

和熱を測定することにより、各種の重要な情報を得ることが出来る。

セメントコンクリートと熱測定

Calorimetry and Thermal Analysis of Cement Concrete

坂井悦郎*, 萩原清市**

1. はじめに

土木建築の分野では、セメントコンクリートが構造材料として大量に使用されている。しかし、自分の住居や働いている場所の多くがセメントコンクリートで作られているとしても、なぜセメントコンクリートが強度を発現し、構造材として機能しているかについては意外に知られていない。例えば、セメントコンクリートは水中で固まるのかなどと聞かれて驚くことがある。これは、セメントコンクリートが水の蒸発によって固まると思っておられる方が多いためである。実際には、セメントは水と反応することによって固まるのであり、それが発熱反応であることから、熱測定との関係が生じてくる。この関係については大門および岸¹⁾の総説があり、本稿では一部のデータを引用しつつ述べる。

2. セメントの水和反応

セメントといってもいろいろな種類があるが、多量に使用されているものは普通ポルトランドセメントであり、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ などの化合物を主要構成鉱物としている。これは表1に示すように水と反応して水和物を生成する際、発熱反応となる¹⁾。このような水和物の生成によりセメントコンクリートは固まるのであり、このときの水

3. コンクリートの温度上昇

硬化して強度を発現するためには、セメントが水と反応する必要があり、それが発熱反応であることが実用上大きな問題となる。つまり構造物の断面が大きくなった場合、セメントの水和による発熱で内部の温度はかなり上昇する。一方、表面は自然冷却されるので、内外に温度差を生じ、引張り力が作用することとなり、コンクリートは引張り強度が低い場合、ひび割れを生ずる。したがって、反応に伴う熱をいかに抑えるかということは、実用上非常に重要である。この際の材料や配合の決定を大規模で行うのは容易でないので、熱を逃がさない状態での温度上昇を測定して、検討をしている。そのための装置を断熱温度上昇装置と呼んでいる。断熱という言葉には異論のある方もおられようが、実用上非常に重要なことである。著者ら²⁾は、長期にわたる測定が必要で、かつ従来の装置が必ずしも満足のものではないことより、図1に示す装置を3連式として試作した。これによりセメントの品質管理や新しい材料の開発が能率的に進むようになっている。図2は測定結果の一例であり、水和による発熱を抑制する混和剤の検討を行ったものである³⁾。この種の目的のために、高炉スラグやフライアッシュなどの混和材も使用されており、中庸熱ポルトランドセメントという低熱型のセメントもJISで規定されている。JISでは水和熱測定方法が規定され、溶解熱法が採用されている³⁾。これは硝酸とフッ化水素酸の混酸を使用し、もとのセメントと水和したセメントの溶解熱の差から、水和熱を間接的に求める方法である。

4. 水和反応速度

セメントの水和速度は模式的に図3のように表すこと

表1 水和反応と熱力学的データ

反 応	$\Delta_r H(298\text{K})$	$\Delta_r S(298\text{K})$	$\Delta_r G(298\text{K})$	$\Delta_r H(298\text{K})^*$	$\Delta_r S(298\text{K})^*$	$\Delta_r G(298\text{K})^*$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2.17\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	-101	-76.1	-76.49	-46.4	-35	-36
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.17\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	-23	-41.8	-10.1	-19	-36	-8.8
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-241.3	-241.8	-169.3	-40	-40	-28

* 水1 molあたりの反応に関する熱力学量である。

* 電気化学工業(株)中央研究所
町田市旭町 3-5-1 〒194

** (株)東京理工
保谷市北町 3-2-16 〒202

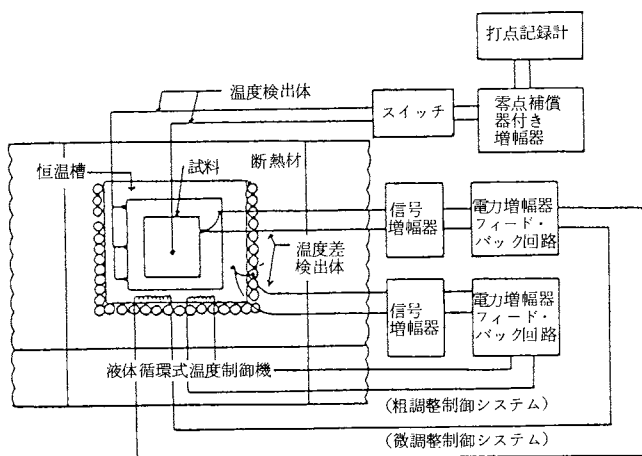


図1 断熱温度測定装置

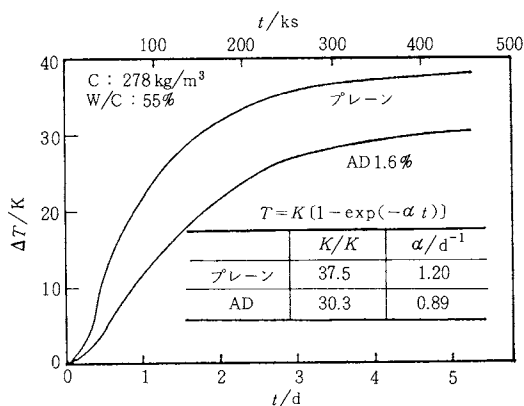


図2 コンクリートの断熱温度上昇

プレーン：発熱抑制剤なし
AD：発熱抑制剤添加

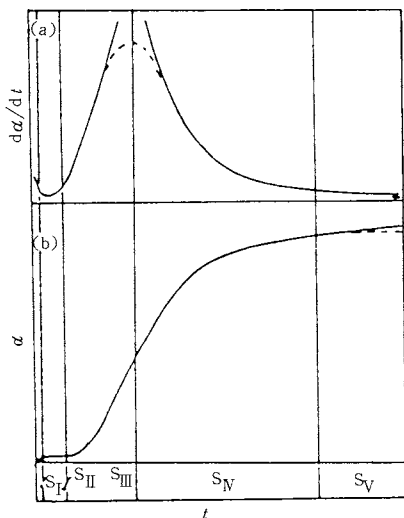


図3 水和反応速度と反応率

ができる⁴⁾。発熱量は必ずしも反応率と比例関係にあるとは限らないが、水和反応の概略を簡便に把握できることから、高感度で、かつ長時間の連続測定が可能な伝導型熱量計が広範に使用されている。セメントの水和反応が遅れるか、促進されるか、あるいは発熱量の大小などといった実用上重要なデータも得ることができる。なお、一回で多くの試料を測定できることが、品質管理や素材の開発に熱測定を応用する場合に重要なことであり、とくにこの分野では、発生する熱量も多いことから、示差多点式熱量計⁵⁾が使用されている。

5. 水和物の定量

セメントの水和生成物であるCa(OH)₂やエトソンガイトなどの定量にDSCが利用されている⁶⁾。図4は3CaO・SiO₂固溶体を一定期間水和させた試料のDSC曲線である。400~500℃にCa(OH)₂の脱水ピークが現われている。Table 1に示したように、3CaO・SiO₂は水和によりカルシウムシリケート水和物とCa(OH)₂を生成するが、Ca(OH)₂量は水和反応量の目安として重要である。また、Ca(OH)₂と反応するポズラン物質を用いることもあり、その場合には用いたポズラン物質の反応を解明するための重要なデータとなる。従来の化学分析法では、Ca(OH)₂の定量に長時間を要していたが、この方法は非常に簡便である。

6. おわりに

セメントコンクリートの分野における熱測定は、実用上重要であり、その応用例の一端を紹介した。今後、さらに検討が必要と考えているのは、注水直後の反応や基

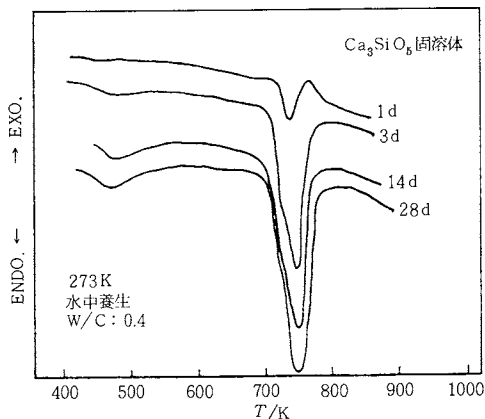


図4 水和試料のDSC曲線

本的な熱物性値である。注水直後の反応は、分散剤や急硬剤とセメントとの相互作用などと関連して、実用上も重要である。著者ら⁷⁾も恒温壁熱量計の使用により検討しているが、水とセメントの割合が従来のものと異なってしまうという欠点があり、新たな工夫が必要と考えている。また、硬化過程の熱物性値は測定された実例が少なく、今後のデータの蓄積が必要である。さらに、現在世間で注目されているアルカリ骨材反応において、反応性骨材の判定などへの熱測定の応用なども検討する必要がある。そのほか、とくに実用上の問題と関連して、熱測定の重要性はますます増加してゆくものと思われる。

参考文献

1) 大門正機, 各種熱分析技術の基礎・応用と測定デー

- タ集(1985) p.302
 2) 安藤哲也, 坂井悦郎, 松本雅夫, 小野啓一, 第2回マスコンクリートの温度応力発生メカニズムに関するコロキウム論文集, 9(1984)
 3) JIS R 5203
 4) R. Kondo, M. Daimon, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, 503 (1969)
 5) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日本化学会誌, 208(1977)
 6) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 三原康央, セメント技術年報 **34**, 58(1980)
 7) E. Sakai, M. Daimon, R. Kondo, 7th Int'l Cong. Chem. Cement, Vol II, II, 203 (1980)
 8) 坂井悦郎, 粕淵辰昭, 萩原清市, 長滝重義, 投稿中

熱分析に用いる新しい標準物質

N.B.S. からの通知によれば, DSCやDTA装置を検定するのに用いる次の2種の標準物質が発売された。

	SRM-2220 スズ	SRM-2221 亜鉛
融点	505.08 ± 0.39 K	692.59 ± 0.31 K
融解エンタルピー	56.57 ± 0.10 J/g	111.18 ± 0.44 J/g
純度	99.9995%	99.999%
形状	箔(厚さ 0.127 mm)	箔(厚さ 0.0508 mm)
大きさ	2.5 × 2.5 cm	2.5 × 2.5 cm
質量	約 512 mg	約 160 mg
個数	約 64個	約 64個
価格(1985年秋)	\$ 150	\$ 150

DSCやDTAの温度およびエンタルピー校正に有用であると考えられる。

(阪大理: 崎山 稔)