

# 注入固結砂強度特性などに関連する水ガラス系注入材のゲル構造

加賀宗彦\*

本研究は、注入固結砂の強度特性などに深い関連があると思われる水ガラス系注入材のゲル構造を明かにするために、緩和スペクトルおよび電子顕微鏡によって構造の解明を試みた。その結果、有機系注入材は、短線状粒子からなるからみあいの網目構造と推定された。また酸性シリカゾル系注入材は、結晶性の構造を持つ3次元的網目構造であり、コロイダルシリカゾル系注入材は、コロイド粒子が蜂の巣状に結合した構造であることが推定された。さらに、これら注入材のゲル構造と注入固結砂の長期強度との関連性についても述べた。

**Keywords :** grout, chemical structure, soil stabilization

## 1. はじめに

薬液注入工法は、49年の暫定指針<sup>1)</sup>によって使用注入材が水ガラス系注入材に限定されて一時的に減少したが、優れた性能を持つ薬液が開発され近年再び発展し続けている。現在使用されている注入材の種類は<sup>2)</sup>、約350種類におよんでいる。しかしながら、最も基本となる注入材のゲル構造に関しては、ほとんど研究されておらずまったく不明である。この基本と思われる固結注入材のゲル構造を明らかにすることで、新しい注入材の開発、注入材によって改良された土の強度や止水の耐久性の良否およびクリープ特性の相違を知る手がかりになると考えられる。著者は、工学的な観点から、注入材のゲル構造を明らかにすることを、バネとダッシュボットの組合せからなる、緩和スペクトルにより注入材のゲル構造を推定し、さらに直接電子顕微鏡写真によってゲル構造を観察し水ガラス系注入材3種類のゲル構造の相違を明らかにした。

## 2. 使用注入材および実験方法

### (1) 注入材と物性

実験に用いた注入材は、現在主流となっている溶液型注入材を対象とした。アルカリ領域で固結する注入材の代表としては、市場性の高いグリオキザールを反応材とした注入材（以下、有機系注入材と呼ぶ）、また非アルカリ領域からは、現在最も多量に使用されている酸性シリカゾル系注入材を選定した。さらにシリカ粒子を重合により大きく成長させ耐久性に優れた特性を持つ最近開発されたコロイダルシリカゾル系注入材<sup>2)-4)</sup>も加え、ゲル化領域および粒子の大きさが異なる計3種類の注入材を用いた。注入材の物性はTable 1に示す。なお、有機

Table 1 Properties of Grouts

No.	Grout Type	Specific Gravity	$S_iO_2/Volume$ of Grout (g/cm <sup>3</sup> )	Gel Time (min)
A20		1.239	0.203	10
A15	Organic Reactant Grout	1.181	0.152	20
A11		1.135	0.114	60
A06		1.072	0.06	120
CH	Non-Alkaline Silica-Sol	1.130	0.114	240
CSN	Colloidal Silica Grout	1.200	0.323	30

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

系注入材を表す記号の数字の1/100は、 $S_iO_2$ の濃度(g/cm<sup>3</sup>)を表す。

### (2) 実験方法

#### a) 応力緩和試験

応力緩和試験は、固結供試体に一定の変形を加え、この変形を保った状態で、応力の経時変化を測定する試験である。本実験で使用した測定装置は、土の一軸圧縮試験機の底板に圧力測定用センサーを取り付けたものである。供試体は、高さ10cm、直径5cmのモールドに注入材を入れ、上下をガラス板で密閉し、24時間養生して作成した。この供試体を応力緩和測定装置にセットし応力緩和試験を実施した。供試体に加える変形量は、載荷応力で決まり、載荷応力は、破壊荷重の20%を標準とした。さらに、酸性シリカゾルCH注入材を除いた一部の試料で載荷条件を破壊荷重の40%に設定した試

\* 正会員 東洋大学工学部 講師 (〒350 埼玉県川越市鯨井中野台2100)

験も行った。また、CH 注入材は、脆性が高いので予期しない小さな衝撃で突然縦割れを生じる危険性があったので、破壊荷重の 10% に設定した試験も行った。なお、緩和応力をひずみで割った値は緩和弾性係数 ( $K_r$ ) と呼ばれている。

#### b) 電子顕微鏡

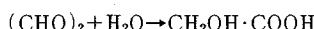
電子顕微鏡用供試体は、真空中に設置されるので常に乾燥状態となる。したがって、固結注入材が乾燥する時、含まれている水の表面張力によって体積が収縮し構造が変る可能性があるので、表面張力が発生しないようにするための前処理を色々な方法で検討してみた。その方法として、乾燥による表面張力が少なくなるように、固結注入材の供試体に含まれている水を液化フレオンやアセトニトリルで置換し、その後、真空乾燥する方法や、凍結真空乾燥などの方法を試みたが、いずれもよい結果を得ることはできなかった。最も良い結果を得たのは、固結注入材を肉眼で粒子として判別できない程度まで細かくすりつぶし、真空乾燥させる破碎法であった（電子顕微鏡は 2 万～50 万の倍率で操作しているので、供試体の大きさは、面積で、 $1 \mu\text{m}^2$  もあれば十分である）。この方法は固結注入材が非常に細かく細分されているので真空乾燥による水の表面張力の影響が少くなり、また水を置換するなどの前処理が無いので変質などの影響を避けることができ良い結果を得たものと推定される。液化フレオンやアセトニトリルで置換する方法は、目視による判断であるが、供試体が多少変質しているように感じられた。

### 3. 注入材の特徴

本実験で使用した注入材の特徴を明確にするため、それぞれの注入材のゲル化原理を簡単に説明する。

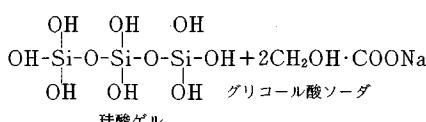
#### (1) 有機系注入材

有機系水ガラス注入材に用いられるグリオキザール反応剤が無機反応剤と大きく違うのは、酸（グリコール酸）の生成が、カニツアーロ反応によって生ずるのでゆっくりと行われるのが大きな特徴である。グリオキザールが酸に変わる過程は、次のような化学式で示される。



グリオキザール グリコール酸

水ガラスの Na イオンは、次の化学式に示されるように、グリコール酸との中和で取り除かれる。



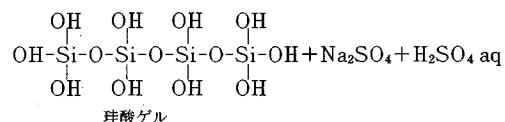
そのあとには、シラノール基(Si-OH)を生成し、シラノール基同士がシロキサン結合することによって重合しゲル化する。珪酸は、ゆっくりした速度で生成されるので、

高濃度の水ガラスでもゆっくりとした速度でゲル化することが出来、浸透注入材として優れた特性を持つ。

しかしながら、この注入材のゲル化は、アルカリ領域で行われるので、完全な中和状態となっていない（アルカリ領域で使用する全ての注入材の特徴は中和する以前にゲル化し、ゲル化時間は、pH で決まる）。また、主材である水ガラス量が同じでも反応剤の量によってゲル強度は変わってくる<sup>5)</sup>。

#### (2) 酸性シリカゾル系注入材

酸性シリカゾル系注入材はシリカゾル溶液を用いたものである。このシリカゾル溶液は、次の化学式で示されている。



この化学式に見られるようにシリカゾル溶液を作ることで Na イオンが取り除かれ、珪酸が生成される。この結果、硫酸溶液中であっても OH 基同士は、シロキサン結合することが出来る。その速度は、シリカ濃度が一定であれば pH の値で決まる。ゲルタイムと pH の関係は、島田によって報告されている<sup>6)</sup>。

#### (3) コロイダルシリカゾル系注入材

コロイダルシリカゾル注入材は、シリカ粒子を重合により成長させ大きくしたコロイダルシリカを用いたものである。コロイダルシリカ粒子の大きさは、直径約 10 nm で、オルト珪酸イオン ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) 直径の約 100 倍である。粒子の直径が大きくなると、粒子の数は、同じシリカ濃度なら、直径の 3 乗に逆比例して減少する。よって、粒子直径が 2 倍になれば比表面積は  $1/2$  となるように、粒径に反比例して比表面積も小さくなる。このような物理的変化が、ゲルの安定性に大きく影響するものと考えられる。

止水の耐久性の面から考えると比表面積の小さいコロイダルシリカ粒子は、水との接触面積も少ないとから、ゲルの溶脱に対し、優れた耐久性を持つものと推測される。また、比表面積が小さいことは、OH 基の数も少ないと考えることが出来るので、OH 基同士の出会い確率が少くなり、このシリカ濃度を高くすることが出来る。従って、高強度のゲルの作成が可能である。このコロイダルシリカゾル溶液をゲル化させる方法は、前述の有機系注入材や酸性シリカゾル系注入材とは異なっている。コロイダルシリカゾル溶液は弱アルカリ ( $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.7% 以下) で安定しているので、安定状態では次の化学式で示されるようにマイナス 2 個の珪酸イオンを作っているものと考えられる。



コロイダルシリカ粒子の表面にマイナス 2 個の珪酸イ

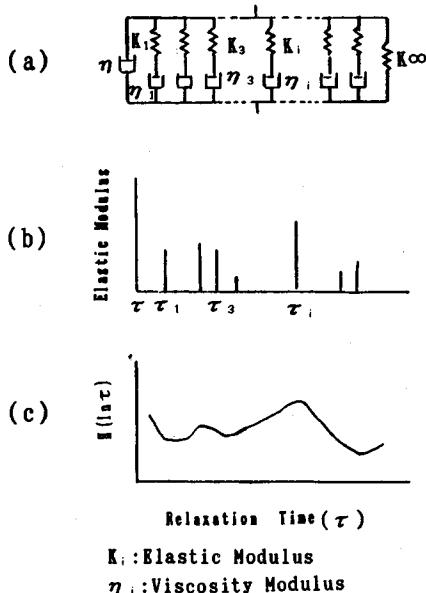


Table 2

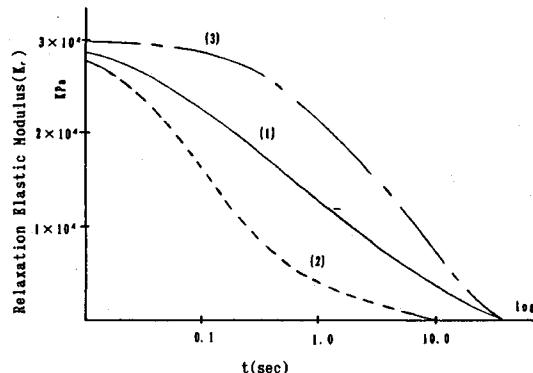
(単位: sec)

$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
0.1	1.0	10.0

弾性係数 ( $K_r$ ) はすべて等しいとする

$$K_1 = k_2 = K_3 = 1 \times 10^4 \text{ (kPa)}$$

$$(1 \text{ kgf/cm}^2 = 98 \text{ kPa})$$



オンができると負電荷は正のイオンを引き付けるので、粒子の表面は電気2重層状態となる<sup>7)</sup>。したがって、粒子は、ブラウン運動をし安定した溶液状態を保っている。この安定した状態に電解質を加えると、粒子表面の電気2重層は、電気的な中和によって取り除かれ凝集を始めゲル化する。この凝集は、塩析とも言われ本実験で用いたコロイダルシリカゴルCSN注入材のゲル化のメカニズムである。

#### 4. 緩和弾性係数と緩和スペクトルの特性の検討

緩和スペクトルは、ポリマーの構造や粘弾性特性の予見に用いられている<sup>8)</sup>。この緩和スペクトル<sup>8)</sup>は、連続した無限個の緩和時間 ( $\tau = \eta/K$ ,  $\eta$ : 粘性係数,  $K$ : 弹性係数) を持った Maxwell Model によって構成されている (Fig.1(a))。基本的には、緩和時間 ( $\tau_i$ ) に対する弾性係数 ( $K_i$ ) の分布で Fig.1(b) のように示される。一般的には、連続性を持ち Fig.1(c) のように表され、緩和時間に対する連続した関数は、緩和時間分布関数または、緩和スペクトル ( $H(\ln \tau)$ ) と呼ばれる。この緩和スペクトルは、緩和弾性係数と次のような関係を持つ

$$K_r(t) = H(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau) + K_\infty$$

 $K_r(t)$ : 緩和弾性係数 $H(\ln \tau)$ : 緩和スペクトル $\tau$ : 緩和時間 $K_\infty$ : 粘性流動が無い非常に長い緩和時間における弾性係数

通常、緩和スペクトルは上述の緩和弾性係数から求め

Fig.2 Relationship between Relaxation Elastic Modulus ( $K_r$ ) and Relaxation Time ( $\tau$ )

られる。また、緩和弾性係数は、応力緩和試験や動的試験によって得られる。

最初にこの緩和弾性係数はどのような性質を持っているかを見るため、Table 2 に示す 3 つの緩和時間 ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ ) の組合せで検討してみた。この緩和弾性係数はつぎの式で求められる。なお、弾性係数は Table 2 に示すように単純化するためすべて等しいとした。

$$K_r(t) = \sum K_i e^{-(t/\tau_i)}$$

 $t$ : 経過時間

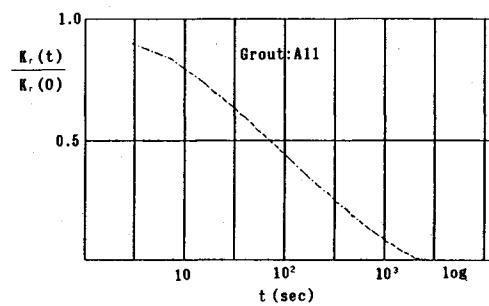
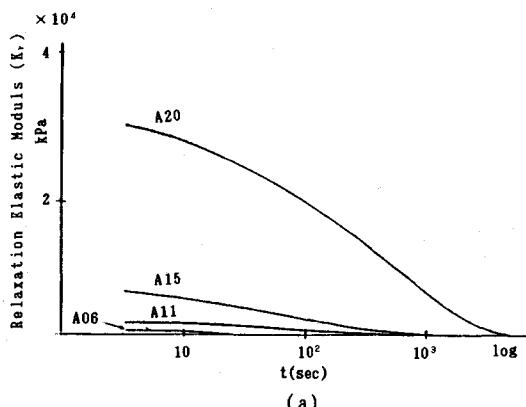
Fig.2 に示す実線 (1) は、3 つの緩和時間  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  を持った緩和弾性係数で、また緩和時間の短い  $\tau_1$  2 個と中間の緩和時間  $\tau_2$  の組合せでは、同図の点線 (2) となる、さらに緩和時間の長い  $\tau_3$  2 個と中間の緩和時間  $\tau_2$  の組合せでは、同図の一点鎖線 (3) となる。

図に示されるように緩和時間の長い  $\tau$  が、優勢の時、経過時間に対する緩和弾性係数の変化は、扇型となり、これに対して、短い緩和時間が優勢になると S 型となる特徴がある。このように緩和弾性係数曲線は、緩和時間の組合せで変わる。

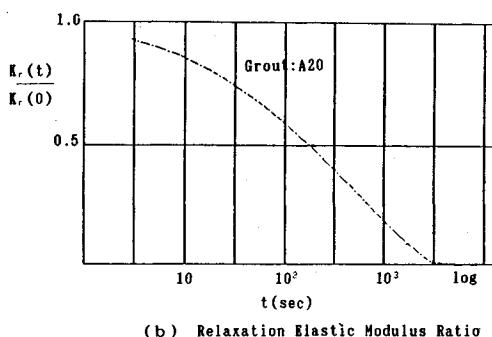
緩和スペクトルは、この緩和弾性係数から求められる。本論文では応力緩和試験から緩和弾性係数を求め、これより次の近似式<sup>8)</sup>によって緩和スペクトルを求めた。

$$H(\ln \tau) = -\frac{d [K_r(t)]}{d(\ln t)} = \frac{-1}{2.303} \times \frac{d [K_r(t)]}{d(\log_{10} t)}$$

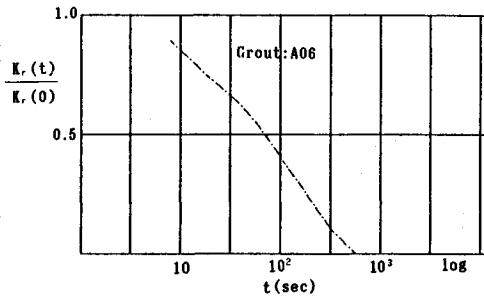
この近似式の精度はやや劣るが、非常に簡単に緩和スペクトルを求めることが出来る利点がある。



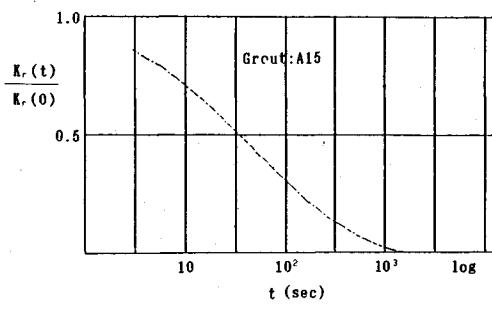
(d) Relaxation Elastic Modulus Ratio



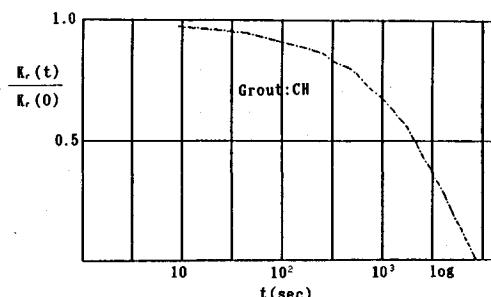
(b) Relaxation Elastic Modulus Ratio



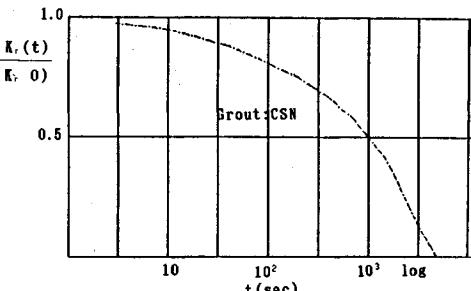
(e) Relaxation Elastic Modulus Ratio



(c) Relaxation Elastic Modulus Ratio



(f) Relaxation Elastic Modulus Ratio



(g) Relaxation Elastic Modulus Ratio

Fig.3 Typical Relaxation Elastic Modulus Ratio for Various Pure Grout

精度に関しては、緩和応力から求められる緩和スペクトル分布が箱型に近い時や、ゆるやかな分布で求められる緩和スペクトルではかなりよい精度を得るとされている<sup>8)</sup>。本実験で得た緩和スペクトルは広い範囲でゆるやかな分布となっている。

## 5. 応力緩和試験による実験結果

### (1) 緩和弾性係数

最初に応力緩和試験より得た緩和弾性係数の変化から注入材の特徴を検討してみる。Fig.3(a)は、 $\text{SiO}_2$ 量

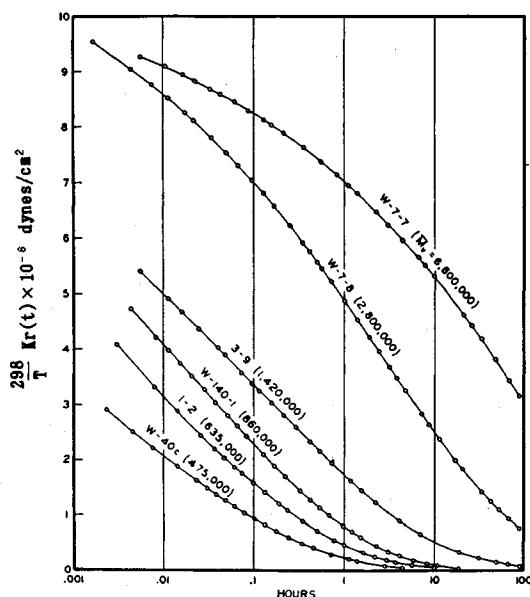


Fig.4  $K_r(t)$  vs.  $\log t$  for polyisobutylene of different average molecular weights<sup>9)</sup>

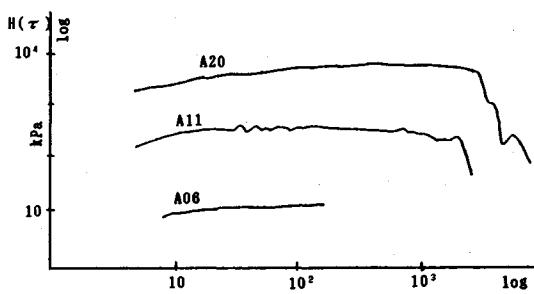
別の有機系注入材の緩和弾性係数を時間に対してプロットしたものである。緩和弾性係数曲線は、 $\text{SiO}_2$ 濃度に比例して上方に移動する結果が示されている。これは、分子量を変えて行ったポリイソブチレンの結果<sup>9)</sup>に類似している(Fig.4)。

したがって、 $\text{SiO}_2$ 濃度が大きくなると分子量も大きくなるものと推測できる。Fig.3の(b)(c)(d)(e)(f)(g)は、緩和弾性係数の形を見るため縦軸の長さを  $K_r(t)/K_r(0)$  ( $K_r(t)$ ,  $K_r(0)$ : 経過時間および、 $t=0$ 時間の緩和弾性係数)で無次元化し、注入材の種類に関係なく、最大1の値でプロットしたものである。この図の(b)(c)(d)(e)は、有機系注入材 A20, A15, A11, A06、また(f)(g)は、酸性シリカゴル CH およびコロイダルシリカゴル CSN 注入材である。有機系注入材は  $\text{SiO}_2$ 濃度に関係なく、S型を示しているのに対し、シリカゴル系では、扇型となっている。この違いは、ホモゲルの構造の違いによって生じたものと推測される。

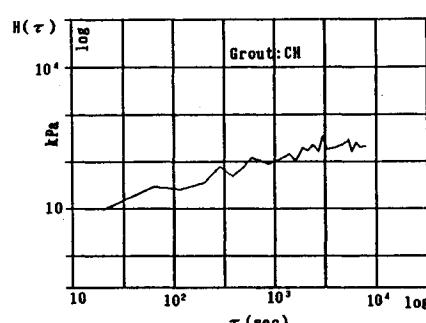
前述の Fig.2 の結果から構造の違いを推測すれば有機系注入材のゲルは優勢な短い緩和時間を持った構造で、これに対し、シリカゴル系注入材のゲルは、優勢な長い緩和時間を持った構造と推定され、両者の構造の違いが明確に示されている。

## (2) 緩和スペクトル

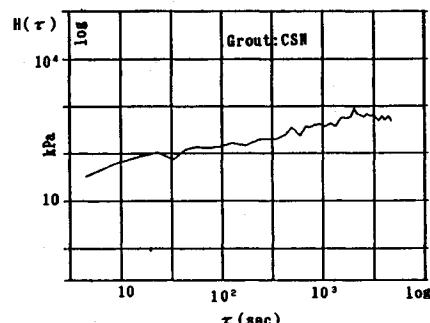
代表的と思われる本実験で得た固結注入材の緩和スペクトルを Fig.5(a)(b)(c) に示す。同図 (a) は、有機系注入材、(b) は、酸性シリカゴル CH、(c) はコロイダルシリカゴル CSN 注入材の緩和スペクトルである。これらの構造を推定するため最初に、これまで調べ



(a) Relaxation Spectrum



(b) Relaxation Spectrum



(c) Relaxation Spectrum

Fig.5 Relation Spectrums for Various Pure Grout

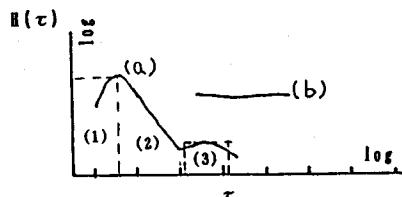


Fig.6 Typical Relaxation Spectrum

(a) Amorphous polymer

(b) Crystalline polymer

られている典型的な網目構造をもつたアモルファス高分子の緩和スペクトル<sup>8)</sup>を Fig.6 に記号 (a) で示す。図

に示されるように、短い緩和時間側にある図中（1）で示す点線部分の緩和スペクトルは、セグメント内部の单量体の熱運動あるいは側鎖の熱運動に起因するとされている。次の図中（2）で示されるくさび部分は、セグメント相互の再配置によるとされている。このくさびは、結晶性構造を持つ高分子物質では見られない。またこのくさびの勾配は、Bueche<sup>10)</sup>、Nakada<sup>11)</sup>によって理論的には $-1/2$ の直線で示されることが導かれている。図中（3）で示す長い緩和時間側の低い箱型の部分は高分子相互のからみ合による網目構造によるものとされている。さらに最大緩和時間（ $\tau_p$ ）は、Ferry、Landl、Williams<sup>12)</sup>らによって次の式で近似されている。

$$\tau_p = \frac{6\eta M}{n^2 d R T p^2}$$

$\eta$  : 粘度

$M$  : 分子量

$d$  : 密度

$R$  : ガス定数

$T$  : 絶対温度  $p=1, 2, 3, \dots, n/5$

$n$  : 分子内のセグメント数 ( $p=1$  の時最大緩和時間となる)

この式を一般の高分子材に比べ分子量の少ない水ガラス系注入材にそのまま適用できるとは考えられないが、少なくとも、反応剤が同じであれば、最大緩和時間は、上式に示すように分子量と緩和時間は比例することから、水ガラス注入材の分子量または  $\text{SiO}_2$  濃度に比例するものと推測できる。一方、結晶性高分子物質の緩和スペクトルの特徴は、Fig.6 に記号（b）で示してあるように、くさび型の傾斜がなくなり、平坦となる。これは、結晶領域の存在によって高分子鎖間の機械的からみあいが極端に多くなるためと説明されている<sup>8)</sup>。Fig.6 の記号（b）に示す例は、結晶性構造を持つテフロンである。これらの結果と固結注入材の緩和スペクトルを比較することで、注入材の構造の推定を試みる事が可能である。ただし、注入材は、高分子材と比べて、はるかに分子量が少ないのでそのまま適用出来ないが、構造の傾向を把握する手段としては、有効と考えられる。最初に Fig.5 (a) に示してある有機系注入材を考察してみると、 $\text{SiO}_2$  濃度の大きい A20 では、短い緩和時間側に長い平坦部分を持ちその後くさび形を示し、最後に、低い箱型が見られる。しかし、この低い箱型が、注入材の網目によって発生したものかどうかは明確な判断は出来ない。注入材の濃度が低くなるとくさびも小さくなるが（図が煩雑になるので A15 は示していないが A20 と相似となる）、濃度の最も低い A06 では、くさびが見られない。それぞれ  $\text{SiO}_2$  に関係なく共通的には、短い緩和時間側に長い箱型を持っているのが特徴である。また、最大緩和時間（ $\tau_p$ ）と  $\text{SiO}_2$  濃度の関係を整理してみると、

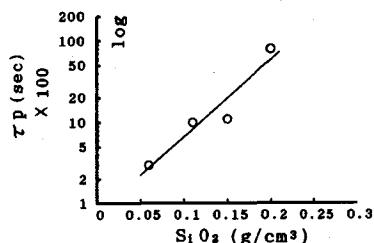


Fig.7 Maximum Relaxation Times for Concentration of  $\text{SiO}_2$

Fig.7 に示す結果を得る。

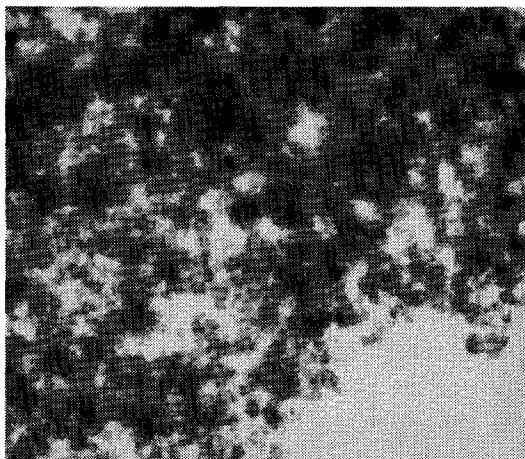
以上の結果から有機系注入材の構造を推定してみると、A20～A11までは、緩和スペクトルにくさびを持つことから、高分子材のようなしっかりした網目構造でないが、高分子鎖がからみあった網目構造と考えられる。これに対して同じ注入材でも  $\text{SiO}_2$  濃度の低い A06 は、結晶性の挙動を示すが、Fig.3(a) や Fig.7 に示すように、緩和弾性係数が低いことや、緩和時間が極端に短い事から判断して、高分子鎖同士のからみあいを持たない不安定な構造と判断できる。しかし、高分子鎖の大きさや形を緩和スペクトルからは推定できない。なお、高分子鎖は大きくなると、コロイド粒子あるいは単に粒子とも呼ぶ事ができる。

次に、シリカゲル系 CH、CSN 注入材について検討してみる。測定結果は、Fig.5(b)、(c) に示されるように結晶性緩和スペクトルの形を示す。CH、CSN 注入材の緩和スペクトル曲線のもう一つの特徴は、曲線に多くの凹凸がみられ緩やかな連続した曲線にならない。

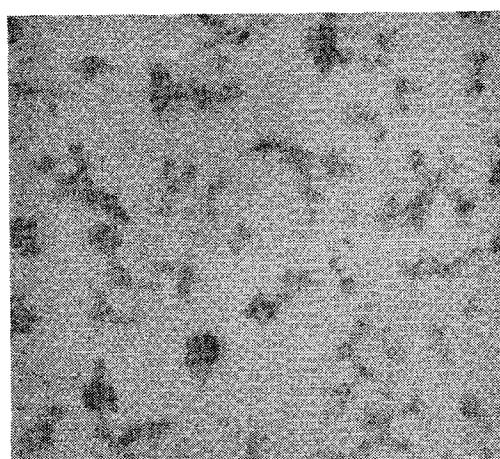
これは、緩和試験中に硬質岩の圧縮試験中に見られる表面の“とびはね”が起こり、この“とびはね”は小さな表面剥離であるため、これが応力緩和の一部として作用しているのが原因である。この結果 CH、CSN 注入材は、顕著な弾性的性質を持っていることがわかる。この結果から、CH、CSN 注入材の構造を推定してみると、結晶性を持った構造と推定される。ただし、CH と CSN 注入材の構造を区別することはできない。しかしながら、CH 注入材を化学式から推測して見てみると、Na が完全に取り除かれている事から、結晶性を持った 3 次元的網目構造と考えられる。また、固結注入材の一軸圧縮強度は、 $0.2 \text{ kgf}/\text{cm}^2 (19.6 \text{ kPa})$  と大きくはない。したがって、緩和スペクトルで示す弾性挙動は、3 次元的網目構造内に水を取り込んでいるためと考えられる。いずれにせよ、CH と CSN 注入材の区別はできないが、両者は、有機系注入材の高分子鎖のからみあいによる網目構造と異なっている事は、明確に判断できる。

## 6. 電子顕微鏡による分析

反応剤の種類によってゲル組織に違いはあるかどうかの判断ができるものと考えて透過電子顕微鏡による直接



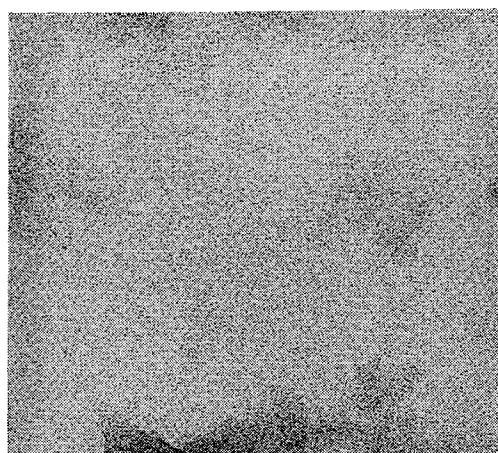
(a) Grout : A20 Magnification 60,000



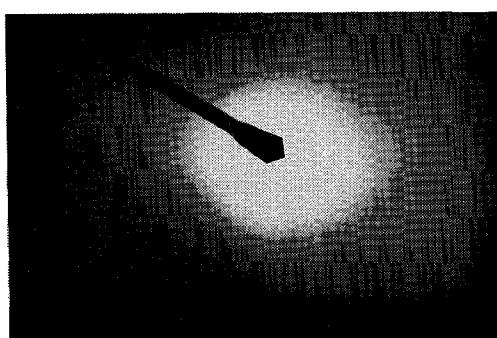
(a) Grout : CH Magnification 140,000



(b) Grout : A20 Magnification 500,000

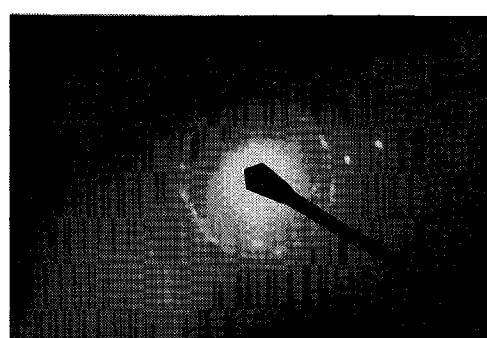


(b) Grout : CH Magnification 500,000



(c) Electron Diffraction Photograph

Photo 1 Grout : A20 (JEM-2000 FV at 200 KV)

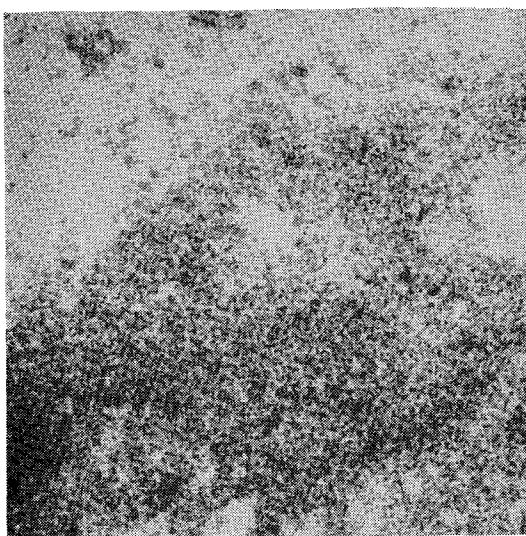


(c) Electron Diffraction Photograph

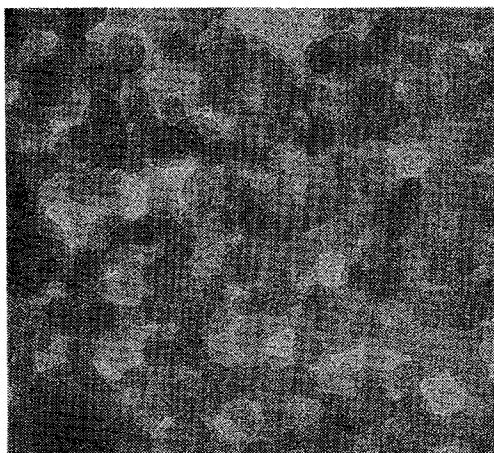
Photo 2 Grout : CH (JEM-2000 FV at 200 KV)

観察を実施した。それぞれ性質の異なった有機系 A20, 酸性シリカゴル系 CH, コロイダルシリカゴル系 CSN 注入材の結果を Photo 1~3 に示す。各写真の (a) は倍率 6 万倍 (Photo 2(a) のみ 14 万倍), (b) は、50 万倍の電子顕微鏡写真である。また写真 (c) は、各試

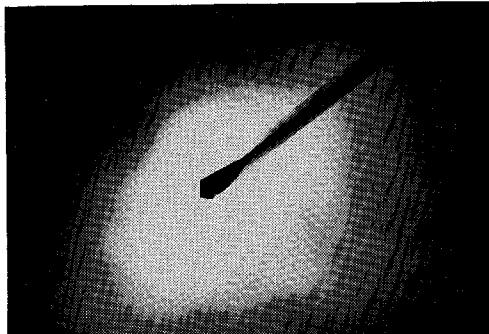
料の電子回折パターンである。この回折パターンは、試料がアモルファスであるか、結晶性であるかどうかを判断するための情報を得ることが出来る。最初に有機系注入材 A20 の写真を見てみると、一次粒子は 100~1 000Å の短線状粒子で、この粒子はお互いにからみあつ



(a) Grout : CSN Magnification 60,000



(b) Grout : CSN Magnification 500,000



(c) Electron Diffraction Photograph

Photo 3 Grout : CSN (JEM-2 000 FV at 200 KV)

て網目を構成してると判定できる。ただし、ここで測定した粒子の大きさは、平面写真から得たものである。実際、粒子は、立体的にからみあっているため平面写真か

ら、正確な粒子の長さは、測定不可能である。しかし、写真に示されるように粒子同士は、からみあつた構造であることが写真から読み取れる。

ただし、一次粒子同士がからみあつた網の目構造であるか、または、2次結合によって長い粒子となって、この粒子がからみあって網の目構造を形成しているのかどうかの判断は出来ない。次に、Photo 1(c)の回折パターンから、A20 注入材を見てみると、アモルファスを示す広がったハローのみで、これから A20 注入材は、結晶性の無いアモルファスであることが推定できる。次に CH 注入材の構造を推定してみると、写真に示されるようにゲルは膜状（ガラス状）になっている。これは、A20 注入材と異なり一次粒子の集合体では無い。おそらく、前述の化学式に示されるように酸性シリカゾルは、完全に珪酸分子から Na を取り除かれているので、シロキサン結合が、途中できれいなことが無い。したがって、分子が切れることなく 3 次元的な網の目状構造になっているものと考えられる。この推定は、回折パターンからも同じ結果を得ることが出来る。同図 (c) に示される回折パターンの一部には、スポットが見られ、部分的に結晶性構造を持っていることを示している。これは、A20 注入材と異なり完全ではないが、 $\text{SiO}_2$  が規則正しい配列になっている事を示している。最後に、CSN 注入材について検討してみる。この CSN 注入材はモノ珪酸を直径 10~20 nm の大きさまで重合によって成長させたもので、これまでになかった耐久性に優れた性質を持つ注入材<sup>2)~4)</sup>である。電子顕微鏡写真を見てみると、重合によって作られたシリカコロイド粒子が、そのまま見られる。そして、このコロイドシリカ粒子は、砂の堆積と同様な蜂の巣状の構造となっている。また回折パターンからは、A20 注入材と同じ広がったハローを示すのみである。これより、シリカコロイド粒子そのものの構造は結晶性ではなく、アモルファスであることが明らかになった。前 4 章の緩和スペクトルからの推定で得られた結晶性は、コロイダルシリカ注入材が、通常の注入材に比べ粒子が大きいので機械的からみあいによる摩擦によって結晶性の性質を示したものと考えられる。

## 7. 注入材のゲル構造の推定

本研究で取り上げた注入材 3 種類のゲル構造を緩和弾性係数、緩和スペクトルおよび電子顕微鏡により総合的な観点から構造を推定してみた。

最初にアルカリ領域でゲル化する有機系注入材の構造を検討してみると、5 章に示した緩和弾性係数の曲線が S 型を示したことより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と構造が異なることは明かである。また、5 章 (2) に示した緩和スペクトルによる検討では、極端に  $\text{SiO}_2$  濃度の小さい A06 注入材を除けば、

くさび部分を持つことから高分子鎖のからみあいによる構造と推定された。しかし、高分子鎖の大きさは、緩和スペクトルから推定することはできないので、6章の電子顕微鏡写真から検討してみると、 $\text{SiO}_2$ 濃度高いA20注入材の高分子鎖は、100~1000Åの短線状粒子になっていることが確認できた。また、電子回折パターンからは、アモルファスであることも推定された。これらの結果から総合的な判断をすると、有機系注入材のゲル構造は、短線状粒子がからみあった網目構造と推定できる。

有機系注入材とはまったく異なる領域でゲル化する酸性シリカゾル系注入材の構造を推定してみると、5章(1)の緩和弾性係数で検討したように、扇型を示し優勢な長い緩和時間を持っており有機系とは違った構造であることが推定できた。また、緩和スペクトルによる検討ではくさび部分がないこと、6章の電子顕微鏡写真でゲルは、膜状(ガラス状)となっていること、さらに電子回折にスポットが見られることなど、すべてに結晶性構造を示している。この結果、酸性シリカゾル系注入材の構造は、結晶性の構造を持つ3次元的網目構造と推定できる。

最後に、シリカ粒子を重合により大きくした新しいタイプのコロイダルシリカ系注入材を検討してみると、5章の緩和弾性係数は、扇型を示し、また緩和スペクトルには、くさび部分がないことから酸性シリカ系注入材と同様に結晶性構造と推定される。しかし、6章に示す電子回折パターンには、結晶性を示すスポットがみられないことや、電子顕微鏡写真ではコロイド粒子がそのまま見られ、砂の堆積と同じ粒状構造となっており結晶性構造となっていない。緩和スペクトルに見られる結晶性は、コロイド粒子が、通常の注入材と異なり大きいことから、機械的からみあいによる摩擦によって結晶性を示したものと考えられる。したがってコロイダルシリカゾル注入材は、電子顕微鏡写真に見られるように、コロイド粒子が蜂の巣状に結合した構造と推定できる。また、コロイド粒子は、結晶性ではなくアモルファスであることは明らかである。

## 8. 注入材のゲル構造と注入固結砂の長期強度との関連性

注入材のゲル構造が推定できたので、ゲル構造と注入固結砂の長期強度特性との関連性を検討してみた。ただし、注入固結砂の長期強度特性は、間隙の充填率に関連する注入条件、注入固結砂がおかれる外部環境さらにゲル自身の体積変化や溶脱などの物理変化および化学的安定性など複雑な要素がからみあって決まるもので、単純にゲル構造によって注入固結砂の長期強度特性を決定することはできない。また固結注入材の供試体は、長期間養生すると養生中割れたり細分したりするので固結注入材そ

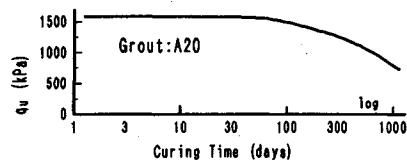


Fig.8 Strength Change of Grout Sand

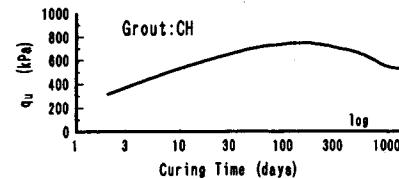


Fig.9 Strength Change of Grout Sand

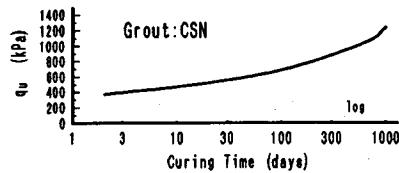


Fig.10 Strength Change of Grout Sand

のものの長期間の構造の変化を緩和スペクトルなどで追求するのは不可能である。しかし、7章で推定したゲル構造と注入固結砂の長期強度特性に一定の傾向が見られたのでその関連性を検討してみた。

7章で有機系注入材のゲル構造は、短線状粒子がからみあった網目構造と推定できたが、このような構造を持った注入材で改良された砂の経時的な長期強度特性を調べてみると、Fig.8の実線となる。この実線は有機系A20注入材によって改良された固結砂の代表的と考えられる長期強度の変化を示したものである<sup>2)~4)</sup>。

この図に示されるように初期強度が大きい。しかし約1000日経過まで徐々に5割程度の強度減少をする。それでも一軸圧縮強度は、約8 kg/cm<sup>2</sup>(784 kPa)でほぼ安定し、十分強度を保持している。このように、網目構造を持った有機系注入固結砂は、初期強度が大きく、また時間経過に伴って初期強度の5割程度まで緩慢な強度減少をするのが基本的な経時的長期強度特性と考えられる。

非アルカリ領域で固結する酸性シリカゾル系注入材のゲル構造は、結晶性の構造を持つ3次元的網の目構造と推定されたが、このような構造を持つ酸性シリカゾルCH注入材で改良された固結砂の長期強度特性の代表的と考えられる長期強度の変化をFig.9に実線で示す<sup>2)~4)</sup>。

図に示されるように約150日で、初期強度の約3倍程度の強度増加をし、この付近が強度のピークとなる。その後、約800日経過まで強度減少するが、一軸圧縮強度

は、ほぼ初期強度の2倍の強度5~6 kgf/cm<sup>2</sup>(490~588 kPa)を保持している。有機系と異なり結晶性構造を持つ酸性シリカゾル注入固結砂は、経過日数と強度の曲線にピークを持つのが基本的な特徴と考えられる事ができる。

シリカ粒子の大きさに特徴のあるコロイダルシリカゾル系注入材は、蜂の巣状に結合した構造である事が推定されたが、コロイダルシリカゾルCSN注入材で改良された固結砂の代表的と考えられる長期強度の変化を

**Fig.10** に実線で示す<sup>2)~4)</sup>。図に示されるように養生初期から連続的に強度増加をするのが大きな特徴である。

1000日経過後で、初期強度の約6倍12 kgf/cm<sup>2</sup>(1176 kPa)の一軸圧縮強度を示し、その後も強度増加をするものと予測されている<sup>3)</sup>。有機系注入材や酸性シリカゾル系注入材と異なり連続的に強度増加をするのが、基本的な長期強度特性と考えることができる。

## 9. 結論

本研究の結果次のような事がわかった

1) 本研究で選定した注入材3種類のゲル構造を緩和弾性係数、緩和スペクトルおよび電子顕微鏡から総合的に判断すると、アルカリ領域でゲル化する有機系注入材のゲル構造は、短線状粒子がからみあった網目構造であり、これとはまったく異なる酸性領域でゲル化する酸性シリカゾル系注入材は結晶性を持った3次元的網目構造と推定できる。また、シリカ粒子を重合により大きくした新しいタイプのコロイダルシリカ系注入材は、コロイド粒子が蜂の巣状に結合した構造である事が推定できた。

2) 注入材のゲル構造と注入固結砂の経時的長期強度特性の関係には、基本的な傾向がある。有機系注入固結砂は、初期強度が大きいが、経時的に初期強度の5割程度まで緩慢な強度減少をする。これに対し、3次元的網目構造を持つ酸性シリカゾル注入材は、有機系と異なり、時間と強度曲線にピークを持つのが特徴である。また、蜂の巣状に結合した構造のコロイダルシリカゾル系注入固結砂は、経時的に連続して強度増加をこれまでの注入材にない特性を示す。ただ、これらはゲル構造と経時的長期強度の基本傾向を示したもので、8章で述べたよ

うに単純にゲル構造のみによって注入固結砂の長期強度特性を決定することはできない。

最後に、この論文は、早稲田大学理工学部 森麟教授から終始多くの教示を得て作成したもので、深甚なる謝意を表します。日本電子第一応用研究室鈴木三喜男主任研究員には、電子顕微鏡に関して多大なご指導を賜り、また、東洋大学工学部米倉亮三教授には啓発を賜り厚く感謝を表します。

## 参考文献

- 1) 太田想三：薬液注入工法・注入材の種類とその選択、基礎工、Vol. 19, No. 3, pp. 18~25, 1991.
- 2) 加賀宗彦・米倉亮三：注入固結砂の強度の耐久性、土木学会第42回年次講演会, pp. 770~771, 1987.
- 3) 加賀宗彦・米倉亮三：注入固結砂の長期強度の予測、土木学会第45回年次講演会, pp. 442~443, 1990.
- 4) 米倉亮三・加賀宗彦・島田俊介：薬液注入における長期耐久性の研究、土木施工、Vol. 32, No. 2, pp. 49~54, 1991.
- 5) 島田俊介：水ガラス-ジアルデヒド化合物-酸系による地盤ケイ化法の研究、土と基礎、18-5 (147) pp. 28~38, 1970.
- 6) 島田俊介・佐藤武・多久実：最先端技術の薬液注入工法、理工図書、pp. 12~15, 1989.
- 7) 中垣正幸・福田清成：コロイド化学の基礎、大日本図書、pp. 74~79, 1983.
- 8) 花井哲也・平井西夫・後藤康平：レオロジーとその応用：共立出版、pp. 89~99, 1979.
- 9) Tobolsky : Properties and Structure of Polymers, pp. 137~143, 1960.
- 10) F.Bueche : The Viscoelastic Properties of Plastics, The j. of chemical Physics, Vol.22, Vol.4, pp.603~609, 1954.
- 11) Osamu Nakada : Theory of Viscoelasticity of Amorphous Polymers, J. Phy. Soc. of Japan, Vol.10, No.9, Sep., pp.804~813, 1955.
- 12) J.D. Ferry, R.F. Landel and M.L. Williams : Extentions of the Rouse Theory of Viscoelastic Properties to Undiluted Linear Polymers, J. of Appl. Phy., Vol.26, No.4, pp.359~362, 1955.
- 13) 薬液注入協会：薬液注入資格検定試験 講習テキス, pp.3~45, 1979.

(1992.6.15 受付)

## CHEMICAL STRUCTURE OF GEL OF SODIUM SILICATE GROUT

Munehiko KAGA

This paper clarifies a chemical structure of gel of sodium silicate grout examined using relaxation spectrum and an electron microscope. As a result, following chemical structures of grouts were estimated. A chemical structure of gel of grout used in organic liquid reactants consists of networks that form entanglements between short liner particles. Non-Alkaline silica-sol grout forms three dimensional networks which are partly crystalline. Ultra-Fine grain silica grout forms granular structure which combines colloidal -silica particles in three dimensions. Also, this paper examines the relationships between grouts and the durability of the grouted sand strength used in this experiment.