鉄イオンによる軟弱粘土の安定処理*

松尾 新一郎** 嘉 門 雅 史**

Improvement of Engineering Properties of Soft Clay by Addition of Iron Ions

by

Shin-ichiro MATSUO and Masashi KAMON

(Department of Civil Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Soft clays, particularly alluvial deposits, are widely distributed over several coastal regions in Japan. Their softness is the main obstacle for using them as construction and foundation materials. In order to improve these inferior clays, a new treatment method using a trivalent cation, Fe^{+3} , was introduced. Iron powder was added into a soft clay by various amounts and the mixtures were cured in aerated and unaerated conditions. After various periods of time, tests were performed to measure the change of engineering properties of the treated samples.

The main effect of the treatment was found to be the increases in shearing strength and rigidity of the samples due to the bonding between clay particles and trivalent iron ions from the added iron powder. And the mechanisms of these improvements were clarified by studying with a scanning electron microscope and other instruments.

(Received Apr. 27, 1977)

1 緒 言

「土」を土木構造物材料とみなすとき、いうまでもなく現地の土を利用することが一番望ましい。ところが現地の土をそのままの状態で構造物材料とする場合はまれであり、多くの場合何らかの安定処理を施してはじめて使用可能となるのが常である。そのため種類の安定処理工法が研究され実用に供されている。しかしながら安定処理に関する研究は、安定処理土の特性が土粒子、とくに粘土粒子の界面化学・物理化学的な作用によって大きく影響されること、さらにその上、このような作用を定量的にとらえることが難しいためもあって未解決の問題点も数多く残している。

また土の物理的・力学的挙動を、物理化学的特性の変化から説明づけることは土の物性に対する本質的な理解のために不可欠のものとなってきた。このような観点からも軟弱粘土・粘性土の研究は物理化学的な取扱いの助けを借りることなしには充分な解明ができないものといつて過言でないだろう。

ここでは鉄イオンによる軟弱粘土の安定処理を取扱っているが、鉄やアルミニウムなどの多価カチオンが土に及ぼす作用を力学的のみならず物理化学的にとらえることは、さきに述べたような学問的興味に止まら

ず応用面においても魅力あるものと思われる。すなわち、今日では廃棄処分に困る空かん、鉄製品はぼう大な量にのぼっている。これらは最近では資源再循環システムの一環として一部回収されつつあるが、大部分は埋立地などへ利用されており、その処理過程には何ら科学的な検討がなされていない。ここに多価カチオン添加による土質安定機構の解明に関する応用的見地からの意義があるわけで、とくに粘土粒子と鉄添加物との物理化学的反応を究明することによって、産業廃棄物処理の科学的背景をもった有効処理が可能となると考えられる。

本研究は軟弱粘土中へ鉄イオンを導入することによって、粘土粒子の界面状況を改変し、とくに鉄の酸化過程に伴う粘土のせん断強度の増加などを検討して、強度発現のメカニズムを明らかにしようとしたものである。

2 実験の方法

2・1 試料調整法について

本研究に用いた軟弱粘土は大阪湾南港から採取したもの(南港粘土)である。試料は自然乾燥した後 420 μm フルイ通過分を用いている。物理定数は、液性限界92.1%, 塑性限界60.3%, 比重 2.651 などであり、シルト質粘土である。また安定処理として鉄粉添加を行ったが、その配合は Table I のとおりである。鉄

* 原稿受理 昭和52年4月27日

** 正会員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

Table I. Conditions of arranged samples.

Sample No.	Added iron powder	Curing conditions		
	(mol/100g clay)	aerated	unaerated	preconsolidated
I-0	0.0			
I-1	0.01			
I-2	0.03	Ia-series	Iu-series	Ic-series
I-3	0.05			
I-4	0.10			
I-5	0.20			

粉の添加量はモル /100 g 粘土とし、100 g の乾燥粘土に対する鉄粉のモル数で表した。養生条件としては締固めた試料について気乾条件とパラフィンシール条件：圧密試験用として先行荷重 0.01 kg/cm² の予備圧密を行った。

2・2 力学的特性のための試験方法

締固め特性についてはハーパード型締固め試験機を用い、Table I の配合で混合した試料について締固め曲線をそれぞれ求め、さらにこれらの最適含水比 (w_{opt}) で締固めた試料について種々の養生条件下で強度試験（一軸圧縮強度）を行った。強度試験については締固め試料のように含水比があまり高くないもののみでは不充分であり、とくに本研究のように軟弱粘土では締固めが可能となる場合の方がむしろ少ないものである。しかしながら、ここでは強度発現における鉄イオンとの反応性の考察に重点を置くため高含水比条件下での強度試験については省略する。

物理特性としてのコンシステンシーの変化は、安定処理によって相当砂質土の性格を帯びるため、液性限界、塑性限界を通常の方法 (JISA 1205, 1206) で求められないため、液性限界についてこれとほぼ対応するファインネスナンバー (F 値)²⁾ で代替した。

圧密試験は試料を液性限界の含水比にしたものを上載荷重 0.01 kg/cm² で予備圧密し、養生期間は1か月、3か月として圧縮特性を検討している。先行荷重が 0.01 kg/cm² とかなり小さい値としたのは、軟弱地盤の処理を対象としているため自重圧密状態の場合、および浅層の安定処理の場合などを想定しており、処理土の圧縮性が問題となるのはそれ以降の載荷が重要とみなされるためである。

2・3 強度発現機構のための試験方法

強度増加の発生機構を、後述するごとく団粒化、酸化性状、イオン分布、微視的構造等の観点から検討する。そのために、まず団粒化についてはシール養生したものについて粒度分析を行った。さらに土中における鉄イオンの酸化性状について、鉄化合物の形態の複雑さを考慮して土中铁イオン量を2価と3価とにわけ

て定量し、イオン酸化量の変化を考察している。この場合、分析中に酸化・還元が起ってはならないことはいうまでもない。そのために処理土の分解をCO₂ふん囲気中、80℃、HF、H₂SO₄で行い、 α - α' ジピリジル法による発色法を用いた。³⁾ このときの処理土の酸化条件については、別に pH と酸化還元電位 Eh とを測定し検証とした。イオン分布については、土層柱から採取した試料について蛍光X線分析による鉄イオン分布の測定、X線マイクロアナライザーによる分布形状の面分析を実施した。前者については、液性限界の含水比状態における混合で鉄イオンが試料中に沈積するかどうかについてとくに検討したものである。充分練返した粘土試料中に鉄イオンとして FeSO₄、FeCl₂、FeCl₃ を試料乾燥重量に対して1.0%、0.5%となるように添加し、直径 15 cm、高さ 20 cm の底つき塩化ビニールパイプに入れ静置して、1か月間養生したものである。この養生試料を土層柱とみなして、その上部(A)、中部(B)、下部(C)の3箇所から採取し測定している。鉄イオンの定量としては Fe₂O₃ に換算して行った。後者の面分析に関しては情報量として鉄の $K\alpha$ 線をとっている。第3の微視的構造については、走査型電子顕微鏡の2次電子像の観察によるものであり、安定処理土中における鉄イオンの酸化に基づく結晶の状況、処理土の微視的構造等を検討している。

3 実験の結果と考察

3・1 安定処理による力学的特性の変化

コンシステンシーの測定結果は Fig.1 のとおりである。鉄粉を添加して養生すると F 値が大幅に減少している。図はシール養生したものであるが、気乾養生では減少度合がさらに大きくなっている。養生期間と F 値の関係は養生期間の増加に伴って減少しているが、養生期間1か月と3か月の試料ではあまり差がみられていない。このことは1か月ないし3か月で添加した鉄粉の酸化がほぼ飽和状態に達していることを示唆し

Fig. 1. Fineness number (Iu-series).

ている。ここで添加直後の試料において鉄粉添加量の増大とともに F 値が減少しているが、これは添加鉄粉の粒度分布 (Fig. 7 (a)参照) が 0.1 mm 以上80%であることから、処理試料中の粗粒分の増加によるものであると考えられる。

締固め特性の結果は Fig. 2 のとおりである。鉄粉の添加量の増大とともに乾燥密度 (r_d) が増大している。 r_d が鉄粉の添加量の増大に比例して増加しているが、鉄粉を添加することによってよく締固まるようになり密度が増大したというよりも、むしろ鉄粉の重量分だけ乾燥密度が増大したとみる方が妥当である。そこで添加した鉄粉空間に土粒子を置き換え、粒度分布は仮に同一として新たな乾燥密度 r_d' を算定しなおした。それが図中の△印である。無添加の r_d と補正值の r_d' の比率は4%程度の差となり、乾燥密度の増大はほとんど鉄粉の重量によるものと結論づけられる。また最適含水比 (w_{opt}) は25%程度であり処理による変化はみられない。これらの結果は鉄粉を混合処理した時点においては処理土の性状がほとんど変化しないことを表している。

Fig. 2. Compaction.

一軸圧縮試験の結果 (w_{opt} の含水比で締固めた後養生した試料) は Fig. 3 のとおりである。図には気乾養生とシール養生との場合を別々に示した。鉄粉添加後直ちに圧縮試験を行った場合、一軸圧縮強度 (q_u) は添加量にかかわらずほぼ一定値であった。ただ気乾条件下では1日後でも強度増加がみられ、かなり酸化が進行することを示している。一般に鉄粉の添加量の増大とともに強度が増大する。さらに養生期間の増大とともに強度増加は著しい。シール養生時にはとくに3か月養生で相当量の増加をみている。養生による酸化鉄の生成量の増大でセメンテーション効果が発揮さ

Fig. 3. Unconfined compression.

れ強度増加にあずかっているものである。気乾養生では強度増加の絶対値は大きい、養生期間の増加とともに添加量にかかわらずほぼ平行に強度増加をきたしており、これは供試体の含水比の減少効果が大きく関与しているためである。

上述のごとく、一軸圧縮試験の結果、 q_u が含水比に大きく支配されていることが明らかであり、とくに気乾条件下で著しい。含水比の減少に伴う強度の増大はこれまでも多くの報告例があり、一般に含水比と強度の対数とが直線関係にあるといわれている。そこで処理土の効果と含水比による影響とを分離して考察することが必要となってくる。ここではとくに気乾養生した試料と、酸化過程を経ない試料との比較を行った。酸化過程を経ない試料とは、締固めによって作成した供試体を、直ちに真空容器に入れて脱水し強度試験を実施したものであり、種々の含水比を与えるためには真空ポンプの稼動時間を変化させている。これらを片対数紙上にプロットしたものが Fig. 4 である。この図の斜線の部分が酸化鉄に起因する強度増加とみなしうる。図から明かなように鉄が酸化過程を経ることによって q_u に約2~3倍の増加がみられている。さ

Fig. 4. q_u versus water content.

らに、鉄粉を添加しても酸化過程を経なければ q_u は含水比のみに依存し、添加量そのものはほとんど強度増加に関与しないことがわかる。また含水比と $\log q_u$ の関係は低含水比付近でやや直線性がなくなっているが、このことは供試体の乾燥の過程で土粒子間が接近し、van der Waals 力が強力に働いてくるため q_u の増加率が大きくなる傾向を示すものと予想される。

圧密特性は側方拘束一次元圧密試験によっている。まず圧密荷重段階ごとの沈下量を示したものが Fig. 5 である。図は3か月養生時の結果である。圧密荷重 1.0 kg/cm^2 付近において鉄粉添加量にかかわらずほぼ等しい圧縮量を示し、その荷重の前後で沈下の傾向が逆転している。すなわち荷重が 1.0 kg/cm^2 近傍以下では沈下量は鉄粉添加量の少ないものほど大きく、荷重がそれ以上では添加量の多いものほど沈下量が大きくなっている。これは降伏荷重 (p_y) に相当するものであり、処理土の硬化の状況がよみとれる。供試体は養生条件として 0.01 kg/cm^2 の先行荷重をうけているものの、養生期間中の鉄酸化が粒子間のセメンテーションをなし、強い骨格構造を形成する。この骨格構造

Fig. 5. Compressibility.

Fig. 6. Secondary consolidation.

が圧密荷重の小さい (1.0 kg/cm^2) 範囲で荷重に抗して沈下量を少くしている。しかし荷重が 1.0 kg/cm^2 付近でこの構造が破壊されるため沈下が増大すると考えられる。Fig. 6 はこのときの二次圧密特性を表している。降伏荷重 (p_y) の前後の荷重条件を示した。荷重条件の違いによって二次圧密量には有意の差がみられない。それに対し、鉄粉添加量の増加につれて二次圧密量が減少している。これは p_y を越えた条件の場合でも二次圧密量は処理土の方が小さくなっていることを示し、取扱いやすい土質条件がえられていると結論することができる。

3・2 強度発現のメカニズムについて

Крахмалев は鉄イオンと砂質粘土との反応の主要因として団粒化をあげている。ここで取扱った処理土の粒度分布は Fig. 7 のとおりである。計算における土粒子比重は、添加した鉄粉のすべてが酸化鉄 (Fe_2O_3)

Fig. 7. Particle aggregation (Iu-series).

になったものとして比重補正を行っている。ただし添加後1日では酸化はほとんど生じないものとして鉄比重そのもので補正を行っている。添加後1日での粒度分布はほとんど差がみられないのに対し、3か月経過後では添加量の増大によって粒子径が大きくなっている様子がよみとれる。酸化過程による結合が粒子配合の良い土を生じさせている。

さらに土中における鉄イオンの酸化性状を検討したものが Fig.8 である。鉄粉を添加していない試料においても Fe^{3+} , Fe^{2+} が存在するのは粘土試料自体に含有されている鉄成分量である。添加の初期(1週間経過後)に2価鉄が溶出し、その後3価鉄へと変化していく様子が明らかになっている。ここでは3か月養生条件までしか示していないが、酸化の進行はほとんど停止しており、反応は飽和にいたっているものと思われる。またこれらの酸化条件に関しては Fig.9 のとおりである。pH は添加時において、試料条件(採取時には海底にある)に依存する試料表面からのカチオン溶出によって pH 8 程度の弱アルカリであるが、時間の経過(10日)とともに鉄粉添加量の大きなものに pH の増大がみられている。酸化還元電位 Eh は無添

Fig. 9. pH and Eh.

加の場合の +200~+300 mV に対して 0.03~0.05 モル/100 g の鉄粉添加以上で急激な上昇があり、添加後3~4日目にして +400~+600 mV に達している。これは Fig.8 の酸化性状に対応して、1週間経過後で2価鉄の溶出が大きくなっていることを説明しており、処理土が酸化条件にあることを示している。

つぎに土中における鉄成分の分布に関する検討結果を述べる。まず高含水比条件下における鉄イオンの沈積状況については Fig.10 のようである。添加量 0.5 %の差が図のように分析値では0.1~0.2%程度の差と

(a) 1 week-cured samples

(b) 3 month-cured samples

Fig. 8. Iron oxidation (Iu-series).

Fig. 10. Iron distribution

なっている。ばらつきがあるため定性的傾向しかいえないが、土層柱の上部で鉄成分量が少く、下部で増大しているようである。酸化条件としては上部を開放しているので鉄酸化は上部の方で生じやすいが、高含水比条件下では Fe_2O_3 として下部へ沈積する傾向を示すものである。

一方、締固めた試料で一軸圧縮試験をし、その破壊面における鉄成分の分布を面分析したものが Fig.11, 12である。これは試料面に電子線が照射されたとき生じる $\text{Fe-K}\alpha$ の特性X線を波高分析器でよみとり、X線強度に応じて観察二次電子像と対応するように輝点

Fig. 11. X-ray analysis of the iron distribution in I-0. ($\times 500$) Fig. 12. X-ray analysis of the iron distribution in I-5. ($\times 500$)

で表したものである。図は波高値を一定にして観察している。よって輝点数が試料中の鉄成分量の概略を示している。Fig. 11 の無添加の場合には含有される鉄成分はほぼ均一分布しているのに対し、Fig. 12 の処理土ではある点への集中がみられている。これはさきのイオン分布の沈積ほどではないが、鉄粉の実験室的均一混合においても酸化鉄の分布に微視的の偏差のあることを表している。処理土の強度に関しては、分布の偏差にもかかわらず土層全体として強度発現をもたら

すものである。

さらに、走査型電子顕微鏡による鉄成分と粘土粒子との相互作用の微視的観察結果は Fig. 13, 14 のごとくである。Fig. 13 には供試体中にみられた酸化鉄の結晶を示した。Fig. 14 は一軸圧縮試験のせん断面の状況をみたものであるが、写真中央部付近に鉄処理による粘土粒子の団粒の様子が現れている。

4 結 言

軟弱粘土の安定処理として鉄イオンを導入すること

Fig. 13. Crystallized iron oxides. ($\times 1000$) Fig. 14. Structure of the treated sample, I-5. ($\times 2000$)

による物性の改良効果について、力学的性質の変化とその強度発現のメカニズムについて検討した結果、次のような結論がえられた。

(1) コンシステンシー特性については F 値で検討し、鉄粉添加量の増大と養生期間の増加に伴って減少すること、さらに処理土は砂質の性格を示す。

(2) 締固め特性では、 r_d を増加させるが、これは単に比重の大きい鉄粉を添加したためであり、 w_{opt} に何らの変化もないことなどから鉄粉添加のみでは締固め効果に関与しないことを明らかにした。

(3) 一軸圧縮試験により q_u が大きく増大すること、鉄添加の効果を含水位変化の影響から分離して説明し、添加された鉄成分の酸化によってはじめて強度増加作用を発揮することを明確にした。

(4) 圧密特性では、降伏値として 1.0 kg/cm^2 の近傍にその存在がみられ、2次圧密量が小さくなることも示された。

(5) 強度発現のメカニズムとして、鉄イオン酸化の

状況が検討され、団粒化の状態、土中における酸化性状の変化、土中における鉄成分の分布（高含水比条件下などでは沈積もみられる）、微視的構造観察結果などが明らかになった。結論として鉄粉の添加によって、それらが酸化することによるセメンテーション作用で粘土粒子が結合し、この団粒化効果によってせん断抵抗が増大し、粒子配合も良化するものである。

参 考 文 献

- 1) Matsuo, S., and M. Kamon, Proc. 1st Aust. Conf. Engineering Materials, 385 (1974).
- 2) 土質工学会編, “土質試験法”, p.103 (1969) 土質工学会
- 3) 土壌養分測定委員会編, “土壌養分分析法”, p.317 (1971) 養賢堂
- 4) 松尾新一郎, 嘉門雅史, 川上慎二, 第31回土木学会年次学術講演会概要集, **3**, 473 (1976).
- 5) 例えば, 粘土力学研究グループ編, 土と基礎, **13**, 4, 30 (1965).
- 6) Кррахмалев, А.И., Уголь, **12** (1960).