

鐵 と 鋼 第十三年 第三號

昭和二年三月二十五日發行

論 說

高 爐 セ メ ン ト に 就 き て

(大正十五年十一月日本鐵鋼協會第二回講演大會講演)

香 春 三 樹 次

緒 言

第一編 高爐セメントに利用せらるゝ鐵滓

第一章 鹽基性鐵滓なるを要するや

第二章 鹽基性鐵滓の各成分の含有量の影響如何。

第三章 化學的成分以外に鐵滓に要求せらる可
き點、即ち鐵滓の冷却

第二編 高爐セメントに利用するポルトランドセ
メント燒塊

第一章 高爐セメントに於ける燒塊混和の意義

第二章 燒塊の石灰含有量

第三章 燒塊中の礬土と珪酸の含有量

第四章 ポルトランドセメント燒塊の冷却

第三編 結 論

緒 言

筆者は、製鐵所に職を奉じて以來、高爐セメントの製造に従事せるものなるが、凡そ單純なる化合物に非ざる此高爐セメントの本質を究むる事は極めて困難にして、我々の如きがこれを短日月に了解せんとするは殆んど不可能に近き感を深うするものなり。我々は只池に映る月影を手にとする野猿に類したる努力をなすに過ぎずして、高嶺の月は我々の無智と無力を嘲ふかの如く感ぜられ、この足らざる我々の知識を口にし筆にする事の厚顔にして無恥なるは充分これを知るものなれど然かもこれを敢てなすは我々の無知と雖も尙前車の轍となり後者の訓ともならむと思ひ、こゝに筆者が“針の穴”を通しこの天覗きを記して讀者諸先輩の批評を乞ひ筆者の經驗の歩を進むる資となすを得ば幸とする所なり。

本稿は“高爐セメントに就きて”なる題目を掲ぐれども内容は高爐セメントの原料又は材料たる鐵滓及び燒塊に就きて述べ、出來上りたる高爐セメントに就きての説明は他日に譲らむとす。

高爐セメントは熔鐵爐より排出せらるゝ鹽基性鐵滓の水硬性を利用し、その水硬性を短時日に有効に働かしむる方法としてこれにポルトランドセメントを加へしものなり。この鹽基性鐵滓の急冷せる

ものがセメント類似の水硬性を有する事を発見せるは獨逸人 Eugen Laugen 氏にて1863年の事なり。かくてこの鹽基性鑛滓は鑛滓煉瓦として利用せられ、鑛滓セメントとなり次いで鐵ボルトランドセメント及び高爐セメントとなりて今日の如き盛大なる工業原料として認めらるゝに至れるものにて、その間 Lürmann, Prüssing, Stein, Michaelis, Passow, Jetmayer, Dietlich, Guttermann 及び Grün の諸氏は鑛滓の性質を明にし、これを利用厚生する爲めに全生涯を捧げしものにて、今日獨逸が100萬噸以上の鑛滓をセメントに利用せる如き盛況を誘致せしは以上諸氏の研究の結果にしてその餘慶は各國に及び、今日製鐵業者若しくは關係會社として此鑛滓をセメントとして利用する事業續々として現はるゝに到り、更に此鑛滓利用のセメントは今日ボルトランドセメントにある短所を補ひ優秀なるものとなし得る可能性を有するを以て益々その研究を進められつゝあるを以て將來の發展は豫想するに難からじ。我國の製鐵業は原料の供給状態が外國に比して不利なる立場にありて鋼材の價格にも影響し、これが經營に少なからず苦心を要するものなるが、此鑛滓利用が完全に行はるゝに至らば從來その廢棄に要せし費用を節約するのみならず之れに依りて利益を擧ぐる事とならば鉄鐵の生産費に於ける禍を轉じて福となすものにてその影響する所は少なからざる可し。されば近時我國に於ても鑛滓の利用が製鐵業に經濟上有利なる事に着目せる具眼の士の増加したるは我國製鐵業の爲に欣を禁じ得ざる所なり、只一日も早く先進獨逸に於けるが如く、鑛滓利用に依る製品の一般に普及する日の至らん事を望むものなり。

今や我國に於ても高爐セメントの品質の了解も漸くなり、大正14年8月には高爐セメントの試験規格制定せられ、同じく15年10月には内務省令にて都市建造物にボルトランドセメントと同様に高爐セメントを使用する事を許可せらるゝに至りしかば一般に普及する日の次第に近まりたるを喜ぶものなり。

筆者の拙劣なる説明が少しにてもこの傾向を助くる所あらば筆者は心より喜びを禁じ得ざる所なり。

第一編 高爐セメントに利用せらるゝ鑛滓

第一章 鹽基性鑛滓たるを要するや

高爐セメントは鹽基性鑛滓の水硬性を利用したるセメントにて鑛滓の化學成分の如何は直ちにセメントとしての鑛滓の價値に大なる影響ある可きは豫想するに難からず。

鹽基性とは如何なる成分の鑛滓を指するものなりやの解釋は必ずしも一定せずして、人によりては鹽基性成分(主として石灰及び苦土)に結合する酸素分子數と、酸性成分(主として珪酸、礬土及び酸化鐵)に結合する酸素分子數の比にて決定し、鹽基性成分に結合する酸素分子數が酸性成分に結合する酸素分子數より大なる時はこれを鹽基性と呼び、これに反するものを酸性と呼ぶ如き方法に據る場合もあるが如しと雖も、一般に鹽基性成分の分子數が酸性成分の分子數より大なる時これを鹽基性と呼

び、此に反するものを酸性と呼ぶを普通とするが如し、かくて之れが判定には次の數式を應用しこの數式を満足するものを鹽基性鑛滓と呼ぶ。

$$\frac{(\text{CaO}) + (\text{MgO})}{(\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)} \geq 1 \dots\dots\dots (1)$$

上の數式にて鑛滓が鹽基性なりや否やの判断をなすを普通とすれども礬土は高温度に於ては各成分間の含有割合と温度の變化に従つて時に鹽基として作用するが故にセメントの原料に供する場合の鑛滓に於ては礬土の全量の約 1/3 は鹽基性として作用するものと見做され之れをセメントに使用する鑛滓の鹽基度を決定するには次の如き數式を採用す(この場合酸化鐵は除外するが如し)。

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3} \geq 1 \dots\dots\dots (2)$$

(但し(1)式は分子數にて比較し(2)式は百分率にて比較す)

(2) 式は現在獨逸に於て高爐セメント規格内に採用せられ、高爐セメントに利用せらるゝ鑛滓は(2)式を満足せしむ可きものなる事を制定せらるゝ、即高爐セメントに利用す可き鑛滓は(2)式を満足する物以外はその使用を禁じ居るが如しと雖もこれを満足せざるものが全々セメントとして利用せられざるを意味するとは思はれず、只從來の如き利用方法に於ては(2)式を満足せしむる如き鑛滓を理想とするとの謂に外ならず、蓋し高爐セメントは鑛滓の水硬性のみに據りてその品質を決定せらる可きものにあらず、これに配合するポルトランドセメントを考慮に入れざれば正當なる判断は困難なるは明にして同一化學成分を有する鑛滓に相違せる品質のポルトランドセメントを加へて製せる高爐セメントの品質は必しも近似するものに非ずして加へられしポルトランドセメントの影響が可成り現はれ來るものなり。かくて假令その化學成分より見て高爐セメントに利用する事困難と思はるゝ鑛滓と雖も加ふるポルトランドセメントの選擇宜しきを得れば完全にその利用を可能ならしむ。されば前述の如き數式も只標準とはなるものなるが更に嚴密なる意味を附與せむとするには相當訂正を要するものならむ、かくて(2)式を満足せざるが如き鑛滓とこれを満足せしむる鑛滓とを從來の様式に従つて同様の處理をなして生ぜし製品を比較せば前者は明かに後者に劣り従つて普通作業に於て前者は後者に比し不利なる原料なりと云ふ可きなり。

次に化學成分に於て(2)式を充分満足せしむる鑛滓と然らざるものにて高爐セメントを製造しその強度を比較せる一例を示す。

第一表 鑛滓の化學成分の相違に依る高爐セメントの品質の差。

鑛滓産出所	鑛滓の化學成分				鹽基度	高爐セメント 1:3 モルタル耐壓強度		
	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO		3 日	7 日	28 日
Forsbacka	42.8	9.9	33.4	9.2	1.067	11	37	87
Mannstadt	36.1	12.6	46.8	3.6	1.226	123	187	254

Vulkan	31.0	12.5	51.0	2.2	1.486	101	192	283
Halberger H	31.5	20.0	41.1	5.2	1.183	119	196	360
Matbilden H	27.6	20.5	46.5	4.5	1.397	157	224	361

鹽基度は $\frac{\text{CaO} \times \text{MgO} \times 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3}$ に依り R_2O_3 は全部 Al_2O_3 と見做す

(by Grün in "Zement 1,925")

此結果は明かに (2)式がセメント原料としての鑛滓の品質判断の標準として有意義なるを知る。但しこの實驗に於て加へられたるポルトランドセメントの化學成分の不明なるは遺憾なり。

尙上の實驗に於て Forsbacka の鑛滓の如きは珪酸 40% を越へ酸性の傾向極めて大にて高爐セメントとしてその品質面白からず、尙珪酸に於て 38.9% を含有する鑛滓が高爐セメントとして不成績なりし例もありて現在一般に行はるゝが如き製造行程を以てしては優良なる高爐セメントの原料としては鑛滓が鹽基性なる可きを第一條件とす。

第二章 鹽基性鑛滓の各成分含有量の影響如何。

高爐セメントに利用さるゝ鑛滓の第一條件はその鑛滓が鹽基性なる事なり。この必要條件に附隨して起る疑問は、若し鑛滓が前述の如き數式に於て同一鹽基度を示す限り、各成分の含有割合の變化は鑛滓のセメントとしての性質に影響なきものなるや否やの問題なり。

普通鹽基性と呼ぶるゝ鑛滓中に存在する複化合物の状態は明ならざれば共主要なる物は CaO SiO_2 , 2CaO SiO_2 及び $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$ の三者なるが如く、その中に於て直接セメントとしての性質を有するものは 2CaO SiO_2 及び $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$ の二者なるが如く、 CaO SiO_2 はセメントとして殆んど無力なるが如し。かくて高爐セメント原料としての鑛滓は及ぶ限り 2CaO SiO_2 及び $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$ を多量に含有し CaO SiO_2 を可及的に低下せしむるを要するものなり。

今假りに鑛滓中に以上3者の中の何れか一種の複化合物のみより成立するものありとせば大約次の如き含有割合となる。

第二表 特殊成分を假定せる場合の鑛滓の成分

化合物	SiO_2	Al_2O_3	CaO	$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3}$
CaO SiO_2	51.8	—	48.2	0.93
2CaO SiO_2	34.9	—	65.1	1.86
$2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	21.9	37.2	40.9	1.14

上の表より見る時、鑛滓中に珪酸の含有量が増加する場合、これは石灰と結合して CaO SiO_2 に進み、鑛滓中石灰の含有量が高くなる時はこれは珪酸と 2CaO SiO_2 を作り、ポルトランドセメントに近接するものとなり、礬土が増加する時は $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$ を作り、礬土セメントの領域に侵入す。斯くて鑛滓はポルトランドセメントと礬土セメントの二者に亘る化學成分を有するものゝ混合體の如き觀ありて鑛滓をこの二者の中何れに近接せしむ可きが有利なるかは極めて興味ある問題にて珪酸の

點のみを論ずれば、これの含有率上昇せば $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に進み尙ほ進んで $3\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ に進みセメントとして力を失ふを以て少くとも $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を構成せしめず $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に近接せしむるには理論的數字 35% 以下となすを合理的と考へるは自明の事なり。次いで石灰と礬土の割合を決定するに Dr. Grün の實驗數字を引用するを好例と考ふ (Zement 1,925, Nr. 50, 1008)

第三表 鑛滓の成分の相違と高爐セメントとしての成績

種 類	鑛滓の化學成分			鑛滓中の複化合物			高爐セメント耐伸強度		
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	モルタル 3日	7日	聯結法
No. 1	36.9	11.3	51.9	35	32	33	8	14	24
No. 2	34.9	16.0	49.1	32	24	44	13	20	27
No. 3	33.2	19.8	47.0	30	15	55	14	23	29

(by Grün in "Zement 1,925")

Dr. Grün は化學成分の相違する 2—3 の鑛滓を取り、その中の $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の量を決定し、この鑛滓にて高爐セメントを作りその強度を試験し、上表の如き結果を収めたり。

(註) 鑛滓は合成せるものなり。

以上の結果を見る時、鑛滓に於ては硅酸が 35% 以下なる限り、石灰と礬土の含有割合に於て、石灰を上昇せしめ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の含有の増加を計るよりは寧ろ礬土を増加せしめ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の上昇をなさしむるを有利とす、即ちセメントに利用す可き鑛滓は、礬土が相當に高き場合石灰は著しく高き必要なく 45% 前後を適當となすが如し。

次に實際高爐セメントに利用せられつゝある鑛滓の化學成分及び製品となりたる場合の試験成績を掲げ Grün 氏の説を立證せんとす。

第四表 鑛滓の化學成分と高爐セメントとしての強度。

鑛滓産出所	鑛滓の化學成分				鹽基度	高爐セメント1:3モルタル耐壓強度			
	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO		3日	7日	28日	聯結法
Forsbacka	42.8	9.9	33.4	9.2	1.067	11	37	87	104
Halberger H.	31.5	20.0	41.1	5.2	1.183	119	196	360	388
Mathilden H.	27.6	20.5	46.5	4.5	1.397	157	226	361	398
Mannstädt	36.1	12.6	46.8	3.5	1.226	123	187	254	284
Rheinhausen	33.6	12.4	47.5	3.4	1.312	103	181	269	314
Alba	31.0	12.5	51.0	2.2	1.436	101	182	283	313
Norddeutsche H.	31.3	10.4	49.2	5.4	1.521	147	198	243	295

(by Grün in "Zement 1,925")

以上の表にて R_2O_3 中に Al_2O_3 と Fe_2O_3 を加へて表はされたれど、一般に鑛滓中の Fe_2O_3 (FeO も Fe_2O_3 に加算す)は微量にて、これを殆んど總て Al_2O_3 として前述の (2)式によりてその鹽基度

を見るに、上表の

Halberger H. 鑛滓は鹽基度は 1.183 にて Forsbacka の鑛滓を除く他の何れよりもその鹽基度は低し、然してその高爐セメントとしての成績は Mathilden H. の鑛滓を除く他の何れよりも優秀なり。殊に石灰を殆んど 50% 含有し、その鹽基度に於て 1.486 に達する alba の鑛滓を利用せる高爐セメントに比し極めて優秀なる成績を示せり、但しこの場合混和せるポルトランドセメントに就きての深き考慮なく何れの場合に於ても同様のものを使用したるを以て、この場合のポルトランドセメントが特に Mathilden H. の鑛滓に適當し alba の鑛滓に不利なりしやも計られずこの一例を以て結論を下す事は當を失する事は明かなれども、高爐セメント用鑛滓をポルトランドセメントに従つて判断す可きか又は礮土セメントに従ふ可きかの問題に興味ある暗示を與へるものにて、近來問題視されつつある礮土セメントの成分をこの鑛滓が含有するものと解釋するも不當にはあらざる可し。

鑛滓の成分が、使用する鐵鑛及び燃料の不純物の成分に左右せられ容易に人爲的加減を許さずとするも尙現時獨逸に於て鑛滓の礮土を 20% に進ましむるを理想とせるは礮土セメントが世に紹介せられて以來、從來ポルトランドセメントを理想として考へられ來れるセメントの凝結、硬化の標準を更に一步進めて礮土セメントに近づけむと企つるに非ずやと思はしむ。我々は此に對し大なる興味を感じるものなり。

以上を要するに、鑛滓に於ては珪酸の高きは有利ならずして、珪酸は及ぶ限り低度含有なるを望み、出來得可くんば $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ に於けるが如く 20% に近からむ事を望む、(若しこれが實現せられ礮土に於て 30% を越ふる如きに到らばこれはこの儘礮土セメントとして使用さる可し)、少くとも $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の場合の珪酸含有量なる 35% より低きを理想とす。

石灰は鹽基性の主要部分を占め、その含有量の大きなる事は、鹽基度を高むる事となり有利なるかの如けれど事實に於て反對の結果を生ずる場合あれば先づ 45% 前後を適當とするが如し。

礮土は原料の關係上、或程度以上にその含有量の上昇を計るは、不可能に屬するも及ぶ可くんば 20% を理想とし、これ亦一般に望む可からずとせば 15% 以上含有せしめ度きものなり。

以上の主要成分の外に鹽基度に關係する苦土あれども之れは第二次的成分にて深く考慮の要なきものと認むれども、普通ポルトランドセメントに於て相當に重要視せらるゝを以て、この鑛滓をセメントとする場合相當議論の原因となる可けれども、前表に於ても見るが如く、苦土は 5% を越ゆるとも少しの害となる事なく Dr. Passow の如きは、苦土の含有は鑛滓のセメントとしての性質を進むるものとして、その有利なるを説く人もあり又事實ばこれに符合し、現在に於て高爐セメント用鑛滓としては苦土は問題外に在り。(第五表参照)

尙外に滿俺あれども 5% を越ゆるが如き事なく問題とならず、但し滿俺が 5% を越ゆる場合セメントとしての凝結を多少妨げる事あるが如し。

尙硫化石灰も相當に含有されセメントとして利用せる際鐵筋其他に銹を起す原因となるとの説をな

す人あれど之は事實にあらずして我々の10年以上の経験は完全にこれを否定するのみならず、硫化物の存在は却つてセメントとしては有利なりとの説確立せられ居るものなり。(第五表参照)

以上化學上の成分をセメントとしての性質と同時に考へ Passow は反應力の異なる鑛滓と然らざるものの成分を次の如くに分類せり。

第五表 セメントに利用せらる可き化學成分の範圍。

成 分	速反應鑛滓	緩反應鑛滓
SiO ₂	27~31%	33~37%
Al ₂ O ₃	13~20"	9~12"
CaO	50~45"	51~40"
CaS	8~4 "	4~2 "
MgO	8~2 "	3~1 "

(by H. Passow in "Hochofenschlacke in der Zementindustrie")

即 Passow は石灰に於て兩者間に殆んどその區別を設けず、主として珪酸及び礬土の含有量にてその區別をせんとし、吾人も亦これに共鳴するものなり。

第三章 化學成分以外に鑛滓に要求せらるゝ點、即ち鑛滓の急冷。

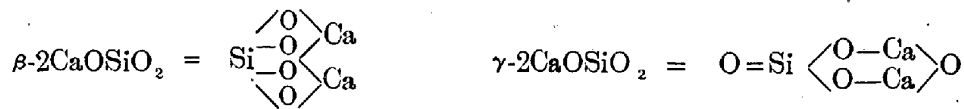
高爐セメントに適する鑛滓は第一の必要條件たる鹽基性の特性を有し且つ各成分間に理想的なる含有割合を保つ場合に於ても 尙鑛滓は無條件には高爐セメントに利用されず、即熔鑛滓より逆流する熔融狀の鑛滓はこれを冷却するに 及ぶ限り急速なる事を要す、此急速なる冷却は“鑛滓の粒化”即“Granulation of slag”と呼ばれ化學成分と同等或はこれ以上の注意を要するものなり。

元來セメントは水を加ふる事により化學的及び物理的變化を起し、凝結硬化の現象となりて表はるるものにて、斯の如き現象は極めて安定なる化學的結合状態に在るものには起り得ざるものなり、かくて鑛滓がセメントとして有効に作用するには此鑛滓は水を加ふる事に依り他の結合状態に移らんとする傾向の顯著なる状態即 metastable state を保たしむるを要す。この目的を果す一の方法は鑛滓の粒化即熔融状態より及ぶ限り急速に冷却する事なり。

前述の如く、普通の鹽基性鑛滓に於ては CaOSiO₂, 2CaOSiO₂, 2CaOAl₂O₃SiO₂ が鑛滓の大部分を占め鑛滓のセメントとしての性質を決定する如く、斯の如き諸復化合物は鑛滓の粒化に際し如何なる變化を受けこれが如何にしてセメントの性質を左右するものなりやは簡単に決定せらる可き問題にあらずとするも、凡そ化合物に限らず物質の高溫に於て安定なる組織は低溫に於て安定なる組織として存在すると限られしものに非ずして高溫より低溫に除々に冷却する時に或溫度に達すれば發熱反應を起して低溫に於て安定なる組織に轉化するものあり、かゝる物質を轉化點より以上に於て急に冷却せば一部又は大部分高溫度の組織の儘冷却するものあり、如斯自然に除々に冷却する際の狀態と異なる狀態を準安定 (metastable) の狀態と稱す。熔融状態より冷却する際にも其固化溫度以上より急に

冷却する際には分子が結晶組織を取り得ずして無晶狀硝子状態の儘固化する事あり、これも一種の準安定状態のものにして何れも轉移點又は固化温度に於て發生す可き筈の熱量を發散し得ずして潜熱又は Potential energy として有す。鋼の焼入或は化學初步に表はるゝ彈性硫黄の如きこの理を應用せるものなり。鑛滓を熔融状態より急に冷却せば其組織の一部は準安定状態の組織の儘冷却するものにして其組織は水の存在に於て石灰又は鹽基性物質と反應する力強き物質を有するものなり。

前述の如く鑛滓中セメントとして役立つ複化合物の一つは 2CaOSiO_2 なるが、この化合物は2個の異りたる結合状態あり、一つは $\beta\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ (Meta-dicalcium-silicate) と言ひ他を $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ (Ortho-di Calcium-Silicate.) と言ひ各成分間の結合状態を異にす、即下の如し。



上の2種の中 $\beta\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ は高温にてその構造を保持し、温度の低下に連れ $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ に推移し、その轉移點は 700°C 附近なりと言ふ。故に 700°C 以下に於ては常に $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ の構造に移らんとするものにて高温より急に 700°C 以下に冷却せば Meta-Stable State (即 Potential energy に於て $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ に比して遙かに大なり) の状態を取るに反し $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ は常温に於て極めて安定にて他に移らんとする傾向殆んど見受けられず水を加ふるも内部構造の變化を起して、セメントとしての凝結、硬化の現象を起さず。斯くて鑛滓をしてセメントとして有效ならしめんには 2CaOSiO_2 を及ぶ限り $\beta\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ の構造を保たしめ、 $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ に進む事を妨ぐるを要す。その爲めに鋼の焼入に於けるが如く急速なる冷却に依りて β より γ に移る轉移點を瞬間に通過せしめ、内的構造の變化に充分の時間を與へざるを要す。即鑛滓の冷却は鑛滓の化學成分の問題と同様にセメントの性質上重要な事なり。

次に鑛滓中セメントとして有效なる他の複化合物なる $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ はこれ自體セメントとして有效なる可き第一次的意義の外に第二次的に極めて重要な意義を有するものなり。即鑛滓は熔鑛爐に於て完全なる熔融状態に在るとは雖も 2CaO SiO_2 は $2,100^\circ\text{C}$ 附近に非ざれば熔融せざれども $1,300\sim 1,500^\circ\text{C}$ にて熔融する $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ 中に溶解す。この熔融せるものゝ中に在る 2CaOSiO_2 が冷却する場合 β より γ に移るに先立ち $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ が先づ固化し、 β が γ に移る 700°C 附近に於ては 2CaOSiO_2 の周圍は固化せる $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ によりて包まれ 2CaOSiO_2 に對し大なる壓力を加ふ、然して β が γ に移る場合は容積の増加を伴ふを以てこの容積を増加せんとする力に對する固化せる $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ の加へる壓力は少なからず β が γ に移る傾向を阻止するものなり。

前章に於て、鑛滓の石灰の含有量の増加は、鹽基度の増加といふ點より見て有效なる可き筈なれども、事實に於て却つて鑛滓のセメントとしての性質を低下せしむるの事實あるを述べしは、石灰の上昇

に依りて 2CaOSiO_2 は増加す可しと雖も、冷却に際し其熔媒として $\beta \rightarrow \gamma$ の傾向を阻止する $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の量が 2CaOSiO_2 に伴はざる爲め 2CaOSiO_2 の一部は $\gamma\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ の構造を取りセメントとしての品位を低下せしむるものゝ如し。

尙石灰含有量の高い場合の鑛滓が却つて悪結果となるは、石灰含有量の相違に依る熔融鑛滓の流動度が粒化に際し細粒となる事の難易従つて冷却の難易を支配す可きものなる事も記憶す可き點ならむ。

同様成分の鑛滓の冷却速度の差に依る2種のもの即急冷、緩冷の2種の鑛滓にて高爐セメントを作りて試験せる結果次の如し。

第六表 冷却速度の差に依る鑛滓のセメントとしての差。

高爐セメント種類	粉 末 度 {4,900孔篩に 於ける殘滓	凝 結		膨 脹 龜 裂	1 : 3 モルタル 耐 伸 強 度			1 : 3 モルタル 耐 壓 強 度		
		初	終		1週	4週	13週	1週	4週	13週
急冷鑛滓使用	5%	1 ³⁰	4 ³⁵	安全	12.2	26.9	32.9	162.3	246.7	286.7
緩冷鑛滓使用	5%	0 ¹⁰	4 ⁰⁵	崩壊	11.1	14.1	21.4	60.0	121.3	116.7

以上を要するに高爐セメントに使用せらるゝ鑛滓はその化學的成分及びその處理方法に相當複雑なる条件を必要とするものにて、總ての高爐セメントが千遍一律の法則に従つてその完全を期し得るものにあらず相當周圍の事情を考慮しこれに適應するの手段を必要とするが如し。

第二編 高爐セメントに使用するポルトランドセメント焼塊

第一章 高爐セメントに於ける焼塊混和の意義

前述の如く、高爐セメントは急冷せられたる鹽基性鑛滓と、ポルトランドセメントを適當に混和したるものにて、この場合加ふるポルトランドセメントは如何なる意義を有するものなるかを述べんとす。急冷せられたる鹽基性鑛滓は、セメントとしての性質即ち水硬性を有すれども、その水硬性は單獨に水と接觸する場合その反應極めて遅く鑛滓自身のみにては實用的セメントを構成する事困難なり、然るにこれにポルトランドセメント(石灰又は石膏のみを加へても遲速の差はあれどポルトランドセメントに近き作用をなす)と水とを加ふればポルトランドセメント焼塊が、水加作用を起し、結晶生成、膠狀質生成等複雑なる行程を経て、凝結、硬化を起すのみならず、この際起る化學變化に伴ふ發生機状態の原子團が Metastable State に在る鑛滓成分の水化を促して、鑛滓の凝結硬化を敏速ならしむ。此水化作用を促進する主體はポルトランドセメント中の高度石灰含有化合物に在るが如く然して直接作用に預るものは高度石灰含有化合物の水化に際し遊離する精力の大なる石灰なるが如し。

高爐セメントに使用せらる可きポルトランドセメントは上記の目的に合する如き物理的及び化學的性質を具備する場合に於て始めて合理的なる高爐セメントを作り得可し。

第二章 燒塊の石灰含有量

ポルトランドセメント中に如何なる化合物が存在し、その化合物が如何なる變化に依りて凝結、硬化の現象を起すものなりやは現在の化學知識にてはその解決に至らざるもその化學成分がその水硬率に於て 1.8 より 2.3 の範圍 ($1.8 < \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} < 2.3$) に涉りて尙何れもセメントとして必ずしも雲壤の差を示さず何れもセメントにして利用さるゝを見ればその凝結、硬化は簡単に十把一束式に了解し得られざるものなる可きは豫想するに難からずして其水化作用の行程の如きも將しく同様に進むものなるや否やは甚だ疑はしき次第なり。

ポルトランドセメントの水硬性の原因となるものと考へらるゝ成分の2—3を擧げそれが内部的熱精力 (Metastable State の程度の比較ともなる可き數字ならむと考へらる) を示せば次の如し。

第七表 水硬因子となる可き複化合物の有する潜熱

複化合物	複化合物水加熱	複化合物中の 酸化物の水加熱	複化合物中の 構造内の潜熱	水加速度
$\beta\text{-}2\text{CaO SiO}_2$	63.6 cal/mol	61.2 cal/mol	+ 2.4 cal/mol	10'
$\gamma\text{-}2\text{CaO SiO}_2$	57.6 "	61.2 "	- 3.6 "	> 2°
3CaO SiO_2	104.0 "	91.8 "	+12.2 "	5'
$\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	84.0 "	84.6 "	- 0.6 "	>1.5°
$5\text{CaO } 3\text{Al}_2\text{O}_3$	347.0 "	315.0 "	+32.2 "	30'
$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	172.0 "	145.8 "	+29.2 "	30'

(by Grün in "Zement 1,925")

上表に於て見るが如く Potential energy 又は Latent heat を有するもの程其水加速度大にして、其大なるものを大量に含む程、化學反應は速き事となり従つて凝結し水硬性を速かに表はすものと推定する事を得ん、且又加水分解の發熱價は石灰の含有量を増すに従つて大となるを以て斯の如き高石灰成分の存在は水加に際し多量の潜熱を發散しこの作用中に於て發生機の原子團として鑛滓の水硬性を助長するは想像するに難からず。従つて高爐セメント用燒塊としては、唯に自ら凝結、硬化の行程に進む以外に混合せる鑛滓をも同行程を辿らしむる必要あるを以てそれ自體がセメントとしての性質を害せざる範圍に於て石灰の含有度の大なる事を必要とするが如し。

第三章 燒塊中の礬土と珪酸の含有量

歐洲大戰中に完成せる礬土セメント (Alumina cement) は從來我々がセメントと言へば直ちにポルトランドセメントより外なきが如く考へ來れる習慣に多少の變更の要を生じたり。

從來ポルトランドセメントに於ては 2CaO SiO_2 がセメントとしての中心を構成し、他の礬土化合物は 2CaO SiO_2 に對しては只に補助の役をなすものとせり、然るに礬土セメントに於て見るが如く石灰と礬土との化合物も亦それ自體完全なる水硬性を有し、これのみにも完全にセメントとして成立するものにて、ポルトランドセメントに於ても亦その含有量の多少はセメントとしての性質に影響す

るは肯定せらる可きなり、但しセメント研究者又は製造者に於て高礬土の傾向を主張する人と高珪酸を主張する人とありてポルトランドセメントとしても、この兩者を市場に出し共に市場に於てその品質を認められ居るを以て作業上の點よりする我々の選擇理由を明かにし得ざれば只セメントとしての性質のみにて兩者に甲乙を付し難しと雖も前表に於て見るが如く、石灰と礬土との化合物の化學精力は、石灰と珪酸との化合物に比して比較的少量なるが如く、この事實は礬土セメントが使用に際し莫大なる熱を放散し、セメントモルタル又は混凝土の水分を蒸發せしめ、間々これを乾燥せしむるが如き事ありて、斯の如き成分を高爐セメント用燒塊に利用せば水加に際し發生する熱精力は鑛滓の水硬性を刺戟し、鑛滓とポルトランドセメントの水硬性を同時に出さしむるとに好都合なるが如し。但しポルトランドセメント燒成作業に於て、礬土の含有量が増加する場合 $1,300^{\circ}\text{C}$ 附近に於て軟化し $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成及び $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と固體溶液を作るに好都合なる温度即 $1,400 \sim 1,450^{\circ}\text{C}$ 附近にて作業する事困難にて、現在の如き Rotary-kiln にて作業せんとせば礬土の高き事は極めて不利にて勢ひ燒塊として不完全なるものを生成するなきを保證されず、かくて現在の一般傾向は高珪酸を喜ぶが如く然して高珪酸のポルトランドセメントが高礬土のポルトランドセメントよりも優れたるものなるかの如き説をなすものあれど吾人はこの説に對して無條件に賛成するを得ざるものなり。我々も礬土の高きポルトランドセメントに於て作業の困難なるは認むれども、これに差支へなき程度の含有を希望するものにて少くとも 6.5% 以上を希望するものなり。(我々は時々 8% に達せしむる事あれども一般に 8% 以下) 尙礬土化合物は總て一般セメント研究者の認むる如く Calcium silicates に取りて Flux として $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成を容易ならしむると共に生成せる $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が β 型より γ 型に移る事を防ぎ、且つ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と CaO に分解する事を防ぐ事、恰かも鑛滓に於ける $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の如きものなるが如く、ポルトランドセメントの凝結硬化の主體を、石灰と珪酸の化合物に在りとする人にも、單獨にこれ等のみにてポルトランドセメントの成立を信するものなきが如し。

我々は普通セメント業者が必要なりと認むる以上に、ポルトランドセメントに於ける礬土を重要視するものなり、但しこの結論の前提として斯の如きは高爐セメントを製造するを目的とする事を出發點とせるものなる事なり。

第四章 ポルトランドセメント燒塊の冷却

第三章に於て燒塊中の礬土化合物(鐵の化合物も同目的に合するものなるが如し)が燒塊中の水硬因子としての $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の轉移又は分解を防ぐものなるが如しとの結論をなしたるも、この事は燒塊を急速に冷却する事に依りても達せらるゝが如し。

前述の如く鑛滓に於ては完全なる熔融狀に在りて只々礬土化合物のみにてはこの轉移又は分解を防止し得ずして、これを助くるに急速なる冷却を以てせり。燒塊に於ては斯の如き必要を未然に防ぐ爲め之れが加熱に於て殆んど熔融せんとする點を限度とし之れ以上の加熱を禁じたる爲め比較的轉移又

は分解の傾向あるもの、分子運動鈍く且つその加熱程度は少しの温度の低下にて硬化し分子の運動を阻止するを以て焼塊に於ては従來冷却の問題は閉却せられ只焼塊の可碎度を進める意味よりして水にて冷却せる事は2—3の例を見るものなり。

焼き過ぎたる焼塊が崩壊しセメントとしての性質を失ふは明かに此の轉移を證明するものにて充分の焼成は必要とすれど過ぎたるは尙及ばざるに劣るを知るものにて、斯の如き際に於て冷却を充分になす時焼塊の加熱は現在の程度より尙一步を進め得るものにあらずやと考へ且つ冷却が鑛滓のセメントとしての性質を保持する上に必要なる事實に暗示せられ不完全なる實驗は次の結果を示したり。

第八表 冷却の遲速によるポルトランドセメントの差

材 齡	1 : 3モルタル耐壓強度		備 考
	緩冷焼塊	急冷焼塊	
1 週	134	212	急冷するには赤熱せるものを水中に投入す
4 週	185	222	緩冷するには赤熱せるものを保温装置ある
13 週	208	269	圓筒内に封入す。
26 週	237	262	

以上の試験はもとより完全なるものにあらずとするも事實の一斑を伺ひ知る事を得可し。

かくて我々の考へる所に従へば、高爐セメントの製造に當りて焼塊の冷却方法も閉却するを得ず、燃料の節約といふ點より、赤熱せる焼塊の餘熱を利用するを得策とするが如しと雖も急速に冷却する事がセメントの品質に相當大なる關係ありとせば燃料の問題を一部分犠牲とするも尙この冷却を計る可きにあらざるか？、將來高級セメントが論議せらるゝに當り此の冷却問題も亦一つの研究問題たる可し。

第三編 結 論

高爐セメントは副産物にて、主成品の條件に依りて左右せらるゝは止むを得ざる處なり。されど高爐セメント業者より見る時は鑛滓の成分の範圍あり且つ其成分の不動を希望するものなり、然して主成品の銑鐵製造作業に於いて其原料鑛石に大なる不同なく然かも一定の成分の銑鐵を作らんとする場合、鑛滓の成分の動搖を少くする事は良好なる銑鐵を作るに必要な條件なると共に我々の希望に合するものにて然かも必ずしも大なる困難を伴ふものにあらざる可しと推察せらるれども然かも現在の状態に於ては其副生物たる鑛滓の成分に於ける動搖の如き意とせられざるやの觀を呈し我々の遺憾とする所なり。

適當の成分を保持する鹽基性鑛滓はセメントとして充分利用せらる可きは最早既定の事實なれども、然かもこれを利用してセメントとなさんは必ずしも簡短なるものにあらずして、只“鑛滓”用ふ可しとの莫然たる考へにて只その外觀を模倣して用ふるに足らざる低級品を作り、“鑛滓”用ふるに足らずとする短見者流もなしとせず。然れども鹽基性銑鐵を吹きつゝある高爐の鑛滓なりせば、操業者の些

少の注意にて鑛滓の成分を我々の希望に副はしめ同時にその成分の均一を計り得可く、常に均一なる成分の鑛滓の供給を受けたらんには之れを利用し高爐セメントとして完全に利用厚生の道を計るは困難なる事にあらずとの自信に達するを得るを以て、要は鉄鐵製造關係者と、高爐セメント（他の製品なるも可）製造關係者との相互の了解を進め、共存共榮の實を取り、少くとも我國に於て副生する鑛滓は及ぶ限りこれが利用の道を講じ、これに對する諸條件を完備せしめ、これを高爐セメント其他の製品として完全に利用せば、砂上の樓閣として一笑に附せらるゝ鐵の自給自足の如きは、必ずや著しくその機運を助長せらる可きものなるを信じて疑はず。

タングステン鋼に於ける針狀地鐵の 生成に就いて

（大正十五年十一月日本鐵鋼協會第二回講演大會講演）

村上武次郎

武田修三

目 次

<p>I. 緒 論</p> <p>II. 變態點の變化</p> <p> (a) 最高加熱溫度の影響</p> <p> (b) 冷却速度の影響</p> <p> (c) 組成の影響</p> <p>III. 顯微鏡組織の變化</p> <p> (a) 變態點と顯微鏡組織の關係</p>	<p> (b) 冷却の途中に於ける組織の變化</p> <p>IV. 針狀地鐵の組織と麻留田組織との異同</p> <p> (a) 顯微鏡組織と硬度</p> <p> (b) 焼鈍に伴ふ電氣抵抗の變化</p> <p> (c) 炭素鋼に於ける針狀地鐵との差異</p> <p>V. 針狀地鐵生成の機構</p> <p>VI. 概 括</p>
---	--

I. 緒 論

タングステン鋼を變態點以上遙に高き溫度より冷却するときは、其速度速ならざる場合に於ても、其變態が著しく阻止せられて 500° 以下に降下し、又は一部分降下して所謂二段變態を起すことは古くより知られた事實で、其の原因に關しては Osmond⁽¹⁾ 以來多くの學者に由て研究せられた。Osmond、Böhler⁽²⁾、及 Guillet⁽³⁾ は其の原因はタングステンが波來土變態を阻止するに由るといひ Carpenter⁽⁴⁾ は之

(1) Osmond, Journ. Iron & Steel Inst. (1890,) I, 61; Rev. Métall. (1904), 348

(2) Böhler, Wolfram u. Rapid Stahl. (1904).

(3) Guillet, Rev. Métall. (1904), 263.

(4) Carpenter, Journ. Iron & Steel Inst. (1905), I, 433.