水酸化アルミニウムのメカニカル活性化による水和活性 微粒子材料の調製とセメント速硬化機能

Preparation of Active Hydrated Alumina by Mechanical Activation and its Application to Rapid Cement Hardener

北村 真^a, 佐原 敬^a, 宮崎 幸^a, 神谷 昌岳^a, 仙名 保^b

Makoto Kitamura, Takashi Sahara, Miyuki Miyazaki, Masataka Kamitani, Mamoru Senna

Received 29 May 2001 ; Accepted 6 August 2001

Milling of gibbsite by an agitation ball mill brought about mechanochemical dehydration and amorphization. A remarkable increase in hydration reactivity with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is demonstrated by using a conduction calorimeter. An integral heat of hydration from mechanically activated gibbsite is about 300 times larger than that from the intact gibbsite. We found high correlation between the integral heat of hydration and the 3h compressive strength of conventional Portland cement paste containing milled gibbsite with or without $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Acquired high activity of milled gibbsite was sustained for at least 2 months under 50%RH. These properties warrant applicability of mechanically activated gibbsite to rapid hardening agents for Portland cement.

Key Words : Gibbsite, Mechanical activation, Hydration reactivity, Rapid hardening

1. 緒 言

物質に機械的エネルギーを作用させると、微粒子化が生じ比表面積が増加するのみならず格子不整・欠陥の導入による非晶質化¹⁾や相転移²⁾などの物理化学的な変化を引き起こすことが多くの物質で報告されている。建築材料分野においても、セメントクリンカーの機械的活性化により早期に高い強度が発現するコンクリートの調製が可能であることが報告されている³⁾ほか、カオリナイトの摩砕処理により水ガラスとの重縮合反応が促進され高強度な硬化体を作製できることも報告されている⁴⁾。また、二種類の異なる酸化物および水酸化物を出発物質とした混合摩砕により複合酸化物が得られることを利用してカルシウムシリケート前

駆体⁵⁾、カルシウムシリケート水和物⁶⁾およびカルシウムアルミネート水和物⁷⁾などが得られることが報告されている。

著者らは、メカニカル活性化処理した $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からなる混合物がセメント速硬化剤として優れた特性を有し、室温で水和活性粉体を作製できることを示した⁸⁾。これは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の摩砕に伴って $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との水和反応性が高まり、セメントペースト中でカルシウムアルミネート水和物が速やかに生成することによる⁹⁾。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の摩砕によるメカノケミカル変化については、熱的相転移への影響に関して報告されているものの¹⁰⁾、水和活性に関する報告例はない。摩砕に伴う $\text{Al}(\text{OH})_3$ の水和活性化は比表面積の増加によるものだけでなく、むしろ非晶質化に伴う構造変化によってもたらされるものと考えられる。著者らは既に、摩砕した $\text{Al}(\text{OH})_3$ を絶縁溶媒中に分散させたサスペンションにおいて、電場印加によりレオロジー特性が大きく変化するエレクトロレオロジー特性を報告しており¹¹⁾、摩砕に伴ってメカノケミカル脱水し再度吸着した水分子の分極に関する知見を有している。

本研究の目的は、カロリーメトリーによって摩砕に伴う $\text{Al}(\text{OH})_3$ の水和反応に対する活性の度合を定量

^a 積水化学工業(株) 京都研究所無機材グループ
(〒601-8105 京都市南区上鳥羽上調子町2-2) TEL 075-662-8529
Sekisui Chemical Co. Ltd. Inorganic Technology Group
Kyoto Research Lab.
(2-2, Kamichoshi-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto,
601-8105)

^b 慶応義塾大学理工学部応用化学科
(〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1) TEL 045-564-0950
Keio University, Faculty of Science and Technology,
Department of Applied Chemistry
(3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223-8522)

的に記述するとともに、水和活性の度合と、より実用的なセメントペーストの速硬化性能との相関性を検討することにある。得られる結果は硬化速度を予測する手法として有用である。さらに、速硬化剤としての水和活性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微粒子の実用化に不可欠な水和活性度の保存安定性について検討する。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の水和活性度は、水和熱のカロリーメトリーにより定量できる。また、セメント速硬化性能については凝結速度、圧縮強度の発現性により定量化し、この相関について議論する。水和活性度の保存安定性は摩砕直後の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の水和活性の経時変化に基づいて検討する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

試料には工業用水酸化アルミニウム（ギブサイト、純度 99.8%，比表面積 $0.21\text{m}^2/\text{g}$ ，住友化学（株），C-31），工業用水酸化カルシウム（純度 99.7%，比表面積 $13.8\text{m}^2/\text{g}$ ，河合石灰工業（株））を用いた。水酸化アルミニウムの摩砕には内外筒相互回転型の媒体攪拌型ミル（UF ミル，AT-25，三菱重工（株））を用い¹²⁾，内筒と外筒間の空間（15 l）に粉碎媒体 45 kg，試料 1.5 kg を投入し，内筒，外筒相互に 105 rpm で逆方向に回転させ，常圧密閉容器中で乾式粉碎を行った。粉碎媒体には直径 10 mm のジルコニアボール（YTZ，ニッカトー）を用いた。

2.2 摩砕試料の特性

粒度分布はレーザー回折型粒度分布測定装置（SK Laser Micron Sizer，セイシン企業）により測定した。非晶質化度は X 線回折装置（RINT-1100，理学（株））により $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定した。内部標準物質として MgO を 10 wt % 添加し， MgO （200）面のピークに対するギブサイト（002）面のピーク強度を求めた。非晶質化度は， $(1 - I^*/I_0) \times 100 (\%)$ によって定義した。ここで I^* は摩砕した試料のピーク強度， I_0 は未処理試料のピーク強度である。OH 基の脱水挙動は熱重量／示差熱分析装置（TG/DTA320，セイコー電子工業（株））により，大気中でミルより取り出した摩砕直後の試料について前処理を行わずに昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ，大気中で測定した。得られた TG 曲線より， 200°C までの重量変化（ $A_{200^\circ\text{C}}$ ）と 1300°C までの重量変化（ $A_{1300^\circ\text{C}}$ ）を読み取った。また，摩砕試料の経時変化は KBr 法を用いた IR スペクトル（FT-IR 1640 型，パーキンエルマ（株））により評価した。

2.3 水和活性度とセメント速硬化性

コンダクションカロリメーター（MMC5111，東

京理工（株））を用いて，水酸化アルミニウム 1 g 当たりの注水後 1 時間後および 3 時間後までの積分発熱量を求め，水酸化アルミニウムの水和活性度の尺度とした。水酸化アルミニウムのみでの水和活性度は，水酸化アルミニウム 2 g，水 6 g の比率で測定した。また，水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとの水和活性度は，水酸化アルミニウム 1 g，水酸化カルシウム 1 g，水 6 g の比率で， 25°C の一定温度下で測定を行った。

セメント速硬化性については，摩砕した水酸化アルミニウムを添加したセメントペーストについて JIS R 5201 の凝結試験機のビガー針を用いた始発，終結時間と注水 3 時間後の圧縮強度（JIS R 5201）により測定した。すなわち，始発時間はビガー針がセメントペーストの最底部より 1 mm 上昇した時点から，終結時間はセメントペーストの最上面よりビガー針が侵入しなくなった時点からそれぞれ判定した。セメントペーストは，普通ポルトランドセメント（太平洋セメント），摩砕した水酸化アルミニウム，水酸化カルシウムを重量比で 87 : 6.5 : 6.5 の割合で混合後，水を 30 部添加し混練することで調製した。このようなペーストの調製条件は，水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムの比率が速硬化性に与える影響など，以前に著者らが報告した，優れた速硬化性を得るために最適な配合条件に基づいている⁸⁾。また，比較のため水酸化アルミニウムのみを添加した系では，セメント，水酸化アルミニウムを 87 : 13 の割合で同様の水比で混練した。圧縮強度測定には直径 50 mm，長さ 100 mm の円筒状に注型したサンプルを用いた。

3. 結果と考察

3.1 摩砕に伴う構造変化

Fig. 1 に示すように，摩砕によりギブサイトの微細化と共に顕著な非晶質化が同時に確認され，幾何学的な変化のみならず結晶学的な構造変化も生じている。ただし，微細化は 0.5 時間でほぼ終了するのに対し，非晶質化は摩砕時間と共に漸増し，5 時間では 90 % 以上に達した。

Fig. 2 a), b) に，摩砕直後のギブサイトの DTA，TG 曲線をそれぞれ示す。DTA 曲線において，未処理のギブサイトでは 250°C および 300°C 付近に OH 基の脱水に起因する吸熱ピーク¹⁰⁾ が観察されるが，摩砕に伴いこれらのピーク強度は減少し低温側にシフトする。5 時間摩砕試料では 100°C 付近に新たな吸熱ピークが形成される。一方，対応する TG 曲線で

Fig. 1 Change in median diameter and degree of amorphization for gibbsite with milling time

Fig. 2 (A) DTA and (B) TG curves of milled gibbsite for various milling time

は、未処理試料では 250℃ より OH 基の脱水に伴う重量減少が開始するが、摩砕試料では 200℃ 以下の低温側から重量減少が開始している。この様な 200℃ 以下での重量減少は、密閉容器中での摩砕により、メカノケミカル脱水した水が、摩砕粒子表面に再吸着した物理吸着水であると考えられる。従って、200℃ を境に物理吸着水と構造水とに区別を行った。この様なメカノケミカル脱水は、結晶構造に由来する空孔子点を有するギブサイトでは他の水酸化物に比べて生じやすいことが Liao らによって報告されている¹³⁾。

Fig. 3 に、200℃、1300℃ における重量減少と摩砕時間との関係を示す。1300℃ における脱水量は摩砕により大きな変化は認められないが、200℃ における脱水量は、摩砕 5 時間まで単調に増加している。右縦軸には 1300℃ までの脱水量に占める 200℃ での脱水量の割合を示す。摩砕 5 時間ではメカノケミカル脱水により約 50% もの物理吸着水が存在している。著者らは、ギブサイトの摩砕における前加熱の影響の検討において、加熱による 50% もの脱水はベーマイトの生成を伴うが、摩砕処理のみによるメカノケミカル脱水においてはベーマイトやアルミナなどの結晶相は

Fig. 3 Change in dehydrated amount from milled gibbsite at various temperatures with milling time

Fig. 4 Change in integral heat of hydration per unit weight of gibbsite for (a) gibbsite alone and (b) gibbsite with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at various hydration time with milling time

X線回折によって観察されなかった⁹⁾。

3.2 水和活性とセメント速硬化性

Fig. 4 に、摩砕時間と注水 1 時間、3 時間後のギブサイトの水和による積分発熱量を示す。同じ摩砕時間のギブサイトを用了場合でも、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共存下ではギブサイト単独の場合より発熱量が約 3 倍以上大きい。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 自体の水和熱は、8.5J/g とわずかであることから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共存下ではギブサイトの水和反応が促進されていると考えられる。著者らは、摩砕ギブサイトを絶縁溶媒中に分散したサスペンションのエレクトロレオロジーの測定により、摩砕したギブサイトの表面吸着水の分極を報告している¹¹⁾。この様な分極サイトが固体酸点となり、アルカリ溶液である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中で溶解反応が促進され、対イオンである Ca イオンとの溶解再析出反応によりカル

Fig. 5 Relation between the weight ratio of physically adsorbed water and the integral heat of hydration for (a) gibbsite alone and (b) gibbsite with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3h after casting

Fig. 6 Change in (a) initial and (b) final setting time of cement added gibbsite with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with milling time

Fig. 7 Change in compressive strength of cement added (a) gibbsite alone and (b) gibbsite with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3h after casting with milling time

Fig. 8 Relation between the integral heat of hydration and the compressive strength of cement added (a) gibbsite alone and (b) gibbsite with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3h after casting

シウムアルミネート水和物が生成することが、水和反応促進の主な機構と考えられる。摩砕ギブサイトの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との水和反応による生成物については、水和初期の3時間までに $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を主成分としたカルシウムアルミネート水和物として生成していることをX線回折やSEMによるモルフォロジー観察によって明らかにしている⁸⁾。一方、Fig. 5に示すように、ギブサイト単独での発熱量は、Fig. 3で確認された200℃以下で脱水する物理吸着水量と良好な比例関係にあり、メカノケミカルに脱水した表面サイトに水分子が再吸着し水和反応を生じるため発熱すると考えられる。

Fig. 6に、摩砕したギブサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加

したセメントペーストの凝結時間を示す。ギブサイトの摩砕時間の増加により、凝結の始発、終結ともに短縮され、摩砕2時間以降では大きな変化は見られず、注水30分後では凝結が終結している。

Fig. 7に、同様のセメントペーストの注水3時間後の圧縮強度とギブサイトの摩砕時間との関係を示す。摩砕により圧縮強度は顕著に増加するが、摩砕2時間以降は大きな変化が認められない。一方、比較のために摩砕したギブサイトのみを添加したセメントペーストと比較すると約3倍以上の強度を示している。これらの強度発現の挙動は、Fig. 4の水和発熱量の関係とよく似ている。事実、Fig. 8に示すように、3時間までの積分発熱量と、同じ材齢である3時間後の圧縮強

Fig. 9 Change in compressive strength of cement added gibbsite exposed at (a) 30 °C-50 % RH and (b) 30 °C-90 % RH after milling for 1.5h with $\text{Ca}(\text{OH})_2$

度との間には良好な比例関係がある。3時間までの積分発熱量は、摩砕により活性化されたギブサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との水和反応によるカルシウムアルミネート水和物 (CAH) の生成反応による水和発熱量を示しているため、水和3時間までの強度発現性、すなわち速硬化性は CAH の生成によるものと示唆され、従って、カロリーメーターによるギブサイトの水和発熱量の測定により速硬化性が予測可能である。

3. 3 水和活性の経時変化

Fig. 9 に、摩砕試料を温度 30 °C、相対湿度 50 %、90 % の二つの湿度環境下で保持した時の、保持時間と3時間圧縮強度の関係を示す。相対湿度 50 % では60日後でも強度は摩砕直後とほとんど変化が認められない。これに対して、相対湿度 90 % 保持では3時間圧縮強度は60日間で約1/20に減少する。このような水和活性の失活は、摩砕したギブサイト粒子表面が大気中の水分子を吸着し局所的に水和反応が進行し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して CAH を生成する段階での活性が損なわれたためと考えられる。**Fig. 10** に摩砕直後および14日保持後の試料の IR スペクトルを示す。摩砕によりギブサイトの OH 基固有の 3500, 1000, 450 cm^{-1} 付近のピークがブロード化する。一方、14日保持後では相対湿度 90 % 保持では、図中、矢印で示すようにピークが明確に分離できるようになり摩砕前のギブサイトの状態へと緩和されている。このような反応は **Fig. 11** に示す様に、相対湿度 90 % 保持では、ギブサイトの非晶質化度が14日後には75 % から52 % へと変化していることから再結晶化を伴うことが確認された。高湿度下では物理吸着水が多層吸着し自由水に近い状態で存在するため、溶解再析出の溶媒

Fig. 10 IR spectra of gibbsite a) intact, b) as milled for 2h, c) soaked under 30 °C-50 % RH and d) soaked under 30 °C-90 % RH for 14 days after milling for 2h

Fig. 11 XRD profiles of mechanically activated gibbsite a) intact, b) as milled, c) soaked under 30 °C-50 % RH and d) soaked under 30 °C-90 % RH for 14 days after milling for 2h

として働いたものと推測される。これに対して、50 % RH 保持では、高湿度下で認められる顕著な構造変化が生じないことから、**Fig. 2**において確認された摩砕時にメカニカル脱水し再吸着した水が物理吸着水としてのみ存在し、再結晶化などの摩砕前の状態への緩和反応は進行しなかったことを示している。

4. まとめ

工業的にスケールアップ可能な媒体攪拌型ミルにより摩砕したギブサイトの構造変化、水和活性度、摩砕ギブサイトを添加したセメントペーストの速硬化性能を明らかにすると共に、摩砕ギブサイトの活性度の保

存性を検討するため、水和活性度の摩砕直後よりの経時変化についても検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 摩砕に伴い微粒子化などの幾何学的な変化のみならず、非晶質化やメカニカル脱水に伴う物理吸着水量の増加などの顕著な構造変化が生じる。
- 2) 摩砕によるギブサイトの水和活性度をカロリメーターにより定量化でき、摩砕時間の増加と共にギブサイトの水和活性度が、特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の共存下で顕著（約300倍）に増大し、優れたセメント速

硬化性能を発現する。

- 3) 3時間までの積分発熱量と3時間圧縮強度との間に相関関係が得られ、摩砕ギブサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との水和反応が速硬化性を支配している。
- 4) カロリメーターによる水和発熱量の測定により速硬化性が予測可能である。
- 5) 摩砕直後より発生する物理吸着水との水和反応はX線回折やIR測定によって認められず、50% RHでは少なくとも約2ヶ月間活性を維持し工業的にも十分に使用できる。

References

- 1) Sugiyama, K., J. M. Filio, F. Saito and Y. Waseda : "Structural change of kaolinite and pyrophyllite induced by dry grinding", *Mineralogical Journal*, **17**, 28-41 (1994)
- 2) Iguchi, Y. and M. Senna : "Mechanochemical polymorphic transformation and its stationary state between aragonite and calcite", *Powder Technology*, **43**, 155-162 (1985)
- 3) Opoczky, L. : "Fine Grinding and Agglomeration of Silicates", *Powder Technology*, **17**, 1-7 (1977)
- 4) Nakano, T., M. Kamitani and M. Senna : "A new inorganic bonding agent from mechanically activated kaolin", *Material Science Forum*, **225/227**, 235-238 (1996)
- 5) Watanabe, T., T. Isobe and M. Senna : "Mechanisms of Incipient Chemical Reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 under Moderate Mechanical Stressing 1 : A Solid State Acid-Base Reaction and Charge Transfer Due to Complex Formation", *J. Solid. State. Chem.*, **122**, 74-80 (1996)
- 6) Sasaki, K., T. Masuda, H. Ishida, T. Masuda and T. Mitsuda : "Synthesis of Calcium Silicate Hydrate with $\text{Ca}/\text{Si}=2$ by Mechanochemical Treatment", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 472-476 (1997)
- 7) Filio, J. M., R. V. Perucho, F. Saito, M. Hanada and Y. Ito : "Mechanosynthesis of Tricalcium Aluminum Hydrate by Mixed Grinding", *Mater. Sci. Forum*, **225/227**, 503-508 (1996)
- 8) Kitamura, M., M. Kamitani and M. Senna : "Rapid Hardening of Cement by the Addition of a Mechanically Activated $\text{Al}(\text{OH})_3-\text{Ca}(\text{OH})_2$ Mixture", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 523-527 (2000)
- 9) Kitamura, M. and M. Senna : "Effects of preheating on mechanochemical amorphization and enhanced reactivity of aluminum hydroxide", *Advanced Powder Technology*, **12**, No. 2, 215-226 (2001)
- 10) Tsuchida, T. and N. Ichikawa : "Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding", *Reactivity of Solids*, **7**, 207-217 (1989)
- 11) Kitamura, M., M. Kamitani and M. Senna : "Electrorheological Properties of Mechanically Activated Gibbsite", 3rd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, **18**, September 2000 (Prague)
- 12) Miyazaki, M., M. Kamitani, T. Nagai, J. Kano and F. Saito : "Amorphization of kaolinite and media motion in grinding by a double rotating cylinders mill", *Advanced Powder Technology*, **11**, 235-244 (2000)
- 13) Liao, J. and M. Senna : "Mechanochemical dehydration and amorphization of hydroxides of Ca, Mg and Al on grinding with and without SiO_2 ", *Solid State Ionics*, **66**, 313-319 (1993)