

セメント系材料の高温蓄熱材としての予備検討

大成建設(株)技術センター 正会員 ○赤塚真依子, 大脇英司, 藤原 靖

1. はじめに

循環型社会の構築に向け未利用エネルギーの活用などが期待されている中, 幅広い分野で熱エネルギーを蓄える材料が注目されている。例えば, 工場での排熱利用や, 家庭での夜間電力の活用, 太陽熱発電での夜間や天候不良時の熱源確保のためなどである。既存の蓄熱材として, 1000℃以上では製鉄所などで使われているレンガや, 400℃程度では熔融塩(硝酸ナトリウムなど)が知られている^{1,2)}。

著者らは, これらの材料の適用温度域とは異なる 300 から 600℃での蓄熱に注目し, セメント系材料について熱容量の測定による熱特性と外観や強度変化から力学的な耐熱性を把握し, 適用性を検討した。また, 熱特性の把握のために実施した示差走査熱量計による熱容量測定に関しては, 測定条件の影響について合わせて報告する。

2. 試験体と試験方法

2.1 使用材料と試験体

本試験では, セメント系材料のペーストを 3 種類, モルタルを 1 種類の計 4 種類の試験体(Φ5cm×H10cm)を作製した。表1に詳細を示す。20℃にて封緘養生を行い, 材齢 28 日において脱型した。熱特性の分析は, 74μm 以下に粉碎した粉末状試料を使用し, 比較試料として石英を用いた。力学特性の試験は, Φ5cm×H10cm の試験体の端面を研磨し, 試験に供した。

2.2 熱特性の試験方法

熱特性の把握として示差走査熱量計(熱流束 DSC, 以下, DSC)を用いて熱容量を測定した。試料の熱容量(C_s)は, 空の容器, 標準物質と試料の 3 通りの測定を同一条件で行い, 得られた DSC 曲線から図1に示す Y_0 , Y_R , Y_S を求め, 標準試料の質量(M_R)と試料の質量(M_S)の比を乗じて, 式1から算出した³⁾。容器は Pt を使用し, 雰囲気ガス(N_2)の流量は 50ml/min, 試料量は 10mg とした。標準物質には $\alpha-Al_2O_3$ を使用し, 熱容量(C_R)は文献から引用した⁴⁾。

温度設定条件の 1 サイクルの例を図2に示す。300℃から 600℃まで 100℃毎に, 熱容量を測定した各温度の±20℃区間において, 加熱速度 10℃/min または 20℃/min にて昇温時と下降時に熱容量を測定した。測定前後には 30 分間の等温区間を確保した。8 サイクル繰り返して測定した。試料は炉内に設置後, 取り出さずに連続で測定した。

2.3 力学特性の試験方法

力学試験は, 材齢 28 日の試験体を 105℃で乾燥後, マッフル炉に設置し, 加熱試験を行った。加熱試験は, 2℃/min で室温から 600℃まで加熱後, 84 時間保持し, その後, 炉内にて 120℃まで自然冷却後, 試験体を取り出してデシケータに保存した。加熱試験は 8 回実施し, 各加熱試験開始前に直径, 高さ, 質量の測定と目視でひび割れの確認を行った。一軸圧縮強度試験は, 加熱前と加熱試験を 8 回行った後に実施した。

表1 試料名および使用材料と配合

試料名	材料	配合	W/C
P1	OPC	—	30
P2	スラグセメント	—	30
P3	特殊セメント	—	30
M1	OPC	25%	50
	標準砂	75%	
S1	標準砂	—	—

$$C_s = \frac{Y_S - Y_0}{Y_R - Y_0} \times \frac{M_R}{M_S} \times C_R \quad \cdots (式1)$$

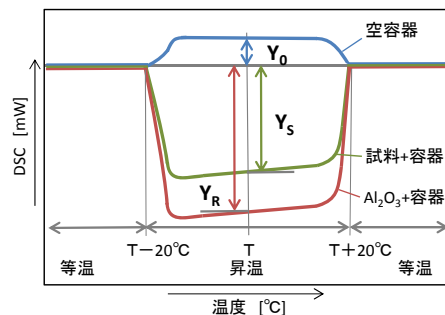


図1 DSC 曲線の概念図

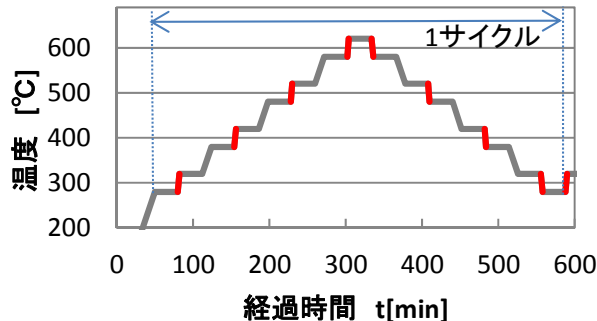


図2 DSC 測定時の経過時間における温度設定条件の例

[加熱速度: 20℃/min] (※赤線: 測定区間)

キーワード: 蓄熱材 セメント材料 耐熱性 熱容量 DSC

連絡先: 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター TEL 045-814-7226

3. DSC による高温域での熱容量測定

DSC による熱容量測定は、断熱型熱量計等を用いる通常の方法に比べて簡便に高温域まで測れる点で優れている一方、測定条件などにより測定精度が大きく変わることが報告されている^{3,5)}。

本試験では、石英を用いて文献値²⁾との比較を行った。セメント系材料の場合と同様に、水の蒸散などが起こる1回目を除いた2から8回目までの昇温時と下降時の測定値の平均を図3に示す。昇温時と下降時の結果はほぼ一致し、今回の測定条件では差が無いことが確認できた。また、石英の α - β 相転位点(573°C)を超えない範囲において、測定値と文献値は温度上昇とともに熱容量が増加した。そのため、本試験では、熱容量の温度依存性や加熱を繰り返すことによる熱容量の変化の有無を確認できると判断した。なお、石英の文献値と比較すると15から20%ほど大きな値を示した。この差異については検討を重ねる。

各試料のDSCによる熱容量の測定結果を図4に示す。セメントの成分が異なるP1, P2, P3について熱容量を比較すると、顕著な相違はみられなかった。石英が含まれるM1とS1では、573°Cを超えた600°Cで石英と同じく熱容量は低下した。いずれの材料についても、2回目以降の測定結果は安定しており、8回の繰り返し測定では熱容量の変化(劣化等)は認められなかった。

測定条件の及ぼす影響のうち加熱速度に関して整理すると、石英の場合は、10°C/minでは熱容量の変動係数が最大2%であり、20°C/minの場合では最大1%であった。セメント系材料の場合は、同様に最大4%、最大2%であり、石英の結果と同じく、20°C/minの方がばらつきは小さい結果となった。

4. 力学特性

8回の加熱を繰り返した試験体は、いずれも大きな欠損などはみられず、直径、高さ、質量ともに顕著な変化・変形はなかった(図5)。ひび割れの目視観察では、ペーストのP1, P2, P3に比べ、モルタルのM1ではひび割れの本数が多く明瞭に確認できた。モルタルに含まれる砂の主成分である石英の α - β 相転移(573°C)が関係していると推察される。一軸圧縮強度試験の結果を図6に示す。P1, P2, M1では強度が低下したが、P3では、加熱後に強度の低下がなかった。

5. まとめ

4種類のセメント系材料について600°Cまでの8回の繰り返し加熱試験を行った結果、いずれの材料も熱容量の変化(劣化等)はなく、高温蓄熱材として実用に堪えられる熱容量を有していることがわかった。そのうち、特殊セメントは、普通セメントと比較すると、ひび割れの発生が少なく、強度低下も認められないことから、強度特性の観点から耐熱性についても満足することが確認できた。

【参考文献】1)斎藤武雄：数値伝熱学,pp217-224,養賢堂,1986。

2)日本機械学会編：伝熱工学資料(改訂第5版),pp287-289,325-326,丸善出版,2009。

3)日本熱測定学会編：熱量測定・熱分析ハンドブック(第2版),pp43-76,152-154,丸善出版,2010。

4)JIS R 1672：長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法,附属書2表1,2011。

5)片山眞一郎：DSCによる熱容量測定,熱測定13(1),pp17-20,1986。

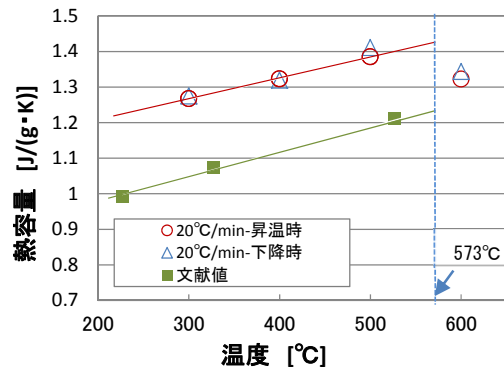


図3 DSCによる石英の熱容量測定結果
[加熱速度：20°C/min]

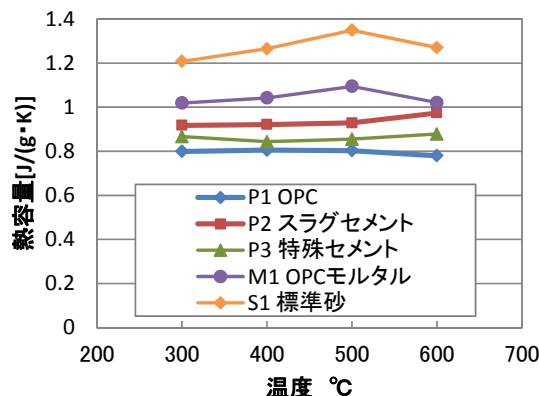


図4 DSCによる熱容量測定結果
[加熱速度：20°C/min, 昇温時]

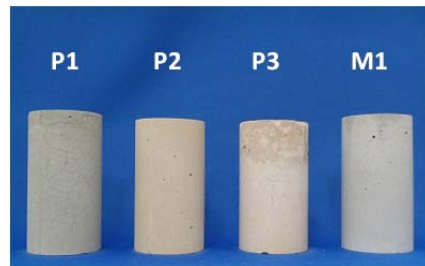


図5 加熱8回後の外観

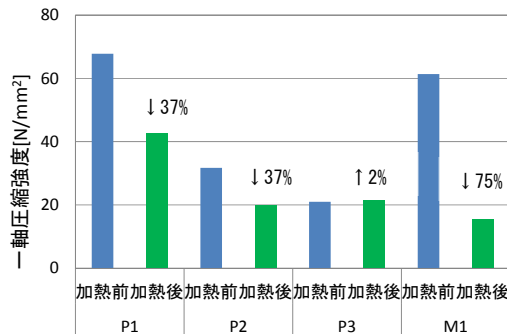


図6 加熱試験前後の一軸圧縮強度試験