

炭酸カルシウム結晶析出による 砂の力学特性の改善効果

林 和幸¹・只信 紗也佳²・安原 英明³・岡村 未対⁴

¹学生会員 愛媛大学大学院 理工学研究科生産環境工学専攻 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番)
E-mail: hayashi.kazuyuki.07@cee.ehime-u.ac.jp

²正会員 国土交通省四国地方整備局 香川河川国道事務所 (〒761-0104 高松市高松町2422-1)

³正会員 愛媛大学大学院准教授 理工学研究科生産環境工学専攻 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番)
E-mail: hide@dpc.ehime-u.ac.jp

⁴正会員 愛媛大学大学院教授 理工学研究科生産環境工学専攻 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番)
E-mail: okamura@cee.ehime-u.ac.jp

砂の力学特性に及ぼす炭酸カルシウム結晶析出の効果について、排水条件で三軸圧縮試験を行い定量的に評価した。また、砂粒子間に析出した結晶のボンディングが砂の力学特性に及ぼす影響を確認するため、結晶析出砂を解体し、再構成した供試体を用いて三軸圧縮試験を行った。さらに、エネルギー分散型X線分光器付き走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)を用いて、析出結晶の同定および微視構造の観察を行った。その結果、有効拘束圧が30～100kPa、結晶析出量が0～3%の範囲では、砂粒子表面に析出した炭酸カルシウム結晶による摩擦増加、および正のダイレイタンスの増加により内部摩擦角は増加すること、せん断初期にボンディングは崩壊すること、結晶によるボンディングはヤング率を増加させることが明らかとなった。

Key Words : calcium carbonate, sand, consolidated drained test, shear strength, Young's modulus

1. はじめに

薬液注入工法は、薬液注入時の割裂注入による固体系強度の不均一性¹⁾や耐久性などの問題²⁾から、かつては主として仮設工事の補助工法として用いられていた。しかし最近では、薬液注入工法が元来持っている設備の簡便さや作業性の良さに加え、従来よりも粘性が低く耐久性に優れた特殊シリカを用いた溶液型薬液^{例えば3)-9)}や新しい浸透注入工法が開発^{例えば7), 8)}されたことにより、既設構造物直下の液状化対策など、恒久的な軟弱地盤対策工法としても用いられるようになってきた。

水ガラス系薬液を用いた従来の薬液注入工法と比べ粘性が低い特殊シリカ系薬液注入では、最大で4倍程度の改良径を得ることができるとの報告³⁾がある。一方、特殊シリカ系薬液の浸透特性を調べた既往の研究^{例えば9), 10)}では、薬液注入量と土の間隙体積から求められる最大薬液浸透距離の70～80%までは薬液が濃縮されるものの、その距離を超えると原位置間隙水の希釈効果により薬液の濃度は著しく低下し、最大薬液浸透距離付近では薬液成分はほとんど残存しない結果が得られている。また、薬液濃度の増加とともに固化体の一軸圧縮強さが増加す

ることも実験的に示されている。そこでは、水の約3倍の粘性を持つ薬液が用いられているが、より低い粘性の溶液を注入すれば、有効な改良径がさらに大きくなると考えられる。

近年、水に近い粘性を持つイオン系薬液注入による地盤の透水性や力学特性の改良、制御方法について研究¹¹⁾⁻¹⁵⁾が進められている。これは、イオン系薬液を地盤に注入後、薬液に含まれる金属イオン(陽イオン)と、炭酸イオンなどの陰イオンの結合で生じる難溶解性結晶を間隙や土粒子表面に析出させ、地盤の透水性や力学特性を改良するものである。難溶解性結晶は数多く存在するが、既往の研究では炭酸カルシウム(CaCO₃)に着目したものが多く、炭酸カルシウムが用いられる背景には、炭酸カルシウムの結晶は十分に硬いこと、自然界で多く見られる物質であり毒性が極めて小さいこと、また実験で扱いやすいなどの理由がある。Deyong et al.¹⁵⁾は、微生物を含む砂にカルシウムイオン溶液を注入し、炭酸カルシウムを供試体中に析出させることで、砂に対する質量比5%の石膏で固めた砂と同等以上の三軸圧縮強さを得ている。イオン溶液を用い炭酸カルシウムを析出させる方法は、有効な地盤改良工法として成り立つものと考えられる。

しかしながら、結晶析出の有無や量、結晶の大きさ、あるいは結晶による砂粒子間の結合(以下、「ボンディング」と称す)の有無により力学特性の改善程度が異なると考えられるが、現状ではそのような検討は行われていない。また、既往の研究^{例えぼ}では、シリカ系薬液を用いて改良された砂供試体の強度増加は、薬液の固結および正のダイレイタンスの増加が主な要因であるとされているが、結晶析出砂の強度が増加するメカニズムはこれまで明らかにされていない。イオン溶液注入による結晶析出を利用した、より効果的な地盤改良工法の開発には、上述の改善効果や、強度増加メカニズムを明らかにすることが不可欠である。

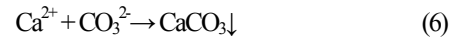
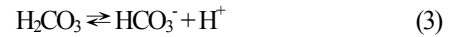
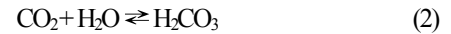
そこで本研究では、炭酸カルシウム結晶の析出の有無や量および結晶による砂粒子相互のボンディングの有無が砂の力学特性に及ぼす影響を調べることを目的として、排水条件で炭酸カルシウム析出砂の三軸圧縮試験を行った。さらに、元素定性分析が可能なエネルギー分散型 X 線分光器付き走査型電子顕微鏡(SEM - EDX)を用いて、砂粒子表面を微視的に観察し、析出結晶の同定およびその形状や量を精査した。

2. 炭酸カルシウム結晶の析出方法の検討

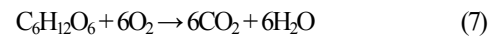
供試体内での結晶析出には、供試体内における結晶分布の均一性の確保とともに、結晶析出が数時間～数日程度の比較的短い時間で可能であること、また再現性の高い方法を用いることが必要である。供試体中に炭酸カルシウムの結晶を与えるには、(a)炭酸カルシウムの懸濁液を注入する方法や、(b)温度・圧力など物理的特性の違いによる炭酸カルシウムの溶解度差を利用し、意図的に過飽和状態を作る方法¹⁶⁾が考えられる。しかしながら、(a)については砂によるろ過作用あるいは微細な結晶の沈降により均一性の確保が困難である。(b)については、例えば、炭酸カルシウムの温度による溶解度差(0°C で 0.134g/l, 20°C で 0.091g/l)¹⁷⁾を利用して、0°C の炭酸カルシウム飽和溶液を供試体に通水後、供試体の温度を 20°C に高め供試体内を炭酸カルシウム過飽和状態とすることで結晶を析出させるものである。この方法は、供試体内で炭酸カルシウムを均一に析出させることが可能であること、そして化学種が水と炭酸カルシウムのみであり不要な化学種を全く含まないという利点を有している。しかしながら、炭酸カルシウムは難溶性塩¹⁷⁾であるため、数 g オーダーの析出量を供試体内に得るには、通水→加温→結晶析出の操作を幾度も繰り返す必要がある。この繰り返し作業による供試体への影響のほか、実験効率も析出方法を定める重要な要素であるため、本試

験においては必ずしも適切であるとは言えない。

Deyong et al.¹⁵⁾の研究では、微生物による尿素の加水分解反応(式(1))を利用し、炭酸イオンを間隙中に供給(式(2)～(4))し、注入溶液中のカルシウムイオン(式(5))との反応により炭酸カルシウムを析出(式(6))させている。

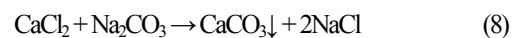


川崎ら¹¹⁾は、微生物のグルコース分解反応(式(7))により放出される二酸化炭素を利用して、炭酸イオンを間隙中に供給している。



土中微生物を用いた炭酸カルシウム結晶の析出は、薬液注入後に開始されること、および微生物の働きによりゆっくりと進行することから、注入の進行に伴う薬液の濃縮や、反応に伴う希釈は生じにくいと考えられる。一方、栄養源供給に伴う微生物数の増加は、土の強度や透水性に影響¹⁴⁾を与えることも指摘されており、砂の力学特性に対し炭酸カルシウム析出のみの影響を検討する本研究においては、このような不確定要素は除外すべきである。

そこで本研究では、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の微細な粉末をあらかじめ均一に混ぜた砂の乾燥供試体に塩化カルシウム(CaCl_2)水溶液を供試体間隙体積と同量注入し、供試体内に炭酸カルシウム(CaCO_3)を無機化学的に析出させる方法を用いることとした(式(8))。



水で飽和した供試体ではなく、乾燥供試体に直接塩化カルシウム水溶液を注入するのは、水の透水により粉末炭酸ナトリウムが溶解、排出されることによる炭酸カルシウム析出量の低下を避けるためである。炭酸ナトリウム粉末質量および塩化カルシウム水溶液濃度は、間隙中においてそれぞれ等モル数になるように配合し、モル数の増減により結晶析出量を調節した。式(8)の反応が進むことで炭酸カルシウムとともに塩化ナトリウム(NaCl)が生成されるが、塩化ナトリウムは溶解度が高いため結晶として析出することはない。確実を期すため、三軸圧縮試験前には蒸留水を透水して間隙水中に溶けた塩化ナトリウムを供試体外に排出し、供試体内には砂、水および

炭酸カルシウムのみ存在するようにした。

3. 試験方法

(1) 供試体作製手順と三軸圧縮試験装置

既往の研究では、薬液注入に用いる改良供試体は、拘束圧を与えない状態で作製されることが多い¹⁸⁾。一方、薬液注入供試体の注入・養生時における拘束圧の有無によって、改良砂の固結状況や力学特性が異なることが指摘されており^{5,6)}、三軸試験において薬液注入供試体の力学特性を厳密に把握するには、注入、養生、および三軸試験の一連の過程を脱型することなく、一定拘束圧下で行うことが重要である。そこで本研究では、供試体作製から注入、養生、三軸圧縮試験までを一つの三軸セルで行うこととした。

図-1に、本試験で用いた三軸セルを示す。载荷ピストンはキャップと剛結されていないタイプのものを用いた。軸荷重は、軸内に設置した内部ロードセルで計測し、軸ひずみについては $\epsilon_a < 1.5\%$ の範囲ではギャップセンサーを、それ以上についてはセル外部に設置したダイヤルゲージにより载荷ピストンの変位を計測して求めた。

供試体は、三軸セル下部ペDESTALに二つ割りのアクリル製モールド($\phi 6\text{cm}$, $H10\text{cm}$)を組み立てた後、空中落下法にて作製した。供試体上端面を整形後、ろ紙とキャッ

プを静かに乗せ、Oリングでキャップとゴムスリーブを固定し、 10kPa の負圧を供試体に与えた状態でモールドを外した。その後、拘束圧相当の負圧を与え、寸法を計測した。セル内に水を注水し、有効拘束圧付与のための負圧を徐々にセル圧に置換した後、供試体間隙体積と同量の塩化カルシウム水溶液を供試体下部から通水し、養生を開始した。養生は供試体下流側コックを開け排水状態で行った。

三軸圧縮試験は、試料中の粉末炭酸ナトリウムが完全に反応し、供試体の力学的・物理的特性が定常状態となった時点で行う必要がある。そこで、養生期間中は定期的に 10^5 レベルの軸ひずみを与えてヤング率の時間変化を確認し、定常状態となったことを確認してから三軸圧縮試験を行った。なお本研究では、いずれの試験ケースも養生開始から6~20時間程度で定常状態となったことから、養生時間を24時間に統一した。養生完了後、 150ml の脱気蒸留水を通水して間隙水中に溶解している塩化ナトリウムを排出した後、三軸圧縮試験を行った。本実験ではB値を計測していないが、間隙体積の約3倍の脱気した塩化カルシウム水溶液および蒸留水を通水したことより、供試体はほぼ飽和しているものと考えられる。また、飽和度は 100% に近いことから、サクシオンによる力学特性の変化は無視し得るものと考えられる。

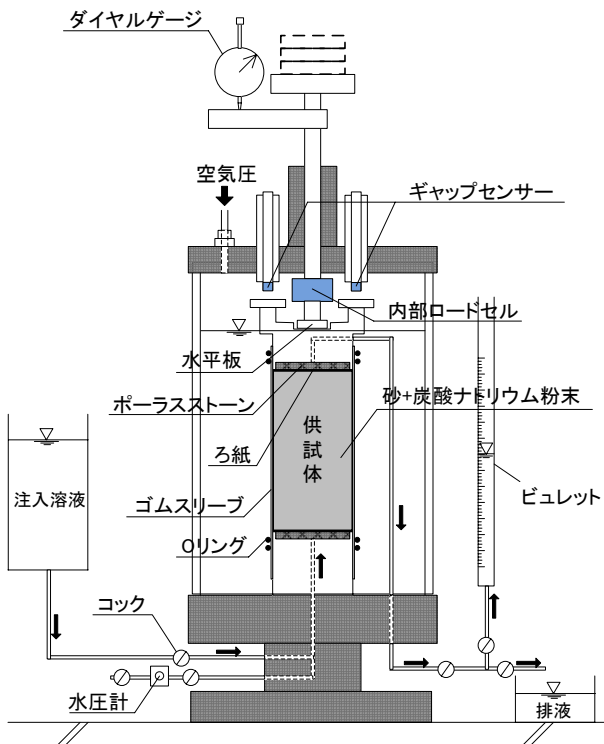


図-1 試験装置概要

表-1 豊浦砂の物理的特性

土粒子密度 ρ_s (g/cm^3)	2.64
最大間隙比 e_{max}	0.973
最小間隙比 e_{min}	0.609
平均粒径 D_{50} (mm)	0.17
10%粒径 D_{10} (mm)	0.11
細粒分含有率 F_c (%)	0

表-2 各化学種の化学的特性¹⁹⁾

名称	式量 (g/mol)	溶解度 (20°C)
塩化カルシウム (CaCl ₂)	110.98	42.7g/水 100g
炭酸ナトリウム (Na ₂ CO ₃)	105.99	18.1g/水 100g
炭酸カルシウム (CaCO ₃)	100.09	0.91g/l [※]
塩化ナトリウム (NaCl)	58.44	26.4g/水 100g

※飽和溶液 1 リットルに含まれる質量を示す。炭酸カルシウム以外は溶媒である水 100g に対する質量を示す¹⁷⁾。

表-3 試験条件

ケース	α_c' (kPa)	密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	R_{Na} ^{※1} (%)	M_{CaO} ^{※2} (g)	M_{Ca} ^{※3} (g)	CaCl ₂ 水溶液 濃度(mol/L)	養生時間
N30	30	1.473	49.4	0.0	0.0	0.0	0	24時間養生
N50	50	1.466	47.0	0.0	0.0	0.0	0	
N100	100	1.477	50.7	0.0	0.0	0.0	0	
P30	30	1.471	48.7	5.0	13.8	9.3	1.7	
P50	50	1.471	48.7	5.0	13.8	9.1	1.7	
P100	100	1.466	47.0	5.0	13.8	9.2	1.7	
P _R 30	30	1.469	48.0	0.0	13.8	(9.3)	0	養生なし
P _R 50	50	1.472	49.0	0.0	13.8	(9.1)	0	
P _R 100	100	1.480	51.7	0.0	13.8	(9.2)	0	
P _L 50	50	1.464	46.3	2.1	5.6	4.0	0.7	24時間養生
Na50	50	1.461	45.3	5.1	0.0	0.0	0	

※1 炭酸ナトリウム混入質量/砂質量

※2 想定炭酸カルシウム析出質量

※3 炉乾燥後の供試体質量と砂質量の差 (= 実測炭酸カルシウム析出質量)

(2) 使用材料および試験条件

試験では、いずれのケースでも豊浦砂を用いた。豊浦砂の物理的特性を表-1に示す。また、本試験における化学反応に関連する反応物質(炭酸ナトリウム、塩化カルシウム)および生成物質(炭酸カルシウム、塩化ナトリウム)の化学的特性を表-2に示す。炭酸ナトリウムは、乳鉢ですりつぶし75 μ mメッシュのふるいを通させたものを砂に混ぜた。各化学物質の溶解度は、2つの反応物質および生成物質である塩化ナトリウムで18.1g~42.7g/水100gと大きいのに対し、炭酸カルシウムは飽和溶液1L中に0.91gしか溶けない。

試験条件をまとめて表-3に示す。試験は、(a)~(e)の5パターン、計11ケース行った。

- 炭酸カルシウムを析出させないNシリーズ。砂に炭酸ナトリウム粉末を混合せず、塩化カルシウム水溶液ではなく蒸留水を通水。
- 砂に対する質量比 $R_{Na}=5\%$ の炭酸ナトリウム粉末を混ぜ炭酸カルシウムを析出させるPシリーズ。炭酸カルシウムの想定析出量は1供試体当たり13.8gである。
- Pシリーズ試験後に供試体を解体し、取り出した試料を425 μ mのふるいにかけてボンディングを強制的に破壊し、Pシリーズと同じ密度に再構成したP_Rシリーズ。水で飽和し、養生せずに三軸圧縮試験を行う。
- 炭酸カルシウムの析出量による力学特性の違いを確認するため、砂に対する質量比 $R_{Na}=2\%$ の炭酸ナトリウム粉末を混ぜ炭酸カルシウムを析出させるP_Lシリーズ。炭酸カルシウムの想定析出量は1供試体当たり5.6gである。
- 炭酸ナトリウム粉末の混入が供試体の力学特性に与える影響を確認するため、砂に対する質量比 $R_{Na}=5\%$

の炭酸ナトリウム粉末を混ぜるが、通水を蒸留水で行い炭酸カルシウムは析出させないNaシリーズ。

化学物質を混入、注入しない豊浦砂の三軸圧縮試験(Nシリーズ)についても24時間養生を行い、養生条件をPシリーズおよびP_L50と等しくした。なお、表-3に示した密度および相対密度は、化学物質を含まない砂のみの質量と供試体体積から求めた。三軸圧縮試験では、載荷速度を0.088%/minとし、排水条件で行った。三軸圧縮試験終了後、三軸セルを解体して供試体を取り出し、供試体を高温炉乾燥器内で一昼夜乾燥させて質量を計測し、試験前の砂質量との差を炭酸カルシウム析出量 M_{Ca} とした。

(3) 微視構造の観察および析出物の同定

三軸試験結果を微視構造の観点からの考察するため、元素分析が可能な走査型電子顕微鏡(SEM - EDX ; 日立製作所, S2700)を用い、各試験終了後の乾燥試料の微視構造の観察とともに、砂粒子表面析出物の元素分析を行った。また、析出鉱物の同定を目的として、試験後供試体から取り出した試料を乳鉢で粉末にした後、X線回折分析を行った。

4. 試験結果と考察

(1) 炭酸ナトリウム粉末の混入が供試体の力学特性に与える影響

本研究で行った試験は、(a)炭酸ナトリウム粉末の溶解と、(b)炭酸カルシウム結晶の析出の両方の影響が含まれた試験である。本研究では、主として(b)に着目した力学特性の改善効果を調べることを目的としているため、

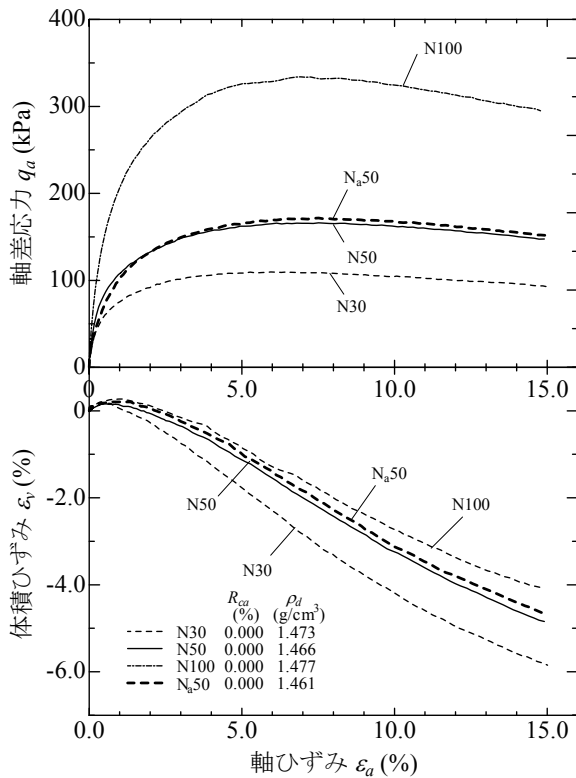


図-2 炭酸カルシウムを析出させないケースのCD試験における軸差応力、体積ひずみと軸ひずみ関係

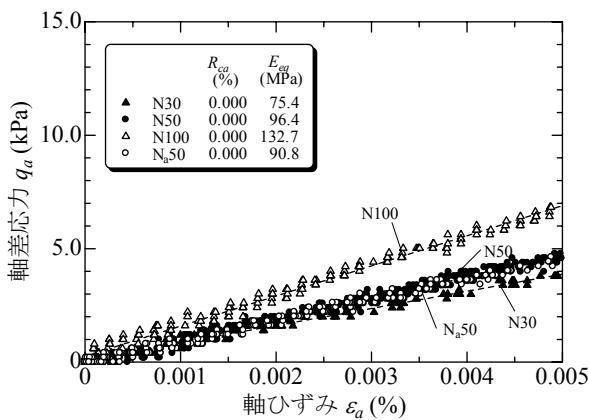


図-3 NシリーズおよびNa50のCD試験における微小ひずみ領域の軸差応力と軸ひずみ関係

試験結果から(a)と(b)それぞれの影響を分離することができれば、より(b)の効果が明確になると考えられる。そこで、実験が比較的容易な(a)のプロセスのみを与えた供試体の力学試験を行うことにより、(a)の影響を本項で調べた。

具体的には、炭酸ナトリウム粉末を含む供試体に水を通水して炭酸ナトリウムを溶解、除去し砂のみとなった供試体の三軸圧縮試験(N₅₀)を行い、最初から炭酸ナトリウム粉末を含まない試験(N₅₀)と比較した。

NシリーズおよびNa₅₀の三軸圧縮試験結果を図-2に、

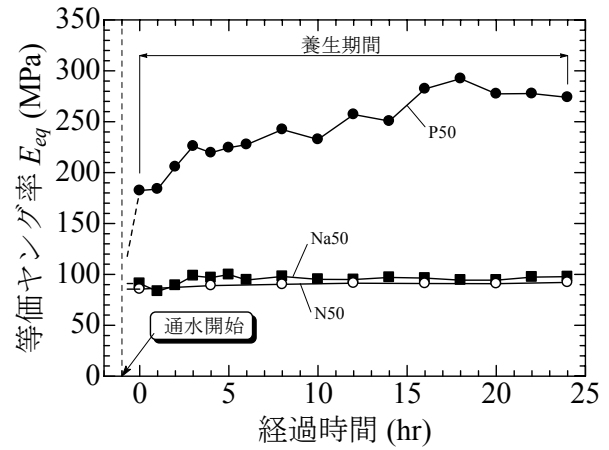
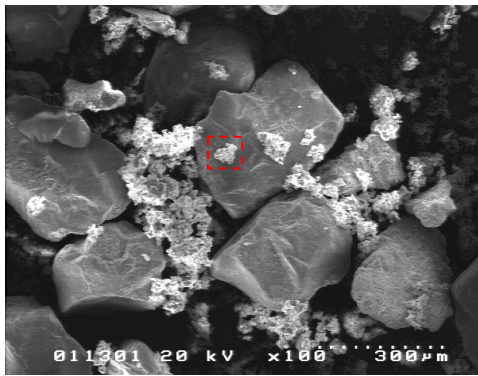


図-4 炭酸カルシウム結晶析出の有無による養生中の等価ヤング率の経時変化

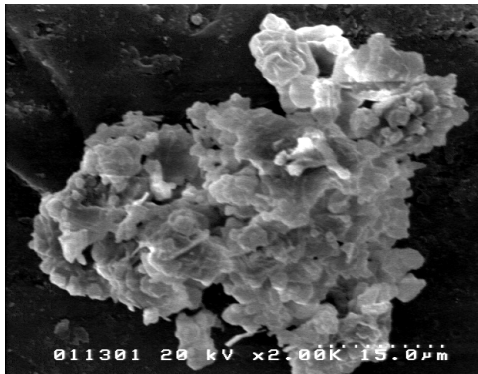
変形初期($0 < \epsilon_a < 5 \times 10^{-5}$)における軸差応力と軸ひずみの関係を図-3に示す。N50とNa50は、砂試料中の炭酸ナトリウム粉末の有無について条件が異なるが、図-2に示す様に応力ひずみ関係や体積変化特性はほぼ一致している。また図-3に示す微小変形領域における応力ひずみ関係も一致している。これらのことから、炭酸ナトリウム粉末の有無が、砂の力学特性に与える影響はほとんどないと言える。

図-4にN50、Na50およびP50の24時間養生中の等価ヤング率の経時変化を示す。図中の等価ヤング率は、3波目における載荷時、徐荷時の応力ひずみ曲線の平均勾配で求め、図-4の全てのプロットは、軸ひずみ振幅がほぼ同じである $4 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ の範囲内で行った。通水完了時を経過時間0(hr)とし、Na50の等価ヤング率は、養生期間を通してほとんど変化せず、その値は炭酸ナトリウムを含まないN50とほぼ等しい。このことより、砂の相対密度が等しければ、炭酸ナトリウムの有無が等価ヤング率の大きさに与える影響は極めて小さいと言える。

SEMで撮影したNa50の三軸圧縮試験前後の試料を、それぞれ写真-1,2に示す。炭酸ナトリウムは、表-2に示す様に溶解度が高い。また、写真-1に示す様に、試料中では炭酸ナトリウム粉末粒子は砂粒子の数分の1程度と小さく、また粉末粒子は1 μ m程度の微細な結晶の集合体であり表面積が大きいことから、水に極めて溶けやすい状態となっている。写真-2に示す三軸試験後の試料には、炭酸ナトリウム粉末は存在していない。図-5に示す様に、三軸試験後の砂粒子表面についてEDXを用いて行った元素分析でも、ナトリウムの大きなピークは検出されなかった。これらより、Na50の通水前の試料に含まれていた炭酸ナトリウム粉末は、初期の蒸留水の通水、24時間の養生、および三軸圧縮試験直前の2回目の通水により溶解・除去され、三軸圧縮試験時の試料中には、炭酸ナ



0 300µm



0 15µm

写真-1 砂に対する質量比 5%の炭酸ナトリウム粉末を混ぜた乾燥豊浦砂(応力解放状態)(下は拡大写真)

トリウム粉末は含まれていなかったと考えられる。

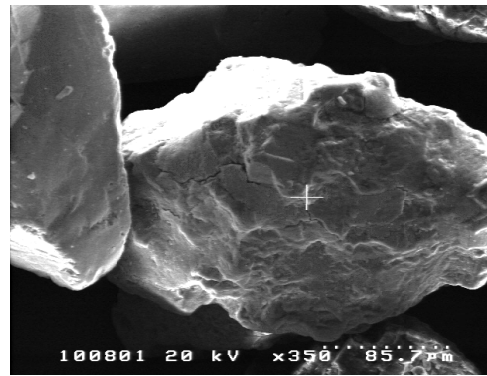
以上のことより、(a)炭酸ナトリウム粉末の溶解が力学特性に及ぼす影響はほとんど見られなかった。次項以降で示す炭酸カルシウム析出砂の力学特性の改善効果は、(b)炭酸カルシウム結晶析出プロセスによる効果が支配的であると言える。

(2) 炭酸カルシウム析出砂の排水せん断特性

炭酸カルシウムが析出するPシリーズのヤング率は、**図-4**に示す様に、24時間の養生期間中において時間経過とともに少しずつ増加する。これは、炭酸カルシウム結晶の析出が時間とともに進行し、結晶による砂の変形の抑制効果が徐々に増加したためと考えられる。**図-4**において、養生開始時点(経過時間ゼロの時)のP50のヤング率は既にN50の約2倍あるが、これはP50では塩化カルシウム水溶液通水開始直後から炭酸カルシウムの析出が始まったためと考えられる。

炭酸カルシウム結晶の析出形態は、

- (a) 砂粒子表面に定着したもの、
- (b) 砂粒子表面に定着せず、間隙中に存在するもの、
- (c) (a)のうち特に砂粒子接点に存在し粒子間の結合に寄与するもの



0 100µm

写真-2 三軸圧縮試験後のNa50の乾燥試料(応力解放状態、十字カーソル部は元素分析箇所を示す)

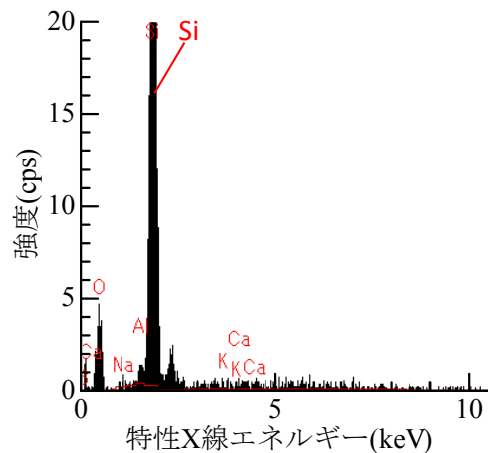


図-5 Na50の砂粒子表面の元素分析結果

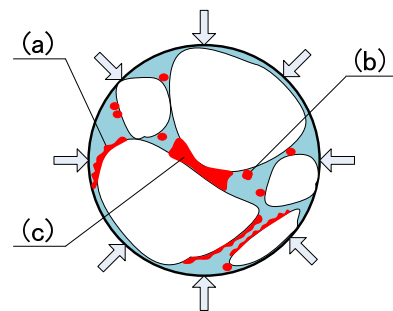


図-6 炭酸カルシウムの存在形態

の大きく3つに分類することができ(**図-6**)、供試体中ではこれらが混在している。本研究で扱う「ボンディング」は、このうち(c)の状態を示している。これらの形態で存在する炭酸カルシウムは、見かけの砂粒径の増加に伴う正のダイレイタンスの増加や砂粒子表面摩擦の増加、あるいは粘着力の増加により、砂の強度を増加させると考えられる。**図-7**に、砂供試体中に炭酸カルシウムを析出させたP30, 50, 100, P_L50および炭酸カルシウム析出がないN50の三軸圧縮試験結果を示す。供試体(砂約290g)当たりの炭酸カルシウム析出質量は、Pシリーズで

9.1~9.3g, P_L50で4.0gであり, 結晶析出により, それぞれ間隙が4.0%, および1.7%埋まることになる. 有効拘束圧が等しく, 炭酸カルシウム析出量のみ異なるP50およびP_L50のピーク強度は, 炭酸カルシウムの析出がないN50と比べ, それぞれ約35%, および10%大きく, 炭酸カルシウム析出量が多いP50の方が強度は大きい. これより, 炭酸カルシウムを多く析出させるほど砂の強度が増加することが分かる. また, Pシリーズのせん断初期における体積圧縮量は, いずれの拘束圧においてもNシリーズと比べ小さく, その後の体積膨張量は増加している. 炭酸カルシウム析出に伴い, 圧縮性が改善されるとともに, 正のダイレイタンスが増加する.

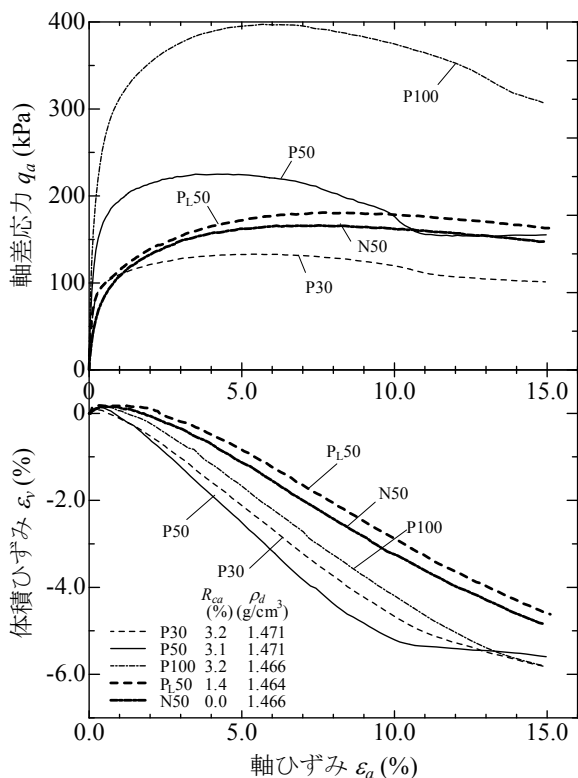


図-7 炭酸カルシウムを析出させるケースのCD試験における軸差応力, 体積ひずみと軸ひずみ関係

図-8に, PシリーズおよびP_L50の三軸圧縮試験の微小ひずみ領域($0 < \epsilon_a < 5 \times 10^{-5}$)における応力ひずみ曲線を示す. また比較のため, N50の応力ひずみ曲線も合わせて示す. P50のヤング率は, 炭酸カルシウムを析出させないN50の約2.5倍大きく, 図-3と図-8で比べると, 同じ有効拘束圧であれば, 炭酸カルシウムが析出するPシリーズの方がヤング率は大きい. また, P50のヤング率は, P_L50より10%以上大きい. これより, 炭酸カルシウムが析出することで, ヤング率が著しく増加し, 析出量が多いほどヤング率が高くなる事が分かる.

写真-3(a)~(c)に, N50, P_L50およびP50のSEMで撮影した砂粒子表面写真を示す. また, 図-9にEDXによる元素分析結果を示す. 写真-3(a)に示す様に, 炭酸カルシウムが析出しないN50の砂表面は比較的滑らかである. 一方, 写真-3(b)(c)に示す様に, 炭酸カルシウムの結晶が析出するP_L50およびP50では, 径が数 μ ~10 μ m程度の細かい結晶が砂粒子表面に分布し凹凸を与え, その量はP50の方が多し. 砂粒子表面に析出した結晶をターゲットにEDXを用いて元素分析を行ったところ, 図-9に示す様に, Nシリーズでは検出できなかったカルシウム(Ca)が, P_L50お

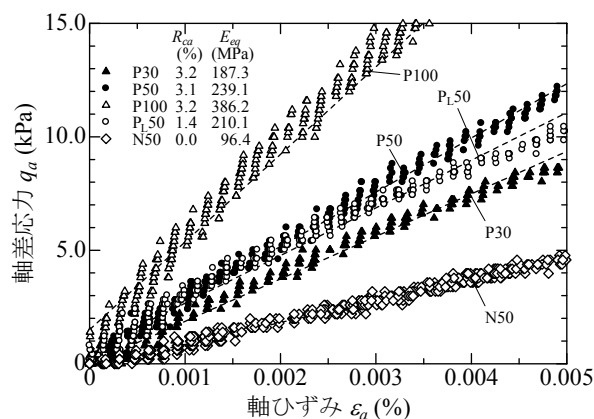


図-8 PシリーズおよびP_L50のCD試験における微小ひずみ領域の軸差応力と軸ひずみ関係

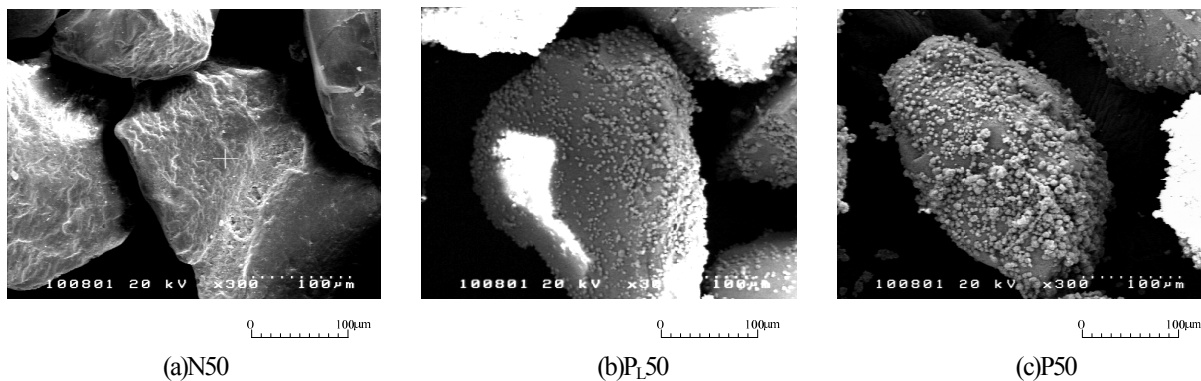


写真-3 三軸圧縮試験後のNシリーズ, P_L50, およびPシリーズの砂粒子表面(応力解放状態)

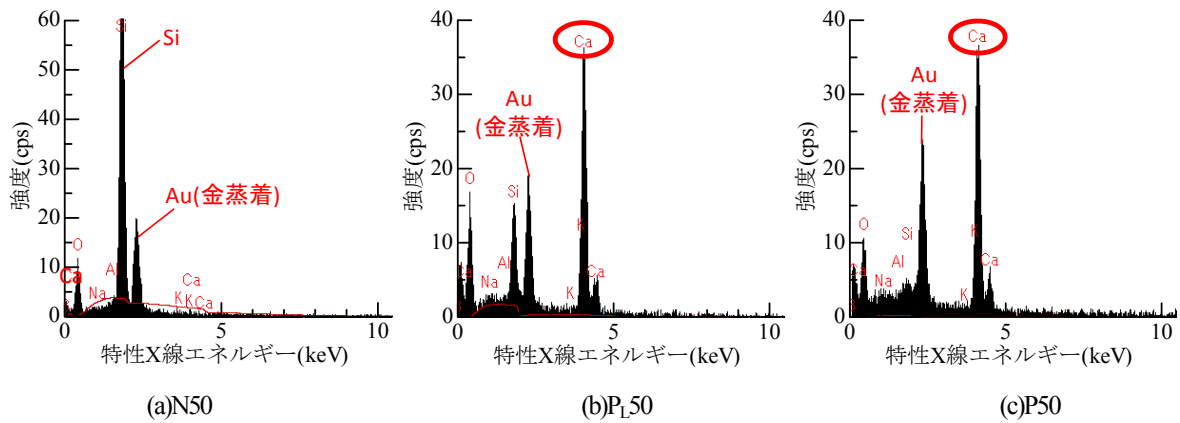


図-9 三軸圧縮試験後のN50,P1.50,およびP50の砂粒子表面結晶の元素分析結果

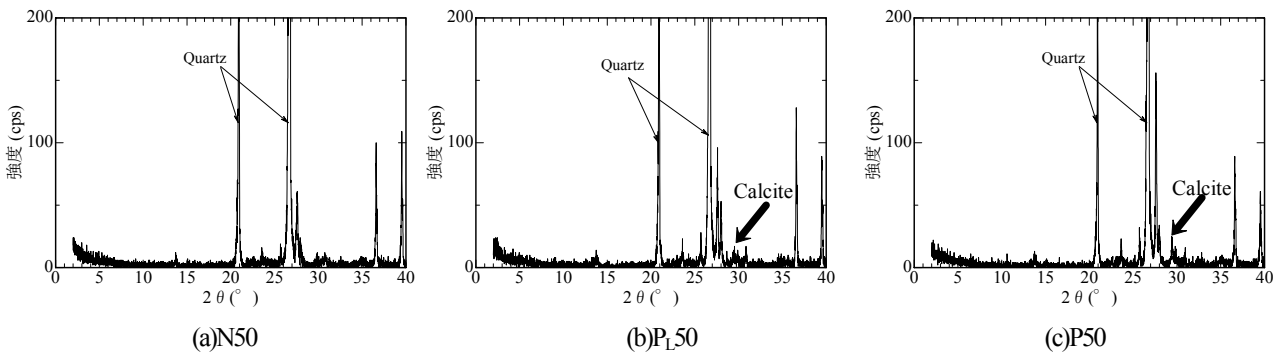


図-10 N50,P1.50,およびP50のX線回折分析結果

よびP50では検出された。なお、図-9中の金(Au)のピークは、試料の帯電を防ぐために行った金蒸着を検出したものである。また、図-10のX線回折分析結果に示す様に、N50では見られない炭酸カルシウム(カルサイト)のピークが、P50およびP1.50においては明瞭に確認された。これらより、P50およびP1.50の砂表面に付着した結晶は、炭酸カルシウムであると判断できる。

(3) 炭酸カルシウムによるボンディングが砂の強度・変形特性に与える影響

炭酸カルシウムによる砂粒子間のボンディングが砂の力学特性に及ぼす影響を調べるために、Pシリーズの三軸圧縮試験後の供試体を425 μ mメッシュのふるいにかけて解体後、Pシリーズと同じ密度に再構成した供試体を用いて三軸圧縮試験を行い(P_Rシリーズ)、ボンディングを有するPシリーズ、および炭酸カルシウムを含まずボンディングもないNシリーズの結果と比較した。図-11(a)~(c)に、再構成試料(P_Rシリーズ)を用いた拘束圧ごとの三軸圧縮試験結果を示す。図中には、比較のためP、Nシリーズの三軸圧縮試験結果も合わせて示した。図に示す様に、P_Rシリーズのピーク強度はNシリーズと比べ大きく、Pシリーズのピーク強度と概ね等しい。ピーク強度においては、ボンディングの有無による差がほとんどない。

ボンディングがないP_Rシリーズにおけるせん断初期の応力ひずみ曲線の勾配は、ボンディングを有するPシリーズよりも小さい。図-12(a)~(c)に示した微小ひずみ領域における応力ひずみ曲線では、P_Rシリーズのヤング率がPシリーズの1/2以下であり、その値はいずれもNシリーズとほぼ一致している。すなわち、ボンディングを砂に与えることで、ヤング率が2.5倍程度増加するが、炭酸カルシウムを含むだけではヤング率は増加していないことより、炭酸カルシウムによるボンディングは、砂の変形を抑制し、ヤング率を大幅に向上させる効果を有していると言える。

図-13に、有効拘束圧 σ'_c と内部摩擦角 ϕ_d の関係を示す。なお本研究では、 ϕ_d を軸差応力ピーク時の、

$$\phi_d = \sin^{-1} \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_1 + \sigma_3} \right) \quad (9)$$

と定義した。PおよびP_Rシリーズの内部摩擦角 ϕ_d は、それぞれ $\phi_d = 42\sim 44^\circ, 43\sim 44^\circ$ とほぼ等しく、その値はNシリーズよりも大きい。このことより、初期条件としてボンディングの有無が異なる場合でも、同量の炭酸カルシウムが含まれていればピーク強度は等しくなることが分かる。Nシリーズでは、 σ'_c の増加とともに ϕ_d は 40° から 38.5° まで減少し、 ϕ_d に応力依存性²⁰⁾が見られる。同様にPおよびP_Rシリーズの ϕ_d についても応力依存性が見られ、 σ'_c の

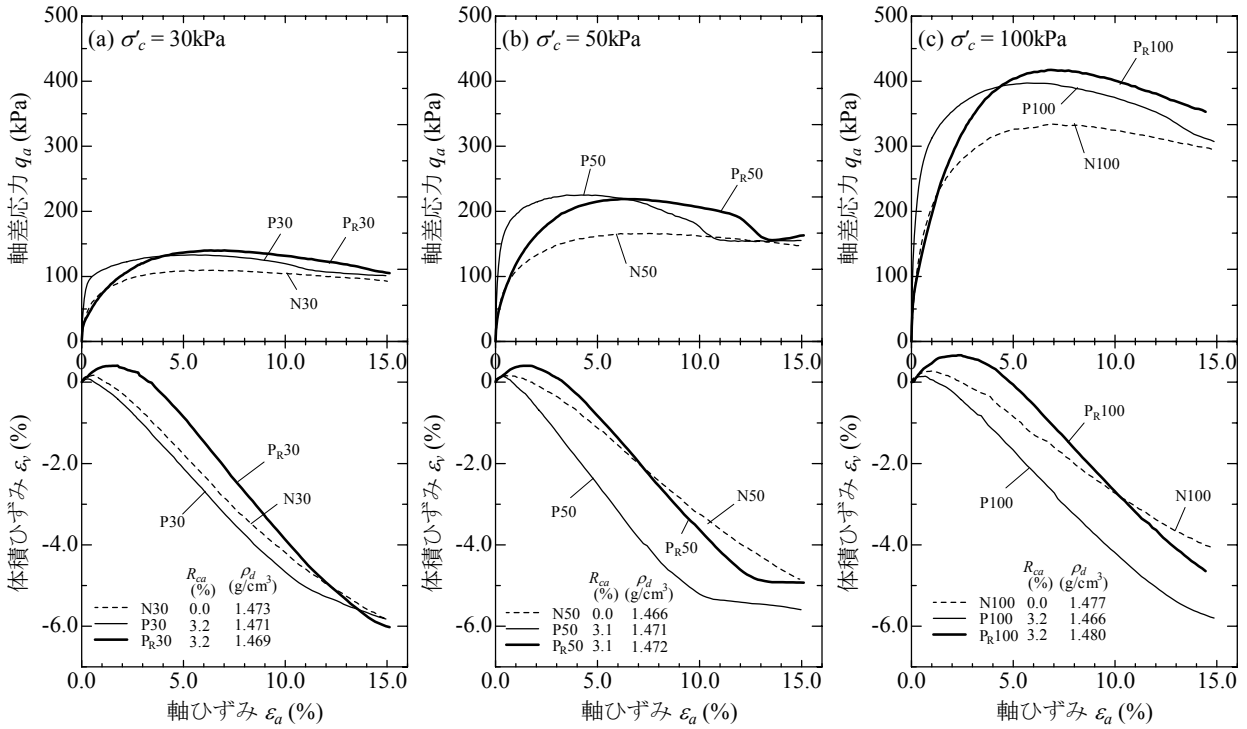


図-11 再構成試料のCD試験における軸差応力、体積ひずみと軸ひずみ関係(N, Pシリーズも示す)

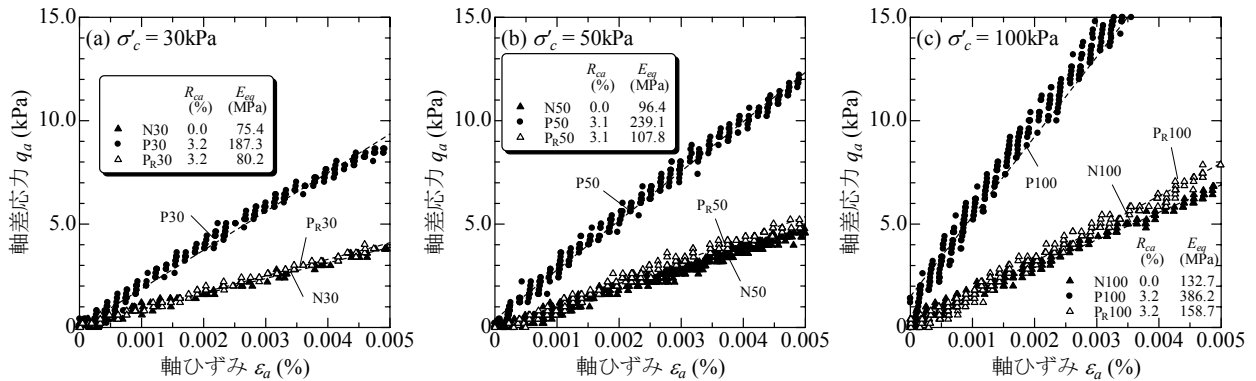


図-12 再構成試料のCD試験における微小ひずみ領域の軸差応力と軸ひずみ関係(N, Pシリーズも示す)

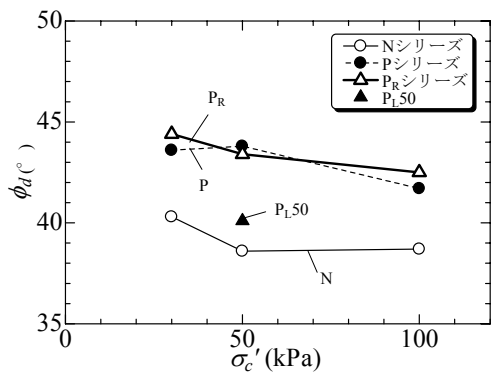


図-13 全実験シリーズの有効拘束圧 σ'_c と内部摩擦角 ϕ_d の関係

増加とともにNシリーズとほぼ等しい割合で減少する。このように結晶の有無によって砂の応力依存性は変化していないことから、ボンディングは解体されているものの、本実験での拘束圧の範囲では、砂粒子表面に付着している炭酸カルシウム結晶の破碎や剥離などは生じていないと考えられる

写真4に、SEMで撮影した炭酸カルシウム結晶による砂粒子のボンディング状況を示す。写真に示した砂粒子の集合体は、三軸圧縮試験後の供試体から慎重に取り出したものであり、少しの振動で集合体は解体してしまうほど結合力が弱い。写真4で示したように、集合体を形成している砂粒子のボンディングは、いくつもの細かい結晶で形成されていることから、結晶と砂粒子表面の接

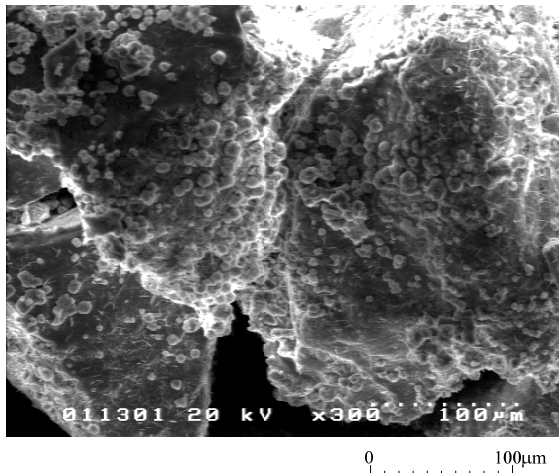
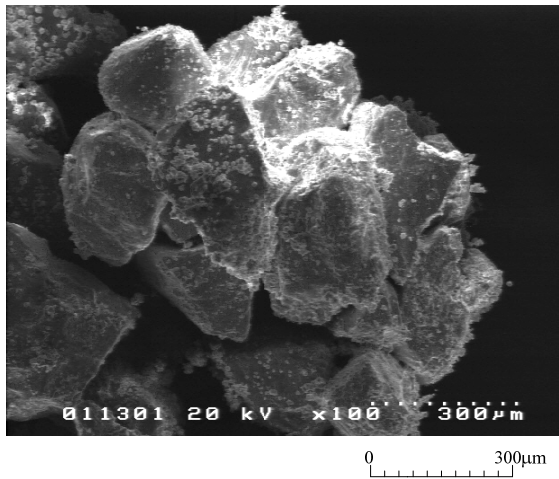


写真4 Pシリーズで観察された炭酸カルシウムによるボンディング

触面積が小さいため結合力も小さく、せん断初期の変形でボンディングは破壊されてしまうと考えられる。

(4) 炭酸カルシウム析出砂のストレス-ダイレイタンスー関係

図-11に示す様に、体積膨張量はNシリーズと比べPシリーズの方が大きいことから、炭酸カルシウムが析出することにより、強度に及ぼすダイレイタンスーの効果も増加すると考えられる。そこで、炭酸カルシウム析出砂のダイレイタンスーによる強度成分について、Rowe²¹⁾のストレスダイレイタンスー式を用い検討した。

$$\frac{\sigma_1'}{\sigma_3'(1-d\varepsilon_v/d\varepsilon_1)} = \tan^2\left(45 + \frac{1}{2}\phi_f\right) \quad (10)$$

ここで、 $1-d\varepsilon_v/d\varepsilon_1$ は主ひずみ増分比(体積ひずみ ε_v は圧縮側を正とする)、 ϕ_f はダイレイタンスーの効果を除いた内部摩擦角である。図-14に、NおよびPシリーズの主ひずみ増分比 $1-d\varepsilon_v/d\varepsilon_1$ と主応力比 σ_1'/σ_3' の関係を示す。Nシリーズでは、主ひずみ増分比と主応力比が概ね直線的に分布し、摩擦による強度成分はせん断過程においてほぼ一定に保たれている。Pシリーズの最大主応力比はNシリーズと比べ大きく、この時の主ひずみ増分比も大

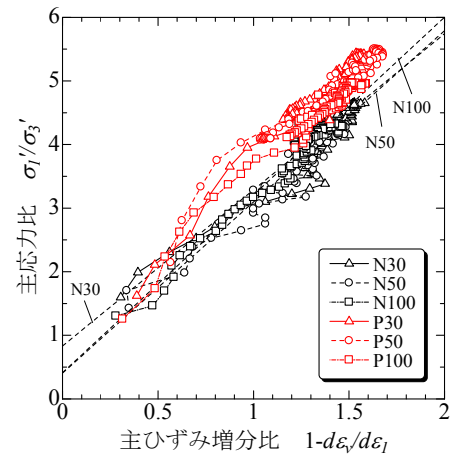


図-14 N,Pシリーズのひずみ増分比と応力比の関係

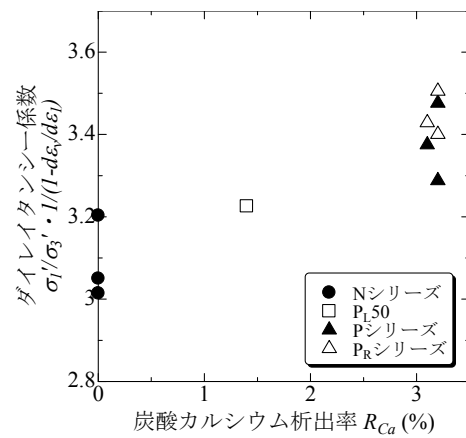


図-15 炭酸カルシウム析出率とダイレイタンスー係数の関係

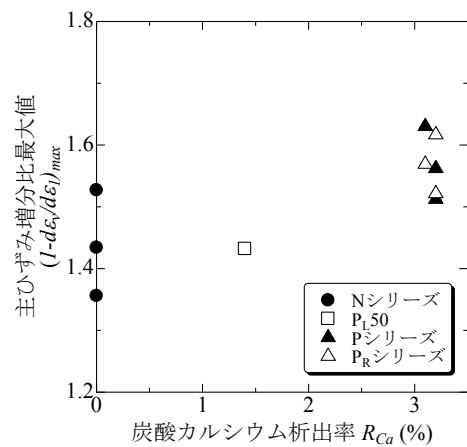


図-16 炭酸カルシウム析出率と主ひずみ増分比の関係

きい。図-15、図-16に、Nシリーズ、P_L50、PシリーズおよびP_Rシリーズの主応力比最大時における、炭酸カルシウム析出率 R_{Ca} とダイレイタンスー係数の関係、および主ひずみ増分比との関係を示す。炭酸カルシウム析出率 R_{Ca} は、表-3に示す炭酸カルシウム析出量 M_{Ca} の砂に対す

る質量比(%)を表し、ダイレイタンシー係数は、主応力比最大時において主応力比を主ひずみ増分比で除して求めたもの(式(9)左辺)である。図-15に示す様に、炭酸カルシウム析出率が高いほどダイレイタンシー係数が大きい。これは、炭酸カルシウム結晶の量に応じて砂粒子表面に凹凸が与えられたことにより(写真-3, 4)、砂粒子間の摩擦が増加したためと考えられる。また、図-16に示す様に、炭酸カルシウム析出率が高いほど主ひずみ増分比の最大値も大きい。これは、炭酸カルシウム析出による砂粒子表面形状の変化、すなわち表面凹凸が増加したことによりダイレイションが増加した²⁾ためと考えられる。図-15, 16においては、PシリーズとP_Rシリーズのプロットが一致しており、このことは、炭酸カルシウム析出の強度増加に対しては、初期状態におけるボンディングの有無はほとんど影響を与えず、炭酸カルシウム結晶により生じた砂粒子表面の凹凸の有無や程度が重要であることを示している。

以上の検討結果より、炭酸カルシウム析出による砂の強度増加は、砂粒子表面における炭酸カルシウム結晶の付着による粒子間摩擦の増加とともに、粒子表面形状の変化によるダイレイションの増加に起因するものと考えられる。

5. まとめ

炭酸カルシウム結晶の析出が砂の力学特性に及ぼす影響を検討するため、炭酸カルシウム結晶析出の有無と量、および炭酸カルシウム結晶によるボンディングの有無を変えた三軸圧縮試験を行った。また三軸圧縮試験で用いた試料の微視構造の観察および元素分析の結果も踏まえ、炭酸カルシウム析出砂の強度増加機構について検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 炭酸カルシウムを析出させることで砂の強度は増加する。豊浦砂に対する質量比1.5~3%程度の炭酸カルシウムの析出で、強度が10~35%増加する。
- (2) 炭酸カルシウム析出に伴い、砂の圧縮性が改善されるとともに、正のダイレイタンシーが増加する。
- (3) 砂の強度増加は、砂粒子表面における炭酸カルシウム結晶の付着による粒子間摩擦の増加とともに、粒子表面形状の変化によるダイレイションの増加に起因するものと考えられる。
- (4) 本研究における有効拘束圧 ($\sigma'_c=30\sim 100\text{kPa}$) および結晶析出量 ($R_{CF}=0\sim 3\%$) の範囲では、結晶による砂粒子間のボンディングの有無は、砂の強度増加に影響を与えない。ボンディングはいくつもの細かい結晶で形成されているため砂粒子と結晶間の接触面積が小さく、結合力は

大きくない。そのため、少しの変形でボンディングは破壊されることから、供試体の破壊強度にはボンディングの有無は影響しない。

- (5) 炭酸カルシウム結晶の析出により、砂のヤング率が最大で約2.5倍に増加した。これは、炭酸カルシウム結晶による砂粒子間のボンディングに起因するものである。ボンディングがなければ炭酸カルシウム結晶が析出していたとしてもヤング率は増加しない。

謝辞: 本研究を進めるに当たり、愛媛大学大学院理工学研究科 西田稔准教授には、SEM-EDXの操作技術について丁寧なご指導とご助言を頂きました。ここに記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 森嶺, 田村昌仁, 千柄植: 砂質地盤における割裂発生機構, 土木学会論文集, 第388号/III-8, pp.61-70, 1987.
- 2) 米倉亮三, 島田俊介: 薬液注入における長期耐久性の研究, 土と基礎, Vol.40, No.12, pp.17-22, 1992.
- 3) 河村健輔, 善功企, 山崎浩之, 林健太郎: 既設構造物直下地盤の液状化対策—浸透固化処理工法, 土と基礎, Vol.51, No.3, pp.13-15, 2003.
- 4) 林健太郎, 平木正男, 館山大樹, 原田智弘: 浸透固化処理工法による供用中の岸壁の液状化対策事例, 土と基礎, Vol.56, No.3, pp.22-25, 2008.
- 5) 岡二三生, 小高猛司, 大野康年: コロイダルシリカのさんご混じり砂への適用性, 土木学会論文集 C, Vol.64, No.3, pp.571-584, 2008.
- 6) 東畑郁生, 高田徹, 那須丈夫, 関口宏二, 大野康年: 一定拘束圧下における薬液浸透供試体の作成方法, 第35回地盤工学研究発表会講演集, pp.1681-1682, 2000.
- 7) 山崎浩之, 向井雅志, 山田岳峰, 三原孝彦, 横尾充: 曲がりボーリングを用いた薬液注入による液状化対策の実証試験, 土木学会論文集, No.756/VI-62, pp.89-99, 2004.
- 8) 石井裕泰, 檜垣貴司, 川井俊介, 三和信二, 小泉亮之祐, 小山忠雄: 自在ボーリングによる地盤改良に適した浸透注入方式の開発と実証試験, 土木学会論文集 F, Vol.64, No.3, pp.272-282, 2008.
- 9) 林健太郎, 善功企, 山崎浩之, 林規夫: 溶液型薬液注入工法の浸透および強度特性に関する大型土槽実験, 土木学会論文集, No.694/III-57, pp.221-228, 2001.
- 10) 林健太郎, 善功企, 山崎浩之: 溶液型薬液による浸透注入時の移流分散現象, 土木学会論文集, No.771/III-68, pp.11-20, 2004.
- 11) 川崎了, 村尾彰了, 広吉直樹, 恒川昌美, 金子勝比古: 微生物の代謝活動により固化する新しいグラウトに関する基礎的研究, 応用地質, 第47巻, 第1号, pp.2-12, 2006.
- 12) 昌俊郎, 桑野玲子, 阿部廣史: 微生物機能を用いた原位置透水性制御手法に関する基礎的研究, 土木学会論文集 G, Vol.64, No.2, pp.168-176, 2008.
- 13) Nemat, M. and Voordouw, G.: Modification of porous media permeability, using calcium carbonate produced enzymatically in situ, *Enzyme and Microbial Technology*, No.33, pp.635-642, 2003.

- 14) Nemati, M., Greene, E. A. and Voordouw, G.: Permeability profile modification using bacterially formed calcium carbonate: comparison with enzymic option, *Process Biochemistry*, No.33, pp.925-933, 2005.
- 15) Dejong, J. T., Fritzes, M. B. and Nusslein, K.: Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE, Vol. 132, No.11, pp.1381-1392, 2006.
- 16) 北野康：炭酸塩堆積物の地球化学, pp.15-68, 東海大学出版会, 1990.
- 17) 化学便覧：基礎編 II 改定第 5 版, pp.144-159, 丸善, 2004.
- 18) 地盤工学会：土質試験の方法と解説 第 1 回改訂版, pp.246-329, 2000.
- 19) 国立天文台：理科年表, pp.351-564, 丸善, 2008.
- 20) Fukushima, S. and Tatsuoka, F.: Strength and deformation characteristics of saturated sand at extremely low sand, *Soils and Foundations*, Vol. 24, No. 4, pp.30-48, 1984.
- 21) Rowe, P. W.: The stress - dilatancy relation for static equilibrium of an assembly of particles in contact, *Proc. of the Royal Soc. A.*, Vol.269, pp.500-527, 1962.
- 22) 吉村優治, 小川正二：砂の等方圧密およびせん断特性に及ぼす粒子形状の影響, 土木学会論文集, 第 487 号 / III-26, pp.187-196, 1994.

(2009.4.16 受付)

IDENTIFICATION OF MECHANICAL PROPERTIES IN SAND IMPROVED BY CALCIUM CARBONATE PRECIPITATED

Kazuyuki HAYASHI, Sayaka TADANOBU, Hideaki YASUHARA
and Mitsu OKAMURA

A series of drained triaxial tests was performed to clarify the effects of calcium carbonate precipitation on mechanical properties of sand. SEM-EDX was also utilized to examine the quality and quantity of the precipitated, revealing that calcium carbonate is the only mineral precipitated onto grain surfaces. Well-controlled triaxial test results show us that calcium carbonate precipitated within grain aggregate clearly augments Young's modulus and shear strength, and those magnitudes increase with the amount of the precipitated. This augmentation is attributed to increase of surface roughness (i.e., friction), and of positive dilatancy. The test results also demonstrate that intergrain adhesion mediated by the precipitation exerts influence significantly on the elastic deformation, but little on the strength.