特殊アルミナセメントの研究 (第7報)

セメントの物理性を支配する因子について

永井彰一郎・原田利良・森屋裕之

(東京大学工学部応用化学学科研究室)

Studies on Special Alumina Cements, (VII)

By Shoichiro NAGAI, Toshinaga HARADA and Yasuyuki MORIYA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Tokyo, Japan)

In continuing the previous studies (Reports 1-6), in the present paper were reported the results of fundamental studies on the factors relating to the important physical properties of the special alumina cements obtained from high aluminous residue of potassium sulphate extraction of alunite ores.

Various compounds, which can be surmised to be produced and contained in the clinker of the present special alumina cements from alunite, of calcium aluminates ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$), calcium silicates ($m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$), calcium aluminosilicates ($l\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$), calcium ferrites ($m\text{CaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$), calcium aluminoferrites ($l\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$), ferrous silicates ($m\text{FeO} \cdot n\text{SiO}_2$), ferrous aluminates ($m\text{FeO} \cdot n\text{SiO}_2$), calcium magnesio-silicates ($l\text{CaO} \cdot m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2$), etc., were fully discussed and compared with those from other samples of common alumina cements, by various studying methods of microscope, X-ray analysis, separation of fine crystal powder by heavy liquids, etc.

Among these results, the large amount contamination of $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in the heavy specific gravity part (above 3.33) has the most inferior effect on the hardened strength, and the existences of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and various aluminosilicates $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (sillimanite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, etc.) are of most ambiguous points, which must be studied in the future studying.

ま え が き

水硬性化合物を主要素とするセメント類の物理性は、鉱物組成の種別、その含有量によって決定されることは今さら議論の余地はないが、鉱物組成およびその水和現象、すなわち水硬性理論については幾多の研究によって研究されているが、なおまだ論議検討の余地があると思われる。鉱物組成の判定には化学組成とそれから判定する Bogue¹⁾ 式や Dahl²⁾ 式によるだけでは当を得た正解は得られないし、また相律学の適用も真の意味ではなお検討されねばならない点が多い。特に特殊アルミナセメントのようなセメントには上記の Bogue, Dahl の式などは適用されないものである。

アルミナセメントの鉱物組成については H. Rechter³⁾ は $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量として 75~80%, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の少量が主要鉱物として存在し、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 5~15% を含むものとし、さらに Sundius⁴⁾ は $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ が 80% を主要鉱物と認め、ある場合 (仏の Ciment fondu) には $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が約 60% を含むと述べているが

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 2~11%, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 9%, Brownmillerite (ほぼ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 4%, Glass part 5~9% を認めている。また A. Bygden⁵⁾ は Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 15%, Åkermanite 2%, 鉄-Åkermanite 8%, Anderadite 5%, Wustite (FeO) 0.6%, Ferric sulphide (FeS) 2%, Perovskite 2%, Glass part 8% などの存在鉱物を挙げている。

アルミナセメントの製造条件 (すなわち原料、焼成条件など) によって鉱物組成や量も各種各様であることは上記の数例の通りである。これらのアルミナセメントの鉱物組成を類別すると次の第1表のような鉱物の存在を考え得る。したがって著者らの試製アルミナセメントと市販のシマンフォンジュを顕微鏡試験と重液 (Methylene iodide) による遠心分離法によって分離し、X線廻折をなし、標準合成鉱物を比較検討して鉱物組成を判定し、かつ物理性を支配する因子 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ など) の量を測定した試験結果をまとめて見たのがこの表である。

Table 1 Mineral Composition of Alumina Cement grouped
by Specific Gravity

Group	Range of Specific Gravity	Compound	Specific Gravity	Name
No.1	>3.33	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_3\text{O}_4)$	5.20	Magnetite
		Fe_2O_3	4.90~5.00	Hematite
		$\text{FeO}(\text{crystalized FeO})$	4.90~5.10	Wustite
		$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4.69	Mono-calcium ferrite
		$2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4.00	Di-calcium ferrite
		$4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	} 3.77	Brownmillerite
		$[4 \text{CAF} + x(\text{C}_3\text{A} + \text{C}_5\text{A}_3) + y\text{C}_2\text{F}]$		(Celite parts)
		$2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	4.32	Fayalite
		$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3.90	Hercynite
		$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4.60	Magnesio-ferrite
		$3 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$	4.10	Andradite
	Mg...	MgO	3.58	Periclase
		$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3.60	Spinel
		$2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	3.34	Forsterite
		$3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	3.50	Mervinite
	Al...	Al_2O_3	$\alpha : 3.98$	α -Alumina (Corundum)
		$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$	$\epsilon : 3.60$	ϵ - "
		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	3.53~4.10	Grothite (Grossularite)
	Ti...		3.56~3.61	Sillimanite, Andalusite, Cyanite
		TiO_2	4.18~4.25	Rutile, Anatase
		$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	4.02~4.04	Ilumenite
		$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	3.80	Provskite
No.2	3.33~3.20	CaO	3.32~3.08	Calcium oxide (Lime)
		$\text{CaO} \cdot \text{Mg} \cdot 2 \text{SiO}_2$	3.28	Diopside
		$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\alpha : 3.27$	Di-calcium silicate (Felite)
			$\beta : 3.28$	" " " (Belite)
		$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$\alpha : 3.19$	Clino-Enstatite
			$\beta : 3.15$	Enstatite
		Al_2O_3	$\beta : 3.30$	β -Alumina
			$\gamma : 3.29$	γ - "
No.3	3.20~2.94	$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	3.15	Tri-calcium silicate (Alite)
		$2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	3.18	Åkermanite
		$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	3.04~3.08	Gehlenite
		$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	3.03	Mullite
		$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2.97	Tri-calcium aluminate
		$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\gamma : 2.97$	Di-calcium silicate
No.4	2.94~2.90	$3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$	2.90	Tri-calcium penta-aluminate
		$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\alpha : 2.905$ $\beta : 2.915$	Mono-calcium silicate (Pseudo-wollastonite) Wollastonite
No.5	2.90~2.80	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2.89	Mono-calcium aluminate
		$5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$	2.83	Penta- " tri- "
No.6	2.80~2.74	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	2.765	Anorthite
		$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	2.80	Grünerite
No.7	<2.74	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$	2.57	Sanidine (Microcline)
		$\text{KNaO} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	2.70	Glass parts
		C	2.09~2.23	Graphite
		Ca_3C_4	2.22~2.26	Calcium carbide
		Al_3C_4	1.03	Aluminium carbide

I. 遠心分離法による組成鉱物の分離試験

CaO-Al₂O₃ 二成分系を主要鉱物とするこの種のセメント（アルミナセメント）の組成鉱物に関する研究は E.S. Shepherd, G.A. Rankin & E. Wright⁶⁾ 等の相律学的研究が現今の考察の中心基礎となっているが、W. Eitel & W. Bussem⁷⁾、さらに W. Dyckerhoff⁸⁾、青武雄⁹⁾ などによって熱的生成反応によって究明されている。

著者らは物理性の因子となる鉱物の定量的測定を考

え、製造工程の指針とする目的から試料を一定条件下に焼成した試料、および参考のための仏国製シマンフォンジュを微粉砕して試験に供した。標準鉱物とする目的から試薬の Al(OH)₃ および Ca(OH)₂ を理論量で配合混和し、かつ 1400~1450°C に 2 時間焼成して二成分系の CaO·Al₂O₃, 5 CaO·3 Al₂O₃ を合成した。前者は凝結の始発。終結および初期強度が著しく高強度を示している。またボーキサイトをを用い、上記の各比率に配合し、1350~1400°C に 2 時間焼成して

Table 2. Results of Testing of Alumina Cements

(1) Chemical Compositions (%)									
Sample	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Insoluble residue to 0.5N-HCl	
Bauxite	30.50	4.60	52.90	10.10	1.30	0.30	—	—	—
Alunite	40.08	5.56	32.32	—	—	—	32.50	—	—
Al(OH) ₃	36.67	—	62.58	—	—	—	—	—	—
Ca(OH) ₂	36.91	1.15	0.08	0.01	57.24	0.04	—	—	—
No.1 CaO·Al ₂ O ₃ synthesised	—	—	64.60	—	35.40	—	—	—	—
No.2 5 CaO·3 Al ₂ O ₃ "	—	—	52.20	—	47.80	—	—	—	—
No.3 Bauxite : Ca(OH) ₂ Alumina Al ₂ O ₃ 55 : CaO 45 Cement	—	2.89	53.28	6.58	43.08	0.18	—	—	0.28
No.4 " 50 : " 50 "	—	2.68	48.46	5.11	48.68	0.16	—	—	0.24
No.5 " 45 : " 55 "	—	2.34	44.84	4.88	50.30	0.12	—	—	0.18
No.6 " 40 : " 60 "	—	2.12	38.96	3.56	57.68	0.09	—	—	0.16
No.7 Ciment fondu "	—	6.89	39.80	8.96	41.30	0.38	—	—	0.36
No.8 " " "	—	4.79	37.91	15.38	39.74	0.48	—	—	0.31
No.9 " " "	—	4.81	37.80	16.14	40.57	0.42	—	—	0.21
No.10 Alunite : CaCO ₃ "	—	19.95	34.32	0.18	34.56	0.04	1.48	—	0.28
No.11 Alunite : Ca(OH) ₂ "	—	6.84	42.56	0.14	38.14	0.28	1.82	—	0.11

(2) Physical Properties											
Sample	Setting Time		Fineness 4900 M/cm ² %	Bending Strength (kg/cm ²)				Compressive Strength (kg/cm ²)			
	Initial hr-min	Final hr-min		1 Day	3 "	7 "	28 "	1 Day	3 "	7 "	28 "
Bauxite	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Alunite	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al(OH) ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca(OH) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No.1 CaO·Al ₂ O ₃ synthesised	0-23	1-40	2	39.3	48.2	50.7	—	520	630	730	—
No.2 5 CAO·3 Al ₂ O ₃ "	1-50	2-10	5	15.8	16.2	—	—	100	120	—	—
No.3 Bauxite : Ca(OH) ₂ Alnmina Al ₂ O ₃ 55 : CaO 45 Cement	1-35	2-08	6	—	42.4	75.8	78.2	—	285	290	391
No.4 " 50 : " 50 "	1-10	1-54	4	—	50.3	79.0	80.8	—	312	364	396
No.5 " 45 : " 55 "	1-03	1-36	5	—	49.6	79.2	82.1	—	315	368	401
No.6 " 40 : " 60 "	—	—	—	—	46.7	77.0	79.8	—	295	316	358
No.7 Ciment fondu "	2-35	3-26	very fine	—	40.5	79.1	81.2	—	245	450	461
No.8 " " "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No.9 " " "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
No.10 Alunite : CaCO ₃ "	—	—	—	—	—	—	—	14	21	35	39
No.11 Alunite : Ca(OH) ₂ "	1-15	1-25	3	—	—	—	—	—	—	—	—

(3) Range of Specific Gravity

Sample	No.1 >3.33	No.2 3.33~3.30	No.3 3.30~2.94	No.4 2.94~2.90	No.5 2.90~2.80	No.6 <2.80
Bauxite	—	—	—	—	—	—
Alunite	—	—	—	—	—	—
Al(OH) ₃	—	—	—	—	—	—
Ca(OH) ₂	—	—	—	—	—	—
No.1 CaO·Al ₂ O ₃ synthesized	—	—	—	4.8	95.2	—
No.2 5 CaO·3 Al ₂ O ₃ "	—	—	—	6.6	93.5	—
No.3 Bauxite : Ca(OH) ₂ Alumina Al ₂ O ₃ 55 : CaO 45 Cement	9.5	1.6	39.9	3.3	47.8	—
No.4 " 50 : " 50 "	8.7	1.5	37.3	4.3	49.3	—
No.5 " 45 : " 55 "	8.5	1.4	37.4	3.8	48.7	—
No.6 " 40 : " 60 "	8.0	1.6	35.6	3.2	47.8	—
No.7 Ciment fondu "	8.3	1.4	28.9	5.7	55.5	—
No.8 " " "	15.2	1.4	30.6	5.2	47.6	—
No.9 " " "	14.9	1.4	31.6	5.2	46.8	—
No.10 Alunite : CaCO ₃ "	—	2.3	45.6	1.5	11.4	39.3
No.11 Alunite : Ca(OH) ₂ "	—	2.0	37.7	3.9	41.9	8.4

各種物理的強度を検討すると $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} \leq 1$ にして CaO 量を上昇させると焼結りが良好で Al_2O_3 : 40~50%, $\text{CaO} \leq 40\%$ の場合は上記の焼成で物理性が十分優良ものを得た。

各試料を微粉砕した後比重液 (Methylene iodide, 比重 3.33) の稀釈液および洗滌液にして Benzol (Sp. gr. 0.88) を用い遠心分離器で毎分 1500 回転で 15~20 分間分離操作を行い、比重の差により 6 部分に分離して上の第 2 表 (3) のような結果を得た。これらの結果を総合的に検討すると次のようになった。

(1) 比重 3.33 以上の部分は 8~15% で $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $[4\text{CAF} + x(\text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{A}_3) + y2\text{C} \cdot \text{F}]$, $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (Andradite) のような鉄塩およびその化合物, あるいは高温還元状態の場合には $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (Fayalite) および FeO (Wustite), $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_3\text{O}_4)$, Fe_2O_3 などの存在が考察され, 還元状態あるいは特殊な条件では Al_2O_3 , TiO_2 , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ の存在を, MgO (Periclase), Spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (Forsterite), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Sillimanite), $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (Proskite) などの存在が考察される。特にこれらは高温処理 (特に熔融法) によって, 特に著しく生成する。この範囲に存在する量は化学分析の Fe_2O_3 量とやや同様の量を示している点などから考えて大部分鉄化合物だけと考えられるわけがない。

(2) 比重 3.30~3.20 この部分 (1.3~2%) には遊離状の CaO , SiO_2 , Al_2O_3 および $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が主として存在し, また誤差範囲の $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Åkermanite), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Belite) などが混在す

る可能性がある。

(3) 比重 3.20~2.94 この部分は (28~45%) $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Gehlenite), $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Alite), $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Åkermanite), 特に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ など存在する。場合によっては $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullite) が考えられ, セメント中の SiO_2 は大部分この化合物としてこの部分に集落して来ると考えられる。No.10 と No.11 は Alunite より試料として試製したアルミナセメントであって $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 処理後の $3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ を 1400°C , 2 時間焼成して試作した場合 1~2% 前後の K_2O が存在する。このアルカリは R.H. Bogue⁵⁾ が指摘するような $12\text{C}_2\text{S} + \text{KA} \rightarrow \text{KC}_{23}\text{S}_{12} + \text{CA}$ がさらに $\text{KC}_{23}\text{S}_{12} - \text{C}_3\text{A}_3$ かあるいは $\text{KA} - \text{C}_4\text{AF} - \text{C}_2\text{F}$ などの固溶体に吸蔵された硝子部分に集落していると考察される。

(4) 比重 2.94~2.90 この部分 (1.5~6.5%) は中期強度を支配するものである。 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の存在が考慮される。この種の組成鉱物は高温 (1500°C) でないと生成し難い。したがって熱処理の時間と温度に支配される。特に問題になるのは合鉄原料を処理したセメント, 特にシマンフォンジュにあっては (No.7~9) 割合にこの部分の生成含有量の多いのはこの酸化鉄分が熔剤 (Flax) あるいは鉱化剤 (Mineralizer) 的な役割をして生成を助長するためかと考えられる。しかしながら, それから生成する水硬性鉱物をこれらの硝子部分が包含しているので, 微細粒子にして水和の際の表面積を大にする必要が伴うことになる。また凝結の始発終結が比較的遅いにもかかわらず物理強度の大きいのもかような理由と鉱物組成とによるものと考えられる。

(5) 比重 2.94~2.80 この部分 (10~50%) では初期強度を支配する $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ があまり強度にあづからない $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の存在範囲であるが、比重の差がないために両種の分離は困難である。No. 1~2 は合成品で、No. 1 は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (比重 2.89) が、No. 2 は $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (比重 2.83) が主要鉱物であるが正確な意味で分離は不可能である。廻折線試験で $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を示すものが強度が優れている。

(6) 比重 2.80 以下 この部分に Glass parts や $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Anorthite 灰長石) が含まれ、特に熱処理が不十分な場合にはこの部分がよく生成含有されるものと考えられ、したがってこの部分の量の多いものには物理強度の低いものが多い。特に Alunite の SiO_2 含有率が多いものを用いて作った No. 10 で熱処理の不十分な場合に著しい。それに、さらにアルカリ塩を含むガラス部分を含むことも考えられる。

II. 分離鉱物の X 線廻折

化学用純試薬を用いてアルミナセメントの主要水硬性鉱物を合成し、X線廻折を分離鉱物と標準鉱物とで比較検討して興味ある結果を得た。セメント類の組成鉱物は微細結晶で完全に結晶性の発達しない場合は廻折が非常に困難で、かつ前述のように比重の差で分離することはなお検討の余地が多い。したがって、まだなお検討の余地が多いので、総合的な結論は次報にゆずることとして、一応の結果として合成試料のように 2 成分系の合成は結晶性のものは明瞭な廻折線を与えるが、他の成分が存在すると混在して来て明瞭な判定をすることは困難であるが、主要な結果を簡単に掲げると次の通りである。

(1) 比重 3.33 以上の部分は $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (比重 4.00) 型の結晶 (固溶体) を認め得たが他の鉱物は認め得ない。

(2) 比重 3.33~3.20 の部分には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (比重 α 型 3.27, β 型 3.28) の廻折線を認めた場合もあるが十分認め得ないものもある。

(3) 比重 3.20~2.94 の部分には $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Gehlenite, 比重 3.04~3.08) を認めた。

(4) 比重 2.94~2.90 の部分には $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (比重 2.90) の明瞭な廻折線を認めた。

(5) 比重 2.90~2.80 の部分には $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (比重 2.89), $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (比重 2.83) の廻折線を認め、特に合成 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (No. 1), $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (No. 2) は明瞭であった。

(6) 比重 2.80~2.74 の部分にはガラス部分のような不明瞭な廻折線で判定し得なかった。

次の第 1 図はこれらの X 線廻折図のうちアルミ酸石

Fig. 1 X-Ray Photograph

灰または合成アルミナセメントの No. 1 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) No. 2 ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) と重液分離を行ったものの中で比重 >3.33 , $3.20 \sim 2.94$, $2.94 \sim 2.90$, $2.90 \sim 2.80$, <2.80 の 5 部分の廻折線図を示したもので、上掲の試験結果の結論を確めたものである。

III. 顕微鏡による試験

反射顕微鏡を用い B. Tabaci 法, H. Insley 法, H. Bogue 法などによって Etching を行った蝕像を検鏡した。なお Polishing process は H. Insley and McCurdie 法を用いた。

(a) 1% Iso-amyl alcohol で 15 秒間、更に 8 cc の 10% NaOH と 2 cc の 10% Na_2HPO_4 液で Etching を行った場合には比較的侵され難い針状部分は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶で暗色に侵されている部分は Celite part ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) を含む Glass parts と考察される。

(b) クリンカーを Conc. HF で (20°C) 5 秒間 Etching した後 9 cc 2% NaHCO_3 + 1 cc 1% Na_2CO_3 で 1 Min. Etching して 0.4% Borax solution で Etching して蝕像を検鏡する場合。

(c) No. 8 の Clinker (シマンフォンデュ) を Conc. HF で 5 秒間 Etching して 10 cc の規定酢酸と 90 cc の 95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ で 30 秒間 Etching を行った。検鏡は $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ などが比較的弱い酸で侵されて、その後白色の結晶部分の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ が残っている。なお、暗色不齊間隙物質 (Dark irregular interstitial materials) が $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と SiO_2 に富む部分がガラス部分を形成しているものと考えられる。

(d) No. 11 の Clinker を HF で 5 秒 Etching してエチルアルコールで洗い、1:1 水アルコール液で 2 分間作用して K_2O および Free CaO を検査した

が認められなかった。これは約 2% の K_2O , Free CaO 0.5% 含む試料である。

結 論

これらの結果をまとめて見ると次の通りである。

(1) 還元状態のフン囲気で焼成されたクリンカーは遊離状の鉄塩を含まれないで 0.5 N-HCl にほとんど完全に溶解する。また、比重 3.33 以上の部分に分離された部分には $2CaO \cdot Fe_2O_3$ 結晶形の部分が集落する。かつアルカリ性の Etching 溶液に比較的容易に侵かされる間隙物質、すなわちガラス部分を形成水硬性鉄物を包含して、それらが比較的容易に水和溶解して中間強度を発生するにあづかるように考察され、したがってかような形態の鉄塩の存在は 10~15% 程度までならば物理性には阻害のないよう考察される。

(2) $3CaO \cdot Al_2O_3$ の存在の問題ならびにスピネル化合物も Sillimanite, Mullite, Periclase などの存在の問題は論議の余地が多く、後日に残された課題であるが、少量については混合集結晶になることが多く、かつ微細な結晶で測定はいろいろの困難を伴うものである。

引 用 文 献

1) R.H. Bogue, *Industrial Eng. Chem., Anal.*

Ed., (1929); *Cement & Cement Manufacture* (1931); *T e. Chem. of Portland Cement*, Chapt. 10, 185~203)

- 2) L.A. Dahl, *Rock Products*, (1932), (1933)
- 3) H. Rechter, *Zement*, **21**, 457, 471, 485 (1932)
- 4) N. Sundius, *Symposium, Stockholm, Sweadin*, p. 395~420 (1938)
- 5) A. Bygden, *Symposium, Stockholm, Sweadin*, p. 395~420 (1938)
- 6) E.S. Shepherd, G.A. Rankin & E. Wright, *Amer. Journ. Cer. Soc.*, **4**, 28 (1909); *Zeit. f. Anorg. Chem.*, **68** (1910); **92** (1915); **96** (1916)
- 7) W. Eitel & W. Bussem, *Zeit. Krist., A.* **95**, 175 (1936)
- 8) W. Dyckerhoff, Ueber den Verlauf des Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure, und Tonerde
- 9) 青武雄, 日本ポルトランドセメント技術報告, Vol. **23** 60~76 (1936)
- 10) R.H. Bogue, *The Chem. of Portland Cement*, Chapter-19, 318-333
- 11) H. Insley and H. McMurdie, *Jour. Res. of the Nat. Bureau of Standards*, **20**, 173 (1938)

(7/13/53 受附)

Gerhard Liebenthron 作

Keramische Zeitschrift 誌 1953 年
9 月号 475 頁より転載