

# 論文 カルシウムアルミネートを用いた改良土の特性と炭酸化における強度変化

佐々木 崇\*<sup>1</sup> 渡辺 雅昭\*<sup>2</sup> 盛岡 実\*<sup>3</sup> 半井 健一郎\*<sup>4</sup>

**要旨**：低負荷環境材料である固化材を提案することを目的として、砂質土を用いて浅層混合処理工法を想定した配合でセメント系固化材と、カルシウムアルミネート系と、カルシウムアルミネート系にさらに  $C_2S$  を混和した3種類の固化材につき、炭酸化の有無による基礎性状を確認した。カルシウムアルミネート系固化材は、中性化することで圧縮強度が低下する一方、 $C_2S$  を混和した固化材は、中性化に伴う圧縮強度の低下を抑制することを確認した。さらにカルシウムアルミネート系、 $C_2S$  を混和した固化材の改良体は低アルカリ性を示し、さらに六価クロム溶出量が低い結果を示した。

**キーワード**：セメント系固化材、カルシウムアルミネート系、二酸化炭素、炭酸化、pH、六価クロム

## 1. はじめに

東日本大震災による液状化現象や、異常気象に伴う土砂崩れが報じられ、地盤の強化や補強に高い関心が寄せられている。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、紹介がされている<sup>1)</sup>。これに関連して、地盤補強を行う上では、様々な材料・工法も提案されており<sup>2)</sup>、セメント系固化材の果たす役割はより一層大きくなってきている。

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<sup>3)</sup>。

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、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低い、もしくはポルトランドセメントを含まない固化材でも所定の強度発現が可能となる固化材の開発が求められる。

近年では、砂やベントナイトにポルトランド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<sup>4)9)</sup>。この技術を上手く活用することで、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、マグネシア系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<sup>例えば10),11)</sup>。しかしながら、マグネシア系固化材は水和反応が緩やかであることから、強度発現性が十分でない場合もある。

一方、ポルトランドセメントの硬化を早める混和材の代表としてカルシウムアルミネート系急硬材<sup>12)</sup>があり、床版上面増厚工事や無収縮モルタルや補修材に利用されている。カルシウムアルミネートは水和反応により、エトリンガイトを生成する<sup>12)</sup>。エトリンガイト自体のpHは水酸化カルシウムに代表される水和生成物の中でも低いことが知られている<sup>13)</sup>。そこで、カルシウムアルミネートを主原料として活用し、強度発現性が高められれば、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カルシウムアルミネート系固化材、カルシウムアルミネート系と $C_2S$ を混和した固化材につき、砂質土を用いて浅層混合処理工法を想定した場合の基礎性状を確認するとともに、炭酸化の有無による基礎性状を確認した。さらに、溶出pH、六価クロム溶出量についても検討したのでこれらの基礎物性について報告する。

## 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 $3.08\text{g/cm}^3$ のものを調整した。

カルシウムアルミネートは石膏と事前に混合したもの(以下、カルシウムアルミネート系と呼称)を主成分として用いた。これは初期に多量のエトリンガイトを生成させ

\*1 デンカ (株) 青海工場セメント・特混研究部グループリーダー 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・特混研究部部長 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

Solidification Material	Chemical composition (mass%)									Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
	Ig.loss	Insol.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	
Cement Base Agent	4.54	0.14	18.35	2.66	4.72	61.25	0.9	0.51	4.54	3740
Calcium Aluminate	-	-	12.6	0.9	37.22	42.71	-	-	-	6100
Di Calcium Silicate	0.05	0.08	33.54	0.33	1.16	64.58	0.01	0.06	0.01	4000

表-2 配合

Mix-proportion (kg/m <sup>3</sup> -Sand)	
Solidification Material (Cement Base Agent, Calcium Aluminate, Calcium Aluminate+C <sub>2</sub> S)	Notes
280	Air-dried,Carbonation

表-3 試験条件

Test Case	Measure day	Standard
Neutralization Depth	7, 28	JIS A 1152:2011
Content of CO <sub>2</sub>	7, 28	The Method of Coulometer
Unconfined Compressive Strength	7, 28	JIS A 1216:2009
pH	7, 28	Environment Agency Notification No.46
Hexavalent Chromium	7	Environment Agency Notification No.46

Curing Method	Age				
	1d	3d	7d	14d	28d
Air-dried until 7d	←→	←→	←→		
Air-dried until 28d	←→	←→	←→	←→	←→
Carbonation until 7d	←→	←→	←→		
Carbonation until 28d	←→	←→	←→	←→	←→

←→ Sealed    ←-→ Air-dried    ←·→ Carbonation

図-1 養生条件

ることにより急硬性能を付与する。

エトリンガイトは炭酸化反応により、組織が多孔化し強度低下することが知られている。一方、ポルトランドセメントの構成化合物の一つであるダイカルシウムシリケート(以下、C<sub>2</sub>S と称す)が炭酸化反応に活性が高いことが知られる<sup>14),15)</sup>。これらの研究によると、β-C<sub>2</sub>S は水和反応には活性が乏しいが、炭酸化反応すると組織を緻密化して高強度化につながるものである。そこで、炭酸化による強度の変化を確認するため、焼成した C<sub>2</sub>S を用い、カルシウムアルミネートに内割りで 50, 60, 70, 80% 混和した。

砂質土は、密度 2.5g/cm<sup>3</sup>、粒度 0.3-1.2mm の珪砂を使用した。表-1 に、セメント系固化材、カルシウムアルミネート系固化材、ダイカルシウムシリケートの化学成分を示す。

## 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、各工法で主に用いられる配合で試験した。浅層混合処理工法では、バックホウやスタビライザやトレンチャー式攪拌機を用い、粉体混合方式、スラリー混合方式があるが、今回はセメント系固化材を事前に水と混合したスラリーを現地土と混合する方法を用いた。

配合を表-2 に示す。具体的には、砂質土 1m<sup>3</sup> に対し、セメント系固化材を 280kg 添加し、水結合材比は 100% とした。

練混ぜには、モルタルミキサを使用し、砂質土に各種の固化材と水道水を事前にスラリー化したものを混入し、低速で 1 分間、練混ぜ後、掻き落としをし、3 分間練り混ぜた。

供試体は JIS R 5201:2015 「セメントの物理試験方法」に準拠し 40×40×160mm の角柱供試体とし、2 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

練混ぜは、温度 20℃、RH80% で行い、養生は気乾養生と促進中性化の 2 種類とした。いずれの供試体も材齢 1

日後、脱型し、各養生を施した。

図-1に養生方法をまとめた。気乾養生は、温度 20℃、RH80%環境下とし、促進中性化は 20℃、RH60%、二酸化炭素濃度 5%環境下で各養生槽に静置した。

## 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、一軸圧縮強度、溶出 pH、六価クロム溶出量を測定した。試験項目と測定材齢を表-3に示す。

### (1) 中性化深さ

気乾養生、促進中性化した供試体につき、材齢 7, 28 日で割裂し、割裂した 40×40mm の面に対して、JIS A 1152:2011「コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠し、フェノールフタレイン法にて中性化深さを測定した。

### (2) 二酸化炭素含有量

二酸化炭素含有量の分析は、材齢 28 日後の促進中性化した供試体から厚さ 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<sup>16)</sup>にて硬化体中の無機炭素量を定量し、CO<sub>2</sub>量に換算することで、コンクリートの CO<sub>2</sub>固定量を求めた。

### (3) 一軸圧縮強度

一軸圧縮強度は、JIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に従い、測定した。

### (4) 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日にて一軸圧縮強度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。

### (5) 六価クロム

六価クロムの溶出は、(4)で抽出した溶液について、ジフェニルカルバジド吸光度法JIS K 0102:2016「工場排水試験方法」に基づき測定した。

## 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、気乾養生、促進中性化(20℃、RH60%、二酸化炭素濃度 5%)した供試体の各材齢における中性化深さを測定した。

図-2に各種固化材の気乾養生における材齢 28 日後の中性化深さを示す。一方、促進中性化したものは、いずれも材齢 7 日時点で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%となり、図-2の気乾養生と同様、一般的なモルタルやコンクリートの配合と比較

し、炭酸化速度が速いことがわかる。これは、強度レベルが低く、物質透過性が容易なためと推察される。

図-3にカルシウムアルミネート系にC<sub>2</sub>Sを内割りで50, 60, 70, 80%添加した固化材の気乾養生における中性化深さを示す。C<sub>2</sub>Sの添加量が多くなる程、中性化が進行しにくいことがわかる。

### 3.2 クーロメータ法による CO<sub>2</sub>含有量の定量

図-4に材齢 28 日まで促進中性化を行った各種固化材に含まれる二酸化炭素量を示す。促進中性化試験では、40×40mm の面に対して、いずれも全域にわたって中性化が進行していることを確認したが、セメント系固化材

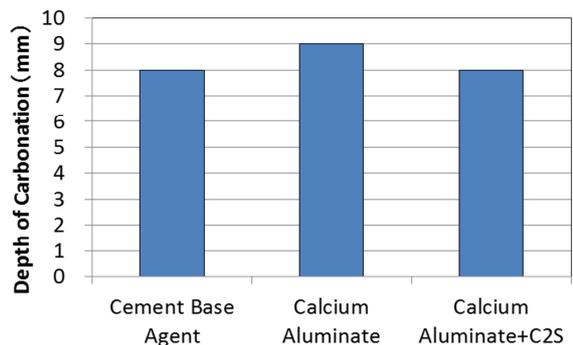


図-2 中性化深さ(気乾養生・材齢 28 日)

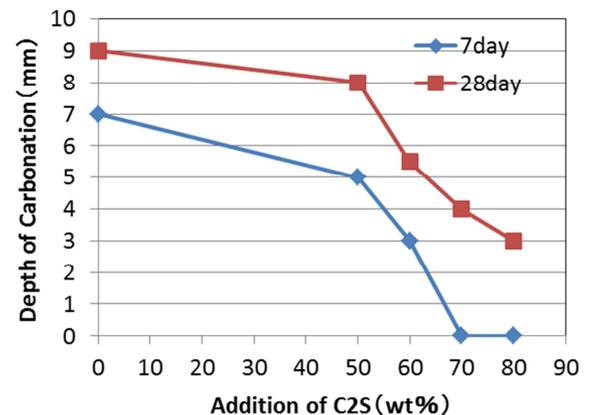


図-3 C<sub>2</sub>S の添加量別の中性化深さ(気乾養生)

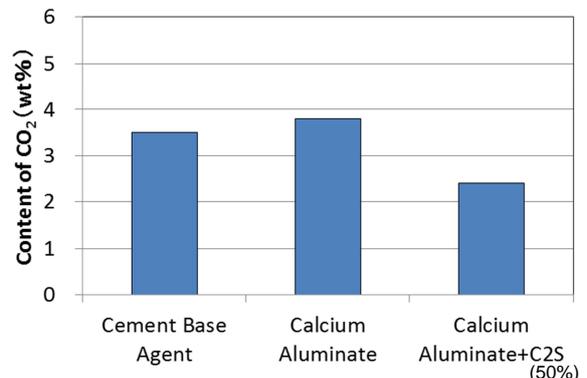


図-4 二酸化炭素含有量(促進中性化)

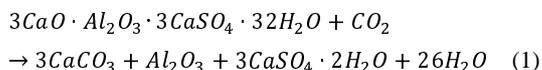
は 3.50%, カルシウムアルミネート系では 3.80%, カルシウムアルミネート系に C<sub>2</sub>S を内割りで 50% 混和した固化材は 2.42% の二酸化炭素量が含まれ, 二酸化炭素含有量は異なり, この詳細な要因は, 今後の課題としたい。

### 3.3 一軸圧縮強度測定結果

図-5, 6 にセメント系固化材, カルシウムカルミネート系, カルシウムアルミネート系に C<sub>2</sub>S を内割りで 50% 混和した各固化材の気乾養生, 促進中性化後の各材齢における一軸圧縮強度試験を実施した結果を示す。なお材齢 1 日後の圧縮強度は, 脱型時の強度となり, 図-5, 6 とともに同じ値を示す。また, 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-5 からセメント系固化材は, 材齢 7 日までの短時間での強度の伸びが大きく, 一般的なモルタルやコンクリートと同様に, 強度が材齢の平方根に比例する傾向を示した。一方, カルシウムアルミネート系固化材は, 短時間で材齢 1 日後には 8.3N/mm<sup>2</sup> と高い値を示し, その後は材齢に伴い 1 次直線上の圧縮強度を示した。さらに, カルシウムアルミネートに C<sub>2</sub>S を内割りで 50% 混和した固化材は, 材齢 1 日ではセメント系固化材より高くカルシウムアルミネート系より低い値を示し, 材齢 7 日以降はセメント系固化材と同等の値を示した。

図-6 に促進中性化試験後の強度特性を示す。セメント系固化材は促進中性化後の材齢 7, 28 日とともに気乾養生に比べ, 強度が高まっており, 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<sup>4)-9)</sup>とも一致している。一方, カルシウムアルミネート系固化材は, 促進中性化することで圧縮強度が低下することが確認できる。これは, カルシウムアルミネート系固化材の水和生成物であるエトリンガイトが式(1)に示す炭酸化反応により分解し, この際, 固相の体積が多孔化するためと考える。



さらに, カルシウムアルミネートに C<sub>2</sub>S を内割りで 50% 混和した固化材も同様に, 気乾養生と比較し, 圧縮強度が低い値を示すが, 促進中性化の材齢に伴う圧縮強度の低下は生じていない。これは, C<sub>2</sub>S が炭酸化反応すると組織が緻密化する反応<sup>14),15)</sup>に加え, 式(1)に示される多孔化反応の 2 つの反応が同時に進行しているものと推察できる。今後, これらの組織の生成物の変化や細孔構造を確認する予定である。

図-7 にカルシウムアルミネートに C<sub>2</sub>S を内割りで 50, 60, 70, 80% 添加した固化材の圧縮強度を示す。同図には材齢 28 日の気乾養生と促進中性化した際の圧縮強度

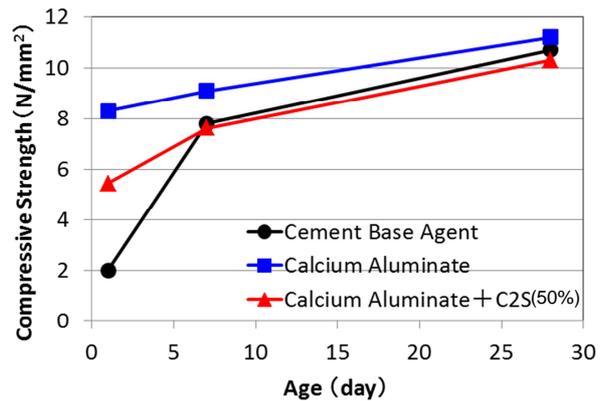


図-5 一軸圧縮強度 (気乾養生)

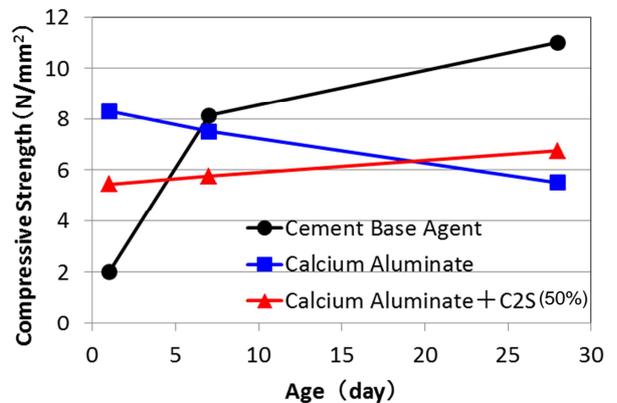


図-6 一軸圧縮強度 (促進中性化)

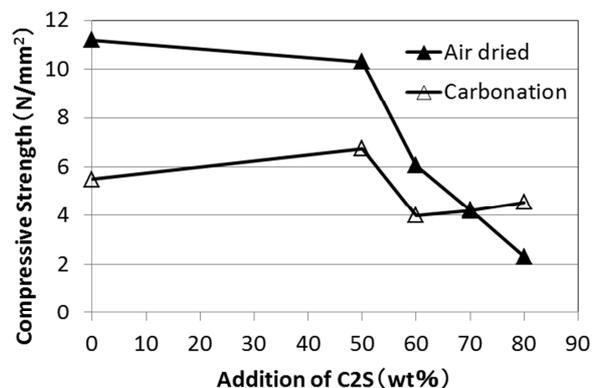


図-7 C<sub>2</sub>S の添加量別の一軸圧縮強度 (材齢 28 日)

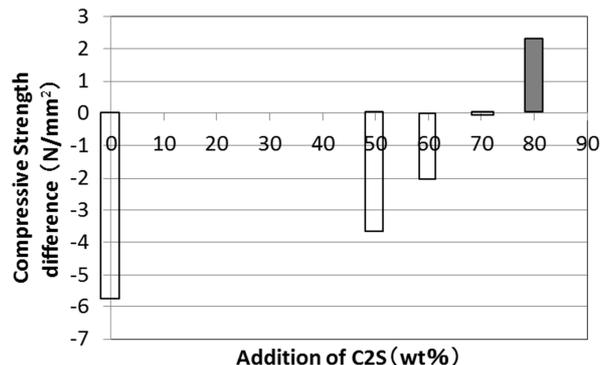


図-8 養生条件の違いによる圧縮強度の差異

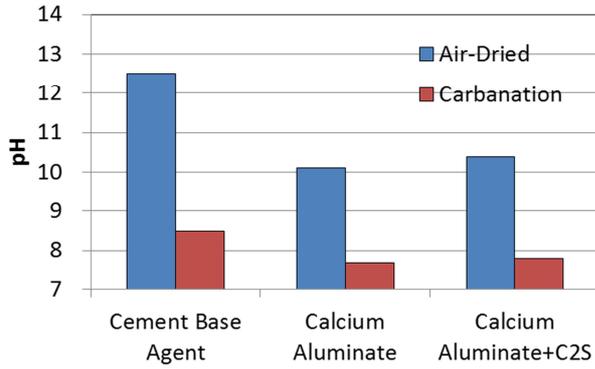


図-9 溶出 pH

表-4 六価クロム溶出量

Solidification Material	Hexavalent Chromium (mg/L)
Cement Base Agent	0.07
Calcium Aluminate	ND
Calcium Aluminate+C <sub>2</sub> S	ND

ND : Not Detected

を示している。養生条件により、圧縮強度は大きく変わることがわかる。C<sub>2</sub>S の添加量が低い場合には気乾養生の方が促進中性化したものより圧縮強度が高く、C<sub>2</sub>S の添加量が 70%を超えると、この傾向が逆転している。この圧縮強度の差異をより詳細に確認するため、図-8 に、材齢 28 日の促進中性化後の圧縮強度から気乾養生で測定した圧縮強度の差を整理したものを示す。

C<sub>2</sub>S を混和しないカルシウムアルミネート系のみでは炭酸化により 5.7N/mm<sup>2</sup> 圧縮強度が低下する。カルシウムアルミネートに対する C<sub>2</sub>S の割合が高くなるほど、促進中性化した圧縮強度の絶対値は C<sub>2</sub>S の割合 50%を最大として低くなる一方、炭酸化による圧縮強度の差異は縮まることがわかる。カルシウムアルミネート系に対する C<sub>2</sub>S の混和率が 70%を超えると C<sub>2</sub>S が炭酸化して緻密化する反応<sup>14),15)</sup>が式(1)に示される多孔化反応に比べ卓越し、圧縮強度の増進が見られたものと考えられる。

### 3.4 溶出 pH

図-9 に各種固化材の気乾養生と促進中性化後の材齢 28 日時の各供試体の溶出 pH を示す。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。カルシウムアルミネート系を用いた固化材は、セメント系固化材より溶出 pH が低いことがわかる。これは、セメントを用いた硬化体の細孔溶液の pH はセメント中のアルカリに支配され、高い pH を示す<sup>17)</sup>が、表-1 からカルシウムアルミネート系や、カルシウムアルミネート系にさらに C<sub>2</sub>S を混和した固化材ではアルカリが少ないこと、カルシウムアルミネート系の水和反応物であるエトリンガイ

トの pH が低い<sup>13)</sup>ことが影響を及ぼしており、低アルカリな固化材と言える。

### 3.5 六価クロムの溶出量

表-4 に各種固化材の気乾養生の材齢 7 日時の各供試体の六価クロムの溶出量を示す。

セメントを使用したセメント系固化材は、六価クロム溶出量が 0.07mg/L と環境庁告示第 46 号にある 0.05mg/L を越えた値を示した。これは、セメントに含まれる六価クロムに由来するものと推察できる<sup>18)</sup>。一方、カルシウムアルミネート系や、カルシウムアルミネート系に C<sub>2</sub>S を内割りで混和した固化材は検出限界以下の値を示した。このことは、カルシウムアルミネート系や、カルシウムアルミネート系に C<sub>2</sub>S を混和した固化材では、クロムを含有するポルトランドセメントを用いず、材料自体にもクロムが含有されていないためである。また、改良土が炭酸化することで六価クロムの溶出が上がる報告もある<sup>19)</sup>。カルシウムアルミネート系や、カルシウムアルミネート系に C<sub>2</sub>S を内割りで混和した固化材では促進中性化したものでも検出限界以下となることが予想されるが、詳細は今後の課題としたい。

## 4. まとめ

低負荷環境材料であるセメント系固化材を提案することを目的として、砂質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中性化深さ、圧縮強度、溶出 pH、六価クロム溶出量を確認した結果、以下の結論を得た。

- (1) 各種固化材の気乾養生における材齢 28 日後の中性化深さは 8-9mm と高く、一般的なモルタルやコンクリートの配合と比較し、強度レベルが低く、これは物質透過が容易なためと考える。一方、促進中性化したものは、いずれも材齢 7 日時点で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。さらに、カルシウムアルミネート系に対する C<sub>2</sub>S の添加量が多くなる程、水和固化による圧縮強度は低くなる一方で、中性化が進行しにくいことを確認した。
- (2) 各種固化材の封緘養生の各材齢における一軸圧縮強度試験を実施した。カルシウムアルミネート系固化材は、短時間で材齢 1 日後には高い値を示した。
- (3) 促進中性化条件における一軸圧縮強度試験では、セメント系固化材は炭酸化による強度増進効果が高かった。一方、カルシウムアルミネート系固化材は、促進中性化することで圧縮強度が低下することを確認した。これに対して、C<sub>2</sub>S を内割りで 50%混和した固化材は、促進中性化による圧縮強度の低下を抑制することができ、C<sub>2</sub>S の混和率が高い場合には、

- 気乾養生に比べて促進中性化により強度が増進した。
- (4) 各種固化材の改良体の pH, 六価クロム溶出量を測定した。カルシウムアルミネート系と、これに C<sub>2</sub>S を混和した固化材は、セメント系固化材より溶出 pH が低い結果となった。またカルシウムアルミネート系や、これに C<sub>2</sub>S を内割りで混和した固化材の改良体の六価クロム溶出量は検出限界以下となった。
  - (5) 上記の結果から、カルシウムアルミネート系固化材は、中性化すると圧縮強度が低下するが C<sub>2</sub>S を混和しうると、中性化に伴う圧縮強度の低下を抑制することを確認した。さらにカルシウムアルミネート系、C<sub>2</sub>S を混和した固化材の改良体は低アルカリ性や六価クロム溶出量が低い結果を示すため、これらを用いることで環境に優しい改良土が実現できる可能性がある。

#### 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，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 CO<sub>2</sub> 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) 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 CO<sub>2</sub> 濃度の影響，第 67 回セメント技術大会講演要旨，pp.214-215，2013
- 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) 佐々木 崇ほか：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.38，No.1，pp.2241-2246，2016
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 笠井芳夫，坂井悦郎編：新 セメント・コンクリート用混和材料，技術書院，2007
- 13) Atkins, M. , Glasser, F.P. and Kindness, A. : Cement Hydrate Phases -Solubility at 25°C, Cement and Concrete Research, Vol.22, Issues 2-3, pp.241-246 , 1992
- 14) 鯉淵 清ほか：炭酸化養生による低熱セメントモルタルの強度発現性，コンクリート工学論文集，Vol.10，No.2，pp.65-71，1999
- 15) 坂井悦郎ほか：ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応，日本セラミックス協会学術論文誌，Vol.107，No.1246，pp.561-566，1999
- 16) Johnson, K.M., King, A.E. and Sieburth, J.M. : Coulometric TCO<sub>2</sub> analyses for marine studies; an introduction, Chem, 16, pp.61-82, 1985
- 17) 小林一輔，宇野祐一：コンクリートの炭酸化のメカニズム，コンクリート工学論文集，Vol.1， No.1，pp.37-49，1990
- 18) 黒田泰弘，輿石直幸：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
- 19) 田口信子ほか：汚染土の不溶化処理に関する研究(その 1)，大林組技術研究所報，No.53，pp.115-120，1996