

論 說 報 告

土木學會誌 第十卷第六號 大正十三年十二月

變態急結性ポートルランド・セメントに就て

内務技手兼大藏技手 石母田 才次郎

内 容 梗 概

曩に大藏省臨時建築部神戸支部に於て同港海陸聯絡設備工事、最近には内務省神戸土木出張所に於て同港修築工事に使用せるセメントの内偶々購入の當時に在りては成規の試験に合格し何等の異常なきものと雖も若干時日を經過するか、又は火山灰を配合して使用するとき急結性を呈し實用に堪へざるものあるを發見せり、斯の如きセメントを假に變態セメントと稱す、本編は其真相を調査考覈したる結果を記述せるものにして其變態の狀況、強度、物理的試験、化學的試験等の成績を擧げ其原因を結局セメント製造に當り礬土含有量多き原料を使用せるに在りと斷定し最後に其鑑識法を明にせり、因に本編は學術上の参考に資せんとするの誠意を以て執筆したるものにしてセメント供給會社は本名を擧げず假に甲乙と稱せり、前者は關東後者は關西に於ける大會社にして變態セメントを發見したるは實に甲會社製品のみに限らるゝなり。

目 次

	頁
緒 言	2
第一節 變態急結性セメントの資質	4
一 檢收後に現出する急結性セメントの概要	4
(い) 變態セメント及火山灰の檢收當時の成績	5
(ろ) 方塊製造工場に於ける常態セメントと變態セメントの使用上の比較	5
(は) 變態セメントを使用し大方塊製造狀況比較	6
(に) 變態セメントの耐壓強及其重量	7
第二節 物理的試験	7
一 變態セメントの凝結時間	7
(い) 檢收當時の凝結時間	7
(ろ) 檢收後の凝結時間	7
(は) 風化時日に對する氣溫並濕度に伴ふ凝結時間	8
(に) 變態セメントの室内戶外の風化比較	8
(ほ) 變態セメントの風化時日に對する變化	9
(へ) 變態セメントの水分吸收量比較	10

二 石膏の混入量と凝結時間	10
(い) 石膏混入量の比較	10
(ろ) 變態セメントに石膏を混入したる強度並に硫酸量の比較	11
三 變態セメントに對し各種火山灰の凝結作用に及ぼす差異	11
(い) 各種火山灰の凝結作用に對する比較	11
四 變態セメントの處分方法	12
(い) 再び練返したるもの、凝結時間	13
(ろ) 再び練返したるもの、耐伸強	13
(は) 同一火山灰を配合せる常態セメントと變態セメントとの比較	13
(に) 變態セメントの緩結性となりたる時の耐伸強	14
第三節 化學的試験	14
一 變態セメントに關する化學的試験	14
二 豫備試験	15
(1) 石膏の性質	15
(2) セメント中の遊離石灰と石膏との關係	16
(3) 火山灰と遊離石灰との關係	16
(い) セメント分析表	17
(ろ) 火山灰分析表	18
(は) 變態セメントに含水礬土を混入したる時の凝結時間	19
(に) 常態セメントに含水礬土を混入したるものと唐津火山灰を混入したるものとの凝結比較	19
(4) セメント中の遊離石灰	20
三 本試験	20
(1) 變態セメントに炭酸瓦斯を作用せしめたるもの、凝結狀況	21
(2) 急結變態セメントに石膏、火山灰を混和し炭酸瓦斯を作用せしめたるもの、凝結狀況	21
第四節 結論	23
一 變態セメントの凝固	23
二 變態セメント發見の時季	23
三 變態セメントの使用方法	24
四 變態セメントを1箇年風化したるものと風化せざるものと の1箇年間の耐伸強度比較	25
五 變態セメントの化學的試験方法	25

緒 言

ポルトランド・セメントの購入に當り現今施行せらるゝ試験方法にて異狀

なき成績の下に合格したるセメントの往々にして貯藏中素質急變し、又は急變せざる期間内に於ても、此種セメントに火山灰を配合し水を以て混捏したる混凝土の凝結作用が瞬時にして終結し爲に實際工事に使用し能はざる場合に遭遇することありとは屢々土木建築業者の訴ふる所なり。

曩には大藏省臨時建築部神戸支部に於て海陸聯絡設備工事の初期即明治四十年五月十三日甲セメント合資會社と供給契約に係るポルトランド・セメント 11,200 噸の内明治四十三年二月中納入に屬する分は檢收後倉庫内に貯藏し、同年六月七日に至り之を使用せんとしたるに、内約 800 噸は全然急結性に變化し實地使用に堪へざるものとなりたり、於此之が原因を調査すると共に一面供給者に對し其原因の説明を求めたる處、其答辯に曰く、「之が原因の詳細は知り難きも或は粘土及石灰配合の些少なる差異より來るか、又は急結性に變化せんとする時期にあるセメントが大氣温度の昇騰に促進せられて甚しく急結性に變じたるか二者何れかに基因するものと信ず云々」と答へたるのみにして、之が真相に關しては双方不得要領に歸したるも結局神戸支部に於ては供給者に對し、將來周到なる注意の下に完全なるセメントを納付すべき條件を付し右變化したるセメントの引換納付の協議成立し該問題は一旦落着を告げたるも、之に因り直接供給者の蒙りたる損害は素よりなるも間接には神戸支部に於て代品の檢收に關し、再び多大の試験費と勞力を要したるのみならず工事に於ては齟齬を來し延て工期を遷延せしめたる事實あり、又最近に於ては内務省神戸土木出張所に在りても、大正十一年一月二十七日甲セメント株式會社と供給契約に係るポルトランド・セメント 1,900 噸の内大正十一年四月中納入せる一部は實地使用に際し火山灰を配合することに因りて急結性を呈し、混凝土工作業困難となりたるのみならず其製造せられたる方塊の表面には大小幾多の龜裂を生じ頗る其強度に不安を感じたるを以て供給者より技術員の派遣を求め、該セメントの資質を問ひ訊したるも其原因全然不明にして該品は假令規定の試験に合格したるものなりと雖も實際使用に堪へざるものと認め、供給者に對し内約 300 噸の引換方を交渉せしに幸にして供給者の快諾する所となりて本問題も亦圓滿解決を告ぐるに至りたり。

爾來神戸支部並神戸土木出張所に於ても是等不良セメントの資質に關する原因何れも不明の儘今日迄推移したりと雖も由來セメントの斯かる變化に對しては之が需給兩者に及ぼす利害關係たる決して鮮少にあらざるべきを念ひ、之が真相を

闡明するは嘗に斯界に貢献するのみならず延て帝國産業の進展に資すること尠からざるを稽へ之が原因の調査考覈に志を潜むること既に久し、然りと雖も、著者素より淺學菲才加ふるに職務多端にして専心研究に従事すること能はざるを遺憾としたりしが、頃日漸く其主因と認めらるべきものを發見するに至りたり、元來此種セメントの生成原因たる頗る複雑にして容易に窺知することを得ざるも、其主因として首肯し得らるゝ要點は硅酸少く礬土多き原料を配合したる關係上比較的低温にて燒成を完了したるに因り斯く變化し易きセメントの生成せられたるものゝ如く、又此種セメントが石膏に因り調整せられて常態を保持せる時期に當り之に火山灰を配合することに因りて急結性を顯現するは、火山灰中に含有せる含水礬土がセメント中の遊離、若くは遊離に近き状態にある石灰を吸収し之と化合して結晶すると同時にセメント中の礬土酸石灰をして自由に石膏又は單獨に結晶せしむるに基因するが如きを發見し、亞で其檢定に關し此種セメントの鑑別法を案出せり、乃て茲に秃筆を呵し其詳細を報道し併せて卑見を開陳して識者の高批を仰がんとするものにして、本報告が聊にてもセメント關係者を裨益する所あらば著者の本懷蓋し焉より大なるは莫し。

第一節 變態急結性セメントの資質

一 檢收後に現出する急結性セメントの概要

普通セメントの凝結時間は製造後時日の経過に伴ひ一旦短縮し、夫より経過すれば更に次第に延長するを常とす、然れども時として製造後若干時日を経過するか又は火山灰を配合して使用するときは急劇に短縮して急結性を呈し更に時日の経過するに従ひ漸次延長の傾向を呈するものあり、斯の如きセメントに對し便宜上茲に變態セメントの假名を與へ以下之に準じて記述せんとなす。

セメントの凝結時間は斯の如く製造後の時日に對し不定のものなれども普通のセメントに在りては自ら限度を有し決して極端なる延長短縮をなさざるものとなす、而して此種變態セメントに在りても其外觀に至りては何等特殊の状態を示さざるものなれば其試験の任に當る者は極めて周到なる注意を以て之を豫知すべき要あるを信ずるものなり、今著者が遭遇せし此種變態セメントの數例に關聯して實驗したる結果を列擧せん内務省神戸土木出張所に於て大正十一年四月中納入檢收せし變態甲セメント及之に配合したる澤山火山灰（九州唐津産）の檢收當時資質は次の如し。

(い)變態セメント及火山灰の檢收當時の試檢成績

第一表

種別 項目	比重	粉末程度		凝結時間		膨脹		耐伸強度				モルタル 耐壓強 4週間	化學的成分			
		900孔	4,900孔	始發	終結	龜裂	單純 セメン ト間	モルタル 1週 間	モルタル 4週 間	增加	灼熱減		苦土	硫酸	SO ₃	
試驗規定	3.05 以上	3% 以下	25% 以下	1時間 以上	10時間 以內	歪曲又 は龜裂 なき もの	30冠 以上	10冠 以上	18冠 以上	大なる を要す	140冠 以上	5% 以下	3% 以下	1.5% 以下		
2號	3.09	0.3	10.4	2.55	15.03	異狀なし	49.94	15.62	25.26	9.65	160.65	1.03	1.62	1.14		
3號	3.12	1.0	12.0	1.36	3.00	異狀なし	67.61	18.32	22.29	4.27	140.95	1.57	1.88	1.28		
8號	3.09	0.4	10.4	2.37	4.48	異狀なし	52.09	17.02	25.46	8.44	158.00	1.34	1.52	1.02		

火山灰試驗規定	粉末程度		耐伸強度				化學的成分			
	900孔	4,900孔	配給量		4週間 ニテ8 冠以上	可溶性 硫酸 %以上	石灰 %以下	硫酸 2%SO ₃ 以下	灼熱減 20% 以下	
深山火山灰20號 試驗成績	1.2	22.4	7	3	20	13.45	8.44	0.50	0.18	19.35

該セメント及火山灰(第一表)の納期はセメントに於ては大正十一年四月四日火山灰に於ては同年四月二十七日にしてセメントは約2週間風化せるもの及直に包裝より出せるものと比較せし何れも其結果に於ては同様な成績を認めたり、斯く第一表試験成績の如く毫も異狀を認めざりしを以て同年六月二十四日混凝土工現場に送り配合率容積にてセメント6、火山灰4を以て使用せしに其凝結時間は火山灰混合の爲延長するを常とするに反て俄に急結性を呈し固化を始め且つ固結後混凝土の表面に大小幾多の龜裂を生じたり。

次に内務省神戸土木出張所方塊工場に於ける普通常態に在る甲セメント並に乙セメントと變態甲セメントとの使用狀況を比較せしに次表に示すが如き結果を得たり。

(ろ)方塊製造工場に於ける常態セメント
と變態セメントの使用上の比較

第二表

種別 項目	常態セメント甲乙	變態セメント甲
風化	期間の長短に係らず殆んど差異を認めず	期間の長短に因り成績に變化を來す1週間より2週間の方惡現象を呈し短時日の方可良なり
配合	多くの石張方塊製造に使用し容積配合にて(セメント0.75)及(火山灰2.0)の2種	配合は常態セメントと同じ又少量の火山灰をも配合せず單にセメントのみにて使用せしことありしも此場合には表面の龜裂程度大なりき
混和時間	機械練にて1分乃至3分間	同上但し3分間より2分間の方反て良好なり而して材料の混和が相當の程度に達せば速に混和機より排出せしむる可なり

運搬時間	{ 10秒乃至 1分30秒途中ドロービール運搬車を以てす	同上
型 詰	{ ドロービール運搬車を傾倒するときは混合機より搬出せしむるの泥状にて適當に逃流し全量の3%は練臺上を滑走して模型内にスコップの勞を煩さずして落下す	現場に運搬せしドロービール運搬車の底に凝結を開始し鋼を傾倒するも約30%は固着し之を搖落す爲相應の努力を要するに至りスコップを以て塊を破壊すること毎回なり而して開始より20分間にして1個型詰を終る
水 揚 り	{ 砕詰後水分は全面に浸水する程度を佳良とす	型詰後頂部を均す時水揚り全然なし其後二、三分間にして思ひ出したる如く一、二滴涙状の水揚りあるのみ
模型取外	{ 製造1週間以上経過の場合に方塊に損傷を來すことなし	方塊各隅角破損を生ず又頂面に半月形龜裂無數に生じ側面には鱗片狀の膨脹龜裂を生じ外觀頗る好ましからず
耐壓強度	100と假定せば	實驗の結果80の強度と認む

斯く此變態セメントが其本性を發揮するに當り頗る多量の水分を要求せしを認めれば大正十一年七月五日此變態セメントを以て防波堤築造用の大方塊（5尺×6尺×9尺）製造に對しセメント0.7 火山灰0.3 砂2.0 砂利5.0の配合に依り水量をA, B, Cの3種に區別し1回練り上り才數を12才5分とし（セメント1.75 切込砂利0.75 砂利、砂約等量の混合物0.9 火山灰0.75 砂利5.1）の配合材料を混和機に依り各3分乃至5分間練りを以て各型詰狀況の比較をなしたるに次に示すが如き結果を得たり。

(は) 變態セメントを使用し大方塊製造狀況比較

- (A) 材料の全重量の4%の水量を以て堅練りとなし練り終り後3分間以内に型へ詰込みたるに凝結急激にしてスコップを以て霜柱の立てる土砂を切返すが如き状態となれり、而して型詰後1週間にして模型を解除したるに空隙多く砂利肌露出し且全面に亘り鱗片狀の淺き龜裂を生じたり。
- (B) 水量6%を使用し中間練りとしたるに型詰には多少の硬化を見たるも切返しには大したるの差支なき程度にて詰込後直に模型周圍の手入の爲鐵篋其他適當なる器具を見ひモルタルを肌面に廻さんとすも前回練込みの層既に凝結を來し鐵篋1尺以上の突込みは不可能となれり、又模型解除後天端三四分の沈降を見且つ周圍の表面には鱗片狀の淺き龜裂の生じたるを認めたり。
- (C) 水量7.5%となし軟練りとして型詰をなしたるに練込の都度表面より1尺以下位は前項りと同様スコップを突込むも硬化の爲困難となれり模型解除後は天端約6分位の沈降を見且つ鱗片狀の龜裂現象は前同様なり。

斯くの如く總て天端水分の昇騰を見ず故に天端の仕上げの爲には特にモルタルを使用せしことあり、最後に試験材料に依り強度の實驗をなしたるに次表の如き結果を得たり。

(に)變態セメントの耐壓強及其重量

第三表

驗體の數及番號 方塊	經過 日數	試驗期日	平均耐壓強 封度每平方吋	平均重量 封度每平方呎	摘 要
自 521 至 525	5個 1週間	大正十一年 七月五日	471.56	148.80	供試材料は變態甲セメント11號 にして風化せざるもの、此製作 に要せし水量は6%なり而して 檢體は6吋正立方體にして重量 は立方呎に換算せしもの
自 526 至 530	5個 3週間	同 年 七月十九日	939.45	142.80	
自 531 至 535	5個 1箇月	同 年 七月廿八日	1,068.06	137.60	
自 536 至 540	5個 2ヶ月	同 年 八月廿七日	1,172.18	138.56	

以上記述せしは大正十一年に遭遇せし變態セメントにして之に火山灰を配合したるものは前記の如く俄然急結性を出せし概要を示せるものなれども曩に明治四十三年當港海陸連絡設備工事の初期に經驗せし變態セメントに至りては檢收後倉庫内に貯藏中時日經過の爲火山灰を配合せざるに拘はらず尙ほ前者の如く急結性を呈せしものありたり。

第二節 物理的試驗

一 變態セメントの凝結時間

次表(い)(ろ)に示せる試驗成績は共に變態セメントにして表中(甲)は明治四十三年二月中當港海陸連絡設備工事の當時大藏省臨時建築部神戸支部に納入同三月六日凝結試験の結果及其後六月廿五日風化室に擴散し同七月廿九日4箇所より試料を採取して實驗したるものに係り(乙)表は大正十一年四月四日内務省神戸土出張所に納入同五月八日凝結試験の結果及其後同六月九日倉庫の4箇所より試料を木採取し試験したる結果なり2者變質の經路は同一歩調を示すを以て茲に相對照して参考に資せんとす。

(い)檢收當時の凝結時間

第四表

種別 試驗 項目	(甲)明治四十三年二月納入 室溫 15°C 水量 24%				(乙)大正十一年四月四日納入 室溫 21°C 水量 24%					
	檢體記號	1	2	3	4	檢體記號	1	2	3	4
始發時間	三月六日試験 施行のもの	5.23	5.30	5.20	5.27	五月八日試験 施行のもの	2.55	2.25	2.20	2.37
終結時間		7.28	7.35	7.32	7.30		5.03	4.20	4.45	4.49

(ろ)檢收後の凝結時間

第五表

種別 試驗 項目	(甲)明治四十三年二月納入 室溫 30°C 水量 25.5%				(乙)大正十一年四月四日納入 室溫 24.5°C 水量 25%				
	檢體記號	1	2	3	4	檢體記號	1	2	3

始發時間	七月廿九日試験施行のもの	攪混中開始	時分	時分	時分	六月九日試験施行のもの	時分	時分	時分	時分
			0.08	0.10	0.36		1.24	1.20	1.25	1.21
終結時間			0.25	0.34	1.21		2.42	2.30	2.40	2.37

上の結果は共に此變態セメントが製造の時日経過に伴ひ檢收後貯藏中風化に因り變化したるもの、如く其凝固の速なる實に驚くべきものあり但し又第五表に於ける(乙)の結果は(甲)の結果より比較的緩なるは即製造後の経過時日が(甲)に比し尙其日程淺かりしに因るが如し、且つ前表甲乙に示す變態セメントと同時に檢收せられたる他のセメントは如何なる状態なるやを比較調査せしに前者とは全く異り普通緩結性の状態を維持するを認めたり、而して前表(乙)に示せる變態セメントを以て方塊製造をなすに當り火山灰を配合して使用したる結果は殊に著しく急結性を呈し殆んど作業を中止するの止むなきに至らしめたり、今其原因に付考査するに一般セメントの凝結時間に影響を及ぼすものは粉末の粗細、風化時日の長短、試験に伴ふ温度の高低、石膏の混和等其主たるもの、如し。

- 一 粉末の粗細
- 二 風化時日の長短と試験に伴ふ温度とは便宜併合して結果を表はさん
- 三 石膏を混入すれば急結性を化して緩結性になすことを得れども其効果は一時的なり、但し石膏の品質種類に因り其効果も亦自ら差異あり

(は) 風化時日に對する氣温並湿度に伴ふ凝結時間

前述したる明治四十三年二月納入甲表に示せる變態セメントを同年五月廿五日に供試料として採取し、之を2個の容器に薄く(厚約3寸位)散布し、其1つは室内に安置し他の1つは毎日戸外に於て日光に曝露し、夜間又は雨天の節は室内に取込み毎日双方共2回づゝ切返し凝結時間の程度を測定したるに次の如き結果を得たり。

(に) 變態セメントの室内戸外の風化比較

第六表

風化場所の區別				室 内				戸 外	
風化日數	平 均 温 度	平 均 濕 度	平 均 濕 度	實驗溫度		凝結時間		凝結時間	
				室 温	水 温	始 發 時 間	終 結 時 間	始 發 時 間	終 結 時 間
着手當日	20.4	66.6	66.6	21.0	23.0	0.14	0.29	0.14	0.29
5 日 目	19.8	68.9	68.9	25.5	25.0	0.45	1.40	0.17	0.40
10 日 目	21.5	71.5	71.5	26.0	25.5	0.33	0.55	0.13	0.24
20 日 目	20.9	74.6	74.6	23.0	27.0	0.35	1.17	0.13	0.29

斯く室内と戸外とは著しき相違を生ずるは是れ氣温並に湿度の關係上風化作用

に因り凝結時間に其差異を呈せしこと明瞭なり、此實驗は尙引續き施行する豫定たりしも試料缺乏したる爲遺憾ながら中止せるも、次表に示す實驗を以て其變化の經過を觀たるに其結果は次の如し。

(ほ)變態セメントの風化時日に對する變化

第七表

明治43年に實驗せしもの(第4表甲參照)				大正11年に實驗せしもの(第4表乙參照)				備 要					
試 驗 月 日	平均 氣温	平均 温度	檢體 記號	凝結時間		試 驗 月 日	平均 氣温		平均 温度	檢體 記號	凝結時間		
				始發 時	終結 時						始發 時	終結 時	
43年 7.10	0° 23.5	76.2	1	時分	時分	11年	0°	%	1	時分	時分	明治43年檢收當時 の凝結時間は 始發時 6時03分 終結時 7時48分	
				0.12	0.42	6.9	21.5	65.0		1.24	3.42		
				0.11	0.32	6.10	19.0	53.0		1	1.28		3.45
				0.25	1.07	6.15	23.7	66.1		1	1.31		3.03
8.20	26.7	75.7	1	0.23	0.48	6.19	23.4	65.3	1	0.45	2.15	大正11年檢收當時 の凝結時間は 始發時 2時55分 終結時 5時03分	
				0.27	1.00	6.22	23.6	69.0	1	0.15	0.20		
				0.24	0.54	6.25	23.6	70.7	1	0.32	0.25		
				0.23	0.55	6.27	21.8	51.5	1	0.12	0.17		
9.5	28.4	83.0	1	0.33	1.16	6.29	22.2	56.0	1	0.08	0.11	此實驗に於て水量 は時間の短縮する に従ひ少量づゝ増 加し其極度に達し てより又進行し時 間の延長するに連 れ増加し終に33% 余を要するに至り たり 而して水量に關す る要領は概して普 通の場合より多く して25%乃至32.3 %を要したるなり	
				1.54	3.26	7.4	23.7	56.2	1	0.10	0.13		
				1.57	3.17	7.7	23.9	50.3	1	0.12	0.15		
				2.04	3.22	7.10	24.1	57.1	1	0.16	0.20		
9.20	22.0	82.0	1	2.01	3.21	7.19	25.1	75.1	1	0.14	0.17		
				2.08	3.38	7.24	27.0	74.2	1	0.15	0.26		
				3.23	4.43	8.3	29.1	73.2	1	0.25	0.36		
				1.44	2.59	8.13	29.1	72.1	1	0.33	0.50		
10.5	19.5	79.5	1	1.54	3.14	8.23	28.8	71.1	1	0.54	1.08		
				2.14	3.09	9.15	27.1	76.9	1	0.52	1.08		
				1.21	2.26	10.4	22.8	67.1	1	1.04	1.28		
				1.30	2.35	10.16	18.3	67.0	1	1.40	2.12		
10.20	17.2	74.9	1	1.41	2.87	11.2	17.8	71.6	1	3.47	5.00		
				5.15	8.55	11.29	17.0	71.8	1	3.51	4.31		
				4.36	8.11	12.10	7.6	69.8	1	3.12	3.28		
				4.22	7.57	12年 2.16	4.7	70.8	1	3.35	3.51		
			4	4.37	8.12	5.5	11.3	66.9	1	4.33	5.12		

上の經過を以て推測するとき此種變態セメントの凝結時間は普通セメントと異り納入後倉庫内に於て自然風化の爲或時日を経過せば次第に急結性を呈し、夫れより又漸次緩結性となりたること明なり、何となれば此實驗と同時に倉庫内に於て罐詰と袋詰(ブツク製)の2種を以て此變態セメントの供試品に對し同一實驗をなしたるに其結果は同様な成績を認めたり、然れども唯其變化の程度は風化

したるものに比し包装内に在るを以て其變化甚だ緩慢たるを認めたり。

而して一般普通のセメントに於ても気温の上昇又は湿度の關係と共に稍其時間を短縮するものなれば使用現場に於てセメントが急結性を現はし問題を惹起するは多く大氣の温度高く湿度の多き春夏の候に限らるゝは他の原因の外に季節關係の加味するに外ならざるが如し、次に是等變態セメントが其本性を發揮するに當り如何に其水分を必要とするかを實驗して次の如き結果を得たり。

(ハ)變態セメントの水分吸收量比較

第 八 表

項 目 風化日數	水分吸收量		平均 氣 温 C°	平均 濕 度 %	檢 定 溫 度 C°	常態セメント			變態セメント		
	常態セ メント	變態セ メント				水量 %	始發 時	終結 時	水量 %	始發 時	終結 時
着手當日	0.44	0.60	26.0	65.0	23.0	23.0	3.00	5.24	25.0	3.01	4.39
3 日 目	0.76	0.98	23.3	80.0	27.0	23.0	3.40	6.26	26.0	2.56	4.00
7 日 目	0.83	1.01	27.0	75.5	28.0	23.5	3.38	6.20	28.0	0.32	1.15
10 日 目	0.86	1.10	27.3	77.0	28.0	23.5	3.25	5.58	30.0	0.10	0.53
14 日 目	1.10	1.36	26.7	80.0	27.0	24.0	3.40	6.12	30.0	0.11	0.39
17 日 目	1.18	1.55	27.0	76.5	26.0	24.0	3.16	5.45	28.5	0.11	1.02
21 日 目	1.30	1.61	25.0	77.6	27.0	24.5	3.20	6.50	28.0	0.22	3.23
24 日 目	1.45	1.80	26.0	80.1	27.0	24.5	3.12	5.40	30.0	5.35	10.以上
28 日 目	1.60	1.98	25.0	77.9	25.0	24.5	3.22	5.38	34.0	5.38	10 以上

此實驗は共に倉庫内の或一部を約半坪宛に區分して各其試料を厚約3寸位に均し午前午後と1回づゝ毎日2回攪拌し實驗したる結果にして此變態セメントが其本性を發揮するに當り常態セメントに比し著しく多量の水を要求するを認め得たり、此事實も亦方塊製造現場に於て經驗せるものに一致せり(第二表及A, B, C. 説明參照)

二 石膏の混入量と凝結時間

製造後石膏を混入せざる特殊急結性セメントに對し石膏1%より5%を順次各別に混和して其効果程度を比較測定せし結果は次の如し

(イ)石膏混入量の比較

第 九 表

室 温 C°	水 量 %	石膏の 混入量	燒 石 膏					天 然 石 膏						
			0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
			時分	時分	時分	時分	時分	時分	時分	時分	時分	時分	時分	時分
25.0	24.0	始發時	0.17	2.41	2.42	2.42	2.42	2.44	0.17	0.23	0.34	2.33	2.48	2.55
25.0	24.0	終結時	0.32	5.51	6.02	5.25	5.22	5.29	0.32	0.57	1.08	5.40	5.51	5.57

上の結果より見るも一旦石膏を以て急結性のものに緩結性を與へたるセメント

は更に多量の石膏を混入するも其結果は大差なきが如く且つ混入したる石膏はセメントの強度に何等の影響を與へざることは一般の認むる所なれども其有効量は種類に依り各限度を有するものゝ如し、即ち上の成績よりしても焼石膏は約1%、天然石膏に於ては3%内外たるを推定せらるゝが如し、依て別に天然石膏を以て緩結性に調整せる普通セメントに同一實驗を試みしも果して何等の影響を呈せざりき、次に又急結性を現出したる變態セメントを石膏にて緩結性に調整したるものは其強度及硫酸 (SO₃) 量に如何なる影響を與ふるものなりやを推定せんが爲急結性に變化したる變態セメントと別に此變態急結性セメントに石膏4%を混和したるものとに對し、其強度及硫酸 (SO₃) 量とを比較實驗したる結果は次の如し。

(ろ) 變態セメントに石膏を混入した

る強度並に硫酸量の比較

第十表

試験項目	1:3 モルタル耐伸強				1:3 モルタル耐壓強				硫酸SO ₃ 量	
	水量	變態セメント	水量	同上石膏4%混入	水量	變態セメント	水量	同上石膏4%混入	變態セメント	同上石膏4%混入
試験期間		砵	%	%		砵	%	%	%	%
1 週間	7.5	13.25	7.5	14.05	7.5	92.75	7.3	98.35	1.24	1.68
4 週間		18.65		20.35		130.55		142.45		

上の成績をセメント試験規定に對照するに、強度に於ては耐壓強は急結のまゝにては不合格となるも之を調整したる石膏混入のものは化學試験に於て硫酸過剰の爲不合格となる、之れ石膏及硫酸 SO₃ の過量となるは共に膨脹性を誘導する恐あれば海水工事用としては殊に寒心すべきものとす、されば斯く急結性に變質したる變態セメントを石膏にて緩結性を與ふることは不可能のことたるべし。

三 變態セメントに對し各種火山灰の凝結作用に及ぼす差異

變態セメントに對する各種火山灰の凝結作用に及ぼす差異を比較せしに次の如き結果を得たり。

(い) 各種火山灰の凝結作用に對する比較

第十一表

溫度	室溫	20.C°	"	"	"	"	"	"	"
	水溫	19.C°	"	"	"	"	"	"	"
水	量	%	%	%	%	%	%	%	%
		25.0	34.0	34.5	35.0	34.0	34.0	33.5	33.5
火山灰の種類		九州火山灰	澤山火山灰	唐山火山灰	津日火山灰	伊東火山灰	富城火山灰	小樽火山灰	

配合量	火山灰 變態 セメント	0	3	3	3	3	3	3	3
		10	7	7	7	7	7	7	7
凝結時間	始發時	時分 3.02	時分 0.18	時分 0.15	時分 0.12	時分 0.25	時分 0.38	時分 1.51	時分 1.28
	終結時	4.20	2.14	2.04	1.07	2.20	2.30	3.08	2.30

此供試セメントは大正十一年四月四日納入甲セメント第二號にして檢收試験は四月十三日より五月十七日に亘り施行せしを以て、其間約六週間を經過したるのみにして凝結時間調整の爲混入したる石膏の尙ほ其効果を有する時代なるに各種火山灰を配合することに因り著しく其凝結時間を短縮したるものにして、これは方塊製造現場に於て同一セメントを使用し方塊製造をなしたる際に現出したる事實に一致し頗る注意に値すべき要點なりと認む、而して上の試験成績より案ずるに各種火山灰が此變態セメントに對し共に急結性を與ふるも其作用程度には各々差別ある點も亦大に注目すべき要點なりとす、由之觀是此種變態セメントは唯單に製造後の時日經過に對してのみ急結性を現出するものにあらず普通常態に在る時と雖も火山灰を配合することに因り又同一變化を現出することは疑なき事實なりとす。

當時方塊製造現場に於ては火山灰、切込砂利、水量等の材料及方塊製造に關する凡ての條件を同一にし乙セメントを用ひて同一配合の方塊を製造したるに變態セメントに對する場合の如き火山灰の影響は少しも之を認めずして作業上何等の支障を感ぜざりしを見れば、是等の火山灰が凝結時間を促進するの現象は或種のセメントに限るを知るべし。

四 變態セメントの處分方法

以上實驗の外粉末程度及強度を試みしに、是等の點には別に異狀を呈せざりしが檢收後時日經過に伴ひ、第一回より第二回に及び其強度は稍弱き結果を得たり、又龜裂試験に於ても乾燥法浸水法、煮沸法等種々施行せしも何等の異狀を呈せず、又大氣乾燥をも併試せしに何れの檢體も今日尙完全なる形體を持続せり、斯く種々なる物理的實驗に依りて此變態セメントに關する貯藏中の變化並に此種セメントに火山灰を配合するときは急結性を發揮すること、其他龜裂現象の一端等を窺知するに至りたり。

斯の如く納入當時檢收に合格せしセメントが其後使用に際し急結性に變化することを發見したる場合、如何に之を處分すべきかは極めて緊要なる問題にして混凝土作業は搗固むるも又流し込むも上層に於ける作業の影響が既に作業を終り

たる下層に及ぶべく、依て急結性のセメントを使用したる場合は既に凝結を終りたるものを打撃し又は練返すが如き結果を與ふべく、此障害は果して如何なる程度のものなるやを推定せんが爲、純セメントの一旦凝結を終りたるものを崩し更に水を補充して再び之を練返し凝結時間及耐伸強を試験せしに次の如き結果を得たり。

第十二表 (い)再び練返したるもの凝結時間

試験の種別 凝結時間	第 一 回		第 二 回	
	變態セメント	同上を再び練り返したるもの	變態セメント	同上を再び練り返したるもの
	時分	時分	時分	時分
始 發 時 間	1.37	1.22	1.47	1.21
終 結 時 間	2.45	2.57	2.48	3.16

(ろ)再び練返したるもの、耐伸強

第十三表

試験の種別 試験期間	第 一 回		第 二 回	
	變態セメント	同上を再び練り返したるもの	變態セメント	同上を再び練り返したるもの
1 週 間	純セメント	57.75	38.45	32.40
	1:3モルタル	15.15	11.40	12.95
4 週 間	純セメント	66.56	47.25	36.40
	1:3モルタル	20.85	18.70	14.40
3 箇 月	純セメント	—	—	47.10
	1:3モルタル	—	—	21.05

以上の結果に依れば再び練返したるものは凝結時間に於ては最初の時よりも少しく早く開始し終結は少しく遅延すと雖も大體に於て甚しき差異を生ぜず、而して耐伸強度に於ては純セメントは著しく其強度を減ずるのみならずモルタルも亦幸うじてセメント試験規定の強度に達するに過ぎず、斯かる急結性セメントを用ひて混凝土作業をなすは其竣成構造強度の點より言ふも頗る寒心に堪へざるものあり、然りと雖も尙作業に耐へ得るものは比較的急結性の程度大ならざるものにして其甚しきに至りては運搬車中に既に凝結を始め之を作業臺に移すに多大の時間と勞力とを要し事實上作業を不可能ならしむるに至るものなり。

甲セメントの常態セメントと變態セメントとを各別に唐津火山灰を配合して其強度を比較したる實績次の如し。

(は)同一火山灰を配合せる常態セメントと變態セメントとの比較

第十四表

試験項目 配合別	耐 伸 強			耐 脹 強
	1 週 間	4 週 間	増 加	4 週 間
常態甲セメント 唐津火山灰 砂	7 3 30	5.62 25.26	9.65	140.65
變態甲セメント 唐津火山灰 砂	7 3 30	11.40 23.40	12.00	132.25

以上實驗の事實より推定するに此變態セメントが強度に及ぼす影響は割合に少なるを以て時日の経過に因り其凝結時間の延長するを待ち之を餘り重要ならざる工事に使用せば可なるものゝ如しと雖も、強度の方面より考察するときは此種變態セメントは時日の経過に伴ひ其強度は次第に減退するが故に實際使用に堪へざるものと謂ふべく依て斯の如き變態セメントは檢收上大に考慮を要するものたるや勿論なりとす。

次に示せる實績は此變態セメントが檢收後倉庫内に貯藏せられて以來約6箇月を経過し大に急結作用を減退し普通程度に達したりと認むる時期に於て其耐伸強を試験したる結果なり。

(に)變態セメントの緩結性となり

たる時の耐伸強

第十五表

試験項目 配合別	週 間	四 週 間	増 加
變態セメント 砂	1 3	10.80 20.16	9.36
變態セメント 唐津火山灰 砂	7 3 30	10.18 20.40	10.22

上の成績より案ずるに火山灰を配合せざるモルタルの強度も辛うじてセメント試験規定に達するに過ぎずして第十四表の成績に比し遠く迥ばざるを觀るべし

次に供試セメントを細微の粉末となし顯微鏡下に檢し、其組織の比較檢定をなしたるに變態セメントと常態セメントとは格別の相違あることを認識すること能はざりき。

第三節 化學的試驗

一 變態セメントに關する化學的試驗

以上記述したる所は主として此變態セメントに就き物理的方面より其性質を考究したるものにして今更に之を化學的方面より探究を遂げんと欲するものなれど

も元來セメントの凝結硬化に關する學理に就ては、今尚ほ専門大家の調査研究中に屬し未だ一定の學說あるを聞かず、蓋しセメントの性質たるや種々なる素因に基き間斷なく理化學的變化をなすを以て之が研究をして一層難事たらしむるが如し、されば此種セメントの原因に關しては到底淺學不敏なる著者の克く究め得る所に非ずと雖も、本問題に就き著者が實驗したる大要を記述し以て識者の參考に資せんとす。

二 豫 備 試 験

(1) 石 膏 の 性 質

石膏 (Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は元來2分子の結晶水を含有するものなれども攝氏120度に熱すれば此結晶水の大部分を失ひ、所謂燒石膏 (Anhydrite 2CaSO_4 , H_2O) に變化し、更に之を攝氏160度に熱すれば水に逢ふも硬化し難き物質となる、而して燒石膏の粉末は再び水分を吸収して漸次結晶凝固し終に堅硬なる物質を形成す、之れ石膏が水と化合して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化生したるなり、依之觀之石膏混入セメントの短期の強度をして増大せしむるは又此性あるに基因するものならん、且石膏は多少 (0.2%位) 水に溶解する性あり、其水中に在る場合は水酸化石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ と何等の反應を起さざれども炭酸曹達溶液 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{aq}$ を注加すれば炭酸石灰 CaCO_3 を析出す、之れ此作用は永久硬水の硬度を減ぜしむる理と同一なるは世人周知の事實なり、即ち石膏は水中に在りて水化石灰と何等の作用を起さざるを以てセメント中に在りて水と混捏せらるゝ場合遊離石灰は水に溶解し水化石灰となり、礬土化合物の水化を自由ならしめざる間に於て石膏は礬土と化合し以てセメントの凝結作用を遲緩せしむるに基因するが如し、佛人イ、カンドロー氏はセメント中に於ける石膏の作用に關し説明して曰く「セメント中に於ける石膏の作用は稍複雑にして其凝結遲緩の効果を奏するは水中に石灰を溶解せる時に在り、元來礬土酸石灰は石灰の飽和溶液中には水化結晶をなさざるが故にセメント中に遊離石灰と共に石膏の存在する時は石灰先づ水に溶解して礬土酸化合物の水化を妨ぐるを以て石膏は代りて水に溶解し徐々に礬土酸石灰と化合す、之れセメントの凝結作用を遲緩せしむる所以にして此時次の如き復鹽を化生するものゝ如し」と

($\text{Al}^2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3(\text{CaO} \cdot \text{SO}_3) \cdot 3\text{OH}_2\text{O}$) (E. Candlot, Chem. Ztg., Sep. 1891, S. 200)

石膏の種類は農商務省セメント試験規定には單に石膏と明記しあるのみなればセメント製造者は次の如き石膏の種類を使用するを常とす、故に當業者は之等の石膏の特有性を利用してクリンカーの焼成程度に因り其都度任意に或る範圍内に於て之等の使用を區別するが如し、即其種類は次の如し

石 膏	}	燒 石 膏	醋酸製造より生ずる副産物
		天然石膏	支那産及本邦産

(2) セメント中の遊離石灰と石膏との關係

普通セメントとして石膏の混入せざることなく又遊離石灰の多少を含有せざること絶無なるが故に、今此關係を解説せんとするにセメント中の遊離石灰が水に溶解して石膏に如何なる現象を呈するやを實驗するに、セメントを水にて處理し其濾液を大氣中に放置せしに透明なる濾液は漸次空氣中の炭酸瓦斯と作用して白色結晶狀の炭酸石灰を析出せり、更に又別なる濾液を取り之に炭酸瓦斯を作用せしめしに前同様の結果を得たり、然れども石膏の濾液とセメントの濾液とを互に混和せしに何等の反應を呈せざりき。

次に炭酸曹達溶液を此混和液中に注加したるに前項(1)に説明したるが如く液中に溶解したる石膏並遊離石灰は炭酸石灰と爲り直に析出するを認めたり、此混和溶液の忽ち炭酸化する作用は此變態セメントが凝結作用を促進せしむる一大原因をなすものゝ如し、カンドロー氏は此點に對し次の如く説明せり即ち遊離石灰中に石膏の存在するときは礬土酸石灰の水化作用も徐々に進行するものなれども、此場合の如く是等石灰が既に炭酸曹達の爲中和せられ炭酸石灰となれば此ものは水に不溶性なるが故礬土酸石灰は直に水化作用を起し其一部は石膏と化合して前項(1)に示せるが如き複鹽を化生し他の一部は結晶體となり共にセメンを急結性となすに因るものなりと。

(3) 火山灰と遊離石灰との關係

著者は檢收後未だ急變せざる時期に於ける變態セメントに火山灰を配合して混凝土作業をなすに當り急結性を現出するやの理由を推定せんが爲、A,B,Cの3種の實驗を以てせるに次の如き結果を得たり。

(A) 常態甲セメント7瓦を秤取し之に100立方糶の蒸餾水を注加したる後能く攪拌し、然る後濾過して其濾液に唐津火山灰3瓦を秤取したるものを投入して

又能く攪拌の上放置したるに翌日に至り極少量綿状をなしたる浮遊物の析出し居るを認めたり、依て之を採取試験したる處該物質は含水礬土たることを認めたり、之に鑑み同じ常態に在る乙セメントを試験したるに之亦同一の結果を得たり。

(B) Aと同様な方法を以て變態甲セメントに就き試験を施行したるに僅々二、三時間の後に於て綿状浮遊物の多量に析出するを認めれば直に之を採取試験したるに前同様含水礬土たることを認めたり。

(C) 前項 A、B の實驗に基き常態セメント(甲)を各別に 7 瓦づゝと唐津火山灰 3 瓦づゝを夫々混和したるもの 2 種と變態セメント 7 瓦に唐津火山灰 3 瓦を混和したるもの 1 種とに各蒸餾水 100 立方糎づゝを注加し、之を入念に能く攪拌して放置し其變化に對する成行現象を對比したるに其水面空氣に接觸する部分には斷へず炭酸石灰の析出する状態何れも一様なるを認めたり、然れども其綿状浮遊物の現出状態は變態セメントに在りては B 實驗の如く二、三時間後に多量の浮遊物を認めたるも常態セメントの 2 種に在りては A 實驗の如く翌日に至り極僅少の浮遊物を現出したるのみなるが此浮遊物は何れも含水礬土たることを認めたり。

以上實驗の結果より推測するに常態セメントと變態セメントとは共に同様條件の下に處理せられたるにも拘はらず、其結果礬土の析出せられたる分量と時間とに斯の如き差異を生じたることは此變態セメント中に含有する礬土の量は常態セメント中に含有する礬土の量に比し比較的少量なるに基因するが如く、又他面火山灰に於ける礬土含有量の多少に關聯し兩々相俟て前記の現象を呈するものゝ如し、何となればセメントと水とを混捏せるものゝ呈する凝結作用は礬土化合物の加水分解に基因するが故に、セメント又は火山灰中に含有する礬土の量は以て其凝結作用の遲速を卜知するに足るものなりとは一般に承認する所なれば、此變態セメントに加ふるに礬土の多量を含有せる火山灰を以てし、之を混捏するときは火山灰中の多量なる礬土化合物は分解作用の急劇にして、且つ多量に發生することに因り一層其凝結作用を促進せしむべきは敢て想像するに難からざる所なればなり、而して殆んど凡ての火山灰は何れも少量の遊離又は可溶性礬土を含有するが故に次に是等の實驗に供したるセメント及火山灰の成分を示すこと次の如し。

(い)セメント分析表

第十六表

成分 品名	試験期日	硅	酸化鐵	礬土	石 灰 CaO	苦 土 MgO	硫酸 SO ₃	灼熱 減量	硅 酸 對 礬 土 的 比
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃					
		%	%	%					
變態甲セメント	明治四十五年五月	21.23	3.55	7.69	61.37	1.35	1.10	2.09	1.77
變態甲セメント	大正十一年四月	21.15	3.82	7.40	61.60	2.36	1.27	1.56	2.86
常態甲セメント	大正十一年四月	22.43	3.27	6.35	62.13	2.01	1.24	1.72	3.53
常態乙セメント	大正十一年六月	23.30	3.15	6.52	62.20	2.00	1.10	0.91	3.57
丙セメント	大正十二年五月	22.15	4.12	6.22	62.04	1.51	1.17	1.86	3.56

(ろ)火山灰分析表

第十七表

成分 品名	試験期日	硅 酸		酸化鐵	礬 土			石 灰	苦 土	硫酸	灼 熱 減 量	熱 量
		全硅酸	可溶性		全 礬 土	含 水 礬 土	水 土					
		%	%	%	%	%	%	%	%	%		
九州火山灰	大正十一年六月	32.32	10.86	24.26	21.98	12.86	0.48	痕跡	0.13	18.98		
澤山火山灰	大正十一年八月	31.88	10.64	24.16	22.06	13.75	0.56	痕跡	0.50	21.32		
唐津火山灰	大正十一年四月	29.30	10.13	19.50	25.95	15.02	0.52	痕跡	0.17	21.00		
日本火山灰	大正十一年七月	36.68	10.74	20.44	19.02	11.53	0.20	痕跡	0.60	21.84		
伊東火山灰	大正十一年七月	50.45	16.64	12.59	17.04	10.75	8.21	4.21	0.54	5.02		
宮城火山灰	大正十一年九月	71.60	64.00	2.28	9.06	4.33	1.32	0.54	0.40	5.31		
小樽火山灰	大正十一年九月	68.88	30.09	4.66	12.21	6.32	2.55	0.53	1.52	6.43		

備考 可溶性硅酸はガロー氏に従ひ5%の苛性曹達溶液50立方厘米中に火山灰1瓦を投入し湯煎上之に之を煮沸して溶解せる硅酸量を示したるものなり G. Gallo, Ton Ind. Zeit. 1909. S. 199.)
 含水礬土は化學用強鹽酸(比重1.20)を水にて3倍となし此150粒中に供試火山灰1瓦を投入し15分間煮沸して溶解したる礬土を示せるものなり。

以上第十六表の成績より考察するに變態セメントに於ける硅酸對礬土の比は他の常態セメントに於ける夫れに比較して甚しき差異あるを觀る、依て此點よりして變態セメントは其製造に際し之が原料中礬土多きに失したるものと推定するを得べし、而して又第十七表火山灰の成績に於ても此變態セメントに使用したる唐津火山灰の礬土含有量は他の火山灰に比し殊に著しき差異あると同時に、之を前節第十一表の結果に對照するに礬土含有量最多なる唐津火山灰に於て其凝結作用最も急速なるのみならず、他の火山灰に於ても亦其礬土含有量に正比例して緩急あることを認むべく、即ち此種變態セメントに對しては含水礬土の含有量多き火山灰が其急結性を現出せしむる原因をなすものと謂ふべし、依て此推定を證明せんが爲め、鹽化礬土より含水礬土を製し之を變態セメントに混和し其凝結作用を檢定せしに其結果は次表に示すが如く、混入せる含水礬土の量にしてセメントに對し僅に0.25%に過ぎざるに著しく其凝結作用を促進し、0.5%を混入するとき

は 16 分時を出でずして凝結作用を終了するを認め得たり。

(ハ) 變態セメントに含水礬土を混入したる時の凝結時間

第十八表

含水礬土 混入量	室 温	水 量	凝結時間		摘 要
			始發時	終 時	
%	°C	%	時分	時分	礬土の灼熱減量は59.08%
0.0	18.0	28.5	3.10	5.42	
0.25	〃	29.0	0.54	1.46	
0.50	〃	30.0	0.05	0.16	
1.00	〃	36.5	0.09	0.22	

(ニ) 常態セメントに含水礬土を混入したるものと
唐津火山灰を混入したるものととの凝結比較

第十九表

含水礬土 混入量	室 温	水 量	凝結時間		唐津火山 灰混入量	室 温	水 量	凝結時間	
			始發時	終結時				始發時	終結時
%	°C	%	時分	時分	%	°C	%	時分	時分
0.0	22.0	24.5	3.20	5.55	0.0	22.0	24.5	3.20	5.55
0.5	〃	33.0	0.28	5.10	0.3	〃	27.0	0.45	2.40
1.0	〃	33.0	0.22	2.30	1.0	〃	27.0	1.25	5.50

上記第十九表の成績に依れば、含水礬土の混入に因り常態セメントの凝結作用も大に促進せられたるを認むるも前表（第十八表）の變態セメントの如く極端なる結果を示さざるのみならず、唐津火山灰を混入したる結果に於ても其然るを見る、之此現象は彼の方塊製造の現場に於て常態セメントに火山灰を配合して使用するに何等支障なく普通状況の下に其作業を施行せられたる理由も此實驗に於て其關係を充分理解し得らるゝと共に、此變態セメントと常態セメントとの相異の焦點も大に接近せるを認むることを得、而して此礬土化合物の凝結作用に就ては既にカンドロー氏が其作用に一定の限度あるを注意し、又ローランド氏も捏混水中に鹽化礬土約7.0%以下を含有するものはセメントの凝結作用を促進すと雖も、其含有量の増加するに従ひ反對にセメントの凝結作用を遅延せしむる旨を述べたり、(P. Rohland, Portland zement vom physikalisch-chemischen Standpunkt, 1903) 氏の研究は素より鹽化礬土及セメント間の反應に因りて生ずる鹽化石灰の影響をも併せ考ふるの要あるも、セメント中に於ける水酸化礬土の存在が其凝結に重大なる關係を有するを知るに足るべし、故に此變態セメントに火山灰を配合せるモルタルの凝結時間が殊に急激なるは、其原因火山灰中に存在する含水礬土が其主因をなすこと明かなると共に、實際に於ても礬土の量特に多量なる唐津火山灰に於て殊に顯著なるを認め得べし。

(4) セメントの中の遊離石灰

セメント中に於ける遊離石灰の存否に就ては既に前項(2)に於て述べたる如く、如何なるセメントと雖も其多少を含有せざるものなきを以て在來諸種の研究を行ひ、又之を分離せしむる分析方法に就きても或は乾式に或は濕式に種々ありと雖も何れも皆化合状態に於ける石灰をも分解せしむるが如し、而してセメント中比較的分解容易なる石灰鹽を検し、之を他の常態セメントに對比せん爲、之が一方法としてウォルムサー及スバングル氏(Dr Wormser und Spanger Ton Ind Zeit., 1899 No. 142)の供試セメントを鹽化アルミニウムのアルコール溶液と共に湯煎上に於て15分間之を熱し、之に依り溶解したる石灰を定量せしに其結果は他のセメントに於けると大差なく、 24.86% の數を得たり、されば此變態セメントの成因が遊離石灰の多量なる關係にあらざること明瞭なり、依て其原因を第十六表の分析表に就き考査するに、礬土多き原料を使用して焼成を完了したるものにあらざること推定することを得。

即此變態セメントは其風化(第六表及第七表)又は火山灰を配合(第十一表)することに由り凝結作用をして急劇ならしむるものゝ如し、蓋し此種セメントが風化作用を受け大氣中の炭酸瓦斯と濕氣とを吸収して水に不溶性なる炭酸石灰又は水に可溶性なる酸性炭酸石灰となるを以て石膏の存在するに拘はらず、礬土酸石灰の水化作用は鋭敏となるを以てなり、而して又一方火山灰を配合したる場合に於ては火山灰中の含水礬土はセメント中の遊離石灰と結合して礬土酸石灰の生成を容易ならしむるに因るものならん。

以上是等豫備試験に因り、此變態セメントの風化に於ける變化又は變態セメントに火山灰を配合して使用する際之に水を注加し混濟當時より作業終了に至る道程に於ける諸現象を逐次研究し其變化の因由を推測するを得たり。

三 本 試 験

本試験に於ては前節豫備試験に依り經驗し得たる推測を實際的に確證せんとして施行せるものにして即ち、其實績を擧げ此變態セメントに關する現象を解説し其真相を發見せんとするものなり、要之此變態セメントの凝結作用を促進せしむるは此種セメントの性質が甚だ變化し易きに基因するものゝ如き傾向を認め得たれば其事實を確認せんが爲、次に此變態セメントに對し直接に炭酸瓦斯を作用せし

め其變化の狀況を検せんとし有蓋の箱中に布張りの棚を設備し此上に變態セメントを厚5分餘に擴散し箱の上部には2個の穴を穿ち1個は瓦斯逃走口とし他の1個よりは炭酸瓦斯を送入し、約1時間作用せしめ、然る後其凝結時間を檢定せしに次の如き結果を得たり。

(1) 變態セメントに炭酸瓦斯を作用せしめたるものゝ凝結狀況

第二十表

試料別	室温水量		海水練		淡水練		摘 要
			始發時	終結時	始發時	終結時	
			時分	時分	時分	時分	
變態セメント	25.0 C°	23.0 %	3.04	4.25	2.15	3.42	
上の試料に炭酸瓦斯を作用せしめたるもの	〃	〃	0.47	3.04	0.30	1.35	

上の結果に因れば凝結時間の始終共に大なる差異を生ぜり、之れ變態セメントが炭酸瓦斯の作用を受け大に分解（變化し易き故）せられ爲に凝結作用を促進せしめたること明にして、之と同時に變態セメントが檢收後倉庫内に或る期間貯藏せられある内自然の風化を受けて分解せられ、斯の如き急結性を現出するに至りたる理由も明白となるに至れり、上の實驗に依り此變態セメントが炭酸瓦斯の作用に依り急結性に變化することは最早毛頭疑問の餘地なしとするも更に百尺竿頭一步を進めて急結性となりたる變態セメントに2%の石膏を混和し緩結性となしたるものに炭酸瓦斯を作用せしめ、之に火山灰を配合して其凝結状態を検定せしに次の如き結果を得たり。

(2) 急結變態セメントに石膏、火山灰を混和し炭酸瓦斯を作用せしめたるものゝ凝結狀況

第二十一表

試料別	室温水量		凝結時間		摘 要
			始發時	終結時	
			時分	時分	
(1) 變態セメント	26.0 C°	23.5 %	0.36	1.06	
(2) (1)に2%の石膏を混入したるもの	〃	〃	2.18	4.05	
(3) (2)に炭酸瓦斯を作用せしめたるもの	〃	26.5	1.35	2.58	
(4) (2)の試料7.火山灰3.の配合物	〃	24.0	0.32	0.58	

上の結果を比較せんに(2)に於ける効果は(3)に於て著しく減殺せられ殊に(4)に於て全く其效力を失ふに至りたり、(尤も(3)の作用は其作用程度に由り大に差異を生ずるは當然の結果なり)此現象たるや變態セメントを研究するに當り實に其主要眼目とする要點にして、此變態セメントの性質たる常態セメントに比

し甚だ變化し易き性質を有するものたるを立證するとを得べし、之此作用が豫備試験(2)に於て説明したる如くセメント中の遊離石灰又は遊離に近き状態に在る石灰は炭酸の作用を受け炭酸石灰となりたればセメント中の礬土酸石灰は石灰水の束縛を失ひたる故石膏の存在するに拘はらず直に水化作用を起し、其一部は石膏と化合し複鹽を化成し、他の一部は結晶體となり共にセメントを急結性となしたるものなり、果して然らば如何にして斯の如き變化し易きセメントの製造せられたるやを考究せん以上諸實驗を綜合歸納して其生成を案ずるに、此種セメントの如く礬土多く硅酸少なきセメントの原料は常態セメントの原料に比し或は其燒成熱度の比較的低温に於て燒成を完了したる關係上、其重要成分たる化學的結合が鞏固ならずして寧ろ不安定なるが爲風化作用(自然又は人工)を受け斯の如く分解し易きが故なるべし、而して其分解に當りては石灰は遊離して水化石灰又は炭酸石灰となり急結性の礬土化合物を残留するが故にセメントは急結性に變化するものゝ如し、(此時石膏を添加するときは急結を緩和することを得べく此理カンドロー氏の説の如し)斯くて凝結時の最急を示す時期は分解作用の激甚に達したるものにして、其分解作用の減ずるに従ひ漸次緩結性に復するも此分解作用はセメントが全然凝結性を失ふに至る迄繼續するものゝ如し、而して此種セメントが石膏に由りて調製せられ常態を保てる時期に當り礬土多き火山灰の混入に由り急結性を呈する理由は火山灰中の含水礬土が遊離石灰を吸収し、之と化合して結晶すると同時にセメントの礬土酸石灰をして自由(石灰水の束縛を脱したる爲)に石膏と共に或は單獨に結晶せしむるに在るが如し、其化學的變化はセメントに對し、炭酸瓦斯を試み或は炭酸曹達溶液を注入したる場合と同じくして全然カンドロー氏の説に一致す、されば此種變態セメントの急結性に變ずるは風化作用(自然又は人工)に基き又此作用に因り變化即分解され易きは此種セメントの性質にして其原料中の礬土含有量の多きに原因すと謂ふべし、其燒成熱度の比較的低温なるは原因の1に加ふべきが如しと雖も之が爲クリンカーは生燒若くは燒成不完全なりと謂ふべからず、若し必要以上に熱度を高むるときはクリンカーは熔融して玻璃狀を呈する虞あるを以て火熱の調節極めて困難なればなり。

彼の神戸支部にて發見したる變態セメントも亦神戸土木出張所に於て發見したる變態セメントも共に此種のものに該當すと云ふべし、而も其製成亦同一工場にして此變態性を呈するものと否らざるものとあり、そは等しく火山灰を配合する

に常態セメント(甲乙)に於て何等の異現象を呈せざるに徴して明白なり、而して方塊に現出したる龜裂は急結性發揮の結果に在るが如し、何となればセメントの分解より生ずる彼の急結性礬土化合物なるものは甚しき收縮若くは膨張性のものなるやも未だ斷定を許さず、縦し否らざるも此急結性分子は其傍に隣接せる緩結性物質とは別箇の行動を取り得べく方塊粹其他の制限を受けざる所に在りては自由に伸縮することを得るが故に他の分子と分離して別箇に結晶すべければなり。

第四節 結 論

一 變態セメントの凝固

佛國ル、シャテリエ氏の學說に依れば「セメントに水を注加して能く混和せる場合2様の性を發揮す、即ち其1は糊狀體より次第に固體となり脆弱性となる即、硬化の初期をなすものにして之を凝結と云ひ他の1は其發作徐々にして永續的なるもの之を硬化と云ふ、而して凝結作用はセメント中の礬土化合物の水化作用に因り結晶をなすに基因し凝結の緩急は即其結晶を發生する時期の遲速に準しセメントの強度とは全然無關係のものなり、又硬化作用は主として硅酸化合物の結晶に基きセメントの強度に與て大に力あるものなり、故に比較的硅酸多きセメントは其力強くして緩結性なれども礬土多きセメントは其力弱くして急結性なり」と、今此言に照して變態セメントの成分を他の普通セメントに比すれば硅酸量小にして礬土の量大なるのみならず、其強度の小なる點等(第二第十五及第十六表参照)を觀るときは此種セメントの製成原因が單に燒成熱度の低溫に由るにあらざして礬土多き原料の配合に於て第一歩を誤りたるものなりと云ふを以て變態セメントが製出せられたる一大原因なりとするも敢て過言にあらざるべし。

二 變態セメント發見の時季

變態セメントの最も急結の極度に達するは製出後4、5箇月を經過したる時期に於て甚大なりと思惟せらる、然れども其季節、氣溫竝に外氣の濕度又は其包裝の種類等に大なる關係を有するものなれば之に依り其期間にも多少の伸縮あるは免れ難き現象なりとす、然れども普通一般には氣溫の昇騰、濕度の異なる春夏の候に於て多く此變態を看るを常とす一例を擧ぐれば第七表乙の内容檢定の際之と同時に各其包裝を異にして貯藏し置きたる同一變態セメントに就き經過時日に對す

る變化を比較せしに風化したるものは風化を始めたる日より20日目普通包装ブック製袋詰のものは40日目又罐詰となしたるものは75日目に至り各其凝結始發時の最小極度に達せるを認めたり、然れども其包装中のセメントは風化せられたるセメントの如く極端なる域に達せず、何れも其始終の時間は共に大にして袋詰に在りては始發37分終結39分、罐詰にありては始發48分終結1時間12分たることを認めたり。

三 變態セメントの使用方法

以上此種變態セメントの品質性状等を略推定するを得たれば此變態セメントたることを發見したる場合其取扱方法を如何にせば可なるやを考究するは必要なる問題なるべし、セメントの凝結時間の長短は工事に携はる者の常に念頭を去らざる問題にして當所の如き國家的重要なる大工事に在りては勿論比較的簡單なる小工事に於ても等しく重要問題たるを失はず依て此變態セメントの取扱に關し著者の愚見を開陳せんとす。

抑も變態セメントの急結性を現出したるものを使用せんとせば之に消石灰2%を添加するか又は燒石膏0.7%若くは天然石膏3%を添加せば緩結性となすことを得べしと雖も、之等の方法は單にセメントの凝結時間を調整するに過ぎずして硫酸量の増加又は強度及石灰膨張の諸點を考慮せざる方法なるを以てセメント素質の上よりは甚だ寒心すべき處理と云はざるべからず、況んや變態セメントの組織尋常ならざる品質に於て殊に然りとす、故に此點急結變態セメントに對する安全なる取扱方法としては緩結性を呈する時期に至る迄使用を中止するか又は必要に應じ風化して之を使用するを可とす、尤も此風化程度は普通のセメントと異り分解し易き點より考察して可及的使用し得らるゝ凝結時間に達したる時期を以て適當とす、これ斯の如きセメントを永く風化するときはその重要成分(3CaO SiO₂ 及 3CaO Al₂O₃)の風化分解を來し尙風化を繼續するときはその重要成分中の石灰分迄も作用せられ忽ち凝固力を失ひ一種の火山灰の如きものに變化し易きを以てなり次表に示す成績は第七表乙に供用したる變態セメントを1箇年間風化したるものと袋詰のまゝのものとの耐伸強試料として6箇年間長期試験を施行し目下其1箇年間の結果を得たれば次に掲げて以て參考に資せんとす。

(四) 變態セメントを1箇年風化したものと
風化せざるものとの1箇年間の耐伸強度比較

第二十二表

試料別	1箇年間風化したもの				1箇年間袋詰のまま保存したるもの			
	セメント	1	セメント	7	セメント	1	セメント	7
配合量	日本火山灰	0	日本火山灰	3	日本火山灰	0	日本火山灰	3
	砂	3	砂	30	砂	3	砂	30
壹週間		9.00		8.40		15.00		11.30
四週間		16.00		17.00		22.40		19.80
参箇月		20.80		26.80		29.10		25.00
六箇月		23.35		23.35		28.15		27.85
壹箇年		21.30		27.40		24.75		27.85

上の結果を比較するに風化したものゝ強度は風化せざる袋詰の強度より小なるを見る、之れ即ち風化作用の關係上其重要成分の分解せられたる程度に依り斯く差異を生じたること明瞭なり（風化したるセメントのモルタルの強度に於て1箇年の成績は6箇月の強度に及ばず又風化せざる袋詰セメントのモルタルに於て3箇月を最強とし、爾後順次に減退せるも斯の如き現象は長期試験の常にして其試験期間の長短に關せず其強度の停止又は一進一退は普通の現象なりとす）又火山灰を配合したるモルタルの強度はセメント・モルタルの成績よりも良好なる結果を示すのみならず其強度の歩調も至極順調に進行するを看取す、之れセメント中の遊離石灰は火山灰中の可溶性硅酸と化合し茲に硅酸石灰を化生し以て石灰の惡作用を豫防したる結果斯く安定の成績を示したるものなり。

五 變態セメントの化學的試験方法

現今各地セメントの需用著しく増加したると同時に其製造の技術も大に進歩したりと雖も他面屢々斯の如き變態性を有する不良セメントの製出せらるゝを見る依て之が試験鑑定に従事する者も大に注意を加へ之が檢收を計るは最肝要なり、若し此種セメントの檢收に當り事前に之を看破することを得ば需給兩者に對し裨益する所蓋し鮮少にあらざるべし、セメント試験の任に膺る者は須く此點に深甚の留意を要するや論を俟たず、こゝに於て著者は之を諸學說に稽へ之を既述の實

驗に徴し其試験方法を考案したる所を述べんとす、抑も變態セメントの急結性に變ずる原因は主として風化作用（自然又は人工）に基くものにして此作用に因り變化即ち分解し易きは此種セメントの特質と推知せらるべきを以て之が抽出方法は風化せしむることも一方法なりと雖も、茲に頗る簡單容易にして而も適確なる方法あり、即ち稀薄なる炭酸曹達溶液を用水となし凝結試験を施行せば其變態セメントなるや否やを容易に鑑別し得らるゝものにして其理由たる前節豫備試験（二）に於て説明したる如く石膏にて調整せられたるセメントは礬土酸石灰の水化作用も徐々に進行するものなれども、變態セメントに於けるが如く分解せられ易くして且礬土多きセメントは風化又は炭酸曹達の爲分解せられ遊離石灰は直に炭酸石灰となり水に不溶性となるが故に、多くの礬土酸石灰は石灰水の束縛を脱失したるを以て自由に石膏と共に或は單獨に水化作用を起し以て凝結作用を促進せしむるを以てなり、次に其實験の結果を舉げて各試験用水に因りて生ずる差異を比較し以て此變態セメントの凝結檢定に際し如何に炭酸曹達溶液の效力の偉大なるかを示さんとす。

第二十三表 淡水及炭酸曹達溶液を用水としたる凝結時間比較

炭酸曹達溶液の%量	標準淡水	% 濃度									備考
		0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	温度	
變態セメント	始發時	1.49	1.55	1.50	1.05	0.50	0.24	0.02	—	—	水量 25%
	終結時	3.34	3.40	3.24	3.30	1.48	0.54	0.05	—	—	
變態セメント	始發時	1.56	2.10	1.00	0.13	0.02	0.02	—	—	—	—
	終結時	3.01	3.17	3.37	1.55	1.48	0.04	—	—	—	
變態セメント	始發時	2.43	2.56	3.00	2.44	2.35	1.17	0.46	0.05	0.06	—
	終結時	5.05	4.45	4.46	4.51	4.43	4.26	3.42	0.34	0.09	
常態セメント	始發時	2.50	2.52	2.49	2.50	2.48	2.44	1.08	0.19	0.03	—
	終結時	3.50	4.59	4.19	4.19	4.00	3.57	2.57	1.54	0.52	
常態セメント	始發時	2.08	2.58	2.59	2.58	2.57	2.39	2.16	0.27	0.02	—
	終結時	3.51	4.13	4.12	4.07	4.07	3.53	3.31	1.44	0.55	
常態セメント	始發時	3.38	3.44	3.30	3.45	3.25	1.28	1.17	1.06	0.02	—
	終結時	6.04	5.50	5.41	6.00	5.26	4.29	4.24	4.00	0.54	

上の結果は變態セメントを鑑識するに當り炭酸曹達溶液を用ふることの如何に、有效なるかを立證して餘あるを知るべし。

附 言

變態セメントの製成及其取扱に關する一般問題竝にセメント凝結に關する理

論に就ては學者間未だ一定の論あるを聞かざる今日に於て之を學術的に探究闡明するは頗る難事に屬するを以て本問題に關しては汎く大方専門大家の研究努力に俟つ所大なりと雖も之が真相を究められたる曉には必然的にセメント製造理論にも變革を來すや明なるを以て一面セメント使用に携はる技術者に於ても實地問題の發生する毎に其事實を明細に記録し之が研究資料を提供するに吝なることなく兩々相俟て本問題の解決に盡瘁せられんことを切望して已まざる所なり。(完)