

解 説

熱量測定と
セメント・コンクリートの性能

坂井 悦郎

東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻

(受取日：2011年11月29日，受理日：2011年12月12日)

**Relation between Calorimetry
and the Performance of Cement and Concrete**

Etsuo Sakai

Tokyo Institute of Technology

(Received Nov. 29, 2011; Accepted Dec. 12, 2011)

This paper describes the application of various types of calorimeter to the performance evaluation of cement. In addition, the systematic quality control systems of cement by using of various types of calorimeter are proposed. This system is combined to apparatus for measurement of heat liberation at very early hydration, conduction calorimeter for early hydration of cement, sandwich type conduction calorimeter and adiabatic calorimeter for small samples. The very early hydration of cement is related to the fluidity of cement paste. The change of fluidity with elapsed time is related to the early hydration of cement contact with water for 60min. is based on the content of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. The new type apparatus was developed for measurement of very early hydration of cement. Conduction calorimeter was used widely to check the retardation or irregular setting of cement. Sandwich type conduction calorimeter was developed for time-interval measurement of many samples. The evaluating test for adiabatic temperature rise in concrete is not adequate for daily quality control because it requires considerable labor. In order to establish a convenient method for the evaluation of adiabatic temperature rise using about 30 cm^3 of mortar sample only, we produced an adiabatic calorimeter experimentally. The combination of various types of calorimeter to the performance evaluation of cement is useful for the quality control of cement with various by-products as raw materials.

Keywords: calorimetry, cement and concrete, quality control, very early hydration, sandwich type calorimeter, adiabatic calorimeter



坂井 悦郎
Etsuo Sakai
E-mail: esakai@ceram.titech.ac.jp

1. はじめに

セメント・コンクリート分野においては、伝導型熱量計（コンダクションカロリメータ）や断熱熱量計が材料開発、各種混和材料の作用機構の解明や品質管理に利用されている。^{1,2)} セメントの水和熱と反応率は必ずしも対応しないが、水和に伴う熱量測定は、初期材齢での凝結特性や反応機構、各種添加剤の作用機構の解明、あるいは新しい機能を有する混和剤の開発に役立つ。断熱熱量計の一種に属すると考えられる断熱温度上昇測定装置は、大型の構造物を構築する際のコンクリートの温度上昇量を測定するために必要不可欠な装置となっており、日本で最初に積極的に利用が開始され、今では韓国でも、品質管理やユーザーへのテクニカルサービスの一環として広範に利用されている。また、セメント製造における品質管理手法として熱量測定の重要性は増すものと思われる。

セメント産業は、原燃料に大量な廃棄物を有効に利用し、持続可能な社会の構築のために貢献している。例えばセメント製造時に利用している産業副産物の量は、2010年で、2540万t程度であり、セメント1t当たり、469kgになっている。しかし、セメント産業の本来の使命は、健全な社会資本を構築することである。このような廃棄物使用に伴っては、さらなる製品の品質管理の高度化が要求される。セメント製造においては、その製造ラインにおける蛍光X線回折法による化学組成の分析などの従来の品質管理に加えて、粉末X線回折リポートベルト法と高速検出器などの組み合わせによる鉱物組成の定量法なども進歩している。しかし、複雑で不均質な材料の総合的な知見を得るためにはセメントの水和反応に伴う熱量測定が有用である。

ここでは、セメント・コンクリート分野での熱量測定と各種熱量計の利用について紹介する。併せて筆者らが現在検討を継続している熱量測定の統合化によるセメントの初期性能検査システムのご概念についても紹介する。なお、セメントの水和反応や炭酸ガスとの反応により生成する水酸化カルシウムや炭酸カルシウムの定量にはDTA-TGが、また、二水と半水セッコウの定量やモノサルフェートやエトリンガイトなどの水和生成物の定量にDSCが用いられており、動的な熱量測定も、セメント・コンクリート分野では広範に利用されている。これらは、一般的な熱分析であり、ここではセメント・コンクリート分野に特有な熱量測定に限定した。

2. セメントとコンクリート

現在、一般に利用されているポルトランドセメントは、1500℃程度の高温で焼成され、製造されている。原料は石灰石、ケイ石、鉄原料、粘土であるが、最近では粘土の代替に石炭灰、建設残土や各種汚泥などの産業廃棄物が利用されている。最も広範に利用されているポルトランドセメントの主要構成化合物はCa₃SiO₅（エーライト）、β-Ca₂SiO₄（ビーライト）、間隙相（アルミネート相とフェライト相）であるCa₃Al₂O₆とCa₄Al₂Fe₂O₁₀およびその反応を制御するために添加されたセッコウ（三酸化硫黄SO₃と表記される）である。なお、これら化合物はセメント中では固溶体であり、主にセメントの強度発現性に寄与するのはエーライトやビーライトである。

セメント、水と細骨材（砂）と粗骨材（砂利）を練混ぜて製造されたコンクリートは運搬・成形（施工）され構造物となる。構造材料としては鋼材と組み合わせて、鉄筋コンクリートやプレストレストコンクリートの複合材として利用される。特に最初に練混ぜる水量が硬化したセメン

ト・コンクリートの緻密性に関連する。しかし、これだけでは、各種の施工や構造物の要求性能を満足することができないため、機能を付与させるための混和材料が利用されている。³⁾ このうち、使用量が多く容積として考慮しなければならないものを混和材と呼び、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフュームや膨張材などがあり、コンクリート耐久性の向上やひび割れ抑制を目的に利用されている。産業副産物である高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどはCO₂削減のための重要な材料でもある。また、添加量が少ないものを混和剤と呼ぶ。代表的なものには、分散作用を示し、水を減少させても流動性が確保できる減水剤や高性能減水剤である。一般には耐凍害性を確保するために空気連行作用を付与させ、AE減水剤や高性能AE減水剤としている。セメントの反応を制御して、目的とした凝結・硬化特性を得るために遅延剤や促進剤さらにこれより反応を速める急結剤などが利用されている。

3. セメントの水和

セメントの水和と凝結・硬化の模式図をFig.1に示す。セメントを適量の水と練り混ぜると、直ちに水和反応が開始され、水和物を生成する。粒子表面を覆っていた水和物同士が接触し始めるのが凝結過程であり、様々な水和物が生成し、水が存在した空間を水和物が満たすようになり、緻密化が進行し硬化する⁴⁾。

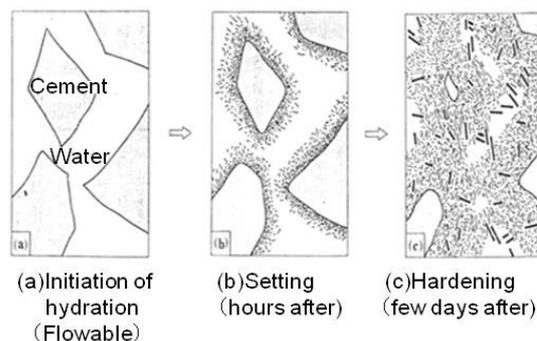
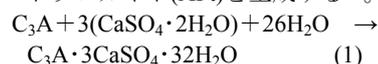


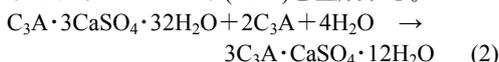
Fig.1 Schematic illustration for hardening and setting of cement.

ポルトランドセメントの主要な構成化合物であるCa₃SiO₅（C₃Sと略記：セメント系化合物はCaOをC、SiO₂をS、Al₂O₃をA、Fe₂O₃をFと表記すると簡便）、β-Ca₂SiO₄（C₂S）、間隙相（アルミネート相とフェライト相）であるCa₃Al₂O₆（C₃A）とCa₄Al₂Fe₂O₁₀（C₄AF）およびその反応を制御するために添加されたセッコウが水和反応し、生成する主な水和物は、一般にはカルシウムシリケート水和物（C-S-H）、Ca(OH)₂、エトリンガイト（AFt）およびモノサルフェート（AFm）である。エトリンガイトの構造式は[Ca₆{Al(OH)₆}₂·24H₂O]（SO₄）₃·2H₂Oと書ける。Al³⁺の位置にはFe³⁺やSi⁴⁺が、SO₄²⁻の代わりにOH⁻、CO₃²⁻あるいはケイ酸イオンなどの陰イオンが入ることができる。セメントペースト中では、このような置換がかなり起こっているため、AFt相とも呼ばれる。AFtはAl-Fe-triの略で、triは示性式の中に3molのCaSO₄が含まれていることを表す。モノサルフェートは[Ca₂Al(OH)₆]₂(SO₄)·6H₂Oであり、同様の理由からAFm相とも呼ばれる。

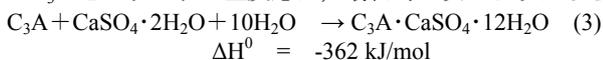
C₃Aの水和は、注水直後以下のような反応より、針状の結晶であるエトリンガイト（AFt）を生成する⁴⁾。



上式の反応が進行して、セッコウがなくなると、次式によりモノサルフェート(AFm)を生成する。

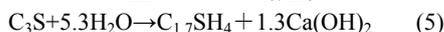
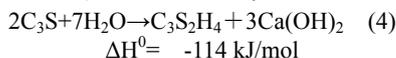


C_3A とセッコウの全反応は、最終的に次のようになる。

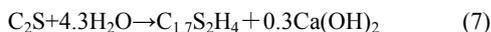
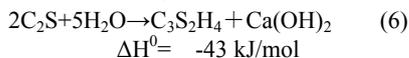


C_4AF の反応は C_3A と類似しているが、反応速度は、 C_3A と比較して小さい。また、エトリンガイトには Fe を固溶し、しかも水酸化鉄や CaO と Fe_2O_3 よりなるゲル状物質が生成する。

エーライトの水和は、(4)式のような反応式で進行し、生成物は水酸化カルシウムとケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)である。C-S-Hの化学組成は一定ではなく、水和の進行とともにC-S-HのCa/Si比が低下する傾向を示す。最終的な水和物として、 $C_3S_2H_4$ は代表的な組成の一つである。なお、(5)式に示す反応により、Ca/Siが少し高いC-S-Hの生成を考えた方が適切ではないかとする意見も多いが、熱力学的なデータは得られていない。



ビーライトの水和反応はエーライトに良く似ており、(6)式のような反応が生じるが、エーライトの場合に比べて、水酸化カルシウムの生成量は少なく、反応も非常に遅く発熱量も小さい。また、エーライトの場合と同様、(7)式の反応も提案されているが、エーライトと同様に熱力学的なデータが得られていない。



以上のようにセメント構成化合物の水和反応は、発熱量の大きな発熱反応であり、水和過程の解析に熱量測定が利用し易い。

4. セメントの水和反応速度

セメントの水和をコンダクションカロリメータで測定すると Fig.2 のようになる。セメントの水和に伴う水和発熱量は水和反応率とは必ずしも対応していないが、水和反応速度とほぼ同様な傾向を示す¹⁾。セメントの水和反応速度は、Fig.2のように時間とともに変化し、第I期の注水直後の急激な反応の後、第II期の誘導期あるいは潜伏期が存在し、その後、第III期の急激な反応が生じる加速期および第IV期の減速期になり、さらに反応がゆっくり進行する第V期に入る。第V期に入るのが、注水後24時間程度である。注水直後の反応は、 C_3A の水和によるエトリンガイトの生

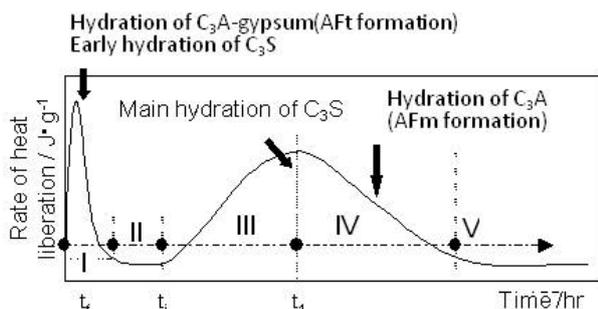


Fig.2 Rate of heat liberation for cement hydration.

成とエーライトの注水直後の水和反応である。誘導期があることとで、その間に打ち込みをすることができ、ポルトランドセメントが優れた成形性を発揮する上で重要な役割を演じている。間隙相である C_3A や C_4AF の水和の制御には、セッコウが重要である。セッコウ存在下の C_3A の水和反応速度も Fig.2 のように表すことができ、注水直後ではエトリンガイトが生成し、IV期ではモノサルフェート(AFm)が生成する。なお、誘導期の長さはセッコウ添加量により影響を受ける。セッコウが添加されていないと、注水とともに水和が急激に進行し、急速にこぼりを生じる。セッコウが添加されていると反応は抑制されエトリンガイトを生成する。材齢1日程度までに、急激な反応は終了する。この第III期の加速期の反応は主にエーライトの水和反応であり、また、第III期終了時から第IV期の前半には C_3A の水和も再び活発になりエトリンガイトと C_3A の反応によりモノサルフェートが生成する。日本のポルトランドセメントでは、これらのエーライトと C_3A の反応に伴う水和発熱速度曲線は一つのピークとなる場合が多い。

5. 熱量計の利用

5.1 コンダクションカロリメータ

廃棄物利用の拡大やセメントの流通が広範囲におよび、基本的な問題も生じている。一例として、日本にはないが、米国では副産する C_3A を含むような石炭火力発電所の産業廃棄物であるフライアッシュ(クラスC)などを利用するとセッコウの不足による偽凝結が生じ、その後のエーライトの反応が抑制され強度を発現しない場合が報告されている⁵⁾。この現象の解明にはコンダクションカロリメータが役立っている。何も混和しないセメントは10時間後程度にセメントの主要な水和反応が生じ硬化する。しかし、クラスCのフライアッシュ(C_3A を含む)を混和し、リグニン系のAE減水剤を添加した場合に、エーライトの反応は進行せず、硬化不良を起こしている。しかし、これにセッコウを添加すると遅延はするもののセメントの水和反応は生じ、硬化するようになる。すなわち、 C_3A を含むクラスCのフライアッシュの混和により、 C_3A 量が増加し、セッコウ添加量が最適ではなかったことが明らかになっている。各種の高度な分析手法を用いても明らかにされていない原因が、熱量計による水和発熱速度の測定から解明されている。

一般に廃棄物の化学組成は Al_2O_3 がポルトランドセメントに比べて大きな値を示す。現在の廃棄物使用量がセメント1t当たり約470kg(混合材も含めて)程度であるが、さらに廃棄物使用量が增大すると、 C_3A 量が増加するなどセメントの組成が変化する可能性が高い⁶⁾。また、各工場や時期により、廃棄物の種類や使用量も変化するので C_3A 量が増加する可能性が高い。セッコウ不足による異常凝結のような問題は一般のポルトランドセメントでも生じる可能性が高い。セメントはJISの品質の範囲では管理されたものが出荷されるが、このような問題に関する品質管理・検査項目はない。従って、コンダクションカロリメータによるセメント水和反応速度の測定は、簡便でもあることから日常管理としても適していると思われる。

Fig.2のセメント中のエーライトの反応の発熱速度が最大となる時間 t_1 で、セメントの水和反応が促進しているかあるいは遅延しているなどの判定ができる。また、発熱量を測定することで、セメントの強度発現性の推定も可能である。一般に他の分野と同様に双子型のコンダクションカロリメータも利用されるが、一度に3~6点程度の試料を測定が可能な多点式としている場合が多い²⁾。

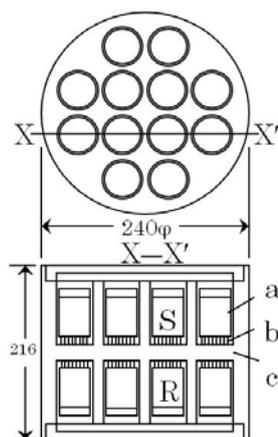


Fig.3 Schematic illustration of multi-channel twin type of calorimeter. [sample cell holder (S: Sample, R: Reference), b: Thermomodule, C: Heat sink]

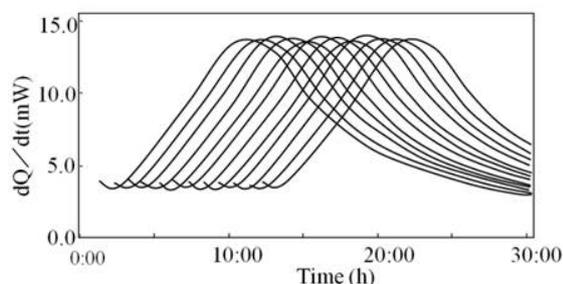


Fig.4 Rate of heat liberation curves of alite.

Fig.3 は、標準セルと測定セルが対になっているサンドイッチ型コンダクションカロリメータであり、これは同時に数個の試料をセットしなければならない多点式コンダクションカロリメータに比べて、ある時間ごとに別の試料をセットして測定が可能である。⁷⁾ Fig.4 はこの熱量計により測定した合成したエーライト（ポルトランドセメントの主要構成化合物であり、 Ca_3SiO_5 固溶体）の水和に伴う発熱速度曲線である。一時間ごとに試料をセットして測定している。この 12 個の測定結果として、24 時間後の発熱量の平均値は 176.3J/g で標準偏差 3.3J/g 、 T_1 の平均は $10.2(\text{h})$ で標準偏差は $0.08(\text{h})$ となっており、測定精度はセメントの水和解析には十分である。また、最近では、セメントの品質管理を目的として、サーモモジュールのベルチェ効果による温度制御を利用し、恒温槽を不要とした簡易型のコンダクションカロリメータも開発されている。⁸⁾ なお、通常、このような熱量計の測定においては、恒温室で試料を練混ぜた後、装置にセットするため、注水後 1 時間程度までの発熱量は測定せず、1 時間後 (Fig.2 の t_1) からの熱量を測定するケースが多い。これがエーライトの主反応に相当し、凝結や強度発現に関連するデータとなる。

注水後一時間程度までの水和反応は主に C_3A とセッコウによるものである。この初期水和は、セメント・コンクリートのフレッシュな状態での流動性の経時変化に影響を与える。水和物の生成による比表面積の増加や分散剤などが生成する水和物に取り込まれることにより、分散性能を保持することができなくなる。この初期水和の測定は、試料をセットし、恒温になった後、機械的な操作により、装置内部で練混ぜが十分に行われる必要がある。通常使用される水と粉体の比率は質量で $0.3\sim 0.5$ 程度であり、この条件での練混ぜが十分に行われる必要がある。初期水和を、より

現実に近い条件で検討するため攪拌機構をプリーとベルトからギアとチェーン方式に変更し、さらに Fig.5 のように攪拌子をプロペラタイプから固定式の鋤型に変更している⁹⁾。Fig.6 は測定結果の一例であり、普通ポルトランドセメント (OPC) と市原市や多摩地区で製造されている一般焼却灰を原料に使用しているエコセメント (EC) の結果である。EC は C_3A 含有量が 13.7% と OPC (C_3A 量 8.8%) に比べて大きく、注水直後の水和熱も大きな値を示している。この初期水和の程度が高性能 AE 減水剤 (分散剤) の使用量の変化や流動性の経時変化と関連する。また、60 分程度までのコンダクションカロリメータによる熱量測定はセメント中の C_3A 量の管理にも使用できる。エコセメントは特殊なセメントであるが、汎用の普通ポルトランドセメントにおいても廃棄物使用量を増大させることは循環型社会の構築のためにも必要であり、廃棄物使用量の増減により C_3A 量の変動する可能性もあり、この初期水和と反応熱の測定は、それを的確に把握することができる。



Fig.5 Mixing system of conduction calorimeter.

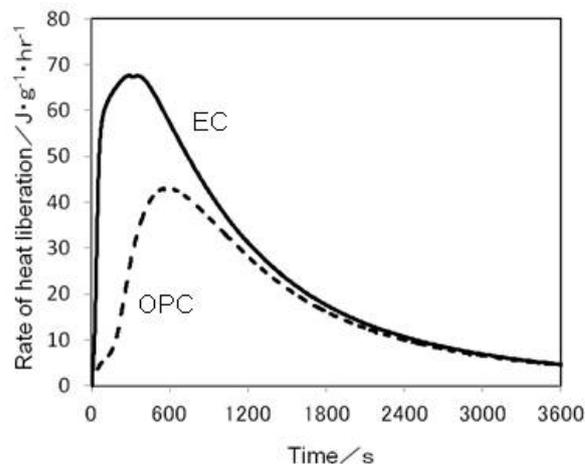


Fig.6 The heat generated in the first 60 minutes of cement hydration.

この他にコンダクションカロリメータは、各種添加剤による反応促進や反応遅延のメカニズムの解明や、特に最近では、レディーミクストコンクリート工場のリサイクルシステムに利用される遅延剤の作用機構の解明にも貢献している¹⁰⁾。レディーミクストコンクリート工場スラッジ水に、このような遅延剤を添加するとスラッジ水中のセメントの水和を停止することができ、未反応セメントとして再利用でき、新しいコンクリートの性状にも悪影響を与えない。コンダクションカロリメータにより水和速度を測定することにより、最適な遅延剤の添加量やスラッジ水の新しい配 (調) 合での利用量など簡便に決定することができる。

5.2 反応速度測定装置

コンダクションカロリメータで得られる熱量測定の数値と練混ぜ直後のペーストの流動性との関連については不明瞭な点も多い。これは、注水直後のごく初期の急激な反応の情報が得られていないことによる。日本では、ほとん

どのコンクリートにおいて、AE 減水剤や高性能 AE 減水剤（分散剤）を必ず使用する。C₃A の増加により、初期の水和生成物による比表面積の増加や水和物中への分散剤の取り込みが生じ、高性能 AE 減水剤（分散剤）が有効に機能しなくなるため、流動性が低下する。これは注水直後の反応が非常に重要な役割を演じている。

コンダクションカロリメータで用いているサーモジュールでは時定数が大きいので、注水直後 10 分程度までの急激に生じる反応の情報が分離できていない。恒温壁熱量計は、注水直後の非常に速い反応の情報を的確に捉えることができるが、実用的な水とセメントの比率に比べて 10 倍程度水量の多い系での測定しかできない。そこで Fig.7 に示すような攪拌子、ヒートシンクや恒温槽など他の部分はコンダクションカロリメータと同様にし、検出素子を熱電対とする装置を試作した。この熱量測定は定量的な熱量の評価は難しいが、注水直後の反応の傾向を捕らえることができる。¹¹⁾

Fig.8 に最大発熱速度の値と見掛けの粘度（流動性）との関係を示した。水粉体比 0.32 でポリカルボン酸系と総称されているポリエチレンオキシドをグラフト鎖とする高分子系分散剤を添加して練混ぜたペーストの見かけ粘度を応力制御型粘度計により測定している。C₃A 量が 9%程度のもので、現在使用されている普通ポルトランドセメントであり、C₃A を 12%程度としたセメントでは、廃棄物の使用量の増加を想定している。このような組成の変更により、廃棄物量は 1.3 倍程度に増加できる。⁶⁾ C₃A 量を増大させ、最大発熱量が大きくなるとペーストの見かけ粘度は増加し、流動性が低下している。見掛け粘度と最大発熱速度はほぼ



Fig.7 Measuring equipment for the hydration rate.

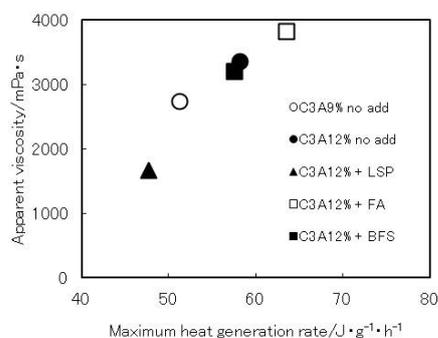


Fig. 8 Relationship between the maximum rate of heat liberation of paste and the apparent viscosity of paste (with 0.048% superplasticizer).

直線的な関係を示しており、注水直後の水和反応が活発であるほど見掛け粘度は大きな値を示し、流動性が低下している。C₃A12%のセメントの 10mass%を石灰石微粉末 (LSP)、フライアッシュ (FA) あるいは高炉スラグ微粉末 (BFS) で置換したのも併せて示した。C₃A が 9%から 12%に増加すると注水直後の水和反応が活発となり流動性は低下するが、C₃A12%としても、石灰石微粉末でセメントの一部を置換すると最大発熱速度は低下し、流動性が著しく改善されている。¹¹⁾ これは LSP からの CO₃²⁻の供給により、注水直後の C₃A の水和反応が抑制されるためと理解される。

なお、最大発熱速度は基準熱により発熱速度に換算してあるが、単位は測定値そのまま mV として表記した方が適切かもしれない。

5.3 断熱熱量計と断熱温度上昇測定装置

セメントの初期水和に伴う水和熱によりコンクリートの温度は上昇する。マシブな構造物や高強度コンクリートなどの単位セメント量の多いコンクリートでは、この温度上昇が問題となる。コンクリート内部の温度が水和熱により上昇し、外部は外気温により冷却されるので内外に温度差が生じ、表面に引張力が作用し、ひび割れが発生する。この初期欠陥である温度ひび割れの防止は、コンクリートの耐久性を向上させるための重要な課題である。マシブなコンクリート構造物では、温度上昇時においてセメントの水和反応は、より加速される。コンダクションカロリメータのように一定温度でのセメントの水和反応とは、大きく異なる傾向を示す。このためコンクリートの断熱条件化での温度上昇の値が必要となり、一般には、材料開発のために断熱熱量計が利用され、実際の工事のためのデータ提供には断熱温度上昇装置が実用されている。²⁾ この温度上昇量と温度上昇速度の値を用いて FEM 解析などにより構造物の温度ひび割れの有無を評価している。選定したセメントでひび割れが生じる可能性の高い場合には、発熱量の少ないセメントに種類を変更するなどの対応がとられている。

断熱熱量計は、デュワー瓶を用いて、擬似的な断熱状態を確保し、さらに電氣的な制御により、内部の温度上昇に伴い、外部の温度を上昇させ、完全な断熱状態とすることを可能としたものである。²⁾ 検出素子は銅-コンスタンタンの熱電対が用いられ、φ10×20cm 程度の試料容器を用いている。従来利用されてきた断熱温度上昇測定装置は、骨材サイズが大きなダムコンクリートなどを中心に開発されたもので、試料容器がφ30×30～φ60×60cm と大きい。断熱熱量計では、サンプル量は約 500 mL 程度であり、材料開発用に適しており、品質管理用としても使用可能である。

なお、ポルトランドセメントの JIS R 5210 では、中庸熱と低熱ポルトランドセメントに水和熱の規定がある。これは一定温度で水和させ硬化したセメントの硝酸—フッ化アンモニウム溶液への溶解熱を測定する方法である。^{12,13)} しかし、実際のマスコンクリートでは、反応に伴う温度上昇とともに反応も加速されるため、一定温度で反応させた硬化体の溶解熱から求める水和熱では、実用的にはほとんど役に立たない。温度応力によるひび割れ解析には、断熱熱量計や断熱温度上昇測定装置を用いた断熱温度上昇特性でないと意味がない。JIS に水和熱の規定はないが、JIS の測定法で水和熱の低い高炉セメントで、断熱温度上昇量が大きく、温度ひび割れなどの問題も生じている場合もある。

建設技術者の中には大きな試料容器でないと信頼できるデータが得られないとか、ダムコンクリートのように 180mm 程度の骨材を使用するものもあり、大きな試料容器での測定も必要となっている。断熱熱量計の一種ではあるが、試料量が多いので、断熱熱量計のようにデュワー瓶を

用いることができないので、大型のための工夫がなされている。¹⁴⁾ 温度応力の解析には、コンクリートでのデータが要求されるために、最低でも3~6L、骨材サイズの大きなダムコンクリートで50Lのものもある。いずれも材料メーカなどが品質管理などとして簡便に行える試験方法とは言い難い。簡便に断熱温度上昇量の測定が可能な試験方法が提案できれば、あまり有用でないJISに規定されている試験方法ではなく、実用的に有用な品質管理が可能となる。

Fig.9 は品質管理を目的に開発したフィルムケースを試料容器とした断熱温度上昇測定装置である。¹⁵⁾ 原理は断熱熱量計と同様であるが、この大きさのデュワー瓶がないため、断熱材としてポリウレタンを用いている。**Fig.10** はアルミニウムブロックに電気抵抗体を巻き、一定電力を供給した際の温度上昇曲線である。供給熱量により温度上昇量が直線的に増加している。なお、デュワー瓶を使用していないためと思われるが、わずかに長期での温度低下が観察される。本装置ではニュートンの冷却式により補正して断熱温

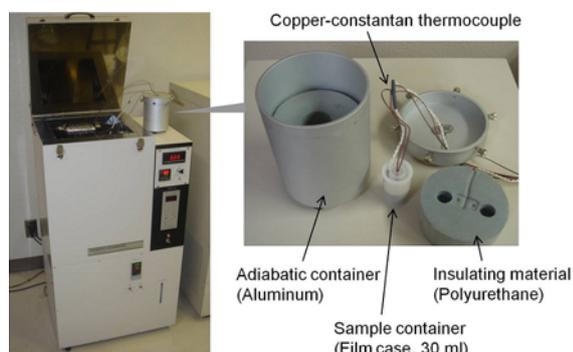


Fig.9 Prototype adiabatic calorimeter.

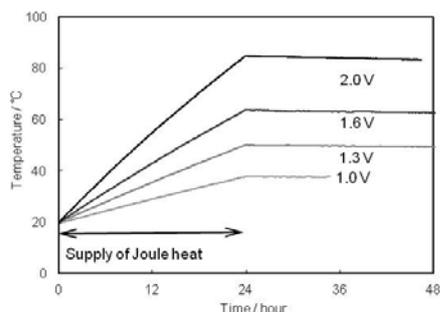


Fig.10 Temperature change of aluminum block.

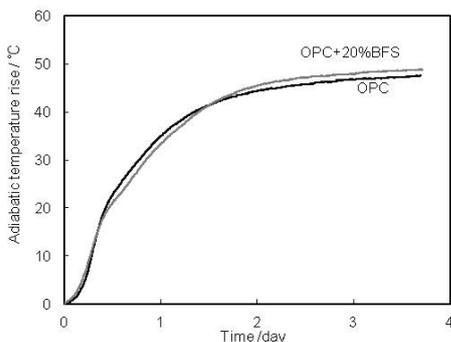


Fig.11 Adiabatic temperature rise of mortar.

度上昇量としている。また、試料容器内で、実際のマスコンクリートと同様な温度履歴によるセメントの水和反応を生じさせる必要があるため、砂とセメントの比率を変化させたモルタルで測定することにより調整している。通常の断熱熱量計や断熱温度上昇装置で測定した値をもとに、普通の強度のコンクリートを対象にする場合は砂とセメントの比率を質量で1.0:3.0程度に、高強度のコンクリート対象とする場合には、砂とセメントの比率を1.0:2.0程度とすることを提案している。**Fig.11** は普通ポルトランドセメントとその20%を高炉スラグ微粉末(BFS)で置換したセメントの断熱温度上昇速度曲線である。BFSの反応は、セメントより温度依存性があり、一定温度での発熱量は小さいが、温度上昇により反応は加速されるため最終的な温度上昇量が大きな値となっている。また、この装置での測定値は、試料と容器の熱容量の影響を考慮することで通常の大きさの容器を用いた装置の測定結果と良い一致を示しており、品質管理には十分利用できると考えている。¹⁶⁾

5.4 熱量測定の実験システムとセメントの初期性能

筆者らは、今まで述べた熱量計を用いた熱量測定の実験システムによりセメント性能の検査が可能と考えている。廃棄物を原料として利用するようになると定期的な試験成績表による検査ではなく、現在使用しているセメントの性能を的確に判断することが必要となる。**Table 1** は、セメントの初期性能とどの時点での水和に伴う熱量測定が関係しているかとその測定に必要な装置を示した。反応速度測定装置による注水直後から10分程度までの発熱速度の測定は、ペーストの練混ぜ直後の流動性と関連する。また、コンダクションカロリメータによる注水後1時間までの水和発熱量は流動性の経時変化やセメント中のC₃A量を、また、72時間程度までの水和反応による発熱量の測定は、凝結特性や初期の強度発現性についての情報を得ることが可能である。また、3日~7日程度までの断熱温度上昇量の測定は、温度ひび割れに関連する重要な情報を提供する。このような熱量測定を統合的に行うことでセメントの初期性能の情報を的確に得ることができると考えており、現在、このシステムの検証試験を継続している。なお、長期の耐久性についての試験は別途必要である。

Table 1 Total system of calorimetry for the performance of cement.

Performance of cement at early age	Measurement items	Calorimetry
Fluidity	Hydration (~10 min.)	Measuring equipment for the hydration rate
Retention of fluidity	Hydration (~60min.)	Conduction calorimeter
Development of strength	Hydration (24~72h)	Multi point type of conduction calorimeter Multi-channel (Sandwich) type twin type of calorimeter
Temperature rise	Hydration (3~7days)	Adiabatic calorimeter measuring equipment of temperature rise

6. おわりに

セメント製造における産業副産物の原燃料への利用量の増大とそれに伴う組成の変更や性能の確保，化学分析などにおける熟練技術者の不足 海外への展開などによる要求性能の変化などに的確に対応するために，より簡便で高度な品質管理・検査システムの構築が重要である。熱量測定は，複雑で不均一なセメントに関しての総合的な情報を簡便に得ることができる優れた分析方法である。材料開発やユーザーへのテクニカルサービスの一環としてのデータ提供などでは熱量測定は有効に利用されている。しかし，品質管理や検査システムへの利用は，まだ，ほとんど進んでいない。今後，熱量測定を統合することでより重要な情報が簡便に得られるようにして行くことが必要と考えている。

謝 辞

研究にご協力いただきました宇部興産(株)丸屋英二氏並びに装置の試作にご協力いただきました東京理工(株)萩原清市氏と佐藤博氏に感謝致します。

文 献

- 1) 坂井悦郎, *J. Soc. Inorganic Materials, Japan*, **14**, 459-463 (2007).
- 2) 萩原清市, 「各種熱量計の開発と材料研究への応用」, (株)東京理工熱測定センター (2002).
- 3) 大門正機, 坂井悦郎編, 「社会環境マテリアル」 (第3章, 第4章), 技術書院 (2009).
- 4) 無機マテリアル学会編, 「セメント・セッコウ・石灰ハンドブック」(3.4), 技報堂出版 (1995).
- 5) 日本コンクリート工学協会編, 「セメント系材料・骨材研究委員会報告」 (2005).
- 6) 丸屋英二, 「廃棄物使用量増大と CO₂ 削減の両立を目指したセメントの材料設計」, 東京工業大学博士論文 (2008).
- 7) 萩原清市, 坂井悦郎, 井元晴丈, 堤健児, 浅賀喜与志, *Netsu Sokutei* **27**, 226-230 (2000).
- 8) 佐藤博, 坂井悦郎, 飯田真吾, 萩原清市, *Netsu Sokutei* **38**, 83-85 (2011).
- 9) E. Sakai, K. Aizawa, A. Nakamura, H. Kato, and M. Daimon, *Prco.2nd. Int'l Symp.Ultra High Performance Concrete*, 85-92 (2008).
- 10) 宋榮鎮, 坂井悦郎, 竹内徹, 大門正機, *Cement Sci. and Concrete Tec.* **62**, 530-537 (2008).
- 11) 一瀬龍太郎, 坂井悦郎, 大門正機, 丸屋英二, *Cement Sci. and Concrete Tec.* **62**, 8-13 (2008).
- 12) JIS R 5201.
- 13) JIS R 5203.
- 14) 萩原清市, 坂井悦郎, 佐藤博, 浅賀喜与志 *Netsu Sokutei* **23**, 21-26 (2009).
- 15) 丸屋英二, 坂井悦郎, 萩原清市, 大門正機, *材料* **56**, 1076-1080 (2007).
- 16) E. Maruya, E. Sakai, S. Hagiwara, and M. Daimon, *J.Adv. Concrete Tec.* **7**, 367-373 (2009).