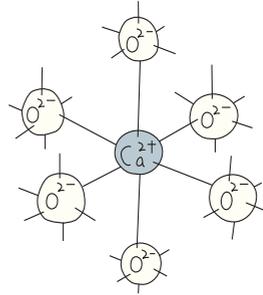


セメントは何で出来ているのか



CaO のイオン結晶構造

新入社員のころ、実験に消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が必要となったので、勤務先の工場で製造されていて身近にあった生石灰 CaO に水を混ぜ、自分で作ることにしました。

安易に考えて、水を入れた 18 リッター缶の中に粒状の生石灰を投げ込み、しばらく置けばよいと思い、実験室の外に缶を出して昼食を食べることにしました。午後になり戻って見ると、缶の中が沸騰したらしく、18 リッター缶の周囲が汚れて消石灰が吹き出した状態になっていました。

“危険な作業を行ってしまった”と反省するとともに、生石灰 CaO の水との反応（水和）の早さに驚いた記憶があります。

ポルトランドセメントは、この生石灰 CaO とシリカ SiO_2 が高温で反応したカルシウム・シリケート鉱物を主成分としています。

天然物としては生石灰は存在しませんが、石灰石 CaCO_3 を高温（890℃）で脱炭酸することにより CO_2 が飛ばされ、生石灰 CaO となり

ます。自然界の通常の状態では、石灰石もシリカの代表的鉱物であるけい石も、水とは反応しません。

酸化カルシウム CaO とシリカ SiO₂ の混合比率を変えることにより、反応速度が異なる各種セメントが出来、また、原料に少量含まれるアルミナ Al₂O₃ と酸化鉄 Fe₂O₃ も、セメントを焼成し易くするとともに、セメントの反応速度や硬化強度に影響を与えます。当然、原料中の酸化カルシウムの比率が高ければ反応速度が早くなります。

ポルトランドセメントの製造方法は、次の通りです。

原料である石灰石、粘土（シリカ源、アルミナ源）、けい石（シリカ源）、鉄原料等をロータリーキルン（1450℃前後）で焼成し、急冷してカルシウム・シリケート鉱物を多く含むクリンカーとします。このクリンカーに少量の石膏を加えて微粉碎すると、ポルトランドセメントとなります。

クリンカーは、表に示される組成化合物 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF で構成され、それぞれの組成化合物は水和反応速度が大きく異なります。（略号：C = CaO、S = SiO₂、A = Al₂O₃、F = Fe₂O₃）

各種ポルトランドセメントの組成化合物は図に示される通りで、C₃S の多いセメントほど水和反応速度は早くなり、強度発現も早くなります。

実際にセメントを製造する際には、原料の化学組成が一番重要で、以下に示すように、化学分析値からは、ボーグの式を用いてクリンカーの構成化合物を計算で求めること、及びクリンカーの品質管理の目標とな

表 セメントクリンカーの組成化合物とその特性¹⁾

名 称	分 子 式	略号	特 性				
			水和反応速度	強 度	水和熱	収 縮	化 学抵抗性
アルミン酸三カルシウム	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	非常に速い	1日以内の早期	大	大	小
けい酸三カルシウム	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	比較的速い	28日以内の早期	中	中	中
けい酸二カルシウム	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	遅い	28日以後の長期	小	小	大
鉄アルミン酸四カルシウム	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	かなり速い	強度にほとんど寄与しない	小	小	中

セメントは何で出来ているのか

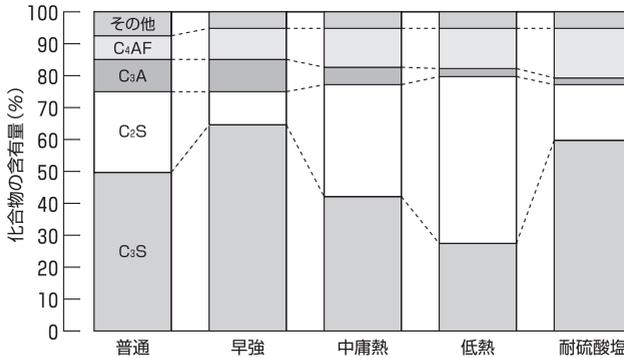


図 各ポルトランドセメント中のクリンカー構成化合物の構成比率²⁾

る係数の値を算出することが行われています。

また、最近ではセメントクリンカーを粉末 X 線回折により分析し、測定された X 線回折強度が対象鉱物の体積に比例することを利用したリートベルト法により、クリンカー中の鉱物（構成化合物）の定量を行うことが進められています³⁾。

〈Bogue (ボーグ) の式〉

セメントおよびクリンカーを構成する化合物の存在量を求めるには種々の方法がありますが、最も一般的なのが R.H.Bogue によって提案された計算式による方法で、セメントやクリンカーの化学分析値から下記の式を用いて構成化合物の量を近似的に求めます。ただし、クリンカーの場合は SO₃ をゼロとして計算します。

$$C_3S = 4.07 \times CaO - (7.60 \times SiO_2 + 6.72 \times Al_2O_3 + 1.43 \times Fe_2O_3 + 2.85 \times SO_3)$$

$$C_2S = 2.87 \times SiO_2 - 0.754 \times C_3S$$

$$C_3A = 2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3$$

$$CaSO_4 = 1.70 \times SO_3$$

〈諸係数〉

セメント製造工程において、原料調合やクリンカーの品質管理を行う場合の管理目標として使用される係数で、化学成分の比率から求められます。

(1) H.M. (Hydraulic modulus : 水硬率)

$$\text{H.M.} = \frac{\text{CaO} - (0.7 \times \text{SO}_3)}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

ただし、クリンカーの場合は SO_3 の値をゼロとして計算します。

H.M. は各係数のうちで最も重要な係数で、H.M. を高くすると焼成はしにくくなりますが、クリンカー化合物中のけい酸三カルシウム分が増えて、強度発現が大きくなります。

(2) S.M. (Silica modulus : けい酸率)

$$\text{S.M.} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

S.M. を高くすると、クリンカー化合物中のけい酸二カルシウム分が増え、長期強度が大きくなります。

(3) I.M. (Iron modulus : 鉄率)

$$\text{I.M.} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

I.M. を高くすると、クリンカー化合物中のアルミン酸三カルシウム分が増え、早期の強度発現が大きくなります。

(4) A.I. (Activity index : 活動係数)

$$\text{A.I.} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

セメントは何で出来ているのか

(5) L.S.D. (Lime saturation degree : 石灰飽和度)

$$\text{L.S.D.} = \frac{\text{CaO} - 0.7 \times \text{SO}_3}{2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

L.S.D. は、実際の石灰量と、理論上含有し得る石灰量との比を意味します。

参考文献

- 1) コンクリート技術の要点 '06, 日本コンクリート工学協会, pp5 (2006)
- 2) セメントの常識, セメント協会, pp14 (2004)
- 3) 吉野亮悦, 住田守: Rietveld 法によるセメント鉱物の定量, セメント・コンクリート論文集 No.53, pp84-89 (1999)