4.087 g/cm³ で実測値 $D_{\text{obs}}=4.004 \text{ g/cm}^3$ とよく一致する。

(2) BaAl_2O_4 中の Al^{3+} について z 方向 6 個の O^{2-} について x および y 方向へわずかつつ原子座標位置を動かして合計 2500 通りの組み合わせについて回折 X 線強度の計算値と実測値とを比較した結果、最適原子座標位置は Al^{3+} の z 方向について 0.046, 6 個の O^{2-} の x および y 方向について 0.647 であった。

(3) BaAl_2O_4 結晶中の Al-O の平均原子間距離は 1.76 Å であるが AlO_4 四面体は正四面体ではなく、頂点の O^{2-} イオンと Al^{3+} の距離は 1.79 Å, 他の 3 個の O^{2-} との距離は 1.70~1.82 Å でかなり共有性をもった結合をしている。隣接する O^{2-} の平均原子間距離は 2.86 Å, Ba^{2+} と隣接 O^{2-} との原子間距離は 2.84~2.87 Å である。

(4) BaAl_2O_4 へは Fe^{3+} が Al^{3+} と置換固溶する。固溶形式は、 Fe^{3+} 固溶量が Fe_2O_3 として数%以下では $\text{Al}_{\text{III}}^{3+}$ および $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ または $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ と選択的置換固溶であるが、それ以上では Al^{3+} と Fe^{3+} との置換はランダムに進行する。

(5) Fe_2O_3 添加量が 10% を越えると c 軸方向に収縮が見られるが、これは Al^{3+} と置換した Fe^{3+} が、一部酸素 6 配位構造へ移行するためと推定される。

文 献

- 1) 内川 浩, 槻山興一, 窯協, **73** [5] 106~107 (1965).
- 2) 内川 浩, 槻山興一, セメント技術年報, **XVIII**, p. 51 (1964).
- 3) S. Wallmark, A. Westgren, *Ark. Aemi. Min. Geol.*, **35**, 1213 (1937).
- 4) W. Nowachi, *Naturwissenschaften*, **30**, 471 (1941).
- 5) K.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, p. 310 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc. New York, (1959).
- 6) K.E. Beu, F.J. Musil, *Acta Cryst.*, **15**, 1292 (1962).
- 7) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. 205 3rd Ed., Cornell Univ. Press, New York, (1960).
- 8) J.V. Smith, *Acta Cryst.*, **1**, 479 (1954).
- 9) H.D. Megaw, C.J.E. Kempster, E.W. Radoslovichi, *Acta Cryst.*, **15**, 1005 (1962).
- 10) J.V. Smith, S.W. Barley, *Acta Cryst.*, **16**, 801 (1963).
- 11) R. Hoppe, B. Schepers, *Naturwissenschaften*, **47**, 376 (1960).

(4/21/1965 受付)

ポルトランドセメントクリンカー中のカルシウム アルミノフェライト相とそのガラス含有相の水和 に関する研究

田中 弘文・村上 恵一・佐藤 雅男

(東北大学 工学部)

2. Studies on the Hydration of Calcium Aluminoferrite Phase and its Glass in Portland Cement Clinker

By

Hirobumi TANAKA, Keiichi MURAKAMI and Masao SATO

(Tohoku University, Sendai)

Interstitial phases in portland cement clinker, consisting of calcium aluminate, calcium aluminoferrite and its glasses, are so complicated that have not yet been well investigated, especially on the hydration of these minerals.

The authors attempted to clarify the reaction mechanism in the initial stage of the hydration of these minerals (in ten hours) by a adiabatic calorimeter which had been already reported in a previous paper.

The results obtained are as follows;

(1) Hydration in the water without gypsum and alite.

In general, calcium aluminoferrite (crystalline) showed the increase in the rate of heat liberation with increasing Al_2O_3 content. The rate of heat liberation of quenched materials was smaller than that of crystallized materials. It was suggested that in the hydration of portland cement, the finest hydration products precipitate near the cement grain and the rate of hydration depends on the diffusion of water through the products layer on surface of the grain. From the above reason, considering that the nature of the film varies

with time, parabolic equation seemed to represent the hydration process well. In the other hand, as the hydration rate obeyed logarithmic equation well, the occurrence of the flaw path or the loosed structure zone in the hydration product layer, which were caused by the transformation of the hydration product, was assumed in the same hydration process. Moreover the approximate activation energy of diffusion through the hydration product layer was calculated.

(2) The amount of Fe_2O_3 which $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ can take in solid solution became smaller with the increase in hydration temperature.

(3) Hydration in the water with gypsum and alite.

In this case, the rate of heat liberation of quenched materials was greater than that of crystallized materials. It was suggested that the rate determining step is the liquid-solid interaction, because the relationship between heat liberation and time was expressed as straight line. When gypsum was depleted, hydration proceeded the same as in the water without gypsum and alite, and then logarithmic equation was applied. In addition, activation energy in solid-liquid interaction was calculated for C_4AF ($E=11.0\text{ kcal/mole}$).

(Received May 31, 1965)

I. 緒 言

セメントクリンカー中の鉄含有相であるカルシウムアルミノフェライト固溶体については、近年 D.K. Smith¹⁾ の報告によって一層明確なものとなった。ただ、鉄含有相と密接な関係をもつガラス相は極めて変化に富むために系統だった研究はみられない。また、これらの相の水和について、 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ についての水和生成物に関する研究は多いが水和を速度論的に検討した研究は少ない。

本研究は $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ より $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ に至る固溶体、これに $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を加えたもの、さらにこれらの急冷ガラス化物の水和を速度論的に考察しあわせて水和物中の鉄固溶量にもおよんだ。

II. 経 過

以下の報文中、合成試料鉱物の表示はすべて略号で示す。略号; $\text{CaO}\rightarrow\text{C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\rightarrow\text{A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{F}$, $\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}$ 例えば、 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{C}_4\text{AF}$

実験装置と試料

水和過程追跡のため前報²⁾ に示した断熱熱量計を用いて発生水和熱の連続測定を行ない水和熱量を求めた。水和試料は X 線定量より未水和物量を求め、示差熱天秤の結果より水和量を算出した。

図-1 は合成した各試料を $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系三角図上に示したもので、このうち C_3F , C_6AF_2 , C_4AF , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ の4種はカルシウムアルミノフェライト固溶体に属する。No. 1~6 までの試料はフェライト固溶体と C_3A とが表-1 に示す成分比率で共存している。ただし、No. 3 にはさらに C_{12}A_7 が含まれている。合成にはそれぞれの特級試薬を用い、所定モル比に調合し、湿式混合の上ガス炉や電気炉で各試料の融点より約 50°C 低い温度で遊離石灰が 0.5% 以下になるまで焼成を繰返した。焼成後ポットミルで粉碎し 88μ 篩全通したものを試料とした。

Fig. 1. The composition of synthesized sample shown on the diagram of $\text{C}_3\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system

Table 1. Phase composition ratio of C_3A -calcium alminoferrite synthesized sample.

	C_3A	calcium alminoferrite
No. 1	0.60	1
No. 2	0.19	1
No. 3	—	—
No. 4	1.17	1
No. 5	1.49	1
No. 6	4.07	1

Table 2. Molar ratio of oxide constituent in calcium alminoferrite minerals.

No. 1	$4.2\text{CaO}\cdot 1.1\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
No. 2	$6.7\text{CaO}\cdot 2.3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
No. 3	$77\text{CaO}\cdot 2.8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
No. 4	$4.3\text{CaO}\cdot 1.2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
No. 5	$5.8\text{CaO}\cdot 1.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
No. 6	$4.3\text{CaO}\cdot 1.2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

表-2 は No. 1~6 までの試料中のフェライト固溶体の組成を示すために、フェライト固溶体の〔141〕面間隔が直線的に変化することを用いて求めたものである。いずれの試料も C_4AF より Al_2O_3 含量が多い組成で、No. 1, 4, 6 は C_4AF よりやや Al_2O_3 が多く、実際のポルトランドセメントクリンカー中のフェライト固溶体の組成にほぼ相当している。No. 5 は大略 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$

に相当し, No. 2 は D.K. Smith の限界固溶の組成¹⁾ $\text{Ca}_8(\text{Fe}_{1-P}\text{Al}_P)_8\text{O}_{20}$ で $P=0.33(=0.4\text{CaO}\cdot 2.2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ に近い. C_{12}A_7 の共存する No. 3 はこの限界組成よりも大きく Al_2O_3 の過飽和的固溶状態と考えうる. これには N.A. Toropov³⁾ が C_2F と $\alpha'\text{-C}_5\text{A}_3$ の反応について調べてえた限界組成 $7.8\text{CaO}\cdot 3.24\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ にほぼ相当している.

Table 3. Glass content and refractive index of the quenched sample.

	glass content(%)	refractive index
C_4AF	42.9	—
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	45.0	1.79
No. 1	68.8	1.78
No. 2	100.0	1.77
No. 3	100.0	1.73
No. 4	62.9	1.76
No. 5	20.1	—

以上は結晶化物として得られたものであるのに対して, これらのガラス化物は, 約 3 g を白金皿に採取し, 電気炉で 1450°C に約 10 分間保持後水中に投入, 急冷し, すばやくアルコールで洗滌し, 乾燥後微粉としたものである. 表-3 はガラス化物について, 共存残留する結晶化物の $[111]$ 面についての X 線回折強度を完全結晶化物の強度に比較して求めたものでガラス化度の目安とした. No. 2, 3 は完全にガラス化した. 屈折率は $\text{P-S-CH}_2\text{I}_2$ 系の浸液⁴⁾ により測定したものでこれは実際のクリンカーガラスに近い値をもつものとおもわれる.

III. 結果とその考察

A. 石膏とエーライトの共存しないときの水和

フェライト固溶体の 35°C (恒温槽温度の精度は $\pm 0.01^\circ\text{C}$) での水和熱曲線と水和率曲線は 図-2 に示すようになる.

C_4AF の完全水和熱 96.2 cal/g は溶解熱法で得られた Lerch と Bogue の値 100 cal/g に近い. フェライト固溶体と C_3A の共存試料ならびにガラス化物の水和熱曲線を 図-3 に示した. ガラス化物の水和熱量は結晶化物に比べて小さい. これは両者の溶解速度の相違によるものであろう. 表-4 は結晶化物の完全水和熱である.

これらの水和速度形式は C_3A の場合²⁾ と同様に試料

Fig. 2. Hydration of calcium aluminoferrite, solid solution.

Fig. 3. Heat liberation curve of calcium aluminoferrite containing tricalcium aluminate and its quenched materials.

Table 4. Heat of perfect hydration in water without gypsum and alite.

	Heat of perfect hydration		Heat of perfect hydration
C_2F	70.1 cal/g	No. 2	152 cal/g
C_6AF_2	87.9	No. 3	—
C_4AF	96.2	No. 4	153
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	138.7	No. 5	173
No. 1	123	No. 6	182

粒子表面に水和生成物が被膜を形成し, 被膜中の水の拡散難易が水和の進行を律速すると考えられるので, まず Jander の式 $[(1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = kt]$ x : 水和率, t : 時間, k : 定数] を適用した. 図-4 は C_4AF の水和であり, $15^\circ, 35^\circ\text{C}$ では明らかに 2 つの直線部分に分れることがわかった. 55°C では極めて水和初期に屈折点が存在するとみなしうる.

Fig. 4 Application of Jander's and Carter's equation on the hydration of C_4AF .

一方 Jander の式にはつぎの 2 つの大きな仮定がある. (1) 被膜の厚さの増加速度を $dy/dt=k/y$ としているが, これは本来平面反応に適用されるもので球形とみなされる粒子では被膜の内外面の面積差を考慮する必要がある. (2) 原粒子と水和生成物の比容積を同一に取扱っている. これらの点を考慮した Carter の式⁵⁾ $\{[1 + (z-1)x]^{2/3} + (z-1)(1-x)^{2/3} = z + 2(1-z)kt/r_0^2\}$ z : 生

成物の比容積と原粒子の比容積との比, r_0 : 原粒子の粒径} を適用した場合も 図-4 に示した. やはり直線部分が2つに分れる.

図-4 の結果より, もし放物線法則の意味する膜中拡散律速を前提とするならば, 屈折点附近で被膜の性質が変化してくることを考慮すべきであろう. 実際, C_3A や C_4AF の水和生成物では, 準安定相として六方晶系水和物と安定相として等軸晶系水和物の2種の存在が知られ, 前者より後者への転移は液相中の成分イオン濃度の変化, したがって温度などによって左右される. C_4AF の水和では $CaO-Fe_2O_3$ 系ゲル状水和物以外は C_3A の水和時とほぼ似た状況になると考えると, D'Ans と Eick⁹⁾ の $CaO-Al_2O_3-H_2O$ 系状態図によって水和物形態と液相組成との間には密接な関係がある. 図-5 にみられる六方晶系水和物は注水直後生成するもので低温ほど長く存在する. これは低温ほど水和速度が遅いことや水和物生成の速度が遅いために比較的多量のアルミン酸イオンが液相中に残留しているためとおもわれる. 温度の上昇は生成反応を促進し, 液中のアルミン酸

Hexagonal plate like crystals ($C_2AH_6 \sim C_4AH_{13}$) cover the surface of C_4AF plate.

Fig. 5. Electron micrograph of the surface of hydrated C_4AF . C_4AF-H_2O , for 1 hr, at 15°C ($\times 6000$)

Hydration product layer consists of cubic crystal changed from the hexagonal plate like crystal and hexagonal plate like crystal.

Fig. 6. Electron micrograph of the surface of hydrated No. 6 plate. No. 6- H_2O , for 1 hr, at 35°C ($\times 6000$)

イオンが急速に激減し, 安定相の等軸晶系水和物に変化すると共に, 新しく生成する水和物も等軸晶系水和物になると考えられる. 図-6 は No. 6 の水和の場合で以上の過程を示すようであって両水和物が共存している.

図-4 で 15°C の場合は 35°C のときよりも前半の直線部分が長く, 55°C では注水 30 分後には後半の直線部分に相当するものになることも充分理解しうるのである.

表-5 は各温度の水和で6時間後に試料中にみられる結晶性水和生成物を示した. 水和温度が高いほど等軸晶系水和物が安定に生成することがわかる.

Table 5. Crystalline hydration products at various temperatures (with X-ray diffraction).

	15°C	35°C	55°C
C_2F	C_4FH_{13}	C_4FH_{13} , C_3FH_6	C_3FH_6
C_6AF_2	C_4AH_{13} , C_2AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6
C_4AF	C_4AH_{13} , C_2AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6
C_6A_2F	C_2AH_6 , C_3AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6
No. 1	C_4AH_{13} , C_3AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6
No. 2	C_4AH_{13} , C_2AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6
No. 3	C_4AH_{13} , C_2AH_6	C_3AH_6 , C_2AH_6	C_3AH_6
No. 4	—	C_3AH_6	C_3AH_6
No. 5	—	C_3AH_6	C_3AH_6
No. 6	C_2AH_6 , C_4AH_{13} , C_2AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6

Strictly speaking, C_3AH_6 , C_4AH_{13} , C_2AH_6 etc. must be expressed as $C_3(A,F)H_6$, $C_4(A,F)H_{13}$, $C_2(A,F)H_6$, because these compounds contains some amounts of Fe_2O_3 in crystal lattice.

以上のように, 水和の進行経過に Jander の式を適用した場合, 2つの直線部分に分れることや 55°C の水和ではかえって水和量が少なくなることは, いずれの試料についても認められる. 図-7 の No. 6 でも 55°C では 35°C よりも注水直後の水和は急激であるが, その後は保護膜生成とでもいえるように水和はほとんど停止する. 図-8 は急激に生成した等軸晶系水和物によって密におおわれた C_4AF の表面を示す.

Fig. 7. Rate of the hydration of No. 6.

温度による被膜形成水和生成物の形態変化はその後の水和反応において拡散速度に対する温度の影響以上の効果をもつことになり, 水和過程に全く性質の異なる機作を含んでいる. このため, 全過程におよぶ結果より活性化エネルギーの算出は意味のないものであるが水和初期の初めの直線部分では六方晶系水和物のみの生成と考えて差支えないのでいくつかの試料について活性化エネルギーを求めた. すなわち C_6A_2F 5.7, C_4AF 9.1, C_6AF_2

9.1, C_2F 13.7, No. 1 15.2, No. 6 26.6 でいずれも単位は kcal/mole である。ここでえられた値は膜中拡散の活性化エネルギーと考えられ拡散するものとして、たとえば粒子界面より溶出した各種イオンが膜を拡散し、膜の外側に水和物を沈積することが考えられる。この場合はイオンの濃度勾配が拡散の駆動力となるがここでは水が膜を拡散し膜内部に生成物を沈積すると考えた方がイオン反応のすみやかさから考えてもより妥当である。したがって反応を律速するものは膜内部反応域に存在する水量の大小である。

活性化エネルギーの値の異なりは、拡散を支配している被膜の性質の相違に原因するものであると考えられ、フェライト固溶体の値は鉄分が少なく C_3A の共存する No. 1, 6 に比してかなり小なる値である。これらの各鉱物の水和における活性化エネルギーの値の順位についての意義づけは水和初期に生成する水和物の生成状態や形態などの詳細な差異を考慮しなければならないが、現在の段階ではそれらについて解明されていないので意義づけまでには至らなかった。ただ、フェライト系ではいずれの場合にも六角薄板状結晶のほか程度の大小はあるが必ず $CaO-Fe_2O_3$ 系ゲル状生成物が存在し、その特性として保水量が多く拡散過程に興味ある影響をもつものと推定される。

The surface of C_4AF is completely coated with cubic crystals.

Fig. 8. Electron micrograph of the surface of hydrated C_4AF plate, C_4AF-H_2O , for 6 hrs, at 55°C ($\times 6000$).

図-9 の示差熱天秤の結果で 100°~200°C にかけての広い吸熱はゲル状物質の存在を示し、表-6 の完全水和試料単位重量当りの比表面積はフェライト固溶体水和物の比表面積が C_3A や No. 6 に比べて著しく多いこともゲル状物質の存在を示すものである。図-10 は C_4AF の水和時に生成したゲル状物質である。

一方、侵蝕反応形式として対数法則⁷⁾を適用してみた。Evans⁸⁾によれば、たとえば $Zn \xrightarrow{O} ZnO$ の反応形式は各部層にゆるんだ構造または割れ目の発生があるので拡散は比較的容易になるため、拡散速度はなんら障害がなく存在している外部層の拡散経路の数に比例するとして $y = k_1 \log e(k_2 t + k_3)$ となる。ここで充分時間がた

Fig. 9. D.T.A and T.B of hydration product in water without gypsum and alite.

The surface of C_4AF is covered with gel-like substance.

Fig. 10. Electron micrograph of the surface of hydrated C_4AF plate, C_4AF-H_2O , for 6 hrs, at 35°C ($\times 6000$).

Table 6. Specific surface area of perfect hydration sample in water without gypsum and alite (by CH_3OH vapor adsorption).

	specific surface area
C_2F	69.3 m ² /g
C_6AF_2	49.5
C_4AF	52.1
C_6A_3F	50.9
No. 6	13.2
C_3A	2.4
unhydrated C_3A	0.6

r_0 =initial radius of A
 r_1 =instantaneous radius of A
 r_2 =instantaneous radius of unreacted A plus product
 r_e =radius of product at $x=1.0$
 Fig. 11. A model for the reaction between component A (having sphere shape) and water.

Fig. 12. Application of the logarithmic equation on the hydration of C_4AF 35°C.

上式では y は水和率 x の函数となる。 y と $\log t$ をプロットすると、図-12 (イ) のように C_4AF について注水後 30 分頃より 10 時間までよく 1 つの直線になる。(ロ) は生成物の比容積を考慮しないで y を表わした場合であるが、これでもよく 1 つの直線にのっている。この結果を C_4AF の水和に関連づけてみると、 C_4AF の単独水和では初期に生成した六方晶系水和物が等軸晶系水和物に変化する際にかなりの密度の増加がみとめられる。すなわち比容積が減少するわけで、この際被膜の構造にゆがみが生ずるかあるいは割目が発生することが予想される。したがって、水和過程においては単なる被膜形成とその中の拡散のみならず被膜の連続的変化が重要な部分を占めるものと推察された。そしてこれらの現象は C_4AF のみならず 図-13 の C_6A_2F , No. 6 の単独水和においてもみられる。

上記の式で被膜の厚さが $r_0(\sqrt[3]{(x-1)x+1}-\sqrt[3]{1-x})$ と表わされるので被膜厚さが計算で求めうる。ただ、鉄を含む鉱物の水和では多少の $CaO-Fe_2O_3$ 系ゲル状物質が生成しているので単に結晶性生成物の比容積の値だけを用いては不充分であろう。もちろんこの点は Carter の式を適用した場合にもいえるが前述の計算では明確な

てば被膜の厚さ y は時間 t の対数函数に比例してくる。図-11 の球形⁶⁾モデルについて被膜の厚さ y を求めると次式のようになる。

$$r_2^3 = x r_0^3 + r_1^3(1-x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$r_1^3 = r_0^3(1-x) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$y = r_2 - r_1 \\ = r_0 \left(\sqrt[3]{1+(x-1)x} - \sqrt[3]{1-x} \right)$$

Fig. 13. Application of the logarithmic equation on the hydration of No. 6 and C_6A_2F .

数値がゲル状生成物についてえられていないので考慮していない。したがって C_3A について被膜厚さを求めた。粒子径は表-4 の未水和 C_3A の表面積より算出し、密度は 3.04 である。水和物の比容積は Taylor⁹⁾ の文献値より六方晶系水和物の密度 1.93, 等軸晶系水和物の密度 2.52 より求め、 C_3A 15°C 1 時間水和では六方晶系水和物のみが被膜を形成するものとし、35°C 4 時間水和では等軸晶系水和物のみが被膜を形成すると仮定し、被膜厚さとしてそれぞれ 0.28 μ , 0.44 μ をえた。

一方山口¹⁰⁾らの方法を用いて、 MgO を標準試料として C_3A からえた C_3AH_6 , C_2F よりえた C_3FH_6 の格子定数をそれぞれ 12.5696 Å, 12.7489 Å と求めた。さらに、 C_4AF_2 , C_4AF , C_6A_2F などの各 6 時間水和物中 (混水量 200%) の等軸晶系水和物の格子定数を求め、 C_3AH_6 より C_3FH_6 に至る格子定数の変化が $Al_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3$ の置換に対して直線的に変化するものとして置換モル量を求め 図-14 に示した。水和温度が低いほど鉄の固溶量が多くなっていることは、水和温度が低いほど等軸晶系水和物の成長がゆるやかであるため、鉄の置換固溶する機会が多くなるものとおもわれる。

Fig. 14. The relation of substitution of Fe for Al in the hydration product and in the unhydrated calcium aluminoferrite solid solution.

B. 石膏とエーライトが共存するときの水和
 試料 2 g にエーライト 0.5 g 石膏 0.3 g を配合して

Fig. 15. Heat liberation curves of C_4AF and C_6A_2F in the presence of gypsum and alite.

水和熱測定をおこなった。図-15は C_6A_2F 、 C_4AF についての結果である。 C_4AF では各温度においてはいずれも10時間位まで水和の進行は時間に対してほぼ直線的である。生成物は高硫酸型カルシウムスルホアルミネートであり、この水和反応は水が被膜を拡散する速度よりおそく、律速段階は界面での反応に存在する。しか

Many crystals of the long prismatic high sulfate calcium sulfoaluminate are formed on the surface of C_4AF .

Fig. 16. Electron micrograph of the surface hydrated C_4AF plate. C_4AF -gypsum-Alite- H_2O , for 6 hrs, 35°C ($\times 6000$)

The fine prismatic crystals of the high sulfate calcium sulfoaluminate and hexagonal plate-like crystals of the low sulfate calcium sulfoaluminate appear on the surface of C_6A_2F .

Fig. 17. Electron micrograph of the surface of hydrated C_6A_2F plate. C_6A_2F -Gypsum-Alite- H_2O , for 6 hrs, at 35°C ($\times 6000$)

し、 C_6A_2F は極めて活性で本実験での石膏配合量では水和後数十分ではすでに単独水和と同様な経過を示す。そして水和生成物には六角板状の低硫酸型カルシウムスルホアルミネートの顕著な生成がみとめられた。図-16、17はそれぞれ C_4AF と C_6A_2F の水和表面を示す。

Fig. 18. Linear heat liberation curves on the hydration of No. 1, 2, 4, 5 and C_4AF in the presence of gypsum and alite

図-18は C_4AF 、No. 4のガラス化物とNo. 1, 2, 5の水和熱曲線でいずれも反応律速であることを示している。石膏、ユーライト共存の場合はNo. 4、 C_4AF についてはガラス化物の方が水和の進行が速いことがみとめられた。また、No. 6は図-19のように15°Cでは10時間まで水和は直線的に進み、6時間後でも試料中に石膏が残留していることが図-20の示差熱分析結果より明らかである。35°Cでは直線部分が短くなり、石膏の

Fig. 19. Rate of the hydration of No. 6 in the presence of gypsum and alite.

Fig. 20. D.T.A. of No. 6 hydration product in the presence of gypsum and alite.

Fig. 21. Arrhenius plot for the hydration of C_4AF and No. 6 in the presence of gypsum and alite.

図-21 は C_4AF , No. 6 の直線部分より求めた速度恒数をアレニウスプロットし、活性化エネルギーを求めたものである。両者共ほぼ似た値をもつことがわかる。ここでの速度定数は水和熱発生速度定数である。直線部分以後の水和熱曲線の立ち上がりは C_6A_2F の 15°, 35°, 55°C, No. 6 の 35°, 55°C の水和にみられ水和が活発なために石膏の減少が著しく、低硫酸型カルシウムスルホアルミネートや等軸晶系水和物の生成が支配的となり、反応律速形式より単独水和の拡散律速形式に移行することを示している。もちろんこれらの経過は本実験の調査条件においてであって、もっと多くの石膏を配合すれば直線部分がもっと長くなることは当然予想しうる。

IV. ま と め

ポルトランドセメントクリンカー中の鉄含有相の水和を解明し、ポルトランドセメントに添加剤を加えた場合の作用機構をより理解するための基礎的研究として $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 系の各種鉱物を合成し、その水和性や水和速度形式などを検討した。合成試料中には、ポルトランドセメントクリンカーに存在しないものもあるが比較の対象としてまたそのものの自体の水和特性を将来利用しうる可能性が全くないとはいえないので敢えてつけた。

(i) 合成試料は C_2F , C_6AF_2 , C_4AF , C_6A_2F などカルシウムアルミノフェライト固溶体および C_4AF に C_3A を種々の割合で配合した C_3A とカルシウムアルミノフェライト固溶体の共存試料、ならびに以上のものを 1450°C より水中に投入急冷したガラス化物を用いた。 C_3A 共存時のカルシウムアルミノフェライト相のうち、No. 1, 4, 6 では C_4AF よりやや Al_2O_3 が多く、実際のポルトランドセメントクリンカー中の鉄含有相に類似している。

(ii) 石膏、エーライトの共存しないときの水和

① フェライト固溶体の水和熱量と水和量は Al_2O_3/Fe_2O_3 比の大きくなるにつれて大となる。完全水和熱も順次大となる。 C_6A_2F の水和初期はとくに活発である。フェライト固溶体と C_3A の共存試料では水和性は一応両者の加算したものともみなしうる。完全水和熱もほぼ加算した値に近い。ただガラス化物は結晶化物よりも水和量は少ない。

② 水和速度形式は膜中拡散を示す放物線法則および対数法則が水和生成物の変化を考慮すれば成立する。ただ、水和の比較的初期以外では被膜を形成する水和生成物が連続的に変化し、それが水和の進行と併行して起こる傾向があるので対数法則の方が全般的にみた場合妥当のように考えられる。

③ 被膜の性質の変化が温度による拡散速度の増加以上に大きな影響をもつとおもわれるので全水和時間を含む経過に対しては活性化エネルギーは求められないが、水和の初期については単一生成物が支配的となる領域があり、この範囲で活性化エネルギーを概算した。

ただ、各鉱物の水和の活性化エネルギー順位に対する意義づけは拡散を支配する生成物の性質について詳細な資料がえられていないので検討に至らなかった。

(iii) 石膏、エーライトの共存するときの水和

④ 十分な石膏が石灰と共存している間は界面反応が水和を律速し、水和経過は時間に対してほぼ直線となる。

⑤ ガラス化物は結晶化物よりも水和量は大きくなる。

⑥ 石膏が消費されると立ち上がりが見られ、石膏と石灰が共存しない単独水和と同様になり、拡散律速形式を示す対数法則が適用する。この例は No. 6 35°C, 55°C, C_6A_2F 15°, 35°, 55°C の水和にみとめられる。

文 献

- 1) D.K. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 1146—1151 (1962).
- 2) 田下, 村上, 門奈, 唐木, 窯協, **70**, 302—12 (1962).
- 3) N.A. Toropov, *Proceedings, 4th Internatl. Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington Vol. 1, 113—18 (1960).
- 4) C.D. West, *Am. Mineralogist*, **21** (1936).
- 5) R.E. Carter, *J. Chem. Physics*, **34**, 2010—2014 (1961).
- 6) J.D'Ans & H. Eick, *Zement-Kalk-Gips*, **6**, 197—210 (1953).
- 7) Tamman, *Zeit. Anorg. und Allge. Chem.*, **111**, (1920).
- 8) U.R. Evans, *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 335—342 (1943).
- 9) H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, 241 (1964).
- 10) 山口, 宮部, 窯協, **65**, 13—14 (1957).

(5/31/65 受付)