

セメントペーストの pH について

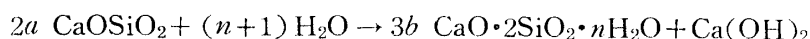
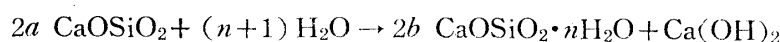
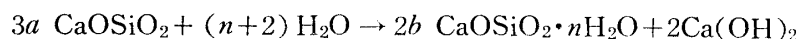
矢 田 部 俊 一

1. 緒 言

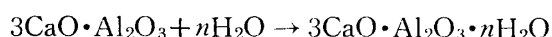
セメントペーストの電気化学的性質を知るため、セメントペーストの凝固過程における電気伝導度の測定は色々おこなわれており¹⁾²⁾³⁾、又セメントペーストの pH も測定されているが⁴⁾、著者はこの pH 測定の基礎となる起電力測定方法を再検討し、セメントペーストの凝固過程における pH の測定を試みた。

セメントペーストは次のような化学系を存していると思われる。

珪酸石灰塩では



又礬土酸石灰では



なる反応をおこすと考えられる。

故にセメントペーストの pH の測定値並びに、凝固過程における pH 測定値の変化は、セメント凝固過程とある一定の関係にあると思われる。故にセメントペーストの pH の測定は、セメント凝固過程を解明する一つの手段とも考えられるので、セメントペーストの pH の測定を試みた。

2. 実 験 方 法

セメントペースト及びその凝固過程にある、セメントペーストの pH を測定するのに、比色法、滴定法等の化学的方法は用いられないから、セメントペーストの起電力の測定によらなくてはならない。セメントペーストの起電力測定に関しては色々研究されている⁴⁾。併しこれらの方法はセメントペースト中に二枚の特定の金属板を挿入して、その間の起電力を測定しているが、電気化学の理論によると、二枚の金属電極板間に安定な一定の起電力を示すのは、金属板をその金属イオンを含む溶液に入れた場合であり、セメントペーストのような二つ以上の金属イオンを含み且酸化還元系にあるペースト中に、ある特定の金属板例えば Ni 板のようなものを電極板に用いても、電気化学的に説明される安定且一定な起電力をあたえないから、その測定値は無意味であり、又白金板以外はセメントペーストに侵されるから、その電極間の起電力の測定値の時間的变化は同様に無意味である。それ故セメントペーストのように二つ以上の金属イオンを含み且酸化還元系をなしているような化学系にては、その中の水素イオンのみに関係し、他のイオンの存在に無関係で又酸化還元系に影響されず且時間の経過と共に変化しない電極を用いて起電力を測定しなくてはならない。このためにはガラス電極を用いる方法が最も秀れていると思われる。ガラス薄膜よりなる容器の内外に pH が異なる水溶液がある時、そのガラス薄膜の内外に膜電位差が現われ、内外の水溶液の一方の pH を一定にし、他方の pH を変化させる場合の膜電位差は一方の水溶液の pH に比例する。即ちガラス薄膜の内外に水溶液

をおき、その水素イオンの活量をそれぞれ $[H^+]_1$, $[H^+]_2$ とすればガラス薄膜にて界された、内外の水溶液間の電位差は Nernst により

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} + \text{Const} = 0.0001983T (\text{ph}_2 - \text{ph}_1) + \text{Const}$$

但し内外の水溶液の pH をそれぞれ ph_1 , ph_2 とする。

常数は $\text{ph}_1 = \text{ph}_2$ の時のガラス薄膜の内外の電位差即ち不斉電位差。

今一方の水溶液の pH 例えば ph_2 を一定にすれば

$$E = -0.0001983T \text{ph} + \text{Const} \quad (1)$$

故にガラス薄膜の内外の起電力と温度とを測定すれば、その水溶液の pH が求まる。而してこの起電力はガラス薄膜の一方の水溶液の pH を求めれば、他方の水溶液の pH と温度のみに関係し、その水溶液中に存在する任意のイオン、或は酸化還元系の存在に無関係である。

以上の見地よりガラス薄膜、即ちガラス電極を用いてセメントペーストの pH を測定した。

ガラス電極による pH の測定可能な市販の pH メーターは非常に高価であるから、マツダ真空管 UX-54B を用いて自作した。回路は図 1 に示す電圧変動にたいして、かなり安定な Dubidge-Brown 回路を用いた。

図におけるグリッド抵抗は $18^8 \Omega$ 程度の高抵抗を用いるべきであるが、高価なためアクリコン樹脂を用いた。又 G は感度 10^{-8} アンペア程度指針検流計を用いた。図中の抵抗値の単位はすべてオームとする。

ガラス電極はセメントペースト中に入れるから、セメントペースト凝固と共にセメント中に凝固され再度の使用は不可能になる。故に毎回新しいものを必要とするから、ガラス管を用いて自作した。即ち自作したガラス薄膜中にキノヒドロソを 0.1N HCl 中に飽和させたものを入れ白金線をこの水溶液中に入れてガラス電極とした。自作したガラス電極は正確に (1) 式に従わないから表 1 に示すような緩衝液を用いて pH と自作したガラス電極の示す起電力との関係を電極毎に規正した。セメントペ

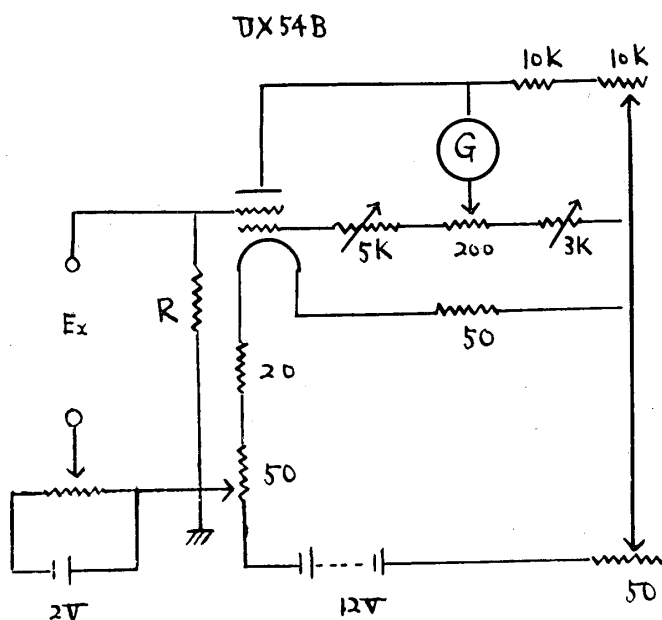


Fig. 1 測定回路

表 1

0.05M 硼砂	0.1N 塩酸	10°C pH	20°C pH	30°C pH	0.05M 硼砂	0.1N NaOH	10°C pH	18°C pH	26°C pH
5.25	4.75	7.64	7.61	7.58	10	0	9.30	9.24	9.18
5.75	4.25	8.17	8.13	8.09	6	4	10.06	9.97	9.86
8.50	1.50	9.60	8.99	8.92	5	5	11.24	11.08	10.91
					4	6	12.64	12.28	12.13

0.1Mグリコール 0.1N NaCl	0.1N NaOH	10°C	18°C	26°C
		pH	pH	pH
1	9	13.23	12.97	12.70

ーストはアルカリ性であるからアルカリ側のみを規正した。表1に示す緩衝液を用いて次の如く pH と起電力との関係を求めた。即ちガラス電極を pH 既知の緩衝液中に入れ、飽和甘汞電池を一方の極として、この

両電極間の起電力を飽和甘汞電池を基準として測定し自作ガラス電極を規正した。

かくの如くして規正したガラス電極の一例を表2に示す。

表 2

pH	9.28	10.02	11.16	12.50	13.10
起電力 Volt	-0.085	-0.1300	-0.1800	-0.2300	-0.2500

このようにして pH と起電力との関係の知れたガラス電極を、図2のようにセメントペースト中に入れ、セメントペーストの起電力を飽和甘汞電池を基準として測定する。

セメントペーストは普通ポルトランドセメント（小野田社小野田工場）50gを溶媒 H₂O, 0.05M CaCl₂, 0.05N NaOH, 砂糖10%水溶液, エチルアルコール 20gを用いて作った。又石膏のついていないセメントクリンカー粉末（小野田社小野田工場）を用いて同様な溶媒を用いてペーストを作った。

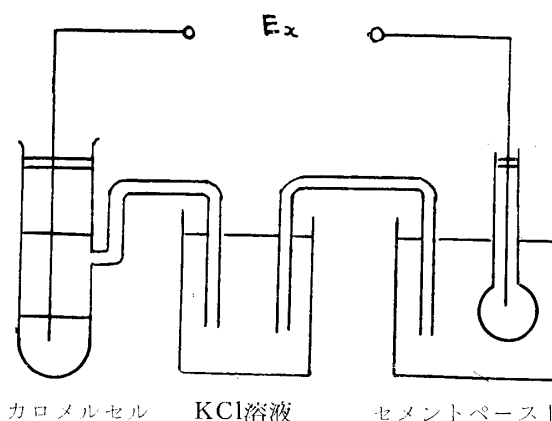


Fig. 2 測定装置

以上のペーストを図2のような電池として両電極の間の起電力を24時間を単位として7日間測定し次のような結果を得た。

3. 実験結果

Z : セメント

(1) Z : 50g H₂O : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.8	12.8	12.7	12.7	12.5	12.1	12.0

(2) Z : 50g 0.05M CaCl₂ : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.7	12.5	12.3	12.2	12.0	11.8	11.6

(3) Z : 50g 10%砂糖水溶液 : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.8	12.4	12.3	12.2	12.1	12.0	12.0

(4) Z : 50g エチルアルコール : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	10.1	9.9	9.7	9.4	9.1	9.0	9.0

(5) Z : 50g 0.05N NaOH : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.5	12.3	12.1	11.7	11.1	11.1	11.0

Z.K. : セメントクリンカー粉末

(1) Z.K. : 50g H₂O : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.5	12.4	12.0	11.5	11.6	11.6	11.5

(2) Z.K. : 50g 0.05M CaCl₂ : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.7	12.5	12.0	11.8	11.8	11.8	11.8

(3) Z.K. : 50g 0.05N NaOH : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.4	12.4	12.4	12.3	12.3	12.2	12.2

(4) Z.K. : 50g 10%砂糖水溶液 : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.7	12.7	12.7	12.6	12.5	12.5	12.5

(5) Z.K. : 50g エチルアルコール : 20g

day	1	2	3	4	5	6	7
pH	12.8	12.7	12.7	12.7	12.6	12.6	12.7

4. 結 言

ガラス電極のガラスはセメントにより化学的に変化するとは思われないから、実験方法で示した理論に従い、セメントペーストの pH を測定することが可能であることがわかる。

溶媒として NaOH を用いた場合が一番 pH 変化が大きく、CaCl₂ がそれに次いで大きい。これはこれらの溶媒がセメントの早期の凝結を促すことと関係があると思われる。

エチルアルコールのような非水溶液の場合は全くオーダーの異った pH 値を示す。

セメントクリンカー粉末の場合は、溶媒が H₂O、CaCl₂ 以外は時間と共に pH が変化しないことがセメントの場合と異なる。

文 献

- 1) 大浜文彦：「セメント電流とその利用について」, セメント技術年報 **5** 417—420 (1951)
- 2) 小林幸雄：「セメントペーストと電気伝導より見た凝結現象」, セメント技術年報 **9** 152—155(1955)
- 3) 矢田部俊一：「高周波電流によるセメント凝固反応の研究」, 山口大学工学部学報 **6** 28—30 (1955)
- 4) 高田成夫：「起電力に依るセメント水和反応の究明」(1) (2), セメント・コンクリート **101** (1955) **102** (1955)