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[†]

原 弘 行* 末 次 大 輔** 林 重 徳** 松 田 博*

Deterioration Progress of Cement-Treated Ariake Clay under Seawater

by

Hiroyuki Hara*, Daisuke Suetsugu**, Shigenori Hayashi** and Hiroshi Matsuda*

In construction, chemical soil stabilization method, such as adding cement and quick lime has been often applied to increase the strength of soft ground and surplus soil. However, in some specific natural environments, such a stabilization method may cause significant reduction of the strength of treated-soil. In this paper, Ordinary Portland cement was used as a stabilizer for examining the durability of chemical stabilized Ariake clay under seawater condition. In order to prepare deteriorated specimens, original Ariake clay was mixed with different contents of cement (50, 70, 100kg/m³) and immersing artificial seawater with different NaCl concentration (10, 20, 30g/L). The deterioration progress of cement-treated Ariake clay was investigated by using the micro cone penetration test. It is shown from the test results that the deterioration of cement-treated soil progresses in proportion to square root of seawater contacting duration. In addition, an empirical prediction formula of deterioration rate of cement-treated Ariake clay considering effect of Mg ion concentration in seawater and water-cement ratio in the treated soil is proposed according to experimental results.

Key words : Soil stabilization, Portland cement, Deterioration, Seawater

1緒 言

粘土に石灰やセメントを混合して、変形・強度特性を 改善させる固化処理工法は、軟弱地盤対策や建設発生土 の改良に利用されており、軟弱地盤が広く分布するわが 国では主要な工法となっている.しかしながら、固化処 理土は使用環境次第では、その性質が劣化することが明 らかになってきており、^{1)~3}長期的な耐久性に関する検討 が望まれる.著者らは現在までに室内試験より海水の影 響による固化処理土の性質変化や劣化機構の解明に関す る研究を行ってきている.^{4)~6}今後、沿岸域ならびに河川 の感潮域において造成された固化処理地盤を長期に亘っ て供用していくためには、海水に対する耐久性を明らか にする必要がある.

本論文では、海水環境下におけるセメント処理土の劣 化の進行について実験的に検討する。劣化の進行には、 種々の要因が影響すると予想されるが、既往の研究成果 から劣化の主要な原因となる接触する海水の濃度、固化 材添加量をパラメータとして有明粘土を母材としたセメ ント処理土の劣化した範囲を実験的に調べた。得られた 結果から、海水濃度と固化材添加量の影響を考慮した海 水環境下におけるセメント処理土の劣化速度の実験式を 提案した。

2 実 験 概 要

著者らは現在までの研究成果から,処理土の劣化の進 行はセメントの種類にかかわらず、同程度であることを実 験的に確認している.^{7),8)}本論文における実験では、一般 的な固化材である普通ポルトランドセメント(以下単にセ メント)を使用した. 試料土には, 佐賀県小城市の感潮 河川の河口域に堆積した有明粘土を用いた。試料土の物 性を Table 1 に示す.粘土と固化材を均質に混合するた めに試料土の含水比を液性限界の 1.5 倍 (w = 237.2%) に調 整して使用した. 固化材の添加量は 50, 70, 100kg/m³で ある. 含水比を調整した試料土に固化材を添加し、ミキ サーで十分に混合したものを $\phi = 50$ mm, H = 100mmの プラスチック製円筒形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. その後,供試体表面の乾 燥および酸化を防ぐために余盛りしてラップで覆い、恒 温恒湿器にて温度 20℃,湿度 80% の条件で 28 日間養生 した.

Table 1 Physical and chemical properties of Ariake clay.

Particle density	Grain size distribution				Liquid	Plastic	NaCl
	Gravel	Sand	Silt	Clay	limit	limit	ration
(g/cm ³)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
2.65	0.0	0.0	21.9	78.1	158.1	51.4	0.92

† 原稿受理 平成 25 年 5 月 9 日 Received May 9, 2013 © 2014 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 山口大学大学院理工学研究科 〒755-8611 宇部市常盤台, Dept. of Civ. Eng., Yamaguchi Univ., Tokiwadai, Ube, 755-8611

^{**} 佐賀大学低平地沿岸海域研究センター 〒840-8502 佐賀市本庄町, Inst. of Lowland and Marine Res., Saga Univ., Honjomachi, Saga, 840-8502

Table 2 Chemical components of seawater.

Chemical components (concentration)		Artificial seawater	Natural seawater (Ariake sea)	
Ca ²⁺	(mg/L)	280	339	
Na⁺	(mg/L)	8,600	8,000	
K*	(mg/L)	230	369	
Mg ²⁺	(mg/L)	480	938	
Cl	(mg/L)	15,000	23,000	
SO4 ²⁻	(mg/L)	2,100	2,615	
Measurement date		Jan 27, 2012	Jun 19, 2008	
Remarks		NaCl concentration of artificial seawater is 20g/L	NaCI concentration 13g/L was measured and it is converted into 20g/L	

養生終了後、供試体を人工海水に浸漬した、用いた人 工海水は、海水の組成を模して人工的に調整された市販 の粉末をイオン交換水に溶解したものである。海水浸漬 時には供試体にゴムスリーブを被せ、海水との接触面を 供試体上面のみになるようにしている. 浸漬水の量は供 試体1本に対して海水1リットルとし、1つの容器に6 本の供試体を浸漬させた.なお、本実験では浸漬水であ る海水の交換を実施するケースとしないケースの両条件 で浸漬を行った。供試体浸漬時の模式図を Fig. 1 に示 す.人工海水の濃度は海水交換を実施するケースは NaCl 濃度 10, 20, 30g/L, 海水交換を実施しないケースは NaCl 濃度 20g/Lのみとした。人工海水への浸漬時間は 0,28,56,84,168,365日である。海水の交換頻度は1回/ 週とした.また、浸漬を行った実験室は室温20℃となる ように調整している。NaCl 濃度 20g/Lの人工海水と有 明海の海水の成分表をTable 2 に示す. 両者を比較する と,実験に使用した人工海水は有明海の海水に比べて濃 度の低い成分が幾つかみられる.特に、マグネシウムイ オン (Mg²⁺)は濃度差が大きく、人工海水の場合、有明 海の海水の半分程度の濃度であった.本実験の条件を Table 3 に示す.

海水浸漬後,供試体の劣化した範囲を調べるために, セメント処理土供試体に対してコーン貫入試験を実施し た.試験の手順は以下のとおりである.まず,所定の期 間,海水に浸漬した供試体からゴムスリーブを外し,マ イターボックスを取り付けた後バンドで固定する.次に, 小型のコーン(径:6mm,先端角度:60°)を供試体上 面から3mm/minの貫入速度で50mm 程度貫入した.ま た,海水交換を実施していないケースにおいて,供試体 を365日間浸漬していた海水を孔径 0.45µm のメンブラ ンフィルターでろ過した.その後,採取したろ液に対し



With seawater exchange Without seawater exchange Fig. 1 Appearance of specimens immersed in seawater.

Table 3 Experimental conditions.

Water content of Ariake clay	(%)	237.2
Cement content	(kg/m³)	50, 70, 100
NaCl concentration of artificial seawater	(g/L)	10, 20, 30
Immersing time	(days)	0, 28, 56, 84, 168, 365

て水質分析を実施した.測定項目はカルシウムイオン (Ca²⁺), マグネシウムイオン (Mg²⁺)濃度である.水質分 析には ICP-AES (SHIMADZU ICPE-9000) を使用した.

3 実験結果

コーン貫入試験結果の一例として、海水交換の実施・ 未実施の両ケースにおいて,NaCl 濃度 20g/Lの人工海 水に浸漬させた供試体の貫入抵抗Fの深度分布をFig.2 に示す、海水交換の有無によらず貫入抵抗の深度分布は 同様な傾向がみられた.いずれの固化材添加量の場合に おいても浸漬前の供試体は貫入の初期段階で貫入抵抗が 急激に発現し始める. その後, 深度約 10mm 以深になる と一定の値を示すようになる.深部における貫入抵抗値 は固化材添加量が多い場合ほど大きい。海水浸漬後の供 試体深部では,浸漬前よりもその値が大きくなっており, 材齢の増加や海水中の NaCl の影響 ⁵⁾によって強度増加 していると考えられる. それに対して, 供試体の表層付 近では、貫入抵抗の発現がほとんど認められない. また、 その範囲は浸漬時間とともに広くなっている.ここで, 貫入抵抗が著しく低下している範囲を以下の方法で定量 する. Fig. 3に示すように、海水に浸漬した供試体は、 表層から貫入抵抗の発現がみられない範囲と貫入抵抗が 急激に増加する範囲が観察される. これら2つの範囲を それぞれ直線で近似し、その2直線の交点を劣化深度 dn とする.劣化深度の経時変化をFig.4に示す.劣化深度 は浸漬時間とともに深くなっている.また,固化材添加 量が少ないものほど深くなる傾向がある。同じ添加量の 供試体で海水交換の有無による違いを比較すると、海水 の交換を実施したケースの方が劣化深度が深い. さらに, 海水交換の有無による劣化深度の差は浸漬時間とともに 次第に大きくなっていることもわかる.

海水交換を実施していないケースにおいて,セメント 処理土供試体を 365 日間浸漬させた浸漬水の Ca²⁺,



(b) Without seawater exchange.

Fig. 2 Depth distribution of cone penetration resistance. (NaCl concentration : 20g/L)



Fig. 3 Determination method of the deterioration depth d_n .

Mg²⁺ 濃度を Fig. 5 に示す. Ca²⁺ 濃度は当初海水に含ま れていた濃度(浸漬前)に比べて増加し, Mg²⁺ 濃度は 4 分の1程度に減少している.また,セメント添加量を変 化させても浸漬水中のイオン濃度に大きな差異はみられ なかった.

4 海水環境下における固化処理土の劣化機構

著者らは既往の研究により,固化処理土の劣化現象は 以下に述べるカルシウム (Ca)成分の溶出によって引き起 こされることを明らかにしている.⁰すなわち,固化処理 土が海水と接触すると,処理土の水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)と海水に含まれるマグネシウム (Mg)を含む 塩分が式 (1), (2)の化学反応を起こす.⁹⁾

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$
(1)

 $MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2)

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)に形態を変えて 溶出する.それと同時にブルーサイトと呼ばれる不溶解性 の水酸化マグネシウム (Mg(OH)2)の生成によって pH が 著しく低下する.⁹海水中のナトリウムイオン (Na⁺) やそ の他の成分でも幾分かの Ca²⁺の溶出促進効果はあると考 えられるが,¹⁰Mg²⁺の影響に比べるとその効果は非常に小 さい.つまり,海水環境下における固化処理土の劣化の 進行は接触する海水の Mg²⁺ 濃度に大きく左右される.

Fig. 4 に示したように,海水交換未実施のケースの方 が劣化深度は小さかった.この原因は,浸漬時間ととも に式 (1),(2)の反応が進行することによって浸漬水中の Mg²⁺濃度が減少したためと考えられる.これは,Fig. 5 に示した水質分析の結果からも明らかである.

5 劣化の進行予測

5・1 劣化速度に及ぼす海水中のマグネシウムイオン 濃度の影響

前章で記述した劣化機構を鑑みると、本実験のように 固化処理土を直接海水に浸漬させる条件では、海水との 接触面から Mg²⁺ が拡散移動して劣化が進行すると考え られる.本章では、劣化の進行予測に関する検討を行な うため、以下の文章および図表では、海水濃度と固化材 添加量を次のように表記を変更する.海水の濃度は、劣



Fig. 4 Change of deterioration depth with immersing time. (NaCl concentration : 20g/L)





化の主な原因物質である Mg²⁺ 濃度(%),固化材添加量 は単位を無次元化するために水セメント比 W/C(%)とす る. Table 4,5 に今回の実験条件における海水中の NaCl 濃度(g/L)と Mg²⁺ 濃度(%)ならびに固化材添加量 (kg/m³)と水セメント比 W/C(%)の対応を示す.

コンクリートの中性化進行予測において最も一般的に 用いられているモデルは次式のように表される.^{11),12)}

$$X = b\sqrt{t} \tag{3}$$

ここに, X は中性化深さ, b は中性化速度係数を表す. このモデルは大気中の炭酸ガス濃度が定常状態のとき, 炭酸ガスがコンクリート内部へ拡散移動することによっ て中性化が進行することを示したものである.これを参 考に,本実験における劣化深度 dn と浸漬時間 t の関係を 式 (4)に示す.

Table 4 Correspondence between NaCl concentration and Mg^{2+} concentration in artificial seawater.

NaCl concentration (g/L)	Mg ²⁺ concentration (%)
10	0.024
20	0.048
30	0.072

$$d_n = A\sqrt{t} \tag{4}$$

ここに、A は劣化速度係数を示す.この式を用いて海水 交換を実施したケースの実験結果を最小二乗法で近似化 した.得られた近似曲線を Fig. 6 に示す.いずれのケー スも近似曲線と実験値の間に大きな乖離はみられず,相 関係数 R は1 に近く非常に良い近似となった.このこと から、セメント処理土の劣化の進行は海水との接触時間 の平方根に比例することが示唆された.劣化速度係数 A を Table 6 にまとめて示す.劣化速度係数 A は、Mg²⁺ 濃度が高く、水セメント比 W/C が大きい場合ほど大き くなっており、これらが劣化の進行に影響を及ぼす要因 となっていることがわかる.以降、この式(4)を基に劣化 速度についての検討を行う.

次に,定常状態において, Mg²⁺がセメント処理土中へ

Table 5 Correspondence between cement content and water-cement ratio *W/C*.

Cement content (kg/m ³)	Water-cement ratio (<i>W/C</i>) (%)
50	17.3
70	12.4
100	8.7



(a) Mg^{2+} concentration: 0.024%.



Fig. 6 Approximated curve of deterioration depth d_n .

Table 6Deterioration rate coefficient A.

Mg ²⁺ concentration	Water-cement ratio (<i>W/C</i>) (%)			
(%)	17.30	12.36	8.65	
0.024	1.185	0.907	0.687	
0.048	1.613	1.269	0.918	
0.072	1.895	1.464	1.019	

拡散移動して劣化が進行していくと仮定すると次式が成 り立つ.¹²⁾

$$dd_n/dt = k \cdot C_{Mg}/d_n \tag{5}$$

ここに,kは比例定数, C_{Mg} は Mg^{2+} 濃度を示す.この微分方程式を解き,浸漬時間t = 0のとき劣化深度 $d_n = 0$ とすると次式で表される.

$$d_n = k \sqrt{C_{Mg} \cdot t} \tag{6}$$

この式は *C_{Mg}* を定数とするとき式 (4)と同様の形式となる.

今,固化処理土と接触する海水中の Mg^{2+} 濃度によって 処理土の性質が変化しない場合,劣化深度は $\sqrt{C_{Mg}t}$ に比 例すると考えて,有明海の一般的な海水濃度である Mg^{2+} 濃度 0.048% (NaCl 濃度 20g/L)の海水に浸漬したケース を 1 とした場合の比例定数 k について検討する.式 (4), (6)より k は次式のようになる.

$$k = A/\sqrt{C_{Mg}} \tag{7}$$

得られた結果を Fig. 7 に示す. kの値は一定とはならず, 多少のバラツキはみられるものの Mg^{2+} 濃度が増加する とkの値は若干減少する傾向がみられる. これは,水酸 化カルシウム (Ca(OH)₂)と反応して析出した $Mg(OH)_2$ が間隙を充填し,それが Mg^{2+} の移動を阻害したためと 考えられる.

ここで,比例定数kはセメント処理土の外的・内的要因に起因して劣化に作用するものとして,海水中の Mg^{2+} 濃度 (k_{Mg}),水セメント比 ($k_{W/C}$),温度 (k_{T}),母材の種類 (k_{s}),固化材の種類 (k_{st})によって次式のように表すことができると仮定する.



Fig. 7 Relation between the proportionality constant k and Mg²⁺ concentration.

$$=k_{Mg}\cdot k_{W/C}\cdot k_T\cdot k_s\cdot k_{st} \tag{8}$$

今,上式における k_{Mg} 以外の項は定数とし, k_{Mg} を Mg²⁺ 濃度の関数として濃度 0.048% のとき 1 となるように次式 で表す.

k

$$k_{Mg} = 1.100 - 2.087C_{Mg} \tag{9}$$

よって, Mg²⁺ 濃度が 0.048% のとき式 (4)と同様の形式で 表示できるようにした劣化速度式は以下のようになる.

$$d_{n} = (1.100 - 2.087C_{Mg})B\sqrt{C_{Mg}/0.048 \cdot t}$$

= (5.022 - 9.524C_{Mg})B\sqrt{C_{Mg} \cdot t}
= f_{(Mg)} \times B\sqrt{C_{Mg} \cdot t} (10)

ここに, *B*は Mg²⁺ 濃度の要因 (k_{Mg}) を除いた劣化速度 係数である.

5・2 劣化速度に及ぼす水セメント比の影響

本節では、セメント処理土の水セメント比 W/Cが劣化 速度に及ぼす影響について考察する.前節で示した式 (10) における劣化速度係数 B は式 (8)における k_{Mg} を除いた 項である.本実験では、 Mg^{2+} 濃度および水セメント比 W/Cについては段階的に条件を変化させて検討している が、温度、母材、固化材については、それぞれ1パター ンしか検討していない。そのため、 k_T 、 k_S 、 k_{st} は、今回の 実験条件である温度:20℃、母材:有明粘土、固化材: 普通ポルトランドセメントのとき1とする。すると $B = k_{W/C}$ となり、次式より $k_{W/C}$ を算出した。

$$_{W/C} = A/(f_{(Mg)} \times \sqrt{C_{Mg}}) \tag{11}$$

得られた結果を Fig. 8 に示す. $k_{W/C}$ が同じ場合, Mg^{2+} 濃度が異なるときもほぼ同じ範囲にプロットされているこ とがわかる. $k_{W/C}$ は水セメント比 (W/C)が増加すると大 きくなる傾向がみられる. すなわち, 固化材添加量が少 ないときほど劣化速度が速いことを示している. これは, 固化材量が多いときほど,劣化に要する Mg^{2+} 量が増加す ることやそれに伴う水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)と Mg^{2+} の反応時間が増加したことが原因と推察できる. このこ とは,著者らの既往の研究成果とも符合する.¹³⁾

以上より,海水環境下におけるセメント処理土におい て,接触する海水の Mg²⁺ 濃度および水セメント比 W/C を考慮した劣化速度式は次式のように表すことができる.



Fig. 8 Relation between $k_{W/C}$ and water-cement ratio W/C.

 $d_n = (5.022 - 9.524C_{Mg}) \times (0.081W/C + 0.220) \times \sqrt{C_{Mg} \cdot t}$ (12)

海水浸漬試験で得られた劣化深度の実験値と式 (12)より 求めた計算値の相関図を Fig. 9 に示す.実験値との乖離 は小さく,比較的精度良く評価できている.なお,この 実験式は,海水中の Mg^{2+} 濃度: 0.024 ~ 0.072% (NaCl 濃度: 10 ~ 30g/L), W/C: 8.65 ~ 17.30% (固化材添加 量: 50 ~ 100kg/m³)の範囲で適用されるものである.上 記の範囲外のケースや母材,固化材等が異なる場合の実 験式の適用については,今後さらなる検討が必要である. また,Table 2 に示したように本実験で使用した人工海 水は有明海の海水に比べて NaCl 濃度に対する Mg^{2+} 濃 度が低い.そのため,実際には同じ NaCl 濃度の海水と 接触すると今回の実験結果よりも速く劣化することが予 想される.

6 結 言

本研究では,海水に浸漬させたセメント処理した有明 粘土の劣化した範囲を経時的に調べ,劣化の進行に関す る検討を行った.さらに,海水の濃度と固化材量の影響 を考慮した劣化速度式を提案した.得られた知見をまと めると以下のようになる.

(1) 海水の交換を実施した場合,交換しない場合に比べて劣化の進行が速い.

(2) 海水中の Mg²⁺ が定常状態である場合,固化処理 土の劣化はコンクリートの中性化と同様に海水との接触 時間の平方根に比例して進行する.

(3) セメント処理土の劣化速度は,接触する海水中の Mg²⁺濃度が高く,水セメント比 *W/C* が大きいときほど 速い.

(4) 海水に曝されたセメント処理土の劣化に及ぼす Mg²⁺ 濃度と水セメント比の影響を明らかにし、それらを 関数とした海水中の Mg²⁺ 濃度一定条件下におけるセメ ント処理土の劣化速度の実験式を提案した。

本研究は科学研究費補助金(基盤研究 (B),研究代表 者:林 重徳,平成 21 ~ 23 年度,課題番号 21360228) の補助を受けて実施されたものである.ここに記して謝 意を表す.



Fig. 9 Comparison between experimental and calculated value of deterioration depth d_n .

参考文献

- M. Kamon, G. Ying and T. Katsumi, "Effect of acid rain on lime and cement stabilized soils", Soils and Foundations, Vol.36, No.4, pp.91-99 (1996).
- M. Kitazume and H. Takahashi, "Long term property of lime treated marine clay", Journal of Geotechnical Engineering, JSCE, Vol.64, No.1, pp.144-156 (2008).
- H. Hayashi, S. Nishimoto, K. Ohishi and M. Terashi, "Long-term characteristics on strength of cement treated soils (Part 1)", Monthly report of Civil Engineering Research Institute, No.611, pp.11-19 (2004).
- 4) H. Hara, D. Suetsugu, S. Hayashi and Y. J. Du, "Calcium leaching properties of lime-treated soil by infiltration of tidal river water", Proceedings of International Offshore and Polar Engineering Conference, CD-ROM, pp.810-813 (2008).
- H. Hara, S. Hayashi and D. Suetsugu, "Study on the property changes of lime-treated soil under sea water", Journal of Geotechnical Engineering, JSCE, Vol.66, No.1, pp.21-30 (2010).
- H. Hara, D. Suetsugu and S. Hayashi, "Calcium leaching mechanism of lime-treated soil immersed in seawater", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.61, No.1, pp.11-14 (2012).
- H. Hara, D. Suetsugu and S. Hayashi, "Property changes of cement-treated soil under sea water", Proceedings of the west branch of Japan Society of Civil Engineers, pp.433-434 (2010).
- 8) H. Shimado, S. Hayashi, D. Suetsugu and H. Hara, "Effect of curing time on characteristics of cement-treated soil under seawater", Proceedings of the west branch of Japan Society of Civil Engineers, pp.563-564 (2009).
- N. R. Buenfeld and J. B. Newman, "The permeability of concrete in a marine environment", Magazine of Concrete Research, Vol.36, No.127, pp.67-80 (1984).
- T. Shakouchi, J. Takamura, T. Matsumoto, H. Nagamatsu, K. Tsujimoto and T. Ando, "A study on recycle of waste concrete –Use of CO₂ micro bubble jet flow–", Proceedings of the east branch of Japan Society of Mechanical Engineers, CD-ROM, pp.253-254 (2007) Japan Society of Mechanical Engineers.
- T. Saeki, K. Yoneyama and S. Nagataki, "Change in strength of mortar due to carbonation", Journal of Materials, Concrete Structures and Pavements, JSCE, No.414, pp.99-108 (1990).
- 12) T. Uomoto and Y. Takada, "Factors affecting concrete carbonation ratio", Journal of Materials, Concrete Structures and Pavements, JSCE, No.451, pp.119-128 (1992).
- H. Hara, D. Suetsugu and S. Hayashi, "Effects of lime content on deterioration of lime-treated soil immersed in sea water", Proceedings of international Symposium on Lowland Technology, CD-ROM, pp.147-151 (2010).