



## 土木工事用セメントの化學的考察 (三)

西 川 榮 三

有害水ことに硫酸鹽含有水に對するセメントの作用及其の對策等に關しては前號記載の如く、諸種の進歩が認められるが、セメントを他の方面より見る時は、堰堤工事等に於て必要とせらる、Mass Concrete——大量コンクリートに對して如何なるセメントをよしとするか、其の化學的成分との關係如何は興味ある問題である。

### 第四節 大量コンクリート用セメント

大量コンクリートにありては、普通試験による強度以外に尙考へねばならぬ事柄が存在する。即ち、其の發熱作用、容積の變化、コンクリートの耐久性等は其の重大なるものである。而してこれ等の現象は主として、コンクリート中のセメントの性質によりて生ずるもので、従つてセメントの化學的成分、其の粒度、製造方法等と密接な關係に立つもので

あつて、常にセメントの化學的性状に注意することを要するものである。

北米合衆國に於ては、Hoover Dam に使用するセメントに就て種々の研究が行はれて居るが、現今未だ研究の途上でありながら、既に多くの貴重なる結果が得られて居る。

### 發 熱 作 用

大量コンクリートの發熱作用の大なる事は、實地の工事に従事せらるる、技術家の屢經驗せらるる所であるが、結局コンクリートの發熱は、之に使用したセメントが水と作用して凝結硬化する際に發生する化合熱即ち水和熱 (Heat of hydration) に起因することは周知の事實である。

セメントの水和熱は、1. セメントの化學成分、2. 粒度、3. 水セメント比、4. 四周の状況 (溫度) 等によりて支配せらるるものである。Raymond F. Davis; R. W. Garlson; 及び G. E. Troxell の記載する所に依れば、セメントの水和熱は次の如くである。

第六表 ポルトランド・セメントの水和熱

但し Specific surface 1200 cm <sup>2</sup> /g	
水和熱 (calories per gram)	
7 日	28 日
最 大 値	90 日
117	121
最 小 値	39
25	57
平 均 値	91
78	97

第六表に依れば、ポルトランド・セメントの水和熱は、硬化の初期（7日頃迄）に於て、其の大部分を發生するものであるが、其以後に於ても、徐々に發熱作用が繼續せられるものであり、従つてセメントの水和作用は長期に亘りて繼續せられることが分る。又この水和熱はセメントを異にするに従つて其の量を著しく異にし、且つ初期に比較的其の大部分を發生し、其の後の發生量の比較的少きもの、初期に比較的少くして其の後尙多くの水和熱を發生するもの等の種々相があることも分る。

上記の3氏は、種々其の成分を異にするセメントについて、水和熱を測定し、セメントの主要成分たる下記4種の化合物の水和熱發生に對する分擔量を算出して居る。（第七表 参照）

名 稱	化 學 式	略 號
1. 珪酸三石灰	3 CaO, SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
2. 珪酸二石灰	2 CaO, SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
3. アルミ酸三石灰	3 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
4. テトラカルシウムアルミノフェライト	4CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF

セメント中の主要化合物

第七表 ポルトランド・セメント中の主要化合物が水和熱發生に對する分擔割合

但し Specific surface 1200 cm<sup>2</sup>/g のセメントに就て

材 齡	各化合物の 1% が水和熱發生に對する分擔 cal/g			
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
7 日	1.1	0.2	2.4	0.0
28	1.2	0.4	2.3	0.1

90 1.2 0.6 2.2 0.1

註  $O_3S, O_2S, C_3A, C_4AF$  の含有量 a, b, c, d% とすれば、其のセメント

1g の水和熱は次の如くである。

7 日	$1.1a + 0.2b + 2.4c + 0.0d$
28 日	$1.2a + 0.4b + 2.3c + 0.1d$
90 日	$1.2a + 0.6b + 2.2c + 0.1b$

水和熱發生の最大なるものは、アルミ酸三石灰  $O_3A$  にして、初期に於て殆ど其の發生を完了し、之に次ぎては珪酸三石灰  $O_2S$  にして、初期に於て其の大部分の發生をなし、其の後少しく増加するに止る。珪酸二石灰  $O_2S$  は、初期に於て水和熱遙かに少く、其の後徐々に増進するも、90 日迄に於ては、其の量は珪酸三石灰の半分にしかり相當しない。テトラカルシウムアルミノフェライト  $C_4AF$  は水和熱最も少く、其の増進も少い。従つて水和熱少きことを望む場合は、勢アルミ酸三石灰と珪酸三石灰の含有量少きセメントを使用することを要するが、後述する如くこの中アルミ酸三石灰は凝結及初期硬化にあつかりて力あるものではあるが、長期強度には益なく、且つ其の含有量は元來あまり多からざるものであるから、尙之を出来るだけ減少するが得策である。このものをおる程度まで減少せしめても、セメントとして相當に役立つものが得らるゝことは、前號記載のカリクリートに依つて見る事が出来る。珪酸三石灰はポルトランド・セメントの最も主要なる成分をなすもので、アルミ酸三石灰を減少したる後に於て、セメントの初期強度を發生せしむるには、必要欠くべからざるものであり、且つ長期強度に對しても重要な役割を演ずるものであるから、これを全然除いてしまふ譯にはゆかない。換言すれば珪酸三石灰なしでは、ポルトランド・セメントは成立しないと云つても過言でないから、許し



### セメント成分のモルタル及コンクリート耐圧強度に及ぼす影響

7 十	lb/in <sup>2</sup>	280	600	1180	1360	2330	2470	2590	3790
28 日	lb/in <sup>2</sup>	1370	1660	3380	2610	3700	4300	3940	5730
3 月	lb/in <sup>2</sup>	3800	3260	5120	5020	5600	5740	4570	6260

上記4成分がモルタル及コンクリートの耐圧強度に及ぼす影響を見るに、珪酸三石灰 (O<sub>3</sub>S) の量多きものは、硬化の初期に於て強度は大であるが、長期に至りての強度増加は少い。之に反し珪酸二石灰 (O<sub>2</sub>S) に富めるものは、硬化の初期に於ては強度はあまり大でないが、長期に至つて漸次強度の増大するを見る。而してポルトランド・セメント中の O<sub>3</sub>S + O<sub>2</sub>S の量は略一定して居るから、其の一方の多きものは他方の少いものと云ふ事が出来るので、O<sub>3</sub>S の量の大小はセメントの硬化の具合に關して重要な關係がある。

アルミ酸三石灰 O<sub>3</sub>A は 1 日位の初期強度に關係あるもので 7 日以後にはあまり、強度上は寄與する所はない。テトラカルシウム・シノフェライト C<sub>4</sub>AF は、初期に於て幾分強度を低下する傾があるが、長期に至つては其の影響は著しくない。尚其の以後は幾分強度に對して寄與する所すらある。

上記成分外のマグネシア MgO は 5% 位まで強度に對して無關係である。

諸種の成分を有する多くの實驗結果より、上記4成分の強度に對する影響を算出したるものは第九表の如くである。

第九表 セメント中の諸化合物のモルタル強度に及ぼす影響

養生方法	材齡	但し 1200 cm <sup>2</sup> /g Specific Surface を有するセメントについて。
		化合物の各%が耐圧強度に對する分擔 lb/in <sup>2</sup>

日	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
70°F(21°C)				
7 日	+46	-1	+14	-11
28	+76	+12	+21	-57
90	+87	+46	-13	-30
Mass Curing				
7	+73	+9	+3	-52
28	+81	+33	-14	-28
90	+77	+47	-25	-5

但し砂は Hoover Dam Sand.

水セメント比 0.57

配 合 1:3<sup>1</sup>/<sub>4</sub>

註	C <sub>3</sub> S %	C <sub>2</sub> S %	C <sub>3</sub> A %	C <sub>4</sub> AF %	7 日 Strength	28 月	3 月
	a %	b %	c %	d %			
	1 %	1 %	1 %	1 %			
	Contribution						
	x <sub>7</sub>	y <sub>7</sub>	z <sub>7</sub>	w <sub>7</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>28</sub>	S <sub>90</sub>
	t <sub>7</sub> /w <sub>7</sub> <sup>2</sup>	"	"	"	lb / in <sup>2</sup>		
	x <sub>28</sub>	y <sub>28</sub>	z <sub>28</sub>	w <sub>28</sub>			
	x <sub>90</sub>	y <sub>90</sub>	z <sub>90</sub>	w <sub>90</sub>			

とすれば

$$ax_7 + by_7 + cz_7 + dw_7 = S_7$$

$$ax_{28} + by_{28} + cz_{28} + dw_{28} = S_{28}$$

$$ax_{90} + by_{90} + cz_{90} + dw_{90} = S_{90}$$

となる

但し砂は *Hoover Dams and*

水セメント比

0.57

註 配合

1.3<sup>1</sup>/<sub>4</sub>

上記の數値は 1:3<sup>1</sup>/<sub>4</sub> モルタルに對するものであるが、4種の化合物が、如何なる程度にセメント硬化物に影響を及ぼすかについて大凡の概念を得る事が出来る。セメントの耐久性の上より見てアルミ酸三石灰は、よき影響を及ぼさない。セメントの水和作用はセメント各粒子の表面に於て起る化學作用なるを以て、粒子が微細なる程表面積は大となり、化學作用は激甚となり、水和熱の量も増加する事は疑を容れない。

又セメントの水和作用はセメントと水との化學作用なるを以て、其のいつれの成分でも欠如する時は完全に起り得ず従つて水和熱の發生量にも影響して來る事は考へ得らるる所である。水量と水和熱との關係は、水分不足なる間は、水セメント比 0.01 の増加に對して、0.3 *cal/g* (7日) 及 0.4 *cal/g* (28日) 位の増加がある。

セメントとしては、水和熱の發生少く、強度の大なるものを得らるれば最も理想的であるが、この關係を表すに強度一水和熱比なるものが考へられる。Mass Concrete 用としてはこの大なるものがよい。

上記 水和熱及強度に對する化學成分の影響を結合して考ふれば、強度一水和熱に及ぼす化學成分の影響を知ることが出来る。

アルミ酸三石灰  $C_3A$  の増加は、強度一水和熱比を小とし、テトラカルシウムアルミノフェライトは、この比率を減少することは少い。

珪酸三石灰  $O_3S$  及珪酸二石灰  $O_2S$  は之に反してこの比率を増大するもので、其の増加の割合は、28日以後に於ては、



1 %	O <sub>2</sub> S	+0.65
1 %	O <sub>2</sub> S	+0.75

である。

#### 四周の状況——温度の影響

セメントの水和作用は、セメントと水との化学反応であるから、一般化学反応の原則に従ひ、温度の影響を受けることは當然であり、従つて其の水和熱及強度は、水和作用の行はるゝ時の温度の支配を受ける。

マスキュアリンクに於ては、28日迄は、普通養生 70°F に於けるよりも強度は大である。3月に於ては殆ど兩者相等しい。

挂酸二石灰を多量に含むセメントに於ては、いつれの材齢に於ても、マスキュアリンクの方が強大である。大體に於て次のことが言へる。

1. 3ヶ月迄は 70°F (21°C) 養生は 40°F (4°C); 或は 110°C (49°C) 養生よりも強度大、水和熱大、強度—水和熱比大である。然しながら、低温養生のものは、70°F 養生のものより終局の強度は大であるか、之に等しい。

2. 3ヶ月迄低温よりのマスキュアリンクのは幾分、水和熱大であり、又常温よりマスキュアリンクを行ひたるものは、44°F 或は 102°F より出立してマスキュアリンクを行ひたるものに比し強度は大である。併しなから低温より出發せるものは、終局に於て、常温より出發せるものに比して、強度は大であるか、之に等しい。

上記諸種の實驗より、下されたる暫定的結論は、種々の點で有意義のものであるから、其の重要な點を抄譯すれば次

の如くである。

1. セメントの化學的成分は、水和熱發生に重要な關係がある。(第七表参照)
2. アルミ酸三石灰  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は水和熱の發生最も多く且つ其の大部分は硬化の初期に發生せられる。
3. 珪酸三石灰  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  はアルミ酸三石灰に次ぎ水和熱發生が大であり、其の發生は第二期に於て主として行はれる。
4. 珪酸二石灰  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  及テトラカルシウムアルミノフェライト  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}_2\text{O}_3$  は水和熱の發生は遙に少く、且つその發生は一時的に行はれず、長期間に徐々に行はれる。
5. 灼熱減量多きものは、水和熱の發生が少い。1% の灼減は  $6\text{ cal/g}$  の水和熱の減少に相當する。
6. セメントの粒度が微細なる程、水和熱發生量は大である。通常セメントに於て、Specific surface  $100\text{ cm}^2/\text{g}$  の相違はオスキユアリンクに於て、28 日の水和熱  $2\text{ cal/g}$  の増減に相當する。
7. 水セメント比の増加は、水和熱を増加する。併し水和熱増加百分率は、水セメント比増加百分率の  $1/5$  である。
8. 養生法。水セメント比が等しい場合には、セメント一定量の水和熱發生量は、コンクリート中のセメント配合割合に無關係であり、結局純セメント湖状態のそれと同様である。
9. 強度—水和熱比は、或る意味に於てセメントの能率を示すものとする事が出来るが、粒度微細なる程大であり、アルミ酸三石灰少き程大である。材齢のすすみたる後に於ては、珪酸二石灰の量多き程大である。
10. コンクリート強度は、セメントの化學成分に支配せられる。

11. 珪酸三石灰  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  はモルタル及コンクリートの初期強度も最も重大なる關係をもつて居る。
12. 珪酸二石灰  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は1週以後の強度の増進に重要な役割を演ずる。
13. マスキュアリソクに於ては、珪酸三石灰に富めるセメントは28日以後強度の増進は少い。之に反して珪酸二石灰に富めるセメントは28日以後の強度の増進が著しい。
14. この兩者を等重量に於て、比較すれば終局の強度に對しては、殆ど同様の貢獻をなす。
15. セメントが微細なる程、初期に於ても、長期に於ても、強度は大である。強度の増加は略 Specifios Surface の増加に比例する。

上記研究の結果によりて明瞭なる如く、セメントの水和熱發生量はセメントの成分によつて著しく異なる。コンクリート・ダムの築造に當り、大量コンクリートの冷却によつて生ずる内部應力を少くせんが爲には、水和熱發生量の少きセメントを使用するの外ない。

Hoover and Pine Canyon Dams に於て用ゐられたセメントに對する規格は、今後この種のコンクリート工事を行ふもの好参考となりうるであらう。Hoover Dam に於ては3月間に3,500,000 *cu yd*, Pine Canyon Dam に於ては、450,000 *cu yd* のコンクリートを施工する必要があり、マスキュアリソクとして適當のセメントを必要とするものであつた。

(未完 8.9.19)