

セメントが水と反応硬化 すること



エントロピーの法則 =
乱雑さ増大の法則

勤め先の工場にまだ実験設備があまり無かった頃、会社に試験室用の振動ミルを買ってもらいました。ボールミルと比べて手軽に実験をできることがうれしくて、普通ポルトランドセメントを微粉化させて圧縮強さを向上させようと思いました。

コロコロ回るボールミルとは異なり、振動ミルは短時間の内に、ミル内のボール同士の振動によるぶつかり合いで内容物を粉砕します。セメント粒子の細かさを表わすブレン比表面積で $3300\text{cm}^2/\text{g}$ のセメントを $5500\text{cm}^2/\text{g}$ の細かさにするまでは簡単に出来ましたが、強度試験では思ったほど初期強度増進は出来ませんでした。

最近では、実製造における微粉製造には、エアセパレータをボールミルに組み合わせて微粉部分のみを回収し、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径のセメントを得ています。

セメントの水和反応速度向上には、粒度以上に鉱物組成（構成化合物）が重要なのでした。

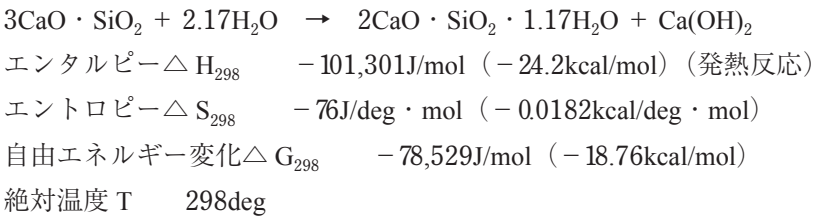
では、このセメントの水和・硬化について、もう一度考えてみましょう。

自硬性セメントとは、「高温度で焼成され、常温で不安定な結晶構造をもち、水に対する溶解度が大きく、溶液から難溶性の水和生成物を析出し硬化する性質を持つ物質」です。

水と反応して析出した微細な水和生成物は、表面積が著しく大きく、その水酸基結合、水素結合あるいはファンデルワールス結合などによって、凝集力と接着力を現すと言われています。

次に、熱力学的になぜ水和反応が進むかを見てみます。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応式は、次の通りです¹⁾。



- ① 化学反応においては、生成物と反応物の熱力学的変化を調べて、反応の進む方向が決まります。
- ② 上式の左側の反応物が右側の生成物に変化するとき発熱すれば、エンタルピーは減少したことになります。
- ③ エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS から計算される自由エネルギー変化 ΔG が負となれば、一般に化学反応が進みます。この場合、自由エネルギー変化 $\Delta G_{298} = \Delta H - T \Delta S$ が負なので、自由エネルギーは減少し、 $T = 298^\circ\text{k}$ (25°C)では水和反応が進みます。
- ④ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和における ΔG_{298} は $-169,366\text{J/mol}$ (-40.46kcal/mol)で、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に比較して、自由エネルギーの減少が更に大きく、反応が進みやすいこととなります。

熱力学の用語は意味が分かりにくいものですが、エンタルピー変化(ΔH)が負の場合には、反応において発熱があります。

セメントが水と反応硬化すること

エントロピーは、分子分布の確立を指します。また、エントロピーの法則は「乱雑さ増大の法則」と言われ、整理された部屋が、放っておくと乱雑になってしまうのと同様に、自然の状態ではエントロピーは増大していきます²⁾。ただし、セメントの水和反応では、水和生成物が析出して分子が再配置されるので、乱雑にならずエントロピーは減少することになり、エントロピー変化 (ΔS) も負の値になっています。

上記の内容は、非常に難しい理論ですが、セメントの水和反応も通常の化学反応と同様に説明できることを感じていただければと思います。

参考文献

- 1) 大門正機：セラミックス 14, No.8, pp705 - 708 (1979)
- 2) 崎川範行：新しい化学, 講談社, pp133 (1973)