各種セメントの化学抵抗性に関する研究

特に高炉セメントの化学抵抗性の改善

近藤 連一・山内 俊吉

(東京工業大学)

The Chemical Resistivities of Various Types of Cement

Special reference to the improvement of resistivity of blast-furnace cement

By Renichi KONDO and Toshiyoshi YAMAUCHI

(Tokyo Institute of Technology)

The resistivities of various types of cement mortar to chemical attack by 2%-MgSO₄ soln were examined, with the results as follows:

1) Sufficient durabilities were shown in the cases of alumina cement, sulphate resistant and low-heat portland cement.

2) Blast-furnace cement together with silica cement, did not always show a higher durability than of normal and high early strength portland cement, Therefore, a special care should be paid for technics in manufacturing them.

3) The durabilities of portland cement, blast-furnace cement, and silica cement would be raised by increasing the amount of the additional gypsum or anhydrite nearly up to 2~4% as SO₃.

4) In the specimens containing portland cement, and finely ground slag, the external part was severely cracked by dint of excessive expansion, while the internal part was kept in secure tightness more stable than the case of portland cement free from slag.

5) In order to improve the resistivity of blast-furnace cement, it seems desirable to raise the additional amount of each modifications of gypsum; to increase the slag content up to about 60%; to grind the slag more coarsely than the case of normal cement, especially when the former is contained about 30%. Thus it becomes possible to keep the internal part of the specimen almost stable, as the result of the formation of a dense and stable protective layer over the surface.

6) The superior durability of slag gypsum admixture, such as "Thurament", for various usages seems to cause partly in it being coarsely ground and partly in its including gypsum.

7) Though the external part of the specimens containing gypsum slag cement was finely cracked, their internal part remained entirely unattacked, because of the altered layer being not so thick.

緒 言

既に、スラグを含むセメントモルタルを、酸または塩類溶液に浸漬し、いちぢるしい膨脹亀裂を生ずる場合のあることとその原因について報告している¹⁾。その後引き続き高炉セメントの硫酸塩抵抗性について研究を行っている。一方ヨーロッパ方面では、石膏スラグ系のセメントが化学抵抗性に特に優れていると主張され、盛んに使用されるに至っているが、他の型のセメントと比較した場合、その程度は必ずしも明瞭ではない。また、アメリカでは特殊な組成の耐硫酸塩ポルトランドセメントを規格化しているが、高炉セメントやシリカセメント等に比べ、化学抵抗性が格段に差を認められるものかどうか確かめたいと考えた。

本研究は以上のような三つの目的で計画し、実験を行ったもので、各型の市販セメントと試製の高炉および石膏スラグセメント等について調べ、先に述べた

疑問を幾分とも解決すると共に、特に化学抵抗性の優れた高炉セメントを製造するための、ある程度の指針を得たのでここに報告する。

I. 実験 試 料

まず、各種の代表的な型を異にするセメントを同じ試験法で比較する意味で、各社から提供して頂いた耐硫酸塩、低熱、早強、普通の各ポルトランドセメントおよびアルミナセメント、シリカセメント、高炉セメントを試料とした²⁾。次に、前報¹⁾で高炉セメントの抵抗性は常に必ずしも満足すべきものでないことが明らかになったので、抵抗性を支配する因子としてスラグの細かさ、スラグの量、および石膏添加量について、条件を異にする高炉系セメントを試製して実験に供した。さらに石膏スラグセメントについては、市販品が入手できないので試製し、粉末度とプズラン添加の影響をも調べた。これら各セメントの化学成分、粉

Table 2 Compressive strength

Type and designation of cements		Commercial cements							
		Alumina cement	Silica cement	Blast-fur-nace cement	Sulphate resistant portland cement	Low-heat portland cement	High-early strength portland cement	Normal portland cement	High sulphate portland cement
No. of cements tested		92	89	88	87	86	85	70	71
Water curing (kg/cm ²)	3 days	147	61	45	21	29	75	55	66
	7 days	148	88	61	27	44	101	87	88
	28 days	157	148	117	56	90	155	133	141
	3 months	187	197	189	115	142	170	156	145
	6 months	219	223	214	167	167	173	175	184
	12 months	199	201	199	181	195	183	174	203
Immersed in sulphate soln. (kg/cm ²)	28 days	173	163	117	78	120	158	165	154
	3 months	205	175	127	131	160	134	120	188
	6 months	250	42	22	180	182	87	78	173
	12 months	196	12	0	147	153	71	53	112
Ratio of strength (%) sulphate soln. / water curing	28 days	110	110	100	139	134	102	117	109
	3 months	109	89	67	114	112	79	77	130
	6 months	114	19	10	108	109	53	45	94
	12 months	99	6	0	81	79	39	30	55

末度その他を Table 1 に示した。

II. 実験方法

各種セメントの化学抵抗性の比較には多くの方法がある。例えば、ポルトランドセメントの硫酸塩抵抗性について Taylor ら³⁾の石灰水への硫酸根の溶出の多い程よいとする判別方法もあるが、高炉セメントやシリカセメント等にまで適用し、比較し得るかどうか確められていない。本実験ではモルタル供試体を実際塩類溶液中に浸漬する方法をとり、促進的な意味で Bogue らの方法⁴⁾に準じ、相馬標準砂を用いて貧配合とした。

供試体を塩類溶液に浸漬する時期は、Dorsch の研究⁵⁾で大体 7 日目とするのが最も反応が速やかに起るので、その条件によった。

浸漬液としては、海水に対する試験と関係の深いことが知られ、最も広く用いられる硫酸マグネシウム溶液によることとし、その濃度は余り濃いと実際の侵蝕条件とかけはなれるので 2% とした。

抵抗性の判定は、亀裂を生ずるに至る日数や一定材齢における亀裂状況の比較でなされることが多いが、時には容積の変化、動弾性係数等の測定値でも比べられる⁶⁾。以前は強度測定がもっぱら行われたが、最近では外観上の変化も重んずる傾向が見られる。本研究では各供試体ごとに外観をしらべて写真を撮影し、さらに強度試験を行い、破断面から内部の状態の観察を行ったが、このようにいろいろの面から調べるのが、型を異にするセメントの化学抵抗性を比べる上で大切なことが知られた。

以上のような見解から次のように実験を行った。すなわち、供試体のモルタルはセメント：砂：水混合比 1：4：0.65 とし、相馬標準砂を使用した。供試体は

内径 25 mm、高さ 30 mm の円筒金型にモルタルを注入して、2 日間湿空養生後脱型し、7 日目まで水中養生し、以後 2% 硫酸マグネシウム溶液に浸漬した。この溶液は供試体 1 箇当たり 100 cc としたが、これは供試体 1 箇当たりセメント量約 6 g に対し、溶液中の硫酸マグネシウムは約 2 g となる。本実験の配合モルタルは JIS モルタルに比べ約 50% の強度値を示す²⁾。実験温度は材齢 6 ヶ月までは 20±2°C に保ち得たが、材齢 12 ヶ月の場合は設備の関係で短期間ながら最高 26°C に達した。これら供試体について、各材齢ごとに上述のように外観と強度等を調べた。本実験の主目的は高炉セメントの化学抵抗性の改善にあるので、実験条件は上記のようにモルタル密度、水セメント比、作用温度、浸漬液の種類と量等の因子は一定としているが、これらの影響についてはすでに他の研究者によって検討されている⁴⁾⁵⁾。

III. 実験結果

1) 測定値と外観 上述の試験方法によって測定したモルタル強度試験結果は Table 2 のようである。硫酸塩溶液に浸漬した供試体中、特に高炉セメント、シリカセメントおよび試験高炉セメントのあるものは膨脹し、亀裂を来したりしているので、厳密な意味で単位面積当りの圧縮強さは求め得ないのであるが、後述するように測定に意味があるので、膨脹変形を無視し求めた値を表中に掲げた。

供試体の外観については写真に記録し、Fig. 1~13 に示した。水中養生の場合は、材齢にかかわらず余り変化が認められないので、6 ヶ月の場合を Fig. 1 に示した。硫酸塩溶液に浸漬した場合 3 ヶ月で供試体の表面にごく薄い白い層ができるが、すべての供試体はまだ変形や亀裂は認められない。材齢 6 ヶ月に達する

of mortar specimens

Cements prepared in laboratory

Blast-furnace cements								Gypsum-slag cements		
72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
58	74	49	59	46	50	27	27	140	97	44
81	91	97	80	61	82	49	53	152	155	81
138	134	163	137	128	143	107	85	176	184	126
176	185	152	162	177	174	154	162	190	218	145
190	235	183	199	204	197	211	187	194	237	146
264	238	209	216	276	203	272	210	222	161	231
186	194	170	174	174	166	144	91	215	197	136
211	204	174	167	162	165	176	180	183	223	154
88	135	139	216	116	182	188	174	168	214	120
3	88	138	172	47	134	124	155	133	133	165
135	145	104	127	136	116	134	107	122	107	108
120	110	114	103	92	95	114	111	96	102	106
46	57	76	109	57	92	89	93	87	90	82
1	37	66	80	17	66	46	74	60	83	72

とセメントによる差ははっきり現われて、Fig. 2 に示すように亀裂、変形をするものが認められる。表面は白い層でおおわれているが、洗滌して取去るとFig. 3 のようになる。Fig. 4 は最もいちじるしい亀裂変形を来した高炉セメント供試体で、Fig. 5 はシリカセメント供試体を示し、後者もすでに亀裂を生じているのが認められる。材齢 12 ヶ月に達すれば、セメントによる抵抗性の差はさらに明瞭となり、Fig. 6 のようになる。

高炉セメント供試体はFig. 7 に示すようにザクロ状に驚くべき変形をした。Fig. 8 にシリカセメントの場合の変形状態を示した。次に Fig. 9~13 は試製セメントの供試体の外観を示す。

2) 侵蝕程度の比較 硫酸塩溶液に 6 ヶ月浸漬した際の外観と強度減少率から、各供試セメントの抵抗性を 4 段階に級別した。その結果は Table 3 のようである。

同様に、硫酸塩溶液に 12 ヶ月浸漬した場合の侵蝕抵抗性を Table 4 に級別して比較した。

Table 3 Comparison of the corrosion
(Age 6 months)

(a) Classification based on the outward aspect of specimens		
grade	degree of corrosion	No. of cements tested
A	thoroughly perfect	71, 75, 79, 87, 92
B	almost unaltered	70, 73, 74, 77, 85, 86
C	slight crack	76, 78, 81, 82
D	remarkable expansion and crack	72, 80, 88, 89

(b) Classification based on the decreasing of mechanical strength

grade	Ratio of sulphate of soln water curing	No. of cements tested
A	>90	71, 75, 77, 79, 81, 86, 87, 92
B	89~60	74, 78, 80, 82
C	59~30	70, 72, 73, 76, 85
D	<29	88, 89

Table 4 Comparison of the corrosion
(Age 12 months)

(a) Classification based on the outward aspect of specimens

grade	degree of corrosion	No. of cements tested
A	thoroughly perfect	71, 79, 87, 92
B	almost unaltered	75, 70, 73, 77, 85, 86
C	slight crack	74, 76, 78, 80, 81, 82
D	remarkable expansion and crack	72, 88, 89

(b) Classification based on the decreasing of mechanical strength

grade	Ratio of sulphate of soln water curing	No. of cements tested
A	>90	92
B	89~60	74, 75, 77, 79, 80, 81, 82, 86, 87
C	59~30	70, 71, 73, 78, 85
D	<29	72, 76, 88, 89

IV. 実験結果の考察

各種セメントの硫酸塩抵抗性についての比較は、

Fig. 1 Water curing for 6 months

Fig. 1,2,3, と 6 で, 供試体の配置順序は下の通りである。但し番号は用いたセメントの符号である。

70	71	72	73	74
75	76	77	78	79
80	81	82	83	84
85	86	87	88	89

Fig. 2 Immersed in 2% $MgSO_4$ soln for 6 months (lift white film)

Fig. 3 Immersed in 2% MgSO_4 soln for 6 months Fig 4 Specimens of blast-furnace cement.
Immersed in 2% MgSO_4 soln for
6 months Fig. 5 Specimens of silica cement.
Immersed in 2% MgSO_4
soln for 6 months

Table 3~4に見られるように外観による判定と、強度測定による判定は必ずしも一致しないが、大体同じ傾向をとる。

1) アルミナセメントとポルトランドセメント

アルミナセメント、低熱および耐硫酸塩ポルトランドセメントはいずれの点から見ても抵抗性は優れていた。耐硫酸塩ポルトランドセメントは粉末度が低く、初期強度はいちぢるしく低かったが、化学抵抗性に悪い影響はないようである。一般にセメントは粗な方が反応が遅く、化学抵抗性の面からは望ましいと云われている⁹⁾。普通と早強ポルトランドセメントは、明らかに上記各セメントに比して抵抗性が劣る。ポルトランド系セメントの組成と硫酸塩抵抗性に関しては優れ

た多くの研究がなされ、アルミン酸三石灰はもちろん珪酸三石灰もある程度その含有量の低いことが好ましいという結論が得られており、本実験の結果はこれらに矛盾するところはないので、特に論じない⁹⁾⁷⁾。

2) 高炉セメントとシリカセメント

高炉セメントとシリカセメントは化学抵抗性の優れたセメントと考えられているが、本実験では期待に反して良い結果が得られず、これらセメント製造に当っては、いろいろ技術的な注意が払われるべきであると思われた。すなわち、配合するポルトランドセメントクリンカーの組成、混合材の組成、粉末度、配合量、あるいはさらに石膏の添加量等が性能に大いに影響する。

シリカセメントの場合 Bogue & Lerch⁹⁾ による

Fig. 6 Immersed in 2% MgSO_4 soln for 12 months

Fig. 7 Specimens of blast-furnace cement
Immersed in 2% MgSO_4 soln for
12 months

Fig. 8 Specimens of Silica cement.
Immersed in 2% MgSO_4
soln for 12 months

Fig. 9 left-No.72 right-No.73
Effect of increasing of additional
gypsum. Immersed in 2% MgSO_4
soln for 12 months

Fig. 10 left-No.72 right-No.74
Effect of increasing of slag
content. Immersed in 2%
 MgSO_4 soln for 12 months

Fig. 11 left-No.72 right-No.76
Effect of coarse grinding Immersed in 2% MgSO_4 soln for 12 months

Fig. 13 left-No.80, middle-No.81, right-No.82
Specimens of gypsum slag cements. Immersed in 2% MgSO_4 soln for 12 months

と、プゾランの効果はアルミン酸三石灰含有量が中程度のセメントの侵蝕を遅らす作用はあるが、このアルミネートが多い場合は余り期待をかけ得ない⁸⁾。

高炉セメントを硫酸塩溶液に浸漬した場合の抵抗性を改善する条件としては、まず第一に緻密で安定な表面保護層を形成することが必要で、その考えのもとに本研究は実験を行ったものである。しかし、本報では反応機構には余りふれず、試験結果の説明を主とした。

3) 試製高炉セメント 本研究では高炉系試製セメントについて、その性質に影響すると考えられる因子のうちスラグの細かさ、スラグの量、石膏添加量について調べ、その結果は Table 3~4 と特に Fig.9~12 に示した。まず Fig. 9 はスラグ 30% を含むセメントの石膏添加量の影響を示すもので、No.72 セメントは SO_3 含有量 1.1% で、No.73 セメントは 3.3% である。前者はいちぢるしい膨脹亀裂を示しているが、これは石膏添加量を増すことにより改善し得ることがわかる。次に No.72 セメントではスラグの含有量は 30% であるが、No.74 セメントのように 60% に高めると、Fig. 10 に見られるように抵抗性をいちぢるしく高めることができる。また、スラグ配合量は No.72 セメントと同じく 30% であるが、このスラグの粉末度を低くした No.76 セメントは Fig. 11 に示すように安定化される。このように粉末度の低いスラグを用いた場合でも、さらに石膏添加量を増した No.77 セメントの方が、Fig. 12 からわかるように一層抵抗性を高めることができるようである。

Fig. 12 left-No.76 right-No.77
Effect of increasing of additional gypsum Immersed in 2% MgSO_4 soln for 12 months

4) 高炉セメントの化学抵抗性の改善 本実験の結果から、化学抵抗性の優れた高炉セメントを製造するには、スラグを 30% 程度よりはなるべく多く加えること、石膏の量はかなり多く SO_3 含有量 2~4% 程度まで加えることと粉末度はスラグ添加量にもよるが余り高めないのが良いことなどを明らかにした。Rodt⁹⁾ はクリンカー添加量の多いことが侵蝕に際してのスラグによる緻密化を助長し、内部保護の点で望ましいと論じているが、特にスラグの粉末度が高い場合はかえって変質層はいちぢるしく膨脹性を現わし、むしろ逆効果をもたらすようである。したがって、スラグ配合量が 30% 程度の場合は、スラグをセメント程度以上に細かくしないことが望ましく、スラグ配合量の多い、例えば 60% 位のときは化学抵抗性におよぼすスラグの細かさの影響は減ずるからかなり細かくしてもよく、それは強度発現の上から好ましいということになる。さらに、化学抵抗性におよぼす石膏の形態の影響については、凝結調節に余り役立たない不溶性無水石膏もまた有効であること、およびスラグの化学組成の影響についても若干の知見を得ている。

高炉セメントの化学抵抗性に関する既往の研究として、Rodt⁹⁾ は粉末度に関してある程度粗な方が良いことについて言及しているが、スラグ配合量に関しては Grün ら¹⁰⁾ の数多くの実験結果に反して少ない方が好ましいと言っており、石膏配合量を増して抵抗性を高める場合のあることは Budnikov ら¹¹⁾ も認めている。著者らは、本研究でこれらの問題についての対立する説のいずれをとるか、実験的に示すと共に抵抗性におよぼすいろいろの因子の相互の関連について知ることができた。

この問題に関連して、ドイツでは Thurament と名付ける粗粉碎したスラグ石膏混合材を規格化して、かなり使用しているが、セメントの $\frac{1}{2}$ をこれで置換したコンクリートの化学抵抗性は特に優れている¹²⁾。これはまた、各工事で最も適当な量だけポルトランドセメントを置換して用いられること、風化し難いので貯蔵しやすい点等が高炉セメントに比しまさってよい。

この材料の優れた特性は、まだ理由が明らかにされていない¹³⁾が、本研究から、スラグの粉碎がかなり粗であり、しかも予め石膏を加えている点に関係があるもののようである。

わが国の高炉セメントは、一般にポルトランドセメントとしてクリンカーに3%程度の石膏を配合し、必要に応じてスラグを配合し、粉碎し、製造されるので、特に石膏配合量は不足しやすい。さらに、初期強度の向上の目的から粉碎度を高める方法をとっているが、これらは本研究から見て問題がある。なお市販のシリカセメントと高炉セメントは共に石膏類を追加し、化学抵抗性を改善できることを確めている。

高炉セメントの粉碎に関しては、一定動力を用いた場合、強度の面からスラグ部分を細かくするのが良いと考え、スラグを選択的に粉碎する媒体としてコンカベックスの使用¹⁴⁾や、分離粉碎¹⁵⁾が提案されている一方、クリンカー部分を細かくするのが良いと考える者もあり¹⁶⁾、Rosenthalはクリンカーを予備粉碎後スラグと石膏を加えて粉碎するのが良いとしている¹⁷⁾などいろいろの説がある。しかし、化学抵抗性の面から見ると最後の方法などが適当のように思われる。

5) ポルトランドセメントの石膏含有量と化学抵抗性の関係 セメントの SO_3 含有量を高め、化学抵抗性を増すことは高炉セメントばかりでなく、ポルトランドセメントでも認められた。すなわち、ポルトランドセメント試料 No.70 に比べ、これに石膏を追加した No.71 セメントはいちぢるしく抵抗性を増しているのが Table 3~4 から見られる。Bogue ら³⁾や宮沢ら¹⁸⁾は一般の標準以上に石膏を加えたセメントで、抵抗性の劣らないことを述べている。また、Dalano & Weber¹⁹⁾はセメントに Na_2SO_4 を4%加えると化学抵抗性を増すことを認めており、Dorsch⁵⁾は十分養生してない供試体を塩類溶液中に浸漬すると、むしろ抵抗性が大きくなることを示している。これらは、まだ水和物がプラスチックである硬化の初期に、硫酸塩がアルミネートと予め反応して安定化するに基くものであろう。昔は化学抵抗性を要する場合、セメントの SO_3 含有量はなるべく低いのが望ましいと考え、海水工用セメントでは特に SO_3 の規格限度を厳重にさへしていたが、今日の進歩した普通の組成のセメントでは、この考えは受入れ難いようである。

本研究で、高炉セメントのみならず、ポルトランドセメントも化学抵抗性が要求される場合、石膏類の添加量は適量となるよう注意し、多くの場合 JIS 規格限度すなわち SO_3 2.5% を越す 2~4% 程度まで高めるのが良いことが知られた。一方アメリカにおける最近の研究によると、強度や収縮、安定性、凍結融解抵抗の面から大抵のセメントの最適 SO_3 含有量は、

アメリカ規格の 2.5% をはるか上回る 3~4% 程度のところにあることが知られて来ており²⁰⁾²¹⁾、規格の改正は時の問題と思われる。ただし、従来の製造方法のまま石膏添加量を増すと、普通は粉碎ミル温度が高いため半水石膏に変わり、偽凝結やそれに伴う亀裂を生ずるようになるので粉碎温度を下げたり²¹⁾、石膏の分離粉碎²²⁾が提案されたりしているが、著者らは石膏は幾分減じ煨焼不溶性無水石膏、硬石膏あるいは副産無水石膏等を同時に加え、セメントの SO_3 含有量を高める方法で、この点を解決している²³⁾。

このようにしてセメントの SO_3 含有量を、今日の標準である 1.1~1.5% から 2~4% 程度まで高めることが可能となれば、セメントの化学抵抗性が増すのみでなく、収縮亀裂を減らし強度を増すなどセメントの性能は一段と向上し、製造原価も節約されよう。

6) 試製石膏スラグセメント 石膏スラグセメントが化学抵抗性に優れていることは、多くの研究者によって認められており²⁴⁾、ベルギーやオランダでは、港湾工事にはこの型の市販セメント Sealithor のみを法規で指定している程である²⁵⁾。Blondiau²⁶⁾はこのセメントについて多くの実験を行っているが、供試セメントの組成や細かさ等についての考慮はしていない。さらに、ヨーロッパ方面でこの種セメントの特性を高く評価している例として、硫酸塩を含む侵蝕性の河川にフランス製のこの型の市販セメントである Supercilor を用い、高さ 65 m の大アーチダムさえ構築している²⁷⁾。

本実験の結果として、硫酸塩溶液浸漬後の外観は Fig. 13 に見られるように、特に優れたものではなかったが、変質層は 1~2 mm 程度に止まり、内部は安全に保たれて余り強度も害されておらず、耐硫酸塩セメントと呼ぶに適當である。粉末度の影響を Keil²⁸⁾は大きく考えているが、大差は認められず、かえって粗い方が幾分結果は良かった。また、プゾランを加えても余り影響はないようである。高炉系セメントで、石膏スラグセメント以上の化学抵抗性を持つものを造ることも可能かも知れないが、石膏スラグセメントでは間違いないものを得易い。なお、試製石膏スラグセメントは、JIS モルタルでは早強セメント級の強度を示したが²⁾、本実験のモルタル配合ではアルミナセメントに近い早強性で、高強度を与えた。

本実験では、スラグは 1 種類のみを用いたが、Guzev²⁹⁾によると塩基度の低いのが良く、ドロマイト等のアルカリ刺激剤はなるべく少なく添加するのが好ましい。さらに、石膏スラグセメントは稀薄な酸液や苛性アルカリ溶液に対する抵抗性では、水硬性セメント中最も優れており、硫酸マグネシウムに対する抵抗性の良いアルミナセメントはこれらの場合劣ること

も知られている³⁰⁾。このような点については著者も確認しており、さらにポルトランド系セメント、特に高炉セメントの硫酸塩抵抗性の改善について述べたところは、耐酸性に関しても同様に成立つことを明らかにしているが、これらについては稿を改めて述べたい。

要 旨

各種の型のセメントのモルタル供試体を硫酸マグネシウム 2% 溶液に浸漬した場合の化学抵抗性について試験し、次の結果を得た。

- 1) アルミナセメント、耐硫酸塩、低熱ポルトランドセメントは抵抗性が明らかに優れている。
- 2) 高炉セメント、シリカセメントは普通、早強ポルトランドセメントより常に必ずしも抵抗性が大とは云えず、製造に際して技術上の注意が望ましい。
- 3) ポルトランドセメント、高炉セメント並にシリカセメントは、SO₂ 含有量が 2~4% 程度に達するまで、石膏あるいは無水石膏等の添加を増して抵抗性を向上させることができる。
- 4) ポルトランドセメントに微粉碎したスラグを添加したセメントはポルトランドセメントに比べて供試体内部は侵され難いが、表面はいちぢるしく作用されて膨脹し、大亀裂を生じた。
- 5) 高炉セメントの抵抗性の改善に関して次のような条件を明らかにし得た。すなわち、石膏類の添加量が高めること、並びにスラグ量は 60% 程度までは多い方が良く、特にスラグ量 30% 程度の場合は、スラグが普通のセメントの粉末度程度以上に細くならないことが望ましい。このようにして侵蝕性溶液に接触した表面に緻密で安定な保護層を生じ、内部も安全に保つことを可能にする。
- 6) コンクリート工事に、スラグ石膏混合材をセメントの一部に置換して用いると、化学抵抗性の殊に優れた構造物の得られることが知られているが、これはこの混合材がセメントより粗く粉碎されているのと、予め石膏が加えられているのによるようである。
- 7) 石膏スラグセメントの供試体は、表面は侵されて細かい亀裂を生じたが、その変質層は薄くて内部はほとんど作用されなかった。

本研究に当り文部省試験研究費の補助を受けた。また試料を御提供下さった各社に対しても感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山内俊吉・近藤連一・酒井亨、*窯協*, **62** 407 (1954)
- 2) これらセメントの JIS モルタル強度、水和熱に関しては山内俊吉・近藤連一・坂野義郎、*セメント技術年報 VII* 51 (1953)
- 3) W.C. Taylor & R.H. Bogue, *Jour. Res. N. B.S.*, **45** 223 (1950)
- 4) R.H. Bogue, W. Lerch & W.C. Taylor, *Ind. Eng. Chem.*, **26** 1049 (1934)
- 5) K.E. Dorsch, *Erhärtung und Korrosion der Zement*, Verlag von Julius Springer, Berlin (1932)
- 6) R.H. Bogue, *The Chemistry of Portland Cement*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1947)
- 7) T. Thorvaldson, 3rd. Symposium on Cement Chemistry, London (1952)
- 8) 永井彰一郎・井上清、*窯協*, **45** 8 (1937)
- 9) V. Rodt, *Zement*, **27** 201/217/317 (1938)
- 10) R. Grün, *Zement mit Hydraulischen Zuschlag*en Internat. Assoc. Mat., Zurich, **1** 781 (1931); R. Grün u. R. Tiemeyer, *Tonind. Ztg.*, **63** 939/946 (1939)
- 11) P.P. Budnikov & V.K. Guzev, *J. Applied Chem. U.S.S.R.*, **11** 894 (1938)
- 12) G. Mall, *Zement Kalk Gips*, **5** 401 (1952)
- 13) F. Keil, *Hochofenschlacke*, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf (1949)
- 14) 上杉欽治・大熊録郎、*セメント統制会技術報告*, **1** [1] 228 (1943)
- 15) G. Mußnug, *Angew. Chem.*, **B19** 221 (1947); *Zement Kalk Gips*, **1** 24 (1948); 長野蘭蔵、*セメント技術年報*, **IV** 110 (1950)
- 16) T.W. Parker u. R.W. Nurse, *National Building Studies, Techn. Paper* No.3, London (1949)
- 17) F. Rosenthal, *Silikattech.*, **3** 268 (1952)
- 18) 宮沢清・野木孝次、*セメント技術年報*, **III** 86 (1949)
- 19) D.H. Dalano & P.J. Weber, *Ind. Eng. Chem.*, **33** 692 (1941)
- 20) W. Lerch, *Proc. A.S.T.M.*, **46** 1252 (1946); H.S. Meissner, *A.S.T.M. Bull.*, No.169 225 June 25 th (1950)
- 21) A.G. Whittaker & V.E. Wessels, *Rock Products*, **48** [8] 95 (1945); W.C. Hansen & J.O. Hunt, *A.S.T.M. Bull.*, No.161 50 (1949)
- 22) D.A. Wadia, *Rock Products*, **55** [5] 85 (1952)
- 23) 山内俊吉・近藤連一・頼民権、*窯協講演会*, June 25 th (1953)
- 24) A. Hummel u. K. Charisius, *Beton u. Stahl beton bau*, **47** 5 (1952)
- 25) 小柳勝蔵、*窯協帰朝者講演会*, Jan.23nd (1953)
- 26) L. Blondiau, *Revue des Matériaux*, **8**, 26 (1939)
- 27) Foum-El-Gherza ダム, 第 4 回国際大堰堤会議報告, New Delhi, (1951)
- 28) F. Keil u. F. Gille, *Gipsschlackenzement, Quellzement*, Bauverlag G.M.B.H., Wiesbaden (1949)
- 29) V.G. Guzev, *Trudy Khaikov Khim. Tekhnol. Inst. im S.M. Kirova*, No.5 130 (1945)
- 30) J.F. Uyttendaele, *Industrial Chemist*, Nov., 509 (1949)