

熱測定によるポルトランドセメント 水和反応の解析

大門 正機*, 岸 和博*

Calorimetric Study on the Hydration of Portland Cement

Masaki Daimon and Kazuhiro Kishi

Portland cement is one of the oldest and most versatile building materials, but until recently it has been one of the least understood hydraulic materials. This report describes the application of calorimetry to study the hydration chemistry of portland cement.

1. はじめに

ポルトランドセメントはコンクリートとして建築土木用に大量に利用されている材料である。セメントはどのようにして固まり、いかにして強度を発現するのであろうか。水で練ったセメントが固まるのは、粘土が水分を失って堅くなるのと同じように、乾燥することにより硬化すると思っている人が多いらしいが、これはまちがいで、セメントの成分が水と反応して水和物を生成するためである。セメントは何の変哲もない粉に見えるためと、何よりもその値段が大変安いために、非常に単純な材料と考えられるきらいがあるが、その小さな一粒一粒の中にどんな魔法が秘められているか御承知頂かなくてはならない。その魔法を理解するために熱測定は大変に重要な、欠かす事のできない測定手段である。

セメントの水和反応は発熱反応であり、この発熱は水和熱と呼ばれ、水和熱はダムのようなマスコンクリートのひび割れの原因となるなど、その測定は実用上重要であるとともにセメント水和機構の研究の重要な手段の一つともなっている。本稿では、ポルトランドセメントおよびその水和反応についての紹介をかね、DSC(Differential Scanning Calorimetry)による水和反応生成物の定量ならびに断熱熱量計、溶解熱熱量計、および伝導型熱量計による水和熱の測定について述べる。

2. ポルトランドセメントの水和硬化

ポルトランドセメントは「主として石灰質原料および粘土質原料を適当な割合で混合し、その一部が溶融するまで焼成して得たクリンカーに少量のせっこうを加え粉砕したもの」であり、CaO、Al₂O₃ および SiO₂ の3成分を主成分として、他に少量の Fe₂O₃、アルカリからなっており、3CaO・SiO₂、2CaO・SiO₂、3CaO・Al₂O₃、4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃ の水硬性化合物(水と練り混ぜておくと固まる性質を持っている化合物)および焼成後に添加されるせっこうから構成されている*¹。

一般的に水硬性化合物は低い温度で水と反応して水和物となり、高温においてこの水和物は脱水する。すなわち、水和反応によりエンタルピーもエントロピーも減少することになる ($\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$)。脱水反応は他の分解反応とともにこの逆となる ($\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$)。したがって、各水硬性化合物は表1¹⁾に示すように水と反応すると発熱し、生成熱 ΔH は負の値をとる。また、その水和反応性は反応前後の Gibbs の自由エネルギー差 ΔG で示される。C₃S、C₃A は C₂S、C₄AF と比べて水和活性も水和熱も大きい。

ポルトランドセメントの水和反応は温度、添加物などの反応条件によって影響を受けるが、いずれの場合も発熱反応である。ダムのようなマスコンクリートでは、水和発熱が原因となり、内部の温度が表面部より高くなり、き裂ができてしまうことがある。したがって、マスコン

* 東京工業大学工学部無機材料工学科：目黒区大岡山2-12-1 〒152

Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan

*¹ セメント化学では、CaOをC、SiO₂をS、Al₂O₃をA、Fe₂O₃をF、SO₃をS̄、H₂OをHのように表わし、たとえば3CaO・SiO₂とCaO・Al₂O₃をC₃SおよびCAと略記している。

表1 セメント・クリンカー中の各化合物の水和反応とエンタルピー(ΔH), エントロピー(ΔS), ギブスエネルギー変化(ΔG)

Reaction	ΔH ₂₉₈ (kcal/mol)	ΔS ₂₉₈ (cal/deg·mol)	ΔG ₂₉₈ (kcal/mol)	ΔH ₂₉₈ (kcal/mol ·H ₂ O)	ΔS ₂₉₈ (cal/deg ·mol·H ₂ O)	ΔG ₂₉₈ (kcal/mol ·H ₂ O)
3CaO·SiO ₂ +2.17H ₂ O → 2CaO·SiO ₂ ·1.17H ₂ O+Ca(OH) ₂	-24.2	-18.2	-18.76	-11.1	-8.4	-8.6
2CaO·SiO ₂ +1.17H ₂ O → 2CaO·SiO ₂ ·1.17H ₂ O	-5.4	-10.0	-2.41	-4.6	-8.5	-2.1
3CaO·Al ₂ O ₃ +6H ₂ O → 3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	-57.68	-57.8	-40.46	-9.6	-9.6	-6.7
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ +20H ₂ O → 4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O+2HFeO ₂	-95.6	-16.24	-47.2	-4.8	-8.1	-2.4
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O+1.5H ₂ O → CaSO ₄ ·2H ₂ O	-4.61	-11.04	-1.32	-3.1	-7.4	-0.9

1cal_{th}(4.184J)

表2 各種ポルトランドセメントの特徴および化合物量の一例

種 類	普通セメントと比べた特徴	用 途	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
普通ポルトランドセメント		一般のコンクリート工事に用	53	23	8	10
早強ポルトランドセメント	普通セメントの7日強さを3日で発現する。低温でも強さを発揮する。	コンクリート製品 緊急工事, 冬期工事	67	9	8	8
超早強ポルトランドセメント	早強セメントの3日強さを1日で発現する。	同上	68	6	8	8
中熟ポルトランドセメント	水和熱が低い。短期強さは普通セメントより低い。長期強さは大きい。	マスコンクリート 道路舗装	48	30	5	11
耐硫酸塩ポルトランドセメント	海水など硫酸塩を含む水などに対する耐久性が高い。	護岸工事, 輸出	57	23	2	13
白色ポルトランドセメント	白く, 着色が可能	カラーコンクリート製品 内外装仕上	51	28	12	1

クリートには水和熱が低いセメントが必要であり, 表2に示すような各用途に応じたポルトランドセメントが製造されている。これらのセメントは前述の水硬性化合物の量を変えてその特徴を持たせている。

3. 水和反応の化学量論

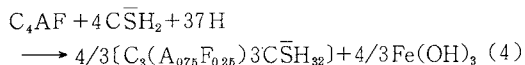
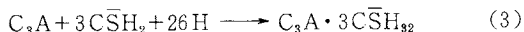
3.1 水和反応生成物

ポルトランドセメントの水和による水和生成物は, C₃S, C₂Sについては第一近似として次式で表わされる。

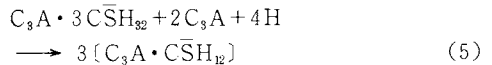


水和ポルトランドセメント中のカルシウムシリケート水和物は非常に結晶性が悪く, 化学組成も広い範囲で変化し, C-S-H又はC-S-H gel^(2,3)と呼ばれる。

C₃A, C₄AFの水和生成物はセメント中にせつこうが存在しているために表1とは異なり, せつこうが充分に存在している間は次式のようにありエトリンガイド⁽⁴⁾が生成する。



せつこうが不足するとエトリンガイドはモノサルフェートに変わる。更にせつこうが不足するとモノサルフェートとC₄AH₁₃の固溶体が生成すると言われている。



これらの水和反応生成物の定量は非常に難しく, 各種の方法を組み合わせて行なっていたが, 下に述べるように, DSCを用いることにより容易にしかもかなり良い精度で定量分析を行なえるようになった。

3.2 DSCによるポズラン反応の解析

セメント水和物の定量は水和反応やペーストの物性を論じるのに重要であり, 湿式の化学分析法のほかX線回折法により定量が行なわれているが, 十分な精度が望めない。最近, DSCにより水酸化カルシウム, モノサルフェート等が定量できるようになった⁽⁵⁾。

DSCによる測定の例として, フライアッシュ-Ca(OH)₂-CaSO₄·2H₂O系の水和反応におけるエトリンガイドの定量^(6,7)について述べる。フライアッシュは石炭を燃焼させた時に副生する灰で, 人工ポズランの一種である。ポズランはけい酸質で, それ自身水と練っても硬化せず, 石灰と反応してけい酸カルシウム水和物を生成して硬化

する性質を持っているものである。さらにせっこうが存在するとフライアッシュ中の Al_2O_3 成分はエトリンガイトなどを生成して強度発現に寄与する。フライアッシュは、そのポズラン反応性を利用してセメント混和材あるいはフライアッシュセメントとして使われている。フライアッシュセメントや高炉セメントは混合ポルトランドセメントと総称され、省エネルギー、省資源の観点から大変に望ましいセメントである。

水和物は乾燥条件によって吸着水量などが変化してしまうので、定量する際には、乾燥条件をきちんとしなければならない。エトリンガイトの場合には各材令の試料をアセトンに浸漬した後、50℃で乾燥する。図1にフライアッシュ： $Ca(OH)_2$ ： $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を50：25：25の重量割合で混合し、水/固体比を0.6として混練し、70℃の恒温槽中で水和させた試料の材令1日、7日におけるDSCのチャートを示す。100℃付近のエトリンガイトの脱水による吸熱ピークと140℃付近の $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の脱水による吸熱ピークが観察され、このピーク面積からそれぞれの相を定量することができる。

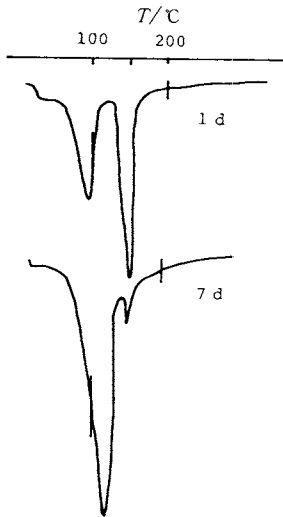


図1 フライアッシュ-石灰-せっこう系の水和物のDSC曲線

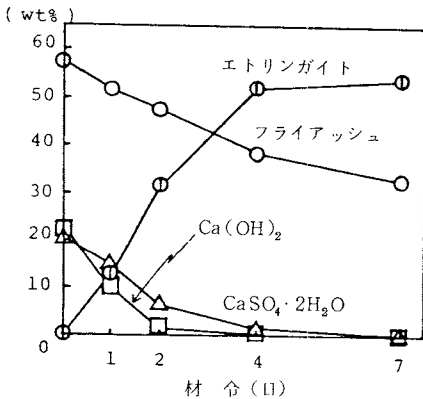


図2 $Ca(OH)_2$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の存在下におけるフライアッシュの水和反応の進行

DSCのチャートを示す。100℃付近のエトリンガイトの脱水による吸熱ピークと140℃付近の $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の脱水による吸熱ピークが観察され、このピーク面積からそれぞれの相を定量することができる。

図2⁹⁾は測定結果である。フライアッシュが石灰およびせっこうと反応して行く様子を示している。他の測定手段ではほとんど不可能であったが、DSCによりくわしい知見が得られるようになった。水和物を精度よく定量するためには、測定中の水和物の吸湿や炭酸化を防ぐことが重要で、このために不活性ガス流通下で測定している例⁷⁾もある。

4. 水和反応にともなう発熱

昔からコンクリートはひび割れが入るものだとされているが、コンクリートのひび割れには、乾燥ひび割れと、水和熱による温度上昇が原因のひび割れがある。乾燥ひび割れは、セメントのゲル状水和物中の水分の蒸発による収縮が原因であり、水和熱によるひび割れは、不均一な温度分布によって生ずる応力に原因がある。さらに水和硬化が進行した後で、エトリンガイト生成などによる膨張が起こると膨張ひび割れとなる。

先にも述べたようにセメントは凝結・硬化の過程で発熱するため、ダムなどのようなマスコンクリートでは発熱による熱量が内部に蓄積され、断熱的に温度が上昇するので、このような場合には、温度上昇が少なく、これによるひび割れの少ないセメントを使用しなければならない。従って実際のコンクリートの水和熱による温度上昇を測定し、水和熱を求めることが必要であり、このような断熱温度上昇を測定する装置として断熱熱量計がある。また、セメントの水和熱や長期材令のセメントペーストの水和熱には、これを間接的に求める溶解熱熱量計がある。

4.1 断熱熱量計による水和熱測定

断熱熱量計の一例は図3⁸⁾に示すとおりで、コンクリートを入れる容器はブリキ製で直径34 cm、高さ31 cmの大きさのものである。測定の原理としては、水和熱によって生じる容器の内外における温度差を測定し、内外の温度差がなくなるようにコントロールして、断熱状態を保ちながらコンクリート供試体の温度を測定する。このような温度コントロールを行なわないで、発泡スチロールの容器中にコンクリートを入れて測定する簡便法もある。

測定方法は、セメントと骨材と水をミキサー等で練り混ぜ、排出後、直ちに上記のブリキ製の容器にコンクリートを詰め、熱量計に入れて測定を開始する。練り上がり直後の温度を測定し、これを基準として、この値と以

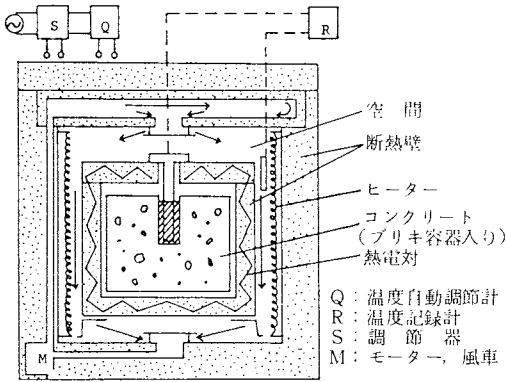


図3 断熱熱量計

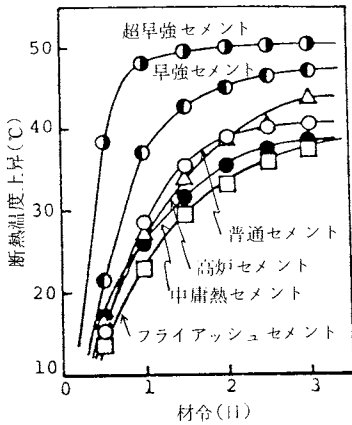


図4 各種ポルトランドセメントを使ったコンクリートの断熱温度上昇(360 kgセメント/m³コンクリート)

後の測定値との差を図4のように断熱温度上昇とする⁸⁾。

4.2 溶解熱熱量計による水和熱の測定

溶解熱法はG.H.Hessの総熱量不変の法則に基づく測定法で、未水和セメントを酸に溶解したときの溶解熱と水和セメントを酸に溶解したときの溶解熱とを測定し、その差から各材令における水和熱を求める方法で、先の断熱熱量計法や後で述べる伝導型熱量計法とは異なり、間接的に水和熱を求める方法である。図5のような溶解熱熱量計⁹⁾が使われている。

セメントを溶解するためには、硝酸とフッ酸との混酸を使用する。溶解熱熱量計による水和熱の解析方法は日本工業規格 JIS R 5203 で規定されている。

中庸熱ポルトランドセメントは、その使用目的から、水和熱が JIS により規定されており、同測定法での7日、28日の水和熱がそれぞれ70、83 cal/g以下と規定されている。また、図6¹⁰⁾には各セメントの水和熱測定結果の例を示した。

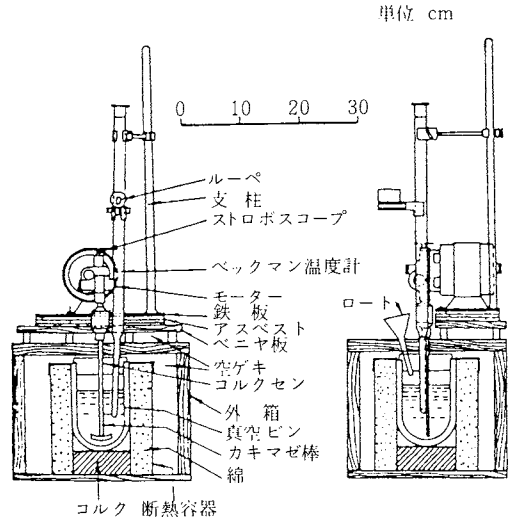


図5 溶解熱熱量計

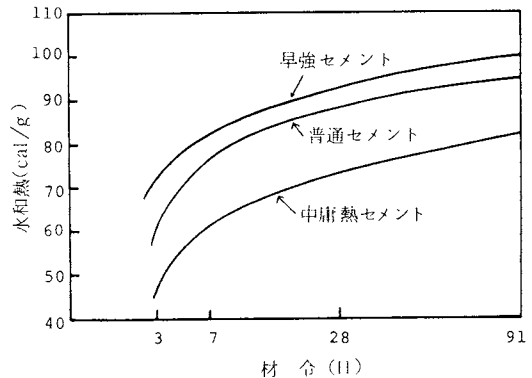


図6 セメントの水和熱測定結果

表3 新標準試料の水和熱測定結果

項目	(単位: cal/g)		
	平均値	標準偏差	
未水和セメントの溶解熱	592.6	1.68	
水和熱	7日	61.6	1.35
	(14日)	(69.0)	(1.35)
	28日	74.7	1.15

()内は参考値

溶解熱法の測定用にセメント協会が「水和熱測定用標準試料」を販売している。中庸熱ポルトランドセメント1種類を用いて新標準試料を作製し、この試料について測定を行なった結果を表3¹¹⁾に示した。

5. 水和反応の速度論

5.1 ポルトランドセメントの水和反応速度

セメントの水和速度を模式的に示すと図7(a)のように反応速度は時間の経過とともに著しく変化する¹²⁾。ま

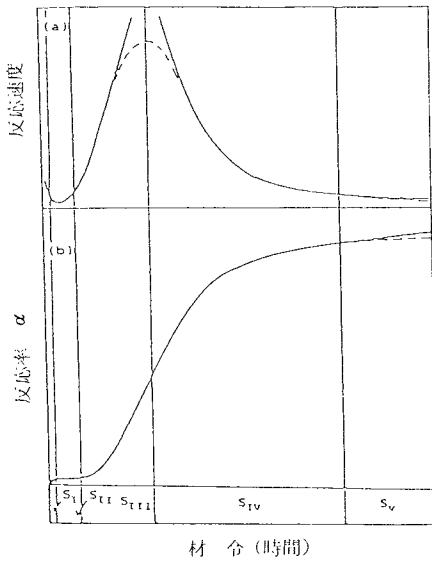


図7 水和反応における誘導期(S_I , S_{II})
加速期(S_{III})および減速期(S_{IV} , S_V)

た反応率 α と時間 t との一般的な関係は(b)のようになる。 S_I および S_{II} を誘導期、 S_{III} を加速期、 S_{IV} および S_V を減速期と呼ぶ。ポルトランドセメント、アルミナセメント、 C_3S 、CA、半水せっこうと共存する場合の C_3A などのような水硬性化合物の水和反応では、いずれもこのような速度変化を示す。これは水和反応機構と密接に関係し、また実用面ではセメントのレオロジカルな性質、並びに強度発現と関連し重要である。

誘導期の間は、セメントと水を練り混ぜたり、型枠に流し込んだりの作業を行なうことができる。すなわちセメントとして用いるための最も重要な性質である。水硬性物質の水和反応における誘導期の長さは、それぞれ異なり適材適所に用いられている。さらに、性質を改善するために、種々の反応促進剤または遅延剤により誘導期の長さがコントロールされる¹³⁾。

5.2 伝導型熱量計による測定

セメントの水和反応の機構を知るために断熱熱量計や溶解熱熱量計を用いて水和熱を測定する方法について述べたが、これらの方法では、セメントの水和硬化に際する水和熱を連続的に、精度良く追跡することができない。一般にセメントは、接水してからしばらく可塑性を保つが、やがて凝結、硬化に至る。この時間の反応は、セメントの作業性および硬化した後の性質に関連して重要な意味を持っているので、もし反応の進行を連続して測定できれば、セメントの特性を理解するための多くの情報が期待できる。また、発熱量は水和反応率と必ずしも比例関係にはないが、水和発熱量を測定することにより水

和反応の大略を知ることができる。ことにセメントあるいはその構成鉱物の水和過程が時間とともにどのように変化するかを追跡する装置として、伝導型熱量計は高感度でしかも長時間の連続測定ができるので便利である¹⁴⁾。

図8には、一度に多くの測定が可能な示差多点式伝導型熱量計を示す。測定原理はアルミニウムブロックを恒温体として、この中にうめ込まれた反応容器とこの恒温体との温度差を検出するというものである。アルミニウム恒温体は恒温槽によって一定温度に保たれている。また、この装置の場合、反応熱以外の発熱や温度変動の影響を除外するために標準熱量計を設けて、測定熱量計との温度差を検出するようになっている。また、装置内にセメントと水を別々にセットしておいて、温度平衡に達してからセメントを接水させることにより、接水直後からの発熱速度測定を行なうことができる。図9はポルト

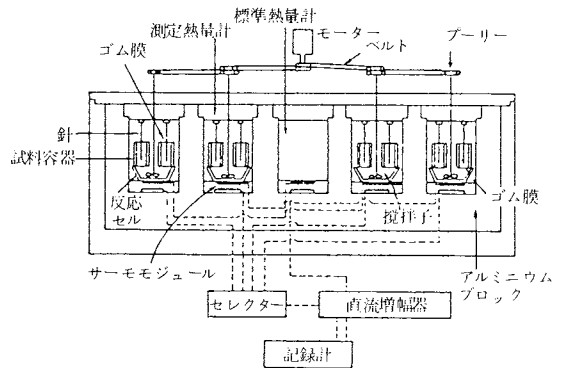


図8 示差多点式伝導型熱量計

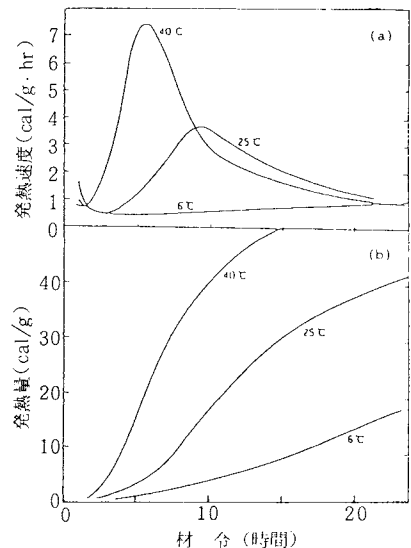


図9 ポルトランドセメントの水和反応ともなう発熱量と発熱速度曲線

ランドセメントの水和反応にともなう発熱量を測定した結果である¹⁵⁾。

6. おわりに

これまでに述べたように、水和物の定量にDSC、実際のコンクリートに対しては断熱熱量計、長期材令のセメントに対しては溶解熱熱量計、注水直後からの観察には伝導型熱量計を用いるなど、熱測定はセメント水和の研究手段として非常に有用であり、古くから多くの先人達が苦心して自作した装置を用いて研究を行ってきた。現在、熱測定の装置が改良され、我々にとってセメント水和発熱量測定はそれほど困難なことではなくなっており、今後ますます熱測定の利用はさかんになると思われる。セメントの研究分野で熱測定がどのように利用され、また、どれだけ重要であるかを理解していただくことができれば幸いである。

文 献

- 1) 大門正機, セラミックス, **14**, 705~708 (1979)
- 2) 近藤連一, 後藤誠史, 大門正機, コンクリート工学, **14**{1}, 24~34 (1976)
- 3) H.F.W. Taylor, セメント技術年報, **33**, 21~28 (1979)
- 4) 後藤誠史, 大門正機, セメント・コンクリート, [408], 36~39 (1981)
- 5) 内川 浩, 宇智田俊 郎, 三原康典, セメント技術年報, **34**, 58~62 (1980)
- 6) 大門正機, 山口 修, 大沢栄也, 後藤誠史, セメント技術年報, **36**, 65~68 (1982)
- 7) 山口 修, 修士論文, 東京工業大学 (1982)
- 8) 塚山隆一, 宮地日出男, セメント技術年報, **25**, 220~224 (1971)
- 9) 窯業協会編, 「窯業工学ハンドブック」, 技報堂, (1966)
- 10) セメント協会編, 「セメントの常識」(1980)
- 11) 小野吉雄, セメント技術年報, **25**, 5~6 (1981)
- 12) R. Kondo, M. Daimon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 503~508 (1969)
- 13) 山田順次, 有泉 昌, 「わかりやすいセメントコンクリートの知識」, 202~206, 鹿島出版会 (1978)
- 14) 峯岸敬一, 大門正機, セラミックス, **11**, 408~415 (1976)
- 15) 近藤連一, 大門正機, 秋葉徳二, セメント技術年報, **22**, 73~78 (1968)

< 出版情報 >

Термодинамические Свойства Индивидуальных Веществ (В.П. Глушко, ed. in chief, 英語名; Thermodynamic Properties of Pure Substances, Nauka, Moscow, 1978-1983)がこの程完結した。全4巻(8冊)で、各巻の第1分冊には critical evaluation の内容と文献、第2分冊にNBS Circular 500と同じ順序に配列した1343種の化学種(状態)の0 Kから最高20000 Kまでの100~500 Kおきの $C_p^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$ [$= -\{G^\circ(T) - H^\circ(T)\}/T$], $S^\circ(T)$, [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$] と $\Delta_f H^\circ(0)$, $\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$, $\Phi^\circ(T)$ の補間式などを記載してある。対象化学種は簡単な無機化合物と少数の有機化合物で、データは CODATA key values for thermodynamics に準拠している。

(阪大理・崎山 稔)

新刊書

★ J. F. Schooley (ed.), "Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry", Vol. 5, American Institute of Physics, New York (1982).

1982年3月にWashingtonで開催された The Sixth International Temperature Symposium の proceedings で, Vol. 4 (1972)以降の進歩を反映した182報を掲載。(1395+1x)頁の大著で2冊に分れる。洋書店より入手可。(阪大理・崎山 稔)

★ The Twelfth International Conference on Chemical Thermodynamic (London, 1982) の Rossini Lecture と特別講演の内容が *Pure Appl. Chem.* **55** (3), 417~551 (1983)に掲載されています。