

ブリージング水の化学組成

Chemical Composition of Bleeding Water in Fresh Concrete

小林一輔*・宇野祐一*

Kazusuke KOBAYASHI and Yuichi UNO

1. は し が き

コンクリートのブリージングはこれまで、フレッシュコンクリートの材料分離の一つの指標としてその量の多少だけが問題にされ、化学組成に関しては検討の対象とならなかった。ブリージング水はコンクリートの構成材料の比重差により、練り混ぜ水がコンクリート上面に浸出したもので、セメントと水との初期水和により溶け出した種々のイオンを含んでいると考えられる。このようなブリージング水は、一度コンクリート上面に浸出した後、一部は蒸発により失われるが、残りはセメントの水和に伴って溶質成分と共に再びコンクリート内部に吸収される。コンクリートの打ち込み面を表面とする表層部は、これまでにブリージング水の影響により多孔質になっていることが明らかにされているが、それに加えてどのような成分のブリージング水がコンクリートに取り込まれるかを明らかにすることは、コンクリートの均質化を図るうえで、また劣化挙動を推測するうえで重要である。

また、塩害・アルカリ骨材反応等のメカニズムを解明する目的でコンクリート中の細孔溶液の組成を調べる研究¹⁾²⁾が行われているが、いずれも凝結後の細孔溶液を分析したものであって、これらの細孔溶液の初期値を持つと考えられるブリージング水の組成を知ることは興味深い。

本報告は、水セメント比とセメント中のアルカリ量を変化させたコンクリートを打ち込み、そのブリージング水について分析を行った結果をまとめたものである。

2. 実 験 概 要

セメントは、 $R_2O=0.57\%$ の普通ポルトランドセメントを使用した。その化学分析結果を表-1に示す。

コンクリートの配合は水セメント比を40, 50, 60, 70%の4種類とし、単位水量を一定としてスランプが8cmになるように調整した。更に、セメント中の R_2O を変化させ

*東京大学生産技術研究所 第5部

表-1 セメントの化学組成

ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
1.1	22.1	4.8	2.9	64.9	1.4	1.9	0.24	0.50	0.57

単位: wt%

表-2 W/CとR₂Oの組み合わせ

W/C(%) \ R ₂ O(%)	0.57	0.9	1.2	1.5
40	○		○	
50	○	○	○	○
60	○		○	
70	○		○	

るためにアルカリを添加して $R_2O=0.9, 1.2, 1.5\%$ に調整した。その組み合わせを表-2に示す。なお、添加アルカリは R_2O の不足分をNaOHに重量換算して練り混ぜ水にあらかじめ溶解した。

コンクリートは $\phi 10 \times 20$ cmの型枠に3層に分けて打設した。

打設を終了したコンクリートはその型枠上面をサラップで覆い、水の揮散を防止し、1.5時間後までのブリージング水を注射器で採取した。採取したブリージング水は、ろ過をして固形分を取り除き、 Na^+, K^+ は原子吸光度法で、 Ca^{2+} は蛍光光度法で、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフィーで、 OH^- は塩酸直接滴定法で分析を行った。

3. 実験結果と考察

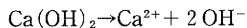
表-3は、本実験で行ったイオン濃度の全分析結果である。表中、イオンのチャージバランスにおいて例外なく陰イオンが不足をしているが、この不足分は分析を行わなかった F^-, Cl^- にこれを求めることができるであろう。この表より R_2O が0.57%の低アルカリセメントの場合でも、ブリージング水のpHは12.7~12.9程度を示すことがわかる。

表-3 プリージング水の分析結果

W/C (%)	R ₂ O (%)	イオン濃度 (g当量/l)								pH
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Σ+	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ-	Σ±	
40	0.57	0.0424	0.0900	0.0354	0.1678	0.0755	0.0674	0.1429	0.0249	12.9
	1.2	0.4286	0.0973	0.0198	0.5457	0.1474	0.3673	0.5147	0.0310	13.2
50	0.57	0.0309	0.0574	0.0397	0.1280	0.0631	0.0530	0.1161	0.0119	12.8
	0.9	0.1825	0.0641	0.0316	0.2782	0.1045	0.1606	0.2651	0.0131	13.0
	1.2	0.3514	0.0699	0.0325	0.4538	0.1355	0.2853	0.4208	0.0330	13.1
60	0.57	0.0269	0.0469	0.0448	0.1186	0.0588	0.0450	0.1038	0.0148	12.8
	1.2	0.2774	0.0569	0.0322	0.3665	0.1242	0.2193	0.3435	0.0230	13.1
70	0.57	0.0229	0.0369	0.0466	0.1064	0.0515	0.0390	0.0905	0.0159	12.7
	1.2	0.2302	0.0438	0.0323	0.3063	0.1095	0.1815	0.2910	0.0153	13.0

注 Σ+ = Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺, Σ- = OH⁻ + SO₄²⁻, Σ± = (Σ+) - (Σ-)

図-1は、標準配合 (NaOH無添加) におけるイオン濃度と単位セメント量の関係を示したものである。この表より、Ca²⁺を除くすべてのイオンは単位セメント量の増加に伴い増えていることがわかる。Ca²⁺が逆に減少する傾向を示しているのは、式(1)に示すように難溶性のCa(OH)₂の溶解度積が一定であるためにOH⁻の増加に伴いその濃度が減少するためであると考えられる。



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \text{const.} \quad (1)$$

図-2は、Na⁺のイオン濃度とR₂Oの関係を示したものである。この図より、Na⁺はR₂Oの量に比例して増大していることがわかる。また、各条件において初期に練り混ぜ水中に存在していたNaOHの濃度を表-4に示す。これらからいずれの条件でも約80%のNa⁺がまだプリージング水中に存在していることがわかる。

一方、図-3はOH⁻のイオン濃度とR₂Oの関係を示した

表-4 練り混ぜ水中のNaOH濃度

W/C	R ₂ O	0.9	1.2	1.5
40	—	—	0.5081	—
50	0.2129	0.4065	0.6000	—
60	—	—	0.3387	—
70	—	—	0.2903	—

単位: g当量/l

ものである。Na⁺の場合と同様にOH⁻もR₂Oにほぼ比例して増大しているが、Na⁺の場合と異なる点は、初期に添加したOH⁻の50~70%がセメントの水和に消費されている点である。これは、SO₄²⁻の挙動と密接な関係があり、あわせて後で述べることにする。

図-4に、K⁺のイオン濃度とR₂Oの関係を示す。K⁺のイオン濃度は、添加を行っていないにもかかわらず、R₂Oの増加に伴い若干、上昇する傾向が見られる。

図-5は、Ca²⁺のイオン濃度とR₂Oの関係を示したもの

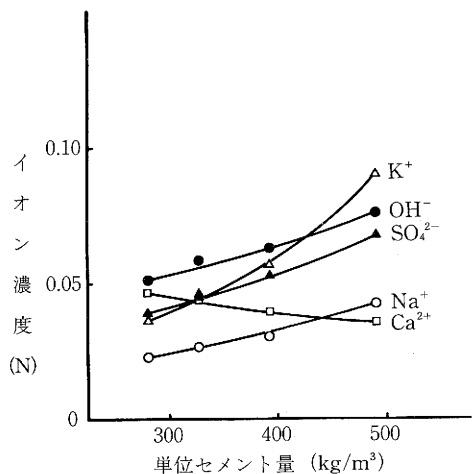


図-1 標準配合における単位セメント量とイオン濃度の関係

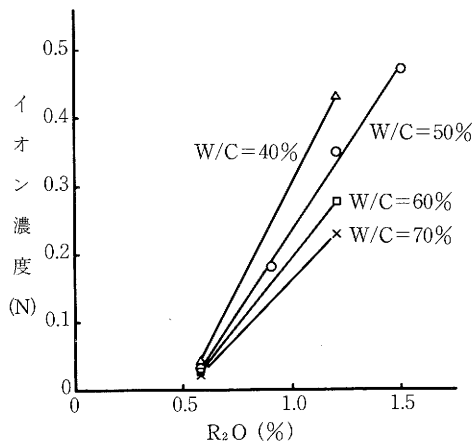


図-2 R₂OとNa⁺濃度の関係

研究速報

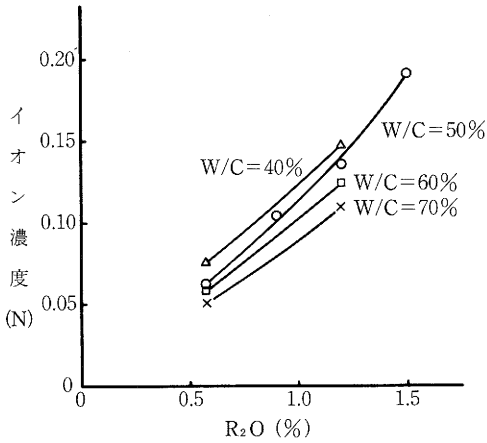


図-3 R₂OとOH⁻濃度の関係

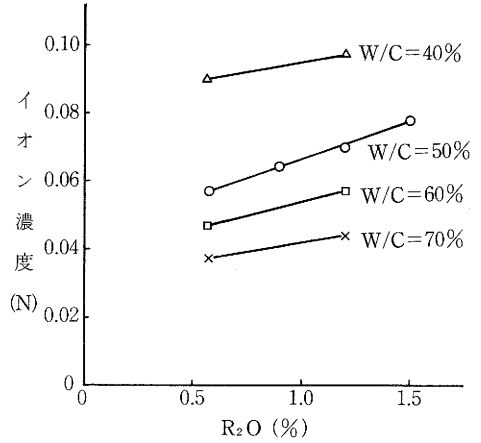


図-4 R₂OとK⁺濃度の関係

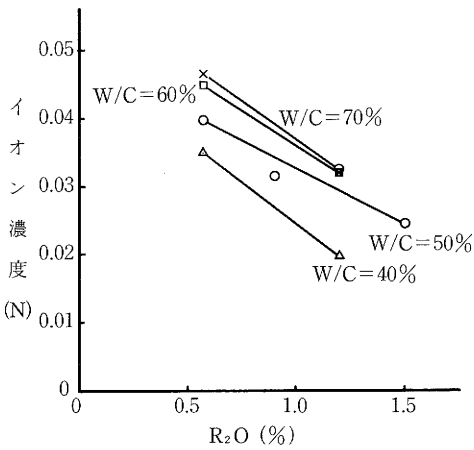


図-5 R₂OとCa⁺濃度の関係

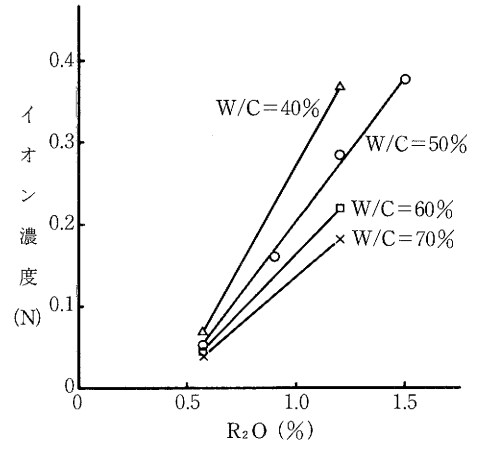


図-6 R₂OとSO₄²⁻濃度の関係

であるが、他のイオンと異なりR₂Oの上昇に伴って減少している。これは、図-1のところで述べたようにCa(OH)₂の溶解度積の式(1)に従ってOH⁻の上昇に伴いその濃度が減少することで説明できる。

次に、SO₄²⁻のイオン濃度とR₂Oの関係を図-6に示す。この図より、ブリージング水中のSO₄²⁻のイオン濃度がかなり高いこと、R₂Oの増加に伴ってSO₄²⁻のイオン濃度が著しく上昇していることがわかる。セメントは、水和反応初期のアルミン酸三カルシウム(C₃A)の瞬結を抑制するために硫酸カルシウム(二水塩)が添加されており、練り混ぜ直後の水中にSO₄²⁻が多いことはよく知られている。したがって、ブリージング水中においてもSO₄²⁻が多いことは当然予想されることである。この硫酸カルシウムには、式(2)で示すような溶解度積の関係が存在し、

式(1)と組み合わせると(3)の式が導ける。



$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]^2 \cdot \frac{K_{\text{SP}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{SP}}(\text{Ca(OH)}_2)} \quad (3)$$

したがって、R₂Oの増加に伴うOH⁻の増大はSO₄²⁻のイオン濃度をも増大させると考えられる。

(1988年10月24日受理)

参考文献

- 1) 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(I), 生産研究, Vol. 40, No. 6, 1988
- 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), 生産研究, Vol. 40, No. 7, 1988