

日大生産工 (院) ○蝶野 靖紘

日大生産工 田中 智 町長 治

## 1. 緒言

一般に「セメント」とは土木・建築分野で広く使われているCaO・SiO<sub>2</sub>系水和物を主要化合物とした、ポルトランドセメントをさしていることが多い。これはポルトランドセメントの用途範囲が広いことからきている。しかし、現在セメントに求められる性質が多様化し、他にもセメントの種類は数多く存在している。アルミナセメントはアルミナ質原料と石灰質原料を焼成し、得られたCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下、CAと記す)系酸化物を水和反応させ生成するCA系水和物を主要構成成分としたセメントである。これはアルミニウム成分を多く含有することからポルトランドセメントに比べ、急硬性、早強性、耐硫酸性、耐化学薬品性、耐火性に優れ、耐火物分野を中心として利用されている。しかし、アルミナセメントの欠点として養生温度によって水和反応が異なる。すなわちCA系水和物はCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・10H<sub>2</sub>Oや2 CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oから結晶水の少ない3 CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oへ転移現象によりモル容積が小さくなることで圧縮強度値が低下するなど使用の困難が問題となっている<sup>1)</sup>。アルミナセメントに関する研究の報告によると、CAの結晶中へFeやSiを置換固溶させたFe置換CA型固溶体、Fe-Si置換CA型固溶体の水和反応はCAと比較して水和発熱速度、水和生成物の生成量、水和硬化体強度が変化すると報告されている<sup>2)</sup>。ここでCA結晶中へ他の金属元素を固溶させることにより水和挙動が変化することに着目し、本研究では置換型固溶体の原子寸法因子に関する法則であるヒューム-ロザリーの法則のひとつである原子容積効果を参考にしてCA結晶中に対してSrを置換固溶させる。原子容積効果による固溶のしやすさを求める式を以下に示す。

$$\frac{|r_0 - r_A|}{r_0}$$

主成分金属の原子半径を $r_0$ 、置換固溶成分元素の原子半径を $r_A$ とし、上記の式の値が15%以内だと、一般的に全率で固溶しやすく、15%を超えると全率で固溶しにくい。つまり、置換型固溶体について、大きさの近い原子同士

は全率で固溶しやすく、イオン半径の大きさの差異が大きい原子同士ほど全率で固溶しにくい。Caの原子半径は0.174nm, Srの原子半径は0.191nmであり同程度の原子半径を持ち固溶度が大きいと考え、Ca置換固溶させる金属元素をSrと選定した。Srが置換固溶したCAの報告によると水和反応させた水和物はアルミナセメントに比べ耐熱性や強度が優れている報告もなされていて<sup>3,4)</sup>、新たな性質や従来よりも高い性能のセメントを得ることに期待できる。しかし、CA系にSrが置換固溶した際の構造へ及ぼす影響、それに伴う生成物の変化など不明瞭である。そこで本研究では焼成法によりCA系酸化物の中で比較的高強度を持つCA、CA<sub>2</sub>結晶中へのSrの置換固溶の可能性、Srが置換固溶した際の固溶関係を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法および測定条件

出発原料は和光純薬工業製CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。各原料をモル比でC<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>1.0</sub>、C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>2.0</sub>、となるように所定量を秤量し、メタノールを加え、湿式混合を行った。これを室内で十分に乾燥させ、アルミナ製のつぼに詰めた。これを電気炉中で1時間、1050°Cで仮焼成を行い、その後、炉内で自然放冷を行った。それを粉砕し、加圧成型機を用いて25t/cm<sup>2</sup>で加圧し、直径40mm、厚さ4mmの円柱状に成型した。それを再び電気炉中で2時間、所定温度で本焼成を行った。本焼成後、炉内で自然放冷を行い、空気中の水分による風化を防ぐためデシケーター内に保存した。合成した各組成試料を粉末X線回折法(XRD)を用いて結晶相の同定を行った。装置は理学電機株式会社製湾曲結晶モノクロメーター付きRAD-Bシステムを用いた。XRD測定条件は対陰極Cu(CuKα)、測定2θ範囲が15°~70°、管電圧40kV、管電流20mA、スキャンステップ0.010deg、スキャンスピード4°/min、発散スリット1/2deg、受光スリット0.15nm、散乱スリット1/2degの条件で行った。結晶相の精密測定を行う際はシリコンを一次標準試料として内部標準法で行った。

### 3. 実験結果および考察

CaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の合成条件を検討するため、焼成温度を1400~1600℃と変化させCA、CA<sub>2</sub>の合成実験を行った。CA型では焼成温度1400℃では未反応物が残存していたが、焼成温度1450℃、1500℃、1550℃ではCA単一相であった。しかし、焼成温度1500℃、1550℃では試料が溶融した。以上の結果から、C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>1.0</sub>系での合成条件は焼成温度1450℃に決定した。CA<sub>2</sub>型ではCA<sub>2</sub>単一相は焼成温度1550℃、1600℃で合成できた。焼成温度1550℃と1600℃の回折パターンから、1600℃のほうが、1550℃と比べ結晶性が高いことがわかった。以上の結果から、1600℃での合成が本研究の温度条件中で最適であると判断し、C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>2.0</sub>系合成条件は焼成温度1600℃に決定した。C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>1.0</sub>とC<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>2.0</sub>各系の配合割合(以下、仕込み組成xと記す)を変化させた合成物のX線回折図を図1、図2に示す。

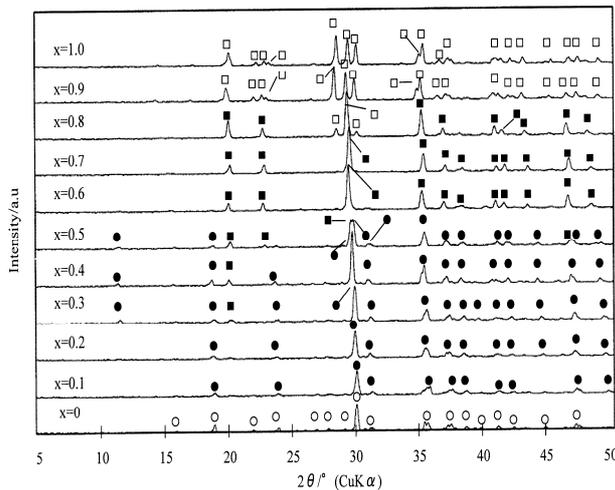


Fig.1 XRD patterns of C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>1.0</sub> at 1450℃  
○:CA ●:CA s.s ■:β-SrA s.s □:α-SrA

図1の1450℃焼成においては仕込み組成xがx=0でCA、x=1.0でα-SrAの回折線が得られた。x=0.1~0.2ではCA s.s、x=0.3~0.5ではCA s.sとβ-SrA s.s、x=0.6~0.7ではβ-SrA s.s、x=0.8ではβ-SrA s.sとα-SrAに類似した回折線、x=0.9ではα-SrAに類似した回折線が得られた。また、C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>1.0</sub>のSr混合割合の増加に伴って、a軸、b軸、c軸の格子定数が増加した。これはCaとSrのイオン半径が理由として挙げられる。ポーリングのイオン半径を参照するとCaのイオン半径が0.099nmであるのに対して、Srは0.113nmであり、Srの方が大きい。イオン半径の大きいSrが置換されたことにより格子が膨張して格子面間隔が広がったと考えられる。このことから、x=0.2~0.5ではSrが置換固溶したCA型固溶体であると考えた。

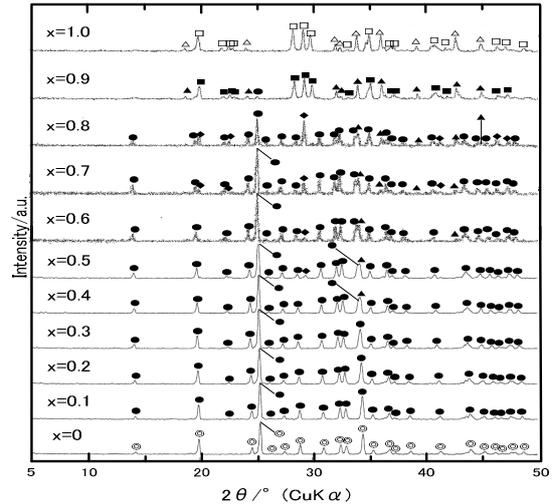


Fig.2 XRD patterns of C<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>2.0</sub> at 1600℃  
○:CA<sub>2</sub> ●:CA<sub>2</sub>s.s □:α-SrA △:SrA<sub>6</sub> s.s  
■:α-SrA s.s ▲:SrA<sub>6</sub> s.s ◆:β-SrA s.s

図2の1600℃焼成においては仕込み組成xがx=0でCA<sub>2</sub>、x=1.0でSrA<sub>6</sub>とα-SrAの回折線が得られた。x=0.1~0.3ではCA<sub>2</sub>s.s、x=0.4ではCA<sub>2</sub>s.sとSrA<sub>6</sub>s.s、x=0.5~0.8ではCA<sub>2</sub>s.s、β-SrA s.sとSrA<sub>6</sub>s.s、x=0.9ではSrA<sub>6</sub>s.sとα-SrA s.sの回折線が得られた。x=0.4~0.9で生成するSrA<sub>6</sub>、β-SrA、α-SrAに類似した回折線はSrの配合割合の増加に伴って、回折角度が低角度側にシフトしていたことからCaが置換固溶したものであると考えた。なお低温で安定なα-SrAができるのは、焼成を行う際に高温下ではβ-SrAが生成するが、室温まで冷やされた際に相転移しα-SrAになったと考えた。また、高温安定なβ-SrAができたのは、Caの固溶によって室温でも安定なβ-SrAができたと考えた。以上の結果ならびに生成物の面間隔の変化から、各系はSrの割合が増えるに比例しSrの含有量も増えた。Srが置換固溶したCA固溶体は仕込み組成xが0.6以上では確認されなかったが、Sr置換固溶したCA<sub>2</sub>固溶体は仕込み組成xが0.1~0.9までの広範囲で確認でき仕込み組成xが大きくなるにつれ回折強度が低下した。よってCuとSrの置換固溶はCA<sub>2</sub>型の方に多い現象が得られた。

#### 【参考文献】

- 1) 笹川幸男：セメントコンクリート，**653-7(2001)**，62-65
- 2) 鈴木一孝，伊藤祐敏，津坂和秀  
：窯業協会誌，**83-9(1975)**，440-446.
- 3) A.Braniski：Zement Kalk Gips，**11(1969)**513-516
- 4) 伊藤祐敏，水野正敏，河野高洋，鈴木一孝：窯業協会誌，**89-10(1981)**，572-578