計 38DL PLUS(OLYMPUS 社製)を用いた。測定条件は、パルサー電圧：200 V とした。測定時には探触子表面に横波伝播用グリスを塗布した。測定前に試験体厚さの計測を行い、縦波伝播時間，横波伝播時間を縦波伝播速度，横波伝播速度に換算し，ポアソン比を算出した。ポアソン比は，縦波と横波の速度比から弾性理論により，式(2)のように表される⁵⁾。

$$\nu = \frac{1 - 2(V_s/V_p)^2}{2 - 2(V_s/V_p)^2} \quad (2)$$

ここで、 ν ：ポアソン比(-)， V_p ：縦波伝播時間(km/sec.)， V_s ：横波伝播時間(km/sec.)である。

また，得られたポアソン比と見かけの密度 ρ から，ヤング率 E が式(3)により得られる⁵⁾。

$$E = \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu} V_p^2 \rho \quad (3)$$

なお，見かけの密度は，測定前に試験体の質量および縦，横および奥行き長さから求めた体積を用いて算出した。なお，長さの測定に用いたマイクロメータの最小表示量は 0.1 μ m である。

(3) 圧縮試験

圧縮試験は，超音波試験後の試験体を対象に行った。載荷速度は毎秒 0.6 N/mm²で制御した。載荷方向と平行に，ゲージ長 5 mm のひずみゲージを向かい合う 2 面に貼付し，その平均をとって縦ひずみを測定した。1/3 圧縮強度範囲での縦ひずみに対する圧縮応力の比によりヤング率を，最小二乗近似を用いて求めた。なお，980℃のモルタル試験体は圧縮強度が低く，1/3 圧縮強度以下におけるひずみが測定されなかったため，全圧縮強度範囲でヤング率の計算を行った。標本数は各温度条件で 4 体とし外れ値とみなした結果を除いた平均値を用いた。

2.5 熱膨張計

熱膨張計は、DIL402 Expedit Classic(NETTZSCH 社製)(最高温度：1600℃，変位分解能：2nm)を用いた。水中養生後の試験体を3×3×20mmの角柱状に養生水を用いて湿式切断した。切断後、超音波試験および圧縮試験と同様の事前乾燥を行った。温度制御について、室温から980℃まで昇温速度5℃/minで加熱を行い、ひずみの計測は100℃から980℃の範囲で行った。計測は窒素フロー(50 ml/min)環境下で分析し、ひずみ計測用のプッシュロッドによる荷重は0.2Nとした。

2.6 密度試験

水中養生直後の試験体をハンマーで約1g程度に砕き、その時点での質量を表面乾燥飽水状態質量として測定し、アルキメデス法により見かけの密度を測定した。その後、105℃で乾燥を24時間以上行い、絶対乾燥状態質量を測定した。結果から、総空隙量を以下の式(4)を用いて算出した⁶⁾。

$$p_s = \frac{\rho(W_s - W_d)}{\rho_w W_s} \quad (4)$$

ここで、 p_s : 総空隙量(cm^3/cm^3)、 ρ : 見かけの密度(g/cm^3)、 W_s : 表面乾燥飽水状態質量(g)、 W_d : 絶対乾燥状態質量(g)、 ρ_w : 純水の密度($=0.998$)(g/cm^3)である。

3. 実験結果

3.1 加熱に伴う鉱物組成の変化

図-1 に定量 Rietveld 解析の結果を整理して得られた加熱後の鉱物組成を示す。

105℃においてセメントに由来する鉱物として、

Portlandite, Calcite, Hydrogarnet, Monocarbonate, Ferrite(C_4AF), $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が、骨材に由来する鉱物として Quartz, Albite が検出された。表-2 に示した珪砂に含まれていた微量成分の Muscovite, Biotite, Chlorite は回折ピークが確認されなかったため定量対象に含めなかった。

400℃においていずれの試験体でも、Monocarbonate および Hydrogarnet が分解し、Amorphous の質量が増加したことが確認された。既報では^{7),8)}、カルシウムアルミネート系水和物が分解後に非晶質化することが確認されており、本検討の結果もそれと一致した。

500℃において、Portlandite の分解とともに Lime の生成が確認された。105℃時点では Portlandite がセメント硬化体では16.8(g/100g-unreact)、珪砂モルタルでは3.6(g/100g-unreact)含まれていたが、分解後に生成した Lime はセメント硬化体では11.1(g/100g-unreact)、珪砂モルタルでは2.2(g/100g-unreact)であった。Lime の生成がすべて Portlandite に由来したと仮定しても、物質収支の観点からではいずれも Portlandite の約2/3の量しか Lime が生成していないことが確認された。新ら³⁾は、Portlandite の分解後に生じた Lime の一部は結晶性が低い状態で存在することを報告しており、本検討においても一部の Lime は非晶質として生成したと考えられる。

600℃においては Calcite の質量割合がいずれの試験体でも、105℃時点と比較して減少したことが確認された。

980℃において、セメント硬化体では Calcite, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の消失と Amorphous の減少が確認された。Mayenite(C_{12}A_7), $\beta\text{-Wollastonite}$ (CS), Anhydrite(C_2S), Ternesite(C_5S_2), $\alpha\text{'-L-C}_2\text{S}$ が新たに生成し、Ferrite が増加した。Mayenite およ

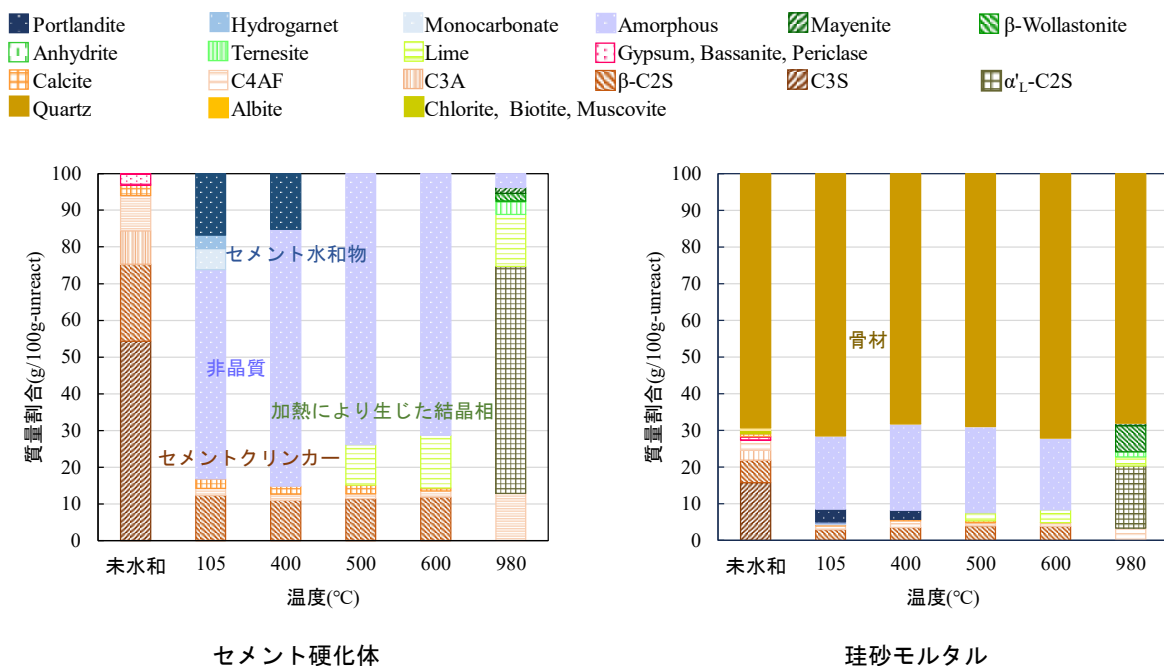


図-1 加熱に伴う鉱物組成の変化

び Anhydrite はカルシウムアルミネート系水和物の加熱によって生じ⁸⁾⁹⁾, Ternesite はセメントの焼成過程において、1000 °C付近で生成することが報告されている¹⁰⁾。また、C-S-H の熱分解に伴い、600 °C以上で β -C₂S、800 °C以上で β -Wollastonite が生成し、 β -C₂S は 800 °C以上で α' -C₂S へと転移することが報告されている¹¹⁾。

珪砂モルタルにおいて、 β -Wollastonite の質量割合が 24.5(g/100g-cement)であり、セメント硬化体の 2.1(g/100g-cement)に対して高い結果となった。セメント硬化体の結果において述べたように β -Wollastonite は C-S-H の熱分解によって生じることが確認されている。C-S-H の質量割合がセメント硬化体に比較して低い珪砂モルタルにおいて β -Wollastonite の質量割合が高くなった要因として、骨材中の SiO₂ 成分がセメント中の CaO 成分と反応したことが考えられた。

3.2 超音波試験および圧縮試験

図-2 に超音波試験および圧縮試験から得られたヤング率を示す。エラーバーは標本間の標準偏差である。いずれの試験体も加熱温度の上昇に伴いヤング率が低下する傾向を示した。セメント硬化体およびモルタルのヤング率は温度の上昇に対し概ね線形に減少し、加藤ら²⁾¹²⁾の検討と一致したが、加藤らは 600 °Cでヤング率がセメント硬化体では約 8 割、モルタルでは約 9 割低下したことを報告しているが、本検討ではいずれも約 6 割の低下

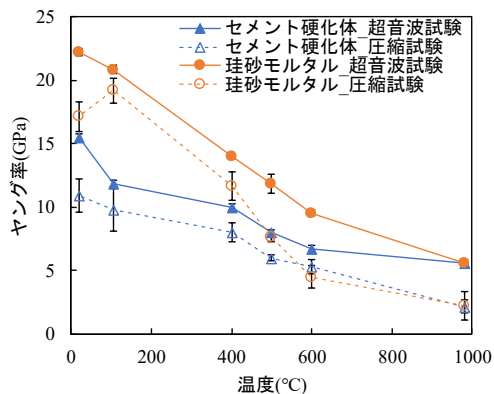


図-2 ヤング率

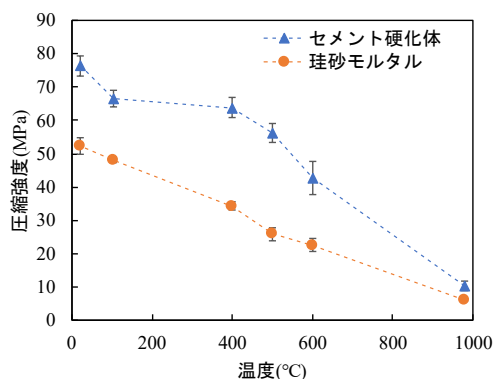


図-3 圧縮強度

であり、試験体サイズが異なるためと考えられた。

図-3 に圧縮試験から得られた圧縮強度を示す。セメント硬化体においては、600 °Cまでで圧縮強度は約 4 割、980 °Cにおいては約 8~9 割低下した。980 °Cにおける圧縮強度の低下は、C-S-H の熱分解とそれに伴う α' -C₂S や β -Wollastonite の生成に起因すると考えられた。この 600 °C以降の圧縮強度の低下は、加藤ら¹²⁾の報告と同様の傾向を確認した。珪砂モルタルでは 600 °Cまでの加熱に伴う圧縮強度の低下は約 5~6 割とセメント硬化体と比べて大きく、980 °Cにおいて約 8~9 割失われることを確認した。Anupama et al.¹³⁾は 900 °Cにおいてコンクリートの圧縮強度が約 8~9 割失われることを報告しており、本検討と同様であった。なお、セメント硬化体の 600 °Cの結果は、悪天候により加熱後に大気中の水分と反応し、圧縮強度が低下している結果と判断し、以降の考察には含めない。

4. 考察

本章では In situ XRD および熱膨張計の結果から、試験体内部の 105 °C乾燥時点で含まれる空隙と、加熱によって生じたひび割れの総量を空隙量として求め、ヤング率及び圧縮強度との関係について考察を行った。図-5 に加熱に伴う体積変化を示す。空隙量については以下の手順で求めた。

1. XRD の無水物換算後の定量結果について水和物の H₂O 量を割り戻し、各鉱物の質量を密度で除し、体積に変換する。各鉱物の密度は既報を参照した¹⁴⁾¹⁷⁾。
2. 密度試験から求めた総空隙量をもちいて 105 °C時点の空隙以外の固相の体積割合を求める。
3. 105 °C時点の固相の体積割合を基準として、加熱後の固相の体積割合を求める。
4. 熱膨張計の結果から 105 °Cを基準とした試験体全体の体積変化を求め、そこから固相の体積を減ずることで各加熱温度における空隙量を求める。

各鉱物の密度は常温における状態の密度を用いた。

C-S-H の結晶構造は Tobermorite と類似していることが報告されている¹⁸⁾。さらに Tobermorite に関する既往の研究から¹⁹⁾、700 °Cまでにおいて加熱温度の上昇に伴い体積が線形に減少することが報告されている。本検討では C-S-H も Tobermorite と同様の体積変化を示し、体積が加熱温度の上昇に対して線形に減少すると仮定して、非晶質の密度を以下のように求めた。

1. XRD より求めた 105 °C時点の非晶質量、および TG の結果から求めた非晶質中の H₂O 量をもとに非晶質の 105 °Cを基準とした質量減少を求める。
2. 加熱に伴い非晶質の密度は 980 °C時点の C-S-H の

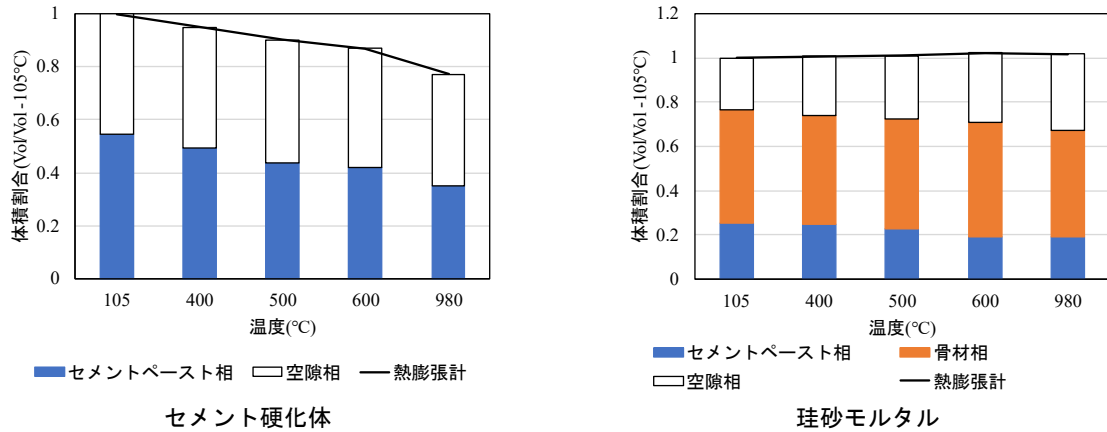


図-4 加熱に伴う体積変化

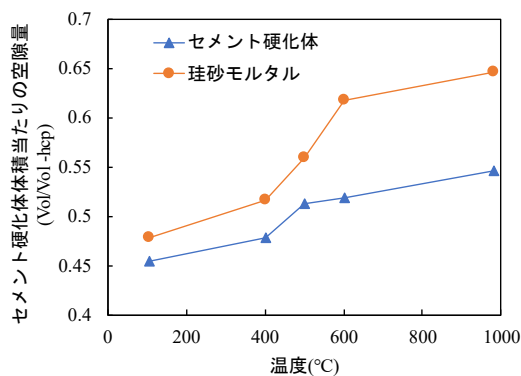


図-5 加熱に伴う空隙量変化

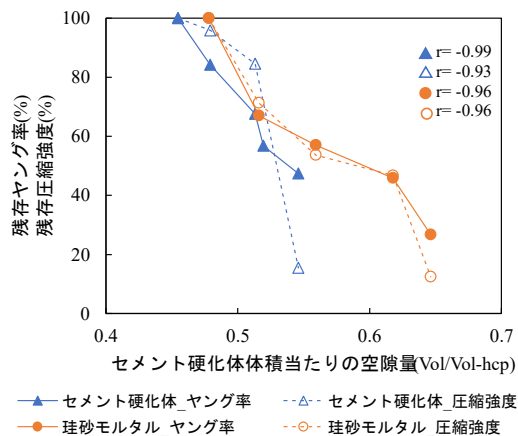


図-6 空隙量と力学的性質の関係

最終生成物である β -Wollastonite の密度 ($2.909(\text{g}/\text{cm}^3)$ ¹⁵⁾ に近づいていくと考え、980 °C時点での非晶質の密度を $2.909 \text{ g}/\text{cm}^3$ とし、これと 105 °C 時点の密度 $2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、および 980 °C 時点での質量減少から、105 °C を基準とした体積減少を求める。

3. 体積は加熱温度の上昇に伴い線形に減少すると仮定し、温度当たりの体積減少率を求める。
4. 各加熱温度における質量減少および体積減少率を用いて非晶質の密度を求める。

図-5 に加熱に伴う空隙量変化を示す。セメント硬化

体体積当たりの空隙量は以下の式(5)より求めた。なお、セメント硬化体体積とはセメントペースト相と空隙相の体積の合計である。

$$V = V_{pore} / (V_{pore} + V_{hcp}) \quad (5)$$

ここで、 V :セメント硬化体体積当たりの空隙量(-)、 V_{pore} :空隙相の体積割合(-)、 V_{hcp} :セメントペースト相の体積割合(-)である。

結果から、珪砂モルタルのほうがセメント硬化体よりもセメント硬化体体積当たりの空隙量が高いことが確認できる。図-4 からセメント硬化体では、セメントペースト相の収縮とともに試験体全体の体積も収縮しているが、珪砂モルタルにおいては試験体全体の体積が一定であることが確認できる。これらのことから、珪砂モルタルにおいて、骨材によってセメントペーストの収縮が拘束されるため、セメントペーストの収縮に伴い拘束ひび割れを生じた結果、セメント硬化体体積当たりの空隙量が増加したと考えられた。

図-6 にセメント硬化体体積当たりの空隙量と、残存ヤング率および残存圧縮強度の関係を示す。

セメント硬化体のヤング率、珪砂モルタルのヤング率及び圧縮強度は、いずれも空隙量の増加に伴い線形に減少していることが確認され、強い負の相関が認められた。このことから、セメント硬化体および珪砂モルタルのいずれにおいても、セメント硬化体内に含まれる空隙の増加がヤング率および圧縮強度の低下の重要な因子になることが示唆された。なおセメント硬化体では、980 °Cにおいて空隙量の増加に対して大きく強度が低下することが確認されており、これは加熱によって応力を負担する水和物⁶⁾が分解したためであると考えられた。

5. 結論

本検討では 105 °C から 980 °C まで温度領域について、セメント硬化体および珪砂を用いたモルタルに対し、加熱 In situ X 線回折法を用いて内部標準法による鉱物組成

変化の検討を行った。加熱 In situ X 線回折法による定量結果および熱膨張計の結果を用いて空隙量を算出した。また、加熱後の試験体に対して超音波試験、圧縮試験を実施しヤング率、圧縮強度を測定した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 加熱 In situ XRD の結果から、セメント硬化体および珪砂を用いたモルタルでは 600 °C までの加熱では同様の鉱物組成変化が確認されたが、980 °C においては β -Wollastonite の質量割合が、セメント硬化体よりも珪砂を用いたモルタルにおいて高くなっていることが確認された。
- (2) 珪砂を用いたモルタルでは、骨材によりセメントペーストの収縮が拘束されるため、拘束ひび割れが生じ、セメント硬化体の体積当たりの空隙量がセメント硬化体よりも高くなった。
- (3) 残存圧縮強度および残存ヤング率とセメント硬化体の体積当たりの空隙量の間には強い負の相関が認められた。

謝辞

本検討の一部は、JAEA 英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業 JPJA23P23813418 の助成を受けた。また、本検討の一部は東京大学大学院工学系研究科大学院生の井田有文氏、名古屋大学大学院環境学研究科助教の Aili Abudushalamu 博士、名古屋大学工学部環境土木・建築学科学部学生の花村凜太郎氏にご協力を承りました。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M.: CONCRETE Microstructure, Properties, and Materials second Edition, The McGraw-Hill Companies, 1998
- 2) 加藤 優志, 五十嵐 豪, 西脇 智哉: 高温加熱を受けたコンクリートの力学的性質とひび割れの関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, pp.1093-1098, 2017
- 3) 新 大軌ほか: 加熱雰囲気とセメントペーストの結晶相変化と炭酸化に及ぼす影響とコンクリートの有害による中性化メカニズムに関する考察, セメント・コンクリート論文集, Vol.75, pp.58-65, 2022
- 4) Jones, R. C, Babcock, C. J, Knowlton, W. B: Estimation of the Total Amorphous Content of Hawai'i Soils by the Rietveld Method, Soil Sci. Soc. Am. J. Vol.64, pp.1100-1108, 2000
- 5) 三木 幸蔵: わかりやすい岩石と岩盤の知識, 鹿島出版会, pp.128-129, 1978
- 6) 五十嵐 豪, 丸山 一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, 第 76 巻, 第 660 号, pp.213-222, 2011
- 7) 新 大軌ほか: 加熱によるセメント硬化体の化学的変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.649-654, 2017
- 8) 鈴木 英介ほか: モノサルフェートの熱分解と炭酸化, Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol.8, pp.17-25, 2001
- 9) Baltakys, K et al.: The effect of calcined mayenite on the hydration of ordinary Portland cement, Ceramics International, Vol.49, pp.14826-14833, 2023
- 10) Liu, L. et al.: Formation, structure, and thermal stability evolution of ternesite based on a single-stage sintering process, Cement and Concrete Research, Vol.147, 2021
- 11) Rodriguez, E. T. et al.: Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H, Cement and Concrete Research, Vol.93. pp.45-56, 2017
- 12) 加藤 優志, 五十嵐 豪, 西脇 智哉: 1150 °C までの高温履歴を受けたセメント硬化体の力学的性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.687-692, 2016
- 13) Anupama, K. D, Priyadarsini, R. S, Narayanan, S: Effect of Elevated Temperatures on the Mechanical Properties of Concrete, Procedia Structural Integrity, Vol.14, pp.384-394, 2019
- 14) M. Balonis and F. P. Glasser: The density of cement phases, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.733-739, 2009
- 15) Robertson, C. E: Thermal properties of rocks, U.S. Geological Survey, 1988
- 16) Boysen, H et al.: Structure and oxygen mobility in mayenite($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): a high-temperature neutron powder diffraction study, Acta Crystallographica, B63, pp.675-682, 2007
- 17) Irran, E, Tillmanns, E, Hentschel, G: Ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany, Mineralogy and Petrology, Vol.60, pp.121-132, 1997
- 18) Taylor, H. F. W: Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel, J. Am. Ceram. Soc., Vol.69, pp.464-467, 1986
- 19) Yan, Y, and Wnag, H: Thermal Behavior and Determination of Heated Structure of 11Å Anomalous Tobermorite by in situ X-ray Diffraction, Acta Geologica Sinica, Vol.95, pp.810-829, 2021