技術ノート

セメントの接触水和反応速度測定装置の開発

新 大軌 ª, 佐藤 博^b, 坂井 悦郎 ^a, 飯田 真吾^b ^a東京工業大学大学院 理工学研究科 ^b株式会社 東京理工

(受取日:2012年6月1日,受理日:2012年9月21日)

Development of Measuring Apparatus for Reaction Rate of Contact Hydration of Cement

Daiki Atarashi^a, Hiroshi Sato^b, Etsuo Sakai^a, Shingo Iida^b ^aDept. of Mech. Sci. and Eng., Tokyo Institute of Technology ^b Tokyo Riko Co., LTD.

(Received June 1, 2012; Accepted Sep. 21, 2012)

A new apparatus, an improved reaction calorimeter was designed and constructed to determine the reaction rate of contact hydration of cement in a short time. The calorimeter consists of twin cells with comb-like agitators in them: a sample cell, wherein hydration reaction takes place, filled with cement and water and a reference cell filled with a reference material. A thermocouple probe is attached at the center of each cell to detect the temperature difference between the cells. The differential output from the thermocouples acts as feedback signal to control the input to an electric heater in the reference cell to compensate the temperature difference between the cells.

Input power to the heater in the reference cell agreed with the calibration heat supplied in the sample cell within 3%. The heat rate curve obtained for contact hydration of Portland cement coincided with that determined by the time differentiation of a reaction thermogram which was obtained using an isoperibol calorimeter and corrected by Newton's law of cooling.

Keywords: apparatus for reaction rate, reaction heat rate curve, contact hydration of cement, Portland cement

新 大軌 佐藤 博 Daiki Atarashi Hiroshi Sato E-mail: datarashi@ceram.titech.ac.jp 坂井 悦郎 飯田 真吾 Etsuo Sakai Shingo Iida E-mail: esakai@ceram.titech.ac.jp

1. はじめに

近年セメントの分野では、研究や品質管理に接触水和 反応(水とセメントを混ぜ合せた直後に発生する反応)に 伴う発熱速度解析の必要性が高まっている。従来は、その 測定を恒温壁熱量計や伝導熱量計で代用してきた。しかし, 恒温壁熱量計は速い反応速度の測定に適するものの, セ メント分野の測定条件である実用的水・セメント比(W/C) の測定には適さず,伝導熱量計は実用的水・セメント比に 適するものの速い反応速度の測定には適さない。¹⁾ 従来の セメントの接触水和反応速度測定は伝導熱量計の熱量検 出体であるサーモモジュールを熱電対に置き換えて半断 熱熱量計として用い行われてきた。²⁾この方法は、セメン

E-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp

E-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp

トの反応による温度上昇曲線をニュートンの冷却の法則 に従い補正した上で時間による微分を行い、速度を求め る方法であるため、解析に煩わしさが伴っていた。したが って、直接反応速度の測定が可能な装置の開発が切望さ れていた。

セメントの接触水和反応速度の測定を満足する条件と して、① 直接速い反応速度と熱量の測定が可能であるこ と、② 水・セメント比(W/C)が 0.3 から1 程度の測定が 可能であること、③ 短時間で完璧の練り合わせが可能で あること、④ 硬化しても問題が発生しない試料容器であ ることがあげられる。②~④についてはすでに開発済みの セメント水和熱測定機構³⁾で要求を満足している。①につ いては難度が高く現在まで実現できていなかったが、今 回①を満足すべく参照セル側で試料側と同じ熱変化を再 現する方式を採用し開発を行ったところ,良好な結果を 得たので報告する。

2. 装置の構造

Fig.1(A)に装置の構造図, Fig.1(B)に試料容器と熱電対接 合部が自動的に接触する図を示す。本装置は,反応温度検 出部に試料側と比較側を設けた双子型構造である。本体部 と電気計測部はそれぞれ独立していて,その間を各種ケ ーブルで接続された構造になっている。本体部の外観は角 型で,上部に反応温度検出部,下部に温度制御部を格納し ている。電気計測部の外観はボックス型で各種計器が格納 されている。

反応温度検出部の構造は、190φ×190 mmのアルミブロッ クの中心部より44 mm 左右に振り分けた位置に70φ mm の穴を掘り、底部に温度差検出用のT熱電対(銅-コンス タンタン)を試料側と比較側で差動検出方式に接続されて いる。セメント水和熱測定機構を挿入すると熱電対ホルダ ー(i)内部に取り付けられているスプリングの伸縮によ り、適当の強さで、試料容器(g)の底部の中心部に熱電対 接合部(h)が接触する方法とした。

測定機構は既に開発されているセメント水和熱測定機 構³⁾を用い試料容器(d)にセメントを入れる。その上に パッキングを取り付けた試料筒(c)を固定し,その中に 水を入れ,測定開始のスイッチ ON で,自動的にパッキン グが外れ,水が落下すると同時に撹拌機よりセメントと 水を練り混ぜる方式である。なお,撹拌子は開発済みであ る櫛型撹拌子³⁾を用いた。

温度制御は、電子加熱・冷却方式を用い温度調節器側で 10 ℃から 60 ℃の範囲を 0.1 ℃刻みで任意に選べる仕様 である。なお、具体的制御方式は以前報告した方式と同じ 方式である。⁴⁾



Fig.1 (A) main unit and (B) automatic contacting thermocouple to sample chamber. a: thermostatic block, b: setting rod for sample chamber c: sample tube, d:sample chamber, e: comb-like stirring bar, f: thermocouple case, g: thermal detector, h: holder for spring elasticity.

3. 実験

Fig.2 に計測システム図を示す。また測定は次のように 行う。試料側に発熱が生じた時,温度差による電圧信号を 高感度増幅器(最高感度入力 25 μV,出力 10 V,CA-25F,(株) 東京理工製)で増幅を行い,その出力信号を自動可変直流 電源に入力する。その電源の直流電圧を比較側の抵抗にフ ィードバックして,試料側・比較側の温度差が常時ゼロを 保つ時のフィードバック電圧を計測する。電圧計測はデー タレコーダーで行い,その値を USB メモリーに収録して コンピューターで反応速度の作図や熱量計算を行う方法 である。

実験1 S側にジュール熱を矩形的に供給した時に R側 でどのような熱変化曲線が得られるか測定を行った。 Fig.2の試料セル側(S)および参照セル側(R)の試料容 器内に熱媒体として流動パラフィンを 25 mL 入れ、その 中にマンガニン線 100 Ωを浸し、S側 R 側共に櫛型撹拌子 を用い 200 rpmの撹拌を行い、直流定電圧電源(Ps)から 電力1 W を5分間 S 側に供給し加熱した時に R 側にフィ ードバック供給された電圧を信号計測器(M)で計測した。

実験2 S側に供給したジュール熱とそれに対してR側 にフィードバック供給された電力との間の線形性を,供 給ジュール熱0~300Jの範囲で調べた。

実験 3 反応に見立てたジュール熱(時間変化率 0.04 W/min で 3 分間増加した後 -0.012 W/min で 10 分間減少す る)の測定を,繰り返し 3 回行い再現性の検討を行った。 なお実験2と3についても実験1と同様に試料セルに流動 パラフィン 25 mLを入れ,撹拌も同様に行った。

実験4 セメントと水との接触水和反応速度の測定が可能かどうかの検証を行った。4.00gの水に高性能AE減水剤(ポリカルボン酸系)を0.05g溶かした水溶液を試料筒(c)に入れ,試料容器にTable1の化学組成のセメント10gを入れて,測定開始と同時に水溶液を落下させ撹拌子回転数を200 rpmで測定を行った。



Fig.2 Block diagram of measuring system.

S: sample cell, R: reference cell, Ts: thermocouple(sample), Tr: thermo couple(reference), Amp: amplifier, Cp: variable voltage supply, M: volt meter, Ps: power supply

Table 1 Chemical constitution of cement used in this experiment.

composition	Ig. loss	${\rm SiO}_2$	AI_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O
mass %	0.64	22.14	5.16	2.84	65.03	1.01	1.79	0.23	0.39

4. 結果と考察

実験1 Fig.3 は S 側に 1 W を 5 分間, 矩形的電力供給 を行った時に, R 側で得られた熱変化速度曲線である。電 力供給 ON とほぼ同時に温度上昇によるオーバーシュー トが発生し, 振幅が減衰した後ほぼ一定の値が得られた。 オーバーシュートの原因は, 電力供給の場合 1 W を ON で 瞬時の立ち上がりに対し, 温度測定側の試料容器の熱伝 導や発熱体 (ヒーター) と温度検出体位置の距離による検 出遅れによるものと考えられる。したがって, 立ち下がり の場合も同じ現象が発生していると考えられるが, 用い た電源が 0~48 V で, (-側) がカットオフのため記録さ れなかったものと考えられる。なお,時定数は約 8 sec で あった。したがって, この時定数よりも速い速度の追跡は 不可能であるが, 振幅が減衰した後であれば速度追跡が可 能である結果を得た。



Fig.3 Response of the feedback power in the reference cell to a fixed power supplied in the sample cell.

実験 2 Fig.4 は、入力熱量に対しフィートバックされた熱量の直線性を測定したものである。入力は 300 秒間行い、後半100 秒間のフィードバック熱量の平均値を採用した。結果は試料側に供給した熱量に対し,比較側にフィードバックされた熱量に良好な直線性が得られた。但し、供給熱量値に対しフィードバック熱量値が全て約 3 %小さい結果が得られた。このことは S 側のヒーターにより発生した熱量の約 3 %が無効熱量として拡散されたためと考えられる。したがって、より正確な熱量測定値を求める場合は装置定数として補正を行うか、試料容器周辺の断熱を考慮する必要があると考えられる。また、参照セルの物質の熱容量と熱伝導性は試料と近いほど精度が高いが、通常の工業分析では必要精度を満たせば使いやすさが優先される。必要精度が高い場合は参照物質にセメントを含まない骨材と水にすることが考えられる。





実験 3 Fig.5 は、反応に見立てたジュール熱を連続供給した時の再現性の結果を検討した図である。3回繰り返し測定を行った曲線を重ね画きした。min オーダーの熱変化速度では大変良い再現性が得られた。

実験4 セメントと水との反応についての測定結果を Fig.6 に示す。今回の測定を行った曲線は、初期のオーバ ーシュート現象が発生している部分を平均化したもので あり、平均化処理は振動の半周期分位相をずらした値で 平均をとり、従来の測定結果と比較し易くした。実際の計 測曲線は1回のオーバーシュート現象が計測されている 理由として、セメントと水との接触水和反応速度の最早 期反応速度が装置の時定数よりも遥かに速いためと考え られる。したがって、測定で得られた初期の反応速度は実 際の反応速度と若干異なった速度であり、その後の速度 は正確に計測されているため全体の反応速度はほぼ満足 できる結果が得られた。また従来の装置を用いて測定を行 いニュートンの冷却の法則で補正し,得られた断熱曲線 を微分した反応速度曲線と平均化処理後のデータを比較 してピーク出現時間(偏差3s)で良い一致が見られた。



Fig.5 Repeatability of the response of the feedback power to a simulated heat-of-reaction supplied electrically in the sample cell.



Fig.6 A time resolved heat-of-reaction curve of the hydration of cement obtained by our new calorimeter.

以上の実験とその結果から、従来の測定方法のようなニ ュートンの冷却の法則での補正や、その曲線を微分して 反応速度を求める煩わしさが解消されて反応速度の直接 測定が可能になった。なお、本装置の開発によりセメント の接触水和反応速度の測定にとどまらず、従来から要望 されていた各種化学反応速度測定にも有効な測定手法と 考えられる。

謝 辞

本装置の開発に当たり、ご指導ご助言を頂きました東 京電機大学理工学部の小川英生教授に感謝いたします。ま た、開発計画から実験まで終始協力を戴いた(株)東京理 工の萩原清市氏に敬意を表します。

文 献

- 萩原清市,各種熱量計の開発と材料研究への応用,東 京理工 (2001).
- 2) 丸屋英二, 一瀬太郎, 坂井悦郎, セメント・コンクリ ート論文集, No.64, 54-59 (2010).
- 3) 坂井悦郎, Netsu Sokutei 39(1), 15-21 (2012).
- 4) 佐藤 博, 坂井悦郎, 飯田真吾, 萩原清市, Netsu Sokutei 38 (3), 83-85 (2011).