



# 土木工事用各種セメントの耐水耐鹹性に 關する調査及び比較試験 (一)

福 島 彌 六  
川 畑 健 雄

**緒言** 近來道路、堰堤、水道及びコンクリート橋梁等の土木工事の發達に伴ひその主體なるコンクリートに用ふるセメントに關する研究が盛になり、其工事或は築造物に用ふるセメントに就て調査試験をなし最も之れに適應せるセメントを使用する様になつた。従來は、セメントは所謂萬能セメント (Universal cement) にして其名の如き同じ型のセメントを以て總ての土木工事に使用されて居たが、近來はセメントの特殊化が唱へられる様になり所謂セメントの特殊化傾向を生ずるに至つた。此れは先ず獨逸及び瑞典に於いて發祥し、數年來米國に渡つて著しく發達し、米國は此方面の研究團

體を綜合して綜合研究を行ひ、同様に之れを實際の道路、堰堤、水道及び大橋梁工事等に應用し試驗室に於ける試験と現場に於ける試験とを密接に相關連せしめその成果は刮目すべきものがある。

斯くて、セメントは近代に至つて特殊化され、その工事の各用途に適應する特殊セメント (Special cement) が發達した。次に其種別としては大體次の4種である。

1. 建築用或は鐵筋コンクリート構造物用セメント  
早強セメント (高熱セメント)
2. 道路用セメント早強性及び收縮の極めて少なるセメント
3. 堰堤工事の大塊コンクリート用セメント  
低熱ポルトランドセメント及び高硅酸鹽混合セメント
4. 耐蝕性或は耐鹼性セメント  
低礬土ポルトランドセメント及び高酸化鐵或はソルゾラン・セメントである。

茲では、此最後にあげた耐蝕或は耐鹼性セメントに就て調査及び最近當所のセメント試験室で實施した研究事項の一端に就て論述する。

本文は、第一部及び第二部に分け、第一部は此種セメントの試験研究に關する調査事項の概要を述べ、第二部は最近土木試験所にて行ひ、目下繼續中の各種セメントの耐蝕性比較試験の内試験の完了したものの一端に就て論述した。

## 第一部 最近各國試驗所にて行ひたる耐鹹性セメントに關する研究試驗調査

### 〔1〕 各種セメントの各種侵蝕性水に對する Otto Graf 氏の耐久性比較試驗 (獨逸)

(Versuche über den Einfluss verschiedener Zemente auf die Widerstandsfähigkeit des Betons in angreifenden Wässern 1934)。

此試験は種々のセメントを使用して作つたセメント・モルタル供試體を各種のセメント或はコンクリート侵蝕性水溶液中に2ヶ年以上浸漬して、供試體の侵蝕の程度を侵蝕に伴ふ外貌上の變化(表面の侵蝕、龜裂及びセメントパチルスの生成、崩壊等)及び彎曲強度並に壓縮強度の減少を測定して供試體の耐久性を比較試験したものである。

〔1〕 使用したセメントは次の12種である。

ポルトランド・セメント	5種(普通ポルトランド・セメント4種、高級ポルトランド・セメント1種)
高爐セメント	3種
礬土セメント	2種
混合セメント	2種(頁岩灰混合セメント1種、トラス混合セメント1種)

此種のセメントに性質の一定した河砂を混じり、 $w/o$ 比=0.85にして1:5-セメント・モルタル供試體を作つた。供試體の大きさは  $10 \times 10 \times 56$  ㎝の角礫である。

此供試體は7日間濕潤状態にて養生し次に7日間空氣養生をした後、次の侵蝕性水溶液中に其約1/3を浸漬して耐久

性を試験した。

〔2〕 侵蝕性水溶液の種類

- a. 0.9%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液 (水道水に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.9% を溶解して作ったもの)
  - b. 2.1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液
  - c. 2.4%  $\text{MgSO}_4$  溶液
  - d. 人造海水 (水道水 + 2.73%  $\text{NaCl}$  + 0.34%  $\text{MgCl}_2$  + 0.24%  $\text{MgSO}_4$  + 0.13%  $\text{CaSO}_4$ )  
Hofmann 氏に依ると獨逸北海の海水の成分は、  
2.73%  $\text{NaCl}$ ; 0.31%  $\text{MgCl}_2$ ; 0.23%  $\text{MgSO}_4$ ; 0.14%  $\text{CaSO}_4$ ; 0.07%  $\text{KCl}$   
の成分を有するものである。
  - e. 5.0%  $\text{NaCl}$  溶液
  - f. 鑛泉 (Stuttgart-Berg 鑛泉)
  - g. 蒸留水
  - h. 水道水 (Stuttgart)
- 以上の8種である。

試験の方法は先ず供試験の侵蝕による外觀の變化、重量の減少及び及び強度の減少を觀察並に測定する事により行ひ、殊に強度は上記の鹽類溶液に浸漬した供試験の部分と浸漬せざる部分とに就て彎曲強度と壓縮強度とを測定し、一方單に

水中に浸漬した供試體の強度との比率を求めて之によつて強度の比較を行つた。

次に斯の如き2ヶ年間に亘る強度比較試験より見た耐久性に關する結論を述べる。

### 〔3〕 強度比較試験結果より見たる結論

(a) 0.9 及び 2.1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液の場合

0.9% 溶液の方が 2.1% 溶液より少しく侵蝕作用が弱いが然し潦明した程度の差別は認められない。即ち此程度の濃度の溶液に就ては一般に侵蝕作用にあまり強弱の差がない。

#### 1. ポルトランド・セメント供試體

此2ヶ年間に供試體に相當の龜裂が生じ表面の剝脱が著しく、形態の崩れたものがある。一般に供試體は侵蝕を著しく受けて軟弱化した事が認められる。

供試體の強度は此期間中に全く崩壊して強度試験を行ひ得ざるものが多くあつた。然しその内で比較的耐久性が強い少數のものに就ては、水中浸漬のものに比較して彎曲強度は餘り變化を見なかつたが壓縮強度が著しく減少した。

一般に侵蝕は供試體の水平面と接して居る部分に最も著しく認められ、水平面上の部分にして毛細作用に依つて溶液を著しく吸収したものは供試體が脆化して長期日の耐久性が失はれて居る。

普通のポルトランド・セメントに於ては斯の如き侵蝕性と其水硬率、珪酸率、石灰及び礬土含量、更にクリンカー中の礬土酸三石灰、珪酸三石灰等のセメント成分との間に簡易なる關係は見出し得なかつた。

#### 2. 高爐セメント供試體

高爐セメント供試體がポルトランド・セメントのものに比較して特に耐久性が良いと云ふ事は此試験に於ては見へて居ない。

### 3. 礮土セメント供試體

此試験期間中に供試體が全部崩壊した。崩壊した箇所は水中に浸漬せる部分より水面上の部分に特に甚しく、強度は全く測定し得なかつた。一般に礮土セメント供試體は前の2者に比して毛細作用による溶液の吸収が烈しく従つて水面上の部分が著しく崩壊した事は特に注目すべきものである。

### 4. 混合セメント供試體

此ものには頁岩灰混合セメント及びトラス混合セメントの2種類を使用した。

一般に侵蝕に對して耐久性が良好で彎曲強度はトラス混合セメントが良く壓縮強度が強い。一般に此セメント供試體は耐久性が良く長期の強度が強いことも認められる。

### (b) 24% $MgSO_4$ 溶液中に浸漬の場合

#### 1. ポルトランド・セメント供試體

侵蝕の程度は一般に 2.1%  $Na_2SO_4$  溶液の場合と略同様である。

その内1種のみは試験期間中に崩壊せず強度の測定をなし得たが残りの4種は溶液中の部分が崩壊して強度の測定をなし得なかつた。

### 2. 高爐セメント供試體

2.1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浸漬の場合と少しく異り此期間中に崩壊した供試體は一つもなく強度も壓縮強度が著しく減少した  
が最後まで保たれて居る。

3. 礬土セメント供試體

供試體は水平面に接觸せる部分が甚だしく侵蝕され或ものは此部分で崩壊し又或ものは此部分の強度が減少して居る。

一般に 2.4%  $\text{MgSO}_4$  溶液の場合には 2.1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液の場合より侵蝕の程度が弱い。

4. 混合セメント供試體

2ヶ年後には龜裂及び表面が剝離する程度の侵蝕をうけたが崩壊はしない。

彎曲強度が著しく減少したが壓縮強度は水面上の部分だけが少しく減少した程度である。

(o) 海水中に浸漬の場合

1. ポルトランド・セメント供試體

表面の剝脱及び小龜裂の發生を認めたと彎曲強度及び壓縮強度は2ヶ年後に於ても餘り變化がなく満足すべき強度を保  
つて居る。

此期間中に崩壊を起したものは無い。

2. 高爐セメント供試體

表面の侵蝕の程度はポルトランド・セメントの場合と同様にして2ヶ年後に於ても充分なる強度を保つて居る。崩壊し  
たものは無い。

### 3. 礬土セメント供試體

供試體の中部及び海水中に浸漬せざる上部に著しい崩壊を生じ供試體は強度試験に使用する事が出来なかつた。従つて此のものは試験期間中に著しく強度が減少したものと考へられるものである。

(d) 5.0% NaCl 溶液中に浸漬の場合

#### 1. ボルトランド・セメント供試體

侵蝕の形跡が殆んどなく2ヶ年後強度の減少を認めない。崩壊せるものなし。

#### 2. 高爐セメント供試體

表面が少しく剝脱されたが2ヶ年後の彎曲及び壓縮強度には何等の影響を認められない。

#### 3. 礬土セメント供試體

供試體の中部及び上部が著しく侵されて崩壊した。強度は此期間に殆んど失はれた。此状態は海水中に於ける場合と略同様なるものである。

(e) 鏡水 (Stuttgart) 中に浸漬の場合

此場合には礬土セメントの或ものに少しく侵蝕が認められたが、一般にボルトランド・セメント、高爐セメント及び礬土セメントに於ては彎曲強度の減少が無い。

然し混合セメントに於ては彎曲強度が少しく減少した。

一般に壓縮強度には其影響が認められず此期間中に崩壊したものは無い。



(f) 蒸溜水及び水道水中に浸漬の場合

礬土セメント供試體が僅に冑されたがポルトランド・セメント及び高礬セメントの供試體には侵蝕の形跡がない。強度は礬土セメント供試體のみが少しく減少したに過ぎない。

### 〔II〕セメントの硫酸曹達溶液の侵蝕性に對する抵抗力に就て (米國)

(Resistance of Cement to the Corrosive Action of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Solutions. L. H. Tuthill, J. A. Concrete Inst Vol 8 No. 2, 83, 1937)

此は米國コロラド河水道工事に際して此地方の土壤及び地下水に著しく硫酸鹽を含有しコンクリート管が侵蝕せられたるを以て之に使用するセメントの品質を規定する必要から各種セメントより作つたセメント・モルタル及びコンクリート供試體の硫酸鹽溶液に對する抵抗力を數年に亘つて試験したものである。

此の地下水は約1.0% 硫酸曹達溶液に相當する程度の硫酸鹽を含有するものにして此の試験に依つて解決すべき3個の問題がある。

即ち、問一 斯の如き状態の場合、通常的一般市販ポルトランド・セメントを使用して築造したコンクリート構造物が數世記の間安全なりと信じ得るか？

問一 2 セメントの硫酸鹽の侵蝕作用に對する抵抗力を強化すべき何か有效な防禦工作があるか？

問一 3 斯の如き濃度の硫酸鹽を含有する地下水に對して永久的な抵抗力を最も安全に與へる爲めにはセメントの成分

を如何に變すべきか？ である。

### 〔1〕 10% 硫酸普通溶液中の浸漬試験

此れにはセメント：オツクワ河砂：1：3 モルタル（ $w/o=0.90$  容量）及びセメント：サンガブリエル河砂：1：3  
モルタル・フリクト（ $w/o=0.95$  容量）の試験體を作り之を 1.0% 硫酸普通液中約 2~8 $\frac{1}{2}$  年間に浸漬して侵蝕の程度を  
比較した。

此結果は溶液が餘り稀薄であつた爲め其結果を比判するに足るべき成績を得る事が出来なかつた。然し普通の市販ポルトランド・セメントでは此程度の硫酸鹽溶液に充分抵抗すべき能力がない事を確かめた。

同時に更に濃厚な溶液（10% 程度）を使用し實驗室的侵蝕促進試験を比較的短期日（ $\frac{1}{2}$  1 年間）にしてその成績を比較する様な人工促進試験の必要性を認めたのである。

### 〔2〕 10.0% 硫酸普通溶液による促進試験

此に使用したセメントは普通セメント、ポールダー・ダム用セメント、早強セメント、低禁土酸三石灰セメント、混合セメント類を使用した。

此等のセメントより 2×4吋-1:3 モルタル供試體（圓筒）を作り、之を溫度 160°F に保つた 10.0% 溶液中に浸漬し同時に他のものは同溫度の水中に浸けその各を 3ヶ月、6ヶ月、1年、2年後に壓縮強度を測定して強度の減少を百分率にて表し、之により侵蝕の程度を供試體の強度減少より比較したものである。

次に此試験より得たる結果は次の通りである。

1. 10.0% 溶液による促進試験を前の 1.0% 溶液の場合と比較すると其結果に於て何らの變即が認められなく一致した結果を得た。

斯る場合に於けるセメントの抵抗性は主に礬土酸三石灰 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) の含量の多寡に關係する。

2. 各種のセメントの中で低礬土セメントが特に抵抗性が強大である。

此の内でも低  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、低  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  のものは著しく強く其セメント・クリンカーの成分は次のものである。即ち

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の含量が特に小.....	2%
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の含量が比較的 <small>に</small> 小.....	9%
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .....	53%
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .....	30%

3. 早強セメント及び普通ポルトランド・セメントは最も抵抗性が弱く、火山灰混合セメント及び低熱セメントが略中位を占め、ボールダー・ダム用低熱セメント低礬土高硅酸混合セメント及び特殊低礬土ポルトランド・セメント等が最も秀れた抵抗性を有して居る。

4. セメントの斯る有害鹽類に對する抵抗性は其クリンカー化合物中上記の  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が直接關係する以外に  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  も相當の影響を興へるものと考へられる。

5. 多數の試験結果より而して硫酸鹽抵抗性セメントとしては次の成分範圍のものなるを要す。即ち、

$C_3A$   $\leq 4\%$

$C_3A + C_3AF$   $\leq 12\%$

$C_3S$   $\leq 50\%$

$C_2S$   $\leq 30\%$

粉末度 比表面積  $\geq 2000$   $cm^2/gr$

7日引張強さ  $\geq 250$   $kg/in^2$

(標準ゾリケット)

〔Ⅱ〕 硫酸苦土溶液に對するセメントの抵抗性に就て (獨逸)

(Versuche über die Widerstandsfähigkeit von Portlandzementen in Magnesiumsulfatlösung. G. Haegermann, Zement 14, 1937)

此試験はセメントの成分を種々に變じ、焼成溫度を異にして種々のセメントを實驗室的に試験し之よりセメント・モルタル供試體を造り硫酸苦土溶液 (10%) 中に浸漬して化學的抵抗性を比較したものである。

此に使用したセメントは種々に成分を變へたポルトランド・セメントのみを使用したもので混合セメントは使用してない。



a. 28 日間水中養生 2 年間漆液浸漬後	364	394	261	459	406	360	267	290
b. 下半部分(液中)	500	320	130	75	0	0	0	0
c. 上半部分(空中)	390	465	330	530	340	330	350	
b/a	1.37	0.81	0.69	0.16	0	0	0	0

此試験結果より一般に此種のセメント・モルタルの供試體の化學的抵抗力は鐵率 ( $Al_2O_3/Fe_2O_3$ ) の減少に従つて増加する事が認められ且つ試料 No. 7 は燒成温度が低く所謂焼けが不充分なる爲め遊離石灰が多く抵抗力が弱く現れて居る。

### (I) 化學的抵抗力比較試驗 B

此場合に原料としては泥土、白堊及び粘土を使用し燒成温度は  $1450^{\circ}C$  で  $\frac{1}{2}$  時間燒成しその生成したセメントの鐵率 ( $Al_2O_3/Fe_2O_3$ ) = 0.64 ~ 4.23 の範圍に亘る様に 7 種類のセメントを試製した。

鐵率 = 0.64 は特にセリツト部分 ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) の多い特殊のセメントと考へられ又鐵率 = 4.23 のものは高礬土ポルトランド・セメントと見做し得るものである。此等のセメントを使用して作つたセメント・モルタル供試體を前と同様に硫酸苦土溶液中に浸漬して 1 年後に強度を試験した。

此場合のセメントの化學成分及び 1 年間浸漬後の強度の變化は次の表の通りである。

供試體 No.	1	2	3	4	5	6	7
成分及び強度							
$SiO_2$	20.9	22.1	22.5	22.9	23.1	22.2	21.0

$Al_2O_3$	5.1	5.4	5.5	5.6	5.6	5.6	7.3	9.3
$Fe_2O_3$	8.0	4.8	3.9	3.1	2.3	2.2	2.2	2.1
CaO	64.4	66.0	66.4	66.8	67.2	66.2	66.2	66.0
$Al_2O_3/Fe_2O_3$	0.64	1.13	1.41	1.81	2.43	3.32	4.23	4.23
遊離 CaO	0.5	0	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.7
	↓							↓
	低							高
	ボル							ボル
	ト							ト
	ラ							ラ
	ン							ン
	ド							ド
	土							土

壓縮強度 $kg/cm^2$								
a.	28日間水中養生	454	489	479	480	380	313	282
1年間溶液浸漬後								
b.	下半部分 (液中)	700	685	710	715	470	160	100
c.	上半部分 (空中)	525	495	515	480	410	390	380
b/a		1.54	1.46	1.48	1.49	1.24	0.51	0.35

此試験結果も試験Aの場合と同様なる事實が認められてゐる。

(II) 化學的抵抗性比較試験 C

此場合はセメントの原料として貝殻の石灰及び粘土を使用してセメントを試験した。珪酸は試験Bの場合より約2%程少くし、礬土及び鐵の割合は略同様にした。セメントの成分及び前と同様に試験した強度の變化は次表の通りである。

成分及び強度	供試體 No.						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	19.1	20.2	20.6	20.9	21.1	20.0	19.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	5.4	5.5	5.6	5.6	7.6	9.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	4.9	4.0	3.1	2.5	2.4	2.3
CaO	64.9	66.4	66.9	67.3	67.6	66.9	66.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	1.10	1.37	1.81	2.24	3.17	4.04
遊離 CaO	1.4	0.5	0.5	0.9	1.3	1.4	1.4
壓縮強度 kg/cm <sup>2</sup>							
a. 28日間水中養生	475	534	570	561	485	361	~ 89
1年間浸漬後							
b. 下半部分 (液中)	680	780	750	560	430	300	160
c. 上半部分 (空中)	495	500	490	500	500	400	350
b/a	1.43	1.46	1.52	1.00	0.91	0.83	0.55

### 〔Ⅳ〕 結 論

1. 試験 A に於て化学成分が同一なるセメントの内、焼成温度の低い (1350°C) セメント No. 7 は焼成温度が高く



(1450°C) 焼けが完全であるセメント (No. 2) に比較して化学抵抗性が弱い。

一般にセメントの焼成温度及び焼成時間がセメントの化学的抵抗性に著しい影響を及ぼす。焼けの不完全なセメントは一般に游離石灰の含量が大である。

2. 酸化鉄の含量を適當に増加する事はセメントの化学的抵抗性を増加する。

3. ポルトランド・セメントに於ては  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等を不當に増加すると抵抗性は低下する。CaO の量は必ずしも直接的の關係があるのでなく之を増加すると焼成が困難となる爲め抵抗性が減殺される。

石灰及び珪酸の割合は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.6 \sim 2.3$  の程度が最も宜しい。

4. 上記の試験及び Bogue, Lerch, Taylor 及び Tuthill 氏等の此に關する試験結果を斟酌して硫酸鹽に對して抵抗性の強いポルトランド・セメントの成分範圍を考へると次の通りになる。即ち

$$(1) \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.0 \sim 7\%$$

$$(2) \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.0 \sim 1.3$$

$$(3) \text{CaO} / \text{SiO}_2 = 2.6 \sim 2.3 \quad \text{但し珪酸と化合する石灰量 (CaO) は } \text{CaO} = \text{CaO}(\text{全量}) - (1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

より求む。

$$(4) \text{MgO} \quad \text{少量}$$

$$(5) \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad \text{必要量}$$

尙鐵率に就て永井氏の所説によると本邦のポルトランド・セメントに就ては  $Al_2O_3/Fe_2O_3 \leq 1.0$  程度のものが良い  
 更にかゝるポルトランド・セメントのクランカー成分の1例を示すと次の通りである。

例	$SiO_2$	23%	
	$Al_2O_3$	5%	} 9%
	$Fe_2O_3$	4%	
	$CaO$	66%	
	$MgO + Alkali$	2%	
	$Al_2O_3/Fe_2O_3$	$= 1.25$	
	$CaO/SiO_2$	$= 2.5$	