

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号：54701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22860073

研究課題名（和文） 液状化したカルサイト析出砂の自己修復機能の研究

研究課題名（英文） Experiment of self-healing function of sand cemented by calcium carbonate precipitation

研究代表者

林 和幸 (HAYASHI KAZUYUKI)

和歌山工業高等専門学校・環境都市工学科・准教授

研究者番号：30587853

研究成果の概要（和文）：カルサイトを析出させた砂について、液状化によりその骨格が破壊された後の自己修復の有無を調べた。その結果、カルサイトを砂質量の 1%析出させ骨格破壊した砂を数日程度養生した程度では、液状化強度の回復は見られないことが分かった。一方、析出量を増やすと自己修復機能が現れることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Self-healing function of sand cemented by calcium carbonate precipitation is presented. Cyclic undrained triaxial tests to clarify this function indicate that curing for a few days is not enough to recover of liquefaction resistance of destructed sand cemented by 1%.wt calcium carbonate, but increase in the amount of calcite precipitation gives self-healing function to sand.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,260,000	378,000	1,638,000
2011 年度	880,000	264,000	1,144,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,140,000	642,000	2,782,000

研究分野：地盤工学

科研費の分科・細目：土木工学・地盤工学

キーワード：液状化，カルサイト，自己修復機能

1. 研究開始当初の背景

(1)カルサイト析出方法の現状と課題

カルサイトは、炭酸カルシウムの結晶形態の一つであり、石灰岩など自然界に広く分布する。これを析出させた砂は、その液状化強度が著しく増加すること、同じ含有量であれば従来のセメント混合工法より液状化対策として効果があることが林らの研究¹⁾で明らかにされ、地盤中のカルサイト析出は、高効率で環境負荷が小さい液状化対策として期待される。

これまでに提案された土中でのカルサイ

ト析出方法の中でも、生体触媒であるウレアーゼを利用した方法は、析出量の再現性やその量の上限の高さにおいて他に提案されている方法と比べ優れているが、この方法は粉状のウレアーゼをあらかじめ砂に混ぜておく必要があることから、現状では地盤注入工法としては使えず、数メートル以深への施工が困難であるという問題がある。平面方向だけでなく、深度方向にも広く生体触媒を分布させるには、地盤注入工法として適用可能な方法を開発することが必要である。

(2) カルサイト析出砂の自己修復機能

セメントを混合した砂では、セメントによる砂粒子間の架橋が地震などで崩壊すると、再び架橋されることはない。これに対し、カルサイトに代表されるイオン結晶には、オストワルド熟成、つまり小さな結晶粒子は、水に溶けた後大きな結晶の表面に再び沈殿する現象が生じる。このことは、カルサイトによる砂粒子間架橋が地震などで一度崩壊した後も自然に修復される機能、すなわち自己修復機能の存在を暗に示している。地盤改良技術における自己修復機能の存在が明らかになれば、再工事が不要となり、社会的要請であるトータルコスト削減につながると考えられるが、これに関する研究は見当たらない。

2. 研究の目的

研究の目的は以下2点である。

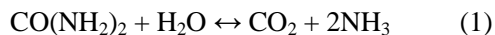
- (1)ウレアーゼが土中浸透過程においてもその機能が失われない方法と、これによるウレアーゼ分布を明らかにする。
- (2)骨格を破壊し再構成したカルサイトによる固化砂の自己修復機能の有無を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ウレアーゼの種類と濃度による反応速度の違いの検討

一様に、広範囲にウレアーゼを分布させカルサイトを析出させるには、カルサイト析出における反応速度特性を明らかにするとともに、反応終息時間より短い時間で溶液を目標到達地点まで浸透させる必要がある。そこで、種類と濃度を変えたウレアーゼ溶液を使い、ウレアーゼによるカルサイト析出反応の特性を調べた。

カルサイト析出における化学反応式を式(1)、(2)に示す。すなわち、ウレアーゼにより尿素は二酸化炭素とアンモニアに加水分解され(式(1))、ここで生じた二酸化炭素(溶液中では炭酸イオン)が、別途溶液中に供給しておいたカルシウムイオンと結合(式(2))し、カルサイトが析出する。



ウレアーゼは、3.0u/mg (E.C 3.5.15 和光純薬工業)および 130u/mg (020-83242 キンダ化学工業)の2種類を準備した。カルサイト析出に必要なカルシウムイオンは、塩化カルシウム(039-00475 和光純薬工業)を溶解させて溶液中に供給し、これと尿素(219-00175 和光純薬工業)を準備した。

試験方法は以下の通りである。すなわち、ビーカーに準備した 1.0mol/L の尿素・塩化カルシウム水溶液にウレアーゼを混合し、混合時を反応開始時として溶液中のカルシウ

ムイオン濃度の変化についてポータブルイオン pH 計を利用し調べた。式(1)による CO₂ の発生と式(2)右辺のカルサイト沈殿はほぼ同時に進むことから、溶液中のカルシウムイオン濃度を計測することにより、ウレアーゼによる加水分解反応と溶液中に析出したカルサイト析出量の経時変化を同時に評価することができる。試験中、ビーカー内に炭酸カルシウムの沈殿物とそれによる物質濃度の偏りを避けるため、マグネチックスターラーを使いビーカー内を常に攪拌しながら試験を実施した。試験条件の一覧を表1に示す。

表1 ウレアーゼ反応速度に関する試験条件

試験ケース	ウレアーゼの性能	ウレアーゼ濃度	尿素・塩化カルシウム水溶液初期濃度
Case1	3.0u/mg	10.0g/l	1.0mol/l
Case2	130u/mg	1.0g/l	1.0mol/l
Case3	130u/mg	3.0g/l	1.0mol/l

(2)溶液の一次元浸透特性とウレアーゼ分布の検討

内径 30mm、長さ 1.0m のカラムに詰めた試料に対し、ウレアーゼ・尿素・塩化カルシウム水溶液を通水し、通水距離とカルサイト析出量の関係を調べた。ここで、式(1)と(2)はほぼ同時に進行するため、ウレアーゼ分布は、カルサイト分布で評価可能であると考え、本研究ではカルサイト析出分布を調べることとした。カラムは、長さ 10cm のモールドを 10 段連結する構造とし、10cm ごとにカルサイト析出量を評価できる構造とした。モールドには、単一粒径のガラスビーズを試料として詰め、その直径はφ0.1mm、0.3mm および 1mm の3種類とした。

試験条件を表2に示す。通水溶液のウレアーゼには、130u/mg のものを使用した。ステンレス製のベースプレートに一段目のモールドを設置した後、所定量のガラスビーズをモールド内に撒き出し、モールド下端のフランジ部を 100 回打撃し密なガラスビーズ供試体を作製した。モールド内供試体の上端面をストレートエッジで平滑にした後、二段目のモールドをその上部に設置し、この操作を 10 回繰返し、高さ 1m の密なガラスビーズ供試体を作製した。

通水には、注入速度の調節と注入精度を高めるため、送液ポンプを利用した。供試体間隙と等しい量の水溶液を注入後、カルサイト析出時間として 1 時間の養生期間を設け、養生完了後 2 回目の注入を行った。同様の通水操作を繰返し、合計 6 回通水した。その後、ガラスビーズ表面におけるカルサイ

ト定着を促すため 24 時間の養生時間を設けた。養生完了後、間隙に残留する塩化アンモニウムを供試体から除去するため、間隙体積の 2 倍の蒸留水を慎重に通水した。一連の作業を終えたのちカラムを解体し、試料を自然乾燥後、カルサイトが付着したガラスビーズ質量を電子天秤により計測し、析出前の質量との差からカルサイト析出量を評価した。その後、顕微鏡によりカルサイトが付着したガラスビーズを観察した。

表 2 カルサイト分布に関する試験条件

試験ケース	ウレアーゼ溶液濃度	尿素・塩化カルシウム水溶液初期濃度	試料粒径
Case1	3.0g/l	1.0mol/l	0.1mm
Case2	3.0g/l	1.0mol/l	0.6mm
Case3	3.0g/l	1.0mol/l	1.0mm

(3)カルサイトによる固化砂の自己修復機能の検討

無改良の砂、カルサイトによる固化砂およびその固化砂の骨格を破壊し同じ密度に再構成し養生した砂の 3 種類に対し非排水繰返し三軸試験を実施し、結果の比較によりカルサイトによる固化砂の自己修復機能について調べた。

砂試料にはいずれのケースも東北硅砂 4 号 ($\rho_s = 2.64\text{g/cm}^3$, $\rho_{dmax} = 1.62\text{g/cm}^3$, $\rho_{dmin} = 1.34\text{g/cm}^3$, $D_{50} = 0.54\text{mm}$) を利用した。三軸試験内に $\phi 5\text{cm}$, $H 10\text{cm}$, 相対密度が $D_r = 50\%$ の乾燥砂供試体を作製後、三軸試験時と等しい有効拘束圧である $\sigma'_c = 100\text{kPa}$ となるように供試体に側圧を与え、この状態で間隙と等しい体積の溶液を通水し、供試体中にカルサイトを析出させた。この時、カルサイト析出なしおよび自己修復機能を明らかにするための再構成試料のケースでは、溶液ではなく脱気水を通水した。24 時間養生期間を設けた後、供試体の飽和度を高めること、および間隙に残存する副産物を除去するため、二重負圧法により供試体内にその下部からゆっくり蒸留水を通水した。100kPa の背圧を与えたのち間隙圧係数 B を計測し、その値が 0.96 以上であることを確認した後、非排水繰返し三軸試験を実施した。

また、試料による液状化後の圧密特性の違いを比べるため、非排水繰返し三軸試験の終了後に過剰間隙水圧比が 1.0 を示した供試体に対し、慎重に排水コックを開閉し、この時の有効応力と体積圧縮ひずみの関係を調べた。有効応力は、間隙水圧計を見ながら 10kPa ずつ増加させ、その時の供試体

の体積圧縮ひずみは二重管ビュレットの目盛から読み取った排水量を供試体の初期体積で除して求めた。

4. 研究成果

(1) ウレアーゼの種類と濃度による反応速度の違い

図 1 に、各試験ケースの溶液中のカルシウムイオン濃度の経時変化を示す。横軸は溶液混合時からの経過時間を、縦軸は溶液中のカルシウムイオン濃度を示している。いずれも反応初期においてカルシウムイオン濃度が急激に減少し、時間とともに反応速度がゆるやかに変化していくことが分かる。図より、性能が高いほど、濃度が高いほどカルシウムイオン濃度の減少が早く収束する傾向があるが、いずれも概ね 1~2 時間で反応が収束する。

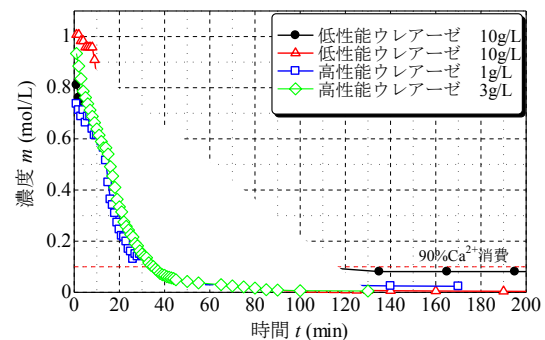


図 1 ウレアーゼの種類と濃度による溶液中のカルシウムイオン濃度変化の違い

(2) 溶液の一次元浸透特性とウレアーゼ分布

実際の現場で広範囲に一樣にカルサイトを析出させるには、上記で検討した反応収束時間に対し、十分に短い時間でウレアーゼ溶液を目標到達地点まで浸透させることが重要である。

図 2 に、試料中のカルサイト析出量と注入口からの距離の関係を示す。各モールドにおけるカルサイト析出量は、注入口に最も近いモールドでの析出量で除して無次元化して示した。試料粒径が小さい Case1 と Case2 では、注入口から遠いほどカルサイト析出量が減少する傾向が見られるのに対し、試料粒径が大きい Case3 では、注入口からの距離によらずカルサイト析出量が概ね一定値を示している。このことより、粒径が大きいほど均質で広範囲にカルサイトが析出し、二液注入によるカルサイトの析出分布特性は、試料粒径に強く影響を受けることが分かる。

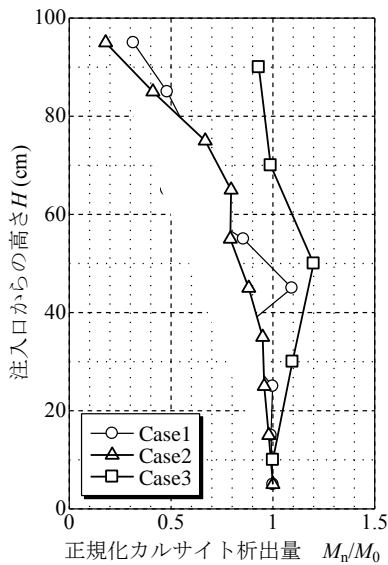


図2 カルサイト析出量と
注入口からの距離の関係

(3) カルサイトによる固化砂の自己修復機能

図3に、非排水繰返し三軸試験で得られた液状化強度曲線を示す。図中には、カルサイトを析出させた豊浦砂の曲線も合わせて示す。東北硅砂4号の液状化強度曲線は豊浦砂と比べ低く、カルサイト析出による液状化強度の改善効果も低い。ここで、カルサイトを析出させたのち再構成し養生した東北硅砂4号の繰返し回数とせん断応力比の関係は、析出していない砂の曲線上に位置し、1日程度の養生ではカルサイトのオストワルド熟成による液状化強度の回復は見られないことが分かる。

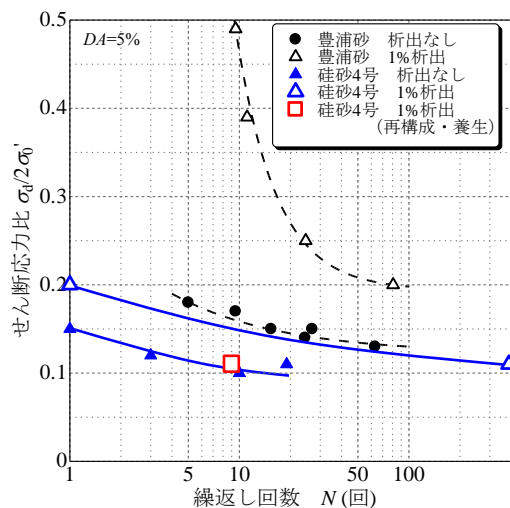


図3 液状化強度曲線

図4に、無改良の東北硅砂4号の軸ひずみおよび過剰間隙水圧比の時刻歴曲線を示す。軸ひずみの増加は、繰返し初期から18回程度の繰返しまでほぼゼロであるが、19波目で急激に軸ひずみが生じて以降、著しく軸ひずみが成長している。過剰間隙水圧比は、繰返しせん断19回目で著しく増加し、軸ひずみの急変点と対応する。20波目には完全に過剰間隙水圧比が1.0、すなわち有効応力がゼロの状態となっていることが分かる。

図5に、カルサイトを析出させたのち骨格を破壊し、再構成・養生した東北硅砂4号の軸ひずみおよび過剰間隙水圧の時刻歴曲線を示す。9回の繰返しで液状化していることより、再構成・養生供試体では、試料中にカルサイトを含んでいるものの液状化強度は増加していないことが分かる。豊浦砂で行われた同様な研究(ただし、養生期間はゼロである)でも再構成供試体の液状化特性は析出なしとほぼ一致し、試験結果は妥当であると言えると同時に、1日の養生では液状化抵抗特性が回復しないと見える。一方、カルサイト析出なしの砂の軸ひずみは、過剰間隙水圧比が1.0に達した後急激に成長するのに対し、再構成・養生試料ではその成長は緩やかであり、軸ひずみの成長に対してはカルサイトが効果的に抑制していると言える。

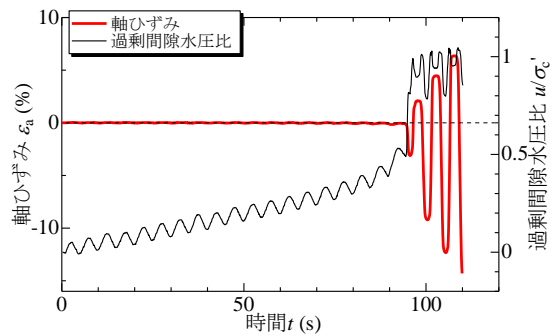


図4 カルサイト析出なしの砂の時刻歴

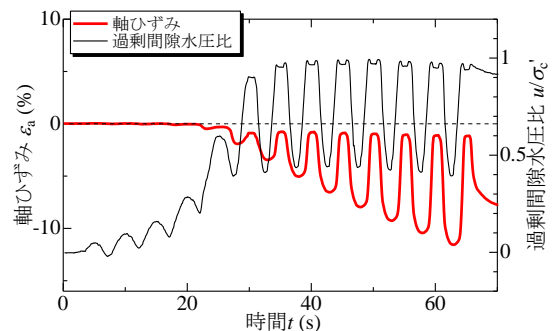


図5 カルサイトを析出させ
再構成・養生した砂の時刻歴

図6に、非排水繰返し三軸試験後に実施した再圧密試験の結果を示す。カルサイトを析出させた砂では、排水による有効圧密応力の増加に伴い体積圧縮ひずみが増加しているが、その増加は析出なしの砂と比べ抑制され、析出なしの最終的な体積圧縮ひずみと比べ半減している。液状化後の地盤は一般に沈下するが、この結果からカルサイト析出は液状化後の過剰間隙水圧消散による地盤沈下の抑制に効果的であると言える。カルサイトを析出させた砂を再構成・養生した砂の体積圧縮ひずみは、20kPaまでの圧密初期の変化は析出ありとほぼ一致するが、それ以上の有効圧密圧力では体積圧縮ひずみが急成長する。しかし、最終的な体積圧縮ひずみは析出なしの場合と比べ小さく、カルサイトが析出していれば骨格が破壊された後であっても地盤沈下の抑制に効果があると言える。

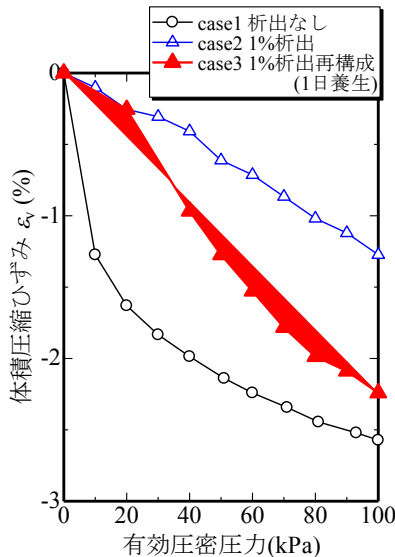


図6 液状化後の過剰間隙水圧消散で生じる体積圧縮ひずみ

(4)カルサイトの多量析出領域における自己修復機能の検討

カルサイトによる骨格破壊後の砂の自己修復機能は、間隙水に含まれる破壊された微細なカルサイトが砂粒子表面の比較的大きなカルサイトと結合し、砂粒子間を新たに架橋することに期待したものである。これを前提とすれば、上述の検討で自己修復機能を見出せなかったのは、カルサイト析出量が試料質量の1%と少なく、オストワルド熟成を十分に進めるだけの微細なカルサイトが間隙水に含まれていなかったことが原因として考えられる。そこで、その可能性と今後の研究の方向性を定めることを目的に、直径1mmのガラスビーズに多量のカルサイトを縦50mm×横50mm×深さ5mmのプラスチックケース内で析出させたのち、その骨格を

破壊したガラスビーズを遠沈管内で養生するケースと養生なしのケースで比較した。

プラスチックケース内に直径1mmのガラスビーズを敷き詰めた後、カルサイトを析出させるための溶液を1時間ごとに8回注入し、間隙を充填できる十分な量のカルサイトを析出させた。図7に析出前の、図8に析出後の顕微鏡写真を示す。析出後のガラスビーズ表面は析出前と比べ白く、また間隙はカルサイトで充填されている様子が分かる。

図9に、養生の有無による再固結、すなわち自己修復機能の有無の違いを示す。図9左は、骨格を破壊直後に遠沈管を上下反転させたものであるが、重力に従って下方に落ちている様子が分かる。これに対し、3日間養生した図9右では、遠沈管上部にカルサイトともにガラスビーズが留まっている様子が分かる。これらのことは、カルサイトによる自己修復機能は、カルサイト析出が多いほど発揮されやすいことが示唆される。

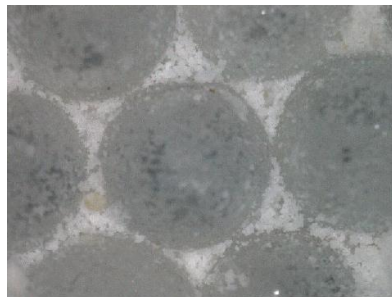


図7 カルサイト析出前後のガラスビーズ (上は析出前、下は析出後)



図8 3日養生したカルサイト析出ガラスビーズ(左は養生なし)

参考文献

- 1) Kazuyuki Hayashi, Hideaki Yasuhara, Mitsu Okamura: Effects of Calcite Precipitation on Liquefaction Resistance of Sand, Joint Conference Proceedings, 7th International Conference on Urban Earthquake Engineering & 5th International Conference on Earthquake Engineering, pp.485-491, 2010.
- 2) 林和幸, 岡村未対, 安原英明: 炭酸カルシウム結晶析出による砂の液化化特性の改善効果, 地盤工学ジャーナル, 地盤工学会, Vol.5, No.2, pp.391-400, 2010.7.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 和幸 (HAYASHI KAZUYUKI)

和歌山工業高等専門学校・環境都市工学科・准教授

研究者番号

: 30587853

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: