排煙脱硫石膏および高炉水砕スラグを使用した 安定処理土における反応生成物と強度特性

REACTION PRODUCTS AND STRENGTH CHARACTERISTICS IN STABILIZED SOIL USING FLUE GAS DESULFURIZATION BY- PRODUCT AND GRANULATED BLASTFURNACE SLAG

榎 場 重 正*・川 村 満 紀**・鳥 居 和 之***

By Shigemasa HASABA, Mitsunori KAWAMURA and Kazuyuki TORII

1. ま え が き

最近、省資源および省エネルギーの立場より未利用資源の活用が重要課題として取り上げられると同時に、年々増加の一途をたどる産業副生産物の再利用がさまざまな分野において注目を集めている。

排煙脱硫石膏（以下、排脱石膏と称す）および高炉水砕スラグは、それぞれ火力発電所等における亜硫酸ガスの処理および鉄鋼生産において多量に発生する産業副生産物であり、現在供給過剰となっているものである。

排脱石膏および高炉水砕スラグは、発生する各施設ごとに物理的性質および化学成分が異なる場合があり、また地域によりこれら産業副生産物の需給関係が相違するため、各地域の実状に応じた建設材料としての有効利用の開発が望まれる。

排脱石膏および高炉水砕スラグは、それらの化学成分から考えて、消石灰またはセメントとともに使用すれば、土質安定材として道路における路床土および路盤の改良、盛土における法面の安定処理等幅広く利用が可能であると思われる。有泉および大場は、消石灰および石膏によって処理したアロファン質粘土に関して一連の実験を行い、消石灰-石膏-アロファン質粘土混合物における化学反応の機構、強度発生状況および安定処理を行う場合の諸条件を明らかにしている^{1), 2)}。

消石灰（またはセメント）-石膏処理土においては、粘土鉱物と消石灰（またはセメント）間の反応による反応生成物以外に、粘土鉱物より供給されるアルミナと石灰および石膏間の反応によって生成されるエトリンガイトが安定処理土の強度および膨張の発生に重要な役割を果

たすと思われる³⁾。

消石灰（またはセメント）-石膏処理土におけるエトリンガイト生成には粘土鉱物よりアルミナが供給される必要があるため、本処理土においてはアルミナ分を多く含み、石灰との反応性が高い粘性土が有効であるといわれている。したがって、アルミナ分の不足する土に対しては高炉スラグおよび赤泥等をアルミナ供給源として添加することによってより大きな処理効果が期待できるものと思われる。

消石灰（またはセメント）-石膏-高炉スラグ処理土においては、エトリンガイト、モノサルフェート水和物および消石灰と粘土間の反応生成物（ボゾラン反応生成物）が生成すると考えられる。しかし、このような締固め安定処理土における安定材の混合割合、反応条件（温度および水分の供給状態）および反応に携わる粘土鉱物の種類が反応生成物の種類、形態および生成量に及ぼす影響については不明点が多く残されている。さらに最適含水比で締め固められた消石灰（またはセメント）-石膏-高炉スラグ処理土における反応生成物の特徴および反応生成物が処理土の強度および膨張に及ぼす影響については、ほとんど明らかにされていない。

本論文は物理的性質、化学成分および粘土鉱物組成の異なる2種類の土に消石灰（またはセメント）、排脱石膏および高炉水砕スラグを種々の混合割合で添加したときの初期材令から長期材令における安定材の混合割合と一軸圧縮強度および体積膨張との関係について明らかにするとともに、本処理土において生成するエトリンガイトおよびボゾラン反応生成物の種類、生成量および形態が試料土の種類および安定材の混合割合によってどのように変化するかを示差熱分析、X線回折および走査型電子顕微鏡観察により調べたものである。さらに本論文では、反応生成物の種類、生成量および形態が安定処理土の強度および膨張特性に及ぼす影響について考察してい

* 正会員 工博 金沢大学教授 工学部土木工学科

** 正会員 工博 金沢大学教授 複合材料応用研究センター

*** 正会員 工修 金沢大学助手 工学部土木工学科

る。また、実用的観点から、本処理土において得られた結果とセメントおよび石灰処理土の諸性質との相違を明確にすることによって、排脱石膏および高炉スラグを土質安定材として使用することの有効性および実際に安定処理に適用する場合における問題点について検討する。

2. 実験概要

(1) 使用材料

本実験に使用した2種類の試料土は、室内において長期間自然乾燥させ、所定粒度にときほぐしたものである。

試料土の物理的性質および化学成分は、それぞれ表—1 および表—2 に示すとおりである。排脱石膏(H 電力(株) 産)の主成分は、約 8% の附着水を含む2 水石膏であり、排脱石膏の SEM 像および DTA 曲線は写真—1 および 図—1 に示すとおりである。使用した高炉水砕スラグ粉末(K 製鉄(株) 製)は、スラグをボールミル

表—1 試料土の物理的性質

分 類	粘 性 土	砂 質 土
	粘土ローム	砂質ローム
砂 分 (%)	41.0	76.5
シルト 分 (%)	30.0	17.5
粘 土 分 (%)	29.0	6.0
液 性 限 界 (%)	50.6	—
塑 性 限 界 (%)	23.1	—
塑 性 指 数	27.5	—
最 適 含 水 比 (%)	26.0	23.4
最 大 乾 燥 密 度 (g/cm ³)	1.530	1.570
比 重	2.723	2.677

表—2 試料土の化学成分 (%)

	粘 性 土	砂 質 土
lg. Loss	8.51	4.08
SiO ₂	62.83	60.92
Al ₂ O ₃	17.07	12.46
Fe ₂ O ₃	6.19	14.31
CaO	0.60	0.16
MgO	1.92	3.88
K ₂ O	0.72	1.20
Na ₂ O	0.30	1.91

写真—1 排脱石膏粒子の SEM 像

図—1 排脱石膏の DTA 曲線

表—3 排脱石膏の鉱物組成および化学成分 (%)

CaSO ₄ ·2H ₂ O	96.71
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	0.06
MgSO ₄	1.23
SiO ₂ +C	0.53
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	1.51

表—4 高炉水砕スラグの化学成分 (%)

SiO ₂	33.74
Al ₂ O ₃	15.82
CaO	39.61
MgO	8.39

によって粉砕し、88 μm ふるいを通してさせたものである。排脱石膏および高炉水砕スラグの鉱物組成および化学成分は、それぞれ 表—3 および 表—4 に示すとおりである。本実験に使用したセメントおよび消石灰は、普通ポルトランドセメント(N 社製)および工業用消石灰である。

(2) 供試体の種類

消石灰(またはセメント)-排脱石膏-高炉スラグの各組合せについて安定材の添加量は、試料土の乾燥重量の 10% および 20% である。各安定材の混合割合については、添加する全安定材量の 1/2 は消石灰(またはセメント)であり、残りの 1/2 は排脱石膏および高炉スラグである。さらに、排脱石膏の高炉スラグに対する比率を 5, 3, 1, 1/3, および 1/5 と変化させた。

(3) 実験方法

a) 一軸圧縮強度試験

供試体は直径 5 cm, 高さ 10 cm の円柱体であり、締固め試験(JIS A 1210)によって求めた最適含水比および最大乾燥密度(表—5 参照)となるように静的に締め

表—5 各種安定処理土の締固め試験結果

混合割合 (%)	粘 性 土		砂 質 土	
	最大乾燥密度 (g/cm ³)	最適含水比 (%)	最大乾燥密度 (g/cm ³)	最適含水比 (%)
消石灰 (20)	1.504	25.5	1.524	22.0
消石灰-石膏 (10-10)	1.484	27.4	1.532	20.5
消石灰-石膏-スラグ (10-5-5)	1.434	27.5	1.526	20.1
消石灰-スラグ (10-10)	1.450	27.5	1.542	20.0
セメント (20)	1.580	25.3	1.584	20.5
セメント-石膏 (10-10)	1.542	26.4	1.548	21.5
セメント-石膏-スラグ (10-5-5)	1.519	26.0	1.555	20.9
セメント-スラグ (10-10)	1.512	25.9	1.589	18.8

固めたものである。

供試体は作成後ポリエチレン袋中に密封した状態で所定期間中恒温恒湿室内（20℃，RH 95%）で養生した。

載荷速度は 0.2 kg/cm²/sec であり，実験値はすべて 3 個の平均である。

b) 示差熱分析 (DTA)，X 線回折および pH 試験

強度試験用供試体の断片を指頭に感じなくなるまで粉碎した粉末試料（乾燥方法：自然乾燥）について，サーモフレックス（昇温速度：10°K/min，標準試料：アルミナ粉末，理学電気社製）および X 線ディフラクトメーター（CuK α ，Ni フィルター，30 kV，15 mA，島津社製）を使用することによって示差熱分析曲線および X 線回折図形を得た。また，同様の粉末試料 10 g と蒸留水 50 cc を 10 分間攪拌後ろ過した浸出液の pH を測定した。

c) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による反応生成物の観察

圧縮強度試験の供試体破断面中央部より採取した試料およびマイクロハイドレーションの手法⁹⁾により試料台上で試料土と安定材とを直接反応させることによって作成した試料を真空乾燥後，炭素および金で蒸着し，走査型電子顕微鏡 (ASM-SX，島津社製) により SEM 像を得た。

3. 消石灰（またはセメント）-排脱石膏-高炉スラグ処理土の一軸圧縮強度および体積膨張

(1) 一軸圧縮強度

図-2 および 図-3 は，粘性土を使用した消石灰（ま

図-2 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土（試料土：粘性土，安定材添加量：20%）の安定材の混合割合と一軸圧縮強度の関係

図-3 セメント-排脱石膏-高炉スラグ処理土（試料土：粘性土，安定材添加量：20%）の安定材の混合割合と一軸圧縮強度の関係

たはセメント)-排脱石膏-高炉スラグ処理土（安定材添加量：20%）の各材令における一軸圧縮強度と安定材の混合割合の関係を示したものである。添加された排脱石膏および消石灰は，セメントの水和反応により供給されるアルミナおよび粘土および高炉スラグに含まれるアルミナ分とすみやかに反応し，エトリンガイトの針状結晶を多量に生成する。本処理土における初期材令の強度増加にはこのエトリンガイトが大きな役割を果たしているものと思われる。

消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土においては 7 日材令までの初期材令では主としてエトリンガイトの生成が強度に貢献しており，このため排脱石膏の添加量の多いものほど強度が大きく，石膏の一部を高炉スラグで置換しない消石灰-排脱石膏処理土が最大の強度を示す。しかし，28 日材令以後の長期材令では消石灰と粘土間の反応および消石灰による高炉スラグの潜在水硬性の発揮が活発となるため，高炉スラグの添加量の多いものほど強度の伸びが著しい。28 日材令以後では消石灰処理土の強度が最大となり，ついで消石灰-高炉スラグ処理土が高い強度を示す。セメント-排脱石膏-高炉スラグ処理土においても，消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土と同様に初期材令で主としてエトリンガイトの生成が強度に貢献するようである。しかし，消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土においてみられるような高炉スラグの添加による効果は顕著ではなく，セメント-高炉スラグ処理土の強度は全材令において最も低い。

以上のように，粘性土では消石灰またはセメント処理土における消石灰またはセメントの一部を排脱石膏および高炉スラグで置き換えることにより，使用する消石灰またはセメントの量を減少できる。排脱石膏の添加量の多い混合割合のものは消石灰またはセメント処理土より

図—4 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土（試料土：砂質土，安定材添加量：20%）の安定材の混合割合と一軸圧縮強度の関係

図—5 セメント-排脱石膏-高炉スラグ処理土（試料土：砂質土，安定材添加量：20%）の安定材の混合割合と一軸圧縮強度の関係

も大きな初期強度を示し、高炉スラグの添加量の多い混合割合のものは長期材令における強度の増大が顕著である。

次に図—4および図—5は、砂質土を使用した消石灰（またはセメント）-排脱石膏-高炉スラグ処理土（安定材添加量：20%）の各材令における一軸圧縮強度と安定材の混合割合との関係を示したものである。一般に、砂質土においては反応性アルミナおよびシリカ分が少ないため、消石灰と粘土間の反応およびエトリンガイトの生成反応は粘性土の場合ほど活発でない。さらに、土粒子間に粘着力をもたない砂質土を使用した処理土はエトリンガイトの生成時に膨張を示し、膨張量の大きいものでは強度が低下する（図—4および図—8参照）。したがって、初期材令では適量のエトリンガイトを生成する混合

割合が最大の強度を示し、消石灰（またはセメント）-排脱石膏-高炉スラグ処理土においては消石灰（またはセメント）-排脱石膏-高炉スラグ（10%-2.5%-7.5%）の混合割合のものが最大の強度を示す。しかし、28日材令以後は両処理土とも高炉スラグの潜在水硬性の發揮による効果が粘性土を使用した処理土以上に現われていくために、高炉スラグ添加量の多い混合割合のものの強度の伸びが著しい。

以上のように、砂質土では消石灰またはセメント処理土における消石灰またはセメントの一部を排脱石膏および高炉スラグで置き換えると、膨張による強度低下が生じ、粘性土の場合ほど排脱石膏および高炉スラグの添加

図—6 各種安定処理土（試料土：粘性土，安定材添加量：10%）の安定材の混合割合と一軸圧縮強度の関係

図—7 各種安定処理土（試料土：砂質土，安定材添加量：10%）の安定材の混合割合と一軸圧縮強度の関係

による効果は期待できない。砂質土における消石灰-高炉スラグ処理土が消石灰処理土と比べて著しく大きな長期強度を示すことから明らかなように、本実験に使用した粘性土および砂質土においては、高炉スラグの潜在水硬性を発揮させるためのアルカリ刺激材としては、ポルトランドセメントより消石灰の方が効果的である。このことは締固め安定処理土においては添加量 10% 程度のポルトランドセメントの水和により遊離される石灰量では高炉スラグのアルカリ刺激材の量として不十分であることを示している。また、図-6 および 図-7 に示すように安定材添加量 10% の場合においては、添加量 20% の場合ほど初期材令におけるエトリンガイト生成の効果が現われていないが、混合割合と強度の関係は添加量 20% の場合と同様の傾向を示す。

(2) 体積膨張

図-8 は各種処理土の体積膨張率と材令の関係を示したものである。消石灰をアルカリ刺激材として使用した処理土は、セメントを使用した処理土よりも排煙脱硫石膏添加量の多い混合割合において大きな膨張を示す。この傾向は土粒子間に粘着力をもたない砂質土において特に顕著である。また、図-8 より明らかなように、最大の膨張を示す砂質土の消石灰-排煙脱硫石膏処理土 (10%-10%) を除いて、膨張は 3 日材令までにほぼ終了し、その後変化がみられないのが特徴である。

石膏添加量の多い混合割合のものは大きな膨張を示す。石膏添加量の多い混合割合のものではエトリンガイトの生成量が多いことが示差熱分析および X 線回折によって認められているので、膨張量とエトリンガイトの生成量との間には関係があるものと思われる。しかし、粘性土と砂質土とでは膨張特性が大きく異なることから考えて、エトリンガイトの生成量および形態だけでな

図-8 各種安定処理土 (試料土: 粘性土および砂質土, 安定材添加量: 20%) の体積膨張率と材令の関係

く、土粒子間の粘着力および処理土の空隙量により膨張量は大きく相違するものと思われる。したがって、本実験結果より、膨張とエトリンガイトの生成との関係について明確な結論を得ることはできない。

4. 消石灰 (またはセメント)-排煙脱硫石膏-高炉スラグ処理土における反応生成物

(1) 示差熱分析

a) 消石灰および消石灰-高炉スラグ処理土の DTA 曲線

図-9 および 図-10 に示すように粘性土および砂質土を使用した消石灰-高炉スラグ処理土 (10%-10%) の DTA 曲線にみられる 150°C および 170°C の吸熱ピークはそれぞれケイ酸カルシウム水和物およびアルミン酸カルシウム水和物によるものと思われる。また、砂質土の消石灰-高炉スラグ処理土においては、28 日材令以後に加水ゲーレンナイトによるものと思われる 220°C における吸熱ピークが存在する。しかし、消石灰処理土 (図-11 参照) には 220°C におけるピークはみられない。

Strätling⁵⁾ および有泉⁶⁾ は、それぞれ焼成カオリンと石灰との反応およびアロファン、加水ハロイサイトと石灰との反応において加水ゲーレンナイトが生成したことを明らかにしている。本実験結果より反応性アルミナを多く含有する高炉スラグを添加することにより砂質土においても加水ゲーレンナイトの生成が認められ、消石灰-高炉スラグ処理土の 28 日材令以後における著しい強度増加にはこの加水ゲーレンナイトの生成が大きな役割を果た

図-9 消石灰-高炉スラグ処理土 (試料土: 粘性土, 消石灰-スラグ (10%-10%)) の各材令における DTA 曲線

図一10 消石灰-高炉スラグ処理土（試料土：砂質土，消石灰-スラグ（10%-10%））の各材令における DTA 曲線

図一11 消石灰処理土（試料土：砂質土，添加量：20%）の各材令における DTA 曲線

していると思われる⁷⁾。一方，図一12 に示すようにセメント-高炉スラグ処理土（10%-10%）の DTA 曲線には，消石灰-高炉スラグ処理土において存在した反応生成物のピークがみられない。

b) 消石灰-排脱石膏処理土の DTA 曲線

図一13 および 図一14 は，粘性土および砂質土を使用した消石灰-排脱石膏処理土（10%-10%）の DTA 曲線を示したものである。粘性土においてはエトリンガイトの大きな吸熱ピーク（120 $^{\circ}\text{C}$ ）が初期材令よりみられるが，長期にわたるピーク高さの変化は顕著ではない。石膏の吸熱ピーク（140 $^{\circ}\text{C}$ ）は材令とともに減少しているが，長期材令においても明確に認められる。このことより，粘性土を使用した消石灰-排脱石膏処理土における

図一12 セメント-高炉スラグ処理土（試料土：粘性土および砂質土，セメント-スラグ（10%-10%））の各材令における DTA 曲線

図一13 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：粘性土，消石灰-石膏（10%-10%））の各材令における DTA 曲線

初期強度の増加は，エトリンガイトの生成によるものであることがわかる（図一2 参照）。一方，粘性土と同様にエトリンガイトの大きな吸熱ピークを示す砂質土において，初期材令の強度がきわめて小さいのはエトリンガイトの生成によってもたらされる膨張によるものと思われる（図一4 および 図一8 参照）。

消石灰（またはセメント）-排脱石膏処理土において石膏の消石灰（またはセメント）に対する比が1の場合の DTA 曲線には，消石灰（またはセメント）処理土において存在するケイ酸カルシウム水和物およびアルミニウム酸カルシウム水和物などの石灰と粘土間の反応による生成

図一14 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，消石灰-石膏（10%-10%））の各材令における DTA 曲線

図一15 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土（試料土：粘性土，消石灰-石膏-スラグ（10%-1.7%-8.3%））の各材令における DTA 曲線

図一16 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土（試料土：粘性土，消石灰-石膏-スラグ（10%-5%-5%））の各材令における DTA 曲線

シウム水和物（150℃），アルミン酸カルシウム水和物（170℃）および加水ゲーレンナイト（220℃）が顕著にみられることである．このような両処理土間における反応生成物の相違が消石灰-石膏-スラグ（10%-1.7%-8.3%）では長期材令における強度増加が著しく，消石灰-石膏-スラグ（10%-5%-5%）では初期材令における強度の発生が顕著であるという強度発生特性として現われているものと思われる（図一2 参照）．

(2) X 線 回 折

図一17 は粘性土を使用した各種安定処理土の材令 90 日における X 線回折図を示したものである．消石灰-排脱石膏処理土（10%-10%）および消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土（10%-5%-5%）ともに 7 日以後の各材令

物のピークがみられないことが特徴である．

c) 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土の DTA 曲線

図一15 および 図一16 はそれぞれ粘性土を使用した消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土における消石灰-石膏-スラグ（10%-1.7%-8.3%）および消石灰-石膏-スラグ（10%-5%-5%）の DTA 曲線を示したものである．石膏量の多い消石灰-石膏-スラグ（10%-5%-5%）の DTA 曲線は，石膏量の少ない消石灰-石膏-スラグ（10%-1.7%-8.3%）よりもかなり大きなエトリンガイトの吸熱ピーク（120℃）を示す．さらに，両処理土の DTA 曲線においてみられる特徴は，石膏量の少ない混合割合である 消石灰-石膏-スラグ（10%-1.7%-8.3%）にはエトリンガイトとともに ケイ酸カル

図一17 各種安定処理土（試料土：粘性土，安定材添加量：20%）の材令 90 日における X 線回折図

においてエトリンガイトの明確なピークを示す。材令90日において石膏のピークがすでに存在しない消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土(10%-5%-5%)はエトリンガイトとともに $3.04 \text{ \AA}$ におけるケイ酸カルシウム水和物の小さいピークが存在する。これは示差熱分析の結果と一致する(図-16 参照)。

(3) pH 試験

図-18 および 図-19 は粘性土および砂質土を使用した各種安定処理土の pH と材令の関係を示したものである。

図-18 各種安定処理土(試料土:粘性土, 安定材添加量:20%)の pH と材令との関係

図-19 各種安定処理土(試料土:砂質土, 安定材添加量:20%)の pH と材令との関係

粘性土を使用した消石灰-排脱石膏処理土(10%-10%)の pH 値は3日材令において 11.7 とすでに低く, 3日材令以後も急激に低下し続ける。また, 砂質土においては7日材令までは消石灰を使用した各種処理土間の pH 値はいずれも 12.5 程度であるが, 消石灰-排脱石膏処理土(10%-10%)の pH 値は7日材令以後急激に低下する。このことより石膏の添加量の多い混合割合のものではエトリンガイト生成が初期材令から非常に活発でありその後も継続していることがわかる。また, エトリンガイト生成により多量の石灰が消費されるため, 石膏添加量の多い混合割合のものでは Eades および Grim⁸⁾ によって指摘されている粘土と石灰との間の反応を継続させるのに必要である高アルカリ状態を維持できなくなるために, ケイ酸カルシウム水和物およびアルミン酸カルシウム水和物を生成する反応が抑制されるものと思われる。

さらに, セメント-高炉スラグ処理土(10%-10%)の pH 値は, 消石灰-高炉スラグ処理土(10%-10%)と比較して低い。この低い pH 値のためにセメント-高炉スラグ処理土では消石灰-高炉スラグ処理土と比較して高炉スラグの潜在水硬性が十分に発揮されないものと思われる(図-3 および 図-12 参照)。

(4) 走査型電子顕微鏡による観察

a) 消石灰-排脱石膏処理土の SEM 像

写真-2, 3 および 写真-4 は砂質土を使用した消石灰-排脱石膏処理土(安定材添加量:20%)における消石灰-石膏間の混合割合の相違によるエトリンガイトの形態の変化を示したものである。これらの写真より, 添加する消石灰と石膏の混合割合によって生成するエトリンガイトの形態および量かなり異なることがわかる。消石灰:石膏(1:1)のものは他の混合割合のものに比べてエトリンガイトの結晶成長が特に著しく, 7日材令において $1 \mu\text{m}$ 程度のゲル状(写真-3 参照)であったものが, 写真-5 に示すように3か月材令では $30 \mu\text{m}$ 程度の細長い針状結晶に成長している。さらに, 消石灰:石

写真-2 消石灰-排脱石膏処理土(試料土:砂質土, 添加量:20%, 消石灰:石膏(1:3), 材令7日)の SEM 像

写真—3 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，添加量：20%，消石灰：石膏（1：3），材令 7 日）の SEM 像

写真—4 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，添加量：20%，消石灰：石膏（3：1），材令 7 日）の SEM 像

写真—5 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，添加量：20%，消石灰：石膏（1：1），材令 90 日）の SEM 像

図—20 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，安定材添加量：20%）の DTA 曲線

写真—6 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，添加量：20%，消石灰：石膏（3：1），材令 90 日）の SEM 像

写真—7 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：粘性土，消石灰-石膏（10%-10%），材令 28 日）の SEM 像

膏（3：1）のものは、図—20 に示す砂質土を使用した消石灰-排脱石膏処理土の DTA 曲線からも明らかなように初期材令のうちに添加された石膏がほとんど消費されてしまうため、長期材令において 写真—6 に示すモノサルフェート水和物と思われる薄片状の生成物が存在する。次に、写真—7 は粘性土を使用した消石灰-排脱石膏処理土（10%-10%）におけるエトリンガイトの形態を示したものである。粘性土を使用した消石灰-排脱石膏処理土において生成するエトリンガイトの形態は、砂質土の場合と異なり 1μm～2μm の針状であり、これらのエトリンガイトは粘土鉱物と密着して生成しているのが特徴である。このように、1μm～2μm 程度の微細なエトリンガイトは土粒子間の空隙を充填し、エトリンガイトの絡み合いにより土粒子間に固結力を与えるようであ

る。このような砂質土および粘性土を使用した処理土においてみられるエトリンガイトの形態の相違が両処理土の強度発生状況の相違として現われるものと思われる。また、粘性土を使用したセメント-排脱石膏処理土（10%-10%）では全体としてのエトリンガイトの生成量は消石灰-排脱石膏処理土と比較して少ないようであるが、比較的大きな石膏粒子が粘土と接触している部分（写真

写真—8 セメント-排脱石膏処理土（試料土：粘性土，セメント-石膏（10%-10%），材令 7 日）の SEM 像

写真—9 セメント-排脱石膏処理土（試料土：粘性土，セメント-石膏（10%-10%），材令 7 日，石膏粒子表面）の SEM 像

写真—10 セメント-排脱石膏処理土（試料土：粘性土，セメント-石膏（10%-10%），材令 7 日）の SEM 像

写真—11 セメント-排脱石膏処理土（試料土：粘性土，セメント-石膏（10%-10%），材令 7 日）の SEM 像

—8) においては石膏粒子表面（写真—9）が著しく侵食されており，侵食された石膏粒子の周辺に 写真—10 および 写真—11 に示すような $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の微細なエトリンガイトが多数生成しているのが確認された。

図—21 消石灰-排脱石膏処理土（試料土：砂質土，安定材添加量：20%）の体積膨張と材令の関係

Mehta^{9),10)} は石灰および石膏の飽和状態において生成するエトリンガイトは $1\mu\text{m}$ 程度のコロイド状であり，十分に水が供給される状況下ではこの微細なエトリンガイトが膨張を引き起こすと指摘している．図—21 に示すように砂質土を使用した消石灰-排脱石膏処理土（安定材添加量：20%）においては，消石灰：石膏（1：1）の混合割合のものが最大の膨張を示し，いずれの混合割合のものも膨張は 7 日材令までに終了する．このことより，膨張を引き起こすのは 写真—2 および 写真—3 に示すような初期材令において生成する $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 程度の微細なエトリンガイトによるものと思われる．さらに，図—22 は消石灰（またはセメント）-排脱石膏処理土（試料土：粘性土および砂質土，安定材添加量：20%）の水浸および非水浸時における体積膨張率を示したものである．図—22 における水浸供試体は，6 日間恒温恒湿室内においてポリエチレン袋中で密封養生したものを 24 時間恒温水槽（ 20°C ）に浸漬した後，再び密封養生を行うという過程を 1 週ごとに繰り返したものである（膨張率

図—22 消石灰（またはセメント）-排脱石膏処理土（試料土：粘性土および砂質土，安定材添加量：20%）の水浸および非水浸時における体積膨張の比較

の測定は材令 1 日を基準としている)。砂質土のセメント-排脱石膏処理土を除いていずれの供試体も第 1 回目の水浸によって著しく大きな膨張が生ずる。しかし、以後の浸漬時における膨張はほとんどみられない。これらの実験結果は本処理土において発生する膨張は初期材令において多量に生成する微小なエトリンガイトの吸水膨張によるものであることを示すようである。さらに、この事実はエトリンガイトの膨張機構に関する 2 つの説(結晶成長説および膨潤説^{9),10)}のうち膨潤説の妥当性を示唆するものと思われる。

b) 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土の SEM 像

写真-12 および 写真-13 は、砂質土を使用した消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土における消石灰-石膏-スラグ (10%-5%-5%) および消石灰-石膏-スラグ (10%-

1.7%-8.3%) の反応生成物を示したものである。

石膏量の多い混合割合である消石灰-石膏-スラグ (10%-5%-5%) には、写真-12 に示すようにエトリンガイト以外の反応生成物はみられない。一方、石膏量の少ない混合割合である消石灰-石膏-スラグ (10%-1.7%-8.3%) には、写真-13 に示すようにエトリンガイトの針状結晶およびモノサルフェート水和物と思われる薄片状の反応生成物の間に消石灰-高炉スラグ処理土 (写真-14) においてみられるようなアルミン酸石灰水和物と思われる板状の反応生成物および針状または網目状のケイ酸カルシウム水和物が共存している状況が認められる。これは示差熱分析および X 線回折により得られた結果と同様である。

5. 結 論

消石灰(またはセメント)-排脱石膏-高炉スラグ処理土においては、初期材令ではエトリンガイトの生成、長期材令では石灰またはセメントと粘土間の反応および高炉水砕スラグの潜在水硬性による土粒子固結作用が主として強度に貢献していると思われる。さらに、これらの安定処理土においては適用する土質および安定材の混合割合によって反応生成物の種類および生成量が異なり、それに伴って強度および膨張特性も変化する。したがってこのような多種類の安定材を使用するにあたっては、適用する土質に応じて適切な安定材の混合割合を選択することが重要である。本論文においては締固め土を対象としているが、エトリンガイトの生成により処理効果を期待するこれらの安定処理ではエトリンガイトの生成機構より考えて、消石灰またはセメント単独では処理しにくいような高含水比あるいは有機質の土にも適用が可能であり、さらにヘドロおよびスラッジ処理へ適用した場合には含水比の低下による処理効果とともにエトリンガイトによる重金属の固定効果をも同時に期待できるものと思われる。しかし、これら安定処理土中におけるエトリンガイトの気象作用(乾燥および湿潤の繰返し、温度変化および空気中の炭酸ガスによる影響)に対する長期安定性に関しては不明な点があり、またエトリンガイトの生成による膨張によって生じた処理土内部の欠陥のため耐久性(乾燥湿潤および凍結融解に対する抵抗性)および疲労特性が低下することも予想され、今後この点について解明する必要があるものと思われる。

得られたおもな結果をまとめると次のようである。

(1) 消石灰(またはセメント)-排脱石膏-高炉スラグ処理土においては、初期材令ではエトリンガイトの生成が主として強度に貢献しているため石膏量の多い混合割合の強度の伸びが著しいが、28日材令以後では高炉スラ

写真-12 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土 (試料土：砂質土，消石灰-石膏-スラグ (10%-5%-5%)，材令 28 日) の SEM 像

写真-13 消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土 (試料土：砂質土，消石灰-石膏-スラグ (10%-1.7%-8.3%)，材令 28 日) の SEM 像

写真-14 消石灰-高炉スラグ処理土 (試料土：砂質土，消石灰-高炉スラグ (10%-10%)，材令 28 日) の SEM 像

グの潜在水硬性による効果が顕著に現われてくる。また、高炉スラグの潜在水硬性を発揮させるために必要なアルカリ刺激材としてはポルトランドセメントより消石灰の方が効果的である。

(2) セメント-排脱石膏-高炉スラグ処理土の膨張は比較的小さいが、消石灰-排脱石膏-高炉スラグ処理土は石膏添加量の多い配合において大きな膨張を示し、この傾向は砂質土において顕著である。

(3) 消石灰(またはセメント)-排脱石膏-高炉スラグ処理土において、石膏添加量が多い場合にはエトリングイトの生成反応が卓越するため、ケイ酸カルシウム水和物およびアルミン酸カルシウム水和物を生成するような石灰(またはセメント)と粘土間の反応が抑制される傾向にあり、石膏量が少ない場合にのみエトリングイトとともにケイ酸カルシウム水和物およびアルミン酸カルシウム水和物が共存している状況が認められる。このような反応生成物の相違が、前者では初期強度が著しく、後者では長期材令における強度増加が顕著であるという強度特性に現われている。

(4) 消石灰(またはセメント)-排脱石膏処理土において、添加する消石灰(またはセメント)と石膏の混合割合および粘性土と砂質土とでは生成するエトリングイトの形態および生成状況が異なり、それらが消石灰(またはセメント)-排脱石膏処理土の強度および膨張特性に大きな影響を及ぼす。

参 考 文 献

- 1) 有泉 昌・大場正男：アロファン質粘土の消石灰-石膏による化学的処理方法に関する研究(5)，土木研究所報告，No. 119，pp. 83~103，1963。
- 2) 有泉 昌・牧 隆正：アロファン質粘土の消石灰-石膏による化学的処理方法に関する研究(6)，土木研究所報告，No. 122，pp. 35~60，1964。
- 3) 柳場重正・川村満紀ほか：脱硫副生産物による土質安定処理，土と基礎，No. 26，Vol. 5，pp. 11~16，1978。
- 4) Tayler, D.H. : A new Technique for the study of Cement Hydration by Scanning Electron Microscopy, JTEVA, Vol. 5, No. 2, pp. 102~105, 1977。
- 5) Strätling, W. : Zement, 29, 427, 441, 455, 475, 1940。
- 6) 有泉 昌・藤崎邦弥： $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の 2, 3 の性質および加水ハロイサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液からの $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成について，セメント技術年報，No. 13，pp. 182~188，1959。
- 7) Midgley, H.G. and P. Bhaskara Rao : Formation of Stratlingite, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in Relation to the Hydration of High Alumina Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 8, pp. 169~172, 1978。
- 8) Eades, J.L. and R.E. Grim : A Quick Test to Determine Lime Requirements for Lime Stabilization, Highway Research Record, No. 139, pp. 61~72, 1966。
- 9) Mehta, P.K. : Mechanism of Expansion Associated Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, Vol. 3, pp. 1~6, 1973。
- 10) Mehta, P.K. : Scanning Electron Micrographic Studies of Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, Vol. 6, pp. 169~182, 1976。

(1980.11.11・受付)