

PVA 併用カルシア改質土の強度増加傾向と自己修復性の検討

Strength Increasing Tendency and Self-Healing Properties of Steel Slag Modified Clay with PVA

大館 侑弥¹⁾, 畠 俊郎²⁾, 西本 高志³⁾, 松本 敏明⁴⁾

1) Yuya ODATE, 修士課程, 広島大学大学院先進理工系科学研究科, m234043@hiroshima-u.ac.jp

2) Toshiro HATA, 教授, 広島大学大学院先進理工系科学研究科, thata@hiroshima-u.ac.jp

3) Takashi NISHIMOTO, 中国地方整備局 広島港湾空港技術調査事務所, nishimoto-t87s3@mlit.go.jp

4) Toshiaki MATSUMOTO, 復建調査設計株式会社, toshi-matsumoto@fukken.co.jp

近年、浚渫土の有効利用等を目的にカルシア改質土の港湾工事などでの利用が促進されている。このカルシア改質土は、初期強度が小さいため、施工時の濁りの発生が懸念されている。本研究では、PVA（ポリビニルアルコール）由来の粘着力に着目し、カルシア改質土と組み合わせる新しい地盤材料を提案する。提案材料の強度増加や自己修復性について室内試験（ベーンせん断試験、一軸圧縮試験、UU 試験および圧密試験）を行いその有効性について検討した。試験の結果から、PVA 併用カルシア改質土は初期強度に優れるとともに、最適な添加量が存在することが明らかとなったが、PVA 添加による自己修復性の向上は確認できなかった。

キーワード：浚渫土、製鋼スラグ、PVA、自己修復性

(IGC : D-06, D-10)

1. はじめに

航路整備事業に関連し、日本では大量の浚渫土が毎年発生している。この浚渫土はシルト・粘土分を多く含む施工性が低いことから、直接利用することが困難であり、内陸処分や海洋投棄処分されている¹⁾。浚渫土を再利用する方法として、セメントを用いた固化処理によるリサイクルが広く行われてきた。しかし、セメントは焼成の際に大量のCO₂を排出するため、より環境に配慮した新たな固化材が求められている。このような背景のもと、本研究では環境負荷が小さく長期耐久性に優れた地盤材料として、鉄鋼製品の製造過程で生まれる副生産物であるスラグを原料とするカルシア改質材と浚渫土を混合したカルシア改質土と、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる合成樹脂の一つであり、粘着力を有するポリビニルアルコール（以下 PVA）を併用した PVA 併用カルシア改質土を新たな地盤材料として提案する。

鉄鋼スラグの成分は、主に石灰(CaO)やシリカ(SiO₂)、酸化鉄(FeO)、酸化マグネシウム(MgO)などで構成されており、その他に石灰の一部が未溶解のままの状態に残る遊離石灰が存在するという特徴がある。この遊離石灰の化学組成はセメントと類似しており、これによって粘土と混合することにより強度が発現することが知られている²⁾。固化メカニズムについて、カルシアの粒子内部には製鋼工程の副原料として用いられる遊離石灰(CaO)が数%程度含有しており³⁾、その遊離石灰(CaO)中のカルシウム成分と浚渫土砂中から溶出するシリカやアルミナとの水和反応(ポズラン反応)により生成さ

れるカルシウムシリケート系水和物(C-S-H)やカルシウムアルミネート系水和物(AFm)が強度に影響を与え、カルシア改質土は固化すると推察されている⁴⁾。強度発現過程についてカルシア改質土は養生時間によって、強度発現準備期、前期強度発現期、後期強度発現期の3段階に分けることができ、養生後すぐは顕著な強度増加が見られない時期があるとされている⁵⁾。

このカルシア改質土との組み合わせによる高機能化を期待している PVA は、コンクリート分野において、強度改善効果を目的として用いられている。PVA をコンクリートに添加することで架橋構造が形成され、引張や圧縮強度の増加に寄与するとともに、PVA の添加量には最適値が存在することが報告されている⁶⁾。一方、養生時間が長くなると PVA が C-S-H 構造の水分吸収を防ぐことで圧縮強度を低下させるとともに、空隙率が増加し密度が減少すると示唆されている⁶⁾。また、モルタルに PVA を添加し、回復の程度を示す曲げ強度の回復試験を行った結果、自己修復過程で行われる水分補給に PVA が役立ち、CaCO₃ の形成に寄与することで、PVA には優れた自己修復性を有しているとされている⁷⁾。以下のように PVA を固化材として用いた研究は数多くなされているが、地盤改良分野においてカルシア改質土と PVA を併用した効果については検討されていない。

本研究では、カルシア改質土に PVA を併用した際の強度発現特性や自己修復性についての検討を行う。そのため、スラグと PVA の添加量を変えて作成した供試体に対してベーンせん断試験、一軸圧縮試験を行い、最適な配合を決定した。次に、最適配合に対して非圧密非排

水 (UU) 試験を行い, PVA による自己修復性について検討を行った. 本論文において PVA の自己修復性とは, ひび割れ発生後の再養生期間 (自己修復過程) において PVA が水和反応に必要な水を供給することにより強度増加を促進させることと定義する. また段階载荷による圧密試験を行い, PVA 併用カルシア改質土の港湾整備への適用性についての検討も行った.

2. 使用材料

本研究では, 広島県竹原市沖に位置する大崎上島周辺で採取した浚渫土を用いた. 浚渫土の物理特性を表-1 に示す. なお, 室内試験では不純物が混入することで強度に影響を及ぼす可能性があるため, 2 mm のふるいで裏漉しを行い, 貝殻などを取り除いた試料を使用した.

固化材には, 転炉系製鋼スラグを用いた. スラグの物理的性質を表-2 に示す. 試験で用いたスラグは遊離石灰 f-CaO の含有率が 6.02% であり, 反応性を高める観点からふるい分けにより最大粒径を 850 μm に調整したものをを用いた. 図-1 に浚渫土と製鋼スラグの粒度分布を示す.

本研究で使用した PVA は, 海中での強度を期待しているため, 耐久性に優れており, 皮膜強度が高く, 高重合度である完全鹼化型の PVA を選定した.

3. 試験方法

3.1 供試体の作製

供試体の作製では, 固化材をハンドミキサーで 5 分間程度攪拌後に, モールドに 3 層に分けて投入し, 1 層につき 25 回タッピングしながら充填した. 作製後の供試体は室温 20 °C の室内で所定時間気中養生を行い, その後の試験に用いることとした. スラグの添加量は湿潤粘土との質量比, PVA 粒子の添加量は湿潤粘土との体積比で計算を行った. この時スラグは絶乾密度で計算し, 固化材混合後の含水比が液性限界 w_L の 1.5 倍となるように調整した.

表-1 浚渫土の物理特性

ρ_s (g/cm ³)	2.578
w_L (%)	90.1
w_p (%)	41.1
I_p	49.0
分類	高液性粘土

表-2 転炉系製鋼スラグの物理特性

表乾密度 (g/cm ³)	3.18
絶乾密度 (g/cm ³)	3.05
吸水率 (%)	4.16
粒径	850 μm 以下
遊離石灰 (%)	6.02

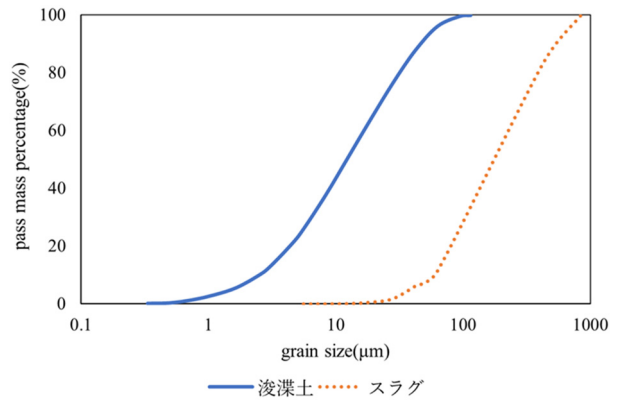


図-1 浚渫土とスラグの粒径加積曲線

3.2 ベーンせん断試験・一軸圧縮試験

PVA 併用カルシア改質土の強度増加傾向を検討し最適配合を決定するために, ベーンせん断試験と一軸圧縮試験を行った. 表-3 に示す 2 つの試験の配合で攪拌させた混合土をモールド(ベーンせん断試験用: $\phi=60$ mm, H=70 mm 一軸圧縮試験用: $\phi=35$ mm H=80 mm)に 3.1 に示す方法で供試体を作製した.

初期強度を検討するために 24 時間気中養生した供試体に対してベーンせん断試験を行った. この時, H=1.0 cm, D=2.0 cm のベーンブレードを使用し, 回転速度は 6 °/min とした.

強度増加傾向を検討するために 28 日気中養生した供試体に対して一軸圧縮試験を行った. この時, 圧縮ひずみ速度は毎分 1% とした.

表-3 供試体配合条件

Case	浚渫土 (%)	slag (%)	PVA (%)
1	100	0	0
2			1.5
3			2.25
4			3.0
5		10	0
6			1.0
7			1.5
8		20	2.25
9			3.0
10			0
11			1.5
12			2.25
13		27	3.0
14			0
15			1.0
16			1.5
17			2.0
18			2.5
19			3.0

3.3 非圧密非排水 (UU) 試験

PVA 併用カルシア改質土の粘着力による自己修復性を確認するために、一度 UU 試験で供試体をせん断破壊させた後にリモールドを行い、2 週間後に再度供試体を UU 試験で破壊し強度回復傾向を把握することとした (図-2 参照)。

表-4 に示す配合で混合土を作製した後に、UU 試験用のモールド ($\phi=5.0$ cm, $H=10.0$ cm) に 3.1 に示す方法で供試体を作製した。充填した供試体の上に 4.9 kN/m² のおもりを載せて 2 週間気中養生にて予圧密を行い、供試体の含水比が変化しないように密閉した室温 20 °C の容器に供試体を入れておくこととした。側圧を 20 , 40 , 60 kN/m² の 3 種類に設定し、一回目 (初回) の UU 試験を実施した。UU 試験で応力のピークを確認した後に軸力の荷重を停止させ、リモールドを行い室温 20 °C の容器内で再度 2 週間養生を行った後に 2 回目 (再養生後) の UU 試験を実施した。本研究では、再養生前後の UU 試験の結果を比較することによって PVA の自己修復性を検討した。

3.4 段階荷重による圧密試験

段階荷重による圧密試験条件は表-4 に示す配合で実施した。3.1 に示す方法で改質材と攪拌させて混合土を作製した。混合後は圧密容器 ($\phi=6.0$ cm, $H=2.0$ cm) に試料を充填させた。圧密容器に充填した供試体を圧密容器機に設置し 4.9 kN/m² の荷重で予圧密を行った。予圧密は、試料 1.0 m 程度の自重もしくは 0.5 m 程度の砂が上層にある場合を想定した条件とした。予圧密期間は Case5, 8 においては 9 日間, Case10, 12 は 6 日間とし、養生は水中養生とした。載荷荷重は 4.9 kN/m² から 2511 kN/m² までの 10 段階とし、24 時間ずつ段階的に荷重を行う条件で試験を実施した。

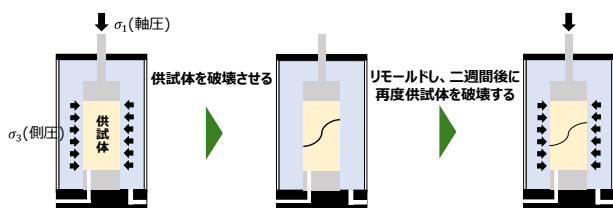


図-2 UU 試験方法

表-4 UU 試験と圧密試験の配合条件

	浚渫土(%)	slag(%)	PVA(%)
Case5	100	10	0
Case8	100	10	2.25
Case10	100	20	0
Case12	100	20	2.25

4. 試験結果と考察

4.1 強度増加傾向の検討

(a) ベーンせん断試験

ベーンせん断試験の結果を図-3 に示す。なお、試験結果は全て 3 本の試験の平均値である。

図-3 より、スラグを湿潤粘土との質量比で 10 % 添加したケース (Case5~9), 20 % 添加したケース (Case10~13), 27 % 添加したケース (Case14~19) のいずれにおいても、PVA を添加するとベーンせん断試験が増加する傾向が示された。また、PVA 添加量が湿潤粘土との体積比で約 2.25 % の時に、スラグの添加量の大小に関係なく最も強度が増加することが明らかとなった。この理由としては、PVA 添加量が 0%~2.25% の間において PVA 特有の粘着力由来の強度増進効果が顕著に発揮されたためと考えている。なお、PVA 添加量が 2.25% を超えて以降も PVA の粘着力は増加していくが、PVA の保水性により、強度増加に寄与するスラグの即時的な吸水に必要な水を PVA が保水することによって、ピーク強度が減少したと考えている。PVA がスラグの吸水を阻害している裏付けとして、スラグを添加せずに PVA のみ添加したケース (Case1~4) を実施した。その結果、PVA の添加量を増加させれば、ベーンせん断強度のピークは添加量とともに増加するため、PVA の保水性がスラグの吸水を阻害していることが明らかとなった。

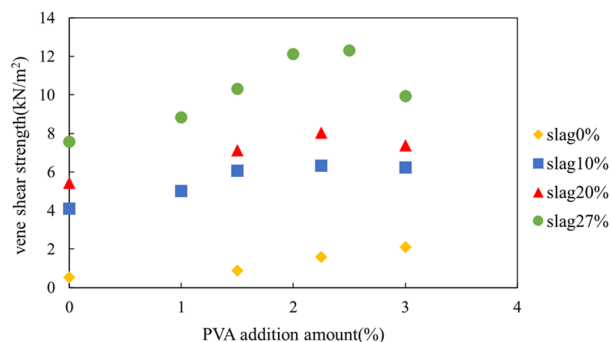


図-3 ベーンせん断強度と PVA 添加量の関係

(b) 一軸圧縮試験

28 日気中養生した供試体に対して一軸圧縮試験を行った。その際、含水比 w や乾燥密度 ρ_d 、湿潤密度 ρ_t についての計測も同時に行った。なお、試験結果は全て 3 本の試験の平均値である。

図-4 より、スラグを湿潤粘土との質量比で 10 % 添加したケース (Case5~9) では、PVA 添加による強度変化は見られなかった。しかし、スラグを質量比で 20 % 添加したケース (Case10~13) および 27 % 添加したケース (Case14~19) においては、PVA を添加することで一軸圧縮強度が減少するという結果が得られた。一軸圧縮強度が減少した原因として二つの事象が挙げられる。

一つ目は、PVA の添加量の増加に伴う含水比の増加である (図-5 参照)。これは PVA の保水性が作用して、強度増加に寄与する浚渫土とスラグで発生する水和反応

に必要な水を PVA が保水することによって、水和反応が遅延もしくは阻害され、一軸圧縮強度が減少したと考えられる。

二つ目は、図-6, 7 より全ての配合で PVA の添加量を増加させることで乾燥密度および湿潤密度が減少したことである。攪拌混合時に PVA が周辺の空気を取り込むことによって空隙が増加し、密度が小さくなったことが原因と考えられる。PVA の添加による低密度化によって供試体内の空隙が増加し、一軸圧縮強度が減少したと考えられる。その一方で、PVA 併用カルシア改質土は

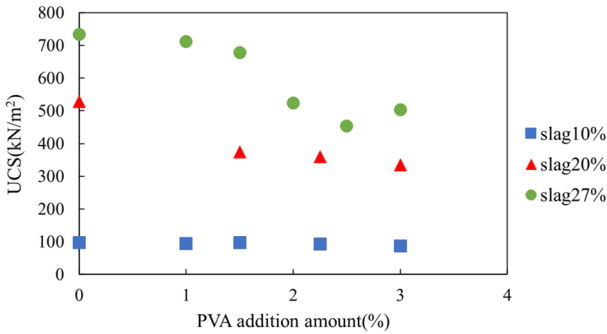


図-4 一軸圧縮強度と PVA 添加量の関係

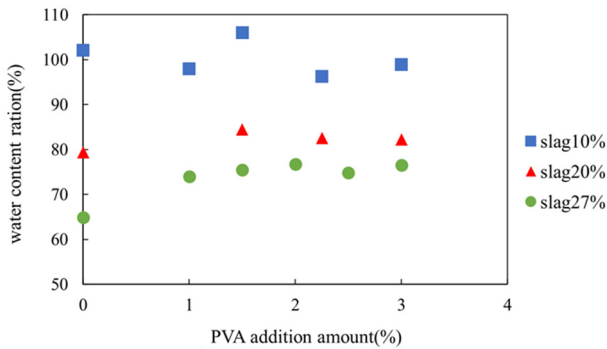


図-5 含水比と PVA 添加量の関係

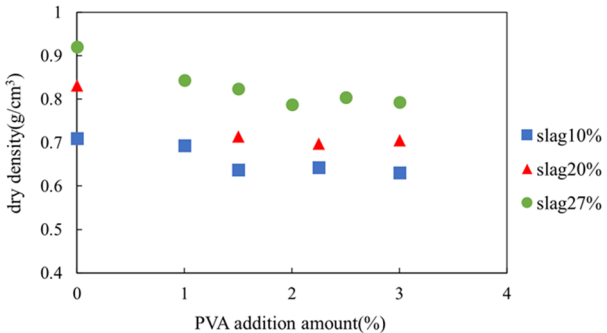


図-6 乾燥密度と PVA 添加量の関係

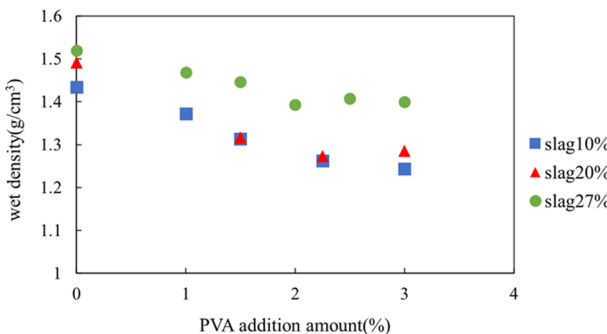


図-7 湿潤密度と PVA 添加量の関係

密度の減少により、軽い地盤材料として港湾整備へ適用できる可能性があり、今後さらなる検討を行う必要がある。

本実験では 1.5w_L に調整した含水比の供試体を気中養生して用いたが、今後は高含水比の供試体の作製や水中養生を行い、水が周囲にある状態で水和反応が遅延もしくは阻害されるかどうかの試験を実施する必要がある。

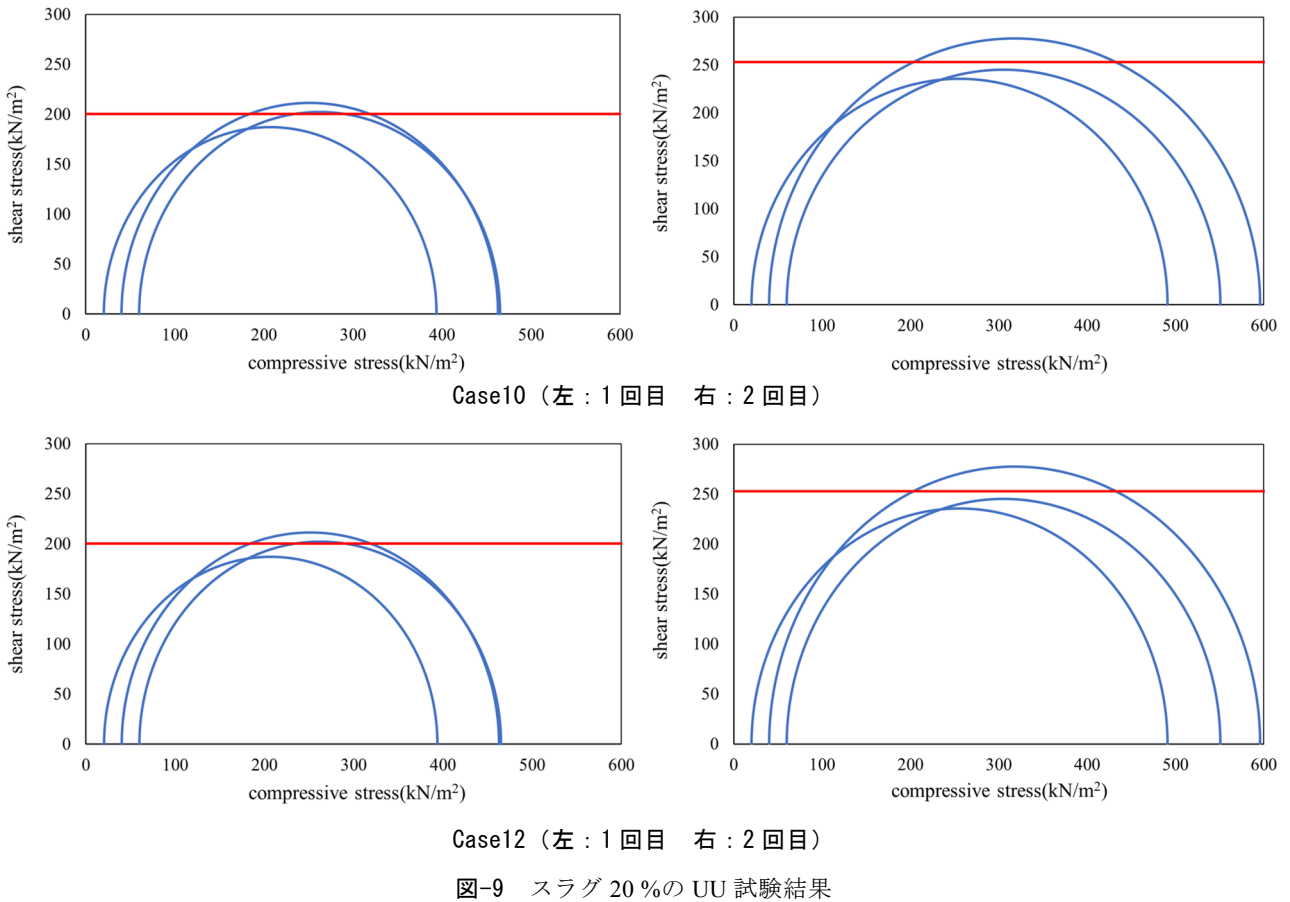
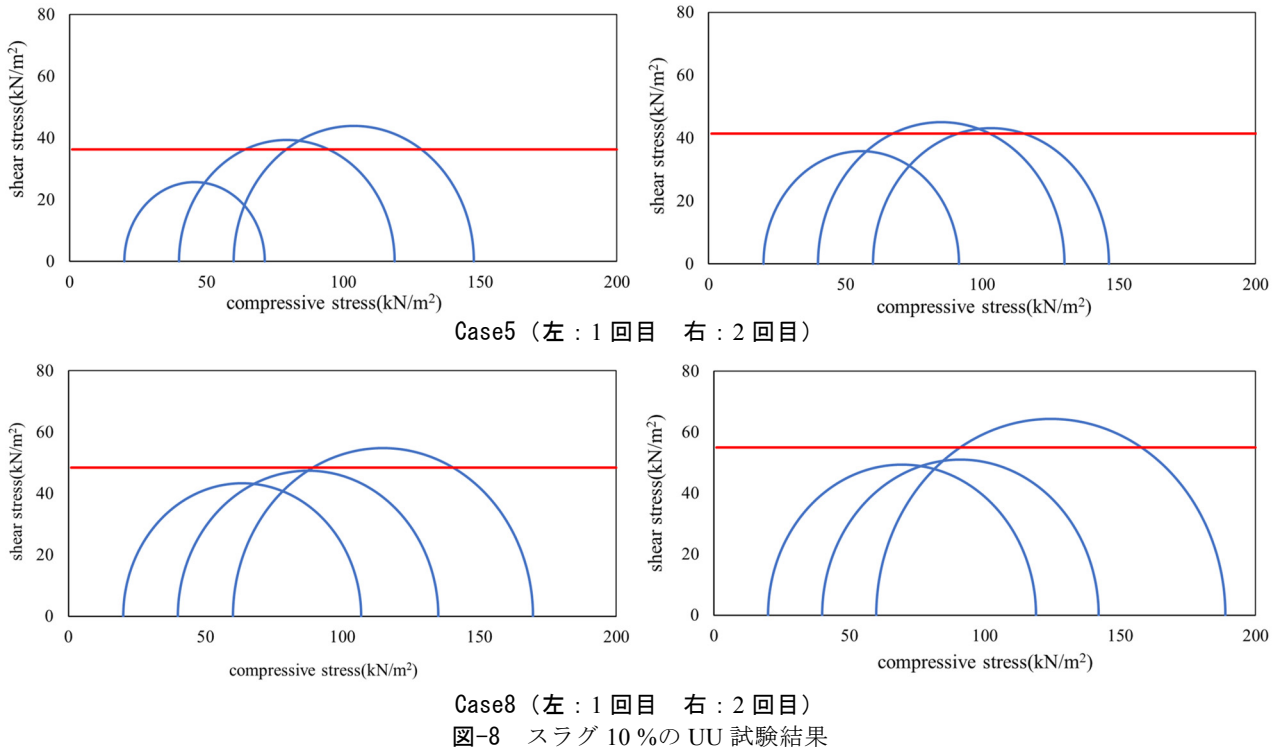
4.2 非圧密非排水 (UU) 試験による自己修復性の検討

非圧密非排水試験より得られた粘着力 c や含水比 w 、乾燥密度 ρ_d の結果を表-5 と図-8, 9 に示す。試験結果は全て 3 本の試験の平均値である。UU 試験にも関わらず拘束圧とともにせん断強さが大きくなった原因として、供試体内が完全に飽和していなかった可能性があり、別途検討していく必要がある。

1 回目 (初回) と 2 回目 (再養生後) の双方の UU 試験の結果において、湿潤粘土との質量比でスラグを 10% 添加した配合 (Case5, Case8) においては、PVA を添加することで強度が増加する傾向が示された。その一方、スラグを 20% 添加した配合 (Case10, Case12) では、含水比が増加するが、強度が減少するという結果となった。これはスラグの添加量が多い場合、一軸圧縮試験と同様に PVA の保水性が作用して、浚渫土とスラグで発生する水和反応に必要な水を PVA が保水し、水和反応が遅延もしくは阻害したと考えられる。しかし、スラグの添加量が少ない配合では強度減少は見られず水和反応を阻害していないため、スラグの添加量に応じた適切な含水比が存在すると考えられる。このスラグ量に合わせた PVA 添加量および混合時の水分条件については今後検討していく必要があると考えている。1 回目 (初回) と 2 回目 (再養生後) の試験結果を比較して自己修復性を検討すると、スラグを 10% と 20% 添加した両方の配合で、PVA を添加したことによる強度増加の差は見られなかった。そのため、本実験では PVA をカルシア改質土に併用した際の自己修復性の向上を確認することはできなかった。原因として一回目 (初回) の UU 試験実施後の再養生期間において、PVA が水を保水し続けたためスラグと浚渫土に水が供給されず強度回復が発生しなかったと考えられる。今後は一軸圧縮試験と同様に、初期含水比を増加させた場合の供試体に対して UU 試験を行い、水が周囲に存在する状態での自己修復性について検討する必要がある。

表-5 非圧密非排水 (UU) 試験の結果

	1 回目		2 回目		含水比 (%)	乾燥密度 (g/cm³)
	q_u (kN/m²)	c (kN/m²)	q_u (kN/m²)	c (kN/m²)		
Case5	72.6	36.3	82.8	41.4	96.6	0.74
Case8	97.1	48.5	110.0	55.0	96.9	0.66
Case10	400.6	200.3	455.8	252.9	80.7	0.83
Case12	271.5	135.8	353.0	176.5	86.2	0.71



4.3 段階载荷による圧密試験

圧密試験より得られた湿潤密度 ρ_t 、乾燥密度 ρ_d 、含水比 w 、圧密降伏応力 P_c 、圧密指数 C_c の結果を表-6と図-10に示す。試験結果は全て3本の試験の平均値である。試験結果より、PVAを添加しないカルシア改質土が最も

圧密降伏応力が高くなり、PVAを添加することで強度が減少した。これにより、PVA併用カルシア改質土は上に重い荷重がかかる場所での施工には適していないと推察できる。次に、供試体の密度を比較すると、湿潤と乾燥密度の双方でPVAを添加することで減少するという

結果となり、PVA は軽量剤としての効果が期待できる。以上の実験結果より、PVA 併用カルシア改質土は上に重い荷重がかからない潜堤や埋め立て材として利用が期待でき、今後本格的な実用化に向けての検討を行う必要がある。

表-6 段階載荷による圧密試験の結果

	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\rho_d(\text{g}/\text{cm}^3)$	w(%)	$P_c(\text{kN}/\text{m}^2)$	C_c
Case5	1.72	0.76	127.26	220	1.04
Case8	1.62	0.71	126.70	186	1.22
Case10	1.72	0.84	106.16	909	1.27
Case12	1.69	0.81	108.92	755	1.33

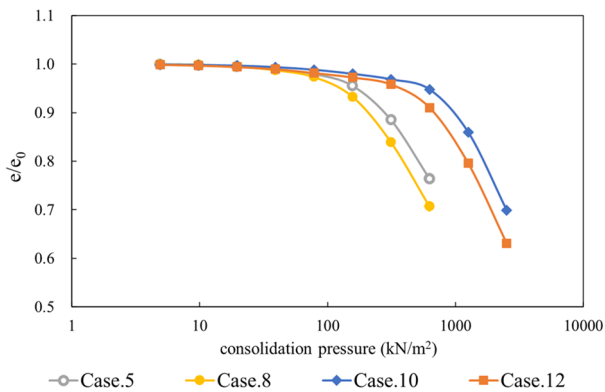


図-10 段階載荷による圧密試験の結果

5. 結論

本研究では、PVA 併用カルシア改質土の強度増加傾向についての検討を行うために、異なるスラグと PVA の供試体についてベーンせん断試験や一軸圧縮試験、段階載荷による圧密試験を行った。同様に、自己修復性の検討を行うために非圧密非排水試験を行った。以下に本実験より得られた知見をまとめる。

- (1) PVA を併用することによって、スラグの添加量に関係なく初期強度を向上させることができる。その際に、PVA 添加量には適当な量が存在する。
- (2) 養生時間が長くスラグの添加量が多い場合、浚渫土とスラグで発生する水和反応を PVA が遅延もしくは阻害し、強度を低下させる。
- (3) 今回の実験条件では、PVA の自己修復性を確認することはできなかった。
- (4) PVA を添加することで圧密降伏応力が低下しており、荷重がかかる場所での施工には適していない。
- (5) PVA 併用カルシア改質土は、全ての実験で乾燥および湿潤密度が小さくなり、軽い地盤材料となる可能性がある。

以上より、PVA 併用カルシア改質土は初期強度を向上させる効果があるため、養生時間の短縮による施工効率の向上を期待することができる。その一方で、本研究では PVA の自己修復性を確認することができなかったため、今後異なる条件で検討を行っていく必要がある。さ

らに、PVA 併用カルシア改質土を高含水比状態で作製した際に、浚渫土とスラグでの水和反応へ影響を及ぼすか否かの試験を行い、実海域での適用に向けてより最適な配合の検討に取り組んでいく必要がある。これらの試験を実施して、浚渫土やスラグの低環境負荷な資源を有効利用することによる持続可能な循環型社会の実現に向けて、PVA 併用カルシア改質土の技術開発を進めていく所存である。

謝辞

本研究の実施にあたり、広島大学大学院先進理工系科学研究科社会基盤環境工学プログラムの大槇望未さんから貴重な助言を頂きました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 山越陽介, 赤司有三, 北野吉幸, 木曾英滋, 小杉知佳, 三木理:カルシア改質土の基本特性, 新日鉄住金技報, 第 399 号, pp.51-58, 2014.
- 2) 鐵鋼スラグ協会:環境資材 鉄鋼スラグ, https://www.slg.jp/pdf/FS-170_201912.pdf, 11 版, 2019, (参照 2023.5.19) .
- 3) Cikmit, A., 土田孝, 姜庚吾, 嘉敷浩靖, 本田秀樹, TANG, Y.: 製鋼スラグを用いて固化処理した浚渫海成粘土の強度発現特性, 公益社団法人地盤工学会 中国支部論文報告集 地盤と建設, Vol.35, No.1, pp.93-100, 2017.
- 4) 赤司有三, 山越陽介, 小門武, 戸田賀奈子, 勝見武:カルシア改質土の強度発現における浚渫土砂と転炉系製鋼スラグの相互影響の評価, 地盤工学ジャーナル, Vol.16, No.3, pp.179-190, 2020.
- 5) 田村悟士, 山田優, 真鍋英規, 中村有里:水溶性ポリマーによるコンクリートの高機能化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.1139-1144, 2003.
- 6) Teerasak, Y., Suksun, H., Arul, A., Mehdi, M., and Ahmad, S.: Compressive and Flexural Strength of Polyvinyl Alcohol-Modified Pavement Concrete Using Recycled Concrete Aggregates, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.30, No.4, pp.1-8, 2018.
- 7) Prosek, Z., Nezerka, Plachy, T., Bartos, M., and Tesarek, P.: PVA increases efficiency of bacterially-induced self-healing in cement mortars, Cement and Concrete Composites, Vol.131, pp.1-9, 2022.
- 8) 白石誠, 堀尾俊一郎, 豊島健太郎:ポリ(ビニルアルコール)水溶液の泡沫安定性, 日本化学会誌, No.5, p724-730, 1983.

(2023 年 6 月 19 日 受付)