Fe₂O₃ を添加した Ca₂SiO₄ の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に及ぼす 熱履歴の影響

柴田 純 夫・岸 和 博・浅賀喜与志・大 門 正 機

(東京工業大学 無機材料工学科)

C₂S に固溶して β -C₂S を安定化する効果がないと考えられる成分の例として, Fe₂O₃ を取り挙げて, その添加が $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に及ぼす効果について実験検討した. Fe₂O₃ を含んだ C₂S を合成した後, 800°~1500°C で 10 分間~48 時間加熱処理し, 急冷した試料中の β 相と γ 相の生成比を求めた. 更に顕微鏡観察, メスバウワースペクトル測定を行い, 考察した結果, 以下のような知見を得た.

(1) Fe₂O₃ 添加により $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を抑制できる. 添加量が 1%, 3%, 5% と多いほど抑制効果は大きくなる.

(2) α' 相への Fe の固溶量は非常に少なく, 固溶した Fe イオンは温度により価数が変わる. また Fe は固溶により転移を抑制しているのではないと考えられる.

(3) Fe₂O₃ を添加した場合も, 無添加の場合と同様に $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の粒径依存性は大きく, 粒径の小さいときに転移は起こりにくい. Fe₂O₃ 添加により C₂S の粒成長は抑制されるが, 粒径の効果だけで転移抑制現象を説明することはできない.

(4) α' 相の固溶限界を超えた Fe 成分を離溶し, この際 C₂S 粒内に生成した相の組織が転移抑制の主因と考えられる. しかし詳細な機構等については更に検討する必要がある.

(5) 1400°C あるいは 1300°C 程度で長時間処理することにより, $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が促進されることもある. その原因は明らかにできなかった.

(1983 年 7 月 20 日受付)

Effect of Thermal History on $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation of Ca₂SiO₄ in Presence of Fe₂O₃

Sumio SHIBATA, Kazuhiro KISHI, Kiyoshi ASAGA and Masaki DAIMON

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)
(12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

The effect of Fe₂O₃ addition on $\beta \rightarrow \gamma$ transformation of C₂S was studied. Fe₂O₃ has been considered to have little effect on the stabilization of high temperature modifications of C₂S, although there are many stabilizers which form solid solutions and prohibit the transformation into γ -phase. C₂S synthesized with Fe₂O₃ was heated at 800°-1500°C for 10 min-48 h, and cooled rapidly, and β/γ ratios were determined by XRD. Microscopic observations and Mössbauer spectroscopy were also carried out. The results were as follows:

(1) Fe₂O₃ addition restrains $\beta \rightarrow \gamma$ transformation. The suppressing effect is extended with increasing Fe content from 1 to 5 mol%.

(2) The solubility of Fe₂O₃ in α' -C₂S is very small, and its valency in C₂S depends on the temperatures. The suppressing effect of Fe₂O₃ on $\beta \rightarrow \gamma$ transformation does not result from Fe ions in C₂S lattice.

(3) Particle size is supposed to play an important role in $\beta \rightarrow \gamma$ transformation of C₂S with and without Fe₂O₃. The particle growth becomes slow when Fe₂O₃ is added, but the suppressing effect on $\beta \rightarrow \gamma$ transformation can not be fully explained by the particle size.

(4) Fe-bearing phases are excluded from C₂S by the heat treatment between 1000°-1400°C. The structures of the excluded phases should be the most important factor restricting $\beta \rightarrow \gamma$ transformation.

(5) $\beta \rightarrow \gamma$ transformation is accelerated by heating at 1400°C for a long period.

[Received July 20, 1983]

Key-words : Ca₂SiO₄, Phase transformation, Thermal history, Stabilizer, Fe₂O₃

1. まえがき

Ca_2SiO_4 (以後 C_2S と略記) には 5 種の多形が確認されており, ポルトランドセメント中では主に β 相として存在している. 低温安定相である $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は水和活性が低いので $\beta \rightarrow \gamma$ 転移について詳しい知見を得ることは特に重要である. $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に対する第 3 成分の固溶の効果について Schwiete¹⁾ は $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を安定化するためには Ca^{2+} の位置には Ca^{2+} より大きなイオンを, Si^{4+} はより小さいイオンで置換することが有効であるとした. Pritts と Daugherty²⁾ は置換イオンの電価 C とイオン半径 R の比 C/R を用いて整理し, Ca は Ca^{2+} の $C/R=2.0$ より小さい C/R を示すイオンで, また Si は Si^{4+} の $C/R=9.5$ より大きな C/R を示すイオンで置換することにより $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が安定化できると結論した.

第 3 成分を固溶しない純粋な C_2S についての $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の安定化についても幾つかの研究がある. Korneev と Bygalina³⁾ は $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を再加熱することにより, 安定化剤を含まない $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を得た. Yannaquis と Guinier⁴⁾ や Chromý⁵⁾ は β 相粒子を小さくすることにより $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を安定化し, Gawlicki⁶⁾ は $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の結晶成長を抑制することで $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を安定化した. 著者ら⁷⁾ は純粋な $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を出発試料とし, 種々の熱処理条件下における $\beta \rightarrow \gamma$ 転移と粒径との関係について考察した.

以上述べたように $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に及ぼす, 異種イオン固溶の効果と熱履歴の効果がそれぞれ研究されているが, 両方の効果の関係, 相互作用についての研究はない. 実際のセメントクリンカー中の C_2S は, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O などを固溶しており⁸⁾, 不純物の挙動, 固溶状態が熱履歴によりどのように変化するかを明らかにする必要がある.

本研究では添加成分として Fe を取り上げ, 先に報告した純粋な C_2S に関する結果に基づき, 第 3 成分存在下における $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を調べることとした. 山口ら^{9), 10)} によれば C_2S 中への固溶量は少なく, また Fe^{2+} , Fe^{3+} のイオン半径はそれぞれ $0.74 \text{ \AA}$, $0.64 \text{ \AA}$, C/R の値は 2.7 , 4.7 であり固溶による $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の安定化効果をもたないとされており^{1), 2)}, また FeO は $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を促進するという報告や^{11)~14)}, FeO を $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の安定化剤に使った例¹⁵⁾ もある. しかし Fe 添加により $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を安定化したとの報告¹⁶⁾ もあり, その効果は明確にされていない. Fe_2O_3 を添加し, 熱履歴を変化させた C_2S 試料について, X 線回折法による定量, 顕微鏡観察, メスバウワースペクトル測定等を行い, 若干の知見を得たので報告する.

2. 実験方法

CaCO_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 の特級試薬を Ca , Si , Fe の原子比が $200:99:1$, $200:97:3$, $200:95:5$ になる

ようにひょう量してエタノールで湿式混合し, 乾燥後 1 バッチ 5 g ずつを 1500°C で 30 分間焼成後放冷する作業を 3 回繰り返した (以後それぞれを $\text{Fe} 1\%$ 系, 3% 系, 5% 系と呼ぶ). 1500°C では α 相が安定相である. 得られた試料は粉末 X 線回折の結果では $\text{Fe} 1\%$ 系は純粋な C_2S ⁷⁾ と同様に $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ のみであり, $\text{Fe} 3\%$ 系と $\text{Fe} 5\%$ 系は $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のみであった. $\text{Fe} 1\%$ 系の試料を偏光顕微鏡で観察すると, 平均 $4 \times 10 \mu\text{m}$ の γ 相であり, Fe 成分を含んだ共存相は観察されなかった. $\text{Fe} 3\%$ 系では茶色の共存相がわずかに観察され, β 相粒子の平均粒径は約 $10 \mu\text{m}$ であった. $\text{Fe} 5\%$ 系では共存相が顕著に認められ, α 相における Fe の固溶限界は 3% より少ないと考えられる. それぞれを出発試料として以下の加熱処理実験⁷⁾を行った.

出発試料 0.5 g に蒸留水を 0.05 cc 加え, 100 kg/cm^2 で直径 11 mm のペレットに加圧成型し, 乾燥後電気炉で再加熱し, 所定の時間保持した後水中に落下して急冷した. 処理温度は $800^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$, 処理時間は 10 分から 48 時間である. まず γ 相と β 相の量比を粉末 X 線回折法により求めた. 検量線作製には純合した $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を使用し, β 相の $(10\bar{4})$, γ 相の (130) の回折線を用いた. 更に走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び偏光顕微鏡により粒子の大きさ, 形態, 粒子成長の様子を観察した.

更にメスバウワースペクトルを測定し, 添加した Fe の価数及び配位数を求めた. 試料は ^{56}Fe の同位体である ^{57}Fe の酸化物を用いて C_2S に対して $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を外割で $0.1 \text{ wt}\%$, $0.2 \text{ wt}\%$ 添加し, 1500°C で 30 分間焼成後放冷する作業を 3 回繰り返した後, 1500°C , 1400°C , 1000°C の各温度で 1 時間加熱処理し, 急冷したのを用いた. 各々の試料を ^{57}Co を線源とし, 室温でステンレスを標準として透過法により測定した.

3. 実験結果

3.1 熱履歴の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に及ぼす影響

無添加の系⁷⁾, $\text{Fe} 1\%$ 系, $\text{Fe} 3\%$ 系の出発試料を各条件で熱処理し, 急冷した試料中に含まれる $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 及び $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の定量結果を図 1, 図 2 及び図 3 に示した. 無添加の系に比べて Fe 添加系は全体に β/γ 比が高くなっており, Fe は $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を抑制する効果があることを示している.

$\text{Fe} 1\%$ 系は無添加の系とよく似た傾向を示し, 1000°C 以下では温度と時間に伴って $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が多くなり, $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ では時間が長くなると, また温度が高くなるに従って $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が減少する. 1500°C で焼成した場合には 1400°C で焼成した場合に比べて $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が多くなる. 無添加の系に比べて $\text{Fe} 1\%$ 系は全体に β/γ 比が大きいかかわらず,

Fig. 1. Change in β -C₂S/ γ -C₂S ratio with heating temperature and heating time (pure).

Fig. 2. Change in β -C₂S/ γ -C₂S ratio with heating temperature and heating time (Fe 1%).

Fig. 3. Change in β -C₂S/ γ -C₂S ratio with heating temperature and heating time (Fe 3%).

1400°C で 48 時間焼成の試料は無添加の系の β/γ の比の最小値よりも β/γ 比が小さい。

Fe 3% 系では全体に β -C₂S の生成量が無添加の系, Fe 1% 系より多く, 900°~1100°C 及び 1500°C で焼成した場合には, 時間によらず β -C₂S のみである。1200°~1400°C では焼成温度が高くなると, また焼成時間が長くなるのに伴って急激に β -C₂S の生成量が少なく

なっている。1300°C, 1400°C で 48 時間焼成すると無添加の系よりも β/γ 比が小さくなる。

Fe 5% 系では本実験の範囲内ではすべての処理条件でほとんど β -C₂S のみとなる。

3.2 偏光顕微鏡による観察

Fe 1% 系, Fe 3% 系の試料は, 前報⁷⁾で報告した無添加の系と同様に, 加熱処理を受けるとまず熱ひずみあるいは相転移によるひずみなどのために粒子の破壊が起こり, 粒径は出発試料より小さくなり, 更に加熱処理が進むと粒成長が起こる。

Fe 1% 系の, 1000°C, 1100°C, 1200°C 処理では, ほとんど粒径は変わらず, 平均約 5 μ m で細長い粒子が丸みをおびる程度の変化を示す。1300°C 処理では少し粒成長する。1400°C 処理では粒成長が著しく, 1400°C, 48 時間処理したとき平均 8 μ m, 最大粒径 20 μ m に達している。しかし, 無添加の系に比べると粒成長の速度が遅く, 全体に丸みをおびており, 20 μ m 以上の粒子は見当たらない。

小野によると¹⁷⁾, ポルトランドセメント中の C₂S の色は冷却速度が小さくなるに従って, 無色から淡黄色更にこはく色と変化する。高温では α 相に固溶していた成分が冷却時の $\alpha \rightarrow \alpha'$ 転移により, α' 相における固溶限界を超える成分が難溶し, 霧状に分散することによると説明されている。また α' -C₂S に固溶する Fe₂O₃ は 1 wt% 以下であると述べている。本研究においても, Fe 1% 系では 1400°C, 15 時間, 48 時間処理の試料では 1~2 μ m の C₂F 粒子及び複雑折の小さい 1~2 μ m の茶色の粒子が見られ, 固溶限界を超えた Fe 成分が難溶していることが観察され, α' 域の Fe の固溶量は 1 mol% 以下であることが確認された。

Fe 3% 系でも Fe 1% 系と同様の傾向が観察された。1200°C 以下の処理ではあまり粒成長しておらず, 平均 6 μ m で 1300°C 処理ではやや粒成長がみられ, 1400°C 処理ではかなりの粒成長が認められ, 1400°C, 15 時間, 48 時間処理では小さい粒子はほとんどなく, 平均粒径はそれぞれ 10 μ m, 12 μ m, 最大粒径はいずれも 15 μ m であった。加熱処理が高温, 長時間になるに伴い粒成長するが, 約 15 μ m より大きい粒子は観察されなかった。1100°C 以上で処理したすべての試料中に Fe 成分の難溶が観察された。少量の C₂F のほか, 大部分は複雑折の小さい茶色の粒子が生成しており, 1400°C, 48 時間処理では最大 10 μ m のものが観察された。この相は同定できなかった。また 1400°C, 48 時間処理した試料中には一つの粒子内に β 相と γ 相の共存するものが多く見られ, その γ 相は最大 10 μ m の幅で成長していた。無添加の系で観察された⁷⁾のと同様に $\beta \rightarrow \gamma$ 転移は粒子内から起こっている様子は認められず, Fe 1% 系, Fe 3% 系でも β 相の粒子表面から γ 相の核生成及び結晶

成長が起こっていると考えられる。

Fe 5 % 系は、Fe 1 % 系、Fe 3 % 系とは全く様子が違い 900°~1400°C では処理温度、処理時間に無関係に粒径が 10~15 μm と大きく、表面には黄色の、粒子中には黒色の共存相が観察された。これは、Fe 添加の量が α' 相よりはるかに多いと思われる α 相の固溶限界をも超えていることによると考えられる。

図 4 は偏光顕微鏡により観察した各試料の平均粒径と $\beta \rightarrow \gamma$ の転移率とをプロットしたものであり、無添加の系は前報⁷⁾の結果である。Fe 1 % 系、Fe 3 % 系ともに無添加の系と同様に $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の粒径依存性が大きい。

Fig. 4. Relation between particle size and the amount of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ produced by $\beta \rightarrow \gamma$ transformation.

しかし、粒径と $\beta \rightarrow \gamma$ 転移率の関係はかなり異なっており、粒径が小さい場合には Fe 添加量の多いほど、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が起こりにくく、Fe の β 相安定化効果を顕著に示している。粒径が約 10 μm 以上になると、無添加の系では $\beta \rightarrow \gamma$ 転移率が下がる⁷⁾のに対し、Fe 添加系ではかなり大きくなる。このように $\beta \rightarrow \gamma$ 転移率が大きくなるのは前に述べた 1400°C で長時間熱処理した場合であり、粒径以外の効果を合わせて考える必要がある。

3.3 SEM による観察

図 5 は無添加の系、Fe 1 % 系、Fe 3 % 系のそれぞれ 1400°C で 10 分間、1 時間、48 時間加熱処理した試料の SEM 写真である。10 分間、1 時間処理した試料では無添加の系に比べて Fe 1 % 系、Fe 3 % 系の方が粒子は同程度あるいはやや大きいことが分かる。いずれの系も 48 時間処理試料は、10 分間、1 時間処理に比べるとかなり大きく粒成長している。48 時間処理試料を比較すると、無添加の系は特に粒子の成長速度が大きく、大粒子がまわりの小粒子を吸収して、粒子成長し、粒子中には多数の気孔が閉じ込められている。一方 Fe 1 % 系、Fe 3 % 系は無添加の系に比べて表面はなめらかで粒成長が抑えられているようである。焼結現象における添加物の粒成長抑制効果⁸⁾は詳しく調べられており、例えば MgO が Al_2O_3 の粒成長に及ぼす効果が良く知られている。これは Al_2O_3 の粒界に MgO が偏析するためと考えられており、偏析によって粒成長が抑制されると、

Fig. 5. Change in particle size of C_2S with heating time at 1400°C.

孤立気孔が粒内に閉じ込められることが少ない。Fe 1%系、Fe 3%系においても α' 相の固溶限界を超えるFe成分が粒内に離溶し、霧状に分散して、最終的に C_2F などの独立相として分離するが、その途中の段階で粒子表面部に偏析することにより粒成長を抑制することも考えられる。

3.4 メスバウワースペクトルによるFeの固溶状態

C_2S に固溶したFeイオンの価数と配位数を調べるために、 C_2S に対して $^{57}Fe_2O_3$ を添加し、加熱処理した試料のメスバウワースペクトルを測定した。X線回折の結果から測定試料はすべて、ほとんど $\beta-C_2S$ であり、偏光顕微鏡観察では、いずれの測定試料とも共存相は認められず、Feは $\beta-C_2S$ に固溶していると考えられる。0.2 wt%の測定結果を図6に示す。

Fig. 6. Change in Mössbauer spectra with heating temperature of $\beta-C_2S$ containing 0.2 wt% Fe_2O_3 .

0.1 wt%, 0.2 wt% 添加試料は同じスペクトルを示し1500°Cで処理した試料ではFeは2価の4配位が多く、続いて2価の6配位、そして3価の4配位であった。1400°Cで処理した試料では、1500°Cに比べて2価の4配位が非常に少なくなり、3価の4配位が増えている。1000°Cで処理した試料では2価のスペクトルは全く消えて、3価の4配位が多く、あとは3価の6配位のみであった。処理温度にかかわらず、Feは4配位で存在することが多いことが分った。

4. 考 察

4.1 固溶の効果

図1、図2及び図3より明らかなように、Feを加えた C_2S は無添加の系に比べて全体に $\beta-C_2S$ の生成量が多く、Feが $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を抑制する効果が認められる。しかし、以下の理由によりFeが C_2S に固溶することにより安定化効果を示すのではないと考えられる。

① 固溶量は非常に少ないうえに、温度により固溶

Feイオンの価数が変化する。

② 実験を行った1%, 3%, 5%はいずれも α' 相の固溶限界より高い添加率であるが、添加量が多いほど $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の抑制効果大きい。

③ Feを添加した系において1400°C、48時間処理した試料は添加量のうち、固溶限界を超えた部分はほとんどが離溶して C_2F などになっていると考えても、少なくとも固溶限界量だけは C_2S 中に固溶しているはずである。この試料では γ 相の生成量が無添加の系より多くなっており、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が促進されている。

4.2 粒径の効果

3.2節で述べたように(図4)、Fe添加系においても $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の粒径依存性は大きい、その様子は添加量によっても大きく異なっている、粒径の効果だけでは全体を説明することはできない。前報⁷⁾で述べたように図4中の無添加の系を示す曲線で、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移率が極大値を示す粒径(約7 μm)より小さい側は、 β 相粒子表面における γ 相の結晶核生成速度により決まる。したがって、図4はFe添加系では無添加の系より、 γ 相の核生成速度は小さいことを示唆している。しかしFe添加系は無添加の系と異なり、処理条件の変化に伴い C_2S 粒径が変化するのみならず、Fe成分の存在状態も変化するので、このように簡単に結論づけるのは危険であり、更に詳しい考察が必要である。

またFe 5%系は、粒径10~15 μm と大きいにもかかわらずすべてほぼ β 相のみとなる。

4.3 粒子内組織、粒子表面組成の効果

Feによる転移抑制効果は、Feイオンが C_2S 構造の中へ入ること、すなわち固溶による効果、あるいはFeの存在により粒子成長速度が変化すること、すなわち粒径の効果のいずれによっても十分に説明することはできない。そこで両者の中間的なスケールで考えることが有益と思われ、粒子内の組織、特に粒表面組織が重要な因子となっている可能性が大きい。 α' 相の固溶限界を超えて添加したFe量の増大により、抑制効果が増大することは、 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 転移時に固溶しきれずに離溶したFe成分を含む相の組織が抑制効果の主因となっていることを示唆している。

α' 相における Fe_2O_3 の固溶量は α 相より少なく1 wt%以下といわれている¹⁷⁾。偏光顕微鏡の結果からもFe 1%系、Fe 3%系ともに Fe_2O_3 の α' 相の固溶限界を超えていることから分る。出発試料の中に α' 相の固溶限界を超えて固溶していたFe成分は、1000°C~1400°Cの温度域ではFeを主成分とする相として生成する。最初はコロイド状に離溶し、処理温度、処理時間に伴ってその量が増え、最終的には C_2F などの独立相として分離するが、その途中で粒界に偏析し粒子成長を抑制している可能性があることを3.3節で述べた。この

ような偏析現象が起こっているとすれば、このために $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の γ 相結晶核生成が抑制されることも十分に考えられよう。

以上述べたように、粒子内あるいは粒界において、出発試料中には固溶しており、 α' 相の固溶限界を超えた添加成分が離溶して生成した相の組織が、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に大きな影響を及ぼしていると考えられる。しかしその詳細については不明な点が多く、今後の解明が待たれる。図4に示したFe添加系で粒径が大きく、転移率の高い測定点は、 1400°C 、48時間処理した試料を示している。この場合には、析出した成分はほぼ完全に C_2S 粒子から分離してしまい、 C_2F などの最終安定相になっており、 C_2S 格子内や粒界には第3成分による微細組織はなくなっていると考えられる。そこで、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移抑制の効がないことは説明できるが、無添加の系より転移率が高くなってしまふことは説明できない。Fe添加系では粒子成長が抑えられ、無添加の系のように粒子内に多くの気孔を含んでいない。このような粒子内組織の差が原因とも考えられるが、今後の詳しい検討が必要である。

文 献

- 1) M. E. Schwiete, W. Kronert and K. Deckert, *Zement-Kalk-Gips*, 21, 359-66 (1968).
- 2) I. M. Pritts and K. E. Daugherty, *Cem. Concr. Res.*, 6, 783-96 (1976).
- 3) V. I. Korneev and E. B. Bygalina, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cement, Tokyo, 1968, Vol. I, 285-88 (1969).
- 4) N. Yannaquis and A. Guinier, *Bull. Soc. Franc. Miner. et Crist.*, 82, 126-36 (1959).
- 5) S. Chromý, *Zement-Kalk-Gips*, 23, 382-89 (1970).
- 6) M. Gawlicki, Proc. 7th Int'l Congress Chem. Cement, Paris, Vol. II, 161-65 (1980).
- 7) 柴田純夫, 岸 和博, 浅賀喜与志, 大門正機, 窯協, 91, 497-502 (1983).
- 8) G. Yamaguchi and S. Takagi, Proc. 5th, Int'l Symp. Chem. Cement, Tokyo, 1968, Vol. I, 181-25 (1969).
- 9) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, セメント技術年報, 16, 34-40 (1962).
- 10) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 金井靖人, セメント技術年報, 17, 37-41 (1963).
- 11) Y. Suzukawa and T. Sasaki, Proc. 4th Int'l Symp. Chem. Cement, Washington, 1960, Vol. I, 83-85 (1962).
- 12) 鈴川諭一, 佐々木孝治, セメント技術年報, 13, 24-26 (1959).
- 13) 佐々木孝治, セメント技術年報, 14, 25-32 (1960).
- 14) 佐々木孝治, 鈴川諭一, セメント技術年報, 15, 23-26 (1961).
- 15) J. Bensted, *Cem. Concr. Res.*, 8, 73-76 (1978).
- 16) K. Suzuki, I. Huruhashi and H. Hukui, 窯協, 79, 199-208 (1971).
- 17) 小野吉雄, 学位論文 (東京大学) (1963).
- 18) 加藤悦朗, 中 重治, 野田稻吉, “無機材料化学-I”, コロナ社 (1977).