

# MDAレポート

No.66号

2015・07・19

## セメントはどのように固まるか（3）

### 身近な物理学

セメントと水との反応は発熱反応であり、特有な条件下ではペーストの温度が数十度上昇することもある。このような発熱現象は、マスコンクリート構造物の場合に問題になる。熱膨張と収縮に伴うひびわれを防止するため、しばしば凝結・硬化期間中に材料を冷却する必要が起る。その発熱はセメント成分の水和の程度に関係するが、この場合の発熱速度は水和期間が長くなるにしたがい指数関数的に低下する。ふつうの条件下では、一般に全発熱量（100～150Cal/g）の約50%が水和開始後3日以内に、約30%は1日以内に放出される。

発熱曲線をプロットすると2つのピークが現われる（No.65号4ページの表）1つは顕著な発熱過程を反映した鋭いピークであり、水と混合したのち10分以内に最高に達している。これは主に市販ポルトランドセメント中にふつう含まれる遊離石灰の水和とその他の不純物の溶解に起因するものである。最初のピークが現われたのち反応速度は急激に低下し、その状態が1～2時間続く。これが“潜伏期(dormant period)”または“誘導期(induction period)”である。

それはゼラチン状の生成物によってセメント粒子が覆われて水和反応が抑制されるために生

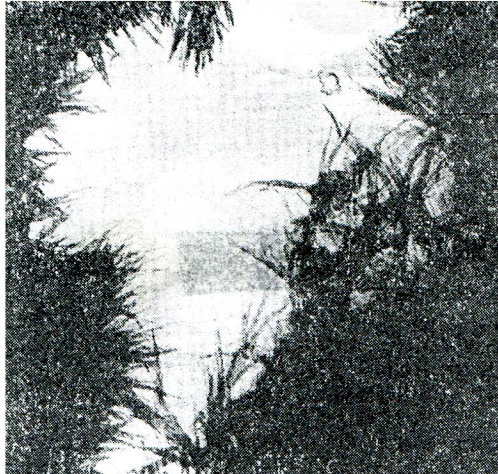
ずるものと考えられている。この状態は電子顕微鏡観察によって確認されている。

その後ふたたび反応が活発になり、8～10時間で第2のピーク（非常に小さい）が現われることから、その皮膜の影響はなくなるものと思われる。理熱は長期にわたって徐々に減少する。ピークの形はセメントの主要分であるケイ酸3カルシウムの水和反応によってほぼ決まる。関係曲線の形状は核生成と成長に起因する多くの相転移によって特徴づけられる。当然のことながら、反応速度は温度が上昇するにつれて大きくなり、またセメントの粉末度、すなわちセメント粒子の比表面積と深い関係がある。セメントに対する水の重量比が30～50%の範囲内（通常の施工範囲）では、水和反応のパターンは大幅には変わらない。

発熱曲線から水和の程度や速度についての情報は得られるが、材料の組織についての情報は得られず、単純には強度発現とも関係づけられない。ふつうの条件下では、凝結時間は潜伏期と第2ピークとの間にあり、その後引き続いて硬化反応が起こる。このような凝結と硬化の過程がペーストの微構造の発達と関連していることは明らかである。微構造を構成する水和物は



微細なため、電子顕微鏡による研究が効果的である。顕微鏡写真によれば、セメント固有の角ばった結晶性の粒子が2時間以内にゼラチン状の水和物で覆われていることがわかる。セメント粒子はこれらの被膜を接点としてつながって



水和ポルトランドセメント 水和したポルトランドセメントの微構造の透過型電子顕微鏡写真を示したものである。左の写真は水和2日後の水和セメントの湿潤試料を示したものであり、セメント粒子の周囲にケイ酸塩のゲルが織



いるが、このような網目状組織は比較的結合が弱いため、凝結のさいにペーストの可塑性が低下する。すなわち、この組織は容易に壊れるが、セメント粒子は再凝集してふたたび凝結するのであろう。



維状によく発達していることがわかる(倍率20000)。右の写真は、水和セメントの乾燥試料を示したものであり、その繊維が管状であることが明瞭にわかる。(倍率70000)

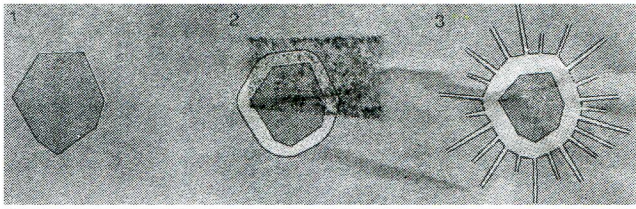


硬化期間は約3~5時間後に始まるが、このさいの不可逆的な強度発現はセメントの微構造の顕著な変化と関係がある。最初に生成したゲル被膜は微細な表面突起物に発達する。これらは時間の経過とともに細かい密な繊維に成長し、個々のセメント粒子からヤマアラシのトゲのように放射状に伸びる。この繊維はケイ酸塩と水との反応によって生成するケイ酸カルシウム水和物ゲルである。これと同時に水酸化カルシウム(ポルトランドライト)が副生し、大きい角ばった結晶となるが、それは、微構造中において非常にきわだっている。水和の進行につれて、ゲル状の繊維は隣接したセメント粒子の間隙部分に相互に入り込む。このようにして形成された網目状構造は強固なマトリックスとなって最終的に硬化し、残存する未反応のセメント粒子、

結晶性水和物とコンクリート中の砂や骨材などを効果的に接着する。

シリカ・ガーデンはポルトランドセメントにおける管状繊維の成長状態に類似している。ある種の水溶性金属塩をケイ酸ナトリウムの溶液中に投入すると、シリカ・ガーデンが生成する。この例は硝酸コバルトの結晶に関するものである。(1) まず結晶が溶解し始める。(2) ついで、不溶性のケイ酸塩の膜が結晶の周囲に生ずる。この膜は透水性であるため金属塩の結晶は溶解し続ける。(3) 最終的には浸透圧によって膜が破裂してケイ酸塩の結晶は溶解し、それは中空の管状に成長する。この管状生成物はポルトランドセメントの場合に類似しているが、シリカ・ガーデンの方がはるかに大きい。最初の被膜とそれから成長する管はいずれも非晶質





シリカ・ガーデン

でゲル状であり、任意の系で成長速度は見かけの管径に比例する、というような知見に基づけば、シリカ・ガーデンとポルトランドセメントとの類似性は、定性的には肯定することができる。カルシウム塩類もこのような成徴すると考えられる。

ケイ酸カルシウム水和物からなるゲル状繊維の2次的な成長がセメント - 水系ペーストの強度発現にとって重要なことは明らかであるが、その詳細な形態や成長のメカニズムについてはこれまで解明されていなかった。最近オックスフォード大学で筆者らの研究グループは透過型電子顕微鏡を用いて研究をしているが、この問題についていくつかの新しい知見が得られた。顕微鏡写真からわかるように、この場合の繊維は水溶液から得られるような結晶面のはっきりした規則正しい形状ではない。

個々の繊維は密ではなくて微細な中空の管からなっている。この知見は、この問題についてまったく新しい方向を示したものと思われる。

水溶液から個体が析出する場合、その形状が管状になることはほとんどないよう考えられがちであるが、そのような成長形態をとることも予想外に多い事が判明した。管状成長についての身近な例は、シリカ・ガーデン (Silicagarden) である。これはそれ自体が不溶性ケイ酸塩を生成するような水溶性金属塩を、ケイ酸ナトリウムの希薄水溶液中に投入した時に生じる。シリカ・ガーデンの成長パターンは、ポルトランドセメントの水和現象を巨視的に示す例と言えよう。まず金属塩結晶の周囲にケイ酸塩水和物からなるゲル状被膜が析出する。この場合、潜伏期ののちにゲルは断続的に破裂し、放射状に伸びた繊維状の微細な管となって成長する。

ポルトランドセメントの水和とシリカ・ガーデンの成長とでは、成長の規膜と化学成分などは明らかに異なるが、これらの過程は非常に類似しており、同様な成長機構に基づくことが類推される。

シリカ・ガーデンの成長機構が浸透圧に起因することはすでに知られている。金属塩結晶がケイ酸塩の水溶液に換触すると、それらは溶解し始め、同時にケイ酸塩物質からなるゲル状被膜を析出する。この被覆はコロイド状であり、半透膜として作用する。この膜間の溶液の濃度差（内側は金属塩の濃厚溶液、外側はケイ酸塩の希薄溶液）により、水は被膜の内側に優先的に拡散して金属塩の結晶を溶解する。内側の圧力はしだいに高まり、ついには被膜が破裂して金属塩の溶液をケイ酸塩溶液中に放出する。両者は反応して不溶性のケイ酸塩物質を析出しながら管壁を形成して行く。このさい最初の被膜はその後半透膜として作用し、金属塩の溶液はおおむね定常状態で管を通してその先端からケイ酸塩溶液中に放出される。

このような成長様式についての定量的なデータはほとんどないが、2種類の溶液間の最初の生成物が連続した半透膜であるとするれば、このような成長様式を考えることは不自然ではなからう。最初の被膜とそれから成長する管はいずれも非晶質でゲル状である。任意の系で成長速度は見かけの管径に比例する。たとえば径が小さい場合には成長速度が小さいことになる。このような知見に基づけば、シリカ・ガーデンとポルトランドセメントとの類似性は定性的には肯定することができよう。各種の金属イオンの塩で、このような成長様式を示すものは多いケイ酸カルシウム水和物ゲルはポルトランドセメントの主要な水和生成物であることから、カルシウム塩類もこのような成長を示すものの1種であることが考えられる。

ポルトランドセメントの水和の本質的な特徴、とくに強度発現で重要な役割を果たす繊維状ケイ酸カルシウム水和物ゲルの成長過程は、シリ



カ・ガーデンをモデルにして説明することができる。この場合の類似点は、浸透圧によってポルトランドセメントの水和が進行するという点である。これについては引き続き詳細な研究が行われている。

アルミナセメントの水和生成物は比較的ありきたりな結晶形状をしている。先に述べたように、アルミナセメントの主要な無水物生成物はアルミン酸一カシウム ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , CAと略記) であり、強度発現は主にこの化合物の水和反応によってもたらされる。室温条件での主な生成物は10水塩  $\text{CAH}_{10}$  であり、このほかに通常8水塩  $\text{C}_2\text{AH}_8$  がアルミナルゲル (これは最終的にはギブサイト (gibbsite) 結晶  $\text{AH}_3$  になる) とともに生成する。アルミナセメントペースト中に存在する  $\text{CAH}_{10}$  の量と  $\text{C}_2\text{AH}_8$  の量との、相対的な割合は、水和温度とセメント自体の組成によって定まる。これら結晶性の水和物がマトリックスになってペーストを固結する。それらの生成速度が大きいために強度発現が速く、これがこの材料の特徴である。

最初に生成する水和物  $\text{CAH}_{10}$  と  $\text{C}_2\text{AH}_8$  は準安定であり、これらはより安定な水和物  $\text{C}_3\text{AH}_6$  (副産物として水とギブサイトを生成する) へ転移する傾向をもっている。その過程で、水和物の結晶構造が変化し ( $\text{CAH}_{10}$  と  $\text{C}_2\text{AH}_8$  は輪郭の明瞭な六方晶系であり、 $\text{C}_3\text{AH}_6$  は立方晶系である) それらの密度が異なるため固相の体積が減少する。このさい体積変化は  $\text{CAH}_{10}$  の場合に約50%、 $\text{C}_2\text{AH}_8$  の場合に約30%に達する。

このような体積変化により、硬化体中の微構造の凝集力が低下し、空隙が増加し、アルミナセメントの長期強度に問題が生じる。室温またはそれ以下の温度で、とくに乾燥条件下では転移速度が遅く、その影響が何年間も現われないことがある。これに対し、比較的高温の湿潤条件下では、転移現象がおおむね数週間以内に起こり、場合によっては数日で起こることさえある。これに起因して強度が著しく低下し、浸食作用を受け易くなる。アルミナセメントは混練水量が少なくかつ低温条件下で最も優れた耐久

性を示すが、これらの条件が逆になると材料の長期安定性の面から好ましくない。(おわり)

(日本経済新聞社発行・サイエンス9月号より)

---

※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