

水ガラス系注入材のゲルの状態と 注入固結砂の凍結特性

加賀宗彦¹・米倉亮三²・Rudolf ALLMANN³

¹正会員 工博 東洋大学助教授 工学部環境建設学科 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100)

²正会員 工博 東洋大学教授 工学部環境建設学科 (同上)

³Professor, Dr., Philipps University Marburg

これまでの研究結果、水ガラス系注入材のゲル構造は推定できたが、その状態はアモルファスなのか、または、結晶性なのかは明確ではなかった。特に経時的に強度増加をする注入材に関しては、そのゲルが時間の経過に伴って結晶性に変化しているのではないかと推測されていた。本研究の目的の1つは、このゲル状態を明らかにするため水ガラス系注入材のゲルを粉末X線回折で検討したものである。結果として溶液型水ガラス系注入材は、ゲル構造が異なっても、その主成分であるケイ酸ゲルの状態はすべてアモルファスであることがわかった。また経時的に強度増加をする注入材については、約7年間ゲルの状態を追跡調査した結果、養生年数に関係なく常にアモルファスで、ケイ酸ゲルの状態に変化はなかった。さらに、これまでほとんど調べられていなかった注入固結砂の凍結融解による強度や圧密沈下特性を求めるゲル構造との関係を調べた。

Key Words : grout, sodium silicate, compressive strength, frost action, freeze-thawing test, soil stabilization

1.はじめに

薬液注入工法は、暫定指針による限定された水ガラス系注入材においても高分子注入材に近い性能を持った注入材が開発され、また注入技術の開発と相乗して信頼性の高い補強および止水を目的とした地盤改良工法として発展し続けている。しかしながら注入材の開発は実務面から開発が進み、もっとも基本的なゲル構造、または強度や止水性を支配する要因さらに耐久性に関する研究は十分に行われていない。そのため、目的に合う適切な注入材の選択などの指針がなく安易な使用によって事故につながり注入工法の信頼性に疑問をもたれる事もあった。その一端を解明するため、強度の発現機構や止水および強度の耐久性とそれに影響を及ぼすと考えられるゲル構造に関する研究を行っている。これらの研究は少しづつ進展し、ゲル構造に関しては、文献1)で注入材の種類によって、からみ合い、ガラス状および蜂の巣状構造を持つことが明らかにされた。また注入材の安定性と強度の耐久性に関しては文献2)で研究結果を報告した。しかし、これまでゲル構造は、レオロジー特性による間接的な方法や電子顕微

鏡による直接的な観察による方法で推測してきたが部分的に結晶性を持つ物質なのか、アモルファスなのか、その状態に関しては、まだ十分な判定はできなかった。特に経時的に強度増加をする注入材に関しては、ゲルの状態が結晶性に変化しているのではないかと推測されていた。これらを明らかにするため粉末X線回折によって検討した。

その結果として、水ガラス系注入材のケイ酸ゲルはすべてアモルファスであることがわかった。また経時的に強度増加をするタイプ²⁾の注入材は、約7年間水中養生し、その経時的なゲル状態を調査した。

その結果、ケイ酸ゲルの状態に経時的な変化がなくアモルファスである事がわかった。さらに、凍結工法と注入工法を併用した場合必要となる凍結および凍結融解による注入固結砂の強度特性や圧密沈下特性を求めて、ゲル構造との関連性を検討した。

その結果、これらには一連の関係が見られ、線状粒子がからみ合った構造を持つ注入材は、凍結融解による影響は少なく他の注入材とは異なる特性を示した。

これらの研究結果は、今後の新しい注入材の開発に一つの示唆を与えることが出来るものと考えられる。

Table 1 Property of Grouts

| No | Grout Type | Specific Gravity | $S_1O_2/Volumne$ of Grout (g/cm^3) | Gel Time (min) |
|-----|------------|------------------|----------------------------------------|----------------|
| A20 | ① | 1.239 | 0.203 | 10 |
| CH | ② | 1.130 | 0.114 | 240 |
| CSN | ③ | 1.200 | 0.323 | 30 |

- ① Organic Reactant Grout: 有機系注入材
② Acid Silica-Sol Grout: 酸性シリカゾル系注入材
(Non-Alkaline Silica-Sol)
③ Colloidal Silica Sol Grout: コロイダルシリカゾル系注入材

2. 使用注入材および実験方法

(1) 注入材と物性

実験に用いた水ガラス系溶液型注入材は、アルカリ領域、酸性領域および中性領域でゲル化する代表として、グリオキザールを反応剤とした注入材（以下有機系注入材と呼ぶ）、酸性シリカゾル系注入材、コロイダルシリカゾル系注入材の計3種類を選定した。注入材の物性は、Table 1 に示す。それぞれの注入材の詳しい特性は文献1), 2)を参照されたい。

(2) 実験方法

a) 粉末試料によるX線回折

これまで、ゲル構造を推定するためレオロジー特性や電子顕微鏡を使用して検討してきた。さらにそのゲル状態がアモルファスであるか微結晶を含んだ物質なのかを明確にするため、粉末X線回折試験を実施した。注入材を円筒プラスチックに流し込みゲル化後、上下面を密封し3日間20°C恒温養生室で養生した。それを磁器乳鉢で粉碎-乾燥-粉碎により粉末にしたものと、反応剤などによって生成されたケイ酸ゲル以外の物質を蒸留水で溶脱させケイ酸ゲルのみを抽出し、上述と同様な方法で粉末にしたもの2種類を試料とした。なお、抽出方法は、小豆大の大きさまで碎いたゲルを30日間蒸留水で養生し、その間養生水を毎日取り替えた。また、コロイダルシリカ注入材は経時的に強度増加をする特徴があり^{1), 2)}、その一要因として経時的なゲルの状態の変化が考えられたので、最長2705日（約7年）まで養生したゲル試料も準備し、粉末X線回折を行った。

b) 凍結および凍結融解供試体の一軸圧縮強度試験と圧密試験

凍結および凍結融解試験に用いた注入固結砂供試体は、すべて打撃法によって作成した。強度試験用供試体の作成手順は次のようにある。注入材を入れた直径5cm、高さ10cmのモールドに豊浦標準砂を投入し、乾燥密度が1.5g/cm³になるように側面を軽く打撃しながら詰め作成した。この供試体を室温で1日間モールド中で養生し、脱型後サランラップで供試体を包みさらに塩化ビニール袋に入れ20°Cの恒温養生室で2日間養生した。この供試体を家庭用冷蔵庫、-22°Cのフリーザーに移し2日間凍結した後、フリーザーから試料を取り出し上下面を成形し、再度フリーザーに1日保管した。計6日間の養生を行った。

また、水で飽和した砂の凍結供試体作成は次の通りである。上述と同様なモールドに水をいれ、砂の乾燥密度が1.5g/cm³になるように砂を投入した後、モールドごとフリーザーで2日間凍結した。その後、上下面を平らに成形してから脱型し、再度フリーザーに1日間保管した。計3日間の養生を行った。

一軸圧縮強度試験は、フリーザーから供試体を取り出し室温状態の実験室で、できるだけ短時間で実験を実施した。一本の供試体に要する試験時間は約10分以内であった。また、凍結供試体は脆性が大きいので、破壊時の衝撃を緩和する目的で圧縮速度は0.5%/minで行った。

なお、凍結強度との比較のため、室温モールド養生1日、脱型後20°C恒温養生室で2日間、計3日間養生した（凍結しない）注入固結砂供試体の一軸圧縮強度を求めた。この強度を標準養生強度とした。

圧密試験用供試体はガラス板の上においた圧密リングに注入材を入れその後、砂を投入しながら所定の密度になるように打撃し作成した。養生は1日室温、その後1日フリーザーで凍結させ計2日間の養生を行った。圧密試験はJISに準じて行った。

ただし、圧密荷重は24時間間隔で、段階的に増加させるJISの方法とは異なり、1試料に1段階の圧密荷重を24時間載荷して終了する方法で行った。圧密荷重はlog目盛りでほぼ等間隔となる0.1, 0.4, 1.2, 6.4, 12.8kgf/cm²の5段階とした。なお、凍結供試体は、載荷状態で自然解凍した。

3. 薬液注入固結砂のゲル構造と長期強度特性^{1), 2)}

性^{1), 2)}

本研究でとりあげた注入材のゲル構造やゲルの状態、また注入材によって改良された注入固結砂の経時的強度特性を明確にするためこれまで得られた結果を簡単に説明する。

注入材のゲル構造はレオロジーモデルによる緩和弾性係数、緩和スペクトル、および電子顕微鏡などによって総合的な判定により推定した。

推定結果をまとめると次の通りである。

有機系注入材：

10～100 nm長さの一次粒子からなるからみ合いによる網目構造でアモルファスと推定。

酸性シリカゾル系注入材：

部分的に結晶性を持つガラス状の3次元的網目構造と推定。

コロイダルシリカゾル系注入材：

コロイダル粒子が蜂の巣状に結合した構造でアモルファスと推定。

また、これらの注入材で改良された注入固結砂の強度の経時変化は、注入材により異なる。Fig. 1 に示すように有機系注入材では、初期強度は大きいがその後徐々に強度減少をする。酸性シリカゾル注入材では、Fig. 2 に示すように150日前後まで強度増加をし、その後強度減少をする。Fig. 3 に示すコロイダルシリカゾル注入材は、経時に強度増加をする。なお、強度の減少に関しては、その原因の一つとして化学的分解によるシリカの溶脱が考えられるため、溶脱シリカの経時変化を調べた。

その結果、溶脱シリカのほとんどは未反応シリカで、化学的分解による溶脱ではなく、化学的には安定していることがわかった。

次に、物理的な面から準理論的に強度の経時変化の原因を調べ、検討した。

その結果、注入固結砂強度は固結砂の弾性係数と注入材ゲルの体積変化に大きく支配され、特に弾性係数による影響が大きいことが明らかにされた。

しかし、そのゲルの状態についてはまだ明確でなく、特に経時に強度増加をするコロイダルシリカゾル注入材に関しては、ゲルの状態が非常に安定しているので結晶性に変化しているのではないかと推測されていた。本研究の目的の一つはこのゲル状態を明らかにすることである。

さらに、凍結工法と注入工法を併用した場合に検討が必要となる凍結融解による強度や圧密沈下特性

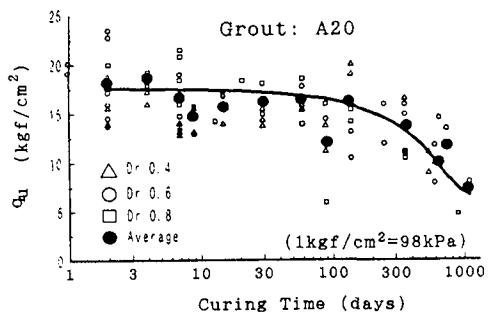


Fig. 1 Strength Change of Grouted Sand²⁾

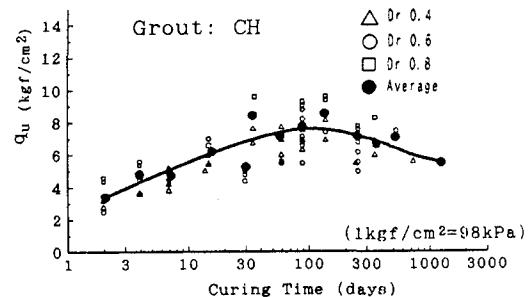


Fig. 2 Strength Change of Grouted Sand²⁾

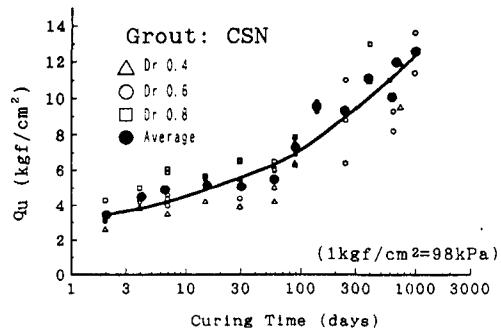
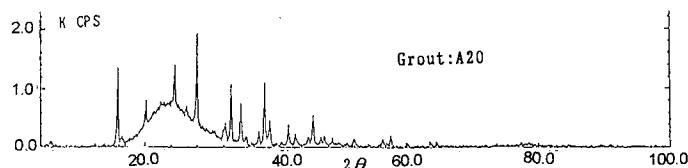


Fig. 3 Strength Change of Grouted Sand²⁾

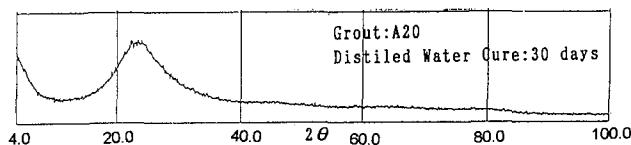
と、これまでの研究で得たゲル構造との関係を検討した。この結果は、目的にあった注入材の選定に役立つものと考えられる。

4. 注入材のゲルの物性

溶液型注入材のゲルの状態は、まだ明確にされていない。これを明らかにするため粉末X線回折試験を行った。ただ、注入材のゲルは、結晶構造物質に比べると固結度が低いので、明確な回折結果を得ることは困難と考えられたが、それでも注入材のゲルは結晶性を持っているのかアモルファスであるか、



(a)



(b)

Fig. 4 X-Ray Diffraction of Organic Reactant Grout

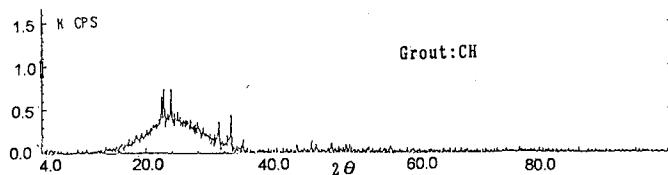


Fig. 5 X-Ray Diffraction of Acid Silica Sol Grout

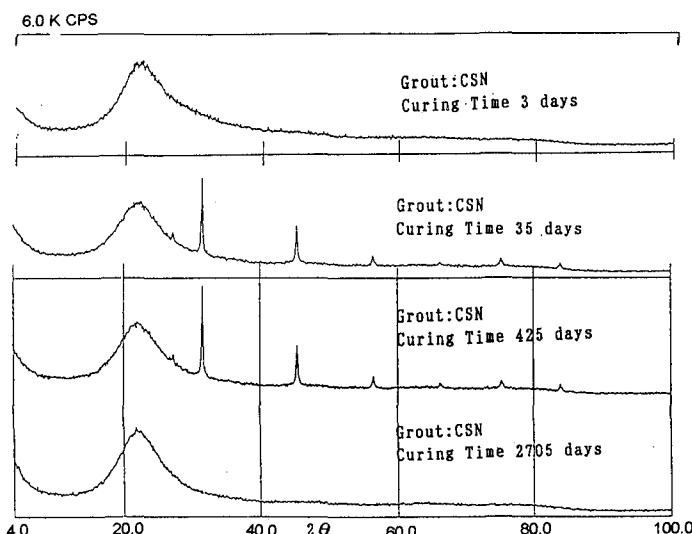


Fig. 6 X-Ray Diffraction of Colloidal Silica Grout

状態の相違をX線回折によって判断できると考えて実施した。Fig. 4に有機系注入材の結果を示す。Fig. 4(a)に示すように有機系注入材を用いたものは結晶性物質を含んだアモルファスである。この結晶性は注入材の主成分である水ガラス(JIS 3号ケイ酸ソーダ)と硬化剤のグリオキザール(CHO_2)との化学反応によって生成されたグリコール酸ナトリウム($\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COONa}$)か、ケイ素を含む結晶と考えられるので、最初に二次検索によってグリコール酸ナトリウムの回折パターンと比較してみた。

その結果、グリコール酸ナトリウムの回折パターンと注入材(A20)のX線回折パターンとは一致せずグリコール酸ナトリウムによる結晶は含んでいなものと判断できた。次にケイ素を含む結晶パターン26種類についても検討したが一致するものはなかった。結果として、有機系注入材のゲルに含まれている結晶性物質を特定できなかつたが、ケイ酸ゲルによる結晶性でないことは、推定できた。これを確かめるため、蒸留水でゲルを養生し、ゲルに含まれる SiO_2 以外の物質を溶脱させ、ケイ酸ゲルのみを抽出することを試みた。養生の蒸留水は、ほぼ1カ月間、毎日取り替えた。結果をFig. 4(b)に示す。この図に示されるようにピークは消えアモルファスのみであることが明確になった。この結果は、文献1)の推測と一致した。

次に有機系注入材とまったく反対の酸性領域でゲル化する酸性シリカゾル系注入材 CH の粉末X線回折図をFig. 5に示す。主にアモルファスあるが、結晶性物質のパターンも示されている。この結晶性物質は注入材の主成分である水ガラス(JIS 4号ケイ酸ソーダ)と硫酸の化合物から生成された硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)か、ケイ素を含む結晶が部分的に混入しているものと推定される。最初に二次検索によって硫酸ナトリウムの回折パターンと比較してみたが、一致しなかつた。次に27種類のケイ素を含む結晶回折パターンとの比較も行ったが一致しなかつた。したがって、前述の有機系注入材と同様、ケイ酸ゲル以外の物質を溶出させケイ酸ゲルのみを抽出した。この試料で粉末X線回折した結果、ピークは消えゲルはアモルファスであることが明らかになった。この結果は、文献1)で示された部分的に結晶性を示した電子顕微鏡回折パターンとは異なつた。この相違は、試料の作成方法によって生じたものと考えられる。透視型電子顕微鏡用試料は蒸留水による SiO_2 ゲルの抽出が十分に行われていなかつたので、Fig. 5に示されたように、結晶性物質が残留していたためと推定できる。

最後にCSN注入材について検討してみる。この注入材は、約15nm程度のシリカ粒子を含むコロイドである。この注入材の大きな特徴は経時に強度増加をすることである。したがつてその一要因として考えられるゲル物質に経時的な変化があるかどうかを見るため3日、35日、452日、2705日(約7年)養生した試料の粉末X線回折を行つた。3日養生のものは、Fig. 6に示すようにアモルファスである。

養生が35日、425日と長くなると3日養生の基本パターンとは同じであるが、結晶性物質のパターンも表われる。

この結晶性物質は硬化剤に用いた塩化ナトリウム(NaCl)の結晶と考えられるので、塩化ナトリウムの回折パターンで検索した結果、それと一致した。

塩化ナトリウム結晶によるピークは3日養生試料の回折パターンには見られないが、養生日数が35、452日なるとピークが表われている。これは、時間と共に塩化ナトリウムが析出して結晶したものと考えられる。さらに経過日数の長い約7年養生試料では、結晶性物質のピークが消えアモルファスであることが明確に示されている。ただし、この試料は、経時的なゲルの体積変化を調べるために、メスフラスコにその体積の1/3程度注入材を入れ、ゲル化後一定の位置まで蒸留水を注ぎ定期的に蒸留水を取り替えながら、蒸留水の体積から逆算してゲルの体積変化を求めるために使用した養生試料である¹⁾。このため蒸留水の交換のたびに硬化剤の塩化ナトリウムは溶出し、消失したためと考えられる。

これは、ケイ酸ゲル以外の物質を蒸留水に溶脱させ、ケイ酸ゲルのみを抽出した前述の方法と同じになる。結果的には、コロイダルシリカゾル系注入材のケイ酸ゲルも養生日数に関係なくアモルファスであることがわかつた。

5. 注入固結砂の凍結および凍結融解特性

凍結工法において地盤の透水係数が 10^{-3}cm/s より大きく地下水の流速が2m/day以上になると凍結工法で凍土壁を造ることは難しいとされている^{3), 4)}。

そのため、加熱源となる地下水の流速を小さくするなどの処置が必要である。その処置方法の一つとして注入工法によって地下水の流速を阻止した実例が小倉⁵⁾によって報告されている。しかしながら薬液注入工法と凍結工法を併用した場合、凍結および凍結融解は注入固結砂地盤にどのような影響を及ぼすかを研究した例はない。このため、これらに關

するデータの蓄積を行っているが、本論文のもう一つの研究は、凍結および凍結融解強度や圧密沈下特性とゲル構造との関連性に限定して検討したものである。

しかし、水で飽和した砂の凍結および凍結融解強度は、不凍水と呼ばれる自由水の量によって大きく影響される事は、良く知られている^{3), 4)}。したがって当然、注入固結砂においても不凍水の量を測定して凍結および凍結融解強度や沈下特性を評価しなければならないが、不凍水の測定は特別な測定器が必要で簡単ではない。したがって現段階ではゲル構造と凍結および凍結融解強度や沈下特性との比較に限定される。ただ、現状では少なくともこれらに関するデータがないことを考慮すれば、研究を進めるためのワンステップとして、基礎的な凍結および凍結融解強度や圧密沈下特性を調査する必要があると考え検討した。実験結果をFig. 7(a) (b) に示す。

最初にFig. 7(a) に示す強度特性について検討する。図に示す縦軸は飽和砂の凍結一軸圧縮強度や各薬液の標準養生、凍結および凍結融解供試体の一軸圧縮強度である。なお一軸圧縮強度は5~8供試体の平均値を示してある。また平均値の算定の際、標準偏差も求めた。その全標準偏差の平均は、0.94であった。

飽和砂の平均凍結強度は、図に示されているように約4.6MPa(47kgf/cm²)で、この強度は高志⁶⁾らや榎戸⁷⁾らの結果と比べると約1/3~1/4の大きさである。この理由として、本実験は特別な冷凍環境施設を持たないので室温で一軸圧縮試験を行ったため試験機に接触している供試体部分および空気に触れている表面は、凍結温度を保つことが出来ないのが主な原因と考えられる。しかし、凍結供試体の強度試験はフリーザーから試料を取り出し試験終了までの時間を10分以内と決め、これにしたがって実施したので相対的な強度の比較検討を行っても極端な誤りはない判断した。ただし、凍結融解強度は室温で完全解凍した後の一軸圧縮強度なので特殊な実験装置を必要としないで実施できた。

次に、図に示す凍結供試体の一軸圧縮強度を検討して見てみると、それぞれの注入材の標準養生供試体の一軸圧縮強度に比例しており、ゲル構造に関係なく標準養生供試体強度の約2倍となっている。また飽和砂の凍結一軸圧縮強度より小さく、おおよそ1/2~1/4の一軸圧縮強度である。これに対して凍結融解供試体の一軸圧縮強度は注入材の構造で大きく異なり、単線状粒子のからみ合いによる網目構造を持つ有機系注入材は解凍後、標準養生強度とほぼ等しく、凍結融解による劣化がない。しかし、レオロ

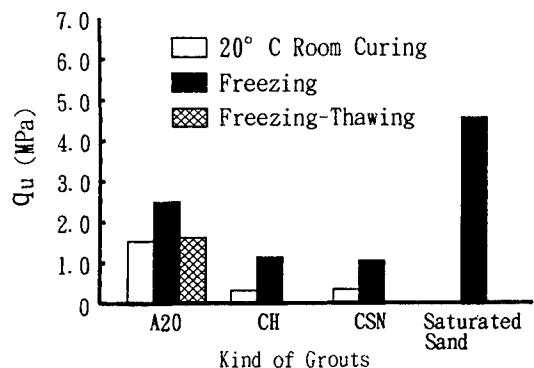


Fig. 7(a) Freezing and Thawing Test

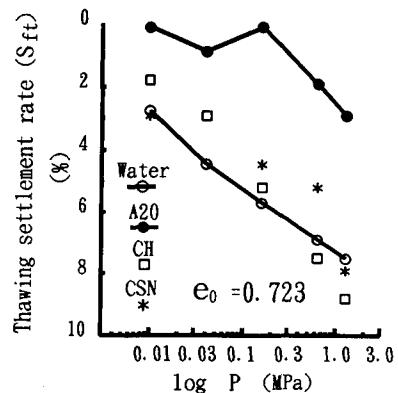


Fig. 7(b) Thawing Settlement Rate of Grouted Sand

ジーモデルで結晶性の性質¹¹⁾を示す酸性シリカゾル系注入材やコロイダルシリカゾル系注入材の注入固結砂の解凍強度は、ほぼゼロとなる。このようにゲルの状態が同じアモルファスでもゲル構造によって凍結融解強度は、大きく変わることが明らかになった。

最後に、注入固結砂の解凍圧密沈下特性について検討する。この沈下特性は解凍による凍結地盤の不同沈下を防止するために注入材を使用した時、必要な基礎データとなる。代表的な実験結果をFig. 7(b) に示す。この図に示す縦軸は、次式により沈下ヒズミを求めこの値を解凍沈下率(S_{ft})として示した。

$$S_{ft} = \frac{\Delta e}{e_0 + 1} \times 100$$

Δe : 解凍圧密の沈下間隙比
 e_0 : 初期間隙比

また横軸は圧密載荷応力を示す。

結果を見てみると、解凍沈下率の測点のはらつき

は大きいが、粒子のからみ合いの構造を持つ有機注入材の解凍沈下率は飽和砂や他の注入材に比べ小さいことは明きらかである。これは、単線状粒子がからみ合った構造をもつ注入材は解凍後の沈下量が少なく沈下防止材として使用できる可能性を示唆した。

6. 結論

本研究の結果、次のようなことがわかった。

(1) 本研究で選定した3種類の注入材のゲル構造は異なるが、粉末X線回折によって、その状態を検討した結果、注入材の種類に関係なく主成分のケイ酸ゲルはアモルファスであることが明らかになった。

(2) 経時的に強度増加をするコロイダルシリカゾル系注入材のゲルを約7年間、粉末X線回折で追跡調査した結果、ケイ酸ゲルの状態は常にアモルファスで、経時的な変化はなかった。

(3) 注入材ケイ酸ゲルの状態が同じアモルファスでも、構造の違いによって、注入固結砂の凍結融解強度は変わることがわかった。

(4) 単線状粒子がからみ合った構造の有機系注入材による固結砂の凍結融解強度は、凍結前の強度とほぼ等しく大きな変化がない。これに対して、レオロジー・モデルで結晶性を示す酸性シリカゾル系およびコロイダルシリカゾル系注入材による固結砂の凍結融解強度はほぼゼロとなる。

(5) 解凍による圧密沈下は、単線状粒子のからみ合い構造を持つ有機系注入材による固結砂は、沈下

量が少なく、解凍による沈下防止材として使用できる可能性を示唆した。

最後に早稲田大学、森 麟名誉教授には啓発を賜り厚く感謝を表します。

参考文献

- 1) 加賀宗彦：注入固結砂強度特性などに関する水ガラス系注入材のゲル構造、土木学会論文集、No. 460/V-18, pp. 93-102, 1993.
- 2) 加賀宗彦、森 麟：薬液注入におけるゲル化した注入材の安定性と固結砂強度の耐久性に関する基礎研究、土木学会論文集、No. 496/V-24, pp. 31-40, 1994.
- 3) 木下誠一：凍土の物理学、森北出版、pp. 141-142, 1982.
- 4) 土質工学会編：土の凍結-その理論と実際-、土質工学会、pp. 257-260, 1994.
- 5) 小倉宏三：都営地下鉄目黒川の凍結工法-河川横過の施工例-、施工技術、第1巻、第3号、pp. 49-58, 1968.
- 6) 高志努、生頼孝博、山本英夫、岡本純：均質な粘凍土の一軸圧縮強度に関する実験的研究、土木学会論文報告集、No. 315, pp. 83-93, 1981.
- 7) 楊戸源則：セメント混合凍土の力学的特性、土と基礎、40-4, April, pp. 5-10, 1992.

(1996. 6. 6 受付)

STATES OF SODIUM SILICATE GROUT GEL AND FREEZING GROUTED SAND PROPERTIES

Munehiko KAGA, Ryouzou YONEKURA and Rudolf ALLMANN

This paper examines gel of grout by using powder X-ray diffraction. As a result, it was clarified that the silicate gel of all grouts used in this experiment is amorphous. Further, colloidal silica sol grout, that increases in strength with age, was examined for the gel material changes over a period of 7 years. As a result, silicate gel of colloidal silica sol grout remained amorphous material regardless of age. Also, the relationships between chemical structure of gel and freezing and freezing-thawing behavior of grouted sand strength was examined. Freezing-thawing grouted sand with organic grouts had almost the same strength as before freezing.