

ポルトランドセメントの主要特性に及ぼす 諸要因の効果 (第2報)

SO₃の異なるクリンカーにおけるセッコウの効果

山 浦 礼 次 郎
古 谷 俊 明

On the Effects of Various Factors Influencing Some Important Properties
of Portland Cement (II)

On the Effects of SO₃ Content in Raw Clinkers and of Gypsums Added

Reijiro Yamaura
Toshiaki Furutani

The previous paper reported that SO₃ content in portland cement was the most important contributing factor to the strength of cement and its grindability.

In this paper, the following effects were further studied:

(1) SO₃ content of clinkers, (2) kinds and amounts of gypsums added.

Experiments were carried out using two series of cements, i.e., series M and series O cements which were prepared from commercial clinkers of higher and lower SO₃ content respectively.

SO₃ content of the cements was varied from 1.1% to 2.3% by addition of natural, granulated or anhydrite gypsum.

The results of mortar strength test and of setting test are summarized as follows:

(1) For standard consistency, the series M cements required less mixing water than series O cements.

The series O cements using anhydrite gypsum needed much water, but in the series M, incremental water requirements from using anhydrite gypsum instead of natural gypsum were relatively small.

(2) Initial and final settings were reached faster in the series M cements and the time-interval between the two settings was shorter.

(3) The series M cements exhibited a high consistency at the early period of hydration.

(4) The series M cements excelled the series O considerably in the 3-day strength, while the latter excelled a little in the 28-day strength. The 28-day compressive strength of the series O cements with anhydrite gypsum increased remarkably with the increase of SO₃ content of cement. The 28-day compressive strength of series M cements with natural gypsum decreased remarkably with increasing SO₃ content of cement.

(5) The raw clinker M was difficult to grind at fine grinding, but its product cements had a good particle-size distribution.

(6) The effect of SO₃ in raw clinker was different from that of pure K₂SO₄ added to clinker.

1. ま え が き

セメントの SO₃ とセメントの品質については、従来から数多くの報告がある¹⁻³⁾。たとえば山内、近藤¹⁾は

セメントモルタル強度はセッコウの形態にかかわらず、SO₃ 3% で最大となり、その他の性質も良好であると、特に不溶性無水セッコウは凝結遅延能力が小さいため、これを適当に補えばある程度まで多量に加えること

によってセメントの諸性質を改善できている。

その他の報告もほぼ同様に、 SO_3 はむしろある程度多い方が諸性質に対して良好であるとしている。しかし市販されている普通ポルトランドセメントの SO_3 は、JIS により 2.5%以下に定められていることもあり、平均 1.7%程度の低い水準で管理されている。これは主に使用されているセッコウの形態が二水型であるため、現場ミルで粉砕されるセメントはその際温度が上がり、セッコウが脱水されて半水セッコウ等に変化するので、使用の際、偽凝結等を示したりするためである。

さらに、最近ではセメント焼成用燃料もほとんど重油で占められるようになり、また、キルンダストの投入方法も改良された結果、湿式キルンにおいてもダストの全量回収が可能となった。その結果、クリンカー中にアルカリや SO_3 が固定される機会が多くなり⁴⁾、セメント中の SO_3 もその資源の割合はかなり変ってきている。当工場においても、重油専焼、ダスト全量回収として以来、セメント品質もかなり変化してきたが、これにはクリンカーおよびセメント中の SO_3 の効果が最も大きく寄与していることはすでに述べた⁵⁾。

クリンカー中の SO_3 についても、たとえば A. Stikker⁶⁾ は、それは明かに凝結抑制作用を示し、添加されるセッコウの 30~60% 有効であり、短期強度増進に及ぼす影響もセッコウの SO_3 と同様であるとしている。

以上のことを総合的に考慮し、クリンカー中の SO_3 量と添加セッコウの種類および量の関係を検討し、セメント SO_3 の管理において最適条件を求めめるため、工場製クリンカーに各種セッコウを添加し、試験ミルで製造したセメントについて各種試験を行ったのでここにその結果をとりまとめて報告する。

2. 実験方法

工場製クリンカーのほぼ同程度に焼き締められたものを比較的短時間、約 100kg ずつ数回にわたり採取し、そのうち、化学成分がほぼ同じで、 SO_3 (およびアルカリ) のみ大巾に異なるクリンカーを選び出し、それらについて、3種のセッコウをセメント中の SO_3 として 1.1~2.3%の範囲で 5(または 4)水準をとるよう添加し、試験ミルで 5kg ずつプレーン比表面積 3300 cm²/g まで粉砕し、 SO_3 の分析を行うとともに、凝結、偽凝結試験および強度、膨脹率の測定を行った。

使用したクリンカーおよび添加したセッコウの化学成分等を Table 1, 2 に示す。

Table 1 Chemical compositions and moduli of clinkers

Notation	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total	SM	IM	HM
O	0.1	22.8	4.8	3.3	67.1	1.2	0.0	0.25	0.32	99.9	2.8	1.4	2.17
M	0.1	22.2	4.9	3.2	65.9	1.3	1.0	0.27	0.85	99.7	2.7	1.6	2.17

Table 2 Chemical compositions of gypsums

Notation	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Note
N	21.5		0.2		32.5	45.0	Natural gypsum
G	7.0		2.7		38.8	50.0	Granulated gypsum
A	6.2		0.6		38.3	58.0	Anhydrite gypsum

つぎに、クリンカー O と、クリンカー M では SO_3 のみでなく K_2O 量が異なる。そこで 0.5% K_2O に相当するアルカリを純薬 K_2SO_4 で加え、不足する SO_3 をセッコウで補った試料 2 個を調整し参考にした。

各種試験は JIS R-5201 セメントの物理試験方法、および JIS R-5202 セメントの化学試験方法によった。但し、膨脹率測定は ASTM C-151 による供試体を 90分煮沸した後の膨脹率を測定した。

試験に供したセメントについて Table 3 に示す。

3. 実験結果および考察

実験結果を Table 4 に示した。

[1] 凝結、安定性

凝結試験、偽凝結試験、および膨脹率の測定結果を Fig. 1 に示した。これによると標準軟度を得るに必要な水量は、 SO_3 の多いクリンカー (M系列) では、 SO_3 の

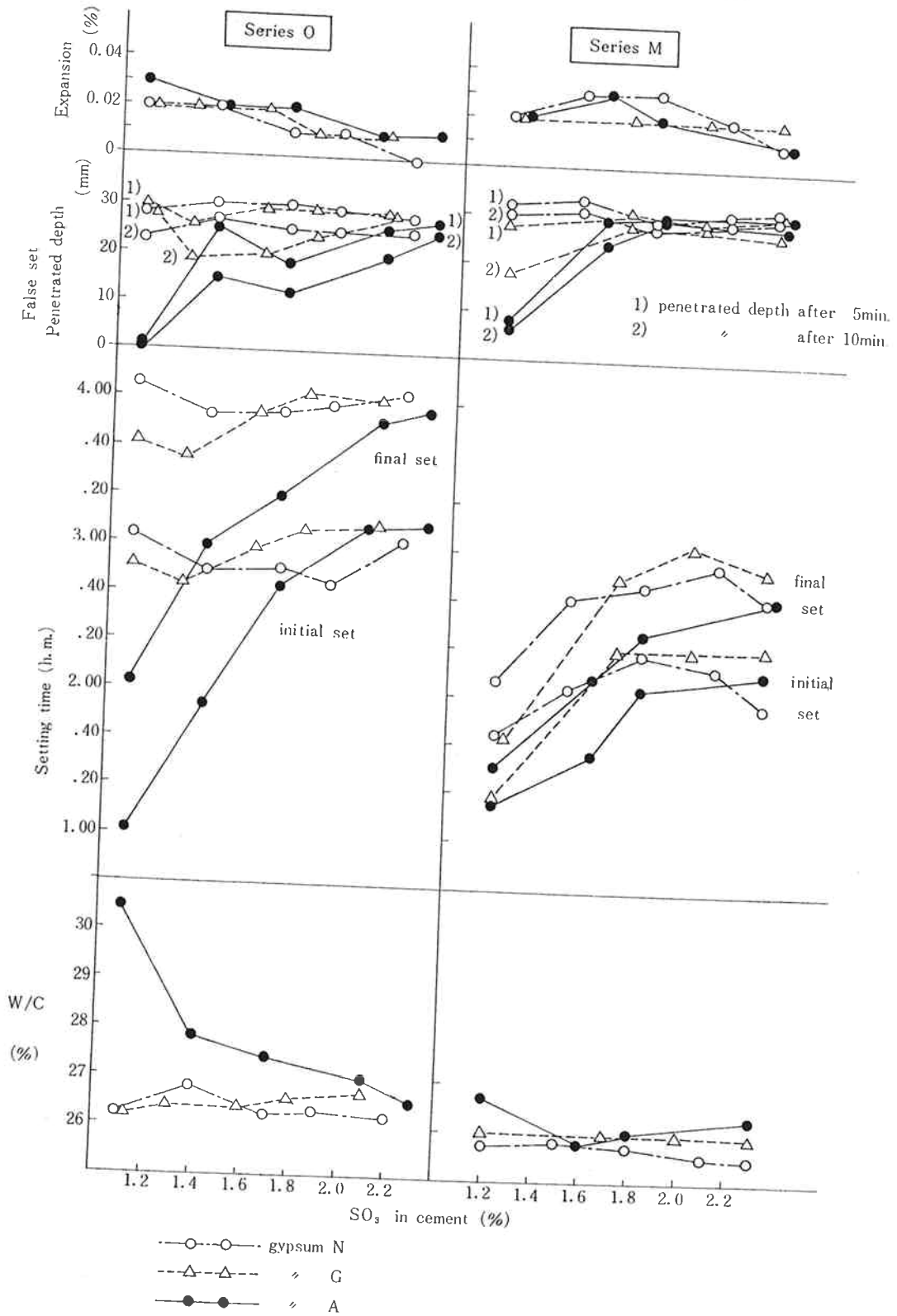


Fig. 1 Effect of added gypsum on the physical properties of cement paste
 少いクリンカー(O系列)に比し全般的に減少している。添加セッコウ別に見ると天然セッコウN使用セメントの場合が最も少なく、無水セッコウA使用セメントが多いが、セッコウNとGの間に大きな差はなく、これらを使

用したセメントはその添加量、いかえればセメント中のSO₃量によらず必要水量はほぼ一定である。セッコウA使用セメントは、O系列ではその添加量が少い時、水量は著しく増加する。添加量がセメント中のSO₃ 2.3

%程度までに多くなると、水量はセッコウN使用時と変らなくなる。一方M系列においては、セッコウAはSO₃ 1.5% までの添加で水量はセッコウNと同等となり、添加量がそれ以下に少ない場合でも水量の増加程度は著しく抑制される。

凝結時間は、始発、終結共にM系列の方が短くなっている。また始発—終結の時間差が、O系列の約1時間に比し、M系列では約20~40分と短くなっている。O系列で

は、セッコウN、Gの場合、ともにその添加量によって凝結時間に大きな変化がみられないが、セッコウAは、その添加量が少ない範囲において凝結時間が著しく短縮される。M系列では、各セッコウ使用時共ほぼ同様に、添加量が少なくなるにつれ凝結時間は短縮されセッコウ種類による差は小さくなっている。M系列クリンカー中のSO₃の凝結抑制効果は比較的小さいようである。

偽凝結性は、O系列ではセッコウAの場合、セメント中

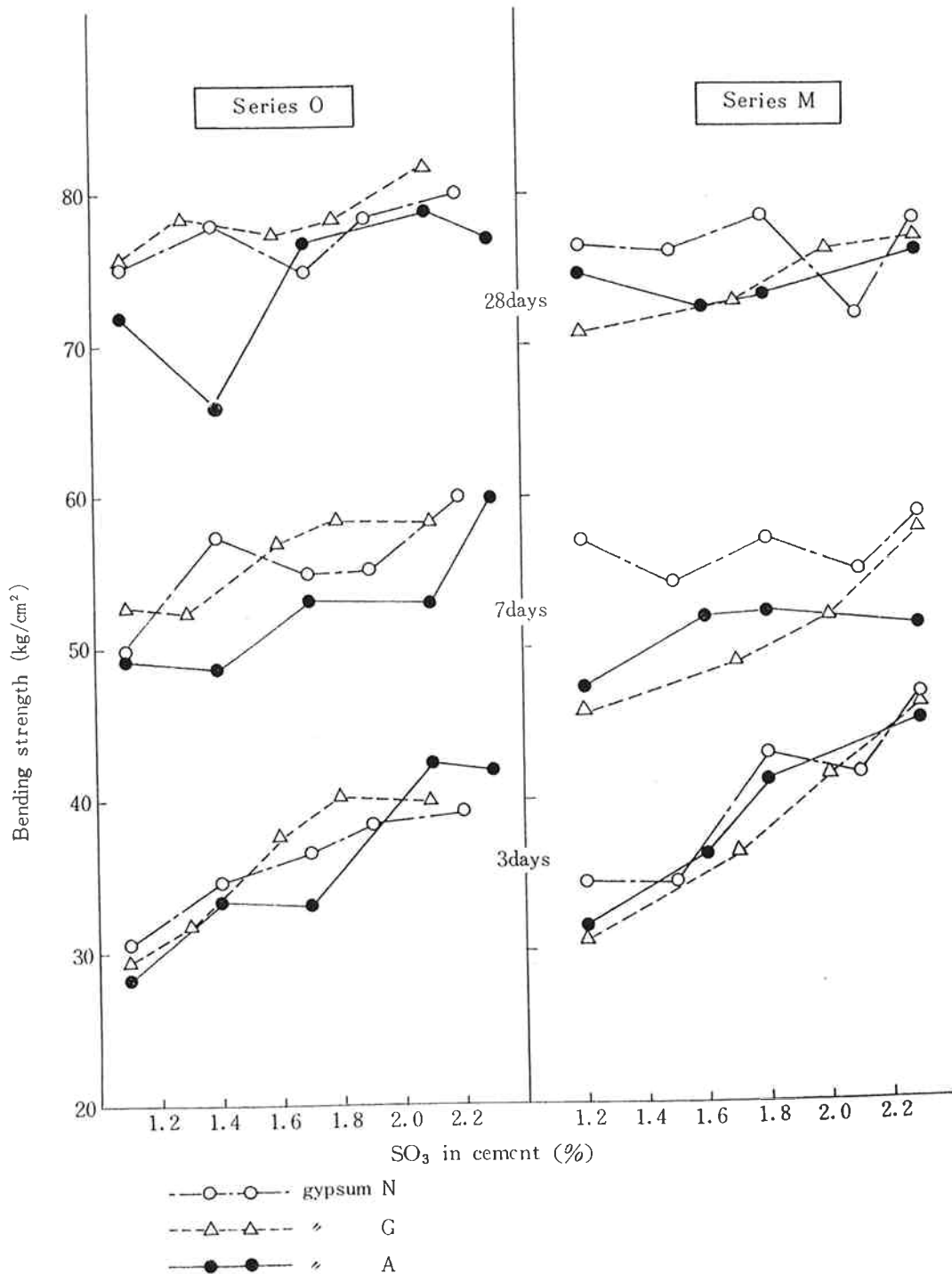


Fig. 2 Effect of added gypsum on the bending strength of cement mortar

の SO_3 1.9%以下で偽凝結を示すが、M系列では、 SO_3 が 1.5%程度までの添加量ですでに良好となる。O系列ではセッコウ G 使用の場合でも、軽いコワバリを示すことがあるが、M系列ではセッコウ添加量が非常に少ない場合以外はセッコウ A の場合を含め、凝結初期の軟度は極めて大きい。

膨脹率では、M系列の場合、セメント中の SO_3 量との関係がはっきりしないが、O系列に比べてやや大きいようである。O系列では各セッコウ使用時共 SO_3 の増加と共に膨脹率は減少している。

[2] 強度

曲げ強さを Fig. 2 に示した。材令 3 日では O, M 系列

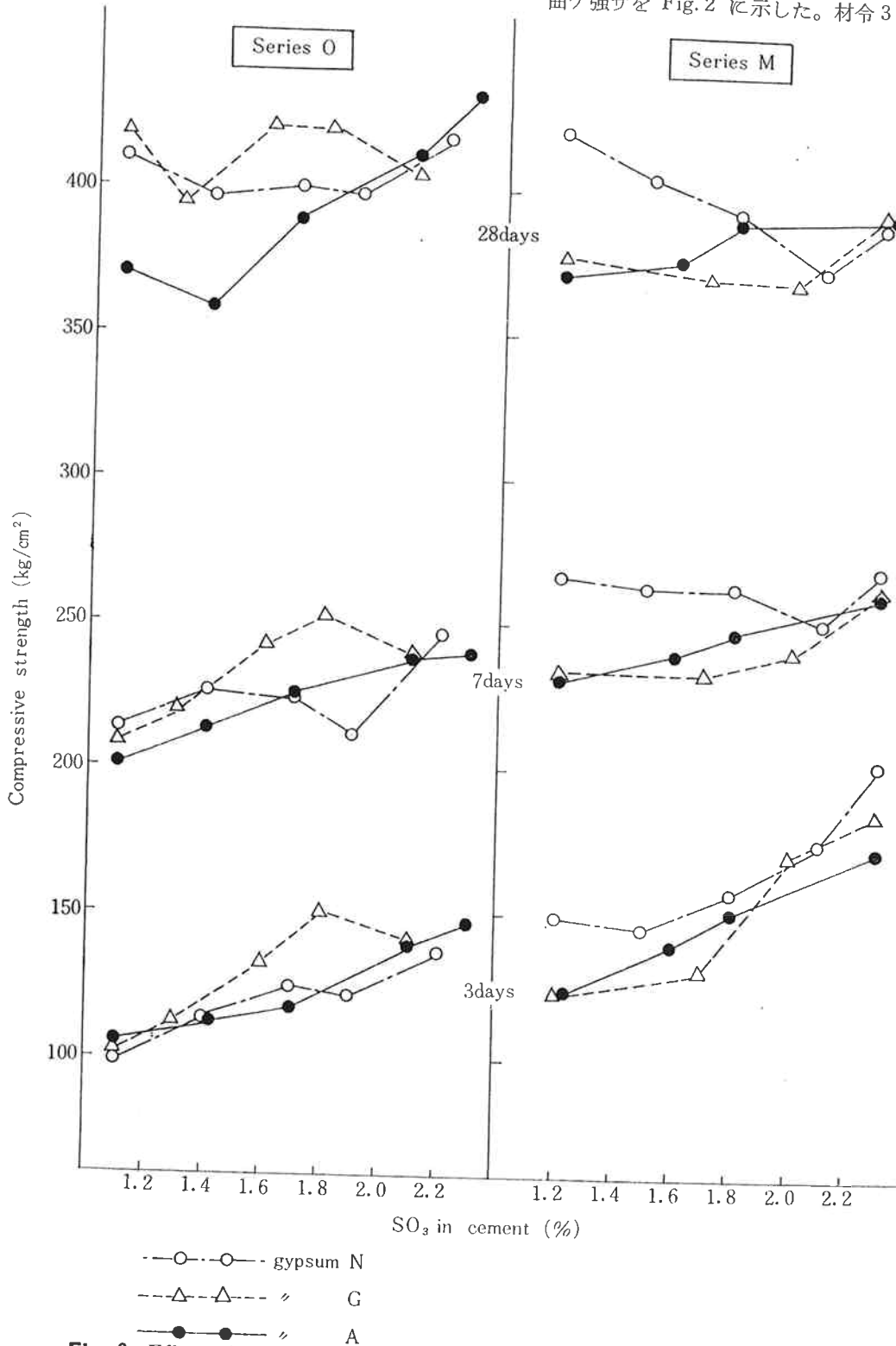


Fig. 3 Effect of added gypsum on the compressive strength of cement mortar

共セッコウ添加量が多くなるに従い強サも上昇し、セッコウの種類によらない。M系列はO系列に比し平均約3 kg/cm² 強サが大であり、SO₃ 量による強サ上昇割合も大きい。O系列では材令7日、28日においてもなお強サはSO₃ 量と共に上昇するが、M系列ではセッコウG使用の場合を除きほぼ一定値を示し、一般にO系列セメントに比べやや劣る。セッコウAの場合、O系列では7日、28日においてセッコウN,Gに劣っているがM系列においてははっきりしない。

圧縮強サを Fig.3 に示した。材令3日でM系列はO系列より平均約 20 kg/cm² 強く、共にセッコウ種類に

よらず SO₃ 量と共にその 0.1%に対し 4~6 kg/cm² 上昇するが、その割合はM系列において大きい。材令7日ではまだM系列の方が強いが、材令28日になるとM系列がやや劣ってくる。28日ではO系列でセッコウN,G使用セメントはその添加量による変化が小さいが、セッコウAの場合、その添加量と共に強サは著しく上昇するので、この組合せの時 SO₃ を多くすることは極めて有利である。

一方M系列における28日の強サではセッコウG,Aの場合その添加量の影響は小さいが、セッコウNにおいてその添加量を増すと強度は大巾な低下を示した。M系列

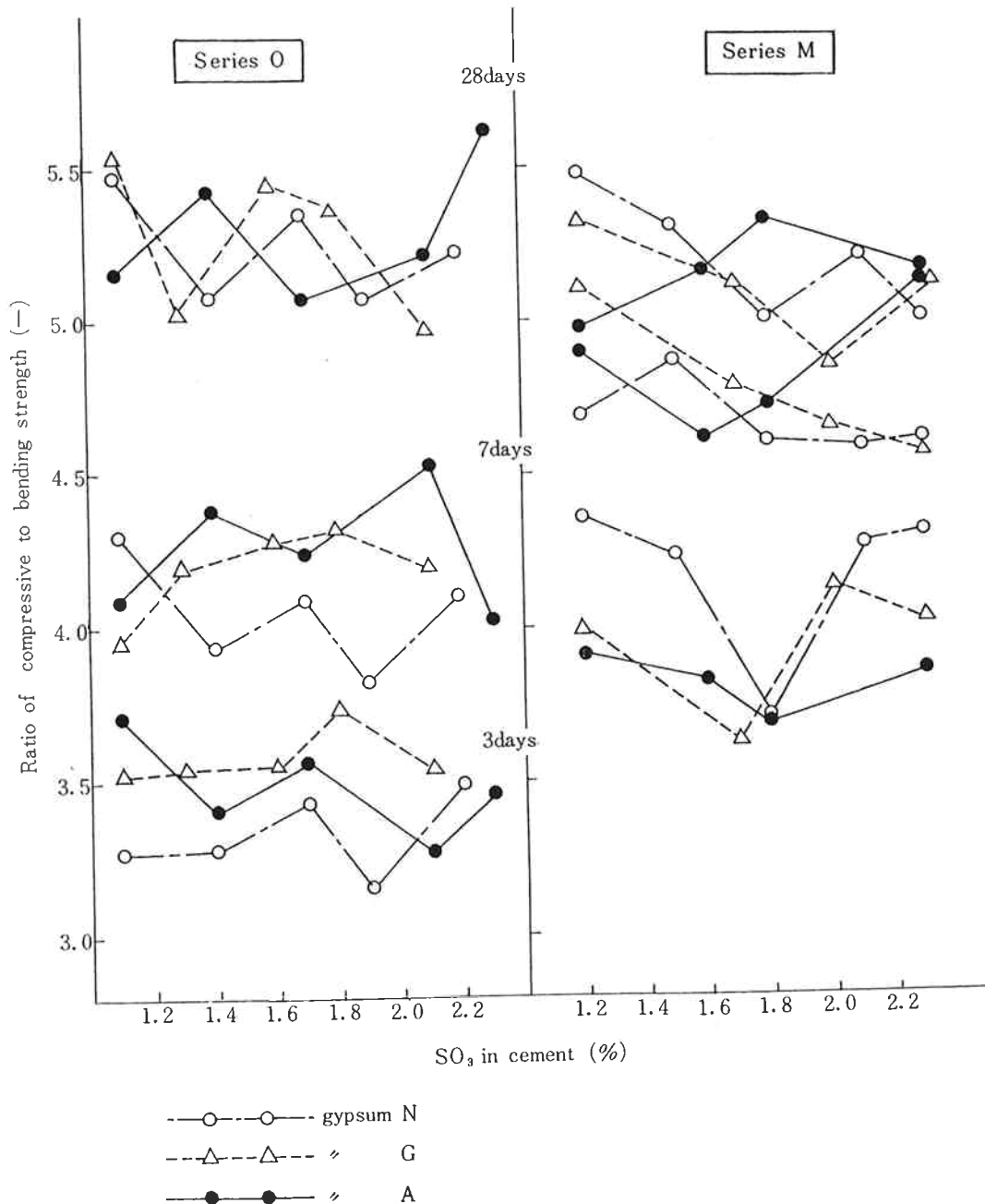


Fig. 4 Effect of added gypsum on the ratio of compressive to bending strength

におけるセッコウNは SO₃ を少な目に保たなければならない。

圧縮・曲ゲ強サ比を Fig.4 に示した。O 系列では、3日、7日、28日と材令と共に圧縮・曲ゲ強サ比も伸びている。M 系列では3日、7日の圧縮・曲ゲ強サ比は大きい。28日ではO 系列とほぼ同一に止まり、M 系列の特に短期における圧縮強サ発現性の良好さを示している。また、M 系列ではセッコウN, G の場合、その添加量を増すと材令7日、28日の圧縮、曲ゲ強サ比が低下する。

[3] 粉 碎 性

セッコウ N, G, A は各々純度が異なり、従って同一 SO₃ 量に調整する場合でも添加重量が異なる。セッコウが粉砕助剤として効果があることはよく知られているが、同一粉末度(ブレン 3300cm²/g)までに粉砕するのに要する時間は Table 3 に示されるように、セッコウNとAの場合では同一 SO₃ 量で比較すると約30秒異なった。M 系列と O 系列を同一 SO₃ 量で比較すると、M 系列の方が約2分粉砕時間を多く費やしている。この場合、添加セッコウ量が異なるが、同一セッコウ量で比較してもM 系列の方が約1分粉砕時間が長い。ただし、

Table 3 Preparation of cement samples

Series	Notation of Sample	Added gypsum		SO ₃ (%)		Grinding time (m.s)	Fineness (cm ² /g)	Remarks
		Notation	g/kg cl'	in clinker	in cement			
O	ON 1	N	24	0	1.1	21.00	3270	Residue on 1.2 mm sieve of all samples in the series O was about 0.4%.
	ON 2	N	31	0	1.4	20.50	3280	
	ON 3	N	38	0	1.7	20.40	3250	
	ON 4	N	45	0	1.9	20.00	3270	
	ON 5	N	51	0	2.2	20.00	3350	
	OG 1	G	22	0	1.1	21.00	3310	Particle size distribution at OG 1; Residue on 88μ; 0.7% " 40μ; 27.2 " 15μ; 61.0 n* ; 0.98 k(10 ⁻⁴); 330
	OG 2	G	28	0	1.3	20.40	3230	
	OG 3	G	34	0	1.6	20.20	3290	
	OG 4	G	40	0	1.8	20.00	3330	
	OG 5	G	46	0	2.1	19.40	3360	
	OA 1	A	19	0	1.1	20.40	3220	
	OA 2	A	24	0	1.4	20.20	3310	
	OA 3	A	29	0	1.7	20.00	3290	
	OA 4	A	34	0	2.1	19.40	3340	
	OA 5	A	40	0	2.3	19.30	3360	
M	MN 1	N	4.5	1.0	1.2	23.20	3330	No residue on 1.2mm sieve of all samples in the series M.
	MN 2	N	11.3	1.0	1.5	22.50	3310	
	MN 3	N	18.2	1.0	1.8	22.30	3330	
	MN 4	N	25.0	1.0	2.1	22.10	3300	
	MN 5	N	31.8	1.0	2.3	21.30	3310	
	MG 1	G	4.2	1.0	1.2	24.30	3340	Particle size distribution at MG1; Residue on 88μ; 0.3% 40μ; 24.6 15μ; 60.0 n ; 1.03 k(10 ⁻⁴); 295
	MG 2	G	17.0	1.0	1.7	22.00	3330	
	MG 3	G	23.4	1.0	2.0	22.15	3350	
	MG 4	G	29.8	1.0	2.3	21.45	3320	
	MA 1	A	3.5	1.0	1.2	24.15	3310	
	MA 2	A	8.8	1.0	1.6	23.30	3330	
	MA 3	A	14.0	1.0	1.8	23.00	3340	
MA 4	A	24.6	1.0	2.3	22.00	3320		
K	KN 1	N	13.3	(0.45)	1.1	21.00	3300	K ₂ SO ₄ was added "
	KN 2	N	33	(0.45)	2.0	20.00	3340	

* n, k are constants in Rosin-Rammler's equation.

Table 4 Results of setting and mortar strength tests

Series	Notation of sample	W/C (%)	Setting time (h.m)		False setting (mm)		Expansion (%)	Bending strength (kg/cm ²)			Compressive strength (kg/cm ²)			Ratio of Comp. to Bend. strength		
			Initial Set	Final Set	After 5 min.	After 10 min.		3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days
O	ON 1	26.2	3.03	4.06	28	23	0.02	30.6	49.8	75.0	100	213	410	3.27	4.29	5.47
	ON 2	26.8	2.49	3.53	30	27	0.02	34.7	57.4	77.9	114	226	396	3.28	3.94	5.08
	ON 3	26.2	2.50	3.55	30	25	0.01	36.4	54.8	74.9	125	224	400	3.43	4.09	5.35
	ON 4	26.3	2.44	3.58	29	25	0.01	38.6	55.3	78.5	122	211	398	3.16	3.82	5.07
	ON 5	26.2	3.02	4.03	28	25	0.00	39.2	60.0	80.1	137	246	418	3.49	4.10	5.22
O	OG 1	26.2	2.51	3.42	30	28	0.02	29.5	52.8	75.7	104	209	419	3.53	3.96	5.54
	OG 2	26.4	2.44	3.37	26	19	0.02	31.8	52.4	78.7	113	220	395	3.55	4.20	5.02
	OG 3	26.4	2.59	3.55	29	20	0.02	37.7	56.9	77.5	134	243	422	3.56	4.28	5.45
	OG 4	26.6	3.06	4.02	29	24	0.01	40.5	58.3	78.5	151	252	421	3.73	4.32	5.37
	OG 5	26.7	3.08	4.00	29	29	0.01	40.0	57.2	81.8	142	240	406	3.54	4.20	4.97
M	OA 1	30.5	1.02	2.03	1*	0*	0.03	28.3	49.1	71.8	105	201	370	3.71	4.10	5.15
	OA 2	27.8	1.54	3.00	25	15*	0.02	33.4	48.6	66.1	114	213	358	3.41	4.38	5.42
	OA 3	27.4	2.43	3.20	18	12*	0.02	33.0	53.0	76.8	118	225	389	3.57	4.24	5.07
	OA 4	27.0	3.08	3.52	26	20	0.01	42.7	52.8	79.0	140	239	412	3.28	4.53	5.22
	OA 5	26.5	3.08	3.56	27	25	0.01	42.0	59.8	76.9	146	240	432	3.47	4.02	5.62
M	MN 1	25.7	1.44	2.06	32	30	0.02	34.4	57.0	76.7	150	267	420	4.36	4.69	5.48
	MN 2	25.8	2.04	2.41	33	31	0.03	34.6	54.3	76.2	146	264	404	4.22	4.86	5.30
	MN 3	25.7	2.18	2.47	29	28	0.03	43.0	57.3	78.6	159	263	393	3.70	4.60	5.00
	MN 4	25.5	2.12	2.55	31	29	0.02	41.4	55.1	72.0	176	252	374	4.26	4.57	5.20
	MN 5	25.5	1.57	2.41	32	30	0.01	47.2	58.7	78.1	203	270	390	4.30	4.60	5.00
M	MG 1	26.0	1.19	1.43	28	18	0.02	30.9	45.9	71.0	123	234	378	3.99	5.10	5.32
	MG 2	26.0	2.20	2.50	31	28	0.02	36.5	49.0	72.8	132	234	372	3.62	4.78	5.11
	MG 3	26.0	2.20	3.04	29	28	0.02	41.7	52.1	76.3	172	242	370	4.13	4.65	4.85
	MG 4	25.9	2.21	2.53	31	27	0.02	46.3	57.8	77.2	186	264	395	4.02	4.57	5.12
K	MA 1	26.7	1.15	1.31	8*	6*	0.02	31.7	47.4	74.7	124	232	371	3.91	4.90	4.98
	MA 2	25.8	1.37	2.08	29	24	0.03	36.6	52.1	72.6	140	240	375	3.83	4.61	5.16
	MA 3	26.0	2.04	2.27	30	29	0.02	41.2	52.5	73.4	152	247	390	3.69	4.71	5.32
	MA 4	26.3	2.11	2.42	30	28	0.01	45.2	51.4	76.3	174	263	393	3.85	5.12	5.15
K	KN 1	25.9	3.02	3.43	33	28	0.01	27.0	45.5	65.9	100	200	369	3.70	4.40	5.60
	KN 2	25.7	2.52	3.30	30	26	0.01	35.2	51.2	70.9	130	217	370	3.70	4.25	5.22

* had false set.

ここで特徴的なことは、O系列ではすべて1.2mm以上のグリットが約0.4%存在したが、M系列では全く存在しなかった。これは試料—G1を例にとりTable3に示したように、同一フルイ残分で比較するとM系列においてすべて少く、粉末組成をみてもM系列は中間粒子群に富み良好な組成を示している。一方O系列では粗大部分が多いにもかかわらずブレン値が大きいことにより微粉部分も多いと思われる広い粉末組成を示している。すなわち、Mクリンカーは微粉生成は困難なため、比表面積による粉砕管理では粉砕性が劣るとみなされる。

〔4〕 クリンカー中の SO_3

Mクリンカーは、顕微鏡観察によっても硫酸アルカリの存在がうかがえるが、その量ははっきりしない。Mクリンカーは $R_2O/SO_3=1.07$ (モル比) とわずかにアルカリ過剰であるが、少くともOクリンカーより多いアルカリは SO_3 と結合していると考え、アルカリ量補正の目的で、セメントに対し約1%の K_2SO_4 を添加した。このKN系列についての試験結果は、Table4に示されるように、O系列とあまり差がなく、ただ28日強サにおいて低下を示したのみであった。クリンカー中の SO_3 は、主に硫酸アルカリとして他のクリンカー鉱物とは immiscible⁷⁾ であるとされているが、単純に硫酸アルカリを加えたものとはその効果が異なるようである。

4. ま と め

最近、重油焼成および、ダスト回収率向上で、クリンカー中の SO_3 が増加し、セメント品質に大きな影響を及ぼしていることがわかったので、 SO_3 量のみ異なり他成分等の等しい2種のクリンカーを用い、添加するセッコウの種類および量を変え、それらの間の交互作用を調べ、セメント SO_3 管理の指針を得ようとした。その結果、つぎのことが判明した。

(1) 標準軟度を得るに必要な水量は、クリンカー中の SO_3 の多いM系列のセメントにおいて少なく、特に無水セッコウAを使用した場合でも必要水量の増加は少な

い。

(2) 凝結時間は始発、終結共M系列の方が約30分短く、また始発から終結までの時間も短い。従って、M系列において凝結時間を適正に管理するためには、ある程度多くのセッコウ添加を必要とする。

(3) M系列のセメントは比較的少ない水量で水和初期の軟度が大きいペーストが得られるため、O系列に比べ非常に少ないセッコウ量でも偽凝結にはなりにくい。

(4) 膨脹率はM系列がやや大きいようである。O系列ではセッコウ添加量と共に膨脹率は減少する。

(5) 強度；材令3日ではセッコウ添加量の効果が大きく、特にM系列における圧縮強サで著しい。M系列は圧縮強サで約 20kg/cm^2 O系列にまさる。材令28日では、O系列がややまさる。また、材令28日ではO系列でセッコウAの増加、M系列でセッコウNの過剰添加防止が特に圧縮強サに対して有利である。

(6) 圧縮・曲げ強サ比は、O系列では材令と共に伸びる。M系列では3日、7日では著しく大きいが28日の伸びは小さい。

(7) M系列は粗砕は容易であるが微粉生成は困難で、そのため製品粉末組成は中間粒子に富む良好な分布を示す。

(8) クリンカー中の硫酸アルカリは、添加された硫酸アルカリと、その効果は異なる。

文 献

- 1) 近藤, 山内; “窯業協会誌” **63**, 42, (1955)
- 2) 近藤; “セメント技術年報”, **IX**, 134, (1955)
- 3) 原田; “同上”, **XIV**, 84, (1960)
- 4) 広瀬, 望月, 中島; “同上”, **XV**, 69, (1961)
- 5) 古谷; “東洋曹達研究報告”, **10**, 27, (1966)
- 6) A. Stikker; *Pit & Quarry*, **50**, (9), 132, (1958)
- 7) T. F. Newkirk; “3rd International Symposium”, (1952)