

セメント中の水溶性アルカリ量

Water-Soluble Alkali Content in Cement

小 林 一 輔*・河 合 研 至*

Kazusuke KOBAYASHI and Kenji KAWAI

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。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、たとえば、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普通ポルトランドセメント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分間かくはんした後速やかに吸引ろ過を行い、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。

表-1 セメント中のアルカリ量の分析結果

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

*東京大学生産技術研究所 第5部

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表-1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、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Na₂O量に着目してみると、工場の所在する地区が同じものは非常に似通った値となっていることがわかる。これはセメント原料、特に粘土成分の地域性が表れているのではないかとと思われる。

また、酸溶性アルカリ量(等価Na₂O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-1である。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。

さらに、図-2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Na₂O、縦軸にK₂Oをとりプロットしたものであるが、Na₂OとK₂O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

極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極めて低くなっている。

このような傾向は、McCoyによっても明らかにされている。セメント中の水溶性アルカリはK₂SO₄、Na₂SO₄・3K₂SO₄、2CaSO₄・K₂SO₄のようなアルカリ硫酸塩として存在するが、これらは次のようにして生成される。すなわち、セメント中のアルカリ分(K₂OおよびNa₂O)は原料中の粘土分から供給されるが、キルンで焼成中に揮発して、燃料中の硫黄分(SO₃)と結合し、アルカリ硫酸塩を形成する。この場合、溶解度の小さいカリウム塩のほうが、より溶解度の大きいナトリウム塩よりも多く形成されるので、水溶性アルカリ中においてカリウムの水溶性分が多くなると考えられる。

また、McCoyはさらに硫酸塩とならなかった残りのナトリウムは主にアルミン酸塩と、カリウムは主に珪酸塩と結合し、アルカリ硫酸塩が溶出した後は、アルミン酸塩の水和が珪酸塩よりも速いため、残りのアルカリ相の溶出はナトリウムのほうが早いと述べている。

一方、図-2で、Na₂Oがほぼ0.2~0.4の範囲に収まっているのに対して、K₂O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K₂O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K₂Oの水溶性分の割

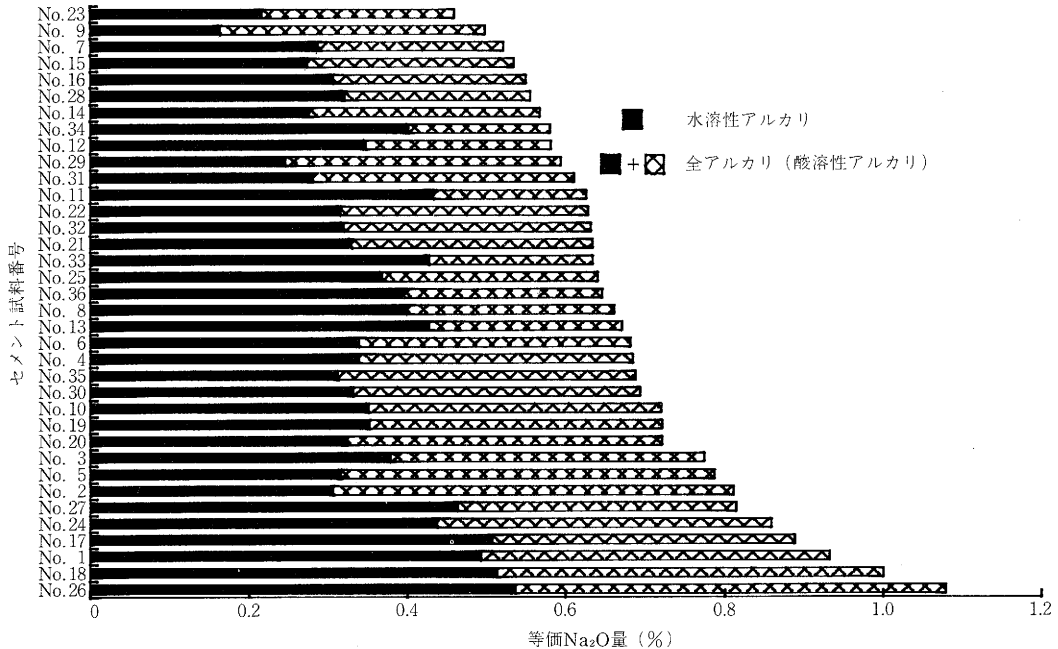


図-1 セメント中のアルカリ量の分析結果

表-2 細孔溶液のアルカリ濃度の分析結果と計算値

		Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ +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	0.160	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

(単位: mol/l)

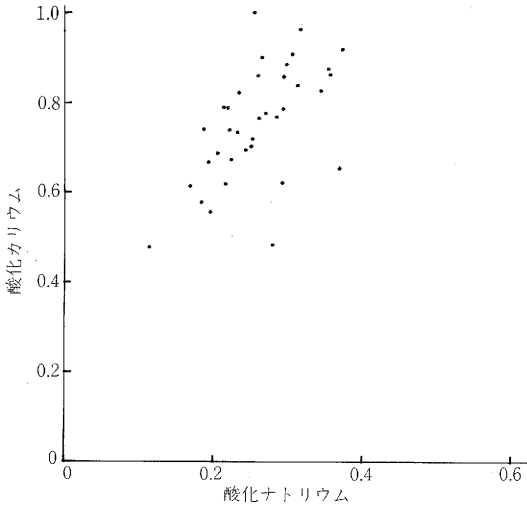


図-2 酸化アルカリの(水溶性/酸溶性)比

合を大きく左右していると考えられる。

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っているが²⁾、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-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、R₂O=1.03%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および供試体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すべ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-2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の考察で後段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。

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。

謝 辞

水溶性アルカリの分析に際し、種々便宜を図って頂いた本所第4部篠塚則子助手に厚く御礼申し上げます。

(1989年4月19日受理)

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.
- 2) 小林, 瀬野, 河合, 宇野: 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, 1988. 6