

セメントの水和熱測定方法 (溶解熱方法)

Testing method for heat of hydration of cement

1. 適用範囲 この規格は、ポルトランドセメント、高炉セメント及びフライアッシュセメントの水和熱測定方法について規定する。

備考 この規格の引用規格を、次に示す。

JIS K 8405 酸化亜鉛（試薬）

JIS K 8541 硝酸（試薬）

JIS R 5201 セメントの物理試験方法

JIS Z 8401 数値の丸め方

JIS Z 8801 試験用ふるい

2. 試料 試料は、**JIS R 5201** の 4.（試料）の規定によって約 500g を採取する。

3. 装置及び器具

3.1 熱量計 熱量計の構造は、付図 1 のとおりとする。

(1) 真空瓶 真空瓶は、これに温水⁽¹⁾約 425ml を入れ、コルクの栓をし、30 分間静置した場合、温水の温度と室温との差 1℃について、毎分 0.001℃以上の温度降下があってはならない。

真空瓶は内側に、ポリエチレン、みつ（蜜）ろう、ふっ素樹脂、その他適切な耐ふっ化水素酸性の物質を塗布したものを使用する。

注⁽¹⁾ 室温よりも約 5℃高い水。

(2) 内筒 真空瓶を入れる内筒は、内径 150mm、深さは 230mm とし、これに厚さ約 25mm の断熱用コルクを内張りする。内筒のふたには、真空瓶のコルクふたが固定してあり、三つの穴があいている。中央の穴には酸液かき混ぜ棒を、その両側の穴には温度計と漏斗を、それぞれ差し込む。

なお、これらの穴から水が入らない構造とする。内筒のふたは、O リングを使用して内筒にちょうどねじで締め付ける。

(3) 温度計 センサー方式の温度計又はベックマン温度計を用いる。

センサー方式の温度計は、0.001℃までの分解能をもつサーミスター方式又はクォーツ方式のものを使用する。

ベックマン温度計は、0.01℃まで目盛りられ、約 6℃の範囲が測れる検定済みのものを使用する。

真空瓶に入る部分には、ポリエチレン、みつろう、ふっ素樹脂、その他適切な耐ふっ化水素酸性の物質を塗布したものを使用する。

(4) **酸液かき混ぜ装置** 酸液かき混ぜ棒は、真空瓶に入る部分をポリエチレン、みつろう、ふっ素樹脂、その他適切な耐ふっ化水素酸性の物質で保護したガラス製又は金属製のものを使用する。

また、樹脂製のものを使用することもできる。酸液かき混ぜ装置の軸部はボールベアリング入りとし、プーリー及びベルトによって駆動する。

なお、酸液かき混ぜ棒の回転数を1分間に約500回転に調節できる装置を付ける。

(5) **水槽** 水槽の容量は約30Lで、水温が一樣となるようにかくはん装置を付ける。

3.2 練り混ぜ器具 セメントペーストの練り混ぜは、機械練り又は手練りとする。

機械練りで行う場合には、電動混合器（ハンドミキサー）とビーカー⁽²⁾又は磁器製蒸発皿⁽³⁾を用いる。

また、手練りによる場合にはステンレス製のさじと磁器製蒸発皿⁽³⁾を用いる。

注⁽²⁾ 300mlの容量のものが適切である。

⁽³⁾ 外径150mmの丸底形のものが適切である。

3.3 養生用瓶 セメントペーストを封入する養生用瓶は、ポリプロピレン製で、内径約26mm、高さ約55mmのふた付きのものとする。

3.4 養生用恒温水槽 養生用瓶を浸しておく恒温水槽は、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節できるものとする。

3.5 乳鉢 水和セメントの粉碎に用いる乳鉢は、ステンレス製とする。

3.6 ふるい 粉碎した水和セメント試料の調製に用いるふるいは、JIS Z 8801に規定する網ふるい850 μm とする。

熱量計の熱容量決定に用いる酸化亜鉛の調製に用いるふるいは、JIS Z 8801に規定する網ふるい150 μm とする。

3.7 温度計 水槽の水温、室温、その他の測定に用いる温度計は0.1 $^\circ\text{C}$ 目盛で、検定済みの温度計とする。

4. 試薬

4.1 酸化亜鉛 JIS K 8405に規定する特級又はこれと同等以上のものとする。

4.2 ふっ化アンモニウム⁽⁴⁾ 最上級品位のものとする。

注⁽⁴⁾ ふっ化アンモニウムは潮解性があるため、シリカゲルデシケーター中で保管する。

4.3 硝酸 JIS K 8541に規定する特級又はこれと同等以上のものとする。

4.4 2mol/l 硝酸 濃硝酸の比重によって、次の量の硝酸を採り、これに蒸留水又は脱イオン水（イオン交換によって精製した水）を加えて20Lとする。

硝酸の比重	採取量 (20 $^\circ\text{C}$)
1.42	2 550ml
1.40	2 760ml
1.38	2 980ml

溶液を十分に混ぜ、室温まで冷却した後、ピペットで20mlを正確にビーカーに採り、フェノールフタレイン指示薬（1g/lエチルアルコール溶液）を数滴加え、アンプル入り1mol/lの水酸化ナトリウム溶液（又はしゅう酸基準溶液で標定し、調製した1mol/lの水酸化ナトリウム溶液）で滴定する。蒸留水又は脱イオン水を添加して、硝酸溶液の濃度を正確に $2.000 \pm 0.004\text{mol/l}$ となるように調整する。

硝酸溶液の濃度は、次の式から求められる。

$$N = \frac{v}{20}$$

ここに、 N ： 硝酸溶液 (mol/l)
 v ： 1mol/lのNaOH溶液滴定量 (ml)

また、次の方法によって硝酸溶液濃度の調整を行ってもよい。容量分析用標準試薬の炭酸ナトリウムを、500～650℃で1時間加熱した後冷却し、速やかにその約2gを0.0001gまで正確に量り採って、ビーカーに移す。蒸留水又は脱イオン水約200mlを加えて溶解する。指示薬としてメチルオレンジ(1g/l)を数滴加え、ビュレットから硝酸を滴下して標定する。

硝酸溶液の濃度は、次の式から求められる。

$$N = \frac{18.868 \times m}{v}$$

ここに、
 N : 硝酸溶液 (mol/l)
 m : 炭酸ナトリウムの質量 (g)
 v : 滴下した硝酸量 (ml)

5. 測定及び結果のまとめ方 室温は0.1℃まで、酸液の温度は0.001℃まで測定する(°)。

熱量計の熱容量、未水和セメントの溶解熱、水和セメントの溶解熱及び水和熱は、JIS Z 8401の規定によって整数に丸める。

注(°) ベックマン温度計を用いて酸液の温度を測定する場合は、ベックマン温度計の読みを普通温度計の読みに換算する。

6. 試験方法

6.1 熱量計の準備 測定に取りかかる1日以上前に恒温室(20±1℃)内で熱量計を組み立て、内筒のふたが15mm程度没するまで水を入れる。かくはん装置を動かしながら、温水又は冷水を加えて水温を20±1℃に調節しておく。

測定の前には更に水槽の水をかくはんし、水温を20±1℃に調節する。次に、室温より約5℃低い2mol/l硝酸約400gを真空瓶に入れ、これにふっ化アンモニウム7.2gを加え(°)，更に2mol/l硝酸を加えて、酸液の全質量を425.0±0.1gとする。次いで、真空瓶を内筒に入れ、ふたをしてから水槽内に浸せきし、10分間、水槽のかくはんを行いながら水温を20.0±0.1℃に調節する。水槽のかくはんを停止し、真空瓶内の酸液を20分間かき混ぜた後、酸液の温度を測定する。さらに、酸液を5分間かき混ぜて、この5分間における毎分の温度上昇がほぼ一定であることを確かめる。

注(°) ふっ化アンモニウムの量り採りには、ガラス製容器は使用しないこと。

6.2 熱量計の熱容量決定 真空瓶内酸液の温度を測定し、これを t_{c0} とする。直ちに、あらかじめ0.001gまで正確に量り採った7.0gの酸化亜鉛(°)を熱量計の漏斗から1分以上2分以内に一定の割合で静かに入れる。酸化亜鉛を入れるとき以外は、漏斗に適切な栓をし、真空瓶内に外気が流入しないように注意する。

熱容量はセメントの種類に応じ、(1)又は(2)によって決定する。

熱容量決定のための測定は2回行い、熱容量はその平均値をとる。2回の差が5J/Kより大きいときは、再測定を行い、5J/K以内のものの平均値をとる。

(1) ポルトランドセメント及び高炉セメントの場合 酸化亜鉛を入れ始めてから正確に20分及び40分たったときの酸液の温度を測定し、それぞれ、 t_{c20} 、 t_{c40} とする。

その結果、式(1)によって熱量計の熱容量 c_1 を算出する。

$$c_1 = \frac{w[1072.0 + 0.4(30 - t_{c20}) + 0.5(t_c - t_{c20})]}{(t_{c20} - t_{c0}) - (t_{c40} - t_{c20})} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、
 c_1 : 熱量計の熱容量 (J/K)
 w : 酸化亜鉛の質量 (g)

- t_c : 酸化亜鉛を熱量計に入れるときの室温 (°C)
 t_{c0} : 酸化亜鉛を熱量計に入れる直前の酸液の温度 (°C)
 t_{c20} : 酸化亜鉛を熱量計に入れ始めてから 20 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{c40} : 酸化亜鉛を熱量計に入れ始めてから 40 分たったときの酸液の温度 (°C)

(2) **フライアッシュセメントの場合** 酸化亜鉛を入れ始めてから正確に 80 分及び 120 分たったときの酸液の温度を測定し、それぞれ、 t_{c80} 、 t_{c120} とする。

その結果、式(2)によって熱量計の熱容量 c_2 を算出する。

$$c_2 = \frac{w[1072.0 + 0.4(30 - t_{c80}) + 0.5(t_c - t_{c80})]}{(t_{c80} - t_{c0}) - 2(t_{c120} - t_{c80})} \dots\dots\dots (2)$$

- ここに、
- c_2 : 熱量計の熱容量 (J/K)
 w : 酸化亜鉛の質量 (g)
 t_c : 酸化亜鉛を熱量計に入れるときの室温 (°C)
 t_{c0} : 酸化亜鉛を熱量計に入れる直前の酸液の温度 (°C)
 t_{c80} : 酸化亜鉛を熱量計に入れ始めてから 80 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{c120} : 酸化亜鉛を熱量計に入れ始めてから 120 分たったときの酸液の温度 (°C)

注(7) 酸化亜鉛は、あらかじめ 900～950°C に 1 時間加熱し、JIS Z 8801 に規定する網ふるい 150µm を全通させる。この酸化亜鉛を更に熱容量測定直前に 900～950°C で 5 分間加熱し、室温になるまで冷却して用いる。

6.3 水和熱の測定

6.3 未水和セメントの溶解熱測定 熱容量決定のための測定を行ったときと同じ操作で、真空瓶内酸液の温度を測定し、これを t_{u0} とする。直ちに、あらかじめ 0.001g まで正確に量り採った 3.0g の未水和セメントを熱量計の漏斗から 1 分以上 2 分以内に一定の割合で静かに入れる。

未水和セメントの溶解熱はセメントの種類に応じ、(1)又は(2)によって測定する。

未水和セメントの溶解熱の測定は、6.3.2 の水和セメントの溶解熱測定用のセメントペーストを作製する当日に行うことを原則とする。

また、未水和セメントの溶解熱測定は 2 回行い、未水和セメントの溶解熱はその平均値をとる。2 回の差が 5J/g より大きいときは再測定を行い、5J/g 以内のものの平均値をとる。

(1) **ポルトランドセメント及び高炉セメントの場合** 未水和セメントを入れ始めてから正確に 20 分及び 40 分たったときの酸液の温度を測定し、 t_{u20} 、 t_{u40} とする。

その結果、式(3)によって未水和セメントの溶解熱 h_{u1} を算出する。

$$h_{u1} = \frac{[(t_{u20} - t_{u0}) - (t_{u40} - t_{u20})] \cdot c_1 - 0.8(t_u - t_{u20})}{W_{u1}} \dots\dots\dots (3)$$

- ここに、
- h_{u1} : 未水和セメントの溶解熱 (J/g)
 t_u : 未水和セメントを熱量計に入れるときの室温 (°C)
 t_{u0} : 未水和セメントを熱量計に入れる直前の酸液の温度 (°C)
 t_{u20} : 未水和セメントを熱量計に入れ始めてから 20 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{u40} : 未水和セメントを熱量計に入れ始めてから 40 分たったときの酸液の温度 (°C)
 c_1 : 熱量計の熱容量 (J/K)
 W_{u1} : 未水和セメントを 900～950°C で 90 分間加熱した後の状態

に換算した質量 (g)

- (2) **フライアッシュセメントの場合** 未水和セメントを入れ始めてから正確に 80 分及び 120 分たったときの酸液の温度を測定し、 t_{u80} , t_{u120} とする。

その結果、式(4)によって未水和セメントの溶解熱 h_{u2} を算出する。

$$h_{u2} = \frac{[(t_{u80} - t_{u0}) - 2(t_{u120} - t_{u80})] \cdot c_2 - 0.8(t_u - t_{u80})}{W_{u2}} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、
 h_{u2} : 未水和セメントの溶解熱 (J/g)
 t_u : 未水和セメントを熱量計に入れるときの室温 (°C)
 t_{u0} : 未水和セメントを熱量計に入れる直前の酸液の温度 (°C)
 t_{u80} : 未水和セメントを熱量計に入れ始めてから 80 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{u120} : 未水和セメントを熱量計に入れ始めてから 120 分たったときの酸液の温度 (°C)
 c_2 : 熱量計の熱容量 (J/K)
 W_{u2} : 未水和セメントを 900~950°C で 90 分間強熱した後の状態に換算した質量 (g)

6.3.2 水和セメントの溶解熱測定 セメント 250.0g に蒸留水又は脱イオン水 100.0g を加え、機械練り又は手練りによって、3 分間練り混ぜ、このセメントペーストを 6 個の養生用瓶にほぼ同量ずつ入れ、完全に密封し、20±1°C に調節した養生用恒温水槽中に保持する。

試験に際しては、養生瓶から水和したセメント試料を取り出してステンレス製乳鉢で手早く砕き、JIS Z 8801 に規定する網ふるい 850µm を全通させる。はかり瓶に 0.001g まで正確に量り採った 4.2g の水和セメント試料を 6.3.1 に準じて操作する。

水和セメントの溶解熱はセメントの種類に応じ、(1)又は(2)によって測定する。

水和セメントの溶解熱測定は 2 回行い、水和セメントの溶解熱はその平均値をとる。2 回の差が 10J/g より大きいときは再測定を行い、10J/g 以内のものの平均値をとる。

- (1) **ポルトランドセメント及び高炉セメントの場合** 水和セメント試料を入れ始めてから正確に 20 分及び 40 分たったときの酸液の温度を測定し、それぞれ t_{h20} , t_{h40} とする。

その結果、式(5)によって水和セメントの溶解熱を算出する。

$$h_{h1} = \frac{[(t_{h20} - t_{h0}) - (t_{h40} - t_{h20})] \cdot c_1 - 1.7(t_h - t_{h20}) + 1.3(t_{h20} - t_{u20})}{W_{h1}} \dots\dots\dots (5)$$

ここに、
 h_{h1} : 水和セメントの溶解熱 (J/g)
 t_h : 水和セメントを熱量計に入れるときの室温 (°C)
 t_{h0} : 水和セメントを熱量計に入れる直前の酸液の温度 (°C)
 t_{h20} : 水和セメントを熱量計に入れ始めてから 20 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{h40} : 水和セメントを熱量計に入れ始めてから 40 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{u20} : 未水和セメントを熱量計に入れ始めてから 20 分たったときの酸液の温度 (°C)
 c_1 : 熱量計の熱容量 (J/K)
 W_{h1} : 水和セメントを 900~950.0°C で 90 分間強熱した後の状態に換算した質量 (g)

- (2) **フライアッシュセメントの場合** 水和セメント試料を入れ始めてから正確に 80 分及び 120 分たったときの酸液の温度を測定し、それぞれ t_{h80} , t_{h120} とする。

その結果、式(6)によって水和セメントの溶解熱を算出する。

$$h_{h2} = \frac{[(t_{h80} - t_{h0}) - 2(t_{h120} - t_{h80})] \cdot c_2}{W_{h2}} - 1.7(t_h - t_{h80}) + 1.3(t_{h80} - t_{u80}) \quad \cdots \cdots (6)$$

ここに、
 h_{h2} : 水和セメントの溶解熱 (J/g)
 h_h : 水和セメントを熱量計に入れるときの室温 (°C)
 t_{h0} : 水和セメントを熱量計に入れる直前の酸液の温度 (°C)
 t_{h80} : 水和セメントを熱量計に入れ始めてから 80 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{h120} : 水和セメントを熱量計に入れ始めてから 120 分たったときの酸液の温度 (°C)
 t_{u80} : 未水和セメントを熱量計に入れ始めてから 80 分たったときの酸液の温度 (°C)
 c_2 : 熱量計の熱容量 (J/K)
 W_{h2} : 水和セメントを 900~950°C で 90 分間強熱した後の状態に換算した質量 (g)

6.3.3 水和熱の計算 水和熱はセメントの種類に応じ、(1)又は(2)によって計算する。

(1) ポルトランドセメント及び高炉セメントの場合 式(7)によってセメントの水和熱を算出する。

$$h_1 = h_{u1} - h_{h1} + 0.4 (20.0 - t_{u20}) \quad \cdots \cdots (7)$$

ここに、
 h_1 : 水和熱 (J/g)
 h_{u1} : 未水和セメントの溶解熱 (J/g)
 h_{h1} : 水和セメントの溶解熱 (J/g)
 t_{u20} : 未水和セメントを入れ始めてから 20 分たったときの酸液の温度 (°C)

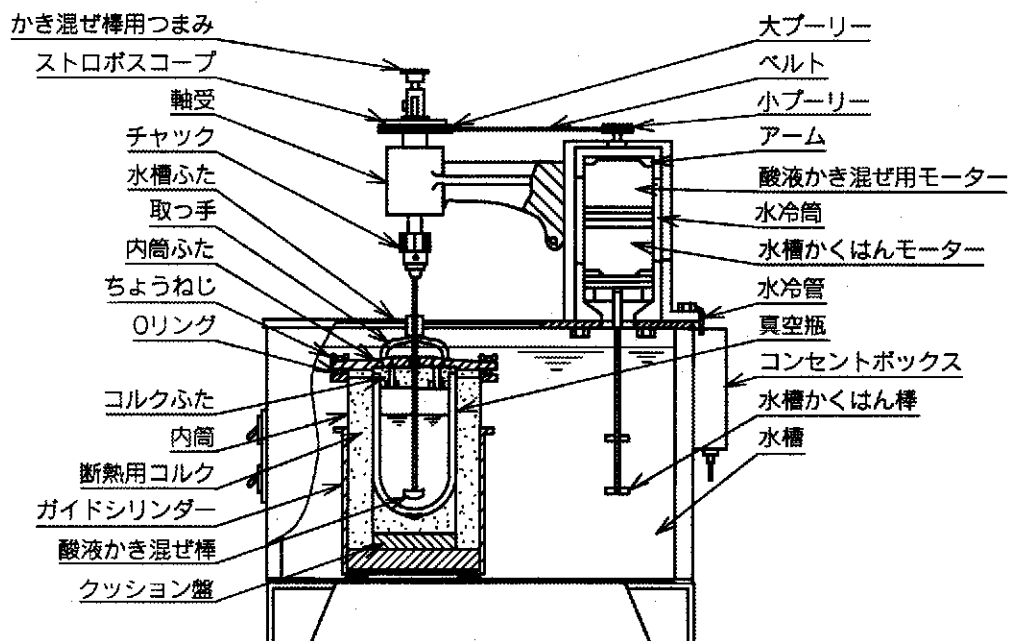
(2) フライアッシュセメントの場合 式(8)によってセメントの水和熱を算出する。

$$h_2 = h_{u2} - h_{h2} + 0.4 (20.0 - t_{u80}) \quad \cdots \cdots (8)$$

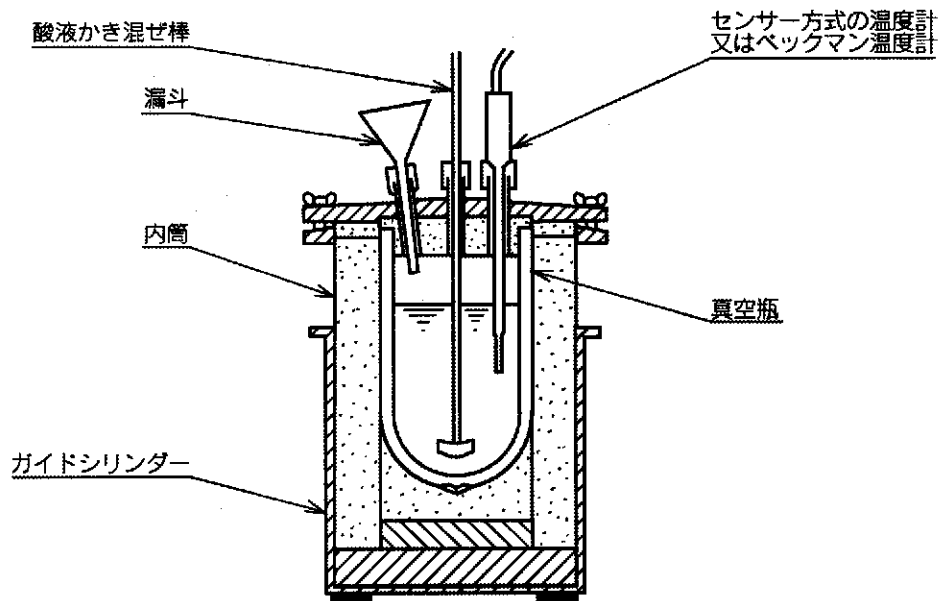
ここに、
 h_2 : 水和熱 (J/g)
 h_{u2} : 未水和セメントの溶解熱 (J/g)
 h_{h2} : 水和セメントの溶解熱 (J/g)
 t_{u80} : 未水和セメントを入れ始めてから 80 分たったときの酸液の温度 (°C)

付図1 熱量計

(本体)



(内筒)



原案作成委員会 構成表

	氏名			所属
(委員長)	柳 田 博 明			東京大学工学部
	長 瀧 重 義			東京工業大学工学部
	友 澤 史 紀			東京大学工学部
	大 門 正 機			東京工業大学工学部
	富 田 育 男			通商産業省生活産業局
	岡 林 哲 夫			通商産業省工業技術院標準部
	森 山 敏 雄			建設省大臣官房技術調査室
	河 野 広 隆			建設省土木研究所
	桝 田 佳 寛			建設省建築研究所
	武 山 信			全国生コンクリート工業組合連合会
	鎌 田 矩 夫			全国コンクリート製品協会
	金 津 努			財団法人電力中央研究所
	永 田 邦 光			社団法人全国建設業協会
	和 美 廣 喜			鹿島建設株式会社技術研究所
	小 野 定			清水建設株式会社土木本部
	永 嶋 正 久			三菱マテリアル株式会社セメント研究所
	本 田 優			住友大阪セメント株式会社中央研究所
	高 橋 俊 之			宇部興産株式会社建設資材事業本部
	羽 原 俊 祐			秩父小野田株式会社中央研究所
	廣 瀬 哲			日本セメント株式会社中央研究所
	佐 藤 健			社団法人セメント協会
(事務局)	加 山 英 男			財団法人日本規格協会
	加 藤 修			社団法人セメント協会
	津 戸 明 夫			社団法人セメント協会
	細 谷 俊 夫			社団法人セメント協会