

長石類がセメントクリンカーの焼成反応および モルタルの強度におよぼす影響について*

田代 忠一**・池田 攻**

Influence of Feldspars on the Burning of Cement Clinker and on the Strength of Cement Mortar

Chūichi TASHIRO and Ko IKEDA

Abstract

Three series of cement were prepared from different raw materials, anorthite, leucite and albite glass, respectively, with some additional CaO and SiO₂ to compose $HM=2.2$ and $SM=5.0$. Cement obtained from albite series makes the strength of mortar weak greatly, while no appreciable decrease is observed for the one from leucite series, when compared with the cement from anorthite series. Burning process of raw materials in the temperature between 1000 and 1600°C was also studied by means of free-lime analysis and quantitative X-ray method.

1. 緒 言

セメントクリンカーの易焼成性については従来、原料、粉末度あるいは調合比の観点から数多くの研究^{1)~26)}がなされてきた。長石類はセメントの粘土質原料に普遍的に存在し、しかもセメントクリンカーの易焼成性に負の要因を与えるといわれている²⁵⁾。しかしながら長石類は一般に正長石—曹長石、曹長石—灰長石の間で広範囲の固溶体を形成するのでその易焼成性におよぼす影響も長石の種類によってかなり異なるものと考えられる。筆者らはこれらの事情を明らかにするためにこのたび長石類中、灰長石、白榴石および曹長石組成ガラスを合成し、その各々と石灰および石英を用いてセメントクリンカーを焼成し、各クリンカー中の遊離石灰量および鉱物組成を調べ、それらの易焼成性およびセメントモルタルの強度を検討した。白榴石および曹長石組成ガラスを用いた理由は、正長石および曹長石の乾式合成が困難なこと、およびそれらは1150°Cおよび1118°Cでそれぞれ白榴石と液相および液相になるため、特に高温部に興味のある本研究においては、それらの易焼成性に与える影響は少ないものと考えられるためである。

2. 実験方法

長石類の合成に際しては、すべて純薬の CaCO₃, α-Al₂O₃, α-SiO₂, Na₂CO₃ および K₂CO₃ を化学量論的に混合し、白金板を用いて炭化ケイ素電気炉中で焼成した。合成操作は次のようである。

灰長石； 純薬混合物を 1500°C で 1 時間焼結させた後、1600°C で 1 時間熔融した。結晶化は炉を徐冷させて行なった。

白榴石； 径 2 cm の円柱状に純薬混合物を成型し、500 から 1500°C まで徐々に炉を昇温させ、1520°C で 8 時間焼結させた。その後、均一化のため更に一度粉碎成型しなおし、同一温度で 4 時間保持した。

曹長石組成ガラス； 純薬混合物を 500 から 1400°C まで炉を徐々に昇温させながら熔融し、1400°C で 3 時間保ち、急冷後ガラスと熔融容器の総重量からソーダの揮散分を補正し同一の操作をくりかえして得た。

セメントクリンカーの焼成に際しては、各合成長石類ならびに石英を 2500 cm²/g に粉末度を調整し、1500°C で 1 時間脱炭酸させた CaCO₃ を用いて $HM=2.2$ $SM=5.0$ に調合した後、純水を用いて CaO を水和させ、灰長石系、白榴石系および曹長石組成ガラス系について径 1 cm のペレットを作成した。ペレット乾燥後、

* 昭和45年4月23日窯業協会年會にて講演

** 資源工学科

Table 1 Mixing proportion for each clinker series

	CaO	SiO ₂	Anorthite	Leucite	Albite glass
Anorthite(An)series	65.9	19.9	14.2	—	—
Leucite (Le) series	65.6	13.2	—	21.2	—
Albite (Ab) series	66.7	7.3	—	—	26.0

note : HM=2.2 SM=5.0

1000から1600°Cまで100°Cごとに1時間クリンカーを焼成した。各クリンカー系の調合内容はTable 1のようである。CaO量は各クリンカー系についてほぼ一定しているため粉末度の調整は行わず、単に微粉砕したものを用いた。

各温度焼成クリンカーの鉱物組成はX線粉末回折、その定量はCaF₂を内部標準物質として定量X線回折²⁷⁾により決定した。遊離石灰の定量はJCEAS 1-01, 酢酸アンモニウム法によった。アルカリの揮散量は炎光々度法によって求めた。

Table 2 Residue of alkalis in albite series and leucite series

Burning temperature(°C)	Albite series(Na ₂ O%)	Leucite series(K ₂ O%)
1000	2.25	3.35
1100	2.20	3.00
1200	1.84	2.95
1300	1.32	1.10
1400	0.60	nil
1500	0.50	nil
1600	0.70	0.40

note : Original amount of Na₂O and K₂O are 3.1 and 4.6 percent as much, respectively

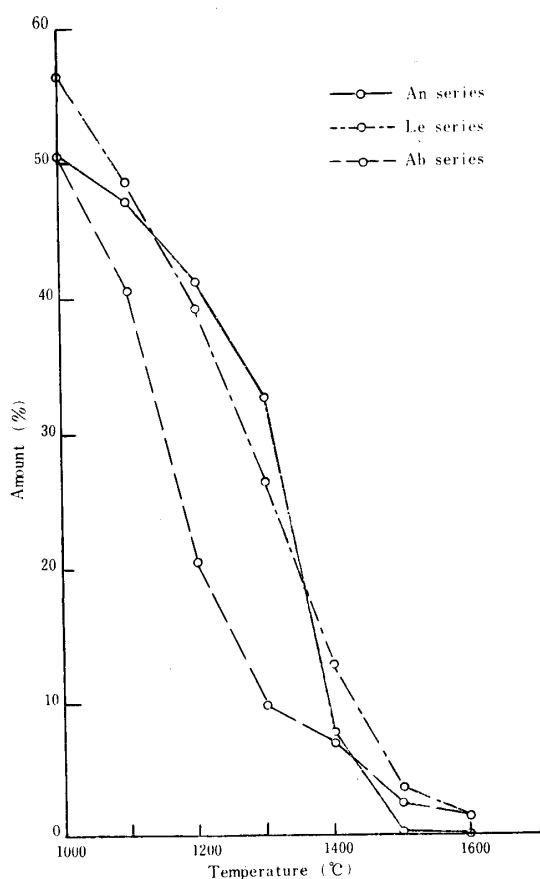
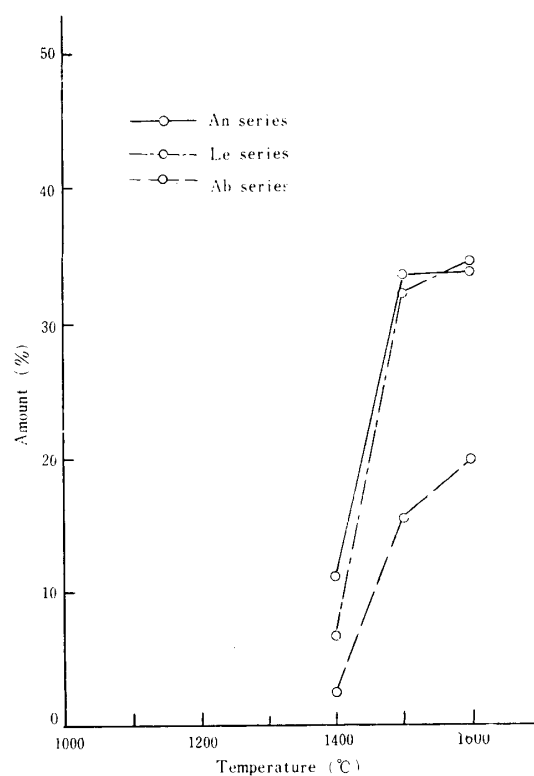


Fig.1 Amount of free-lime

Fig.2 Amount of C₃S

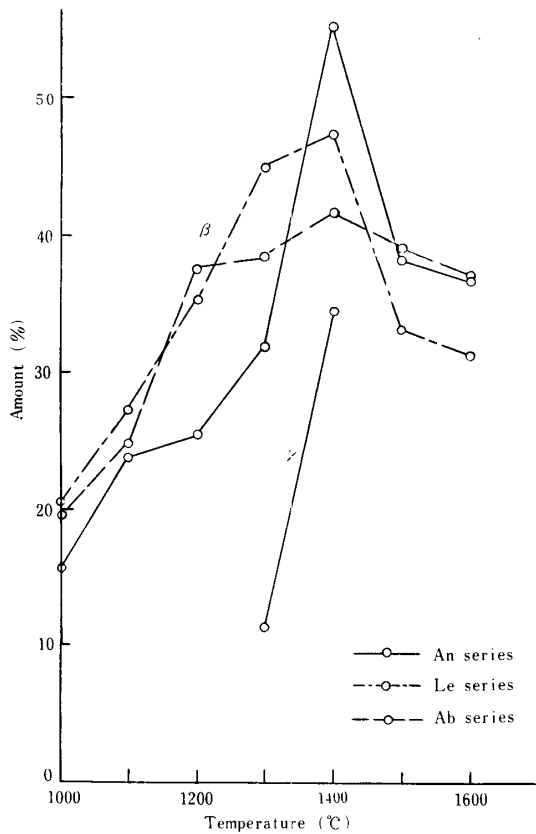


Fig. 3 Amount of C₂S (Total amount of β and γ modification is shown between 1300 and 1400°C for An series)

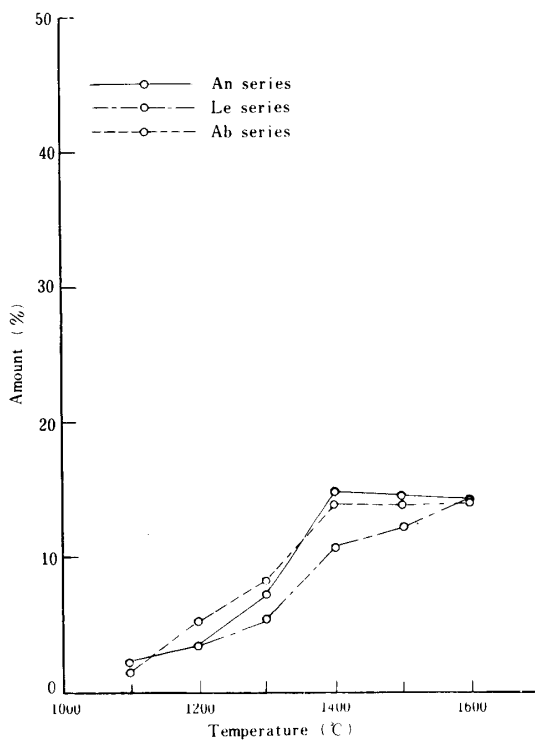


Fig. 4 Amount of C₃A

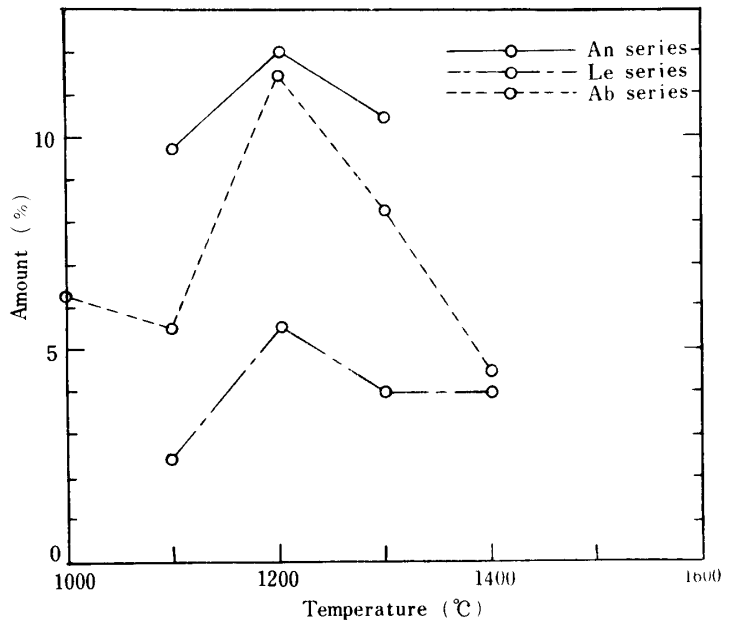


Fig. 5 Amount of gehlenite

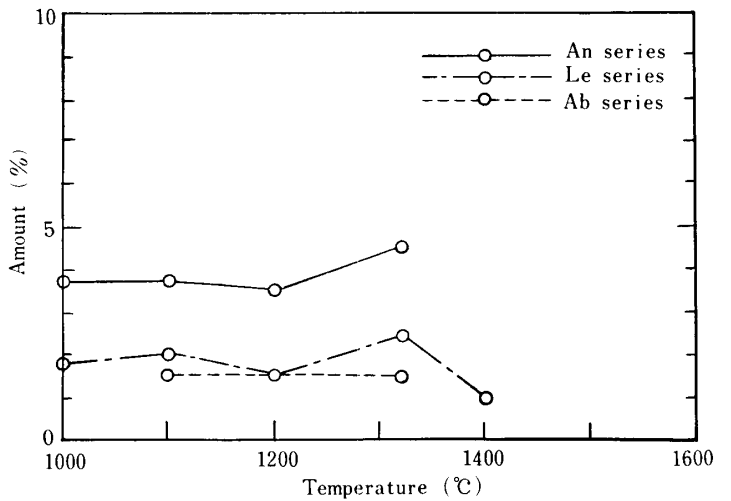


Fig. 6 Amount of wollastonite

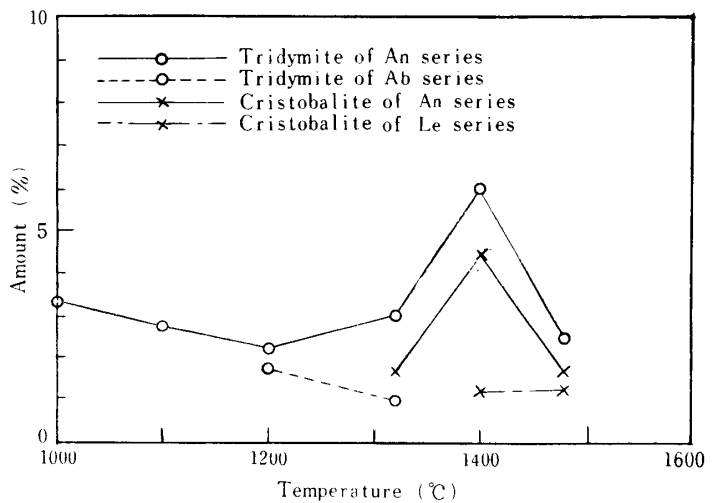


Fig. 7 Amount of tridymite and cristobalite

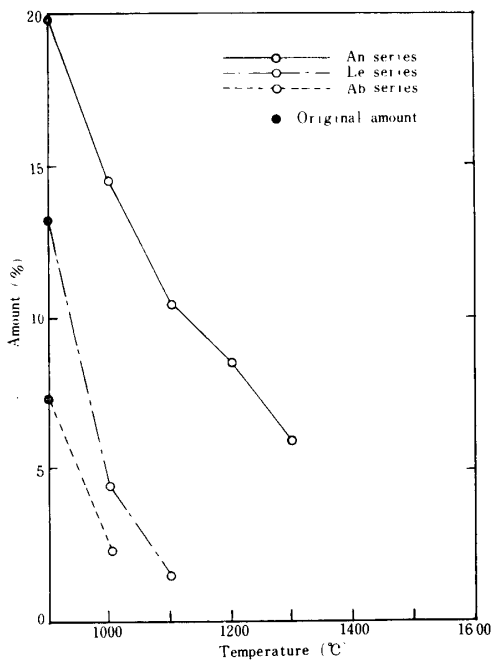


Fig.8 Amount of remaining quartz

セメントモルタルの強度の測定には 1500°C, 1時間焼成のクリンカーを 3100cm²/gに粉碎し, 石膏を3パーセント添加し, 豊浦標準砂を用いてセメント:砂:水=1:2:0.65とし 1×1×4 cmの型状に成型して, 湿空中に24時間静置し, 脱型後20°Cの水中に養生した. 各材令における曲げ強度と圧縮強度は一試験につき3個の供試体の平均で求めた.

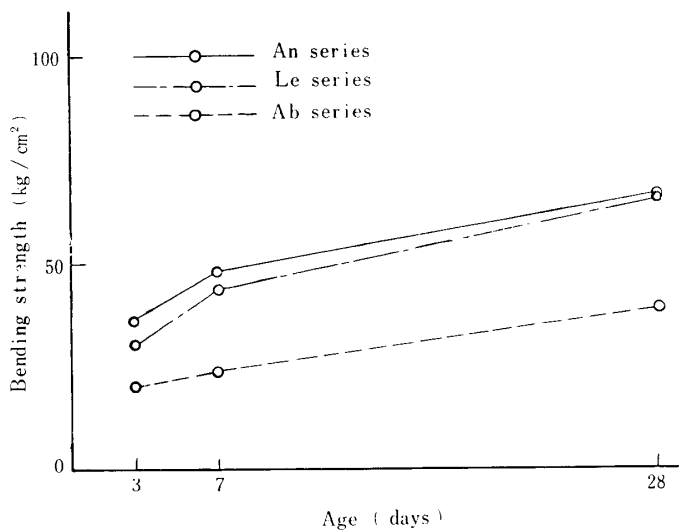


Fig.9 Bending strength of mortars

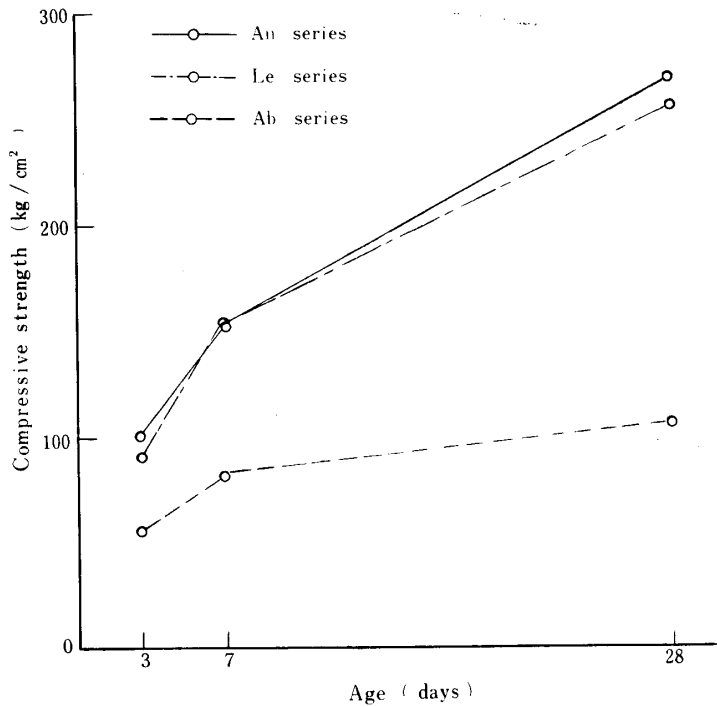


Fig.10 Compressive strength of mortars

3. 実験結果および考察

各温度におけるクリンカー鉱物の量的変化は主要鉱物について Fig. 1~4に, 従属鉱物について Fig. 5~8に示した. 残存アルカリ量は Table 2 のようである. またモルタル強度試験の結果は Fig. 9~10 のようである.

遊離石灰量については, 灰長石系と白榴石系は温度の上昇とともに漸時減少し, よく似た変化を示す. 反面, 曹長石系においては低温から急激にその量が減少しはじめ, 1100 から 1200 °Cにかけて特に著しい. 急冷に際して α' -C₂S の γ -C₂Sへの転位は灰長石系において特徴的であり, 1300から1400°Cにかけてのそれは効果的な β 型への安定化固溶元素²⁸⁾あるいはその固溶量が少ないことに起因しているものと思われる. 一方高温における曹長石組成ガラス系の C₃S 生成量は極めて少ない. 灰長石系と白榴石系においては C₃S, β -C₂S および C₃A の生成量に関しては本質的な差は認められない. これらのようすは 1500°Cについて Fig.11にまとめてある. C₃S, C₂S, C₃A²⁹⁾および C₂AS³⁰⁾は各温度においてかなりのナトリウムやカリウムあるいはアルミニウムを固溶しているものと考え

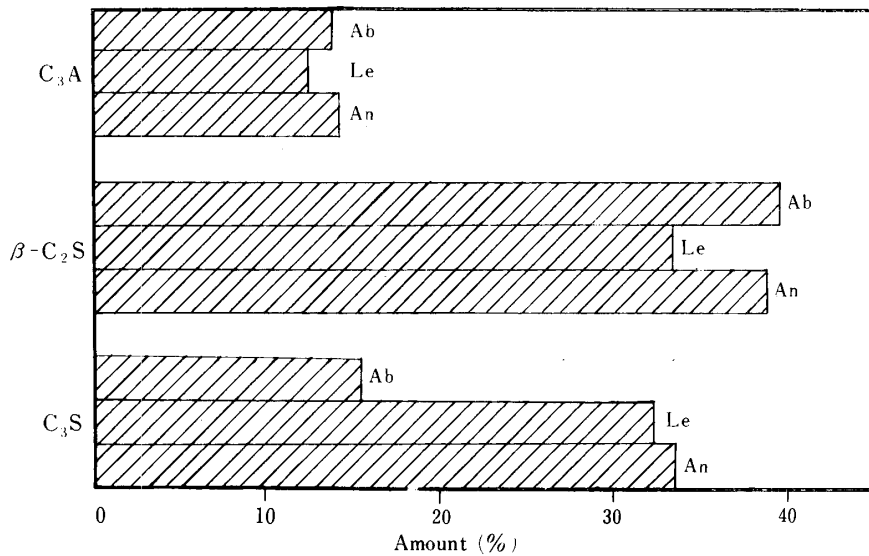


Fig. 11 Amount of three main clinker minerals for each series burned at 1500°C for 1 hour C; CaO A; Al₂O₃ S; SiO₂

られるが、それらについては今回は検討していない。
C₃S の生成開始温度は白榴石系について1300°CでX線的に極く微量認められるが確かではない。しかし1400°C以上ではすべてのクリンカー系について生成している。C₂S の安定化高温相はX線的に確認されなかった。残存石英量については灰長石系の場合、他に比して著しく減少量が少なく1300°Cまで検知される。他のクリンカー系についてはナトリウムやカリウムがその減少に効果的に作用しているものと推定される。

曲げ強度と圧縮強度については、灰長石系と白榴石系は似た挙動を示す。一方、曹長石系は著しく強度が低い。これは遊離石灰量が低温からきわだって減少するにもかかわらず、高温においてC₃S の生成量が他のクリンカー系に比して極めて少ないことに原因があるものと考えられる。また高温において白榴石系のカリウムは検出されないほど揮散減少しているが、曹長石組成ガラス系では少量のナトリウムが常に残存している。白榴石系が灰長石系と似た挙動を示すのはカリウムがナトリウムにくらべて極めて揮散しやすい結果と推察される。

4. 結 言

CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O ならびに CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O 系において、灰長石、白榴石、曹長石組成ガラス、石英および石灰を出発原料とし、HM=2.2, SM=5.0の組成で1000から1500°Cまでクリンカーを焼成した場合、灰長石系と白榴石

系のクリンカーは各温度における鉱物組成ならびに1500°C, 1時間焼成クリンカーのセメントモルタル強度は類似の傾向を示すが、曹長石組成ガラス系クリンカーは低温における遊離石灰量の目立った減少にもかかわらず、高温におけるC₃S の生成量が少なく、従ってモルタルの強度も低い。これは現象論的にはナトリウムにくらべてカリウムが揮散されやすく、その結果、白榴石系の組成が高温において灰長石のそれに近づくことによって説明される。

謝辞 本研究の遂行にあたり、X線の使用に関しては本学島 敏史助教授、モルタルの強度試験に関しては同石原 俊助教授の援助を得た。また、データの取りに際しては尾島憲治工学士の助力を得た。これらの諸氏にたいしてここに厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 中条, 本橋, 開野: セメント技術年報, 3, (1949)
- 2) 中条, 根本, 田島: セメント技術年報, 4, (1950)
- 3) 岡本 寛, 清水忠次: セメント技術年報, 4, 44-52 (1950)
- 4) 渡辺幸三郎, 梶井基彦: セメント技術年報, 4, 161-169 (1950)
- 5) 妹尾 昌, 小川邦雄: 小野田研究彙報, 3, 142 (1951)
- 6) 渡辺幸三郎, 梶井基彦, 山根寛治: セメント技術年報, 5, 38-45 (1951)
- 7) T. Heilmann: Proc. 2nd Symposium, London, 711 (1952)
- 8) 内藤隆一, 小野吉雄: 小野田研究彙報, 5, 21-32 (1953)
- 9) 小林幸雄, 沢村松男: セメント技術年報, 8, 23-27 (1954)
- 10) 上田 恵: セメント技術年報, 8, 16 (1954)
- 11) 梶井基彦, 小林和一: セメント製造技術交流懇談会報告, 10,

- 40-43 (1955)
- 12) 梶井基彦, 小林和一: セメント技術年報, **9**, 200-204 (1955)
- 13) 大野良雄: セメント技術年報, **10**, 150-156 (1956)
- 14) 吉井豊藤丸, 原田 賢, 神田 衛: セメント技術年報, **11**, 85-94 (1957)
- 15) 後藤菊二: セメント技術年報, **12**, 25-29 (1958)
- 16) 末野梯六, 岩生周一: 粘土とその利用, 朝倉書店 (1958) p.375
- 17) 立畑節郎, 徳本左一, 山本槌夫: セメント製造技術交流懇談会報告, **18**, 16-21 (1961)
- 18) H. Lehmann, P. Thormann: *Tonid Ztg Keram Rundschau*, **87**, 369-375 (1963)
- 19) 桜井敏生, 吉岡 隆, 般戸己知雄: セメント技術年報, **17**, 31-36 (1963)
- 20) F. Matouschek: *Zement-Kalk-Gips*, **18**, 296-298 (1965)
- 21) W. Quittkat: *Tonid Ztg Keram Rundschau*: **89**, 351-365 (1965)
- 22) M. M. Sychhev, A. V. Slanevskii: *Tsement*, **34**, 4-5 (1968)
- 23) 田代忠一, 坂本 豊: セメント技術年報, **22**, 57-61 (1968)
- 24) P. Thormann: *Tonid Ztg Keram Rundschau*: **92**, 7-11 (1968)
- 25) 河村繁雄, 水上国男: セメント技術年報, **23**, 40-44 (1969)
- 26) 坪井龍明, 岡田全弘, 浅尾貞雄: セメント技術年報, **23**, 45-49 (1969)
- 27) 田代忠一, 池田 攻: 山口大学工学部報告, **19**, 1-7 (1969)
- 28) 山口梧郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明: 窯業協会誌, **71**, 21-26 (1963)
- 29) K. T. Greene, R. H. Bogue: *J. Res. NBS*, **36**, 185-207 (1946)
- 30) R. W. Nurse, H. G. Midgley: *J. Iron Steel Inst. (London)*, **174**, 128, 130 (1953)

(昭和46年11月22日受理)