水 硬 性 耐 火 セ メ ン ト (第 2 報)

加 熱 に 依 る 強 度 の 變 化

近 藤 清 治 ・ 山 内 俊 吉 ・ 稻 村 泰

HYDRAULIC REFRACTORY CEMENTS. II.
CHANGE OF STRENGTH ON HEATING.

By Seiji Kondo, Toshiyoshi Yamauchi, & Yasushi Inamura.

Abstract.

To study on the lowering of the strength of the hydraulic refractory cements on heating, the fired products of the mixtures $3\text{CaO}:5\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}:3\text{Al}_2\text{O}_3$ were examined for the loss on heating of hydrated specimens with a thermobalance, and for the change in compressive strength of test pieces made of 1:3 mortars by a small-piece testing method. Besides, some methods of preventing the products from the lowering of strength were investigated.

(1) The loss in weight was very great at temperatures varying from 200 to 300°C, that occurring at higher temperatures being very small. The loss taking place at 200 to 300 was probably due to the dehydration of aluminium hydroxides and hydrated calcium aluminates.

(2) The strength of the hardened test pieces made of the fired products decreased noticeably at about 400°C, remained almost unchanged up to 1000°, and was recovered gradually at higher temperatures.

(3) The refractory cements proved to be superior to portland cement in respect to the strength of 1:3 mortars and same after heating.

(4) As a method of preventing the refractory cements from the lowering of strength on heating, an introduction of Fe_2O_3 or MnO_2 to the raw mixtures was more effective than an addition of frits to the fired cements.

(Department of Ceramic Engineering, Tokio University of Engineering)

緒 言

従來の水硬性耐火セメントの缺點とする所は耐火度の低いことや温度の上昇に伴ひ脱水により、強度の低下する事等である。耐火セメントは其の使用状況から見て大なる強度を必要とするものではないが安全を期する所から考へると相等の強度を保持することが望ましい。

強度の低下は主として化合水の放出に伴ふ現象であるから之を全然回避することは不可能であるが使用上安全な程度の強度を附與する事は不可能のことはない。

著者等が第1報に報告した様に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の高アルミナ型は耐火度極めて高く従來の水硬性耐火セメントに比し優秀であるが水硬性セメントである以上脱水による強度の低下は免れないので本報に於ては脱水及強度の低下と併せて強度低下の防止策等について、2, 3 實驗してみた。

脱水については熱天秤による加熱減量を測定し、強度に對しては常温及び加熱による強度變化を吟味し強度低下の防止策としては焼成セメントに Frit の様な低融點物質を混合する方法及び原料中に CaO , Al_2O_3 以外

の第三成分として Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 等を混合して焼成する方法等について実験した。

本報に於ては之等の結果を報告したいと思ふ。

1. 実験方法

(1) 熱天秤 試料は焼成したセメント粉末に 70 % の水を加へ 1 週乃至 1 ヶ月水和せしめた後瑪瑙乳鉢で細磨したもの 0.05—0.1g をとり本多式熱天秤によりその脱水状況を観測した。

加熱速度は全試料共 $0^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ は毎分 2°C , $400^\circ\text{--}800^\circ\text{C}$ は毎分 3°C 位とした。

実験に用いた試料の種類は第 1 表の様である。

水セメント比は純セメントの場合には稍々過量である様に思つたが本実験はその成行によつてモルタル試験の必要も起つてくる事が豫想されるし又本実験は實用試験よりもむしろ性質試験である等の見地から何等の支障を來す様に思はれないので 70 % として実験することにした。そして實用試験に於て必要があれば水量については改めて吟味するつもりである。

第 1 表 熱天秤實驗試料一覽表

試料番號	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
試料調製條件					
試料調合物	3C・5A	C・3A	3C・5A	C・3A	C・3A
加熱溫度($^\circ\text{C}$)	1300	1300	1500	1500	1300
加熱時間(時)	4	4	4	4	4
水セメント比(%)	70	70	70	70	70
材 齡(日)	7	7	7	7	30

(2), セメントの強度 セメントの加熱前及び加熱後の耐壓強度は次の如き供試體を用ゐて試験した。

直徑 2cm. 高さ 3cm. の小型試験體

水量はセメントの 70 %, 1:3 モルタル (セメント: 標準砂)

材齡 1 週 (2 日間濕氣中 5 日間水中)

加熱後強度測定には上の供試體をクリプトル抵抗爐中に一定溫度に 4 時間放置し冷却後強度を測定した
爐の加熱速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$

(3), 強度低下の防止策 次の三方法により實驗した。

i) 焼成したセメントに低融點物質を加へる場合。

3C:5AC:3AB 60°C 4 時間焼成したものに低融點物質として Frit₁, Frit₂ を加ふ。

Frit ₁	珪砂	59.41	軟化點 1000°C — 1030°C
	石英	29.70	
	石灰石	10.89	
Frit ₂	石英	25	軟化點 約 700°C
	鉛丹	75	

低融點物質混合量はセメントの 2 % とした。

ii) 低融點物質の混合量を變えた場合

低融點物質として Frit₁ を使用し其の量を 4 %, 2 %, 1 % と變化し使用した。強度は小型試験體を

所定温度に 4 時間加熱後冷却して測定した。

iii) セメントの未焼調合物に第三成分を加へた場合

セメント調合物…………… $3\text{CaO} : 5\text{Al}_2\text{O}_3$

焼 成…………… 1300°C 4 時間

第三成分…………… Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 等

焼成後之等のセメントで試験體を作り所定温度に 4 時間加熱し冷却してその強度を測定した。

2 實 驗 結 果

1. 熱天秤 水硬性耐火セメントの硬化體が加熱によつて強度を失ふ事は水和生成物がその化合水を放出し無水物に變化することに原因してゐるものと考へられる。そこでこの結晶の放出と強度低下との關係をしらべるために熱天秤によつて本試料水和物の加熱減量を測定した。

即ち $3\text{C} : 5\text{A}$, $\text{C} : 3\text{A}$ 調合物 1300°C 及び 1500°C 4 時間焼成物に 70 % の水を加え 1 週乃至 1 ヶ月水和させた試料を熱天秤で脱水状況を觀測した。其の結果は第 1 圖の様である。

この結果を見ると 75°C 前後で第 1 回の減量落ちつき 175°C 位から凡そ 300°C 位で第 2 回の減量を終り以後極めて微少な減量を繼續する。第 2 回の減量が最も大きい。

之等の減量は脱水に基くもので 75°C 附近の減量は之等水和物に附着してゐる水分であるがそれ以上のものは結晶水である。そして 175°C 附近から 300°C 附近の脱水は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とアルミン酸カルシウム水和物によるものと考ふる事が出来る。即ちアルミン酸カルシウムの研究に於て著者等のアルミ酸カルシウムの研究 (第 3 報) 水和作用の顯微鏡的研究 (近藤, 山内, 本誌, 昭和 7, 40 [470], 212) を見ると高アルミナ質のアルミン酸カルシウム程水和に際し $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系化合物の外に $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の析出が多い。

第 1 圖 熱天秤による減量曲線

文獻に照せば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は 170°C 附近から脱水し 250°C に於て $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となり結水晶の一部を放出し更に之を $350 - 500^\circ\text{C}$ に加熱すると $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ なる無水物となる。

之等の見界から考へると $170 - 300^\circ\text{C}$ の減量は初め $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水であり之が終らんとする時 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の水和物が引續き脱水を起すもの

ではないかと思ふ。

この様に考へると高アルミナ型のアルミン酸カルシウムが水和に際し $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ なるゲルを析出する著者等の顯微鏡結果とよく符合してゐる。

この試験結果は何れの試料も大同小異であることは第 1 圖でよく分る。この第 2 回の減量は全減量 25 % 位中の大部分を占め約 20 % にも及ぶ。

300°C 以後にも微小で且つ緩慢な減量がある。之等は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や吸着水分等が漸次放出するためであらう。この様に考へると $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の生成は一時に水分を放出せず初め 2 分子を次に 1 分子を放出するので

その變化急劇でなくこの點 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系化合物の生成よりもセメントの性質には好結果を與えるものゝ様に思はれる。

そこで水硬性耐火セメントとしてはこの點からも $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ の比を成るべく小さくして $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成を多くした方がよい様に思はれる。しかし $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ を小さくすればする程遊離アルミナの量が増加しその水硬性を減退し初期の強度を望みがたい。

この様に考へてゆくと水硬性耐火セメントとしては 3C:5A 位の調合から C:3A 位の間が無難な調合比の様に思ふ。

更にこの熱天秤による減量曲線(第 1 圖)から $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ の化合状態が推定される。即ち 3C:5A の 1300°C 焼成物と 1500°C 焼成物とでは 1500°C 焼成物が脱水量多く C:3A の調合物でも 1500°C 焼成物の方が 1300°C 焼成物より大きな脱水を示してゐる。總て水硬性成分の多い方が脱水は多い事になる。この様に同一調合物では高温焼成物程化合物状態良好であるといふ常識を數字的に證明してゐる。

2 加熱による強度の低下 焼成したセメント試料の室温及高温加熱による強度の變化を測定した。

1300°C , 1500°C 各焼成物の室温強度は第 2 表の様である。アルミナの多い程遊離アルミナ増加するため強度の減退するは當然である。

第 2 表 焼成温度と常温強度

(水セメント比 70%, 1 週水中養生)

調合物 \ 焼成温度	1300°C	1500°C
3C:5A	108.0kg/cm^2	114.0kg/cm^2
C:3A	80.0	91.0

又焼成温度の高い方が強度が大であることも當然である。しかし第 1 報の遊離石灰の量及び第 2 表の強度から見ると水硬性セメントとしての焼成温度は $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ 3—4 時間位で充分の様に思はれる。

従つて以後の加熱による強度の減退測定用試料としては總て 1300°C 4 時間焼成試料を以て相互の比較試験をしてみた。

3C:5A , C:3A 1300°C 4 時間焼成試料とポルトランドセメントについて 400, 700, 1000, 1300°C の各温度 4 時間加熱した場合の實驗結果は第 3 表第 2 圖の様である。

第 3 表 水和セメントの加熱に伴ふ強度の變化

(水セメント比 70% 1 週水中養生)

試料 \ 温度	室温	400°C	700°C	1000°C	1300°C
3C:5A	100.0kg/cm^2	17.5kg/cm^2	15.5kg/cm^2	18.0kg/cm^2	38.0kg/cm^2
C:3A	80.0 "	16.9 "	17.0	16.0 "	43.0 "
Portland-cement	36.0 "	34.3 "	15.0	6.0 "	51.7 "

(註) cement 3C:5A , C:3A は何れも 1300°C 4 時間焼成によるものとす。

3C:5A , C:3A 1300°C 4 時間焼成試料の加熱に伴ふ強度の變化は本實驗では 300°C 毎に測定したため精し

い數字はあげられないが強度變化の傾向は窺はれると思ふ。又此の實驗は所定温度に4時間加熱して冷却後強度を測定したもので熱間強度及所定温度に達して後直ちに冷却して強度を測つたものでもないが耐火性を見る

第2圖 加熱に伴ふ強度の變化 (其1)

上からは何等支障は来さないものと思ふ。

測定の結果は 3C:5A も C:3A も各加熱に對する影響は大差ない。

即ちこの様な加熱方法では 400°C に於て既に強度著しく減退しそれ以後は 1000°C の測定まで大差ない。しかし 1300°C に於ては少しづつ強度が恢復してくる傾向が考へられる。

400°C 迄の強度減退は 170~220°C, 250~320°C の $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 及び $CaO-Al_2O_3-nH_2O$ 系化合物の脱水に基くものと考えられる。

それ以後は脱水は極めて微量であり又一方温度の上昇と共に之等脱水物が徐々に抱合又は化合す

る傾向のために強度の減退と増加が相殺し爲に強度の變化は認められないのであらう。

1000°C 以上何度位からか明かでないが強度増進し 1300°C に到れば可なり強くなつて化合の進行により相互の粒子が結合力を増して來たことが分る。

これをポルトランドセメント水和物に比べるとポルトランドセメントは初期強度が小さいが 400°C では尙ほ強度殆んど變化せず 700°C に於ては強度著しく減じ殆んど前二者と伯仲する。これはポルトランドセメントの水和に於て生じた $Ca(OH)_2$ が 400°C では未だ加熱分解を受けず又一方初期強度は小さいが水和遅き $2CaO \cdot SiO_2$ 及 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 等の水和が加熱により著しく促進され強度を増す等に原因するもので決して耐熱的といふ意味ではないと思ふ、その一證としては 700°C 以後は次第に強度を減退し 1000°C ではポルトランドセメントは著しく強度を害する。1000—1300°C 間の兩者の正しい比較は實驗結果がないから言へないが 1300°C でポルトランドセメントの強度が増大するのは恐らくポルトランドセメントが 3C:5A 及び C:3A 焼成物より熔融點が低く従つて硝子化が早いものと考えらる。

第3圖 加熱に伴ふ強度の變化 (其2)

第4圖 加熱に伴ふ強度の變化 (其3)

これは決して耐火性の優秀を示すものでなく却つて低耐火度を示すものと考へるのが至當の様に思ふ。この様に考へると 3C:5A C:3A 焼成物はポルトランドセメントより加熱に對して強く而も耐火度が高いことが分る。

／(3) 強度低下の防止

(a) 低融點物質として Frit をセメントの 2 % 加へて加熱による強度の減退を試験した。その結果は第 4 表(I), (II) であり之等を第 3 表の C:3A の結果と比較して圖示したものが第 3 及第 4 圖である。

之等によると Frit₁ を 2 % 加へたものは加熱による強度の減退を防ぐ効果は認めないが Frit₂ を 2 % 加へたものは幾分効果的である。

耐火度の低下を考へるとこれ以上に Frit を添加することは Frit の種類を餘程吟味せねばなるまい。

上の Frit₁、及び Frit₂ を 1, 2, 4 % 添加混合して試験してみたが強度はいくらか増すが耐火度は低下する。この結果は省く。

第 4 表(I) Frit₁ を加へたる場合の加熱に伴ふ強度の變化

試 料	室 温	400°C	700°C	1000°C	1300°C
3C・5A	90kg/cm ²	21kg/cm ²	15kg/cm ²	13kg/cm ²	40kg/cm ²
C・3A	75 "	20 "	16 "	15.5 "	57 "

第 4 表(II) Frit₂ を加へたる場合の加熱に伴ふ強度の變化

試 料	室 温	400°C	700°C	1000°C	1300°C
3C・5A	87kg/cm ²	20kg/cm ²	18kg/cm ²	23kg/cm ²	60kg/cm ²
C・3A	75	20	17	24	65

第 5 圖 加熱に伴ふ強度の變化 (其 4)

(b) セメントの未焼調合物に他の成分を加へた場合、之等添加の成分としては CaO, Al₂O₃ の二成分以外の第三成分を加へ 1300°C 4 時間に加熱焼成して得たセメントに水を加へて成型し硬化後所定の温度に 4 時間加熱し冷後その強度を測定し之を第 3 表の C:3A の結果と比較してみた。之等實驗の結果は第 5 表及第 5 圖の様である。

第 5 表 セメント組成に第三成分を加へ焼成せるものの加熱強度

添 加 物	室 温	400°C	700°C	1000°C	1300°C
Fe ₂ O ₃	98kg/cm ²	45kg/cm ²	44kg/cm ²	20kg/cm ²	77kg/cm ²
MnO ₂	99	35	32	24	85
Cr ₂ O ₃	10	—	—	—	—

第 6 圖

之等の結果は Cr_2O_3 を加へたものは初期強度弱く充分試験出来なかつたが Fe_2O_3 及び MnO_2 を夫々 2% 加えて焼いたものは之等を加えない原セメントよりも初期強度大で又各加熱温度を通じ強度の低下に對し有効の様である。殊に Fe_2O_3 よりも MnO_2 の方がよい様である。

以上強度に關する全試験結果を綜合比較すれば第 6 圖の様である。

最もよいのは MnO_2 添加のもので次に Fe_2O_3 、 Frit_2 等の順である。

この様にして水硬性耐火セメントを得るには CaO 、 Al_2O_3 を主成分とするものに他の第三成分

の適量を添加する方法が最も簡單且つ有望である。これ等に關しては後日報告出来ると思ふ。

3. 要 旨

水硬性耐火セメントの加熱による強度の減退狀況を知るために 3C:5A 及び C:3A 焼成物等について熱天秤による加熱減量の測定、加熱による強度の變化及び強度低下の防止方法等に關し實驗した。

(1) 熱天秤による減量は何れも $200\sim 300^\circ\text{C}$ で極めて大きくその後は微小である。 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の減量は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及びアルミン酸カルシウム水和物の脱水によるものゝ様である。

(2) 加熱によつて 400°C 位で著しく強度を減退し 1000°C 位までは殆んど變化なく 1000°C 位から又次第に強度を回復する。

(3) 常温強度及び耐火性等に對してはポルトランドセメントより全體的に優秀である。

(4) 加熱による強度低下の防止策としては焼成後フリット等低融點物質を添加するよりも原料中に Fe_2O_3 又は MnO_2 等の様な CaO 、 Al_2O_3 以外の第三成分を加へて焼成したセメントの方が優秀性を示す様である。

以 上

終りに著者等は本研究を補助せられた故吉武博士記念奨學資金團に對して深い謝意を表する。

(東京工業大學窯業學科)

(昭 12. 2. 19 受理)

ベントナイトの簡易試験器（膨潤壺）

内 田 宗 義

ベントナイトの探礦、採掘現場又は商取引の際の簡單なる半定量的試験器として、圖の如き試験壺は實用上多くの便益を與へるものと考へる。この壺を假に膨潤壺と名付ける事にする。