

V-117 粘土鉱物とポルトランドセメントの相互作用に関する研究(第3報)

—交換性陽イオンおよびセメントの種類の影響—

金沢大学工学部 正員 ○川村 義紀

金沢大学工学部 正員 加場 重正

金沢大学理学部 杉浦 精治

1. まえがき

締固めソイルセメントにおける粘土鉱物とセメントの物理化学的な相互作用の機構についてすでに2, 3の新しい事実が明らかにされて来た。しかし実験上考慮されねばならない因子が多く、まだ不明な点が少なくない。本報告は下記の3つの点について実験的考察を行なったものである。

第1はモンモリロナイトの層間に存在する陽イオンの種類(Mg^{++} , Na^{+})がモンモリロナイトとセメントの相互作用の物理化学

Table 1 Physical Properties

的過程およびそれにともなう強度発現におよぼす影響と明らかにする。第2は締固めソイルセメントにおけるセメントの水和速度の特徴を明らかにするため、カオリナイト—およびベントナイト—セメント中のアリットおよびベリットの量の減少割合をX線回折

Properties	Kaolinite	Mg-bentonite	Na-bentonite
Size Ranges:			
> 74 μ (%)	17	00	00
74 - 5 μ (%)	73	17	22
< 5 μ (%)	10	83	78
L.L. (%)	34.2	328.0	
P.L. (%)	18.6	41.4	
P.I.	15.6	276.6	
Maximum Dry Density(g/cm ³)	1.720	1.015	—
Optimum Moisture Content (%)	18.4	50.0	

によって検討する。第3は第2の問題とも関連して、2種類のセメント(早強および中・高熱セメント)における構成成分の相対的な含有割合の差が粘土鉱物とセメントの相互作用におよぼす影響を種々の実験によって調べる。

Table 2 Chemical compositions of clay samples

2. 実験概要

(1) 使用材料

使用セメントは普通、早強および中・高熱ポルトランドセメントである。粘土鉱物試料はMg-ベントナイト(関東ベントナイト社製)

	Kaolinite	Mg-bentonite	Na-bentonite
SiO ₂	50.34	70.98	71.48
Al ₂ O ₃	34.82	16.41	15.02
Fe ₂ O ₃	0.64	1.92	1.60
CaO	0.78	0.56	0.28
MgO	0.33	2.17	0.06
Na ₂ O	0.43	0.15	4.90
K ₂ O	0.64	0.23	0.71
Cation Exchange Capacity (meq/100g)	7.4	73	—

Na-ベントナイト（上記のMg-ベントナイトをイオン交換したものである）およびカオリナイト（兵庫県平不鉱山産）である。粘土試料の主な含有粘土鉱物および物理的性質はTable-1に示され、化学成分、イオン交換容量はTable-2に示す通りである。

(2) 実験方法

行なった実験項目は(a) X線回折 (b) PH試験 (c) 示差熱分析 (d) 一軸圧縮強度であり、詳細は第2報の「実験方法」の項参照。

3. 実験結果および考察

A. 交換性陽イオンが粘土鉱物とセメントの相互作用におよぼす影響

Fig. 1はNa-ベントナイト-セメント中のモンモリロナイトの(001) X線回折ピークの位置が養生日数にともなう変化

する状況を示す。ただしすべて同一の含水量状態の試料についてX線回折データを得るために、最適含水量の試料はすべて8時間真空乾燥器で乾燥した

後空中の湿度条件と約2時間つり合った状態においた。本実験で使ったNa-ベントナイトは前述のようにMg-ベントナイトを実験室内でイオン交換させたものであり、 $12.8 \text{ \AA}$ に底面反射を示す。セメントと水の添加によってFig. 1のように7日、14日経過後はピークはかなりbroadであり、 $12.8 \text{ \AA} \sim 15 \text{ \AA}$ の間の各ピークが重ね合わさったように見える。これは Ca^{++} の飽和度の異なるモンモリロナイトが存在していることを示している。すなわち最適含水量のような非常に限られた含水量のもとで締固めたclay-cementでは Ca^{++} の拡散がすすまない間は Ca^{++} の飽和度という点で不均質な内部構造になっていることを示す。しかし28日経過後は単一の鋭いピークとなり、 Ca^{++} の拡散にともない試体全体にわたってNa⁺モンモリロナイトは Ca^{++} モンモリロナイトに変化しているようである。Fig. 2は養生日数にともなう一軸圧縮強度の変化をイオン交換前のMg-ベントナイト-セメントと比較した図である。28日経過後までは全体としてMg-ベントナイトよりもNa-ベントナイトの方が強度が大である。これはイオン交換処理にともなう粒径の変化（粘土粒子の粗大化）によるものと思われる。しかし91日経過後においては、とくに30%セメント量ではMg-ベントナイトの方がNa-ベントナイトよりもはるかに大きい強度を示す。これらのベントナイト-セメントではセメントの水和反応の進行とともに、もともと保持されている Na^{+} や Mg^{++} はかなりの程度まで Ca^{++} によって置きかえられる。とくにNa-ベントナイト-セメント中のモンモリロナイトは28日養生によってほとんど完全飽和のCa-モンモリロナイトに変化していることが

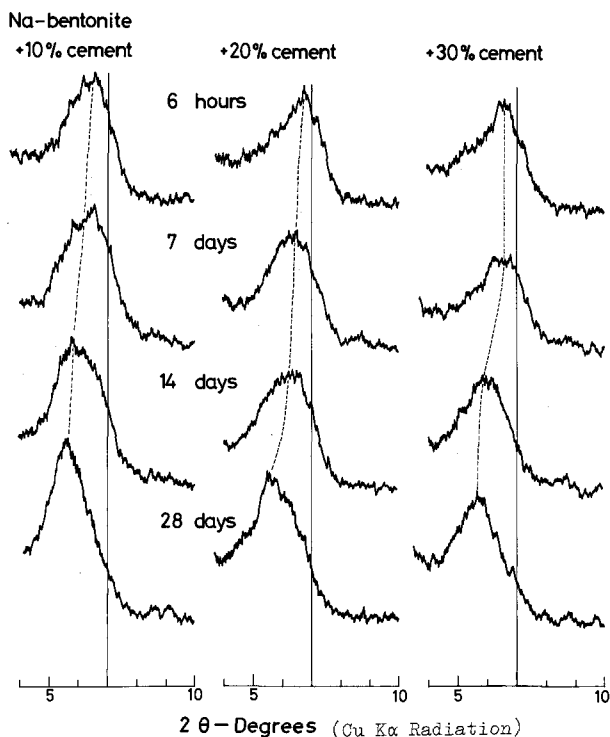


Fig. 1 (001) peaks for Na-bentonite + 30%, 20% and 10% cement samples cured for 6 hours, 7, 14 and 28 days

X線回折試験によって証明された。その場合イオン交換によって消費される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量および Ca イオンによって置換された Na および Mg イオンがその後どのような状態で存在するかということがベントナイトの強度発現に大きく影響するにちがいない。

B. セメントの種類による粘土鉱物とセメントの相互作用の特徴

1.77 Å および 2.20 Å の強度を求め、Kantro の提案したポルトランドセメント中のアリット、ベリットのX線回折による定量法にもとづいて clay-cement 中のアリットおよびベリットの水和反応速度の傾向を計算した。

ある養生時間後の clay-cement 中のアリットおよびベリット量の乾燥混合試料中のものに対する比とえがくと Fig. 3 のようである。この図から初期水合(1~7日間養生)以後セメントペースト中のアリットの減少はほとんどみられず、一方カオリナイト-セメントでは養生日数とともに次第に減少し続ける。一方ベリットの減少割合は全体としてセメントペーストより

大きいようである。7日研令までのベントナイト-セメント中のアリット量はカオリナイト-セメントと同様にセメントペーストより減少速度は小さいが、7日研令以後の水和はカオリナイト-セメントにおけるよりもいさづき早く進み、14日研令において1.77 Å のピークは

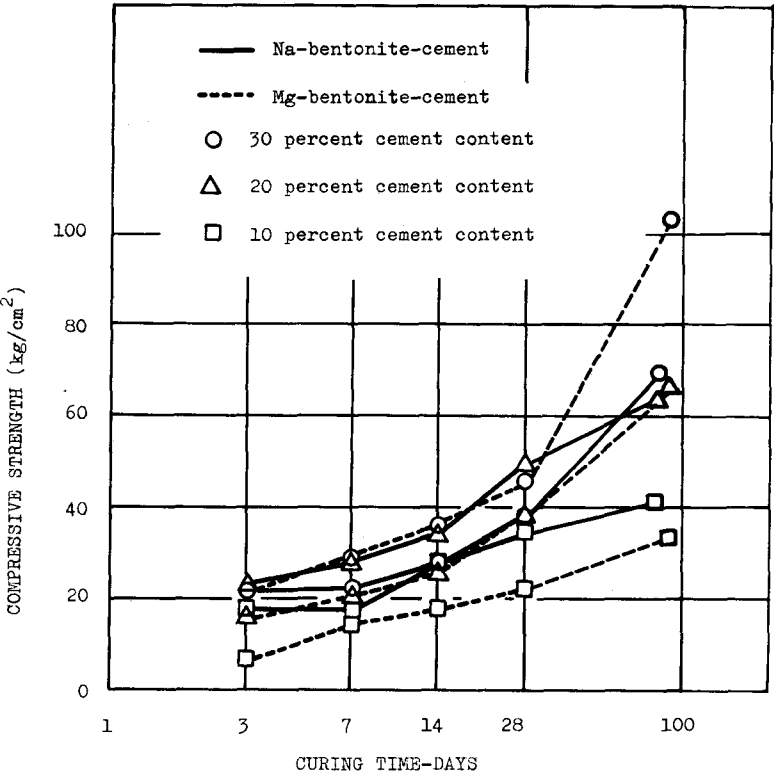


Fig. 2 Variation of strength in Na- and Mg-bentonite + 30%, 20% and 10% cement samples with curing time

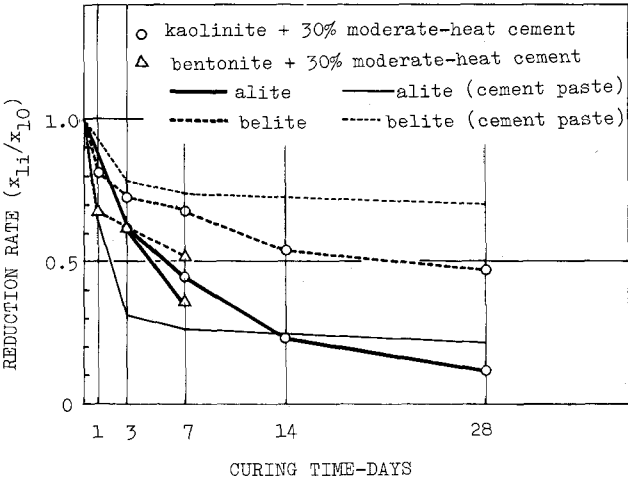


Fig. 3 Reduction rate in the quantity of alite and belite in kaolinite- and bentonite-30% moderate-heat cement mixtures

まったく見られない。

PH試験結果については、全研令において、早強セメントを用いたカオリナイトセメントのPHは中腐熟よりも高い。ベントナイトセメントでは、長期養生の結果、中腐熟セメントのPHは早強セメントより大きくなる (Fig. 4)。ただし28日研令までの両者のPHの大小関係は一定していない。この現象は早強セメントを用いたベントナイトセメントよりも中腐熟セメントの方がより多量の未水和 β - Ca_2S が存在しているということによって説明できよう。すなわちこのように長期養生のベントナイト-中腐熟セメント混合物中に残っている多量の β - Ca_2S がPH測定用の浸出液の準備中に加水分解を起して、PHを高める。

一軸圧縮強度-養生時間の関係を半対数紙上にえがくと Fig. 5 のようになる。また標準試験にもとずいて得られたセメントモルタルの圧縮強度も Fig. 5 にえがかれている。カオリナイトセメントは28日養生以後セメントモルタルよりも早い速度で強度が増加する。またカオリナイトセメントでは28日研令までは早強セメントの強度は中腐熟よりもかなり大きい。その後における両者間の差は小さい。しかしベントナイトセメントの強度増加には特異な傾向がみられる。すなわち28日研令までの初期養生期間では早強および中腐熟セメント間の強度差は小さいが、その後両者の差は次第に大きくなり、カオリナイトセメントや通常のセメントモルタルとはまったく逆の傾向である。ベントナイトセメントの圧縮強度はベントナイトと水和セメントから遊離される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の間の相互作用に大きく依存するので、そのような相互作用に使われる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が強度発現に影響する重要な要因となる。

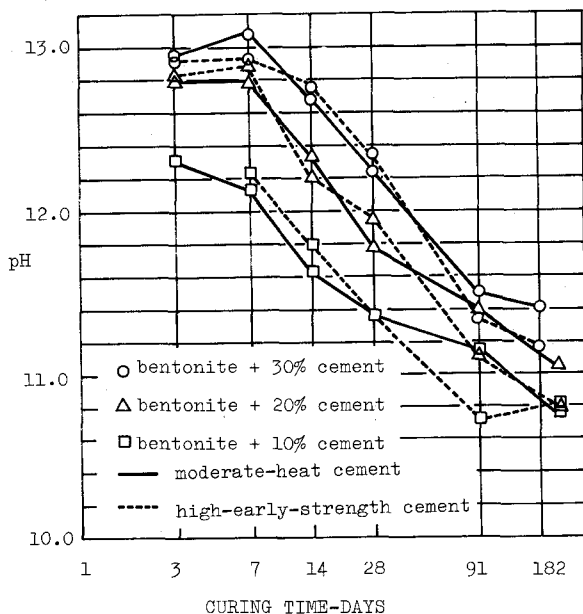


Fig. 4 pH changes of bentonite-cement mixtures with curing time

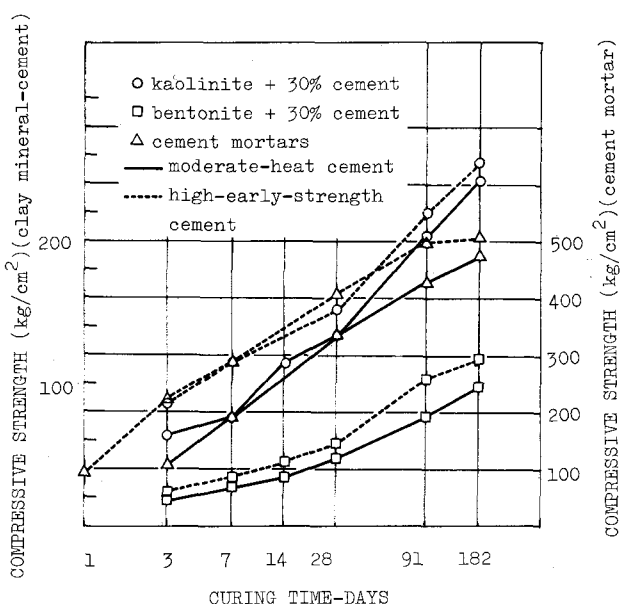


Fig. 5 Variation in strength with curing time