西暦2000年特別企画 “20世紀のセラミックスを先導した論文”

セリット部分に関する研究 (第7報)

Al₂O₃:Fe₂O₃ との分子比が 2 又は 4 である場合の CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系
及び CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 系に関する研究

山内俊吉

大日本窯業協会雑誌, Vol. 46, 66-76 (1938)

A Study of the Celite Part (Part VII)

The Systems CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ and CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂, whose Al₂O₃:Fe₂O₃ Molar Ratios are 2 or 4
by Toshiyoshi Yamauchi

J. Ceram. Assoc. Japan, Vol.46, 66-76 (1938)

[Abstract]

The author performed systematic research on calcium almino-ferrite phase in portland cement by means of optical microscope and powder X-ray diffraction, and presented 7 reports to the Journal. They are Part I, Vol. 45, No. 533, pp. 279-299 (1937), Part II, Vol. 45, No. 534, pp. 361-373 (1937), Part III, Vol. 45, No. 535, pp. 433-446 (1937), Part IV, Vol. 45, No. 537, pp. 614-631 (1937), Part V, Vol. 45, No. 540, pp. 880-896 (1937), Part VI, Vol. 46, No. 541, pp. 12-20 (1938), and Part VII, Vol. 46, No. 542, pp. 66-76 (1938).

The ferrite phase in portland cement is known to be crystallized from molten liquid containing CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, and SiO₂ together with calcium alminate phase. It was concluded, in the last report of the series, that the composition of calcium almino-ferrite was 6.2CaO:2.2Al₂O₃:Fe₂O₃ when Al₂O₃/Fe₂O₃ ratio of starting mix exceeded 1.4 in the ternary system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, and that the addition of SiO₂ had no effect on the ferrite composition.

The calcium almino-ferrite was called celite, similarly to alite and belite, and it was supposed to be a compound with the composition of 4CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃. The author found it possible to prepare ferrite phase with any composition in the solid solution series between 2CaO:Fe₂O₃ and 6.2CaO:2.2Al₂O₃:Fe₂O₃, or Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅ where 0 < x < 0.7, for the first time. And all text books in cement chemistry show the phase equilibrium diagram as Fig. 1.

In addition to the micro-structure observation with optical microscope, crystallo-chemical consideration based on X-ray diffraction determination was applied, and the research out put has contributed not only to ceramic science and but also practical cement technology to a great extent till now, in ceramic field including cements, refractories, and so on.

The contribution of the author to ceramics field spread in wide range and extra-ordinal. One of those is the introduction of powder X-ray diffraction technique to ceramic research. It was really hard for him to assemble X-ray apparatus for himself and find his way to analyze experimental results. He started to evacuate the tube in the morning, and the X-ray experiment was continued through night. But, today, it is one of the most popular and important tool for ceramists, we depend strongly on him today and in future.

Explanatory article can be seen at Vol. 41, pp. 251-259 (1933), showing illustration of X-ray tube at that time as Fig. 2. And the earliest research report, Vol. 42, pp. 313-322 (1934), is on calcium aluminate, as an out put from fundamental research on castable refractory.

Fig. 1. Phase diagram in "Cement Chemistry" Academic press, by H. W. F. Taylor. Ferrite phase compositions are indicated by the quantity x , which relates to the formula $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$.

Fig. 2. The illustration of X-ray tube shown in the report of Vol. 42, pp. 313-322 (1934).

報 文

セリット部分に関する研究 (第 7 報)

Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 2 又は 4 である場合の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系
及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に関する研究

山 内 俊 吉

A STUDY ON THE CELITE PART, (part VII)
THE SYSTEMS $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,
whose $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ molar ratios are 2 or 4

By Toshiyoshi Yamauchi

Abstract

In order to study more on the solid solutions existing in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, whose $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ molar ratios are greater than 1, the author has investigated by microscopic and X ray methods the minerals which exist in the fired samples of $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=5, 6, 7, 8, 10, 15$; $y=6, 8, 10, 12, 15, 20, 30$).

The experimental results are as follows :

(1) In the $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ of $x=5$ and above, the solid solutions contained in those fired products, are the same with the principal mineral of $6\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ that was described in the author's previous report (part II).

(2) In the $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$, the solid solutions, which are contained in those fired products, increase those miscibilities according to the increase of y , and, in $y=12$, the miscibility reaches to the utmost limit.

The solid solution having this maximum miscibility in this series has a higher miscibility than the solid solution of $6\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$.

(3) In the high lime mix consisting of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, the addition of SiO_2 has no effect on the composition of the ferric oxide series solid solution that is made by firing the mix.

(4) Accordingly, it can be known that the miscibility of the ferric oxide series solid solutions, which exist in the firing products of the high lime mixes of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, increases gradually according to the increase of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio. And the composition of the ferric oxide series solid solution having the maximum miscibility must be approximately $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$.

(5) Therefore, it is expected that, in the high lime cements, the celite part changes its composition with the variation of the iron modulus; that is to say, in the high lime cements of the iron modulus 1.4 and above, the composition of the ferric oxide series solid solution existing in the cements is approximately $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$, and also, in the iron modulus 1.4 and under, the more decreases the iron modulus, the more decreases the miscibility of the ferric oxide series solid solution existing in the cement (Department of Ceramic Engineering, Tokyo University of Engineering, Tokyo, Japan).

緒 言

第 6 報 (本誌, 昭 13, 46, 12) に於て $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (分子比)=1 である場合には $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に出来る 3 成分系の化合物は 1 化合物とするよりも 1 固溶體系に属しその最大混溶度のものは $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 焼成物であつてこの系では X

線的にその格子面間距離 d_{hkl} が最も小さくこれよりも CaO の多い $4.5\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以上の調合物の焼成物は何れも $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ よりも低混溶度のものであるらしく X 線的に格子面間距離が $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の夫より幾分大きい値を示してゐることを述べた。

尙ほ SiO_2 を添加して高石灰型の $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系調合物を焼成した場合も終末生成物の 1 つである鐵系の固溶體は SiO_2 を添加しない上記の場合と同様であることも附記しておいた。

更に之等の見地から $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 分子比が 1 である様な高石灰型のブラウンミレライトセメント (又はセリットセメント) 中の鐵系化合物は大體 $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ なる焼成物に似たものであらうがその混溶度は上記實驗結果からその高石灰の故を以て幾分低混溶度のものであらうとも想像しておいた。

以上の様に Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 1 である場合には凡そ $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 附近に最大混溶度の固溶體が存在することは分つた。この様に Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 1 なる $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系では大體 $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 近邊の焼成物が最大混溶度の固溶體でありこれ以上高石灰の場合には CaO を遊離することは大體に於て疑ひないが若し Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 1 でない場合については何等指示する所がない。そこで Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比の違つた場合について調べ Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比の相違と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の生成化合物との關係を調べてみる必要がある。

即ち第 6 報の結論は Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 1 である様なセメントには大體適合するがこれより分子比の多いキュールセメント及びポルトランドセメント等にも適合すると速断することは出来ない。

特に第 5 報 (本誌, 昭 12, 45, 880) に述べた様に $6.2\text{CaO}:2.2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の様な $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ よりも混溶度の高い結晶が存在することから考へると $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ (分子比) が 1 よりも更に大きい場合について調べることは獨りセメント化學の立場のみならずセメント工學の立場からも極めて大事な事柄であると思ふ。

この様な理由から本報に於ては實用セメント中の鐵化合物について詳しく知るために Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 2 及び 4 なる場合に生成する $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 系の鐵化合物について研究し以上の疑問を解決する目的を以て實驗した。

本報に於ては之等に関する顯微鏡的及び X 線的研究結果を報告するつもりである。

I. 實驗 法

試料の調合 カールバウム社製最純沈澱性炭酸カルシウム、アルミナ、酸化第二鐵及び無水珪酸を 110°C 4 時間乾かして後大型瑪瑙乳鉢を用ひて細磨し次に 4900 孔篩で篩分け之を通過した微粉のみを原料とした。

之等微粉を充分乾燥した後之等を分析結果に基き所定の調合比に精秤した。之等は瑪瑙乳鉢で充分混和調合してその均齊を期した。

調合物は $5\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $6\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $7\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $8\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $10\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $15\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $6\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $8\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $10\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $12\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $15\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $20\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $30\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ であつて之を總括すれば $x\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ に屬する調合物 6 種と $y\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ に屬する調合物 7 種の合計 13 種で之を $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の 3 成分系圖で示せば第

1 圖の様である。黒小點の部は後日報告の豫定。

尙ほこの外に $10\text{CaCO}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $20\text{CaCO}_3:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の各々に SiO_2 を 5, 10, 15, 20% 宛添加した $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に屬する 6 種の調合物を作つた。

第 1 圖 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系調合物

焼成 焼成にはクリプトル抵抗爐を用ひ補正した光學高溫計を用ひ其の溫度を測定した。試料は皆白全箔に入れて焼いた。焼成溫度は $1420-1480^\circ\text{C}$ の範圍で熔融物及び熔固物の狀態とした。爐内は適當の空氣を通じて酸化氣流とした。

遊離石灰の定量 遊離石灰の定量には著者等のラトケ法の改良法によつた。この方法は珪酸石灰の研究第 1 報 (近藤, 山内, 本誌, 昭 8, 41 (490), 552) 及び遊離石の改良測定法 (山内, セメント界彙報, 昭 9, 8 月號) に述べたと同一の方法であるが準滴定液として酒石酸の代りに安息香酸を用ひた點と滴定に際し濾過し濾液について滴定を行つた點が違つてゐる。安息香酸を用ひた理由は滴定に於て酒石酸を用ふれば白濁を生じ終點を不明にすることの改良であり濾過は赤褐色試料の滴定の終點の不明瞭を除くためである。

顯微鏡觀測 第 3 報 (前出) と同様であるから茲に省く。

X 線分析法 第 5 報 (前出) と同様であるから茲に省く。

II. 實驗 結果

上の調合物を熔融又は焼固した各試料を顯微鏡及び X 線的に試験した。その結果次の様である。

顯微鏡觀測の結果

$5\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 焼成物 熔融物は赤褐色又は帶黃褐色の纖維狀品で略し直消光をなし光學性は負で極めて高屈折率, 強複屈折性の鐵系結晶が殆んど全部を占めてゐる。この外にアルミン酸カルシウム (恐らく等方性の $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$) と上の鐵系結晶との共晶らしいものが點在するが確かでない。この鐵系結晶は果帶構造が見られ纖維狀品の中心部程濃色で Fe_2O_3 の含量が多い様に思はれる。

熔固物 (シンター狀態) も同様の鐵系結晶のみからなる様でこの外に共晶らしいもの認められず又 $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$, 遊離石灰, 遊離アルミナ等の存在も認められない。

以上の様にこのものは大體 1 つの鐵系結晶のみからなるかと

へてよからう。

6CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は大部分赤褐色又は帯黄褐色の繊維状の鐵系結晶である。この外に微量の等方性の 3CaO·Al₂O₃ 及び鐵系結晶と無色等方性の結晶との共晶と思はるゝものが共存してゐる。

この外には何物も認めない。この主鑛物なる鐵系結晶は多色性少く光學的に負性を示し屈折率が高く複屈折が強く累帯構造が見られ 5CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の主鑛物と同一の様に思はれる。

熔固物は上記鐵系結晶殆んど全部を占めこの外に少量の 5CaO:3Al₂O₃ 及び 3CaO·Al₂O₃ が共存する様に思はれる。

7CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は赤褐色又は帯黄褐色の繊維状の鐵系結晶殆んど全部を占めこの外に微量の遊離石灰、3CaO·Al₂O₃ 及び鐵系結晶と無色等方性のアルミン酸カルシウムとの共晶等が共存する。鐵系結晶は多色性少く光學的に負性を示し高屈折率、強複屈折性を示し累帯構造を見ること其他皆 6CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の主鑛物と同様である。

熔固物は赤褐又は黄褐色の鐵系結晶粒の外に微量の 3CaO·Al₂O₃ 及び遊離石灰を混在してゐる。又時に 5CaO:3Al₂O₃ らしいものも見られる事があるが確かではない。

8CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は 7CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ と大體同じであるが 3CaO·Al₂O₃ の混在がいくらか多く又遊離石灰の存在も増してゐる。即ち赤褐又は帯黄褐色の繊維状をなす鐵系結晶の間に 3CaO·Al₂O₃ が混在し又粒状の遊離石灰が鐵系結晶の間隙又は結晶内に點在してゐるのが見られる。この外には認めない。

主鑛物の鐵系結晶は多色性少く負の光學性を示し高屈折率、強複屈折性で累帯構造を示し焼成物の最も大部を占める結晶相で 7CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の主鑛物と殆んど同一である。遊離石灰は屈折率高く粒状をなす等方性結晶として諸文献に表れてゐるがこゝに見る遊離石灰は弱い複屈折を示し屈折率殆んどホワイト氏液のそれと伯仲する位の低屈折率を示すものである。ホワイト氏液を注加すればこの低屈折率、弱複屈折性の結晶は次第に石炭酸石灰を生成することから見て恐らく遊離石灰であらうと斷定したものである。之等は本報文に直接関係がないので後日報告の機会がある様に思ふが想像するに石灰には 420°C 位に高低温度型の變態がある事から考へて或はこの焼成物中の石灰は熔液に包まれて冷却し高温型として残つたものではないかと考へられる。

熔固物も殆んど熔融物と同様である。たゞ結晶形が判然しないだけである。

10CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物も熔固物も 8CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ と殆んど同様である。即ち主鑛物なる鐵系結晶の外に 3CaO·Al₂O₃ 及び遊離石灰が混在してゐる。唯 8CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の場合よりも遊離石灰が多い。

15CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物も熔固物も 8CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 及び 10CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ と殆んど同様であるが唯遊離石灰の量が増してゐるだけが目につく。鐵系の主鑛物も前述諸焼成物中のものと殆んど變化がない。

6CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は帯黄褐色及び赤褐色の針狀品をなす鐵系結晶が大部分を占めてゐる。この外複屈折性の柱狀品をなす可なりの CaO·Al₂O₃ 及び少量の等方性の 5CaO:3Al₂O₃ 及び少量の鐵系結晶と等方性のアルミン酸カルシウム(恐らく 5CaO:3Al₂O₃) との共晶らしいものとが共存してゐる。

この焼成物の主鑛物である鐵系結晶は前記 4CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の場合よりはいくらか淡色である様に思はれるがやはり高屈折率、強複屈折性を示し光學性負なる繊維狀品をなし累帯構造も見られる同種の結晶である。

熔固物は上記鐵系結晶、CaO·Al₂O₃、5CaO:3Al₂O₃ の 3 種の結晶粒が混在してゐるが共晶らしいものは認めない。上記熔融物中の共晶は第 4 報(本誌、昭 12、45 [537]、614) の場合の 2CaO:Fe₂O₃-5CaO:3Al₂O₃ 系に見る共晶と殆んど同様のもので恐らく上記の鐵系結晶と 5CaO:3Al₂O₃ との共晶であらう。

8CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は殆んど全部帯黄褐色又は赤褐色の上記の様な繊維状の鐵系結晶でこの外に 3CaO·Al₂O₃ の微量と鐵系結晶と 5CaO:3Al₂O₃ との共晶らしいものゝ微量とを混在してゐる。遊離の石灰及びアルミナ等は認めない。この主鑛物である鐵系結晶は上記各焼成物の主鑛物なる鐵系結晶と顯微鏡的に全く同じ性質をもつてゐるので詳細は省く。

熔固物は帯黄褐色又は赤褐色の鐵系結晶粒と 3CaO·Al₂O₃ 及び 5CaO:3Al₂O₃ の微量が混在する。

10CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は黄褐色又は赤褐色の繊維状をなす鐵系結晶殆んど全部を占め之に微量の 3CaO·Al₂O₃ を混在してゐる。この焼成物の様な程度の石灰量では未だ遊離してゐる石灰は認めない。この主鑛物である鐵系結晶は高屈折率、強複屈折性で光學性負の累帯構造の見らるゝ點等は皆 8CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物と同様であつて上記各焼成試料中の主鑛物なる鐵系結晶と全く顯微鏡的に同様のものである。熔固物も熔融物と同様である。たゞ結晶形が充分發達してゐない。

12CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は黄褐色又は赤褐色の繊維狀品大部分を占めこの外に可なりの 3CaO·Al₂O₃ を混在してゐる。この鐵系主鑛物も顯微鏡的に 10CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物中の主鑛物なる鐵系結晶と全く同様の性質を有するものである。この焼成物中には時に微量の石灰が遊離状態で析出してゐるし又 10CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ より 3CaO·Al₂O₃ の存在量が多い。

熔固物も熔融物と同様の組成である。

15CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は黄褐色又は赤褐色の鐵系の繊維狀品大部を占めこの外可なりの 3CaO·Al₂O₃ 及び遊離石灰を混在してゐる。この焼成物の主鑛物なる鐵系結晶も顯微鏡的に全く 12CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物中の主鑛物なる鐵系結晶と同様の性質を有するものである。

熔固物も熔融物と同じ組成のものである。

20CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は黄褐色又は赤褐色の鐵系の繊維狀品大部を占めこの外可なりの遊離石灰及び 3CaO·Al₂O₃ を混在してゐる。この焼成物の主鑛物なる鐵系結晶も顯微鏡的に 15CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物中の主鑛物なる鐵系結晶と同様のものである。

熔固物は熔融物と同組成の結晶粒から成る。

30CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 焼成物 熔融物は黄褐色又は赤褐色の鐵系の繊維狀品及び遊離石灰大部分を占め之に少量の 3CaO·Al₂O₃ を混在してゐる。この焼成物の鐵系結晶も 20CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 中の主鑛物なる鐵系結晶と顯微鏡的に同じものである。

熔固物は熔融物と同じ組成の結晶粒から成る。

以上顯微鏡觀測結果から見れば 4CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の場合も 8CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ の場合も焼成物中の主鑛物なる鐵系結晶はその性質は殆んど同様のものであることが分る。唯鐵系結晶の色

がCaOの増加によりいくらか淡色になり又 Al_2O_3 の増加によつても又いくらか淡色になる位が主な相違點の様に思はれる。之等鐵系結晶と呼んだものは何れも累帯構造が見られる一方CaO或は Al_2O_3 の増減によりこの様に多少色の濃淡を生ずることから考へ一つの固溶體系に属し各々その調合物の組成によつて混溶度の差があるものと考えてよからう。この様に今まで鐵系結晶と呼んだものは實は鐵系の固溶體であると見られる。

しかし實際のセメントに於ては高石灰である事以外に必ず石灰に次ぐ多量の SiO_2 を含むのが普通である。従つて上の様に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (系について出来る結晶相が $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に於ても出来るか否かは疑問である。

此見界から $10\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $20\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ なる高石灰の Al_2O_3 と Fe_2O_3 の分子比2及び4なる2種の調合物に更にその全量の5, 10, 15, 20%の SiO_2 を添加して焼成して得た試料についてしらべてみた。その顯微鏡的觀測の結果は次の様であつた。

($10\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3+5\%\text{SiO}_2$) 焼成試料 この試料は $10\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の焼成物と殆んど同様である。即ち褐色纖維狀の鐵系結晶が大部分を占めこの外に遊離石灰及び $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の少量が混在する。

しかしこのものが $10\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ と異なるところは上記の化合物の外に遊離石灰が SiO_2 と結合し複屈折の弱い $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を生成して混在することである。

($10\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3+10\%\text{SiO}_2$) 焼成試料 このものは5%の SiO_2 を添加したものと似てゐるが遊離石灰を認めず又 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の外に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (α , γ 型)を認める點が違つてゐる。即ちこの試料は大部分を占める褐色の鐵系固溶體の外に少量の $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を混在してゐる。

($10\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3+15\%\text{SiO}_2$) 焼成試料 このものは10% SiO_2 添加の場合と大體同じである。

即ち褐色の鐵系固溶體が大部分を占めその外に $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の少量とを混在してゐる。

($20\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3+5\%\text{SiO}_2$) 焼成試料 このものは

第2圖 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第3圖 $5\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第4圖 $6\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第5圖 $15\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第6圖 $8\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第7圖 $12\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第8圖 $15\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 第9圖 $20\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$

$20\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ と殆んど同様であるが SiO_2 の添加のため遊離石灰の大部は之と結びついて $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を生成して混在してゐる。即ち褐色の鐵系固溶體大部分を占めこの外に $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及び微量の遊離石灰を混在してゐる。

($20\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3+10\%\text{SiO}_2$) 焼成試料 このものは上の5%添加の場合と殆んど同様であるが遊離石灰は大部分 SiO_2 と作用し $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ となつてゐる。即ちこの試料は褐色の鐵系固溶體の外に $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び少量の $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、及び遊離石灰とを混在してゐる。

($20\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3+20\%\text{SiO}_2$) 焼成試料 このものは褐色の鐵系固溶體及び $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の外に少量の $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及びそれよりも幾分多量の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を混在してゐる。

以上の様に顯微鏡觀測の結果は SiO_2 の添加によつて各試料中の鐵系固溶體には別に影響なく又 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ にも認められる様な作用はない。唯過剰の遊離石灰が SiO_2 と結びついて SiO_2 の少い場合は $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ をそして SiO_2 の添加量が増すに従ひ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 又は $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ になることが分る。即ち $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

-Fe₂O₃ 系の高石灰調合物に SiO₂ の添加は CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系に出来る鐵系固溶體の組成に影響しない様である。

しかし CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系と CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 系とに出来る鐵系固溶體の相違については顯微鏡だけでは分りにくいのでこれ以上は次に述べる X 線的方法によつて明かにすることにした。

X 線分析の結果

$x\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $y\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の各焼成試料の X 線寫眞をとり相互を比較對照した。

第 1 表 $x\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 熔融物の比較用 d (單位 Å)

線番號	5C:2A:F	6C:2A:F	7C:2A:F	8C:2A:F	10C:2A:F	12C:2A:F	15C:2A:F	CaO
1	2,759(w)	2,760(w)	2,763(w)	2,757(w)	2,758(w)	2,757(w)	2,761(w)	2,783(m)
2	2,641(vs)	2,640(vs)	2,638(vw)	2,638(vs)	2,637(vs)	2,638(vs)	2,638(vs)	2,664(m)
3	—	—	—	2,411(w)	2,411(w)	2,411(m)	2,411(vs)	2,412(vs)
4	2,137(vw)	2,135(vs)	2,135(vw)	2,133(vw)	—	—	—	—
5	2,062(m)	2,039(m)	2,038(m)	2,039(m)	2,037(m)	2,038(m)	2,037(w)	—
6	1,916(s)	1,915(s)	1,916(s)	1,914(s)	1,913(s)	1,914(s)	1,915(m)	—
7	—	1,845(vw)	1,843(vw)	—	—	—	—	1,884(m)
8	1,801(m)	1,798(m)	1,797(m)	1,798(m)	1,796(m)	1,797(m)	1,797(w)	—
9	1,720(vw)	1,718(vw)	1,718(vw)	1,717(vw)	—	—	—	—
10	—	—	—	—	1,701(w)	1,700(m)	1,699(vs)	1,700(vs)
11	1,574(m)	1,572(m)	1,570(m)	1,568(m)	1,568(m)	1,569(w)	1,569(vw)	—
12	1,494(vw)	1,489(vw)	1,490(vw)	1,488(vw)	—	1,446(vw)	1,446(w)	1,447(s)
13	1,445(w)	1,442(w)	1,441(w)	1,440(w)	1,440(w)	1,441(vw)	—	—
14	1,412(vw)	1,411(vw)	1,412(vw)	1,409(vw)	—	1,387(vw)	1,388(w)	1,388(s)
15	1,307(m)	1,306(m)	1,305(m)	1,304(m)	1,304(m)	1,305(w)	1,305(vw)	—
16	—	1,128(vw)	1,127(vw)	—	—	—	—	1,202(s)

$x\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の試料は熔固又は熔融物共に X 線の別に變化はなかつたので茲には熔融物についてその格子面間距離 d を比較對照した。第 1 表はその結果である。第 1 表に於て C=CaO, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃ を表示するものとする。X 線寫眞は皆 $2\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 型の廻折像を示した。第 2~5 圖はその一部の寫眞を示す。

この結果から見ると鐵系の鐵物は皆 $2\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ と同じ型の X 線廻折圖を與へ第 2 報 (前出) に於ける $6\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$

い恰も $6\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ と殆んど同一の固溶體を生成するものと考へることが出来る。

又 $8\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の試料頃から廻折線中に CaO の特徴をもつものが見られるので顯微鏡的に複屈折性の CaO であらうとしたものは間違ひない事が分る。

$y\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の試料は燒固物と熔融物とは多少異なる結果を與えるので別に記すことにする。第 2 表は熔融物の格子面間距離 d の比較を示し第 3 表は燒固物に關する格子面間距離 d の比較を示した。表中 C,A,F は夫々 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ を示すこ

とは第 1 表の場合と同じである。

之等の X 線廻折像は皆 $2\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ と同型で唯その廻折線が擴がつてゐるだけの違ひである。之等の一部は第 6~9 圖に示す。之等の試料は皆 X 線寫眞に出にくいものであつた。

之等熔融物の X 線分析結果を見れば鐵系結晶は CaO の増加と共にその廻折線擴り (l を増し) d の値が小さくなってゆく様であるが之にも一定の限度があり微量の遊離石灰ある $12\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 位が最高の様でこの邊の d からは CaO が増して

第 2 表 $y\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 熔融物の比較用 d (單位 Å)

線番號	6C:2A:F	6C:4A:F	8C:4A:F	10C:4A:F	12C:4A:F	15C:4A:F	20C:4A:F	30C:4A:F
1	—	2,955(m)	—	—	2,964(w)	2,954(vw)	—	—
2	2,906(w)	2,867(w)	—	—	—	—	—	—
3	2,759(w)	2,767(w)	2,727(w)	—	2,732(vs)	—	—	—
4	2,641(vs)	2,627(vs)	2,613(vs)	2,613(vs)	2,647(Bvs.)	2,655(Bvs.)	2,648(Bvs.)	2,645(Bvs.)
5	2,557(w)	2,540(w)	2,521(w)	—	—	—	—	—
6	2,414(vw)	2,406(w)	2,390(vw)	—	—	—	2,398(m)	2,400(m)
7	2,365(vw)	2,288(vw)	—	—	—	—	—	—
8	2,189(vw)	2,210(vw)	2,185(vw)	—	—	2,193(w)	—	—
9	2,137(vw)	2,128(w)	2,123(vw)	—	—	2,118(w)	—	—
10	2,042(m)	2,040(m)	3,030(m)	2,028(m)	2,031(m)	2,039(m)	—	2,035(m)
11	1,916(s)	1,906(s)	1,900(s)	1,897(s)	1,900(s)	1,895(s)	1,900(s)	1,903(s)
12	—	1,880(vw)	—	—	—	—	—	—
13	1,850(w)	1,845(w)	—	1,844(w)	—	1,833(w)	—	—
14	1,800(m)	1,796(m)	1,792(m)	1,789(m)	—	—	—	—
15	1,720(w)	—	1,719(w)	1,710(w)	—	1,708(w)	1,700(m)	1,698(m)
16	1,574(m)	1,592(m)	1,560(m)	1,568(m)	1,557(m)	1,549(m)	1,549(m)	1,552(m)
17	1,525(m)	1,518(m)	1,514(m)	1,511(m)	—	1,521(m)	—	—
18	1,494(w)	1,486(w)	1,476(m)	—	—	1,468(m)	1,465(m)	—
19	1,352(vw)	1,341(m)	1,335(m)	1,332(m)	1,325(m)	—	1,332(m)	1,332(w)

と殆んど同じ d を與へることが分る。この様に Al₂O₃ と Fe₂O₃ との分子比が 2 の場合には $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ よりも d の小さ

もその値が更に小さくならない様である。

しかしこの最小の d をもつ $12\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ の試料につ

いてその X 線廻折線について詳細に點檢すれば $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 型の鐵系結晶の廻折線だけでなく $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の特徴とする $d = 2.7, 1.9, 1.5$ 附近の廻折線と見らるゝ線らしいものが表れてゐる。之等の廻折線は鐵系結晶の廻折線と極めて接近してゐるのでその區別に困難な點もあるが著者の觀測によればその位置及び強度から考へて $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の廻折線が混在してゐると見た方が正しい様に思ふ。

y が 12 以上の試料では $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の廻折線は $y = 12$ の場合程には顯著でないがこの外に更に CaO 相當する $d = 2.40$ 及び 1.70 其の他の廻折線が顯著になり遊離石灰の混在を示してゐる。

この様に y が増すと試料中の生成物が單一でなく種々混合するためその各生成物は濃度を減少して線を不鮮明にし又廻折線の位置接近したものは線幅を増してその廻折線が何れに屬するか正しい判斷に迷ふ場合が多い。

この y が増すと共に廻折線の位置が漸次擴がることはその混溶度が増加することを意味するものと考へてよいが第 5 報(前出)に於て述べた様に吸蔵作用又は過飽和現象を考へるとこの系の試料中の最小 d を示す $y = 12$ の試料が最大混溶度の鐵系固溶體を生成してゐるものでなく或る最大混溶度(安定なる)の固溶體が共存する $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等を吸蔵してゐることも考へられる。

この様に考へると $y = 6 \sim 8$ 位の間にある試料中の鐵系結晶が大體に於て最大混溶度の固溶體であらうと考へた方が適切な様に

することが考へられる。

セメント中の鐵系化合物は所謂セリットと呼びアリット、ベリット等の間隙を充填し焼成中に熔融したことを示すので本研究では單に熔融した高石灰型の場合だけについて試験すれば足りると思つたが参考のため熔融狀態のものについても試験してみた。

上記の様に Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 2 の場合には第 1 表の様にその差違を認めなかつたが分子比 4 の場合には第 2 報(前出)に於ける $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合と同様に熔融又は熔融物を失透させたものと熔融物とは第 3 表の様に多少の差違を認めた。

第 3 表で見ると熔融物とそれを失透させたもの又は熔融物とを比較すると總ての中で熔融物の d がいくらか大きく混溶度が低い様に思はるゝ節がある。しかしこの差は左程特筆すべき程の差でない場合もあり大體から言へば殆んど同様であると云へる程度である。

又 X 線寫眞を見ると Al_2O_3 の多い試料の熔融物は鐵系結晶の廻折像が熔融又は熔融物を失透させたもの程明かでない。之は CaO や $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等の混在による濃度の減少があるかも知れぬが又鐵系結晶がアルミン酸カルシウム等と極めて微細な結晶からなる共熔融物又は硝子に近いものを生成してゐる事が大きな原因をなしてゐるのではないかと思ふ。

以上は $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の 3 成分系に關してであるが實際セ

第 3 表 熔融物及び熔融物又は熔融失透物の比較用 d 比較表 (單位 Å)

線番號	$10\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$		$12\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$		$20\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$		$30\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	
	熔 融	失 透	熔 融	失 透	熔 融	熔 固	熔 融	熔 固
1	—	—	2,964(vw)	3,470(w)	—	2,954(vw)	—	—
2	—	2,745(w)	2,732(vs)	2,741(vw)	—	2,750(w)	—	2,745(vw)
3	2,613(vs)	2,617(vs)	2,647(vs)	2,618(vs)	2,648(Bvs.)	2,635(vs)	2,645 Bvs.)	2,632(Bvs.)
4	—	—	—	—	2,398(m)	2,399(s)	2,400(m)	2,401(vs)
5	—	—	—	2,184(w)	—	2,185(w)	—	2,175(w)
6	—	—	—	2,116(w)	—	—	—	2,097(w)
7	2,028(m)	2,023(m)	2,031(m)	2,019(m)	—	2,027(vw)	2,035(m)	—
8	1,897(s)	1,896(s)	1,900(s)	1,892(s)	1,900(s)	1,898(s)	1,903(s)	1,899(s)
9	1,844(w)	—	—	1,830(w)	—	—	—	—
10	—	—	—	1,778(w)	—	—	—	—
11	1,710(w)	1,708(w)	—	1,700(w)	1,700(m)	1,696(m)	1,698(m)	1,694(s)
12	1,453(m)	1,547(m)	1,557(m)	1,545(m)	1,547(m)	1,544(s)	1,552(m)	1,551(s)
13	1,511(m)	1,508(m)	—	1,507(m)	1,465(m)	1,465(w)	—	1,453(w)
14	1,332(m)	1,322(m)	1,325(m)	1,322(m)	1,332(m)	1,331(m)	1,332(w)	1,332(m)

思はれる。

以上の様に Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 4 の場合にはその X 線的觀測による相違は Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 1 である場合に比べ豫想した程の相違はなくその格子面間距離 d は $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ より僅か小さく從つてその混溶度が僅かに増加してゐる様である。

そしてこの様に高アルミナで高石灰の場合にはそのアルミナの一部分は鐵系結晶を作り他の一部はその鐵系結晶の生成に必要な以上の過剰石灰と作用しその分子比に相當するアルミン酸カルシウムを作るものの様である。この際 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が生成するよりも更に過剰の CaO あるときはその CaO は遊離狀態として存在

メント中に於ては SiO_2 が存在し上記試料中遊離石灰をもつ様な高石灰の場合には珪酸石灰を生成することが考へられる。從つて $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に於ける鐵系結晶は $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ の 4 成分系に於て出来る結晶と全然同一であるか否かは前に顯微鏡觀測の部で述べた様に疑問である。この疑問を解決するために著者は過剰の遊離石灰が存在する様な高石灰型の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の調合物の 2 つを選び之に SiO_2 5, 10, 15, 20 % を添加したものを燒成してしらべたのであるが鐵系結晶については顯微鏡觀測ではその詳細を知ることは出来なかつた。そこで X 線的にしらべた。その結果は第 4 表の様であつた。

第 4 表 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系燒成物の比較用 d (單位 Å)

線番號	$10\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$				$20\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$			
	0% SiO_2	5% SiO_2	10% SiO_2	15% SiO_2	0% SiO_2	5% SiO_2	10% SiO_2	20% SiO_2
1	3,758(w)	3,760(w)	3,760(w)	3,757(m)	—	—	—	3,750(vw)
2	2,637(vs)	2,638(vs)	2,636(vs)	2,638(vs)	2,648(B. vs)	2,645(B. vs)	2,643(B. vs)	2,645(B. vs)
3	2,411(w)	—	—	—	2,398(m)	2,400(vw)	—	—

4	2,037(m)	2,033(m)	2,037(m)	2,036(m)	—	—	—	—
5	1,913(s)	1,914(s)	1,914(s)	1,913(s)	1,900(s)	1,901(s)	1,900(s)	1,900(s)
6	1,796(m)	1,797(m)	1,795(m)	1,796(m)	—	—	—	—
7	1,701(w)	—	—	—	1,700(m)	1,698(vw)	—	—
8	1,568(m)	1,567(m)	1,568(m)	1,567(m)	1,549(m)	1,550(m)	1,549(m)	1,548(m)
9	1,440(w)	1,438(w)	1,441(w)	1,440(w)	1,465(m)	—	—	—
10	—	—	—	—	1,332(m)	1,332(m)	1,331(m)	1,333(m)
11	1,804(m)	1,305(m)	1,305(m)	1,305(m)	—	—	—	—

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系に SiO₂ を添加したものは第 4 表の様に生成する鉄系結晶には全然變化を與へない事が分る。従つて CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系に於て生成する結晶は CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 系に於て生成する鉄系結晶とは Al₂O₃ と Fe₂O₃ との分子比さへ同じであれば同一物と考へてよからう。

遊離石灰の定量結果

顯微鏡觀測に於て高石灰燒成物中に存在する弱復屈折性、低屈折率を示し從來の文獻による屈折率より遙に低く大約ホワイト氏液と近い値をもちホワイト氏法によつて定性的に CaO と考へた結晶について更にその眞偽をたしかめる爲に遊離石灰の測定を行った。

方法は前記實驗法で述べた著者の改良法によつた。即ちグリセリンによつて抽出した遊離石灰を無水アルコールで稀釋しフェノールフタレンを指示薬とし安息香酸のアルコール溶液で滴定した。尙はその不溶解殘渣は顯微鏡的に鑛物組成をしらべた。

その結果 15CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の燒成試料(熔融)は約 41.1% の遊離石灰を含み不溶解殘渣には前記弱復屈折性、低屈折率の結晶は存在せず鉄系結晶と 3CaO・Al₂O₃ を認め又 30CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ の熔融物は約 46% の遊離石灰を含み殘渣は鉄系結晶と 3CaO・Al₂O₃ を含むといふ豫期の結果を得た。

そこで高石灰試料中に存在する弱屈折率、低屈折率の結晶は遊離石灰であると考へて差間違ないと思ふ。

尙は参考のために高石灰試料の 1, 2 についてその中に存在する遊離石灰を引去つた残りの組成をしらべてみると 15CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ は約 41% の遊離石灰を含むから之を除去した残りの組成は大約 6:2CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ となり 30CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ は約 46% の遊離石灰を含むから之を除去した残りの組成は約 11.54CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ となる。今この數字と顯微鏡觀測の結果とを比べると顯微鏡的に 6CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ は遊離石灰なく 7CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ には遊離石灰あること及び 10CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ には遊離石灰なく 12CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ には微量の遊離石灰を認めた事を大體に於て一致してゐる。そして之等の試料中には何れも 3CaO・Al₂O₃ が混在するので遊離石灰を引去つた残りの 6:2CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 及び 11.54CaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ はこの 3CaO・Al₂O₃ の幾何かと鐵系結晶とからなるものであることは言ふまでもない。この事に關しては次の結果の考察の部で更に吟味したいと思ふ。

III. 實驗結果の綜括

以上實驗の結果を綜合し成るべく簡単にその大要を述べると次の様である。

Al₂O₃ と Fe₂O₃ との分子比が 2 である調合燒成物 xCaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ に於て x=5 の時は殆んど全部褐色の鐵系固溶體のみであるが x=6 になるとこの鐵系固溶體の外に少量の等方性の 5CaO・3Al₂O₃ 及び 3CaO・Al₂O₃ とを混在し x=7 になると鐵系

固溶體の外に少量の 3CaO・Al₂O₃ 及び遊離石灰とを混在し x がそれ以上になると之等のうち單に遊離石灰が増すだけである。

この様な xCaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の各試料中に存在する鐵系固溶體は X 線的に皆 2CaO・Fe₂O₃ 型の結晶構造をもつもので 4CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃ より混溶度の高いものと考へられる。

前に遊離石灰測定の際に述べた様に 15CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ の燒成物から遊離石灰を引き去ると残りは 6:2CaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ となりこの残りの試験は顯微鏡的に鐵系固溶體と 3CaO・Al₂O₃ の微量からなるので鐵系結晶はこれよりも低石灰低アルミナのものであることが分る。

Al₂O₃ と Fe₂O₃ との分子比が 4 である調合燒成物 yCaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ に於て y=6 なる場合には褐色の鐵系固溶體の外に CaO・Al₂O₃, 5CaO・3Al₂O₃ とが共存し y=8 なる時は鐵系固溶體の外に少量の 3CaO・Al₂O₃ 及び 5CaO・3Al₂O₃ とが共存し y=10 なる場合には鐵系固溶體の外にやはり 3CaO・Al₂O₃ が共存し y=12 になると y=10 の時よりもいくらか 3CaO・Al₂O₃ が増し又微量の遊離石灰が混在してくる。y がそれ以上大きな値をとると y=12 の時と同じ組成であるが唯遊離石灰の量が増してくる。

この様な yCaO:4Al₂O₃:Fe₂O₃ 燒成物中に混在する鐵系固溶體は X 線的に y が 12 になるまで次第にその混溶度を増す様な廻折線を示し 4CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃ 燒成物よりは勿論 xCaO:2Al₂O₃:Fe₂O₃ 燒成物中の鐵系固溶體よりもその混溶度が幾分大なる事を示してゐる。

即ち第 5 表の様である。

第 5 表 Al₂O₃/Fe₂O₃ の異なる試料の d 比較表 (單位 Å)

線番號	4CaO:Al ₂ O ₃ :Fe ₂ O ₃	xCaO:2Al ₂ O ₃ :Fe ₂ O ₃	12CaO:4Al ₂ O ₃ :Fe ₂ O ₃
1	2.917(m)	—	2.964(w)
2	2.785(m)	2.760(w)	2.732(vs)
3	2.642(vs)	2.640(vs)	2.647(B.vs)
4	2.136(w)	2.135(vw)	—
5	2.045(s)	2.039(m)	2.031(m)
6	1.920(vs)	1.915(s)	1.900(s)
7	1.855(w)	1.845(vw)	—
8	1.805(s)	1.798(m)	—
9	1.742(m)	1.718(vw)	—
10	1.570(s)	1.572(m)	1.557(m)
11	1.523(s)	—	—
12	1.490(s)	1.489(vw)	—
13	1.437(m)	1.442(w)	—
14	1.412(m)	1.411(vw)	—
15	1.380(m)	—	—
16	1.358(m)	—	1.325(m)
17	1.308(vs)	1.306(m)	—

又高石灰型の CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 調合物に SiO₂ を添加して燒成した試料中の SiO₂ は過剰の石灰とその珪酸石灰分子比に應じ之に相當する珪酸石灰鹽を生成し鐵系固溶體の組成には認める程の影響はない様である。

そこで第 5 報 (前出) の結果と第 6 報及び本報の結果とを照してセリット部分に關する著者の見界を説明すれば次の様である。

本報の結果を第 5 報の X 線の結果に照してみると兩者共に $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 型の廻折線を與え同じ型の内部構造を示し第 6 表の様に $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ は $6\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ のそれと大體一致し $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ でその最小の d は第 5 報 (前出) の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の研究の際の試料の最小の d と大體に於て一致してゐる。之から考へると $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の最大混溶度の固溶體と $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の最大混溶度の鐵系固溶體とは殆んど同一の組成と見ることが出来る。

第 6 表 $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の最小の d と第 5 報の最小の d との比較表 (單位 Å)

線番号	$x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	$y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	No. 63	No. 68
1	2.768(w)	2.732(vs)	2.760(m)	2.785(m)
2	2.649(vs)	2.647(B.vs)	2.633(vs)	2.646(vs)
3	2.049(m)	2.031(m)	2.033(m)	2.044(m)
4	1.915(s)	1.900(s)	1.905(s)	1.915(s)
5	1.572(m)	1.557(m)	1.557(m)	1.560(m)
6		1.325(m)	1.317(w)	1.337(w)

即ち $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の最小の d を示す $12\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる試料中の鐵系固溶體は X 線の見界からすれば大約第 5 報の No. 63 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.25:0.30:0.45$) と一致するのでこの兩者は殆んど同一の組成に近いものであることが分る。

第 5 報に於て $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の最大混溶度は No. 68 即ち $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2:3:5$ なる分子比) であらうとした。

しかし $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の格子面間距離は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$-5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に於て極小値ではなく更に小さい d を示す No. 63 の様な試料があり $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ を最大混溶度と見ることは出來ず No. 63 等の如きものを最大混溶度と考へねばならぬが一方顯微鏡の見界から第 5 報の様に $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 以上の高石灰、高アルミナの試料中には必ずアルミン酸カルシウムが共存して鐵系結晶のみと考へられない。そこで顯微鏡觀測を主とし X 線の研究を縦として考へた方が適切でこの $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ を最大混溶度の鐵系固溶體と考へた。そしてこれよりも d の小さい前述の No. 63 の様な試料はその試料中に共存するアルミン酸カルシウムの一部を吸蔵した $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ であらうと考へた。これと同様の解釋を本報の結果に適用すれば高石灰型の $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の鐵系結晶も $12\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の鐵系結晶が最大混溶度のものではなくて No. 68 ($6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$) に相當する $6 \sim 8 \text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の鐵系結晶が最大混溶度のものであり y がそれ以上のものでは共存するアルミン酸カルシウムを吸蔵するために更に d が縮小してゐるものとするのは決して無理でないと思ふ。

即ち $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の最大混溶度の固溶體も第 5 報に於て述べた No. 68 即ち $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ と殆んど同一のものであらうと考へてよい様に思ふ。

この事は既に實驗結果の部で述べた様に $30\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の焼成物から遊離石灰を引去れば大約 $11.54 \text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ のものとなりこのものは顯微鏡的に鐵系結晶と $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とかなるものであるから今この鐵系固溶體が假りに $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ であるとすれば $11.54\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ から $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ を引去つた残りが $5.34\text{CaO} : 1.8\text{Al}_2\text{O}_3$ となり大約 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ になる事から考へ決して無理な考へではなく兩者の結果は極めてよく一致してゐる。

故に高石灰高アルミナで而も高鐵率の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に出来る最大混溶度の固溶體は $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成をなすものとして考へてよからう。そこで CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 が $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及其附近の組成のものを調合焼成してみたが鐵系結晶のみからなる様である (之は後日報告) この様に第 5, 6 及び本報結果を綜合しセメント中の鐵系化合物について論及すれば先づ $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の分子比が 1 に近いブラウンミレライトセメントの様なものゝセリット部分は恐らく $4\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる焼成物に近い組成の固溶體と考へられ又キュールセメント等の様に $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 分子比が 2 に近い様なものゝセリット部分は恐らく $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=5$ 以上) の試料中に存する鐵系固溶體に近い組成のものであると考へられる。又 Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 2 である様なポルトランドセメント中のセリット部分は前記 $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の様な組成のものであらうと考へられる。

従つてポルトランドセメントの鐵率 1.4 以上の場合には鐵化合物は皆 $6 \cdot 2\text{CaO} : 2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

第 10 圖 鐵率の變化とセリット部分の組成の變化

:Fe₂O₃ と考へてよいが 1.4 以下の場合には種々の組成をとるものと考へられる。今鐵率を知つて之等の組成を求むる方法について簡述してみると次の様である。

第 10 圖は CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系に於ける Al₂O₃:Fe₂O₃ の變化と鐵系固溶體の組成との關係を示したもので既に第 5 報に於て述べたものである。

此圖に於て CaO から對邊の各鐵率(Al₂O₃:Fe₂O₃ の重量比)に相當する點へ直線を引き之と 6.2CaO:2.2Al₂O₃:Fe₂O₃ と 2CaO:Fe₂O₃ とを結ぶ線との交點を求むれば 實用的に大體その鐵率に相當する固溶體の組成を示すものと考へられる。しかし嚴密に言へば鐵率 1.4 以下(Al₂O₃:Fe₂O₃ の重量比)の固溶體は皆第 10 圖の固溶體領域の CaO に近い側の境界線との交點よりもいくらか 2CaO:Fe₂O₃ に近い値をとるものと考へられるが實用的にはこの交點と見做して大差ないと思ふ。即ち第 10 圖中丸印を附した交點はその鐵率に相當するセメント中の鐵系固溶體の組成を示してゐると考へることが出来る。

1 例を示せば第 10 圖から鐵率(重量比)=1 の場合はその組成は重量比で大約 CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃=47.00:26.5:26.5 となりモル比にすれば CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃=5.06:1.57:1 の固溶體を生成するものと推定することが出来る。又第 11 圖の様に縦軸に鐵率、横軸に CaO/Fe₂O₃ (重量比)を示した圖を作れば鐵率に相當す

第 11 圖 重量比によるセリット部分の Al₂O₃:Fe₂O₃ と CaO:Fe₂O₃ との關係圖

第 12 圖 m (CaO:Fe₂O₃ モル比) と n (Al₂O₃:Fe₂O₃ モル比) との關係圖

る CaO の量を容易に求める事が出来る。即ち鐵率 1 の場合に生成する固溶體は第 11 圖から CaO:Fe₂O₃=1.75 に相當し CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃ (重量比)=1.75:1:1 となりモル比とすれば CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃=5.06:1.57:1 となり第 10 圖から求めたものと全く同一である。

更に第 11 圖を鐵率及 CaO/Fe₂O₃ 共に分子比で示した第 12 圖を作れば固溶體の組成を直ちにその分子比で示することが出来る。普通に Al₂O₃:Fe₂O₃ はセメントに於てはその重量比で示し之を鐵率と呼んでゐる。従つて第 12 圖を使用するには鐵率を Al₂O₃:Fe₂O₃ の分子比に直す事が必要である。第 13 圖は Al₂O₃:Fe₂O₃ の重量比と分子比との比較圖である。従つて鐵率が與へられると第 13 圖からその分子比を求めこの分子比を知れば第 12 圖から固溶體 m CaO: n Al₂O₃:Fe₂O₃ の m, n を定める事が出来るわけである。

第 13 圖 Al₂O₃:Fe₂O₃ のモル比と重量比(鐵率)との關係圖

以上の様に鐵率によりセメント中の鐵化合物は變り得るものであると考へることが出来る。

現在ポルトランドセメントの主要水硬性化合物には色々の提案があるが之等は省き最近最も廣く用ひられてゐる學説は 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·Al₂O₃ 及び 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ を主要水硬性成分とし MgO は遊離状態で存在してゐると考へるものである。

この見界から R. H. Bogue (Ind. Eng. Chem., 1929, No. 4, 192) はポルトランドセメントに對し $X' 3CaO \cdot SiO_2 + X'' 2CaO \cdot SiO_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 + 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ なる式を提案し又永井彰一郎氏 (工業化學雜誌, 昭 4, 32, 236) は上式の 3CaO·Al₂O₃

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の部を $m' \times 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + n' \times 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = (m' + n')3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + n'\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と見做し $X' 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + X'' 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + Y 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + Z\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる式を提案し之からセメント中の水硬性成分及び諸比率の計算等に関して説述してゐる。

之等の中水硬性成分の算出に關しては CaSO_4 を作るために $\text{SO}_3 1\%$ はその 0.70% の CaO と $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を作るために 1% Fe_2O_3 はその 0.64% の Al_2O_3 及びその 1.4% の CaO と結合し又 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を作るためには $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を作った残りの $\text{Al}_2\text{O}_3 1\%$ はその 1.65% の CaO と結合する。又 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を作るためには $\text{SiO}_2 1\%$ はその 2.8% の CaO と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を作るためには $\text{SiO}_2 1\%$ はその 1.87% の CaO と作用するものとして計算する方法であつてその詳細は R. H. Bogue (Cement and cement manuf., 1931, 4, 288) にゆづる。

又 Bogue はセメントの組成の式から主要水硬性成分を作るに必要な CaO を算出する式を導き $\text{CaO} = l\text{SiO}_2 + 1.65 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35 \text{Fe}_2\text{O}_3$ を與へ永井氏も亦之と同式を與へてゐる。之等の CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 等は皆セメントの分析に基く重量百分率で l は珪酸石灰灰化比である。著者も之等の計算法に賛成する 1 人であるがこの式の $4\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる化合物に尙ほ一抹の不安があつた。

著者は上記の如くこの $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に關して再三研究しポルトランドセメント中の鐵系化合物は必ずしも $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ でない事を知つた。

そこで著者はいまこゝに著者の實驗結果から Bogue 等の式の $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の部に $m\text{CaO} : n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる鐵系固溶體を置き換へて水硬性成分及び諸比率をを計算する事について提案してみたいと思ふ。

先づ鐵率 1.4 以上の高石灰型セメント即ち本邦のポルトランド

セメントの様なものではその主要水硬性成分は $X' 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + X'' 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ で示され又鐵率 1.4 以下のセメントに於ては $X' 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + X'' 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + m\text{CaO} : n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ (m, n は第 13 及び第 12 圖から容易に求められる) なる式で示されることを提案したい。

又ポルトランドセメント (鐵率 1.4 以上) の水硬性成分を作るに必要な CaO を計算する式は $(\text{aO} = l \text{SiO}_2 + 1.65 (\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.4 \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2.17 \text{Fe}_2\text{O}_3$ 即ち $\text{CaO} = l \text{SiO}_2 + 1.65 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.14 \text{Fe}_2\text{O}_3$ となる。この場合各成分は重量百分率 l は珪酸石灰灰化比である。更に SO_3 及び遊離石灰等を考慮に入ると

$\text{CaO} = l \text{SiO}_2 + 1.65 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.14 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.70 \text{SO}_3 + \text{free CaO}$ となる。

又鐵率 1.4 以下の場合にも $m\text{CaO} : n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の m, n を前述第 12, 13 圖から求むれば全く同様の計算式を作ることが出来る。

今著者の水硬性成分によつて示したセメントの組成式を本とし R. H. Bogue (前出) の計算法に於て $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の代りに $m\text{CaO} : n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ を置き換へて實際のセメントについてその組成を計算してみた。從つて計算法は Bogue 法 (前出) と同じであるがだゞ $m\text{CaO} : n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ を作る爲に $1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ はその $0.64 \times n\%$ の Al_2O_3 と $0.35 \times m\%$ の CaO とを必要とすると變へさへすればよいのである。

之に用ひたセメント焼塊は第 7 表の様に No. 1~5 迄は本邦産ポルトランドセメント焼塊組成の X 線的研究 (近藤清治, 山内俊吉, 本誌, 昭 11, 44, 638) の試料及び No. 6~9 迄はポルトランドセメントの鑛物組成に關する研究 (小柳勝藏外 2 氏, 工業化學雜誌, 昭 12, 40, 578) の試料の分析結果を引用して説明することにした。

第 7 表 セメント焼塊の組成

試料番號	セメント	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	sum	H.M.	S.M.	I.M.
No. 1	ポルトランド	0.47	23.64	5.25	2.81	66.15	1.36	0.06	99.74	2.09	2.93	1.87
2	"	0.24	22.68	4.70	3.51	67.67	0.95	0.16	99.91	2.19	2.76	1.34
3	"	0.10	21.81	5.33	2.82	68.34	1.02	—	99.42	2.28	2.64	1.89
4	"	0.43	22.16	5.14	2.36	68.35	1.29	0.02	99.75	2.30	2.95	2.18
5	"	—	22.72	5.81	3.12	66.63	1.36	0.31	99.95	2.11	2.54	1.86
6	キユール	—	19.63	5.87	6.77	66.58	1.15	—	100.00	2.06	1.55	0.87
7	低熱	—	23.24	5.37	6.25	63.80	1.34	—	100.00	1.83	2.00	0.86
8	ブラウンミレライト	—	24.09	2.52	4.90	67.12	1.37	—	100.00	2.13	3.25	0.51
9	高礬土	—	21.70	7.45	2.89	66.47	1.49	—	100.00	2.07	2.10	2.58

之等セメントの水硬性成分の量に對しボーグ式による計算と著者式の計算とを比べてみると第 8 表の様である。

第 8 表 各種セメントの水硬性成分

セメントの種類	ボーグ式による計算値						著者式による計算値					
	CSO ₄	3CS	2CS	3CA	4CAF	MgO	CSO ₄	3CS	2CS	3CA	mCAF	MgO
No. 1	0.102	49.94	30.18	9.14	8.54	1.36	0.102	55.31	26.13	3.50	15.87	1.36
2	0.27	65.93	15.36	6.49	10.67	0.95	0.27	66.59	14.87	0	15.72	0.95
3	0	64.07	14.31	9.33	10.59	1.02	0	77.82	3.90	3.66	12.92	1.02
4	0.03	72.08	9.23	9.62	7.17	1.29	0.03	76.12	6.19	4.88	10.82	1.29
5	0.53	53.95	24.52	10.10	9.49	1.36	0.53	59.68	20.28	3.82	14.29	1.36
6	—	72.65	1.54	4.08	20.58	1.15	0	74.62	0	0	23.77	1.15
7	—	28.71	47.32	3.63	19.00	1.34	0	41.03	35.76	0	21.88	1.34
8	—	67.36	18.33	0	11.98	1.37(0.96)	0	64.14	20.76	0.06	13.67	1.37
9	—	51.28	23.60	14.84	8.79	1.49	0	56.95	19.33	9.01	13.23	1.49

この第 8 表に示す兩計算による組成を比べてみると Bogue 法の計算値に比べて著者の方法による計算は $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び鐵化

化合物の量が多く $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び特に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が少いのが目につく。セメント焼塊薄片中に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を見出し難いこ

とは過去の文献の示す所であるが本計算結果から見れば検出困難なのは當然の様に思はれる。この點著者のセリット部分に關する見界は正しい様に思ふ。

本計算では遊離石灰の測定値がないために正確なものとは言へぬが之等試料中の遊離石灰は大約 1% 以下の微量であるからこれを省いても計算値には認むる程の變化もなく計算法の比較に對しては充分である様に思ふ。

又セメント中の石灰の含量がどれ位理論的石灰含有量に接近するかを表示するために H. Kuhl 氏の石灰飽和比 (K.S) なるものがある。この K. S は分析から得た總石灰量を酸基成分の % から算出した石灰の理論量で割つたものである。即ち水硬性成分を $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と見做し分析によつて得た重量百分率から

$$\text{K. S} = \frac{\text{CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.70\text{Fe}_2\text{O}_3}$$
 を提案してゐる。しかし K. S の値は大抵 0.8~0.9 位で理想の 1 にならぬのである。その後色々の人々が 1 に近からしむるため K. S と同じ意味をもつ Hess' Value, Spindel's Value 等可なり化學的に無理な提案等まで表れてきた。

しかし著者の提案の様に鐵率 1.4 以上のセメントの組成は $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び MgO 等であると考へ此主要水硬性成分を作るに必要な石灰量を計算すると前述の様に $\text{CaO} = l\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.14\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.7\text{SO}_2$ なる式になるが今 SiO_2 が悉く $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ になる高石灰の場合を考へると水硬性成分は $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ となる。

この場合を考へると上式の $l=2.8$ となり $\text{CaO} = 2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.14\text{Fe}_2\text{O}_3$ なる式となり従つて $\text{KS} = \text{CaO} / (2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.14\text{Fe}_2\text{O}_3)$ となる。

又鐵率 1.4 以下のセメントでは $\text{KS} = \text{CaO} / (2.8\text{SiO}_2 + a\text{Al}_2\text{O}_3 + b\text{Fe}_2\text{O}_3)$ となる。茲に a, b は鐵率に相當する鐵化合物を第 13 及 12 圖によつて求むれば計算によつて直ちに求められる。例へば No. 6 なるキュールセメントは鐵率 0.87 なるためその鐵化合物は凡そ $4.68\text{CaO} : 1.35\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ であつて $a=1.1, b=0.7$ となり $\text{KS} = \text{CaO} / (2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3)$ となる。

試料 No. 1~6 について Kuhl 式による計算値と著者法による計算値とを比べてみると第 9 表の様である。

第 9 表 Kuhl 式及び著者式による K.S の比較表

試料 番號	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	鐵率	Kuhl式による K.S	著者式による K.S
No. 1	23.64	5.25	2.81	66.15	1.87	87.88%	88.78%
2	22.68	4.70	3.51	67.67	1.34	90.42	94.14
3	21.81	5.33	2.82	68.34	1.89	95.15	98.35
4	22.16	5.14	2.36	68.35	2.18	95.32	97.42
5	22.72	5.81	3.12	66.63	1.86	88.38	91.58
6	19.63	5.87	6.77	66.58	0.87	95.94	100.65

即ち高級セメントは著者式では殆んど 1 に接近し乾式法では 1 に接近せず更に CaO をとり得る餘地が多い事が分り $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の量が多い事を示してゐる。又 No. 6 のキュールセメントは 100% 即ち 1 より僅かに大となり石灰の一部が遊離してゐることを示してゐる。

この様に著者のセリット部分は $m\text{CaO} : n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる固溶體からなるといふ説によれば過去に於ける疑問を永解し得る場

合が多く著者の見界は從來のものよりも真に近いのではないかと思ふ。

IV. 要 旨

Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 1 以上である場合の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系について知るために Al_2O_3 と Fe_2O_3 との分子比が 2 以上である $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$, $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等に関し顯微鏡的及び X 線的研究を行つた。

その結果は大約次の様である。

1. $x\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ に於て $x=5$ 以上の場合に生成する鐵系の固溶體は第 2 報 (本誌, 昭 12, 45 [534], 361) で述べた $6\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の主鐵物である鐵系固溶體と殆んど同一のものである。

2. $y\text{CaO} : 4\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ に於て $y=6$ 以上の場合に生成する鐵系固溶體は y の増加に伴ひ僅かづゝその混溶度を増し $y=12$ 位で極大となる。 $y=12$ 以上の試料中に出来る鐵系固溶體は $y=12$ の場合のそれと殆んど同一のものである様に思はれる。この鐵系の固溶體中最大混溶度のものは $6\text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中のそれよりもいくらか高混溶度を示し第 5 報 (本誌, 昭 12, 45 [540], 880) の結果と照らし合せて $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ (No. 68) と殆んど同様のものと考へられる。

3. 高石灰型の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系に於ては之に SiO_2 を添加して焼成しても之を添加しない場合と同一組成の鐵系固溶體を生成し何等の影響を及ぼさず遊離石灰と作用しその珪酸石灰分子比に應じ之に相當する珪酸石灰鹽を生成するものゝ様である。

4. 第 6 報 (本誌, 昭 13, 46 [541], 12) 及び本報の結果から高石灰の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系に於ては Al_2O_3 と Fe_2O_3 との比が分子比として凡そ 2.2 (鐵率として凡そ 1.4) に達する迄は Al_2O_3 と Fe_2O_3 との比が増すと共にその焼成物中に出来る鐵系固溶體はその混溶度を次第に増大するものと考へられる。即ち高石灰の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系に於ては鐵率を如何に増大しても凡そ $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 以上の混溶度をもつ鐵系固溶體は生成しないものと考へてよからう。

5. 以上の結果を綜合してセリット部分の組成について考へてみると高石灰型のセメント中のセリット部分はその鐵率によつて組成が相違し鐵率 1.4 (重量比) 以上のセメントでは皆大約 $6.2\text{CaO} : 2.2\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ のものであると考へられ又鐵率 1.4 以下のセメントでは鐵率の減少と共に之より低混溶度の固溶體となるものと考へることが出来る。この鐵率 1.4 以下のセメント中のセリット部分の組成を実用的に求めるには $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の三成分系圖上に於て $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 線上にそのセメントの鐵率に相當する點を求め之と CaO 點とを結ぶ線が鐵系固溶體領域の高石灰型の境界線と交る點を求むればこの點に相當する組成が大約その鐵率に相當するセメント中のセリット部分の組成を示すものと考へることが出来る。

6. 本實驗結果は本實驗結果に基づく各種セメントの水硬性成分の組成及び石灰飽和比等の計算結果から見ても正しい様に思ふ。

終りに臨み御懇切なる御指導をいただいた恩師東京工業大學教授近藤清治博士並に熱心に援助された小西幸平君に對し衷心謝意を表する次第である。(東京工業大學窯業學科セメント研究室) (昭和 12, 10, 1 受附)