

論文

[1126] モンモリロナイト含有骨材とセメントとの鉱物化学的反応

正会員 脇坂安彦(建設省土木研究所)

正会員○藤原 靖(大成建設株式会社)

正会員 前田照信(株式会社間組)

三谷 哲(株式会社熊谷組)

1. はじめに

熱水変質作用や風化作用を受け、モンモリロナイトを含有する岩石がしばしば存在する。これらの岩石を骨材にした場合、骨材試験には合格するものの、凝結硬化速度が早くなるなどの現象が見られ、コンクリート打設時の品質管理が難しい場合がある。これは骨材中のモンモリロナイトが高いイオン交換能を有するため、何らかの化学反応が骨材中のモンモリロナイトとセメントの水和の進行により放出される細孔溶液中の陽イオンとの間に生じることに起因していると考えられる。

そこで骨材中のモンモリロナイトと細孔溶液中の陽イオンとの間で生じる現象を解明するために、ブリージング水の化学組成やコンクリート、モルタルの細孔溶液を模擬したセメントミルクの化学組成変化、若材令期のモルタルの細孔溶液の化学組成変化、若材令期のモルタルに浸漬したモンモリロナイト含有骨材の交換性陽イオン組成の変化について検討を行った。またイオン交換処理骨材を用いたモルタルの性質について検討を行った。

2. 供試試料

実験に用いた骨材の概略を表-1に示した。X線回折分析によりモンモリロナイトが含有されることが確認された骨材A、B、C、Iとモンモリロナイトを含有しないK、L骨材でこれを標準骨材とした。このうちK骨材以外は安山岩ないし玄武岩の火成岩である。モンモリロナイト含有骨材の陽イオン交換容量は15meq/100g以上であり、標準骨材のそれは9meq/100g以下である。

3. 実験方法

3-1 骨材の混和剤吸着の存否の確認

0.3~0.15mmに粉砕した骨材10gを濃度250g/lの混和剤溶液(AE剤の場合は原液)100mlに浸漬し、24時間真空脱気した後、脱イオン水を用いて10回程度水洗し、乾燥したものについてCHN(炭素、窒素、水素)分析を行った。使用した骨材はA、B、I、K、L骨材である。

対象とした混和剤はAE剤(アビエチン酸塩系)、減水剤(ナフタリンスルホン酸塩系)、AE減水剤(リグニンスルホン酸塩系)、高性能減水剤(メラミンスルホン酸塩系)で、これらの混和剤の炭素、水素、窒素含有量について表-2に示した。

表-1 使用した骨材の岩種と平均的な鉱物化学的性質 (meq/100g)

骨材	A	B	C	I	K	L
岩種	輝石 安山岩	粗粒 玄武岩	含石英輝 石安山岩	粗粒 玄武岩	砂岩	玄武岩
陽イオン 交換容量	15.4	19.7	33.2	17.2	8.6	4.6
交換性 陽イオン	Ca	12.4	30.7	58.9	16.2	65.2
	Mg	7.0	7.5	6.4	4.8	1.5
	K	0.3	0.2	0.2	0.3	1.0
	Na	3.5	0.4	1.0	3.0	0.6

3-2 骨材中のモンモリロナイトとセメントの水和で放出されるイオンとの反応の検討

(1) ブリージング水の化学組成

表-4に示した骨材の組合せで、コンクリート打設後に生じたブリージング水のpHとカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、硫酸イオン濃度について測定した。コンクリートの配合は $G_{max}=20\text{mm}$ 、水セメント比 $W/C=50\%$ 、細骨材率 $s/a=42\%$ 、単位水量 $W=185\text{kg/m}^3$ 、AE減水剤使用量 $C\times 0.25\%$ (粉末)とした。なお大文字が粗骨材を小文字が細骨材を示している。

(2) モンモリロナイト含有骨材を浸漬したセメントミルクの化学組成の変化

2リットルのポリ容器に普通ポルトランドセメント100gと脱イオン水1リットルを入れ攪拌し、直ちにナイロン製織布に入れた細骨材100gを浸し、密閉して攪拌した。浸漬後10分(これを0時間とした)、1、3、5、6、8、10、12時間経過後に溶液を採取して、pHとカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、硫酸イオン濃度について測定した。使用した骨材はB、I、L骨材であり、さらに骨材を全く入れないものをブランクとした。

(3) 若材令期のモルタルの細孔溶液の化学組成変化

配合は $W/C=50\%$ 、 $S/C=2.0$ とし、打設したモルタルの細孔溶液のpHとカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、硫酸イオン濃度について測定した。細孔溶液の採取は打設後10時間の間に数回行い、練り混ぜ後1時間までは窒素ガスによる加圧ろ過で、それ以降は細孔溶液抽出器で細孔溶液を採取した。使用した骨材はA、B、L骨材である。

(4) 若材令期のモルタルに浸漬したモンモリロナイト含有骨材の交換性陽イオン組成の変化

配合は $W/C=50\%$ 、 $S/C=2.0$ とし、直径10cm×長さ20cmのモールドに打設したモルタルに、モンモリロナイト含有骨材A(80mm)を1個ずつ浸漬した。浸漬後20分、1、3、6、10、24時間及び7日経過後骨材を取り出し、骨材の表面に付着したペースト等をワイヤーブラシで取り除き、さらに超音波洗浄して骨材表面部(2~3mm)と芯部とに、ダイヤモンドカッターで切断し、乾燥後微粉砕した。この微粉試料を80°Cの温水等で、骨材の間隙水中に存在する陽イオンを洗浄した後、交換性陽イオン含有量と陽イオン交換容量(CEC)について測定した。

(5) イオン交換処理骨材を用いたモルタルの性質

イオン交換した骨材の作製は以下の通りである。所定の粒度分布に調整したモンモリロナイト含有骨材A、B、Cと標準骨材Lを、おのおの約10kgを採取し、それぞれ約15リットルの1N塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム溶液に浸漬し、24時間真空放置した後、デカンテーションし、0.1Nの硝酸銀溶液を滴下しても白濁しなくなるまで洗浄した。モルタルの配合は $W/C=50\%$ 、 $S/C=2.0$ とし、フロー試験、凝結硬化速度試験を行った。

4. 結果と考察

表-2 混和剤の炭素、水素、窒素組成 (重量%)

4-1 骨材の混和剤吸着の存否の確認

混和剤溶液に浸漬した後の骨材の炭素、水素、窒素含有量の変化から、混和剤の吸着がモンモリロナイトにより起こっているか否かについて検討した。表-3に混和剤溶液の代わりに蒸留水を用いて同様の操作を行った場合の骨材中

化学組成 減水剤の種類		炭素	水素	窒素
1	AE減水剤 (リグニンスルホン酸塩系)	43.1	5.3	0.1
2	高性能減水剤 (メラミンスルホン酸塩系)	48.3	4.0	0
3	減水剤 (ナフタリンスルホン酸塩系)	22.3	4.0	25.0
4	AE剤 (アビエチン酸塩系)	61.2	7.2	0

の炭素、水素、窒素含有量を、混和剤溶液を用いた場合のそれから差し引いた値を示した。

結果は水素と窒素では全く差がないかむしろ減少しており、混和剤の吸着による増加はみられない。炭素はモンモリロナイト含有

骨材AとIをAE減水剤とAE剤に浸漬した場合に僅かに増加しているが、窒素も同時に増加しているのはA骨材をAE減水剤に浸漬した場合だけである。

表-3 蒸留水で同様の操作を行った場合の炭素、水素、窒素分析結果を差し引いた骨材の炭素、水素、窒素量 (重量%)

モンモリロナイト含有骨材					標準骨材				
組成		炭素	水素	窒素	組成		炭素	水素	窒素
A	1	0.18	0.03	0.01	L	1	0.01	0.00	0.00
	2	-0.10	-0.04	0.01		2	0.00	0.00	0.00
	3	0.01	-0.07	0.01		3	0.00	0.01	0.00
	4	0.12	-0.05	0.00		4	0.01	0.01	0.00
B	1	-0.10	-0.12	-0.01	K	1	-0.15	0.00	0.01
	2	-0.04	-0.10	0.01		2	-0.03	-0.01	0.01
	3	-0.02	-0.10	0.01		3	-0.01	-0.01	0.00
	4	-0.04	-0.06	0.00		4	-0.02	-0.01	-0.01

表-4 ブリージング水の化学組成

ブリージング水の化学組成 (meq/l)									
骨材	A-a	B-b	C-c	I-i	K-k	A-k	B-k	C-k	I-k
Na	128.9	33.7	20.4	38.2	60.6	116.1	35.1	64.3	40.5
K	32.7	21.7	24.4	17.0	136.4	84.4	95.0	140.3	76.9
Ca	33.1	51.1	57.3	46.6	35.6	36.0	40.9	41.7	40.8
K-kのブリージング水の化学組成との差 (meq/l)									
Na	68.3	-26.9	-40.2	-22.4	0	55.5	-25.5	3.7	-20.1
K	-103.7	-114.7	-112.0	-119.4	0	-52.0	-41.4	3.9	-59.5
Ca	-2.5	15.5	21.7	11.0	0	0.4	5.3	6.1	5.2

したがって骨材中のモンモリロナイトによる混和剤の吸着はほとんど生じないと考えられ、コンクリート、モルタルの凝結硬化速度がモンモリロナイト含有骨材を使用した場合に、早くなる現象は混和剤の吸着によるものではなく、その他の要因によるものであると予想される。

4-2 骨材中のモンモリロナイトとセメントの水和により放出されるイオンとの反応の検討

(1) ブリージング水の化学組成

表-4にブリージング水の化学組成の分析結果を示した。A-aとA-kの場合、標準の場合と比較してナトリウムイオン濃度が増加し、カリウムイオン濃度が大きく減少し、カルシウムイオン濃度には差がみられない。B-bとB-k、I-iとI-kではナトリウムイオン濃度が減少し、カリウムイオン濃度が大きく減少し、カルシウムイオン濃度が増加している。細骨材が標準骨材となった場合でも同一の現象であることから、A、B、I骨材の場合は粗骨材と細骨材の双方が反応に関係していると考えられる。

一方C骨材はC-cの場合、ナトリウムイオン濃度が減少し、カリウムイオン濃度が大きく減少し、カルシウムイオン濃度が増加しているが、C-kとした場合は標準の場合(K-k)の組成と変わらない。C骨材の場合は、細骨材がその反応に関係していると考えられる。

以上からブリージングが生じるまでに、骨材中のモンモリロナイトとセメント水和放出イオンとの間にイオン交換反応が生じたことが明らかである。また骨材によっては粉碎の影響の違いなどを反映し、粗骨材と細骨材との双方が反応性を有する場合と細骨材のみが反応性を有する場合があることが示唆された。

(2) モンモリロナイト含有骨材を浸漬したセメントミルクの化学組成変化

図-1にセメントミルクのカルシウム、カリウム、ナトリウムイオン濃度の経時変化を示した。カルシウムイオン濃度の変化には、いずれの場合にも最大値があり、この最大値は2~6時間の所にあり、この位置は水和発熱曲線の第2ピークの位置とほぼ一致している。

最大値の位置は標準骨材の場合が最も早い時期にあり、モンモリロナイト含有骨材の最大値はそれより遅れている。このような傾向は水和発熱曲線の第2ピークと逆である。

カリウムイオン濃度は標準骨材の場合と比較して常に下回っている。特にカルシウムイオン濃度の最大値が最も遅い位置にあるI骨材の場合、カリウムイオン濃度は低くなっている。

以上からカリウムイオン濃度に変化が生じており、骨材中のモンモリロナイトとセメントの水和により放出されるイオンとの交換にカリウムイオンが重要な役割を果たしていると考えられる。

(3) 若材令期のモルタルの細孔溶液の化学組成変化

図-2にモルタルの細孔溶液中のカルシウム、カリウムイオン、pH、硫酸イオン濃度の経時変化を示した。カルシウムイオン濃度はモンモリロナイト含有骨材と標準骨材との間に顕著な差異は見られない。経時変化はセメントミルクの場合に見られた様な明瞭な最大値は見られない。これはセメントミルクの場合と違い、液相に対するセメント量の割合が大きいため、セメントからのカルシウム供給量が多いためと考えられる。

一方カリウムイオン濃度は標準骨材の場合と比較して常に下回っており、その濃度は約1/5である。これは液相中のカリウムイオンがモンモリロナイト相へ移行したためと考えられる。一般にカリウムなどの1価の陽イオンとカルシウムなどの2価の陽イオンとの異価イオン間のイオン交換における選択現象は、これらのイオン間の選択係数、交換性の両イオンの和、溶液中の両イオンの和に影響されることが知られている。特にカリウムイオンとカルシウムイオンとでは溶液中の両イオンの和の増加とともに、価数の低いカリウムイオンが価数の高いカルシウムイオンに比べてモンモリロナイトに保持され易くなることが知られている。したがってモルタルの細孔溶液中のカリウムイオン濃度が高いため、容易に骨材表面のモンモリロナイト中の交換性カルシウムと液相中のカリウムイオンとが交換反応を生じることが明らかである。

このようなイオン交換現象は溶液のpHにも影響している。モンモリロナイト含有骨材の液相のpHは、標準骨材のそれに比較して低く推移している。これは交換反応により液相のカリウムイオン濃度が減少し、液相のpHは主イオンであるカルシウムイオンに支配されるため、モンモリロナイト含有骨材の液相のpHは12.4前後となり、標準骨材のそれ(12.7前後)よりも低くなっている。

硫酸イオン濃度も標準骨材の場合と比較して常に下回っており、その濃度は約1/2~1/3である。これは硫酸イオンと水和の進行により生成するアルミネート相との反応が増加するため、カリウムイオンとイオン交換し、モンモリロナイトから放出されるカルシウム、マグネシウムイオンと反応沈殿することによって、硫酸イオンが消費されていることを示していると考えられる。

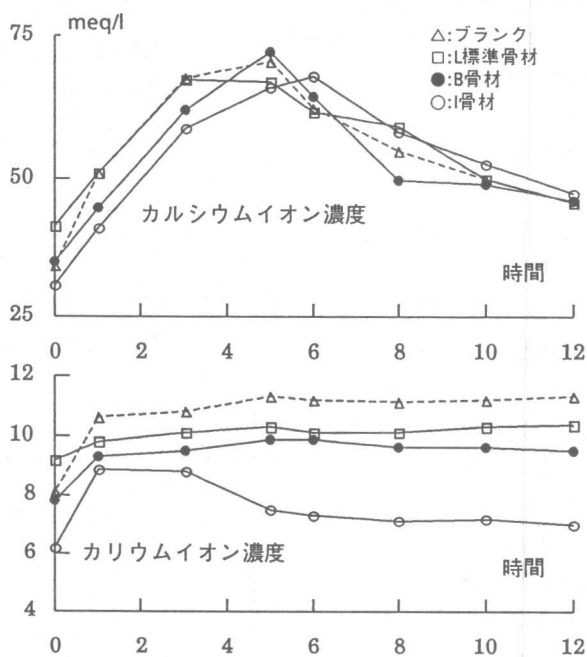


図-1 セメントミルクのイオン濃度の経時変化

(4) フレッシュモルタル中のモンモリロナイト含有骨材の交換性陽イオン組成

図-3にフレッシュモルタルに浸漬したA骨材の表面部と中心部の交換性カリウムの比の経時変化について示した。破線は表面部と中心部の交換性カリウムの比が1、つまり量に差異が無い場合を示している。図から明らかな様に、表面部分の交換性カリウム量が時間の経過とともに増加している。したがって骨材中のモンモリロナイトの交換性陽イオン組成が変化し、これまでの実験で観察された様にカリウムイオンがこの交換反応に寄与していることが明らかである。

(5) イオン交換処理骨材を用いたモルタルの性質

図-4にイオン交換処理骨材を用いた練り混ぜたモルタルのフロー値を示した。モンモリロナイト含有骨材のモルタルのフロー値は、標準骨材を使用した場合に比較して全体に小さくなっている。交換性陽イオンの種類とフロー値との関係を見ると、C骨材では僅かに差がみられ、ナトリウムイオンで交換したものが最も小さくなっているのを除き、大きな違いは認められない。

一方凝結硬化速度について見ると、標準骨材はカルシウム、ナトリウム、カリウムイオンのいずれでイオン交換をおこなっても凝結硬化速度に与える変化は小さい。これに対してモンモリロナイト含有骨材では著しく凝結硬化が早くなっている。この変化はイオンの種類と関係があり、ナトリウムイオンで交換した場合が最も早く、次にカルシウムイオンの場合であり、カリウムイオンで交換した場合は、凝結硬化が遅くなり、B、C骨材では標準骨材の凝結硬化の始発時間よりも遅くなっている。これは同じ1価の陽イオンで選択性が低いナトリウムイオンの場合が最もカリウムイオンと交換し易いためであり、次いでカルシウムイオンであり、カリウムイオンによるイオン交換の影響を受けないカリウムの順となっている。

以上から、骨材にイオン交換能がある場合にはそこに交換されているイオンの影響を受ける

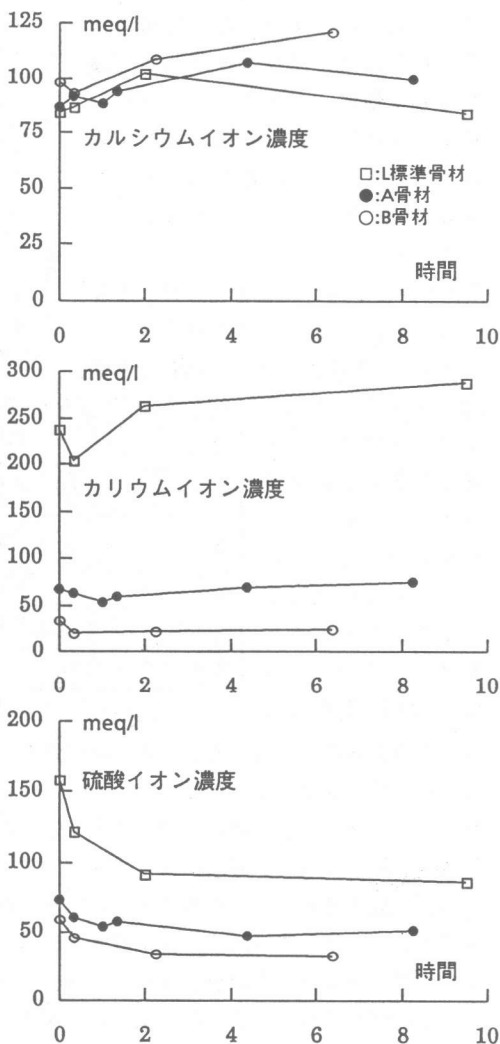


図-2モルタルの細孔溶液のイオン濃度の経時変化

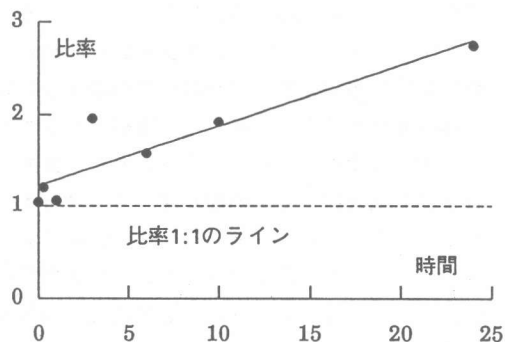


図-3 フレッシュモルタル中のA骨材の中心部分の交換性カリウムに対する表面部分の交換性カリウムの割合

ことが明らかであり、その影響を低下させるにはカリウムイオンで交換するのが効果的であること、つまり骨材をセメントの水和により放出されるカリウムイオンとの交換反応が生じない状態にすることが有効であると考えられた。

4-3 モンモリロナイト含有骨材のモルタル、コンクリート中での挙動

モンモリロナイト含有骨材を使

用した場合、水和反応が促進する。この様な現象はモンモリロナイト系の粘土鉱物を含有する物質とセメントとを練り混ぜたベントナイトセメント系¹⁾やヘドロ固化材²⁾の研究に

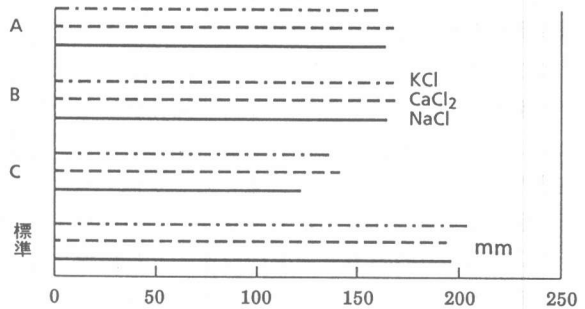


図-4 イオン交換処理骨材を用いたモルタルのフロー値

骨材	イオン種	始発時間	終結時間	1	2	3	4	5	6	7時間
A	Na Ca K	1:30 2:00 2:45	4:00 4:50 5:30							
B	Na Ca K	2:35 3:00 4:35	5:25 5:20 6:50							
C	Na Ca K	3:15 3:30 4:25	5:40 6:30 6:30							
標準	Na Ca K	4:35 4:25 4:20	6:50 7:05 7:00							

図-5 イオン交換処理骨材を用いたモルタルの凝結硬化速度

において観察されている。特にイオン交換能を持つ粘土鉱物でも大きな永久荷電を有する粘土鉱物である場合にその傾向が顕著である。この現象はセメントとモンモリロナイト骨材との混合系における液相の化学組成の検討結果や骨材の分析結果を総合して見ると、次の様な過程で進行すると考えられる。骨材に含有するモンモリロナイトの高いイオン交換能により、セメントの水和で放出されるカリウムイオンが取り込まれる。イオン交換反応で液相に放出されたカルシウム、マグネシウムイオンは硫酸イオンの一部と反応し固相へ移行する。全体として液相のイオン濃度は減少するため、カルシウムシリケート、アルミネートの水和反応や水酸化カルシウムの溶解を進行させるため、凝結硬化が早くなると考えられる。

5. まとめ

- 1) 混和剤溶液にモンモリロナイト含有骨材を浸漬し、炭素、水素、窒素量の変化により吸着の有無を検討した結果からは、モンモリロナイト含有骨材は混和剤を吸着しないと考えられる。
- 2) ブリージング水、細孔溶液を模擬したセメントミルク、モルタルの細孔溶液を用いた液相の化学組成の検討結果や骨材の交換性陽イオン組成の分析結果から、モンモリロナイト含有骨材は標準骨材の場合に比較して、液相のカリウムイオン濃度が著しく低く、骨材中のモンモリロナイトと液相のカリウムイオンとイオン交換していることが考えられた。また骨材によっては粗骨材と細骨材とで反応性が違うものがある場合があった。
- 3) 骨材中のモンモリロナイトをカリウムイオンで交換した場合、最も凝結硬化が遅くなり、モンモリロナイトとカリウムイオンとの交換反応の抑制が凝結硬化の遅延に効果的であり、原理的にはモンモリロナイトによる凝結硬化の早まりを防止することが可能であると考えられた。

参考文献

- 1) 玉井元治、椿隆行、川東龍夫: 粘土-C₃A、C₃S-水系の性状: セメント技術年報、33巻、1979
- 2) 小林和一、吉田孝三郎: ヘドロ固化材と粘土鉱物との反応: セメント技術年報、37巻、1983