

C₂S変態の合成条件とセメントの強度におよぼす不純物成分の影響

鈴木一孝・杉丸良夫・伊藤公禧

THE CONDITION SYNTHESIS OF C₂S MODIFICATIONS AND THE INFLUENCE OF THE IMPURITIES ON THE STRENGTH OF CEMENT

KAZUTAKA SUZUKI, YOSHIO SUGIMARU, HIROTSUGU ITO

The high temperature modifications of C₂S may be obtained by quenching from the temperature higher than the α - α' transformation when the batch contain the impurities. And the stabilizing action of each C₂S modification is influenced by the nature and amount of impurities.

Cr, V, and P showed the marked effect for stabilizing α and β , even by slow cooling, while B stabilized α' and β .

Al, Fe could stabilize β by water quenching but they were not able to produce α or α' crystal.

Ti, Mn have no effect and even the quenched samples were contaminated by γ modification.

The mechanism of substitution of these impurities was investigated by X-ray examination and thermal analysis. And next, the heat of hardening was measured. β -C₂S synthesized by strong stabilizing agent give the lower heat of hardening and those by weak stabilizing agent give the higher value. Cr, V, P, B and Sr, Ba are the former, and Al, Fe are the latter.

The compressive strength of C₂S and cement clinker containing impurities were shown in Table, and the effect of each impurity affected the strength was examined. The preparations stabilized with Al, Fe, Sr and Ba give appreciably higher strengths than those stabilized by Cr, A, P and B. Such a result may be explained by the stabilizing action and the heat of hardening of these preparations.

Thus, these of lower stabilizing and higher heat of hardening give the higher strengths.

I ま え が き

ポルトランドセメントの組成鉱物としてのダイカルシウムシリケートの高温変態の研究は、耐火物、セメント関係において重要な問題である。そして α 、 α' 、 β などの各変態の生成については、試料中に不純物として含まれる微量成分の作用が大きく、不純物成分の種類や量によって、 β からさらにそれよりも高温安定変態である α' や α への安定化作用にも影響するであろうということが考えられてきた。しかるに従来の研究を見ると、各不純物成分の作用を明確に指摘したものは極めて少ない。ただ硼酸や磷酸などの二三の不純物成分が β 、 α' または α を安定化するのに効果があることはよく知られていたが、その作用もその添加量により変化をきたすものであることがわかってきた。最近、このような高温変態の安定化作用の研究としては、Dietzel¹⁾をはじめ、Nurse²⁾、Osborn³⁾の研究があるが、著者もこれに関して検討し、各種の不純物成分が純粋なC₂SのCaOまたはSiO₂に置換して生成する α 、 α' 、 β などの高温変態について研究を行なってき

た。⁴⁾ 本報では、それらの安定化作用を比較し、ダスティングの防止効果についても前報³⁾ に対しさらに追求を進めるとともに、それら安定化されたものの水和硬化や水和熱等セメントとしての性質におよぼす影響をも検討したので報告する。

不純物として考えられる成分は、セメント製造原料中に含まれるAl₂O₃、Fe₂O₃およびMgO、アルカリとしてNa₂O、K₂O、さらにその他の微量成分としてMn₂O₃、TiO₂などがあげられるが、それらの作用とともに、さらに最近研究の対称となってきたBaO、SrOをはじめ、従来の研究にも見られるCr、V、P、Bの酸化物の作用を比較検討した。但しアルカリの作用については今回は除いた。

II C₂S変態におよぼす微量不純物成分の影響

I. 実験方法

(1)試料の調製 C₂Sとして配合する試料はいずれも特級化学試薬品から精製した蓚酸カルシウムおよびシリ

カゲルを使用した，蓆酸カルシウムは炭酸カルシウムの塩酸酸性溶液に蓆酸を加えて沈澱生成し，シリカゲルはエチルシリケートに塩酸を加えて SiCl_4 を作り，水で分解生成したものである。炭酸カルシウムの塩酸酸性溶液をまずアムモニアでアルカリ性にし，アルミニウム，鉄を水酸化物として沈澱し，のち再び塩酸酸性にし，これに蓆酸を加えて弱酸性にとどめたままで沈澱させた。上澄液は傾斜法で流して，再沈澱を2回くり返せばマグネシウム，アルカリ等比較的少量に存在するもの，およびその他の不純物も排液とともに除かれる。さいごに吸引し，蒸留水で十分洗滌後，よく乾燥しメノウ乳鉢で粉砕して粉末試料とする。シリカゲルは吸引し，蒸留水で十分洗滌し，乾燥後粉砕して白金坩堝に入れて約 800°C に加熱して無水の状態にしたものを使用した。この蓆酸カルシウム，シリカゲルと，さらに不純物成分として加える試料とをその置換の場合をそれぞれ考慮して正確に配合し混合調製するが，混合物は一度約 800°C に加熱して蓆酸カルシウムを分解して CaO にしたのち再びメノウ乳鉢ですり，均一試料とする。不純物として配合する試料はいずれも一級化学試薬品を使用した。置換形態については，表-1に示すように Si イオンに対しては4価イオンとして， Ca イオンに対しては2価イオンとして置換固溶することを仮定して配合を行なった。なお試料の精製，調合にはすべて石英またはポリエチレン製の容器や器具を使用し，混合は粉体のままで行なった。

(2)試料の焼成方法 一般に高温変態を常温で安定化するためには焼成試料の急冷が行なわれるが，本実験でもこれを行ない，電気炉内から水中投下の方法を用いた。

Table1. Reagent used for the experiment as stabilizer

Component	Form	Form substituted for SiO_4 or CaO
Cr_2O_3	Cr_2O_3	CrO_4
Al_2O_3	Al_2O_3	AlO_4
Fe_2O_3	Fe_2O_3	FeO_4
P_2O_5	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	PO_4
B_2O_3	H_3BO_3	BO_4
V_2O_5	V_2O_5	VO_4
MnO_3	MnO_2	MnO_4
TiO_2	TiO_2	TiO_4
MgO	MgO	MgO
SrO	SrO	SrO
BaO	BaO	BaO

試料は大きさ $10\text{mm} \times 15\text{mm}$ ，厚さ 0.11mm の白金製皿に粉末のまま約 3mm の厚さに敷き，これを白金製倒立容器でおおって炉内雰囲気を避けるようにし，アルミナ製薄板の上のせて加熱した。水冷に炉底にうがった孔のおおいを炭化珪素棒でおしあげ，容器のまま試料を落下させて行なう。試料は直ちに回収して乾燥する。本実験

で特にこの方法が実験上の主体となるのは著者の前報⁹⁾に詳しく述べてある。

(3)示差熱分析およびX線解析 β および $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は， 1000°C 以下で $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ または $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ の転移点をもっているが，これらの転移点の変動が不純物成分の安定化作用と関連があると考えられるので 1000°C までの示差熱分析を行なった。X線解析は，不純物成分によって安定化された変態の判定および生成した α ， α' ， β および γ 各変態の結晶格子の大きさについて検討して，不純物成分の安定化作用を論ずる目的で行なった。

(4)水和熱測定 以上の実験によって定性的に認められた β を主体として，置換モル%量が14モル%までの間のものの水和熱を測定した。測定方法および装置は，JIS-R5023に規定されている溶解法を行なった。即ち未水和化合物の溶解熱と完全水和物の溶解熱との差に注目することにより行なわれるものである。

II. 実験結果

(1)高温変態の生成に関する検討 たとえば変態の一つである β を生成しようと考えた場合，その生成が前報のような理論によるならば，それは不純物成分を含む配合試料を約 1450°C 以上の α 安定域にまで加熱後水冷すると生成できることになる。また同時に， α ， α' 変態の生成もそれらの安定温度域からの水冷で可能であると考えられる。 1500°C 以下，または不純物成分によってはさらに高温焼成による検討を必要とするものは 1600°C 以下 5°C ずつの間隔をもって各温度に20分間保ったのち水冷した。それについてX線回析を行なった結果を図-1に示す。図において， Sr ， Ba ， Mg 以外の Sj への置換を考慮した不純物成分のモル%量は，それらを4価の RO_4 として SiO_4 四面体への置換形態に換算したものであって，それらの安定な酸化物の状態においての値ではない。各置換物の徐冷したものはその置換量に応ずる生成変態を線上に示し，それ以上の温度からの水冷物はすべてその変態を生成することを意味している。また水冷したものは，各点を結ぶ直線より高温からの水冷物はすべて直線上に記した変態を生成し，それ以下からでは Al ， Fe ， Mg および Sr 置換体は β と γ を生成し， P ， B 置換体は徐冷物と同時に β を生成， Ba 置換体は α' ， β ， γ を生成する。なお，これらはいずれも 1500°C またはそれ以上の温度に焼成したのち水冷時の温度まで徐冷してから水冷したものである。

① Cr_2O_3 ：水冷物は， CrO_4 としての置換量が2~8モル%は β であるが，それ以上になると α が同時に生成し，次第に増加して18モル%で α のみとなる。 β はいずれもよく発達しているが α の発達はやや不良である。徐冷物は，2~8モル%に β が非常によく発達し，10~16モル%は α と β を生成するが，18~30モル%は完全な α となり，特に24セル%前後においての結晶の発達はきわめてよ

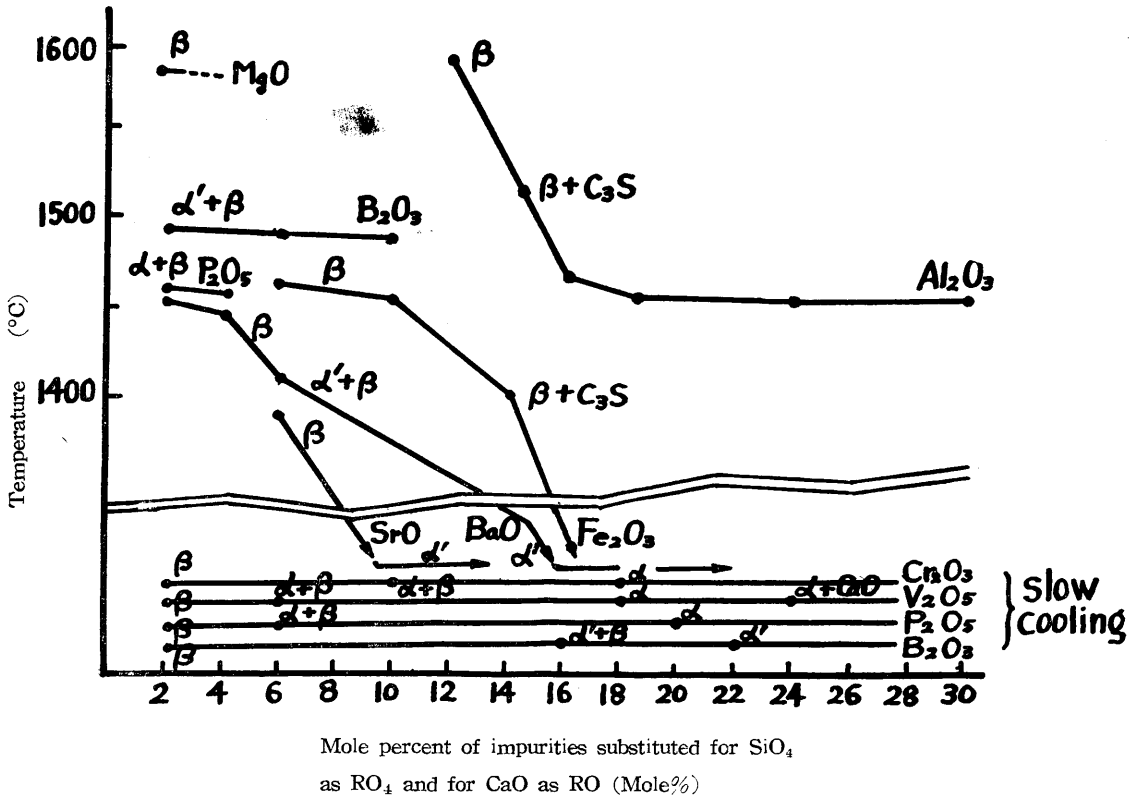


Fig. 1. Change in synthetic temperature of α, α' or β - C_2S with increasing impurities

い。 α' は全温度領域にわたり、また全モル%範囲内において全く生成しない。水冷、徐冷で β の発達程度は同程度であるが、 α は一般に徐冷の方が結晶の発達はよい。

② V_2O_5 :水冷物は、 VO_4 として6モル%置換までは β 、それ以上は β と α を生成するが、18~22モル%はほとんど α で β は僅少である。徐冷物は4モル%までは β 、6モル%から α が生成し、18~22モル%は完全な α である。Cr置換の場合と同様に α, β 相とも徐冷の方が結晶の発達はよい。 α' の生成は全くみられない。24~30モル%置換では水冷徐冷ともに α であるが、徐冷物はCaOを遊離している。

③ Al_2O_3 : AlO_4 として2, 4モル%置換のものは、1600°Cからの水冷を行なっても β のみ生成することは不可能で γ が多量に生成する。6, 8モル%は γ がはるかに少なくなり、10モル%のものは1580°C以上からの水冷で γ は消失し、12~14モル%は完全な β である。このように全般に純 C_2S の α - α' 転移温度よりもかなり高温からの水冷をしなければ β を安定させることは困難であり、22モル%のものでも1470°Cからの水冷が必要である。16モル%からは β とともに少量の $3CaO \cdot Al_2O_3 (C_3A)$ が観察される。置換モル数の増加にしたがい、これが著しく増量するとともに、30モル%からは $3CaO \cdot SiO_2 (C_3S)$ が多

量生成し、一方 C_2S は急激に減少する。

④ Fe_2O_3 : FeO_4 として2, 4モル%置換のものは1600°Cからの水冷を行なっても β とともに γ を多量に生成する。6モル%以上20モル%までは β のみが生成するが、そのための最低水冷温度は6モル%の1470°Cから18モル%の徐冷まで直線的に降下する。18モル%のものには β のほかに少量の C_3S が認められた。それ以上になるとさらに $2CaO \cdot Fe_2O_3 (C_2F)$ が生成してくる。

⑤ P_2O_5 : PO_4 として2, 4モル%置換物は、1470°C以上からでは β とわずかの γ を生成するが、それ以下からの水冷物および徐冷物は完全な β である。しかし、10~14モル%までに β は徐々に減少して α が増すが、同一配合物でも1480°C以上からの水冷物は α で、それ以下からでは徐冷で α と β を生成する。16, 18モル%ではいずれもごくわずかの β がみられる。20~26モル%は完全な α であった。

⑥ B_2O_3 : BO_4 として2~10モル%置換物の1500°C以上からの水冷物は β と α' を生成する。しかし、2モル%は1460°C以下、6~14モル%は1440°C以下徐冷に至るまでいずれも完全な β である。16~20モル%のものは水冷徐冷とも α' と β を生成し、24~26モル%で完全な α' になるが、1460°C以下から水冷したものが徐冷物とともに最

もよく結晶が発達している。

⑦TiO₂:2モル%から30モル%置換まで水冷徐冷ともβとともに多量のγを生成し、固溶によるβ安定化の作用はTiにはほとんど見られず、後記のX線解析で固溶のないことが認められた。

⑧MnO₂:TiO₂と同じルチル型のMnO₂のSiO₂への置換を仮定した場合、イオン半径においてMn⁴⁺を仮想するとSi⁴⁺よりもはるかに大きいので、この置換はほとんど不可能と思われる。事実MnO₂としてSiO₂に置換配合したもので完全なβを生成するものはなく、すべてγを多量に生成し、MnO₂の増加にしたがってCaO-MnO₂系の結晶相が多くなる。

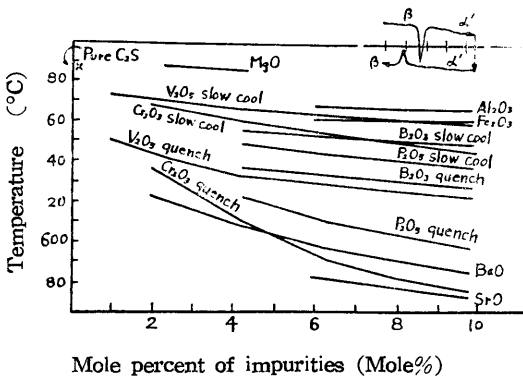
⑨BaO:2~6モル%がCaOに置換したものの1460~1400°Cからの水冷物はβ、それ以下ではβとγである。水冷物の8モル%からα'がβとともに生成するが生成温度範囲が広く、16モル%では1200°C以上である。18モル%以上では徐冷でもα'のみ生成でき、α'の発達はきわめてよい。置換量がさらに増してもαは全く生成せず、α'として2BaO・SiO₂との連続固溶がみられる。

⑩SrO:CaOに置換量4モル%までは水冷でもβとともにγを生成し、βのみは6~10モル%までに生成する。BaOよりもさらに生成温度は著しく降下し、12モル%からは徐冷でα'を生成する。

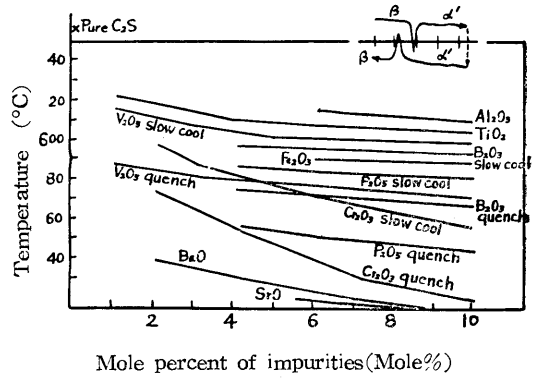
⑪MgO:MgはCaよりもかなりイオン半径が小さいので、置換固溶は困難であり、1600°Cからの水冷でも完全なβを生成するのは2モル%置換物のみで、それ以上ではγが同時に生成している。本実験の検討範囲ではβ、γ以外のものは見られないが、MgOの置換量がさらに増すと、熔融点も降下してメルウイナイトが生成してくる。

(2)示差熱分析による検討 α', β, γの各変態間の転移温度が不純物成分によって変化する状態を図-2に示す。各配合物の急冷または徐冷によって生成したβと徐冷で生成したγについて測定したものである。これを見てわかることは、βはその生成温度の低いものほど、また置換モル数が多いほどα'→βの転移温度が低くなる。

(a) β→α'



(b) α'→β



(c) γ→α'

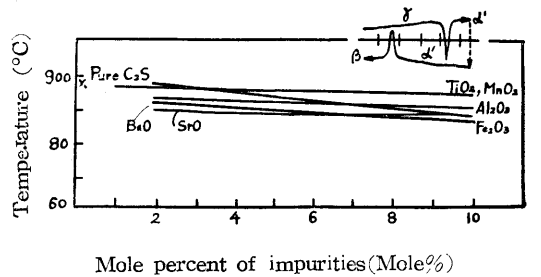


Fig. 2. Change of inversion temperature with increasing impurities

しかし、γ→α'の転移はそういう傾向を示さないが、これはγが不純物成分の固溶とは関係のないことを示すものである。また同一試料でも、βの水冷生成物と徐冷生成物とでは、水冷物の方が低温で転移を起こす。さらにまた、熱分析のくり返しでは再熱したものの方が常に低温で転移するが、さらにそれ以上のくり返しでは転移温度は変化しないし、またβからα'になったものが徐冷でγに転移することはない。また熱分析後の生成変態については、急冷徐冷を問わず、βとともに多量のγを生成するようなもの、すなわち安定化作用の比較的弱いものではγがつねに存在し、一方徐冷でもβを安定するもの、たとえばCr, V, PおよびB置換物などは分析後も完全なβとなる。これは、徐冷で生成したγは固溶能力がないため、分析後もα'→γをくり返し、また水冷でもγを生成しやすいものはそのγのためにα'→γをくり返すと考えられ、したがって一度βになったものはα'に転移しても固溶成分はある程度固溶のまま転移するためγになることはない。一度転移をくり返して安定な固溶状態になったものは、それ以上のくり返しでさらに固溶量に変化することはないので再熱からは転移温度の降下も見られない。

(3)水和熱測定結果 測定結果を図-3に示す。各合成試料のうち、セメントに関連した水和性化合物としてはβ-C₂Sであるが、これは水和速度もクリンカーの他の化合物と比べてかなりおそく、また水和熱も割合に少ない。したがって混練後短期間の水和熱にはそれほどの変

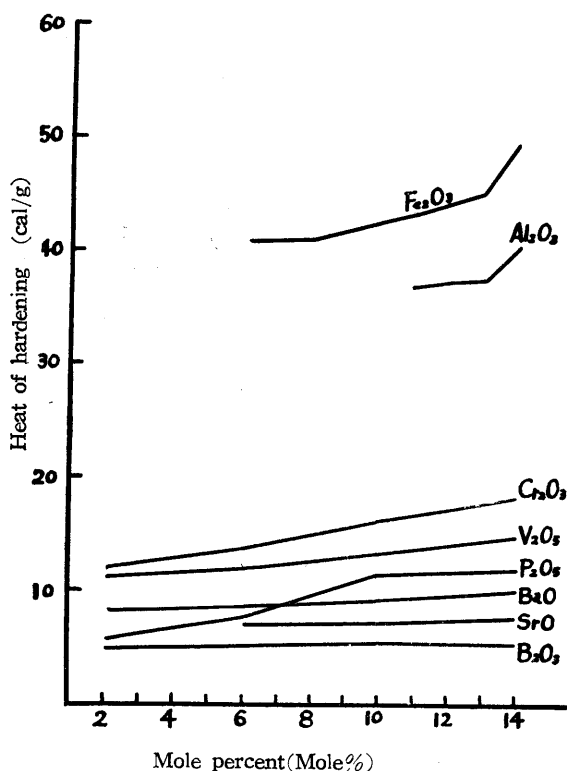


Fig. 3. Heat of hardening after 4 weeks in each β - C_2S synthesized by different impurities

化もなく、また測定上の誤差も考慮すれば、本実験の場合のように微量の不純物成分の影響を観察するにはなかなかよい結果が得られない。その上短期間では完全に水和が終了しない場合があるので各試料相互の作用の比較には不都合となる。そこでこれらの影響をさけるために、水和開始後1箇月後までの水和熱を測定して、その比較を行なった。Siに置換する系においては、Al, Feは置換形態も安定化作用も同様で水冷で β までしか安定なできいが水和熱も両者とも高い。Cr, V, Pは、考察の項で述べるが5価として相似した特殊な置換形態をとり、安定化作用もいずれも同様で α まで安定するほどであるが、これらにより生成した β も安定度がよく水和熱も少ない。Bは、やはり後述するように他の各成分とはまた異った作用をしているが水和熱も低く安定化作用が

よい。Caへの置換系でも、安定化作用の強いSrの方がBaよりも水和熱が低くなっている。このように、安定化された β の構造と、不純物成分の固溶の形態とが水和熱と密接な関連をもっていることが想像される。

II 試製クリンカーの検討

C_2S の各変態の生成に影響をおよぼす不純物成分が、実際のセメントクリンカーの性質にどのような影響をもたらすかについて検討を行なった。

(1)試料の調製、焼成 原料はCaOとして石灰石、SiO₂として珪石を使用し、それらを C_2S として所定の成分割合になるように調合し、各不純物成分をそれぞれ添加したのちポットミルで乾式粉碎混合を行なった。原料の化学成分を表-2に示す。焼成方法は、均一調整した試料に約10%の水を加え、直径約10mmの粒状にしたものを高アルミナ質耐火煉瓦製サヤに入れ、ガス炉で焼成した。温度は200°C/hrの割合で上昇し、1400~1450°Cで

Table 2. Chemical analysis of raw materials

Material	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
Limestone	36.32	10.75	1.72	0.91	48.91	0.72	99.33
Clay	10.39	56.71	18.18	5.02	7.01	2.73	100.04
Ganister	2.63	87.09	6.71	1.08	0.23	1.62	99.36
Pyrite cinder	—	12.15	9.31	73.75	1.72	2.65	99.58

1時間焼成したのち徐々に温度を下げ、約1200°Cで炉外に取り出して空冷した。粉碎は88 μ の篩を全通するまで行ない、それより細かい部分の粒度分布を市販のポルトランドセメントに近似させ、一定になるように調製した。石コウは3%ずつ添加した。

(2)強度試験 試製されたセメントの強度試験結果を表-3-1に示す。豊浦標準砂を使用し、1:3モルタルで試験したもので、水量は普通ポルトランドセメントの標準軟度の水量に匹敵させた。表を見てわかるように、添加成分により強度にかなりの変化がみられるが、全般にポルトランドセメントに比べ、強度は小さいが、これは C_2S の水和がおそいためである。BaO, SrO添加物の強度が比較的大きいことは、これらのCaOへの置換が容易であるためと思われる。Al₂O₃, Fe₂O₃を添加したものは強度が大きい、ポルトランドセメントの成分であると同時に C_3S の生成にも役立っているためである。

Table 3 - I. Strength of 1:3 mortars made from C_2S

Sample	Impurity added to C_2S	Weight percent of impurity	Compressive strength 7days	Compressive strength 14days	Compressive strength (kg per sq. cm.) 28days
Cr-1	Cr ₂ O ₃	0.5	48.2	60.4	94.1
Cr-2	〃	1.5	44.1	56.7	82.4
Cr-3	〃	3.0	31.6	33.8	51.0
V-1	V ₂ O ₅	0.5	36.8	52.4	68.4
V-2	〃	1.5	32.4	49.6	66.7

V-3	〃	3.0	26.0	38.7	44.5
P-1	P ₂ O ₅	0.5	39.5	50.5	59.7
P-2	〃	1.5	35.4	42.0	46.2
P-3	〃	3.0	31.7	38.1	44.2
B-1	B ₂ O ₃	0.5	36.8	44.7	48.1
B-2	〃	1.5	30.6	34.2	36.5
B-3	〃	3.0	28.1	36.9	41.4
Al-1	Al ₂ O ₃	0.5	56.5	70.4	89.7
Al-2	〃	1.5	57.0	67.5	81.6
Al-3	〃	3.0	49.5	56.2	72.6
Fe-1	Fe ₂ O ₃	0.5	54.3	65.7	80.3
Fe-2	〃	1.5	52.3	66.3	72.1
Fe-3	〃	3.0	44.9	64.5	70.5
Ba-1	BaO	0.5	35.4	56.6	93.5
Ba-2	〃	1.5	35.3	52.2	81.6
Ba-3	〃	3.0	30.9	46.0	66.0
Sr-1	SrO	0.5	42.4	54.6	87.0
Sr-2	〃	1.5	39.1	50.8	71.1
Sr-3	〃	3.0	27.6	40.3	59.7

Table 3—II. Strength of Portland cement involved each impurity.

Sample	Impurity added	Weight percent of impurity	Compressive strength 7days	14days	(kg per sq. cm.)	
					28days	6months
Cr-1	Cr ₂ O ₃	0.5	167	245	360	430
Cr-2	〃	1.5	140	220	343	388
Cr-3	〃	3.0	90	218	337	370
V-1	V ₂ O ₅	0.5	150	210	299	443
V-2	〃	1.5	148	197	275	440
V-3	〃	3.0	120	147	210	—
P-1	P ₂ O ₅	0.5	80	140	170	—
P-2	〃	1.5	82	136	158	—
P-3	〃	3.0	60	95	120	—
B-1	B ₂ O ₃	0.5	83	137	165	—
B-2	〃	1.5	72	140	150	—
B-3	〃	3.0	73	118	121	—
Al-1	Al ₂ O ₃	0.5	178	271	394	420
Al-2	〃	1.5	173	286	323	370
Al-3	〃	3.0	182	215	206	220
Fe-1	Fe ₂ O ₃	0.5	160	241	320	360
Fe-2	〃	1.5	154	236	290	320
Fe-3	〃	3.0	121	237	287	319
Ba-1	BaO	0.5	152	228	342	400
Ba-2	〃	1.5	136	201	350	372
Ba-3	〃	3.0	82	118	240	265
Sr-1	SrO	0.5	130	225	405	440
Sr-2	〃	1.5	106	212	381	390
Sr-3	〃	3.0	112	198	345	363

Cr₂O₃, V₂O₅添加物もそれについて強度が大きいが, P₂O₅添加物はあまり大きくない。

つぎに, これと同様な試験をポルトランドセメントクリンカーに応用して行なったものの結果を表—3—IIに

示す。調合, 焼成方法等はすべて前と同様であるが, 原料調合はポルトランドセメントクリンカーの成分になるようにしたものであり, 石コウはいずれも3%添加した。原料の化学成分を表—2に示す。

試験結果は、各試料の強度がC₂Sとしての強度と大体比例していることがわかるが、P₂O₅、B₂O₃添加物以外のものはいずれもかなりの強度を示している。P₂O₅、B₂O₃等に見られる安定度の不良なものは遊離石灰を生成していることがX線回折と化学分析で認められた。強度低下の原因もこの点にあると考えられた。Cr₂O₃、V₂O₅添加物は長期の強度がかなり大きくなる。Al₂O₃、Fe₂O₃添加物はポルトランドセメントの成分を変えるだけであるから、この程度の添加ではそれほど強度に影響はない。Al₂O₃添加量の多いものはC₃Aの生成が増して凝結時間を非常に短縮した。SrO、BaOはCaOと置換が可能で、CaOと同様な作用をすることが認められており、強度も大きい。長期強度はポルトランドセメントよりも増している。この種のもは特殊セメントとしての用途が研究されているものである。

IV 考 察

C₂S高温変態の安定化におよぼす不純物成分の影響を検討する目的で実験を行なった。安定化作用の特に強いCr、V、P、BおよびSr、Baは、それぞれSiおよびCaに容易に置換が可能であり、高温からの徐冷でβは勿論、

Cr、V、Pはα、BおよびSr、Baはα'を生成する。Al、Feは高温からの水冷でもα、α'を生成しないがβを安定させる。他のTi、Mn、Mgはβのみの生成も不可能であり、安定化作用はきわめて弱い。

①Cr、V、Pの作用 これらはいずれも近似した安定化作用をし、生成したβをよびα格子の大きさからも、それに関係するイオンの大きさからも類似性があり、いずれも同様な作用をしていると考えられる。すなわち、Cr、P、Vともに5価のイオンとしてSiに置換するであろうということが認識された。その根拠とするところは、β、αの格子についての検討とともに、さらに他の実験的根拠がそれを裏付けた。Cr、V、Pにより安定化されたβおよびαの格子恒数を比較すると表-4のようであるが、これよりイオン半径の大きさの順位が想像される。V、Pの5価イオンについては問題はないが、Crについてはその2価、3価、6価イオンの大きさの変化から、V、Pと同様に5価イオンを仮定すると、5価イオンとしての大きさがV、Pの5価イオンに対し、ちょうどβ、α格子の大きさの順序と一致する。

Table 4. Structural data of α, α', β and C₂S

a) α-C₂S

Impurity	Impurity substitution (Mole%)	Unit cell dimensions (Å)	
		a	c
Cr ₂ O ₃	16	5.4719	6.8875
	20	5.4720	6.9012
	24	5.4723	6.9175
V ₂ O ₅	16	5.4557	6.8638
	20	5.4612	6.8751
	24	5.4702	6.8862
P ₂ O ₅	16	5.4393	6.8438
	20	5.4390	6.8440
	24	5.4389	6.8444

b) α'-C₂S

Impurity	Impurity substitution (Mole%)	Unit cell dimensions (Å)		
		a	b	c
B ₂ O ₃	30	5.4805	9.1876	6.7562
BaO	7	5.5291	9.3482	6.8060
	10	5.5554	9.3503	6.8289
	15	5.5547	9.3498	6.8235

c) β-C₂S

Impurity	Impurity substitution (Mole%)	Unit cell dimensions			
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	angle
Cr ₂ O ₃	6	5.4998	9.3671	6.7717	94°38'
V ₂ O ₅	〃	5.5013	9.2950	6.7606	93°54'
P ₂ O ₅	〃	5.5129	9.2594	6.7589	94°23'
B ₂ O ₃	〃	5.4815	9.2492	6.7432	94°32'
Al ₂ O ₃	〃	5.5072	9.3977	6.7584	92°20'

Fe ₂ O ₃	〃	5.5357	9.5401	6.7532	92°39'
BaO	〃	5.5291	9.5877	6.7584	93°14'
SrO	〃	5.5204	9.5840	6.7419	93°45'

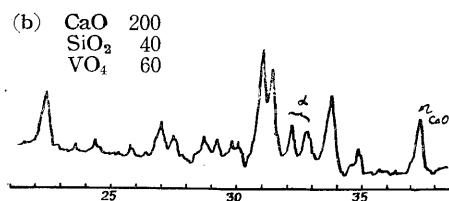
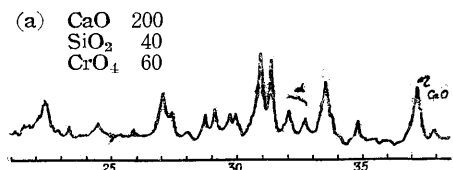
d) γ -C₂S

Impurity	Impurity substitution (Mole%)	Unit cell dimensions (Å)		
		a	b	c
Al ₂ O ₃	6	5.0796	11.2000	6.7574
Fe ₂ O ₃	〃	5.4818	11.2000	6.7535
TiO ₂	〃	5.0804	11.2070	6.7492
MnO ₂	〃	5.0776	11.2100	6.7574
none	〃	5.0762	11.2022	6.7612

Cr ⁵⁺ 0.46A°	V ⁵⁺ 0.40A°
P ⁵⁺ 0.35A°	Si ⁴⁺ 0.41A°

(Wyckoff 1948)

もう一つの根拠は、置換量のさらに多いものに生成する C₂S 以外の化合物についての比較である。これは、Cr, V, P いずれの置換の場合にも α -C₂S とともに生成する化合物であり、それらの X 線回折図は図-4 に示すよう



New Compound
(by E. F. Osborn)

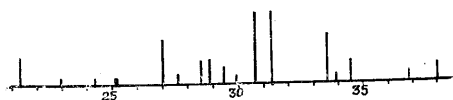


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of both compound in comparison with the patterns of "New compound" prepared by E. F. Osborn.

にいずれも同様な結晶であることが認められた。そしてこれが、前記した Osborn の研究に見られる Ca₃(CrO₄)₂ を N₂ 気流中で焼いて得られた新化合物とも一致した。Osborn は、Cr と P の置換の場合と比較により、Ca₃(PO₄)₂ と同様な Ca₃(CrO₄)₂ の生成から Cr の 5 価説を導いたが、本実験でもこれらの化合物は、いずれも Ca₃(PO₄)₂ と同様な Ca₃(CrO₄)₂ であり、Ca₃(VO₄)₂ であることが

検討された。

Al, Fe は 3 価の状態では Si への置換は困難であるが、Si よりもイオン半径が大きいため荷電数に関係なく急冷で置換固溶ができる。したがって荷電数の平衡を考慮して同時にアルカリのような 1 価イオンを添加してやればよく置換が行なわれ、 β をよく安定させる。これらのように、Si に比べイオン半径の大きいものを無理に置換固溶させた場合は、 β 格子の大ききもかなり膨脹するが、b 軸方向への膨脹が特に大きい。一方、Cr, V, P は Si に比べイオン半径も近似するので置換は非常にたやすく、しかも六方的な対称がよくなって α を生成する、 β 格子の比較は表-4 に示した。

B は Si に比べてかなりイオン半径が小さいので (0.20 Å) 広い範囲の置換固溶は行なわれず、また生成する α' , β の格子の大ききの固溶量に必ずずる変化もほとんどなく、しかも置換量の増加とともに他の 2CaO₃ · B₂O₃ の結晶相が著しく生長するので多くの置換は不可能である。それにもかかわらず α' の生成が容易に行なわれるのは、他の Cr, V, P および Al, Fe の置換の場合と比較してもわかるように、A₂BX₄ において陰イオンの大ききの小さいものほど高温変態の安定化がたやすく行なわれることを意味している。この傾向は Ca への置換イオンについても同様で、陰イオンに小さいものが置換する代りに陽イオンの大きいものを置換するような Sr, Ba の場合、やはりきわめてよく α' を生成することができる。Sr, Ba により安定化された β , α' とともに、B により安定化されたそれらよりかなり格子は大きくなっている。表-4 にその二三の比較した例をあげた。

これらの高温変態の安定化の程度は同時に各変態の転移温度にも影響し、安定度のよい、Cr, V, P, B および Sr, Ba を置換したものは転移温度も著しく下がり、しかも徐冷により生成したもののほどさらに転移温度は低くなる。これが β の水和熱にも影響し、 β としてよく安定化させるものたとえば Cr, V, P または B のように徐冷でもたやすく生成できるような成分の置換物は、それ自身の安定度がよいため水和もおそく、水和熱も低い、Al, Fe 置換物の水冷によって生成した β は安定度も

わるいので水和により安定な状態になろうとして水和熱も高くなる。しかし、BやSr, Baの置換の場合をのぞいては、置換量の多いほど水和熱が高くなっていることは安定度の点から考えると逆な現象と思われるが、これはAl, Fe置換のときは β とともに少量の C_3S が生成してくるため、そのために水和熱の変化ははげしい。Cr, V, P置換の場合は、これらが β よりもさらに高温変態である α をたやすく生成し、本実験の範囲においてもかなりの α が生成されるので、このために水和熱が高くなると考えられる。B, Sr置換物は、この範囲ではそれほど多量の α' を生成することもなく、ほとんどが β のみであるので、置換量の増加に応じて安定度はよくなり、水和熱はやや低くなっていく。Ba置換物は α' の生成により水和熱は高くなる。Woods, Steinoutらにより試験された C_2S の水和熱が、1月で50cal/gr., 3月で60cal/gr.であることと比較すると、 Al_2O_3 , Fe_2O_3 によって生成した β はほぼこれと同じ位の値を示すが、これはこれらの不純物成分がポルトランドセメントの成分にほかならないことから考えても、この位の値を示すであろうことが予想される。他の不純物成分によつたものでは、これよりはるかに低い値を示すのは、前記したとおり β 安定化が強いと、そのために水和がおそくなるためと考えられる。

強度試験の結果、 Cr_2O_3 , V_2O_5 添加物の短期強度が小さいのは、これらによって安定化された β をはじめ組成鉱物の安定度がよくなるため水和速度が緩慢になるためであろう。しかし、長期強度はかなり増して、特は Cr_2O_3 , V_2O_5 添加物ではポルトランドセメントよりも大きくなっている。 P_2O_5 添加物は強度の増進は少なく、養生中に亀裂が入り安定度もわるいが、遊離石灰の影響と考えられる。 Al_2O_3 , Fe_2O_3 添加の場合は、実験結果のところでも記したように当然強度は大きい、 Al_2O_3 添加量の多いものは C_3A の生成量増加による急結のため強度は低下し、安定度もわるい。 B_2O_3 添加物は全般に強度は低下するが、遊離石灰の影響と、そのために安定度のわるくなるのが原因していると考えられる。SrO, BaO添加の場合はきわめて強度が大きく、ポルトランドセメントにまさるが、CaOと同様にクリンカー-鉱物の生成にあずかることが理解される。しかし、結晶の安定化作用が大きいため短期強度はやや低下している。

V. 結 論

(1) C_2S のSiへの置換成分としては、Siに比べイオン半径の小さいほど安定化作用がよく、Al, Feは急冷でも β にまでしかとどめ得ないが、Cr, V, Pは5価イオンとして共通な作用をして β とともに α を安定化させる。Bは置換固溶量はきわめて少なく、置換量が増すと C_2S 以外の相が生成しやすいが、置換不能な範囲ではイオン半径が小さいため β とともに α' を生成する。Ti, Mnには高温変態の安定化作用はほとんどない。反対にCaへの置換成分は、Caに比べてイオン半径の大きいものが高温変態の安定化作用は強く、Sr, Baともに α' を生成する。Mgには十分な安定化作用は見られない。

(2)Al, Fe, Ti, MnおよびMg置換により生成する γ については、いずれも不純物成分の固溶は全く見られない。

(3)不純物成分の固溶によって生成する β , α にいずれもb軸方向への膨脹がめだっており、イオン半径の大きいものほどこの膨脹が大きい。Siイオンに比べイオン半径のあまり変らないCr, V, Pは、 β から六方的な対称をもつ α を安定し、またSiイオンよりはるかに小さいBおよび反対にCaイオンよりはるかに大きいSr, Baは β の軸角の変移により α' を生成する。

(4)これらの安定化作用の強弱は水和熱に反比例し、安定化作用の強いCr, V, PやB置換物は水和熱も低いが、ちょうどSiと比較したイオン半径の順に一致している。Sr, Ba置換物も β や α' を安定化させるので水和熱も低いが、イオン半径のCaに近いSrの方が安定度がよく水和熱も低い。

(5)強度試験の結果は、安定化作用のよいものは短期強度は全般に低下するが、 Cr_2O_3 , V_2O_5 , SrO, BaO添加物の長期強度はすぐれている。

参 考 文 献

1. A. Dietzel, L. Tscheischvili Ber. d. Keram. Ges., 30, 151—54(1953)
2. R. W. Nurse Proc. of the 3rd International Symposium on the Chem. of Cement, London 56—90(1952)
3. E. F. Osborn, F. P. Glasser J. Am. Cer. Soc., 41, 358—67(1958)
4. 鈴木, 辻田. 窯業協会誌69 [8] 1961
5. 鈴木. 名古屋工業大学学報 (1958)