

セメントの化學的抵抗性について〔七〕

西川榮三

硫酸の水に対する溶解度下の如し。

溫 度 °C	($\text{Co}(\text{OH})_2$) g/100g H_2O	第 四 表 溫 度	第六表 溫 度	溶 解 度
0	3.54	40	40	21.15
10	5.55	50	50	31.53
20	8.78	60	60	45.55
25	11.36	70	70	63.82
30	13.77			

硫酸鹽類としては次の如きものが知られて居る。

カ リ 鹽	硫酸 カ リ	$\text{C}_2\text{O}_4 \text{ K}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	水に溶解す。
C_2O_4	$\text{HK}, \text{H}_2\text{O}$		前者より溶解度少し。
C_2O_4	$\text{HK}, \text{C}_2\text{O}_4 \text{ H}_2, 2\text{H}_2\text{O}$		

ナトリウム鹽

塩酸 ナード

$C_2O_4Na_2$

溶解度 1/36

アンモニウム鹽

塩酸アンモニア

$C_2O_4(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$

溶解度前者より少し
水に溶解

石 灰 鹽 塗 酸 石 灰

C_2O_4Ca

水に不溶解

塗酸石灰は石灰鹽中最も水に不溶解なるものにして、混
凝土の防水に、塗酸の使用せらるゝは、全くこの性質に負
ふものである。

其の結晶は $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ をなし、石灰鹽類及塗酸鹽
類の兩溶液を混合する時は沈澱する。180° C に於て無水
物となり、之を空氣中に放置すれば、再び水分を吸收して
 $C_2O_4CaH_2O$ となる。濃塗酸より沈澱せる塗酸石灰は、
白色粉末にして、極めて微細なる結晶よりなり、殆ど絶對
に不溶解である。この場合は $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ の組成を有
す。冷稀塗酸より沈澱せしめる時は、尙明かに結晶
性を示し、 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 及 $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O$ の混合物
よりなる (Souchoy and Leusen) 逆塗酸或は醋酸の存在

する場合は、其の溶解度に幾分の影響あるも、其の影響は
僅少である。強酸例へば鹽酸、硝酸の如きは、直ちに之を
溶解する。鹽化カリ、鹽化ナトリウム、鹽化アンモニア、
鹽化バリウム、鹽化石灰等の溶液に對しては不溶解である。

苦土類の鹽類熱溶液には溶解する。枸橼酸アルカリ、メタ
塗酸鹽は、塗酸石灰の沈澱を促進する。多くの重金屬鹽類
の溶液によりては(例へば鹽化第二銅、硝酸銀等の如き)塗
酸石灰は分解せられて、重金屬の塗酸鹽及可溶性石灰とな
るを以て、かかる溶液の流れる場所には、塗酸鹽を使用する
も防水の効果を擧げ難かるべし。又塗酸石灰は空氣中に於
て100° C までは不變である。100° C にて乾燥せるもの
は、 $CaC_2O_4H_2O$ のまゝの組成を有す、205° C に至れ

ば結晶水を失ひ、これよりやゝ高き温度に於て、無水物は、はじめて分解して CO (一酸化炭素) 及炭酸石灰となり灰色を呈する。尚加熱を繼續すれば、灰色は消失する。

其の他の複酸化合物次の如し。
 Ba_2, Sr_2 鹽 複酸バリウム、複酸ストロンチウム等は複酸石灰に類似の性質を有するも、幾分水に溶解する。

Mg 鹽 複酸マグネシウムは水に溶解する。
 Cu 鹽 複酸第一銅は $\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の組成を有し水に溶解す。

Fe 鹽 複酸第一鐵 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は水に殆ど不溶解にして熱湯には極めて僅かに溶解す。

上記の如く、複酸鹽類中のものは水に可溶性である。これ等の溶液中に硬化セメント含有混合物 (混凝土、モルタル等) を浸漬すれば、セメントの硬化によりて生じたる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と複酸根と作用して、不溶解性の複酸石灰 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}_2\text{H}_2\text{O}$ を生ずべく、こゝに生じたる複酸石灰は、其

の空隙を充填して、水に對する滲透性を減少すべし。

3. 珪沸化水素酸の作用

Gruner 及 Werther に依れば、珪沸化水素酸鹽が CaCO_3 と作用する時は次の反応を起す。



即セメントの硬化によりて生ずる消石灰は、珪沸化水素酸鹽に依りて、沸化カルシウム (CaF_2) に變ると共に、珪素及金屬元素 (Me) は水酸化物となる。 $\text{Si}(\text{OH})_4$ は水に不溶解なるを以て、 CaF_2 と共にセメント中の空隙を充填す。 $\text{Me}(\text{OH})_2$ は Me の性質により、溶解性の場合もあり、不溶解の場合もある。例へば珪沸化苦土の如きを使用せる場合は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は不溶解なるを以つて、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ と共に殘るも、珪沸化アルカリを使用せる場合は KOH or NaOH は溶解性なるを以つて、水に流し去られる。

珪沸化水素酸鹽は過磷酸石灰肥料工業の副産物として容易に得らるものにして、之をセメントに混合し或は其の

溶液を以つてセメントを混捏し、或は其の溶液中にセメントの水に對する性質を改良せしむる事を得べし。

珪沸化水素酸鹽としては、K, Na, Ca, Zn, Al, Mg 等の鹽類あり、この中 K, Na 等のアルカリ鹽類は水に難溶性なるに反し、Ca, Mg, Zn, Al 等の鹽類は水溶性である。

水に可溶性なる珪沸化水素酸鹽—例へば珪沸化マグネシウム $MgSiF_6$ の如きもの—の溶液をモルタル或は混凝土の表面に塗布するか、或はモルタル、混凝土等をこの液

中に浸漬すれば、其の耐水性を増加するものと言はれて居る。

珪沸化亜鉛或は珪沸化苦土 ($ZnSiF_6$ 或は $MgSiF_6$) の溶液をセメントと混合硬化せしめたる後、之を分析すれば、

第四七表の如く、珪素及亞鉛或は苦土の増加するを見る。即硬化セメント中には、珪沸化水素酸鹽より来る珪酸の存在を知るべく、又同鹽中の金屬元素が其の中に殘留するを明かに知る、又硬化セメント中に弗素の增加する事よりして CaF_2 の存在をも推定しうる。

第四七表 種々の濃度の $ZnSiF_6$ 或は $MgSiF_6$ 溶液を以つて處理せるセメントの分析

セメント %	15% 水に於ける 混捏せるもの		15% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$		3% $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$		5% $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$		5% $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO_2	20,53	17,56	21,88	2,046	23,44	22,06	25,12	24,01		
Al_2O_3 Fe_2O_3	9,79	9,09	9,10	9,72	9,20	9,08	8,33	8,24		
CaO	62,93	51,94	48,24	47,68	44,51	45,49	38,47	38,34		
遊離 CaO	3,6	—	—	—	—	—	—	—		
MgO	1,14	0,84	0,95	4,00	0,96	4,66	0,92	5,36		

ZnO	—	—	2.63	—	3.72	—	5.01	—
SO ₃	1.07	0.16	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	0.80	20.63	17.09	17.32	14.04	15.00	14.20	16.60
CO ₂	3.70	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	2.02	2.99	7.25	6.45	13.40	11.85
—OF ₂	—	—	0.89	1.69	3.10	2.71	5.61	4.99
計	99.96	100.22	100.04	100.42	99.82	100.03	99.84	99.59

尚珪酸化亜鉛 ($ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$) 及珪酸化苦土 ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$) の溶液によりて作製したるモルタルの耐壓強度を見るに次の如し。

第四表 耐 壓 強 度 Kg/cm₂

溶液濃度	ZnSiF ₆ · 6H ₂ O	MgSiF ₆ · 6H ₂ O	7日	28日	7日	28日	7日	28日
水	378	584	378	584				
1/10 モル	390	605	386	598				
1/10 モル	394	544	364	526				
1 モル	223	434	301	336				
凝聚せず								

濃度大に失すれば強度を減少するが、凝聚を妨ぐ。1/20モル程度に於ては強度の増加を見る。

第二十一節 濃青乳剤の混用

混凝土の有害水に侵蝕せらるゝに當りて、其の混凝土が滲透性の大なるものなる時は其の作用の大なるは當然にして幾多の實驗に照して明かなる事實である。従つて混凝土の空隙を填まるに水の作用を受けがたき微粒子を以つてする時は其の水に對する滲透性を減じ、従つて有害水の作用をも減じることは想像に難からず。

水の作用を受けがたき微粒子として最も普通に得らるゝものは濃青質材料の微粉末であるが、之を現場に於て、混凝土に均等に混合することは、相當に困難多き所とすべく

之を豫めセメントに混合し置くか、或は適當の微粉末に滲青質材料を附着せしめたるものをセメントに混合し置いたるもの用ふるかのいづれかによるべし。然しながらこの方面に關しては次の諸點を考ふる必要がある。

i) セメントに對して如何なる割合に微粉末を混用したる場合に効力が多いか。あまり其の量が大なる時はセメントの凝結、硬化に悪影響あるべし。

ii) 上記の最小限度の混合に於て硬化性が如何様に變化するか。

これ等の點に關しては、あまり知られて居ない。従つて現今所この方法はまだ考慮に止むるに過ぎずして、推奨すべきか否かは不明である。

次に微粉末の代りに滲青質材料を豫め乳剤の形として之を以つて混凝土を混ぜする方法が考へられる。この場合に於て考へなければならぬ事は次の數項である。

- i) 滲青乳剤の混合量の影響
- ii) 乳剤中には乳化剤を含むを以つて、乳化剤がセメント

トの硬化に悪影響を及ぼすものであつてはならない。

iii) セメントと自由に混合しうる様な乳剤を使用しなければならない。現今道路上に使用せらるゝ一般乳剤の如きはセメント中の石灰の作用により Immersion (相の轉換) を起し、結局乳剤を破壊するを以つて、充分な混合が行はれない。

滲青乳剤混合混凝土の滲透性と強度との關係の一例下の如し。

アスファルト乳剤 5, 10, 15, 20 倍液を用ひてセメントの凝結時間の變化を示した。

液の種類	凝結時間	室温	水温	○C	
				始發	終結
清水	2時37分	8.52	16~17		27%
5倍液	2.48	9.21	16~18	"	"
10倍液	2.42	9.18	"	"	"
15倍液	2.39	9.22	"	"	"
20倍液	2.39	9.15	"	"	"

(乳剤中のアスファルト含有量 5%とすれば、セメント

に對し、2.7%，13.5%，0.9%，0.68%となる。

アスファルト乳剤の強度に及ぼす影響—例

1:3 標準砂モルタルに依る材齡 7日、23日 試験の結果によれば、清水、⁵倍液、15倍液、20倍液 の抗張及耐壓強度は大差なく、この場合水セメント比を假りて30%程度とすれば、セメントに對するアスファルトの量は、3.0% 程度迄は大なる悪影響なしと見て可しい。

4 週間後の滲透性試験の結果を見るに、1気壓、2気壓に於ては、20倍液によるモルタルは全く不滲透性である。

上記の一例を以つてしては、瀝青乳剤の全般に亘りて結論を下すことはもとより不當であるが、稀薄液とする時は防水的効果あると共に其の凝結効果等に對して悪影響を認

めず。これが有害水に對する抵抗性につきては、上記の例にては全然不明である。この方面に關しては今後研究すべき餘地を多分にのこして居るものと思ふ。

Otto Lange に依れば樹脂乳剤及瀝青乳剤は不滲透性モルタルの調製に役立つものとせられ、Wunner に依る瀝青乳剤は粘土の乳濁液 (10:35) 及アスファルト (25) スチアリンビツチアル (時として之に醸油、セレシン、ゴム溶液) 等よりなり、90° C に於て生成せられる。又3~5% の植物油或は動物油に依つて熔融アスファルトを乳化し、又強酸或は酸化剤にて酸化し、こゝに得たる瀝青質物質をアルカリ溶液を以つて乳化することによりて乳剤が得られると言ふ。かゝる乳剤の効力については明かでない。

(未完)