固化処理した高含水粘性土の微視的構造*

小 口 深 志**・坂 西 将 徳**

The Microscopic Structure of High Water Content Clay Stabilized by Cement

Fukashi OGUCHI and Masanori SAKANISHI

The strength of high water content clay stabilized by cement will be related closely with its microscopic structure. So microscopic structure of the stabilized high water content clay was observed by a scanning electron microscope and the pore diameter distribution of the stabilized part was measured by a mercury porosimeter.

As the result of the research, following were clarified.

1. The strength gain rate of the stabilized soil differed from the cement types. This difference would be made by the shapes and formation time of the reaction products.
2. The stabilized clay that was rich in soluble silica produced calcium-silicate hydrate for a long time, and this formation gained the strength of the stabilized soil.
3. There was a positive correlation between the strength of the stabilized soil and the content ratio of pores which were under $0.1\ \mu\text{m}$ in diameter in the stabilized soil.

1. 緒 言

石灰やセメントによる土の固化処理では固化材の水和反応や土と固化材の相互反応などにより、固化処理土の微視的構造が変化し、これが強度発現に大きく関係していると考えられる。また、これらの構造は、土粒子の粒径や粘土鉱物の種類、および固化材による反応生成物によって異なることが予想される。

前報¹⁾では高含水粘性土を有効利用するための固化処理において、固化強度に及ぼす影響要因について明らかにした。そして、これらの影響要因を考慮した配合指標である間隙水量/有効固化材量比 (W_e/C_e) と固化強度との間に密接な関係があることが示された。

そこで、指標 W_e/C_e が固化強度と関係する根拠について詳細に検討する必要がある。このような検証を行うには現在のところ固化処理土の微視的な構造を調べる方法が最も有効であると考えられる。

一般に、水和物と粘土粒子とによる微視的な構造を調べる方法としては、電子顕微鏡や X 線回折法による方法^{2~6)}、あるいは密度、粒度分布、間隙比、細孔径分布、比表面積等の粒子特性や間隙特性を調べる方法^{7~9)} 等が

考えられる。これらの調査方法のうち、電子顕微鏡による方法は微視的構造を直接的に観察できるため、最も一般的に行われている。さらに、間隙特性を定量的に表す方法としては、ポロシメータ等による細孔径分布の計測が代表的である。

さて、砂質土や比較的低含水の粘性土における固化処理土の微視的構造については上記の方法を利用した研究が多くなされているが、高含水粘性土の固化処理土における研究例は少なく、さらに、これらの結果を強度に関連する配合指標と結びつけた例はほとんどない^{10,11)}。

本報告では固化処理した高含水粘性土の間隙特性や、固化材によって生成される水和物と土粒子との微視的構造の特徴を調べることによって、前報で導かれた結論についての検証を行い、若干の考察を加える。なお、ここでは、水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布測定、および走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果をもとに、固化処理土の微視的検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 土質材料

本試験には市販の粉体粘土として木節粘土 (KC)、カオリン (KAO)、ベントナイト (BT) を、現場発生土として河川へドロ (SH)、泥土圧系シールド掘削土 (IS) を使用した。各種土の物性について表 1 に示す。

* 平成 年 月 日本会第 回例会において発表

** 前田建設工業(株)技術研究所
平成 5 年 4 月 20 日受理

表 1 土質材料の物性

名 称 (採取場所等)	木節 粘土	カリソ	ベントナイト (豊順 浅間 #300)	河川 ハトロ (砂町)	粘土庄 系シート 掘削土 (板橋)
略 称	KC	KA0	BT	SH	IS
土粒子の密度 (g/cm ³)	2.510	2.727	2.638	2.415	2.673
粒度 礫分(2000 μ m以上)(%)	0	0	0	0	0
砂分(75~2000 μ m)(%)	0	0	0	0	6
特性 シルト分(5~75 μ m)(%)	55	44	59	80	76
粘土分(5 μ m以下)(%)	45	56	41	20	18
コンシ 液性限界 w_L (%)	73	51	370	128	80
テンソ 塑性限界 w_p (%)	39	28	45	44	17
特性 塑性指数 I_p (%)	34	23	325	84	63
自然含水比 w_n (%)	-	-	-	221	324
pF3非分離水量 (%)	21	35	48	89	21
強熱減量 (%)	14.1	3.7	5.5	20.7	3.3
フミン酸量 (%)	2.39	0.00	0.06	0.82	0.00
pH※	6.1	7.6	9.6	7.9	10.5
陽イオン交換容量(CEC) (me/100g)	31.9	7.2	91.6	24.2	15.3

※土質工学会基準(JSF T 211-1990)に基づくpH測定法によるpH値

なお、KC および KAO はカオリナイト等を、BT はモンモリロナイトを主要な粘土鉱物としており、両者はコンシステンシー等の性状を大きく異にしている。また、IS はシールド加泥材としてのベントナイトが混入している。

粉体粘土については各々の土の液性限界（土が液性を呈し始めるときの含水比）をもとに、液性限界付近からその数十倍程度の範囲で含水量調整を行った。現場発生土については発生時点での含水比（水の乾燥土に対する重量百分率）でそのまま試験に供した。

2.2 固化材

固化材にはカルシウム・シリケート系水和物形成型(CSH 型)の典型例として普通ポルトランドセメント(NP)を、カルシウム・サルホ・アルミネート系水和物形成型(Et 型)の典型例として高含水土用固化材(SF)を供した。これらの固化材の主な組成を表2に示す。

2.3 試験方法

(1) 練り混ぜ試験 練り混ぜ試験は容量 20 l のホバート型ミキサを用い、土質工学会の「安定処理土の締固めをしない供試体作製(JSFT 821-1990)」に準拠した。直径 50 mm、高さ 100 mm の供試体は恒温恒湿(20°C、90%)で養生し、所定の材令(1, 7, 28日)で一軸圧縮試験を行った。

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM) 観察 一軸圧縮試験用供試体のうち28日材令の1本はSEM 観察や細孔径分布測定に用いた。SEM 用試料は供試体の割断面の一部を採取し、イオンスパッタリング法による金コーティング(厚さ200~300 Å)を行った。SEM 装置は日本電子

表 2 固化材の化学成分

種別	名 称	略称	化学成分 (％)					
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
セメント	普通 [*] ポルトランド [*]	NP	22.0	5.1	2.9	63.7	1.5	2.0
セメント系	高含水 [*] 土用 [*]	SF	15.1	7.8	2.1	54.4	0.9	17.8

製 JSL-5300 を用いた。

なお、SEM 写真は試料の平均的な構造の部分について撮影した。

(3) 細孔径分布測定 細孔径分布測定用の試料は割断面の一部を採取し、乾燥後測定に供した。測定は水銀圧入式ポロシメータ(島津製作所製オートポア9200)を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 材令と一軸圧縮強さとの関係

典型例として木節粘土(KC)とベントナイト(BT)について、液性限界の約4倍に含水量調整した固化処理土の材令と一軸圧縮強さとの関係を図1に示す。なお、図中では調整含水比を w_i で表記し、W/C は固化処理土中

(a) 木節粘土(KC), $w_i=300\%$

(b) ベントナイト(BT), $w_i=1400\%$

図 1 固化処理土の材令と一軸圧縮強さとの関係

の水/固化材量比を表す。

固化材に普通ポルトランドセメント (NP) を用いた場合は一軸圧縮強さが材令とともに伸びる傾向が大きい。特にベントナイトは7日以降の強度の伸びが大きく、この傾向は加泥材としてのベントナイトが混入したシールド掘削土 (IS) の場合も同様であった。一方で、木節粘土の場合にはベントナイトとは対照的に7日以降の強度の伸びが小さく、同じカオリナイト系のカオリン (KAO) についても同様の傾向が認められた。

固化材に高含水土用固化材 (SF) を用いた場合は普通ポルトランドセメント (NP) の場合に比較して初期材令で強度が発現しており、その後の強度の伸びは小さい。

特に、木節粘土の場合、7日以降の強度の伸びはほとんどなく、初期材令においてはほぼ終局強度が決定されているといえる。一方で、ベントナイトについては高含水土用固化材添加の場合でも7日以降の強度の伸びは比較的大きい。

3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

前項では固化材や土の種類によって固化強度発現の状況が異なることが判明した。そこで、本項では SEM 写真 (写真1 (a) ~ (h)) をもとにこれらの現象について考察する。

木節粘土の土粒子単体の構造は薄片状の粒子の集合体として観察され (写真1 (a)), カオリンについてはさら

(a)木節粘土(KC)単体

(b)ベントナイト(BT)単体

(c)普通ポルトランド(NP)単体, W/C=5

(d)高含水土用(SF)単体, W/C=5

(e)KCにNP添加(wi=300%, W/C=5)

(f)KCにSF添加(wi=300%, W/C=5)

(g)BTにNP添加(wi=1400%, W/C=5)

(h)BTにSF添加(wi=1400%, W/C=5)

写真1 固化処理土等の SEM 像 (28日材令)

図2 固化処理土等の細孔径分布 (28日材令, W/C=5)

に薄片粒子に規則性がみられた。ベントナイトは小さな波状の突起を有した表面積の大きな構造となっている(写真1(b))。

固化材に普通ポルトランドセメント (NP) を添加した場合と高含水土用固化材 (SF) を添加した場合とでは反応生成物が大きく異なっている。すなわち, NP 添加の場合は土粒子構造の表面を覆うような形で CSH 系とみられる網目状の水和物が生成している(写真1(e), (g))。一方, SF 添加の場合は土粒子構造間を埋めるような形でエトリンジャイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) とみられる針状水和物が生成している(写真1(f), (h))。そして, この違いは固化材単体による固化体で最も顕著である(写真1(c), (d))。このように, 2種の固化材間における反応生成物の形態は異なり, この違いが強度発現性に大きく影響を及ぼしていることが推察された。したがって, 前報での配合指標の検討において, 固化形態として CSH 型と Et 型に大別したことの妥当性が実証された。

(1) 普通ポルトランドセメント (NP) による固化体

一般に, NP は比較的早強性のエーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$: C_3S) および遅硬性のビーライト ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$: C_2S) の水合によって生成するカルシウム・シリケート

系 (CSH 系) のゲルが強度発現に寄与しているといわれている。 C_3S と水との反応は, Ca^{2+} が溶解し, 過飽和濃度に達すると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が析出し, 残った SiO_4^{4-} が水と反応していったん $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ のような形の水素珪酸イオンとして溶解するが, 引き続き縮合して C_3S 未水合粒子のまわりに水和シリカのゲル状膜を形成する。このゲルは引き続き溶出する Ca^{2+} と結合して CSH 水和物の結晶核の形成と成長を誘発する¹²⁾。 C_3S は早期強度の発現に寄与しているとはいえるものの, C_3S を完全水合させるのに1年以上の期間を要するといわれている。 C_2S の水和機構も C_3S の場合と類似しているが, 発熱量が C_3S のそれに比較すると非常に小さいため, 水和に長期を要し, 4年以上たっても15%の未水合の C_2S が残存するともいわれている。本試験において高含水土用固化材 (SF) に比べ普通ポルトランドセメント (NP) の方が7日以降の強度の伸びが大きいのは, 強度の発現が C_3S や C_2S による CSH ゲルの生成に律されているためと考えられる。また, SEM 写真によると, 普通ポルトランドセメント (NP) を添加したケースでは各粒子の表面を CSH 系水和物とみられる網目状の結晶が覆うことによって緻密な連続体を形成している。この傾向は調整含水比が低く, W/C が小さいケースにおいて顕著であ

り、このときに高強度が得られている。したがって、CSH 水和物による強度発現性は土粒子と CSH ゲルによる連続性が大きく関与していると考えられる。

(2) 高含水土用固化材 (SF) による固化体 SF によるエトリンジャイトの生成は溶解度の大きな $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) の過飽和状態から急速に晶出するため、比表面積の大きい形として針状あるいは六角柱状の結晶が成長する¹²⁾。その生成は7日ではほぼ完了し、長期材令における強度の増加はみられないといわれており¹³⁾、本実験においても同様の傾向がみられた。そして、SF 添加の場合、SEM 像にみられるように土粒子にエトリンジャイト針状結晶が包絡する形で強度が発現することが推測される。

次に、SF による固化処理土の水和物生成形態は大きく異なっている。すなわち、ベントナイトのようにモンモリロナイト系の粘土鉱物を含んだ土はエトリンジャイトのほかには CSH 系の水和物とみられる結晶が比較的多く晶出しており (写真 1 (h))、このケースでは7日以降の強度の伸びが大きいことと対応している。したがって、モンモリロナイト系の粘土鉱物を含んだ土は、Et 型の固化材を添加した場合でも中～長期にわたり土の反応性物質に起因する CSH 型の水和物を生成し、土の反応性物質による中～長期強度が期待できる。以上より、前報において有効固化材量としてベントナイトに多い土の反応性物質質量 (シリカ溶出量) を考慮することの有効性が認められた。

3.3 細孔径分布

(1) 各種固化処理土の細孔径分布 固化処理土の細孔径分布を測定することにより、間隙量だけでなく間隙の大小と強度発現性の因果関係を調べることが可能である。図 2 に固化処理土等の細孔径分布の典型例を示し、以下にその傾向について述べる。

普通ポルトランドセメント (NP) 単体による固化体は他の固化処理土に比較して細孔側に分布しており、ほとんどが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の孔径である (図 2 (a))。この孔径を構成しているのがおもに CSH 系の水和物と考えられるため、CSH 系の水和物そのものが土の骨格構造以上に緻密な結晶であることが推測される。なお、このケースでの一軸圧縮強さ (q_u) は 100 kgf/cm^2 以上と非常に高強度である。一方、高含水土用固化材 (SF) 単体による固化体は大孔径側 ($2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) に分布している (図 2 (b))。エトリンジャイト単体による水和物は SEM 像 (写真 1 (d)) で確認されたように間隙を押し広げるような形で晶出しており、このケースでは低強度となっている (q_u で約 2 kgf/cm^2)。

固化処理土における細孔径分布の形状は比較的類似しているが (図 2 (c) ~ (f))、ピークの位置等については個々のケースで異なっている。これは、ピーク付近の孔径が固化処理土の沈積状態や土粒子の積層構造等で決定され、それより小さい孔径では、固化材による水和物の結晶構造等に起因するためであると考えられる。図 2 中のデータのうち、ピーク位置における孔径で比較すると、細孔径側に位置するケース (図 2 (f)) において比

図3 各種固化処理土における全細孔体積と一軸圧縮強さとの関係 (28日材令)

較的強度が高く (q_u で約 10 kgf/cm^2)、大孔径側に位置するケース (図 2(c)) が低強度となっている (q_u で約 1.5 kgf/cm^2)。以上より、固化処理土の孔径の大小と強度との間には密接な関係がありそうである。

(2) 細孔径分布と一軸圧縮強さとの関係 細孔径分布測定では最終的に全細孔体積が求められるので、この値がほぼ直接的に間隙量を表すものと考えて、各種固化処理土の全細孔体積と一軸圧縮強さ (q_u) との関係について検討した。その結果を図 3 に示す。

普通ポルトランドセメント (NP) による固化処理土では全細孔体積と q_u との間に弱い負の相関があるが、さらに W/C で層別すると、各 W/C においてさらに強い負の相関が認められ、W/C が小さくなるとともにその関係が高強度側へ移行する傾向がみられる。すなわち、強度は間隙水量 (W_e) のみならず有効固化材量 (C_e) の影響も受けており、前報において提案した配合指標である W_e/C_e の考え方が妥当であることが認められた。一方、高含水土用固化材 (SF) による固化処理土では、全細孔体積と q_u との間に NP 添加土の場合ほどの相関はみられず、間隙水量だけでは強度が決定付けられないことが判明した。

次に、水和物構造による孔径の細分化作用が微細な孔径の含有率で表現され、これが間接的に有効な固化材量 (C_e) をも考慮したパラメータであると推定された。例えば、微細な孔径の含有率を細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の体積百分率とし、これと q_u との関係を図 4 に示した。これより、両者の間には土の種類や W/C にらず、NP 添

加土および SF 添加土のどちらも比較的強い正の相関が得られている。以上のことから、微細な孔径の含有率が大きいものほど強度発現性が高く、このような特性値が水和物形成状況をも考慮した固化体強度の決定指標となり得ることが示唆された。なお、図 4 における関係の勾配は SF よりも NP の方が大きく、両者の水和特性の違いを裏付けていた。すなわち、CSH 型 (NP 添加土) では比較的緻密な CSH ゲルが粘土粒子表面を覆うようにして形成されるので、径の小さい細孔に対しては接着作用が大きいが、逆に径の大きい細孔に対しては接着作用が小さく、このような微細な孔径の量が強度に与える影響は大きい。一方、Et 型 (SF 添加土) では針状結晶が土粒子間を架橋するような形で形成されるので、針に囲まれた空間がひとつの細孔径を決定することになり、その径は CSH ゲルの場合ほど強度に与える影響が大きいものと考えられる。

4. 結 言

高含水粘性土における固化処理土の間隙特性や微視的構造の特徴を調べ、前報で導かれた強度と配合指標との関係について検証を行い、以下の結論が得られた。

- ① 固化処理土の材令による強度発現性は普通ポルトランドセメントによる CSH 型と高含水土用固化材による Et 型で異なる。これは反応生成物の形態とその生成時期の違いによるものと考えられる。したがって、強度予測のための配合指標の検討において、固化形態として CSH 型と Et 型に大別することが

図 4 直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の細孔体積百分率と一軸圧縮強さとの関係 (28日材令)

妥当である。

②モンモリロナイト系の粘土鉱物を含有する土は、固化材の種類を問わず、中長期にわたって CSH 系の水和物を生成し、前報において有効固化材量 (Ce) として土の反応性物質質量 (シリカ溶出量) を考慮したことの有効性が認められた。

③各種固化処理土について細孔径分布測定による全細孔体積と一軸圧縮強さとの関係をまとめると、固化処理土の強度は全間隙量 (We に相当) のみよりは、孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な間隙の含有率と一義的な正の相関がある。これは水和物生成による間隙の細分化が原因であり、細分化の程度は有効固化材量 (Ce) に関係すると推測され、We/Ce が固化強度に対して汎用性の高い指標であることが裏付けられた。

最後に、本論文の作成に当たり、終始ご指導を頂いた京都大学工学部の若松貴英教授に心より謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 小口深志, 坂西将徳: 資源処理技術研究会第90回例会講演資料 (1993)
- 2) A. Herzog, J. K. Mitchell: Nature, 195, pp. 989~990 (1962)
- 3) J. B. Croft: Geotechnique, 17, 2, pp. 119~135 (1967)
- 4) 松尾新一郎, 宋永焜: 土木学会論文報告集, 193, 59~68頁 (1971)
- 5) W. C. Ormsby, E. B. Kinter: Public Roads, 37, 4, pp. 149~160 (1973)
- 6) 小林和一, 吉田孝三郎: セメント技術年報, 37, 105~108頁 (1983)
- 7) S. Diamond: Clays and Clay Minerals, 19, pp. 239~249 (1971)
- 8) 嘉門雅史: 土質工学会論文報告集, 18, 2, 73~79頁 (1978)
- 9) 鳥居和之, 川村満紀: 土木学会論文報告集, 400/Ⅲ-10, 131~140頁 (1988)
- 10) 小口深志, 坂西将徳, 滝口健一: 第27回土質工学研究発表会, 2357~2360頁 (1992)
- 11) 小口深志, 坂西将徳, 滝口健一: 前田建設工業技術研究所報, 33, 133~143頁 (1992)
- 12) 荒井康夫: セメントの材料化学, 125頁, 133頁 (1984)
- 13) 柳場重正, 鳥居和之, 助田佐右衛門: セメント技術年報, 34, 481頁 (1980)