

# 攪乱粘土の強度回復に関する物理化学的考察

西田 義親\* 八木 則男\* 松村 夏樹\*\*

## Physico-Chemical Consideration on the Strength-Regain of Remolded Clays

by

Yoshichika NISHIDA, Norio YAGI and Natsuki MATSUMURA

According to theoretical consideration by applying the Smolochowski's equation and the Boltzman and the Einstein equation to coagulation phenomenon of clay particles covered with the absorbed water the following relationship may be used for the thixotropic strength ratio 'R' and time 't' after remolding, if the clay strength is proportional to numbers of points between particles.

$$R = A \left( 1 - \frac{1}{Bt + 1} \right) + 1$$

where  $A$  and  $B$  are constants, and  $R$  is refined as the ratio between the regained strength due to thixotropic phenomena and the remolded strength of clays.

Experimental data show that the above equation is approximately effective for montmorillonite clay and kaolinite clay.

### 1 はじめに

一般に粘土は、攪乱により強度の低下をきたし、静置することで再び強度が回復する。例えば、粘土層中に打ち込まれた摩擦杭の支持力が、打ち込み後の時間経過とともに増加する事実は、圧密による支持力増加と、攪乱粘土の強度回復が原因している。打ち込み時に発生する杭周辺の過剰間げき水圧と、杭支持力の増加量の算定式は、すでに著者の一人<sup>1)</sup>により示されている。しかし後者の場合、その機構が不明確であり、現象が、物理化学的であるために定量的な研究は進んでいない。攪乱粘土の強度回復に関する研究は、粘土のせん断抵抗力の微視的な研究や、鋭敏性に関する研究等と深い関連があるし、また基礎構造物の最適設計や、より安全性の高い施工のための基礎研究となる。今回の研究においては、物理化学的な見地より、液相固化、攪乱粘土の経過時間と回復強度、回復速度に影響する因子に関して考察を行い、それらについて行った若干の実験結果について一報するものである。

### 2 粘土のチクソトロピーにおける液相（吸着水）固化に関する考察

従来の研究によると、チクソトロピーの主な原因は次のような諸説に大別される。

1) コロイド溶液中に張りめぐらされたコロイド粒子の網目構造が、外力による分断破壊と静

\* 土木工学科 \*\* 鹿島建設株式会社（元大学院学生）

置による再成が起るからとした F. L. Usher らの唱えるリンク構造説<sup>2)</sup>

- 2) 分散媒自体の固化にその因を求める学説。これは吸着水の特性に由来するものである。
- 3) Houser らが提唱する粒子表面電荷に由来する遠達力説。これはリンク構造説に否定的な立場を取るものである。
- 4) J. K. Mitchell が提唱している説で、練り返した直後の粒子配列構造状態は不釣合いで、不安定であるが時間とともに粒子間力の釣合う位置、つまり最小エネルギーポジションに粒子が再配列して安定化するという説<sup>3)</sup>。

以上の1) 2), 4)説は、現在のコロイド化学見地からみれば、コロイド粒子の凝集ないしは凝結によるリンク構造の形成に他ならないと著者らは考える。DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論によれば、粒子は2つの相対距離で、その相互作用エネルギー極小点を持つことがあり、粒子はこの2個所で安定化が可能である<sup>4)</sup>。そのうち遠距離にある極小点での安定を凝集、近距離にある極小点での安定を凝結としている。一般に、凝集エネルギーは小さく、外力により粒子は容易に分散状態になる。一方凝結エネルギーは大きく、粒子間のリンク構造は強い。したがって、われわれが問題にするような粘土の強度発現の主因は、粒子凝結による土粒子構造の形成と考えられる。むろんこのような凝結現象とは独立に2)で示された吸着水自体の固化も存在するであろう。

ここで液相(吸着水)固化軟化現象についての考察を述べよう。粒子-水系の力学的な攪乱は、前述の粘土粒子間のリンク構造を破断するとともに、粘土粒子表面に形成された拡散2重層を乱すと考えられる。その際、乱れの傾向はイオン濃度の一様化の傾向である。したがって、永久双極子である水分子が粘土粒子表面電荷と拡散イオンとの相互作用で形成された電場の乱れにより、水分子の粘土粒子への拘束力に変化するであろう。すなわち、単一平板コロイド粒子の拡散層は Gouy-Chapman により次式で示されている<sup>5)</sup>。粒子表面から  $x$  の距離の静電ポテンシャル  $\varphi$  は次のようになる。

$$\varphi = \frac{4kT\psi}{z \cdot e} \exp(-\kappa x) \quad (\kappa x \ll 1) \quad (2)$$

ここに 
$$\psi = \frac{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{2kT}\right) + 1}, \quad \kappa^2 = \frac{8\pi n e^2 z^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \quad \text{である。}$$

但し  $z$ : 吸着イオン価数       $e$ : 電子素量  
 $k$ : ボルツマン定数       $T$ : 絶対温度  
 $\psi_0$ : 粒子表面電位       $n$ : イオン濃度  
 $\epsilon$ : 液の誘電率

$-\varphi \gg 200\text{mV}$  であれば電場強度  $E_x$  は、 $\psi \approx 1$  となることを考慮して

$$E_x = \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_x = -\kappa \frac{4kT}{z \cdot e} \exp(-\kappa x)$$

となる。一方、双極子モーメント  $a$  を有する水分子は、この電場により、配向エネルギー  $U_x = aE_x$  を持つ。ここで水分子濃度を  $N_0$  とすれば、自由水の  $x, y, z$  方向への配向分子数は

$$N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3} N_0 \quad (3)$$

となるが、粘土粒子板の平面が、 $y-z$  平面にあるとし、水分子に比べ粒子平面が十分に大きいと仮定すると、 $x, z, y$  方向への配向分子数は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} N_x &= N_0 \left\{ 1 + 2 \exp\left(\frac{-U_x}{k \cdot T}\right) \right\}^{-1} \\ N_y &= N_z = \frac{N_0 - N_x}{2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

したがって粘土表面から $x$ の距離にある水分子の配向度  $R_x$  は、自由水を基準にすれば

$$R_x = \frac{N_x}{N/3} = 3 \left\{ 1 + 2 \exp\left(\frac{-U_x}{k \cdot T}\right) \right\}^{-1} \quad (5)$$

となり、この  $R$  値が吸着水の凝結晶度を示すものと考えられる。よって配向エネルギーが高いことは水分子の易動性が低くなっていると解釈し、この配向エネルギーが吸着水の強度を規定していると考えることが出来るであろう。水分子の強度が配向エネルギーに比例し、しかもそれが粘土のコンシステンシーを支配するとしたら、液性限界値に対応する強度を  $C_{LL}$  として、 $x$  を平均化して液性限界値  $LL$  と粒子の比表面積  $S$  で表わすと

$$C_{LL} = A \cdot E_{x=LL} \cdot a = \frac{\kappa}{z} \left( \frac{4aAkT}{e} \right) \exp\left(-\kappa \frac{LL}{100S}\right) \quad (A: \text{定数}) \quad (6)$$

と表わされる。液性限界状態での粘土は Casagrande によれば、一定の強度  $C_{LL} = 20 \sim 30$  (gr/cm<sup>2</sup>) を持つといわれている<sup>6)</sup>。したがって、異種の粘土間における液性限界値の関係は

$$\frac{\kappa}{z} \exp\left(-\kappa \frac{LL}{100S}\right) = \frac{\kappa'}{z'} \exp\left(-\kappa' \frac{LL'}{100S'}\right)$$

ところが常温で

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{3 \times 10^{-8}}{z \cdot \sqrt{M}} \quad M: \text{間隙塩モル濃度}$$

$$\text{より} \quad LL = \left( \frac{z'}{z} \sqrt{\frac{M'}{M}} \right) \left( \frac{S}{S'} \right) LL' - \frac{3 \times 10^{-8} S}{z \cdot \sqrt{M}} \ln \sqrt{\frac{M'}{M}} \quad (7)$$

となる。また低活性な粘土でも同一粘土の液性限界値変化は、電位が次式で近似できるから

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-\kappa x) \quad (8)$$

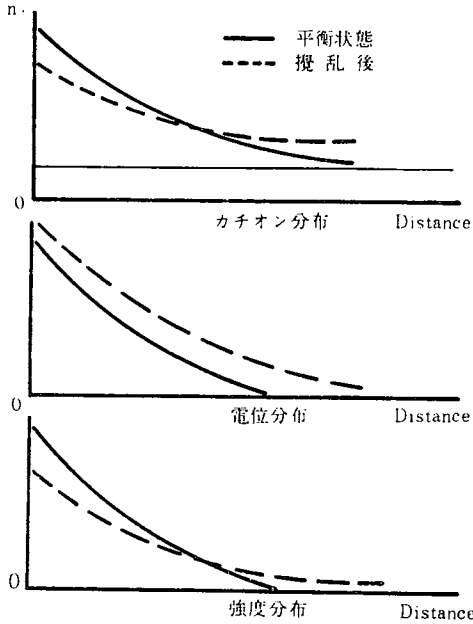
表面電荷密度と表面電位との関係式

$$\kappa \varphi_0 = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma \quad \sigma: \text{表面電荷密度} \quad (9)$$

を用いて

$$LL = \left( 3 \times 10^{-8} S \ln \frac{\sigma}{C} \right) \cdot \frac{1}{z \sqrt{M}} \quad (C: \text{定数}) \quad (10)$$

となる。上の2式で示される、液性限界値と塩濃度、カチオン価数、比表面積との関係は不統一ではあるが、従来、発表されている幾つかの文献から推察できるであろう。このように、液性限界値の変化を通じて、粘土表面が作る電場による水分子への拘束力が粘土の強度に反映することが明らかとなろう。そこで力学的な攪乱が、平衡状態にある拡散2重層のカチオン分布を一様化、電位の低減率を減少させると考えると、電場強度は減少し吸着水への配向作用力を減少させる。一方静置すれば拡散2重層はボルツマン則に従って熱的平衡状態に復し、全体として粘土の強度が回復する。以上を模式的に示したのが第1図である。



第1図 拡散層の乱れによる強度低下模式図

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4}{3} \cdot \frac{k \cdot T}{\eta} \cdot n^2$$

$\eta$ : 分散媒の粘性係数 (11)

しかし、粒子同志が互に接近したとしても第2図に示すエネルギー障害を乗り越えなければ凝結は起らない。 $T^\circ K$ において熱運動する粒子が、このエネルギー障害  $V_A$  (活性化エネルギー) を克服する確率は、Boltzman-Einstein 式より  $\exp(-V_A/k \cdot T)$  で示で示されている。したがって、 $t$ 時間後のコロイド濃度  $n$  は、式(11)における  $n$  に  $\exp\frac{-V_A}{k \cdot T} n$  を代入し、これを積分すれば次のようになる。

$$n = n_0(n_0 B t + 1)^{-1}$$

但し

$$B = \frac{4}{3} \cdot \frac{k \cdot T}{\eta} \exp\left(\frac{-V_A}{k \cdot T}\right) \quad (12)$$

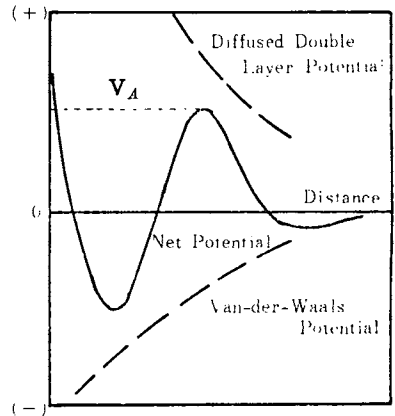
さて、粒子数の減少は凝結点数の増加であると考え、 $t$ 時間後の結合点数は  $(n_0 - n_t)$  に比例するはずである。この結合点の増加が、強度の発現をもたらすと考えても、合理的であると思われる。その後の発現強度分  $\tau_{thixotropy}$  は次式で示されよう。

$$\tau_{thixotropy} = \alpha(n_0 - n) = \alpha n_0 \left(1 - \frac{1}{Bt + 1}\right) \quad (13)$$

### 3 攪乱後の経過時間と回復強度に関する考察

前節で述べたように、練返された粘土はリンク構造を分断され、その強度を低下させるが、静置すれば再び粒子の熱運動による衝突の繰り返により、徐々にもとのリンク構造を形成、復活させて行くものとの仮説より議論を進める。ここで著者らは、粘土におけるチクソトロピー的な挙動を、コロイダルな粘土粒子の凝結、即ち粒子同志が極めて接近した状態でのリンク構造のみに求めた。そして高含水比の分散液のゲル化に対しては、重要な役割りを果たと思われる水分相の固化は考慮しない。

さて、半径  $a$  の球形コロイド粒子がブラウン運動により互に衝突し合い、衝突により確実に凝結が起るものと仮定すれば、初期濃度  $n_0$  (粒子数/cm<sup>3</sup>) のコロイド分散液の  $t$  時間後の濃度  $n$  は Smolochowski により次式で示される。



第2図 粒子間エネルギー分布曲線

よって繰り返した直後の直後の強度を  $\tau_{remold}$  とすれば、繰り返した後  $t$  時間における粘土の強度  $\tau$  は

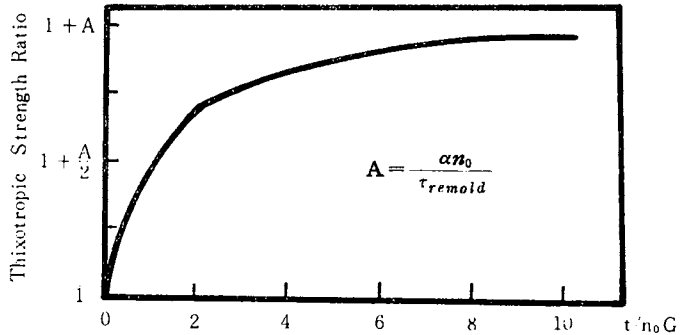
$$\tau = \tau_{remold} + \tau_{thixotropy} \tag{14}$$

である。繰り返し後の経過時間と強度回復率  $R$  との関係は次式で示される。

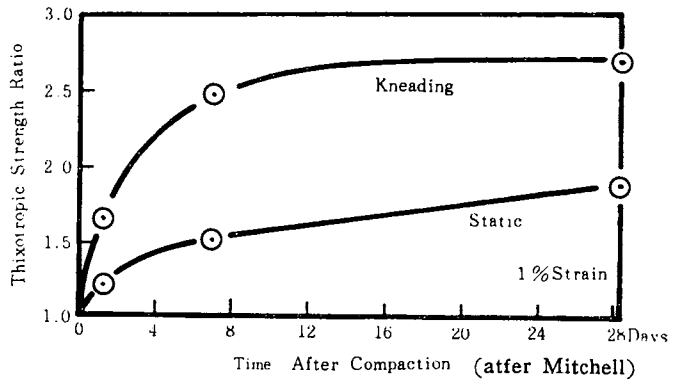
$$R = \frac{\tau}{\tau_{remold}} = \frac{\alpha n_0}{\tau_{remold}} \left( 1 - \frac{1}{Bt + 1} \right) + 1 = A \left( 1 - \frac{1}{Bt + 1} \right) + 1 \tag{15}$$

但し  $A = \frac{\alpha n_0}{\tau_{remold}}$

もし  $\alpha$  値が時間に無関係であれば、 $t \rightarrow \infty$  として求められる  $R$  値は鋭敏比に一致するものとなる。第3図は式(15)を図示したものである。この式を確かめるために、Mitchell が行なった締め固め粘土に対する実験結果と比較したのが第4図である。すなわち、式(15)において、 $A=1.75$ 、 $B=0.635$  としたときの曲線上に Kneading の実験結果が載ることで、式(15)の妥当性が示される。



第3図 強度回復比—時間理論曲線



第4図 締め固めたシルト質粘土（一軸）の強度回復比—時間曲線

#### 4 回復速度に影響する因子

回復速度を決定する係数  $B$  は式(12)より、活性化エネルギー  $V_A$  の大ききで規制されている。この  $V_A$  は、一般のコロイド系で用いられる2個のコロイド粒子間に働く、London-Van-der-Waals 力と電気的斥力の代数和により生じるポテンシャルエネルギーの極大値ではない。なぜなら、これは無限の距離から接近が起る場合、すなわち十分な希積分散状態に適用されるものである。著者らが扱う粘土系では、含水比に対応する粒子間距離のポテンシャルエネルギーをすでに粘土粒子は持っている。したがって、このような粘土系の真の活性化エネルギーは、先のポテンシャル極大値から、粘土系のポテンシャルエネルギー量を差し引いたものである。さらに、接近2粒子以外の12個の周辺粒子の存在を考慮して活性化エネルギーの低減率を計算した Albero-Overbeek の結果から低減

率は粒子濃度の増加と2重層厚 $1/\kappa$ の増加にともない大きくなるが判る。

2重層厚は拡散論より、吸着力カチオン個数、間げき水塩濃度、温度の関数で示される。一方 $V_A$ も粘土粒子形状、表面電荷密度や上記の諸要素の関数である。結局回復速度を決定する因子は、(I)吸着力カチオン価数、(II)間げき水塩濃度、(III)温度、(IV)粒子形状、(V)表面電荷密度、(VI)含水比である。もし含水比が極めて高く、粒子濃度増加による活性化エネルギーの変化が無視出来る場合には、塩濃度とカチオン価数の増加は、活性化エネルギーを低下させるし、温度の増加も拡散層の収縮を引き起こし、同時に粘土粒子の熱運動を活発にし、ともに回復速度を速める効果を持つ。しかし粘土系の含水状態を考慮すれば、この関係が逆転することもある。結局、式(15)の係数 $A, B$ はこれらの各因子の影響を総合的に表わしたものである。

### 5 実験方法及び実験結果

上述のことより、回復速度は次のような因子、すなわち養生温度、間げき比、吸着力カチオン価数、間げき水塩濃度に影響されることが理論的に示されるので、これらの因子を考慮した強度回復の実験を行なった。強度実験は、低含水比では一軸圧縮試験で行ない、高含水比試料はフォールコン法により行なった。高活性な粘土試料としては、市販ベンナイト、低活性な粘土としては、九谷焼に使用する粘土(以後、九谷粘土と呼ぶ)を使用した。両試料は、X線回折と示差熱分析結果より各々、モンモリロナイトとカオリナイト系の粘土であることが判った。また試料の物性を第1表に示す。

第1表 試料の物性試験値

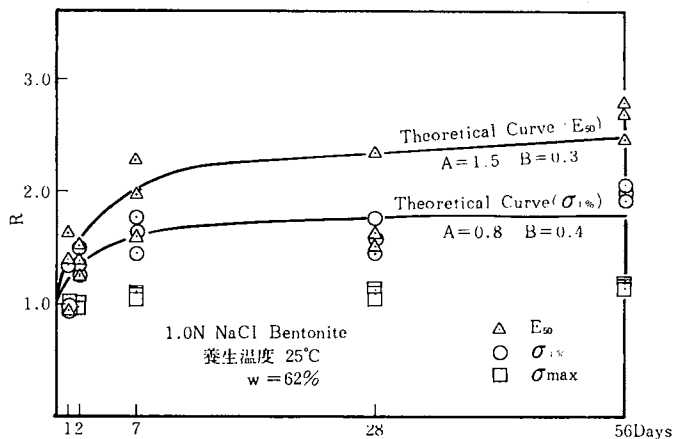
	BET Method	600°C preheated	Glycerol Pretreated Method in 600°C	PpF-Method Calculated
Bentonite	45.9	31.5	— 186	22.0
Kkutani	19.7	11.4	— 56	46

比表面積測定結果

	LL	PL	IP	If	$2\mu >$	Activity	Gs
Bentonite	431	66	365	—	—	—	2.64
Kutani	60.4	20.8	39.8	—	—	—	2.69

Atterberg—値 他

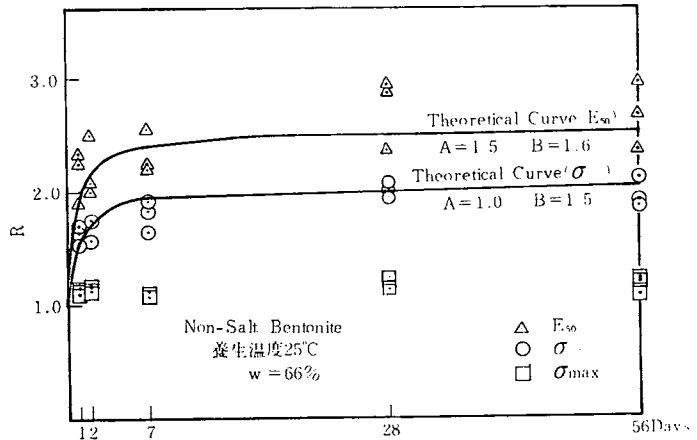
種々の物理化学的条件下で、ベンナイトでは時間の経過とともに、一軸最大圧縮強度 $\sigma_{max}$ 、1%ひずみにおける強度 $\sigma_{1\%}$ 、弾性係数 $E_{50}$ が増加する。種々の条件下における $\sigma_{max}$ 、 $\sigma_{1\%}$ 、 $E_{50}$ の時間的な増加量を第5図a, b, cに示す。これらの図より、最も増加の著しいのは弾性係数 $E_{50}$ で、練り直し直後の200~300%の増加があり、また最大強度 $\sigma_{max}$ 自体の増加量は10~30%程度であった。



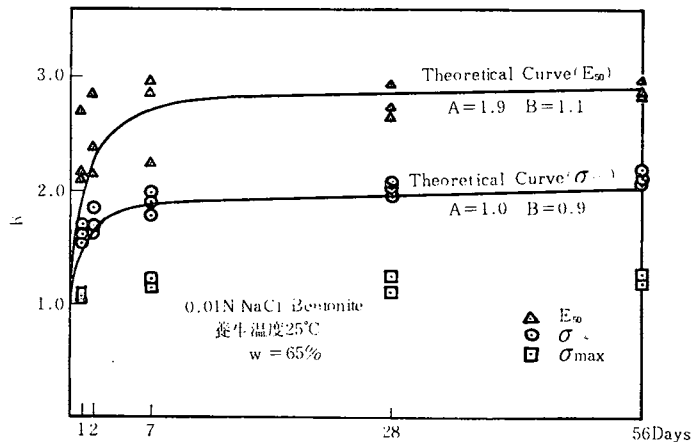
第5図—(a) 塩濃度の違いによる回復挙動の変化図 (Bentonite)

$\sigma_{max}$  の増加挙動は式(5)の時間一回復比の関係よりずれる。一方、 $\sigma_{1\%}$  は28日強度までは理論曲線で近似出来ることが認められる。

さて弾性係数の増加は、明らかに系全体に張りめぐらされた粒子ネットの構造の発達を示しているものと考えられよう。しかし  $\sigma_{max}$  に大きな増加が認められなかったことは、 $\sigma_{max}$  に至るひずみが大きくなったために、せん断面にかんりの攪乱が生じ、練り返しと同じ効果になったものと考えられる。総じて、1%ひずみ速度は、練り返し後の2、3日までに急速に増加するし、以後増加率は低下し、7日目以降に至って停滞する。しかし一定値に収束せず、緩慢な増加が見られ、養生2か月目の強度は、理論曲線より若干ずれる。この緩慢な強度増加が、どこまで続くか、また、その様相はどのようなものであるかは定量的に表現はできないが、そのメカニズムは次のように考えられる。すなわち、粒子表面には特異吸着された、厚さにして10~30Åの固着



第5図-(b)



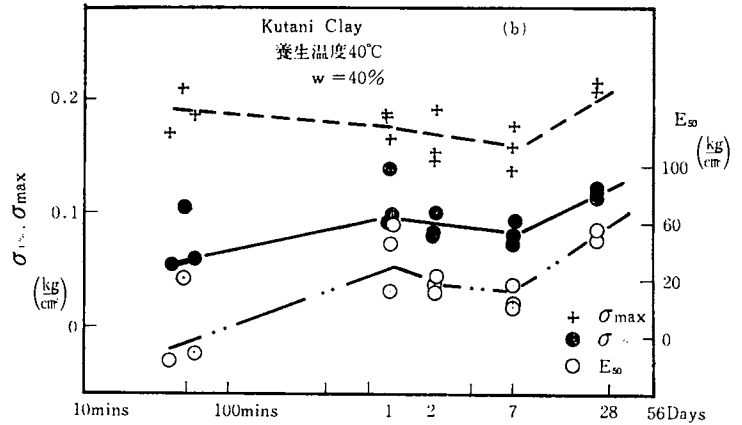
第5図-(c)

水層が存在する。これは水分子-粘土間の Van-der-Waals 力や水素結合、あるいは、土表面に直接吸着された Stern 層カチオンの水和等の影響で、以下の水層とは極端に異なる性状を示し、その吸着エネルギーは  $pF=7$  として、4000cal/mol となり、化学吸着に近い物理吸着状態を示している。この固着層が非水系分散液中のコロイド粒子の安定で論じられる立体障害効果を持ち、凝結、あるいは凝集した粘土粒子間のそれ以上の接近を阻害しているのであろう。しかしこの固着水層も、凝結力の作用する粘土粒子端部により、粘性的な変形をし、凝結点から次第に排除されていくと考えるのは妥当であろう。その結果、粒子間は接近し、一層、凝結点での結合力を増加させる。これが、粒子凝結完了以降に発生する強度で、凝結点数の増加のみが強度の発現をもたらすとした理論曲線とずれる理由の一つと考えられる。そこで地質学的オーダーの時間で判断すれば、低含水比での粒子構造による強度の影響はかなり大きなものとなる。そこで、実際上の問題となる数週間程度の強度の回復状態から、さらに長期のチクソトロピー現象までを扱う場合は、二つの粘土粒子表面上の固着水層の特性を明らかにする必要がある。コロイド化学の分野においても、特異吸着現象すら明確でない現状である。

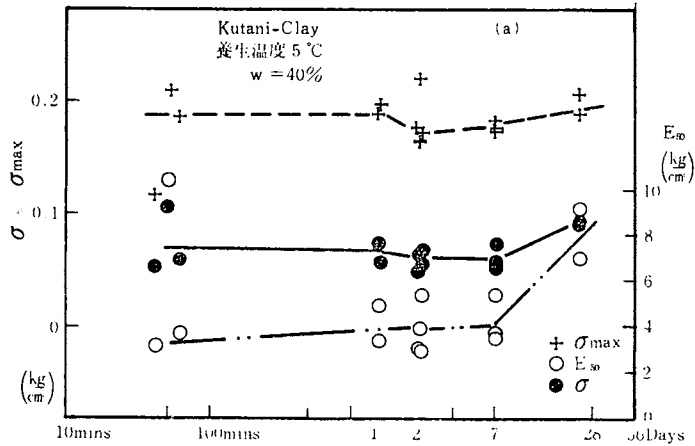
さて、個々の回復速度因子の影響を調べると、第6図 a, b に示すように、養生温度が高い程回復強度は大となる。ベントナイトおよび九谷粘土はともに、養生温度以外は一定の条件(分散媒は

蒸留水であり、含水比は等しい)であるため、回復強度が大きいことは、回復速度が速いといえる。また、含水比が増加すれば活性化エネルギーが増大し、リンク構造の形成が遅れ、強度の発現は遅れる。これは第7図に示すように高含水比のベントナイトの強度の増加が、養生2日目~7日目の間に依然として大きく表われる一方、低含水比のベントナイトは、この間の強度増加量がそれ程大きくはなく、以後の増加の様相も緩慢であった結果からも明らかである。したがって、養生温度と含水比の変化による回復速度の変化の方向は、理論の妥当性を示している。しかし間げき水塩濃度やカチオン価数を変えての実験では、回復速度に大きな差異は見られなかった。しかしベントナイトの場合と異なり、九谷粘土は実験値のバラツキが幅広い

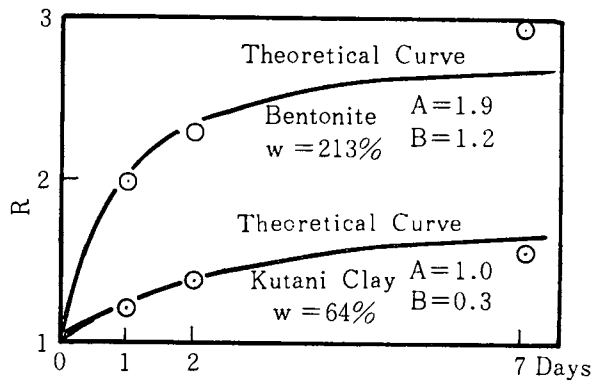
ため、この様な強度低下の傾向が九谷粘土の性質であると断定することは出来ない。例えば 40°C養生の九谷粘土は、弾性係数  $E_{50}$  の増加は大きいし、強度の低下は、最大圧縮強度  $\sigma_{max}$  のみに見られるだけである。もし逆クントロピー性が九谷粘土に存するものならば、そのメカニズムはは次のように推察される。すなわち、ある種の粒状体(例えば石英粉)はダイラタンシーにより逆クントロピー現象を呈する。これは外界との自由な水の出入りを遮断された粉体-水系が攪乱されると、ダイラタ



第6図—(a)



第6図—(b) 養生温度の違いによる回復挙動の変化図 (Kutani Clay)



第7図 高含水比粘土の強度回復曲線

現象を呈する。これは外界との自由な水の出入りを遮断された粉体-水系が攪乱されると、ダイラタ



ーンシー効果によい負水圧を発生させ、結果として系の強度を増加させる。これはセリサイト粘土で著しく現われた。そうして、このような現象は砂のように全く粘着性のない材料では問題の対象とならず、若干の粘着性を持った粗粒材料に見られるものであろう。シルティな粘土であるセリサイトが、まさにその例である。X線回折時に九谷粘土の組成に石英が見い出されているため、このような現象が生ずる可能性は存在している由である。さて攪乱により一旦サクシオンを増大させられた粒子-水系は、その粒子の再配列により徐々に有効応力を減少させ、元の安定した粒子配列構造に復すると考えることが出来る。すなわち静置は強度の低下を招くのである。一方、粗粒子の間に、コロイダルな粒子が存在しているならば、同時にこのコロイド粒子によるリンク構造が形成されるのである。九谷粘土の場合、粗粒子による逆チクソトロピー過程が卓越して来るであろう。以上が九谷粘土の回復挙動に対する推測を混えたメカニズムの考察である。

さて先に塩濃度、吸着カチオン価数を変化させて各々の強度回復速度には大きな変化が見られなかったと述べたが、これは1N-NaCl Bentonite, 0.1N-AlCl<sub>3</sub>-Bentonite, 0.1N-CaCl<sub>2</sub>-Bentoniteは急速凝集の形を取っているため、強度回復時間内に変化は見られなかったとしても当然のことといえよう。しかし0.1N-NaCl-Bentonite, Non-Salt Bentoniteは、各々に異なったエネルギー分布曲線を持っているにもかかわらず、これらの中で回復速度にほとんど変化が現われていないのは、このような活性化エネルギーの大小はあまりリンク構造の形成速度に影響を与えないことを示している。すなわちface to faceの接近によるエネルギー障害は、face to edge接近に対する阻止効果を余り持たないと考えられる。

## 6 結 論

これまで述べて来た、考案及び実験結果を箇条書きにまとめると、大体次のようになる。

- 1) ある粘土がチクソトロピックであるか否かは、その粘土固有の性質で決まるのではなく、間隙水や気温も含めた粘土-水系の物理化学的な条件によって決まり、そのメカニズムは従来発表されているような単純なものではない。
- 2) 一般的な回復挙動より見て、乱された軟弱地盤の強度を測定する場合、少なくとも2~3日静置してから実験した方が、施工後の強度の目安を得るには適当であろう。
- 3) 著者らが導いた強度回復比-時間曲線は $\sigma_{1\%}$ の回復挙動によく一致する。
- 4) 低含水比状態での攪乱粘土の強度回復は、弾性係数の増大として著しく表われ、高含水比状態の場合は極限強度の増加が著しく表われた。
- 5) 回復速度は高温養生や低含水比の場合が速く、これは理論とも一致するものである。
- 6) リンク構造の形成速度にはface to face凝結に対する活性化エネルギーの大小は、さほど関係しない。

最後に、この研究を進めるに当たり、実験、資料整理に協力された旧金沢大学工学部学生（現西松建設KK）深見新一君、金沢大学大学院学生二木幹夫君に対し、感謝の意を表すものである。

## 参 考 文 献

- 1) 西田義親：杭に作用する間げき水圧の一計算法，土木学会文集論 No. 98, pp.10~14 (昭和38年)
- 2) F. L. Usher(1929) : A, Mechanism of Gelatinisation, Proc. Roy Sac. of London, A125
- 3) J. K. Mitchell(1960) : Fundamental Aspects of Thixotropy in Soil, Proc, A, S, C, E June
- 4) 後藤廉平他共訳：コロイド化学(M, J, Vold and R. D. Vold), 共立出版
- 5) 最上武雄編：土質力学, p.14, 20, 技報堂
- 6) 北原文雄他編：界面電気現象, p.134 共立出版

(昭和48年5月19日受理)