CaO-Al₂O₃ 系化合物の 35°C における 水和生成物とリン酸の挙動†

山崎 憲五・中野 斌夫*・吉村 昌弘・宗宮 重行

(東京工業大学 工業材料研究所)
(*東和耐火工業(株))

CaO-Al₂O₃ 系化合物 (CA_n: C₃A, C₁₂A₇, CA, CA₂ 及び CA₆) の 35°C リン酸溶液中における水和生成物を, X線回折, TG-DTA 及び SEM を用いて調べた. C₃A の場合, 純水と急速に反応し 1 時間後ではほぼ完全に C₃AH₆ になった. C₁₂A₇, CA 及び CA₂ の場合, 純水や薄いリン酸溶液中において 1 日養生で, まず C₂AH₈ が生成し, その後次第に C₃AH₆ へ変化した. SEM により, C₂AH₈ の不定形板状晶や六角板状晶が C₃AH₆ の多面体粒子へ変化する事が観察された. C₂AH₈ から C₃AH₆ へ変化する反応は大量の水やリン酸の添加により遅延されるものと考えられる. CA₆ の場合は全く水和反応が起こらなかった.

各 CA_n とも, あるリン酸量を境にして急激に水和反応が停止してしまい水和物は生成しなくなった. IR によると, リン酸は急速に各 CA_n 表面上に吸着し, 各 CA_n 表面上での生成物は PO₄³⁻ 又は HPO₄²⁻ 基を有していることが分った. 各 CA_n の表面積やリン酸分子の断面積と CaO/Al₂O₃ 比との関係から, リン酸は各 CA_n 表面上で CaO-Al₂O₃-P₂O₅ 系ガラスと類似の構造を有する難溶性のゲル状物質を生成し各 CA_n 表面を被覆してしまうものと考えられる.

(1980 年 5 月 22 日受付)

Hydration Products of the Compounds in the System CaO-Al₂O₃ at 35°C and Behavior of Phosphoric Acid

Kengo YAMAZAKI, Yoshio NAKANO*, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227
(*Towa Refractory Engineering Co., Ltd.)

The hydration products of the compounds in the system CaO-Al₂O₃ (i.e. CA_n: C₃A, C₁₂A₇, CA, CA₂ and CA₆) in phosphoric acid solutions at 35°C were studied by means of X-ray diffraction and TG-DTA methods and by SEM observation.

Tricalcium aluminate hydrates in pure water quickly to form C₃AH₆ within 1 hour, but the addition of phosphoric acid retards this hydration. The main hydrate of C₁₂A₇, CA and CA₂ was C₂AH₈ after 1 day, but C₂AH₈ gradually converted to C₃AH₆ in pure water or in dilute phosphoric acid solutions. The conversion from C₂AH₈ to C₃AH₆ was retarded in the mixtures with large ratio of water/CA_n in pure water. The addition of phosphoric acid also retarded the conversion from C₂AH₈ to C₃AH₆.

Morphological changes from the irregular plates or hexagonal plates of C₂AH₈ to the polyhedral grains of C₃AH₆ were observed by SEM in the specimens cured for 1 day, 10 days and 30 days at 35°C.

IR data suggested that phosphoric acid was rapidly adsorbed on the surfaces of CA_n grains as PO₄³⁻ or HPO₄²⁻ group.

A particular critical ratio of H₃PO₄/CA_n, above which the hydration of CA_n could not proceed, seemed to exist for each CA_n compound. It was assumed that phosphoric acid formed glass-like insoluble materials in the CaO-Al₂O₃-P₂O₅ on the surface of each CA_n, and that these insoluble layers retard hydration of CA_n.

[Received May 22, 1980]

† 昭和 55 年窯業協会年会において一部発表.

Key-words: Influence of phosphoric acid, Hydration, C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 , C_2AH_8 , C_3AH_6

1. 緒 言

$CaO-Al_2O_3$ 系化合物 (CA_n^*) には, C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 及び CA_6 が安定相として存在することが知られており, CA_6 を除いた各 CA_n は水の存在下において水和反応を起こす¹⁾. これら CA_n のうち C_3A はポルトランドセメントの組成鉱物であり, $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 はアルミナセメントの組成鉱物である²⁾. 一方, CA_6 は六方晶系に属し, いわゆる β -アルミナ型構造を有しており, 水和性を持たないと報告されている³⁾.

各種 CA_n の水和生成物としては, 主に C_4AH_{13} (又は C_4AH_{19}), CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 , 及び AH_3 等が知られており⁴⁾, これらの水和生成相の量的な関係は水和条件や養生期間に依存している. 例えば, $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 の水和反応において比較的低温で生成する CAH_{10} , C_2AH_8 , AH_3 ゲルはより高温になると図 1⁵⁾に従って安定な C_3AH_6 と AH_3 (ギブサイト) へ変化する^{6), 7)}. C_4AH_{13} (又は C_4AH_{19}) の生成は比較的低温領域における C_3A の水和や石灰溶液中の CA の水和により生ずる⁸⁾. 図 1 の反応が起こることにより, 形態的には CAH_{10} と C_2AH_8 の板状結晶から C_3AH_6 の多面体結晶に変化することが知られている⁹⁾. その際, 水和硬化体の強度劣化が生じる¹⁰⁾ため構造物の長期的な安定性について多くの報告がなされている¹¹⁾.

また, 各種の無機・有機化合物が凝結調節作用, 減水作用, 空気連行作用等の特性を付与する目的で混和剤として添加されており, この混和剤がセメントの水和性に及ぼす影響については広範な検討がなされている.

特に, ポルトランドセメントやその組成鉱物である C_3A , C_3S の水和反応に対する有機混和剤の作用に関しては多くの研究が行われている. 例えば, Young¹²⁾は従来の報告を整理し硬化遅延作用の機構として, (1) カルボキシル基が表面の Ca^{2+} に, 水酸基が O^{2-} に吸着する効果, (2) 不溶性塩がセメント表面に沈積する効果, (3) 錯化合物の生成, (4) 核生成の抑制等の効果を説明している. 山本¹³⁾は, 遅延剤としての効果は分子中における有効基 ($-OH$, $H-C-O-H$, $O=C-C-OH$) の数や配列によって著しく変わると論じている. また, Sigh¹⁴⁾ はグルコン酸アルカリ金属, 又はアルカリ土類金属塩の遅延効果,

Fig. 1. Hydration of CA (from Ref. 5).

Milestone^{15), 16)} はリグニンスルホン酸や各種グルコース誘導体の遅延効果, 近藤ら^{17), 18)} は疎水基長が異なる芳香族スルホン酸ナトリウム, 脂肪族カルボン酸ナトリウムの初期水和反応速度に及ぼす影響, 鈴木ら¹⁹⁾ はアニオン型・非イオン型界面活性剤の作用を論じている. 一方, 無機系混和剤の作用に関してはセッコウや塩化カルシウムを始め各種無機化合物が調べられている²⁰⁾. また, 村上ら²¹⁾ は, リン酸セッコウ中の微量成分が水和特性に及ぼす影響を調べており, 近藤ら²²⁾ は多数の無機電解質の作用を調べ, 陽イオンはその水酸化物の溶解度が低い限りエーライト粒子表面に難溶性の被膜を形成し水和反応の誘導期を長くすると述べている. また最近では, Brevet²³⁾, Collepardi ら²⁴⁾ は, セッコウによる C_3A の水和遅延効果を論じている.

一方, $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 の凝結調節作用はアルミナセメントに関連して調べられている. たとえば, Robson²⁵⁾ は種々の無機・有機化合物を分類・整理し一般に, 酸・酸性化合物は硬化遅延剤として作用し, アルカリ・アルカリ性化合物は硬化促進剤として作用すると述べている. 最近では, 露木ら^{26)~28)} が $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 溶液中における $C_{12}A_7$ や CA の水和性を論じているが, $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 の水和に対する混和剤の作用を調べた例は C_3A と比較して少ない.

このように, 各種 CA_n は, 実用上異なる用途に用いられているため, CaO/Al_2O_3 比が異なる一連の化合物, C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 及び CA_6 の水和性や添加剤の効果に対して系統的な報告はなされていないようである.

そこで本研究では, オルトリン酸 (以下, 単にリン酸と記す) 溶液中における 5 種類の CA_n , すなわち C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 及び CA_6 の水和反応性・水和生成物の変化, 及びリン酸の水和に及ぼす影響や反応性を調べた. 実験条件としては, 通常, 水/セメント比を 1 以下で行うことが多いが, 本研究では, 水和反応を完結させ最終的に安定な水和生成物を得るため, リン酸溶液/各種 CA 重量比を, 0.5, 1 及び 3 とし, 更に養生温度と湿度は $35^\circ C$ 飽和蒸気圧の条件で行った. この条件で生成する水和物としては, C_2AH_8 , C_3AH_6 及び AH_3 が考えられるが, この場合いずれの CA_n においてもリン酸溶液/各種 CA_n 比が, 0.5 では配合水量が不足しており, 1, 3 では過剰の水分が反応せずに残存すると考えられる. また, リン酸濃度は原則として 0, 1, 5, 10, あるいは 20 wt%, 養生期間は 1 時間, 1 日, 10 日, 30 日と比較的長期間行い, 生成物の同定, 生成物の形態, 生成相の組織等を X 線粉末回折法や走査型電子顕微鏡を

* CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , $CaO-Al_2O_3$ 系化合物を各々, C , A , S , H , CA_n ($n=1/3, 7/12, 1, 2, 6$) と表記する.

用いて調べ、更に各種 CA_n とリン酸との相互作用に関しては、各種 CA_n の表面積やリン酸分子の断面積と CaO/Al_2O_3 比とを関連させ、界面化学的な検討を試みた。

2. 実験

2.1 試料調製

5種類の $CaO-Al_2O_3$ 系化合物 (C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 及び CA_6) の合成は和光純薬工業社製試薬特級の $CaCO_3$ と岩谷産業社製の $\alpha-Al_2O_3$ を目的の組成物になるようにひょう量し蒸留水で手練混合した後、ペレットを作製し炭化ケイ素発熱体を用いた電気炉中で各々、所定の温度において焼成した。焼成物は電気炉中でそのまま空冷し日本化学陶業社製アルミナボールミルで溶媒なしに微粉砕した。この試料中の生成相をX線粉末回折法により同定しながら目的の組成物になるまで、粉砕、成形、焼成を繰り返した。Alが多い組成程反応しにくくなるため高温かつ多数回の焼成が必要であり、単一相を得るのに、 C_3A は約 $1370^\circ C$ 4時間2回、 $C_{12}A_7$ は約 $1380^\circ C$ 4時間2回、 CA は約 $1390^\circ C$ 4時間2回、 CA_2 は約 $1360^\circ C$ 4時間3回、 CA_6 は約 $1480^\circ C$ 4時間5回の焼成が必要であった。これら5種類の試料は粉砕した後すべて150メッシュふるいを通過したものを実験に供した。

2.2 水と実験

室温中 ($28 \pm 2^\circ C$) で各種濃度に調製したリン酸水溶液中に5種類の各種 CA_n 粉末を入れ、それぞれ3分間かくはんした後、内容積 $10\text{ mm}\phi \times 50\text{ mm}$ の円筒形のプラスチック製試料びん中に各泥漿を注入した。炭酸化の防止や試料びん内部が常時飽和蒸気圧を保つように、試料びんを十分密閉した。これまでに要する時間は、5～10分間である。次に各試料を $35^\circ C$ に保持した恒温槽中へ入れ、所定時間経過後、取り出しアセトン中に分散させ、反応を停止させた後、アセトンで洗いながら柴田ハリオ硝子社製ガラスフィルター 51 G-4 で吸引濾過した。このように調製した試料をシリカゲルで乾燥したデシケーター中に入れ、大体 $20^\circ C$ 以下にて保管した。

2.3 配合割合、養生期間及び表記法

リン酸溶液/ CA_n 重量比は原則として 0.5, 1, 3 としリン酸溶液の濃度は、0, 1, 5, 10 あるいは 20 wt% (CA_2 系に関しては特別に 0.2 wt% も調合した) としこれらの各試料を (リン酸溶液/ CA_n 重量比)-(リン酸溶液の濃度) と表記した。例えば、リン酸溶液/ CA_n 重量比が 3, リン酸濃度が 5, の試料は、3-5 と表される。養生期間は 1時間, 1日, 10日及び30日としたが一部の試料について3分間も行った。

2.4 生成相の測定

X線粉末回折装置は理学電機製ロータフレックス RU-200 であり、測定条件は $Cu K\alpha$ 線 40 kV - 120 mA , 時定数 1, 走査速度 $4^\circ/\text{min}$, 記録紙速度 40 mm/min であった。走査型電子顕微鏡装置は日本電子社製 JSM-T 200 である。試料は 1200 V , $5\sim 10\text{ mA}$ で4～8分間金蒸着を行い作製した。赤外分光装置は日立製作所製 295型である。試料は測定試料 0.5 mg を CsI 約 200 mg で希釈して作製した。TG-DTA装置は理学電機製サーモフレックスである。試料量は約 20 mg とし昇温速度は $10^\circ C/\text{min}$ で行った。表面積はガスクロマトグラフィーを用いて液体窒素温度における窒素吸着量を測定し BET 1 点法にて算出した。

3. 結果と考察

3.1 焼成試料

X線回折によると、焼成試料は、すべて目的の組成からなる単一相であった。またこの試料を赤外分光吸収により測定したところ、 CA , CA_2 及び CA_6 試料において吸着水に基づくと思われるわずかな吸収がみられた。炭酸化による吸収は、いずれの試料においても認められなかった。

3.2 各組成体の水和生成相

本実験では5種類の $CaO-Al_2O_3$ 系化合物 (CA_n : C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 及び CA_6) を用いリン酸溶液中におけるこれら5種類の組成体の水和特性を調べたが、 CA_6 に関しては全く水和反応が起こらなかったため以下の結果及び考察では特に断わらない限り CA_6 系を除いている。

C_3A , $C_{12}A_7$ をリン酸溶液ではなく、純水と混合した場合は、混合直後に大量の反応熱を発生し団粒状に凝結してしまう。しかし、希薄のリン酸溶液中では、混合直後の反応が緩和され、その結果反応熱も低下し良好な泥漿が得られた。 CA , CA_2 の場合は、リン酸濃度があまり高くない限り混合直後の発熱は小さく良好な泥漿が得

Table 1. X-ray diffraction analysis of hydrated CA_n pastes in phosphoric acid solutions as a function of various curing times at $35^\circ C$.

Starting compounds	1 day				10 days				30 days			
	$C_2AH_6C_3AH_6AH_3$				$C_2AH_6C_3AH_6AH_3$				$C_2AH_6C_3AH_6AH_3$			
C_3A	1-0	vs	vs	w	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs
	1-1	vw	vs	w	vw	vs	vw	w	vs	vs	vs	vs
	3-0	vs	vs	w	w	vs	vs	w	vs	vs	vs	vs
$C_{12}A_7$	1-0	m	vw	w	vs	vs	w	w	vs	vs	w	w
	1-1	vs	vs	w	w	vs	w	vw	vs	vs	w	w
	3-0	vs	vs	w	w	vs	w	vs	vs	vs	w	w
CA	1-0	vs	vs	w	vs	vs	m	vs	vs	vs	m	m
	1-1	vs	vs	w	vs	w	w	vs	vs	vs	m	m
	3-0	vs	vs	w	m	vs	w	vs	vs	vs	w	w
CA_2	1-0	vs	vs	m	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs
	1-0.2	m	vs	m	w	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs
	3-0	vs	vs	vw	w	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs

C*: C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2

vs: very strong, s: strong, m: moderate, w: weak, vw: very weak

1-0: liquid/solid (wt. ratio)=1, H_3PO_4 0%

1-1: liquid/solid (wt. ratio)=1, H_3PO_4 1%

1-0.2: liquid/solid (wt. ratio)=1, H_3PO_4 0.2%

3-0: liquid/solid (wt. ratio)=3, H_3PO_4 0%

られた。

表1に C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 組成体の1日, 10日, 30日養生における水和生成相の変化をX線粉末回折法を用いて調べた結果を示す。この表ではリン酸溶液/ CA_n 重量比が1におけるリン酸濃度が0%と1%の場合と, リン酸溶液/ CA_n 重量比が3, リン酸濃度0%の場合の結果を与えているが, 他の条件でもほぼ同様な傾向がみられた。

CA_2 系の場合, リン酸濃度が1%の溶液中では水和反応が起こらなかったで, 特にリン酸濃度が0.2%の時の結果を与えてある。

35°C付近の温度では, まず準安定な C_2AH_3 が生成しそれから安定な C_3AH_6 へ変化することは従来の報告からよく知られていることである^{17,21)}。X線粉末回折結果によると, 本実験においても生成した水和物は C_2AH_3 , C_3AH_6 及び AH_3 (ギブサイト) であったが, このほか大部分の試料において約 $d=7.6\text{ nm}$ に同定できない弱い回折線が認められた。水和過程に関してみると, C_3A を除く $C_{12}A_7$, CA , CA_2 は純水中及び薄いリン酸溶液中において水和し, 1日養生では, まず C_2AH_3 が生成し30日養生で大部分安定な C_3AH_6 に変化した。 C_3A の純水中における水和の場合, 1日養生で, 既にほとんど C_3AH_6 に変化していたが, 3-0試料のように, 10日養生で新たに C_2AH_3 が生成することがあった。これは初期に生成した水和物が未反応の C_3A を被覆するためその後の水和反応が徐々に進行し, C_2AH_3 が生成したものと考えられる。また, リン酸を添加することにより, C_3AH_6 と同時に C_2AH_3 も生成するようになり, 養生期間の増大に伴い C_2AH_3 は徐々に C_3AH_6 へ変化した。以上の結果から, 4種類の CA_n (C_3A , $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2) の35°C飽和蒸気圧の条件下において安定な C_3AH_6 の生成は準安定な C_2AH_3 の生成を経過する逐次反応と考えるのが妥当であると思われる。

35°C飽和蒸気圧下における C_3A , $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 の水和式は見掛け上, 次のように書ける。

(i) C_2AH_3 が生成する場合

(ii) C_2AH_3 から C_3AH_6 に変化する場合

表1における水/ CA_n 比が1と3の試料を比較すれば明らかなように大量の水を添加した場合, 各 CA_n とも(2)式の C_2AH_3 から C_3AH_6 へ変化する速度が遅くなっているが, これは(2)式が可逆反応になっているためと考えられる。また, C_3A , $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 系を比較すると CaO/Al_2O_3 比が大きい試料ほど, 最終的

に安定な C_3AH_6 の生成速度が速くなっている。更に, リン酸を添加することにより, C_3AH_6 の生成速度が遅くなっているが, このことは3.7節で述べるように, リン酸が各 CA_n 表面を被覆することにより(1)式の C_2AH_3 生成速度が遅れるためであると考えられる。

3.3 各水和物の DTA 曲線

カルシウムアルミネート水和物の熱分解に関しては既に多くの報告がある²⁹⁾。 C_3AH_6 の脱水反応についても, 古くは Thorvaldson ら³⁰⁾, Majumdar ら³¹⁾により報告されているが, 最近では Kuzel³²⁾の単結晶X線回折による研究や Ball ら^{33),34)}の熱重量法を用いた詳細な研究があり, これらの報告によると, C_3AH_6 は2段階に分かれて脱水し, まず第1段階の脱水は, $7C_3AH_6 \rightarrow C_{12}A_7H + 9CH + 32H$, 次いで第2段階の脱水は, $CH \rightarrow C + H$ の式に従って脱水反応が起こると考えられている。

図2に, 30日養生を行った C_3A , $C_{12}A_7$, CA 及び CA_2 の水和物の DTA 曲線を示してある。30日養生における水和相はX線粉末回折の結果より大部分 C_3AH_6 と AH_3 (ギブサイト) である。

各 CA_n が水和反応し最終的に C_3AH_6 を生成する場合, 次式のように, それぞれの組成に応じた AH_3 を副生する。

(3)~(6)式より, Al量が多い組成ほど C_3AH_6 の生成量が少なくなり AH_3 の生成量が多くなるが, 図2の DTA 吸熱ピークの大きさの変化を比較することにより

Fig. 2. DTA curves for samples of CA_n after 30 days curing at 35°C. 1-0, 1-1, 1-5 and 1-10; liquid/solid wt. ratio = 1, H_3PO_4 0%, 1%, 5% and 10% solution, respectively.

270°~280°C を極大とする吸熱ピークは AH_3 (ギブサイト) の脱水過程に帰属でき、また 310°~320°C と 470°~480°C を極大とする吸熱ピークは C_3AH_6 の脱水過程に帰属できる。 C_3A に関しては、(3) 式のように C_3AH_6 への反応が、化学量論的に完全に進行する場合、 AH_3 は生成しないが、図 2 に示されているようにリン酸が添加してある 1-5、1-10 の試料では、277°C に AH_3 (ギブサイト) と考えられる小さな吸熱ピークが出現し、同時に養生後取り出した試料は硬化していた。

DTA のピーク温度位置は、試料量、充てん密度、加熱速度等の測定条件⁸⁵⁾、水和反応時間⁸⁶⁾、あるいは二つ

以上のピークの重なり合い等で変化するが、これらのことを考慮に入れても各水和試料間のピーク温度位置について有意と思われる差が生じた。すなわち、30 日養生を行った C_3AH_6 水和物に関してみると、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さい組成ほど C_3AH_6 低温側吸熱ピーク位置はわずかに高温側へ移動する傾向があった。更にまた、 C_3A では、リン酸を添加することにより C_3AH_6 の低温側吸熱ピーク位置はわずかに高温側へ移動する傾向があった。これらのことは、3.4 節で述べる各水和物の微構造組織と対照すると、各水和物の組織のち密性に関係しているようにみえる。

3.4 走査型電子顕微鏡観察

35°C において、1 日、10 日及び 30 日養生を行い、得られた各水和物の微細構造を走査型電子顕微鏡によって観察した。

C_3A の場合、X 線回折による同定では 1 時間養生で C_3A は既に大部分 C_3AH_6 となっており、その後の養生の進行により生成相の変化はみられなかった。30 日養生における C_3A -1-0、-1-1、-1-5 及び -1-10 試料の水和組織を、各々図 3 (A)、(B)、(C)、(D) に示すが、いずれも直径数 μm 程度の多面体状粒子の集合組織となっている。 C_3AH_6 は多面体状の粒子形態を有することが知られているので⁸⁷⁾、35°C における C_3A の水和物は大部分多面体状の C_3AH_6 から構成されていると考えられる。また、 C_3A の水和組織の観察によれば、リン酸添加に伴いゲル状物質も増加していることが示され、このゲル状物質は C_3AH_6 多面体粒子の間に介在し C_3AH_6 粒子同士の結合媒体となっているようにみえる。実際、1-0 と 1-1 試料では未硬化体であったが、1-5 と 1-10 試料では硬化体であった。

C_{12}A_7 の場合、図 4 (A) の 1 日養生では大部分六角板状晶が層状に生成しており、(B) の 10 日養生では不定形板状晶と C_3AH_6 多面体粒子が混在して

Fig. 3. SEM photographs of C_3A sample after 30 days at 35°C. Unset: A and B; set: C and D

Fig. 4. SEM photographs of C_{12}A_7 1-1 sample in various curing times at 35°C.

Fig. 5. SEM photographs of CA and CA_2 1-0 samples after 1 day and 30 days at 35°C.

いた。X線回折では、1日養生時に C_2AH_6 、10日養生時に C_2AH_6 と C_3AH_6 が同定され、 C_2AH_6 は板状晶であることが知られている⁹⁾ ので、本実験で観察される板状晶は C_2AH_6 であると考えられる。(C) の30日養生では、もはや C_2AH_6 板状晶はみられなくなり C_3AH_6 粒子と若干のゲル状物質の生成が認められた。Brevet³⁷⁾ は、10°C から 80°C の温度範囲で C_3A の水和を調べており、 C_2AH_6 又は C_4AH_13 の不定形 (irregular) 板状晶は水和時間の進行に伴い、次第に六角板状晶へ変化する傾向があると述べているが、本実験による $C_{12}A_7$ 水和の結果は必ずしもこのような変化過程を示していないようにみえる。 CA 、 CA_2 の場合、まず、1日養生では、 C_2AH_6 不定形板状晶と大量のゲル状物質、10日、30日養生では、小さな C_3AH_6 粒子や小さな板状晶が比較的密な組織中に散在していた。図5(A), (B), (C), (D) にこれらの微構造組織を示してある。

3.5 リン酸との反応性

リン酸添加量を変化した時の残存 CA_n 量をX線的に検量して各種 CA_n の水あるいはリン酸との反応性を検討したものを図6に示す。

C_3A 、 $C_{12}A_7$ 、 CA 及び CA_2 とも、少量のリン酸添加領域では水和反応が起こり、各 CA_n はほとんどすべて消費されてしまうが、あるリン酸添加量を境にして急激に水和反応が停止してしまい水和物は生成しなくなった。この水和反応が停止する境界領域はリン酸濃度に依存せず、溶液に含まれるリン酸量に依存していた。これらのリン酸

量は、図9より各 $CA_{1/8}$ 、 $CA_{7/12}$ 、 CA 及び CA_2 に対するリン酸のモル比として C_3A では、0.092~0.163 (1~10~3~5)、 $C_{12}A_7$ では、0.012~0.029 (1~1~0.5~5)、 CA では、0.016~0.040 (1~1~0.5~5)、 CA_2 では、0.005~0.013 (1~0.2~0.5~1) であった。これらの領域を超えて更にリン酸添加量が増加すると残存 CA_n の回折線強度は徐々に減少し、更に比較的高濃度のリン酸領域になると残存 CA_n の回折線とともに $Cu K\alpha$ $2\theta=27\sim30^\circ$ 付近を中心とする幅広い回折線が現れた。これはリン酸が各 CA_n に固定化され非晶質となったものと考えられる。また、 C_3A 、 $C_{12}A_7$ の場合、比較的高濃度の

リン酸領域になると、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ が生成した。

$CaO-Al_2O_3$ 系化合物の 35°C 飽和蒸気圧下リン酸溶液における 30 日養生後の反応生成物をX線粉末回折法を用いて調べた結果をまとめて図7に $CaO-Al_2O_3-H_3PO_4(H_2O)$ 系の 35°C における相関係図を示す。ここでは (1) を水和領域、(2) を未水和領域とし更に (2) の領域は (a) 部分的に結晶化物が析出する領域と (b) 非晶質のままになっている領域とに区分できた。(1) の

Fig. 6. Change of X-ray diffraction intensity ratio of CA_n with H_3PO_4/CA_n molar ratio.

-----: curing 1 day at 35°C, —: curing 10 days at 35°C.
 ●: liquid/solid (wt. ratio)=0.5, ○: liquid/solid (wt. ratio)=1 and □, ⊗: liquid/solid (wt. ratio)=3 after 1 day and 10 days, respectively.

Fig. 7. Reaction products in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_3\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})$ at 35°C for 30 days.

○: Hydrates, ■: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CA}_n$, □: CA_n only.

- (1): Hydration region
 (2): Nonhydration region
 -a: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase
 -b: amorphous phase

水和領域は C_3A , C_{12}A_7 , CA 及び CA_2 が水と反応し水和物が生成する領域である。35°C の温度では C_3AH_6 が安定な相として存在し AH_3 (ギブサイト) は Al 量が多い組成ほど多く生成し, C_3A の組成ではほとんど生成していない。また, この水和領域は Ca 量が多い組成になるほどリン酸成分の方へ広がっていた。(2) の領域では, 水和反応が起こらなくなり未反応の各 CA_n 相のみが得られる領域である。このなかで (b) の領域は固定化されたリン酸が非晶質な状態で存在していると考えられる領域であり, 特に CA_2 系ではリン酸濃度が高い領域においてこの固定化されたリン酸によると思われる硬い凝結相が得られた。(2)-a の CaO 成分の多い領域では CaO 成分とリン酸とが反応して $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶相が生成した。

3.6 赤外分光スペクトル

リン酸溶液中における各 CA_n の反応において, リン酸は各 CA_n に固定化されると考えられるが, このリン酸がどのような結合をしているかを調べるために赤外分光法を用いて測定した。CsI 錠剤法で測定した $\text{CA}_n-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系生成物の赤外分光スペクトルを図 8 に示す。この図では, 出発試料である各 CA_n による吸収を極力避けるため, リン酸添加量が比較的高い試料を特別に調合しこの試料についてのスペクトルを示している。しかしながら, C_3A 系において約 900 cm^{-1} より低波数側に C_3A に基づく吸収^{88), 39)}が残っている。Corbridge ら^{40), 41)}の報告を基にして種々のリン酸化合物の原子団とそれらの吸収位置を図 8 中に示してある。 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 900\text{ cm}^{-1}$ の範囲内において, 4 種類の各系とも同様な吸収スペクトルを示したがこれらを大別すると次のよう

Fig. 8. Infrared absorption spectra for various samples.

- (A): Solution/ C_3A (wt. ratio)=3, H_3PO_4 10% (3-10).
 (B): Solution/ C_{12}A_7 (wt. ratio)=3, H_3PO_4 20% (3-20).
 (C): Solution/ CA (wt. ratio)=3, H_3PO_4 30% (3-30).
 (D): Solution/ CA_2 (wt. ratio)=4, H_3PO_4 50% (4-50).

な吸収帯に分類できる。すなわち,

- 吸収帯 I : $1000 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ のかなり小さな吸収
 吸収帯 II : 1100 cm^{-1} 付近のかなり大きく幅広い吸収
 吸収帯 III : 1650 cm^{-1} 付近の小さな吸収
 吸収帯 IV : 2400 cm^{-1} 付近のかなり小さな吸収
 吸収帯 V : $3700 \sim 2700\text{ cm}^{-1}$ のかなり大きく幅広い吸収, である。

出発試料として, 使用したオルトリン酸は三塩基酸 PO_4^{3-} であるが, Corbridge ら^{40), 41)}の赤外分光スペクトル図表を参照すると, 吸収帯 II は PO_4^{3-} 基よりむしろ HPO_4^{2-} 基によると考えられる。 C_3A , C_{12}A_7 系において吸収帯 II の先端が二つのピークに分離しているが, これは, Berry ら⁴²⁾によると, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Brushite) の PO_4 縮重振動に帰属され, 更に約 995 cm^{-1} の吸収は, PO_4 対称振動に帰属される。 $920 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯 I は強く水素結合した HPO_4^{2-} 基の平面変角振動に帰属されると考えられる⁴²⁾。この吸収帯は, C_3A 系では, C_3A の AlO_4 又は AlO_6 振動による吸収と重なりはつきりしないが, C_{12}A_7 , CA 及び CA_2 系では, C_{12}A_7 系で約 900 cm^{-1} , CA 系で約 910 cm^{-1} , CA_2 系で約 920 cm^{-1} に小さな吸収がみられる。吸収帯 IV は吸収帯 I と同様, 水素結合種による吸収と考えられる⁴²⁾。吸収帯 III と V は, 各々吸着水の $-\text{OH}$ 伸縮振動, 変角振動に基づく吸収でありこの吸着水はリン酸の大きな吸湿能に原因していると考えられる。

リン酸の固定化がどの程度起こっているかを知るため一例として CA 系リン酸濃度 0% と 5% の試料の赤

Fig. 9. Infrared absorption spectra for PO_4^{3-} or HPO_4^{2-} groups of samples; (A) solution/CA (wt. ratio)=1 H_3PO_4 0% after 3 min, (B) solution/CA (wt. ratio)= H_3PO_4 5% after 3 min and solution/CA (wt. ratio)=1 H_3PO_4 5% after 1 day.

外分光スペクトルを図9に示す。リン酸濃度5%の試料では混合後3分で既に 1100 cm^{-1} 付近にリン酸の特徴的な吸収が現れ、この吸収は1日経過後もほとんど変化していない。また、この吸収量はリン酸濃度が高くなると増大しており、更に他の系でも同様な傾向が得られた。したがって、リン酸は低濃度領域においても、混合直後より急速に各 CA_n に固定化されるものと推測される。

3.7 リン酸の挙動

セメントの水和に及ぼすリン酸の効果を詳細に調べた研究は少なく、村上ら²¹⁾のポルトランドセメントの凝結調節剤としてのリン酸セッコウ中の微量成分が水和特性に及ぼす影響等の報告があるのみである。この報告によれば、リン酸セッコウから溶出したリン酸は急速にセメント粒子表面のカルシウムと反応して難溶性の石灰塩として沈着しセメント粒子表面を被覆するため、水和反応が抑制されると推察している。また、近藤ら⁴³⁾は分子構造が異なる芳香族スルホン酸ナトリウムを用いてセメントの水和反応速度に及ぼす影響を調べ、スルホン酸基の断面積からセメント表面上における芳香族スルホン酸ナトリウムの吸着形態による効果を論じている。

本研究においても、リン酸添加量がある量以上になると各 CA_n とも、急激に水和反応を停止してしまう領域があった。これらのことは、リン酸が各 CA_n 表面に急速に吸着され固定化されるためと考えられる。まず、これらの領域におけるリン酸量が各 CA_n 表面をどの程度被覆できる量かを調べる必要がある。本研究では、通常 BET 法で用いる吸着分子1個当たりの断面積を求め

Table 2. The region which phosphoric acid inhibit the hydration reaction of CA_n .

Starting compounds	$S(\text{CA}_n)$ cm^2/g	Critical region of hydration reaction	Degree of H_3PO_4 multilayer $S(\text{H}_3\text{PO}_4)/S(\text{CA}_n)$
C_3A	1.14×10^4	1-10 — 3-5	120 — 180
C_{12}A_7	1.47×10^4	1-1 — 0.5-5	8.8 — 22
C_4A	2.26×10^4	1-1 — 0.5-5	5.8 — 14
C_2A_2	1.83×10^4	1-0.2 — 0.5-5	1.4 — 3.6
C_6A_6	2.75×10^4	— — —	— — —

$S(\text{CA}_n)$: Specific surface area of CA_n
 $S(\text{H}_3\text{PO}_4)$: Area of H_3PO_4 monolayer

る方法⁴⁴⁾をオルトリン酸分子に適用しリン酸1分子当たりの表面積を求める。20°Cにおけるリン酸の比重1.87からリン酸1分子当たりの断面積は約 $21.5 \text{ \AA}^2$ と算出される。この値より水和反応が停止してしまうリン酸量を単分子層面積に換算しこれを各 CA_n の BET 比表面積で割った場合、吸着分子の被覆の大きさを知ることができる。これらの結果を表2に示す。水和反応が停止してしまうリン酸量は、各 CA_n 全表面を単分子層にて完全に被覆してしまうことができる量であるが、その分子層の程度は各 CA_n で大きく異なっており、 CA_2 系では1~3層、 CA 、 C_{12}A_7 系では十数層、 C_3A 系では百数十層程度の被覆能を有する量である。更にリン酸添加量が多くなると、 CA_2 系ではリン酸が固化するようになることや C_{12}A_7 、 C_3A 系では $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶が析出すること等を考え合わせると、リン酸は各 CA_n の $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に従って、各 CA_n と著しく異なる相互作用をしているものと考えられ、水和抑制作用が単純に難溶性石灰塩の沈積による効果だけでは説明がつかない。リン酸によるこれらの効果の一つの説明として、各 CA_n 表面におけるリン酸は、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系リン酸塩ガラスと類似の構造を形成して各 CA_n を被覆するものと考えられる。

すなわち、Zachariasen のガラス形成理論⁴⁵⁾と同様な考え方を適用すると、Al 量が多い組成 CA_2 系では CA_2 表面で PO_4 4面体が表面上の Al と強固な網目構造を形成し数層程度の被覆でも完全に水と接触しなくなり急激に水和反応が停止するものと考えられる。更に、いわゆる修飾酸化物として作用する CaO の導入量が増大するとリン酸塩網目結合がところどころ切断され始め、開放的な構造で被覆されるので疎水化されるまで更に多くのリン酸が必要になると考えられる。この過程が進行し鎖の切断が有限の長さまで進行すると、 C_{12}A_7 、 C_4A のように結晶化物、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、が生成してくるものと考えられる。

4. ま と め

35°C リン酸溶液中における5種類の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系化合物の水和反応を調べた結果、下記の知見が得られた。

(1) 35°C における各 CA_n の水和生成物は、 C_3A の場合、1日養生で C_3AH_6 のみが生成しその後の相変化はなかった。 $C_{12}A_7$ 、 CA 及び CA_2 の場合、1日養生でまず C_2AH_6 が生成し 30日養生ではほとんど C_3AH_6 に変化していた。 CA_6 の場合、全く水和反応が起こらなかった。

(2) 大量の添加水、あるいはまたリン酸の添加は、見掛け上 C_2AH_6 から C_3AH_6 へ変化する速度を遅らす効果を持っていた。

(3) 30日養生を行った水和試料の TG-DTA によると、リン酸溶液中で C_3A より生成した C_3AH_6 の低温側脱水ピーク位置はわずかに高温側へ移動する傾向があった。また、 CaO/Al_2O_3 比が小さい組成体になるほど生成した C_3AH_6 は、わずかに高温側へ移動する傾向があった。

(4) SEM 観察より、 C_2AH_6 の不定形板状晶や六角板状晶が C_3AH_6 の多面体粒子へ変化することがみられた。また、 C_3A の場合、リン酸添加量の増大に伴い、水和組織中にゲル状物質が生成し若干密な組織となった。

(5) 各 CA_n とともに、リン酸添加量がある量以上になると急激に水和反応が停止してしまった。これはリン酸濃度には依存していなかった。

(6) $CaO-Al_2O_3-H_3PO_4(H_2O)$ 系の 35°C における相関係は水和領域と未水和領域の二つの領域に分けられ更に未水和領域は結晶質領域と非晶質領域に分けられた。

(7) 赤外分光分析により、リン酸は各 CA_n 表面上に混合直後より急速に固定化されてしまうものと考えられ、水和反応が停止してしまう機構としてはリン酸が各 CA_n 表面上で $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ 系リン酸塩ガラスと同様な挙動を示し各 CA_n 表面を被覆してしまうためと推測した。

謝 辞 赤外分光装置や表面積測定装置の使用に御便宜をはかってくださった東京工業大学 工業材料研究所 今井久雄助教授に心から感謝する。また、本研究の発表の機会を与えて下さった東和耐火工業(株) 山口嘉信相談役、中沢三知彦相談役を始め関係の方々に感謝の意を表す。

更に実験遂行に当たって、アルミナボールミルを提供していただいた日本化学陶業(株)に感謝する。

文 献

- W. Eitel, "Silicate Science" V—Ceramics and Hydraulic Binders (1966) p. 273-319.
- T.D. Robson, "High-Alumina Cements and Concretes" (1962) p. 31-39.
- T.D. Robson, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 1, 349-65 (1968).
- "窯業工学ハンドブック", 窯業協会, (1973) p. 1639-62.
- A.C.C. Tseung and K.G. Carruthers, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62**, 305-21 (1963).
- V.H. Lehman and K.J. Leevs, *Tonind-Ztg.*, **87**, 29-41 (1963).
- P.K. Mehta and G. Lesnikoff, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 210-12 (1971).
- H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements" (1964) p. 240-43.
- K. Mishima and S. Koide, 窯協, **77**, 320-22 (1969); 三島清敏, "コンクリートライブラリー", 第35号 p. 9-13.
- 例えば, G.V. Givan, L.D. Hart, R.P. Heilich and G. Maczura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 710-13 (1975); 三島清敏, 窯協, **79**, 287-91 (1971); K. Mishima, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 3, 167-74 (1968).
- 例えば, A. Neville, "High Alumina Cement Concrete" (1975).
- J.F. Young, *Cement and Concrete Res.*, **2**, 415-33 (1972).
- 山本泰彦, セメント技術年報, **27**, 148-52 (1973).
- N.B. Sigh, *Cement and Concrete Res.*, **6**, 455-60 (1976).
- N.B. Milestone, *Cement and Concrete Res.*, **6**, 89-102 (1976).
- N.B. Milestone, *Cement and Concrete Res.*, **7**, 45-52 (1977).
- 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清二, セメント技術年報, **30**, 49-51 (1976).
- 坂井悦郎, 大門正機, 近藤連一, 窯協, **87**, 301-07 (1979).
- 鈴木一孝, 土田幸宏, 森田 泉, 新 裕章, 伊藤祐敏, 窯協, **86**, 397-404 (1978).
- 例えば, "窯業工学ハンドブック", 窯業協会 (1973) p. 1662-70; H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements" (1964) p. 313-33.
- 村上恵一, 田中弘文, 佐藤健明, 橋本邦男, 市村一彦, 窯協, **76**, 253-63 (1968).
- 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 岩崎 孝, セメント技術年報, **29**, 57-60 (1975).
- E. Breval, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 395-98 (1979).
- M. Collepardi, G. Baldini and M. Pauri, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 33-35 (1979).
- T.D. Robson, "High Alumina Cements and Concrete" (1962) p. 125-42.
- 露木尚光, 菅野雅史, 伊藤辰雄, 笠井順一, 窯協, **86**, 277-84 (1978).
- 久 修, 露木尚光, 笠井順一, 窯協, **87**, 400-04 (1979).
- 露木尚光, 広瀬孝志, 笠井順一, 窯協, **87**, 614-22 (1979).
- 例えば, H.C. Midgley, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **60**, 161-86 (1967); B.El Jazair, *Thermochimica Acta*, **21**, 381-89 (1977); R.A. Brown and B. Cassel, *American Laboratory*, 50-56 (1977).
- W.G. Schneider and T. Thorvaldson, *Can. J. Res.*, **19B**, 123-28 (1941).
- A.J. Majumdar and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 434-42 (1956).
- H.J. Kuzel, *Neues Jahrb. Min. Monatsch.*, 397-404 (1969).
- M.C. Ball, *Cement and Concrete Res.*, **6**, 419-20 (1976).
- M.C. Ball, N.G. Ladner and J.A. Taylor, *Thermochimica Acta*, **17**, 207-15 (1976).
- 笛木和雄, 柳田博明, 高橋洋一, "熱的分析法", 産業図書 (1974) p. 118-41.
- L. Ben-Dor and Y. Rubinsztain, *Thermochimica Acta*, **30**, 9-14 (1979).
- E. Breval, *Cement and Concrete Res.*, **6**, 129-38 (1976).

- 38) V.H. Lehman and H. Dutz, *Tonind-Ztg. Keram. Rund.*, **83**, 219-38 (1959).
 39) P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **23**, 2123-43 (1967).
 40) D.E.C. Corbridge and E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 493-502 (1954).
 41) D.E.C. Corbridge, *J. Appl. Chem.*, **6**, 456-65(1956).
 42) E.E. Berry and C.B. Baddiel, *Spectrochim. Acta*, **23 A**, 2089-97 (1967); *ibid.*, 1781-92 (1967).
 43) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化誌, **1977**, 208-13.
 44) 慶伊富長, “吸着”, 共立出版 (1965) p. 45-115.
 45) 例えば, 成瀬 省, “ガラス工学”, 共立出版 (1977) p. 201-17; 阿部良弘, 材料科学, **11**, 311-16 (1974).

論文・Paper

3Y₂O₃・WO₃ の 焼 結

栗 林 清・佐 多 敏 之

(東京工業大学 工業材料研究所)

3Y₂O₃・WO₃ の焼結, 及び CaO を添加した時の焼結に及ぼす効果について収縮率, 相対密度を測定することにより研究した。またこれらの焼結体の曲げ強度を測定し, 焼結条件を検討した。3Y₂O₃・WO₃ の初期焼結は粒界拡散機構により進行すると考えられ, その時の焼結の活性化エネルギーは 81~91 kcal/mol であった。CaO を添加することにより試料の粒成長が妨げられ焼結が著しく促進された。しかし粒又は粒界での液相の生成は認められなかった。CaO 添加 3Y₂O₃・WO₃ の初期焼結は体積拡散機構により進行すると考えられ, この時の CaO 1 mol% 添加試料の焼結の活性化エネルギーは 65 kcal/mol であった。3Y₂O₃・WO₃ 焼結体の曲げ強度は CaO 添加により増大した。しかし高温で焼結時間を長くすると粒成長が起こるため強度が少し減少した。

(1980 年 6 月 24 日受付)

Sintering of 3Y₂O₃・WO₃

Kiyoshi KURIBAYASHI and Toshiyuki SATA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)
 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227

Sintering for 3Y₂O₃・WO₃ ceramics and effect of addition of CaO to 3Y₂O₃・WO₃ on the sintering were investigated by measuring shrinkage and relative density of the specimen. Flexural strength of all the compacts was also measured to study the effects of sintering conditions on the strength. A grain boundary diffusion might predominate in the initial stage sintering for 3Y₂O₃・WO₃. The apparent activation energy of the sintering was 81~91 kcal/mol. Addition of CaO to 3Y₂O₃・WO₃ prevented grain growth of the specimen and remarkably increased in the sinterability. However, there was no sign of forming liquid in grain or grain boundary. Bulk diffusion might predominate in the initial stage sintering for 3Y₂O₃・WO₃ with CaO. The apparent activation energy of the sintering for CaO 1 mol% doped 3Y₂O₃・WO₃ was 65 kcal/mol. Addition of CaO to 3Y₂O₃・WO₃ increased in the flexural strength of specimen. Sintering at the higher temperatures for longer time scarcely decreased the flexural strength because of the grain growth of the specimen.

[Received June 24, 1980]

Key-words : Tungstates, Yttrium oxides, Yttrium tungsten oxides, Sintering mechanism, CaO effect, Strength

1. 緒 言

希土類酸化物 (Ln₂O₃) と WO₃ とから成る化合物は

種々の工業材料として注目されている¹⁾。これらの系中の化合物で最高の融点 1960°~2400°C²⁾ をもつ Ln₂O₃ :