セメントの細かさに関する研究 (第13報)

細かさと化学成分

中 條 金 兵 衛

Untersuchungen über die Zementfeinheit XIII

(Das Verhältnis zwischen den Kornfraktionen und der chemischen Zusammensetzung)

von Kimbe Tyuyyo

I. 緒 言

セメントに於ては、その細さは重大因子であるから、それと他の諸性質、特に強度との關係に就て従来多くの研究が爲されて來た。この研究方法も種々あるうち、問題のセメントを粒子徑を異にする各種のフラクションに分離し、その各々について又はそれ等の任意混合物についての強度等を探究するものがあつた (例へば F. O. Andregg & D. S. Hubbel: *A. S. T. M.* 1929, vol. 29, Part II; H. Kuhl: *Zement*, 1930, Nr. 26, 27; J. H. Jennings: *Cement & Cement Manuf.*, 1932, No. 3; S. Rordam: *Cement & Cement Manuf.*, 1933, Jan. 3)。

然るに他方、この方法に對する警告的な意味も含めて、同一セメントにあつても、各フラクションによつて著しく化学成分の異なることを實證する研究が現れた。その代表的なものとしては F. T. Carlson & P. H. Bates: *Cement & Cement Manuf.*, 1933, March, 105, 及び J. A. Swenson & E. P. Flint: *Jour. of. Res. of the Nat. Bur. of St.*, 1936 vol. 17, 261 がある。この2著は共に極微粉分として $0\sim 7\mu$ の範圍まで研究されてゐる。著者は $0\sim 2\mu$, $0\sim 5\mu$ なる更に極微の部分に探究を進めたのである。

II. 極微粉の分離と化学分析

著者は第2報 (黒協, 昭 14, 47, [558], 299) に於て、粉末を構成する粒子群から特定の大きさのものが分離される機構に就ての考察を試み、内外に於て従来考案實施されて來た諸種の風篩装置に於て、その機構が有効に行はれてゐるか否かを検討したる後、著者の考案になる新風篩装置に就て説明し、その性能に關し詳細を報告したのであつたが、該風篩装置は 2.0μ , 5.5μ の如き微粒子もよく分離し得るものである。

この装置によつて各種のセメントを風篩、微粉分を分離し、その各々に就て化学分析を行つて、微粒子部分に如何様な成分の偏在があるかを試験した結果を報告しようとするのである。

III. 試験結果とその検討

供試したセメントは市販用ポルトランドセメントで、高石灰のセメントである工場製品 HP, これと反對に低石灰セメントなる RP 及び夫等の中間に位する普通セメント 2 種 NP₁, NP₂ であつて、原セメント A, これより分離した粒徑 5.5μ 以下の部分 B, 及び 2.0μ 以下の部分 C の各々の化学分析結果は第1表の如くである。

上表に於て顯著に見られる點は何れのセメントも 5.5μ 以下 B, 2.0μ 以下 C に於て灼熱減量, 不溶解残滓, SO₃ が非常に大きい値を示してゐる事である。これは硫酸アルミニウムからも来るが、主

第1表 原セメントとその極微粉分との化学分析結果

試料	灼熱減量	不溶解殘滓	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total	
高石灰セメント HP	原セメント A	0.70	0.17	21.39	5.15	2.75	66.34	1.68	1.42	99.60
	5.5μ以下 B	2.36	0.32	19.30	4.82	2.70	63.40	1.70	5.06	99.66
	2.0μ以下 C	4.42	0.52	17.62	4.43	2.55	60.45	1.74	7.68	99.41
普通セメント NP ₁	原セメント A	1.06	0.19	22.21	5.12	2.90	65.63	1.25	1.16	99.52
	5.5μ以下 B	3.90	0.47	19.21	4.92	2.94	62.28	1.35	4.05	99.12
	2.0μ以下 C	5.86	0.66	17.34	4.75	2.79	59.23	1.34	6.69	98.66
普通セメント NP ₂	原セメント A	1.02	0.15	22.69	4.52	3.30	65.84	1.24	1.09	99.85
	5.5μ以下 B	3.60	0.24	19.28	4.69	3.37	62.48	1.25	4.62	99.53
	2.0μ以下 C	5.36	0.40	17.56	4.66	3.14	59.33	1.26	7.07	98.78
低石灰セメント RP	原セメント A	0.52	0.24	25.54	3.53	4.31	63.24	0.96	1.36	99.70
	5.5μ以下 B	2.18	0.42	21.92	4.53	4.73	59.87	1.10	4.93	99.68
	2.0μ以下 C	3.08	0.70	20.26	4.25	4.61	57.56	1.14	7.94	99.54

第2表 各種の原セメントとその極微粒子とに含ま
るる石膏量(%)の相違

試料	SO ₃	原セメントに對する比	CaSO ₄	CaSO ₄ 2 H ₂ O	2 H ₂ O	灼減	灼減 -2H ₃ O	
高石灰セメント HP	原セメント A	1.42	1.00	2.41	3.05	0.64	0.70	0.06
	5.5 μ 以下 B	5.06	3.56	8.60	10.88	2.28	2.36	0.08
	2.0 μ 以下 C	7.68	5.41	13.06	16.50	3.44	4.42	0.98
普通セメント NP ₁	原セメント A	1.16	1.00	1.97	2.49	0.52	1.06	0.54
	5.5 μ 以下 B	4.05	3.49	6.89	8.71	1.82	3.90	2.08
	2.0 μ 以下 C	6.65	5.73	11.77	14.91	3.14	5.80	2.72
普通セメント NP ₂	原セメント A	1.09	1.00	1.85	2.34	0.49	1.02	0.53
	5.5 μ 以下 B	4.62	4.24	7.85	9.93	2.08	3.60	1.52
	2.0 μ 以下 C	7.07	6.49	12.01	15.21	3.20	5.36	2.16
低石灰セメント RP	原セメント A	1.36	1.00	2.31	2.92	0.61	0.52	-0.09
	5.5 μ 以下 B	4.93	3.63	8.38	10.60	2.22	2.18	-0.04
	2.0 μ 以下 C	7.94	5.84	13.50	17.07	3.57	3.08	-0.49

に石膏に起因するものと考へられるから、 CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び 2 分子の結晶水の量を求め、又第 1 表中の灼減がこれから來ると考へて、(灼減- $2\text{H}_2\text{O}$) を算出して示せば第 2 表の通りである。

この表に見られる様に何れのセメントに於ても原セメント A と 2.5μ 以下の部分 C との間には $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に於て (SO_3 も同様) 非常な相違を見出す。 2.0μ 以下粒子も含めての全體としての原セメント A では、どのセメントも常識通り 3~2.5% の生石膏を含有してゐるが、それから分離した 5.5μ 以下の部分 B は 3.5~4.2 倍、 2.0μ 以下の極微粒子 C は 5.4~6.5 倍の SO_3 を含み、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に換算すれば B 部分では 10%、C 部分では 15% 含有してゐる。然も原セメント中の 5.5μ 以下の微粒子の量は平均 16.5%、 2.0μ 以下の極微粒子量は平均 6.5% であるから、それ等の中に含まれる石膏の量は、原セメント中の量を $0.03 \times 100(\%) = 3.00$ とすれば

原セメント中の石膏	5.5μ 以下に含まれる石膏 $0.10 \times 16.5(\%) = 1.65$
3.00	2.0μ 以下に含まれる石膏 $0.15 \times 6.5(\%) = 1.00$

となり、 5.5μ 以下には約半分、 2.0μ 以下には約 1/3 の石膏が集中してゐることになる。これは非常に重要な事實で、 2μ 以下の粒子は非常に比表面積が大きく、セメントが水と混和された場合、この部分は急速に水和作用を始めるのである。然も石膏の微粒子がクリンカ微粒子に對し此の部分に 15% も含まれ、原セメント中の全石膏の約 30% がこの部分に集中してゐるのであるから、水和初期の現象(急激なる發熱、凝結、伸縮等)には石膏が大きな役割をなしてゐることを強調せねばならぬ。従つてこの點を閑却して行はれた研究又は微粉分、フラクシジョンのみを集めて爲された試験結果を以て、セメント全體の現象の如く考へることは危険である。又セメント焼塊と石膏とを別々に粉砕してのち混合したるセメントによる研究結果を以て直ちに工場の大量生産になるセメントの場合を推斷する場合には慎重な態度が必要である。

又、第 12 報に於て究明した如く、石膏がセメントの粉砕に際してとる行爲は重大である點をも併考し、石膏に對しては物理、化學的に強い關心を持つべきである。

第 2 表中 (灼減 $2\text{H}_2\text{O}$) は餘り大きくない。但し RP に於て負の値をとつてゐるのは、仕上げミル内でセメントの $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が一部分 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ に變化した爲もあらうと考へられる。

次に第 1 表より諸係数を求めると第 3 表の通りである。これは石

第 3 表 原セメントと 5.5μ , 2.0μ 以下の部分との諸係数並に石灰飽和比

試料	水硬率 $\text{CaO}/\text{R}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	活動係數 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	珪酸率 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	礬土率 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}_3$	石灰飽和比 L.S.R.
高メ 石 灰 セ HP	原セメント A 2.23	4.15	2.71	1.87	0.94
	5.5μ 以下 B 2.23	4.00	2.57	1.79	0.95
	2.0μ 以下 C 2.24	3.98	2.52	1.74	0.96
普メ 通 セ ト NP ₁	原セメント A 2.14	4.34	2.76	1.77	0.91
	5.5μ 以下 B 2.20	3.90	2.44	1.67	0.94
	2.0μ 以下 C 2.19	3.65	2.30	1.70	0.94
普メ 通 セ ト NP ₂	原セメント A 2.13	5.01	2.90	1.37	0.90
	5.5μ 以下 C 2.17	4.11	2.39	1.39	0.94
	2.0μ 以下 C 2.14	3.76	2.25	1.48	0.94
低メ 石 灰 セ RP	原セメント A 1.87	7.24	3.26	0.82	0.79
	5.5μ 以下 B 1.81	4.84	2.37	0.96	0.80
	2.0μ 以下 C 1.79	4.77	2.29	0.92	0.80

第 4 表 原セメントと 5.5μ , 2.0μ 以下の部分との焼塊粒子の化學成分

試料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Total
高メ 石 灰 セ HP	原セメント A 22.2	5.4	2.9	67.9	1.7	100.1
	5.5μ 以下 B 21.8	5.4	3.1	67.8	1.9	100.0
	2.0μ 以下 C 21.6	5.4	3.1	67.7	2.1	99.9
普メ 通 セ ト NP ₁	原セメント A 23.1	5.3	3.0	67.3	1.3	100.0
	5.5μ 以下 B 21.9	5.6	3.4	67.7	1.5	100.1
	2.0μ 以下 C 21.4	5.9	3.5	67.6	1.7	100.1
普メ 通 セ ト NP ₂	原セメント A 23.4	4.7	3.4	67.3	1.3	100.1
	5.5μ 以下 B 21.9	5.4	3.8	67.4	1.4	99.9
	2.0μ 以下 C 21.7	5.8	3.9	67.2	1.6	100.2
低メ 石 灰 セ RP	原セメント A 26.4	3.7	4.5	64.5	1.0	100.1
	5.5μ 以下 B 24.7	5.1	5.3	63.6	1.2	99.9
	2.0μ 以下 C 24.7	5.2	5.6	63.2	1.4	100.1

膏多寡の影響が除外されてゐることに留意すべきである。

第 3 表に見られる様に、水硬率、礬土率には原セメント A と微粉分 B, C との間に大差がない。唯々低石灰セメント RP の水硬率は微粉分に於て小さいことは注目に値する。活動係數、珪酸率では可なり差が現はれ微粒子に至る程小さい値を示してゐる。石灰飽和比は RP 以外の 3 つのセメントでは微粉分の方に大きい。

原セメントと 5.5μ , 2.0μ 以下の粒子群との間には灼減、不溶解殘渣、 SO_3 の量に於て著しい相違があるから、之等が焼塊の成分の百分率に及ぼしてゐる影響は大きいので、それを除外した主に焼塊成分と考へられるものの間の百分率を示せば第 4 表の如くである。

第 4 表に於ける焼塊のみの成分に於ては、どのセメントに於ても微粉分に SiO_2 少く Al_2O_3 , Fe_2O_3 , 多く CaO には餘り差がない。この傾向は注目すべきで、更に Bogue の方法に従つて礦物組成を計算してみると第 5 表の通りになる。

第 5 表 Bogue の方法により計算せる焼塊礦物組成(%)

試料	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	MgO	Total
高メ 石 灰 セ HP	原セメント A 8.8	9.3	67.2	13.0	1.7	100.0
	5.5μ 以下 B 9.4	9.0	71.2	8.5	1.9	100.0
	2.0μ 以下 C 9.4	9.0	70.8	8.5	2.1	99.8
普メ 通 セ ト NP ₁	原セメント A 9.1	9.0	58.2	22.4	1.3	100.0
	5.5μ 以下 B 10.3	9.0	66.3	12.9	1.5	100.0
	2.0μ 以下 C 10.6	9.8	67.6	10.4	1.7	100.1
普メ 通 セ ト NP ₂	原セメント A 10.3	6.6	59.4	22.4	1.3	100.0
	5.5μ 以下 B 11.6	8.0	65.5	13.5	1.4	100.0
	2.0μ 以下 C 11.9	8.8	63.5	14.4	1.6	100.2
低メ 石 灰 セ RP	原セメント A 13.7	2.1	30.5	52.8	1.0	100.1
	5.5μ 以下 B 16.1	4.5	29.3	48.8	1.2	99.9
	2.0μ 以下 C 17.0	4.2	26.9	50.5	1.4	100.0

この表に見られる様に $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, MgO は何れのセメントも微粉分に多い。この傾向は低石灰セメント RP に於て顯著である。 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は普通セメントなる NP_1 , NP_2 には微粉分に可成り多いが、低石灰セメントなる RP では増加割合としては更に多い。之に反し高石灰セメントなる HP では大差がない。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は HP, NP_1 , NP_2 に於て微粉分に多いのに反し低石灰セメント RP では却つて少くなつてゐる。これは注目すべき事實である。

2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に就ては普通セメント NP_1 , NP_2 に於ては原セメント、微粉分間に非常な差を見るが HP では差が少い、これは 2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は高石灰セメントには少い爲に差が顯著に現れてゐないからである。RP に於ては、その量が多いのに拘らず餘り差がないことは他種セメントと異なる點で、3 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の量と關聯をもち、この 2 組成に於て他種セメントとは異なる傾向を見るのである。

要 約

本報は市販になれるポルトランドセメントに於て兩極端をなす高石灰セメントと低石灰セメント及びその中間の普通セメントに就て、新風篩器により 2.0μ 以下の如き極微粒子を分離し、これと原セメントとの化學成分、礦物組成等を比較検討したのである。要約列挙すれば次の如くである。

(i) 何れのセメントに於ても石膏の微粉分への偏在は極端である。即ち 2.0μ 以下に全石膏の約 $1/3$, 5.5μ 以下に約半分が集中してゐる。微粉粒子は初期の水和を左右するから此の部分の石膏の役割は化學的に重大であり、且物理的には石膏がセメント粉碎に際してとる行動にも言及し、從來行はれた此の方面の研究に大きな示唆を與へることが出来た。

(ii) セメント焼塊の化學成分間の諸係數に就て考察した。水硬率、礬土率には原セメントと微粉分との間に大差なく、活動係數・珪酸率では可なり差があり微粒子に於て小さい。石灰飽和比は低石灰セメント以外の 3 つのセメントでは微粉分の方に大きい。

(iii) 石膏から來る影響を排除し、焼塊をなす成分のみの百分率を求めた結果、何れのセメントも微粉分に SiO_2 少く、 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 多く、 CaO には餘り差のないことが明かとなつた。

(iv) Bogue の方法により焼塊礦物組成を求めた結果、4 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は何れのセメントに於ても微粉分に多い。低石灰セメントに於て之が顯著である。

3 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に於ても之と同様の傾向が見られるが、高石灰セメントでは原セメント、微粉分間に差がない。

3 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は高石灰、普通セメントに於て微粉分に多く偏在してゐるが、低石灰セメントでは反對である。

2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は上の 3 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の傾向と密接な關係があり逆の傾向を示し微粉分に少く、低石灰セメントでは餘り差が見られない、 MgO は何れのセメントも極微粒子分に多く偏つてゐる。

尙、本研究に多大の御援助と御指導を賜つた淺野セメント會社取締役技術顧問藤井光藏氏に深謝し、御校閲下さつた同社取締役研究技術部長徳根吉郎氏に厚く御禮申ぐる次第である。(昭 18. 1. 22 受付)

昭和 18 年度收支豫算表			社團 法人 大日本窯業協會
収 入 の 部	昭 和 17 年度決算	昭 和 18 年度豫算	摘 要
會 費	34,511.940	44,000.000	會費ハ値上ゲノ金額ヲ計 上セリ
廣 告 料	3,322.560	3,000.000	
雜 誌 分 譲 代	1,929.900	2,000.000	
利 子	1,705.450	1,700.000	
雜 收 入	3,425.520	300.000	
小 計	44,895.370	51,000.000	
収 入 不 足	—	—	
繰 越 金	—	8,579.880	
合 計	44,895.370	59,579.880	
支 出 の 部			
雜 誌 印 刷 費	15,008.360	20,000.000	特別行爲稅及物品稅ヲ含 ム
〃 原 稿 料	998.100	1,200.000	
〃 編 輯 費	1,160.680	1,500.000	
〃 發 送 費	1,462.750	1,800.000	
會 員 名 簿 費	2,143.370	—	
給 料 及 賞 與	6,730.000	10,600.000	18 年度ハ中止ノ見込
役 員 謝 禮	825.000	1,000.000	
交 通 費	52.300	100.000	
借 室 料	780.000	780.000	
消 耗 品 費	349.750	600.000	
通 信 費	681.970	800.000	電話料ヲ含ム
事 業 費	1,888.380	3,000.000	
集 會 費	864.320	1,800.000	
振 替 料 金	164.610	200.000	
支 部 補 助 費	2,471.000	4,000.000	
雜 費	360.020	500.000	關東 1,207. 東海 734 京都 117. 大阪 810. 北 九州 444. 北陸 186. 朝鮮 255. 賛助會員 1 口 = 對シ 20 圓、正會員 1 名 = 對シ 70 錢
退 職 積 立 金	2,000.000	2,000.000	
地方大會積立金	500.000	2,000.000	
50 周年記念事業 費	3,779.110	6,000.000	
豫 備 費	—	3,199.880	
小 計	—	59,579.880	
収 入 超 過	2,675.650	—	
合 計	44,895.370	59,579.880	