

令和元年6月13日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18150

研究課題名(和文) マグネシウムのワクチン効果による固化処理土への耐海水性付与とその対策技術への応用

研究課題名(英文) Seawater tolerance of cement stabilized soil due to magnesium hydroxide and its application for ground improvement techniques

研究代表者

原 弘行 (Hara, Hiroyuki)

山口大学・大学院創成科学研究科・講師

研究者番号：00588709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、海水環境下においてセメント処理土表面に現れる水酸化マグネシウムを主体とした白色の析出物について検討し、以下の内容を明らかにした。1) セメント処理土に発生する析出物はマグネシウムの浸透を阻害し、処理土からのカルシウムの溶出を抑制する効果を持つ。2) 固化材の種類にかかわらず、析出物はセメント処理土のpHが高いときに生成される。3) セメント処理土作製時にアルカリ助剤を添加してセメント処理土の高pH化を図った。すると、アルカリ助剤の添加によって析出物の生成が促進され、それにより劣化抑制効果が付与されることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固化処理工法は、軟弱地盤対策として広く活用されているが、海水に含まれるMg塩が処理土のCa成分の溶出を促進する効果を持つため、沿岸域における耐久性が懸念されている。本研究では、海水と固化処理土の界面に生じる場合がある白色の析出物について詳細に調べた。その結果、析出物は劣化の原因物質であるMgを主体とする化合物であり、高い劣化抑制効果を持つことを示し、固化材の種類によらない生成条件を明らかにした。さらに、アルカリ助剤を添加することで析出物の生成を促進させる手法を開発した。得られた成果は、劣化対策技術の開発や耐海水性を付与する新たな固化材の開発に資するものであり、学術的にも大きな価値がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, it was investigated that white color sediments composed mainly of magnesium hydroxide generated at surface of cement stabilized soil under marine environment, and the following results were obtained. 1) White sediments prevent leaching of calcium from cement stabilized soil by inhibiting the infiltration of magnesium salts. 2) White sediments were generated when stabilized soil had high pH irrespective of stabilizer types. 3) An alkaline material was added at the time of preparation of cement stabilized soil to increase the pH in the soil. It was confirmed that the formation of sediments was promoted by adding the alkaline material, and deterioration suppression effect was given to cement treated soil.

研究分野：地盤工学

キーワード：土質安定処理 セメント 海水 劣化 水酸化マグネシウム

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

最近、海水が遡上する感潮河川において、堤防基礎部に造成された有明粘土を母材とする固化処理土層の著しい軟弱化が複数箇所を確認された。当該河川に沿って堤防の調査を実施したところ、特に高い塩濃度を呈する河口付近に多くの問題箇所が分布していた。このことから、固化処理土は遡上した海水の影響で軟弱化（劣化）したことが強く示唆された。固化処理土層の軟弱化は、上部構造物の不安定化や不同沈下を引き起こし、本来構造物の持つ機能を低下させることとなる。著者らは、室内試験から固化処理土の劣化は、海水中のマグネシウム（Mg）を含む塩が処理土中のカルシウム（Ca）の溶出を促進させることで生じることを明らかにした。

海水環境下における固化処理土の劣化については、未解明な点が数多く残されているが、現在まで幾つかの研究結果がみられる。その中で、海水環境下において固化処理土に白色の析出物が生じる場合があることが報告されている。このとき、固化処理土は劣化の進行が極端に遅くなり、析出物が劣化を遅延させる物質として機能していると考えられる。これまでの研究成果によると、①白色析出物は、海水-セメント処理土間の化学反応時に生成される緻密な構造を有する水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）であることや、②比較的固化材添加量が多い場合のみ保護膜として形成されることが明らかにされている。すなわち、特定の条件下においては、固化処理土の劣化の主要因である Mg が、あたかも人体における予防接種のようにワクチン効果を発揮して、その後の Mg の浸透や Ca の溶出を抑制する物質へと変遷し、固化処理土に耐海水性を付与するのである。

2. 研究の目的

本研究では、析出物の持つ高い劣化抑制効果に着目し、その現象・生成条件の解明ならびに意図的に保護物質形成を促進させて劣化抑制を図る対策技術の開発を目的とする。得られる知見は、現在までに提案されてきている劣化の進行予測の高度化に寄与することができ、精度の良い耐久性予測手法開発の足がかりとなる。また、劣化の原因物質（Mg）を利用して劣化を抑制するという新たな概念による対策技術の開発にも寄与でき、学術的にも大きな価値がある。

3. 研究の方法

(1) 析出物の劣化抑制効果

固化材に普通ポルトランドセメント（OPC）を用い、固化材添加量を5段階に設定し、28日間養生してセメント処理土供試体を作製した。作製したセメント処理土供試体をパラフィルムやゴムスリーブで上面のみを開放するようにした。その後、一面曝露の状態で海水を模擬したマグネシウム水溶液またはイオン交換水に浸漬させた（図-1 参照）。所定の期間経過後に浸漬水を全量採水し、水質分析により Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度を測定した。また、採水と同時に供試体表面をデジタルカメラで撮影した後、新たな溶液に供試体を浸漬させた。さらに、浸漬終了後の供試体に対して小型のコーン（直径 6.0mm、先端角度 60°）を使用した貫入試験を実施し、力学的劣化状況を調べた。

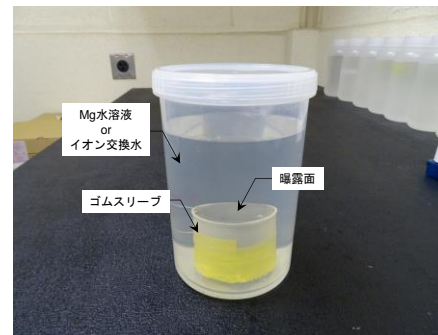


図-1 供試体の浸漬状況

(2) 析出物の生成条件

固化材に OPC および高炉セメント B 種（BB）を用い、複数の固化材添加量のセメント処理土供試体を作製した。その後、浸漬水の更新は実施しない条件で 56 日間の浸漬実験を実施し、浸漬前の供試体の pH 測定と白色析出物の生成状況を観察した。また、水質分析やコーン貫入試験も併せて実施した。なお、本実験では、セメント処理土の pH を変化させるため、養生時間を 3, 7, 28 日の 3 段階で用意した。

(3) アルカリ助剤を用いた析出物の生成促進手法

(2) の実験より、セメント処理土の pH がおよそ 12.5 以上のときに白色析出物が生成されることが示された。そこで、固化材に加えてアルカリ助剤として水酸化ナトリウム（NaOH）を添加することで処理土の pH を上昇させ、析出物の生成促進を図った。供試体は以下の要領で作製した。含水比調整後の試料土にアルカリ助剤として水酸化ナトリウム（NaOH）を添加して pH を 13.0 に調整する。その後、OPC を添加して養生する。固化材添加量は $50 \sim 200kg/m^3$ で 5 段階、養生日数は 3, 28 日の 2 段階に設定した。また、同様の手順でアルカリ助剤を添加しないケースも作製した。以後、アルカリ助剤を添加するケースとしないケースをそれぞれアルカリ助剤供試体、助剤非含有供試体と称する。その後、(2) と同様な浸漬実験を実施した。なお、本実験では、浸漬後の供試体表層部の pH 測定も実施した。

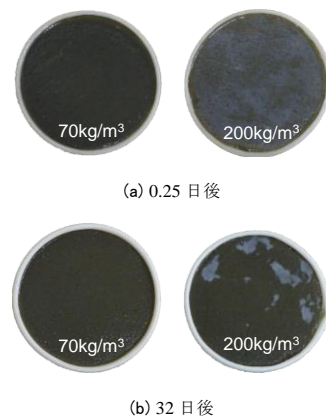


図-2 供試体の表面写真

4. 研究成果

(1) 析出物の劣化抑制効果

Mg 水溶液に 0.25 日間および 32 日間浸漬した後の添加量 70, 200kg/m³ の供試体の表面写真を図-2 に示す. Mg 水溶液に浸漬した添加量 200kg/m³ の供試体のみ表面に白色の析出物の生成が確認された. また, 0.25 日後には供試体表面全体に存在した析出物は時間の経過とともに剥離していき, 浸漬 32 日後には目視で確認できるのは一部のみとなっていた. なお, イオン交換水に浸漬させた場合, いずれの固化材添加量の供試体もほとんど変化がみられなかった.

Ca 累積溶出量の時間変化を図-3 に示す. イオン交換水に浸漬した場合は Mg 水溶液に浸漬した場合に比べ低い値を示しており, Mg の影響によってセメント処理土からの Ca 溶出が促進されていることがわかる. 浸漬水に Mg 水溶液を用い, 析出物が観測されなかった添加量 70, 100, 130, 150kg/m³ は, 添加量が高いものほど溶出量が大きい傾向がみられるが, 析出物の生成が確認された 200kg/m³ の場合, 最も添加量が多いにもかかわらず, それらに比べて溶出量が小さい.

Mg 水溶液に浸漬した場合の Ca 溶出フラックスと平均時間の関係を図-4 に示す. いずれの添加量の場合もフラックスは時間とともに減少している. 添加量 70~150kg/m³ の範囲では, 添加量が多いものほどフラックスが大きい傾向が確認できる. しかしながら, 析出物が観測された添加量 200kg/m³ の場合は, 最も固化材添加量が多いにもかかわらず, 添加量 70kg/m³ の場合よりも下方に位置しており, 溶出フラックスが小さいことがわかる.

図-5 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. 図より析出物が観測された添加量 200kg/m³ の場合のみ Mg 浸透量に対する Ca 溶出量が他の添加量のものに比べて少ない. また, 添加量 200kg/m³ 以外の添加量では Mg 浸透量と Ca 溶出量の間と同様な傾向が確認でき, 析出物が生じない場合, 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.

コーン貫入試験の結果から力学的に劣化した領域を「劣化深度」として求めた. 劣化深度と固化材添加量の関係を図-6 に示す. イオン交換水に浸漬させた場合はいずれの固化材添加量の場合においても劣化深度はゼロであった. Mg 水溶液に浸漬させた場合, 固化材添加量が少ないものほど劣化した範囲が大きく, 添加量が増えるとともに劣化深度が小さくなっていることがわかる. 既往の研究報告でも, 固化材添加量が多いときほどセメント処理土の劣化の進行速度が遅くなることが示されており, 今回の実験結果とも符合する. また, 析出物が観測された添加量 200kg/m³ のみ, 70~150kg/m³ の範囲における固化材添加量の増加に伴う劣化深度の減少傾向から逸脱していることがわかる. これは, 添加量 200kg/m³ の供試体表面に生成された析出物が Ca 成分の溶出を抑制し, ひいては力学的劣化の進行を遅延させたことによるものと推定できる.

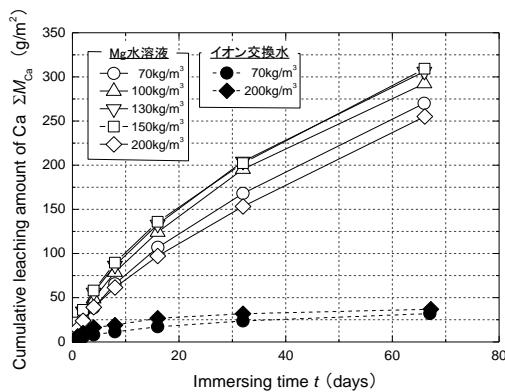


図-3 Ca 累積溶出量の時間変化

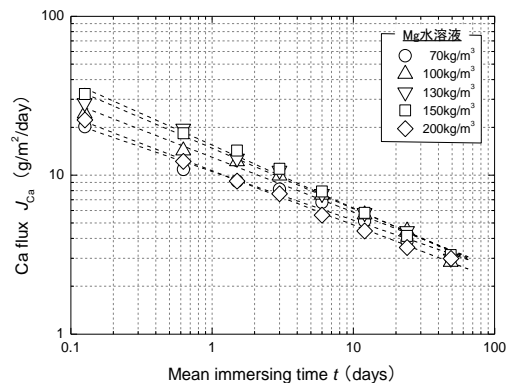


図-4 Ca 溶出フラックスと平均時間の関係

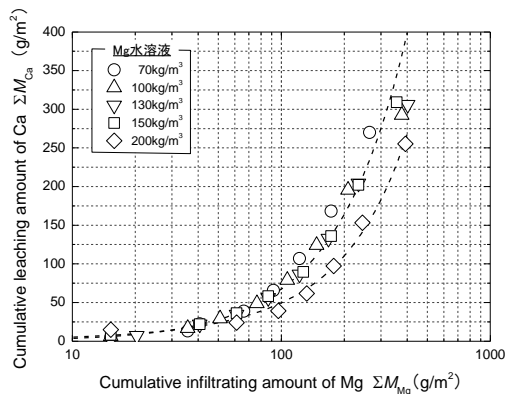


図-5 Ca 累積溶出量と Mg 累積浸透量の関係

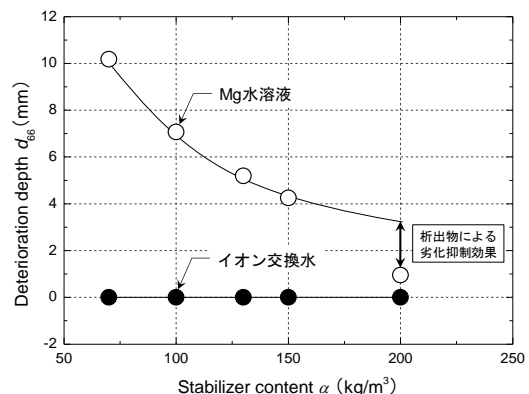


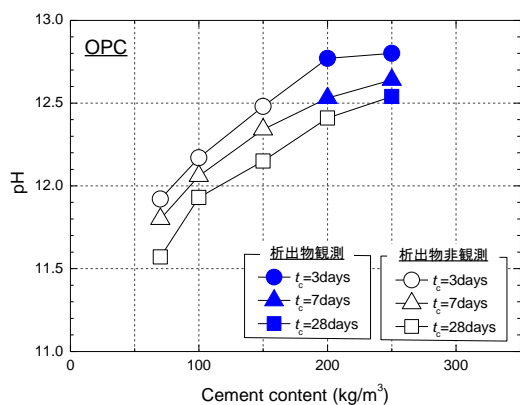
図-6 劣化深度と固化材添加量の関係

(2) 析出物の生成条件

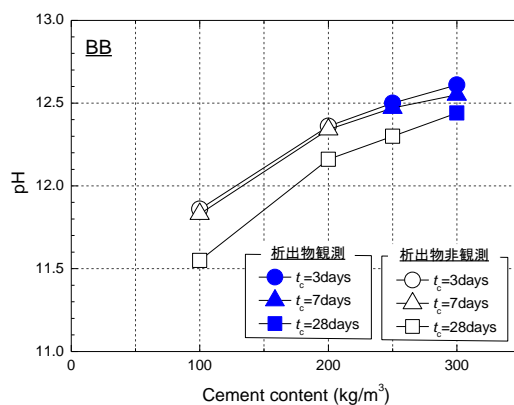
固化材に OPC, BB のいずれを用いた場合も比較的固化材添加量が高いケースにおいて、供試体と海水との界面に白色析出物が観測された。

図-7 に浸漬前供試体の pH とセメント添加量の関係を示す。固化材によらず、いずれの場合も添加量が多いときほど pH が高い。また、同じ固化材量で比較すると養生時間とともに pH が低下する傾向が確認できる。図中の青塗りのプロットは白色析出物が観測された条件を示している。両固化材とも固化材量が多く養生時間が短いケース、すなわち比較的 pH が高いときに析出物が発生する傾向が示された。

図-8 に Ca^{2+} 実測溶出量 M_{Ca} と pH の関係を示す。析出物が観測されたケースは固化材によらず浸漬前の供試体の pH が約 12.5 以上であった。また、析出物が観測されたケースは非観測のケースに比べ、セメントの主成分である Ca^{2+} の溶出量が著しく低くなっている。しかしながら、両固化材において、析出物が発生しているにもかかわらず Ca^{2+} の溶出量が高いケースも確認できる。当該供試体は、析出物が観測された他のケースに比べ若干 pH が低く、析出物の発生は確認できたが、他の供試体に比べその程度が低かったことを確認している。そのため、高い Ca^{2+} 溶出抑制効果が発揮されなかったと考えられる。 Ca^{2+} 実測溶出量と Mg^{2+} 実測浸透量の関係を図-9 に示す。析出物が観測されたケースは Mg^{2+} 浸透量、 Ca^{2+} 溶出量が析出物非観測のケースのそれよりも低い値となった。したがって、固化材の種類によらず、処理土表面に発生した析出物は劣化の原因物質である Mg^{2+} の浸透を抑制し、それによって Ca^{2+} 溶出量が低下したものと推察される。析出物の主成分である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はひび割れコンクリートにおいて塩化物イオンの浸透を阻害することが確認されており、セメント処理土の場合でも同様に化学成分の浸透抑制機能が発揮されたものと考えられる。



(a) OPC



(b) BB

図-7 浸漬前供試体の pH とセメント添加量の関係

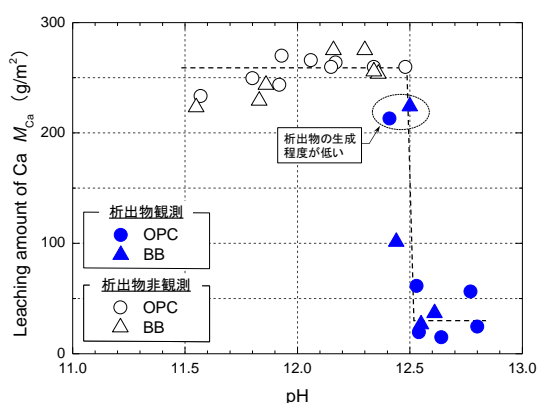


図-8 Ca^{2+} 実測溶出量と pH の関係

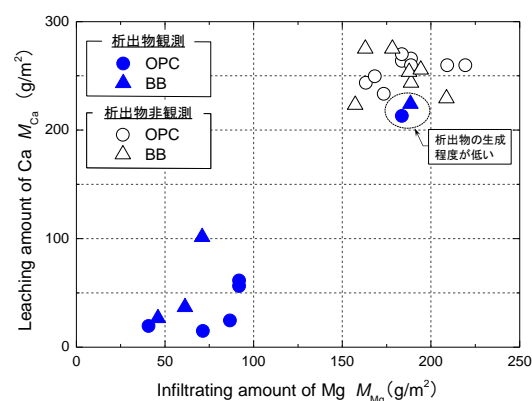


図-9 Ca^{2+} 溶出量と Mg^{2+} 浸透量の関係

(3) アルカリ助剤を用いた析出物の生成促進手法

図-10 に養生 3 日供試体の浸漬前の pH とセメント添加量の関係を示す。添加量が多いときほど pH が高くなる傾向がある。いずれの添加量においてもアルカリ助剤を添加した方が高い pH を示していることが確認できる。また、(2) の結果と符合して浸漬前の供試体の pH が 12.5 以上の場合に析出物の発生が確認できた。なお、これは養生 28 日供試体においても同様であった。

浸漬期間中における 3 日養生供試体の表面写真の一例を図-11 示す。浸漬 7 日時点では、アルカリ助剤の有無によらず、添加量 150kg/m^3 では析出物が観測された。それに対して添加量 70kg/m^3 ではアルカリ助剤を添加した場合のみ析出物が観測された。なお、写真には掲載して

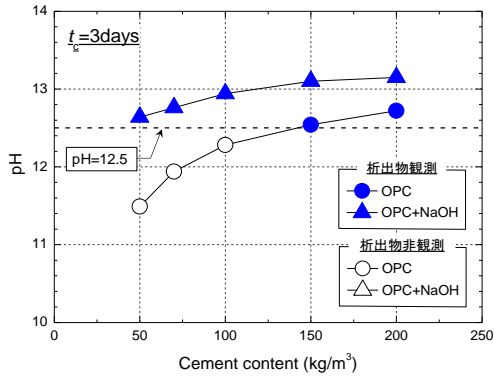


図-10 浸漬前供試体の pH とセメント添加量の関係

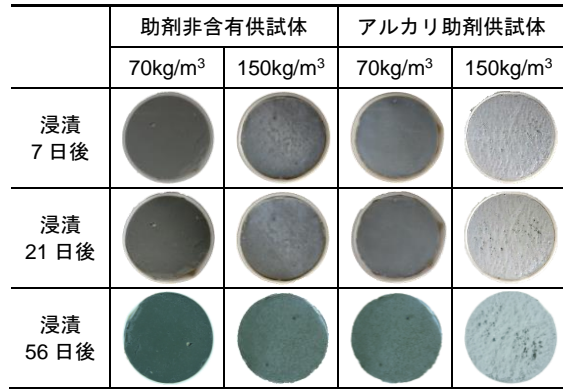


図-11 浸漬期間中の供試体表面写真

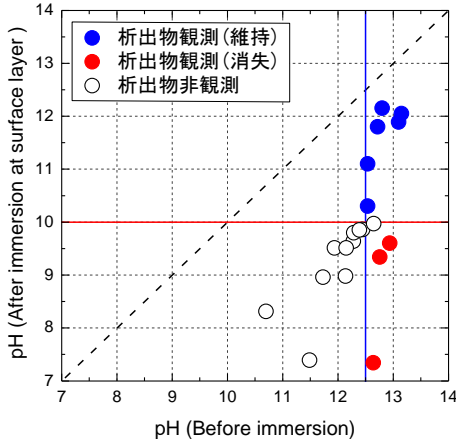


図-12 浸漬前後の供試体の pH

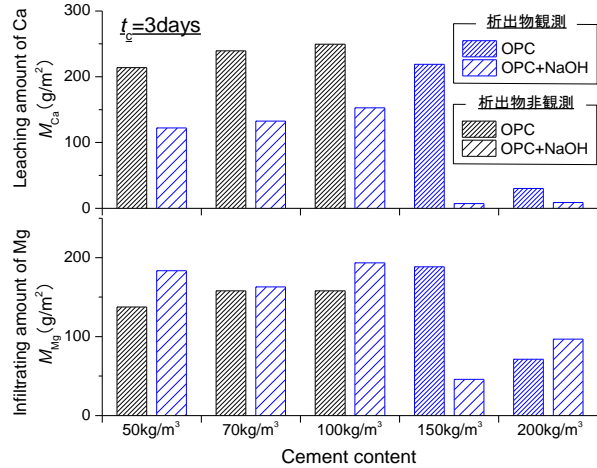


図-13 Ca²⁺実測溶出量, Mg²⁺実測浸透量

いないが、助剤非含有供試体は 150kg/m³ 未満では析出物の生成がみられなかったのに対して、アルカリ助剤供試体はすべての添加量で析出物の生成が確認され、アルカリ助剤による析出物の生成促進効果が認められた。しかしながら、浸漬時間が経過すると 150kg/m³ の助剤非含有供試体は析出物が少し薄くなり、70kg/m³ のアルカリ助剤供試体の場合、析出物が徐々に消失していき、浸漬 56 日後にはほとんど視認することができなくなった。なお、添加量 50, 100kg/m³ のアルカリ助剤供試体でも同様な傾向が確認された。

図-12 に Mg 水溶液に浸漬前後の供試体の pH を示す。いずれの実験ケースも浸漬後の曝露面近傍の pH は浸漬前に比べて低下していることがわかる。浸漬前の pH が 12.5 以上の供試体は、助剤の有無によらず白色析出物が観測されていることがわかる。また、本実験では、浸漬当初観測された析出物が、途中で消失していくケースが確認された。浸漬期間中、析出物が維持されていたケースはいずれも供試体表層部の pH が 10.0 を超えていたのに対し、浸漬途中で消失したケースはすべてそれよりも低い値を示した。すなわち、生成された析出物を維持するためには析出物近傍の処理土の pH が一定値以上を維持される必要があるものと推察される。

養生 3 日供試体における各セメント添加量の Ca²⁺実測溶出量と Mg²⁺実測浸透量を図-13 に示す。Mg²⁺の浸透量はアルカリ助剤供試体の方が大きくなる傾向がみられた。これは、供試体中の NaOH が浸漬水中に溶出し、Mg²⁺と反応したことによると推察される。他方、Ca²⁺溶出量はいずれの添加量の場合も、助剤非含有供試体に比べてアルカリ助剤供試体の方が低くなっている。添加量 150, 200kg/m³ の場合は、多量に生成された析出物が Ca²⁺の溶出を抑制したためと考えられる。とくに、アルカリ助剤の有無によって析出物の生成量に大きな違いが確認された添加量 150kg/m³ は Ca²⁺溶出量の差異も同様に大きい。また、析出物が途中で消失した添加量 100kg/m³ 以下の供試体においてもアルカリ助剤供試体の方が Ca²⁺溶出量が低い。これは、消失するまでの期間に発揮された析出物の溶出抑制効果によるものと推察される。

養生 3 日における各セメント添加量の劣

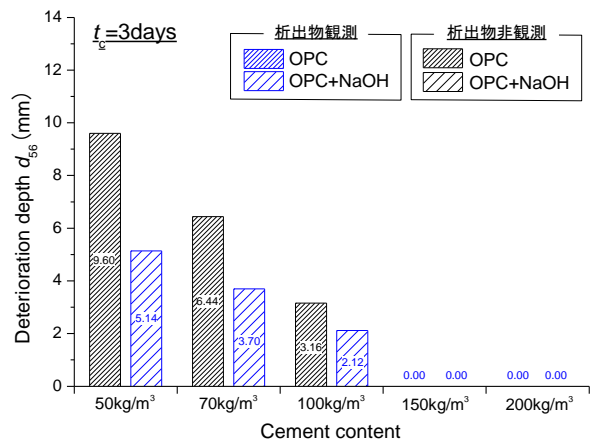


図-14 各セメント添加量の劣化深度

化深度を図-14に示す。アルカリ助剤の有無にかかわらず、添加量 150, 200kg/m³の場合、劣化深度はゼロであった。これは、高い固化材量に起因して、本実験の短い浸漬時間ではアルカリ助剤の有無によらず力学的な劣化には至らなかったものと考えられる。また、添加量 100kg/m³以下では、アルカリ助剤供試体の方が劣化深度が小さい。これは、先に述べたとおり Ca²⁺の溶出が抑制されたことに起因するものと推定できる。

本実験では、セメント処理土にアルカリ助剤を添加することで、劣化抑制効果を有する白色析出物の生成促進を図った。セメント処理土の高 pH 化は、使用環境次第では周辺環境への影響が懸念されるため、そのことを十分留意する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① 入口宗一郎, 原弘行: 海水環境下においてセメント処理土表面に現れる白色析出物の生成に及ぼす pH の影響とその劣化抑制効果, 第 13 回地盤改良シンポジウム論文集, pp.143-148, 2018, 査読有.
- ② 狩生卓玲, 原弘行, 吉本憲正: 海水中のマグネシウムによって劣化したセメント処理土の強度特性, 第 13 回地盤改良シンポジウム論文集, pp.149-154, 2018, 査読有.
- ③ 原弘行, 安井賢太郎: 海水中のマグネシウムによってセメント処理土表面に発生する白色析出物の劣化抑制効果, 地盤と建設, Vol.35, No.1, pp.45-52, 2017, 査読有.
- ④ 原弘行, 末次大輔, 松田博, 亀井健史: 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, 土木学会論文集 C (地圏工学), Vol.73, No.2, pp.224-232, 2017, 査読有.

〔学会発表〕(計 8 件)

- ① 入口宗一郎, 原弘行: 海水中のマグネシウムによってセメント処理土表面に発生する白色析出物の生成条件と劣化抑制効果, 第 53 回地盤工学研究発表会, pp.675-676, 2018.
- ② 狩生卓玲, 原弘行, 吉本憲正: 海水環境下におけるセメント処理土の強度特性, 第 53 回地盤工学研究発表会, pp.613-614, 2018.
- ③ 入口宗一郎, 原弘行: 海水浸漬したセメント処理土に発生する白色析出物の生成条件と化学成分の溶出・浸透抑制効果, 第 70 回土木学会中国支部研究発表会講演概要集, pp.322-323, 2018.
- ④ 狩生卓玲, 原弘行, 吉本憲正: 海水環境下におけるセメント処理土の強度定数の変化, 第 70 回土木学会中国支部研究発表会講演概要集, pp.267-268, 2018.
- ⑤ 原弘行, 安井賢太郎: Mg 濃度と水温の変化によるセメント処理土の劣化促進実験手法の開発, 第 72 回土木学会年次学術講演会, pp.101-102, 2017.
- ⑥ 原弘行, 渡辺瑛司: 海水曝露したセメント処理土表面の析出物の有無による劣化挙動の差異, 第 52 回地盤工学研究発表会, pp.625-626, 2017.
- ⑦ 安井賢太郎, 白石郷, 原弘行: 海水に曝露したセメント処理土の劣化促進実験手法の開発, 平成 28 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.463-464, 2017.
- ⑧ 渡辺瑛司, 原弘行: 海水浸漬させたセメント処理土に生じる析出物の有無によるカルシウム溶出挙動の変化, 平成 28 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.465-466, 2017.

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。