トライカルシウム・シリケートおよびエーライトの水和特性におよぼすチタンあるいはマンガンの固溶の影響

近 藤 連 一*・吉 田 孝 三 郎**

(*東京工業大学・**宇部興産(株))

Effect of the Solubility of Ti or Mn in Tricalcium Silicate and Alite on their Hydration Characteristics

by

Renichi KONDO* and Kozaburo YOSHIDA**

(*Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo.)
 **Central Research Laboratory of Ube Industries Ltd., Ube, Yamaguchi

The solid solubility of Ti or Mn in C_3S and alite was first of all investigated in the hypothetical systems, $C_3S-3CaO \cdot TiO_2$, $C_3S-3CaO \cdot MnO_2$, alite- $3CaO \cdot TiO_2$ and alite- $3CaO \cdot MnO_2$.

Synthesized samples prepared by heating at $1500^\circ-1600^\circ C$ were examined by means of chemical analysis, X-ray diffraction analysis, microscopic observation and electron probe microanalysis.

Hydration experiments were then made using the samples containing 0.07 mol Ti or 0.05 mol Mn in either C_3S or alite. The paste hydration was investigated by means of calorimetry, X-ray diffraction, chemical analysis and microscopic observation, and also the mortar strength was tested.

The following results were obtained.

(1) Ti can substitute for 0.13 mol Si at the maximum both in C_3S and alite, accompanied by slight expansion of their crystal lattice. Mn dissolves up to 0.06 mol in C_3S and up to 0.08 mol in alite and their crystal lattice contracts very slightly through its dissolution.

(2) The hydration characteristics of C_3S and alite are affected by the dissolution of Ti or Mn. In the case of Ti bearing solid solutions, the rate of hydration is lowest at the early stage, but it becomes highest and their mortar strength also becomes highest after 3 days-curing.

While, the degree of hydration and the mortar strength of the Mn bearing solid solutions become higher in later stage. These results seem to be due to mainly the chemical compositions rather than the change in crystal forms of C_3S and alite.

[Received August 1, 1968]

1. 緒 言

$3CaO \cdot SiO_2 (C_3S)$ 相は主要な水硬性化合物であり、その結晶学的および化学的性質におよぼす微量元素の影響については、そのポルトランド・セメント中における存在形態としてのいわゆる alite (エーライト) の組成との関係において、とくに Al と Mg の固溶に関して最近多くの研究が報告されている¹⁻⁵⁾。

Yamaguchi ら⁶⁾、Nurse ら⁷⁾および小野ら⁸⁾は最近 C_3S の水和とモルタル強サにおよぼす多形の影響について報告しているが、添加元素による直接の影響の方が大きく明確な結論は得られていない。

次にセメント、とくに C_3S 相の性質におよぼす Al

と Mg 以外の特殊元素の影響については、セメントの水硬性増進あるいは特殊原料の利用を目的として研究されている。近藤⁹⁾は、 C_3S あるいはエーライト中への Ti, Mn, P, S, Cr などの固溶について報告しており、また F と P については Welch ら¹⁰⁾、Ti などについては Ershov¹¹⁾、さらに Mn, Cr, F, P などについては桜井ら¹²⁻¹³⁾の報告が見られる。しかしながら特殊元素の固溶および固溶体の水和反応速度、強さなどに関する一貫した研究は極めて少なく、とくに Al と Mg を固溶しているエーライトの性質におよぼす特殊元素の影響についての報告は見当たらない。

本報では、まず C_3S とエーライト中の Si を置換す

ることが予想され、また工業的原料として比較的入手しやすい Ti あるいは Mn に着目し、それらの固溶が C_3S とエーライトの水和反応性におよぼす影響について報告する。

2. 実験方法

2.1 固溶限界の検討

C_3S とエーライト中への Ti と Mn の固溶限界は、それぞれ仮想系 $C_3S-3CaO \cdot TiO_2$, $C_3S-3CaO \cdot MnO_2$, エーライト- $3CaO \cdot TiO_2$ および エーライト- $3CaO \cdot MnO_2$ 系において検討した。エーライトの化学組成は Woermann ら⁴⁾ の報告にもとづき CaO 71.08%, MgO 2.14%, Al_2O_3 1.01%, SiO_2 25.77% とした。原料配合にはすべて純薬と半径 10μ 以下に分級した高純度珪砂を使用した。混合粉砕後、造粒した原料を白金容器に入れ、シリコン電気炉中で $1500^\circ C$ で5時間焼成した。焼成後粉砕して再び焼成する操作を3度繰り返し、合計15時間焼成した。なお試料の一部については $1600^\circ C$ の焼成も行なった。

得られた焼成試料は遊離 CaO 分析、X線回折、顕微鏡観察などの方法によりしらべ、とくに Mn について固溶限界を確認するため EPMA による特性X線像の観察もあわせて行なった。

2.2 水和実験用試料調製

水和実験用の比較的多量の試料の合成では、その組成は前項の実験で確認した固溶限界内で任意に選び、 C_3S とエーライトに対して Ti は Si を 0.07 モル, Mn は Ca および Si を合計 0.05 モル置換させるように調合した原料を $1500^\circ C$ 5時間ずつ3度繰り返し焼成した。得られた試料は、 C_3S あるいはエーライト相以外に共生相の無いことを確認した後、粗砕後アルミナ質ポットミルで微粉砕した。微粉砕した試料はブレン比表面積を

Table 1. Chemical compositions, modifications, and fineness of the synthesized samples for hydration experiment.

Sample	SiO_2	TiO_2	MnO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Blaine (cm^2/g)
C_3S	26.32	—	—	—	73.68	—	3,240
C_3S (Ti 0.07)	24.33	2.43	—	—	73.24	—	3,200
C_3S (Mn 0.05)	25.10	—	1.91	—	70.20	—	3,220
alite	25.77	—	—	1.01	71.08	2.14	3,420
alite (Ti 0.07)	23.80	2.45	—	0.93	70.75	1.97	3,400
alite (Mn 0.05)	24.30	—	1.91	0.96	68.44	2.02	3,440
Estimated chemical formula							Modification
C_3S	Ca_3SiO_5						Tric. T I
C_3S (Ti 0.07)	$Ca_3Si_{0.98}Ti_{0.07}O_5$						" T II
C_3S (Mn 0.05)	$(Ca_{2.97}Mn_{0.03}II)(Si_{0.98}Mn_{0.02}IV)O_5$						" T II
alite	$(Ca_{2.879}Mg_{0.112}Al_{0.0093})Al_{0.0056}(Si_{0.971}Al_{0.029}O_5)$						Monoc. M II
alite (Ti 0.07)	$(Ca_{2.879}Mg_{0.112}Al_{0.0093})Al_{0.0056}(Si_{0.903}Al_{0.027}Ti_{0.070}O_5)$						Romb. R
alite (Mn 0.05)	$(Ca_{2.851}Mg_{0.117}Al_{0.0093}Mn_{0.023}II)(Si_{0.942}Al_{0.029}Mn_{0.029}IV)O_5$						Monoc. M II

測定するとともにパーコ型分級器により粒度分布を測定した。試料の化学組成、粉末度および結晶形を表-1に示す。なお、表-1に示す結晶系は Bigaré ら¹⁴⁾ の報告しているX線回折図形から推定した。

2.3 水和反応性の検討

各試料の水和反応性は $w/c=0.50$ のニート・ペーストについて比較検討した。ペーストは試験材令ごとにプラスチック製容器中に密閉し、 $20^\circ \pm 1^\circ C$ で養生した。水和試料は所定材令に達した後、いわゆる“D-drying”¹⁵⁾して分析用試料とし、遊離 $Ca(OH)_2$ および強熱減量を測定すると共に、未反応率をX線定量分析によって測定した。遊離 $Ca(OH)_2$ は改良フランケ法により、また強熱減量は加熱温度を $1000^\circ C$ とし、強熱減量を結合水量とみなした。X線定量分析は内部標準法で行ない標準として半径 $2 \sim 5\mu$ に分級した熔融 MgO を用いた。分析に利用した回折線は MgO の $2\theta(Cu K\alpha) = 42.9^\circ$ (200) と C_3S あるいはエーライトの $2\theta(Cu K\alpha) = 41 \sim 42^\circ$ (319 etc.) である。

とくに、初期水和反応速度は $w/c=0.50$ のペーストについてコンダクション・カロリメーターによりしらべた。

なお材令7日と28日の水和ペーストの薄片を作製し、偏光顕微鏡によって観察した。

2.4 モルタル強サ試験

モルタル強サ試験は $2 \times 2 \times 8$ cm の供試体を使用して、RILEM 試験方法に準じて行なった。すなわち、モルタル配合比は、試料：砂：水比を $1:3:0.5$ 、養生温度 $20^\circ \pm 1^\circ C$, 24 時間湿空養生後水中養生とした。

3. 実験結果とその考察

3.1 固溶限界の検討

仮想系 $C_3S-3CaO \cdot TiO_2$ と $C_3S-3CaO \cdot MnO_2$ 系焼成試料の改良フランケ法による遊離 CaO 分析結果を図-1に、エーライト- $3CaO \cdot TiO_2$ とエーライト- $3CaO \cdot$

Fig. 1. Free CaO content on sample in the systems, $C_3S-3CaO \cdot TiO_2$ and $C_3S-3CaO \cdot MnO_2$ heated at 1500° or $1600^\circ C$ and quenched.

Fig. 2. Free CaO content on sample in the systems, alite-3CaO·TiO₂ and C₃S-3CaO·MnO₂ heated at 1500°C and quenched.

MnO₂ 系焼成試料のそれを図-2に示す。

C₃S-3CaO·TiO₂ 系では、図-1に示すように 1500°C では仮想化合物 3CaO·TiO₂ 置換割合がほぼ 0.13 モルまで、1600°C ではほぼ 0.14 モルまで遊離 CaO の生成は認められなかった。X線回折によると、これらの組成より TiO₂ 配合量の多い試料中には 2θ(Cu K_α) = 33° 付近にカルシウム・チタネートによる回折線が現われていた。これらのことから、Ti の固溶限界は 1500°C ではほぼ 0.13 モル、1600°C ではほぼ 0.14 モルであり、この固溶形式は Ti⁴⁺ による C₃S 中の Si⁴⁺ の置換固溶であると考えられる。さらにX線回折により求めた C₃S の *d* 値から、これら固溶限界までは、Ti の固溶とともに結晶格子がわずかに膨張することが認められた。

C₃S-3CaO·MnO₂ 系では、図-1に示すように 1500°C と 1600°C で仮想化合物 3CaO·MnO₂ 置換割合がほぼ 0.01 モルまで遊離 CaO の生成は認められず、それ以上 MnO₂ を配合した試料中では遊離 CaO が生成した。1500°C では遊離 CaO/Mn モル比は MnO₂ 配合量 0.01 ~ 0.06 モルの間ではほぼ 3、0.06 モルを越えるとほぼ 1 となる。一方顕微鏡観察、X線回折および EPMA による Ca K_α, Si K_α ならびに Mn K_α の各特性 X 線像の観察などにより、3CaO·MnO₂ 0.06 モルまでは、Mn は C₃S 中に固溶しており、それ以上では黒色不透明結晶 2CaO·MnO₂ が生成することが認められた。以上のことから C₃S 中の Si⁴⁺ はほぼ 0.01 モルまでは Mn⁴⁺ によって置換され、MnO₂ 添加量 0.01 ~ 0.06 モルの間では Mn⁴⁺ による Si⁴⁺ と、還元により生成された Mn²⁺ による Ca²⁺ の同時置換がおこっていることが考えられる。

エーライト-3CaO·TiO₂ 系では、1500°C で図-2に示すように C₃S-3CaO·TiO₂ 系の場合と同様に 3CaO·TiO₂ 置換モル比がほぼ 0.13 モルまで遊離 CaO の生成は認められず、またX線回折などからも 0.13 モルまで

は共生相は認められなかった。このことから、エーライト中の Si⁴⁺ はほぼ 0.13 モルまで Ti⁴⁺ により置換されることが考えられる。

最後にエーライト-3CaO·MnO₂ 系では、1500°C で図-2に示すように 3CaO·MnO₂ 置換割合がほぼ 0.02 モルまで遊離 CaO の生成は認められず、それ以上 MnO₂ を配合した試料中には遊離 CaO が生成した。遊離 CaO/Mn モル比は、MnO₂ 配合量 0.02 ~ 0.08 モルの間ではほぼ 3 となる。一方、顕微鏡観察、X線回折および EPMA による特性 X 線像の観察などにより、3CaO·MnO₂ 0.08 モルまでは Mn はエーライト中に固溶し、それ以上では 2CaO·MnO₂ が生成していることが認められた。これらのことから、C₃S-3CaO·MnO₂ 系の場合と同様に考えることにより、エーライト中の Si⁴⁺ は 0.02 モルまでは Mn⁴⁺ により置換され、MnO₂ 配合量 0.02 ~ 0.08 モルの間では Mn⁴⁺ と Mn²⁺ は Si⁴⁺ と Ca²⁺ を同時置換すると推論される。

3.2 水和過程

水和実験に用いた試料の化学組成その他を表-1に、また試料の粒度分布を図-3に示す。

Fig. 3. Particle size distribution of sample for hydration experiment.

これら試料のX線定量分析から求めた水和反応率を図-4に、結合水および遊離 Ca(OH)₂ の分析値を図-5と 6に示す。

図中の各値は“D-drying”した試料について測定したもので、いずれも無水ベースで示したものである。図-4~6は同様な傾向を示しているが、表-2に示すように、水和珪酸カルシウム(C-S-H)の化学組成は水和の進行につれて変化しているので、水和反応率について考

察する場合にはX線定量分析から求めた値を代表値として用いることにする。

次にコンダクション・カロリメーターにより測定した試料の水和発熱を図-7に示す。

図-4~7より、注水直後の瞬間的におこる急激な発熱

Fig. 4. Degree of hydration of C_3S , alite and their solid solutions determined by X-ray determination ($w/c=0.5$, at $20^\circ C$)

Fig. 5. Combined water content in D-dried paste with C_3S , alite and their solid solutions represented on ignited base ($w/c=0.5$, at $20^\circ C$).

Fig. 6. Free $Ca(OH)_2$ in D-dried paste with C_3S , alite and their solid solutions represented on ignited base ($w/c=0.5$, at $20^\circ C$).

Table 2-A. CaO/SiO_2 molar ratio on calcium silicate hydrates.

Sample	Curing time (hours or days)						
	9h	15h	1d	3d	7d	28d	91d
C_3S	1.5	2.1	2.1	1.9	1.9	1.8	1.8
$C_3S(Ti)$	—	—	2.2	1.6	1.8	1.8	1.8
$C_3S(Mn)$	2.0	2.2	1.7	1.6	1.8	1.7	1.7
alite	2.2	2.2	2.1	1.9	1.9	1.8	1.8
alite(Ti)	—	2.0	2.2	2.0	1.8	1.7	1.7
alite(Mn)	2.1	2.0	2.0	1.8	1.8	1.7	1.7

Table 2-B. H_2O/SiO_2 molar ratio on calcium silicate hydrates

Sample	Curing time (hours or days)						
	9h	15h	1d	3d	7d	28d	91d
C_3S	3.1	2.9	3.1	2.1	2.6	2.4	2.4
$C_3S(Ti)$	—	—	3.3	2.2	2.3	2.4	2.3
$C_3S(Mn)$	6.1	3.7	3.4	2.6	2.6	2.0	2.0
alite	2.9	2.2	2.7	2.4	2.2	2.4	2.4
alite(Ti)	—	3.1	2.4	2.5	2.3	2.4	2.2
alite(Mn)	4.2	2.4	3.3	3.3	2.3	2.3	2.5

反応を除けば、 C_3S 、エーライトおよびそれらの Ti あるいは Mn 固溶体の水和反応段階は大まかに、次の3期に分類できる。

すなわち、

- (1) 水和反応速度が著しく小さい誘導期
- (2) 水和反応速度が次第に増加して最大値に達するまでの加速期
- (3) 水和反応速度が次第に減少していく減衰期

である。

C_3S およびエーライトの場合、誘導期が短かく2時間以内で終り、ほぼ11時間で最大速度に達し、またそれらの値は他の Ti あるいは Mn 固溶体の値にくらべて大きいことが図-7によってわかる。Mn 固溶体の場合 C_3S およびエーライトにくらべて誘導期はやや長く、加速期はやや短くなっている。一方、Ti 固溶体の水和反応における挙動は他の試料の場合にくらべて著しく異なっている。

3.3 水和ペーストの顕微鏡観察

Fig. 7. Heat of liberation on paste with C_3S , alite and their solid solutions ($w/c=0.5$, at $20^\circ C$).

硬化した水和ペーストの研磨薄片について透過偏光顕微鏡観察を行なったところ、材令 7 日では未水和物粒子の周囲に内部水和物として生成した C-S-H 相の厚さは試料間で大差なく、最大 1μ 程度であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にとり囲まれた粒子についてはこれよりやや薄いことがわかった。また材令 28 日では、 C_3S 系とエーライト系では内部生成物の厚さがかなり異なり、 C_3S 系では最大 $1.5\sim 2.5\mu$ 、エーライト系では最大 $2.5\sim 4\mu$ の範囲となった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にとり囲まれた粒子のそれは薄く 1μ 内外であった。

さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶の大きさは材令 7 日と 28 日で大差なく、試料による違いは C_3S では 100μ 、 C_3S (Ti) で 200μ 、 C_3S (Mn) で 50μ 、エーライトで 50μ 、エーライト (Ti) で 200μ 、エーライト (Mn) で 150μ となった。硬化ペースト中の C_3S 系あるいはエーライト系の試料粒子の一部は、点在する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の大きな結晶中に閉じ込められ、また各粒子間の空隙は外部生成物としての C-S-H ジェルによって充填されたような組織を形成している。

このような水和物の生成および組織の形成と水和反応率および強サとの関係は材令 7 日以後では明瞭ではない。この関係は急速に反応の進む材令 7 日までの試料についてはかなり密接になるものと予想されるので、今後検討する予定である。

3.4 水和反応速度

水和反応速度を検討する場合、試料の粒度分布の差による影響を除くため、粒度分布 (図-3) と水和反応率 (図-4) から、水和反応した層の平均厚さを計算により求めた。この際、粒子はすべて球形で、水和反応層の厚さは粒径によらず均一であると仮定している。水和反応層の厚さは水和生成物層の厚さと同じではないが、内部生成物の厚さに相当する。図-8 に水和反応層の厚さ (y) と材令 (t) の関係を対数目盛で示す。

Fig. 8. Thickness of hydrated layer calculated from degree of hydration and particle size distribution ($w/c=0.5$, at 20°C).

図において、水和反応厚さは変曲点をもつ 2 本の直線によって示され、水和反応速度はこれら直線の勾配対

応すると考えられる。図中の変曲点に到達するまでの時間は図-7における最大反応速度に到達するまでの時間にほぼ一致している。

各試料の水和反応速度式の計算については、別報¹⁶⁾で述べているが、図-8 から得られる反応速度式はほぼ次の 3 式に分類できる。すなわち、変曲点前では C_3S 、エーライトおよびそれらの Mn 固溶体に対して、

$$\frac{dy}{dt} = K_1' t \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 K_1' は単位時間における水和反応層の厚さから求まる定数。

Ti を固溶した C_3S およびエーライトに対しては、

$$\frac{dy}{dt} = K_2' t^2 \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 K_2' は単位時間における水和反応層の厚さから求まる定数。

これらの変曲点前の加速期の反応は一種の自触的反応と考えられる。

変曲点後の減衰期の反応速度はほぼ次式で示され、

$$\frac{dy}{dt} = K_2' \frac{1}{y} \dots \dots \dots (3)$$

速度が主として水和生成物層を通しての拡散によって支配されると考えられる。また (3) 式からのずれより、 C_3S 、エーライトおよびそれらの Ti 固溶体の場合には時間の経過とともに水和生成物層の緻密化がおこっていると推定される。

以上の実験結果から、各試料の水和反応過程について次のように考察される。すなわち、 C_3S およびエーライトの水和反応は誘導期が短く、加速期は早くはじまるが、水和反応層の厚さがほぼ 0.3μ に達すると、反応速度は主として水和反応生成物層を通しての拡散によって支配されるようになり速度は減少する。一方、Ti を固溶した C_3S およびエーライトの場合には、誘導期が著しく延長されるが、水和反応層の厚さはほぼ 0.6μ に達するまで、速度の大きい自触的反応が続くため水和反応率は 1~3 日の間で高くなる。Mn を固溶した C_3S およびエーライトの場合には、誘導期はわずかに延長され、また水和反応層の厚さがほぼ 0.2μ に達すると反応速度が拡散によって支配されるようになり速度の減少時期が早い。しかしながら、水和生成物層が他の試料の場合にくらべて緻密でないため、28 日以後では水和反応率は最大となる。

3.5 モルモル強サ

モルタル強サ試験結果を図-9 に示す。

図より、材令 1 日では、 C_3S とエーライトが最大値を示し、Mn 固溶体がこれにつぎ、Ti 固溶体は最小値を示す。しかしながら、Ti 固溶体の材令 1~7 日における強度増進は著しく、 C_3S の系列で Ti を固溶した場合は材令 3, 7, 28, 91 日で最大値を、またエーライトの

Fig. 9. Mortar strength on C_3S , alite and their solid solutions ($c:s:w=1:3:0.5$, at $20^\circ C$).

系列で Ti を固溶した場合は材令 3, 7, 28 日で最大値を示す。 C_3S とエーライトの強度増進は、それらの Mn 固溶体よりも初期にはやや大きい、後期ではやや小さい。なお強度増進はエーライトの方が C_3S の場合よりもやや大きく、また Mn 固溶体の場合にもエーライト系の方が C_3S 系よりも大きい。

これらのことから、 C_3S 相のモルタル強サにおよぼす Ti, Mn ならびに Mg および Al の添加の影響は主として結晶形の変化よりも添加元素の化学的作用に起因するものと推定される。

次に水和反応率とモルタル強サの関係について考察する。水和反応率(図-4)とモルタル強サ(図-9)の関係は図-10 の通りである。

Fig. 10. Relationship between degree of hydration and Mortar strength.

水和反応率の強サへの貢献は C_3S 系とエーライト系で大差がなく、Ti あるいは Mn の効果は両系とも同様に現われている。水和反応率に対するモルタル強サの割合は、Mn を固溶した C_3S とエーライトの場合は、初期には高いが、後期では減少している。Ti 固溶体では

中期以後にそれぞれの系中でほぼ最大となっている。

これらのことから、モルタル強サは特殊元素の固溶により生ずる水和生成物の性質の変化により大きく影響されることがわかる。

4. 結 論

C_3S とエーライトへの Ti あるいは Mn の固溶とそれともなう水和反応性について実験を行ない、下記の結論を得た。

(1) C_3S とエーライトは $1500^\circ C$ 焼成の場合、 Si^{4+} は Ti^{4+} によりいずれもほぼ 0.13 モルまで置換され、 $1600^\circ C$ 焼成した C_3S の場合、固溶限界は約 0.14 モルに達する。

(2) $1500^\circ C$ の焼成で、 C_3S 中の Si^{4+} は Mn^{4+} によりほぼ 0.01 モルまで置換され、Mn 量 0.01~0.06 モルの範囲では Mn^{4+} による Si^{4+} と Mn^{2+} による Ca^{2+} の同時置換がおこる。またこのような置換がエーライトの場合は 0.02~0.08 モルの範囲で認められる。

(3) C_3S とエーライトの水和反応速度は、加速期には実験試料中で最も大きく、したがって 1 日強サは最大値を示すが、加速期が短かいためにその後の水和反応が遅く、強サの増進は小さい。後期に水和反応率当りのモルタル強サの比が増大するのは水和生成物の緻密化によるものであろう。

(4) Ti を固溶した C_3S およびエーライトの水和反応では、誘導期が長くしたがって初期における水和反応速度、1 日強サはともに最小値を示すが、加速期が長いために、この段階での水和の進行が著しく、強サの増進は大きい。

(5) Mn を固溶した C_3S とエーライトの水和反応速度は、初期に Ti 固溶体の場合より大きい、減衰期への移行が早い、水和反応率は他の試料の場合にくらべて低い。しかし後期における水和生成物層の緻密化の程度は低下するようで、水和反応率は Ti 固溶体の場合に近づくが、反応率当りの強サの割合は減少する。

(6) C_3S の水和反応速度とモルタル強サは、初期にはエーライトの場合より大きい、後期にはこの傾向は逆になる。 C_3S とエーライトにそれぞれ Mn が固溶した場合にも同様の関係が認められる。

(7) C_3S とエーライトの水和反応速度と、強サにおよぼす固溶元素の効果は、 C_3S 相の結晶形の変化よりもむしろ固溶元素の化学的作用に起因するものと推定される。

文 献

- 1) F.W. Locher, Proc. 4th Intern. Symp. Chem. of Cement, Washington, 1960, p. 99 (1962).
- 2) 山口信郎, 加藤克夫, セメント技術年報 16, 27(1962).
- 3) H.G. Midgley and K.E. Fletcher, Trans. Brit. Ceram. Soc. 62, 917 (1963).
- 4) E. Woermann, Th. Hahn and W. Eysel, Zement-

- Kalk-Gips* 16, 370 (1963).
- 5) E. Woermann, Th. Hahn and W. Eysel, *Zment-Kalk-Gips* 20, 385 (1967).
 - 6) G. Yamaguchi, K. Shirasuka and T. Ota, Symp. Struct. of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Res. Board, Washington, p. 252 (1966).
 - 7) R.W. Nurse, H.G. Midgley, W. Gutt and K. Fletcher, Symp. Struct. of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Res. Board, Washington p. 258 (1966).
 - 8) 小野吉雄, 宇野達二郎, 宗田義明, セメント技術年報 20, 54 (1966).
 - 9) 近藤連一, セメント技術年報 17, 42 (1963).
 - 10) J.H. Welch and W. Gutt, Proc. 4th Intern. Symp. Chem. of Cement, Washington, 1960 p. 59 (1962).
 - 11) W. Eitel, *Silicate Science*, V p. 325, Academic Press Inc., New York and London.
 - 12) 桜井敏生, セメント技術年報 14, 32 (1960).
 - 13) 桜井敏生, 佐藤 健, 松 孝雄, セメント技術年報 21, 57 (1967).
 - 14) M. Bigaré, A. Guinier, C. Mazières, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysel, Th. Hahn and E. Woerman, *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 609 (1967).
 - 15) L.E. Copeland and J.C. Hayes, *ASTM Bull.* No. 194, 70 (Dec., 1953).
 - 16) R. Kondo and K. Yoshida, 5th Intern. Symp. Chem. of Cement, Tokyo, 1968 へ投稿中 (8/1/1968 受付)

研究速報・Short Communication

Short Communication・研究速報

Pressure Effect on the Two-liquid Immiscibility in Non-equilibrium State

By

TAKESHI SASAKI, AKIO MAKISHIMA and TERUO SAKAINO

(Faculty of Engineering, Tokoy Institute of Technology)

非平衡状態における2液不混和性に及ぼす圧力効果

佐々木 健・牧島 亮男・境野 照雄

(東京工業大学工学部)

1) Introduction

Many investigations¹⁾ have been done about pressure effects on the phenomena of two-liquid immiscibility at equilibrium state and many data have been published about relation between pressure and immiscibility temperature. Two-liquid-immiscible phenomenon which takes place at super cooled state below liquidus temperature (namely, phase separation) was discovered recently²⁾ and effects of glass composition and nucleating agents^{3)~5)} on the phase separation of glass and the process of phase separation have been studied. However pressure effects on the immiscibility temperature in non-equilibrium liquid have not yet been reported.

Studying the pressure effects on the phase separation of glass is seemed to be very important not only to research the phase separation but also to obtain informations on the internal structure of glass.

In this work the immiscibility temperature of glasses of the system, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, are studied under pressure up to 1000 kg/cm^2 .

2) Experimental Method and the Apparatus

It is important for this kind of experiment to obtain highly homogeneous glasses and to measure the immiscibility temperature precisely. Therefore authors designed an apparatus furnished with two Chromel/Alumel thermocouples which are inside and outside of a pressure bomb. The thermocouple inside the bomb was to measure the immiscibility temperature and the outside was for controlling the temperature.

The batch was melted in a platinum-rhodium crucible for two hours at $1400^\circ\sim 1500^\circ\text{C}$. The crucible was rotated at 20 r.p.m. and the melt was stirred with a stirrer. Then the melt was poured out on an aluminum plate to quench it. A small piece of glass rod thus obtained was sealed in a gold pipe (3-5 mm ϕ , 25 mm long), then put into the bomb to be heat-treated at $700^\circ\sim 770^\circ\text{C}$ and hydrostatic pressures of 1500 and 1000 kg/cm^2 for two hours.

After the heat-treatment, the bomb was taken out of an electric furnace to be quenched with an air-blower. Then the sample was taken out of