

論文 セメント系固化材を用いた改良土の炭酸化における強度特性およびエコロジカル評価

佐々木 崇*¹ 渡辺 雅昭*² 盛岡 実*³ 半井 健一郎*⁴

要旨：二酸化炭素を吸収・固定化するセメント系固化材を提案することを目的として、実地盤の粘性土を用いて浅層混合処理工法を想定した配合で炭酸化処理の有無による基礎性状を確認した。促進炭酸化養生を行うことで、材齢7日時点で供試体内部まで炭酸化が進み、炭酸化率が100%であることを確認した。圧縮強さは、封緘養生に比べ、炭酸養生した方が高く、炭酸化による強度増進効果が確認できた。一方、炭酸化により、圧縮ひずみが増大し変形係数が低下することがわかった。さらに、炭酸化することでpHが低くなるとともに、二酸化炭素排出量が大幅に削減でき、提案する改良土の環境負荷低減効果を確認した。

キーワード：セメント系固化材，二酸化炭素，炭酸化，圧縮強さ

1. はじめに

東日本大震災による液状化や近年、異常気象に伴う土砂崩れが報じられ、地盤を強化・補強することが急務となっている。

同震災後、震災調査が行われ、セメント系固化材の高い耐震対策効果が示され、またその後の復興対策事例についても、紹介がなされ¹⁾、それに伴い、地盤補強を行う上では、様々な材料・工法が提案されており²⁾、セメント系固化材の果たす役割はより一層増えてきているのが現状である。

セメント系固化材は、一般にセメントクリンカーと石膏を主成分とし、必要に応じて高炉スラグ微粉末などが配合され、幅広い土質において長期にわたって安定した強度が得られるものである³⁾。

一方、我が国のセメント産業は、温室効果ガス総排出量の約4%に相当する二酸化炭素を排出している産業であり、その排出削減対策は重要な課題となっている。

セメント系固化材においても、その原料にセメントクリンカーを主成分として含むことから、同様な課題と言えます、より環境負荷低減効果が高い材料が期待されている。

この一手法として、セメント系固化材の添加量が下れば環境負荷の低減に期待できることから、使用量が少なくても所定の強度発現が可能となるセメント系固化材の開発が考えられる。

近年では、砂やベントナイトにセメントを混合した改良体を炭酸化処理することで強度増進が認められることが報告されている^{4)~8)}。

この技術を上手く活用するで、二酸化炭素の吸収・固定化により、大幅な環境負荷の低減へつなげることも期

待できる。

また近年、マグネシア固化材に代表される低アルカリ型の固化材が開発され、植生や防草、環境に優しい改良土が施工されている^{例えば9),10)}。しかしながら、ポルトランドセメントを含まないことから、強度発現性が十分でない場合もある。そこで、セメント系固化材を用いた改良土が、炭酸化によりpHが低下し、さらに強度発現性が高められれば、植生や環境に優しい改良土が実現できる可能性がある。

本報では、セメント系固化材と実地盤の粘性土を用いて浅層混合処理工法を想定した場合の炭酸化の有無による基礎性状を確認したので報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料は普通ポルトランドセメントに石膏を11%の割合で混合したものをセメント系固化材として密度3.08g/cm³のものを調整した。

粘性土は、東京都町田市から採取した密度1.47g/cm³、含水比85%のものを使用した。

セメント系固化材の化学成分を表-1に示す。

2.2 配合

軟弱地盤にセメント系固化材を添加し、地盤の土粒子と固化材を一体化(固結)することにより改良する工法である固化工法には主に改良深さが2, 3mである浅層混合処理工法, 改良深度が概ね10m以内である中層混合処理工法, 改良深度が概ね10m以上である深層混合処理工法に分けられる。

今回は、浅層混合処理工法で主に用いられる配合で試

*1 デンカ(株) 青海工場セメント・特混研究部 工修(正会員)

*2 デンカ(株) 青海工場セメント・特混研究部

*3 デンカ(株) 青海工場セメント・特混研究部 工博(正会員)

*4 広島大学 大学院 工学研究院社会環境空間部門准教授 工博(正会員)

表-1 セメント系固化材の化学組成

Material	Chemical composition (mass%)									Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
	Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		
Cement Base Agent	4.54	0.14	18.35	2.66	4.72	61.25	0.9	0.51	4.54	3.08	3740

表-2 配合

Mix-proportion (kg/m ³ -Clay)	
Cement Base Agent	Notes
200	Sealed,Carbonation
280	Sealed

Curing Method	Age				
	1d	3d	7d	14d	28d
Sealed until 7d	←		→		
Sealed until 28d	←				→
Carbonation until 7d	←		×----->		
Carbonation until 28d	←		×----->		----->

←-----> Sealed <-----> Carbonation(20°C、40°C)

図-1 養生条件

験した。浅層混合処理工法では、バックホウやスタビライザを用い、セメント系固化材を事前に水と混合せず、そのまま現地土と混合攪拌する機会が多いことから、今回は同様に現地土に直接、混合攪拌した。

具体的には、粘性土1m³に対し、セメント系固化材を200kg、280 kgの2水準添加した。配合を表-2に示す。

なお、280 kg/m³については、封緘養生のみとし、炭酸養生は実施せず、一軸圧縮強さ試験のみ行った。

練混ぜには、モルタルミキサを使用し、粘性土を均一混合後、セメント系固化材を混入し、低速で4分間、練混ぜ後、掻き落としをし、4分間練り混ぜた。供試体はφ50×100mmの円柱とし、3層に分けて振動をかけ締め固めて仕上げた。

2.3 養生方法

養生は封緘養生と促進炭酸化の2種類とした。いずれの供試体も温度20°Cで練り混ぜた。

封緘養生は、20°C環境試験室で、促進炭酸化養生は20°C、RH60%、二酸化炭素濃度5%および40°C、RH60%、二酸化炭素濃度20%環境下で初期養生として封緘養生3日後に、脱型した供試体を用いて各養生槽に静置した。養生方法をまとめたものを図-1に示す。

2.4 試験項目および試験方法

材齢7、28日において、中性化深さ、二酸化炭素含有量、供試体重量、一軸圧縮強さ、変形係数、溶出pHを測定した。試験項目と測定材齢を表-3に示す。

(1) 中性化深さ

一軸圧縮強さ試験で作製した供試体を用い、各材齢で割裂し、JIS A 1152:2011「コンクリートの中性化深さの

表-3 試験条件

Test Case	Measure day	Standard
Neutralization Depth	7, 28	JIS A 1152:2011
Content of CO ₂	7, 28	The Method of Coulometer
Unconfined Compressive Strength	7, 28	JIS A 1216:2009
Weight of Test Piece	7, 28	JIS A 1216:2009
Modulus of Deformation	7, 28	JIS A 1216:2009
pH	7, 28	Environment Agency Notification No.46

測定方法」に準拠し、フェノールフタレイン法にて行った。

(2) 二酸化炭素含有量

二酸化炭素含有量の分析は、一軸圧縮強さ試験後の供試体から厚さ5mmの円盤状に切り出した供試体を90μm以下に微粉碎したものを試料とし、無機炭素分析装置であるクーロメーター¹¹⁾にて硬化体中の無機炭素量を定量し、CO₂量に換算することで、コンクリートのCO₂固定量を求めた。

(3) 供試体重量

各材齢で一軸圧縮強さ試験前の供試体の質量を測定した。

(4) 一軸圧縮強さ

一軸圧縮強さは、JIS A 1216:2009「土の一軸圧縮試験」に従い、圧縮ひずみが15%に達するまでの圧縮応力の最大値を応力-ひずみ曲線から求めて一軸圧縮強さ q_u (kN/m²) およびそのときのひずみである破壊ひずみを測定した。

(5) 変形係数

変形係数は、式(1)に従い算出した。

$$E_{50} = \frac{q_u}{\varepsilon_{50}} \times \frac{1}{10} \quad (1)$$

ここに E_{50} : 変形係数[MN/m²]

q_u : 一軸圧縮強さ[kN/m²]

ε_{50} : 圧縮応力 $\sigma=q_u/2$ のときの圧縮ひずみ[%]

(6) 溶出 pH

溶出pHは、環境庁告示第46号溶出試験に基づき、材齢7, 28日にて一軸圧縮強さ試験を終えた試験体を用い、2mm の目ふるいを通過させて得た400~500g 程度を試料とし、10倍の重量の水を加え、振とう機（振とう回数毎分200回、振とう幅4~5cm）を用いて6時間連続振とうした後の溶液のpHについてデジタルpH計を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1 中性化深さ試験

フェノールフタレイン法により、封緘養生、炭酸化養生(20℃, RH60%, 二酸化炭素濃度 5%および 40℃, RH60%, 二酸化炭素濃度 20%)した供試体の各材齢における中性化深さを測定した。

結果、表-4 に示すように、いずれの条件下でも炭酸化養生を行うことで、材齢7日時点で供試体内部まで中性化が進んでおり、フェノールフタレインによる発色は確認できず、炭酸化率は100%となった。実質、炭酸化材齢4日で中性化が進行している結果となった。これは、一般的なモルタル・コンクリートの配合と比較し、セメント量が少ないことが要因と推察される。一方、封緘養生は、フェノールフタレインによる発色が確認でき、いずれの材齢においても中性化は進行していなかった。

3.2 クーロメータ法によるCO₂含有量の定量

材齢7日時における封緘養生と炭酸化養生(40℃, RH60%, 二酸化炭素濃度 20%)の供試体中に含まれる二酸化炭素量をクーロメータ法により定量した。結果を図-2 に示す。結果、材齢28日で封緘養生では0.80%, 炭酸化養生では7.25%の二酸化炭素量が含まれており、中性化深さ試験同様、促進炭酸化による炭酸化の進行が確認できた。

なお、本試験で使用した粘性土、セメント系固着材をそれぞれ単味で測定した結果、粘性土は0.04%, セメント系固着材は1.72%の二酸化炭素含有量が確認でき、封緘養生の0.8%は、材料由来によるものと測定時に自然炭酸化した影響であると考えられる。

表-4 炭酸化率

	Ratio of Carbonation (%)
Sealed until 7d	0
Sealed until 28d	0
Carbonation until 7d(20℃)	100
Carbonation until 28d(20℃)	100
Carbonation until 7d(40℃)	100
Carbonation until 28d(40℃)	100

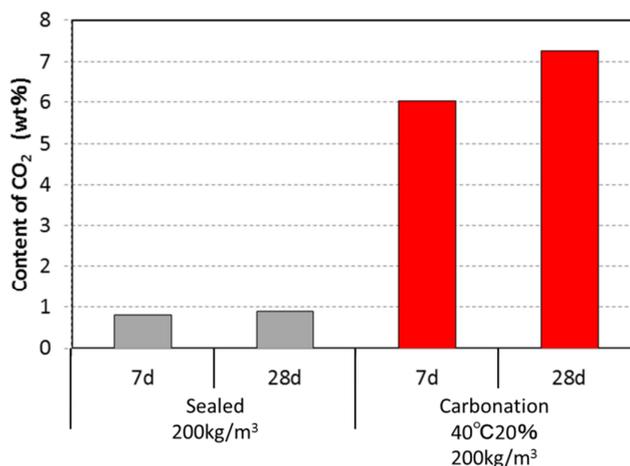


図-2 二酸化炭素含有量

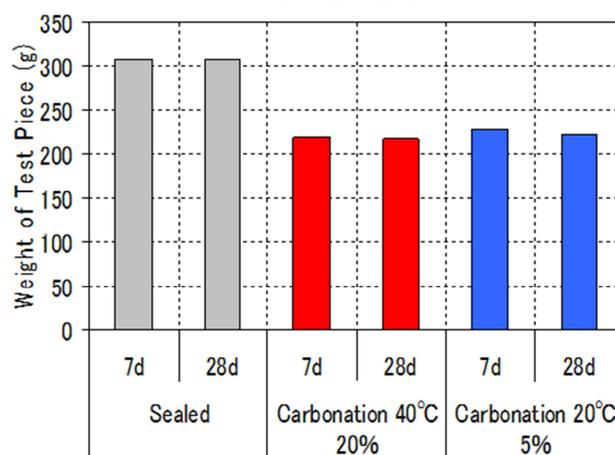


図-3 供試体の重量

3.3 供試体重量測定結果

封緘養生、炭酸化養生(20℃, RH60%, 二酸化炭素濃度 5%および 40℃, RH60%, 二酸化炭素濃度 20%)の各材齢における供試体の重量を測定した結果を図-3 に示す。封緘養生、炭酸化養生ともに材齢7日と28日に大きな差異は見られなかった。また炭酸化養生した供試体は、封緘養生と比較し、その重量が、材齢7, 28日ともに約70%の重量を示している。

3.4 一軸圧縮強さ測定結果

封緘養生、炭酸化養生(20℃, RH 60%, 二酸化炭素濃度 5%および 40℃, RH60%, 二酸化炭素濃度 20%)の各材齢における一軸圧縮強さ試験を実施した。図-4 に応力ひずみ曲線を示す。なお、試験は各材齢3本実施しているが、その値に大きな違いはなく、これらの平均値を示している。

図-4 から炭酸化養生は20℃, 40℃環境下ともに、材齢7日と材齢28日の結果に大きな差異が見られなかった。このことは、材齢7日時点で中性化がある程度進行しており、大きな強度変化はないものと推察されるが、さらに長期材齢でも測定する予定である。

一方、封緘養生では材齢7日から28日にかけて強度増

進が見られる。しかし、材齢 28 日の圧縮強さは促進炭酸化した材齢 7 日より低く、炭酸化による強度増進効果が高いことが確認できる。この傾向は既往の研究⁴⁾⁷⁾とも一致している。

また炭酸化養生では、20°C 環境下の方が、二酸化炭素濃度が低いことにもかかわらず、圧縮強さは大きく、さらに材齢に伴い強度が増加した。このことは、炭酸化による強度増進に加え、ポルトランドセメントの水和反応によるものが起因していると考えられるが、詳細は今後の課題とする。さらに、封緘養生でセメント系固化材を粘性土 1m³ に対し、280kg 添加したときの圧縮強さを測定した結果を図-5 に示す。

結果、粘性土 1m³ に対し、280kg 添加したときの封緘養生での圧縮強さと粘性土 1m³ に対し、200kg 添加したときの炭酸化養生による圧縮強さは類似しており、炭酸化することで約 30% のセメント量の削減が期待できる。

3.5 変形係数測定結果

図-4 の応力ひずみのデータから式(1)を用い、各材齢における変形係数を測定した結果を図-6 に示す。

図-3 から、炭酸化養生した供試体は、封緘養生と比較し、供試体重量が低いこと、さらに図-4 から圧縮応力が高いことにも関わらず、変形係数が低いことが確認できる。さらに、炭酸化養生でも 40°C、RH60%、二酸化炭素濃度 20% と炭酸化が促進し易いほうの変形係数は低いことが確認できる。

炭酸化をしたコンクリートの静弾性係数は同等もしくは増加傾向にあることが知られており^{例えば^{12), 13)}}、本傾向とは逆である。詳細は、今後の課題としたいが、一般的なコンクリートの配合と比べセメント量や圧縮強度が低いことが一要因と考えられる。

炭酸化したものの変形係数は封緘養生のものより低いため、改良土として地震などの外力に対して変形追従

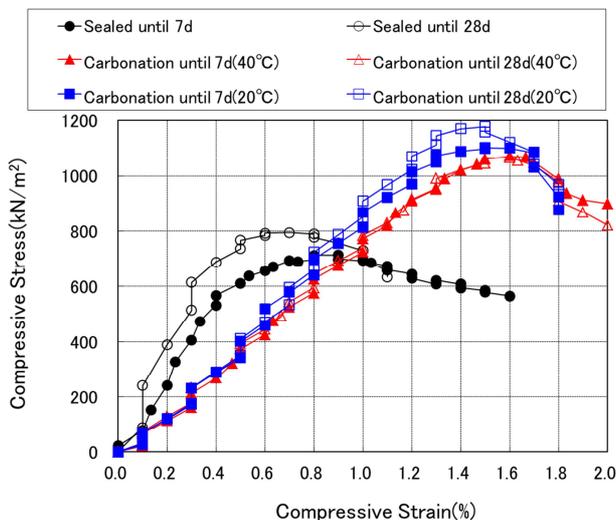


図-4 応力ひずみ曲線

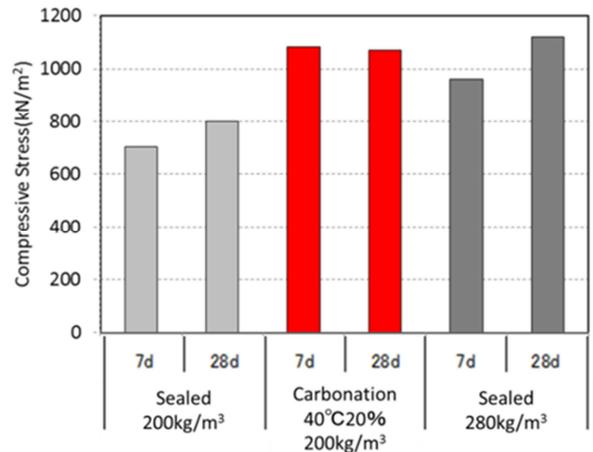


図-5 添加量、養生別の一軸圧縮強さ

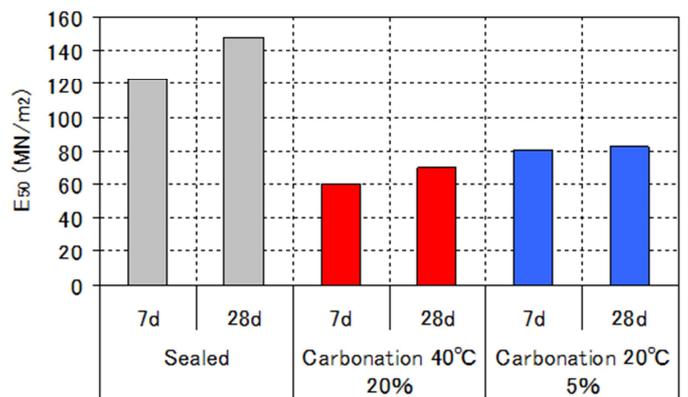


図-6 変形係数

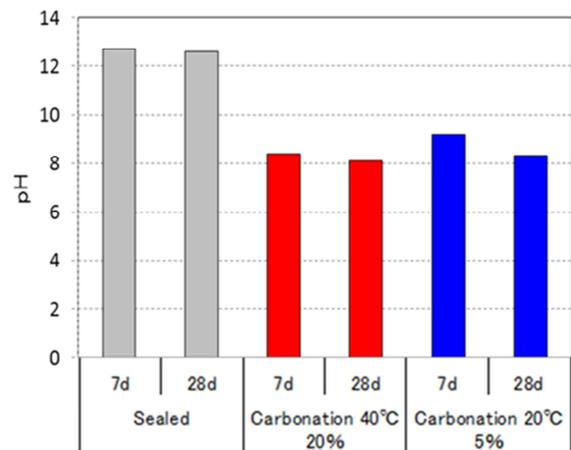


図-7 溶出 pH

性に優れる可能性があるが、これについては今後の課題としたい。

3.6 溶出 pH

材齢 7 日、28 日時の各供試体の溶出 pH を測定した結果を図-7 に示す。炭酸化することで溶出 pH 値が低くなっていることが確認できる。中性化試験同様、pH の低下速度についても、一般的なモルタル・コンクリートの配合と比較し、早く、これはセメント量が少ないことが要

表-5 CO₂原単位¹⁴⁾

	CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂ /t)
普通ポルトランドセメント	766.6

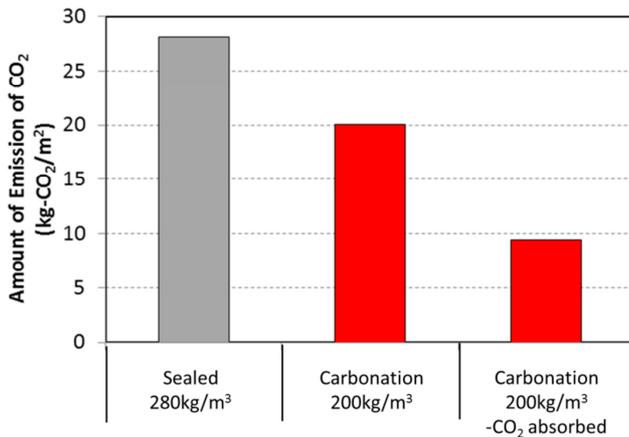


図-8 二酸化炭素排出量算出結果

因と推察される。

特に、二酸化炭素濃度が高い40℃、CO₂濃度20%の方が、20℃、CO₂濃度5%よりpH値が低くなっており、より酸性条件になっていることがわかる。

4. 二酸化炭素排出量の算出

浅層混合処理工法の改良深さは、おおよそ2, 3mである。機械や材料面から強制炭酸化を実施すれば、別ではあるが、自然炭酸化した場合には、大気中の二酸化炭素による炭酸化部分は、改良土表層部分のみと考える。

大気中における二酸化炭素濃度は0.03%であり、本試験における促進炭酸化試験では20℃において二酸化炭素濃度5%となり、166倍異なる。この平方根は $\sqrt{166}$ となり、大気中の中性化速度係数は促進炭酸化試験の平方根であると仮定すると、大気中の中性化速度係数は促進炭酸化試験の $1/\sqrt{166}$ となる。表-4から、材齢7日で中性化が進行していること、中性化深さが時間の平方根に比例すると仮定すると、自然炭酸化で50年経過すると131mm中性化が進行することとなる。また2年9ヶ月経過とした場合、中性化深さは30mmとなり、既往の調査結果³⁾とも一致している。

そこで、仮に131mmが表面から中性化すると考えた場合の1m²あたりの二酸化炭素排出量を算出した。

なお、算出にあたり普通ポルトランドセメントの二酸化炭素原単位は、表-5のものを使用した。また図-5から、封緘養生で粘性土1m³に対し、セメント系固化材を280kg添加したものと、セメント系固化材を200kg添加し、炭酸化養生したものの材齢28日の圧縮強度の値は大きく変わらないことから、セメント系固化材を280kg添加したものと、200kg添加し、炭酸化養生したものを比較対象とした。

さらに、図-2に示す材齢28日の二酸化炭素含有量と図-3に示す材齢28日の供試体重量から、大気中の二酸化炭素を吸収したのものとして、上記の1m²あたりの二酸化炭素排出量から差し引いて算出した。

結果を図-8に示す。粘性土1m³に対し、セメント系固化材を280kg添加したものの二酸化炭素排出量は、28.1kg-CO₂/m²。200kgに添加量を下げたものの二酸化炭素排出量は、20.1kg-CO₂/m²、さらに大気中の二酸化炭素を吸収することで、二酸化炭素排出量は、9.4kg-CO₂/m²となった。

炭酸化処理をし、セメント系固化材を200kg添加したものは、セメント系固化材を280kg添加したものの約35%となり、二酸化炭素排出量が下がるため、低負荷環境型の材料であると言える。今回の算出にあたっては、使用材料および二酸化炭素排出量のみで算出し、施工に伴う機械から発生する二酸化炭素排出量など施工面での検討は入っていない。

本報告では、炭酸化することで、圧縮強さの増進が見られること、セメント系固化材の使用量が低く抑えられ、改良土の二酸化炭素排出量が低く抑えられることを確認したが、炭酸化により普通セメントを用いた硬化モルタルの六価クロム溶出量が増加する報告¹⁵⁾も知られている。しかしながらセメント種や六価クロム低減剤による影響は十分検討はされておらず、これらについては、今後の課題としたい。

5. まとめ

二酸化炭素を吸収・固定化するセメント系固化材を提案することを目的として、実地盤の粘性土を用いて浅層混合処理工法を想定した配合で炭酸化処理の有無による基礎性状を確認した。促進炭酸化養生を行うことで、中性化速度が速く、炭酸化が進むことを確認した。圧縮強さは、封緘養生に比べ、炭酸養生した方が高く、炭酸化による強度増進効果が確認できた。一方、炭酸化により、圧縮ひずみが増大し変形係数が低下することがわかった。さらに、炭酸化することでpHが低くなるとともに二酸化炭素排出量が大幅に削減でき、炭酸化によるセメント系固化材を用いた改良土の環境負荷低減効果を確認した。

- (1) 炭酸化養生を行うことで、20℃、RH60%、二酸化炭素濃度5%および40℃、RH60%、二酸化炭素濃度20%のいずれの条件下でも材齢7日時点で供試体内部まで中性化が進んでおり、フェノールフタレインによる発色は確認できず、炭酸化率は100%となった。
- (2) 二酸化炭素量を測定した結果、封緘養生では0.80%、炭酸化養生(40℃、RH60%、二酸化炭素濃度20%)では7.25%の二酸化炭素量が含まれており、中性化

深さ試験同様、促進炭酸化による炭酸化の進行が確認できた。

- (3) 供試体重量を測定した結果、封緘養生、炭酸化養生ともに材齢7日と28日に大きな差異は見られなかった。
- (4) 炭酸化養生は20°C、40°C環境下ともに、材齢7日と材齢28日の結果に大きな差異が見られなかった。このことは、材齢7日時点で中性化がある程度進行しており、大きな強度変化はないものと推察されるが、さらに長期材齢でも測定する予定である。
- (5) 封緘養生では材齢7日から28日にかけて圧縮強さの増進が見られる。しかし、材齢28日の圧縮強さは促進炭酸化した材齢7日より低く、炭酸化による強度増進効果が確認できる。
- (6) 炭酸化養生を行うことで、変形係数が低いことがわかった。さらに、炭酸化養生でも40°C、RH60%、二酸化炭素濃度20%と炭酸化が促進するほうが、変形係数が低く、変形係数と炭酸率に相関性があることを確認した。
- (7) 炭酸化することで、セメント系固化材の使用量が低く抑えられ、さらに二酸化炭素を吸収するため、改良土1m²あたりの二酸化炭素排出量が約35%程度に抑えられることがわかった。

参考文献

- 1) セメント協会：東日本大震災におけるセメント系固化材を用いた地盤改良に関する調査報告書，セメント協会，pp.1-78，2013
- 2) セメント協会：大規模災害に対してセメント系固化材による地盤改良が果たす役割，セメント協会，pp.1-111，2015
- 3) セメント協会：セメント系固化材による地盤改良マニュアル(第3版)，技報堂，pp.3-6，pp.55，2003
- 4) 吉田智海，半井健一郎：炭酸化したセメント改良砂の一軸圧縮強さに及ぼすCO₂濃度の影響，第67回セメント技術大会講演要旨，pp.214-215，2013
- 5) 庄司 慎ほか：炭酸化反応したセメント改良砂の強度向上の要因検討，第67回セメント技術大会講演要旨，pp.216-217，2013
- 6) 西村直哉ほか：乾湿繰り返し養生によるセメント改良土の炭酸化促進とその影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.69，pp.199-200，2014
- 7) 西村直哉ほか：乾湿繰り返し養生によるセメント改良土の炭酸化促進とその影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.69，pp.199-200，2014
- 8) 吉田智海，半井健一郎：セメント改良砂における炭酸化が一軸圧縮強さに及ぼす影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.67，pp.741-742，2012
- 9) 藤森新作，小堀茂次：自然環境にやさしい土壌硬化剤マグホワイトの開発，農土学会誌，68(12)，pp.1297-1300，2000
- 10) 藤森新作：軽焼マグネシアを主成分とする土壌硬化剤マグホワイトの開発とその利用技術，Techno Innovation，10(2)，pp.33-37，2000
- 11) Johnson, K.M., King, A.E. and Sieburth, J.M.: Coulometric TCO₂ analyses for marine studies; an introduction, Chem, 16, pp.61-82, 1985.
- 12) Washa, G.J.: Hardened Concrete - Pore structures, ASTM STP No.205, pp.17-36, 1958
- 13) 依田彰彦：鋼材の腐食と対策-コンクリートの中酸化-, コンクリート工学, Vol.15, No.9, 1977
- 14) 土木学会：コンクリート技術シリーズNo.62, コンクリートの環境負荷評価(その2), 2004
- 15) 黒田泰弘，興石直幸：セメントコンクリートからの六価クロム溶出に及ぼす各種要因の影響，日本建築学会構造系論文集，第75巻，第650号，pp.715-722，2010