

## 普通ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響

黒岩 一馬・大宅 淳一\*・新 大軌・盛岡 実\*\*・宮内 雅浩・坂井 悦郎

(東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻,\*日本大学理工学部一般教育化学教室,\*\*電気化学工業株式会社)

### Effect of CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Hydration of Ordinary Portland Cement

Kazuma KUROIWA, Junichi OHYA\*, Daiki ATARASHI, Minoru MORIOKA\*\*,  
Masahiro MIYAUCHI and Etsuo SAKAI

(Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Technology,  
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S7-9, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552;

\*Course of Chemistry, Department of Liberal Arts and Science, College of Science and  
Technology, Nihon University, 7-21-1, Narashiodai, Funabashi-shi, Chiba, 274-8501;

\*\*DENKI KAGAKU KOGYO K. K., Cement and Special Cement Additives Div.,  
2209, Omi, Itoigawa-shi, Niigata, 949-0393)

The authors have been discussing iodate immobilization by calcium aluminate hydrates such as AFm and AFt phases, which is related to radioactive waste treatment. It is required to increase the amount of alumina phase in cement in order to produce calcium aluminate hydrates more effectively. Increase of C<sub>3</sub>A in cement composition leads to decrease of fluidity. We proposed the addition of CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA<sub>2</sub>) into OPC by 10 mass%. The mechanism of OPC-CA<sub>2</sub> system hydration was discussed by measuring heat liberation, reaction ratio of Alite and produced amount of Ca(OH)<sub>2</sub>. Early hydration of OPC-CA<sub>2</sub> system at 1 day and 3 day is retarded compared to those of OPC. Hydrated products of CA<sub>2</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> system was quantitatively analysed to discuss retardation mechanism of early hydration of OPC-CA<sub>2</sub> system. Formation of Al(OH)<sub>3</sub> gel was conformed when the amount of Ca<sup>2+</sup> supplied to CA<sub>2</sub> is low. It is concluded that Al(OH)<sub>3</sub> gel formed on the surface of Alite particles retards the early hydration of Alite.

(Received Mar. 28, 2013)

(Accepted Apr. 25, 2013)

**Key words:** CA<sub>2</sub>, AFm, Calcium aluminate, Al(OH)<sub>3</sub> gel, Reaction ratio of alite

### 1 背景

主要なセメント水和物の一つである層状カルシウムアルミネート水和物 AFm 相は硫酸イオンや炭酸イオン、重金属の六価クロムなどさまざまな陰イオンを吸着・固定することが知られている<sup>1),2)</sup>。また、筆者らは放射性廃棄物である TRU 廃棄物の中に含まれる放射性ヨウ素 (<sup>129</sup>I) の固定を目的とし、ヨウ素をヨウ化物イオンおよびヨウ素酸イオンとして AFm 相中に吸着・固定することができることを報告している<sup>3)</sup>。放射性廃棄物処理における実際のセメント系を考慮すると普通ポルトランドセメント (OPC) をベースにした材料系が考えられるが、AFm 相の生成に寄与する

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は OPC 中に 20 mass% 程度しか含まれていない。また、AFm 相による陰イオン固定を目的とした場合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多く含んだセメント系が望ましいが、流動性の観点からアルミネート相 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下 C<sub>3</sub>A) 一定量以上増やすことは難しい。

そこで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源として CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下 CA<sub>2</sub>) を添加したセメント系を考え、OPC-CA<sub>2</sub> 系によって AFm 相をより効率的に生成させることを検討した。田原らは OPC に CA<sub>2</sub> を 5-10 mass% 混和させることで C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> が多く生成すること、および塩化物イオン存在下でフリーデル氏塩が生成することを報告している<sup>4)</sup>。また、CA<sub>2</sub> は C<sub>3</sub>A と比べて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO 比率が高いため、より効率的に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を増やすことができる

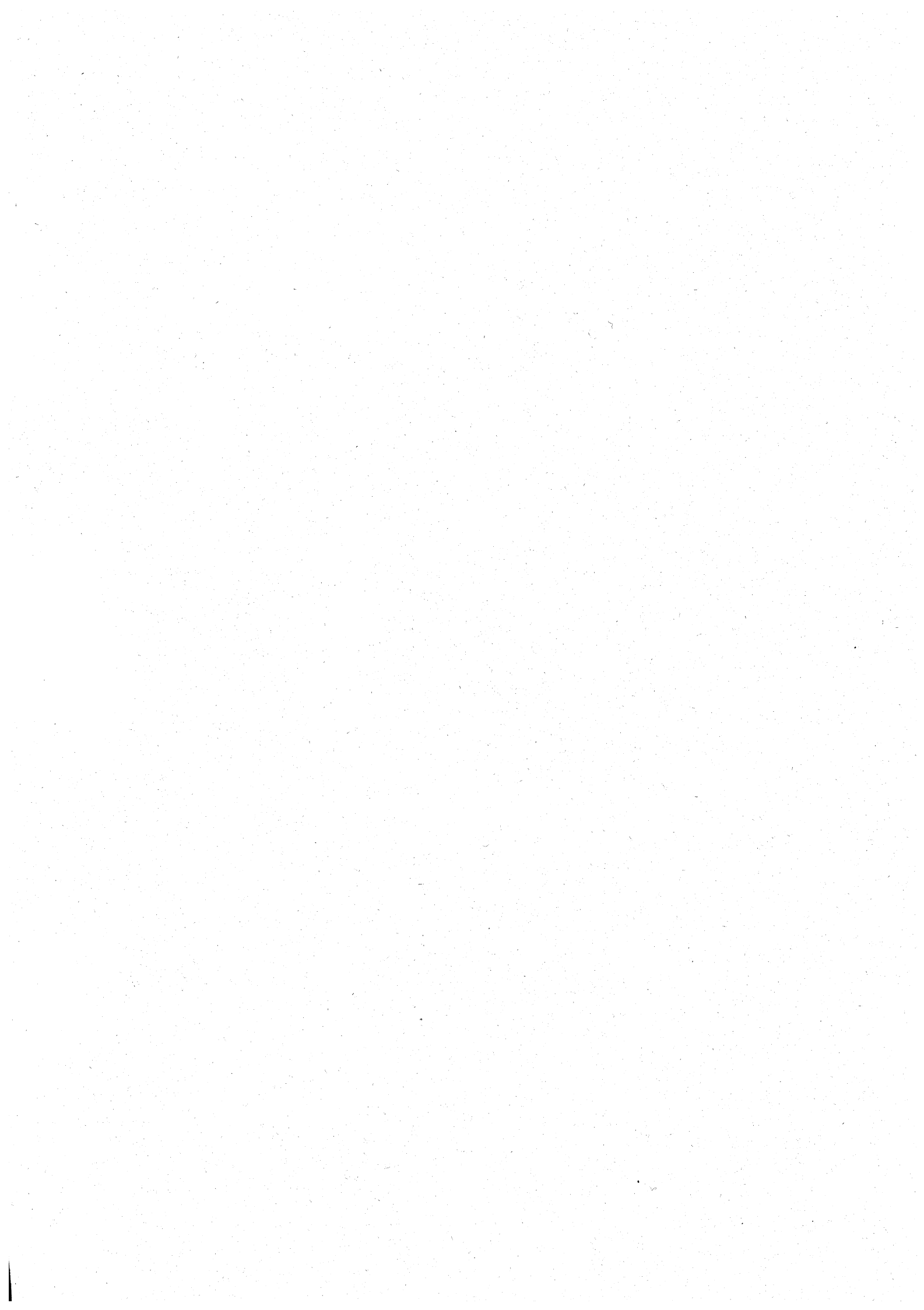


Table 1 Chemical composition and mineral composition of OPC.

ブレーン	化学成分/mass%													ボーグ式/mass%			
	cm <sup>2</sup> /g	ig-loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
OPC	3370	0.83	21.11	5.45	3.17	63.61	2.18	2.26	0.42	0.34	0.27	0.16	0.07	57.3	17.4	9.09	9.64

と考えられるが、 $\text{CA}_2$  単体の水和反応は OPC 中の構成鉱物と比較して常に遅く、純粋な  $\text{CA}_2$  は常温ではほとんど水和反応をしないといわれている<sup>5)~7)</sup>。しかしながら水酸化カルシウム(以下 CH)が同時に存在することで  $\text{CA}_2$  の水和速度を適当に調整できるという報告もある<sup>8)</sup>。OPC- $\text{CA}_2$  系の水和反応においては、OPC 中のエーライトの水和反応が進行することにより CH が生成することから、この CH が  $\text{CA}_2$  と共存することになり  $\text{CA}_2$  の水和反応が進行すると予想することができる。しかし、この OPC- $\text{CA}_2$  系の水和反応に関する検討はほとんどされていないことから、OPC から生成する CH と  $\text{CA}_2$  との水和反応挙動を明らかとする必要があり、 $\text{CA}_2$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  系の水和反応解析について検討した。 $\text{CA}_2$  の添加が OPC の水和反応に与える影響について、水和発熱量測定、エーライト反応率および CH 生成量の観点から OPC- $\text{CA}_2$  系の水和反応解析を行い、検討を加えた。

## 2 実験方法

### 2.1 実験材料

実験に使用した  $\text{CA}_2$  は電気化学工業製のものを用了。XRD 測定により  $\text{CA}_2$  の単一相であることを確認した。OPC は研究用 OPC を用いた。表 1 に OPC の化学組成および鉱物組成を示す。また、試料合成用に和光純薬製特級試薬の水酸化カルシウムを用いた。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 水和発熱量測定

OPC と  $\text{CA}_2$  との質量比(OPC :  $\text{CA}_2$ )を内割りで 90 : 10 とした試料の積算水和発熱量を東京理工製の 6 点式熱量計を用いて求めた。所定の割合で混合した粉体試料を水粉体質量比(W/P)が 0.5 となるように調整し、手練りで 2 分間練り混ぜた後、熱量計測定を行った。

#### 2.2.2 エーライト反応率測定および水酸化カルシウム生成量測定

OPC :  $\text{CA}_2$  の質量比を内割りで 90 : 10 としたものを W/P が 0.6 となるように調整し、1~28 日間プラスチック製容器に密閉し 20°C の気中にて養生した。所定の時間が経過した後は、多量のアセトン中で粉砕を行い、水和反応を停止させた。この試料を 20°C、0.02 MPa の下で 24 時間減圧乾燥を行った。標準物

Table 2 Composition of  $\text{CA}_2$ -CH system in mole.

試料名	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
CH/ $\text{CA}_2$ (mole)	0	1	2	3	4	5	7

質として MgO を 10 mass% 内割りで添加し XRD により各試料のエーライトのピーク面積を求めた。各値を MgO ピーク面積により標準化した後、原料粉の値と比較することでエーライト反応率を求めた。同じ試料を所定の時間が経過した後 TG-DTA 測定を行い、CH による 450°C 付近の減量ピークから CH を求めた。

### 2.2.3 $\text{CA}_2$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の水和生成物同定

表 2 に示す配合比率で原料粉を混合し W/P が 0.6 となるように調整した試料を 7 日間プラスチック製容器に密閉し 20°C の気中にて養生した。所定の時間が経過した後、XRD 測定により水和生成物を同定した。また、上記の手順で得られたバルク試料を粗粉碎し SEM により微細構造の観察をして水和生成物の形状を確認した。

## 3 結果と考察

### 3.1 OPC- $\text{CA}_2$ 系の水和反応解析

図 1 に OPC,  $\text{CA}_2$  および OPC を  $\text{CA}_2$  により内割りで 10% 置換した系の水和反応における材令 1, 3, 7 日までの積算水和発熱量を示す。OPC の場合、積算水和発熱量は材令 1 日で 180 J/g, 3 日で 280 J/g, 7 日で 360 J/g であったが、一方、 $\text{CA}_2$  においては水和 1 日における積算水和発熱量は 10 J/g とほとんど生じていないものの、3 日で 120 J/g, 7 日では 310 J/g となっており、 $\text{CA}_2$  は OPC と比較して水和反応が緩やかであった。なお、この  $\text{CA}_2$  の初期水和の遅延は  $\text{CA}_2$  の初期水和について報告した大田らの結果と一致している<sup>5)</sup>。また、OPC に  $\text{CA}_2$  を 10% 置換した系においては、積算水和発熱量は材令 1 日では 80 J/g を示し、OPC と比較して著しく減少していたものの、3 日では 220 J/g, 7 日では 420 J/g 程度となっており、3 日、7 日水和における積算水和発熱量は OPC と比較して大きな差は見られない。以上の結果から OPC を  $\text{CA}_2$  で置換することにより OPC の特に材令 1 日から 3 日程度の初期水和反応が著しく遅延するこ



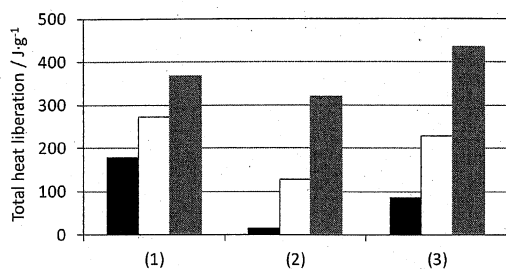


Fig. 1 Total heat liberation in (1) OPC, (2) CA<sub>2</sub> and (3) 90OPC-10CA<sub>2</sub> systems at 1 day, 3 days and 7 days.  
 ■ : 1 d, □ : 3 d, ▨ : 7 d

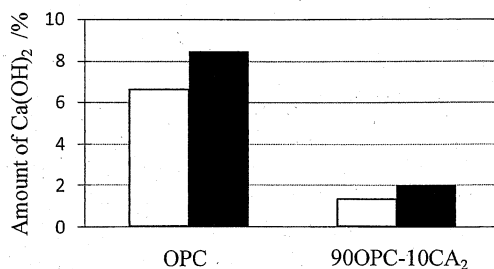


Fig. 3 Amount of Ca(OH)<sub>2</sub> in OPC and 90OPC-10CA<sub>2</sub> system hydrates.  
 □ : 1 d, ■ : 3 d

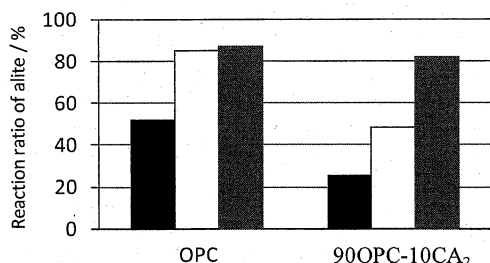


Fig. 2 Reaction ratio of alite in OPC and 90OPC-10CA<sub>2</sub> system at 1 day, 3 days and 7 days.  
 ■ : 1 d, □ : 3 d, ▨ : 7 d

とを確認できた。これは1日脱型強度の低下へとつながる可能性があり、CA<sub>2</sub>の混和によって初期水和水が阻害される原因を明らかにする必要がある。

次に、OPCの水和反応において材令1日までの主要な水和水発熱はエーライトによるものであることから、OPC中のエーライトの初期水和水反応に及ぼすCA<sub>2</sub>の影響について検討した。そこで、図2にOPCおよびOPCにCA<sub>2</sub>を10%置換した系におけるエーライトの反応率を示す。OPCでは、エーライトの反応率は材令1日において約50%、3日においては85%であったが、一方OPCの10%をCA<sub>2</sub>で置換した系においてはエーライトの反応率は材令1日で25%、3日で50%程度を示し、CA<sub>2</sub>で置換していないOPC単体の結果と比べてエーライトの反応率は著しく低下していた。図1の水和水発熱測定の結果と併せて考えると、OPCの10%をCA<sub>2</sub>で置換した場合に材令1日における積算水和水発熱量が著しく低下している理由はエーライトの反応が遅延しているためと考えることができる。材令7日における両系の積算水和水発熱量はほぼ同等となっており、7日以降にCA<sub>2</sub>の添加によるエーライトの反応遅延は認められない。したがってCA<sub>2</sub>の添加はエーライトの水和水反応を止めるのではなく、遅延させていることが窺える。

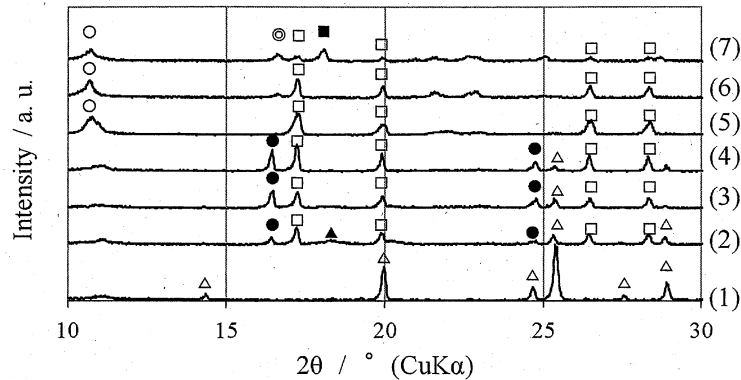
エーライトの水和水反応によってCHの生成が予想さ

れることから、OPCおよびOPCにCA<sub>2</sub>を10%置換した系におけるCH生成量の変化を図3に示す。OPCではCH生成量は材令1日で13%、3日で20%程度であったが、OPCの10%をCA<sub>2</sub>に置換した系では材令1日、3日ともにCH生成量は2%程度でありOPCと比較して著しく低い値を示した。これは、水和水初期におけるエーライトの反応率が低いだけでなく、CA<sub>2</sub>が水和水反応する際にCHを消費するためであると予想できる。そこで、エーライトの反応率からOPCのみおよびOPC-CA<sub>2</sub>系における理論生成量を求める。OPCのみでは、水和水1日におけるエーライトの反応率が約50%でCH生成量が13%であったことから、エーライトが10%反応するとCHが約2.6%生成する関係であった。これをOPC-CA<sub>2</sub>系において当てはめてみると、同系においてエーライト反応率が1日では約25%であったことから5.9%程度のCHが生成すると予想することができる。しかしながら実際のCH生成量は2%程度となっており、CHの生成量が著しく抑制されている。これはCA<sub>2</sub>の水和水反応の際にCHが消費されたと予想されることから、次にCA<sub>2</sub>-CH系における水和水反応について検討を行った。

### 3.2 CA<sub>2</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>系の水和水生成物

図4にCA<sub>2</sub>-CH系の材令7日における水和水生成物のXRD測定結果を示す。(1)のピークはCA<sub>2</sub>の原料ピークであり、(2)~(7)はCA<sub>2</sub>1モルに対し1~7モルのCHを添加している。水酸化カルシウムが十分に供給される(5)~(7)の系ではCA<sub>2</sub>は全て反応し、水和水生成物としてAFm系化合物であるC<sub>4</sub>AH<sub>x</sub>が主に生成していた。一方、CHの添加量が3モル以下となる(2)~(4)の系ではC<sub>2</sub>AH<sub>7.5</sub>やC<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>が主要な生成物となり、未水和水のCA<sub>2</sub>ピークが残存した。また、CHの添加量が特に少ない1モルの系(2)ではゲル状水酸化アルミニウムのもと思われるブロードなピークが2θ=18°, 20°付近に確認された。以上の結果よりCA<sub>2</sub>-CH系の反応では化学量論的に以下のような



Fig. 4 Products in  $\text{CA}_2$ -CH system at 7 days.

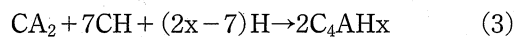
△ :  $\text{CA}_2$ , ▲ :  $\text{Al(OH)}_3$  gel, ● :  $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$ , □ :  $\text{C}_3\text{AH}_6$   
 ◎ :  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ , ○ :  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , ■ :  $\text{Ca(OH)}_2$

Table 3 Hydrated products of samples detected by XRD.

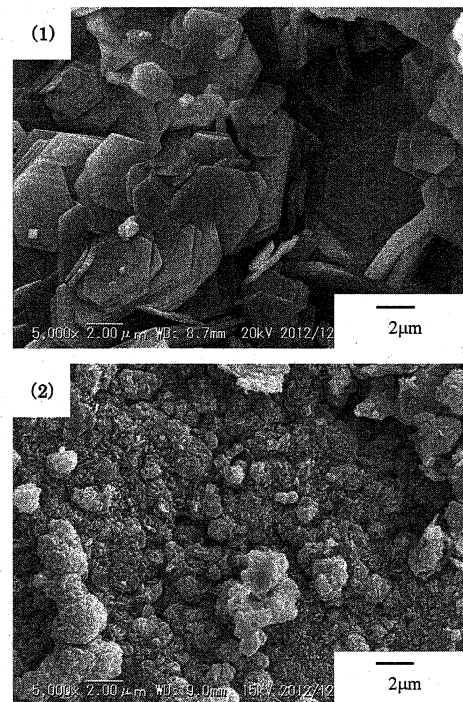
Hydrated products detected by XRD	
(1)	$\text{CA}_2$
(2)	$\text{Al(OH)}_3$ gel, $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$ , $\text{C}_3\text{AH}_6$ , $\text{CA}_2$
(3)	$\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$ , $\text{C}_3\text{AH}_6$ , $\text{CA}_2$
(4)	$\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$ , $\text{C}_3\text{AH}_6$ , $\text{CA}_2$
(5)	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , $\text{C}_3\text{AH}_6$
(6)	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , $\text{C}_3\text{AH}_6$
(7)	$\text{C}_4\text{AH}_{19}$ , $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , $\text{C}_3\text{AH}_6$ , CH

$\text{CA}_2$  :  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$  :  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  :  
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  :  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  :  
 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

反応が起こることが推察される.



$\text{CA}_2$  に対する CH 添加量によりそれらの水和反応は異なっており, CH 添加量が 3 モル以下においては式 1 および式 2 の反応が, CH 添加量が 5 モルでは式 2 の反応が, CH 添加量が 5 モルより多くなると式 2 および式 3 が起こっていると思われる. Lothenbach<sup>4)</sup> らは  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比を 0.5 に調整したカルシウムアルミニウム系化合物の水和において非晶質水酸化アルミニウムが初期に生成し, この非晶質水酸化アルミニウムが長期間に渡り安定であることを報告しており, 今回の結果と一致している. さらに,  $\text{CA}_2$  の水和が非常に遅い要因, および OPC に  $\text{CA}_2$  を添加した際にエーライトの反応を遅延させる要因としてこのゲル状水酸化アルミニウムの存在が考えられる. すなわちゲル状水酸化アルミニウムが粒子表面を皮膜することに

Fig. 5 SEM micro images of hexabonal plate crystal (1) and amorphous  $\text{Al(OH)}_3$  covering the surface of unhydrated particles (2).

よって,  $\text{CA}_2$  粒子やエーライト粒子の表面から  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの溶出を抑えていることにより水和の遅延が生じる. 初期水和以降においては材令 7 日程度のエーライト反応率や CH 生成量が OPC と同程度まで達することから, 徐々に溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが  $\text{CA}_2$  と反応し非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜が消失し, 水和初期において遅延した反応が進行したと考えられる. また, 材令 7 日において非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが確認されないことから非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は最終的に反応し消費されていると考えられる. 次に, SEM による微細構造観察を行





い粒子表面の状態を確認した。図5にSEMによる微細構造観察写真を示す。(1)は $CA_2$  1モルに対し7モルのCHを添加した系の水和生成物である。AFm特有の六角板状結晶を確認できた。XRDの結果と併せてAFm系化合物の $C_4AH_x$ が生成していることがわかる。(2)は $CA_2$  1モルに対し1モルのCHを添加した系である。粒子表面を覆うゲル状の生成物を確認できた。これはXRD測定結果とSEMによる形状の確認からゲル状水酸化アルミニウムであると考察される。

#### 4 結 論

OPCに $CA_2$ を10 mass%添加したOPC- $CA_2$ 系および $CA_2$ -CH系の水和反応に関する検討により、以下の結果を得た。

1) OPCに対して $CA_2$ を添加すると、材令1日および3日程度におけるエーライトの初期水和反応が著しく遅延した。しかし、材令7日以上経過すると、反応率が同等となった。

一方、CHの生成量は、エーライトの反応率の増加に伴い増加するものの、 $CA_2$ が水和反応する際に消費された。

2)  $CA_2$ -CH系の水和反応では、水和反応に伴い $CA_2$ だけでなくCHも消費されており、CHの添加量によってそれらの生成物も異なった。

3)  $CA_2$ -CH系の材令7日における水和生成物から、 $CA_2$ と反応するCHの量に応じて生成物が変わり、 $CA_2$  1モルに対して4モル以上のCHが存在する

とAFm系の水和生成物が生成すること、および $CA_2$  1モルに対して1モル程度の少量のCH量しか添加しない場合はゲル状水酸化アルミニウムが生成した。

#### 文 献

- 1) J. K. Lee, E. Sakai, Y. Ohba, M. Daimon, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, **4**, 196-204 (1997).
- 2) E. Sakai, J. Ohya, S. Takahashi, M. Daimon, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, **12**, 179-183 (2005).
- 3) J. Ohya, S. Takahashi, E. Sakai, M. Daimon, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, **15**, 85-89 (2008).
- 4) K. Tabara, K. Yamamoto, K. Ashida, M. Morioka, *Cement Science and Concrete Technology*, **64**, 428-533 (2010).
- 5) B. Lothenbach, L. P. Chaignat, F. Winnefeld, *Cement and Concrete Research*, **42**, 1621-1634 (2012).
- 6) M. Oota, T. Kimura, H. Yanagida, 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 36-40 (1998).
- 7) T. D. Robson, "5<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement", **1**, 349-365 (1968).
- 8) T. D. Robson, *High-Alumina Cements and Concretes*, 35-36 (1962).