ものと思われる。ここで、300~500°C 加熱の場合 Li だけでは何故 K, Na, Ca, などと違った挙動をとるかは、現在の段階では説明できないが、より高温における相の加熱変化に対する吸着イオンの役割を考えてゆくと上に極めて興味深い。

Fig.10, Fig.11 で固着性の大きさは、ハロイサイト結晶のこわれ始める温度以下、すなわち 200~300°C 以下の各温度での微少乾燥温度上昇 (dt) に対するイオン交換量の減少 (dx) の割合 (dx/dt) によって比較できる。

図からわかるように、固着性の大きさ (dx/dt) はほぼ下記の順序となっている。

一価のイオンについていえば、イオン半径が小さく、水和性の大きいイオン程固着性が高い。これはカオリナイトにおける結果¹⁾²⁾³⁾と一致するもので、固着現象は吸着イオンの水和水の脱出が原因となり、常温において再水和が全く可逆的には起りえないことに帰着するという考えを支持するものである。

結 言

ハロイサイトに吸着された一価陽イオン (Li, Na, K, H) および二価陽イオン (Ca) について、500°C 以下の加熱乾燥による吸着イオンの吸着性の変化をしらべた結果カオリナイトにおけると同じ固着現象が起りうることを確認した。

本研究にあたり、ご助言を賜った東京工業大学河嶋千尋教授ならびに同学素木洋一助教授に対し厚く感謝する次第である。

電子顕微鏡観察は京都大学水渡英二教授、同研究室荒川正文氏の御指導によるものである。謹んで謝意を表す。

なお本実験に熱心に協力された元教室員現本学事務官田中直治氏、ならびに元本学学生現東洋陶器株式会社河崎和雄、同じく現伊奈製陶株式会社片山敬介の両君に対し深く感謝する。

文 献

- 1) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉. 窯協, **67** [2] 33-43 (1959)
- 2) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉. 第1回粘土科学討論会報告集“粘土科学の進歩(1)” p.357-368 (1959)
- 3) S. Okuda, N. Tanaka, K. Inoue. *Memoirs of the Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University*, Vol.7, 65-89 (1958)
- 4) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉. 窯協, **66**[12] 299-305 (1958)
- 5) C.E. Marshall. Proceedings of the Second National Conference on Clays and Clay Minerals, “Clays and Clay Minerals” p.365 (1954)
- 6) H. Jenny. *J. phys. Chem.*, **40** [4] 501-517 (1936)

(4/21/59 受付)

セメント混合材の一評価法について*

島 田 欣 二

(鹿児島大学工学部, 鹿児島市)

Method for Estimating the Quality of Portland Cement Admixtures**

By Kinji SHIMADA

(Faculty of Engineering, Kagoshima University)

Abstract

The purpose of this investigation is to determine the rapid and simple method for estimating the quality of portland cement admixtures.

Five samples of silicious rocks and residue of sulphur smelting were used. The results of chemical analysis of these materials were shown in Table 1. Heating 0.2 gr of specimen suspended 70 cc of the saturated solution of lime at 100~120°C for 0.5~5 hrs in an autoclave, rate of lime absorption by the specimen was determined. And it was confirmed that this method is sufficient for routine control.

* 火山作用と関係ある無定形珪酸の性質とその応用的研究 (第 19 報)

**On the properties and industrial application of amorphous silica originated in volcanic action, Part 19

緒 論

セメント混合材の価値を判定する試験法については既に多くの報告がなされている。例えば、アメリカ式アルカリ減少度試験法¹⁾、トリブロムフェノール法²⁾、石灰吸収能試験法³⁾、可溶分析法⁴⁾、石灰吸着試験法⁵⁾、および著者らによるアルカリ処理法⁶⁾等がある。

良質の混合材は可溶性珪酸、アルミナおよび鉄分等を多量に含むもので、セメントの水硬性化合物の水和により粘着力の高い珪酸石灰ゲル等を生じ、これらの結晶化によりセメントあるいはコンクリートの硬化強度を出させようとするものである。すなわち、セメント混合材の価値の判定はこの可溶性の珪酸、アルミナおよび鉄分を定量的に測定するとともに、混合材を含むセメントの強度構成の中で混合材—石灰結合によりもたらされる分を純粋に求めようと努力がなされている。本研究の目的は可溶分析法、石灰吸収能試験法、石灰吸着試験法等が極めて長時間を要するので、もっと簡便に、短時間で混合材の価値を判定しようとするものである。

実験と実験結果

1) 実験方法 本実験に用いた装置は容量 100 cc、ステンレス製の坂下式オートクレーブを使用し、温度の調節はスライダックによって行なった。まず、市販炭酸カルシウムを焼成して生成する生石灰を、煮沸して充分炭酸ガスを駆逐した蒸留水に溶解させ、20°C における飽和石灰水を調製し、この溶液 70 cc に試料 0.2000 g を投入して、オートクレーブ中で 120 ~ 140°C で処理し、所定温度に達した直後、30 分、1 時間、2 時間、3 時間および 5 時間経過ごとに、上澄液 5 cc をピペットで採取し、1/50 N 塩酸でメチルレッドを指示薬として手早く滴定して、石灰によるアルカリ度の減少を測定し、これを時間の経過による石灰吸収率を原飽和液に対して比較計算して百分率で示した。

炉の上昇速度は第 1 回目は約 2°C/min とし、スライダックにより調整した。所定温度に達したら直ちにスイッチを切り、容器を炉から取りはずし、流水中で冷却する。数分で常温に達するので、容器を開いて上澄液 5 cc をピペットで採取し測定を行なう。試料採取後直ちに容器を炉にもどし密閉して所定温度に上昇

せしめる。第 2 回目以後は炉の温度は高いから所定温度に数分で達する。所定温度に達してからさらに一定時間、その温度に保持して、水冷後測定を行ない、この装作を前述の時間ごとに繰返す。

2) 試料とその性質 混合材の試料は別府白土、牧園珪華、松尾白土、沼尻硫黄精錬残渣およびシラス中に含まれる軽石を実験に供した。別府白土は角閃石安山岩および同質の集塊岩からなる母岩が温泉作用で変質し、ほとんど蛋白石様物質からなるものであり⁷⁾、牧園珪華は温泉作用によって生じた一種の沈澱物で、蛋白石質無定形珪酸を主成分としており⁸⁾、松尾白土は輝石安山岩およびその碎屑岩類が高温硫気作用により変質したもので、玉随質石英を主成分とし、蛋白石様無定形珪酸を伴っている⁹⁾。軽石は南九州に広く分布している一種の熔結凝灰岩 Welded tuff であるシラスと呼ばれているものの中に多数存在し、ガラス質物質を多量に含んでいる¹⁰⁾。以上の試料を粉碎し、60 メッシュ篩通過物を実験に供した。常法により分析した結果は Table 1 に示した。また、可溶分析の結果は Table 2 に示すように、いずれの試料も可溶性分を多量に含んでいる。

Table 2 Results of Soluble Analysis (%)

Sample	Insoluble Part	Soluble Part					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
Makizono Geyserite	11.50	83.48	0.40	0.52	0.24	—	
Beppu-Hakudo	5.27	87.21	0.59	0.66	0.04	0.02	
Numaziri S.S.R.	5.00	67.81	11.39		0.47	Tr.	
Matsuo-Hakudo	42.95	49.35	1.00		1.45	Tr.	
Pumice	67.69	18.77	3.28	2.54	3.11	0.25	

3) 処理温度による石灰吸収能の変化 水熱処理温度による石灰吸収能の変化を知るために別府白土および軽石それぞれ 0.2000 g を精秤し、オートクレーブの容器中に投入し、20°C における飽和石灰水 70 cc を加え、前述の方法により実験を行なった。測定用試料は所定温度に達した直後、炉から容器を取りはずし、水冷後採取した。測定は 20°C から 180° までそれぞれ 20°C ごとに行ない、水熱処理温度による石灰吸収能の変化をしらべその結果を Fig.1 に示した。

Fig.1 に示す通り、処理温度の上昇とともに徐々に石灰吸収率も増加するが、100°C を越えると急激に増加し 100°C 処理で 10% 前後の石灰吸収率が 120°C

Table 1 Chemical Compositions of Samples (%)

Sample	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O*	Total
Makizono Geyserie	5.55	91.16	0.94	1.18	0.60	0.20	N.D.	N.D.	99.45
Beppu-Hakudo	2.11	95.19	1.51	0.89	0.05	0.06	N.D.	N.D.	99.81
Numaziri S.S.R.**	11.45	69.74	16.63		1.46	1.31	6.45	N.D.	100.57
Matsuo-Hakudo	2.08	95.25	0.96	1.52	0.03	0.01	N.D.	N.D.	99.87
Pumice	3.01	71.69	13.51	2.90	0.27	3.13	N.D.	5.50	99.99

*R₂O K₂O+Na₂O

**Numaziri S.S.R. Numaziri Sulfur-smelted residue

Fig.1 Lime absorption % at various temperature.

で 50% 前後に急増する。また、100°C 附近までは両混合材の石灰吸収率の差は微小であるが、120°C 附近からその差も大きく変化し、両者の優劣の差も明瞭となる。永井ら⁵⁾によれば、石灰と混合材との間の反応には 2 種あり、その第 1 は塩基交換性に基づく反応であり、第 2 は石灰と混合材とが直接反応し結合するものである。

まず、第 1 の場合で遊離石灰を捕えることは納得出来るが、しかし長期にわたっての強度の増進の事実第 1 の理由だけで説明することは無理で第 2 の石灰と混合材とが直接反応する事実を認め、これによって長期強度の増進を説明すべきであると論じている。本実験における比較的低温における石灰吸収能は第 1 の塩基交換性に基づく反応も考えられるが、高温水熱処理による混合材と石灰の反応は主として第 2 の直接反応と考えるべきで、反応の結果珪酸石灰水和物あるいはアルミ酸石灰水和物を生ずる。この際、結晶性の珪酸（例えば石英など）はこの種の化合物の生成が無定形珪酸等に比較して少ないことが予想され、混合材を石灰水中で水熱処理して石灰吸収率を測定することによりセメント混合材の価値が判定しようと思う。

4) 140°C 水熱処理による各種混合材の石灰吸収率の変化 140°C、水熱処理による各種セメント混合材の時間の経過による石灰吸収率の変化を Fig.2 に示した。Fig.2 に示す通り、水熱処理による各種セメント混合材の石灰吸収率の時間経過による変化は前報¹¹⁾で報告した石灰吸着実験の結果とはほぼ一致している。すなわち、各種混合材の 45 日経過後における石灰吸着量の順位は別府白土が最も多く、次いで沼尻硫黄鉍精錬残滓、松尾白土の順に少なくなり、牧園珪華が最も石灰吸着量が少ないが、石灰吸収率もこの順序と一致し、さらに軽石は牧園珪華より少ない石灰吸収率を

Fig.2 Lime absorption % of samples under hydrothermal treatment at 140°C.

示した。事実、大野の方法によって石灰吸収能を調べた結果も、軽石は牧園珪華より石灰吸着量は少なかった¹²⁾。また、石灰吸着試験と同様、可溶性アルミナおよび鉄分を多量に含む沼尻硫黄鉍精錬残滓は極めて初期、すなわち 30 分処理後までは異常に大きな石灰吸収率を示し、その後はほとんど石灰吸収率の増加は認められない。それに対して、可溶性アルミナや鉄分を含まず、可溶性珪酸を主成分としている別府白土、牧園珪華および松尾白土等は時間の経過とともに石灰吸収率が徐々にあるが尻上りに増加している傾向が認められる。これは、混合材-石灰系において極めて初期に出来る化合物はアルミ酸石灰水和物であり、その後珪酸石灰水和物が生成するためと思われる¹³⁾。

Fig.3 Lime absorption % of samples under hydrothermal treatment at 120°C.

5) 120°C 水熱処理による各種混合材の石灰吸収率の変化 本実験の再現性について検討する目的で同様な実験を 120°C で行ない、その結果を Fig.3 に示した。120°C 水熱処理による各種混合材の石灰吸収率の時間の経過による変化も全く 140°C の場合と同じ傾向を示し、140°C の水熱処理の場合に比較して、各

種混合材はいずれも約5%前後少ない石灰吸収率を示した。このことから、再現性はあるが石灰吸収率に及ぼす温度の影響もかなり大きいものであることを認めた。また、各種混合材の石灰吸収率の大小は実際にこれらの混合材をそれぞれ10%セメントに混和してモルタルを作成し、強度試験を行なった結果とほぼ一致している¹¹⁾。

結 論

セメント混合材の評価を簡易にかつ迅速に行なう一方法として、混合材0.2gを精秤し、20°C飽和石灰水中に懸濁させ、120~140°Cで水熱処理を行ない、所定時間に達した直後および30分、1、2、3、4および5時間ごとに上澄液を採取して、その石灰吸収率を測定した。この石灰吸収率の大小、および処理時間による石灰吸収率の変化からセメント混合材の評価が可能で、実際にこれらの混合材をモルタルに混和した場合の強度と石灰吸収率との関係はほぼ一致した。この方法は3時間程度でおおよその判定が可能であると

もに、比較的再現性もあるのでセメント混合材の簡易判定法として有効と思われる。

本研究は昭和34年5月15日日本化学会九州支部常会で報告したものである。

文 献

- 1) U.S. Dept. of the Interior Bureau of Reclamation; Chemical Test for Alkali Reactivity of Pozzolans.
- 2) 永井, 大塚, 石井・窯協, **62** [696] 403 (1954)
- 3) 大野・工化, **39** [10] 761 (1936)
- 4) 永井・珪酸塩工業, 475, 産業図書
- 5) 永井, 大塚・窯協, **63**, 523 (1955)
- 6) 島田, 上山・工化, **60** [11] 1441 (1957)
- 7) 島田, 市来・鹿大工紀要, **6**, 92 (1957)
- 8) 島田, 小牧・窯協, **62**, 607 (1954)
- 9) 島田・日化誌投稿中, (6月号掲載予定, 1959)
- 10) 島田, 小牧・鹿大工紀要, **6**, 80 (1957)
- 11) 島田・窯協, **66** [8] 62 (1958)
- 12) 島田, 小牧・工化, **59** [11] 137 (1956)
- 13) 山内・セメント技術年報, (1946)

(5/18/59 受付)

熔融ガラスの対流の基礎的な性状に関する模型実験

沢井郁太郎・功 刀 雅 長・高 橋 克 明・東 千恵子

(京都大学工学部) (京都大学化学研究所)

Fundamental Studies on the Characteristics of Convection

Current of Molten Glass by Model Techniques

By Ikutaro SAWAI, Masanaga KUNUGI, Katsuaki TAKAHASHI
and Chieko HIGASHI

(Department of Industrial Chemistry, Kyoto University, Japan)

Abstract

All phenomena occurring in a glass tank furnace, i.e., melting the batch, refining and conditioning the molten glass, and other chemical and physical processes are connected inseparably with the convection current of molten glass. It may, therefore, be said that the effort to understand these complicated processes cannot be successful without learning the fundamental characteristics or trends of convection current.

From this view point the authors carried out some series of model experiments using glycerin in place of the molten glass. In a box having a simple rectangular shape the glycerin was heated uniformly from above and cooled through side and bottom walls of the box. Temperature distributions in the fluid were measured with Cu-Constantan thermocouples whose junctions were fixed at twenty points in the vessel, and the flow patterns were observed from the photographic records of the tracks of tracer particles moving in the illuminated area of the liquid. Various factors, for example, heat input from the top surface, arrangement of heaters, viscosity of the fluid, heat transfer coefficient of the wall, and depth of the liquid were changed successively for the purpose of understanding the influence of these factors on the convection current and the temperature distribution. From the results obtained the authors pointed out some important characteristics of the convection current. Some of them are digested as follows:

- (1) The change of heat input causes the proportional change of temperature