

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560562

研究課題名(和文)新規汎用型伝導熱量計の開発と熱量測定統合化によるセメント性能検査システム

研究課題名(英文)Development of new calorimeters and the inspection method of cement performance by using of integrated calorimetric methods

研究代表者

坂井 悦郎 (Sakai, Etsuo)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90126277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：セメント産業において廃棄物や副産物の原・燃料へ利用が進んでおり、持続可能な社会の構築のために非常に役立っている。しかし、健全な社会資本を構築するためのセメントの品質を確保することは、最も重要なことである。本研究では、各種の熱量計を開発し、それらの組み合わせによりセメントの初期性能を把握する品質管理・検査システムを構築した。セメントの初期性能としては、流動性、凝結特性、断熱温度上昇特性および初期強度発現性と熱測定とを関連させ、それぞれ独自の熱測定を提案した。さらに検査システムの適用事例としてスラッジのリサイクル、フッ化物の流動性への影響、セメントの性能予測への利用などについてまとめた。

研究成果の概要(英文)：By-products are widely used in cement production. This is very useful for the establishment of a sustainable society. But the construction of high durability concrete structure is very important issue of cement industry. Various type of calorimetric methods have been developed in this study and the systematic quality inspection method of cement has been established by combination of these method. The performance of cement at early stage such as fluidity, setting properties, adiabatic temperature rise and the early strength can be estimated by using this method. The applications of this method have been investigated for the influence of fluoride ion on the fluidity of paste, recycling system of sludge and performance prediction of concrete at late stage.

研究分野：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート 熱量測定 水和 セメント 性能検査 スラッジ水

1. 研究開始当初の背景

セメント産業において廃棄物や副産物の原・燃料へ利用が進んでおり、最終処分場の延命や持続可能な社会の構築のために非常に役立っている。しかし、健全な社会資本を構築するためのセメントの品質を確保することは、最も重要なことである。廃棄物使用に伴い、また、より高度な各種の材料の使用により簡便な品質管理・検査手法の確立が望まれる。また、海外への建設会社の仕事の展開も検討されているが、セメント品質の変動への対応に苦慮している。

2. 研究の目的

このような状況において、簡便なセメントの品質検査手法の開発が切望されている。本研究では、各種の熱量測定を利用することで体系的な品質検査システムの構築を目的としている。

3. 研究の方法

従来のコンダクションカロリメータの攪拌機構を改良した改良型コンダクションカロリメータ、反応速度測定装置、微量断熱熱量計およびサンドイッチ型コンダクションカロリメータを開発し、それらの利用による統合的なシステムの構築を目的とした。セメント製造では化学組成などの従来の品質管理に加えて、粉末X線回折リートベルト法と高速検出器などの開発により構成化合物の定量法なども進歩している。しかし、これらの方法は、使用者が簡便に利用できるような分析手法ではないし、コンクリートの製造現場などで使用できるものでもない。不均質で、多くの固溶体や非結晶が存在し、また、微量成分を含有するセメントのよう

な材料では、総合的な知見を得る必要もあり、水和反応が正常かどうかを把握することが重要と考えている。確かに、構成化合物が明確に分かれれば、アルミネート相が多いことなどは明らかになり、それにより初期に生成する水和物が増大し、化学混和剤の効果が低下することなどは推定できる。しかし、アルカリなどの微量成分などにより、アルミネート相の水和がどの程度の影響を受けるかなどは、構成化合物の組成が明らかになったとしても知り得ることは難しい。また、明日使用したいセメントがどのような性能を有しているかを知りたい場合に、使用者が簡便にリートベルト法など装置も含めて使用できるものでもない。筆者らはこれらへの対応として、水和反応を直接測定する方法が有用と考えている。

4. 研究成果

熱量測定によるセメントの性能検査の概念を図-1に示す。また、表-1に示す各種の熱量計を開発した。これらの熱測定装置の組み合わせにより、より簡便な性能検査システムの構築が可能であると考えている。材齢 72 時間程度までの初期性能の確認ができていれば、従来のセメントと同様な性能を有しているかどうかの判断は可能と考えている。なお、10 時間程度の熱量測定と水和反応モデルを組合せることで、24 時間程度の熱量を推定する手法も既に確立しており、さらに精度を上げることで、翌日使用しようとするセメントの性能の検査が使用するまでに可能になると考えている。

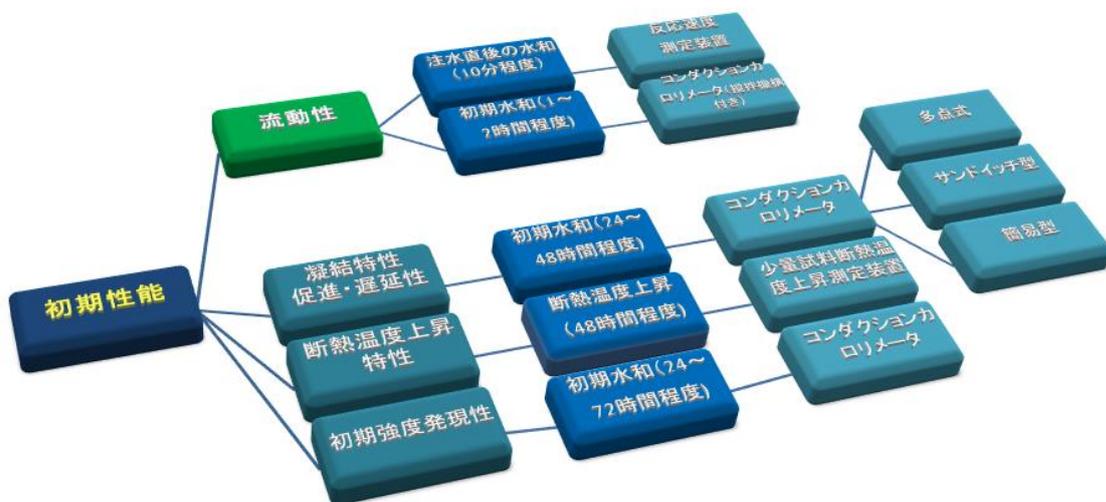
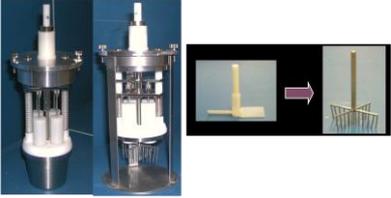
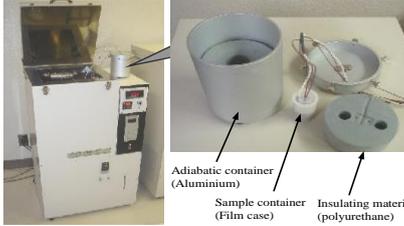
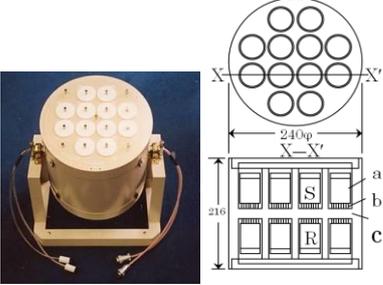


図-1 提案した熱量測定の統合化によるセメントの検査システム

表-1 各種熱量測定装置の特徴

測定装置	装置のイメージ	装置の特徴	知り得る可能性のあるセメントの情報
コンダクションカロリメータ(攪拌機構付き)		従来のコンダクションカロリメータの練混ぜ方法を改良	<ul style="list-style-type: none"> ・C₃A 量 (初期水和) ・流動性と関連 ・流動性の経時変化と関連
反応速度測定装置		検出素子をサーモモジュールから応答速度の速い熱電対に変更。	<ul style="list-style-type: none"> ・注水直後から10分程度の水和反応 ・流動性と関連
少量試料断熱温度上昇測定装置	 <p>Adiabatic container (Aluminium) Sample container (Film case) Insulating material (polyurethane)</p>	30ml 程度の少量試料での測定を可能。	<ul style="list-style-type: none"> ・断熱温度上昇特性
コンダクションカロリメータ(サンディッチ型)	 <p>S:Sample R:Reference a:Holder b:Thermomodule c:Heat sink</p>	一対の熱量計を独立に配置、12点の逐次測定が可能。	<ul style="list-style-type: none"> ・正常な水和反応 (異常反応) ・凝結特性 ・初期強度性状 ・一定温度での水和熱 (溶解熱法の代替)

注水直後の水和は、比表面積の変化と関連し、高性能減水剤などの添加量の増減すなわち、練り混ぜ直後の流動性と関連する。さらに1時間程度までの水和に伴う熱量は、比表面積の増減による流動性の経時変化と関連する。24時間から48時間程度の水和に伴う熱量や発熱速度の測定からは、凝結特性やセメントの水和に促進・遅延が生じているかどうかなどの判断ができ、さらに初期強度発現性の評価も可能と思われる。なお、24時間までの水和発熱量は、構成化合物中のエーライト量とも関連する。初期性能としては、温度ひび割れと関連する断熱温度上昇特性も必要であり、断熱温度上昇測定装置により、その特性を捕まえることができる。このように、熱量測定の統合化によりセメントの初期性能の検査は可能になると考えている。

今までに、検査システムを構築するために開発した装置の要点を表に示した。従来、コンダクションカロリメータが、この分野では広範に利用されてきた。しかし、注水後1時間程度における水和反応の測定は可能であるが、練混ぜがうまくいかない場合なども散見された。練混ぜ機構を改良することで、水セメント比0.4程度までの練混ぜが可能となり、データのばらつきも減少した。

また、検査としては多くの試料を逐次的に測定する方法も重要である。同時に多くの試料をセットする方法は、既に多点式コンダクションカロリメータとして実用されている。サンドイッチ型は、標準セルと測定セルとすべて対にしている。従って、表には12点式を示したが、例えば一時間おきに12点の試料をセットすることができる。水和反応速度の測定は、凝結特性や異常凝結や異常な遅延現象などを簡単に知ることができる。また、溶解熱法に変わるべき水和熱測定法としての検討も諸外国では進んでいる。なお、コンダクションカロリメータは精密化学機器として開発されたものであり、それを簡便にして、恒温槽を無くし、ペルチェ効果により直接ヒートシンクの温度を制御する簡易型も開発しており、卓上型で、スペースを必要とせず検査用に適している。

なお、注水直後の反応は、コンダクションカロリメータでは時定数が大きすぎ、解析することは難しい。反応速度測定装置は、従来のコンダクションカロリメータとは異なり、検出に熱電対を用いることと攪拌機構を改良することで、注水直後の10分程度までの非常に初期の水和における熱測定が可能となっている。

少量試料量の断熱温度上昇特定装置では、砂セメント質量比を2から3の範囲で変化させた30mL程度のモルタルにより、各種の強度レベルのコンクリートの断熱温度上昇特性の推定が可能である。従来の断熱温

度上昇測定装置と測定原理は同じであるが、容量30 mLのフィルムケースに対応した小型断熱容器を特徴としている。サンプル量が少ない場合、断熱制御感度が重要となるが、本装置は高感度の直流増幅器とツェナーダイオードを組み合わせた温度制御回路を使用し、差動制御で恒温槽を温度制御するとともに、槽内の循環水温度を制御することで、最高制御感度 5×10^{-3} °Cの断熱制御を行っている。試料の温度測定はT熱電対(クラス1)を使用し、断熱容器には、表面にアルマイト加工を施したアルミニウムを使用した。断熱材はポリウレタンを採用し、中心にフィルムケースが収まるように加工している。

以上のように基本的な検査システムを用いてさらに適用範囲の拡大を目指して、遅延剤を用いたスラッジ水の利用における熱量計の利用法を確立し、膨張材の表面処理による反応制御への熱量計の利用や鉍化剤としてフッ素系化合物を用いた場合の流動性への影響などへの熱量測定によるセメントの性能予測手法の適用性を明らかにし、本システムの適用範囲を拡大した。また、鉍物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係について検討し、水和発熱量から圧縮強度を予測する手法を提案し、熱量測定の有用性を明らかにした。なお、初期の水和発熱量から最終発熱量を予測する水和反応モデルについて、粒度分布を考慮したモデルに改良し、推定精度を向上させた。

以上のように本研究では、各種の熱量計を開発し、それらの組み合わせによりセメントの初期性能を把握する品質管理・検査システムを構築した。さらにそれらの適用事例についてまとめた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

(1)D.Atarashi, T.Kamio, Y.Aikawa, E.Sakai, Method for estimating quantity non-hydrated cement in a cement recycling system, J. Advanced Concrete Tech.,13(2015)44-49 (査読有り,10.3151/jact.13.44)

(2)依田侑也、相川豊、新大軌、坂井悦郎、鉍物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係、No.68 (2015) 118-125(査読有)

(3)松澤一輝、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎、フッ化カリウムを添加したセメントペーストにおける分散剤の作用機構、セメント・コンクリート論文集、No.68 (2015) 68-74(査読有)

(4)新大軌、神尾哲治、相川豊、坂井悦郎、グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルシステムにおける未反応セメント量の推定方法の確立、セメント・コンクリート論

文集、No.67(2014)46-51 (査読有)

(5)Y.Aikawa, D.Atarashi, T.Nakazawa, E.Sakai, Dependence of the hydration rate of Portland cement on particle size distribution, J. Ceram. Soc. Japan, 22(2014),810-826(査読有、10.2109/jcersj2.122.810)

(6)N.Siribudhaiwan, D.Atrash, M.Miyauchi, E.Sakai, Hydration of blended cement with high alite content, J.Ceram.Soc.Japan, 22(2014)1004-1009 (査読有, 10.2109/jcers2.122.1004)

(7)T.Higuchi, M.Eguchi, M.Morioka, E.Sakai, Hydration and properties of expansive additive treated high temperature carbonation, Cement and Concrete Res.,64,(2014)11-16(査読有, 10.1016/j.cemconres.2014.06.001)

(8)S.Miyazawa, T.Yokouro, E.Sakai, A.Yatagai, Properties of concrete high C3S cement with ground granulated blast-furnace slag, Construction and Building Materials,61(2014)90-96(査読有、10.1016/j.conbuildmat.2014.03.008)

(9)坂井悦郎、持続可能な社会と国土強靱化に向けたセメント系材料の開発、セラミックス、49(2014)267-282 (査読なし)

(10)松澤一輝、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎、分子構造の異なるポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンとフッ化物イオンの影響、セメント・コンクリート論文集、No.67(2014)59-64(査読有)

(11)新大軌、山田将人、宮内雅浩、坂井悦郎、グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルに関する基礎的研究、セメント・コンクリート論文集、No.66(2013)22-27(査読有)

(12)荻野正貴、新大軌、坂井悦郎、丸屋英二、高間隙相型セメントペーストの流動性と水和特性、セメント・コンクリート論文集、No.66(2013)22-27 (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

(1)坂井悦郎、低炭素化社会資本整備とセメント系材料、日本学術振興会第 76 委員会 70 周年行事講演会 (招待講演、東京 2014 年 11 月 7 日)

(2)Norrarat Siribudhaiwan, Daiki Atarashi, Masashi Shinsugi, Masahiro Miyauchi, Etsuo Sakai, Hydration and Microstructure of Blended Cement with High Alite Clinker, The 6th International Conference of Asian Concrete Federation (ACF 2014.Korea,9 月 22 日-23 日).

(3)依田侑也、相川豊、新大軌、坂井悦郎、セメントの初期水和発熱量と反応率および圧縮強度の関係性に関する検討、第 68 回セメント技術大会 (2014 年 5 月 13 日-15 日、東京)

(4)新大軌、大塚雄太、宮内雅浩、坂井悦郎、スラッジ水中のセメントの水和反応に及ぼす

化学混和剤の影響、第 68 回セメント技術大会 (2014 年 5 月 13 日-15 日、東京)

(5)二戸信和、鯉淵清、新大軌、坂井悦郎、C₃S 含有量の多いクリンカーの試焼成、第 68 回セメント技術大会 (2014 年 5 月 13 日-15 日、東京)

(6)大塚雄太、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎、セメントの初期水和反応を考慮した分散剤の作用機構、第 68 回セメント技術大会 (2014 年 5 月 13 日-15 日、東京)

(7)新大軌、新杉匡史、鯉淵清、坂井悦郎、高炉スラグ高含有セメントの水和反応に及ぼす高 C₃S セメントクリンカーの影響、第 68 回セメント技術大会 (2014 年 5 月 13 日-15 日、東京)

(8)Etsuo Sakai、Chemical admixtures in low-carbon cement and concrete system, Int'l Symposium of Cement and concrete (招待講演、中国 2013 年 9 月 22 日)

[図書] (計 3 件)

(1)第 7 版 化学便覧 応用化学編(分担) 12.7.1 セメント (2014) 707-711

(2)土木学会、日本が世界に誇るコンクリート技術 (分担) (2014) 134-137,146-149

(3)シーエムシー、微粒子分散・凝集ハンドブック (分担) (2014)131-140

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：
○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者
坂井悦郎 (Sakai,Etsuo)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号：90126277

(2)研究分担者
()
研究者番号：

(3)連携研究者
()
研究者番号：