新しいセメント—その機能と用途*

内 川 浩**

Newly Developed Cements—Their Function and Use

Hiroshi UCHIKAWA

1. ま え が き

セメントは、優れた多くの物性を具備した安価な無機材料として、建設材料、粘結材料として広く用いられており、57年度の我国における生産量は8400万tに達し、世界第2のセメント生産量、消費国となっている。しかし、セメントにも弱点がない訳けではない。硬化が遅い、収縮する、圧縮に比し曲げと引張り強さが低い、強度当りの重量が大きい、酸に弱い、などの改善すべき点があり、施行し易さ、耐火性の一層の向上などユーザー側の要望も多様化している。新種セメントの開発もこうした要望を充足するいわばニーズ指向型のものが主流となっている。以下に最近数年間に開発、商品化されたセメントを中心として説明し、文献、特許などに見られた研究、開発途上の興味あるものについて紹介することにする。

2. 速硬性セメント

セメントの早期および初期の強度発現を改良増進するため、新しい速硬性のセメントの開発、従来からの製品の改良が行われ、普及している。

2.1 超速硬セメント（ジェットセメント—レギュレティド・セット・セメント）^{1)~19)}

練り混ぜ後1時間から数時間以内に実用強度を発現する現存するセメントの中で最も速く硬化・強度を発現するセメントである。ポルトランドセメントの歴史の中で画期的な組成化合物の変更がなされており、使用技術の発展と共に多方面の用途が期待されるポテンシャルティのあるセメントと云えよう。

2.1.1 組成

早期強度を発現する $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 、初期以降の強度を安定して発現する $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$ の2種の化合物を主体とし、付随的に生成する $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、

$\text{C}_2\text{F}_{1-p}\text{A}_p$ を少量含むクリンカーに、II型無水石膏を $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で1.1前後加えたセメントである(表-1)。低カルシウム型アルミン酸カルシウムと C_3S を共存生成させるために、ハロゲン元素を少量添加して平衡関係を変え、添加したハロゲン元素は、 C_{12}A_7 の酸素原子を置換して、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 (\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaX}_2)$ として安定化したものである。

2.1.2 水とおよび凝結硬化

超速硬セメントの水和過程を要約すると、図-1のようになる。 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ は C_3S より溶出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、および CaSO_4 と反応してエトリンガイトを生成し、その柱状結晶間の凝集エネルギーにより早期強度を発現する。

弗素は $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$ の形で次式に示すように、まずアルミナゲルに固溶するが、比較的早い時期に安定な CaF_2 に変化し、固化される。

クエン酸などの有機酸は、カルシウム塩となることに

図-1 超速硬セメントの水和過程

* 昭和58年6月9日日本会第70回例会において発表

** 小野田セメント(株)セメント中央研究所
昭和58年4月30日受理

表-1 各 種 セ メ ン ト の 組 成

番号	セメントの種類	化 学 成 分 (%)										鉱 物 組 成 (%、計算値)									
		Ig _{Loss}	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total	C ₂ S	C ₂ S	C ₁ AF	C ₁ A	CA	C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂	C ₁ A ₂ ·S	CaSO ₄	f-CaO		
1	超 速 硬 セメント (ジェットセメント)	0.6	0.1	13.8	11.4	1.5	59.1	0.9	10.2	97.6	50.4	1.7	4.7	0	20.6				0.5		
2	アルミナセメント	回 転 窯 焼 成 法			4~6	50~55	1~2	30~40						5~10	40~55	2~4	{ C ₂ AS=20~40% C ₁ A ₂ FS=15~25%				
3		反 射 炉 熔 融 法			2~5	35~40	5~16	33~40						5~10	55~65	2~5	C ₁ A ₂ FS=15~25%				
4	超 早 強 セメント	0.9	0.1	19.7	5.1	2.7	64.7	2.0	3.0	98.2	68.0	5.2	8.2	9.0							
5	急 硬 セメント	アルミナセメントを主成分とする急硬性混合剤	{	アルミナセメントを主成分とする急硬性混合剤	10%,	普通ポルトランドセメント	90%	47	22	9	7	5							***		
6		C ₁₁ A ₇ を主成分とする急硬性混合剤		C ₁₁ A ₇ * 20%, 無水石膏 10%, 半水石膏 5%, 超早強ポルトランドセメント 65% ⁽¹⁾	60%,	40%	44.2	3.4	5.3	5.9	C ₁₁ A ₇ =20%		CaSO ₄ ·1/2H ₂ O=5%***						***		
7				" 20%, " 14%, " 5%, " 61%	41.5	3.2	5.0	5.5											***		
8				0.47 0.06 2.12 23.17 0.31 45.16 0.38 28.68	Na ₂ O=0.02% K ₂ O=0.02%	無水石膏以外はガラス化熔融物															
9				C ₁ A ₂ Sを主成分とする急硬性混合剤 ⁽¹⁾	C ₁ A ₂ S* 10%, 早強ポルトランドセメント 90%	59.0	9.6	7.7	7.4								10			***	
10				C ₁ A ₂ F ₂ を主成分とする急硬性混合剤 ⁽¹⁾	C ₁ A ₂ F ₂ * 15%, 石膏 15%, ポルトランドセメント 70% ⁽¹⁾	C ₁ A ₂ F ₂ * 15%, 石膏 15%, ポルトランドセメント 70%, Na ₂ CO ₃ 1.5%	37	17	7	6	C ₁ A ₂ F ₂ =15%, 石膏 15%	14.25%, Na ₂ CO ₃ 1.5%***								***	
11	高 強 度 セメント ⁽³⁾	C ₄ A ₃ S ₃ , C ₂ S, CaO を含むセメント ⁽³⁷⁾	8.2	20.6	1.2	49.1	20.9	100	24	4					39	26	7				
12	耐 硫 酸 塩 ポルトランドセメント	0.8	20.3	4.1	5.9	63.0	1.2	2.5	54.4	17.3	17.9	1.0					4.2	1.0			
13	バ リ ウ ム アルミナセメント ⁽⁴⁾	12.34	2.36	5.47	0.63	1.12	BaO=77.05 アルカリ=0.10	2 BaO·SiO ₂ =63.12, CaO·BaO·SiO ₂ =3.02, BaO·SiO ₂ =4.74 4 BaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ =20.22, 2 BaO·Fe ₂ O ₃ =5.19, MgO=1.12, Na ₂ O+K ₂ O=0.10, free BaSO ₄ =2.37													
14	ハ イ アルミナセメント	70 以上	30 以下											60~70	CA ₁ =30~40%						
15	燐 酸 アルミニウムセメント	仮焼ボーキサイト骨材に Al(H ₂ PO ₄) ₃ の 40% 溶液 16%, その他を混合する。																			
16	膨 脹 セメント	タイプK	C ₁ A ₂ Sを主成分とするもの	1.0	1.4	4.0	10.0	1.2	52.5	0.6	28.3	99.0	11.5				19.9	43.7	19.7		
17			C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂ を主成分とするもの	0.1	0.3	3.6	18.9	1.2	40.9	0.1	27.5 (CaF ₂ =6.4%)					37	47	5			
18			C ₁₁ A ₇ -C ₁ A ₂ ·S-CaSO ₄ を主成分とするもの	0.1	2.1	11.1	0.7	49.2	35.1						C ₁₁ A ₇ /C ₁ A ₂ ·S (組成比)=1						
19		タイプM	ポルトランドセメント, アルミナセメント, 石膏	17.1	10.2	4.1	54.0	7.6	**	37	17	7	6	10	石膏=10%						
20		タイプS	ポルトランドセメント, 石膏, 石灰	18.4	8.0	2.4	62.4	4.5	**	47	20		18	石膏=10%				1			
21	水酸化カルシウムの生成によるもの	0.7	14.2	3.4	2.2	76.2	2.7	2.6	20	9	4	3					5	31			

* 表記化合物のモル比と同じ調合原料を電気炉で焼成。 ** 膨脹性混合剤を混合した膨脹性セメントの成分を示す。 *** 混合物の各鉱物組成から計算した。

表-2 各種セメントの性質

番 号	比 重 (g/cm³)	粉末度 (cm²/g)	凝 結		圧 縮 強 度 (kg/cm²)								備 考	
			水量 (%)	始発-終結 (分)	2h	3h	6h	1d	3d	7d	28d			
1	3.04	5600	28.0	10- 15	84	102	155	231	351	430	499	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2モルタル		
2	2.99	4110	28.0	300-400			60	500				JIS R 2521, W/C=60%, 1:2モルタル		
3	3.25	3290	26.1	210-286			150	450						
4	3.14	5950	30.3	75-115				220	311	371	480	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2モルタル		
5	{ 同 上 }	{ 強度試験用モルタル }	{ 10- 13 62- 75 }	{ 35 110 }	{ 195 140 }	{ 320 250 }	{ 360 325 }	{ W/C=50% (凝結遅延剤として α-ケ) 1:2モルタル (トグルコン酸を使用) }						
6								{ 24- 30 23- 27 }	{ 123 69 }	{ 217 217 }	{ 327 327 }	{ 274 342 }	{ 366 366 }	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2モルタル
7														
8			34.0	9- 14	120		182	210		305	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2モルタル			
9								143				同 上		
10		4000										JIS R 5201, W/C=65%, 1:2モルタル		
11	{	≒6000												
12												{ W/C=45%, 骨材:セメント=4.5:1供 試体 10 cm 立方, 3.5% MgSO ₄ 溶液中 (3ヶ月 460)		
13												{ 水中養生 4% MgSO ₄ 溶液中, 1:2 モルタル		
14		9800	18.0	5- 40				160				JIS R 2521, W/C=60%, 1:2モルタル		
15												{ 耐火度 SK 37 全収縮 1400°C×hr 0.05%		
16	2.93	2280	28.5	160-220								{ セメントに対して内割で 11% 混合 W/C=57%		
17		2200	28.2	90-105				15	92	271	388	500	{ セメントに対して内割で 8% 混合 JIS R 5201, W/C=65%, 1:2モルタル	
18		2000	25.0	153-201								290		
19		3000~ 3500	25~29	60-120 90-240									{ 200~ 300~ 400~ 300 400 500	
20													{ 1:3 モルタル 硬練り, 水中養生	
21	3.19	2740										400	{ セメントに対して内割で 7% 混合 W/C=57%	

より水和早期に生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費し、液相中の Ca^{2+} イオン濃度を下げ、水和生成物中に占める弗素含有水酸化アルミニウムジェルの比率を高める。このジェルはその占める体積が大きく、未水和の $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ 粒子の表面を覆い、その後のエトリンガイトの生成、成長を抑制する。液相中の Ca^{2+} イオンが反応により消費され、あるレベルまで低下すると弗素含有水酸化アルミニウムジェルは液相中に急激に溶解し、 $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ の水和反応が再び活性化する。このようにクエン酸などは、添加量に応じて前記の $\text{Al}(\text{OH})_3\cdot x\cdot\text{F}_x$ の生成、溶解の時期を変えるので、凝結遅延剤として便利に用いられている。

エーライト相、ビーライト相、鉄固溶体相の水和は、水和速度が速い以外は普通ポルトランドセメントと同様

である。

エーライト

ビーライト

Na_2SO_4 は $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ の早期水和を抑え、 C_3S の初期水和を促進し、 CaCO_3 は水和硬化体の組織を緻密化するため、強度発現タイプを改善し、最終強度を向上するために用いられている(表2)。 C_3S は C-S-H となり、未水和粒子間に形成されたエトリンガイトの骨核構造を充填し、組織の密実化と強度の増大を促す。

2.1.3 物 性

凝結時間の調節が任意である(図-2)、優れた超速硬性を有する(図-3)、長期に亘って安定した強度の増進を示

(セメント量: 300 kg/m³)
(スランブ: 18 cm)

図-2 超速硬セメントコンクリートの凝結

図-3 超速硬セメントおよび超早強セメント
コンクリートの圧縮強度

○: 3h スタート 超速硬セメント (J.C.)
×: 1d " "
△: 7d " "
○: 7d " 超早強セメント (S.H.P.C.) } JIS A 1125
図: 7d " 普通セメント (O.P.C.) } 法
数字は単位セメント量 (kg/m³)

図-4 コンクリートの乾燥収縮

し最終強度が高い(図-3)、強度発現の温度依存性が小さく低温下における強度発現が優れている(図-3)、乾燥収

図中の記号 PL スランブ—ジェットセッター—スタート
AE

図-5 超速硬セメントの凍結融解試験結果

縮が少ない(図-4)、水密性が高い(表-3)、凍結融解に対する抵抗性が高い(図-5)、ブリージングがないなど、多くの利点をもっている。

2.1.4 用途

超速硬性を生かして、道路、鉄道、滑走路などの時間的に制約される場所での緊急工事、寒中工事、コンクリート 2 次製品の脱型強度や出荷強度の早期確保と型枠回転率の倍増、養生期間の短縮、土木、建築の緊急工事、吹付けコンクリート、ペースト及びモルタルグラウト材、鑄型、砥石、鉱石造粒用の粘結材など、各方面で賞用されており、スピード化される時代の要求にんでいる。

2.2 アルミナセメント (構造用)

往時は速硬セメントの代名詞のように人口に膾炙していたが、超速硬セメントの出現により用途は極めて限定されたものとなった。

2.2.1 組成

化学成分により異なるが、C₁₂A₇-CA-C₂S-C₄AF, CA-C₂S-C₂AS-C₄AF, CA-C₂AS-CA₂-C₄AF 系の化合物からなる(表-1)。原料ボーキサイト中にある TiO₂、石灰石中にある MgO は CaO・TiO₂ かペリクレーズ、C₂MS₂, MgO・Al₂O₃ を形成する。鉄は還元雰囲気下では 2 価の形で化合または固溶しているといわれている。製法には、電気炉溶融法、反射炉溶融法、回転窯溶融法、

表-3 コンクリートの透水試験結果

使用コンクリート			透水係数 (cm/sec)		
セメントの種類	単位セメント量 (kg/m ³)	スランブ (cm)	材令 3 日	材令 7 日	材令 28 日
超速硬セメント	250	7	5.12×10 ⁻⁹	0.27×10 ⁻⁹	0.03×10 ⁻⁹
超速硬セメント	300	7	1.60×10 ⁻⁹	0.17×10 ⁻⁹	0.02×10 ⁻⁹
普通セメント	300	7	9.09×10 ⁻⁸	2.17×10 ⁻⁹	0.20×10 ⁻⁹

表-4 アルミン酸カルシウムの水和反応²⁰⁾

アルミン酸カルシウム鉱物	水和反応	備考
CA	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$ $CA + 5(1/2)H \rightarrow 1/2 C_2AH_8 + 1/2 AH_3$ $CA + 5(1/2)H \rightarrow 1/4 C_4AH_{18} + 3/4 AH_3$ $CA + 4H \rightarrow 1/3 C_3AH_6 + 2/3 AH_3$	20~22°C 以下で、水セメント比が低い場合 20~22°C 以上で、水セメント比が高い場合 30°C 以上で、水セメント比が高い場合 30°C 以上で、pH が高い場合のみ。
C ₁₂ A ₇	$C_{12}A_7 + 60H \rightarrow 2CAH_{10} + 5C_2AH_8$ $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 6C_2AH_3 + AH_3$ $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 3C_4AH_{13} + AH_3$ $C_{12}A_7 + 33H \rightarrow 4C_3AH_6 + 3AH_3$	30°C 以上で、pH が高い場合のみ。
CA ₂	$CA_2 + 13H \rightarrow CAH_{10} + AH_3$ $CA_2 + 9(1/2)H \rightarrow 1/2 C_2AH_3 + 1(1/2)AH_3$ $CA_2 + 8(1/2)H \rightarrow 1/4 C_4AH_{13} + 1(3/4)AH_3$ $CA_2 + 7H \rightarrow 1/3 C_3AH_6 + 1(2/3)AH_3$	高温で、pH が高い場合のみ。

回転窯焼成法などがあるが製品の品質、製造コスト、製造の容易さなどの点で一長一短がある。

2.2.2 水 和

主要組成化合物であるアルミン酸カルシウムの水和反応は表-4²⁰⁾のようにまとめられているが、アルミン酸カルシウムの水和に特有な温度、水量に対する敏感性があり、条件によって複雑に変化する。

2.2.3 物 性

練り混ぜ数時間以後の強度の発現は優秀で、1~7日で最高強度に達するが、以後は徐々に強度が低下する(図-6)²¹⁾。強度低下の原因は、水和初期に生成した六方晶系アルミン酸カルシウム水和物が、等軸晶系の C₃AH₆ に次式のように転化 (conversion) し、硬化体組織を多孔化し (cf. CAH₁₀ ρ=1.72 g/cm³, C₃AH₆ ρ=2.52 g/cm³)、結合組織を破壊し、水和アルミナゲルは結晶化し、CAH₁₀ より結合力が弱い C₃AH₆ と AH₃ になるためと考えられている。

図-6 アルミナセメントの強度変化 (S. France)
(18°C, 屋外放置)

転化抑制剤についての研究、特許は枚挙にいとまないが、いずれも転化速度を若干遅延しているに過ぎず、現在のところ転化防止は不可能である。アルミン酸塩の多いセメントに共通した性質として耐硫酸塩性には劣るが、耐火性能はよく、後述するように耐火物用として用いられている。

2.2.4 用 途

永久構造物でない土木、建築の緊急工事、寒中工事などに用いられている。

2.3 超早強セメント

前述の超早強セメントが時間単位の強度を対象とした One-hour Cement, アルミナセメントが数時間以後の強度を対象とした速硬セメント Half-day Cement とすれば、超早強セメントは1日強度に重点を置いた One-day Cement といえることができる。

2.3.1 組 成

クリンカーを構成する化合物の種類は、普通ポルトランドセメントと本質的な違いはないが、成分的には表-1に示すようにやや高 C₃S、高 HM 型である。Ti²²⁾, Mn²²⁾, Cr²³⁾ などが固溶した C₃S は初期強度の発現がよく、SO₃²⁴⁾, F²⁵⁾ などは C₃S 結晶の生成、成長を促進するという実験事実に基づいて、これらを少量添加し焼成することが当初行われた。しかし、これらの重金属を添加することは環境保全の観点から好ましくないで、現在では、重金属の添加は行なわれておらず主として、クリンカーを 6000 cm²/g の粉末度に微粉砕することにより所定の初期強度を得ている。微粉のクリンカー粉末の凝結を調節し、C₃S の水和を促進するため石膏添加量は SO₃ 3.5% 前後と多目である。三方晶系 C₃S, αC₂S など初期強度発現に好ましい変態の量を多くするため、クリンカーの冷却条件を改善することも行われている。最適粒子組成を得るため、マイクロプレックスなどの分級機を用いたり、粉砕助剤を用いるなど粉砕方法に最大の注意が

払われている。

2.3.2 水 和

普通ポルトランドセメントの水和反応，凝結，硬化とは本質的な差異はない。

2.3.3 物 性

1日強度は JIS モルタル試験で 200 kg/cm^2 程度を示すが， 5°C では 50 kg/cm^2 と温度によりかなりの差がある点は，超速硬セメントと異なる。粉末度が細かいため，施工性を確保するためコンクリートの単位水量が多目にいり（図-7）²⁶⁾，乾燥収縮がやや大きい（図-4）が，他の諸性質は普通ポルトランドセメントに遜色なく，早強性高強度セメントとして，超速硬セメントと共に緊急工事の分野を2分している。

2.3.4 用 途

緊急工事，コンクリート2次製品製造などに主として用いられていることは超速硬セメントと同じであるが，超早強セメントは，緊急度が比較的低い工事，一日2回転程度の型枠回転率の2次製品工場などに用いられ，超速硬セメントとは緊急度，能率が異なる分野で活用され，互に早期強度を要する用途について補完し合っている。

2.4 急硬セメント

アルミン酸硫酸カルシウムを含むクリンカーに無水石膏を添加して混合粉碎したもの，又は別粉碎して混合したもの，ポルトランドセメント又はそのクリンカー粉末に，アルミン酸カルシウム又はアルミン酸硫酸カルシウム粉末を混合し，適当な凝結調節剤を添加した各種の急硬セメントが試製されている。

CA を主成分とするアルミナセメントに普通ポルトランドセメントを混合し，2-ケトグルコン酸で凝結調節を行うもの²⁷⁾は，強度特性，作業性，などの点で不足する点があり，配合比を変えることにより早期強度を上げられ

図-7 超早強セメントコンクリートの単位水量とスランプ²⁶⁾

ば，長期強度が低迷するなど幾つかの問題点もある（表-2）。凝結調節剤として CuSO_4 ， PbSO_4 ²⁸⁾ を，長期強度改良に ZnSO_4 ²⁹⁾ を加えるという特許もあるが，重金属を混合させるという点で現実的ではない。混合に用いるアルミナセメント水和物の転化による長期強度低下を防止するため石膏を添加する³⁰⁾，早期および長期強度を改善するため CaCl_2 ³¹⁾， Na_2SO_4 ³²⁾ を添加することなどが試みられている。

CA より水和速度が速い C_{12}A_7 または $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaX}_2$ をポルトランドセメントに混合し，強度発現，凝結調節に無水石膏および半水石膏を添加したセメント³³⁾がある。また C_{12}A_7 の組成に近い電気炉熔融ガラスに， $\bar{\text{S}}/\text{A}$ が 1.1になるように無水石膏を加えた粉末を 20～25% ポルトランドセメントに混合したセメントに，凝結調節剤としてクエン酸と炭酸アルカリを等量近傍混合したものを 1.5～1.8%添加して使用するセメント（表-1）もあり，本質的には超速硬セメントと同じであるが，混合系であるので諸性質は超速硬セメントに及ばない（表-2）。

CA_2 は高アルミナ型で，初期の水和は遅いが，これを主成分とするクリンカーに石膏， CaCl_2 ，界面活性剤を混合したものに普通ポルトランドセメントを混合し，早強セメント程度の初期強度³⁴⁾を， CA_2 の代わりに $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$) を用いて超早強セメント程度の初期強度³⁵⁾を得た例がある（表-2）。

上述の Hauyne の SO_3 を F_2 で置換した $\text{C}_4\text{A}_3 \cdot \bar{\text{F}}_2$ に石膏および Na_2CO_3 を添加しポルトランドセメントと混合したセメントは，作業性がよくなり，長期強度の低下も少ないといわれている³⁶⁾（表-2）。

これらのアルミン酸カルシウムとポルトランドセメントと混合して急硬セメントを得る方法は，ポルトランドセメント側の微妙な品質の違い，アルミン酸カルシウムの品質変動によって安定した性質を発揮することが一般的には困難であり，商品とするにはかなりの努力が要る。また $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ と C_2S ， C_4AF ，f. CaO を含むクリンカーに無水石膏を添加して成るセメントは数時間から実用強度を発現し，長期的にも高強度を発現する急硬セメントとして開発されている³⁷⁾（表-2）。しかしその実績はまだ明らかではない。

この他，ポルトランドセメントに硫酸アルミニウムと塩化カルシウムを添加したり³⁸⁾，硫酸アルミニウム，ミョウバンおよび水酸化アルミニウムを加えて³⁹⁾，エトリンガイトを生成させ，早強性を発現させることも考えられている。

3. 高強度セメント

セメントの最終強度を高めるためには，同じ水セメント比の下で，組成化合物の水和率を上げること，水和硬

化体の組織が密実になるよう水和物の組み合わせを考えること、本来結合力が強い水和物を生成するような組成にするようなことなどが考えられる。減水剤を用いて水セメント比を下げることは、コンクリート技術の問題である。

こうした観点から高強セメントの製法は、 C_3S の含有量を増し、微粉碎し、粒子組成を揃えるといった水和率を上げる方法がほとんどであり⁴⁰⁾、これらは結果的に超早強セメントの製法と一致している(表-1)。

水和硬化体の組織が密実となるような水和物を組合せるという考え方は、超速硬セメントにおいて生かされており、エトリンガイトの柱状結晶の骨格構造の間を $C-S-H$ が埋め、組織を密実化すると共に繊維補強に似た効果をもたせている。このため超速硬セメントは、曲げ圧縮強度比が高く、コンクリート技術と組合せると一日で圧縮強度 1000 kg/cm^2 のコンクリートを得ることも可能との見通しが得られている。

本来結合力が強い水和物を生成させるようなセメントを開発するためには、水和硬化体における水和物の結合エネルギーの検討⁴¹⁾といった地味な研究をベースにした開発が必要である。

4. 耐久性セメント

セメントの長所の一つに耐久性に富む点がある。近年、わが国においても海洋開発がクローズアップされ不燃建材の開発が叫ばれるにおよんで、一層苛酷な条件下での使用に耐え得るよう耐久性の向上に関心が高まっている。

4.1 耐硫酸塩セメント

高カルシウム型珪酸カルシウム水和物は、 $MgSO_4$ に弱く、アルミン酸カルシウム水和物は Na_2SO_4 に弱いという事実から、耐硫酸塩セメントとしては、 Fe_2O_3 量を増して C_3A を C_4AF に変え、 C_3S 量を50%以下に抑えた低 C_3A ・低 C_3S 型セメントが普通で、アメリカの V 型セメント、イギリスのタンネルセメント、ドイツのフェロセメント、ハンガリーの S54 などがこれに該当する(図-8)。

海水にコンクリートが侵される原因としては、 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_2O$ の生成、 $CaSO_4$ の生成、 $Ca(OH)_2$ の溶出、 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ などの析出、Cl との化合、アラゴナイトの巨大結晶の析出など色々原因が考えられるが、いずれにしてもアルミン酸カルシウムおよび MgO が少なく、 $Ca(OH)_2$ の生成量の少ないセメントが良く、このような観点に立って高炉セメント、高硫酸塩スラグセメントが再び注目されている。高硫酸塩スラグセメントのクリンカー量を減らし、 SO_3 量を10%前後と多目にし、スラグの品質管理を入念に行ない Al_2O_3 量を一定にし、更に第3成分を添加して蒸気養生を行ない

図-8 耐硫酸塩セメントの $MgSO_4$ および Na_2SO_4 溶液中における強度変化

水和物を安定化し、耐酸性を付与する研究⁴²⁾も行われている。

Sr_3A 、 B_2S などは耐硫酸塩性に富み、 B_2S では、水溶液よりも4% $MgSO_4$ 溶液中で養生した方が $BaSO_4$ の生成により長期強度が増進する⁴³⁾。また $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11}$ の生成により耐硫酸塩性は向上するといわれ、 $CaCO_3$ 粉末をセメントに30%程度添加することも考えられている⁴⁴⁾。

4.2 耐火セメント

4.2.1 アルミナセメント系

高耐火セメントとしては、 Fe_2O_3 量を下げ、 Al_2O_3 量を増した $CA_2-Al_2O_3$ 系のものが多く、早強性のある程度犠牲にしてはいるが、還元雰囲気中での耐久性がよく中間温度領域での加熱時の強度低下が少ない。米国の Alcoa 社の CA-75、フランス Lafarge 社の Secar-250 などが代表的で、国産品もある。遊離の Fe をなくした耐 CO 侵蝕性の Secar-50、多量の $MgO \cdot Al_2O_3$ を含有させた熔融スラグや熔融金属に対する耐蝕性を増したものの⁴⁵⁾、SiC や Cr_2O_3 を加えて耐蝕性を改善したもの、耐アルカリ性、収縮防止のために添加剤を加えたもの⁴⁶⁾、なども開発されている。

4.2.2 バリウム、ストロンチウム系セメント

超高耐火を指向するセメントとして $BaO \cdot Al_2O_3$ を主成分とするバリウムアルミナセメントが開発された^{47,48)}。アルミン酸バリウムは、アルミン酸ストロンチウム、アルミン酸カルシウムより高融点を持ち⁴⁹⁾(図-9)、加熱時の強度低下も少なく(図-10)、熱間の諸物性も良好である。 $SrO \cdot 2Al_2O_3$ を主成分とする高耐火セメントもある

図-9 アルカリ土類-アルミナ二成分系化合物の平衡図⁴⁹⁾

図-10 バリウムセメント、ストロンチウムセメントの加熱強度⁴⁹⁾

が、加熱時の強度低下はやや大きい。これらに ZrO_2 を添加した $BaO-Al_2O_3-ZrO_2$ 系⁵⁰⁾ および $SrO-Al_2O_3-ZrO_2$ 系⁵¹⁾ セメントは $2000\sim 2300^\circ C$ に耐え高強度であるといわれている。

4.2.3 磷酸アルミニウム系セメント

$Al(OH)_3$, MgO , NH_4F , 滑石, アルミナセメント, 超

速硬セメントなどの活性添加剤にモノ磷酸アルミニウム ($Al(H_2PO_4)_3$) の水溶液を加えた耐火セメントが普及し、 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC 質骨材を用いたキャストブル耐火物に用いられている。接着性がよく、速硬性であり(表-2), 便利であるが、酸性による腐蝕, 還元雰囲気での磷の揮散など問題点もある。

4.3 放射線遮蔽用セメント

X線, γ 線, 中性子線など透過性の大きい放射線を遮蔽するため, 吸収係数が大きく, 減速効果の大きい重元素を成分として含有するセメントが注目されている。 B_2S , BA などを主成分とするバリウムセメントは, この目的に合致するセメントであるが, 水に対する溶解度が大きいので, 不溶性化合物を生成させるとか, 施工技術でカバーするなどが必要である。

5. 膨脹セメント

セメントが持つ収縮性を補うため, 水和硬化時に膨脹する物質を混合することが行われている。膨脹セメントには, このような膨脹剤をポルトランドセメントに混合して用いる場合と, セメントクリンカー中に膨脹源となる物質を直接生成せしめ, これに石膏, 石灰などの膨脹補助剤を添加して用いる場合とがある。

5.1 アルミン酸硫酸カルシウム水和物の生成によるもの

主としてエトリンガイト $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{32}$ が生成する際, 体積が原系の体積の約2倍になることを利用したもので ACI 223 委員会の分類⁵²⁾ によれば, $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3(C_4A_3\bar{S})$ および石膏, 石灰を主成分とする膨脹材を混合するKタイプ, ポルトランドセメントにアルミナセメントと石膏の混合物を混合するMタイプ, ポルトランドセメントクリンカー中の C_3A の量を増し, これに対応する量の石膏を添加したSタイプに分けられる。

膨脹材クリンカーの組成は, $C_4A_3\bar{S}$ を膨脹源とするKタイプでは $C_4A_3\bar{S}$ 8~50%, $C\bar{S}$ 35~60, 1~5%の遊離酸化カルシウムから成り, その他, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 20~40%, $CaSO_4$ 30~50%, CaO 5~10%を含む $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 系⁵³⁾, $C_{12}A_7$ と $C_4A_3\bar{S}$ とを2:8から8:2含有し, そのほか CaO と $CaSO_4$ からなる $C_{12}A_7-C_4A_3\bar{S}$ 系⁵⁴⁾ のものも開発されている(表-1)。膨脹クリンカー中には往々にして $(C_2S)C\bar{S}$ の珪硫酸塩も混在することがある⁵⁵⁾。 $C_4A_3\bar{S}$, $(C_2S)C\bar{S}$ は $1300^\circ C$ 以上で, それぞれ C_3A と $CaSO_4$, C_2S と $CaSO_4$ に分解する。膨脹クリンカーの鉱物組成は下式により算出することができる。Mタイプ, Sタイプセメントの組成も併記した(表-1)。

$$\begin{aligned} \% C_3S &= 4.070 CaO - 7.600 SiO_2 - 2.851 SO_3 \\ &\quad - 2.239 Al_2O_3 - 4.287 Fe_2O_3 - 2.851 SO_3 \end{aligned}$$

(石膏および石灰を含むペースト中における反応)

図-11 CA, $C_4A_3\bar{S}$ および C_3A の反応とエトリンジャイトの生成の比較⁵⁵⁾

エトリンガイトの生成速度は、安定した膨脹と結晶圧による応力導入を得るのに重要な因子であるが、膨脹源が何であるかにより著しく異なる (図-11)⁵⁵⁾。水和反応は、安定した膨脹と結晶圧による応力導入を得るのに重要な因子であるが、膨脹源が何であるかにより著しく異なる (図-11)⁵⁵⁾。水和反応は、超速硬セメントの早期水和過程と本質的に同様であり、コンシステンシー維持にクエン酸が有効である⁵⁵⁾ことも相似する。

5.2 水酸化カルシウムの生成によるもの

CaO が水和して $Ca(OH)_2$ を生成する際、その体積が原系の約2倍になることを利用したものである^{56~58)}。膨脹材としての機能を発揮するためには、セメントの凝結・硬化に合せてタイミングよく膨脹するのが必要で、CaO の水和速度を調節するため、CaO 結晶への他成分の固溶、CaO 粒子表面の液相物質による被覆、粉末度の粗大化などが行われている。CaO 結晶 35~45% を主体とし、 C_3S 、 C_2S および少量の C_3A 、 C_4AF 、 $CaSO_4$ などの極く普通のセメント鉱物から成っている (表-1)。

水和過程は、ポルトランドセメントと本質的に同じであるが、水和速度を遅らせてある CaO が水和し始めた時点で、液相中の Ca^{2+} 濃度が急速に上り、エトリンガイトの生成が促進される。膨脹の大部分は $Ca(OH)_2$ の生成により、一部はエトリンガイトの生成による。一般に、膨脹はセメント水和硬化体の組織の密実化が顕著に進行する以前の比較的初期の材令で完了することが望ましい。膨脹の開始と完了の時期の調節を誤ると膨脹亀裂の発生、異常膨脹による噴出現象などを惹起することがあ

るので、施行条件に応じた使用が重要である。

5.3 その他

$CaSO_4$ - $CaCO_3$ -有機添加剤系、鉄粉-セメント-有機添加剤系、 MgO 系膨脹材も市販または検討されており、有機添加剤としては、施行性を改善するためポパール、メチルセルローズなどの増粘剤、各種減水剤などが用いられている。

5.4 用途

耐ひびわれ性を要求される左官工事、床モルタル、構造用、防水工事に関連した尾根スラブ、プール、地下防水壁、スケートリンク、導水路、無収縮性を利用した目地のない道路舗装、滑走路の補装などに需要がある。結晶の膨脹圧によるケミカルプレストレスを利用した高強度ヒューム管、鋼管ライニングなどのプレキャストコンクリート、後述するグラウト材などにも用いられている。

6. 施工性を改善したセメント

特殊工法あるいは特殊目的のために、とくにセメントの作業性や施行性に重点を置いて品質の転換を図ったセメントも発売されている。

大規模土木工事における地盤安定、止水工事、海洋構造物の構築、スラブ軌道板などの固定などに、グラウト用として、所定のゲル時間 (流動性を保持し得る時間) と早期の強度および膨脹性を得るように設計したセメントである。コロイドセメントは、粉末度を調整したポルトランドセメントで、水ガラス、アルミ粉末と混用することにより、超速硬セメントは界面活性剤またはこれらとアスファルト乳剤などとの混用により、膨脹材系セメントは速硬性セメントとの混用により用いられている。

油井用セメントは、高温 ($170^\circ C$)、高圧 (1500 kg/cm^2)、深井 (6000 m) という特殊条件下で用いるグラウト用セメントで、米国石油協会 (API) の規格により、品種別品質が規定されている。近年わが国でも油井用セメントが試製されたと報ぜられた。油井用セメントの耐硫酸塩性を改善するには $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11}$ が生成するよう石灰石を添加するのが有効⁵⁹⁾といわれている。また β - C_2S とけい石粉を $C/S=0.90$ になるように混合した超高温度用地熱セメント⁶⁰⁾は、 $K_2B_4O_7$ 系遅硬剤セメントに対して 0.6~1.0% 添加して使用すると、抗底循環温が $200^\circ C$ の掘削条件でも十分な作業時間を有し、ポンプ圧送が可能であることが確認されている。

塗装用セメントには、セメント、石灰石、石灰、ドロマイト、AE 剤、可塑剤、高炉セメントから成るものと、軽焼マグネシア、塩化マグネシウムからなるマグネシアセメント系とがあるが、後者は耐水性に乏しいため、0.5~5% の CaF_2 、 NaF 、 AlF_3 などの無機弗化物、2% 以

下の CaCl_2 , 0.6%以下の亜鉛, 1.5%以下のポルトランドセメントを加える⁶¹⁾などの工夫が行われている。

7. あ と が き

セメントは、ペースト、モルタルあるいはコンクリートとして用いられ、最終的には硬化した構造物あるいはコンクリート製品として使われる。本稿では、その指向する物性を備えた新種のセメントそのものについて略述したが、それらの持つ諸特性はセメントの使用技術によって増幅、改善されて、最終製品として実用に供される。

新しい研究の方法論と哲学に立脚した基礎的研究を基にして開発された優れた性質をもった新種セメントは、セメントの新しい製造技術の確立、セメントの有効な使用技術のシステム化と相まって初めて十分にその性能を発揮し、社会のニーズに応え得るものである。各分野の諸兄の一層のご指導をお願いする次第である。

文 献

- 1) 内川 浩, 松崎安宏: セラミックス, 7[4] 249-61 (1972)
- 2) 内川 浩: 工業と製品, 55, 40-53 (1972)
- 3) H. Uchikawa, S. Uchida: Cem. and Conc. Res. 2(6) 681-91 (1972)
- 4) H. Uchikawa, K. Tsukiyama: Cem. and Conc. Res., 3[3] 263-77 (1973)
- 5) H. Uchikawa, S. Uchida: Cem. and Conc. Res., 3[5] 607-24 (1973)
- 6) S. Mori, H. Uchikawa, K. Tsukiyama, S. Uchida: "The Hydration of Special Super High Early Strength Cement at 5°C", Proc. 6th Intern. Symp. Cem. of Cement, Moscow (1974)
- 7) H. Uchikawa, S. Uchida: Cem. and Conc. Res., 4[5] 821-834 (1974)
- 8) 山口悟郎, 内川浩, 高木茂栄, 槻山興一: セメ技, 26, 41-48 (1972)
- 9) 内川 浩, 槻山興一, 宇智田俊一郎: セメ技, 27, 56-62 (1973)
- 10) Th. Chvatal: Z-K-G 26[8] 385-91 (1973)
- 11) 内川 浩, 久坂浩司, 笠井 昇: セメ技, 26, 93-99 (1972)
- 12) 内川 浩, 宇智田俊一郎: 石膏と石灰, [117] 72-77, [118] 121-128 (1972)
- 13) 内川 浩, 久坂浩司, 笠井昇: セメ技, 27, 63-69 (1973)
- 14) 河野 清, 堅川孝生, 内川 浩, 植田 実, 加藤 肇: セメントコンクリート, [307] 22-23 (1972)
- 15) 内川 浩, 植田 実, 加藤 肇, 梶野 洋, 遠藤康夫, 梅木健二: 小野田研究報告, 24[85] 54-86 (1972)
- 16) 樋口芳朗, 杉山道行, 内川 浩, 植田 実: セメントコンクリート, [318] 26-37 (1973)
- 17) 内川 浩, 植田 実, 梶野 洋, 遠藤康夫: 小野田研究報告, 26[91] (1974)
- 18) 内川 浩, 加藤 肇: 建築技術, 278 (1974)
- 19) 内川 浩, 加藤 肇: セメントコンクリート, [327] 22-29 (1974)
- 20) J. Talaber: "High-alumina cement", Proc. 6th Intern. Chem. of Cement, Moscow (1974)
- 21) C. M. George: 7th Intern. Congress on the Chem. of Cement, Paris I, V-1 (1980).
- 22) R. Kondo, K. Yoshida: Proc. 5th Intern. Symp. Chem. of Cement, Vol. I, 262-74, Tokyo (1968)
- 23) T. Sakurai, K. Sato, A. Yoshinaga: Proc. 5th Intern. Symp. Chem. of Cement, Vol. 1, 300-21, Tokyo (1968)
- 24) Y. M. Butt, V. V. Timashev, L. I. Malozohn: Proc. 5th Intern. Symp. Chem. of Cement, Vol. 1, 340-46, Tokyo (1968)
- 25) J. H. Welch, W. Gutt: Proc. 4th Intern. Symp. Chem. of Cem. Vol. 1, 59-68, Washington (1960)
- 26) 奥島正一: 材料, 21[221] 67-75 (1972)
- 27) 穀田 博: 工業と製品, 53, 35-41 (1971)
- 28) 岩崎行男: 特公昭48-38606
- 29) 穀田 博: 特開昭48-12827
- 30) 穀田 博, 笠井順一: 特開昭48-89220
- 31) 中川晃次, 吉田文夫, 渡辺芳春, 土屋通世, 小倉啓克, 丸山恭嵩: 特開昭48-922
- 32) 中川晃次, 吉田文夫, 渡辺芳春: 特開昭48-1024
- 33) N. R. Greening, L. E. Copeland, G. J. Verbeck: U. S. 3, 628, 973
- 34) 中川晃次, 平野建吉: 特開昭47-35020
- 35) Ger. Offen. 2, 326, 800
- 36) 中川晃次, 六渡正之助, 渡辺芳春, 平野建吉: 特開昭48-89222
- 37) G. Sudoh, T. Ohta, H. Harada: Proc. 7th Intern. Cong. Chem. of Cement, Paris, III, V-152 (1980)
- 38) J. Simoenov, N. Djabarov: Z-K-G 26[4] 194-99 (1973)
- 39) K. S. Kutateladse, T. G. Gabadadse, I. Sch. Suladse: Zement (Russ.) 36[8] 15 (1976)
- 40) I. V. Kravchenko: "Rapid-hardening and High Strength Portland Cement", Proc. 6th Intern. Symp. Chem. of Cement Moscow (1974)
- 41) 内川浩, 槻山興一: 窯協誌 83[6] 294-304 (1975)
- 42) 斉藤和幸, 宮入英彦, 星孝: セメントコンクリート, [305] 18-26 (1972)
- 43) A. Braniski: Z-K-G, 21[2] 91-95 (1968)
- 44) Portland-Zement Werke, Heidelberg A. G. Ger. 1, 646, 910
- 45) A. Braniski: Z-K-G, 24[10] 477-79 (1971)
- 46) 真保義郎: 「発展するセラミックス」 窯業協会編 285-86 (1971)
- 47) H. Uchikawa, K. Tsukiyama: Proc. 5th Intern. Symp. Chem. of Cement, Vol. II 156-177 Tokyo (1968)
- 48) 内川 浩, 槻山興一: 工化, 69 1710-1715 (1966)
- 49) A. Braniski: Proc. 4th Intern. Symp. Chem. of Cement Vol. II, 1075-1091, Washington (1960)
- 50) M. T. Mel'nik, N. G. Ilyukha, V. L. Benshlein: Vestn. Kharkov, Politikh, Inst, 70, 64-65 (1972)
- 51) M. T. Mel'nik, Yu. S. Kovalev: Vestn. Kharkov, Politikh, Inst, 70, 65-67 (1972)

- 52) ACI Committee 223, "Expansive Cement concretes -Present State of Knowledge", J of A. C. I., 538-610 (1970)
- 53) 中川晃次：特公昭48-9449
- 54) 中川晃次，平野建吉：特公昭48-9563
- 55) P. Mehta, M. Polivka : "Expansive Cement", Proc. 6th Intern. Symp. Chem. of Cement, Moscow (1974)
- 56) 河野俊夫，石膏と石灰 121[11] 259-64 (1972)
- 57) T. M. Houseknecht, U. S. 3, 649, 317
- 58) V. S. Danyushevskii, V. S. Bakshutov, P. Kh, Chzhano, V. M. Fridman : Tsement 1, 14 (1972)
- 59) V. S. Danyushevskii, V. S. Bakshutov : Epitoany-ag 25[12] 449-53 (1973)
- 60) 中村厚，雨谷俊彦，小林稀一，辻正之，松里広昭：セメント技，33 142-144 (1979)
- 61) K. E. Hall : Swed. 360, 444