

近畿大学理工学部 学生員 川東 龍夫
 会 上 正 員 玉井 元治
 会 上 正 員 山崎 正純

1. まえがき

各種泥水工法に使用されているベントナイト等の粘土溶液とセメントとのゲル化機構は、セメント成分の水和による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と粘土との反応に依る所が大きいが、初期における粘性の発現は、単なる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と粘土との結びつきだけではない。本研究は、初期におけるゲル化機構を検討すべく、粘土溶液にセメント等の電解質を添加し、粘性、pH測定を行ない、さらに C_3S および C_3A と粘土の反応状態をX線回折により分析した。

2. 使用材料

使用した各ベントナイト粘土の化学分析を表-1に示す。又、電解質として、大阪セメント製ボルトランドセメント、和光化学工業製の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、さらに、実験室で合成した C_3S および C_3A を用いた。 C_3S と C_3A の調合用試料としては、 CaCO_3 、 Al_2O_3 および SiO_2 （いずれもメルク社製）を用いた。

粘土の産地	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ig. Loss
群馬産	76.06	13.80	1.74	0.28	1.54	0.60	1.77	4.30
山形産	74.00	12.75	1.41	1.00	2.63	1.04	2.63	4.72
ワイオミング産	69.93	14.17	3.90	1.39	2.54	0.31	1.49	6.80

表-1 粘土鉱物の化学分析

3. 実験方法

あらかじめ用意しておいた（24時間膨潤）粘土溶液に各電解物質を添加（ $E/B=0.5\sim 30\%$ ； E ：電解物質， B ：粘土）し、2分間ハンドミキサーで練混ぜ、直ちに、粘性（精機工業研究社製B型VSH-1）およびpH（東亜電波工業社製HM-5A）を測定した。粘土溶液の濃度は、重量比で $B/W=0.5\sim 8\%$ である。X線回折試料は、 $B/W=8\%$ で、 $E/B=22.5\%$ （ C_3A ）、 127.5% （ C_3S ）とし初期所望時間後、アセトン中に分散させ、負圧ろ過処理を2回行ない、常温乾燥後、メノウ乳鉢で約200メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。又、他の電解物質との比較のため、 C_3A 、 C_3S のそれぞれを $B/W=8\%$ 、 $E/B=1\sim 30\%$ での粘性、pH測定、ならびにX線回折を行なった。 C_3A は α 型に変換した Al_2O_3 （ 1300°C 、2時間）と CaCO_3 を所定の割合に配合し、圧縮成型（ $\phi 25\text{mm}$ 、 $h 10\text{mm}$ ）した粒状物を 1350°C 、5時間加熱処理後、120メッシュ以下に粉碎した。 C_3S は CaCO_3 と SiO_2 を同様の方法で 1500°C 、6時間加熱処理した。なお、全ての試料は、X線回折で主成分がそれぞれ C_3A 、 C_3S であることを確認し測定に供した。X線回折装置は、理研電機社製Geigerflex、条件は $\text{CuK}\alpha$ （Ni filtered）、 35KV 、 14mA 、Scanning Speed； $2^\circ/\text{min}$ 、Slit系； $1^\circ-1^\circ-0.15\text{mm}$ である。

4. 実験結果および考察

i) 初期におけるセメントの水和に伴う電解質の生成は主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であり、粘土溶液に、セメントおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すると、粘性は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の方が高い値を示す事がわかった。（図-1）又、 C_3A および C_3S を群馬産粘土溶液に同様の方法で添加していたが、両者とも、 $E/B=10\sim 30\%$ において、セメントおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも高い粘性値が得られた。さらに、セメント水和による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の最終生成量を27%とした実験として、3種類のベントナイト溶液（ $B/W=8\%$ ）にセメントおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したが、いずれの粘土溶液においてもセメントの添加量を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のそれの3.7倍とした方が、粘性値が高くなる事がわかった。（図-2）これらの結果より、セメントの添加によるゲル化は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響だけでなくことは明らかであり、原因として C_3A および C_3S の水和による結晶化以前の状態にある Ca^{2+} イオンの影響が極めて大きいと考えられる。

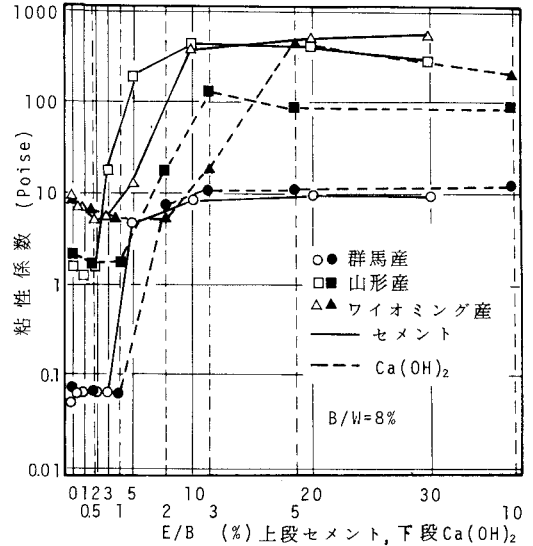
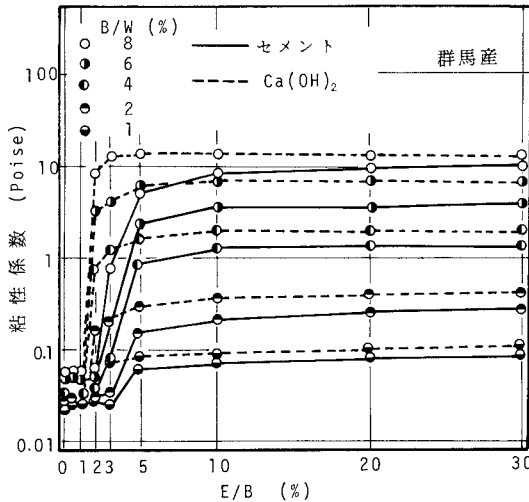


図-1 セメントおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による粘性

図-2 セメント、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との粘性比較

1) 各粘土溶液に電解質を $\text{E/B} = 0.5 \sim 30\%$ 加えた場合と、同水量の蒸留水に同一量の電解質を溶解させた場合の粘度を見ると、ワイオミング産が最も大きく群馬産、山形産とこれに続くが、 $\text{E/B} = 5 \sim 10\%$ で一定となる。これ等の大きさは、塩基置換容量に関係するようであり、ワイオミング産が、この点では優れていることを示す。(図-3) 又、図-1から粘性はpHに依存するようである。塩基置換の難易はイオンの種類によって異なり、膨潤性の大きい良質のベントナイトは、層間に入る和水量の大きな Na 系であり、 Ca^{2+} イオンと置換し易い。従ってH粘土やNa粘土はセメントの添加により、殆んどCa粘土に塩基置換し、Hofmeisterまたは離液順位の侵入・全能を考えると Ca^{2+} がゲル化に

関与している事がわかる。

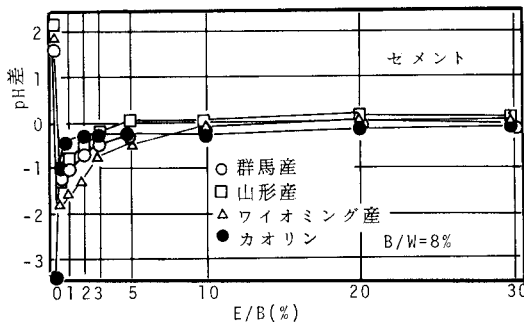


図-3 産地別粘土におけるpH差

2) 初期X線回折結果によれば、粘土(群馬産)溶液下での C_3A 、 C_3S ピークが、水溶液下でのそれよりも減衰の大きい事がわかった。(図-4) なお回折強度の比較には、試薬特級 MgO の粉末を標準物質として用いて行った。 C_3A 、 C_3S 、 MgO の回折角は、 $2\theta = 33.2^\circ, 29.5^\circ, 43.0^\circ$ である。又、図-4は、低強度モルタルの観点から C_3A 、 C_3S の $\text{E/B} = 22.5\%, 12.7.5\%$ とし、2, 5, 10分での回折強度を示しているが、 $\text{E/B} = 30\%$ における30秒、1分、2分、5分、10分での回折強度の変化も、ほぼ同様な結果が得られた。これ等の結果は、 C_3A および C_3S の水和に伴う解離イオンが粘土粒子の存在によって、主として Ca^{2+} 等の陽イオンや OH^- イオンが消費されるためであり、イオン拡散を助けるため C_3A 、 C_3S コアの破壊を促進させるものと考えられる。

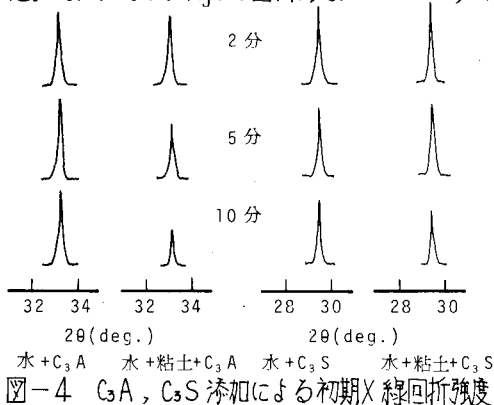


図-4 C_3A 、 C_3S 添加による初期X線回折強度

IV) 以上から、ゲル化は、セメント水和による陽イオンと粘土との反応に依る所が大きいものと考えられる。