

セメント (その1)

講師：羽原 俊祐*1・野村 幸治*2

1. はじめに

セメントは、その時々の建設技術の要請に応じて、多くの改良を行い、安価で信頼性のある建設用資材として、現代社会の建設に大きな役割を果たしてきました。とくにこの20年間、超高層ビル、長大橋、海上空港等の大型プロジェクトが推進され、その実施にあたって、省力迅速施工が求められました。これらのニーズに応じて、マスコンクリートなどで用いられる高ピーライト系セメント、ガラス繊維補強コンクリートで用いられるアウイン系 GRC セメントなどの新たなセメントおよびポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤や水中分離剤などの新しい有機混和剤が開発されました。今後は、さらに環境負荷を低減するのみならず、有害な都市ゴミ焼却飛灰を主原料として無害なエコセメントを製造する技術も確立されようとしています。ここでは、セメントについての理解を深めるため、セメントについての歴史、セメントの特質、製造方法、強度発現の原理、最新のセメント事情について述べます。

2. セメントの歴史

2.1 古代のセメント

古くは、9000年前、乾燥地帯においてイスラエルのイフタフで発掘された遺跡の床や壁の部分から、組織的にコンクリートに類似した硬化体が見つかりました。7000年前、中国西安近郊の住居跡から炭酸カルシウムを主成分とし、シリカ質を含有する料きょう石から作られた水硬化性をもったセメントによる硬化体が発見されています。インドでも同年代に同種硬化体が発見されています。それらがどのようにして作られたかは不明です。5000年ほど前、エジプトにおいて、ピラミッドの建設に際して石材どうしを接着する目地材として石灰や焼き石こうや火山灰に砂や泥を混合し、これに水で練ったモルタルが利用されました。このモルタルは大気中の CO_2 を吸収し、 CaCO_3 となり硬化体を形成するもので、このセメントは気硬性です。3000年前、ギリシャの遺跡からは消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と火山灰とを混合したモルタルが目地材として使用されていることが確認されています。このような過程をたどり、人間は天然に産する石こうや石灰石に熱を加えたものに、水を加えて練り

混ぜ、硬化させることを体験しました。BC200年頃、ローマ時代には、積極的に天然の石こうや石灰石を焼成することが試みられ、結合材として焼き石こう(半水石こう)や生石灰 (CaO) が窯を使って製造されるようになりました。その後、18世紀までの2000年間、消石灰を原料とする漆喰と、消石灰と火山灰との混合物からなる古代のポゾランセメントが建設用の結合材料として広く使われてきましたが、その製造方法や性能にはほとんど進歩が見られませんでした。

2.2 近代のセメント

硬化体が C-S-H 水和物で構成される今日のセメントに類似する近代のセメントは18世紀半ばのイギリスにさかのぼることができます。1755年、イギリスのエディストーン岩礁の灯台が焼失しました。再建工事を請け負ったイギリス人の J. Smeaton (スミートン) は石造りで不燃化することを考えましたが、海水に洗われる灯台の土台の石組みの目地には、消石灰モルタルより耐水性の高い材料が要求されました。試行錯誤の結果、粘土分の多い不純な石灰石を焼いて製造した消石灰を用いたモルタルは水中で硬化し、耐水性に優れていることを見出し、再建に成功し、これを水硬性のセメントとして発表しました。この灯台は写真-1に示しますように、現在も供用されています。当時の焼成技術では高温を得ることが困難であり、焼成温度は1000℃程度と低く、現在のセメントクリンカーの主要鉱物であるユーライトおよびピーライトなどは生成していないと予想されますが、粘土分中の SiO_2 、 Al_2O_3 を仮焼により、 CaO と反応するように活性化したものがつくられました。1796年イギリスの J. Parker は粘土を含む石灰石を石灰窯で1100℃前後の温度で焼成した後、粉碎してセメントを得る方法を考案しました。このセメントはローマンセメントと呼ばれ、19世紀前半までテムズ川の川底のトンネル工事などに広く使われました。ローマンセメントの製造方法はその後1811年イギリスの J. Frost, 1818年にフランスの L. J. Vicat などにより改良され、粘土を含む石灰石に代えて、石灰石と粘土を粉碎して混合し、焼成する方法が採用されました。

2.3 ポルトランドセメントの発明

イギリスの J. Aspdin (アスプディン) は石灰石を粉碎して、焼いた生石灰に一定の割合で粘土を混ぜ、水を加えて

*1 Shunsuke HANEHARA: 太平洋セメント(株) 佐倉研究所 セメント化学グループリーダー 工学博士 技術士 (建設部門)

*2 Koji NOMURA: 太平洋セメント(株) 佐倉研究所 セメント化学グループ 理学博士



写真-1 スミートンの造ったエディストーン灯台

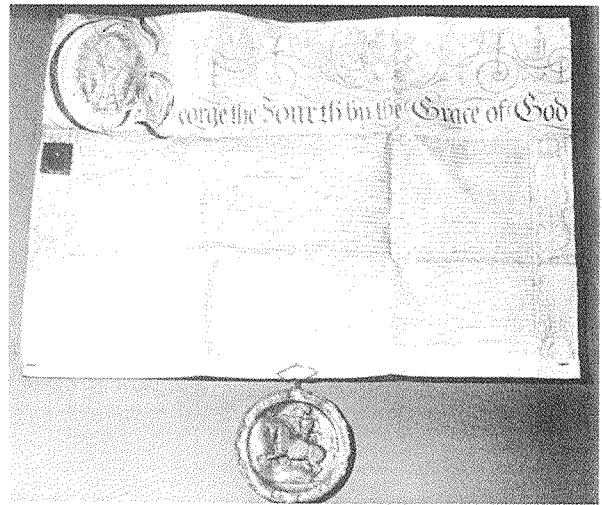


写真-2 アスプディンの取得した特許



写真-3 アスプディンの建設した堅窯

微粉碎し、乾燥したものを再び堅窯で焼成し、微粉碎してセメントとする方法を発見しました。彼は「人造石製造の改良」として特許を出願し、1824年10月21日に権利を取得しました(写真-2)。この方法で製造したセメントの色がイギリスのPortland(ポルトランド)島特産の石材に似ており、ポルトランドセメントと命名されました。わが国ではドイツ語読みし、ポルトランドセメントと呼称されています。Aspdinが建設したセメント焼成堅窯(写真-3)から採取したクリンカーには部分的にエーライトおよびビーライトの鉱物が認められ、1250℃以上の温度で焼成されたことを示していますが、多くは生石灰を含み、その品質はローマンセメントと相違はありませんでした。

1844年に、イギリスのC. Johnsonがポルトランドセメント製造法に関する理論付けと、1250℃以上で半熔融するまで焼成する新しいポルトランドセメントの製造方法を考案し、今日のクリンカーを含むポルトランドセメントが製造され、大幅な品質改良がなされました。なお、当時のセメントの強度は、図-1¹⁾に示しますように、28日で5MPa程度でした。1851年のロンドン博覧会で、ポルトランドセメントの品質(強度)の優秀性が実証され、以後ローマンセメントに代わり、世界各国でポルトランドセメントの製造が開始されました。フランスでは1848年、ドイツでは1850年、アメリカでは1871年、日本では1875年です。

当時のポルトランドセメントは水を加えると、瞬結するため、一定時間柔らかさを保持させる必要があります、大きな問題でした。そのため、間隙質の活性の低下、生石灰の消化を行うため、製造したセメントに湿気を与える処理が行われました。1880年頃、ドイツのW. Michaelisは少量の石

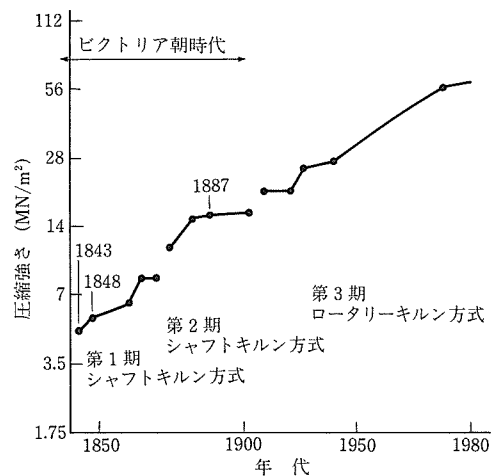


図-1 ポルトランドセメントモルタルの圧縮強さの推移¹⁾(28日水中養生)

こうを添加すれば、練混ぜ時の瞬結を防ぐことができることを発見し、1890年頃、アメリカの P. I. Giron は、石こうを用いてポルトランドセメントを製造することを特許に出願し、技術が公開されました。このセメントが現在のポルトランドセメントの原形です。セメントへの石こう添加が行われるようになったのは回転窯の登場と同時期です。1885年 アメリカの F. Ransome が、豎窯に代わり、回転窯を考案しましたが、操業に問題を来しました。1898年に同じくアメリカの Hurry, Seaman は微粉末石炭で回転窯の操業に成功し、品質および量産の面で画期的な進歩となりました。イギリスで回転窯が登場したのは、1900年になります。

各種セメントの歴史は、19世紀末、鉄の含有量を少なくした、ホワイト（白色）セメントが開発され、1913年オーストリアの Spindel が早強セメントを考案し、1920年頃ヨーロッパで C_3A を少なくした耐硫酸塩セメントが開発されました。1930年頃、アメリカでエーライトおよび C_3A を少なくし、ビーライトを多くした中庸熱セメントが開発されました。高炉セメントは1882年ドイツで開発され、フライアッシュセメントは1937年アメリカで製品化されました。

日本で初めてセメントが大量に使用されたのは、1871年（明治4年）で横須賀造船所2号ドックの工事に、フランスから6万トンのセメントが輸入されました。これは当時の政府の財政への負担が大きく、これを機に国産化の気運が一気に高まったとされています。ドック工事を指揮した長州出身の平岡通義は、セメントの国産化を政府に進言し、化学研究所の研究者である宇都宮三郎とともにセメントの研究に励みました。平岡通義は、日本のセメントの父とも呼ばれる人物です。ついに政府も決断し、1873年、東京、深川に日本初のセメント工場を建設しました。これが日本のセメント産業の夜明けです。以降、日本のセメント製造は本格的にスタートしました。

3. セメントの生成と水和の概論

3.1 未水和のセメント

セメントの意味は、接着剤ではありますが、多くの場合に、セメントはポルトランドセメントを指します。ポルトランドセメントは、 CaO 源の石灰石 ($CaCO_3$) と SiO_2 , Al_2O_3 源の粘土とを混ぜて焼成したクリンカーに、少量の石こうを加え、粉碎して粉末にしたものです。ポルトランドセメントを構成している主な化合物はエーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相と石こうからなります。それぞれのクリンカー鉱物、化学式、量比を表-1²⁾に、またBEI（背面反射電子）像を写真-4に示します。

写真-4のセメントクリンカー研磨面に、 $20\mu m \sim 50\mu m$ の大きさの六角形の形をしたものがエーライトで、 $20\mu m \sim 50\mu m$ の大きさの球状のものがビーライトです。両者はケイ酸カルシウム相と呼ばれ、全クリンカーの約80%を占めます。残りの結晶の間を埋めている鉱物は、高温では溶融しているアルミネート相およびフェライト相であり、両者は併せて空隙質相と呼ばれており、通常15%~20%の範囲にあります。冷却速度の相違により、アルミネート相および

表-1 クリンカー鉱物の化学式と量比²⁾

クリンカーの構成化合物		化学組成	ポルトランドセメント中の含有量
珪酸カルシウム	エーライト	$3CaO \cdot SiO_2 (C_3S)$	40%~60%
	ビーライト	$2CaO \cdot SiO_2 (C_2S)$	20%~40%
空隙質相	アルミネート相	$3CaO \cdot Al_2O_3 (C_3A)$	4%~12%
	フェライト相	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 (C_4AF)$	8%~12%



写真-4 ポルトランドセメントクリンカーの背面反射電子像

フェライト相は別々に生成したり、微細な共晶組織を形成する場合があります。主要クリンカー鉱物であるエーライト (alite) およびビーライト (belite) は20年前までは通常ドイツ語読みされ、アリットおよびベリットと呼ばれていました。エーライトには、それぞれ結晶構造が比較的類似していますが、表-2^{3), 4)}に示しますように、異なる7種の多形が存在します。エーライトは1250℃以上でビーライトと CaO から生成しますが、通常のクリンカー、セメント中のエーライトは MgO やその他の成分により、M1相およびM3相、それらの混合物からなります⁵⁾。高温相ほど、結晶内の乱れが多く、水和反応性は高いと言われています。ビーライトは5種類の多形（表-2）があり、最も低温で安定な γ 相は水硬性がありません。 β から γ の転移は密度変化が大きく、体積増となるため、クリンカーが粉末化する、いわゆるダスティング現象が認められ、加温しても γ から β への転移は起こりません。ビーライトにおいても高温変態ほど、水和反応性は高いです。エーライトには不純物の固溶が高温ほど起こりやすいので、焼成温度が高いほど、高温変態が得られやすいのですが、ビーライトでは、 β 相の微量成分の限界固溶量が低いため、 β 相への転移により、微量成分が放出されます。したがって、この転移を抑えるために急冷作用が必要となり、セメントの焼成方法としては急熱、高温焼成および急冷操作が必要なもののためです。なお、セメント中のビーライトはほとんどが β 相ですが、少量の α 相が含まれる場合もあります⁶⁾。

アルミネート相およびフェライト相には多形はなく、アルミネート相 (C_3A) では Na の固溶量が多い場合には NC_8A_3 ⁷⁾ が生成し、またフェライト相 (C_4AF) では Al_2O_3/Fe_2O_3 比が変動します。両者の融点は Na, K 等が存在する場合には、1200℃~1300℃となり、クリンカー焼成の最高温度域では

表-2 エーライトおよびビーライトの多形^{3),4)}

エーライト	620°C T ₁	920°C T ₂	980°C T ₃	990°C M ₁	1060°C M ₂	1070°C M ₃	R
ビーライト	<500°C γ	630°C~680°C β	690°C α'L	1160°C α'H	1425°C α		

溶融しています。クリンカーに3%~5%の石こう(CaSO₄・2H₂O)を添加し、10μm程度に粉碎したものがセメントです。空隙質相はエーライトおよびビーライトの生成を促進する重要な働きがありますが、一方、空隙質相は、石こうが存在しない場合、エーライトおよびビーライトのように、注水後に反応が停止する時期(停滞期)を有せず、注水後継続して反応が進み、C₄AH₁₃などの生成物をもたらす、これにより凝集構造ができ上がり、偽凝結をもたらします。少量の石こうを用いますと、C₄AH₁₃の代わりに、エトリンガイト(AFt: C₃A・3CaSO₄・32H₂O)が生成し、これらが空隙質表面をカバーするため、反応は一時停止し、十分な練混ぜと打設施工ができます。このように、セメント製造には石こうが不可欠です。

3.2 セメントの水和反応

ポルトランドセメントは重量比で通常0.3~0.6の水と練り混ぜると、糊状のペーストとなり、クリンカー鉱物であるエーライト、ビーライトおよび空隙質は水と反応し、自由水空間に溶解度の低い水和生成物が生成します。クリンカー鉱物と水とから生成する水和生成物およびその生成反応式を図-2⁸⁾に示します。

エーライトおよびビーライトは、水と反応して結晶性の低いC-S-H(CaO-SiO₂-H₂O:CaO/SiO₂モル比=1.2~2.0,通常1.7~2.0)を生成させ、同時にCa(OH)₂も副生させます。C-S-Hの組成および形態は材齢、水セメント比、温度などの養生条件により変化します。空隙質であるC₃AおよびC₄AFは石こうが共存する場合、エトリンガイト(AFt)を生成させ、石こうがなくなると未反応の空隙質とエトリンガイトが再反応して、モノサルフェート水和物(AFm)が生成します。エーライトおよびビーライトの水和反応過程は本質的に類似すると考えられており、反応速度に大きな相違があるとされています。ここではエーライトの水和反応の代表的な経時変化を図-3⁹⁾に示します。図中には、水和に伴う発熱速度曲線および練混ぜ水のCaイオン濃度変化を示します。また表-3⁸⁾には水和生成物の観察結果を示します。

水和反応過程は、水和発熱速度曲線よりIからVまでの

5段階に分類され、2時間までのIおよびIIを早期、48時間までのIII、IVを中期、それ以降のVを後期と分類されています。早期では主として結晶からのCaイオンのリーチングが盛んであり、IIの最後にCaイオン濃度がピークになり、次いでIIIではCa(OH)₂やC-S-Hの生成が始まります。IIIの終わりには水和反応が最も活性化します。IVでは次第に反応が緩慢になり、発熱量は低下しますが、IVの最後においてもエーライトの反応率は約50%以下であり、Vにおいても断続的にエーライトの水和は進行します。生成するC-S-Hは透過電子顕微鏡(TEM)および走査電子顕微鏡(SEM)による観察結果から分類されています^{10), 11)}。走査電子顕微鏡による分類は比較的研究者間で受け入れられており、表-3に示しますように、C-S-H Type Iは繊維状、Type IIは網状、Type IIIは等寸法状、Type IVは不定形の内部水和物と分

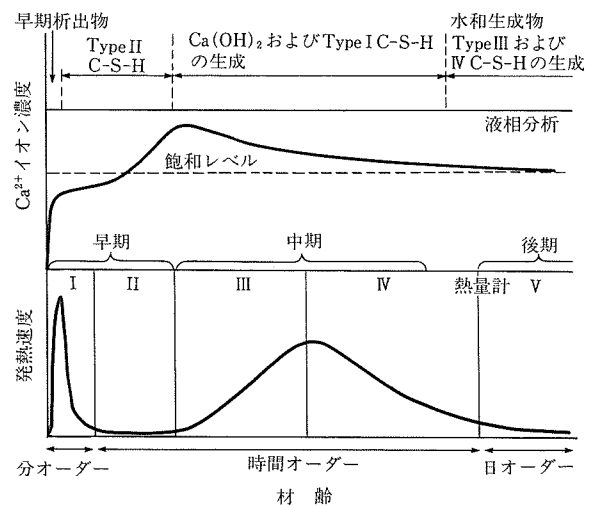


図-3 エーライトの水和反応⁹⁾

表-3 セメント水和生成物の種類と形態⁸⁾

	材齢(注水後)			水和生成物の大きさ
	初期(数分)	中期(数時間)	後期(数日)	
水酸化カルシウム	六角板状 カードハウス構造		六角板状 積層構造	板径10数μm
C-S-H*	Type II 網状	Type I 繊維状	Type III-等寸法状 Type IV-密実, (内部水和物)	1μm以下
エトリンガイト	針状			長辺数μm以下
モノサルフェート水和物			六角板状 カードハウス構造 (後,積層構造)	板径数μm以下

* 文献¹⁰⁾による。

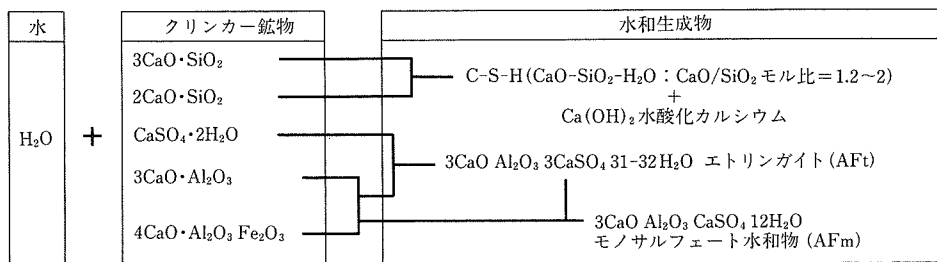


図-2 クリンカー-鉱物の水和反応⁸⁾

類されています。通常のコンクリートには写真-5¹²⁾に示しますように、Type I, III および、このほか IV が見られます。

C₃A および C₄AF の間隙質の水和についても時間的な相違はありますが、同様な水和過程の区分に分類されます⁹⁾。C₃A の練混ぜ直後の発熱ピークは、エーライトの場合の接触熱に比べて顕著に高く、エトリンガイト (AFt) の生成反応が急速に生起しています。その後、液相中のSO₄イオン濃度の減少に伴い、エトリンガイト (AFt) と間隙質が再反応してモノサルフェート水和物 (AFm) が生成し、停滞期に至ります (図-3)。実際のセメントではカルシウムシリケートと間隙質が共存して反応が進みます。図-4⁸⁾にセメントの水和発熱速度曲線を示します。第1ピークではフリーライム (f. CaO) および Na₂SO₄ などの溶解性成分の溶解、エーライトからの Ca イオンのリーチングおよびエトリンガイト (AFt) の生成、その後の停滞期は練混ぜ水中での Ca イオンの増加、第2ピークは注水後1時間~3時間に現れはじめ、ここでは C-S-H や Ca(OH)₂ の生成が顕著に起こり、10時間程度でピークが現れます。第3ピークはモノサルフェート水和物 (AFm) の生成に伴うピークとされています。48時間以内にこれらの反応は一段落しますが、エーライトおよびピーライトの反応はその後断続的に進みます。

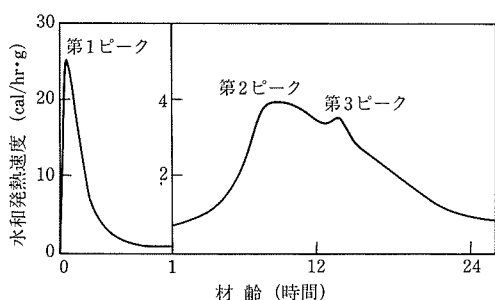


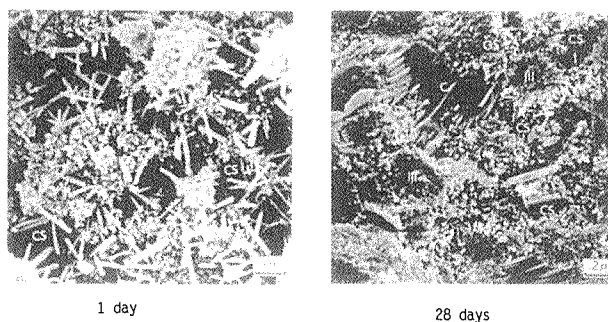
図-4 セメントの水和発熱速度曲線⁸⁾

3.3 硬化体の形成

コンクリートは粗骨材とモルタル部からなり、モルタル部分は細骨材と、元は水とセメントであったセメントペーストからなります。セメントペーストはセメント重量の約半分の水を加えて、セメントと練り混ぜることにより得られます。注水時にわずかな発熱を伴い、糊状の性状を示し、2, 3時間のうちに流動性を失い、凝固し、凝結時間を迎えます。

セメントペーストもモルタルおよびコンクリートと同様に不均一混合系です。セメントペーストの組織は前述の水和反応を経て、写真-5の電子顕微鏡および模式図に示しますように、水和生成物と未水和セメントの粒子と、それらの間を満たした自由水空間からなっています。さらに微小領域を調べると、種類、大きさおよび形態の異なる水和生成物から構成され、それらが互いに絡み合って析出した構造体です。この組織内に認められる空隙は種々の径および形状を示し、存在場所も一定ではありません。なお、材齢が経つにつれ、空隙部に水和生成物が析出し、硬化体をより緻密化させます。これに伴い、空隙径分布も変化します。

材齢に伴う水セメント比50%、養生温度20℃のセメント



I: Type I C-S-H, III: Type III C-S-H, C: Ca(OH)₂, E: Ettringite, CS: Capillary pore space, GS: Gel pore space,



写真-5 硬化セメントペーストのSEM写真と模式図¹²⁾

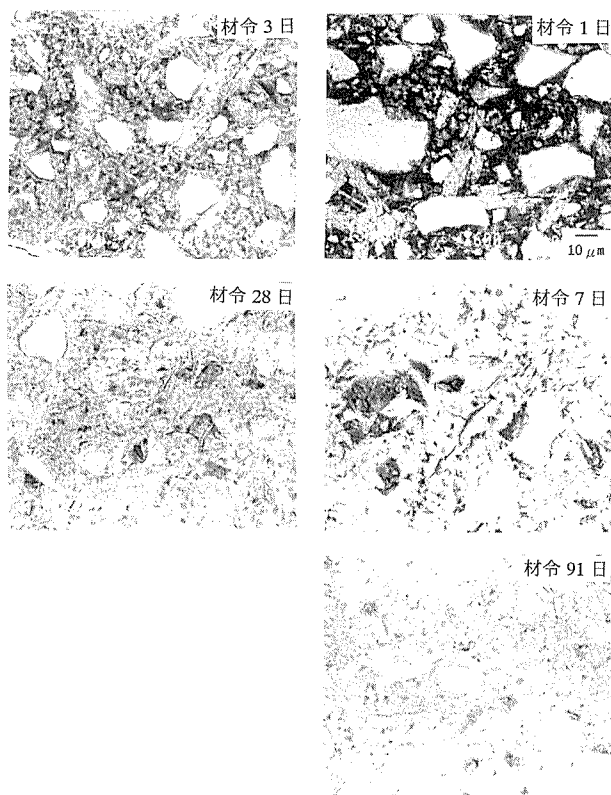


写真-6 材齢に伴うセメントペーストの水和組織の変化⁸⁾
(反射電子像, W/C=0.5, 20℃)

ペースト水和組織の形成過程を反射電子像で観察した結果を写真-6⁸⁾に示します。材齢1日では結合水量から求めた見かけの水和率は25%であり、水和生成物で満たされない水空隙部分が多く認められ、エーライトの表面にはC-S-H水和物が取り巻くように析出します。Ca(OH)₂やエトリンガイト (AFt) がセメント未水和粒子間に大きな結晶として析出します。材齢3日ではセメントの水和率は42.5%と上昇しますが、水空隙部分、とりわけ粒子間の中間は組織構造が疎な

ままであり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が板状にセメント粒子より大きな積層組織を呈します。材齢7日で水和率は68.7%に達し、アルミネート水和物はすべてモノサルフェート水和物(AFm)に転化し、特徴的な積層組織を作ります。水隙部分はかなり密実化しますが、部分的に疎な構造が継続して認められます。材齢28日では、セメントの水和率は85.8%に達し、エーライトからのCa、Siの溶離が促進し、そのためエーライトが最初に存在した部分の内部水和物相が疎になった粒子が認められます。材齢91日では間隙質の C_4AF 相やビーライト相の β 相のうち、水和活性度の低い相が未水和粒子として、大型のエーライト粒子の中心部分に未水和相がわずかに認められ、水隙部分はC-S-H水和物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびモノサルフェート水和物(AFm)で構成され、密実な組織を形成します。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の大型析出相は材齢1日より成長しはじめ、材齢7日にはほぼ成長を停止し、その後生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は小径の結晶として、C-S-Hおよびモノサルフェート水和物(AFm)と共存して小型の水和生成物として析出します。

(以降は、次回4号に掲載いたします)

参 考 文 献

- 1) P.C.Hewlett: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold, 1988
- 2) セメント協会編: セメントの常識, 1998
- 3) H.F.W.Taylor: Cement chemistry, Academic Press, p.15, 1990
- 4) M. Regourd, A. Boikova: Chemistry, Structure, Properties and Quality of Clinker, Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.23~45, 1992
- 5) I. Maki, K.Goto: Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., Vol.12, pp.301~308, 1982
- 6) A.Guinier, M. Regourd: Structure of Portland Cement Minerals, Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.1~31, 1969
- 7) M.Regourd, A.Guinier: The Crystal Chemistry of the Constitutes of Portland Cement Clinker, Proceedings of 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.1~62, 1974
- 8) 羽原俊佑: コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, pp.78~104, 1993
- 9) I.Jawed, J.Skalny, J.F.Young: "Structure and Performance of Cements" edited by P. Barnes, Applied Science Publishers, p.240, 1983
- 10) S.Diamond: Hydraulic Cement Paste: Cem. Concr. Assoc. Wexham Springs, Slough p.55, 1976
- 11) H.M.Jenning, B.J. Dalglesh, P.L.Pratt: Morphological Development of hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Technique, J. Am. Ceram.Soc., Vol. 64, pp.567~572, 1981
- 12) 羽原俊佑: 平成4年度学位論文, 1992

【1999年3月16日受付】