

CaO・2Al₂O₃系固溶体の生成とその水和挙動

日大生産工（院） ○小高 昇一

日大生産工 田中 智・町長 治

1 緒言

1913年フランス人のBiedはカルシウムアルミネート化合物を主成分としたアルミナセメントを開発した。アルミナセメントの主成分であるカルシウムアルミネート化合物についての研究は、その生成過程、結晶構造、水和性などに関して数多くの報告がある。その中でも置換固溶の研究では12CaO・7Al₂O₃（以下C₁₂A₇と略記する）やCaO・Al₂O₃（以下CAと略記する）結晶中の構成成分を別成分で置換、固溶させた報告がある。例えばC₁₂A₇のナノ籠構造中にランダムに包接されたフリー酸素イオンを電子で置換したエレクトライドを合成した報告¹⁾や、CAにFeやSiを固溶させたときの水和性の研究²⁾が報告されている。またCA結晶中のCaをSrによって置換したCA系固溶体の水和硬化体が高強度を示すことも見出されている³⁾。このようにC₁₂A₇やCAについての研究は盛んに行われているが、同じくアルミナセメントの構成成分のひとつであるCaO・2Al₂O₃（以下CA₂と省略する）についての研究報告はあまりみられない。

本研究ではCA₂単一相の合成と、Caに対しSrを置換させたCA₂系固溶体合成の可能性を求め、これら合成物を水和過程の見地から水和硬化体強度について検討した。CA₂結晶中にSrを固溶させることにより従来にはない新たな性質を呈することは十分に期待できる。

2 実験方法

2.1 CA₂とCA₂系固溶体の合成

CA₂とCA₂系固溶体の合成は和光純薬工業製CaCO₃とSrCO₃そしてα-Al₂O₃の試薬特級を用いた。合成方法はCaO : SrO : Al₂O₃の混合割合をモ

ル比でC_{1.0-x}Sr_xA_{2.0}となるように秤量、配合した。混合方法は配合原料にメタノールを加え、混合機により湿式混合を十分に行った。室内で十分に乾燥し、アルミナ製るつぼに詰めた。これを電気炉中で1時間、1050℃で仮焼成後、炉内で自然放冷を行った。そして粉碎し、円柱状に加圧成型した後、再び電気炉中で2時間、1600℃で本焼成を行った。本焼成終了後、炉内で自然放冷を行ない、密閉容器内に保存した。得られた試料は粉末X線回折法（XRD）を用いて結晶相の組成を同定した。

2.2 水和時間経過ごとによる水和物のXRD測定

水和実験にはC_{1.0}A_{2.0}、C_{0.75}Sr_{0.25}A_{2.0}、C_{0.5}Sr_{0.5}A_{2.0}系の焼成物を用いた。水と試料の重量比（W/S）が40となるよう各試料に水を加え密閉容器に入れた。これらを20℃一定の恒温槽内に常時かくはんした状態で水和反応させた。各水和物試料はメタノールを用いて水和を停止後、アセトンを用いて乾燥させた。XRD測定は所定の水和時間ごとに行った。CA₂系固溶体合成の可能性は格子定数の計算により検討した。格子定数の測定に用いた回折線は（400）（020）（311）である。またSrA₂の格子定数はJCPDSカードの値を使用した。

2.3 水和硬化体の圧縮強度測定

圧縮強度測定にはC_{1.0}A_{2.0}、C_{0.75}Sr_{0.25}A_{2.0}、C_{0.5}Sr_{0.5}A_{2.0}系の焼成物を用いた。水と試料の重量比（W/S）が0.32となるよう各試料に水を加え混練した。供試体は直径20mm、高さ20mmとした。水和硬化体強度は1日、3日および7日間、温度20℃湿度80%以上の恒温槽で養生した後3～4個の供試体を用いて圧縮強度を測定し、その平均値を示した。

3 結果および考察

3.1 CA₂ 結晶中への Sr の固溶

CA₂ に Sr を置換させたときの格子面間隔の変化を図 1 に示した。CA₂ 系固溶体の格子定数は CA₂ 格子定数に比べ Sr 配合比が増すほど増加した。Sr²⁺ 半径(0.118nm)は Ca²⁺半径(0.100nm)にくらべイオン半径は大きい。このことから、Sr を置換させた CA₂ 系固溶体は CA₂ の格子定数よりも増加することが考えられる。よって SrO を配合した系の CA₂ 結晶中に Sr²⁺が固溶していると考えられる。

3.2 CA₂ と CA₂ 系固溶体の水和挙動

2.1 で合成した CA₂ と CA₂ 系固溶体の水和生成物について XRD を用いて結晶相の組成を同定した。その結果、時間経過ごとの XRD パターンは CA₂ と CA₂ 系固溶体の違いによる水和生成物の変化は見られなかった。合成物はともに水和 3 日において未水和物の他に準安定相である C₂AH₈ と AH₃ を確認した。水和 28 日では未水和物の回折ピークがなくなった。しかし、水和生成物は安定相である C₃AH₆ に結晶が転移せず、C₂AH₈ と AH₃ のまま変化が起きなかった。これは CA₂ の水和反応が C₁₂A₇ や CA と比べ極端に遅いことから、準安定相である C₂AH₈ から安定相である C₃AH₆ への結晶の転移が未だ完結していないと考えられる。

3.3 CA₂ と CA₂ 系固溶体の水和硬化体強度

C_{1.0}A_{2.0}、C_{0.75}Sr_{0.25}A_{2.0}、C_{0.5}Sr_{0.5}A_{2.0} 系水和硬化体の圧縮強度試験結果を図 2 に示した。各水和硬化体ともに 7 日養生期間まで強度の増進が確認できた。CA₂ 系固溶体の水和硬化体 1 日強度は C_{1.0}A_{2.0} 水和硬化体に比べて低い。しかし C_{0.75}Sr_{0.25}A_{2.0} 系水和硬化体の 3 日、7 日強度は C_{1.0}A_{2.0} 水和硬化体と同等の強度値を示している。Sr 置換 CA 系固溶体は水和発熱時間が遅延する³⁾ことから、CA₂ 系固溶体に関しても Sr により、C_{1.0}A_{2.0} 水和硬化体ほどの 1 日強度発現には至らなかったと考えられる。またこれら水和硬化体の圧縮強度は 3.2 で行なった XRD 測定での C₂AH₈ のピーク強度値とよく対応している。現在、さらに長期養生における圧縮強度試験測定を進めている。

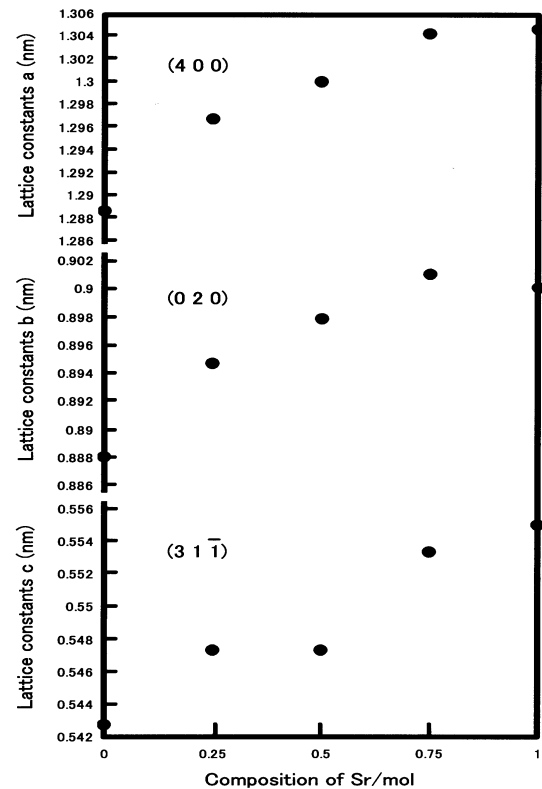


Fig.1 Relation between the lattice constant of CA₂ solid solution and quantity of Sr substituted for Ca in CA₂.

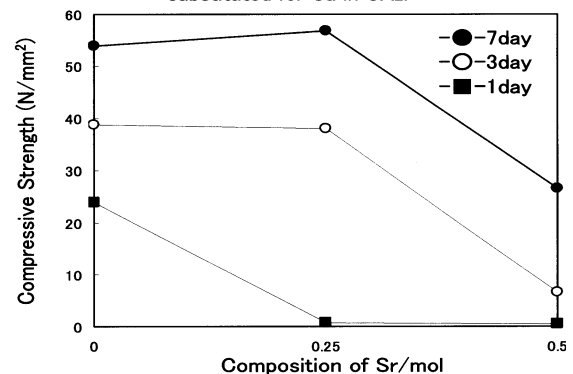


Fig.2 Changes in compressive strength of the C_{1.0-x}Sr_xA_{2.0} pastes.

参考文献

- 1) K.Hayashi, S.Matsuishi, T.Kamiya, M.Hirano, H.Hosono, Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, Nature, 419, (2002) pp462-465.
- 2) 鈴木一孝, 伊藤祐敏, 津坂和秀, CaO・Al₂O₃ の結晶組織とその水和性におよぼす Fe, Si の影響, 窯協, No.83, (1975), pp440-446.
- 3) 伊藤祐敏, 水野正敏, 河野高洋, 鈴木一孝, Sr 置換 CaAl₂O₄ 型固溶体の水和硬化体強度, 窯協, No.89, (1981), pp572-577.