

1. 緒言

アルミナセメント中の水硬性化合物のひとつに、CaO・Al₂O₃(以下、C=CaO, Sr=SrO, B=BaO, A=Al₂O₃と略記する)がある。CAを主要成分とするアルミナセメントの水和挙動の解明や性状の改質を目的として、CAの合成条件、結晶構造、水和性、置換固溶などに関して数多くの研究が報告されている。CA結晶中の構成成分の一部を同族元素であるSr, Baなどで置換固溶させることが可能であり、CA, SrA, BAの固溶関係についての研究もされている¹⁾。しかし、水硬性を有するこれら固溶体の水和挙動は詳細に記されていない。本研究では、CA構造中のCaをSrに順次、置換させて合成したCaO - SrO - Al₂O₃系固溶体の構造変化とこれら固溶体の水和挙動を調べることを目的とする。

2. 実験方法

CaO - SrO - Al₂O₃系固溶体の合成は、和光純薬工業製の試薬特級CaCO₃, SrCO₃, Al₂O₃を用いた。CaO : SrO : Al₂O₃の混合割合はモル比でC_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}(x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0)となるように秤量、配合した。所定配合比の原料混合物についてはメタノールを用いて湿式混合、そして、乾燥を行った。原料混合物を仮焼成、粉碎、加圧成型した後、電気炉中で1450℃、2時間で本焼成を行った。焼成物は炉内放冷を行い、粒径を106μm以下に整粒した。得られた試料は粉末X線回折(XRD)を用いて結晶相の同定を行った。さらに、微量熱量計を用いて、C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}の水和発熱速度(水/固体比=10)を調べた。また、各焼成物を所定時間(3, 12, 24, 36, 48, 72時間)水和した後

の生成物について、結晶相の同定を行った。さらに、同水和条件における各イオンの溶出挙動はICPを用いて評価した。また、圧縮強度測定(水/固体比=0.32)は、所定時間(7, 14, 28日)養生させた供試験体について調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}系固溶体の合成

図1にC_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}系固溶体のXRDパターンを示す。各配合比において確認された各種単一相は、CA(x=0)、CA型固溶体(x=0.25)、β-SrA型固溶体(x=0.75)、α-SrA(x=1.0)の4種類であった。x=0.50では、CA型固溶体とβ-SrA型固溶体の混合物であった。

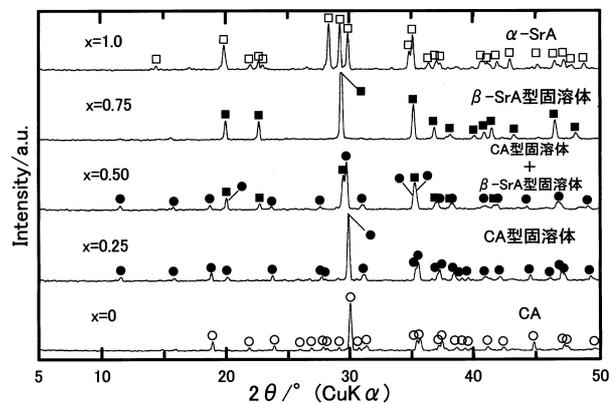


図1 C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}系固溶体のXRDパターン

:CA :CA(固) :β-SrA(固) :α-SrA

3.2 C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}系固溶体の水和発熱曲線

図2にC_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}系固溶体の水和発熱曲線(20, 30℃)を示す。雰囲気温度20℃においては、Sr配合割合の増加に伴い、水和初期の一次発熱ピークは高い値を示した。また、二次発熱ピークの極大を示す時間はx=1.0を除

き, Sr 配合割合の増加に伴い遅延する傾向を示した. これらの結果は伊藤らの報告¹⁾と同様の結果であったが, 図 2 に示したように, $x=1.0$ の雰囲気温度 (20, 30) ごとの水和発熱曲線において, 一次発熱直後に二次発熱ピークが存在することを本研究で見出した.

3.3 $C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}$ 系固溶体の水和生成物

$CaO - SrO - Al_2O_3$ 系固溶体それぞれの水和挙動を調べるため, 図 1 において確認された 4 種類の単一相の水和生成過程について調べた. 72 時間水和後の各生成物の XRD パターンを図 3 に示す. $x=0, 0.25$ の水和生成物は CAH_{10}, C_2AH_8 であり $x=1.0$ の水和生成物は Sr_3AH_6 であった. 一方, $x=0.75$ において, 72 時間内での水和生成物を確認することはできず, 水和 5 日後において水和生成物である $SrAH_x$ を確認し, 水和 7 日後においては $SrAH_x$ と Sr_3AH_6 を確認した. すなわち SrA と SrA 型固溶体の水和過程には違いがあることが明らかとなった.

3.4 結晶系の違いによる水和挙動の変化

SrA と SrA 型固溶体の水和過程の違いについて両化合物の結晶系に注目し考察した.

SrA と Ca が固溶した SrA 型固溶体の構造は BA の構造と酷似しており, 対称性の良い六方晶系とされている¹⁾. 3.3 から水和物を生成する時間が最も遅延した SrA 型固溶体 ($x=0.75$) は, これが原因として難水和性であると考えられる. SrA の結晶構造は単斜晶系であるが, その構造には歪みがあり, 早期に水和が起こったと考えられる. 以上, $C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}$ の単一相の水和発熱曲線と水和生成物の同定結果を総合すると $C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}$ の単一相の水和挙動は CA, CA 型固溶体 ($x=0, 0.25$), SrA 型固溶体 ($x=0.75$), SrA ($x=1.0$) の 3 つの水和に特徴づけられる.

参考文献

- 1) 伊藤祐敏, 水野正敏, 河野高洋, 鈴木一孝, Sr 置換 $CaAl_2O_4$ 型固溶体の水和硬化体強度, 窯協, No. 89, (1981), pp.572-577.

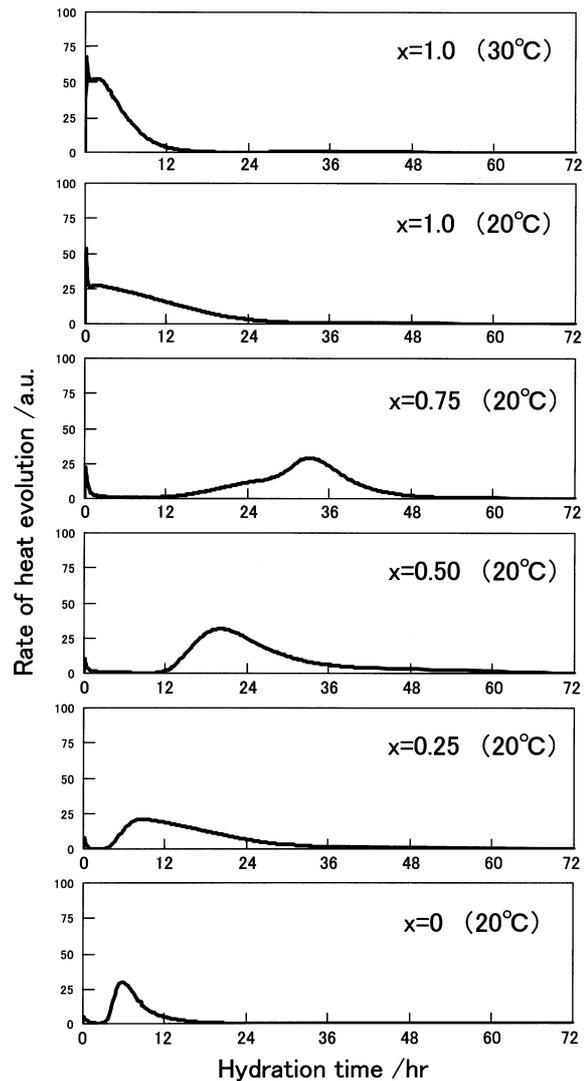


図 2 $C_{1.0-x}Sr_xA_{1.0}$ 系固溶体の水和発熱曲線

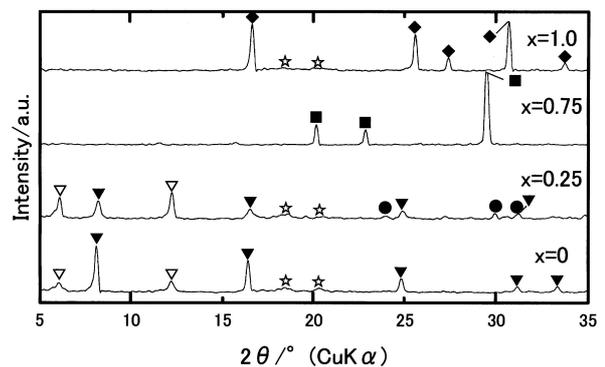


図 3 72 時間水和後の生成物の XRD パターン

◇: Sr_3AH_6 □: C_2AH_8 ▲: CAH_{10}
 ☆: SrA (固) ○: $-SrA$ (固) ▼: $Al(OH)_3$