海水曝露した石灰処理土の表面に 生成される白色析出物とその劣化抑制効果

原 弘行¹・末次 大輔²・松田 博³・亀井 健史⁴

¹正会員 山口大学講師 大学院創成科学研究科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1)

E-mail: hara-h@yamaguchi-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 佐賀県佐賀市本庄町1番地)

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

³正会員 山口大学教授 大学院創成科学研究科 (〒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 宮崎県宮崎市学園木花台西1-1)

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

固化処理土は海水に曝露するとその表面において、白色の析出物が生じる場合がある。本研究では、粘性土試料を母材とした石灰処理土に対して、海水を模擬したマグネシウム水溶液への浸漬実験を実施し、処理土表面に生成される析出物について観察・分析を行うとともに析出物生成の有無による石灰処理土のカルシウム溶出挙動および力学的劣化状況の差異を検討した。その結果、比較的石灰添加量が多いケースで処理土表面に析出物の生成が確認された。この析出物は球体状の水酸化マグネシウムと推定され、その緻密な構造によって処理土からのカルシウムの溶出、ひいては力学的劣化の進行を抑制する効果を持つことを示した。

Key Words : quick lime, seawater, magnesium salts, calcium leaching, deterioration suppression

1. はじめに

セメントや石灰を添加・混合する固化処理工法は軟弱地盤対策などに広く活用されているが、最近では特定の環境でその性質が劣化することが指摘され始めている。すでに、海水の影響と考えられる石灰処理土層の劣化が沿岸域の現場で生じた事例も報告されており¹⁾、社会資本の維持管理が推進される現代社会において、今後きわめて重要な課題となっていく可能性がある。そのため、この現象に関する調査や実験成果の蓄積が望まれている。

現在までに、海水の影響による固化処理土の劣化に関する研究成果がいくつか報告されている。寺師ら²⁾は、海水中や地中で約2年間養生した石灰処理土の化学的性質や力学的に劣化した範囲を経時的に調べた結果について報告している。その中で彼らは、処理土表層ではカルシウム (Ca) 濃度が低下して力学的に劣化することを明らかにし、海水中で養生した場合、地中で養生に比べて劣化速度が速いことを示した。土田³⁾は、海水に浸漬させた軽量混合処理土は、その表面においてpHの低

下が生じ、一軸圧縮強さが低下することを報告している。また、新舎・堤⁴⁾は、破碎して細礫の範囲に粒度調整した添加量100~400kg/m³のセメント処理土を人工海水に浸漬させ、圧密排水三軸圧縮試験 (CD試験) を実施した。その結果、いずれのセメント添加量の場合も、海水に曝露すると内部摩擦角が減少することを明らかにしている。

著者らの研究グループでも海水環境下における固化処理土の劣化現象に関する研究を行ってきており、以下のような研究成果を報告している。海水環境下における固化処理土の劣化の主要因は海水中の塩化マグネシウム (MgCl₂) や硫酸マグネシウム (MgSO₄) であり、これらが処理土中の水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) と以下の化学反応を起こす。

この反応によって、Ca(OH)₂が溶解度の高い塩化カルシウム (CaCl₂) や硫酸カルシウム (CaSO₄ · 2H₂O) に形態を変える。それと同時に不溶解性の水酸化マグネシウム

表-1 試料土の物性

土粒子の密度	(g/cm ³)	2.62
液性限界	(%)	140.7
塑性限界	(%)	45.3
粒度組成	(%)	
礫		0.0
砂		1.5
シルト		27.1
粘土		71.4

(Mg(OH)₂) が生成されるため処理土のpHが著しく低下し、Caの溶解度が上昇する。そのため、さらにCaCl₂やCaSO₄が溶解しやすくなり、系外へのCaの溶出が促進されて力学的に劣化することを明らかにした⁹⁾。また、海水の影響で劣化した固化処理土は健全な場合に比べて圧縮性が著しく大きくなること示し、その原因は単に処理土のセメンテーション効果の解消によるものだけでなく、骨格変化が生じやすい間隙構造へ遷移することにも影響することを明らかにした⁹⁾。さらに、海水の濃度やセメント添加量が劣化速度に及ぼす影響について検討し、簡易な劣化の進行予測式を提案した⁷⁾。

以上のような海水環境下における固化処理土の劣化に関する研究事例が蓄積される一方で、海水と固化処理土の反応として興味深い現象が報告されている。斎藤ら⁸⁾と小西ら⁹⁾は種々の土質試料を母材としたセメント処理土を海水もしくは蒸留水に4年間にわたって浸漬させ、その耐久性を調べる室内試験を実施した。このとき、海水に浸漬させると条件の違いによっては海水とセメント処理土の界面に白い析出物が生成されることを示した。この点について彼らは、十分に析出物が形成された場合、pHの低下がほとんどないことや処理土内のCa濃度の低下領域が浅く、供試体表面に生じた析出物が海水による劣化の進行を抑制すると指摘している。したがって、今後精度の高い劣化の進行予測手法を検討するためには、劣化速度を大きく左右し得る析出物の影響を考慮する必要があると考えられる。また、これを利用して劣化の進行を抑制する技術開発への展開も期待される。しかしながら、この析出物に関して電子顕微鏡などを用いた詳細な観察事例や析出物によるCa溶出やMg浸透の抑制効果について経時的に調べた研究報告は見当たらない。

以上のような背景から、本研究では、粘性土を母材とした石灰処理土に対して浸漬実験を実施し、処理土表面に生じる析出物について経時的な生成状況の観察や電子顕微鏡による詳細観察および析出物の元素分析を行うとともに、析出物生成の有無による処理土からのCa溶出挙動および力学的劣化状況の差異を調べることで、その析出物が有する劣化抑制効果を実験的に検討した。

図-1 一般的な海水の塩類組成
(吉田¹⁰⁾からデータ引用)

2. 実験概要

(1) 供試体の作製方法

試料土は、佐賀県小城市を流れる感潮河川の河口付近の河床浚渫土(有明粘土)を用いた。試料土の物性を表-1に示す。供試体を作製する際には、固化材を均一に混合するために、試料土の含水比を液性限界の1.5倍($w=211.1\%$)に調整して使用した。固化材には粉末状の生石灰(以下、石灰と表記)を用い、その添加量は35, 50, 70, 100kg/m³の4段階とした。含水比を調整した試料土に石灰を添加し、電動ミキサーで10分間攪拌混合した。混合後の試料を直径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、温度20℃、湿度80%に調節した恒温恒湿器内で28日間養生した。養生後、上部50mmを削り取って、高さを50mmに成形したものを供試体とした。

(2) 実験に用いた水溶液

先に述べたように、固化処理土の劣化現象を引き起こす主な海水成分はMgを含む塩であり⁹⁾、現象の単純化ならびに水質分析の精度向上を目的として、本実験では海水の代用としてMg塩を溶解した水溶液を使用した。図-1は一般的な海水の塩類組成¹⁰⁾を示したものである。海水には、塩化マグネシウム(MgCl₂)と硫酸マグネシウム(MgSO₄)の2種類のMgを含む塩が含まれており、その比率は7:3程度となっている。これを参考に、MgCl₂とMgSO₄の割合が7:3になるように、塩化マグネシウム6水和物(MgCl₂・6H₂O)と硫酸マグネシウム7水和物(MgSO₄・7H₂O)の混合試薬を作製する。これをイオン交換水に溶解し、有明海の海水のMg²⁺濃度である938mg/L⁹⁾となるように調整したものをMg水溶液とした。

供試体を浸漬させる水溶液には上記要領で準備したMg水溶液に加え、MgによるCa溶出促進効果を考察するための比較対象としてイオン交換水を用いた。

図-2 供試体浸漬時の模式図

表-2 供試体作製条件と実験条件

石灰添加量	(kg/m ³)	35, 50, 70, 100
試料土の含水比	(%)	211.1
養生時間	(days)	28
供試体寸法	(mm)	φ=50, H=50
溶液		Mg 水溶液 イオン交換水
Mg 水溶液の Mg ²⁺ 濃度	(mg/L)	938
溶液更新時間	(days)	0.25, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64

(3) 実験の方法と手順

作製した供試体と水溶液を使用して、次の要領で浸漬実験を実施する。まず、それぞれの水溶液 (Mg水溶液、イオン交換水) 1Lを円筒形のポリエチレン製容器 (直径123mm, 高さ169mm) に注ぎ、各石灰添加量の供試体1本を水溶液へ浸漬させる。このとき、供試体上部以外はパラフィルムで覆い、さらにその上からゴムスリーブを被せて供試体上面のみが水溶液と接触するようにした。なお、各実験ケースにつき供試体1本を使用した。供試体浸漬時の模式図を図-2に示す。所定の期間経過した後浸漬水を全量採水して、新たな水溶液に供試体を浸漬させる。また、採水と同時に供試体表面の様子をデジタルカメラで撮影した。溶液の更新は浸漬開始から0, 0.25, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64日目に行った。採取した浸漬水に対して水質分析を実施し、Ca²⁺, Mg²⁺濃度を測定した。なお、イオン交換水に浸漬させたケースでは、添加量35kg/m³と100kg/m³のみCa²⁺濃度の測定を実施した。供試体作製条件と実験条件を表-2にまとめて示す。

浸漬開始から64日間経過した後、供試体において力学的に劣化した範囲を調べることを目的として、小型のコーンを用いた貫入試験を実施した。貫入試験は以下の手順で実施した。まず、取り付け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、マイターボックスに取り付けてステンレス製のバンドで固定する。その後、直径6.0mm, 先端角度60°の小型のコーンを水溶液との接触面から供試体下端付近まで連続的に貫入する。このとき、貫入速度は3.0mm/minとし、貫入抵抗と深度をロードセルと変位計で毎秒計測した。なお、コーン貫入試験は水溶液に浸漬する直前の供試体に対しても実施している。使用したコーンおよび貫入試験機の模式図を

図-3 実験に用いたコーン

図-4 貫入試験機

図-3, 4に示す。貫入試験終了後、マイターボックスを取り付けたまま、供試体の下方から厚さ5mmの金属板を挿入して供試体を5mm毎に採取し、pHを測定した。pHの測定方法はJGS 0211 (土懸濁液のpH試験) に準拠した。

3. 実験結果と考察

(1) 白色析出物の生成状況と化学組成

各添加量の供試体における浸漬前および浸漬32日経過時点の供試体表面写真を写真-1に示す。イオン交換水に浸漬させた場合、水浸の影響で浸漬前よりも若干黒く見えるが、大きな変化は確認されなかった。Mg水溶液に浸漬した場合も添加量35, 50, 70kg/m³の供試体は浸漬前から色調の変化はほとんどみられないが、添加量100kg/m³の供試体はその表面に析出物が生成され、白く変色していることが確認できる。また、写真よりMg水溶液に浸漬させた添加量70kg/m³と100kg/m³の供試体のみクラックが発生していることがわかる。これは、式(1), (2)で示した化学反応に起因した現象であると考えられる。すなわち、水溶液中のMg塩と処理土内部のCa(OH)₂の反応によって生成されるMg(OH)₂は体積膨張を引き起こすことが知られており¹⁾、供試体内部にCa(OH)₂が多数存在している場合には、同様に多くのMg(OH)₂が生成されるため膨張量が大きくなる。その結果、比較的石灰添加量が多い供試体へのみクラックが発生したのと考えられる。

ここで、浸漬前から供試体表面が白く変色した面積の比率を白色化域S_wと定義して、次のような手順で求めた。

	石灰添加量 (kg/m ³)			
	35	50	70	100
浸漬前
イオン交換水
Mg水溶液

写真-1 浸漬前および浸漬32日後の供試体表面写真

まず、供試体表面写真において、中心付近の影になっていない範囲を対象に各ピクセルの持つRGBの平均値を用いて256階調でグレースケール化する。次に、閾値を設けて二値化する。石灰の添加量によって、浸漬前の状態で既に供試体表面の色調が若干異なっていたため、浸漬前の各供試体表面が95%以上黒とカウントされるように添加量毎に閾値を設定した。二値化後、それぞれのピクセル数をカウントし、式(3)によって白色化域 S_w (%)を算出した。浸漬前を基準として、白く変色した範囲を求めるため、分子・分母の第2項に補正項を設けている。

$$S_w = \frac{p_{w,n}/p_{a,n} - p_{w,0}/p_{a,0}}{1 - p_{w,0}/p_{a,0}} \times 100 \quad (3)$$

ここに、 $p_{w,n}$ は浸漬 n 日の対象範囲において白にカウントされたピクセル数、 $p_{w,0}$ は浸漬前の対象範囲において白にカウントされたピクセル数、 $p_{a,n}$ は浸漬 n 日の対象範囲全体のピクセル数、 $p_{a,0}$ は浸漬前の対象範囲全体のピクセル数を表す。

白色化域 S_w と浸漬時間の関係を図-5に示す。Mg水溶液に浸漬させた添加量100kg/m³以外のケースは、すべてゼロ付近の値を示している。それに対してMg水溶液に浸漬した添加量100kg/m³の供試体は高い値で推移している。浸漬に伴う供試体表面の水の反射を考慮していないことや一定の照明条件で写真撮影していないこと、クラックが発生したことによって値に変動がみられるが、明らかに他のケースと異なり、表面が白色化している傾向が確認できる。白色化は浸漬開始から0.25日までの短期間に生じていることがわかるが、本実験の撮影頻度では、析出物が徐々に供試体表面に形成されて行く状況は確認

図-5 白色化域の経時変化

できなかった。また、析出物の生成量については計測していないが、写真による観察からは、浸漬0.25日に析出物の形成が確認された以降は、浸漬64日目までその生成量が増加していく様子は確認できなかった。

白色の析出物の生成が確認されたMg水溶液に64日間浸漬させた添加量100kg/m³の供試体表面層部を採取して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察と元素分析を行った。写真-2に100倍、5,000倍、20,000倍の倍率で撮影したSEM画像を示す。100倍の画像より、析出物が処理土表面を隙間なく被覆している様子がわかる。さらに、高倍率の5,000倍と20,000倍の画像から析出物は直径3 μ m程度の球状を呈する物質の集合であり、板状の結晶が折り重なって形成されていることも確認できる。このとき、観察と同時に電子顕微鏡に搭載されているEDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) を用いて元素分析を実施した結果、表-3に示すように酸素 (O) とマグネシウム (Mg) が全

(a) 100 倍

(b) 5,000 倍

(c) 20,000 倍

写真-2 白色析出物の電子顕微鏡写真

表-3 白色析出物の主要成分濃度

O	(wt%)	59.38
Mg	(wt%)	33.92
Ca	(wt%)	2.42
Na	(wt%)	0.51
S	(wt%)	0.62

体の90%以上を占めていることがわかった。このことから、添加量100kg/m³の供試体表面に観測された白色析出物は、主に式(1), (2)に示したMgによる固化処理土の劣化の化学反応⁹⁾によって生成された水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)であると推察される。斎藤ら⁹⁾は海水浸漬したセメント処理土の表面に確認された析出物は、炭酸カルシウム(CaCO₃)を含むMg(OH)₂と推定しており、本実験においても同様な析出物が生成されたものと考えられる。

図-6 Ca累積溶出量の経時変化

(2) 石灰処理土のカルシウム溶出挙動

斎倉ら¹²⁾は粒状の廃棄物溶融スラグとそれを骨材に用いたモルタルに対して拡散溶出試験を実施している。その際、溶液の更新時刻間を一つの分画として、各分画における種々の元素の溶出フラックスの算出方法を示している。これを参考に、水質分析の結果から、式(4)~(7)を用いて各分画のCa実測溶出量 $M_{Ca,i}$ (g/m²)、Ca溶出フラックス $J_{Ca,i}$ (g/m²/day)ならびにMg実測浸透量 $M_{Mg,i}$ (g/m²)、Mg浸透フラックス $J_{Mg,i}$ (g/m²/day)を求めた。

$$M_{Ca,i} = \frac{C_{Ca,i} \cdot V_i}{S} \quad (4)$$

$$J_{Ca,i} = \frac{M_{Ca,i}}{t_i - t_{i-1}} \quad (5)$$

$$M_{Mg,i} = \frac{(C_{Mg,0} - C_{Mg,i}) \cdot V_i}{S} \quad (6)$$

$$J_{Mg,i} = \frac{M_{Mg,i}}{t_i - t_{i-1}} \quad (7)$$

ここに、 $C_{Ca,i}$ は分画*i*の溶液のCa²⁺濃度 (g/m³)、 V_i は分画*i*の溶出液体積 (m³)、 S は供試体上面の表面積 (m²)、 t_i と t_{i-1} はそれぞれ*i*回目、*i-1*回目の溶液更新時間 (days)、 $C_{Mg,0}$ は溶液の初期Mg²⁺濃度 (g/m³)、 $C_{Mg,i}$ は分画*i*の溶液のMg²⁺濃度 (g/m³)をそれぞれ表す。なお、 $M_{Mg,i}$ および $J_{Mg,i}$ は供試体を浸漬したMg水溶液中において浸漬期間中に減少したMg²⁺がすべて供試体表面から浸透したものと仮定して算出していることに留意する必要がある。

先述したように、実験に使用するMg水溶液はMg²⁺濃度を938mg/Lとなるように濃度調整したが、実際に分析に供したところ1000mg/Lであった。そのため、Mg実測浸透量 $M_{Mg,i}$ およびMg浸透フラックス $J_{Mg,i}$ を求める際には、溶液の初期Mg²⁺濃度 $C_{Mg,0}$ を1000mg/Lとした。

Ca累積溶出量の経時変化を図-6に示す。Mg水溶液に浸漬したケースにおいて、析出物が観測されなかった添

図-7 Ca溶出フラックスの経時変化

図-8 Mg浸透フラックスの経時変化

加量35, 50, 70kg/m³では添加量が多いものほど溶出量が大
 きい。しかし、添加量100kg/m³の場合のみ他の添加量に
 比べて著しく低い値を示している。また、イオン交換水
 に浸漬したケースは、いずれもMg水溶液に浸漬したケ
 ースに比べて低い値を示しており、Mgの影響によって
 処理土からのCaの溶出が促進されていることがわかる。

Mg水溶液に浸漬したケースのCa溶出フラックスの経
 時変化を図-7に示す。添加量35, 50, 70kg/m³の場合、添加
 量が多いものほどフラックスが大きく、いずれも時間の
 経過とともに同様な減少傾向を示した。それに対して
 白色析出物が観測された添加量100 kg/m³の場合、初期の
 フラックスは高い値を示すが、その後時間の経過とともに
 著しく減少して他の添加量よりも下方に位置している。
 また、浸漬の後半でフラックスの減少傾向が初期のもの
 から逸脱し、僅かに大きくなっている。この点について
 は、浸漬16日付近で供試体表面においてクラックの発生
 を確認しており、溶液との接触面積が増大したことが原
 因と考えられる。ただし、70kg/m³の供試体においても
 浸漬32日付近でクラックが発生したがフラックスの減少
 傾向は大きな変化は確認されなかった。これには両供試
 体のクラックの深さなどが影響していると考えられるが、
 詳細についてはわかっていない。Mg水溶液に浸漬した
 ケースのMg浸透フラックスの経時変化を図-8に示す。

図-9 Ca累積溶出量とMg累積浸透量の関係

いずれの添加量の供試体も同じような傾向を示している
 が、析出物が観測された添加量100kg/m³は初期のMg浸透
 フラックスが他の添加量の場合に比べて若干大きく、そ
 の後の減少傾向は他の添加量るときよりも大きくなり、
 途中から他のケースよりも低い値を示した。

図-9 は Ca 累積溶出量と Mg 累積浸透量の関係を示し
 たものである。添加量 35, 50, 70kg/m³については、Mg 累
 積浸透量と Ca 累積溶出量の間に同様な傾向が確認でき、
 処理土からの Ca 溶出量は Mg の浸透量によって一義的
 に決まることが示唆された。それに対して、白色析出物
 が観測された添加量 100kg/m³の場合のみ他のケースで
 示された傾向と異なり Ca の溶出量が著しく低い値を示
 している。析出物がみられた供試体のみ Mg 浸透量に対す
 る Ca 溶出量が小さくなった原因には以下の 2 つのことが
 考えられる。1 つは、本実験では水溶液中で減少した
 Mg²⁺はすべて供試体表面から浸透したと仮定しており、
 析出物 (Mg(OH)₂) の生成に伴って消費された Mg²⁺を考
 慮していないため、Mg の浸透量が実際よりも大きく見
 積もられたことが一因と推定できる。もう一方は、先述
 したように、浸漬初期に析出物が確認されてからその生
 成量が増加していく様子は確認できなかったことから、
 浸漬 0.25 日以降は析出物の生成に Mg²⁺が消費されてい
 ないと考えられる。そのため、この析出物は Mg²⁺の浸透
 抑制効果に比べ、大きな Ca²⁺の溶出抑制効果を有する可
 能性が考えられる。しかしながら、本実験の結果からこ
 のことについて詳細に議論することはできないため、土
 中の元素分析等を実施して今後検証する必要がある。

(3) 析出物による石灰処理土の力学的劣化抑制効果

浸漬前およびMg水溶液とイオン交換水に64日間浸漬
 させた供試体のpHの深度分布を図-10に示す。図中の破
 線は浸漬前の供試体のpHを示している。浸漬前の供試
 体の状態は深さ方向に変化しないと考え、深度25mm付
 近での計測結果を供試体全域にわたって表示している。
 浸漬させる水溶液によらず、いずれの添加量の場合も深

図-10 浸漬前および浸漬64日後のpHの深度分布

図-11 浸漬前および浸漬64日後の貫入抵抗の深度分布

部におけるpHは浸漬前の値とほとんど一致している。イオン交換水に浸漬させた供試体は、表層付近でpHが低下した範囲が確認できる。その低下量は石灰添加量によって異なっているが、0.4～0.9程度であった。Mg水溶液に浸漬させた添加量35, 50, 70kg/m³の供試体は、海水との接触面から10～20mmの範囲でpHの低下が認められ、その範囲は石灰添加量が少ない場合ほど深部まで及んでおり、とくに表層付近のpHは10以下の値を示した。他方、析出物が確認された添加量100kg/m³の供試体は、浸漬水の種類による大きな差異は認められず、Mg水溶液に浸漬させた場合もpHの大幅な低下は認められなかった。

浸漬前と浸漬64日後の供試体に対して実施したコーン貫入試験の結果を図-11に示す。添加量100kg/m³の供試体表面には析出物が存在するが、目視による観察ではその厚さは非常に薄く、試験結果に及ぼす影響は小さいと判断し、とくに処理せずそのまま試験を実施した。石灰添加量にかかわらず、浸漬前の供試体の貫入抵抗は深度10mm付近まで徐々に増加し、それ以深では一定値を示

しており、深部での貫入抵抗値は添加量が多い場合ほど大きい。添加量にかかわらず、浸漬後の供試体深部での貫入抵抗値は、浸漬前よりも大きくなっている。抵抗値の増加傾向は、浸漬水の種類による差異はみられないことから、供試体深部では材齢とともにセメントの水和反応が進行し、強度増加したものと推察される。イオン交換水に浸漬させたケースは、いずれの添加量の場合も貫入の初期段階では浸漬前の貫入抵抗分布とほとんど一致している。他方、Mg水溶液に浸漬した場合、添加量35, 50, 70kg/m³の供試体では、その上部において著しく貫入抵抗が低下している範囲が確認され、強度低下していることが推定できる。それに対して、析出物が観測された添加量100kg/m³の場合、表層部の貫入抵抗の著しい低下は認められなかった。

浸漬後の供試体には、浸漬前に比べて貫入の初期段階で非常に小さい貫入抵抗値を示すものがみられた。そこで、図-12に示す方法⁹⁾で貫入抵抗が著しく低下している範囲を定量する。まず、浸漬前の供試体において貫入抵抗の最大値 F_0 の半分の値($F_0/2$)を示すときの深さを抽

 図-12 劣化深度の定量方法の概念図⁹⁾

 図-13 各石灰添加量供試体の浸漬64日後の劣化深度 d_{64}

出し、これを d_0 とする。同様に、水溶液に浸漬した後の供試体の貫入抵抗曲線において $F_0/2$ を示すときの深さ d を取り出し、先に求めた浸漬前の d_0 を差し引いたものを劣化深度 d_n と定義する。添え字の n は浸漬時間を意味する。すなわち、ここで求める劣化深度とは、浸漬前(材齢28日)と浸漬64日(材齢92日)の供試体における貫入抵抗曲線の比較によって求められる。また、劣化深度が負の値となった場合は力学的劣化は生じていないと判断できるため、劣化深度はゼロとした。イオン交換水、Mg水溶液に64日間浸漬させた各添加量の供試体の劣化深度を図-13に示す。イオン交換水に浸漬させた供試体のうち、添加量が比較的低い場合では若干劣化していることが確認できるが、いずれも $d_{64}=1\text{mm}$ にも満たない。それに対してMg水溶液に浸漬したケースでは、添加量35, 50, 70 kg/m^3 でそれぞれ $d_{64}=11.6, 8.7, 7.5\text{mm}$ を示しており、水溶液との界面から10mm前後の領域で力学的に劣化していることがわかる。他方、白色析出物が観測された添加量100 kg/m^3 の供試体の劣化深度はゼロであった。ただし、図-11に示した貫入抵抗分布からわかるように、イ

オン交換水に浸漬した添加量100 kg/m^3 の供試体は、材齢の増加によって貫入初期の勾配が浸漬前よりも大きくなっている。Mg水溶液に浸漬させた供試体は、浸漬前とほとんど一致しているもののイオン交換水に比べるとその勾配は緩やかである。このことから、析出物が生じた添加量100 kg/m^3 の場合、浸漬前と比較して力学的に劣化していないが、表層付近において僅かにCaが溶出し、浸漬期間中の材齢の増加に伴う強度増加が阻害されたものと考えられる。

海水環境下におけるセメント処理土の劣化速度は添加したセメントの量が多いときほど遅くなることが示されている⁴⁾⁷⁾が、析出物が観測された場合のみ他のケースに比べて極端に劣化深度が小さいことや、前節で示したように析出物の有無によるCa溶出フラックスの減少勾配の差異が大きいことを鑑みると析出物の生成が添加量100 kg/m^3 の供試体の力学的な劣化の進行を抑制したものと推定できる。以上のことから、石灰処理土表面に析出した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ とみられる析出物はその緻密な構造によってCaの溶出、ひいては力学的劣化を抑制する効果を持っているものと考えられる。今後、析出物が生成される条件や析出物自体の耐久性等について詳細に検討する必要がある。

4. 結論

本研究では、海水浸漬した石灰処理土表面に生成される白色の析出物に対して観察・分析を行うとともに、析出物生成の有無による石灰処理土からのカルシウム溶出挙動および力学的劣化状況の差異を検討した。得られた主要な知見は以下のとおりである。

- (1) 本研究における実験の条件では、Mg水溶液に浸漬させた添加量100 kg/m^3 の供試体表面に白色の析出物が観測された。析出物は3 μm 程度の球状を呈する物質の集合であり、その化学組成からMgを含む塩分と処理土中の水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)との化学反応によって生成された水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)であると推定された。
- (2) 析出物が観測された供試体は、初期のCa溶出フラックスは大きいものの、その後時間の経過とともにフラックスは著しく小さくなる。そのため、Caの総溶出量は析出物が生じないケースに比べて非常に小さくなった。また、析出物が観測されなかったケースでは、Mgの浸透量とCaの溶出量の間に一義的な関係を示した。
- (3) Mg水溶液に64日間浸漬させた場合、析出物が生じない供試体については10mm前後の範囲において力学的に劣化していたのに対し、析出物が観測され

た場合、力学的な劣化は確認されなかった。したがって、石灰処理土表面に生成された白色析出物はその緻密な構造によって、Caの溶出、ひいては力学的劣化を抑制する効果を持つものと推定された。

謝辞：本研究は、河川整備基金（助成番号26-1263-018）および科学研究費補助金（16K18150）の補助を受けて実施されたものである。また、本研究の実施にあたり山口大学卒業生の橋本卓磨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) Hara, H., Suetsugu, D., Hayashi, S. and Du, Y. J.: Calcium leaching properties of lime-treated soil by infiltration of tidal river water, *Proceedings of International Offshore and Polar Engineering Conference*, pp.810-813, 2008.
- 2) 寺師昌明, 田中洋行, 光本司, 本間定吉, 大橋照美: 石灰・セメント系安定処理土の基本的特性に関する研究(第3報), 港湾技術研究所報告, Vol.22, No.1, pp.69-96, 1983.
- 3) 土田孝: 港湾空港事業における軽量混合処理土工法の開発と適用事例, 港湾技術研究所報告, Vol.38, No.2, pp.143-147, 1999.
- 4) 新舎博, 堤彩人: 海水曝露環境にある固化処理土と破砕粒子の劣化特性に関する実験, 土木学会論文集C(地圏工学), Vol.72, No.3, pp.265-276, 2016.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 斎藤聰, 後藤尚, 村谷優, 小西一生, 坂井悦郎: セメント改良土の耐久性に関する基礎的研究, 第9回地盤改良シンポジウム論文集, pp.327-332, 2010.
- 9) 小西一生, 今井政之, 斎藤聰, 坂井悦郎: セメント改良土の耐久性に関する基礎的研究(その2), 第10回地盤改良シンポジウム論文集, pp.273-280, 2012.
- 10) 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.
- 11) 金橋康二, 相本道宏: 固体 25 Mg NMR による製鋼スラグ中のフリーMgOの新規定量方法, 鉄と鋼, Vol.99, No.3, pp.543-551, 2013.
- 12) 肴倉宏史, 水谷聡, 田崎智宏, 貴田晶子, 大迫政浩, 酒井伸一: 利用形状に応じた拡散溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価, 廃棄物学会論文誌, Vol.14, No.4, pp.200-209, 2003.

(2016. 11. 7 受付)

WHITE SEDIMENTS ON SURFACE OF LIME STABILIZED CLAY UNDER SEAWATER AND ITS DETERIORATION SUPPRESSION EFFECT

Hiroyuki HARA, Daisuke SUETSUGU, Hiroshi MATSUDA and Takeshi KAMEI

When chemical stabilized soil is exposed to seawater, white color sediments may be observed at boundary between seawater and the soil. In this study, in order to investigate difference of calcium leaching behavior and mechanical deterioration degree of stabilized soil due to presence of the sediments on the surface of lime stabilized clay, an immersion test which was simulated marine environment was conducted. As a result, white color sediments were generated on the surface of the lime stabilized clay specimen with relatively high stabilizer content. The sediments were estimated spherical magnesium hydroxide by scanning electron microscopy observation and elemental analysis, and it is verified that calcium leaching and mechanical deterioration of stabilized clay were suppressed due to fine structure of the sediments.