

MDAレポート

No.65号

2015年6月19日

セメントはどのように固まるか（2） 身近な物理学

D.Dダブル／ハラウエル（小林和一訳）

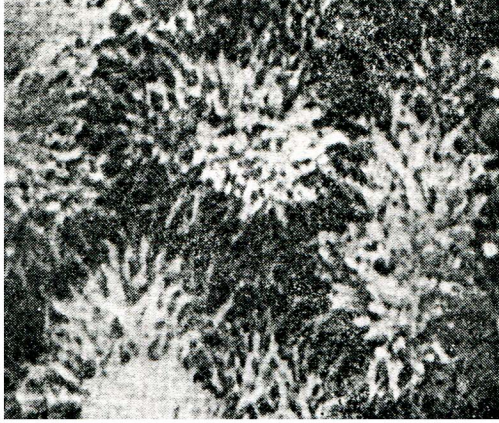
セメントは細かく粉砕された石灰質の材料で、水を加えて混練すると加漚性のあるペーストになり、凝結・硬化してついには岩のように硬くなるものと、ふつつ思われている。このようなことは一般によく知られているが、そのさいの強度発現が、セメント成分と水との化学反応に基づくことについては、必ずしも十分に理解されていないようです。

硬化現象は水和生成物が緊密にからみ合ったマトリックスの生成によるものであるが、この水和生成物はセメント粒子間の水を徐々に置換して、硬化体の組織はますます緻密になる。

歴史上、初期のセメントは生石灰（酸化カルシウム、CaO）と砂との混合物、すなわち石灰モルタルと言われている。これらのセメントの強度発現およびその後の耐久性は、注水後の単なる消化反応〔 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ 〕によるものではなく、注水によって生成したコロイド状の水酸化物が大気中の炭酸ガスと徐々に反応して炭酸カルシウムへと変化することによる〔 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ 〕。またローマンセメントの優れた品質は、現在も残っている数多くの堅固なローマ建築からも証明されるところである。この種のセメントは、石灰に反応性ケイ酸質材料（火山灰など）を加えると強度発現が大

きくなり、また耐久性が向上するという発見に基づくものであり、このような方法によって作られた“ローマンセメント”は好評で、18世紀末までほとんど改良されることなく広く用いられた。異論もいくつかあるだろうが、ポルトランドセメントの発明はリーズ(Leeds)出身のレンガ職人アズプジン(Joseph aspdin)によるものと言われている。彼は1824年ポルトランド石(Portland stone)について特許を取得した。それは石灰石あるいはチョーク（炭酸カルシウム）と粘度（アルミノケイ酸塩）とを所定の割合で配合し、キルン内で非常に高温で半溶解することによってつくられた。これが今日のセメント製造方法の基礎である。焼成工程において原料は結合し、反応性ケイ酸カルシウム塩を含有するクリンカー（球状の小塊で、粉砕するとセメント粉末になる）になる。このケイ酸塩がセメントに水硬性、即ち水と反応して硬化する性質を与えるのである。石灰をペースにした初期のセメントと異なり、アズプジン型のセメントは水の存在下でも硬化し、また長時間にわたって耐水性を示したものと思われる。

ふつつ、ポルトランドセメントは、建設工事に使用する量からみても、現在なお最も重要な



ポルトランドセメントの微構造

水和初期のポルトランドセメントの微構造を走査型電子顕微鏡写真により示した（倍率=6000）セメントの各粒子は繊維状のケイ酸塩ゲルを生成し始めている。



アルミナセメント

耐硫酸塩性を考慮して開発され、ポルトランドセメントよりも速く硬化するアルミナセメントの顕微鏡写真を左と同じ倍率6000で示したものである。その水和反応生成物は結晶質のアルミネートであり、板状および針状結晶の交錯がみられる。これらの反応生成物は化学的に不安定であり、このためアルミナセメントについては長期強度の予測が困難であるなどの問題がある。

↓
セメントである。これは不活性な充てん材（砂および整粒された骨材）と混合されたコンクリートとして、広く使用されている。特殊な要求（たとえば早強性、低発熱性および耐硫酸塩性）を満足するため、種類の異なるセメントも開発されているが、それらセメント間の組成や製造方法の相違は比較的小さい。

アルミナセメントは例外であり、水硬性はあるが、その化学組成や水和反応過程がポルトランドセメントとはまったく異なる。したがって、アルミナセメントとポルトランドセメントとの比較は興味あることである。アルミナセメントはフランスで開発され、第一次世界大戦後に初めて市販されたものであるが、これは石灰石をボーキサイト（酸化アルミニウムの水和物）とともに焼成して製造する。

試行錯誤の過程を得てつくられたポルトランドセメントにくらべ、アルミナセメントは硫酸 ↗

↓
塩に耐えるように考慮して開発されたものである。事実、ポルトランドセメントでは硫酸塩による浸食が著しいため、その使用が不適当な場合でも、アルミナセメントは多くの建設上の問題点を克服して使用され、それは成功してきた。アルミナセメントに対する評価を急速に高めたもう一つの特徴は、硬化が非常に速いことである。このような性質により、緊急の補修工事や、経済性の面からみて材料費よりも生産性を重視した方が有利であるようなプレキャスト部材の製造においては、硬化の遅いポルトランドセメントに代わって魅力ある材料になったのである。

それにもかかわらず、長年の経験からアルミナセメントを用いたコンクリートは長期強度に問題があることがわかった。すなわち、ある程度の耐久性を必要とする個所にこのセメントを使用することは問題があると考えられるようになった。

現在、ほとんどの国で構造物にアルミナセメントを使用することは避けており、これに対する禁止措置や制限措置を課している国も2、3ある。これらの措置はアルミナセメントを含むコンクリートが劣化して構造部材あるいは建築物全体が崩壊してしまうような事故が起こったのちにとられることが多い。

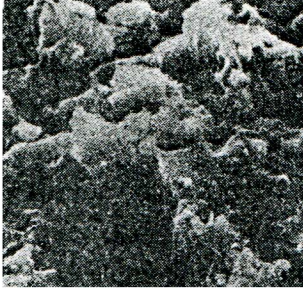
ここでは、ポルトランドセメントとアルミナセメントの水和反応ならびに強度発現についてそれぞれ主な特徴を述べることにする。どのセメントも基本的にはカルシウム、ケイ素とアルミニウムの酸化物の3成分系 ($\text{CaO}_2\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$) からなる。それぞれ市販セメントの化学組成には若干の差があり、また多くの不純物が含まれている。不純物の主なものは酸化鉄（ポルトランドセメントでは10%以下、アルミナセメントは20%以下）であり、このほかに少量の遊離石灰と微量の酸化物などが存在している。しかし、これらの不純物はセメントの基本的な性質には本質的な影響をおよぼさない。

ポルトランドセメントは、基本的にはケイ酸3カルシウム (C_3S) とケイ酸2カルシウム (C_2S) などのケイ酸カルシウム塩の混合物である（カルシウム、ケイ酸、アルミニウムと鉄の酸化物をそれぞれC.S.AおよびFとし、また水をHと略記する。たとえばケイ酸2カルシウムは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と書くべきであるが、 C_2S と略記する）このほか、少量のアルミン酸3カルシウム (C_3A) と C_4AF に近い組成のカルシウムアルミノフェライトの代表的な組成は $\text{C}_3\text{S}50\%$ 、 $\text{CaS}25\%$ 、 $\text{C}_3\text{A}10\%$ 、 $\text{C}_4\text{AF}10\%$ とその他の酸化物5%である。アルミナセメントは、その名の通り、主にアルミン酸1カルシウム ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CA と略記) かなり、このほか少量のケイ酸塩を含んでいる。まだはっきりとしない化合物もいくつか存在するが、いずれにしても CA が主要反応成分である。

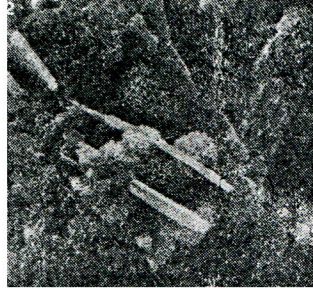
どのセメントでも、その主要な無水物成分は水硬性を示し、その微粉碎物は水と反応して凝結し硬化する。この場合、これらのセメントは化学組成が異なるため、強度発現の過程や速度が異なる。両セメントの最終強度はほぼ等しいが、アルミナセメントはポルトランドセメントよりも硬化が著しく速く、アルミナセメントの1日強度はポルトランドセメントの1カ月強度に四敵する。これがアルミナセメントの特徴である。ただしアルミナセメントでは、周囲の温度や環境条件によって周知のような転移現象を生じ、急激でかつ大幅な強度低下を示すことがある。この現象はとくに温度が高い場合と混練水量がきわめて多い場合に顕著になる。ポルトランドセメントについても、しいて言えば同様な傾向が認められるが、その程度は軽微であり、アルミナセメントの場合のような急激な強度低下はみられない。

先に述べた組成のポルトランドセメントをとりあげて、硬化セメント中の水和反応生成物とそれらの生成割合について考察してみよう。当然のことながら、セメント——水系ペースとの硬化反応はとくに2種類のケイ酸カルシウム塩、すなわち C_3S と C_2S の水和反応と関係がある。そからの量は水和クリンカー中の約75%重量に相当し、最終的に水和生成物中の大部分を占める。 C_3S と C_2S とでは反応速度がかなり異なるが、両者の最終生成物は同じコロイド状のケイ酸カルシウム水和物ゲルであると考えられている。その組成および構造についてはあまり明確ではない。硬化セメント中で、この種の微細な非晶質ゲルは水和生成物の全容積の約70%を占め、主に残存する水和セメント粒子とその他の結晶性水和物を結びつける働きをする。ここに、その他の結晶性水和物は大部分が水酸化カルシウム（ポルトランドイト portlandite）であり、残りは複雑なアルミニウム水和物およびその他の微量物質である。

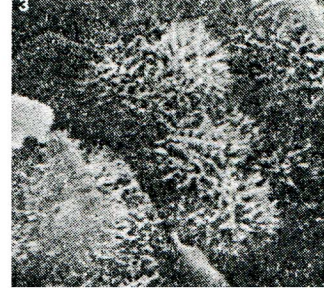
ポルトランドセメントペースト水和の各段階、すなわちセメントに水を加えたのち所定時間後のポルトランドセメントペーストの走査型電子顕微鏡写真を示したものである。



(1) 2時間後、セメント粒子の周囲に最初のゲル皮膜が認められる。

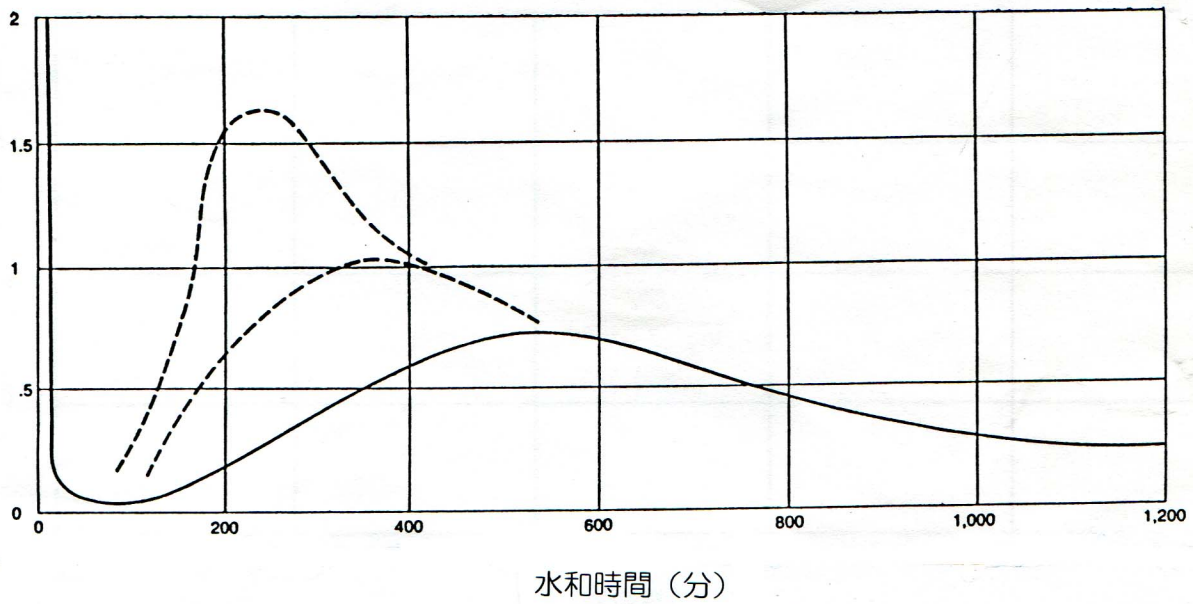


(2) 1ヶ月後、繊維状水和物および水酸化カルシウムのおおきな板状結晶が認められる。



(3) 同一試料の拡大図を示したものであり、繊維の絡み合いがみられる。

発熱速度 (カロリーキログラム・秒)



2種類のケイ酸塩のうち、 C_3S は主に数週間以内の水和初期の硬化反応に関係する。 C_2S は反応が遅く、数ヶ月あるいは数年間の長期にわたって強度発現に関係する。アルミネートの強度に対する貢献度については明らかでないが、おそらく比較的小さいものと思われる。

ふつうの条件下では、セメントペースト中の水和反応は完結しないのが通例である。数年たっても、その微構造をみると、ケイ酸カルシウム水和物ゲルのマトリックスに取り囲まれた未水和セメント粒子が残ったまま認められる。この理由は、水和反応生成物がセメント粒子の周囲に皮膜を形成し、その皮膜によって未水和物への水の接近が抑制されるからである。たとえば、ボールミルの中でペーストを連続的に攪拌して絶えず皮膜を破壊し、新鮮な活性表面が露出するようにすれば、ある期間内に完全水和が達成される。

また未反応クリンカーの存在については2.3の興味ある現象がわかっている。たとえば硬化セメントを粉砕して水を加えると、ふたたび凝結し、最初の硬化強度よりは劣るがかなりの強さを発現する。セメント構造物中に微細なひびわれが発生したとしても、新たな水和反応によってひびわれが癒着することなどである。

(次号、セメントはどのように固るか(3)につづく)

※MDAレポートは皆様のミニコミです。

MDAレポートに関するご批判、ご意見ご提言、皆様の体験レポート(家庭用、工業用)あるいはご質問など何でも結構です。書欄にて当社までお寄せ下さい。

☎921-8831

石川県野々市市下林4-499-2

丸子電子株式会社

TEL<076>246-6806

FAX<076>248-0103

MDA特性総合研究所

TEL<076>246-6863