

## カルシウムアルミネートの合成温度と置換固溶の関係

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 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 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 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (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、耐化学薬品性に優れ、特殊環境で利用されている。この用に多くの特殊環境下で用いられるアルミナセメントは、より性能を向上させ、耐久年数を延ばしていくことで、新規製造のコストや資源、エネルギーの消費を抑えなければならない。アルミナセメントに関する研究の報告によると、アルミナセメントの主要構成成分であるCAの結晶中へSrを置換固溶させたSr置換CA型固溶体の水和反応はCAと比較して水和硬化体強度が変化すると報告されている<sup>1)</sup>。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で新たな性質や従来よりも高い性能のセメント得ることが期待できる。

しかし、CAにSrが置換固溶した際の合成温度や合成される焼成物へのSrの影響が不明瞭である。そこで本研究では、各種CA系合成物の中で比較的高耐火性を持つ $\text{CA}_2$ 、 $\text{CA}_6$ 結晶中へのSrの置換固溶の可能性と固溶量、Sr置換型 $\text{CA}_6$ の最適合成温度の決定、Srが置換固溶した際のSr置換量が各種合成物に及ぼす影響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 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。各原料をモル比で $\text{C}_{1.0-x}\text{Sr}_x\text{A}_{2.0}$ および $\text{C}_{1.0-x}\text{Sr}_x\text{A}_{6.0}$ となるようにSrとCaの量を変化させた。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、アルミナ製るつぼに詰めた。これを電気炉中で1時間、 $1050^\circ\text{C}$ 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、加圧成型機用いて $25\text{t}/\text{cm}^2$ 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は粉末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( $\text{CuK}\alpha$ )、測定 $2\theta$ 範囲が $5^\circ\sim 50^\circ$ と $2^\circ\sim 70^\circ$ 、管電圧40kV、管電流20mA、スキャンステップ $0.004\text{deg}$ 、スキャンスピード $4^\circ/\text{min}$ 、発散スリット $1\text{deg}$ 、受光スリット $0.15\text{mm}$ 、散乱スリット $1\text{deg}$ 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

各配合別な $\text{C}_{1.0-x}\text{Sr}_x\text{A}_{2.0}$ を各種焼成温度で得られた焼成物のXRDパターンによる同定結果を図1に示す。図1から $1450^\circ\text{C}$ 焼成においては組成比xがx=0で $\text{CA}_2$ とCA、x=1.0では $\alpha\text{-SrA}$ と $\text{SrA}_6$ 、x=0.25で $\text{CA}_{2\text{s.s}}$ 、 $\text{CA}_{\text{s.s}}$ と $\beta\text{-SrAs.s}$ 、x=0.5で $\text{CA}_{2\text{s.s}}$ 、 $\text{CA}_{\text{s.s}}$ 、 $\text{SrA}_6$ と $\beta\text{-SrAs.s}$ 、x=0.75では $\text{SrA}_6$ 、 $\text{CA}_{2\text{s.s}}$ と $\beta\text{-SrAs.s}$ の回折線が得られた。 $1500^\circ\text{C}$ 焼成においては組成比xがx=0で $\text{CA}_2$ 、x=1.0では $\alpha\text{-SrA}$ と $\text{SrA}_6$ 、

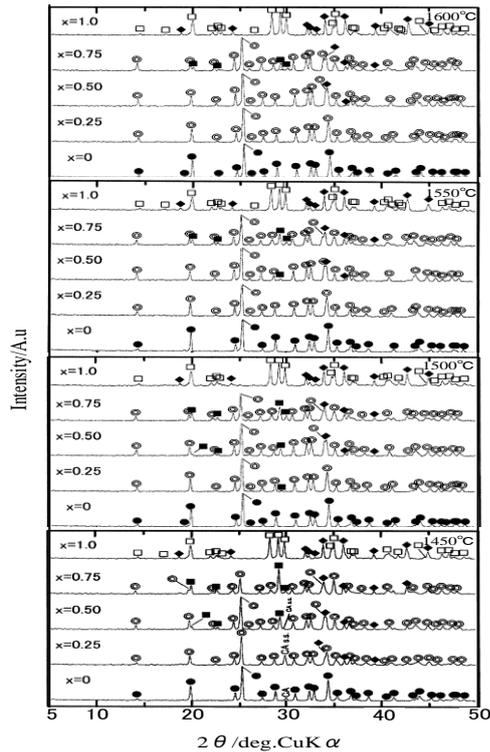


図1  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を各温度で焼成して得られた生成物のXRDパターン

●:CA<sub>2</sub> ⊙:CA<sub>2</sub>s.s □:α-SrA ◇:α-SrAs.s ◆:SrA<sub>6</sub> ■:β-SrA

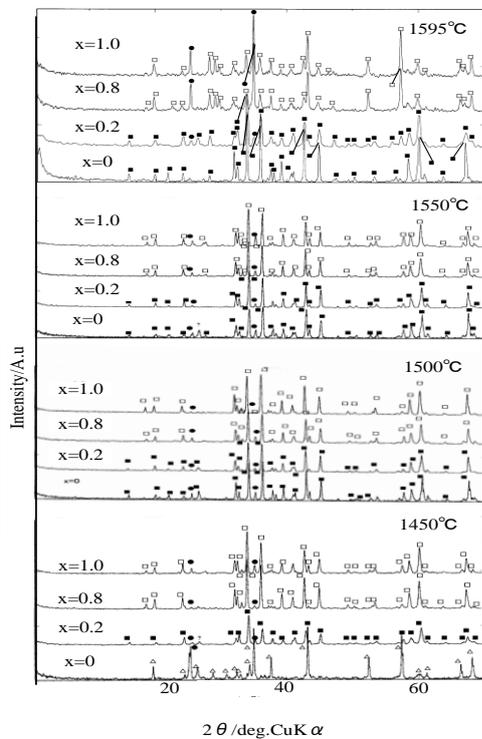


図2  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ を各温度で焼成して得られた生成物のXRDパターン

▲:SrA<sub>6</sub> △:SrA<sub>6</sub> s.s ■:CA<sub>6</sub> □:CA<sub>6</sub> s.s ●:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ◇:CA<sub>2</sub>

$x=0.25$ でCA<sub>2</sub>s.sとβ-SrAs.s,  $x=0.5$ でCA<sub>2</sub>s.s, SrA<sub>6</sub>とβ-SrAs.s,  $x=0.75$ ではSrA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>s.sとβ-SrAs.sの回折線が得られた. 1550°C焼成においては組成比 $x$ が $x=0$ でCA<sub>2</sub>,  $x=1.0$ ではα-SrAとSrA<sub>6</sub>,  $x=0.25$ でCA<sub>2</sub>s.s,  $x=0.5$ でCA<sub>2</sub>s.s, SrA<sub>6</sub>とβ-SrAs.s,  $x=0.75$ ではSrA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>s.sとβ-SrAs.sの回折線が得られた. 1600°C焼成においては組成比 $x$ が $x=0$ でCA<sub>2</sub>,  $x=1.0$ ではα-SrAとSrA<sub>6</sub>s.s,  $x=0.25$ でCA<sub>2</sub>s.s,  $x=0.5$ でCA<sub>2</sub>s.sとSrA<sub>6</sub>,  $x=0.75$ ではSrA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>s.sとβ-SrAs.sが得られていた. A.K.ChatterjeeらのCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図によるとCA<sub>2</sub>の合成には1765°C以上の温度でCA<sub>2</sub>の単一で合成している<sup>2)</sup>. 本実験手順の方法で1450°C以上のSrがない組成と1550°C以上の組成比 $x=0.25$ でCA<sub>2</sub>とSr置換型CA<sub>2</sub>が単一で合成が可能であることが確認できた. つぎに、各配合別なC<sub>1.0-x</sub>Sr<sub>x</sub>A<sub>6.0</sub>を各焼成温度で得られた焼成物のXRDパターンによる同定結果を図2に示す. 図2から1450°C焼成においては組成比 $x$ が $x=0$ でCA<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=1.0$ でSrA<sub>6</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=0.2$ ではCA<sub>6</sub>s.sとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=0.8$ ではSrA<sub>6</sub>s.sとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線が得られた.  $x=0$ ではCA<sub>6</sub>は得られなかった. 1500°Cと1550°C焼成においては組成比 $x$ が $x=0$ でCA<sub>6</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=1.0$ でSrA<sub>6</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=0.2$ ではCA<sub>6</sub>s.sとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=0.8$ ではSrA<sub>6</sub>s.sとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線が得られた. 1600°C焼成においては組成比 $x$ が $x=0$ でCA<sub>6</sub>,  $x=1.0$ でSrA<sub>6</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=0.2$ ではCA<sub>6</sub>s.sとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $x=0.8$ ではSrA<sub>6</sub>s.sとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線が得られた. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図によると1875°C以上でCA<sub>6</sub>の単一相を合成しているが、本実験手順では1600°Cの焼成で組成比 $x=0$ の条件でCA<sub>6</sub>の単一で合成できた.

以上のことからCA<sub>2</sub>系では焼成温度が上がるに伴い、Srが少ない組成でSr置換型CA<sub>2</sub>が単一で合成できる. しかし、CA<sub>6</sub>系では焼成温度を上げてもSrが入る組成で、Sr置換型CA<sub>6</sub>を単一で得ることができない. Sr置換型CA<sub>6</sub>が単一で得るには、さらに焼成温度を上げる必要があると考えられる.

【参考文献】

- 1) 鈴木一孝, 伊藤祐敏, 津坂和秀: 窯業協会誌, 83-9(1975), 440-446.
- 2) A.K.Chatterjee: J.Mater.Sci.7(1972)