

# セメントの化學的抵抗性について [四]

## 四三三

### 第三節 高礬土セメント中の各成分の硫酸鹽含有水によりて受ける作用

第二節に於ては、主としてポルトランド・セメント中の重要成分たる礬土酸石灰、珪酸石灰について考へたが、高礬土セメント中の成分は、主として礬土酸石灰を重要成分とし、而も、ポルトランド・セメント中に含まる礬土酸石灰とは其の化學的性質を異にする。高礬土セメント中の礬土酸石灰としては、 $5\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3$  が考へられるが、其の各の 0.08g を試料とし、之を 5CC 硫酸鹽含有水中に浸漬し、0.5, 0.1, 0.2, 0.4 及 0.8 モル溶液の各に対する作用を比較したる結果を表示したものは、第二十表の如くである。

第二〇表 高礬土セメント中の諸主要化合物の硫酸鹽含有水中に於ける作用

#### 原 化 合 物 及 溶 液

溶 液	$5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.05 モル溶液中では水和 $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶を生ずるも、2日後消失する。 すべての場合に、スルフオアルミニ酸石灰の針狀結晶を生じ、0.1 モル溶液の場合は 3 日後に至れば半固體となる。	$5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合と同様なるも、作用は緩慢にして、生成物は同様なるも、唯 0.05 モル溶液中於ては緩慢である。 すべての場合にスルフオアルミニ酸石灰は水和 $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ を認めず。 スルフオアルミニ酸石灰及非晶質物質の生成量少くすべての場合液は濁	

この外タル及未水和の  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  存在す。8週後に至りてもあまり變化なく、唯徐々に消失す。他の場合にはタルがアルミ酸石炭の徐々に成長するを見る。



18時間後原粒子の周圍にタルの層を生ず。0.1モル溶液に於ては3日後原粒子は消失す。タルの生成は0.05モル溶液にては2日目に、他の溶液にては5日目に現る。

0.05モル溶液中にてはタルミ結晶性の中には、0.05モル溶液にてはタルを以て認められ、濃度高き液

波中に2ヶ月間残存す。タルはすべての液中に多量に生じて變化せず。

0.05モル溶液中にてはタルミ結晶性の中には、0.05モル溶液中にてはタルを以て認められ、濃度高き液にては其の量多い。タルを以て認められる。

タルを以て認められる。タルを以て認められる。

タルを以て認められる。タルを以て認められる。

タルを以て認められる。タルを以て認められる。

タル及未水和の  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  存在す。動性を失はず。未水和物は0.05及0.01モル溶液中では10週後にもタルを以て蓋は徐々に消失す。他の場合にはタルを以て認められる。

タルを以て認められる。タルを以て認められる。

タルを以て認められる。タルを以て認められる。

第二表 高礬土セメント中の諸主要化合物の硫酸鹽含有水中に於ける作用

水和化合物及溶液

溶 液	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
水和物 懸濁液	水和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶及非結晶性物質を生ず。	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ と生成物同じ、但し作用は、緩慢である。	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と略同様なるも更に緩慢である。
硫酸 鹽溶液	24時間中にタル又アルミ酸石炭の針状結晶を生ず。タルの生成は0.05モル溶液にては、タルミ結晶性の中には、タルを以て認められる。	タルミ結晶を生ず。タルの生成は0.05モル溶液にては、タルミ結晶性の中には、タルを以て認められる。	タルミ結晶を生ず。タルの生成は0.05モル溶液にては、タルミ結晶性の中には、タルを以て認められる。
水和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶及非結晶性物質を生ず。	タルミ結晶を生ず。タルの生成は0.05モル溶液にては、タルミ結晶性の中には、タルを以て認められる。	タルミ結晶を生ず。タルの生成は0.05モル溶液にては、タルミ結晶性の中には、タルを以て認められる。	タルミ結晶を生ず。タルの生成は0.05モル溶液にては、タルミ結晶性の中には、タルを以て認められる。

上記の實驗結果より、次の如く同氏は結論を下して居る。

1 三種のアルミニ酸石灰の水和物は、水和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  にして、非結晶性物質は  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を水和せる場合と趣を異にする。ガルの量は、該化合物中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量高き程多量にして、水和作用に要する時間は、化合物中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量を増加するに従つて増加する。

2 スルフオアルミニ酸石灰の生成は、アルミニ酸石灰、(結晶及水和物共) と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液及 0.1 モル以下の  $\text{MgSO}_4$  溶液との間に於ける特異的作用である。0.1M 以上の  $\text{MgSO}_4$  溶液中では石膏を生ずる。

3 結晶質アルミニ酸石灰の周圍に生ずるガルの層は、硫酸鹽含有水の作用を防ぎ、 $\text{MgSO}_4$  溶液中於ては、其の量は殊に多く((ガルの一部は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  よりなる、他は  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ )) 抵抗性を増加す。

其の効果は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{MgSO}_4$  溶液の濃度高き場合に於て最も大であり、又  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の大なる化合物程大である。

4 結晶質アルミニ酸石灰、及稀薄な硫酸鹽含有水に於ては、水和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は全く生成せざるか、或は一旦生成するも直ちに消失する。この點はポルトランド、セメント主成分の一たる  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と其の趣を異にして居る。

上記の化學的作用を仔細に點検するに、ポルトランド、セメント中の生成分は、概して硫酸鹽含有水によりて作用せられ、其の水和生成物も同様に其の作用を受け易く、従つて硬化ポルトランド、セメントは硫酸鹽含有水に對しては、ある程度以上の抵抗性を期待することは無理である。これに反してアルミニナセメント中の主成分は、其の水和作用に依りて、保護物質として膠狀質の不溶性物質を生じ、高嶺土セメントを混凝土として硬化せしめたる際には、この不溶性物質は、

含水  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶を蓋ひ、有害水の作用を遮断するの作用を呈するものと考へるゝを以つて、ボルトランド、セメントに比較して、抵抗性強かるべしと考へらる。然しながら、高礬土セメントは、其の原料の配合割合及製造方法等によりて、其の主成分の含有量は種々に異なるを以つて其の性質は常に一定ではあり得ない。比較的低石灰のアルミニ酸石灰を多く含む高礬土セメントは、不溶性ゲルの生成量多かるべくして、抵抗性大なるべしと思惟せらるゝも、比較的高石灰のアルミニ酸石灰を多く含むものは、其の反対の傾向を有すべし。前述の高礬土セメントの抵抗性の諸試験結果が、彼此相一致せざる一つの理由は、かゝる點にも存在するものらしく考へられる。

#### 第四節 白色ボルトランド、セメント及ボルトランド、セメントの硫酸鹽含有水によりて受くる作用

第二節及第三節に於ては、ボルトランド、セメント及高礬土セメント中に存在する主要諸化合物の硫酸鹽含有水によりて受くる作用を一覽したるが、これ等の諸化合物の緻密混合物たるセメントについて、硫酸鹽含有水による作用を見るに下の如し。

Shelton 氏は、白色ボルトランド、セメント及通常のボルトランド、セメントの二者について實驗して居る。

白色ボルトランドセメントは、其の中に鐵分を殆ど含まず、主として  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及、 $\text{SiO}_2$  よりなり、其の主成分は  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  よりなるものと見做し得られるものである。

普通ボルトランドセメントは、上記の  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の外に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  等を含み、上記三主要成分の外に、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  等の存在することが考へられる。

實驗に供せられたる兩種セメントの化學組成は次の如きものである。

第二二表 供試セメント組成

項目	白色セメント	ポルトランドセメント	備考
灼減	0.30	3.45	
$\text{SiO}_2$	24.01	21.19	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9.05	6.71	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.29	2.72	
$\text{CaO}$	68.14	60.47	
$\text{MgO}$	0.36	3.19	
$\text{SO}_3$	—	1.66	
Mn	—	痕跡	
不溶解 渣残	0.29		

硫酸鈣含有水としては 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 モル溶液を使用して居る。實驗の結果は第二三表及第二四表の如し。

第二三表 原セメント及硫酸鈣含有水

溶液	白色セメント	ポルトランドセメント
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	實驗の結果は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の場合と類似し、結晶性すべての波中にスルフォアルミ酸石灰の針状結晶あるのみ。溶液中では、水和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を認めず。原生酸鈣粒はグルの層によつて蓋はれ、其の中心粒子は 5 週の後消失す。	0.05 及 0.1 モル溶液以外では石膏の結晶が認められる。グルに蓋はるゝ結晶性中心は、速かに消失し、1 週間
$\text{MgSO}_4$	純成分の場合と略同様なるも、0.05 モル溶液中では $\text{Na}_2\text{O}_4$ の場合と略同様なるも、スルフォアルミ酸石灰グル中の結晶性中心は 6 週間後消失す。	を生ぜず。

第二四表 水和セメント及硫酸塩含有水

溶 液	白 色 セ メ ン ト	ボルトランドセメント
水和セメント 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 懸濁液	水とクリンカーとの懸濁液中には、 $\text{Ca}^{+}$ の粒子、水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の大結晶を石灰を生す。セメント中に石膏を混入し居る結果なり。	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶は、非結晶性粒状物質に蓋はれ、次いで速かに消失す。 水和 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶は、徐々に消失し、7日後に至れば、之を認めず。 0.8モル溶液中に少量の石膏を認む。	石膏の結晶はすべての液中に認めらる。 $\text{Ca}(\text{CH}_3)_2$ の周囲にはダルを生じ、5日の中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は消失す。 水和 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は速かに消失し、9日後には、其の痕跡を止むるに過ぎず。 非結晶性物質は褐色粒状を呈す。
$\text{MgSO}_4$	石膏生成す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶は、粒状物質及石膏の針状結晶にて蓋はる。其の中心は、速かに消失し、數日後に至れば其の存在を認めず。 水和 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は0.05モル溶液以外にては24時間中に消失す。	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ の場合と同様なるも、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の周囲の物質は多量にして、水和 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は4日後に至れば石膏結晶の量多し。

上記 實驗結果の結論下の如し。

白色セメント及ボルトランドセメントの差は次の如し。

白色セメント  
ボルトランドセメント

白色セメント  
なし。  
あり。

石膏の生成

水和セメント

## スルフオアルミ酸石灰

生成せず

結晶性粒子

比較的長期間消失せず

短期間に消失す。

珪酸石灰の存在すると否とに拘らず、水和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  破壊に對しては、 $\text{MgSO}_4$  の作用は激しい。

## 第五節 水和セメントに對する溶解作用

Thowaldson 氏は、セメント供試體を 28 日間蒸氣中或は蒸溜水中にて養生したる後、之を乾燥し、細粉となし其の一定量を諸種の溶液によりて處理したる後、液の分析を行つて居る。本實驗に使用せるセメントは

標準稠度水量 23%

200 番筛通過 84.2%

安定度(蒸氣) O. K.

凝結時間 始發 5<sup>n</sup> 15 min

終結 7 15

抗張力( $1 = 3\text{モルタル}$ )7 日 17.4kg/cm<sup>2</sup>

28 日 24.6

のものである。又原セメント及水和セメントの組成は次の如し。(第二五表)

第二五表 原セメント及水和セメント組成

	原セメント	水和セメント
灼減	3.45%	17.90%
SiO <sub>2</sub>	21.19	( 22.1 )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.72	( 2.85 )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.71	( 7.00 )
C.O	60.47	( 63.0 )
MgO	3.19	( 3.34 )
SO <sub>3</sub>	1.66	( 1.73 )
計	99.39	(100.00)
Mn		
痕跡		
不溶解残渣	0.29	0.24

註

括弧内の数字は灼減を除いたものに對する百分率である。原セメント及水和セメントに於ける括弧内の數値は略相一致して居る點より見る時は、水和セメントは原セメントに水が加はつたものと見做し得べく(多少の炭酸瓦斯も考へらるゝが、大部分は水である)其の水は原セメントと化合物態にあるものではあるが、灼熱によりて殆ど全部が失はれるものであることを示して居る。

(1) 水和セメントに對する水及硫酸薔達の溶解作用實驗方法

上記水和セメントを細粉し、其の1gを1000CCの液(溫度20±5°C)にて處理し、處理液2CCを採取し、0.1Nの酸を以つて滴定す。指示薬としては、(1)フェノールフタリン(2)メチルオレンヂの二者を用ひた。液の種類は蒸溜水、0.05

モル  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.7%) 及 0.5 モル  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (7%) の三者である。液を以つて處理するに當りては、水和セメント及溶液を振蕩したが、振蕩時間は 2 時、5 時、10 時、20 時、30 時、54 時、5 日、12 日、1 月、2.5 月、7 月、7.5 月の 12 種を擇んだのである。

本實驗に依れば、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の濃度大なる程、又振蕩時間長き程溶解作用は多い。又 A、B 二種のセメントに就いて行つた實驗に依れば、セメントを異にするに従つて溶解度は著しく異なる。

次に水及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液により連續的に抽出試験を行つて居るが、其の結果は、25 回反覆抽出の後は各回の抽出石灰量は殆ど等しく、1 年後には、水により原セメント中の石灰の 72%、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1. 64%) 溶液により 84% を抽出して居る。この際  $\text{SiO}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の少量も溶出せられて居る。

(2) 水和セメントに対する  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及鹽化物混溶液の作用、同氏は尙  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中に鹽化物の存在する場合についても、同様に抽出試験を行つて居るが、鹽化石灰 ( $\text{CaCl}_2$ ) を加へたるものは、單に水を使用したる場合よりも抽出量少く、食鹽 ( $\text{NaCl}$ ) を加へたる場合は、抽出量にあまり變化がない。但し單獨に食鹽溶液のみにて抽出する時は水の場合より抽出量は多い。

### (3) 水和セメントに対する水及 $\text{MgSO}_4$ 溶液の作用

硫酸苦土 ( $\text{MgSO}_4$ ) 溶液を使用せる場合は、セメントより遊離せる水酸化石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は、硫酸苦土  $\text{MgSO}_4$  と作用して水酸化苦土  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及硫酸石灰  $\text{CaSO}_4$  を生じ、この中  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は全く水に不溶解であり、 $\text{CaSO}_4$  は難溶解なるを以つて液中に  $\text{MgSO}_4$  の存在する間は、液は中性であり、且つ絶えずセメントを分解してゆくものであるが、このこ

とは必ずしも  $MgSO_4$  溶液が  $Na_2SO_4$  溶液よりも、凝固セメント塊或はコンクリート塊に對して破壊作用が激しいものであるとは言へない。混擬土が  $MgSO_4$  溶液中に浸漬せらるゝ時は、其の空隙に  $Mg(OH)_2$  の不溶性沈澱を生じ、之を充満するに至るを以つて、溶液の滲透を阻止し、夫れ以上の作用を受け難くするを以つて、却つて破壊作用を減ずる。

(5) 水、炭酸瓦斯溶液、蔗糖溶液其の他の水和セメントに對する溶解作用  
H. K. Benson, J. S. Herrick 及 T. Matsunaga 三氏に依れば、ボルトランド、セメント及水和ボルトランド、セメントは水によりて溶解せられる。又2ヶ月間硬化せるボルトランド、セメントは、蒸溜水、 $CO_2$  飽和溶液、5%蔗糖溶液、ダグラスファーベ溶液(タンニン含有量2%)ダグラスファーニードル溶液(酸度0.0045N)等に處理すれば、次の如き溶解作用が行はれる。

第二六表 1gのセメント、溶液中に溶解する場合の溶解度CaO

溶液の容積 liter	蒸溜水 g	$CO_2$ 飽和溶液 g	5% 蔗糖溶液 g	ダグラスファーベ 溶液 g	ダグラスファーニードル溶液 g
0.1	0.0350	0.0505	0.0625	0.0852	0.1230
0.2	0.0462	0.0682	0.0834	0.1445	0.1654
0.5	0.0820	0.0945	0.1320	0.2350	0.2856
1.0	0.1335	0.1460	0.1940	0.382	0.447
2.0	0.1890	0.203	0.256	0.548	0.592
4.0	0.223	0.256	0.302	0.597	0.612
50	0.235	0.273	0.314		

備考 15分間溶液と振盪し、6時間放置後溶液中の  $\text{CaO}$  を測定したもの上記の実験の結果次の如きことが分る。

1. 未水和ポルトランド、セメントは蒸溜水に依りて作用せられ、主として其の中の  $\text{CaO}$  を溶出せられる。(筆者曰く、セメントの中の  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  より  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を生じ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は水により溶解せらるゝに主として歸因す)
2. 地下水中に通常存在する不純物の中  $\text{CO}_2$ 、溶解せられたる有機物等は硬化セメントの溶解を促進するものである。

(6) セメント中より溶出せらるゝ石灰量の計算

水和セメントを 100:CC の溶液と振盪し、6週後清澄液の部分を取り、其の濃度、石灰含有量、硫酸根消失量、苦土イオン消失量、等を測定したるに第二七表の如くなる。

而して次の場合には、セメント中より除去せられたる石灰の量を算出することが出来る。

假定 1. 硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )は、單に  $\text{CaSO}_4$  或はスルフオアルミ酸石灰 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) としてのみ除去せらるゝものとすれば、除去せられたる石灰は即ち除去せられたる  $\text{SO}_4^{2-}$  の Ca 当量に溶液中の Ca を加へたるものに相當する。

假定 2.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{MgSO}_4$  は、單に、セメント中より遊離せられたる石灰のみに作用するものとすれば、沈澱せしめられたる Mg 及アルカリ度に對する石灰の當量は、除去せられたる石灰に等しい。

然るに第二七表の結果より考ふるに  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  はセメントに作用し、遊離せられたる石灰と反應して  $\text{NaOH}$  を生じ、又其

の一部はセメント中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 等にも作用するものと認むべく、かくしてセメント其の物を分解する作用を有する。之に反し  $\text{MgSO}_4$  は遊離せられたる石灰と不溶性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を生じ、液のアルカリ度を減ずるも、直接セメント中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等には作用しない。

第二七表 セメント中より除去せられたる石灰の量

實驗 No.	1 1000C 溶液中の鹽の量 g	2 蒸溜水	3 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	4 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	5 $\text{MgSO}_4$	6 $\text{MgSO}_4$
			17.68	17.82	1.782	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 4.45 4.42
苦性鹽基度CCN(1000C中) 鹽基度に相當する $\text{CaO}$	(I)	1.344	48.0	60.6	0	37.5
溶液中 $\text{CaO}$	(II)	1.355	1.70	1.46	0.71	1.05
原液中 $\text{SO}_3^2-$	g	Nil	0.74	1.12	1.19	0.83
溶液中の $\text{MgSO}_4$	g	Nil	9.56	0.996	1.185	0.84
溶液中より消失せる $\text{SO}_3^2-$	g	Nil	3.41	0.094	2.53	5.45
原液中 $\text{MgO}$ に対する $\text{CaO}$	g (III)	6.55	0.992	9.32	1.053	2.31
原液中の $\text{MgO}$	g	Nil	4.58	0.69	6.52	3.14
消失せる $\text{MgO}$	g	Nil	痕跡	5.97	0.737	2.20
上記消失せる $\text{MgO}$ に対する $\text{CaO}$ 當量 g (IV)	g	Nil	痕跡	0.81	0.597	1.49
セメント中より除去せられたる $\text{CaO}$ の量	g	Nil	Nil	5.16	0.597	1.49
(I)+(IV)	1.344	1.70	1.46	7.16	1.88	2.90
(II)+(III)	1.355	5.32	1.81	7.23	1.93	3.04
上記の%(ID)+(III)の場合	17	69	23	94	25	39
終局における pH	12.60	12.72	12.67	9.46	12.53	12.39

### 備考

實驗 NO(2)は $0.378\text{g Al}_2\text{O}_3$  及 $0.143\text{g ClO}_2$  即ち全 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或は $\text{SiO}_2$  の量の夫々 42%, 53%, を含有し、實驗 NO(3)は 0.02g (2%) を含有す。(I)+(IV) 及 (II)+(III) の値が一致して居ないのは主としてこゝに存するものと思はれる。

## 第六節 セメントに対する酸液の作用

永井彰一郎氏は、モルタルを用ひて、諸種のセメントに對する諸種の酸液が如何に作用するかについて研究して居る。元來セメントは鹽基性であるから、酸によりて中和せられ、溶解せらるゝ傾向を持つて居る。而して酸とセメントとの作用するに當りて、其新たに生ずる鹽が全く不溶解性なる場合には、セメントは溶出せらるゝことなきも、中和生成物たる鹽が可溶性なる場合には、セメントは溶解流出し去らるものである。其の鹽がたとひ難溶性であるとしても、多少の溶解度を持つ場合には、長時日の間には、セメントはやせほそりゆくものと思はなければならない。

### (1) 無機酸の影響

試料セメントとしては高爐セメント、ソリヂチット、盤城ボルトランドセメントの三種を取り、1:3標準モルタルを作り之を硫酸或は鹽酸に浸漬し、供試體の状況、強度を測定して居る。

#### 1. 0.1N (0.5%) 硫酸による抗張力反耐壓力の變化

水及硫酸液に浸漬せる供試體の抗張力耐壓力を1.2.4.8.13.19.26週毎に測定し、其の變化の率を見て居るが、時と共に強度の低下甚しく、26週に至れば、抗張力に於て46.0乃至78.7%の低下を見、耐壓力に於て50.5~72.6%の低下をして居る。尙同氏は硫酸の濃度を増加して0.3N (1.5%) の液についても實驗して居る。上記の如き實驗に於ては、酸液の溶解作用によりて供試體は其大きさを減少するも、供試體内部の酸液に直接作用せられる部分は健全に残る。其の表面積に對する強度を見るに原セメントの水養生供試體と餘り變りがない。之は硫酸の分解作用の結果が難溶性の鹽類を生じて、内部を保護し、液の内部に侵入するを防ぐに基くものと思はれる。

## 2. 鹽酸液による抗張力及耐壓力の變化

鹽酸の作用は硫酸の作用よりも激しく、之は鹽酸の場合には分解生成物たる酸化石灰が水に可溶性なるに基くものにして、酸の作用が供試體の内迄浸潤するに容易にして、セメントの溶出せらるゝ量多きに歸因する。

### (2) 有機酸の影響

有機酸に於ても無機酸と同様にして、可溶性分解生成物を生ずる酸——例へば醋酸——の如きに於ては侵蝕率多く、不溶解性生成物を生ずるが如き磷酸、炭酸等に於ては却つて強度の増加を來すが如き場合もある。

上記諸種の場合を綜合するに、酸液に對するセメントの抵抗性は、セメントの種類を異にするに從つて異なると共に、酸の性質により著しく其の作用を異にし、分解生成物の水に對する溶解度及其他の性質に依りて、其の結果は侵蝕作用ともなり、又補強作用ともなり得るものと言ふことが出来る。

### 第七節 養生方法のセメントの耐久性に及ぼす影響

凝固セメント含有の供試體——モルタル、混擬土等を溶液中に浸漬するに當り、浸漬前の養生方法の如何は、其の耐久性に關係あるものゝ如く、混擬土の耐久性を考慮するに當りては、其の養生方法を度外視することは出来ない。

#### 1. セメントモルタルの水蒸氣處理の影響

T. Thorwaldson 及 V. A. Vigfusson 兩氏は、ポルトランド、セメント、モルタルを、水蒸氣中にて養生を行ひ次の如き結果に到達して居る。兩氏の使用セメントの性質は第二八表の如し。

第二八表 原セメントの性質

試料セメント No.	No. 555	No. 126	No. 326
粉末度 200番通過 標準稠度水量 安定度蒸氣中 凝結時間	84.4% 22.5% O. K. 2時45分 6時30分 16.2kg/cm <sup>2</sup> 23.6 "	88.1% 24.0% 0. k. 2時40分 6時25分 18.7kg/cm <sup>2</sup> 29.6 "	83.4% 22.0% 0. k. 3時15分 6時15分 21.4kg/cm <sup>2</sup> 29.2 "
抗張力 1"×3 モルタル (2×4 " cyl.)	7日 28日	91.5 " 174 " 22.22 %	19.5 " 22.4 " 20.2 %
粗成	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO SO <sub>3</sub> 灼減 遊離 CaO	20.55% 6.85 2.65 61.95 3.52 1.74 2.10 0.00	6.83 1.89 63.39 2.45 1.97 1.49 1.26 0.00

上記の如きセメントを用ひ、1:5 モルタル棒を造り、之を諸種溫度の水蒸氣中にて養生し、0.15 モル (1.8%) 硫酸苦土  $MgSO_4$  溶液に浸漬し、供試體の膨脹を測定して居る。本試験の結果に依れば、蒸氣の溫度、養生期間の長短等に依り、供試體の膨脹の程度は甚しく異なり  $98^{\circ}C$  水蒸氣中にて、5 日間養生せるものは頗る好成績を示して居る。今該試験結果の概略を表示するに第二九表の如し。

第二九表 水蒸氣養生、 $MgSO_4$  浸漬試験の概略

番號	養生方法	溫度	時間	試験結果概要
A	空氣	98°C	5日	2日以後急激に膨脹し7日にして2.00%近くの膨脹を示す。最悪の結果なり。
B	水蒸氣	50°C	10日	4.5日頃より順次急激に膨脹し、7日にして0.25%，20日以上に於て3.00%近くの膨脹を示す。
C	同	"	5日	{
D	同	21°C	—	{ 水蒸氣の溫度75°Cに至れば、其の効果著しく現はる。浸漬400日に至るも膨脹率2.75%以下である。
E	水蒸氣	75°C	5日	{ 85°Cに於ては、結果更に良好、浸漬500日を越ゆるも膨脹率1.75%以下である。
F	同	85°C	5日	{ Fと略同様なるも結果稍良好。
G	同	75°C	10日	{ 98°Cに至れば、尙結果良好、浸漬500日を超ゆるも膨脹率1.00%以下なり。
H	同	98°C	1日	Hよりも良好、浸漬500日を超ゆるも、膨脹率は0.75%以下。
I	同	85°C	10日	Iよりも良好、浸漬500日を超ゆるも、膨脹率は0.5%以下。
J	同	98°C	3日	Jよりも更に良好、浸漬500日を超ゆるも、膨脹率は0.3%程度に過ぎず。
K	同	98°C	5日	

同氏は同様の實驗を0.15モル(2.1%)硫酸曹達 $Na_2SO_4$ 溶液についても行つて居る。水蒸氣養生の供試體膨脹に及ぼす影響は、 $Na_2SO_4$ 溶液浸漬の場合も、略同様の傾向を示し、I(85°C 10日)、J(98°C 3日)、K(98°C 5日)のものは浸漬60日に及ぶも、膨脹は0.1%程度を超えず、殊にK(98°C 5日水蒸氣養生)は、0.05%程度を示し、殆ど $Na_2SO_4$ 溶液の悪影響を受けざるが如し。而して供試體は700日の後に於ても、硫酸鹽の作用を受けざるものゝ如き外觀を呈し、唯白色沈澱物に蓋はるゝに過ぎない。

更は98°Cの水蒸氣中にて養生し、0.5モル硫酸溶液に浸漬せるものも又同様にして、養生期間5日に及ぶものは好成績を示して居る。

次に同氏は 98°C 水中にても養生せる供試體を  $MgSO_4$ 、 $Na_2SO_4$  溶液に浸漬し其の膨脹を測定して居るが、之も相當の成績を示して居る。唯水蒸氣養生の場合に比較すれば、幾分其の結果はよろしくない。

又更に水蒸氣中にて諸種溫度の下に養生せる供試體の抗張力の試験を行つて居るが、試験によれば 85°C 迄は溫度高き程強度を減ずるも、98°C に到れば、初期 1 日、2 日頃は急激に强度の減退を來すも順次日數と共に常温養生のものに近く傾向あり、150°C の蒸氣中にて養生せるものは、常温養生のものより强度却つて強し。

上記の試験及ボルトランド、セメントに  $3CaO \cdot Al_2O_3$  を故に添加して蒸氣養生を行ひ、硫酸鹽含有水に浸漬せる試験等の結果を総合して考ふるに、モルタルを水の沸騰點以上の溫度に於て養生すれば、 $MgSO_4$ 、 $Na_2SO_4$  等の溶液に對する抵抗性を増加し得るものである。唯この方法は混凝土ブロック、混凝土管等の如き混凝土製品には應用し得べきも、場所打の混凝土構造物には應用し難い缺點がある。(未完)