含む場合で、誘電率はやや低い。○印はその試料を Fig. 10(B) の方法で焼成した場合で、**morphotropic transformation** 付近の誘電率の様相が異なっているが、6~7 kV/mm の電界で分極処理すると、電気機械結合係数は最高約 35% で、圧電素子として十分満足すべきものが得られた。また Jaffe は直径 12 mm の試料で実験を行っているが、著者の実験は直径 33 mm のものであり、この方法によればさらに大形のものも可能であると思われる。Fig. 11, 12 の結果から、Fig. 10 (B) の方法によるものは誘電率と周波数常数の **morphotropic transformation** の様相が明確にあらわれておらず、さらに検討を要するものと思われるが、実用上の支障は少ない。なお、Fig. 10 (A) の方法によるものも、**morphotropic transformation** の位置が PbZrO_3 57 mol% の付近であり、従来の報告とやや異なっているが、この点についてもなお検討を要する。

Fig. 13 Temperature dependence of ϵ , $f_r \times r$, ϵ and $\tan \delta$ for 60 PbZrO_3 -40 PbTiO_3 .

この系統の磁器の各常数の温度特性の1例を Fig. 13 に示してあるが、 BaTiO_3 に比べてはるかに優秀である。

しかし実用上最大の難点は、分極処理に要する電界が極めて高いことで、 BaTiO_3 磁器の 2~2.5 kV/mm に比べて約 3 倍の電界を印加しないと、30% 以上の電気機械結合係数のものが得られない。この電界は強誘電性磁器としては、破壊電圧にはほぼ匹敵する値であ

るので、圧電素子としてはもう少し低い電界で分極可能な配合を見出す方向に進むべきであると思われる。

結 び

以上 PbO を含む高誘電率磁器中の焼成中における PbO の蒸発の様相、それを防止するための実用的方法、並びにその方法でつくった試料の電気的特性等についての実験と考察結果について述べた。 PbO の蒸発機構の究明、さらにすぐれた電気的特性を有する配合の探究等、なお今後に残された問題も多いが、著者の研究がこの種磁器の実用化の一助ともなれば幸いである。

終りにご指導いた京都大学阿部清名誉教授、田中哲郎教授に深く感謝する。なお、終始実験に協力された吉岡恒彦君、並びに実験の一部に協力した本学々生石原公夫、森田康介両君に謝意を表する。

文 献

- 1) 岡崎 清, 窯協, **65** [738] 137-43 (1957)
- 2) 岡崎 清, 窯協, **66** [747] 59-65 (1958)
- 3) W.P. Mason, *Piezoelectric crystal and their application to ultrasonics*, Van Nostrand, New York (1950)
- 4) W.W. Coffeen, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **37** [10] 480 (1954)
- 5) 田中哲郎, 日本物理学会講演, 20 M-6 Oct. (1957)
- 6) B. Jaffe, *Jour. of Research of Nat. Bur. of Standard.*, **55** [5] 239 (1955)
- 7) 田中哲郎, 電気学会関西支部講演, Nov. (1957)
- 8) 丸竹正一, 日本音響学会講演, **13**, May (1958)
- 9) S. Roberts, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **33** [2] 63-66 (1950)
- 10) M. McQuarrie, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **40** [2] 35-41 (1957)
- 11) E.A. Peretti, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **40** [5] 171 (1957)
- 12) E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **8** [5] 619-29 (1953)

(6/16/58 受付)

亜硫酸石灰を添加したセメントの性質

村 上 恵 一・花 田 光 雄・紺 野 和 義

(東北大学工学部)

Studies on the Cements Mixed with Calcium Sulfit

By Keiichi MURAKAMI, Mitsuo HANADA and Kazuyoshi KONNO

(Faculty of Engineering, Tohoku University)

Calcium sulfit acts as a retarder for the setting of normal portland cement, high early strength cement, and blast furnace slag cement. If used with gypsum it is possible to prevent the false setting under the federal test. The mortar strength test for the

cement mixed with calcium sulfite and gypsum gave the better results.

The specimens showed the general trend of giving higher bending strength. The cements mixed with calcium sulfite gave a larger expansion and a smaller shrinkage under water than those mixed with gypsum, the specimens showed the larger trend of returning to the original size even after the repeated expansion and shrinkage.

緒 言

硫酸工場や金属精錬工場等の廃ガス中に含まれている亜硫酸ガスを、石灰で中和して得られる亜硫酸石灰は、 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ なる組成で空気酸化することにより良質の石膏が得られることを報告したが¹⁾、酸化することなくそのまま使用するとセメントの凝結遅緩剤として有効であることがわかった。現在セメントの凝結遅緩剤としては石膏のみが使用されているが、亜硫酸石灰のこのような作用は極めて興味があり、ここには亜硫酸石灰を添加したセメントの凝結試験、強度試験、膨脹収縮試験の結果について取まとめて報告する。

I. 試料の調製

1) 非結晶質亜硫酸石灰 市販の生石灰を消化して石灰乳とし、これに SO_2 をボンベから直接吹込み中和し、水洗後無水アルコールで洗い乾燥貯蔵した。

2) 結晶質亜硫酸石灰 試薬アンモニア水に SO_2 を吹込み亜硫酸酸性とし、これに塩化カルシウム溶液を加え、湯浴上で加熱しながらアスピレーターで吸引し、 SO_2 ガスを除くと結晶質亜硫酸石灰が生成する。これを前と同様水洗し、無水アルコール洗滌、乾燥貯蔵した。

3) 石膏 中国広城産天然石膏を粉碎し、タイラー篩 200 メッシュ篩を通過したものを使用した。

4) セメントクリンカー 普通セメント

クリンカー 3 種 (A, B, C), 早強セメントクリンカー, 無石膏高炉セメント (クリンカー : 鉄滓 = 6 : 4), 白色ポルトランドセメントクリンカー各 1 種を使用した。

各試料の分析結果は Table 1 と Table 2 に示した。

以上の分析方法は亜硫酸石灰についてはヨード法により行い、石膏、クリンカーは JIS, R-5202 に準拠した。

II. 凝 結 試 験

遅緩剤と少量のクリンカー粉末を乳鉢で充分混合

Table 3 Setting of cements

clinker (blaine surface ar- ea cm ² /g)	retarder(%)		setting time			false setting penetra- tion(mm) after		
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₃ · 1/2H ₂ O	W/C (%)	initial setting	final setting	3 min	5 min	8 min
			hr-min		hr-min			
normal portland cement B (3380 cm ² /g)	0	0	27.5	3-50	6-50	32	6	1
	3.0	0	26.3	2-25	4-30	37	37	35
	0	3.0	27.0	5-30	8-40	32	20	7
	0.5	2.5	27.3	5-20	8-10	37	15	8
	1.0	2.0	26.6	4-20	6-20	38	37	33
	1.5	1.5	26.3	4-00	5-50	37	36	30
normal portland cement C (3350 cm ² /g)	0	0	30.0	4-20	5-30	—	—	5
	3.0	0	27.0	3-15	4-15	38	38	37
	0	3.0	27.5	3-20	4-30	33	10	5
	0.5	2.5	27.5	3-40	4-40	34	15	7
	1.0	2.0	27.0	3-30	4-15	40	7	5
	1.5	1.5	27.0	4-30	5-15	38	37	36
high early strength cement (4840 cm ² /g)	0	0	27.3	3-00	4-15	38	30	7
	3.0	0	26.0	2-25	3-50	35	35	30
	0	3.0	27.0	3-55	6-20	33	20	7
	0.5	2.5	27.0	3-30	5-50	32	10	5
	1.0	2.0	27.0	3-20	5-00	32	15	7
	1.5	1.5	26.6	3-30	4-55	35	30	29
white portland cement (3360 cm ² /g)	0	0	29.0	0-40	2-40	—	—	1
	3.0	0	26.0	5-10	7-00	35	33	31
	0	3.0	27.0	0-20	0-55	34	24	1
	1.0	2.0	26.5	0-55	2-00	37	35	2
	1.5	1.5	27.0	1-10	2-10	35	35	28
blast furnace slag cement (4600 cm ² /g)	0	0	27.5	0-45	6-05	33	15	7
	4.0	0	26.6	3-20	5-35	37	29	22
	0	4.0	27.0	4-55	7-10	37	31	13
	0.5	3.5	27.5	4-50	7-10	36	34	28

Table 1 Chemical compositions of Ca-sulfite and gypsum

compositions	CaO	SO ₂	SO ₃	H ₂ O	Total	CaSO ₃ · 1/2H ₂ O (%)	CaSO ₄ · 2H ₂ O (%)
samples	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
amorph. CaSO ₃ ·1/2H ₂ O No. 1	41.08	44.61	2.90	9.85	98.44	89.94	6.23
amorph. CaSO ₃ ·1/2H ₂ O No. 2	40.46	44.18	2.55	7.36	94.50	89.07	5.48
cryst. CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	41.24	49.60	1.74	7.49	100.07	96.33	3.74
CaSO ₄ ·2H ₂ O	33.92		45.16	20.43	99.51		

Table 2 Chemical compositions of cements

compositions(%)	Loss on ignition	Insol. resid.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	MnO	Total
cements										
Normal cement clinker A	0.46	0.23	20.86	3.21	4.97	65.08	3.96	0.57	—	99.34
Normal cement clinker B	0.53	0.22	22.58	3.36	5.40	66.44	1.45	Trace	—	99.98
Normal cement clinker C	0.19	0.28	22.33	3.69	5.26	65.88	1.86	0.43	—	99.92
High early strength cement clinker	0.46	0.25	22.76	2.71	5.01	66.47	1.54	Trace	—	99.20
Blast furnace slag cement	0.99	0.61	25.55	4.55	6.92	58.13	2.79	0.20	0.38	100.12
White cement clinker	1.53	1.20	24.46	0.25	5.57	63.97	1.88	0.81	—	99.67

し、これに残りのクリンカー粉末を加えポットミルで 10 分間混合し、JIS R-5201 凝結試験法に従い試験した結果を Table 3 に示した。

Table 3 より亜硫酸石灰は凝結遅延作用があるが、偽凝結を防ぐためにはある程度の石膏の存在が必要で

Table 4 Setting of cements with gypsum and Ca-sulfite as admixtures

clinker blaine surface area (cm ² /g)	retarder (%)		W/C (%)	setting time		false setting penetra- tion(mm) after		
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₃ · 1/2H ₂ O		initial setting	final setting			
				hr-min	hr-min	3 min	5 min	8 min
normal portland cement B (3380 cm ² /g)	1	0	26.6	4-45	8-00	7	5	3
	1	1	27.0	4-35	6-15	37	35	30
	1	2	27.0	4-20	6-20	38	37	34
	1	3	27.0	4-25	6-15	39	38	33
	1	4	27.0	4-30	6-30	38	37	33
normal portland cement C (3350 cm ² /g)	1	5	27.0	4-40	6-30	39	38	27
	1.5	0	27.0	0-25	0-45	28	28	17
	1.5	1.0	27.0	1-15	1-50	40	40	40
	1.5	1.5	27.0	1-10	2-10	35	35	28
	1.5	3.0	27.0	2-40	3-50	40	40	40
high early strength cement (4840 cm ² /g)	1.5	4.0	27.0	2-35	3-55	40	40	40
	1.5	5.0	27.0	2-40	4-10	40	40	40
	1.5	0	27.0	1-35	2-50	24	22	14
	1.5	1.0	27.0	3-05	4-45	39	39	37
	1.5	1.5	27.0	3-30	4-55	36	33	31
white portland cement (3360 cm ² /g)	1.5	3.0	27.0	3-35	4-55	39	39	38
	1.5	4.0	27.0	3-47	5-15	38	37	36
	1.5	5.0	27.0	3-30	5-05	39	38	38
	1.5	0	27.0	2-45	3-45	40	30	24
	1.5	1.0	27.0	4-15	5-00	38	38	27
blast furnace slag cement (4600 cm ² /g)	1.5	1.5	27.0	4-30	5-15	40	37	27
	1.5	3.0	27.0	4-25	5-10	40	40	38
	1.5	4.0	27.0	4-20	5-10	38	38	36
	1.5	5.0	27.0	4-15	5-10	36	36	36
	0.5	1.0	27.0	4-00	7-20	35	35	27
slag cement	0.5	2.0	27.3	4-50	7-00	35	34	31
	0.5	5.0	27.5	5-10	7-30	30	34	30

あり、その必要量はクリンカーにより異なる。白色セメントに対しては亜硫酸石灰の凝結遅延作用は、本実験の範囲では弱い。

次にある量の石膏の上にさらに亜硫酸石灰を添加した場合の試験結果を Table 4 に示した。

Table 4 より石膏のみではなお偽凝結を起す場合でも亜硫酸石灰によりこれを防止することが出来る。また石膏の上に亜硫酸石灰を加えた場合の影響はクリンカーによりかなり異なる。Table 3 と Table 4 には示さなかったが、クリンカー A は偽凝結を示さないの

で、これに対する亜硫酸石灰の影響を Fig. 1 と Fig. 2 に示した。亜硫酸石灰の増加と共に凝結時間がのびることがわかる。

III. 強度試験

各種セメントクリンカーに亜硫酸石灰を添加した場合の強度試験結果を Fig. 3~18 に示した。

Fig. 3~6 まではクリンカー A に亜硫酸石灰のみ、あるいは亜硫酸石灰と石膏を添加したものであり抗折力、耐圧力共に亜硫酸石灰と石膏とを併用した場合の強度が優れている。

Fig. 1 Setting time of normal portland cement A with gypsum and Ca-sulfite as retarder

Fig. 2 Setting time of normal portland cement A with Ca-sulfite as retarder

Fig. 3 Bending strength of normal portland cement A

Fig. 4 Compressive strength of normal portland cement A

Fig. 5 Bending strength of normal portland cement A

Fig. 6 Compressive strength of normal portland cement A

Fig. 7 Bending strength of high early strength cement

Fig. 8 Compressive strength of high early strength cement

Fig. 9 Bending strength of high early strength cement

Fig. 10 Compressive strength of high early strength cement

Fig. 11 Bending strength of white portland cement

Fig. 12 Compressive strength of white portland cement

Fig. 13 Bending strength of white portland cement

Fig. 14 Compressive strength of white portland cement

Fig. 15 Bending strength of blastfurnace slag cement

Fig. 16 Compressive strength of blastfurnace slag cement

Fig. 17 Bending strength of blastfurnace slag cement

Fig. 18 Compressive strength of blastfurnace slag cement

Fig. 7, 8 は早強セメントクリンカーに亜硫酸石灰のみを添加したものであるが、3日及び7日強度は石膏の場合に勝るが、1日及び28日は石膏に劣る。Fig. 9 と Fig. 10 は亜硫酸石灰と石膏を併用したものである。3日及び7日強度は石膏に勝るが、1日及び28日強度は石灰に劣る。

白色セメントクリンカーに亜硫酸石灰のみを添加したものの強度を Fig. 11, 12 に示し、石膏3%と亜硫酸石灰1~4%を併用したものの強度を Fig. 13 と Fig. 14 に示したが、亜硫酸石灰のみを添加した場合好結果は得られないのに反して石膏と併用した場合に

は著しく強度を増すことがわかる。

無石膏高炉セメントに対する亜硫酸石灰添加の影響を Fig. 15, 16 に示し、亜硫酸石灰と石膏を併用した結果を Fig. 17, 18 に示した。亜硫酸石灰のみの場合石膏と比較し抗折力が著しく増進することがわかる。

IV. 膨脹収縮試験

普通クリンカーAに亜硫酸石灰のみ、または亜硫酸石灰と石膏を併用したセメントについて水セメント比65%, 1:2 モルタルで A.S.T.M., C-227-52 T に準拠

Fig. 19 Expansion and shrinkage of 1st group
(Normal portland cement A)

Fig. 20 Expansion and shrinkage of 2nd group
(Normal portland cement A)

Fig. 21 Expansion and shrinkage of 3rd group
(Normal portland cement A)

した型枠にして成形した。そして 24 時間湿空中に保存し脱型後種々の条件で養生し膨脹収縮を測定した。

第 1 群は最初 1 週間水中養生し、次の 1 週間湿った食塩を底部に置いた乾燥器中で乾燥し、これを 1 週間ごとに繰返し膨脹収縮を見た。この結果を Fig. 19 に示したが、石膏のみを添加した場合膨脹収縮を繰返すに従い次第に収縮して行くのに対し、亜硫酸石灰を添加したものは原形に復帰する傾向が見られ興味がある。

Fig. 20 は同様の試験体を 4 週間水中養生の後飽和食塩水乾燥器中に養生したものであり、石膏を加えたものは水中膨脹が小さく乾燥収縮が大であるのに対し、亜硫酸石灰を添加したものは水中の膨脹が大であり、乾燥収縮が小さくである。石膏と亜硫酸石灰を併用したものは大体その中間に来る。

Fig. 21 は同様の試験体を 13 週間水中養生したものであり、亜硫酸石灰は石膏に比べて水中膨脹を大にすることがよくわかる。

結 び

セメントの凝結遅緩剤として使用している石膏の代

りに、亜硫酸石灰を添加したものの諸性質を調べた結果を要約すれば次の通りである。

- 1) 亜硫酸石灰はセメントの凝結遅緩作用を有し、石膏と併用すれば偽凝結を防ぐことが出来る。
- 2) 亜硫酸石灰の添加は早強セメントの強度を増すことは出来ないが、普通セメントの強度を増し特に抗折力を増大する。
- 3) 亜硫酸石灰は白色セメントの凝結遅緩作用は非常に弱い石膏と併用するとその強度を著しく増大する。
- 4) 亜硫酸石灰を添加したセメントは石膏の場合に比べて水中における膨脹は大であるが、乾燥による収縮は小である。そして膨脹収縮を繰返しても原形に復帰する傾向が大である。

文 献

- 1) 村上・花田・宮田・高橋・窯協, 64 [718] 7 (1956)

(7/2/58 受付)

文 献 目 録

外国文献の略号は 7 月号の文献目録のトップに発表してありますから参照願います。希望文献のリプリントは可能な限り斡旋いたしますから、協会宛お申込み下さい。内容の抄録を希望される方もありますが協会の財政が許しませんので、応じ兼ねますことをお断り申し上げます。

1. 原 料

- ★電磁分離によって粉状マグネサイトの含量を高める試み V.F. Ignatov. *Ogneupory*, 23 [3] 136-38 (58)
- ★中央ドイツの煉瓦粘土鉱床 Johannes Pomper. *SKT*, 9 [3] 117-20 (58)
- ★粘土鉱床 Johannes Pomper. *SKT*, 9 [3] 110-16 (58)
- ★粘土 Ernesto Pichler. *Cerâmica (São Paulo)*, 3 [12] 146-74 (57)
- ★カリホルニアとモンタナ滑石との比較研究 Ray