

V-297 セメント中の水溶性アルカリ量

東京大学大学院 学生会員 河合研至
東京大学生産技術研究所 正会員 小林一輔

1. はしがき

セメント中のアルカリはその値がある一定の値を越えるとアルカリシリカ反応を引き起こす。ここで問題になるのはその量としてどのような値をとるかである。一般にセメント中のアルカリは、JIS R 5202 に規定されている分析方法によって得られる酸溶性アルカリ量が用いられている。しかし、アルカリシリカ反応に参与するアルカリは細孔溶液中に存在するアルカリ、すなわち水溶性アルカリであって、酸溶性アルカリではない。McCoy¹⁾によるアメリカの普通ポルトランドセメントの分析結果には、酸溶性アルカリ量が同じでも水溶性アルカリ量には大きな相違があるケースが示されている。もし、酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量との間に一定の関係がないことになれば、例えば、アルカリシリカ反応の促進試験方法において、酸溶性アルカリ量を採用することは適切ではないことになる。本報告は、以上のような観点から、わが国の12セメント会社21工場において生産された28試料の普通ポルトランドセメントについて、酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量との関係を調べた結果を取りまとめたものである。

2. アルカリの分析方法

セメント中の酸溶性アルカリ量ならびに水溶性アルカリ量の定量は、それぞれ JIS R 5202 ならびに ASTM C 114 に規定されている方法に準じて行なった。

JISの方法はセメントを過塩素酸で溶解し溶液中のアルカリ濃度からアルカリ量を定量するものであり、ASTMの方法はセメントを所定量の水中で10分間攪拌した後速やかに吸引ろ過を行ない、ろ液中のアルカリ濃度よりアルカリ量を定量するものである。

3. 分析結果と考察

セメント中の酸溶性アルカリ量ならびに水溶性アルカリ量の定量結果を等価 Na_2O 量として表わしたのが図-1である。ここでは、同一工場より入手したセメントについても、入手年度がそれぞれ異なるため、すべて別々の試料として扱っている。

図より、酸溶性アルカリのある一定割合が水溶性分となっているのではないことがわかる。水溶性アルカリとして、酸溶性アルカリ量の30%程度の溶出のものから、70%近く溶出するものまで、その割合はかなり変化に富んでいる。

また、図-2は酸化アルカリ別に酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量をプロットしたものであるが、 Na_2O と K_2O では傾向に顕著な差があることがわかる。すなわち、Kでは水溶性分が極めて高い割合を占めているのに対して、Naでは水溶性分の割合が極めて低くなっている。

このような傾向は、McCoyによっても指摘されている。アルカリはセメント焼成段階で硫酸塩と結合するが、Kが卓越し、残りのNaは主にアルミン酸塩と、Kは主に珪酸塩と結合する。水和が始まるとまず硫酸塩が溶出し、そのためKの濃

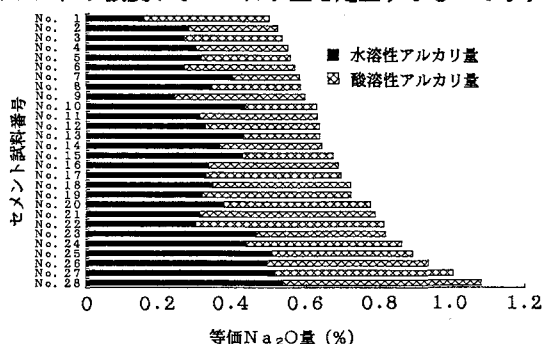


図-1 セメント中のアルカリ量の分析結果

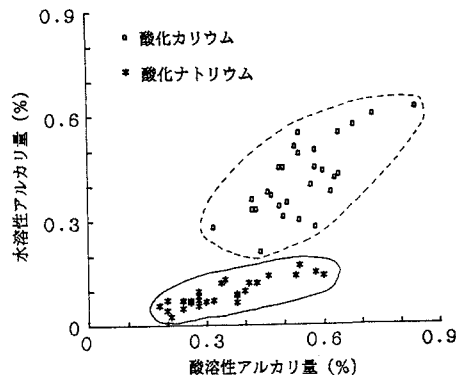


図-2 セメントの水溶性アルカリ量と酸溶性アルカリ量

度が高くなる、と論じている。さらに、アルミン酸塩の水和は珪酸塩よりも速いため、残りのアルカリ相の溶出はNaのほうが速いと述べているが、本実験で得られた結果についても、同様の考察ができるものと思われる。

図-3は酸溶性アルカリ量に対する水溶性アルカリ量の割合を、横軸に Na_2O 、縦軸に K_2O をとりプロットしたものである。 Na_2O は割合がほぼ0.2~0.4の範囲に収まっているのに対して、 K_2O は0.4~1とセメントにより差が著しい。これは、図-1に示したような、酸溶性アルカリ量に対する水溶性アルカリ量の割合が変化に富むのが主に K_2O に起因することを示しており、McCoyの考察より、セメント中の硫酸塩の含有量が K_2O の水溶性分の割合を大きく左右していると考えられる。

一方、筆者らは、これまでに低アルカリセメントならびに高アルカリセメントを用いたモルタルの細孔溶液の組成の分析を行なってきたおり、今回分析を行なったセメント中の水溶性アルカリとモルタル細孔溶液の組成との対応について考察した。

モルタルの細孔溶液の組成分析の際に使用したセメントは、図-1に示したセメント試料番号のNo.2（低アルカリセメント）ならびにNo.27, 28（高アルカリセメント、実験においては両者を等量混合し、 $\text{R}_2\text{O}=1.03\%$ のセメントとして使用）である。ここでは、一例として $\text{W/C}=50\%$ で低アルカリセメントおよび高アルカリセメントを用いて作製したモルタル（それぞれ供試体Aおよび供試体Bとする）、ならびに $\text{W/C}=50\%$ で低アルカリセメントを用い NaOH によりセメント中のアルカリ量を1.04%に強化したモルタル（供試体Cとする）について取り上げる。いずれも使用した細骨材は石灰岩である。

練り混ぜ時にセメント中の水溶性アルカリは全て練り水に溶け出しているとしたときの、供試体成型時の細孔溶液の計算上のアルカリ濃度、ならびにそれぞれのモルタル供試体の細孔溶液の材令1週におけるアルカリ濃度を表-1に示す。

この表より、細孔溶液のアルカリ濃度が計算値とほぼ一致していることがわかる。 Na^+ イオン濃度が計算値よりも高くなっているのは、先のMcCoyの考察で後者で指摘しているように、時間の経過とともに溶出してくるアルカリは Na^+ イオンが卓越しているためであると思われる。また、逆に K^+ イオン濃度は計算値よりも低い値となっているが、これは一度イオンとして細孔溶液中に溶出したものが再びセメント水和物あるいは骨材中に取り込まれたのではないかと考えられる。

さらに、供試体BならびにCの結果より、高アルカリセメントを用いたモルタルと、アルカリ強化により高アルカリセメントに等しいアルカリ量としたモルタルでは、細孔溶液のアルカリ濃度が全く異なることが明確である。

4. まとめ

本実験より、セメント中の酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量との間には、ほとんど相関性がないことがわかった。さらに、細孔溶液中のアルカリの組成は、セメントの水溶性アルカリと密接な関係にあるという結果が得られた。したがって、アルカリ骨材反応の促進試験であるモルタルバーやコンクリートバー試験等、セメント中のアルカリ量に着目した試験においては、酸溶性アルカリ量のみでなく、水溶性アルカリ量を把握しておく必要がある。

【参考文献】1) W.J.McCoy: EFFECT OF HYDRATION ON WATER SOLUBILITY OF ALKALIES IN PORTLAND CEMENT, Proc. 4th Intl. Conf. on the Effects of Alkalies in Cement and Concrete, pp.35-45, 1978.

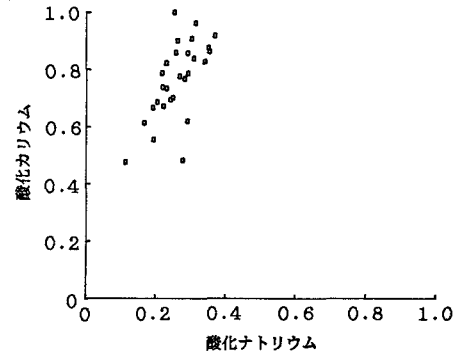


図-3 酸化アルカリの
(水溶性/酸溶性) 比

表-1 細孔溶液のアルカリ濃度の
分析結果と計算値

		Na^+	K^+	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
供試体A	分析値	0.0993	0.103	0.20
	計算値	0.0439	0.140	0.18
供試体B	分析値	0.197	0.180	0.36
	計算値	0.0935	0.244	0.34
供試体C	分析値	0.419	0.0863	0.51
	計算値	0.379	0.140	0.52

(単位: mol/l)