

**投稿論文 (和文)**  
**PAPER**

# セメント中の水溶性アルカリ量

河合研至\*・小林一輔\*\*

現在、セメント中のアルカリ量として、主に JIS R 5202 で規定されている酸溶性アルカリ量が利用されているが、アルカリ骨材反応などのコンクリートに化学的劣化作用を及ぼすアルカリは、細孔溶液中のアルカリすなわち水溶性アルカリであると考えられる。本論文は、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相関性は薄いこと、アルカリ骨材反応の促進試験等においては、水溶性アルカリ量を把握しておく必要のあることを指摘するものである。

**Keywords :** *alkali content in cement, water-soluble alkali, acid-soluble alkali, pore solution*

## 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。ここで問題と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量としては、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関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。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、たとえば、アルカリシリカ反応の促進試験方法において、セメント中のアルカリ量の設定値とし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。

こうした指摘はすでに海外においてもなされており、アルカリシリカ反応に対するセメントの品質判定の基準として酸溶性アルカリ量を用いることに対して疑問視する報告もみられる<sup>1),2)</sup>。さらに、McCoy 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<sup>3)</sup>。

本研究は、以上のような観点から、普通ポルトランドセメントを対象とし、わが国の 12 セメント会社 21 工場において生産された 34 試料と韓国および台湾産のそれぞれ 1 試料の合計 36 試料について、酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量との関係について調べた結果を取りまとめたものである。

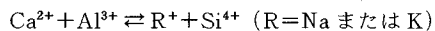
## 2. セメント中のアルカリ

表一<sup>4)</sup>はセメントクリンカーの原料に含まれているアルカリ分の測定結果の一例である。この表から明らかなように、程度の差はあるがいずれのセメント原料中にもアルカリ分が含まれている。このうち約 50 % のアルカリは焼成中に揮発しキルン中に濃縮する<sup>5)</sup>。一方、石炭や重油などの燃料中の硫黄分は、キルン中で燃焼とともに酸化されて三酸化硫黄 (SO<sub>3</sub>) となる。この SO<sub>3</sub> はアルカリ、特にカリウムと選択的に反応してアルカリ硫酸塩を形成する<sup>6)</sup>。

Pollitt ら<sup>7)</sup>は、カリウムの硫酸塩生成量はナトリウムの約 2 倍 (モル比) であって、これらは単独に存在するか硫酸ナトリウムまたは硫酸カルシウムとの複塩を形成していること、などを明らかにしている。このことから、クリンカー中のアルカリ硫酸塩の存在形態は主なものとして、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・3 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、2 CaSO<sub>4</sub>・K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が挙げられているが、これらの存在する比率はアルカリや SO<sub>3</sub> の比率によって変化する。

通常、クリンカー原料中のアルカリ量は SO<sub>3</sub> 量を上回っており、アルカリ硫酸塩を形成した後、過剰のアルカリ分はクリンカー鉱物中に固溶する。

アルミネート相では



の置換固溶により<sup>8)</sup>、Na<sub>2</sub>O・8 CaO・3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ならびに K<sub>2</sub>O・8 CaO・3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成するが、後者は前者よりも生成されにくく、しかも不安定であるため、徐冷により消失<sup>9)</sup>、クリンカーが急冷されたときにのみ存在する<sup>10)</sup>。

一方、シリケート相においては、主にカリウムが固溶し、K<sub>2</sub>O・23 CaO・12 SiO<sub>4</sub> の形で存在している。同形のナトリウムの固溶体の存在も確認されているが<sup>9)</sup>、一般に、ナトリウムはアルミネート相と、カリウムはシリケ-

\* 正会員 工博 広島大学助手 工学部第四類 (〒724 東広島市鏡山 1-4-1)

\*\* 正会員 工博 千葉工業大学教授 工学部土木工学科

表—1 クリンカー原料中のアルカリ量の一例<sup>4)</sup>

	チョーク	粘土	石灰石	頁岩	泥灰土
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.74	0.11	0.82	0.12
K <sub>2</sub> O	0.04	2.61	0.26	4.56	0.66

ト相と安定な固溶体を形成すると考えられている<sup>1)</sup>。  
また、フェライト相にはほとんど固溶しないと考えられている<sup>11)</sup>。

さらに、以上のようなクリンカー生成過程におけるアルカリ化合物の生成のほかに、これを石膏とともに粉砕する過程において石膏の脱水により、セメントの貯蔵中に syngenite (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) が形成される<sup>6)</sup>。

これらのことから、セメント中のアルカリの存在形態は主なものを取り上げると、次のようにまとめることができる。

水溶性化合物：

- K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (arcanite)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aphthalite)
- 2 CaSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (calucium langbeinite)
- K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (syngenite)

水に対して難溶性の化合物：

- Na<sub>2</sub>O·8 CaO·3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- K<sub>2</sub>O·23 CaO·12 SiO<sub>4</sub>

### 3. 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った。

#### (1) 酸溶性アルカリ量の定量方法

試料は約 1g を 0.1 mg まで正確にはかり取り、過塩素酸 (60%) によりアルカリ分を抽出した。濾過した後、濾液中のアルカリ濃度を原子吸光分光光度計により測定し、試料中のアルカリ量を重量百分率で算出した。

#### (2) 水溶性アルカリ量の定量方法

試料は約 25g を 0.1 mg まで正確にはかり取り、250 ml の水中にて 10 分間かくはんした後、速やかに吸引濾過した。濾液中のアルカリ濃度を原子吸光分光光度計により測定し、試料中のアルカリ量を重量百分率で算出した。

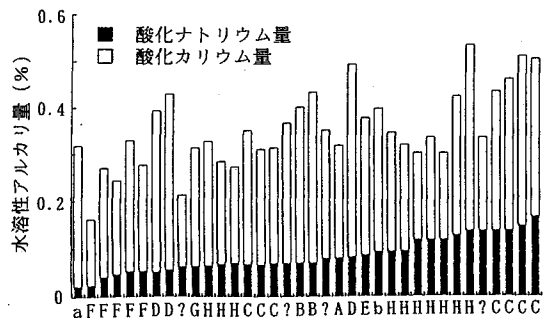
### 4. 分析結果および考察

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分析結果を表—2 に示す。ここでは、セメント会社別、セメント工場別に整理したが、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。また、セメント工場の所在地を地区別にして記号で示した。ただし、

表—2 セメント中のアルカリ量の分析結果

銘柄	全アルカリ			水溶性アルカリ			セメント会社	セメント工場	工場地区
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	eqv. Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	eqv. Na <sub>2</sub> O			
1	0.24	0.43	0.52	0.068	0.33	0.29	①	①-1	H
2	0.24	0.50	0.57	0.070	0.31	0.27			
3	0.28	0.46	0.58	0.096	0.38	0.35			
4	0.26	0.57	0.64	0.065	0.40	0.33			
5	0.20	0.58	0.58	0.071	0.50	0.40			
6	0.28	0.54	0.64	0.071	0.55	0.43	②	①-2	B
7	0.38	0.84	0.93	0.084	0.62	0.49			
8	0.20	0.68	0.65	0.052	0.52	0.39			
9	0.58	0.64	1.00	0.15	0.55	0.51	③	②-1	C
10	0.18	0.68	0.63	0.056	0.57	0.43			
11	0.30	0.64	0.72	0.067	0.43	0.35			
12	0.38	0.60	0.77	0.088	0.44	0.38	④	③-1	D
13	0.26	0.58	0.64	0.070	0.45	0.37			
14	0.43	0.58	0.81	0.12	0.28	0.30			
15	0.54	0.53	0.89	0.17	0.51	0.51	⑤	③-2	C
16	0.53	0.50	0.86	0.14	0.45	0.44			
17	0.20	0.51	0.54	0.041	0.35	0.24			
18	0.21	0.44	0.50	0.024	0.21	0.16	⑥	③-3	E
19	0.25	0.55	0.61	0.054	0.34	0.28			
20	0.24	0.54	0.60	0.047	0.30	0.24			
21	0.41	0.42	0.69	0.12	0.33	0.34	⑦	⑥-1	F
22	0.28	0.63	0.69	0.054	0.42	0.33			
23	0.60	0.73	1.08	0.14	0.60	0.53			
24	0.34	0.32	0.55	0.12	0.28	0.30	⑧	⑥-2	F
25	0.35	0.49	0.67	0.13	0.45	0.43			
26	0.25	0.32	0.46	0.063	0.23	0.21			
27	0.28	0.42	0.56	0.082	0.36	0.32	⑨	⑦-1	F
28	0.46	0.54	0.82	0.14	0.49	0.46			
29	0.40	0.49	0.72	0.097	0.34	0.32			
30	0.32	0.47	0.63	0.070	0.37	0.31	⑩	⑧-1	H
31	0.38	0.52	0.72	0.081	0.41	0.35			
32	0.36	0.50	0.69	0.067	0.37	0.31			
33	0.38	0.46	0.68	0.14	0.30	0.34	⑪	⑧-2	H
34	0.38	0.62	0.79	0.064	0.38	0.31			
35	0.12	0.78	0.63	0.022	0.45	0.32			
36	0.32	0.52	0.66	0.095	0.46	0.40	⑫	⑨-1	F
							台	湾	b

セメント工場の地区は、A：北海道、B：東北、C：関東・信越、D：東北・北陸、E：近畿、F：中国、G：四国、H：九州、a：韓国、b：台湾、?：地区不明



A：北海道、B：東北、C：関東・信越、D：東海・北陸、E：近畿、F：中国、G：四国、H：九州、a：韓国、b：台湾、?：地区不明

図—1 セメント中の水溶性アルカリ量

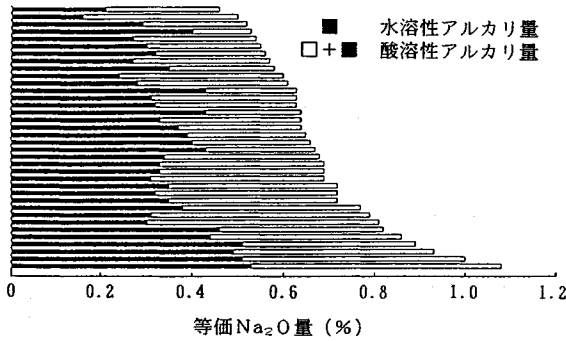


図-2 セメント中のアルカリ量の分析結果

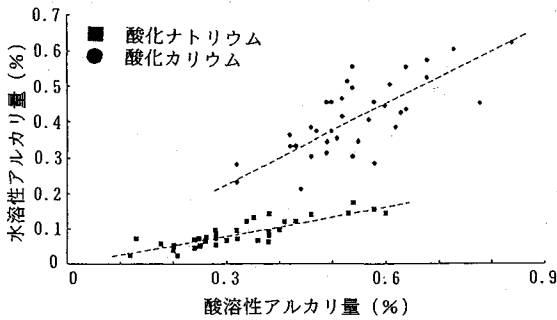


図-3 セメント中の水溶性アルカリ量と酸溶性アルカリ量

記号の欠けている部分は入手工場が不明のものである。

この表において、水溶性アルカリ量に着目して、水溶性  $\text{Na}_2\text{O}$  量の低いものから順に並べると図-1 のようになり、工場の所在する地区が同じものは、地区内での相違はあるが非常に似通った値のグループとして分類できることがわかる。この結果はセメントの原料、特に粘土成分の地域性を表しているものと考えられる。

また、酸溶性アルカリ量（等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量換算）の低い順に水溶性アルカリ量の結果を併せて示したのが図-2 である。図より、酸溶性アルカリ量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。しかしながら、図-3 に示すように、セメント中のアルカリ量を等価  $\text{Na}_2\text{O}$  量換算ではなく  $\text{Na}_2\text{O}$  量ならびに  $\text{K}_2\text{O}$  量を分離して、それぞれの酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量との関係をプロットすると、相関係数がそれぞれ 0.87, 0.82 となり、ある程度の相関性があるようである。前述のように、セメント中のアルカリ分のうち、水溶性分以外のアルカリは、ナトリウムが主にアルミン酸塩、カリウムが主にケイ酸塩の固溶体を形成している。すなわち、それぞれのアルカリ（ナトリウムおよびカリウム）が硫酸塩ならびに固溶体を形成する割合はほぼ一定であるが、原料の相違等により両者のアルカリのセメント中での比率がセメントに

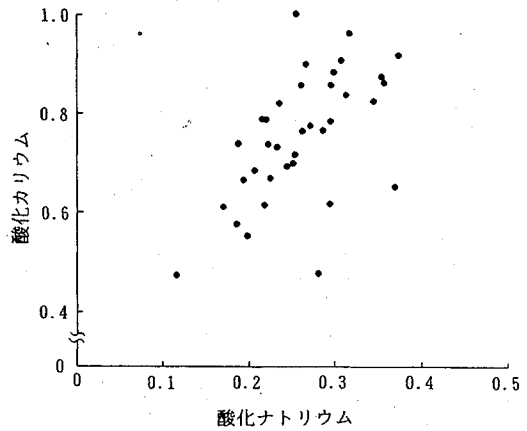


図-4 酸化アルカリの（水溶性/酸溶性）比

よって異なるため、酸溶性アルカリ量と水溶性アルカリ量との間には相関性が認められないものと考えられる。

さらに、図-4 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  $\text{Na}_2\text{O}$ 、縦軸に  $\text{K}_2\text{O}$  をとりプロットしたものであるが、 $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  では傾向に顕著な差があることがわかる。すなわち、カリウムでは水溶性分がきわめて高い割合を占めているのに対して、ナトリウムでは水溶性分の割合がきわめて低くなっている。

このことは、先のセメント中におけるアルカリの存在形態と非常に密接な関係があるものと思われる。アルカリの中でもカリウムが燃料中の硫黄分 ( $\text{SO}_3$ ) と選択的に結合して硫酸カリウム（または、それを含む複塩）を形成することを示すものであり、ナトリウムは水溶性の硫酸ナトリウムを形成するものが相対的に少なく；水に対して難溶性のアルミン酸塩を形成するものが相対的に多いことがわかる。

一方、図-4 で、 $\text{Na}_2\text{O}$  がほぼ 0.2~0.4 の範囲に収まっているのに対して、 $\text{K}_2\text{O}$  は 0.4~1 とセメントにより差が著しい。これは、図-2 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  $\text{K}_2\text{O}$  に起因することを示しており、セメント中の硫酸塩の含有量が  $\text{K}_2\text{O}$  の水溶性分の割合を大きく左右していると考えられる。

著者らは、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っているが<sup>12)</sup>、これらの結果と今回分析を行ったセメント中の水溶性アルカリとの対応について検討した結果を以下に示す。

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、表-2 に示したセメント試料番号の No.1（低アルカリセメント）ならびに No.9, 23（高アルカリセメント、実験においては両者を等量混合し、 $\text{R}_2\text{O}=1.04\%$

表-3 細孔溶液のアルカリ濃度の分析結果と計算値

		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>
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	0.160	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

のセメントとして使用)である。ここでは、一例として  $W/C=50\%$  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 B とする), ならびに  $W/C=50\%$  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)についての結果を示す。なお、いずれのモルタルにも細骨材には石灰岩を使用した。

練り混ぜ時にセメント中の水溶性アルカリはすべて練り水に溶け出しているとしたときの、供試体成形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-3 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<sup>+</sup> イオン濃度が計算値より高くなっているのは、時間の経過とともに溶出してくるアルカリは Na<sup>+</sup> イオンが卓越しているためであると思われる。ナトリウムは主にアルミン酸塩、カリウムは主にケイ酸塩と固溶体を形成していることを示したが、水和速度を考えたとき、アルミン酸塩の水和は非常に速く、このときに固溶体に含まれている Na<sup>+</sup> イオンを遊離するのではないかと考えられる。また、逆に K<sup>+</sup> 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。本実験に使用した骨材材では確認を行っていないが、反応性骨材においては骨材中にアルカリが侵入し骨材界面近傍においてアルカリが高濃度となることが報告されている<sup>13)</sup>。このような両者のイオンの増減にもかかわらず、Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> イオン濃度が分析値と計算値においてほぼ一致していることは、非常に興味深いことである。

さらに、供試体 B ならびに供試体 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となった。

## 5. 結 論

本研究より、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。しかしながら、セメントに含まれる酸化ナトリウム、酸化カリウムの個々についてみたとき、酸溶性分と水溶性分との間には、ある程度の相関性が認められた。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。

なお、本論文は、著者の 1 人が東京大学大学院在学中に博士論文<sup>14)</sup>として取りまとめた内容の一部である。

謝 辞：本研究において水溶性アルカリの分析に際し、種々便宜を図って頂いた東京大学生産技術研究所第 4 部 篠塚則子助手に厚くお礼申し上げる。

## 参 考 文 献

- McCoy, W.J. and Eshenour, O.L. : Significance of total and water soluble alkali contents of cement, Proc. of the 5th Intl. Symp. on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper II-4, pp.437~443, 1968.
- Inderwick : Should acid soluble sodium equivalent alkali be the measure of potential portland cement reactivity?, Proc. of the 7th Intl. Conf. on Concrete Alkali-Aggregate Reactions, pp.456~460, 1986.
- McCoy, W.J. : Effect of hydration on water solubility of alkalis in portland cement, Proc. of the 4th Intl. Conf. on the Effects of Alkalis in Cement and Concrete, pp.35~45, 1978.
- Lea, F.M. : The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd edition, p.21, Chemical Publishing Company, 1971.
- Vivian, H.E. : Alkalis in cement & concrete, Proc. Symp. Effect of Alkalis on Properties of Concrete, C & CA London, pp.9~25, 1977.
- Jawed, I. and Skalny, J. : Alkalis in Cement : A review, I. Forms of alkalis and their effect on clinker formation, Cement and Concrete Research, Vol.7, No.6, pp.719~730, 1977.
- Pollitt, H.W.W. and Brown, A.W. : The distribution of alkalis in portland cement clinker, Proc. of the 5th Intl. Symp. on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper I-126, pp.322~333, 1968.
- 鈴木論一：ポルトランドセメントクリンカの曹達化合物、セメント技術年報, No. 9, pp.38~44, 1955 年.
- 鈴木論一：ポルトランドセメントクリンカの鉱物組成におよぼす Na<sub>2</sub>O の影響、セメント技術年報, No.10, pp.46~51, 1956 年.

- 10) Maki, I. : Nature of the prismatic dark interstitial material in portland cement clinker, *Cement and Concrete Research*, Vol.3, No.3, pp.33-37, 1976.
- 11) 尾野幹也・中村忠義・竹中啓泰：フェライトの組成に及ぼす  $\text{Na}_2\text{O}$  の影響，セメント技術年報，No. 30, pp. 33-37, 1976 年。
- 12) 小林一輔・瀬野康弘・河合研至・宇野祐一：反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成 (II) —アルカリ量と  $\text{OH}^-$  濃度との関係および微量イオン濃度—，生産研究，Vol. 40, No. 7, pp. 40-43, 1988. 7.
- 13) 川村満紀・柳場重正・竹本邦夫：EPMA および超微小硬度測定によるアルカリ・シリカ反応機構の解明，第 4 回コンクリート工学年次講演会講演論文集，pp. 33-36, 1982.
- 14) 河合研至：コンクリート部材における劣化成分の濃度変化とその発生機構に関する研究，東京大学学位論文，1990. 2. (1990. 7. 9 受付)

## WATER-SOLUBLE ALKALI CONTENT IN CEMENT

Kenji KAWAI and Kazusuke KOBAYASHI

The method for analysis of acid-soluble alkali content, standardized in JIS R 5202, is conventionally utilized when alkali content in cement has to be determined. However it is the alkali in pore solution of concrete or the water-soluble alkali in cement that influences the properties of concrete. Acid-soluble and water-soluble alkali contents were determined for 36 brands of ordinary portland cement and it was found that there was little correlation between water-soluble and acid-soluble alkali content in cement. Analysis of pore solution extracted from cement paste and mortar samples shows that the alkali content is closely related to the water-soluble alkali rather than the acid-soluble alkali. It can thus be concluded that a knowledge of water-soluble alkali content in cement is essential when experiments such as mortar-bar or concrete-bar tests to study the possibility of alkali aggregate reaction are carried out.