

ソイルセメントにおける粘土鉱物と セメントの相互作用の役割*

A ROLE OF THE INTERACTION OF CLAY MINERALS WITH PORTLAND CEMENT IN SOIL-CEMENT MIXTURE

川村満紀**・榎場重正***・杉浦精治****・中野 寿*****
By Mitsunori Kawamura, Shigemasa Hasaba, Seiji Sugiura
and Hisashi Nakano

1. 緒 言

ソイルセメントの道路舗装への利用はアメリカでは1930年頃からはじめられ、その工学的性質改善のための基礎的および応用研究が多数なされて来た。

ソイルセメントのおもな構成材料であるセメント、土はその個々についても水の存在においても非常に複雑な物理化学的性質を示し、いまだに未解決の問題が多い。このようなセメント-土-水の混合物であるソイルセメントはさらに複雑な系を構成し、その工学的性質に影響をもつ因子も多く、材料面からの研究においても構成材料の複雑さに基づく、研究の困難はまぬがれえない。これまでソイルセメントの力学的性質に影響をおよぼす要因として土の物理的性質、材料の配合割合、混合、締固め、養生条件などがとりあげられ、多くの実験的研究がなされてきている。また同時に土の表面化学的性質もソイルセメントの性質を決定する重要な因子であることも知られている¹⁾。

しかし土の物理化学的性質を考慮に入れた研究は比較的少なく、アメリカなどでこの方面の研究がとりあげられたのは1950年代になってからであり、さほど古くないようである。とくに土に含まれる粘土鉱物とセメントの相互作用がソイルセメントの強度発現に関係があることについてはすでに注目されてきたが、その本質的な機構解明のための研究の歴史はまだ浅い。しかし最近セメント化学と粘土鉱物学の境界問題として、とくにソイルライムに関連して、粘土鉱物と石灰のボゾラン反応に

関する研究がさかんに行なわれている²⁾。

粘土鉱物とセメントの相互作用に関する研究においては養生温度をはじめ試験条件として種々な場合が考えられること、また粘土鉱物試料も純すいな状態では得られず多少他の鉱物成分が存在することなどのために現象をあやまって把握するおそれがある。実際この問題に関しては、次節で述べるようにすでにいくつかの研究がみられるが、各論文の間で、結論の異なっているものもある。したがってセメントと粘土鉱物の相互作用の研究では、実際の路盤用としてのソイルセメントになるべく近い条件で、同一試料に対してできるだけ多くの種類の実験を試みることによって総合的な考察が必要とされる。

またソイルセメントではセメントの水和によって生成するCa(OH)₂と粘土鉱物の反応が重要な役割をはたすことになり、その点でソイルライムはソイルセメントをより単純化した系と考えることができる。このことからソイルライムに関する研究結果はソイルセメントの研究におけるバックグラウンドとして利用されるべきものである。

本研究は最近解明されつつあるソイルライムの反応機構に関する研究結果を考慮に入れて、粘土鉱物とセメントの相互作用の本質、clay-cementの材令にともなう内部組織の変化をX線回折、示差熱分析、pH試験、光学顕微鏡による薄片の観察などによって追求し、同時に材料を混合して数時間以内でコンシステンシー試験また長期間にわたって各材令での一軸圧縮強度試験を行なうことによって粘土鉱物とセメントの相互作用が短時間においては塑性限界に、長期間にわたってはソイルセメントの圧縮強度にどのような影響をおよぼすかについて検討する。

* 昭和43年度第23回年次学術講演会において一部発表

** 正会員 工修 金沢大学講師 工学部土木工学科

*** 正会員 工博 金沢大学教授 工学部土木工学科

**** 理博 金沢大学教授 理学部地学科

***** 金沢大学助手 理学部地学科

2. 従来の研究の概要

ソイル ライムについては最近、有泉による解説²⁾があるので、ここではソイル セメントについてセメントと粘土の相互作用に関する問題をあつかった論文を回顧し、本論文の意義を明らかにする。

1958年 Handy は土粒子がポルトランド セメントによって結合させる機構を分極の理論を用いて原子論的立場から説明し、ソイル セメントがセメント モルタルやコンクリートよりも長期間にわたって強度が増大する原因について1つの仮説を提案した³⁾。しかしそのなかではポゾラン反応については言及されておらず、X線回折、D.T.A. などの実験も試みられていない。その頃からソイル ライムの研究が多数発表され、同時にソイル セメントについても鉱物学的な実験にもとづくいくつかの論文がみられる。

Herzog and Mitchell はカオリナイトおよびモンモリロナイトと C_3S およびポルトランド セメントの反応について養生時間とともに粘土鉱物の底面反射のピークが低下したと述べている⁴⁾。さらに水酸化カルシウムが消失すること、新しい反応生成物が形成されていることについても報じているが、これらの実験は養生温度 $50^{\circ}C$ で行われたものである。この論文で興味あるのは反応生成物と粘土鉱物の結晶構造の類似性からエピタキシーの可能性を指摘している点である。

実用的な見地から Moh は「セメント中の反応性に富んだカルシウムは接着性のシリカゲルの生成に利用され、ソイル セメントで土粒子の結合に利用される接着性材料の量は純すいのセメントよりも多い」と述べている⁵⁾。

他の論文で Moh は石英、カオリナイトと C_3S , $Ca(OH)_2$ との相互作用に関する研究結果を発表し、そのなかで X線回折および D.T.A. 試験の結果では $Ca(OH)_2$ のピークの他に石英のピークさえも低下し、その結果、結晶度の低い CSH が生成したと述べている⁶⁾。これら Moh の研究は NaOH, Na_2SO_4 などの添加剤の影響に重点をおいている。

Mitchell and Jack は電子顕微鏡（レプリカ法）によって養生日数ともなう clay-cement の内部組織の変化を観察した⁷⁾。そのなかでカオリナイト粒子がヘリに沿っておかされていると述べている。この点については本論文でも X線回折、D.T.A. より推察する。

2, 3 の粘土鉱物とポルトランド セメントの相互作用に関して、最近 Croft, Noble の報告がある。Noble は粘土鉱物の中でもとくにモンモリロナイトとポルトランド セメントの反応の機構をセメントの水和の進行が非

常に微細な粘土粒子によって抑制されるという考え方で説明している⁸⁾。

Croft はモンモリロナイトや混合層粘土鉱物を含んだ土、風化した土粒子を含む土はソイル セメントの水和や硬化を遅らせると述べている⁹⁾。

とくに Noble の論文はモンモリロナイト-セメントに $Ca(OH)_2$ が存在しない原因をセメントの水和の進行が粘土粒子によって制限されることに帰している。モンモリロナイト-セメントにおける $Ca(OH)_2$ の消失についてはモンモリロナイトの層間への吸着およびポゾラン反応に消費されるという考え方に立つ論文も多く、本論文も各種の実験から後者の結論を支持している。

この点については、Bezruk は Shestoperv の理論的な仮説を紹介してセメントが活性の媒質にとりかこまれているときの加水分解、水和は遅延されることもあり、また促進されることもあるとしている¹⁰⁾。モンモリロナイト-セメントで $Ca(OH)_2$ が存在しないことに対して上述のようにまったく異なった結論が導かれているが、Bezruk の考え方からすれば、これは実験に使用する粘土材料の性質の微妙な違いが影響していることによるものとも考えられる。またこれまでの論文では力学的な性質（たとえば一軸圧縮強度）との関係を取り入れているものはほとんどなく、この問題に対してより合理的な結論を得るためにはソイル セメントの養生時間ともなう力学的性質の変化および破壊機構を考慮に入れる必要がある。

このような考えから本論文では養生時間ともなう一軸圧縮強度の変動状況、材料混合後数時間以内の塑性限界をとくに注目して議論をすすめた。

3. 実験概要

(1) 実験項目

セメントと粘土の相互作用に関してここで行われた実験は短時間効果に関する実験と長期間の相互作用に関する実験の2つに大きく分けられる。前者については材料を混合して1時間後における塑性限界を求める試験を行ない、後者として3日、7日、14日、28日、91日および200日の各材料においてつぎのような実験を行なった。

- (a) 一軸圧縮強度試験, (b) X線回折(粉末法),
- (c) 示差熱分析, (d) pH試験,
- (e) 光学顕微鏡による薄片の観察

(2) 試料の準備

- a) セメントおよび水酸化カルシウム
セメントはS社製普通ポルトランドセメントであり,

水酸化カルシウムとしては化学用試薬を使用した。

b) 粘土鉱物試料

ベントナイトおよびパイロフィライトは市販（関東ベントナイト社製）のものである。カオリナイト含有粘土は兵庫県平木鉱山産のカオリナイト含有岩石、またセリサイト含有粘土は石川県服部鉱山産のセリサイト含有岩石をボールミルによって 250 μ ふるいを完全に通過するまで粉砕したものである。使用試料のおもな含有粘土鉱物および非粘土鉱物またそれらの物理的性質は表-1 に示すとおりである。また自然土は金沢市卯辰山産である。使用水はすべて蒸留水である。

(3) 供試体の種類

締固め clay-cement は粘土試料としてカオリナイト、セリサイト、ベントナイト、自然土の4種類、セメント量 10%, 20%, 30% の3種類を組合せて 12 種類の供試体について材令 3日, 7日, 14日, 28日, 91日および 200 日においてすべての実験を行なった。

(4) 実験装置および方法

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、あらかじめ求められた最大乾燥密度、最適含水比 (JIS A 1210 に基づいて求めた) で静的締固めによって作製し、供試体は成形後炭酸化を防ぐために硫酸紙およびパラフィンで密封し、所定期間中温度 20°C, 相対湿度 80% の恒温恒湿室中で養生した。

載荷速度は 0.2 kg/cm²/sec であり、実験結果はすべて供試体 3本の平均である。

b) pH 試験

一軸圧縮強度試験用供試体の断片を乳バチで 74 μ ふるいを通過するまで粉砕した試料 10 g と蒸留水 50 cc を分散装置で 10 分間かくはんした後ただちにろ過し、浸出液についてガラス電極 pH計 HM-5 A (東亜電波

工業製) によって pH 値を得た。

e) X線回折

一軸圧縮強度試験用供試体の断片を指頭に感じなくなるまで粉砕した粉末試料をX線ディフラクトメータ (CuK α , Ni フィルター, 30 kV, 15 mA, Scanning Speed 2°/min, 理学電機製) によって調べた。

d) 示差熱分析

X線回折試験に使用したのと同じ粉末試料についてデリヴァト グラフ (アルミナ標準試料, 容器は白金, 試料重量 1000 mg, 熱電対の材質は白金ロジウム, ハンガリア製) によって D.T.A. 曲線を得た。加熱速度は 10°C/min である。ただし、ベントナイト-セメントの D.T.A. 曲線は自記式比熱示差熱分析装置 (理学電機製) によって得られたものであり、条件は試料重量 300 mg, 加熱速度 6.5°C/min である。

e) 薄片の作製法

一軸圧縮強度試験用供試体の断片を 30°C 前後の乾燥炉中で 3時間乾燥後、水溶性の尿素フォルムアルデヒド樹脂 (大鹿レジン 105号, 屈折率 1.555) を減圧用デシケータ中で吸収させ 12 時間放置した。その後スライドガラスに対するはりつけ面のけんまを行ない、25°C の恒温槽中に 3時間置き、レークサイト セメント No. 70 (屈折率 1.54) でスライド ガラスにはりつけた後 30 μ の厚さになるまでけんました。

f) コンシステンシー試験

JIS A 1205 に基づいて塑性限界を求めた。所定量のセメントまたは Ca(OH)₂ を添加した試料は予想される塑性限界よりやや小さい含水比の状態では 1時間放置した後試験を開始した。

4. 実験結果および考察

(1) 塑性限界

ここではすでにソイル ライムにおいて確認されてい

表-1 Physical Properties

Properties	Kaolinite	Bentonite	Sericite	Natural Soil	Pyrophyllite
Size Ranges :					
>74 μ (%)	58	00	26	4	00
74 - 5 μ (%)	35	17	42	93	53
< 5 μ (%)	7	83	32	3	47
L.L. (%)	25.3	328.0	28.4	63.4	42.0
P.L. (%)	17.3	41.4	20.7	30.9	31.5
P.I.	8.0	276.6	7.7	32.5	10.5
Maximum Dry Density (g/cm ³)	1.860	1.015	1.842	1.371	1.570
Optimum Moisture Content (%)	13.7	50.0	15.7	31.5	24.5
Predominant Clay and Nonclay Minerals	kaolinite, quartz	montmorillonite, cristobalite	sericite, pyrophyllite, quartz	montmorillonite, illite kaolinite, quartz, chlorite	pyrophyllite, quartz

る retention point^{注)}がソイル セメントにおいても存在するかどうかを調べるために、各粘土鉱物試料にセメントを添加したもの、またベントナイトには水酸化カルシウムを加えたものについてもコンシステンシー試験を行なった。

図-1 はセメント添加にともなうベントナイト-セメントの P.L. の変化を示す。明らかにセメント添加量 5% までは P.L. は大きくなるが、5% 以上のセメント添加では P.L. はほとんど変化しない。一方ベントナイトに水酸化カルシウムを添加したときの P.L.-Ca(OH)₂ 含有百分率曲線は 図-2 のようになり、約 4.5% で屈折点が生じる。すなわち本実験で使用したベントナイトの retention point は 4% 前後であり、セメントを添加したものでは約 5% で retention point に相当する

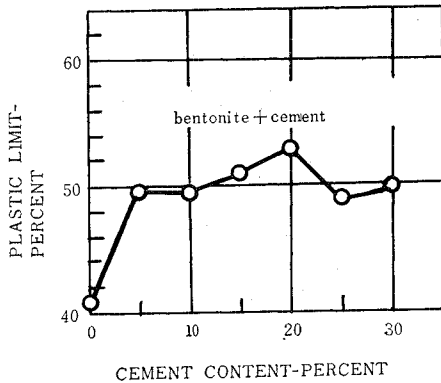


図-1 Effect of cement on the plastic limit of bentonite

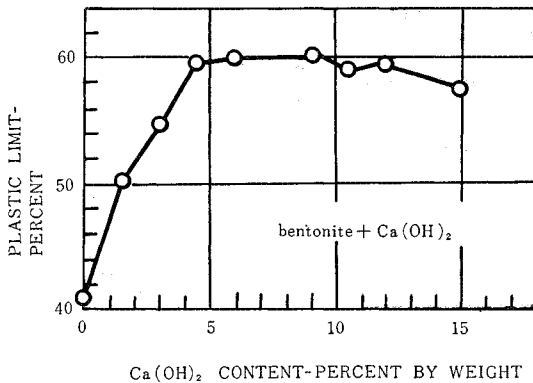


図-2 Effect of Ca(OH)₂ on the plastic of bentonite

注) Iowa State University の研究者によって導かれたもので、『ソイルライムの P.L. に目立った増大を示さなくなる時の石灰の含有百分率』と定義されているが、S. Diamond and E.B. Kinter はこれを fixation point と名づけている。この特性点の名づけ方に関連して Ca(OH)₂ の粘土鉱物への吸着を分子吸着とみるかイオン吸着とみるかで両者の間に議論¹⁾があるが、ここでは retention point という呼び方をとる。

屈折点が存在する。

藤井のポルトランドセメントの硬化にともなう Ca(OH)₂ の生成に関する実験によると¹²⁾養生日数 0 において生成する遊離の Ca(OH)₂ は 1.45~3.5% (Ca(OH)₂ のセメント量に対する百分率) と報告されている。

したがって、コンシステンシー試験時におけるベントナイト-セメントの遊離の Ca(OH)₂ の粘土重量に対する百分率はソイルライムにおける retention point よりはるかに小さい値であることがわかる。

しかしさきにも述べたように 図-1 より明らかにベントナイト-セメントにおいてもセメント量 5% で retention point のような屈折点が存在する。このことからベントナイト-セメントにおいても P.L. が増大しなくなる点が存在するが、それはセメントの水和の際に生成する遊離の Ca(OH)₂ のみによるものではないことが推察される。

すなわちベントナイト-セメントの 5% における屈折の原因としては比較的少量のセメント添加によるベントナイト-セメント混合物の粒度の変化、セメントの水和により生成する Ca(OH)₂、C₄AH₁₃ および CSH(gel)、CSH(gel) に吸着している Ca(OH)₂ の影響が考えられる。これらのうち最初の粒度変化の影響はパイロフィライトのセメント添加量-P.L. 曲線(図-3)において屈折点が存在しないことから考えて一応除外してもよいと思われる。

(2) X線回折

a) ベントナイト-セメント

図-4 はセメント量 30% のベントナイト-セメントの材令 3 日、28 日、91 日および 200 日における X線回折図を示す。この図から、2.76 Å における C₃S のピークの高さが材令とともに小さくなり、逆に 3.07 Å における CSH(gel) のピークの高さが養生日数の増加にともない次第に大きくなる状況が観察される。C₃S および CSH(gel) の材令にともなう X線回折ピークの高さの変

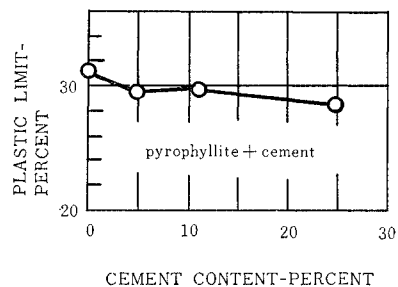


図-3 Effect of cement on the plastic limit of pyrophyllite

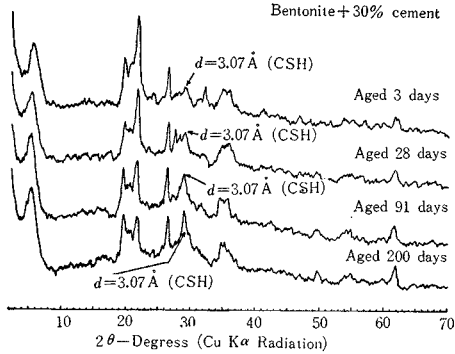


図-4 X-ray diagrams for bentonite + 30% cement samples cured for 3, 28, 91 and 200 days

化をさらに詳細に示したのが 図-5 および 図-6 である。図-5 からいずれのセメント量の試料においても、 C_3S のピークの高さが養生日数とともに小さくなる傾向はセメントペースト（水-セメント比 30% で clay-cement と全く同じ条件で所定期間養生したもの）と同様であることがわかる。このことはベントナイトセメントにおいてもセメントペーストにおける同じ程度にセメントの水和が進行していることを示している。しかし 200 日材令までのいずれのベントナイトセメントにおいても水酸化カルシウムのピークはみとめられない。上述のようにベントナイトセメントにおける C_3S の水和反応はセメントペーストと同様に進行していることから考えて、かなりの量の $Ca(OH)_2$ が生成しているはずである。したがって、セメントの水和により生成する $Ca(OH)_2$ はおもにベントナイト中のモンモリロナイトの陽イオン交換による吸着およびモンモリロナイトとの反応によって消費され、後者のいわゆるポゾラン反応によって CSH(gel), C_4AH_13 があらたな反応生成物としてあらわれる。

ポゾラン反応の状況をさらにくわしく調べるために、養生日数にともなう 3.07 \AA における CSH(gel) のピークの高さの変化をえがく (図-6)。図-6 からわかるように、セメントペーストにくらべてセメント量のはるかに少ないベントナイトセメントの CSH(gel) のピークの高さがセメントペーストのそれと等しいかまたはそれ以上であるという事実から、ベントナイトセメント中の CSH(gel) はすべてがセメントの水和によるものではなく、そのかなりの部分はおもにモンモリロナイトと $Ca(OH)_2$ の相互作用により生じたものであることがわかる。ただし初期材令では 3.07 \AA のピークは C_3S の 3.02 \AA におけるピークの影響を受けている。

また養生日数 28 日まではセメント量 20% のベントナイトセメントが 10%, 30% よりも高いピークを示している。これは各セメント量のベントナイトセメン

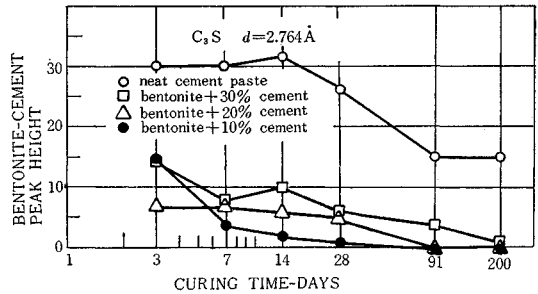


図-5 X-ray diffraction peaks for hydrating bentonite-cement and portland cement

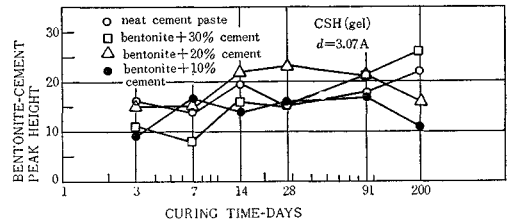


図-6 X-ray diffraction peaks for hydrating bentonite-cement and portland cement

トにおいて含水比はほとんど同一であるので水-セメント比に違いが生ずること、およびセメント量の差の2つの要因の相互作用の結果であると考えられる。

水-セメント比の相違による水和速度の差（したがって $Ca(OH)_2$ の生成速度の差）については Copeland, Kantro and Verbeck¹³⁾ および Taplin¹⁴⁾ の結果を総合すると水-セメント比が 50% 以下では養生日数 3 日以後において水-セメント比の増大とともに $Ca(OH)_2$ の生成量が大きくなる。

ベントナイトセメントにおける水-セメント比は、混入水の一部分がモンモリロナイトの層間に入るため、セメントペーストにおける水-セメント比とはかなり違ったものになると考えられるが、含水比がほぼ一定の各セメント量の材料の間でセメントの水和に有効に使用される水とセメントの比率がかなり異なると考えてよい。

このように考えると、セメント量 20% のベントナイトセメントは 30% よりも水-セメント比が大なるために $Ca(OH)_2$ の生成量も養生日数 28 日ぐらまでは大となり（ベントナイトセメント中のセメントの量は 30% のものの方が 20% のものより当然多くなるが、養生日数 28 日ぐらまではその影響よりも水和速度の影響の方が卓越すると考えられる）、2 次的に生成される CSH(gel) の量も多くなる。一方 10% のものはセメント量そのものが小さいために全体として CSH(gel) の量も少なくなると思われる。なぜならば、ベントナイトセメントの CSH(gel) の量はセメントそれ自身が生ずるものとセメントの水和により生ずる $Ca(OH)_2$ とモン

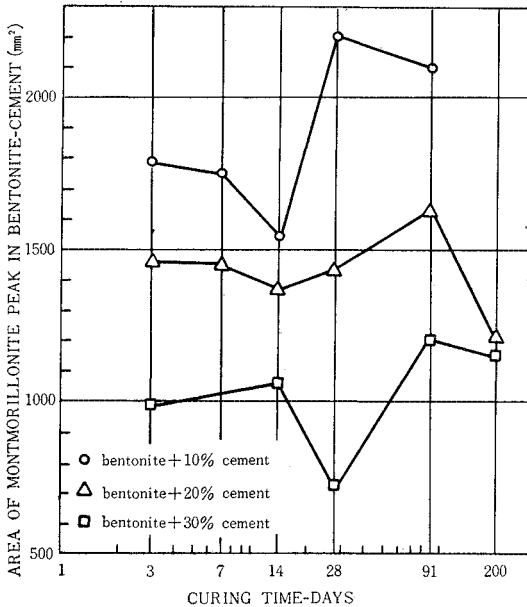


図-7 Variation in area of montmorillonite peak for hydrating bentonite-cement

モンモリロナイトの相互作用による二次的なものとの和と考えられるからである。

つぎにセメント添加によるベントナイト中のモンモリロナイトの結晶構造の変化をみるために、モンモリロナイトの(001)ピークの内接三角形の面積(A_0)の養生日数にもなう変化をえがくと図-7のようになる。

10%, 20% セメント量の試料の A_0 は養生日数14日までは減少し、その後10%のものは28日まで、20%は91日まで増大している。セメント量30%のものは28日材令で A_0 の低下がみられる。このような養生日数初期における A_0 の低下はセメントの水和によって生ずるCSH(gel)および無定形の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によってモンモリロナイトの底面反射が弱められるために起こるものと思われる。その後のかなり急速な A_0 の増加は多分モンモリロナイトの層間における Ca^{++} イオンの吸着によるものであろう。この点については、Eades and Grimはソイルライムに関する報告のなかで、少量の石灰はモンモリロナイトの構造に影響せず、実際底面反射は強められるようであると述べている¹⁵⁾。またHerzog and Mitchellは養生温度60°Cにおけるclay-cementに関する実験で、セメント15%試料のモンモリロナイトの底面反射は長期の養生によって強められるが、セメント量30%では養生時間とともに弱くなると報告している¹⁶⁾。ベントナイト-セメントではセメントの水和により生ずる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がモンモリロナイトの結晶構造に影響すると考えられるので、モンモリロナイトの底面反射の

強さは養生日数にもなう $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量に依存する。図-5に示されるように、10%セメント量の試料では7日材令で C_3S のピーク高さが低下し、20%, 30%のものは28日材令以後において大きく低下するようである。したがって7日材令または28日材令以後においても、それぞれの試料中のモンモリロナイトに吸着されている Ca^{++} イオンの量は多分少ないものと考えられ、それがHerzog and Mitchellもいっているように¹⁶⁾ A_0 の増大をまねくものと思われる。

b) カオリナイト-セメント

図-8はカオリナイト-セメントにおける C_3S の2.76Åのピーク高さの養生時間に、よう変化を示す。いずれのセメント量においても養生日数の進行とともに C_3S ピークの高さは低下している。図-5と比較するとベントナイト-セメントの C_3S のピーク高さの変化とかなりよく一致していることがわかる。すなわちこれら2種類のclay cementにおいて、 C_3S の水和は同様な傾向で進行し、同程度の量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する。しかしカオリナイト-セメントのセメント量20%, 30%の試料では明らかな $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが存在する点でベントナイト-セメントとは大いに異なっている(図-9)。

セメントペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク高さは28日までは養生日数とともに増大し、その後ほぼ一定値を保つ(図-9)。一方セメント量30%のカオリナイト-セメントの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク高さについては養生日数にもなう変化はほとんどなく、セメント量20%の試料のそれは28日まで増大し、その後次第に減少している。このようなセメントペーストとカオリナイト-セメント間における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク高さの変化状況の相違から、カオリナイト-セメントではセメントの水和により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がカオリナイトとの相互作用によって消費され、生成量と消費量のつり合い関係によって図-9に示されるような、特徴的な養生日数- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク高さ曲線が得られるものと考えられる。

図-10はカオリナイト-セメントの3.07Åにおける

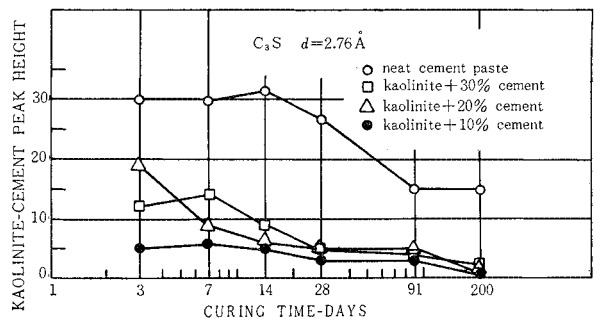


図-8 X-ray diffraction peaks for hydrating kaolinite-cement and portland cement

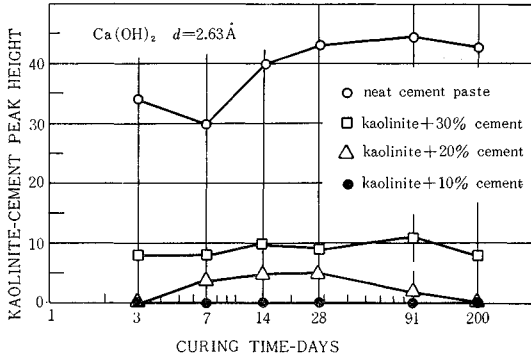


図-9 X-ray diffraction peaks for hydrating kaolinite-cement and portland cement

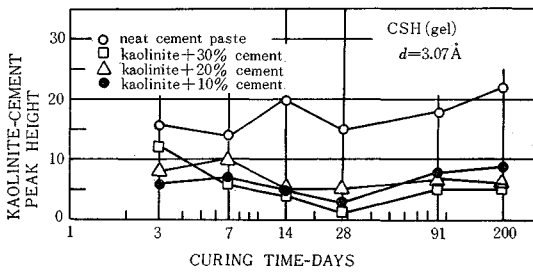


図-10 X-ray diffraction peaks for hydrating kaolinite-cement and portland cement

CSH(gel) のピーク高さの養生日数にともなう変化を示す。これらの曲線は 28 日までは減少し、その後 91 日 200 日へと増大する傾向を示す。これは C_3S のピーク高さが減少する傾向および $Ca(OH)_2$ のピーク高さの変動よりみてむじゅんするようであるが、初期材令における CSH(gel) のピーク高さの大部分は未水和セメント構成鉱物または $Ca(OH)_2$ の 3.11 \AA におけるピークの重なるためにみかけ上生じたものと解釈すべきだろう。

c) セリサイト-セメント

セメントの水和にともなう C_3S のピーク高さの低下の傾向は上述の他の clay-cement と同様である (図-11)。しかしカオリナイトセメントにおける $Ca(OH)_2$ の 2.63 \AA のピーク高さはセメント量 30% の試料では材令にともなう変化はほとんどなく、20% では 28 日材令以後でかなり低下したのに対して、セリサイト-セメントの $Ca(OH)_2$ のピークはすべて養生日数の経過にともない多少大きくなる傾向を示す (図-12)。カオリナイトセメントとセリサイトセメント間におけるこのような $Ca(OH)_2$ のピーク高さの変化状況の差はカオリナイトの方がセリサイトよりも $Ca(OH)_2$ との反応がより活発であることを明示している。

セリサイトセメントではセリサイト粘土試料中に存在するパイロフィライトおよび石英の大きな回折ピークの重なるために CSH(gel) の 3.07 \AA におけるピーク

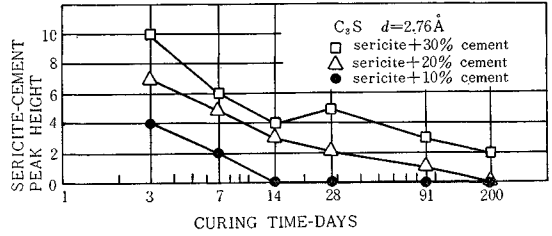


図-11 X-ray diffraction peaks for hydrating sericite-cement

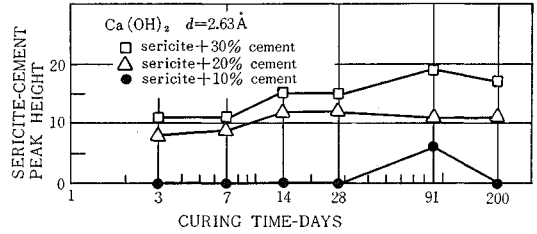


図-12 X-ray diffraction peaks for hydrating sericite-cement

クの観察は不可能であった。

自然土を使用したソイルセメントの X 線回折図は石英、長石のピークのために C_3S 、CSH(gel) などのピーク高さの変化状況の観察はできないが、いずれの試料にも $Ca(OH)_2$ のピークは全然みとめられなかった。自然土中の粘土鉱物は定方位試料によってはじめて同定可能であり、それらの含有量は微量と推定される。したがって $Ca(OH)_2$ のピークがみとめられないのは風化した土粒子によるセメントの水和の制限、土中の無定形物質になる消費などが考えられるが明確な結論は得られていない。

(2) 示差熱分析

セメント量 30% のカオリナイトセメントの D.T.A. 曲線を養生日数 3 日、28 日、91 日および 200 日の試料に対して 図-13 に示す。カオリナイトのピークの他に約 500°C における $Ca(OH)_2$ の吸熱ピークのふくらみがすべての曲線に存在する。さらに 28 日材令以後の曲線は約 190°C においてかなり大きな (材令 200 日ではとく

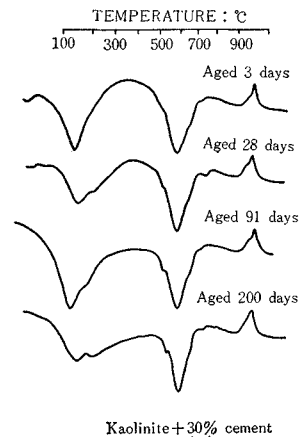


図-13 D.T.A. curves for kaolinite+30% cement samples for 3, 28, 91 and 200 days

に大きい吸熱ピークを示す。

セリサイト-セメントの D.T.A 曲線には、X線回折の結果より予想されるようにカオリナイト-セメントよりも大きな $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸熱ピークが生ずる(図-14)。D.T.A. 曲線におけるセリサイト-セメントとカオリナイト-セメント間のもう1つ大きな相違はセリサイト-セメントにはいずれの材令においても 190°C 近傍の吸熱ピークのふくらみが存在しない点である。この 190°C

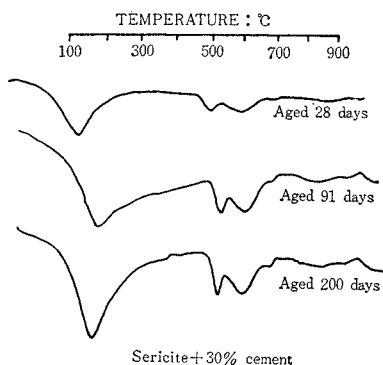


図-14 D.T.A. curves for sericite + 30% cement samples cured for 28, 91 and 200 days

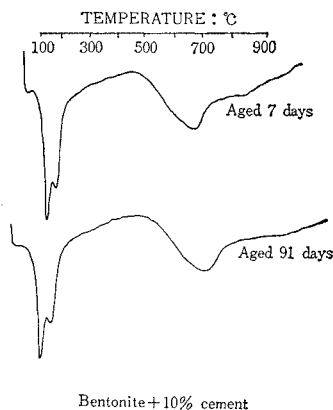


図-15 D.T.A. curves for bentonite + 10% cement samples cured for 7 and 91 days

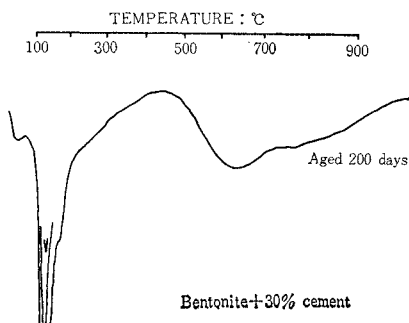


図-16 D.T.A. curves for bentonite + 30% cement sample cured for 200 days

近くの吸熱ピークは C_4AH_3 によるものと考えられるので¹⁷⁾、カオリナイト-セメントではカオリナイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応の結果、 $\text{CSH}(\text{gel})$ のほかにかなり多量の C_4AH_3 を生成するものと思われる。

図-15 はセメント量 10% のベントナイト-セメントの 7日および 91 日材令における D.T.A. 曲線であり、図-16 はセメント量 30% のベントナイト-セメントの 200 日材令における D.T.A. 曲線である。いずれの曲線においても吸着水による 130°C 近傍の吸熱ピークに加えて 200°C 近くにもう1つの吸熱ピークが存在する。カルシウム モンモロロナイトでは一部分の水がより強く結合され約 200°C において吸熱ピークを示すといわれている¹⁸⁾。本実験のベントナイト-セメントではセメントの水和により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によってモンモリロナイトはかなりの程度に Ca^{++} イオンで飽和していると考えられるので、D.T.A. 曲線から C_4AH_3 の存在の有無を議論することはできない。また 図-15, 16 には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による吸熱ピークはない。

(3) pH 試験

図-17, 18, 19 はそれぞれセメント量 10%, 20%, 30% の各種 clay-cement の養生時間にもなう pH の変化を示す。

セリサイト-セメントではセメント量 10% では 90 日まで pH にほとんど変化なく、20% のものは多少増加し、30% 試料はセメントペーストと同様な傾向で増大するが、養生日数 90 日から 200 日の間でいずれも多少減少する。

カオリナイト-セメントはセリサイト-セメントとほぼ同様な傾向を示すが、いずれのセメント量においてもセ

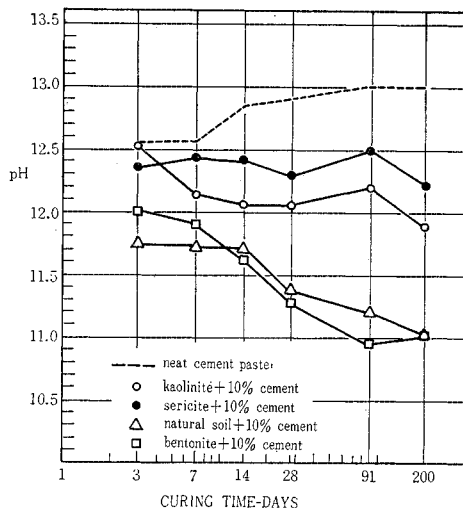


図-17 pH changes of clay + 10% cement mixtures with curing time

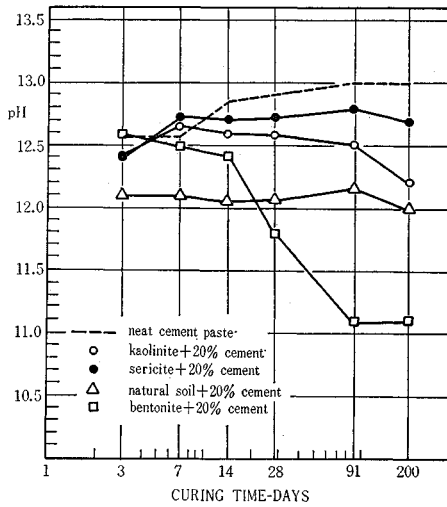


図-18 pH changes of clay +20% cement mixtures with curing time

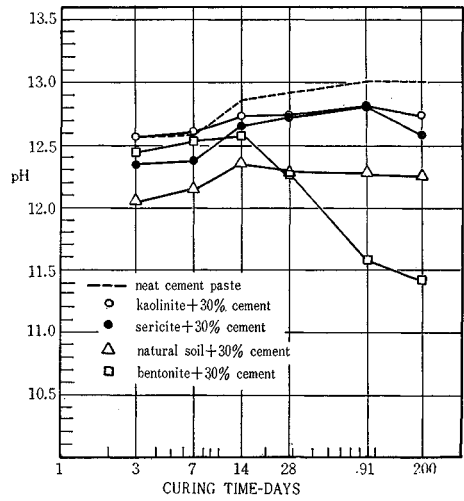


図-19 pH changes of clay +30% cement mixtures with curing time

リサイト-セメントよりもかなり小さい pH を示している。

一方ベントナイト-セメントではセメント量 10% のものは養生日数 3 日から、20% は 7 日、30% は 14 日から急速に pH は低下しはじめ、セメント量 10%、20%、30% の順に早い養生時間で pH は 11 に近づく。

自然土のソイル セメントではセメント量 20%、30% のものは 90 日材令まで養生日数による変化はあまりないが、全体として 3 日材令から他の試料にくらべて低い pH を示す。また 10% 試料が 14 日材令以後かなりの勾配で養生日数とともに pH が低下していることは自然土とセメントの間にはある程度の相互作用が進行していることを示している。

(4) 一軸圧縮強度

図-20 はセメント量 30% の各 clay cement の養生時間ともなう一軸圧縮強度の変化状況を示す。91 日材令および 200 日材令におけるベントナイト-セメントの強度は 28 日材令以前の直線の延長より推定される値よりはるかに大きい。

図-21 はセメント量 10%、20% および 30% のベントナイト-セメントの一軸圧縮強度-養生日数の対数の関係を示す曲線である。これら 3 本の曲線を比較すると、28 日材令まではセメント量によって養生時間ともなう強度増加の傾向にほとんど差がないことがわかる。しかし 28 日以後において各セメント量によって特徴のある傾向を示す。すなわちセメント量 30% のものは 200 日材令までかなり急速に強度は増加し、セメント量 20% 試料は 90 日材令までは 30% のものとほぼ同じ傾向で強度増加を示すが、90 日材令以後の増加は 30% にくら

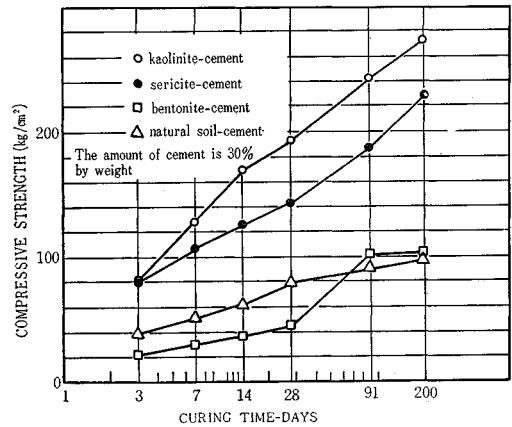


図-20 Variation in strength with curing time

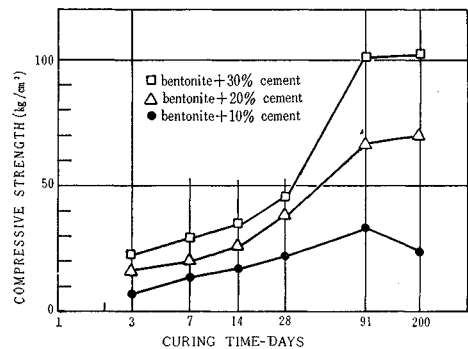


図-21 Variation in strength with curing time

べてかなり小さい。セメント量 10% の供試体は 28 日から 90 日材令までは 28 日材令以前と同様な傾向でゆっくりと強度は上昇し、90 日以後では増加しないようである (200 日材令の強度が 90 日材令より低い値を示

ずのは実験誤差によるものであろう)。

Ho and Handy は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とベントナイトのポズラン反応は pH が 11.0 以上のときのみ可能であるという結果を得ている¹⁹⁾。本実験の pH 測定溶液は Ho and Handy のもの (30% suspension) とは異なるが、前節にのべたようにベントナイト-セメントの pH はセメント量 10%, 20%, 30% の順に早い養生時間で 11 に近づいている。

セメントの水和により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とベントナイトとのポズラン反応がベントナイト-セメントの強度増加に寄与するものと考えられるならば、Ho and Handy の結果を考慮すれば、本実験のベントナイト-セメントにおいてもある材令以後で pH が 11 に近づき、強度に寄与するポズラン反応が起こらなくなると考えられる。このような見方をすると、前述のセメント量によるベントナイト-セメントの養生日数にもなう強度の変化状況がよく説明される。結局ベントナイト-セメントにおいては、セメントの水和とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成され、同時にイオン交換、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸着などが進行し、28 日材令前後で retention point に達し、その後強度増加に役立つ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とベントナイトのポズラン反応が活ぱつになるが、この反応は 11 以上の高い pH において可能である。しかし本論文の pH は未反応の C_2S や $\beta\text{C}_2\text{S}$ の影響が考えられるので、ソイルライムにおける Ho and Handy の結果のように明確に pH とポズラン反応と関連づけることはできない。ポズラン反応が起こるためには retention point 以上の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成するに十分なセメント量でなければならない。もし含有セメント量の約 25% に相当する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成するものとするれば、セメント量 10% の試料の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は Eades and Grim¹⁵⁾ や Handy²⁰⁾ によって確認されているベントナイト- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合物の強度発現からみた retention point (粘土試料に対する重量百分率で約 6% であり、P.L. より求まる retention point 2.5% より一般に大きい値を示す) 以下であり、したがって 10% セメント量のベントナイト-セメントでは 28 日養生以後において強度の増加が小さいのは強度増加に役立つポズラン反応が起こっていないためと考えるのが妥当のようである。本実験で使用したベントナイトは化学分析、ケイ光 X 線分析により Mg-モンモリロナイトが主成分であることが確かめられたが、コンシステンシー試験の項で述べたように retention point が約 4.5% である。この値は Handy などによって得られている 2.5% よりかなり大きい。これはここで使用したベントナイトは 100% Ca^{++} イオンで飽和されていないためであろう。このことから強度発現からみた retention point も 100% Ca^{++} イオン飽和粘土に対し

て得られている値よりも大きくなることが予想される。

(5) 光学顕微鏡による薄片の観察

写真-1、写真-2、写真-3 は薄片の光学顕微鏡写真であり、おのおのセメント量 20% のカオリナイト-セメント、ベントナイト-セメント、セリサイト-セメントの養生日数にもなう組織の変化を示す。養生日数 90 日および 200 日におけるカオリナイト-セメント、ベントナイト-セメントの 写真-1 (c), (d)、写真-2 (c), (d) は 28 日材令以前においてみられた (写真-1 (a), (b)、写真-2 (a), (b)) ground-mass gel はみられない。

電子顕微鏡 (レプリカ法) による研究において Mitchell and Jack はつぎのように述べている⁷⁾。

『1 週間後における水和中のセメントからの不規則な細長い粒子は一部分不規則な板状粒子に変化したかのように見え、32 週養生の終りにおいてセメント相とカオリナイト相の識別は事実上不可能である』

もちろん光学顕微鏡は電子顕微鏡よりも巨視的であるが、上述の ground-mass gel の消失は Mitchell and Jack の結果と関係がありそうに思われる。とくに本実験のカオリナイト-セメントでは比較的大きな石英粒子が含まれているので ground-mass gel の消失も石英粒子を除く間げきにおいて生ずる (写真-1)。写真-3 (b) はセリサイト-セメントでは養生日数 90 日においても gel が存在することを示している。これは他の実験より実証されたようにセリサイト-セメントにおけるセリサイト-セメントの相互作用はカオリナイト-セメントやベントナイト-セメントほど活ぱつでないことによるものであろう。また、これら薄片の顕微鏡写真にみられるゲル状物質は CSH (gel) と無定形水酸化カルシウムの混合物であろう。

5. 結 論

ソイルセメントにおける粘土鉱物とセメントの相互作用の程度は粘土試料の粒子の大きさ、試料中の粘土鉱物に属さない鉱物の種類および含有量によって影響をうけると考えられるが、本実験に使用した粘土試料についてこのような要因を考慮に入れても、各実験結果を総合して、モンモリロナイト、カオリナイト、セリサイトの順にセメントとの相互作用が活ぱつであるといえよう。また、各粘土鉱物におけるこのような相互作用の特徴はそれらの結晶構造とも関係が深いようである。すなわち 2 層構造のカオリナイトと 3 層構造のセリサイトとはセメントの水和により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によって侵蝕される位置が異なり、この位置は陽イオン交換の原因と関係があると思われる。カオリナイトでは、broken

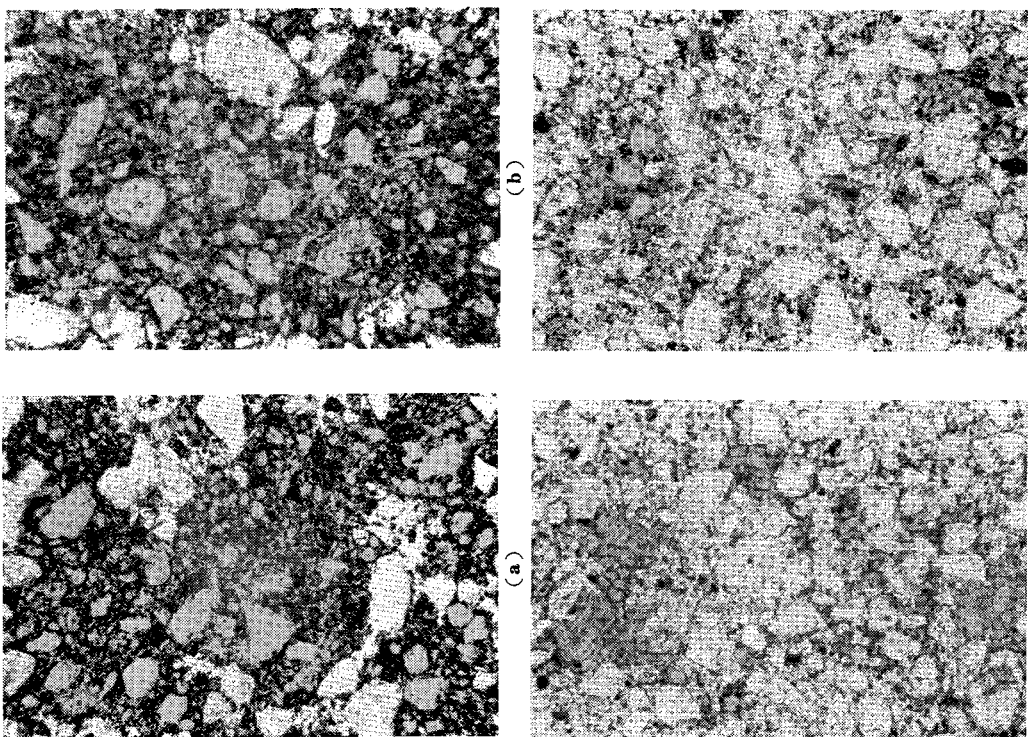


写真-1 Photomicrographs of thin sections kaolinite +20% cement samples; (a) Aged 3 days, (b) Aged 28 days, (c) Aged 91 days, (d) Aged 200 days ($\times 50$)

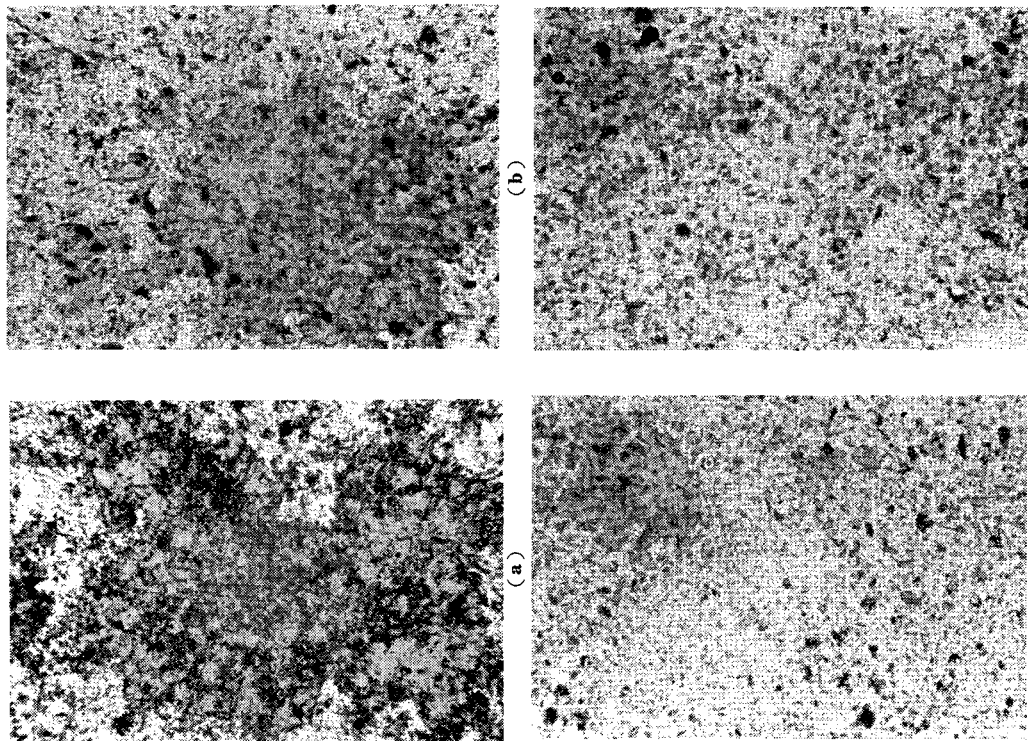


写真-2 Photomicrographs of thin sections bentonite +20% cement samples; (a) Aged 3 days, (b) Aged 28 days, (c) Aged 91 days, (d) Aged 200 days ($\times 50$)

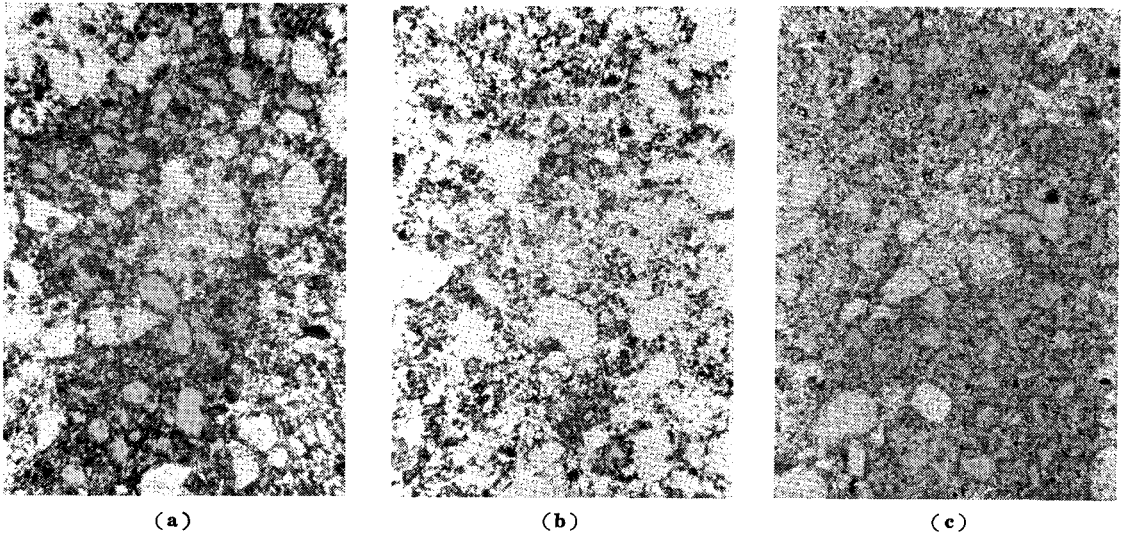


写真-3 Photomicrographs of thin sections sericite +20% cement samples; (a) Aged 28 days, (b) Aged 91 days, (c) Aged 200 days ($\times 50$)

bondsによる陽イオン交換が重要である。陽イオン交換が broken bond により生ずるカオリナイトのような粘土鉱物では交換性陽イオン、たとえば Ca^{++} イオン、は板状粒子のヘリに保持される。したがって高い pH のもとでカオリナイト鉱物のヘリが侵蝕され CSH(gel) や C_4AH_3 を生ずる。

一方イオン交換が格子置換によるセリサイトのような粘土鉱物では陽イオンはほとんど底面上にある。このようなセリサイトはヘリよりもむしろ底面を侵食され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との相互作用によって C_4AH_3 よりむしろ CSH(gel) が生成するものと考えられる。カオリナイト-セメントの D.T.A. 曲線の約 200°C における大きなふくらみはある程度このことを実証しているようである。

3層構造のモンモリロナイトはセリサイトと同様にヘリよりもむしろ底面を侵蝕されると考えられるが、本実験で使用したベントナイトの粒子の大きさは他の粘土鉱物試料にくらべて非常に小さく、この粒度の差が相互作用に大きな影響をもつと考えられるのでここでは比較議論することをさけた。ベントナイト-セメントの X線回折においてみられる CSH(gel) の非常に大きなピークはこのことをある程度説明していると思われるが、 C_4AH_3 、または C_4AH_3 のものと考えられる低い一連のピークもまた存在する。

本実験結果からは粘土鉱物とセメントの相互作用の機構について以上のように推察されるが、その他得られた結果をまとめるとつぎのようである。

(1) ソイルセメントでは一般に水-セメント比が問題にされることはほとんどないが、本実験のベントナイ

ト-セメントの項の考察にもみられるように、ソイルセメントにおいても水-セメント比がソイルセメント中のセメントの水和速度に影響をあたえるようである。

(2) 材料を混合して1時間～2時間後におけるコンシステンシー試験から、ベントナイト-セメントにおいてもセメント量約5%において retention point のような特性点が存在するが、セメントの水和速度より考えて、これはセメントより生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみによるものではなく、CSH(gel)、 C_4AH_3 の影響が大きいものと思われる。

(3) セメント量20%のベントナイト-セメントの一軸圧縮強度は養生日数28日と90日の間で、またセメント量30%の供試体は養生日数28日と200日の間で急速に増大する。これはセメントの水和によって生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とベントナイトとのポズラン反応によるものと考えられる。

本実験では程度の差はあるがいずれの粘土鉱物においてもセメントとの相互作用を示す結果が得られた。このような相互作用はソイルセメントの強度に寄与するものであり、セメントの水和により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をいかに有効に利用するかがソイルセメントの工学的性質改善のための一つの大きな課題であろう。

最後に本研究の実験を行なうあたり多大の労をわずらわせた金沢大学大学院 中村和義氏、神戸市役所 奥田祐三氏、大成道路 倉西隆氏に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) Winterkorn, Hans F., Gibbs, Harold J. and Fehrman, Rollie G.: "Surface Chemical Factors of Importance in the Hardening of Soils by Means of Portland Cement", Proceedings, Highway Research Board,

- Vol. 22, pp. 385-414, 1942.
- 2) 有泉 昌：“Soil-Lime 工法の問題点”，粘土科学第6巻，第2，3号，1967.
 - 3) Handy, R.L.：“Cementation of Soil Minerals with Portland Cement or Alkalis”，Bull. 198, Highway Research Board, pp. 55~64, 1958.
 - 4) Herzog, A. and Mitchell, J.K.：“Reactions Accompanying Stabilization of Clay with Cement”，Highway Research Record No. 36, pp. 146~171, 1963.
 - 5) Moh, Z.C.：“Soil Stabilization with Cement and Sodium Additives”，Proc. of ASCE, Jour. Soil Mechanics and Foundation Div., 88, pp. 81~105, 1962.
 - 6) Moh, Z.C.：“Reactions of Soil Minerals with Cement and Chemicals”，Highway Research Record No. 86, pp. 39~61, 1965.
 - 7) Mitchell, J.K. and Jack, S.A.E.：“The Fabric of Soil-Cement and its Formation”，Proc. the 14th National Conference on Clay and Clay Minerals, pp. 279~305, Pergamon Press, 1966.
 - 8) Noble, D.F.：“Reactions and Strength Development in Portland Cement-Clay Mixtures” Highway Research Record No. 198, pp. 39~56, 1967.
 - 9) Croft, J.B.：“The Influence of Soil Mineralogical Composition on Cement Stabilization”，Geotechnique, Vol, 17, No. 2, pp. 119~135, 1967.
 - 10) Bezruk, V.M.：“Soil-Cement Mixes-A New Structural Material”，Dorizdat, Gushosdor-MVD-USSR, Moscow, pp. 143~172, 1950.
 - 11) Diamond, S. and Kinter, E.B.：“Mechanisms of Soil-Lime Stabilization-An Interpretive Review”，Highway Research Record, No. 92, pp. 83~92, 1966.
 - 12) 藤井欽二郎：“ポルトランドセメントの硬化に伴い生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ について”，セメント技術年報 VI, pp. 167~173, 1952.
 - 13) Copeland, L.E., Kantro, D.L. and Verbeck, G.：“Chemistry of Hydration of Portland Cement”，Nat. Bur. Std. Monograph 43 Vol. 1, pp. 429~465, 1960.
 - 14) Taplin, J.H.：“A Method for Following the Hydration reaction in Portland Cement paste”，Australian J. Appl. Sci. 10, pp. 329~345, 1959.
 - 15) Eades, J.L. and Grim, R.E.：“Reaction of Hydrated Lime with pure Clay Minerals in Soil Stabilization”，Highway Research Board Bull. 262, pp. 51~63, 1959.
 - 16) Herzog, A. and Mitchell, J.K.：“X-ray Evidence for Cement-Clay Interaction”，Nature 195, pp. 989~990, 1962.
 - 17) Green, K.T.：“Chemistry of Hydration of Portland Cement”，Chemistry of Cement, Nat. Bur. Std. Monograph 43-Vol. 1, pp. 359~374, 1962.
 - 18) Grim, R.E.：“Clay Mineralogy”，McGraw-Hill(1953).
 - 19) Ho, C. and Handy, R.L.：“Characteristics of Lime Retention by Montmorillonitic Clays”，Highway Research Record No. 29, pp. 55~69, 1963.
 - 20) Handy, R.L. : Demirel, T., Ho, C., Nady, R.M. Ruff, C.G. ETAL., “Mechanisms of Soil-Lime Stabilization Discussion”，Highway Research Record No. 86, pp. 97~98, 1965.

(1968.11.9・受付)