論文・Paper

Sr 置換 CaAl_2O_4 型固溶体の水和硬化体強度

伊藤 祐敏・水野 正敏・河野 高洋・鈴木 一孝

(名古屋工業大学 無機材料工学科)

Sr 置換 CaAl_2O_4 型固溶体の水和硬化体に関して、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 組成の固溶体試料と同組成比に CaAl_2O_4 と SrAl_2O_4 を混合した試料を用い、硬化体強度、組織観察及び水和熱測定から、強度への Sr 成分の効果を検討した。固溶体試料では、0.3~0.4 mol Sr 置換量において硬化体強度に極大がみられた。この極大値は 1000 kg/cm^2 (30 日強度) であり、純 CaAl_2O_4 の場合の 1.7 倍であった。これに反して、混合試料では、 SrAl_2O_4 の混合量が増加するにしたがい強度が低下した。高強度を示した固溶体試料の硬化体組織では、ち密な水和物が骨材間に充てんし、互いに良好な接合状態を示した。固溶体試料の水和熱は、Sr 置換量が増加するにしたがい発熱が遅くなり、水和終結までの累積値は純 CaAl_2O_4 に比べて著しく低下した。

(1981 年 2 月 18 日受付)

Strength of the Hardened Mortars of Sr-substituted CaAl_2O_4 -type Solid Solution

Suketoshi ITO, Masatoshi MIZUNO, Takahiro KAWANO and Kazutaka SUZUKI

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology)
(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

The compressive strength of the mortars was investigated by using two series of samples; CaAl_2O_4 -type solid solutions and mechanical mixtures of CaAl_2O_4 and SrAl_2O_4 with composition of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. In the samples of mechanical mixture, the strength of the mortars decreased with increasing amount of SrAl_2O_4 . In contrast, an increase in strength was observed on the sample of CaAl_2O_4 -type solid solution. The effect of Sr-substitution on compressive strength of the mortars was studied by the observation of the texture of hydration products and the measurement of the heat of hydration. The results obtained are summarized as follows.

(1) With increasing Sr-substitution in the CaAl_2O_4 -type solid solution, the compressive strength increased and the maximum strength for 30 days was found between 0.3 and 0.4 mole Srsubstitution. The maximum value of strength, 1000 kg/cm^2 , was about 1.7 times higher than that of pure CaAl_2O_4 .

(2) On the fracture surface of the mortars prepared from Sr-substituted CaAl_2O_4 -type solid solution, the hydration products packed each other and connected to the aggregate so tightly that the boundaries between them were not clearly recognized. This texture appeared after 1 day-curing and remained even after 30 days.

(3) With increasing Sr-substitution in the CaAl_2O_4 -type solid solution, the heat evolution due to hydration slowed down and the heat accumulated up to completion of hydration remarkably decreased, in comparison with that of pure CaAl_2O_4 . In the mechanical mixtures, however, a drastic evolution of heat was observed in the early period of hydration.

[Received February 18, 1981]

Key-words : Strength of hardened mortar, Sr-substituted CaAl_2O_4 -type solid solution

1. 緒 言

$\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA})^*$ はアルミナセメントの主要化合物で

* 本文中では、 $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{S}=\text{SrO}$, $\text{B}=\text{BaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$ の各略号を用いる。

あり、その生成過程、結晶構造、水和性などに関して数多くの研究がなされてきた^{1)~12)}。CA の水和は主として溶解析出過程により進行すること、水和反応によって生成した水和物が相変化するため、アルミナセメントの長

期強度が低下することなどが知られている¹²⁾。また、アルミナセメントの原料中に含まれる Fe あるいは Si 成分に関して、CA の水和に及ぼす影響についても検討されている^{13), 14)}。著者らは、これら成分の固溶により CA の結晶組織が変化し、そのために純 CA とは異なる水和性を示すことを指摘した¹⁵⁾。一方、CA がスタッフド・トリジマイト型構造の化合物であることから、同種構造のアルカリ土類アルミネート (CA, SA 及び BA) 間の固溶関係、相転移などを調べ、 AlO_4 4 面体の骨格構造が異なる CA 型と BA 型固溶体の生成領域とアルカリ土類イオンの平均イオン半径との関連性を検討してきた¹⁶⁾。この構造において、前述した Fe 及び Si は AlO_4 4 面体中の Al と置換する成分であるが、Ca, Sr 及び Ba などのアルカリ土類イオンは AlO_4 4 面体によって作られるチャンネル中に電荷を補って充てんしており、これらアルカリ土類イオンもまた水和反応に重要な役割を果たしていると考えられる。

本研究では、Ca を Sr によって置換した CA 型固溶体の水和硬化体が高強度を示すことを見出し、その強度発現に関して、水和組織、水和発熱挙動などの見地から検討した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

原料として、特級 CaCO_3 , SrCO_3 と高純度 γ -アルミナ (日軽化工社製、水分以外の不純物は 0.01% 以下) を 1300°C 処理して α 型にしたものを用いた。本研究では、水和硬化体作成用の試料として 2 系列の試料を調製した。すなわち、S 系列試料は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 組成になるように上記原料をひょう量・混合し、直径 12 mm, 厚さ 10 mm に成形した後、 1200°C で 48 時間処理した。そして、粉碎、成形を繰り返した後、再び 1200°C で 48 時間処理して調製した。この試料では、前報で示したように $x=0\sim 0.5$ 及び $0.8\sim 1.0$ 組成において、それぞれ CA 型及び BA 型の固溶体単一相であり、 $x=0.5\sim 0.8$ 組成では CA 型と BA 型固溶体の 2 相が共存した。他方、M 系列試料は端成分化合物である CA と SA をあらかじめ合成した後、両者を種々のモル比に機械的に混合した CA と SA の混合物である。両系列の試料とも平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ になるまで高速振動ミルを用いて粉碎し、空気中の水分による風化作用を防ぐために真空デシケーター中に保存した。

2.2 水和硬化体の強度測定及び水和組織観察

S 系列及び M 系列試料に 1 対 2 の割合で標準砂を混合し、水と試料の重量比 (W/S) が 0.5 となるように脱気した水を加えて混練したモルタルにより、直径 12 mm, 高さ 20 mm の試験体を作成した。水和硬化体強度は、1, 7 及び 30 日間室温・湿空気で養生した後、3~5

個の試験体を用いて約 5 kg/s の加圧速度で圧縮強度を測定し、その平均値により示した。

水和組織の観察は、圧縮強度測定後の試験体の一部を採り、走査型電子顕微鏡を用いて骨材 (標準砂) と水和物との接合状態、水和物の形態などについて行った。また、一部の試料については水和物を X 線粉末回折法により同定した。

2.3 水和発熱量の測定

水和過程の発熱は微小熱量計を用い、各試料 0.8 g に対して水 40 cc を加え (W/S=50), 保持温度 20°C で水和発熱速度を記録した。その速度曲線と基線とによって作られる図形の面積を測定して、あらかじめ作成した検量線から発熱量を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 水和硬化体強度

図 1 に、S 系列及び M 系列試料の水和硬化体強度を組成に対してプロットした。S 系列試料では試料調製時の生成相を合せて図中に示した。CA 組成の強度は同一条件で行った市販アルミナセメント (日本セメント社製) の強度 (600 kg/cm^2) とよく対応した値を示した。これに

Fig. 1. Changes in compressive strength of the mortars prepared from (a) solid solutions in the CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4 system and (b) mechanical mixtures of CA and SA with composition x in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Curing for 1 day ($\circ$), for 7 days ($\triangle$) and for 30 days ($\square$).

対して、SA 組成の強度は低く約 300 kg/cm^2 であった。両組成試料とも、1日と30日強度との間にはほとんど差がみられず、短時間で最大強度に達しその後の強度増加がわずかであることを示している。

S系列のCA型固溶体単一相試料(図1(a))では、Srの固溶量が増加するに伴い養生時間に伴う強度増加が顕著となり、特に $x=0.3\sim 0.4$ 組成において極大を示し、その30日強度は約 1000 kg/cm^2 に達した。この値はCA組成の場合の1.7倍であり、固溶Sr成分が水和硬化体の強度増進に効果があることを示している。しかしながら、更にSr量が多い $x=0.6$ 組成以上のCA型とBA型固溶体が共存する試料及びBA型固溶体の単一相試料では、1日強度が低くなり、わずかに 20 kg/cm^2 を示したのみであった。これら試料の長期強度は増加する傾向を示したが、SA組成に近づくに従ってその割合は低下した。また、 $x=0.7$ 組成以上では試験体を水中に浸した場合、膨潤して型崩れる現象がみられた。

M系列試料(図1(b))では、S系列のCA型固溶体

の単一相試料でみられた高強度は得られず、SAの混合量が増加するに従って1日強度が著しく低下した。7及び30日養生では強度の増加がみられたが、いずれもCA組成の場合に比べて低く、このようなSA化合物の添加はCAの水和硬化体強度の増進には効果がないことを示している。M系列試料の組成に対する強度変化は、S系列試料のCA型とBA型固溶体が共存する $x=0.6$ 組成以上のそれとよく対応していることが図1(a)と(b)の比較から分る。S系列では、高強度を示したCA型固溶体がBA型固溶体と共存しているため、30日強度はM系列の場合より若干高くなったと考えられる。

S系列とM系列試料の水和硬化体強度の結果から、Sr成分がCA結晶中に置換固溶した場合に限って、CAの水和硬化体強度の増進に役立つが、SA化合物としてCAと共存する場合には効果がないことが分る。また、S系列のCA型固溶体の単一相試料において、強度の極大がみられることから、高強度を得るための固溶量に最適値が存在し、その値は $0.3\sim 0.4 \text{ mol}$ Sr量であると考えられる。

Fig. 2. Fracture surfaces of the mortars prepared from pure CA and 0.3 mol Sr-substituted CA. (a, d) hydrated products after 1 day, (b, e) aggregate and hydrated products after 1 day and (c, f) hydrated products after 30 days.

3.2 水和生成物と水和組織

水和硬化体の圧縮強度測定後、モルタル試験体の破片から水和物相をX線粉末回折法により同定し、水和組織を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

CA組成と高強度を示したS系列 $x=0.3$ 組成のCA型固溶体単一相試料について調べた水和物の同定結果から、1日養生では両試料とも未水和物が多く残存し、水和物相による明確な回折線は認められなかった。試験体作成時の $W/S=0.5$ では水量が少なく、 CAH_{10} 、 C_2AH_8 などの水和物相の生成が遅く、X線粉末回折法によっては水和物相を検出することが困難であったと考えられる。30日養生後では、CA組成試料からの水和物相として CAH_{10} と C_2AH_8 が検出されたのに対して、 $x=0.3$ 組成試料からは CAH_{10} 以外の水和物相は認められなかった。

図2に、CA組成と $x=0.3$ 組成の1日及び30日養生後の水和組織を示した。1日養生において、水和物相の同定結果からはいずれの試料も水和物相が検出されなかったが、水和組織には明確な相違が認められた。CA組成の場合、微粒子が凝集した組織(図2(a))であり、粒境界が識別できるのに対して、 $x=0.3$ 組成では粒子間の結合が進み、その境界を判別できない程に密になり、骨材との接合状態も良好であった(図2(d), (e))。30日養生では、CA組成も $x=0.3$ 組成試料と同様に密な組織となったが、水和物相として CAH_{10} 以外に C_2AH_8 が生成していることから、このような水和物の相変化のために水和硬化体強度が $x=0.3$ 組成の場合に比べて大きくならなかったと考えられる(図1(a))。

Fig. 3. Fracture surfaces of the mortar prepared from 0.7 mol Sr-substituted CA after 1 day. (a) hydrated products and (b) aggregate and hydrated products.

水和硬化体の1日強度が著しく低い $x=0.7$ 組成(CA型とBA型固溶体の共存)試料の水和組織を図3に示す。空げきが多く、CA組成の場合よりも粒子間の境界がはっきりとした粗な組織を呈し、骨材との接合状態も不充分であった。この試料では骨材が容易にはく離し、試験体を脱型する際に壊れることがあった。30日養生では、前述したCAと $x=0.3$ 組成の場合(図2(c)と(f))と類似して密な組織を示したが、水和物相として CAH_{10} 以外に S_2AH_6 が生成しており、その水和硬化体強度はCA組成の場合と同程度であった。

水量の多い場合の水和とは異なり、モルタル試験体では水量が少なく、生成した水和物はその結晶の自形が観察できる程成長していない。このため、X線粉末回折法によって同定された水和物相を水和組織のなかで特定することは困難であったが、非晶質状態の水和物を含めてこれら水和物相が未水和物及び骨材間の空げきを満たし、相互に接合して水和硬化体の強度発現に関与していると考えられる。

3.3 水和発熱

図4に、各組成試料の水和発熱速度曲線を示す。図中の実線はS系列、破線はM系列試料について測定したものである。CA組成では、試料投入直後(1次発熱)と約8時間後(2次発熱)に発熱速度の極大がみられた。SA組成では、1次発熱のみがみられ、その後の発熱はみられなかった(図4(a))。S系列のCA型固溶体の単一相試料では、Srの固溶量が增加するに従い2次発熱ピークが長時間側に移動するとともに幅広くなる傾向がみられた。一方、M系列試料では、同組成比のS系列試料に比べて1次発熱ピークが大きく、2次発熱ピークは短時間側でみられた(図4(c))。このように、水和発熱

Fig. 4. Conduction calorimetric curves of the samples with different composition x in $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ hydrated at $20^\circ C$.

- (1967).
- 9) S. Chatterji and J.W. Jeffery, *ibid.*, **67**, 171-83 (1968).
- 10) 三島清敬, 窯協, **79**, 287-91 (1971).
- 11) P.K. Mehta and G. Lesnikoff, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 210-12 (1971).
- 12) V.S. Ramachandran and R.F. Feldman, *Cement and Concrete Res.*, **3**, 729-50 (1973).
- 13) 増田純男, 島田圭子, 小出重明, 窯協, **77**, 336-40 (1969).
- 14) 大門正機, 近藤連一, セメント技報, **24**, 54-57 (1970).
- 15) 鈴木一孝, 伊藤祐敏, 津坂和秀, 窯協, **83**, 440-46 (1975).
- 16) 伊藤祐敏, 坂野史朗, 鈴木一孝, 稲垣道夫, 窯協, **87**, 344-49 (1979).
- 17) S. Ito, S. Banno, K. Suzuki and M. Inagaki, *Z. Physik. Chem. N.F.*, **105**, 173-78 (1977).

論文・Paper

ケイ酸塩ガラスの粘度ガラス転移点及び ビッカース硬度に対する微量水分の影響

作花 済夫・松下 和正・渡辺 勉・神谷 寛一

(三重大学 工学部 工業化学科)

乾燥室素中での加熱及び水蒸気の吹き込みによって水含有量がそれぞれ 0.009~0.085 wt% 及び 0.009~0.063 wt% の範囲で変化するソーダ石灰シリカガラス及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスを調製した。これらのガラスの低温粘度, 熱膨張係数, ガラス転移点及びビッカース強度を水含有量の関数として測定した。550°C における $\log \eta$ の減少はソーダ石灰シリカガラスでは 0.076 wt% の水含有量の増加に対して, また, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスにおいては 0.054 wt% の水含有量の増加に対して約 1 であった。熱膨張係数については水含有量による系統的な変化は認められなかった。ガラス転移温度は上記の水含有量の増加に対して約 25°C 低下した。ビッカース硬度は水含有量が増すと低下した。すなわち, ソーダ石灰ガラスでは 0.009 wt% の水に対する 480 kg/mm² から 0.085 wt% の水に対する 440 kg/mm² まで低下し, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは 0.009 wt% の水に対する 430 kg/mm² から 0.063 wt% の水に対する 395 kg/mm² まで低下した。これらの性質の変化を水がガラス構造中に弱い切れ目をつくると考えることによって説明した。

(1981 年 2 月 18 日受付)

Effects of Small Amounts of Water on the Viscosity, Glass Transition Temperature and Vickers Hardness of Silicate Glasses

Sumio SAKKA, Kazumasa MATUSITA, Tsutomu WATANABE and
Kanichi KAMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University)
(Kamihama-cho, Tsu-shi 514)

A soda-lime-silica and an alkali lead silicate glass with varying amounts of water between 0.009 wt% and 0.085 wt% and between 0.009 wt% and 0.063 wt%, respectively, were prepared by heating in dried nitrogen and bubbling water vapor. Low temperature viscosities, thermal expansion coefficients, glass transition temperatures and Vickers hardnesses of these glasses were measured as functions of the water content. The decrease in $\log \eta$ at 550°C was about one for the increase of the water content of 0.76 wt% in the soda-lime-silica glass and of 0.054 wt% in the alkali lead silicate glass. No systematic variation with the water content was observed for the thermal expansion coefficient. The glass transition temperature was lowered by about 25°C for the increase of the water content mentioned above. The Vickers hardness was lowered with increasing water content; it decreased from