CaO · 2Al₂O₃ の初期水和過程

大田 正人・木邑 隆保・柳田 博明*

(芝浦工業大学工学部工業化学科 108 東京都港区芝浦 3-9-14)
 (* 東京大学工学部工業化学科 113 東京都文京区本郷 7-3-1)

The Early Stages of Hydration of CaO · 2Al₂O₃

Masato OHTA, Takayasu KIMURA and Hiroaki YANAGIDA*

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology
 3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108
 * Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo
 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

The early stage of hydration of CaO · 2Al₂O₃ was investigated. Hydration was carried out mainly in a diluted water suspension. The rate of hydration of CaO · 2Al₂O₃ was greatly affected by the water/solid ratio and the synthetic condition of specimen, while the mechanism of hydration remained unchanged under these conditions. In particular, formation of crystalline hydrates was retarded with increasing water/solid ratio. At the earliest period of hydration, the reaction rate was slow and hydrates were not found. It appears that this period corresponds to a nucleation stage of gibbsite. In the following period precipitation of gibbsite was observed, in which the concentrations of CaO and Al₂O₃ in the liquid increased rapidly, accompanied by an increase in CaO/Al₂O₃ molar ratio. In this period the reaction proceeded by the dissolution-crystallization mechanism. Finally, different hydrates such as 2CaO · Al₂O₃ · 8H₂O began to precipitate and the rate of hydration was accelerated.

[Received June 17, 1987 ; Accepted September 17, 1987]

Key-words : CaO · 2Al₂O₃, Hydration, Alumina cement, Water/solid ratio, Gibbsite

1. 緒 言

アルミナセメントの水硬性成分は、カルシウムアルミネートである 12 CaO · 7 Al₂O₃, CaO · Al₂O₃ 及び CaO · 2 Al₂O₃ (以下 CaO=C, Al₂O₃=A, H₂O=H と略す) とされている¹⁾。これらのうち、CA は主水硬性化合物として、その水和反応は古くから広く検討されている²⁾。それらによるとその水和反応は、水と接触した CA からカルシウム及びアルミニウムが急激に溶出するが、水和物の析出はそれほど急には起こらず、液相中の濃度がある程度高い状態になった後、水和物の析出が起きている。

C₁₂A₇ については、純粋なカルシウムアルミネート化合物としてではなく、水あるいはハロゲンを少量含んだ形で存在するという報告もあり³⁾、それらに関連して水和過程が検討されている⁴⁾。更に急硬性セメントの一環としても、その水和過程は報告されている⁵⁾。どのような形の C₁₂A₇ においても、水と接触直後直ちに水和物の析出が起こり、反応は急激であるとされている。

一方、CA₂ は耐火物用アルミナセメントの構成成分とされているが⁶⁾、純粋な CA₂ はほとんど水和反応をしないといわれている⁷⁾。また水酸化カルシウムや他の水和物が存在するとき、適当な水和速度になるといわれているように⁸⁾、その水和速度は非常に遅いともいわれている。そのためか、CA₂ の水和反応についての報告例

はあまり多くない。相平衡の研究の一環としての実験では、CA₂ を 5°C において反応させた結果、56 日後においても、液相への溶出は起こるが水和物の検出はみられなかったとされており⁹⁾、また室温において 24 時間ペースト水和試料について、電子顕微鏡においても水和物は検出されなかったとの報告もある¹⁰⁾。一方、水和生成物に関しては、水/固体比 10 において 15°~30°C で 7 日間水和させた場合、C₂AH₃ と AH₃ が主に生成されるといわれ¹¹⁾、更に 35°C の水和の例では、水/固体比 1 で 1 日後において CA₂ はほぼ完全に反応し、水和物を生成するとも報告されている¹²⁾。

本研究では、CA₂ のごく初期の水和過程について連続的な測定を行い、その反応過程を検討することを目的として行った。

2. 実 験

2.1 試料

CA₂ の合成は試薬特級の Al₂O₃ と沈降 CaCO₃ を所定の配合とし、湿式混合した後、炭化ケイ素発熱体を用いた電気炉中で焼成した。焼成は、1500°C において 10~30 時間、及び 1500°, 1400°, 1300°C のそれぞれの温度で焼成、粉碎を繰り返して行う等、焼成条件を種々変化させて行った。本報告中の試料については、X 線回折及び顕微鏡観察等により CA₂ 単一相からなることを確

認した。特に水和初期の反応においては風化の影響を考慮して、前に報告したと同様に¹³⁾焼成後の試料はグローブボックス内で取り扱った。粉砕後 88 μm のふるい通過物を試料として実験に供した。

2.2 実験方法

水和反応は、ペースト水和の場合を除いて、恒温槽内に反応容器を入れ、常時かくはんした状態で行った。反応温度は 15°C から 35°C まで変化させ、また水/固体比 (W/S) も 0.6 から 100 まで変化させて比較した。

試料は測定時間ごとに採取し、5 B 濾紙を用いて濾過後、濾液は直ちに EDTA 法 (カルシウムは pH 12 においてカルセイン指示薬を用い、アルミニウムは pH 3 において Cu-PAN 指示薬により加熱下で滴定¹⁴⁾) により定量を行い、カルシウム及びアルミニウム濃度を CaO 及び Al₂O₃ 量として表わした。濾過残留物はアセトンで反応を停止させ、真空乾燥した。これらについて、以下の測定を行い水和物の検討を行った。

- (1) X 線回折法による水和物の同定、
- (2) 窒素を吸着ガスとする BET 法による比表面積の測定、
- (3) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察、
- (4) DTA 測定。

3. 結果及び考察

3.1 25°C, $W/S=50$ で反応させた場合

1500°C, 10 時間焼成で得られた CA₂ を、水和温度

Fig. 1. Hydration process of CA₂ at 25°C ($W/S=50$).

- (A) Change of X-ray diffraction intensity of solid phase.
○CA₂, ●C₂AH₈
(B) Change of specific surface area of solid phase,
(C) Change of water content of solid phase,
(D) Change of concentration and CaO/Al₂O₃ molar ratio in liquid phase,
○Al₂O₃, ●CaO, △CaO/Al₂O₃ molar ratio.

25°C, $W/S=50$ の条件で反応させたときの液相中のイオン濃度とそのモル比、固相の含水率、比表面積及び X 線回折強度の変化を図 1 に示す。また反応生成物の DTA の結果を図 2 に、SEM 写真を図 3 に示す。液相中のイオン濃度の増加は非常に遅く、10 時間までは徐々に上昇して約 0.1 g/l となっている。そこから濃度変化は急に増大し、25 時間で最高値となり、そのまま変化があまり起こらなくなった。その間、液相中の CaO/Al₂O₃ モル比は、10 時間までは約 1.2 程度であるが、その後次第に大きくなり、最高濃度を示すところでのその比は約 1.5 となり、CaO リッチとなっていた。

X 線回折により検出される結晶性水和物は、液相濃度が最高値を示した後に C₂AH₈ として析出しはじめ、次第にその量は増加した。濃度増加が速まる時期より、比表面積及び含水率は増え始めるが、前者は最高濃度になると増加はゆるやかになるが、後者は更に増加していた。一方、DTA 結果をみると、濃度増加が顕著になり始まる試料より 290°C 付近に吸熱ピークが現れ、順次そのピークは大きくなり、濃度が最高値を示す試料まではそのピーク以外はみられなかった。その後 120°C 付近と 180°C 付近にブロードな吸熱ピークが現れている。Midgley¹⁵⁾によると、300°C の吸熱はギブサイト (AH₃) の脱水によるものであり、120°C 付近にはいわゆるアルミナゲルの脱水による吸熱がみられるとしている。また、180°C 付近の吸熱は C₂AH₈ の脱水によるとされている¹⁶⁾。

SEM 観察では、濃度が低い 10 時間までは反応生成物はみられないが、それ以後に自形のはっきりしない反応生成物が生じているのが観察された。濃度が最高値に達した後の試料では、六角板状の C₂AH₈ の生成が観察された。

これらの現象より水和過程を考えてみると、CA₂ が水と接触するとすぐ液相への溶出が起こるが、あたかも

Fig. 2. DTA curves for the products of hydration of CA₂ at 25°C ($W/S=50$).

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the products of hydration of CA_2 at $25^\circ C$ ($W/S=50$).

(A) 4 h, (B) 22 h, (C) 29 h, (D) 35 h.

誘導期のようにその濃度はごくわずかしこ上昇しない期間が続く。この間、SEM 観察等でも水和物と思われる物は見いだされないが、含水率はわずかに増加がみられた。その後結晶性があまりよくない AH_3 が生成を始め、それに伴い CA_2 の溶解が促進される。この誘導期の長さは同一試料で同一条件では同じになるが、後述するように水/固体比や CA_2 の生成条件などにより、大きく影響を受ける。

液相中の濃度増加が速くなってから最高濃度に達するまでの間 AH_3 のみが生成する期間を仮に AH_3 析出期と称する。この期間、 CA_2 の溶解は増大するが、 AH_3 の析出があるので、液相中の CaO/Al_2O_3 モル比は次第に CaO リッチとなる。そこで、液相中に存在している CaO に相当する CA_2 が溶解し、 Al_2O_3 は一度すべて溶出するが液相で測定された値以外のものは AH_3 を生じ析出したものと仮定する。更に、含水率として測定された値は AH_3 の結合水であると仮定して、結合している H_2O/Al_2O_3 モル比を計算で求めてみた。すると AH_3 析出期では、この値がほぼ 3.1~3.5 となった。若干水比が高い値となっているが、 AH_3 が析出始める前に若干含水量があることをなどを考え合わせると、ほぼ結晶性の悪い AH_3 のみが生ずるとしてよいと考えられる。そ

の後、液相中のイオン濃度が次第に CaO リッチになり、結晶性水和物である C_2AH_8 が析出を始め、 CA_2 の溶解が更に促進される。

3.2 合成条件の影響

合成条件が異なる CA_2 を水和させ、その影響を検討した。本研究では、原料及び混合までを同一条件とし焼成温度、焼成時間、焼成回数を変化させて合成した。どの合成条件においても、速度的要素を除いては 3.1 節で述べたと同様の水和現象を示した。

図 4 に、合成条件の異なる CA_2 の水和時の液相中に存在するアルミニウム濃度のみの変化を示した。一般的には、焼成温度が高く、焼成時間が長く、焼成回数が多いほど、水和時の液相濃度の上昇はゆっくりと長時間にわたった。更に、溶解が遅い試料ほど、最高濃度の値は若干高くなり、そのときの含水量の値も低くなっていた。しかし、これらの値の差もそれほど大きなものではなく、合成条件の相違は反応過程の本質には影響を与えず、速度的因子（本研究の範囲内においては溶解性）にのみ影響するものと思われた。そこで、本研究においては反応時間が適当で測定しやすい $1500^\circ C$ 、10 時間、1 回焼成の試料を主に用いた。

3.3 水/固体比の影響

Fig. 4. Influence of synthetic condition on the hydration of CA₂.

- (A) 1500°C, 10 h,
(B) 1300°C, 5 h, 3 times,
(C) 1400°C, 5 h, 3 times,
(D) 1500°C, 10 h, 2 times.

Fig. 5. Change in concentration by hydration of CA₂ in various water/solid ratio.

水／固体比を変化させて 25°C において水和させた結果を図 5 に示す。検討を行った $W/S=25$ から 100 では、速度的因子を除いては水和現象は前に述べた結果と同様であったため、液相中のアルミニウム濃度変化のみを示した。図 5 より明かなように、水／固体比は液相の濃度増加に大きな影響を与える。水和現象の相違点としては、水／固体比が大きいくほど濃度が最高値を示すときの水和物の比表面積の値が大きくなる傾向があり、水和速度が析出物（ここでは主に AH_3 ）の形状に影響を与えるものと考えられた。

ペースト水和の例として水／固体比 0.6 で水和させたときの水和物の DTA の結果を図 6 に示した。X 線回折法では 10 時間目以降に C_2AH_8 の生成が確認された。DTA の結果と考え合わせると、ペースト水和においても AH_3 のみが析出する期間が存在し、その後 C_2AH_8 や、いわゆるアルミナゲルの析出が起こるものと思われ、 $W/S=25$ 以上と同様の水和現象が起こると思われる。

CA₂ が水と接触して AH_3 の析出が始まるまでのいわゆる誘導期は、水固体比が小さいほど短くなった。特にペースト水和では非常に短く、水と接触後すぐに DTA サーモグラムにより AH_3 の存在が認められた。この誘導期の間、液相中の濃度変化を検討してみると、濃度は非常に低い値であるが、その中で水／固体比が小さいほ

Fig. 6. DTA curves for the products of hydration of CA₂ in $W/S=0.6$.

Fig. 7. Change in concentration by hydration of CA₂ at various temperatures.

ど若干高くなる傾向がみられた。また合成条件との相関性はみられなかった。しかし、濃度が高いほどその期間は短くなっている。そしてこの間、CaO/Al₂O₃ モル比はどの条件でもほぼ同じ値で約 1.2 となり、次の AH_3 析出期になり液相中の濃度が上昇するに従い、次第に CaO リッチとなる。

この誘導期は、 AH_3 の析出するための核形成の行われている過程ではないかと推定される。液相中の濃度によらず CA₂ の溶解は抑えられる。この確認のため、アルミナゲルを添加して水和反応を行ったところ、いわゆる誘導期に相当する過程はなくなり、水和物の析出は早く起こった。

3.4 水和温度の影響

水／固体比 50 において、温度を変化させて水和を行った結果を図 7 に示した。水和温度を変化させても、時間的な因子を除いては水和現象が類似の傾向を示したので、液相中のアルミニウム濃度変化のみを示した。

水和温度が低いほど反応は遅くなるが、特に AH_3 析出が始まるまでのいわゆる誘導期が長くなっている。これは AH_3 の析出が顕著となる条件が温度の影響を受け CA₂ の水和反応の反応時間の主要な決定因子となることを示す。

次に AH_3 析出期について、この間に析出する水和物が AH_3 のみであるとして、液相中の CaO の濃度の値から CA₂ の反応量を求め反応率 (α) を計算した。各水和温度において、この期間の反応時間 (t) と反応率の対

Fig. 8. Relations between hydration time and $-\ln(1-\alpha)$.

数 ($-\ln(1-\alpha)$) の関係を求めた結果を図 8 に示した。各温度において良い直線性が得られ、 AH_3 析出期における反応は 1 次反応であり、 CA_2 から液相への溶出がおり、 AH_3 の生成は液相を通しての析出反応であることを示す。

4. 総 括

CA_2 のごく初期の水和反応過程を検討した結果、次のようなことが明らかになった。

(1) 水和反応過程をその特徴により、次のような期間に分けて考えることができた。

① 第 1 期は水と接触した直後で、溶解速度は非常に遅く水和物は見いだされない。この期間はギブサイト (AH_3) の核形成期と考えられ、期間の長短は水固体比に大きな影響を受ける。

② 第 2 期は水和物として AH_3 のみが生成する期間で、反応は 1 次反応に従う溶解析出過程である。

③ 第 3 期は CaO 濃度が高くなり、 AH_3 以外にも

六方晶の C_2AH_8 などの水和物が析出を始める期間で、水和速度が加速される。

(2) 合成条件、水/固体比の相違は水和反応過程自体には変化を与えないが、水和反応速度には大きな影響を与えた。

(3) 水和速度は、表面積等水和生成物の形状に影響を及ぼした。

文 献

- 1) A. J. Majumdar, *Silicate Industriels*, 32, 297-307 (1967).
- 2) 例えば, L. S. Wells, *Bureau of Standard J. Res.*, 1, 951-76 (1928) RP 34.
- 3) R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majumdar, *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, 64, 323-31 (1965).
- 4) 桜井敏生, 佐藤 健, 松 孝男, セメント技術年報, 19, 77-80 (1965).
- 5) 露木尚光, 菅野雅史, 伊藤辰雄, 笠井順一, 窯協, 86, 277-84 (1978).
- 6) A. C. C. Tseung and T. G. Carruthers, *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, 62, 305-20 (1963).
- 7) T. D. Robson, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol 1, 349-65 (1968).
- 8) T. D. Robson "High-Alumina Cements and Concretes", John Wiley & Sons, Inc. (1962) pp. 35-36.
- 9) F. G. Buttler and H. F. W. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 9, 616-21 (1959).
- 10) S. Chatterji and A. J. Majumdar, *Indian Concrete J.*, 2, 51-55 (1966).
- 11) H. Lehman and Klaus-Jurgen Leevs, *Tonind-Ztg.*, 87, 29-40 (1963).
- 12) 山崎憲五, 中野武夫, 吉村晶弘, 宗宮重行, 窯協, 89, 39-48 (1981).
- 13) 大田正人, 秋山桂一, 窯協, 88, 405-10 (1980).
- 14) 上野景平, "キレート滴定法", 南江堂 (1976) p. 250.
- 15) H. G. Midgley, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66, 161-87 (1967).
- 16) C. M. George, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 79, 82-90 (1980).