

# セメントの化學的抵抗性に就て〔三〕

西川 榮三

## 各論

### 第一節 硫酸鹽含有水に対するセメントの抵抗性比較試験方法

#### (1) Dalton G. Miller 氏の方法。

Miller 氏の試験方法は供試體を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の 1% 溶液に浸漬して其の外觀を觀察するものにして、本試験に使用する溶液は、供試體 15 個に對し、4 litre 以上とし、4 週以内毎に新しきものと取替へ、溫度は  $22^{\circ}\text{C}$  ( $72^{\circ}\text{F}$ ) に保つべきものとする。供試體は北米標準型に依り、6 ヵ月後剥離検査を行ふ。本試験は定性的にして、試料たるセメントを受け入るべきか、拒絕すべきかの判定を與ふるに止り、其の數量的比較をなすを得ず、且つ 6 ヵ月の長日月を要する欠點がある。

#### (2) Thaddeus Merrimann 氏の方法(1926)

Merrimann 氏は多くの工業用材料が其の主要成分の含有量に依りて賣買せらるゝに反し、セメントは單に重量によりて賣買せられ、其の主要成分に關しては毫も關係せざることを指摘し、石灰硅酸比に依りてポルトランドセメントの品質判

定の一捷徑をしめんと提案して居るが、硫酸鹽含有水に對するセメントの抵抗性は、石灰硫酸比によりて判定することは困難であることは、D. G. Miller 氏の證明によりても明かである。

(3) Thaddeus Merriman 氏の方法(1930)

Thaddeus Merriman 氏は蔗糖溶液によりセメントを處理すれば、セメント中より石灰を溶出し得べく、其の程度は硫酸曹達溶液によるセメントの崩壊の程度と並行し居るを以つて、蔗糖溶液によりセメントの品質判定の一助となさんとして居る。

同氏實驗の結果を表示したものは、第十七表の如くである。

本實驗は、7.5g のセメント試料を採り、之を蔗糖溶液 25c.c. と振盪して得たる液を 0.5N 鹽酸溶液にて中和し、該溶液中に溶出したるセメント中のアルカリ性成分——主として石灰——の量を比較したるものである。滴定には指示薬としてフェノールフタレン及メチルオレンジの兩者を用て居るが、メチルオレンジを用ひたる場合は、フェノールフタレンを用ひたる場合に比して、溶解度として大なる値を示して居る。この兩者の差はセメント中の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等に歸因するもので、同氏はこの差はセメントの崩壊に關係あるものとして居る。

溶解用溶液としては、蔗糖のみの 15% 溶液を用ひたる場合及之に豫め石灰をある程度迄溶解せしめたるもの二種につき實驗して居るが、實驗結果の均一上後者をよしとして居る。同氏は前述の溶解度の差(メチルオレンジ或はフェノールフタレンを指示薬として用ひたる場合の差)即表中の(6)即(5)ー(4)と 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中の狀態とを比較するに、溶解度の差大なるものは概して 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中に於て不良にして、且つセメント中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量多きも

のである。同氏の實驗範囲では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量 5.5% 以下の場合には比較的耐久性に富むものとせられて居る。

第十八表 セメントの蒸糖溶液溶解度

セメント No	15% 蒸糖溶液溶解度		15% 蒸糖溶液十石灰 對する溶解度 (X)		(5) - (4)	2 ヵ月	5 ヵ月	10% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中試験	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	フェノール アターレン	メチル オレンジ	フェノール アターレン	メチル オレンジ					
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
2	2.9	3.1	10.5	11.7	1.2	O. K.	O. K.	3.79	
20	4.5	5.0	16.6	19.7	3.1	"	"	4.26	
31	10.3	11.6	19.7	24.3	4.6	"	"	4.64	
32	4.0	4.5	21.0	25.9	4.9	"	"	4.98	
26	1.8	1.8	15.4	20.5	5.1	"	F	4.74	
12	2.8	3.0	19.4	24.8	5.4	"	O. K.	4.29	
28	8.6	12.2	20.0	45.6	5.6	"	F	5.43	
23	3.4	3.7	20.4	26.2	5.8	"	B	5.72	
11	2.7	3.1	20.9	27.3	6.4	F	.....	5.65	
29	3.3	3.5	22.5	29.2	6.7	O. K.	O. K.	5.56	
4	3.3	3.6	18.6	25.4	6.8	F	.....	5.84	
14	4.6	5.2	13.6	6.8	B	.....		5.80	

18	12.6	18.2	24.9	32.4	7.5	B	.....	5.32
25	9.2	13.2	22.3	30.3	8.0	B	.....	6.65
24	3.5	3.8	25.8	34.0	8.2	B	.....	5.92
30	10.5	15.3	21.0	30.1	8.2	B	.....	6.24
19	11.6	16.6	23.3	31.5	8.2	B	.....	5.90
10	6.1	8.0	21.4	29.6	8.2	BBBB	.....	6.39
9	2.7	3.0	22.3	30.8	8.3	BBB	.....	5.70
6	14.3	19.8	27.7	36.1	8.4	F	.....	5.21
8	12.0	17.5	23.2	31.9	8.7	BB	.....	6.07
7	5.8	7.8	22.5	31.2	8.7	BBB	.....	7.22
5	14.4	20.8	24.8	33.9	9.1	BB	.....	6.14
15	4.3	5.4	24.6	3.8	9.2	BB	.....	6.66
13	3.8	5.4	25.5	35.7	10.2	B	.....	6.99
22	16.3	24.0	23.9	39.4	10.5	BB	.....	6.53
3	17.7	24.9	27.2	33.2	11.0	BB	.....	6.86
1	20.7	30.3	31.2	42.3	11.1	BBB	.....	7.28
27	13.7	22.0	27.1	38.3	11.2	B	.....	7.32
21	10.7	15.4	24.9	38.3	11.4	BB	.....	6.97

16	15.5	22.7	27.3	38.8	11.5	BB	.....	5.97
17	17.3	25.1	28.7	40.5	11.8	F	.....	6.43

註 上記第十八表中の数字は 7.5g のハメントを 25cc の蔗糖溶液と 2 時間振蕩して得たる溶液を 0.5N の HCl を以て中和するに要する試験を示すものである。

(×) 本溶液はフェノールフタレンを指示薬とする場合に 0.5N の HCl を 5.0cc 要するものである。

O. K. F. B. BB. BBB. BBBB 等は夫々完全、良、下良、甚しく不良、極端に不良、全く崩壊等を示したものである。

上記の如き考より、同氏はポルトランドセメントの耐久性に關して比較試験法として次の如き提案をして居る。

#### 試験方法の概要

150g の蔗糖を 1000c.c. の蒸溜水に溶解し、25g の純消灰石を加へ、振蕩後一晝夜放置す。之を濾過し、其の 25c.c. をフェノールフタレンを指示薬として滴定する。(溶解せる石灰を中和するに要する 0.5N 鹽酸の量は凡て c.c. である) ての滴定の結果より計算し、5% 蔗糖溶液の適量を加へ、其の 25c.c. をフェノールフタレン指示薬の下に滴定せる場合に正確に 0.5N 鹽酸 5cc を要するが如きものとす。上記の如くすれば蔗糖石灰溶液約 5000c.c. を得ることが出来る。

上記標準蔗糖石灰溶液 100cc を Nessler tube に採り、之に 7.5g の供試セメントを投じ、コルクを以て固く栓をなし、2 時間振蕩する。之を濾過し其の 25c.c. を取り、フェノールフタレンを指示薬として滴定し、更に他の 25c.c. を取りメチルオレンジを指示薬として滴定し、上記二種の滴定結果の差を以つて崩壊係數 (Disintegration Index) とす。

#### (4) George W. Burke 氏の方法

George W Burke 氏は、セメントより放出せらるゝ石灰の量とセメントの耐久性とを比較し、其の間に相関連せる關係なきことを述べ、原料セメント及凝固セメント供試體を共々 1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液を以つて處理し、其の際生ずる沈澱の量の ( $\text{CaSO}_4$  沈澱) 及溶液中に存する  $\text{CaSO}_4$  の量を測定し、D. G. Miller の實驗結果と比較し、次の如き結論に到達して居る。

1. 異なるボルトランドセメントは、多量の水と振蕩する時は、相異なる割合を以つて石灰を放出する。其の石灰放出の割合及程度は、セメントの硫酸鹽含有水に對する抵抗性を表するものではない。

2. 硫酸鹽含有水により惹起せらるゝ化學反應の相互的割合及程度は、該水に對する抵抗性の比較にはならない。

3. 硫酸鹽含有水に對するセメントの抵抗性の比較試験法としては、凝固セメント供試體を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の 10~15% 溶液に浸漬して比較試験を行ふが最も良い様である。

#### (5) 硫酸鹽含有水に對するセメントの抵抗性比較試験に對する概説

D. G. Miller の方法は、供試體を 1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬して 6ヶ月後其の肉眼觀察を行ふものにして、其の結果は定性的なると、試験に長日月を要するの欠點があるが、セメントの採否を判定するものとしては實際的である。George W. Burke も同様の方法を推奨して居るが 10~15% の濃溶液を用いる點に於て之と異つて居る。T. Merriman 氏(1930)の方法は 15% 蔗糖石灰溶液に對するセメントの溶解度を測定するに、フェノールフタレン及メチルオレンジの二指示薬を使用し、兩者の差を以つて判断を下して居る。同氏の示す所によれば、本方法は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浸漬試験と其の結果はよく一致するもので、短時間の間に其の良否を決定し、程度の比較がなし得る。上記兩種の方法以外現今に於ては適當な

る提案なく、この方面に於ては、猶多くの研究の餘地を残し居るものと見做される。

## 第二節 ポルトランドセメント中の諸化合物の硫酸鹽含有水によりて受ける作用

### I. 未硬化ポルトランドセメント中の各成分及硫酸鹽含有水

G. R. Shelton によれば、ポルトランドセメント中の主要化合物たる攀土酸—3—石灰、珪酸—3—石灰、珪酸—2—石灰 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 等が  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$  中に於て受ける作用は次の如し。

同氏は、ポルトランドセメント中の上記三成分を合成し、其の各の 0.98g を取り、0.5, 2, 5, 8% 及飽和硫酸鹽溶液 5cc にて處理し、其の混液中より一滴づゝを探り、検鏡試験を行ひ、次の事實を認めて居る。

$$(1) \quad 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$$

#### (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中に於ける作用

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中に於ては、直ちに化學反應を起し、微細なる針狀結晶、スルフオアルミ酸 3 石灰及非結晶質粒を生ずる。この作用はすべての濃度の溶液について認められる。

スルフオアルミ酸石灰は、セメントパチルスと稱せられ、其の生成に際して、多くの結晶水を探り、容積の膨脹を起し、セメント凝固體を崩壊に導く重大因子をなすものである。

其の針狀結晶の大きさは、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の飽和溶液に於て最小であり、溶液の濃度が稀薄となるに従つて大となり、2% 溶液に於て最大である。

0.5% 溶液に於ては第二日目には、含水  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶が針狀或は六方晶系板狀に現れる。而してスルフオアル

ミ酸石灰は徐々に失はれ、14日間に完全に消失する。

いづれの濃度に於ても、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の原粒子は全く消失するには至らず、飽和溶液に於てすら 4 ヶ月後も非晶質粒の中心部に残存する。

(b)  $\text{MgSO}_4$  溶液中に於ける作用

この場合には反応生成物として、スルフオアルミ酸石灰(セメントバチルズ)石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )非晶質粒の三者が認められ、非晶質粒は次の二者よりなる。

1. 大なる球状の塊  
アルミ酸鹽

2. 小なる不規則狀の片  
苦土の水酸化物 ( $\text{Mg(OH)}_2$ )

上記二者の内スルフオアルミ酸石灰は 0.5% 及 2% 溶液中に於てのみ認められ、0.5% 溶液にては、其の量は徐々に減少し 14 日にして全く消失する。2% 溶液にては、其の量徐々に増加し、20 日に至れば、混液は益粘稠性となり、容器を倒すにも流動し難き程度に達する。

含水  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  六方晶系板状結晶は、0.5% 溶液中に認められ、スルフオアルミ酸石灰の減少するに従つて其の量及大きさを増加する。

石膏の結晶は 5% 及 8% 及飽和溶液中にのみ認められる。



このものは、ポルトランドセメント中の最も重要な成分にして、次の如き反応を表す。

(a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中に於ける作用

最初に現はるゝ現象は、粒子の周圍に非結晶質物質の層の認めらるゝことと、石膏の結晶の形成せらるゝことである。液の濃度が高まるに従つて石膏生成量を増加する。

$\text{CaO}, \text{SiO}_2$  の結晶性中心は速かに消失し、5%, 8%, 及び飽和溶液中にては、5ヶ月後に至れば、全く認められず、溶液に於ては、2ヶ月後其の痕跡を認むるに過ぎない。

非結晶質物質は 8% 及飽和溶液により作用せられ、徐々に細分せられる。

(b)  $\text{MgSO}_4$  溶液中に於ける作用

すべての場合に、數時間後、液の上部は白濁乳状を呈し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (水酸化苦土) の生成が認められる。石膏の結晶及粒子の周間に於ける非結晶質の層も速かに形成せられる。結晶性中心は直ちに消失し、飽和溶液に於ては 5 日後其の少量が認められるに過ぎず、3 週後に至れば、其の痕跡をも認め得ない。

(3)  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 (\beta)$

このものは  $\text{CaO}, \text{SiO}_2$  に次きポルトランドセメント成分として重要なものにして、長期強度にあづかつて力あるものである。其の作用次の如し。

(a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中に於ける作用

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  は前述の  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  に比較するに其の作用一般に緩慢にして、4日後に至るまで變化なく、この時に至りて初めて、8% 及飽和溶液中に於て石膏の少量を生ずるを見る。2 週後に至れば、5%, 8% 及飽和溶液中

に於て、珪酸鹽の周圍をゲルの層が蓋へるを見るべく、其の中に少量の石膏が認められる。

2ヶ月後に至りても結晶性中心の減少、或は石膏の増加は餘り認められない。

#### (b) $MgSO_4$ 溶液中に於ける作用

すべての濃度の液中に於て、直ちに石膏の結晶及非結晶性、水酸化苦土 ( $Mg(OH)_2$ ) が認められるが、其の量は少い。其の他は  $Na_2SO_4$  溶液の場合と餘り變りがない。

#### II 液固ポルトランドセメント中の各成分及硫酸鹽含有水

上記は未硬化のセメント成分其のものにつきて試験せるものにして、一度水と混捏し、水和作用を起したるものにつきて試験すれば次の如くである。即上記三成分の各 2.5g を取り、夫々 30cc の水を以つて水和作用を起させしめ、検鏡により、作用の完全に行はれたるを確め、充分之を振蕩し、其の 1cc を取り、硫酸鹽含有水 5cc を加へ、更に激しく振蕩する。硫酸鹽の濃度は 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8% 及飽和溶液の 10 種を使用してゐる。かくして試験せる結果は次の如くである。

#### (1) 水和 $3CaO \cdot Al_2O_3$

##### 1. 水和懸濁液

$3CaO \cdot Al_2O_3$  の水和せるものは、六方晶系板状或は針狀の結晶として現るゝも、非結晶質物質は認められない。水和作用は 24h にて完了し、懸濁液は、特種の網狀外觀を呈する。

##### 2. $Na_2SO_4$ 溶液中に於ける作用

上記の懸濁液を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液と混合すれば、スルフオアルミ酸石灰の結晶極めて速く生成す。飽和溶液に於ては、其の形少く、液の濃度の減少すると共に大形となり、2% 或は 5% 溶液に於ては極めて長き形となる。3% 溶液に於ては二十日にして極めて粘稠となり、流動し難くなる。

非結晶性の塊—恐らく水酸化基土—はすべての溶液中に認められる。

石膏は認められない。

水和アルミ酸石灰の結晶は徐々に消失するが、飽和溶液中には 3ヶ月、他の溶液中には一層長き間認められる。

すべての液は、スルフオアルミ酸石灰の増加と共に漸次粘稠性となる。

### 3. $\text{MgSO}_4$ 溶液中に於ける作用

3% 以上の溶液中では、直ちに石膏の生成を見、すべての液中に水酸化基土 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) の生成を見る。

水和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶は速かに消失し、2% 以下の溶液中には 4 日にして其の存在を失ふ。

非結晶性物質は細粒にして、石膏の結晶と共に液を濃稠ならしめ、濁糊の如き觀を呈せしめる。

### (2) 水和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

#### 1. 水和懸濁液

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  に水を加ふるも 28 日間振蕩し、3ヶ月間放置せる後に於てすら、水和作用完了せず  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の結晶及水和作用を未だ受けざる粒子を含む所の球狀粒子 (グルをなす) が認められる。これ等の點に於て  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と全く趣を異にする。

2.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中に於ける作用  
1%以上のすべての溶液中に於て石膏の結晶は急速に発達する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の結晶は侵食せられ、其の周圍に非結晶質の島状物質が生ずる。10日後に至れば  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は認められない。未水和の粒子も、速かに溶液に作用せられ、4日後にはいづれの溶液中にも認められない。これ等の點に於て清水により水和せるものと全く趣を異にし、硬化セメントの  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  によりて侵食せられ易き事を如實に示して居る。

3.  $\text{MgSO}_4$  溶液中に於ける作用  
石膏の針状結晶及非結晶性水酸化基土の生成直ちに起り未水和の  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  粒子は急速に消失する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の結晶は針状石膏結晶の充満せる非結晶性物質を以て蓋はるゝも、3%以上の溶液に於ては、1週後に至れば  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  その存在を認むるを得ざるに至る。唯稀薄溶液に於てのみ、2週後にも其の痕跡を認め得るに過ぎない。硅酸鹽ゲルは小さき透明の片として残る。

即ち水和  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  にありては、原来水和粒子も、水和生成物たる  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  も共に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{MgSO}_4$  によりて作用せられて、全く其の形態を止めざるに至るものにして、硬化セメントが  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{MgSO}_4$  によりて如何に作用せられ破壊せられ易きかを示して居る。

(3) 水和  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 

1. 水和懸濁液  
水和作用は、4週間以上不完全にして、各粒子の周囲には、小粒よりなる非結晶の層を生じ、其の中心は依然として未

水和の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  より成り、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  その結晶は認められない。

## 2. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中に於ける作用

飽和溶液に於て、1日後に、粒子の周囲の非結晶性物質が僅かに濃度を増したるを認むるに過ぎず、未水和の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  以外に結晶性物質を見ず。5日後に於ては、飽和溶液中に石膏の結晶を認むるも、他の液中には之を認めず、數ヶ月後に於ても 5%以上の溶液に於て粒子周囲の非結晶性物質が粘稠性を増加する以外、他の變化が認められない。之を要するに水和は  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液によりあまり大なる影響を受けざるものと思はる。

## 3. $\text{MgSO}_4$ 溶液中に於ける作用

1日後に於てオベテの液中に石膏の結晶を認め、5%以上の溶液に於て其の量多し。又すべての液に於て非結晶性水酸化苦土の存在するを見る。即水和  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は  $\text{MgSO}_4$  には作用せらるものであり、結晶性中心は徐々に形狀の減少するを見、1ヶ月後には1%以上の溶液中に於ては、之を認めざるに至る。石膏の量の増加は液の濃度の増加と並行して居る。上記の諸反応を一見明瞭ならしむる爲に、其の要點のみを比較表示すれば、十八表の如し。

第十八表 ポルトランド、セメント中諸化合物の硫酸鹽含有水中に於ける作用。(一)

### 原 化 合 物 及 溶 液

溶 液	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{S O}_2$
反應急進。 生成物はスルフォアルミ酸石灰反非晶質粒。	石膏の結晶及非結晶質の層が原粒子の周囲に生ずる其の量は液の濃度と共に層の少量を生ずる。非晶質層は濃溶液によりて破壊 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の減少及石膏の増加は 2	反應過緩、4日迄變化なし。タル及石	

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5%液に於て、2日目に含水アルミニ酸 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の原粒子は速かに消失す。硫酸 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は徐々に消失。スルフオアルミニ酸石灰は徐々に消失。3CO<sub>3</sub>O<sub>2</sub>の原粒子は4ヶ月後まで残る。

ヶ月後に至りても餘り認められない。

$\text{MgSO}_4$  生成物はスルフオアルミニ酸石灰、石膏、白濁乳状を呈す $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ の生成に依る。石膏及非晶質層を生ずる。 $3\text{CO}_3\text{O}_2$ の原粒子は速かに消失す。硫酸 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は徐々に消失するも2%液中にては、20日にして粘稠性となり、液の運動性を減少せしむ。3CO<sub>3</sub>O<sub>2</sub>の含水結晶は稀薄液にては増加す。5%以上の液に認められる。3CO<sub>3</sub>O<sub>2</sub>の原粒子はいつれの液中は於ても消失するに至らず。

石膏及非晶質粒— $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の少量を認むるも、大なる變化なし。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の場合と變りなし。

第十九表 ボルトランド、セメント中諸化合物の硫酸鹽含有水中に於ける作用。(二)

溶 液	3CaO. $\text{Al}_2\text{O}_3$	3CaO. $\text{SiO}_2$	2CaO. $\text{SiO}_2$
水和物 懸濁液	3CO <sub>3</sub> O <sub>2</sub> の水和物は六方晶形板狀或は針狀結晶として現る。作用急速に水和して、24時間以内に3ヶ月後に於ても水和作用完了す。非晶質の生成を認める。	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶、球狀粒子なるカルシウム水和物の3CO <sub>3</sub> O <sub>2</sub> を生ず。には非晶質の層を生ずる。其の中には未水和2CaO. $\text{SiO}_2$ を含む。	反應極めて遲緩、長期を経るも水和作用は不完全である。各粒子の周圍には非晶質の層を生ずる。其の中には未水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生ぜず。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	反応急速。硫酸ナトリウム及びアルミニウム酸石灰は速かに生成、3%以上には20後は粘稠性にして流動し難くなる。非結晶質の $\text{Al}(\text{OH})_2$ を生ずる。石膏を認めず。水和アルミニウム酸石灰は3ヶ月間は認められ、未水和の3 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$ は速かに消失する。	反応急速。硫酸ナトリウムにては、20後は粘稠性にして流動し難くなる。非結晶質の $\text{Al}(\text{OH})_2$ を生ずる。石膏を認めず。水和アルミニウム酸石灰は3ヶ月間は認められ、未水和の3 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$ は速かに消失する。
$\text{MgSO}_4$	反応急速。於て、石膏直ちに生成す。すべての液中に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成す。未水和3 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$ は速かに消失する。2%以上の液にては4日にして其跡を絶つ。非晶質物質は石膏と共に液を濃稠ならしめ、濁乳状の如き觀を呈せしむ。	石膏の結晶性の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成す。未水和3 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$ は速かに消失す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は1週後に至れば存在を認めず。硫酸マグネシウムのタルは残存す。

本表に依れば、ポルトランド、セメント中の三主要成分の中 2 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$  及び、其れ自身水和作用緩慢なるのみならず、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{MgSO}_4$  溶液に依りて受くる作用も緩慢である。之に反し 3 $\text{CaO}$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 3 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$  は急激に其の作用を受くるものにして、殊に 3 $\text{CaO}$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、硫酸ナトリウムアルミニウム酸石灰(セメントバチルス)或は石膏を生じ最も作用を受け易く、唯 0.5%以下の稀薄溶液中に於てのみセメントバチルスは徐々に消失する。3 $\text{CaO}$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の原粒子は長期間存在する。3 $\text{CaO}$ ・ $\text{SiO}_2$  は之に次ぎ作用せられ易きも、セメント、バチルスを生成せず、石膏及非結晶質を生ずる。又  $\text{MgSO}_4$  溶液の場合には、多くは非晶不溶性の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を生ずる。

水和物は、其の作用一層急速にして、3 $\text{CaO}$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  によりて、セメント、バチルスを生成し。 $\text{MgSO}_4$  によ

りては、石膏を生ず。 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は、石膏を生じ、 $\text{Ca(OH)}_2$  の結晶は侵蝕せられ、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は急速に消失す。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  によりては餘り作用せざるも、 $\text{MgSO}_4$  によりては作用せられ、徐々に減少し、石膏及  $\text{Mg(OH)}_2$  を生ず。之をするに、ポルトランド、セメントの主要成分の水和物は硫酸鹽含有水に依りて破壊せられて、他物に變化するものである。

### III 要約

上記の實驗結果より、Shelton 氏は次の如く結論して居る。

1. ポルトランド、セメント各成分が自身に對する硫酸鹽含有水の作用の研究は、混凝土中に、水和作用を受けずして殘留せるセメント粒子が、數年月に亘りて存在する事實を考慮に入れば、必要なる事柄である。
  2.  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は、其の鹽の狀態に於ても、水和作用を受けたる後に於ても、硫酸鹽含有水に對する作用は、硅酸鹽化合物よりも複雑である。
- 即  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は、硫酸鹽の濃度によりて、其の生成物を異にするが、硅酸鹽化合物は、溶液の濃度如何に拘らず、生成物の種類は同じである。
3. スルフオアルミ酸石灰及  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  水和物の生成は極めて速かに行はれる、
  4. 晶結性  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (未水和物) の粒子は長期に亘りて殘る。
  5.  $\text{MgSO}_4$  溶液中に於ては、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の原粒子及水和物と共に、石膏及スルフオアルミ酸石灰の結晶が生成せられる。而して、スルフオアルミ酸石灰は稀薄溶液 ( $0.5\% \sim 2\%$ ) に於て、石膏は其れ以上の濃溶液に於て生成せられる。

6.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は、水により作用せられて  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及含水硅酸鹽を生ずるが、硫酸鹽含有水に依りても作用せられ、粒子の周圍には膠状物質の層を生ずるも、其の作用の速度はやく、其の結晶性中心は徐々に減少し、最後には消失する。この場合の主なる差違は、硫酸鹽中に於ける石膏の生成にしてこの爲遊離水酸化石灰  $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$  の存在せざることである。

7. 大體に於て  $\text{MgSO}_4$  溶液は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液よりも、各化合物に對してより化學的に破壊的にして、殊に水和物に對して然りである。但し下の二つの場合を特例とする。

a.  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の場合は、 $\text{MgSO}_4$  溶液中に於ては膠状物質を以つて蓋はるゝ爲、結晶性の中心は、これ以上の作用に對して保護せられる。

a. 水和  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の場合に於ては、石灰の結晶は非結晶性の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  で蓋はれ、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中よりも長はき保たれる。

8.  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は作用の非常に緩慢なることを特徴とする。然しそを微細粉とする時は完全に水和させることが出来るもので、水和化合物として、セメントの硬化にあづかる重要成分の一とすべきである。(未完)