

技 術

ポルトランドセメントの規格並に

試験法に就ての考察 (七)

三 木 桑 三

六 不 溶 解 残 渣

不溶解残渣の量に就ては、本邦規格中には、特に之に關する制限を設けて居ないが、之に關して規格を定めて居る國も多い。今規格を設けて居るものについて、之を列記すれば、下記の如くである。

第一表 不 溶 解 残 渣 規 格

國 名	年 次	不 溶 解 残 渣 %
チエツコスロブアキア ベルギー	1925	2.5
	1927	1.5

英 國	1925	1.5
ノールウェー	1927	1.5
ボーランド	1925	1.5
オートラリア	1926	1.5
ブライル	—	1.0
コロンビア	—	0.85
北米合衆國	1926	0.85
カ ナ ダ	1922	0.75

尙、實製品に於ける不溶解殘渣の量を調べて見ると次の様になつて居る。

第二表 實製品中の不溶解殘渣の量

ボルトランド・セメント 及高爐セメント	不溶解 残渣				外國製特種ボルトランド・セ メント及其の他のセメント	不溶解 残渣
	% 平 均	% 最 大	% 最 小	% メ ン ト		
昭和 3年技術會報告	1.09	1.98	0.57	フェロクリート	0.48	0.20
永井氏分析大正15年春季製品	0.41			ドッペル		3.78
同 昭和 2年春季〃	0.25			外國セメント		3.42
同 " 秋季〃	0.38	1.12	0.15	同		2.60
" 3年春季	0.52	0.27	0.33			
東京市上品	0.43	0.80	0.10	アルミニナセメント		
大阪市上品	0.43			シマンコソーデュ		0.84

	東京・大阪平品	0.50	0.79	0.18	ルムナイト	2.86
"	昭和4年春季製品				ルムナイト	6.84
永井氏分析平均					混合セメント	
同	高爐セメント	0.41	1.12	0.10	ソリヂチット	16.70
"	"	0.26			同	17.62
"	"	0.47			ネオソリヂチット	15.36
"	"	0.38			同	17.95
"	"	0.61			同	17.21
"	"	0.29			同	12.78
同	同 平均	0.49	0.61	0.26	平均	16.27

第二表に依れば、本邦ポルトランド・セメントの不溶解残渣は、概ね 1.0% 以下であり、高爐セメントも亦、この點は同程度にある。之に反し、外國ポルト・ランドセメントのあるもの、アルミニナセメントのあるもの、ソリヂチット及ネオソリヂチットの如き混合セメントは、其の不溶解残渣の量遙かに大である。これ等の差違は、原料及製造方法の相違より来る自然の結果にして、不溶解残渣の量を規定し置くことは、ポルトランド・セメントと、他種のセメントとを區別する一助となり得るであらう。

ポルトランド・セメントに於ては、其の不溶解残渣は、有效成分以外のものであつて、ポルトランド・セメント中の主要成分はすべて溶解し去るべき部分に存する。この意味に於ては、本試験を行ふことは、意義なき事ではない。之に反

し、ソリヂチットの如きは、故意に不溶性分質を混合して製造したものと見做さるべきものにして、かくの如き製品に對しては、ある程度迄の不溶解残渣の存在は、該製品良否の判定にはならない。

尙参考の爲、諸種セメントの不溶解残渣の成分について見るに凡ての如き組成を有する。

第三表 セメント試料及不溶解残渣の成分

セメント試料	本邦ボンド トランド	同 左	同 右	ヴエロセ メント	同 左	スペシアル セメント	シユーハールムナイ ント	高爐セメ ット	ソリヂチ ット	同 左
灼熱減量(A) B	1.22 2.17	1.30 2.15	1.33 3.22	2.59 4.68	2.27 4.06	1.82 2.33	2.98 5.40	2.94 2.97	0.74 1.55	1.40 1.55
不 溶 解(A) 残渣(B)	0.70 —	1.12 —	1.21 —	2.56 —	3.73 —	3.42 —	2.60 —	2.86 —	0.78 —	17.14 —
SiO ₂	{ A B 7.09	21.52 76.08	20.15 77.27	21.58 80.08	20.37 80.39	21.16 81.46	21.94 81.04	22.50 81.06	8.03 74.71	26.53 75.26
Al ₂ O ₃	{ A B 6.93	5.02 7.79	5.41 5.82	6.00 4.93	6.75 3.68	5.83 3.68	5.61 5.19	2.06 7.23	38.92 23.41	8.24 3.63
Fe ₂ O ₃	{ A B 7.25	3.66 2.78	3.92 4.13	3.60 1.36	2.43 1.01	3.45 2.01	2.14 1.50	1.50 3.50	3.14 2.32	3.51 3.16
CaO	{ A B 1.44	65.22 0.67	63.32 1.02	64.01 1.03	63.57 0.96	64.23 0.97	62.54 0.26	62.99 2.25	38.06 0.29	54.85 2.28
MgO	{ A B 0.95	1.40 1.16	3.61 0.57	1.47 1.91	1.17 0.93	0.91 0.70	2.82 1.53	1.12 1.44	0.96 0.76	1.34 1.42
SO ₃	A 1.55	1.63	1.74	2.78	1.76	2.74	1.13	0.63	1.28	1.70
其 の 他	B 10.58	9.37	7.97	7.01	7.50	7.34	5.49	4.75	11.63	8.10
										6.60

註 Aは試料セメントの分析結果にして、Bは不溶解残渣の分析結果である。AとBとを比較すれば、該セメントと共に

の不溶解残渣との成分上の相違が一見明瞭となる。(C.I.化, p438, 4, 5, 5)

不溶解残渣の依つて来る所を考ふるに、

1. セメント・クリンカーに混ずべき石膏と共に来るもの
2. 燃成爐の内張り耐火物より混入し来るもの
3. 原料中の粘土、石灰石等の不純物として長石質のものが、充分なる作用を受けずして生じたるもの
4. クリンカーの中心部に於て、完全なる熱變化を受けざりすることによりて生じたるもの

等にして、第三表に依れば、ポルトランド・セメントに於ては、不溶解残渣の成分 (B) と原セメントの成分 (A) とを比較するに、不溶解残渣中には著しく無水珪酸 (SiO_2) 多く、70~78%に達し、之を原セメント中の無水珪酸 (SiO_2) に比すれば格段の差あり、又石灰 (CaO) は、不溶解残渣中に於ては著しく少くして、1.5%以下なるに、原セメント中には62~65%の多量を含有する、斯くの如き甚しき差異を有する不溶解残渣は到底ポルトランド・セメント本来の有效成分とは全く別種のものなることを知るを得べく、セメントの水硬性には全く興る所なき不要成分なることが明瞭である。ソリヂム、ネオソリヂムの如き場合は他に意味あるものにして、一般ポルトランド・セメントの場合と同様に論ずることとは出来ない。

不溶解残渣定量法、本邦規格には不溶解残渣の項目なきを以て、規格として定められたる方法なし、今こゝには A. S. T. M. 1927 の規格中の方法、及本邦ポルトランド・セメント技術會の分析案中に掲げられたるもの二種を附記するに止める。

1. A. S. T. M. 1927. Standard. の方法

不溶解残渣 (Insoluble res'due)

セメント 1g を採取し、250c.c. の水及濃鹽酸(比重 1.19)5c.c. を加へ、之を硝子棒を以て碎き、セメントの分解を促す。之に更に水を加へて 50c.c. となし、水浴上に 15 分間加熱する。之を濾過し、濾紙上の残渣は冷水を以つて洗滌し、濾紙及残渣を炭酸曹達 (Na_2CO_3) の 5% 溶液約 30c.c. を以て處理し、この混液を沸騰點近き溫度に 15 分間保つ。かくして得たる混液中の不溶解部分を濾過し、熱湯を以つて洗滌し、熱鹽酸(濃鹽酸 1 : 水 9) 敷滴を以つて洗滌し、更に熱湯を以て洗滌する。之を赤熱し、冷却後秤量し以つて不溶解残渣の量となし、之を原セメントの量に對する百分率を以つて表す。

0.15% の誤差は之を許すものとする。規格に定められたる數より多き結果を與ふるものゝ中、規格との差が上記 0.15% の許容範圍内にあるものは、すべて 0.5% として報告する。(規格では 0.85% 以上を許さぬこととして居る、即分析によつて得らるゝ數字が 1.00% まではすべて 0.85% 或は其れ以下の數字で發表せられることとなる。)

2. 日本ボルトランド・セメント業技術會分析試験法案 (5年 4月 19號の 3) 不溶解残渣

試料約 1g を磁製蒸發皿に秤取し、水を以つて之を濕し、糊狀となし、更に稀鹽酸 (1 : 2) 約 20c.c. を加へ、温湯を以つて 50cc となし、湯浴上に置き、攪拌して可溶性成分を全く溶解せしめ、之を濾過し、冷水にて洗滌し、洗液に鹽素イオン (Cl^-) を認めざるに至り〔註 こゝに得らるゝ液は Fe_2O_3 の定量に供す。〕洗叢物を再び、蒸發皿に洗ひ落し、湯浴上にて蒸發し約 10c.c. となし、之に炭酸曹達溶液 (5%) 30~50cc を注加し、よく攪拌し 15 分間沸騰近くに保たしめ、

更に濾過し、冷水にて洗滌し、温稀硫酸(1:2)にて1回、最後に熱湯を以つて洗滌し、其の洗液に CaI_2 を認めざるに至り、其の沈殿物を乾燥灼熱し、恒量に達せしめ、冷却秤量し、可分率を以つて表す。

七 安定度—膨脹性龜裂

本邦規格試験法第五條に於て

セメントは膨脹性龜裂を生ぜざることを要するものとせられて居る。一般に、セメント、モルタル或は混凝土等に於て、優良なるセメントを用ゐたる場合にも、凝結後乾燥せる空氣中に於ては収縮を起し、水中又は水蒸氣中に於ては、膨脹するを普通とする。然るにも拘らず膨脹性龜裂についてのみ特に試験を行い、規格を設けたるは、セメントの製造よろしきを得ざる場合は、其の成分の關係上、膨脹甚しく、爲に龜裂、崩壊を起し、長期強度を著しく弱める等の危険が豫想せられるからである。殊に近來の如く、短期高強度を望むことよりして、極端に石灰の含有量を高むるが如き傾向ある場合に於ては、時としてクリンカー中に遊離石灰の存在することなきを保せず、其の量の如何によりては、膨脹性龜裂を起すことなしとせず、従つて本試験は、其の性質上、セメント使用者に對しては、極めて重要なものと言ふべきである。

膨脹龜裂に関する各國の規格を見るに、ルシヤテリー試験を行ふもの沸煮試験を行ふもの、浸水試験を行ふもの、他の試験を行ふものの4種に分つことが出来る。而して多くは、上記4種の内2種以上を併用して居る。之を列記すれば下記の如くである。

- (1) ルシヤテリー試験を行ふもの、

ベルギー、デンマーク⁽³⁾、英國、エストランド⁽³⁾、佛國、イタリア⁽⁴⁾、ノルウェー⁽²⁾⁽³⁾、スウェーデン⁽³⁾、スウェーデン⁽³⁾、スペイン⁽³⁾、アルゼンチン⁽³⁾⁽³⁾、オーストラリア⁽³⁾⁽³⁾、ブラジル⁽²⁾、ジャマイカ、グアキンスランド、北米合衆國⁽²⁾、——計 16ヶ國、

(2) 沸煮試験を行ふもの、

オランダ⁽³⁾、ノールウェー⁽¹⁾⁽³⁾、オーストリア⁽³⁾⁽⁴⁾、ロシア⁽³⁾、アルゼンチン⁽³⁾⁽³⁾、オーストラリア⁽¹⁾⁽³⁾、ブラジル⁽¹⁾、コロンビア、日本⁽³⁾、カナダ、北米合衆國⁽¹⁾、——計 10ヶ國

(3) 浸水試験を行うるもの、

デンマーク⁽¹⁾、獨逸、エストランド⁽¹⁾、オランダ⁽²⁾、ノールウェー⁽¹⁾⁽²⁾、オーストリア⁽²⁾⁽³⁾、ボーランド⁽⁴⁾、ロシア⁽²⁾、スウェーデン⁽¹⁾、スウェーデン⁽¹⁾、スペイン⁽¹⁾、チニョコスロヴィキア、アルゼンチナ⁽¹⁾⁽²⁾、オーストラリア⁽¹⁾⁽²⁾、チリ、日本⁽²⁾、——計 16ヶ國、

(4) 其の他の試験を行ふもの

イタリア	セメント球體 3 時間煮沸試験	(1)
オーストリア	$\frac{2}{3}$ 時間 120°C 乾燥試験	(2) (3)
ボーランド	3 時間水蒸氣試験	(3)

膨脹性破裂の試験は、上述の如く、重要なものなるにも拘らず、其の試験の方法は種々雑多にして、而も試験の方法を異にするに従つて其の結果は必ずしも同一ではない。甲の試験の結果によれば安定なりと認むべきも、乙の試験に於て

は不安定なりとの結果に到達しえることもある。又試験時間の長短の關係もありて、一種の試験方法にては満足なし得ずして、多くは二種以上の試験の方法を採用して居るものと思はれる。

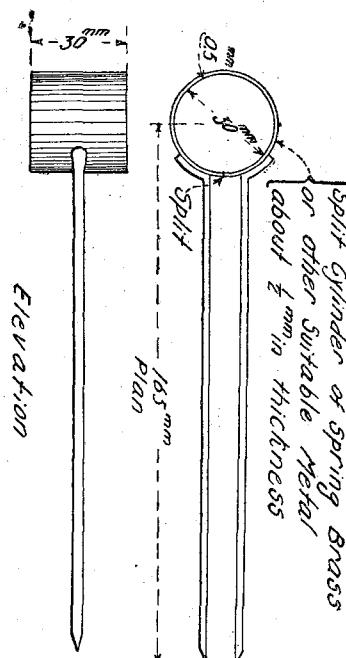
先づ試験方法の概略を一覽すれば次の如くである。

(1) ルシャテリー試験 (Le Chatelier Test)

ルシャテリー試験器は、圖示せる如き形狀を有し、眞鍮其の他の金屬を以つて作られ、壁の厚さ 0.5 mm (0.0197 inch) 内徑 30 mm (1.1875 inch) 高 3 mm (1.1875 inch) の圓筒形にして、一ヶ所に切れ目あり、切れ目の兩側に長 165 mm (6.5 inch) の指示棒が附せられて居る。

この試験器を小さき硝子板上に置き、セメント糊状體を注入する。この操作中型は端を軽くおさへておく、次に上面にガラス板をのせ、小さき綱りを施し、直ちに 14.5~18°C (58~64°F) の水中に浸漬し、24 時間放置する。24 時間後之を取り出し、直ちに指示棒の尖端間の距離を読み、次に之を冷水中に浸漬し、徐々に加熱して 15~30 分間に煮沸せしめ、6 時間煮沸を繼續する。冷却後再び読みを取り、前後 2 回の読みの差を mm を以つて表し、之を以つてセメントの膨脹を測る一つの標準とする。英國に於ては 24 時間放置及煮沸後に於て其差 10 mm を超ゆべからず、1 週間に 5 mm の膨脹があつてはならぬと規定せられて居る。佛國に於ては煮沸の時間を 3 時間とし、海水の場合 5 mm 普通水の場合 10 mm を限度として居る。

第一圖 ルシャテリー試験器



(2) 煮沸法

本邦規格第五條中に次の如く記されてある。

「膨脹性龜裂を試験するには、次に規定する浸水法に依るものとす。但し浸水法に依る試験時日を有せざる場合には沸煮法に依ることを得。」

即本邦に於ては、沸煮法は、浸水法を行ふ時日なき時にのみ、便宜上用ゐらる所である、沸煮法試験は、

セメント約 100g に適量（セメントの重量の 25% 乃至 27% 位）の水を加へ、龍く混捏して糊状體となし、之を硝子板上に展ばし、徑約 10cm 中央厚約 1.5cm 周

0mm 間沸騰せしめ、漸次之を冷却した後、龜裂又は歪曲の有無を検するのである。

セメント糊状體をつくるに用ふる水量は大凡前述の如くであるが、其の程度は、糊状體を載せる硝子板を輕く敲く時漸く周圍に流出する位を適度とする。

本試験を行ふには、饅頭形體は、凝結終了に至る迄は、濕氣ある箱に入れるか、若しくは、濕布を以つて覆ひ、空氣の流通及日光の直射を避け、收縮の爲にひだわれを生ぜざる様注意する。收縮の爲のひだわれは、多くは饅頭形體の中央で

起り、膨脹性破裂とは毫も相關することなきものとせられて居る。饅頭形體保存中の濕氣箱、室内、溫度は 15°C 以下に降らしめない様注意することを要する。

北米合衆國 (A. S. T. M. 1927. Standard; Circular of the Bureau of Standards No. 33) の試験法の概要は次の如くである。

標準調度（下記参照）のセメント糊状體を以て、平坦にして清淨なる硝子板上に、徑約 3 寸 (7.6cm) 中央厚 0.5 寸 (1.25 cm) 周圍に至るに從て稍薄き饅頭形體を作り、24 時間濕氣ある空中に貯藏し、之を沸騰水面に約 1 寸 (2.5 cm) の所に置き、98~100°C の水蒸氣中に 5 時間放置したる後取り出し、其の歪曲、破裂、崩壊等の有無を検する。饅頭形體が、硝子板より別離せる時は、板に接解し居りし面に定規をあて、其の歪曲の有無を見る。

饅頭形體を造るには、セメント糊状體を、先づ硝子板上に平にし、次に饅を以つて外側より中央に向けて之を均し、最後に中央部を稍平にする。又上記の饅頭形體に代ふるに、ギルモア試験法による凝結時間測定用供試體を以つてするも差支ない。

注意 1. セメントの不安定なる事は、通常容積の變化に依つて示される、容積の變化は歪曲、破裂、崩壊等を惹き起す原因となるものである。

2. 饅頭形體の製作不適當なる時、或は試験前に其の乾燥する時は、24 時間以内に收縮性破裂を生ずることがあるが、この現象は必ずしも、セメントが不安定なる事を示すものではない。

3. 饅頭形體が硝子板上に定着せざるか、或は硝子板の割れるかしたる場合も、必ずしも、セメントは不安なる

ものではない。

4. 飴頭形體を、蒸氣中に放置する前に 24 時間経過せしむる事は最も重要な事柄である。10 時間或は時間後に、蒸氣中に於て試験せる場合に變化なきセメントでも、24 時間後試験を行ふ時は不合格となる場合があるから、試験前の放置時間は、試験の結果に重大なる影響あるものである。

5. 標準稠度、標準稠度は Vicat の装置により定める。即セメントをと混捏し、之を約 10 cm² 平方の硝子板上に置きたる圓錐形の環（吸水せざる物質にて造り、高 4cm 上部の徑 6cm 下部の徑 7cm）中に詰め、徑 1cm 荷重 300g の標準稠度測定用金屬棒を急速に降下したる時 0.5 分間に上面より 10mm の所に金屬棒の止る場合の水量を以つて、標準稠度の糊状體に適應するものとする。

北米合衆國に於ける安定度試験法は煮沸試験と言ふよりは蒸氣試験と言ふ方が當つて居るかも知れないが便宜上こゝに記して置く。

(3) 浸水法

浸水法に用ゐる麩頭形體は、煮沸法に用ゐるものと全く同様である。この麩頭形體 2 個を作り、凡そ 24 時間を経て水中に浸し 27 日間に於て龜裂又は歪曲の有無を検するものである。水槽の温度は 15°C 以下に降らざる様注意することを要する。本邦煮沸法、浸水法に對する注意事項

1. 煮沸法、浸水法に於ける膨脹性龜裂の現象は化學的變化に依るものにして、温度に關係を有するを以つて、水槽の温度は試験法中に記載せる如く、15°C 以下に降らしめざるやう調節することを要する。特に冬期に於ては、膨脹性によ

らすして氷結の爲め甚しき龜裂を生ずることあるを以て試験上注意することを要する。

2. 浸水中、饅頭形體が硝子板より離脱し、若しくは硝子板を破壊することあるも、之を以つて直ちに膨脹性龜裂に原因する現象なりと速断すべきではない。(北米合衆國の試験法の注意事項参照)。

3. 煮沸試験を施行する時は、饅頭形體が鍋の底部に接觸せざる様有孔板又は網を敷き、尚試験中は常に一定の水位を保たしむる様注意する事を要する。

4. 浸水法、煮沸法に於て、饅頭形體を成形せる後、浸水する迄の間、濕氣中に保存する際、其の周囲の溫度低きに過ぐれば、凡そ 24 時間を経過するも、セメントが充分凝固せざることあるを以つて、饅頭形體を保存する箱内の溫度若しくは室内的溫度は 15°C 以下に降らしめざる様すべきものである。凝固不充分なる饅頭形體を沸煮する時は、往々膨脹性龜裂によらずして、表皮脱落し又は形體の崩るゝ事がある。

又饅頭形體の未だ凝結せざる以前に急激に乾燥せられたる場合或は取扱の不注意により、收縮性ひゞわれを生ずることがある。收縮性ひゞわれは、膨脹性龜裂とは毫も關係なく、浸水前に生ずるものにして、全く試験の方法の缺陥に歸すべきものとせられて居るが、往々にして誤認せられる事がある(北米合衆國試験法注意事項参照)

(未 完)