

V-217

セメントの水和によるモルタル間隙水中のOH⁻濃度上昇のメカニズム

竹中工務店技術研究所

米 澤 敏 男

G. C. C. Ltd.

V. Ashworth

U. M. I. S. T.

R. P. M. Proctor

1. まえがき

コンクリートやモルタル等のセメント水和物をベースとする複合材料の間隙水が著しく高いpHを示し、この高いpHが、セメントの水和にともなうOH⁻濃度の上昇によることは良く知られている。間隙水中の高いOH⁻濃度は、アルカリ骨材反応が進展するために必要な条件の一つであり、アルカリ骨材反応を制御するうえで考慮しなければならないパラメーターである。また、コンクリート中の鉄筋がよく防食されるのも間隙水の高いOH⁻環境下で鉄筋表面に鉄の酸化物や水酸化物のフィルム（不動態）が形成されるためであり、C⁻による鉄筋の腐食においても間隙水中のOH⁻濃度は、C⁻濃度とともに腐食を支配する要因である。このように間隙水中のOH⁻濃度は、コンクリートやモルタルの耐久性に関する諸問題の研究においてきわめて重要であるが、OH⁻濃度上昇の機構は、良く知られているとは言えない。この研究は、Longuet により開発されDiamond やPage等により進展せられた高压容器による間隙水抽出法を用いてモルタル間隙水のOH⁻、K⁺、Na⁺、C⁻を分析し、間隙水中のOH⁻濃度上昇のメカニズムを考察したものである。

2. 実 験

普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比50%、砂セメント比1.43のモルタルを練り混ぜた後、ポリプロピレン製の容器（内径40mm、高さ100mm）に密封保存し、練り混ぜ後30分から112日までのモルタル間隙水中のOH⁻、K⁺、Na⁺、C⁻濃度の変化を調べ、OH⁻濃度変化の特性とOH⁻濃度に及ぼすK⁺、Na⁺、C⁻の影響を検討した。モルタルの練り混ぜ水にはNaClを0M、0.52M（約3wt%）、2.84M（約15wt%）の三水準の濃度となるように添加したが、これはNaClの添加がOH⁻濃度に及ぼす影響を調べるためである。

使用したセメントの化学成分を表-1に示す。また、砂はけい砂質であり比重は2.61、FMは1.25である。

間隙水の抽出：練り混ぜ後5～6時間までの間隙水は、遠心分離法により抽出した。練り混ぜ後12時間以降は、写真-1に示す高压抽出装置（設計内圧4000kg/cm²、内径43mm）を用いて間隙水を抽出した。

間隙水の分析：OH⁻は、抽出後直ちにフェノールフタレインを指示薬とし硝酸により滴定した。C⁻は銀電極を用いた電量滴定法（コーニング モデル921）により測定した。K⁺とNa⁺は、蛍光分光光度計（コーニングEEL モデル100）により測定した。

3. 実験結果と考察

モルタル間隙水中のOH⁻、K⁺、Na⁺、C⁻の分析結果を図-1～図-4に示す。OH⁻濃度は、練り混ぜ直後からCa(OH)₂ 飽和のレベル（0.04M程度）より高い濃度を示すが、凝結まではほとんど濃度変化を示さない。しかし凝結の時期から12時間までの間に、添加したNaClの量によらずOH⁻濃度は急速にかつ著しく増加する。12時間以降もOH⁻濃度は増加を続けるが、NaClを添加していないモルタルでは約30日で、NaCl

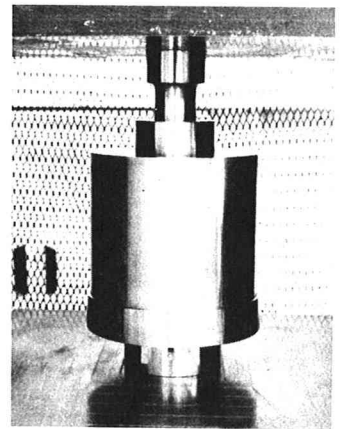


写真-1 間隙水抽出装置

表-1 セメントの化学成分（%）

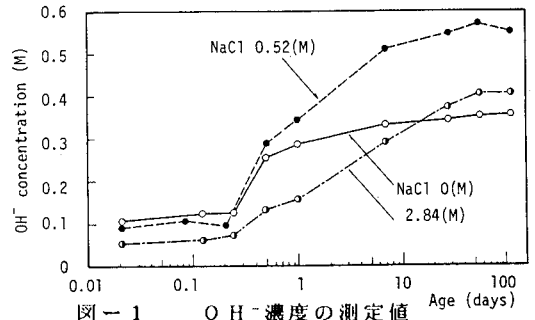
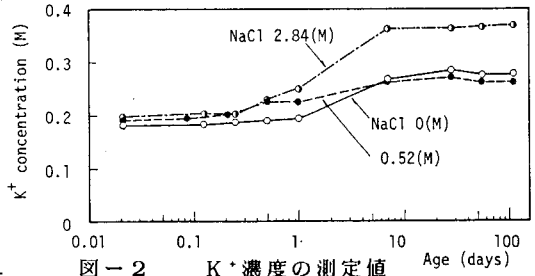
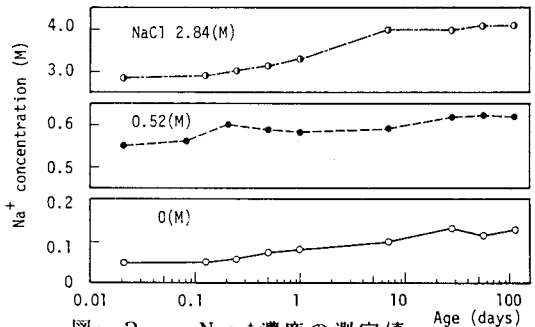
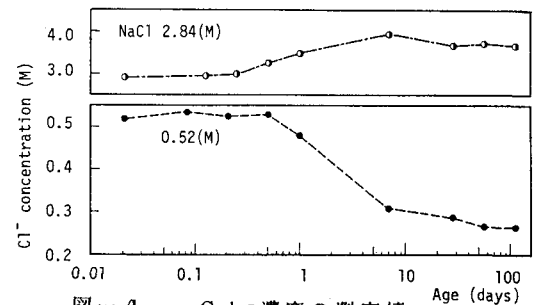
Ignition loss	Insoluble residue	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
1.4	0.5	19.9	5.1	2.4	65.0	1.0	2.9	0.19	0.46	0.22	0.10	0.06

を添加したモルタルでは約50日ではほぼ一定の濃度となる。ただし12時間以降の濃度上昇は、NaClを添加した場合とそうでない場合とで大きく相異し、NaClを添加した場合に大きな濃度上昇を示す。いっぽうK⁺濃度は、凝結の前後で生ずるOH⁻の著しい増加の時期には、ほとんど濃度変化を示さないが、12時間以降は濃度上昇を示し、これは30日位まで継続する。これらの結果からOH⁻濃度上昇のプロセスには、1) K⁺(およびNa⁺)の濃度変化を伴わない凝結前後の著しい濃度上昇、2) K⁺の濃度上昇を伴い30日位まで続くゆるやかな上昇、3) NaClを添加した場合にのみ生じ、50日位まで続く大きな上昇、以上の三つが存在することがわかる。凝結の前後でSO₄²⁻は、C₃Aとの反応でほとんど消費されてしまうことが知られているが、上記の第1のOH⁻濃度上昇のプロセスは、硫酸塩の形で存在し、練り混ぜ後直ちに溶解していたK⁺(またはNa⁺)に対応する陰イオンが、例えば次の式によりSO₄²⁻からOH⁻に変わることにより説明される。

$$6K^+ + 3SO_4^{2-} + 3Ca(OH)_2 + C_3A + 32H_2O \rightarrow 6K^+ + 6OH^- + C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$
 しかし、第二のプロセスは、K⁺の濃度上昇を伴っており練り混ぜ直後に溶解していたK⁺(またはNa⁺)の硫酸塩が水酸化物に変化することによって説明できない。このプロセスはセメント鉱物の内部に存在していたK⁺(またはNa⁺)からなんらかのメカニズムでKOH(またはNaOH)が生成したことによると考えるのが妥当であろう。

Na⁺とC⁻両イオンの濃度変化を比べるとNa⁺は、測定した全期間中わずかの濃度増加を示すのみであるが、C⁻はNaCl添加量0.52Mの場合12時間以降50日位までの間に著しい濃度低下を示す。NaCl添加量2.84Mの場合も10日以降C⁻の減少を示す。C⁻の著しい濃度低下は、C⁻がセメント水和物によって固定(例えばフリーデル氏塩の生成)されることを示しているが、Na⁺とC⁻の挙動の差はNaClを添加してもC⁻はNaClとしてではなくCaCl₂として固定されることを示唆しており、この場合次のような式によりC⁻の固定と同時にOH⁻の濃度が上昇することになる。先に述べたOH⁻の濃度上昇第三のプロセスは、このメカニズムによると考えられる。

$$2Na^+ + 2C^- + Ca(OH)_2 + C_3A + 10H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$$
 モルタルやコンクリートにNaClを添加した場合とCaCl₂を添加した場合の間隙水のOH⁻濃度の差はこのメカニズムによって説明できる。またコンクリート中に海砂や海塩粒子として侵入したNaClの一部は、このメカニズムによってNaOHに変化し間隙水中のOH⁻濃度を上昇させると考えられる。


 図-1 OH⁻濃度の測定値

 図-2 K⁺濃度の測定値

 図-3 Na⁺濃度の測定値

 図-4 Cl⁻濃度の測定値

- <文献> 1) Longuet, P., Revue des Mater. de Constr. et de Travaux Publics No676(1973),
 2) Diamond S., C. & C.R., vol.11(1981), 3) Page, C.L., Mater. et Constr., vol.16(1983)