特殊アルミナセメントの研究 (第4報)

熔成法と焼成法とによる生成物の検鏡試験

永井 彰一郎・原 田 利 良

(東京大学工学部応用化学科及総合試験所)

Studies on Special Alumina Cements, (IV)

Microscopic tests of products from melting and sintering processes.

By Shoichiro NAGAI and Toshiyoshi HARADA

(Department of Applied Chemistry and Engineering,

Research Institute, Faculty of Engineering University of Tokyo)

(1) 前 が き

既 (第 1~3 報) においてアルミ残灰、鉄礬土頁岩などの特殊原料を用い、又製出法も普通の熔成法 (電気炉熔融製法) の外に、特殊の焼成法 (倒焰窯焼締製法) による特殊アルミナセメントの比較試験を行い、種々の検討を加えたが、多くの点でそれぞれのクリンカーの鉱物組成に支配されることが多いのに鑑み、クリンカーの水硬性合成鉱物とその作用を究明することが最も重要な点であると考えた。かような意味から、この熔成法と焼成法によつて得た生成クリンカーの鉱物組成の差異について、主として顕微鏡試験を行い、その鉱物組成を検討し、特に酸化鉄と含鉄化合物の行爲と、その影響とについて種々の考察を加えた結果をまとめた報告である。

アルミナセメントに関するこの種の生成物 (普通の焼成法によるクリンカー) の鉱物組成については $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、すなわちアルミ酸カルシウム (Calcium aluminate, $m \text{CaO} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$) を主体とするものの顕微鏡試験研究は従来非常に多く、各種生成物の量についてもまちまちで、リヒター³⁾の 1400°C 熔融アルミナセメントの鉱物組成は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が少量、 $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ と $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ が 75~80%, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が 5~15% 生成含有を報告し、サンディウス⁴⁾は熔融アルミナセメントのクリンカーの鉱物組成は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 60.8%, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 11.9%, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 8.4%, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 3.9%, ガラス部分 8.8%, 遊離の FeO 4.0%, 遊離 CaO 1.5% (合計 99.7%) と報告するなど、その生成割合は報告によりまちまちである。著者らの前報に見る特殊アルミナセメントのうち焼成法によるようなものは、外国にはまだほとんどその例を見ない。しかも著者らは熔融法によるアルミナセメントでもこの焼成法のものと共にアルミ残灰、鉄礬土頁岩などの特殊原料をもつてした全く特殊なアルミナセ

メントのクリンカーについて、その水硬性化合物の鉱物組成についてであるから、よほどその結果は変つてゐるものと考えられるので、こゝにはこれら特殊アルミナセメントのクリンカーの鉱物組成についてもつばら顕微鏡試験観察の結果を予報し、X線と比重分離試験などは次報にゆずる。

(2) 供試した試料とその鉱酸処理

この試験研究に使用したクリンカーは前報の各種物理性試験に用いたものの中から熔成法によるもの 2 種と、焼成法によるもの 1 種の合成 3 種であつて、その化学成分の全分析結果は次の Table 1 の左に示した。又これらの焼塊鉱物中の Calcium aluminate, Calcium ferrite, Calcium alumina-ferrite, Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), ガラス化の十分進行したある種の空隙物質 (Interstitial materials) などとは 0.2~0.5 N-HCl に溶解し、遊離コランダムアルミナ、フェロシリコンなどは難溶のようである。

この鉱酸処理法はサンディウス⁴⁾の方法によつて常温 (室温 $20 \sim 22^\circ\text{C}$) で試料 1 g を 0.5 N-HCl 100 cc 24 時間保つた後濾別、更に残渣と濾液について全分析を行つたものである。

Table 1: Chemical Compositions of Clinkers

No. of sample	Total analysis	Treated by 0.5 N-HCl solution	
		Dissolved part	Insoluble part
Sample 1 (Melting process)	SiO_2 12.10 %	9.81 %	3.18 %
	Al_2O_3 42.60	40.19	1.40
	Fe_2O_3 2.39	5.14	0.20
	FeO 2.75		
	MgO 1.05	0.98	tr
	CaO 39.28	39.10	tr
Sample 2 (Melting process)	SiO_2 12.28	10.64	1.60
	Al_2O_3 48.02	47.02	0.81
	Fe_2O_3 1.89	3.86	0.03
	FeO 2.01		
	MgO 0.84	0.64	2.82 %
	CaO 33.64	33.48	0.10

Sample 3 (Sintering process)	SiO ₂	8.60	5.28	3.41	} 7.52%	
	Al ₂ O ₃	56.94	52.08	2.56		
	Fe ₂ O ₃	6.65	4.89	0.98		
	FeO	0.85				
	MgO	1.54	1.02	tr		
	CaO	27.46	26.84	0.30		

この結果から見て、試料(1)と(2)の熔融法によるものでは酸化第一鉄 FeO が多く、これは電気炉熔融に際し、電極炭素で原料中の酸化鉄が還元され、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ Fayalite の形となり試料、(3)の焼成法によるものでは、酸化第二鉄 Fe_2O_3 が多く $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ Audradite などの形態をとっており、不溶残分が多く 7.5%、不溶アルミナ 2.6% もあるのは原料アルミ残灰中のコランダムアルミナ、鉄礬土頁岩の熱分解により分離したアルミナが、配合石灰分が少く化合しないでコランダム化したアルミナなどによるものと考えられる。従つてこの顕微鏡処理法でクリンカー中の組成鉱物のうち、石灰との化合物の水硬性化合物はいずれも溶解分に入るものと考えられる。

(3) 顕微鏡による試験

セメントクリンカーの鉱物組成に関する研究は従来一般に鉱物偏光顕微鏡による薄片の鏡検が行われているが、この方法の欠点は組成鉱物がはなはだ微細なため薄片を著しく薄くする必要があつて、普通厚さを 20 μ 以下に作るのであるが、それでも微細な結晶は重り合つて十分な鏡検が行えない場合が多い。これに反し反射顕微鏡による場合はクリンカーの平滑な研磨面、又は薬品による蝕像を鏡検するので可検体の厚さに無関係で、従つて微細な部分を明瞭に観察できる長所がある。本報でもこれら偏光と反射顕微鏡により上掲 3 種の特殊アルミナセメントクリンカー試料について種々の鏡検試験を行った。

(A) 偏光顕微鏡試験 Calcium aluminate, Calcium ferrite の光学的性質の顕微鏡試験については既に多くの報告が多く⁶⁾、本邦でも山内、秋山⁷⁾らによる光学性の偏光顕微鏡試験報告がある。熔融法の特種アルミナクリンカー試料(1)、(2)と焼成法試料(3)について 2, 3 の鏡検試験を行った結果を次に略述する。

Fig. 1

この Fig. 1 は試料(1)熔融法クリンカーの鏡検によるもので $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ などが顕著に認められる。

この Fig. 2 は試料(3)焼成法クリンカーの鏡検によるもので、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ などが認められる。

両者共に Cross nicol による Celite part ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) については不明瞭であつた。屈折率は浸液法によつて 1.490~1.500 のところにガラス部分が認められた。

(B) 反射顕微鏡試験 セメントクリンカーの鉱物組成の研究に反射顕微鏡を用い、金相学的研究方法を適用した報告も多く、スタイン、ウェツェル⁸⁾の古い報告から、進んでタバッシ、インスレイ⁹⁾の研究で一段と進み、本邦でも田中、内藤¹⁰⁾のアリット (Alite)、ベリット (Belite) の研究があり、インスレイらの間隙物質 (Interstitial materials) の研究を経て広く行われてきた。著者らはこのタバッシ、ボーグらによる方法と腐蝕液による鏡検試験を行ったその大要は次の通りである。

(a) 研磨面 (polished section) は、インスレイとマクマーディ法¹⁰⁾によつて、炭化珪素と酸化クロムの石油液研磨後に無水アルコール液で表面を洗滌した。

(b) 腐蝕法 (Etching technique) は、上記の研磨面に組成鉱物に応じた薬品を用いて平滑な研磨面に出ている鉱物を腐蝕させ、これを反射顕微鏡のアーク灯による明視野照明で鏡検した。腐蝕溶液はタバッシ⁹⁾法とインスレイ法¹⁰⁾、ボーグ法などになった。

その結果の 2, 3 を次の Fig. 3 以下とその説明によつて示そう。

この Fig. 3 は 0.2% HNO_3 -アルコール溶液で室温 20°C で約 30 秒間で Etch し、次に 10%-NaOH 溶液で室温 (20°C) で 1~2 秒間 Etch して蝕像を出して反射顕微鏡写真を撮つたものである。比較的侵され難い花瓣状部分と柱状、針状部分 (写真で最もあかるい部分) は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶で、黄褐色に侵される無定形部 (写真でややあかるい部分) は Celite 部分を含むガラス部分が混在しているのであろう。この Fig. 4 は 0.2% HNO_3 -アルコール溶液で室温 20°C で約 2 分間で Etch し、次に 10%-NaOH 溶液で室温 (20°C) で瞬間的に Etch し、反射顕微鏡で 460 倍の写真を撮つたもので、その結果は上掲図 3 に比し蝕像の性質が異つている。これはアルカリによつて含鉄化合物が侵され難い部分の間に、これらの薬品に割合に侵され易い部分が 100~500 ミクロンの広さで散在し (これは含鉄化合物のセリット部分から成るガラス部分)、両者共に微細な結晶 (3~10 ミクロン) が集つているように考えられる。

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

この Fig. 5 は、濃弗酸 HF と 1:10 HF でおの 10~15 秒間 Etch した後、NaOH+Na₂HPO₄ 溶液 (8 cc の 10% NaOH と 2 cc の Na₂HPO₄) で 15 秒間 Etch し、反射顕微鏡写真を撮ったものである。Calcium silicate は含まれないはずで、やゝあきらかな輪郭の部分は含鉄部分 (Celite 部分) で蝕像が残り、この液に比較的侵され難い 3CaO·Al₂O₃ などの輪郭が現れている。

Fig. 5

Fig. 6

以上の Fig. 3, 4, 5 と 8 は熔成法クリンカーの試料 (1) について行つたものであるのに対し、次の Fig. 6 と 7 とは焼成法クリンカー試料 (3) について行つたものである。

この Fig. 6 は、同じく濃弗酸 (HF) と稀弗酸 (1:10 HF) 溶液でおの 10~15 秒間 Etch した後、10 cc の N-萘酸液+90 cc の 95% エチルアルコール溶液で室温 (20°C) に 20 秒間 Etch したものの反射顕微鏡写真である。含鉄化合物 2CaO·Fe₂O₃ と 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ などが焼成法クリンカーに多いことは、前節の鉱酸溶解処理で知られている通りで、特に 2CaO·Fe₂O₃ などが多く含まれ、よく Etch されているものと考えられる。インスレイとマクマーディ¹⁰⁾によると暗色不規則間隙物質 (Dark irregular interstitial materials) は 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ のセリット部分を含むガラス部分であるという。蝕像の白色部分は、その後に残つた侵蝕され難い 3CaO·Al₂O₃ と 5CaO·3Al₂O₃ が針状結晶と白色結晶部分に大きく発達したものであると考えられる。

この Fig. 7 は少し方法を変えて 1:1 水アルコール溶液で室温 (20°C)、3 秒間の Etching で遊離石灰とマグネシアを鏡検したものである。この焼成法クリ

ンカーには全分析の結果遊離石灰 4.72% 遊離マグネシア 1.76% を含むもので、蝕像のやゝ円形のもは遊離石灰のようで、遊離マグネシア (ペリクレスの様な形) は認め難いようである。

この Fig. 8 は熔成法クリンカーを濃弗酸だけで室温 (20°C) で 2 秒間瞬間的に Etch した後、2% (NaHCO₃+Na₂CO₃ の 9:1) アルカリ溶液で 15 秒間 Etch した後、更に 0.4% 硼砂溶液で Etch して 5CaO·3Al₂O₃ 部分を鏡検したものである。最初 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ (セリット部分) の蝕像を得て、すなわち黒い輪郭の部分は 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ の蝕像と 3CaO·Al₂O₃ の蝕像が現れているように考えられ、その輪郭を囲んでいる結晶状をしている白色部分が 5CaO·3Al₂O₃ の部分で、やゝ黒色の部分が 3CaO·Al₂O₃ であろうと

Fig. 7

Fig. 8

考えられる。

この Fig. 9 と 10 は熔成法クリンカーの試料 (1) と (2)、Fig. 11 は焼成法クリンカー試料 (3) で特に間隙物質 (Interstitial materials) の形態、すなわち含鉄化合物の状態を観察しようとしたもので腐蝕法もやゝ異つて、HNO₃:C₂H₅OH の 1:99 (硝酸 1% のアルコール) 溶液で室温 (20°C) に 3 秒間 Etch した後、KOH の 10% 溶液に室温よりやゝ高い 30°C に 15 秒間 Etch したインスレイ法⁸⁾を用いたものである。その結果 Calcium silicate 部分 (3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·2SiO₂ など) と含鉄部分 (2CaO·Fe₂O₃, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ など)、およびこれらを含むガラス部分をアルカリで Etch すると、それらが腐蝕されて、且つその蝕像が残る (白い結晶部分)。これらを比較検討すると熔成法 (試料 (1) と (2)) に含む含鉄化合物 (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, 2CaO·Fe₂O₃ 又は CaO·Fe₂O₃) は 3CaO·Al₂O₃, 5CaO·3Al₂O₃ などの Calcium aluminate の一部を吸蔵混合してガラス部分となつて暗色間隙物質 (Dark interstitial materials) を形成するものと考えられ、ガラス化の進まない焼成法試料 (3) は、この液には特に侵され易いことが知れる。

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

(4) 電子顕微鏡による試験

電子顕微鏡研究のセメントへの応用は、アイテル教授¹¹⁾が $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の水和現象について研究発表して以来カツ、マクマーディ¹²⁾等や、本邦でも田中、内藤ら¹³⁾の水和作用に関する研究報告がある。著者らも本報の特殊アルミナセメントクリンカー試料について少しく電子顕微鏡試験を行つて見た結果の概要を報告する。

この電子顕微鏡の検討条件を次の通りに示そう。

電子顕微鏡による鏡検条件

(I) 電子電圧	40~50 KV
集光レンズ	25~30 MA
対物レンズ	25~30 MA
投影レンズ	20~30 MA
電顕倍率	1400~10,000

- (I) 試料処理条件
- (1) 粉末……十分珪璃乳鉢で細磨し、水和を避けるため Iso-amylalcohol で懸濁し、その一滴を稀釈し、遠心分離機で分散させた後コロジオン膜上に移し乾燥して用いた
 - (2) クリンカー……そのまま鏡検するためレプリカ法(Positive replica), Methylmeta-acrylate により Al. Cr. Si-sbhdow によつて鏡検した。

その結果の 2, 3 を次の Fig. 12, 13, 14 で示そう。

この Fig. 12 は $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の合成標準物質であり、Fig. 13 は熔成法クリンカー試料 (1) であり、Fig. 14 は同一試料の Fig. 11 と同様の Etching をしたものである。

Fig. 12×4100

Fig. 13×3000

Fig. 14×2900

これらの電子顕微鏡試験は Calcium aluminate と熔成法アルミナセメントクリンカーの破面およびその腐蝕面の写真を撮つて比較したものに過ぎないので今後にはその研究試験を進めるべきである。

(5) 結 び

既 (第1~3) 報に引き続き、特殊原料のアルミ残灰鉄礬土頁岩などにより普通の電気炉熔成法による高アルミナ質のアルミナセメントと、更に別にこれらの原料から倒焰窯焼結による焼成法の高アルミナセメントの両種の特殊アルミナセメントのクリンカーの普通顕微鏡による偏光および反射鏡検試験と電子顕微鏡による破面鏡検試験を行つたもので、両方法によるクリンカーは、(1) 初期強度にあずかる $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ は大差なく生成しているが、熔成法では含鉄化合物のガラス部分とアルミ残灰からくるスピネル質融体 ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$) などが水硬性を阻害しているように考えられる。

(2) 長期強度にあずかる $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ などの生成は、熔成法クリンカーの方が多いが、強度を阻害する $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ (Fayalite), スピネル質 ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ など) の生成、ガラス熔体を作ることも多いようである。

終にこの試験研究には 東北電気製鉄株式会社よりの援助補助と 山口悟郎助教授の 顕微鏡試験に与えられた援助に負うことを感謝したい。

(昭和 27 年 1 月 5 日)

引用文献

- (1) 永井・井上・原田, 黒協, **58**, 300 (1950); **59**, 18, 533 (1951).
- (2) E. S. Shepherd, G. A. Rankin & M. E. Merwin, *Z. anorg. Chem.*, **68**, 370 (1910); **92**, 226 (1915); **96**, 297 (1916); S. Solacolu, *Zement*, (1933); Lea and Parker: *Phil. Trans. Royal Soc.*, **234**, 1 (1934); W. C. Hansen, L. T. Brownmiller & R. H. Borgue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 401 (1928); Biehl-Löblein; *Z.*, **15**, 642 (1926); W. Dickerhoff; *Z.* **13**, 386 (1924); Carstens: *Z.*, **15**, 335 (1926).
- (3) H. Richter: *Z.*, **21**, 457, 471, 485 (1932).
- (4) N. Sundius: *Symposium, Stockholm, Sweden*, 395 (1938).
- (5) G. A. Rankin: *Z. anorg. Chem.*, **92**, 213~295 (1915);
- (6) 山内俊吉, 黒協, **40**, 81, 212 (1932); 秋山桂一, 早大応化報, **21**, 17 (1933)

- (7) Steinmitt, *Materialprüfungsamt*, **9** (1907); Wetzell, : *Verein Dent. Portlandzement Fabrik*, 5~72 (1913).
- (8) B. Tabasei, : *Tonind.-Ztg.*, **61**, 467, 502 (1937); H. Insley, : *Journ. of Research of the Nat. Beau. of Standards*, **21**, 355 (1938), RP 1135
- (9) 田中太郎・内藤隆一, 日本ポルトランドセメント業技術会報告, **24**, 56 (1938).
- (10) H. Insley and H. McMurdie, *J. Res. of the Nat. Beau. of Standards*, **20**, 173 (1938), RP 1074; Bogue, *The Chem. of Portland Cement*, Chap. 5. 5.
- (11) W. Eitel, *Z. angew. Chem.*, **54**, 185 (1941); O. E. Radezewshi, H. O. Muller & W. Eitel, *Naturwiss.*, **27**, 807, 837 (1939).
- (12) C. M. Gilder & L. Katz: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1178 (1943).
- (13) 田中太郎・内藤隆一, 黒協, 春季学術講演会講演要旨集, 4 (1951). (1/5/52 受附)

学振 76 (復興建設材料) 第 51 回例会

7月21日午後1時半より土木研究所会議室で開き, 青木委員長司会のもとに下記の研究が発表された(常山)。

1. コンクリートの諸性質に及ぼす塩化カルシウムの影響(学振 76 委報 51 の 1, 32 頁, 図 25, 文献 27)

J.A.C.I. の本年 3 月号所載論文の翻訳。強度, 水和熱, 硫酸塩に対する抵抗, アルカリ骨材反応, 凍結融解, 容積変化, 初期沈降, 凝結時間, コンクリート中の鉄筋, 浸蝕抵抗へ影響を研究した。結論としては 1%又は 2%の塩化カルシウムは初期強度の発現を早め, 数年間は増加した強度が残る。初期の熱発生を増加し, 凝結を早め, コンクリートの凍結点を僅かながら下げる。又湿潤養生で膨脹を増加し, 収縮を増加するが, 乾燥状態での水分損失を減少する。又アルカリ骨材反応による膨脹を増加し, 硫酸塩に対する抵抗を弱める。凍結融解による耐久性は塩化カルシウムで初期材齢では増加するが, 材齢がたつにつれて減少する。埋めこんだ鉄筋には害はない。又コンクリートの浸蝕と磨耗作用に対する抵抗を高める。

2. 碎石規格(JIS A5001)案におけるスリヘリ試験(学振 76 委報 51—2, 14 頁, 表 9, 図 3)

京都大学 近藤 泰夫

粒度と岩質の異なる碎石についてダブル試験機を行い, 土木学会コンクリート示方書(昭和 14 年)に規定されている碎石の許容最大スリヘリ量について新に検討を加えるとともに, 最近使用されているロサンゼルス試験機によつて碎石のスリヘリ試験を行い, その許容最大スリヘリ量を求める目的で試験を行つた。試験結果によりスリヘリ量(案)を次のように定めた。

呼び方	大きさの範囲 mm	スリヘリ減量百分率(%)	
		ダブル試験機	ロサンゼルス試験
1 号	80—60	8 以下	30 以下
2 号	60—40	10 "	32 "
3 号	40—30	12 "	34 "
4 号	30—20	14 "	35 "
5 号	20—10	16 "	37 "
6 号	10—5	18 "	39 "
7 号	5—2.5	20 "	40 "

3. コンクリートの疲れの研究(学振 76 委報 51—3, 7 頁, 表 4, 図 1)

京都大学 近藤 泰夫・松本 澄

曲げ応力の繰返しによるコンクリートの疲れ現象を研究するため 15×15×55 cm の供試体について Losen hausen 疲れ試験機により曲げ繰返し応力を作用させた。まず静的破壊強度を求め, それを基準として上限荷重は 90%~50% に変化させ, 下限荷重は常に 5%と定めた。荷重繰返し速度は毎分 800 回, 試験時間約 2 時間(計 10,000 回)。指定繰返し回数 10,000 回の疲れに耐える強度, すなわち疲れ強度は静的破壊強度の約 55~60% である。

4. 恒温熱量計によるアルミン酸石灰の水和熱に関する研究(学振 76 委報 51—4, 本印刷 30, 表 13, 図 14)

土木研究所 福島 彌六・有泉 昌

(1) Diphenyl-ether 熱量計を作成, Diphenyl-ether の融点, 比重を求め, この物質の融解熱と液体・固体間の比容の変化との関係を実験的に定めた。

(2) Diphenyl-ether 恒温熱量計と氷熱量計を使用して 26.8°C, 0°C でアルミン酸石灰塩の水和熱, 発熱速度を測定し, 水和熱発生の様相, 発熱硬化作用の相違又は特色を示し, これらの化合物の水和機構に論及した。