

海成粘土を用いたセメント固化処理土の固化過程における化学的性質

Chemical Properties of Cement Treated Marine Clay in Solidification Process

嘉敷 浩靖	Hiroyasu KASU	(広島大学大学院工学研究科)
土田 孝	Takashi TSUCHIDA	(広島大学大学院工学研究院)
姜 庚吾	Gyeong O KANG	(広島大学大学院工学研究院)
湯 怡新	Yi Xin TANG	(関門港湾建設)

様々な建設現場で使用されるセメント固化処理土の養生時間の進行における化学的性質の検討を行った。浚渫された高含水比の海成粘土に普通ポルトランドセメントを添加して供試体を作製し、養生 90 日までにおいて強度試験、TG-DTA 試験を行った。強度試験結果より、セメント添加率の低いケースが高いケースよりも強度が発現しており、初期含水比の強度発現への影響が非常に大きいことが確認された。TG-DTA 試験の結果から、養生の進行に従って強度に寄与する C-S-H ゲルなどのセメント水和物の生成量が増加していた。また、水酸化カルシウムの析出量と養生時間の関係から、養生初期でセメントの水和反応、養生後期でポゾラン反応が起きていると考えられる。

キーワード：TG-DTA, 水和反応, ポゾラン反応, セメント固化処理土, (IGC : D10)

1. はじめに

沿岸部の建設事業では、航路確保や港湾整備に伴って発生する大量の浚渫土の処分方法が問題となっている。また、良質な砂質材料が枯渇傾向にあることや浚渫土を処分するための海面処分場を新たに建設することが困難であるといったことが相まって、浚渫土を再利用することが重要視されるようになってきた¹⁾²⁾³⁾。そこで、浚渫土に対してセメントを添加することで得られるセメント固化処理土の利用用途が拡大している。2000 年竣工の中部国際空港建設⁴⁾や 2010 年竣工の東京国際空港 D 滑走路増設工事⁵⁾でセメント固化処理土が使用されており、他にも護岸の裏込め材、人工の捨石、海面処分場の遮水構造を構成する中間保護土や遮水材としても使用されている。

上記のように地盤材料としてのセメント固化処理土の需要が拡大している一方、セメント固化処理土の固化過程におけるセメントの水和反応やポゾラン反応といった化学反応に関する研究は未だ十分には進展していないのが現状である。コンクリートと比較すると、水セメント比が非常に大きく、原料土である粘土鉱物の組成が複雑であることから熱分析や x 線回折を通して分析することが難しい。セメント固化処理土は原料土となる浚渫土の種類や初期含水比によって工学的性質が大きく異なり、また強度発現を阻害する有機物を含んでいる場合もあり、強度発現に影響を及ぼす要因が様々であることも解明を困難にしている理由である。建設現場で実際にセメント固化処理土を利用する時は、現場から採取した原料土からセメント固化処理土の供試体を作製し、室内配合試験の結果から設計を行っている。

既往の研究では、浚渫された様々な種類の海成粘土に対してセメントで固化処理した供試体に対して強度試験を行うことで養生時間と一軸圧縮強度の関係が検討されている⁶⁾⁷⁾。養生 3 日前後で強度増加率が変化することが示されており、体積固体分率とセメント添加率をパラメータとした強度増加式が提案されている。またコンクリート分野で広く行われている熱分析を通してセメント固化処理土における化学的性質についても研究されている。しかし、標準物質ではなく実際に浚渫された高含水比の海成粘土を用いたセメント固化処理土に対する研究報告は少なく、化学的性質が強度へどのように関連しているかについては、議論の余地があるといえる。経験的に使用されているセメント固化処理土をより地盤材料として普及させるには強度発現メカニズムを研究解明することが必要不可欠であるといえる。

本研究では、セメント固化処理土の強度発現特性を確認するとともに、セメント固化処理土の強度発現特性に影響を及ぼすセメントの水和反応やポゾラン反応といった化学反応を調べることを目的としている。実際にセメント固化処理土が現場で使用されることを想定して、液性限界の 1.5 倍の初期含水比のセメント固化処理土の供試体を作製し、一軸圧縮試験、熱分析を行い養生 90 日までの強度発現特性、化学的性質を調べた。

2. 実験概要

浚渫された海成粘土(徳山港粘土)にセメントを添加し、セメント固化処理土の供試体を作製し、養生 90 日までのセメント固化処理土の供試体に対して強度試験、TG-

DTA 試験を実施した。

2.1 供試体作製方法、養生方法

本研究では、山口県の徳山港で浚渫された粘土を用いてセメント固化処理土の供試体を作製した。表-1 に徳山港粘土の物理的性質を示す。固化材には普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³）を用いた。以下に供試体作製手順を示す。

- (1) 徳山港粘土の自然含水比を測定し、調整含水比（液性限界の1.5倍）になるように必要なセメントと蒸留水を計量する。このとき養生開始までに化学反応ができるだけ進行しないようにするために徳山港粘土や蒸留水は、事前に冷蔵庫で冷やしておく。
- (2) 粉末の状態のセメントと蒸留水を粘土に添加し、ハンドミキサーで2分間混合後、脱気しながら真空ミキサーで試料を30分間攪拌する。試料に空気が混入し、試料の混合具合が不均一になることを防ぐため脱気しながら試料を攪拌した。
- (3) 攪拌した試料を取り出し、直径50mm×高さ100mmの一軸圧縮試験用モールドと直径60mm×高さ60mmのベーンせん断試験用モールドに試料を充填する。ベーンせん断試験用モールドは、乾燥を防ぐためラップで蓋をした状態で気温20℃の室内で養

表-1 徳山港粘土の物性値

液性限界	塑性限界	塑性指数	土粒子密度(g/cm ³)
94.6%	35.4%	59.2	2.64



写真-1 一軸圧縮試験用モールド

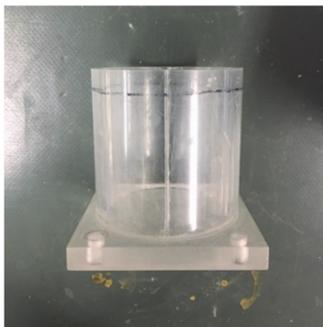


写真-2 ベーンせん断試験用モールド

生した。一軸圧縮試験用モールドは、気温20℃の室内で水中養生とした。ベーンせん断試験用モールドを気中での養生としたのは、ベーンせん断試験用モールドの底には水の出入りができる穴がなく、養生7時間まででは水中と気中での養生方法による強度発現に大きな差はないと考えたからである。実際に使用した各モールドを写真-1、写真-2に示す。試料攪拌後、各モールドに充填する作業に30分間の時間を要したため、攪拌終了30分後を養生開始時刻とした。

2.2 パラメータ設定

本研究で用いた含水比(w^*)やセメント添加率(c^*)は式(1)、式(2)によって計算した。また一般に用いられる含水比やセメント添加率の式もそれぞれ式(3)、式(4)に示す。

$$w^* = \frac{m_{water}}{m_{clay} + m_{cement}} \quad (1)$$

$$c^* = \frac{m_{cement}}{m_{clay} + m_{cement}} \quad (2)$$

$$w = \frac{m_{water}}{m_{clay}} \quad (3)$$

$$c = \frac{m_{cement}}{m_{clay}} \quad (4)$$

ここで m_{water} は水の質量(g)、 m_{clay} は粘土の質量(g)、 m_{cement} はセメントの質量(g)を表す。含水比とセメント添加率の計算に一般に用いられる式(3)、式(4)ではなく、式(1)、式(2)を用いた理由は、セメントと粘土を合わせた質量を固体分全体として考慮することで、強度発現傾向が議論しやすくなるのではないかと考えたからである。特に初期含水比の調整の際、仮に式(3)を利用すると、粘土と水の比はセメント添加率が異なっても一定になるが、セメント添加率が高いケースほど、セメントと粘土の合計の質量に対する水の割合が小さくなる。一方、初期含水比の調整に式(1)を用いると、セメントと粘土の合計の質量に対する水の割合が一定になる。この時セメントと粘土の固体分としての物理的影響が同等であると仮定すると、異なるセメント添加率におけるセメントの強度への影響を考慮しやすくなると考えた。

2.3 一軸圧縮強度試験とベーンせん断試験

セメント固化処理土の強度増加と養生時間の関係を調べるため、ベーンせん断試験と一軸圧縮試験によって評価した。供試体作製後から数時間の供試体は、十分に固化しておらず、一軸圧縮試験が実施できるほどの自立性を有していないため、養生7時間までの供試体に対してはベーンせん断試験により評価した。ベーンせん断試

験とは、ベーンの回転抵抗からせん断強度(c_u)を測定する試験であり、ベーンの回転速度は $6^\circ / \text{min}$ とし、ベーンせん断強度 $c_u(\text{kN/m}^2)$ は、式(5)を用いて算出した。

$$c_u = \frac{M}{\pi \left(\frac{D^3}{6} + \frac{HD^2}{2} - \frac{d^3}{12} + \frac{d^2La}{12} \right)} \quad (5)$$

ここで、 M は測定された最大トルク($\text{N} \cdot \text{m}$)、 d はベーンシャフトの直径(m)、 L はベーンシャフトと供試体の接触部の長さ(m)、 a は表面摩擦係数、 D はベーンシャフトの直径(m)、 H はベーンシャフトの高さ(m)である。図-1にベーンシャフトの形状を示す。本研究では、 $d=0.005\text{m}$ 、 $L=0.02\text{m}$ 、 $D=0.02\text{m}$ 、 $H=0.01\text{m}$ 、 $a=1.0$ を用いた。また測定されたせん断強度は式(6)に示すように一軸圧縮強度(q_u)に換算した。

$$2c_u = q_u \quad (6)$$

強度試験の配合条件と養生時間を表-2に示す。各養生時間において、二つ以上のサンプルに対し強度試験を実施し、平均値をとるべきではあるが、養生時間の設定上供試体の数が多いためすべての養生時間に対して二つ以上のサンプルを作製できなかった。本研究では、養生7日までの各供試体に対しては1ケースのみの結果を利用し、28日以降の各供試体に対しては、2ケースの平均値をとった。

2.4 TG-DTA 試験

熱分析とは⁸⁾、物質に熱を与えることで温度変化に対する物質の変化を検知し、化学的性質を調べる試験である。コンクリート分野でも炭酸化や水和反応の進行を調べるために幅広く用いられている。本研究では、TG(Thermal Gravity)試験とDTA(Differential Thermal Analysis)試験を同時に測定できるTG-DTA試験機(島津製)を用いて測定を行った。TG試験とは、試料に熱を加えていき1000°Cまでにおける質量変化を測定する試験である。DTA試験とは、試料が1000°Cまで加熱されるまでの基準物質との温度差を測定することで、熱分解や蒸発、酸化、結晶化などを検知する試験である。図-2にTG-DTA試験機の装置構成を示す。また図-3にDTA試験における基準物質と被測定試料の温度上昇の例を示す。加熱炉の温度を上昇させると、基準物質の温度は図-3(a)に示されているように直線的に上昇する。一方試料の温度は吸熱反応や発熱反応が起きる際、温度上昇率が局所的に大きくなったり小さくなったりする。基準物質との温度差が図-3(b)に示されているようなDTA波形として検出される。養生の進行に伴うセメント固化処理土の水和反応やポズラン反応の進行を調べるために熱分析を行った。本研究で実施したTG-DTA試験の配合条件と養生時間を表-3に示す。

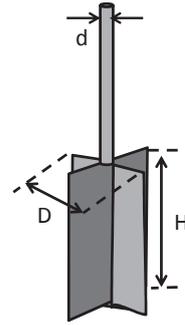


図-1 ベーンシャフトの形状

表-2 強度試験の配合条件と養生時間

初期含水比 $w^*(\%)$	セメント添加率 $c^*(\%)$	養生時間
1.5 w_L	10%, 20%, 30%	0.5, 2, 5, 7, 10, 15(時間), 1, 2, 3, 7, 28, 90日

表-3 TG-DTA 試験の配合条件と養生期間

初期含水比 $w^*(\%)$	セメント添加率 $c^*(\%)$	養生時間
1.5 w_L	10%, 20%, 30%	7, 15(時間), 1, 3, 7, 28日

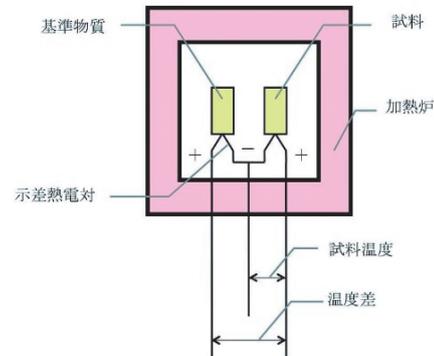


図-2 TG-DTA 試験機の装置構成⁹⁾

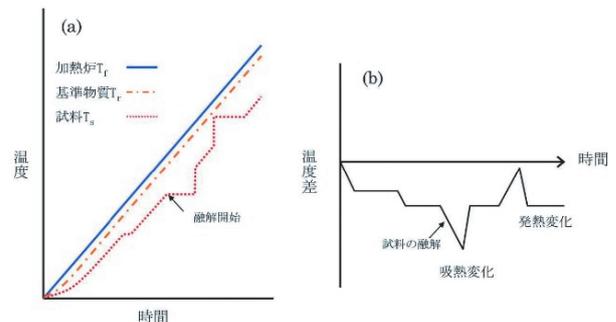


図-3 DTA 試験における温度と温度差の時間変化⁹⁾

養生時間が一軸圧縮試験と異なるのは、養生直後の試料は、流動性が高すぎるため試料を所定の大きさに採取することができないことと養生時間の間隔をある程度設けたほうが、ケースごとの差が明瞭であると考えたからである。試験実施までの前処理を以下に記す。

- (1) 一軸圧縮試験実施後の試料を 5mm×5mm×5mm 角程度に切断し、アセトンに浸す。一軸圧縮試験用モールドに接している部分は化学的性質が他の部分と変化している可能性があるため、中心部から採取した。保管容器は直径 27mm、高さ 55mm のガラス製の瓶を使用した。アセトンに浸すのは試料採取時の試料の化学的性質を保つためであり、主に水和反応の進行を阻止するためである。
- (2) 試験実施前にアセトンを脱気装置で乾燥し、粉状に粉砕する。本研究で用いた試料は間隙率が高く内部にあるアセトンを完全に乾燥させるのに 3 日間程度要した。150 μ m 以下の粉末だけを 20~40mg とり、試験機にセットし 20 $^{\circ}$ C/min で 1000 $^{\circ}$ C まで加熱した。基準物質にはアルミナ（酸化アルミニウム、Al₂O₃）を用いた

3. 結果と考察

3.1 一軸圧縮強度と養生の関係

強度試験から得られた一軸圧縮強度と養生時間の関係を図-4 に示す。セメント添加後の養生 1 日以内では、ケースごとにばらつきが大きくセメント添加率 30%の結果が他の 2 ケースと比べて強度が低い。その後養生 3 日までは、全てのケースにおいて強度に大きな差はなく、同様の増加傾向を示した。養生 3 日以降ではセメント添加率 10%の強度の増加が他の 2 ケースに比べて小さく、養生 28 日、90 日時点での強度はセメント添加率 20%、30%、10%の順で強度が発現した。セメント添加率の高い 30%よりもセメント添加率 20%の強度が高い結果となった。

本研究ではセメントと粘土の合計の固体分に対する水の割合を一定になるように初期含水比（試料配合時）を液性限界の 1.5 倍としており、セメント添加率に関わらず含水比は 141.7%である。セメント添加率が高いのにも関わらず強度がそれほど発現しなかった結果について考察するために、一般に用いられる式(3)で計算した含水比 (w) を表-4 に示した。式(3)により計算された含水比はセメント添加率が増加するごとに増加する。セメント固化処理土の化学的性質については後述するが、セメント添加率を高くしたことによる強度への影響よりもそれに伴う含水比 (w) の上昇による強度への影響のほうが大きく、養生 28 日、90 日にみられるような結果になったのではないかと考えられる。先述のようにセメント固化処理土の強度発現傾向を議論しやすくするためにこのように初期含水比を設定したが、実施した強度試験の

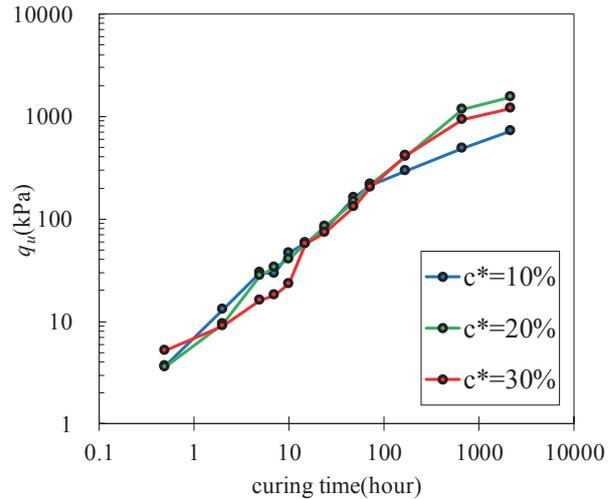


図-4 一軸圧縮強度と養生の関係

表-4 各パラメータの値

c^*	10%	20%	30%
c	11.1%	25.0%	42.9%
w^*	141.7%	141.7%	141.7%
w	157.4%	177.1%	202.4%

ケース数が非常に少なく式(1)、式(3)のどちらが結果を考察するうえで良いかは本研究では判断することが困難であり今後の課題である。

3.2 セメント固化処理土の化学的性質

TG-DTA 試験により得られた結果の例を図-5~図-7 に示す。図の横軸が試料に与えている温度を表している。青色の波形は DTA 試験の結果を示し、温度上昇による基準物質との温度差を測定したものであり、右の縦軸がその値で、電圧差(μ V)として記録されている。赤色の線は、TG 試験の結果で、温度上昇による質量変化を示したものであり、左の縦軸がその単位(mg)である。図-7 のセメント添加率 30%の結果から 100 $^{\circ}$ C から 400 $^{\circ}$ C の間と、500 $^{\circ}$ C 付近において DTA 曲線(青色)が下向きに伸びていることがわかる。これは、試験に用いた試料がこの温度範囲の間で吸熱反応によって化学的に結合していた物質が分解していることを意味する。また、カオリン粘土を高温で焼成し得られる焼成カオリン（ポズラン活性の高いカオリナイト）にセメントを添加した固化処理土に関する既往の研究によると、110 $^{\circ}$ C から 440 $^{\circ}$ C でセメント水和物（水酸化カルシウムを除く）、500 $^{\circ}$ C 付近で水酸化カルシウムが分解することが知られている¹⁰⁾¹¹⁾。水酸化カルシウムもセメント水和物のなかに分類されるが、ここでは水酸化カルシウム以外のセメント水和物と水酸化カルシウムに分けて議論する。図-7 のセメント添加率 30%の DTA 波形の二つのピークはそれぞれ上記の吸熱

反応に対応すると考えられる。しかし、セメント添加率 20% のケースでは、DTA 波形に 100℃ から 400℃ においてなだらかな下向きの吸熱ピークがみられたが、500℃ 付近においては吸熱ピークがみられなかった。またセメント添加率 10% のケースでは、DTA 波形に吸熱反応を示すピークが存在していなかった。セメント添加率が少なく明確なピークが出るほど十分なセメント水和物や水酸化カルシウムが生成されていないためだと考えられる。セメント添加率 10%、20% においては、図-5、図-6 に示した養生 1 日の結果だけでなく、他の養生時間においても DTA 波形が同様な傾向を示した。

3.2.1 セメント水和物と養生時間の関係

セメントの水和反応によって生成された水酸化カルシウム以外のセメント水和物は、先述のように一般に 110℃ から 440℃ の間で分解するといわれている。詳細に述べると、120-260℃ で C-S-H ゲルや C_2ASH_8 、300-440℃ で、 C_3AH_6 (ハイドロガーネット) の分解反応が起きている¹⁰⁾¹¹⁾。本実験で得られた結果では 110℃ から 440℃ の間においてなだらかな一つの吸熱ピークしか存在しないため、上記のようにセメント水和物を区別するのは困難である。そこで 110℃ から 440℃ の温度範囲において水酸化カルシウム以外のセメント水和物がおおむね分解するとして各養生時間におけるセメント水和物の生成量を TG 波形から算出した。後述の水酸化カルシウムの検討のように DTA 波形から吸熱反応の起きている範囲を詳細に決定しなかったのは、図-5~図-7 に示されているように、110℃-440℃ の範囲における下向きのピークがなだらかな曲線を描いており、決定することが難しいことと、セメント水和物の分解は温度が広範囲で起きるとされているためこのようにした。TG 波形から計算された値はセメント水和物だけによるものではなく、徳山港粘土の土粒子の分解による減少分も含まれている。しかし、この数値を各養生時間で比較することでセメント水和物の生成量の増減を評価できると考えた。また、100℃ までに減少する質量は、完全に乾燥しきれなかったアセトンや間隙水などが要因であり、試験ケースによってばらつきが多いため、100℃ 時点での質量を基準に質量減少量の割合を算出した (式(7))。

$$\text{質量減少の割合} = \frac{110 - 440^\circ\text{C の間で減少した質量}}{100^\circ\text{C 時点での質量}} \times 100 \quad (7)$$

式(7)に従ってセメント添加率 10% から 30% の供試体におけるセメント水和物の生成量を計算した。その結果を図-8 と表-5 に示す。また、図-8 の黄色の線は粘土のみ (セメント添加率 0%) の熱分析の結果を 110℃-440℃ の間での質量減少量を式(7)に基づいて計算した結果である。セメントを添加した全てのケースが、粘土のみ (セメント添加率 0%) の結果よりも大きな値となっており、この増加分はセメント水和物の生成によるものだと考えることができる。セメント添加率 20%、30% は、養生

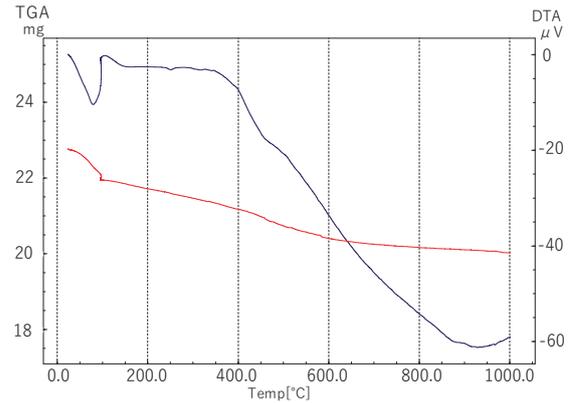


図-5 TG-DTA 試験結果(養生 1 日, $c^*=10\%$)

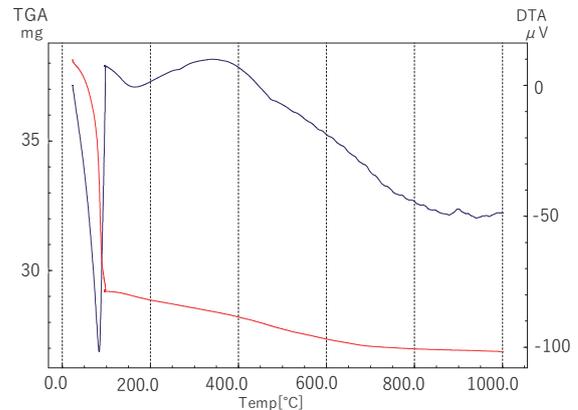


図-6 TG-DTA 試験結果(養生 1 日, $c^*=20\%$)

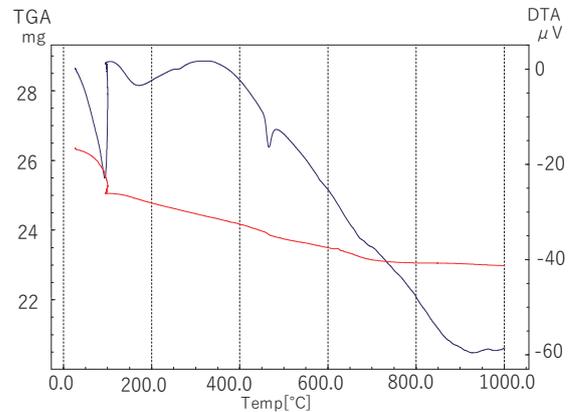


図-7 TG-DTA 試験結果(養生 1 日, $c^*=30\%$)

と共に 110℃-440℃ における質量減少量が増加しており、セメント水和物が養生の進行と共に生成されていると考えられる。また、セメント 10% の供試体の結果も養生と共に僅かではあるがセメント水和物の生成量が増加傾向にあることが確認された。

先述の強度試験結果からセメント添加率 30% のケースがセメント添加率 20% のケースよりも養生後期において強度が発現されなかった。一方で TG-DTA 試験結果からはセメント水和物の生成量はセメント添加率が大きいほど多く生成されていたことから、本研究で実施されたケースにおいては表-4 にも示したように初期含水比(w)

が強度に与える影響のほうが化学的作用の与える影響よりも大きいと考えられる。含水比の物理的影響やセメント水和物による化学的作用がそれぞれどれくらい強度に影響を与えるかを定量的に示すには、さらなる研究が必要である。

3.2.2 水酸化カルシウムの生成量と養生の関係

セメント添加率 10%, 20% の DTA 波形には 500°C 付近において吸熱反応を示すピークが存在しなかったため、まずはセメント添加率 30% のケースに絞って水酸化カルシウムの生成量を検討する。DTA 波形の 500°C 付近における吸熱ピークの曲線が元の位置から曲がり始めた部分と再び元の曲線に回帰した部分を求めることで、吸熱反応の始点と終点が特定される。表-6 に DTA 波形から求めたセメント添加率 30% における始点と終点の温度を示す。養生 90 日の DTA 波形には明確なピークが存在しなかったため、28 日までの結果を表に示してある。DTA 波形によって求められた温度範囲における質量減少量を TG 波形から計算した。ここで算出された値は、水の逸散によるものなので水酸化カルシウムと水の分子量の比を考慮して 4.11 倍し、水酸化カルシウムの析出量を求めた。

図-9 に水酸化カルシウムの析出量と養生時間の関係を示す。セメントの水和反応により副次的に生成される水酸化カルシウムの析出量が養生初期で増加していることから、セメントの水和反応が進行していることがわかる。しかし、養生 3 日を境に析出量が減少している。これは、粘土分に含まれている反応性シリカやアルミナなどの成分と水酸化カルシウムがポズラン反応を起こし、C-S-H 系ゲルのようなセメント水和物を生成する反応により水酸化カルシウムが消費されているためであると考えられる。

セメント添加率 10%, 20% においては 500°C 付近に明確なピークがなかったが、セメント添加率 30% の結果を参考に分析を試みる。セメント添加率 30% の各養生時間の吸熱反応の始点と終点をまとめた表-6 に示した温度と同様の温度範囲においてセメント添加率 10% と 20% のセメント固化処理土の水酸化カルシウムが分解すると仮定して分析を行った。図-10 に養生 28 日までの水酸化カルシウムの析出量の計算結果をセメント 30% も合わせて示す。少しばらつきはあるもののセメント 30% の結果とほぼ同じような結果となった。セメント添加率 20% 以下のセメント固化処理土でも養生後期においてポズラン反応が起きていると考えられる。また、図-8 が示すように、養生後期でもセメント水和物が増加していることから、セメントの水和反応によって生成されるセメント水和物と同様な水和物がポズラン反応によっても生成されていることが推測される。

土田らが行ったセメント固化処理土の実験によると⁶⁷⁾、セメント固化処理土の強度発現増加率が養生 3 日以前と以降で変化することが示されており、養生 3 日まで活発に強度が増加しその後ゆるやかに強度が増加して

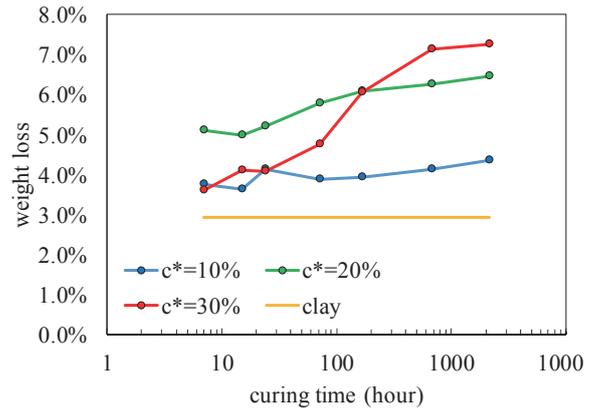


図-8 セメント水和物の生成量と養生時間の関係

表-5 セメント水和物の生成量

養生時間	c*=10%	c*=20%	c*=30%
7hour	3.8%	5.1%	3.6%
15hour	3.5%	5.0%	4.1%
1day	4.1%	5.2%	4.1%
3day	3.9%	5.8%	4.8%
7day	3.9%	6.1%	6.0%
28day	4.1%	6.3%	7.1%
90day	4.4%	6.5%	7.3%

表-6 セメント添加率 30% の 500°C 付近の吸熱反応の温度範囲

養生時間	始点(°C)	終点(°C)
7hour	465.4	480.4
15hour	460.1	479.1
1day	456.2	478.7
3day	455.5	481.5
7day	470.3	492.6
28day	465.1	489.0

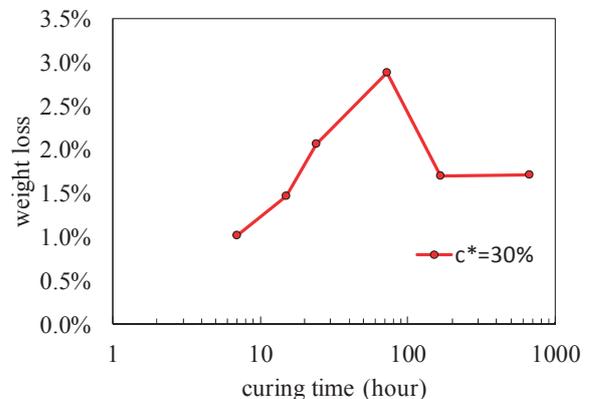


図-9 水酸化カルシウムの析出量と養生の関係

いくとしている。そこで土田らは、養生3日以前と以降における二つのセメント固化処理土に対する強度予測式が提案している。この時土田らは、実際に浚渫された様々な種類の高含水比粘土に対してセメントを10%から30%程度添加して実験を行っている。このようにセメント固化処理土の工学的性質が養生3日を境に変化しているということを受けて本研究で得た化学的性質を合わせて議論すると、養生初期ではセメントの水和反応、養生後期においてはポズラン反応が卓越して発生しそれぞれ強度増加に影響していると考えられる。他の配合条件においても同じような結果になるかは明言することができないため他の多くの海成粘土を使用したセメント固化処理土の化学的性質について調べていくことが今後必要である。

また、図-11、図-12にセメント添加率30%の養生3日と28日のTG-DTA試験結果を示す。図-7に示した養生1日のDTA波形を合わせてみると、500°C付近の吸熱ピークが養生3日までにかけて大きくなり、そのあと小さくなっていることがわかる。このピークの大きさは水酸化カルシウムの分解反応における吸熱量を表すため、面積が大きければ大きいほど分解した水酸化カルシウムの量も多いと考えることができる。算出された水酸化カルシウムの生成量もこのピークの大きさが示すように養生3日で最大となっており、水酸化カルシウムの生成量がDTA波形の吸熱ピークの大きさの違いに依存していることが確認された。

4. 結論

セメント固化処理土の強度発現メカニズムを検討するために水和反応やポズラン反応などの化学的性質について調べた。実際に浚渫された海成粘土を使用したセメント固化処理土に対する熱分析などの研究例が少ない中で、本研究で得られた結果は今後の参考になると考えられる。今後は、様々な種類の海成粘土、異なった配合条件に対して同様な傾向が得られるか、また化学的性質において定量的に分析できるかどうかなどが今後の課題である。以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- (1) セメントの水和反応で生成されるセメント水和物と水酸化カルシウムがそれぞれ110°Cから440°C、500°C付近で分解することが知られている¹⁰⁾¹¹⁾。セメント添加率が10%と20%の供試体においては、TG-DTA試験結果のDTA波形の500°C付近に明確なピークが存在しなかった。一方、セメント添加率30%の供試体のDTA波形には、500°C付近に明確なピークが存在し、セメントの水和反応により副次的に生成された水酸化カルシウムの分解反応による吸熱ピークが存在した。
- (2) セメント添加率30%の水酸化カルシウムの析出量と

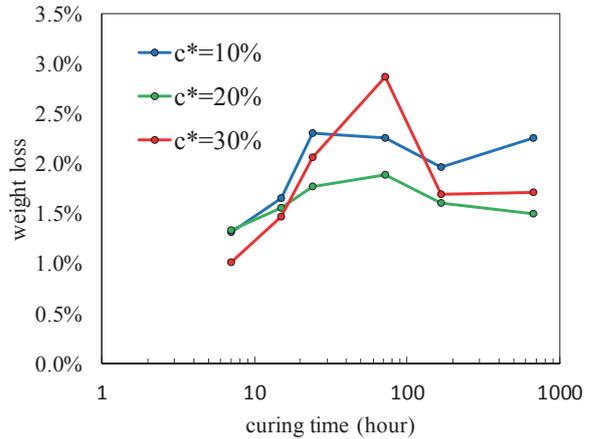


図-10 水酸化カルシウムの析出量と養生の関係

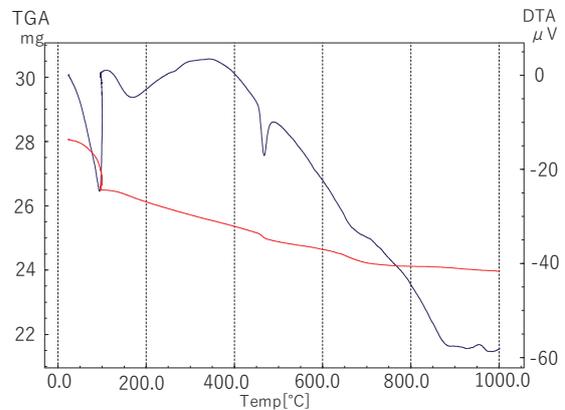


図-11 TG-DTA試験結果の一例（養生3日、 $c^*=30\%$ ）

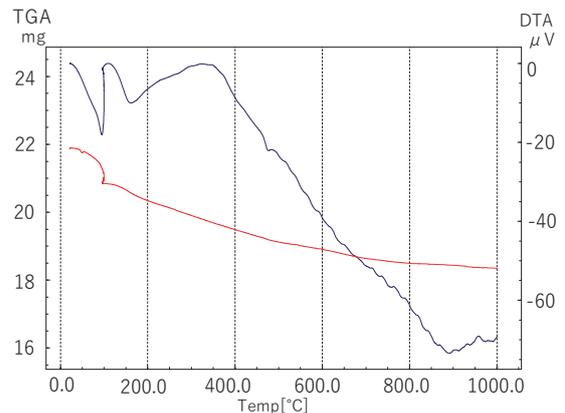


図-12 TG-DTA試験結果の一例（養生28日、 $c^*=30\%$ ）

養生時間の関係において、養生3日を境に水酸化カルシウムの析出量が減少傾向にあった。この水酸化カルシウムの減少は、ポズラン反応に起因するとし、養生初期においてはセメントの水和反応が優先的に発生し、養生後期ではポズラン反応が卓越して起きていると考えられる。また、セメント添加率10%、20%においても多少のばらつきがあるものの、セメント添加率30%と同様に養生3日を境に析出量が変

化しており、ポズラン反応が起きていることが確認された。

- (3) 110℃から 440℃の間の質量減少量を TG-DTA 試験の結果から計算することより得られた水和生成物の生成量と養生の関係から、養生の進行とともに水和生成物の生成量が増加傾向にあることが確認された。今回の条件下では、一軸圧縮試験とセメント水和物の関係から、セメント添加率の増加に伴うセメント水和物の生成量の増加よりも初期含水比(式(3)によるもの)が強度に及ぼす影響のほうが大きく、セメント添加率 20%の供試体が最も強度を発現した。

参考文献

- 1) 戸田尚旨：地盤材料固化材，Gypsum & Lime，No.215，1988.
- 2) 社団法人セメント協会：セメント系固化材による地盤改良マニュアル第4版，2012.
- 3) 宮崎良彦，湯怡新，落合英俊，安福規之，大峰聖，土田孝：セメント混合処理作業船を用いた浚渫土の有効利用，土木学会論文集，No.750，III-65，pp.193-204，2003.
- 4) 佐藤恒夫：中部国際空港埋立用地造成への管中混合固化処理工法の適用，土木学会論文集，VI-69，No.749，pp.33-47，2003.
- 5) Watabe, Y. and Noguchi, T.: Site-investigation and geotechnical design of D-runway construction in Tokyo Haneda Airport, *Soils and Foundations*, Vol.51, No.6, pp.1003-1018, 2011.
- 6) 土田孝，湯怡新：海成粘土を用いたセメント固化処理土の強度推定法，地盤工学ジャーナル，Vol.7，No.3，pp.435-447，2012.
- 7) 土田孝，湯怡新，嶋川奈津美，安部太紀：高含水比の海成粘土を原料土とするセメント固化処理土の強度発現過程に関する研究，地盤工学ジャーナル，Vol.8，No.1，pp.53-70，2013.
- 8) 前園明一：熱分析，軽金属，Vol.51，No.9，pp.464-467，2001.
- 9) 日本分析機器工業会：示差熱分析(DTA)の原理と応用，<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/cta/dta/>，(2017年9月29日確認)
- 10) Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., and Irassar, E.F.: Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.117, pp.547-556, 2014.
- 11) Kuliffayova, M., Krajci, L., Janotka, I., and Smatko, V.: Thermal behavior and characterization of cement composites with burnt kaolin sand, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.108, pp.425-432, 2012.

(2017年6月19日 受付)