マグネシウム塩を含有する石灰・セメント処理土の強度発現および海水環境下での劣化速度

原 弘行¹・末次 大輔²・松田 博³・亀井 健史⁴

¹正会員 宮崎大学助教 工学部社会環境システム工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1)

E-mail: hara-h@cc.miyazaki-u.ac.jp

²正会員 佐賀大学准教授 低平地沿岸海域研究センター (〒840-8502 佐賀市本庄町1番地)

E-mail: suetsugu@ilt.saga-u.ac.jp

³正会員 山口大学教授 大学院理工学研究科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1)

E-mail: hmatsuda@yamaguchi-u.ac.jp

⁴正会員 宮崎大学教授 工学部社会環境システム工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1)

E-mail: kamei@civil.miyazaki-u.ac.jp

石灰やセメントを混合した地盤の強度発現には種々の要因が関係しており、とくに粘土鉱物の種類や間隙水の性質によっては著しく強度発現が阻害される場合がある。本研究では、マグネシウム塩を含む粘性土試料を母材とした石灰・セメント処理土の強度特性を調べるため、マグネシウム塩の濃度を変化させた処理土に対して一軸圧縮試験を実施した。つぎに、同様の処理土に対して海水環境を想定した劣化促進実験を行い、力学的劣化の進行に及ぼすマグネシウム塩の影響を考察した。その結果、処理土内のマグネシウム塩は強度発現を阻害するとともに、劣化の進行を促進させることを示した。また、固化処理土に含まれる酸化カルシウム量とそのマグネシウム塩との比率に着目し、固化材の種類に依存しない劣化速度の評価指標を提案した。

Key Words : quick lime, blast-furnace slag cement type B, magnesium salts, solidification inhibition, deterioration rate

1. はじめに

石灰やセメントを土に混合する固化処理工法は、対象地盤の性質によっては強度発現が阻害されることがよく知られている。現在までに固化処理土の強度発現を阻害する要因として、フミン酸やフルボ酸に代表される腐植酸^(例えば1)や火山灰質粘性土に多く含まれる粘土鉱物のアロフェン^(例えば2)の影響等が報告されている。

一方、近年酸化マグネシウム (MgO) を主原料とした地盤改良用固化材 (以下、Mg系固化材) の開発が進められている。Mg系固化材はセメント等に比べて低pH域で強度改善を図ることができ³⁾、かつ大きな重金属の不溶化効果を発揮する⁴⁾特徴を持っている。しかしながら、沖積粘土のような軟弱地盤を対象としたとき、従来のセメント系固化材と比較して改良効果が低い場合も報告されており⁵⁾、Mg系固化材と石灰・セメント系固化材を併用する技術開発も検討されているが、このとき強度発現が著しく抑制される場合が指摘されている⁶⁾。石

灰・セメント処理土は海水に含まれるMg塩の浸透によってカルシウム成分の溶出が促進され、力学的劣化に至ることがこれまでに明らかにされており⁶⁾、上記の腐植酸やアロフェンと同様にMg成分についても石灰・セメント処理工法による改良効果を阻害する可能性が示唆されている。以上のような既往の報告例より、海成粘土のように間隙水にMg塩が含まれる地盤を石灰やセメントで固化処理する場合には、処理土の強度発現の阻害や、それに起因して海水環境下での劣化の進行を促進させることが推定される。

本研究では、Mg塩の濃度を変化させた粘性土を母材とする石灰・セメント処理土に対して一軸圧縮試験および海水環境下での劣化速度を調べる浸漬実験を行い、Mg塩を含む固化処理土の強度発現ならびに海水環境下での劣化速度について検討した。

表-1 試料土の物性

土粒子の密度	(g/cm ³)	2.60
液性限界	(%)	98.0
塑性限界	(%)	34.2
粒度組成	(%)	
礫		0.0
砂		3.0
シルト		34.0
粘土		63.0

表-2 固化材の CaO 含有率

固化材	CaO 含有率 C_{CaO} (%)
高炉セメント B 種 (BB)	54.49
生石灰 (QL)	96.89

2. 供試体の作製方法

(1) 供試体作製に用いた材料

試料土には、北九州粘土を用いた。試料土の物性を表-1に示す。固化材には生石灰(QL)と高炉セメントB種(BB)を用いた。

海水には、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) と塩化マグネシウム ($MgCl_2$) の2種のマグネシウム (Mg) 塩が含まれている⁷⁾。式(1), (2)に示すように、どちらも同じ比率で処理土中の水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) と反応し、かつ同様な反応が生じる⁸⁾。

本研究では、 $MgSO_4$ を選択し、硫酸マグネシウム7水和物 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) の試薬 (以下 $MgSO_4$ 試薬) を使用して試料土のMg塩の濃度を調整した。

(2) 試料土のマグネシウム塩の濃度調整

QL, BBの両固化材に含まれる酸化カルシウム (CaO) は土中の水と反応し、式(3)に示す消化反応によって水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) が生成される⁹⁾。

さらに、 $Ca(OH)_2$ は $MgSO_4$ と式(1)で示した化学反応を起こし、水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) と硫酸カルシウム2水和物 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) が生成される。したがって、土中のCaOと $MgSO_4$ は1対1の比率で反応する。

ここで、表-2に示す本研究で用いた固化材 (QL, BB) のCaO含有率と次節で述べる固化材添加量によって、式(4)から単位体積当たりのCaOの物質質量 N_{CaO} を算出する。

$$N_{CaO} = \frac{\alpha \cdot C_{CaO} / 100}{M_{CaO}} \times 1000 \quad (4)$$

ここに、 N_{CaO} は単位体積当たりのCaOの物質質量(mol/m³)、 α は固化材添加量 (kg/m³)、 C_{CaO} は固化材のCaO含有率 (%)、 M_{CaO} はCaOのモル質量 (56.08 g/mol) を表す。

同様に、試料土に添加する $MgSO_4$ の単位体積当たりの物質質量 N_{MgSO_4} は次式より求められる。

$$N_{MgSO_4} = \frac{\beta}{M_{MgSO_4}} \times 1000 \quad (5)$$

ここに、 N_{MgSO_4} は単位体積当たりの $MgSO_4$ の物質質量 (mol/m³)、 β は $MgSO_4$ 添加量 (kg/m³)、 M_{MgSO_4} は $MgSO_4$ のモル質量 (120.38 g/mol) を表す。試料土のMg塩の濃度は上記 N_{CaO} , N_{MgSO_4} の比、すなわち試料土に添加するCaOに対する $MgSO_4$ のモル比を M/C と定義し、これが目標の数値となるように式(5)中の β を求め、 $MgSO_4$ 試薬の添加量を決定した。

(3) 供試体作製手順

試料土は固化材と均一に混合するために含水比を液性限界の1.5倍に調整して使用した。固化材の添加量は、QLの場合50kg/m³、BBの場合70kg/m³とした。 M/C は0, 5, 10, 20, 50%となるようにした。

含水比調整後の試料土に対して $MgSO_4$ 試薬を加えて混合した後、固化材を添加して電動ミキサーで10分間攪拌混合した。混合試料を直径50mm、高さ100mmのプラスチックモールドに空気が入らないようにタッピングしながら充填した。このとき、養生期間中の酸化を防ぐために余盛してフィルムを被せて温度20°C、湿度80%に調整した恒温恒湿器内で養生を行った。3章で述べる一軸圧縮試験には7日間および28日間養生した供試体を用いた。また、4章の劣化促進実験には28日間養生した供試体のみを用いた。供試体の作製条件を表-3にまとめて示す。

3. マグネシウム塩を含有する固化処理土の一軸圧縮強さ

(1) 実験方法

7, 28日間養生した各 M/C の供試体に対して一軸圧縮試験を実施した。試験はJISA 1216「土の一軸圧縮試験方法」に準拠して行った。

(2) 実験結果

生石灰 (QL), 高炉セメントB種 (BB) で固化処理した供試体の一軸圧縮強さと M/C の関係を図-1に示す。両処理土とも同じ M/C の場合では、7日養生供試体よりも

表-3 供試体の作製条件

試料土の含水比 w	(%)	147.0 (=1.5 w_L)
固化材添加量	QL	50
α	BB	70
供試体寸法	(mm)	$\phi=50, H=100$
CaO と $MgSO_4$ のモル比	(%)	0, 5, 10, 20, 50
MC		
養生期間 t_c	(days)	7, 28

(a) 生石灰 (QL)

(b) 高炉セメントB種 (BB)

図-1 M/C が一軸圧縮強さに及ぼす影響

28日養生供試体の方が一軸圧縮強さが大きく、材齢とともにその強度が増加している。固化材にQLを用いた場合、養生期間にかかわらず、 $M/C=10\%$ まで若干の強度増加が確認できるが、その後は M/C の増加に伴って強度低下している。一方、固化材にBBを用いた場合、 M/C が増加すると大きく強度低下しており、QL処理土のときに認められた強度増加は確認できなかった。

得られた一軸圧縮強さを各実験ケースにおける $M/C=0\%$ のときの一軸圧縮強さ $q_{u, MC=0\%}$ で除した値を正規化一軸圧縮強さと定義する。その正規化一軸圧縮強さと M/C の関係を図-2に示す。それぞれの固化材の正規化一軸圧縮強さは養生期間による差異は認められず、同程度の値を示している。QL処理土において M/C が10%以下の範囲で確認された強度増加率は $M/C=0\%$ のときの0~10%

図-2 正規化一軸圧縮強さと M/C の関係

程度であり、それ以上の範囲では強度低下している。例えば $M/C=50\%$ のときでは $M/C=0\%$ のときの50%、もしくはそれ以下の一軸圧縮強さとなっている。一方BB処理土では、 M/C が増加すると著しく強度が低下していき、 $M/C=50\%$ に至ると $M/C=0\%$ のときの5%以下の強度を示した。このことから、固化材とその添加量によって傾向と程度は異なるものの固化処理土中のMg塩濃度が増加すると一軸圧縮強さが減少することが明らかとなった。これは、式(2)で示したように、 $MgSO_4$ との反応によって $Ca(OH)_2$ が失われたことに起因して、pHの低下が生じ、セメントの水和反応やポゾラン反応が抑制されたためと考えられる。固化材にQLを用いた場合、 M/C が10%以下の範囲で強度増加したことやBB処理土と比較して M/C の増加に対する強度低下が著しくないことの原因については、表-2に示したように、QLはBBよりもCaO含有率が高く、CaO量や $MgSO_4$ との比率次第では式(2)の反応で生成された水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) や硫酸カルシウム2水和物 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) がセメンテーション効果を発揮した可能性などが考えられるが、その詳細については明らかではない。

4. 海水環境下におけるマグネシウム塩を含有する固化処理土の劣化速度

(1) 実験方法

a) 海水環境を想定した劣化促進実験

固化処理土の劣化現象を引き起こす海水中の主な成分は $MgCl_2$ と $MgSO_4$ であり、式(1), (2)に示した化学反応を起こす。本実験では、短期間で劣化速度を評価することを目的に、海水の代用としてMg塩濃度を高く調整した水溶液（以下、単に水溶液）を使用した。そのため、水溶液の濃度調整には、溶解度が高い塩化マグネシウムを選択した。水溶液は、塩化マグネシウム6水和物 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) の試薬をイオン交換水に溶解させ、有明海の海水の Mg^{2+} 濃度 (0.938g/L) の25倍の23.5g/Lとなるように

図-3 貫入試験機

図-4 実験に用いたコーン

した。著者らは既往の研究において、海水浸漬したセメント処理土の劣化の進行速度は接触する海水中の Mg^{2+} 濃度の平方根に比例することを明らかにしている¹⁰⁾。そのため、本実験で用いた水溶液は有明海の海水の5倍程度の劣化促進効果を持つと考えられる。

28日間養生した各 M/C のQL, BB処理土供試体を以下の手順で水溶液に浸漬させた。まず、各実験ケースで供試体を5本ずつ用意し、劣化の進行を一次元方向に制限するため、供試体の側面と下面をパラフィルムで覆った後にゴムスリーブを被せ、上面のみを開放した状態とした。そして、水溶液を投入したポリエチレン製の容器内に静置した。このとき、水溶液の量は供試体1本に対して1Lとした。浸漬期間は0, 4, 9, 16, 25, 36日に設定し、水溶液の交換を1週間に1度実施した。また、浸漬期間中は水温が $20 \pm 1^\circ C$ を保つように空調を調節した。

b) コーン貫入試験

水溶液に浸漬した供試体は開放面である上部から下方に向かって劣化が進行する。そこで、供試体の劣化した範囲を調べるために、小型のコーンを用いた貫入試験を実施した。試験は以下のようにして行った。所定の期間浸漬した供試体を取り出し、取り付けいていたゴムスリーブとパラフィルムを供試体が乱れないように外した。その後、マイターボックスを取り付け、ステンレス製のバンドで固定して直径6.0mm、先端角度 60° の小型のコーンを3 mm/minの速度で供試体の上面（水溶液との接触面）から50～70mm程度貫入した。このとき、貫入抵抗と深度をロードセルと変位計で毎秒測定した。使用した貫入試験機および用いたコーンの模式図を図-3, 4に示す。

(a) 生石灰 (QL)

(b) 高炉セメントB種 (BB)

図-5 貫入抵抗の深度分布 ($M/C=0, 20, 50\%$)

(2) 実験結果

a) 貫入抵抗の深度分布

コーン貫入試験結果の一例として $M/C=0, 20, 50\%$ のQL, BB処理土の貫入抵抗の深度分布を図-5に示す。固化材の種類や M/C によらず、浸漬前（浸漬0日）の供試体は深度約10mmまで貫入抵抗値が急激に増加し、それ以降ではほぼ一定値を示している。深部における貫入抵抗値は M/C が高いときほど小さくなっており、その傾向はとくに固化材にBBを用いた場合に顕著である。このことは、先述したようにBB処理土は M/C の増加にともなって大きく強度低下したことに符合する。所定の期間水溶液に浸漬させた供試体は、貫入の初期段階で浸漬前に比べてかなり小さな貫入抵抗を示す範囲が認められ、その範囲は浸漬期間とともに拡大している。また、それ以降では浸漬期間によらずほぼ同様の变化傾向を示し、最終的に示す抵抗値は浸漬前と同程度の値に収束している。

b) 固化処理土中のマグネシウム塩が劣化速度に及ぼす影響

著者らの提案する方法¹¹⁾に基づいて、水溶液に浸漬した供試体において力学的に劣化した範囲を劣化深度として定量した。劣化深度の経時変化を図-6に示す。QL処理土、BB処理土ともに劣化深度は浸漬期間が経過する

(a) 生石灰 (QL)

(b) 高炉セメントB種 (BB)

図-6 劣化深度の経時変化

と深くなっている。同一浸漬期間で比較すると M/C が大きい場合ほど劣化深度が深いことも確認できる。 M/C が0%と50%のときの浸漬36日供試体の劣化深度 d_{36} を比較するとQLの場合は31.82, 53.55mm, BBの場合は38.51, 58.79mmを示しており、両処理土ともに M/C が50%の場合、0%に比べて劣化深度が1.5倍以上深くなっている。

著者らは、固化材に普通ポルトランドセメント (OPC) を用いた場合、劣化深度は海水との接触期間の平方根に比例して拡大することを報告している¹⁰⁾。図中の破線は、本実験における劣化深度を式(6)で近似したものである。

$$d_n = A\sqrt{t} \quad (6)$$

ここに、 d_n は劣化深度 (mm)、 A は劣化速度係数 (mm/ $\sqrt{\text{days}}$)、 t は浸漬期間 (days) を表す。

近似直線と実験値の乖離は小さく、決定係数 R^2 も1に近い値を示しており、非常によく近似できている。このことから、固化材にQL, BBを用いた場合もOPCと同様に浸漬期間の平方根に比例して力学的劣化領域が拡大することが明らかとなった。

先の実験結果から抽出した劣化速度係数 A と M/C の関係を図-7に示す。QL, BB処理土の両者とも M/C が増加すると A の値も大きくなり、劣化速度が速くなることが認められた。同じ M/C のときでは、 A の値はBB処理土の方がQL処理土よりも大きくなっている。また、先述した一軸圧縮試験の結果では、QL処理土は M/C が10%以下で

 図-7 劣化速度係数と M/C の関係

図-8 劣化速度係数と実質CaO添加率の関係

僅かに強度増加が確認されたが、その範囲においても A の値は M/C とともに高くなる傾向が認められる。したがって、Mg塩によって強度増加が生じる場合においても劣化速度は速くなるものと考えられる。

c) マグネシウム塩を含む固化処理土の劣化速度の評価指標

つぎに、試料土に添加したCaOと MgSO_4 に着目して固化材の種類を問わず、劣化速度を評価できる簡易なパラメータの導出を試みた。式(1), (3)に示したように、土中の MgSO_4 は固化材に含まれるCaOを固化にほとんど寄与しない形態へと変化させる。すなわち、固化処理土の力学的劣化の進行速度は添加した固化材に含まれるCaO量とそれを固化に寄与しない物質へと変化させるMg塩との比率によって定まるものと考え、試料土の乾燥質量に対する MgSO_4 と反応せずに残存したCaO量を実質CaO添加率 R^*_{CaO} と定義した。 R^*_{CaO} は式(7)によって求められる。

$$R^*_{\text{CaO}} = \frac{\alpha \cdot C_{\text{CaO}}(1 - M/C)}{\rho_t / (1 + w/100)} \quad (7)$$

ここに、 R^*_{CaO} は実質CaO添加率 (%), α は固化材添加量 (kg/m^3), C_{CaO} は固化材のCaO含有率 (%), M/C は試料土に添加したCaOに対する MgSO_4 のモル比, ρ_t は試料土の湿潤密度 (kg/m^3), w は試料土の含水比 (%) を表す。

劣化速度係数 A と実質CaO添加率 R^*_{CaO} の関係を図-8に示す。固化材によらず、 R^*_{CaO} が増加すると A の値は一樣

に減少する傾向が確認できる。これは、海水環境下における固化処理土の劣化速度は処理土中に残存したCaO量の影響が支配的であり、固化材の違いによる水和生成物の差異やそれに起因した構造の変化の影響は小さいことを示すものである。なお、本実験では、一般的な海水よりもMg濃度を著しく高く設定している。そのため、Mg濃度などの浸漬条件、さらには母材となる試料の土質が異なる場合では、Aの値も同様に異なることに留意する必要がある。

5. 結論

生石灰と高炉セメントB種を固化材としたマグネシウム塩を含む固化処理土の強度発現および海水環境下での劣化速度に関する基礎的な検討を行った。本研究より得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) 固化処理土に含まれるマグネシウム塩濃度の増加に伴って一軸圧縮強さは減少する。また、固化材に生石灰を用いた場合、若干強度が増加するケースも確認された。
- (2) 生石灰、高炉セメントB種を固化材として用いた処理土の劣化深度は水溶液との接触期間の平方根に比例して拡大する。
- (3) 土中のマグネシウム塩濃度が高いときほど、海水環境下における石灰・セメント処理土の劣化速度が速くなる。また、劣化速度は固化材の種類にかかわらず、本研究で提案した実質CaO添加率 R^*_{CaO} によって評価できる。

謝辞：本研究において、山口大学卒業生の星山尚登氏に多大な協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Zhu, W., Chiu, C. F., Zhang, C.-L. and Zeng, D.-L.: Effect of humic acid on the behavior of solidified dredged material, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 46, No. 9, pp. 1093-1099, 2009.
- 2) (社)セメント協会 セメント系固化材技術専門委員会：火山灰質粘性土のセメント改良体における強度発現に関する検討《アロフェンの影響について》、セメント・コンクリート, No.780, pp.3-8, 2012.
- 3) 西形達明, 山田哲司, 西田一彦, 松田豊：酸化マグネシウムの地盤改良への適用について, 土と基礎, Vol.54, No.7, pp.19-21, 2006.
- 4) 大山将, 奥村正孝, 保賀康史, 西村良平：酸化マグネシウム系材料による固化・不溶化技術, 地盤工学会誌, Vol.57, No.7, pp.20-23, 2009.
- 5) 田口岳志, 日野剛徳, 西野伸幸, 三浦有規子, 柴錦春：2段階処理施工パターンにおけるハイブリット式安定処理土の強度・間隙構造・溶出特性, 第44回地盤工学研究発表会, pp.619-620, 2009.
- 6) 原弘行, 末次大輔, 林重徳, 松田博：海水に曝露したセメント処理土の劣化機構に関する基礎的研究, 土木学会論文集C(地圏工学), Vol.69, No.4, pp.469-479, 2013.
- 7) 吉田彰：海水マグネシア, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol. 9, No. 300, pp. 294-303, 2002.
- 8) Buenfeld, N. R. and Newman, J. B.: The permeability of concrete in a marine environment, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 36, No. 127, pp. 67-80, 1984.
- 9) 日本石灰協会：石灰安定処理工法, pp.1-23, 2006.
- 10) 原弘行, 末次大輔, 林重徳, 松田博：海水環境下におけるセメント処理した有明粘土の劣化の進行に関する検討, 材料, Vol.63, No.1, pp.49-54, 2014.
- 11) 原弘行, 末次大輔, 松田博：海水曝露によって劣化した石灰処理土の間隙径分布と圧密特性, 土木学会論文集C(地圏工学), Vol.71, No.3, pp.177-190, 2015.

(2016. 4. 7 受付)

MECHANICAL PROPERTY AND DETERIORATION RATE UNDER SEAWATER OF LIME AND CEMENT STABILIZED CLAY CONTAINING MAGNESIUM SALTS

Hiroyuki HARA, Daisuke SUETSUGU, Hiroshi MATSUDA and Takeshi KAMEI

Solidification of clayey soil by adding quick lime or cement materials may be inhibited due to the soil properties such as types of clay minerals, water quality of porewater. In this study, in order to investigate the mechanical property of lime and cement stabilized clay containing magnesium salts, unconfined compression test was conducted. Subsequently, accelerated deterioration test which was simulated seawater environment was performed to investigate the effect of concentration of magnesium salts on deterioration behavior of stabilized clay. As a result, it is verified that magnesium salts have functions to decrease the strength and accelerate the progression of deterioration of stabilized clay. Additionally, a new parameter that can evaluate the deterioration rate of stabilized soil containing magnesium salts regardless of stabilizer types was proposed.