高圧環境下でのセメント系固化処理土の構成相組織と強度発現との関連性

正会員　島岡　晶子*　　佐野　貴司**
門馬　綱一**　　熊谷　隆宏*
宮脇　律郎**

Relationship between the micro texture and strength development of cement-treated clay under high pressure environmental condition.

By　Akiko Shimaoka, *Member*　　Takashi Sano
Koichi Momma　　Takahiro Kumagai
Ritsuro Miyawaki

Summary

Bentonite and a cement-based hardener were mixed and cured under high water pressure simulating deep sea conditions. The relationship between the microstructure of the generated phases and the mechanical strength of the cured cementitious soil was investigated. Samples were cured under hydrostatic pressures ranging from atmospheric pressure to 50 MPa and at a constant temperature of 20°C. The microstructure, chemical composition, and crystalline phases were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray fluorescence (XRF), and X-ray diffraction (XRD), and their relationship with the curing characteristics was examined. Samples cured at high pressure tended to have higher strength than those cured at atmospheric pressure for the same curing period. An unknown phase, presumed to be Layered Double Hydroxide (LDH)-type cement hydrate, showed a stronger correlation with the uniaxial compressive strength than an ettringite-type phase, which has been reported to affect the strength of cement-improved soils.

1. 緒　　言

日本近海では，広範囲にわたり様々な海底資源（海底熱水鉱床，レアアース泥，メタンハイドレート，石油天然ガス等）の存在が確認されている．これらの資源活用に向け，2007年制定された海洋基本法，ならびに同法に基づき策定された海洋基本計画により，官民挙げての取り組みとして，海底資源掘削等の早急な技術開発が今後の日本経済を支える上で重要視されている．

1968 年に始まった海洋底掘削計画（ODP または DSDP）から近年の統合国際深海掘削計画（IODP） 等の深海底国際掘削プロジェクトの調査により，深海底地盤に関する情報が多く取得され，日本近海の深海底地盤上は深海底堆積物により厚く覆われていることが明らかになっている[1),2),3)]．海底資源の採掘にあたり，掘削機を海底地盤面に着底させるような状況を想定した場合，作業安全性の確保および掘削した地盤の安定性の確保を目的として，深海底に厚く堆積する粘土鉱物を多く含む遠洋性海洋堆積物[2),3)]を対象とした軟弱地盤改良方法を確立することが不可欠である．

建設の分野では，軟弱地盤の土質改良方法として，セメント系硬化剤を軟弱地盤に添加・混合して改質する方法が幅広く適用されている．水深 1000m 以深に存在する海底資源の採掘において，地表で汎用的に使用されているセメント系固化材を高圧等の特殊な環境下において使用する場合には，高圧下におけるセメント系固化材による固化処理軟弱地盤（以下，セメント系固化処理土：軟弱な地盤強度をもつ地盤土にセメント系固化材を添加することで強固な地盤に改良したもの）の硬化特性ならびにその強度発現に寄与するセメント水和物や硬化のメカニズム等を解明することは不可欠である．これまで，深海底のような高圧環境下におけるセメント系材料の硬化特性についての研究は，モルタルについては報告がなされている[4) 5) 6)]．しかし，深海底に厚く堆積する海底堆積物で構成される軟弱地盤の改良に鍵となるセメント系固化処理土の高圧環境下での強度発現特性に関する報告はない．

本研究は，高圧環境下でのセメント系固化処理土の強度発現メカニズム解明を目標とし，固化状態と検体構成相の変化を調査した．今回は，複雑な自然条件での検証の前段階として，基礎的検討を行うために，使用する試料には塩水，深海底土ではなく純水，ベントナイトを用い，温度一定条件のも

*　五洋建設株式会社 技術研究所
**　国立科学博物館 理学研究部

原稿受理 令和 6 年 12 月 19 日

と, 深海底を模擬した複数の高圧条件下で硬化させたセメント系固化処理土の固化状態を調査した. また, それらの固化状態と構造組織特性についての関連性を, 水銀圧入試験による細孔分析等の空隙量変化と破断面の電子顕微鏡観察により評価し, さらに, 蛍光X線分析と粉末X線回折法により構成相の組織・化学組成変化を追跡した.

2. 実験方法

2.1 試料調整ならびに土質試験

試料作製には, 高炉セメント B 種とベントナイト（クニミネ工業社製, クニゲル U）と純水を用いた. なお, 用いたベントナイト全試料は, 同一の梱包袋から採取した同じ製造番号（ロット番号）のものを用いて, 製造時の個体差による影響を防いだ.

ベントナイト 165g に対し 1239.6g の純水を加え, 土質試験用ボールミキサーを用いて撹拌させながら 2 時間かけて膨潤させ, 塊のない均一なペースト状にした. それにセメントスラリー（水／高炉セメント B 種　重量比 : 1 : 1）を 300g 加え, 15 分間撹拌して全ての材料を均一に混合した. なお, 調整したスラリー状の材料の水・高炉セメント B 種・ベントナイトの重量比は 926．4 : 100 : 110 である. セメント系固化処理土の配合ならびに圧力および養生日数等の実験条件を Table 1 に示す. 深海のような複雑な自然条件での検証を行う前段階の基礎的な実験として, また将来的に深海を想定した温度条件を用いた実験に対する比較を行うため, 常圧養生用実験室温度 20℃に合わせて実験を行った.

Table 1 Experimental conditions: compounding and pressure and curing days.

Case	Curring condition			Bentonite (Kniger U) (kg/m^3)	Cement (Blast Furnace Cement B) (kg/m^3)	Pure water (kg/m^3)	W/C [1)]	Density (g/cm^3)
	Pressure (MPa)	Tempe-rature (℃)	Curring period (day)					
Case 1	50	20	3	110	100	926.4	9.26	1.14
Case 2	30	20	3					
Case 3	10	20	3					
Case 4	50	20	7					
Case 5	30	20	7					
Case 6	10	20	7					
Case 7	50	20	28					
Case 8	30	20	28					
Case 9	10	20	28					

1) Water-Cement ratio.

その後, スラリー状試料を供試体作製用の型枠（直径 5cm ×高さ 10cm）に流し込み供試体を作製した. 常圧養生試験では供試体 3 本を恒温室内に設置した水槽内にて常圧水中下で静置した. 高圧養生試験では, 養生供試体取出し時において, 長期養生を行う試験体が圧力変動の影響を受けることを避けるため, 高圧容器（日東高圧社製）内にて高圧（10, 30, 50MPa）条件下で, スラリー状試料をそれぞれの圧力条件に対し 3 本個別に静置し養生を行った. 高圧養生試料作成時は, 約 0.1MPa に対し約 3 分かけて昇圧し, 養生期間満了時には約 0.5MPa 降圧に対し約 1 分かけて降圧させて養生試料を高圧容器から取り出した. なお, 高圧養生するための実験装置を Fig. 1 ならびに Fig. 2 に示す. 高圧容器の容量は, 約 2L, 作製した供試体 3 本の容量は計約 0.6L である. 養生温度は, 常圧・高圧いずれの場合も 20℃とし, 所定の日数（3 日, 7 日, 28 日）養生した試料について, 一軸圧縮強度試験を行った. さらに強度試験終了後の試料の残った試料（1/3）を用いて湿潤密度試験（JIS A 1225）を行った. 試験方法は, （JIS A 1216 : 2009）に従った. なお, 常圧養生試料に関しては実験の再現性を確認するため, 別途 3 本新たに試料調整から供試体を作製し, 所定養生日数（3 日, 7 日, 28 日）経過毎に供試体 1 本に対し試験を行った.

次に強度試験終了後の試料から供試体の 2/3 に相当する量を中央部コアから分取し, 国立科学博物館所有の装置を用いて組織を観察し化学組成を分析した. 微細組織の観察には, 電子顕微鏡（日本電子社製 SEM-EDS JSM-6610）, 化学組成分析は蛍光X線分析装置（リガク社製 ZSX Primus II）, 構成相の同定にはX線回折装置（リガク社製 SmartLab）を用いた. 電子顕微鏡観察用ならびに蛍光X線分析用試料は乾燥試料を用いた. 電子顕微鏡観察については, カーボンテープを貼り付けた試料台に粉末試料を接着させ, 帯電防止のため炭素蒸着を施した. 蛍光X線分析については, 既往の研究 [7)] に基づき試料調整した.

養生後との対比のためのコントロール試料として, 高圧および常圧試料作製のための試料配合後の湿潤試料を一部（約 100g）分取し, 養生中の反応を停止・抑制するため, 分取後 10 分以内に乾燥炉に入れ 110℃の温度設定環境下で乾燥させたもの（乾燥後の質量は数 10g）を用意した.

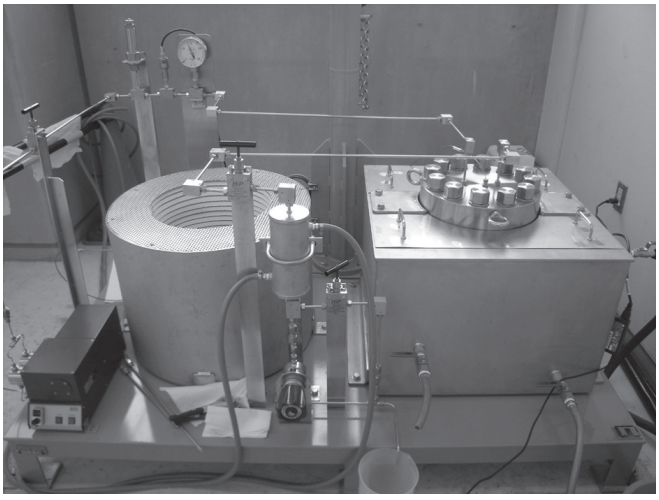


Fig. 1 Appearance of the autoclave. The photo shows a curing experiment at 50MPa at a constant temperature of 20°C. The design details of the apparatus are shown in Fig. 2.

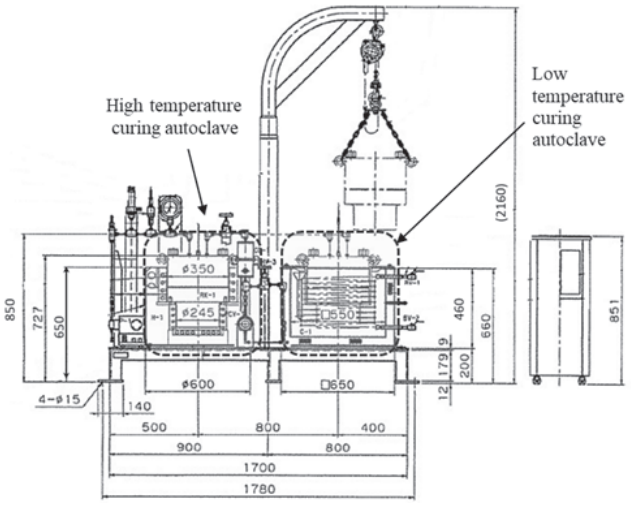


Fig. 2　A design cross section of autoclave. The numerical units in the figure are mm. The dotted lines on the left and right indicate autoclaves for high and low temperature curing, respectively.

2. 2　水銀圧入試験

常圧あるいは高圧で，7 日ないし 28 日それぞれ養生した試料に対しては, 供試体中の細孔構造と強度との関連性を調査するため，水銀圧入試験を行った．なお，この試験では常圧下養生との対比のため，最高圧力下（50MPa）で作製した試料を高圧下養生の代表試料とした. 養生後の試験用試料は, 表層の影響を受けていない中心部より約 20 g 採取し，2.5～5mm 粒径に整粒し，アセトンに浸漬して水和反応を停止させ，一晩凍結乾燥させたものを水銀圧入試験用試料とした．水銀圧入試験の試料調整は, セメント協会の発行している報告書 [8] を参照した．調整試料の測定には，島津製作所製，マイクロメリティックス細孔分布測定装置 オートポア 9520 を用いた．測定条件と解析に使用した定数は，細孔直径測定範囲を約 300～0.003μm，水銀の接触角 130°，水銀の表面張力 0.485 N/m とした．

2. 3　分析と評価

一般的に, セメントによる硬化は, セメントと水との水和化学反応により生じたセメント水和物, 主にケイ酸カルシウムの水和物(Calcium-Silicate-Hydrate, いわゆる C-S-H)によって構造が緻密化することによって発現することが広く知られている. 高圧および常圧養生条件の違いによる供試体中の化学組成変化による強度発現への影響を調査するべく, 蛍光 X 線分析（XRF）による化学分析を行った．事前に 110℃で加熱処理した試料を用意し，メノウ乳鉢で細かく粉砕し，更に 1000℃の電気炉で 4 時間焼成して，これを用いてガラスビード分析試料を調製し, 蛍光 X 線分析装置にて岩石の主成分である 10 元素についての定量分析と強熱減量（Loss on Ignition, LOI）測定を行った．分析の定量値は検量線を用いて試料の特性 X 線強度から得た．検量線は相対値で 20%以上の違いを持つ 20 個の堆積岩や変成岩の標準試料を用いて引いた. これら標準試料は産業技術総合研究所および日本鉄鋼連盟が推奨値を公表しているものから選出した [7]．

粉末 X 線回折法は，鉱物種の同定に汎用されるが，セメント水和物等の水和生成物に適用する際には, 分析前に行う水和停止処理等の試料調整が, セメント水和物に変質をもたらし, これに伴う回折線の強度変化や消失が起こることが報告されており [8]，特段の注意を要する．しかしながら，ベントナイトを原料土としたセメント系固化処理土に対しては，試料調整や分析手法に関する詳細を記載した報告例が乏しい．本研究では，ベントナイトを原料土としたときのセメント系固化処理土の粉末 X 線回折法等の前処理など試料調整や測定条件についても併せて検討した．

X 線回折用の試料調整法として，加熱，調湿，減圧およびアセトンを用いた溶媒抽出などによる水和停止処理が一般的に良く知られている [8]．中でも水和停止処理は，各水和物の種類に適した手法を選択することが必要である. 例えば, 溶媒（アセトン）抽出が水和停止処理や処理後の乾燥により一部のセメント水和物を変質させ X 線回折に影響を及ぼすことが報告されている [8]．本研究では，セメント水和物の変質を避けるため，試料に水和停止処理と乾燥を施さず，強度試験後の湿潤状態（ペースト状）の供試体内部より X 線回折用試料として分取し，メノウ乳鉢で迅速に解砕均質化し，湿潤状態のまま試料ホルダーに詰め X 線回折実験を行った．

X 線回折実験では，9kW 回転対陰極(45kV，200mA)より発生し，ヨハンソンモノクロメーターで単色化した $CuK_{\alpha 1}$ 光源と 1 次元半導体検出器（D/tex）を用いた．今回分析対象とするセメント系固化処理土の湿潤分析試料についての最適測定条件を検討し，以下の測定条件を採用した（測定角度範囲：2θ=3～60°，ステップ幅（Δ2θ）：0.01°，スキャン速度：3°/min）．なお測定には，低角度における散乱線による影響, すなわち低角度側のバックグラウンドの大きな傾きを下げる効果のあるリガク社製ナイフエッジを用いた．

各装置を用いた分析ならびに測定法の詳細については, 宮脇ら [9]，Sano ら [7), 10)]，Momma ら [11] を参照されたい．

3.　結果および考察

3. 1　土質試験，水銀圧入試験

常圧および高圧養生試料の土質試験結果ならびに一軸圧縮強度測定結果を Table 2 に示す．一軸圧縮強度試験については, ひびが入る等破損した供試体を除いた平均値として表に示した．50MPa の 28 日養生試料 3 本の供試体の内，2 本は供試体破損のため一軸圧縮試験はできなかった. Fig. 3 に，各養生日数および養生圧力条件と一軸圧縮強度との関係を示す．この図から，一軸圧縮強度は養生期間のみならず養生

圧力の増大に伴い増加する傾向がわかる. 土質試験レベルでは，常圧および高圧養生試料間では密度差異が認められず，また養生前後での密度変化も認められなかった.

Table 3 は，常圧（0.1MPa）および高圧（50MPa）条件下で 7 日養生および 28 日養生させた試料の水銀圧入試験結果を示す. 常圧に対して高圧（50MPa）養生試料を比較すると，例えば，7 日間養生では，全細孔体積，全細孔体積表面積，細孔のメディアン径に 1.19，1.61，1.68 倍と高圧養生による増大が認められる．それと同様に，一軸圧縮強度も 1.91 倍の増大が示された.

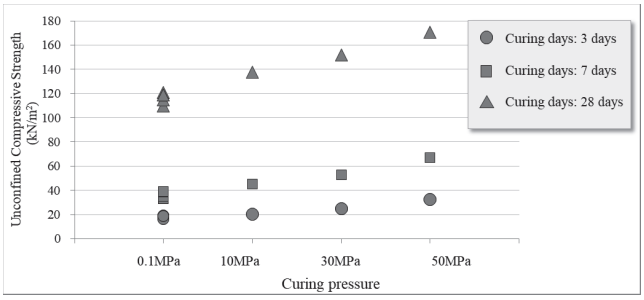


Fig. 3 Uniaxial compressive strength results of cemented clay cured under each condition. The horizontal axis is the number of curing pressure. The circles, squares and triangles indicate 3, 7, and 28 days of curing, respectively.

一方，養生日数の違いは，全細孔体積に差異を及ぼし，28 日養生試料は，7 日養生試料に比較して，同じ真密度にもかかわらず，試料 1g 中の全細孔体積，全細孔体積表面積ならびに気孔率が高く，またその細孔のメディアン径も大きい. 28 日養生試料は, 7 日養生試料に比較して細孔体積が大きいことから, 試料中の細孔の成長が顕著であったと考えられる. この結果は, 内川ら [12] が報告した混合モルタルおよびコンクリートの硬化体中の粗大な毛細管空隙量と圧縮強度との間にみられる負の相関性とは異なる傾向を示した. すなわち, 一般的なコンクリートでは養生期間の長い試料ほど細孔がセメント水和物で充填され, ち密な構造に変化して強度が増加するが，セメント系固化処理土では，むしろ細孔体積が増加しち密な構造とはならず一軸圧縮強度は一般的なコンクリートの 1000 分の 1 程度に留まっている. また, 須田 [13] は, セメント硬化体の圧縮強度と空隙構造モデルより算出された空隙径 50nm 以上の毛細管空隙量の間に負の相関を示すことを報告している．須田 [13] の結果では，材料の差異（ポルトランドセメント，高炉スラグ，フライアッシュ，シリカフューム）によらず，相関が認められている．一方，本研究で用いたベントナイトを含むセメント系固化処理土は, 養生期間が長いほど全細孔体積, 気孔率ならびに一軸圧縮強度が増加する傾向が認められた．また，一軸圧縮強度が高いほど，かさ密度が低い傾向が認められた.

Table 2 Results of uniaxial compressive strength test and soil test.

Run	Curring Pressure (MPa)	Curring Period (days)	Uniaxial compressive strength (kN/m^2)	Water content (%)	Density, wet (g/cm^3)
0_N	0.1, ambient	3	19.1	407.0	1.152
		7	32.8	413.3	1.154
		28	109.7	404.4	1.143
Case 1_N	0.1, ambient	3	18.6	407.0	1.128
Case 1_H	50	3	32.5	395.7	1.136
Case 2_N	0.1, ambient	3	16.3	399.8	1.139
Case 2_H	30	3	25.1	396.7	1.150
Case 3_N	0.1, ambient	3	18.7	326.0	1.150
Case 3_H	10	3	20.5	334.3	1.145
Case 4_N	0.1, ambient	7	35.0	404.6	1.148
Case 4_H	50	7	66.9	395.8	1.146
Case 5_N	0.1, ambient	7	38.5	397.1	1.150
Case 5_H	30	7	52.7	388.5	1.150
Case 6_N	0.1, ambient	7	39.0	394.0	1.154
Case 6_H	10	7	45.2	404.9	1.151
Case 7_N	0.1, ambient	28	114.9	400.0	1.151
Case 7_H	50	28	170.8	388.4	1.149
Case 8_N	0.1, ambient	28	120.8	387.0	1.153
Case 8_H	30	28	152.0	382.4	1.150
Case 9_N	0.1, ambient	28	119.0	384.7	1.146
Case 9_H	10	28	137.7	381.7	1.148

Table 3 Results of Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) test.

Curing period (days)	7		28	
Curing pressure (MPa)	0.1, ambient	50	0.1, ambient	50
Total pore volume in 1 g of sample (ml/g)	0.732	0.874	1.419	1.332
Total pore volume of surface area (m^2/g)	33.3	53.7	62.9	66.2
Median diameter (μm)	0.34	0.57	0.9	0.77
Bulk density (g/ml)	0.862	0.758	0.535	0.565
True density (g/ml)	2.336	2.243	2.221	2.285
Porosity (%)	63.11	66.22	75.91	75.27
Uniaxial pressure compressive strength (N/m^2)	35.0	66.9	114.9	170.8

3. 2　分析・評価結果

3. 2. 1　組織観察（電子顕微鏡観察）

Fig. 4 に，各養生日数（3, 7, 28 日間）を経過した常圧養生試料および高圧（50MPa）の組織観察結果を示す．高圧（50MPa）7 日間養生のように針状結晶が認められる場合もあるが，フレーク状から板状の結晶が支配的で，高圧（50MPa）条件下では，養生に伴い板状結晶の成長が見られる．

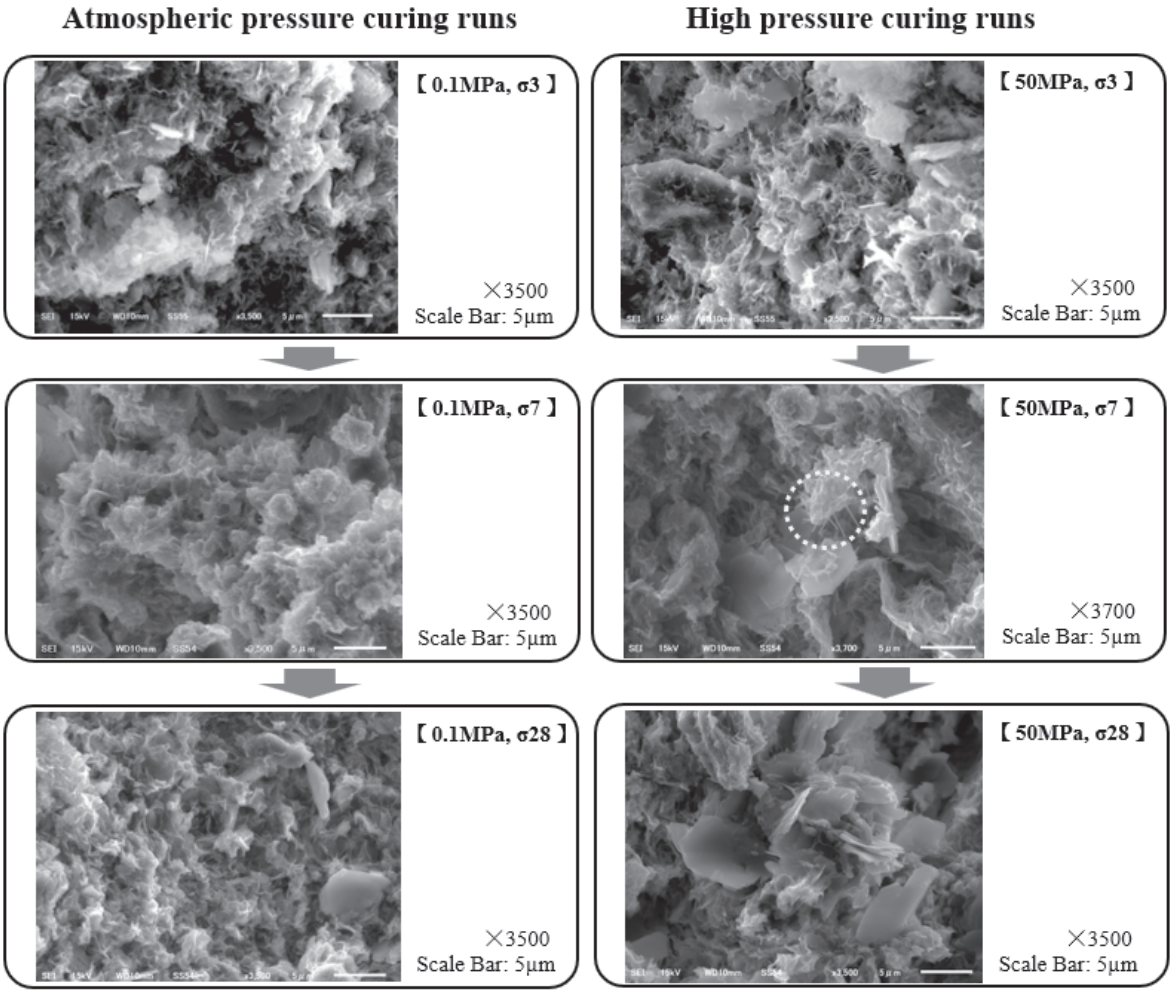


Fig. 4 SEM (scanning electron microscope) images of cement-improved soil cured under each condition. Each SEM image was taken under almost same magnification, 3500 to 3700 times. The left column shows samples cured under atmospheric pressure, and the right column shows samples cured under high pressure (50 MPa). From top to bottom, each columns show different curing periods (3, 7, and 28 days). Needle-shaped crystals were observed within the dotted line in the SEM image of the sample aged at 50 MPa for 7 days.

3. 2. 2 化学組成（蛍光 X 線分析：XRF）

養生中, 水溶性成分が水中に溶出してしまう可能性を検討するため，XRF 分析を行った．XRF による主成分化学分析結果を Table 4 および Fig. 5 に示す．非養生のコントロール試料（N/A: AS2-10 と AS-3）の分析結果も合わせて示す．なお，コントロール試料，AS2-10 は，3 日養生試料作製時に，AS-3 は，28 日養生試料作製時に用いた混合試料から採取した試料である．また, 高圧養生試料（50MPa : AS-4, AS2-4，AS-7，AS2-5；30MPa：AS-5；10MPa：AS-6）と常圧養生試料（AS2-1，AS2-2，AS2-3）は，20℃の一定温度環境下で, 28 日養生させた試料である．高圧養生試料のうち, AS-4 と AS2-4，AS-7 と AS2-5 については同じ粉末試料から分取して再度ガラスビード検体を作製し, 別途測定したものである．

Table 4 Results of analysis of major constituents.

Run	Curring pressure (MPa)	Curring period (days)	XRF I.D.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ig.loss	Total
N/A	-	-	AS2-10	46.30	0.22	10.07	1.54	0.10	2.22	26.47	0.87	0.31	0.19	12.14	100.43
1_N	0.1	3	AS2-8	44.33	0.20	9.62	1.47	0.08	2.12	25.64	1.07	0.29	0.16	13.62	98.60
1_H	50		AS2-6	44.39	0.20	9.63	1.47	0.08	2.11	25.61	0.88	0.28	0.16	13.82	98.63
4_N	0.1	7	AS2-9	44.00	0.20	9.50	1.46	0.08	2.09	25.28	0.82	0.27	0.16	14.97	98.83
4_H	50		AS2-7	43.83	0.20	9.47	1.44	0.08	2.07	25.22	0.87	0.27	0.16	15.20	98.81
N/A	-	-	AS-3	45.97	0.21	10.02	1.57	0.09	2.20	26.96	0.88	0.31	0.17	11.67	100.05
7_N	0.1	28	AS2-1	41.65	0.19	9.10	1.39	0.08	2.00	24.12	0.94	0.26	0.15	19.51	99.39
7_H	50		AS-4	42.08	0.19	9.12	1.44	0.08	2.00	24.55	0.90	0.27	0.15	18.86	99.64
7_H	50		AS2-4	39.47	0.18	8.60	1.31	0.07	1.88	22.79	0.81	0.24	0.14	23.78	99.27
7_H	50		AS-7	41.05	0.19	8.93	1.37	0.08	1.96	23.69	0.80	0.25	0.15	19.30	97.77
7_H	50		AS2-5	39.35	0.18	8.60	1.29	0.07	1.88	22.56	0.73	0.23	0.14	26.83	101.86
8_N	0.1		AS2-2	41.47	0.19	9.04	1.38	0.08	1.97	24.02	0.98	0.26	0.15	19.38	98.92
8_H	30		AS-5	41.62	0.19	9.05	1.42	0.08	1.99	24.33	0.91	0.27	0.15	20.34	100.35
9_N	0.1		AS2-3	42.17	0.19	9.16	1.39	0.08	2.00	24.05	0.85	0.25	0.15	20.55	100.84
9_H	10		AS-6	42.43	0.20	9.21	1.45	0.08	2.03	24.89	0.79	0.26	0.15	17.74	99.23

50MPa で高圧養生した試料, AS-4 と AS2-4, AS-7 と AS2-5 は，全ての主成分元素に対し，XRF 検量線の変動誤差 1σ の範囲内にあり，使用した分析装置の分析精度内 [7] にあることを確認した．また，コントロール試料（AS2-10 と AS3）でも, 全ての主成分元素において, XRF 検量線の変動誤差 1σ の範囲内にあった．28 日養生した試料間で比較すると，50MPa 高圧養生試料（AS-4 と AS-7，AS2-4 と AS2-5 はそれぞれ異なる日に試料作製を行い）間において，XRF 検量線の概ね 1σ の範囲内にあり，ほぼ分析誤差内にあることを確認した．以上のことから，試料作製時における原材料由来，または混合状態に依る不均一性はないと判断できる．

他の高圧養生条件においても，同じ混合条件で作製した 28 日養生試料間では, 高圧養生試料（10MPa : AS-6 ; 30MPa : AS-5 ; 50MPa : AS-4, AS-7）と常圧養生試料（AS2-3, AS2-2, AS2-1）との間においては，XRF 検量線の概ね 1σ の範囲内にあり，ほぼ分析誤差内にあることから，高圧養生試料（50MPa，30MPa，10MPa）および常圧養生試料間では，主成分元素の含有量に有意な違いは認められなかった．XRF 分析によるバルク組成の分析では試料中に含まれる主成分元素の含有量の変動はほとんど無く, 養生中に主成分元素の溶出はほとんどないことを確認した．

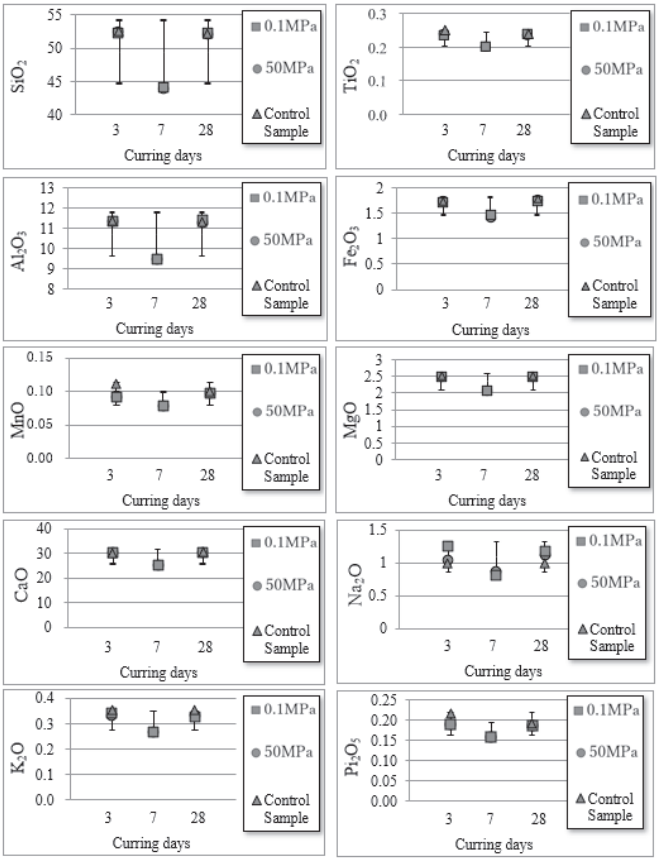


Fig. 5 Results of chemical composition analysis of cement-improved clay cured under various condition. The horizontal axis is the number of curing days. The square symbols are samples cured under atmospheric pressure, and circles are samples cured under high pressure (50MPa). The triangular symbol indicates the control sample. The error bar means 1σ.

3. 2. 3　結晶相の特定（X 線回折: XRD）

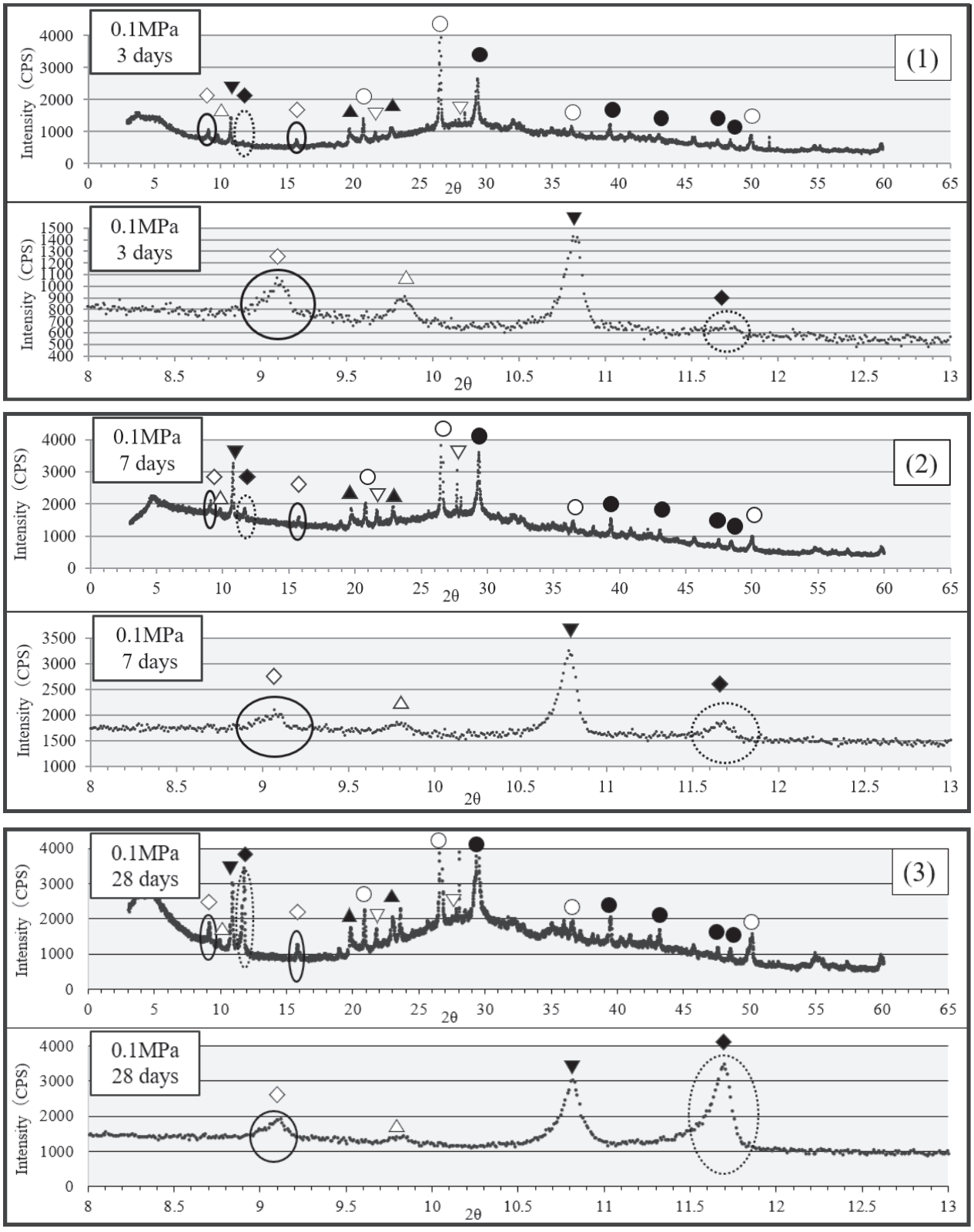
出発原料の高炉セメント B 種には，ハトルリム石（エーライト：Ca_3SiO_5），ラーン石（ビーライト：$Ca_2(SiO_4)$），$Ca_3Al_2O_6$，ブラウンミラー石（フェライト相：$Ca_2Fe^{3+}AlO_5$）の主要セメント鉱物に加えて方解石, 石膏の回折線が認められた．一方，クニゲルにはベントナイトに加えて石英と灰斜プチロル沸石，曹長石の回折線が認められた．出発物質の混合後，養生前の試料では石膏の回折線が著しく弱くなった．常圧養生ならびに高圧（50MPa）養生のセメント系固化処理土のX線回折分析結果を Fig. 6 に示す．上部 3 段は常圧条件，下部 3 段は高圧条件下で養生した試料を示している．それぞれ上から，3 日，7 日および 28 日養生で作製した試料の粉末X線回折パターンである. 材齢が進むと共にセメント鉱物の回折線が著しく弱小化し，石英，灰斜プチロル沸石やフィロケイ酸塩の回折線は残存した．また，石膏に加えて，注目すべき回折線が強度を増した．

これらは実線で囲った回折線（回折角 9.07, 15.74°）と点線で囲った回折線（回折角度 11.6～11.7°）で，前者はエトリンゲン石族，後者は層状複水酸化物 LDH の主要回折線に合致する．

エトリンゲン石［ettringite: $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$］はセメント水和物の一つと知られ, 周囲の水分を消費して生成する特徴を持ち, その針状結晶同士の物理的干渉によりセメントの流動性を抑制し凝結させる重要な役割を示すことが知られている．層状複水酸化物 LDH については，ハイドロタルク石（hydrotalcite）型構造を持つハイドロカルマイト HC 系物質であるモノカーボアルミネート $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_5$ の LDH 類縁のセメント水和物が生成したと考えられる. これらの回折線強度は一軸圧縮強度との間に相関を示し, セメントの凝結と固化に関与していると考えられる．

Fig. 3 にも示したように，今回分析したセメント系固化処理土は，養生日数が長いほど，また常圧養生下よりも加圧養生下において，一軸圧縮強度が増加する傾向を示す．セメント系固化処理土の強度発現に影響を与えているセメント水和物の一つと知られているエトリンゲン石および今回観察されたハイドロタルク石類縁未知相の回折線強度は, 養生日数及び養生中の圧力の増大と共に増加が見られた．

一軸圧縮強度とセメント系固化処理土内のエトリンゲン石とハイドロタルク石類縁未知相との相関をみるため, 各養生試料に対するそれぞれの回折強度を Table 5 にまとめた．この表には，同じ供試体でも異なる部位，試料の上部（XRD-4cU），中央部（XRD-4c），下部（XRD-4cL）から採取し分析を行った結果と, 別の日に改めて同一の原材料及び配合を用い, 同じ養生条件で別途作製した供試体の分析結果も併せて示す．同一の供試体は同じ I.D.で記し，また数字の後のアルファベット（a, b, c）は同日に作製した 3 本の各供試体からそれぞれ採取した試料を示す．なお，この表の一軸圧縮強度試験結果は, 複数の供試体に対する試験結果の平均値を示す．一軸圧縮強度試験の平均強度は，常圧養生試料では 3 日, 7 日, 28 日養生試料に対し, 17.9, 37.5, 118.2kN/m^2, 変動係数は 7.6，5.9，2.6%であった．


0.1MPa
3 days
(1)
Intensity (CPS)
2θ
0.1MPa
3 days
Intensity (CPS)
2θ
0.1MPa
7 days
(2)
Intensity (CPS)
2θ
0.1MPa
7 days
Intensity (CPS)
2θ
0.1MPa
28 days
(3)
Intensity (CPS)
2θ
0.1MPa
28 days
Intensity (CPS)
2θ

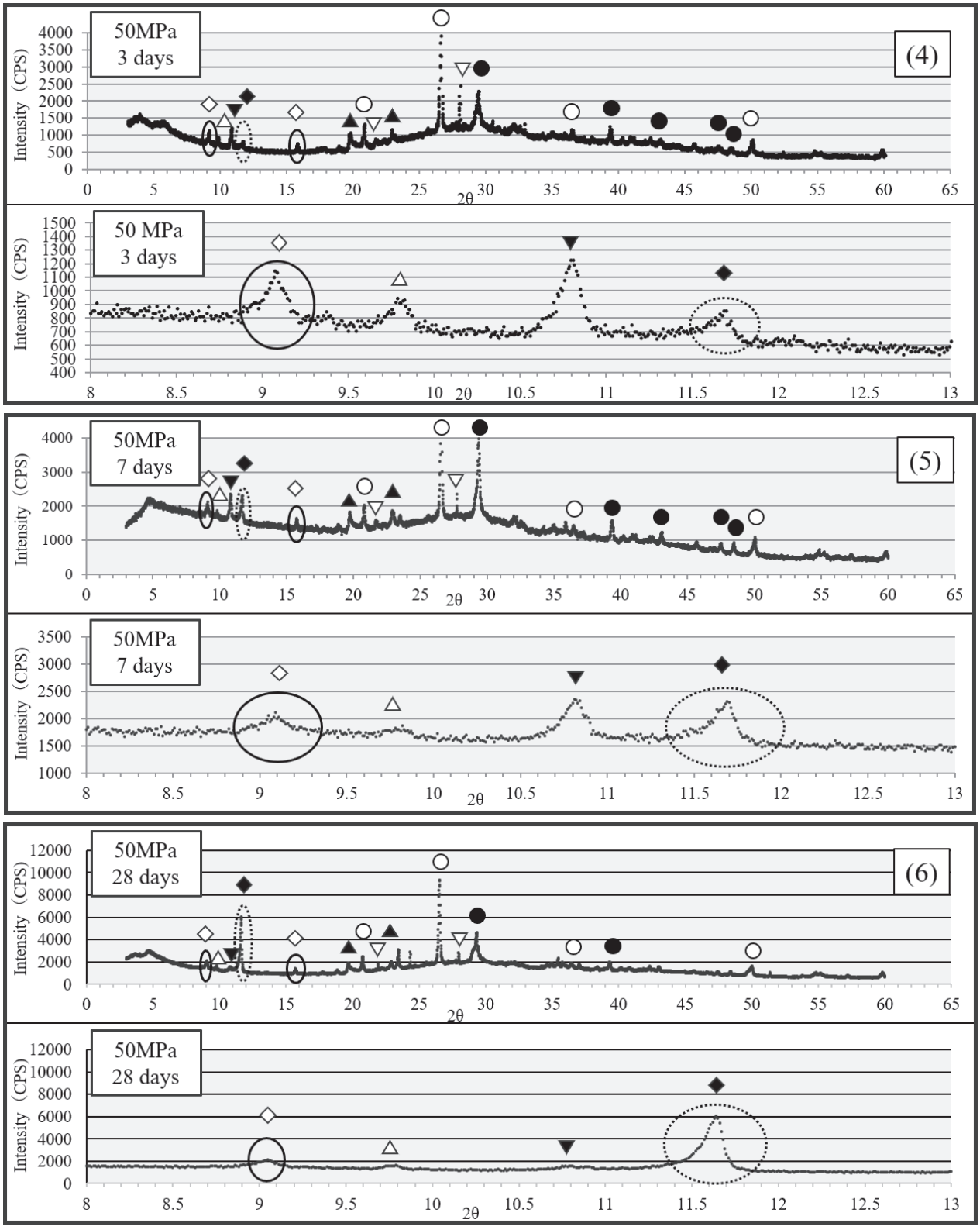


Fig. 6 XRD patterns of cemented clay cured under each condition. X-ray diffraction analysis results of the sample cured under each condition (horizontal axis is diffraction angle (2θ), vertical axis is diffraction intensity). The charts (1) ~ (3) show cured samples under atmospheric pressure, and the charts (4) ~ (6) are for samples under the high pressure (50MPa). The spectra within 2θ = 8 ~ 13° in upper rows are enlarged in lower rows. The intensities of typical peaks of cement-minerals, ettringite-type and undetermined phase (speculated as an LDH-type), show trends of positive correlations to the uniaxial compressive strength, in solid and dotted circles, respectively. The symbols denote the phases, respectively, as follows: ○ (Quartz), ● (Calcite), △ (Clinoptilolite), ▲ (Smectite group mineral), ▽ (Albite), ▼ (Coquimbite), ◇ (Ettringite group mineral), ◆ (LDH phase).

Table 5 The X-ray diffraction peak intensity and uniaxial compressive strength for each cured sample.

v XRD I.D.	Run	Curring period (Day)	Currinng pressure (MPa)	XRF I.D.	Sampling position	Intensity of peak at 11.7° in 2θ (cps): Undetermined LDH phase	Intensity of peak at 9.07° in 2θ (cps): Ettringite group phase	Strength (kN/m^2)
XRD-1	1_N	3	0.1	N/A	Middle	180	420	19.1
XRD-2a				AS2-8	Middle-1st	100	330	18.6
XRD-2b					Middle-2nd	100	330	
XRD-2c					Middle-3rd	80	250	
XRD-4a	1_H		50	AS2-6	Middle-1st	240	380	32.5
XRD-4b					Middle-2nd	220	380	
XRD-4c					Middle-3rd	200	340	
XRD-4cU				N/A	N/A Upper	180	360	
XRD-4cL					N/A Lower	240	400	
XRD-5	4_N	7	0.1	N/A	N/A Middle	370	460	35.0
XRD-6a				AS2-9	Middle-1st	360	360	
XRD-6b					Middle-2nd	360	380	
XRD-6c					Middle-3rd	360	380	
XRD-7a	4_H		50	AS2-7	Middle-1st	750	400	66.9
XRD-7b					Middle-2nd	1200	460	
XRD-7c					Middle-3rd	840	420	
XRD-8	7_N	28	0.1	N/A	Middle	1050	380	114.9
XRD-8					Middle	1250	340	
XRD-9				AS2-1	Middle	2400	540	
XRD-12	7_H		50	AS-4	Middle	4900	650	170.8

Samples for XRD analysis from each specimen are marked with a letter of the alphabet (a, b, c) appended after the run number. Samples taken from the upper, middle and lower portions of the same sample are indicated by the abbreviation U or L, as in XRD-4cU, XRD-4c and XRD-4cL. The numbers of samples taken from the middle portion are not numbered.

異なる日に作製された試料との比較では, エトリンゲン石とハイドロタルク石類縁未知相の回折強度でそれぞれ最大 50%程度と 25%程度の差異が認められた．測定誤差から大きく逸脱する差異が生じた原因は, エトリンゲン石とハイドロタルク石類縁未知相の生成, 成長に大きな揺らぎがあるか, 回折強度測定試料の調製に偏りがあるなど，が考えられる．

Fig. 7. a, b は，一軸圧縮強度とエトリンゲン石およびハイドロタルク石類縁未知相の回折強度（cps）との相関を示す．高圧（50MPa）および常圧養生条件下で作製した試料をそれぞれ灰色と白色で，養生日数ごとに 3 日を○，7 日を□，28 日を△で示す．

セメント系材質の固化ならびに強度発現には, エトリンゲン石などセメント水和物の形成が関与していることが知られている．本研究においても，エトリンゲン石の回折線強度と一軸圧縮強度との間に正の相関を認めることができた（図 7a）が，エトリンゲン石のみならず，ハイドロタルク石類縁未知相の回折線強度の方がより一軸圧縮強度にかかわっている傾向が示唆された（図 7b）．特筆されるのは，最大一軸圧縮強度 170.8kN/m^2 を示す 28 日間高圧（50MPa）養生試料と最小強度 18.6 kN/m^2 を示す 3 日間常圧養生試料とで比較すると, エトリンゲン石の回折強度は約 2 倍程度に留まるが，ハイドロタルク石類縁未知相の回折線強度は約 40 倍もの増大が認められた．

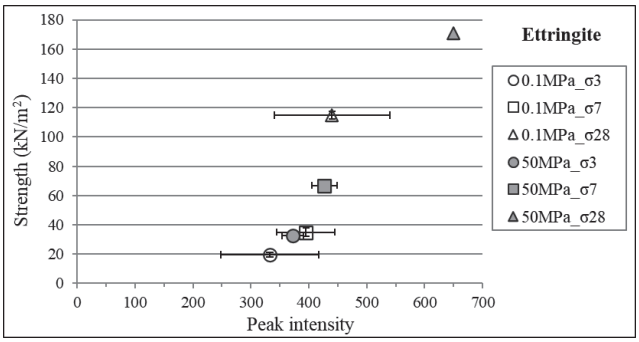


Fig. 7.a Relationship between the XRD intensity of Ettringite and uniaxial compressive strength. The XRD intensity is the intensity (cps) of the strongest reflection peak of ettringite-type, and each plot shows average value for each condition. The open circle symbols show cured samples under atmospheric pressure. The black circle symbols show cured samples under high pressure (50MPa). Circle, square and triangle symbols show cured samples for 3, 7 and 28 days, respectively. Each bar of the peak intensity shows the minimum and maximum values of peak intensity.

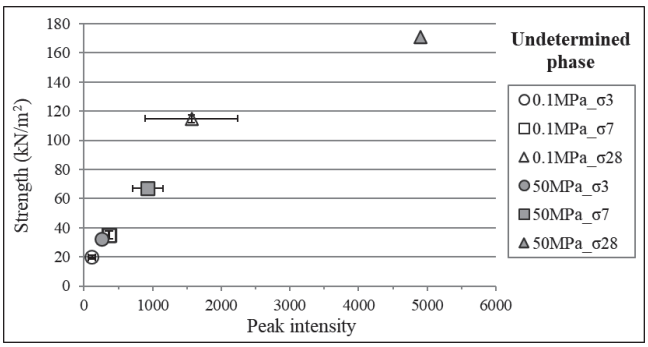


Fig. 7.b Relationship between the XRD intensity of undetermined phase and uniaxial compressive strength. The XRD intensity is the intensity (cps) of the strongest reflection peak of undetermined phase, and each plot shows average value for each condition. The open circle symbols show cured samples under atmospheric pressure. The black circle symbols show cured samples under high pressure (50MPa). Circle, square and triangle symbols show cured samples for 3, 7 and 28 days, respectively. Each bar of the peak intensity shows the minimum and maximum values of peak intensity.

4. おわりに

深海底を模擬した様々な高圧養生条件下で硬化させたセメント系固化処理土（高炉セメント B 種とベントナイト，クニゲル U の混合）を用い，また基礎検討を行うため，塩水ではなく純水を用い，それらの強度発現特性および構成相組織・相変化との関連性についての調査を行った結果，以下のことが明らかになった．

(1) 一軸圧縮強度試験結果から，高圧で養生させたものが，常圧で養生させたものに比較して，同じ養生日数で，強度を増す傾向（拘束圧の増加とともに一軸圧縮強度が増加）が認められた．

(2) 今回の研究において，凝結や固化に関与しているセメント水和物は，エトリンゲン石族や層状複水酸化物 LDH 系ハイドロタルク石類縁未知相が関与していることが示唆された．

(3) 本研究では，養生期間中にエトリンゲン石族と層状複水酸化物 LDH 系のセメント水和物が生成し凝結・固化するものの，最大の一軸圧縮強度を示した試料は，強度の低い試料に比較して細孔体積が増加しち密な構造とはなっていないことが明らかにされた．

今後は，深海環境により近い海水成分を反映した人工海水等を用い，様々な高圧条件下での実験を行うことで，セメント固化処理土の硬化に影響を与える固化処理土の微細構造との関連性を比較検討することにより，今回得られた結果を検証していく予定である．

謝　辞

本論文を作成するにあたり，公益財団法人鉄道総合技術研究所の上原元樹博士には，貴重な助言，特に粉末X線回折分析における層状複水酸化物 LDH の指摘，を賜りました．本研究を遂行するにあたり，五洋建設技術研究所の関本恒浩博士，新舎博氏，竹内博幸氏には懇篤なるご指導とご高閲を承りました．以上の方々に心より感謝申し上げます．

参 考 文 献

1) Aoki, S. and Kohyama, N.: Clay Mineralogy in Marine Sediments -A Study by AEM (Part 1)., Journal of the Clay Science Society of Japan, Vol. 28, pp.1-10, 1988 (in Japanese).
青木三郎・神山宣彦：海底堆積物中の粘土鉱物 分析電顕による研究その１，粘土科学，第 28 号，pp.1-10, 1988.

2) Aoki, S.: Historical Review of Clay Mineralogy in Marine Sediments Studied at Natural Science Laboratory, Toyo University Since 1964., Toyo University Repository for Academic Resources. Vol. 54, pp. 147-160, 2010 (in Japanese).
青木三郎：東洋大学自然科学研究室における海底堆積粘土鉱物学研究小史，東洋大学紀要，第 54 号，pp. 147-160，2010.

3) Kameda, J., Shimizu, M., Ujiie, K., Hirose, T., Ikari, M., Mori, J., Oohashi, K. and Kimura, G.: Pelagic smectite as an important factor in tsunamigenic slip along the Japan Trench., Geology, Vol. 43, pp. 155-158, 2015.

4) Ohashi, S., Kusano, M., Kobori, M. and Ozaki, A.: Construction Report about the Setting of Bathyclinograph on -4,000 m Sea Bed, Using the Mortar Mixed with Polymer.: Proceedings of the 8th Annual Conference of Japan Concrete Institute, pp. 905-908, 1986 (in Japanese).
大橋清一・草野守夫・小堀光憲・尾崎彰：深海底-4000m における特殊水中モルタルを用いた傾斜計の設置(施工,技術報告) ,第 8 回コンクリート工学年次講演会論文集，pp. 905-908, 1986.

5) Kobayashi, M., Takahashi, K., Yamanaka, T. and Makita, H.: Changes in physical properties and hydrates of cement-based mortars on the deep sea floor., Cement Science and Concrete Technology, Vol.72, pp. 247-254, 1990 (in Japanese).
小林真理・高橋恵輔・山中寿朗・牧田寛子：深海底におけるセメントモルタルの物理的特性と水和物の変化，セメント・コンクリート論文集，Vol.44, pp. 247-254, 1990.

6) Kobayashi, M., Takahashi, K. and Kawabata. Y..: Deterioration of Cement-Based Materials in Low-Temperature Seawater., Materials, 16(15), 5278, 2023.

7) Sano, T., Tani, K. and Murch, A.P.: Major and trace element analyses of igneous rocks and sediments by X-ray fluorescence spectrometry using glass bead and pressed powder pellet., Bull. Natl. Mus. Nat. Sci., Ser. C. Vol.46, pp. 1-14, 2020.

8) Japan Cement Association. Report of the Technical Committee: Study on the method of stopping hydration for hardened cements paste or mortar and cement hydrates., 2008 (in Japanese).
社団法人 セメント協会 セメント化学専門委員会報告 セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討, 2008.

9) Miyawaki, R., Sano, T., Ohashi, Y., Suzuki, M., Kogure, T., Okumura, T., Kameda, J., Umezome, T., Sato, T., Chino, D., Hiroyama, K., Yamada, H., Tamura, K., Morimoto, K., Uehara and S., Hatta, T.: Some Reference Data for the JCSS Clay Specimens., Journal of the Clay Science Society of Japan, Vol.48, pp.158-198, 2010 (in Japanese).
宮脇律郎・佐野貴司・大橋文彦・鈴木正哉・小暮敏博・奥村大河・亀田純・梅染卓也・佐藤努・千野大輔・弘山郁織・山田裕久・田村堅志・森本和也・上原誠一郎・八田珠郎：日本粘土学会参考試料の分析・評価，粘土科学，第 48 号, pp.158-198, 2010.

10) Sano, T.: Determination of element contents in minerals and silicate glasses by using a scanning electron microscope with link energy dispersive X-ray spectrometer system., Bulletin of Fuji Tokoha University, No3, pp.251-270, 2003 (in Japanese).
佐野貴司：走査電子顕微鏡ーエネルギー分散型分析装置を用いた鉱物および珪酸塩ガラス中の元素の定量，富士常葉大学研究紀要，第 3 号, pp.251-270, 2003.

11) Momma, K., Sano, T., Nahase, T., Miyawaki, R. and Matsubara, S.: An okenite-like mineral from Anijima Island, Ogasawara Islands, Tokyo, Japan., Bull. Natl. Mus. Nat. Sci., Ser. C, Vol. 41, pp.45-52, 2015.

12) Uchikawa, H., Hanehara, S. and Sawaki, D.: Effect of hardened structure of blended cement mortar and concrete on their strength., Cement Science & Concrete Technology, Vol.44, pp.330-335, 1990 (in Japanese).
内川浩・羽原俊祐・沢木大介：混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，Vol.44, pp.330-335, 1990.

13) Suda, Y.: Study on performance evaluation of hardened cement paste based on relation between chemical composition and physical property of C-S-H., Doctoral thesis, Niigata University. 2012 (in Japanese).
須田裕也： C-S-H の組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究，新潟大学自然科学研究科 博士学位論文，2012.