

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

加賀宗彦*・森 麟**

本研究は、注入固結砂の耐久性を注入材の物理、化学的安定性および注入固結砂強度の経時変化によって検討を加えたものである。その結果、化学的安定性に関する溶脱シリカは、未反応シリカであることが明らかになった。また、注入固結砂強度の経時変化は、用いた注入材の種類によって異なり、有機系注入固結砂強度は緩慢な減少をし、酸性シリカゾル系注入材による固結砂はピーク強度を持ち、コロイダルシリカゾル系注入固結砂は強度増加をするという3つのタイプに分類できた。さらに、強度の耐久性に関係する支配的な要因は、ゲル化注入材の体積変化と弾性係数であることも明らかになった。

Key Words : grout, durability, soil stabilization, compressive strength

1. はじめに

溶液型薬液注入材によって改良された砂の止水性や強度の耐久性に関しては、これまでほとんど研究されていなかった。その主な理由として、薬液注入工法による地盤の強化や止水は、比較的短期で終わる仮設工事を主体としているため強度や止水性の持続性はそれほど問題でなかった^{1)~5)}。しかしながら最近、注入工法の進歩および実績に伴って信頼性が増大したので地盤の強度や止水性の耐久性にも関心が配られるようになってきた。

しかし、この耐久性に関する特性は、まだほとんど明らかにされていない。一般的には、注入固結砂の耐久性は、土の空隙に充填された注入材の経時変化にともなう体積変化やシリカの溶脱による物理的、化学的安定性によって決まるものと考えられている⁶⁾。本研究では、この物理的、化学的安定性を調べるため性質の大きく異なる3種類の注入材を選定してゲル化注入材そのものの体積変化やシリカの溶脱の経時変化を実験によって調査した。さらに、固結砂の耐久性に関しては、止水性や強度の経時変化を調査し、長期安定性に対する検討を行った。ただ、本論文はページ数の制限から強度の耐久性に限定して検討した。強度の耐久性は、供試体を長期間養生し強度の経時変化を求め、これによって得られた強度の増減によって耐久性を検討した。また、強度の経時変化の原因をゲル化注入材の体積変化と注入固結砂の弾性係数の経時変化で検討してみた。

その結果、注入固結砂の経時的な強度変化は、この体積変化と弾性係数の変化に大きく支配されていることが明らかにされた。また、ホモゲルの体積変化による強度への影響は、弾性係数の変化に比べそれほど大きく影響

Table 1 Properties of Grouts

No	Grout Type	Specific Gravity	SiO ₂ /Volume of Grout (g/cm ³)	Gel Time (min)
A 20	Organic Reactant Grout ¹⁾	1.239	0.203	10
A 15		1.181	0.152	20
A 11		1.135	0.114	60
A 06		1.072	0.06	120
CH	Acid Silica Sol Grout ²⁾	1.130	0.114	240
CSN	Colloidal ³⁾ Silica Grout	1.200	0.323	30

1) 有機系注入材

2) 酸性シリカゾル系注入材 (Non-Alkaline Silica-Sol)

3) コロイダルシリカゾル系注入材

しないこともわかった。

2. 使用注入材および実験方法

(1) 注入材と物性

実験に用いた水ガラス系溶液型注入材は、アルカリ領域で固結する注入材の代表として、市場性の高い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）を、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^{3), 5), 7), 8)}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。

(2) 実験方法

a) ゲル化した注入材の経時的体積変化と溶脱シリカの測定

注入固結砂の安定性に関係すると考えられるゲル化した注入材そのものの経時的体積変化と溶脱シリカを特殊

* 正会員 東洋大学助教授 工学部
(〒350 埼玉県川越市鯨井 2100)

** 正会員 早稲田大学教授 理工学部

な方法で測定した。通常、土などの体積測定⁹⁾は適当な大きさの供試体を作成してノギスで寸法を測定する寸法測定法、浮力を利用した浮力法および水銀や水で体積を置換する置換測定法で行われるが、ゲル化した注入材の供試体では、養生中供試体が割れたり、細分したり、またゲル強度の弱い供試体は、移動困難なため、上述したいずれの方法も一部の供試体を除き測定不可能であった。

そのため、本研究では、ガラス製メスフラスコを用いてゲルの体積変化を測定した。この方法は供試体を移動する必要がないのでゲル強度の弱い供試体の体積変化も測定することが可能であった。

実験に用いたメスフラスコはガラス製で体積は300 cm³のものを使用した(ガラス製メスフラスコからのSiO₂の溶脱はほぼゼロである)。このメスフラスコに約160 cm³の注入材を入れ、ゲル化後300 cm³の目盛りの位置まで蒸留水を満たし恒温室(20°C)で養生した。蒸留水は10日経過までは毎日、その後100日経過までは10~40日間隔、それ以降は100~300日間隔で取り替え、基本的には経過日数が長くなれば取り替え間隔も長くした。取り替えによって新しくメスフラスコに入れる蒸留水は常に300 cm³目盛りの位置までとした。

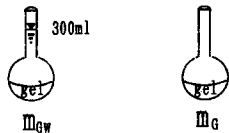
また、ホモゲルの体積(V_G)は次のようにして求めた。

$$V_G = 300 - (m_{Gw} - m_G) / \rho_w$$

m_G : (ゲル化注入材+メスフラスコ)の質量

m_{Gw} : $m_G + 300$ cm³目盛りまでの水の質量

ρ_w : 水の密度



取り替えのため取り出した蒸留水からはJIS K 0101-1979 モリブデン酸黄法で溶脱シリカ量を測定した。溶脱シリカ量と体積変化を測定する本実験法は、ゲル強度の小さい注入材にも適用できる方法として開発したものである。ただゲル化した注入材と蒸留水の接触面を観察すると上面のみとなっている。したがって、水との接触面積などの条件が変われば経過時間と測定量の関係も変わるものと考えられる。このため、この論文で示した経過日数と体積変化や溶脱シリカの関係は、厳密には本実験の条件に限定される。ただし、シリカの溶脱量や体積変化量は、ほぼ一定になる状態まで測定しているので、その最大量は、正しいものと考えられる。

b) 葉液注入固結砂作成と一軸圧縮試験方法

供試体は高さ10 cm、直径5 cmのモールドに豊浦標準砂を入れ水で飽和した後注入材を圧力浸透して作成した。砂の密度は、相対密度(D_r)で0.423、0.570、

Table 2 Physical properties of sand
 $G_s = 2.667$, $e_{max} = 0.950$, $e_{min} = 0.660$

D_r	0.423	0.570	0.784
ρ_d (g/cm ³)	1.465	1.500	1.554
e	0.829	0.785	0.720
ϕ (deg)	34.6	36.2	37.2

0.794とした3種類である。**Table 2**に砂の物性を示す。注入材による飽和度は砂の相対密度に関係なくほぼ100%であった。供試体をモールドから脱型後ポリ塩化ビニールフィルムで包み恒湿箱に入れ、恒温室(20°C)で所定の養生を行った。一軸圧縮試験はJIS A 1216Tに準じて行った。

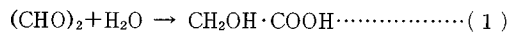
一軸圧縮試験で得られた応力-ひずみ曲線からは、ゼロ点とピークを結んだ直線の勾配を求めこの勾配を弾性係数として用いた。

3. 注入材の特徴

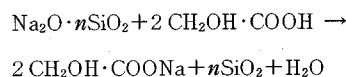
本実験で使用した注入材の特徴を明確にするため、それぞれの注入材の特性を簡単に説明する。

(1) 有機系注入材⁵⁾

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、カニツァーロ反応¹⁰⁾によって生ずるもので、ゆっくりと行われ次の化学式で示される。



酸の生成によって水ガラスのNaイオンは次の化学式に示されるように、この酸との反応によって取り除かれケイ酸を生成しゲル化する。



このため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できる。したがって、地盤に注入材を浸透させるためには適した注入材である。しかしながら、アルカリ領域で使用する全ての注入材に見られる大きな特徴は中和する以前にゲル化するため必ず未反応シリカが残存する。有機系注入材もまたアルカリ領域でゲル化するため中和状態になっていない。

この未反応シリカ量を推定するためにはグリオキザールがカニツァーロ反応によって生成されたグリコール酸の量を求める必要がある。しかし、ゲル化した注入材では化学式(1)に示すグリコール酸の量を求めることができないので、注入材の主成分である水ガラスに含まれるNa₂Oと同規定のNaOHを用いてグリコール酸を生成し、この酸の量を中和滴定試験で求めた。本実験で使用した注入材の結果を4章(2)の**Table 3**に示す。

(2) 酸性シリカゾル系注入材⁵⁾

水ガラスに酸を加え中和すると瞬結する。しかしながら、逆に酸性溶液に水ガラスを添加し、酸性シリカゾル溶液とすることで、ゲル化を妨げ、一定の時間は、安定を保つ。酸性シリカゾル系注入材は、この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、水ガラスのNaイオンが取り除かれて、OH基が生成されている。この結果、酸性溶液中であってもシロキサン結合によってゲル化する。その速度は、シリカ濃度が一定であればpHの値で決まる。ゲル化時間とpHの関係は、島田によって報告されている⁵⁾。

(3) コロイダルシリカゾル系注入材⁵⁾

コロイダルシリカゾル系注入材は、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10~20nmで、オルト珪酸イオン(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。また、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。コロイダルシリカ粒子の比表面積が小さいことはまた、OH基の数も少なく、したがって、OH基同士の出合う確率も少なくなり、この分 SiO_2 濃度を高くすることができ、高強度の注入材を作成できる。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り電気的な中和でゲル化させる。このゲル化は、凝析¹¹⁾とも言われている。

4. ゲル化注入材の経年変化

注入固結砂の経年変化に関する論文は他の研究者によっても数編報告^{11), 2), 12)~15)}されているが、経年変化の原因はまだほとんど明らかにされていない。本論文ではこの原因を追求するため、注入固結砂の強度や止水性の経時変化を検討する前に、ゲル化した注入材そのものの安定性を調べる必要があると考えた。この安定性は、恒温室で養生したホモゲルの経時的な体積変化や溶脱シリカの量を測定して検討した。

(1) ゲル化注入材の体積変化

砂の間隙を充填したゲルの体積変化は、固結砂の止水性や強度の耐久性に大きく影響をおよぼす一つの要因になるものと考えられる。したがって、ゲル化した注入材そのものの体積変化は、注入材が持つ一つの特性として十分に把握しておく必要がある。この体積変化は、注入材の種類や同じ注入材でも SiO_2 濃度などによって変わることも予測できる。本論文では、性質の大きく異なる3種類の注入材を選定してその体積変化を調査した。注

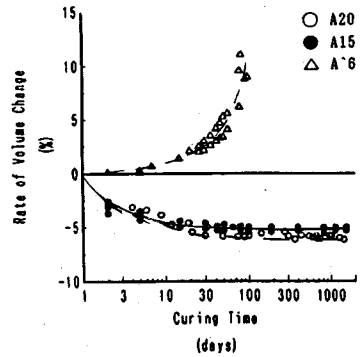


Fig.1 Volume Change Rate of Pure Grout

入材は、アルカリ領域でゲル化する有機系、酸性領域でゲル化する酸性シリカゾル系およびシリカ粒子に特徴のあるコロイダル系注入材である。また、 SiO_2 濃度を容易に変えることができる有機系注入材については SiO_2 濃度の影響も見られるように、0.2, 0.15, 0.06 g/cm³と3段階に濃度を変えた実験を、それぞれ5~6個の供試体を用いて実施した。

最初にアルカリ領域でゲル化するグリオキザールを反応剤とした有機注入材について検討してみる。代表的実験結果をFig.1に示す。この図から、最も濃度の高いA20注入材は、40日経過前後で体積変化がほぼ止まり、その体積変化率は、平均6%である。その後、2000日現在までほぼ一定で、安定している。 SiO_2 濃度の影響を調べるためA20に比べ SiO_2 濃度の少し小さいA15注入材の結果を見てみると、20日前後まで平均4.5%の体積変化率を示し、その後ほぼ一定となり安定する。A20に比較すれば、体積が一定になるまでの日数が若干少なく、また、体積変化率は、2%ほど小さい。しかし、概略的には、ほぼ相似的な経時変化を示す。これに対し、同じ注入材でも SiO_2 濃度が0.06 g/cm³と極端に小さいA06注入材は、同じFig.1に示されるようにまったく対照的な特性を示し、体積膨張をする。しかしながら、これは見かけの膨張で、細かく観察すると、網目状に無数の小さな割れ目が継続して発生し、この割れ目に水が浸透するため結果的には、膨張と測定される。さらに経過日数とともに膨張が進むと、最後には100日前後で小さな粒状体に分解し測定不能となる。 SiO_2 濃度が0.06 g/cm³と極端に小さいと、分子のからみ合いが十分でないため、長期的には、不安定なゲル構造となっているものと推定される。これらの結果から、有機系注入材の特徴を見てみると、経時的に4~6%の体積減少を生じ、また注入材が経時的に安定を保つためには適当な SiO_2 濃度が必要で、ゲル化した注入材すべてが長期的に安定であるといえないことが判明した。したがって、 SiO_2 濃度が極端に小さいと土の改良効果を持っていても耐久性を目的とした注入材には、適さないことが推測

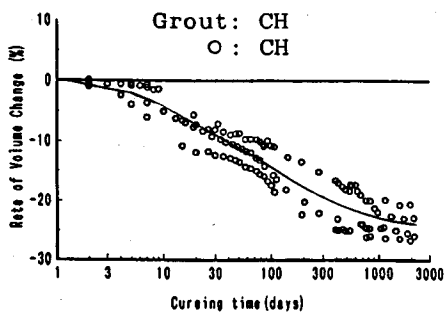


Fig.2 Volume Change of Pure Grout

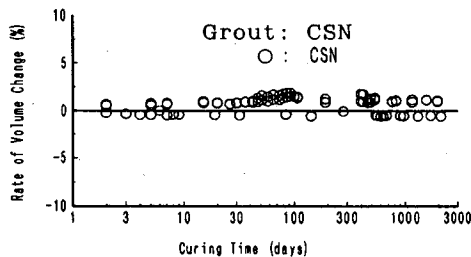


Fig.3 Volume Change of Pure Grout

される。

次に、有機系注入材とは全く異なる領域でゲル化する酸性シリカゲル系注入材の経時的体積変化を見てみる。この酸性シリカゾル系注入材の特徴は、前述したように、水ガラスの Na イオンはすべて中和されているので、すべての珪酸は、OH 基で囲まれた状態となっている。したがって、SiO₂ 濃度を大きくすると、OH 基同士の出会う機会が増加するので、酸性領域であってもゲル化が進み注入材として必要なゲルタイムが得られない。したがって、濃度の高いシリカゾル系注入材を作成することはできない。実用的には SiO₂ 濃度 0.11 g/cm³ が使用され、流通している。このため、本実験では、酸性シリカ濃度を 11% に固定し、実験を行った。結果を Fig.2 に示す。

この図に示されるように、ホモゲルの体積は、700 日前後まで経時的に減少をする。その大きさは、平均の体積変化率で約 23% である。その後、一定となり少なくとも 2000 日現在までは安定している。前述の有機系注入材と比較して大きく異なる点は、安定するまでの体積減少期間が長く、体積変化率が大きい。この違いは、ゲルの構造に関係しているものと推測される。その理由として、すべての珪酸は OH 基で囲まれているのですべての OH 基同士がシロキサン結合をしようとするため収縮が大きくなり、脱水するものと考えられる。この脱水は、離しようとして知られ、ゲルの骨組間に含まれている自由水が押し出されてくる現象で結合水は含まれない。これに関しては、文献 11) によって実験で証明されている。

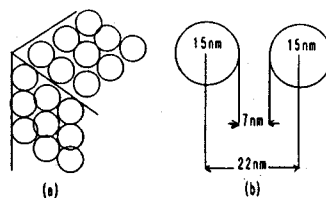


Fig.4 Arrangement of Particles

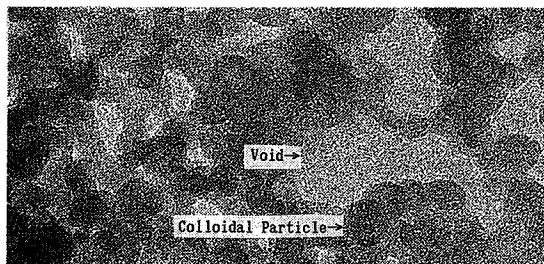


Photo 1 Grout : CSN (JEM-2000 FV at 200 KV) Magnification 500,000

次に、最近開発された粒子の大きさに特徴のあるコロイダルシリカ系注入材について検討してみよう。この注入材は、重合によってシリカ粒子をオルト珪酸イオン (SiO₄⁴⁻) に比べ約 100 倍大きくしたものである。結果は、Fig.3 に示されるように経過日数 2000 日現在で、体積変化 ± 1% 前後で、ほぼゼロと考えることができる。この体積変化は、養生初期から変わらない。有機および酸性シリカゾル系注入材に比べその特性は大きく異なる。この違いは、シリカ粒子の大きさによるものと推測されるので、この観点から体積変化を生じない要因を検討してみた。コロイダルシリカ系注入材の SiO₂ 重量濃度は 30% で、比重は 1.213 の値が測定されている。これよりコロイダルシリカ系注入材 1 cm³ の体積を占める水の体積 (V_w) と SiO₂ が占める体積 (V_s) は次のようになる。

$$V_w = (1.213 - 1.213 \times 0.3) / \rho_w = 0.8491 \text{ cm}^3$$

$$V_s = 0.1509 \text{ cm}^3$$

1.213 : コロイダルシリカ注入材の比重

ρ_w : 水の密度

さらに、コロイダルシリカの平均直径を 15 nm として、1 cm³ に含まれる個数 (N_{csn}) を求めると、

$$N_{csn} = \frac{V_s}{V_{csn}} = 8.5 \times 10^{16} \text{ 個}$$

V_{csn} : コロイダルシリカ 1 個の体積

となる。

この数の粒子が Fig.4 (a) のように詰まっているとすれば (Simple Cubic Packing と呼ばれるつまり方²⁰⁾、Fig.4 (b) に示すように 7 nm のすきまを持って配列される。

当然この状態でゲル化すれば、このすきま分だけ体積

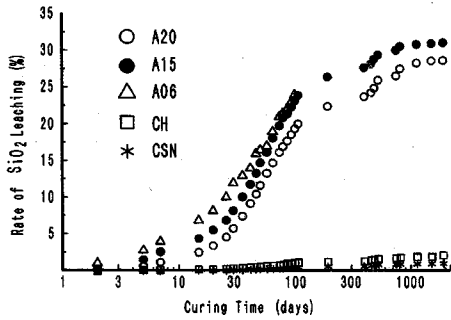


Fig.5 SiO₂ Leaching from Pure Grout

収縮を生ずることになるが、実際は、Fig.3 に示したように体積変化は、ほとんどない。この原因はまったく不明であったので、電子顕微鏡写真 (Photo 1) を撮り検討してみた。その結果、粒状体モデル²⁰⁾などで使用されているような蜂の巣状の間隙を持った配列となっており、有機系やシリカゾル系注入材とは異なった構造であることが明確になった (ゲルの構造については文献 21) で明らかにされている)。この蜂の巣状の間隙は、アーチ作用によってある程度の力が作用しても崩れないものと考えることができる。したがって、粒子は容易に移動できなくなり、結果的にコロイダルシリカゾル系注入材は、体積変化が生じないものと推定される。

(2) 溶脱シリカ

ホモゲルからのシリカの溶脱は、ホモゲルそのものの化学的長期安定性に大きく影響するものと推定される。したがって、シリカの溶脱が、経時的にどのようになっているかを把握しておく必要がある。これを検討するため、2章 (2) で述べたようなメスフラスコによる測定法を開発した。測定結果を、Fig.5 に示す。

縦軸の溶脱率は、溶脱シリカ量/全シリカ量で表したものである。有機系注入材は、同じホモゲルでも SiO₂ 濃度の違いで溶脱率は、多少異なる。SiO₂ 濃度が低いほど早く溶脱する。しかしその差は 4~5% 程度で時間の経過とともに SiO₂ 濃度に関係なくほぼ相似となり、経過日数約 2000 日で溶脱率約 30% 前後でほぼ一定となる。ただ、極端に SiO₂ 濃度の低い A06 注入材は、4章 (1) で示したように 100 日前後で粒状体に分解するため測定不能となるが、溶脱傾向は、経過初期の溶脱率が異なるだけで A20, A15 注入材と相似している。A20, A15 注入材は経過日数 200 日前後で、それぞれ約 21%, 25% の溶脱率を示し、2000 日現在の最終溶脱率量の約 90% に相当する。200 日以降の溶脱率は徐々に減少し、1000 日付近から 2000 日現在までほとんどシリカの溶脱は見られない。Fig.1 で示したホモゲルの体積変化率も約 40 日以降はほぼ止まっており、これらの結果からゲルの結合状態は、安定しているものと考えられる。前述した 2000 日経過現在のシリカの溶脱率は、A20, A15

Table 3 Rate of Unreaction

No.	水ガラスがアルカリを示す規定度 (N)	グリオキザールが生成した酸の規定度 (N)	反応率 (%)	未反応率 (%)
A 20	4.20	2.50	61.3	38.7
A 15	3.16	1.73	57.4	42.6
A 06	1.26	0.78	61.9	38.1

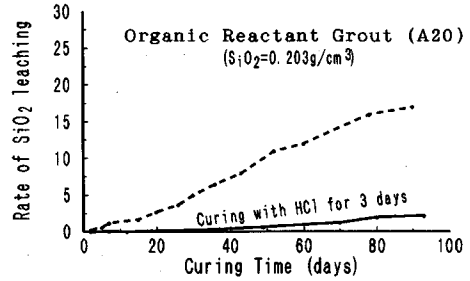


Fig.6 (a) SiO₂ Leaching from Pure Grout

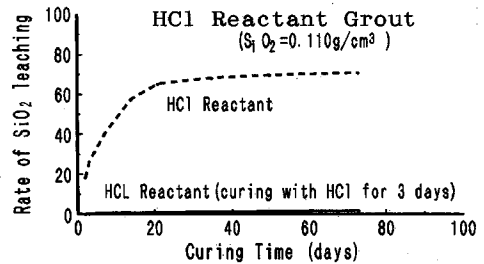


Fig.6 (b) SiO₂ Leaching from Pure Grout

注入材とも約 30% であるが、溶脱の基本要因は、ゲルを構成するシロキサン結合が破壊される化学変化によって生じたか、ゲル化にあずからなかった未反応シリカがそのまま溶脱したものか 2通り考えられる。本研究ではシリカ溶脱の要因を明らかにするため、反応剤として用いたグリオキザールが、カニツアロ反応によって酸に変わった量を 3章 (1) に示した中和滴定試験で求め未反応シリカ量を推定した。その結果、本実験で使用した配合では Table 3 に示すように未反応率は約 40% である。未反応シリカが残留していることが推測できた。

前述した溶脱シリカ量は、この未反応シリカ量を越えていないので、有機系注入材のゲルから溶脱したシリカはこの未反応シリカが溶脱したものと推測される。この推論を確かめるため、メスフラスコに入れた有機系注入材がゲル化した後、2章 (2) a) で示した蒸留水の代わりに HCl (塩酸) 溶液で 3 日間養生してから、その後は蒸留水で養生し、定期的に蒸留水を変え、シリカの溶脱を調べた。もし未反応のシリカがあれば、HCl と反応して (Na はすべて中和される) ゲル化するので、未反応シリカは、ほぼゼロとなる。したがって、シリカの溶脱は止まるものと考えることができる。実験結果を

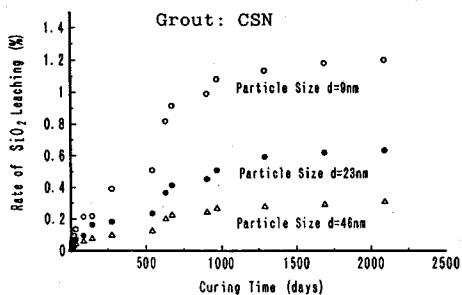


Fig.7 Relationship between Particle Size and SiO₂

Fig.6 (a) に実線で示す (点線は蒸留水のみで養生). 測定期間は短い, 90 日現在でもほとんど溶脱がない. 参考までに Fig.6 (b) には, 反応剤にグリオキサールの代わりに HCl (塩酸) を用いアルカリ領域で, ゲルタイム 10 分で水ガラスをゲル化させたものを示す (点線). アルカリ領域でゲル化させた場合はシリカの溶脱が, 非常に多いことが明確に示されている. しかしながら, 同じ図に示してあるようにゲル化後, HCl で 3 日養生した場合極端にシリカの溶脱が少なくなる. これらの結果から, アルカリ領域でゲル化する注入材の溶脱シリカはほとんどが, 未反応シリカの溶脱と考えられる. 一方, コロイダルシリカと酸性シリカゾル注入材の溶脱シリカは, 前述の Fig.5 に示されるように 2000 日現在で約 1% 前後とほとんど溶脱がない. 有機系注入材に比べ大きな違いがある. この違いは, ゲル化する pH 領域とシリカ粒子の大きさに起因しているものと考えられる. 酸性シリカゾル系注入材 (CH) は, pH 7 以下の領域でゲル化するので, Na イオンは, すべて中和されている. したがって, すべてのシリカは, シロキサン結合が可能になる. この結果, 未反応シリカは, ほとんど存在しないものと考えられる. これに対して, コロイダルシリカは, 一つの要因として, 物理的にシリカの溶脱が少ないものと考えられる. その理由は, 粒子の直径がオルト珪酸イオン (SiO₄⁴⁻) に比べ約 100 倍大きいのでシリカ濃度が一定なら粒子の数が 1/10⁵ となる. この数の減少は, 粒子と水の接触面積の減少になる. この物理変化が溶脱を少なくしているものと考えられる.

この考えを確かめるため, 粒子の直径が異なる 3 種類のコロイダルシリカを準備し, SiO₂ 濃度一定で, 溶脱シリカの経時変化を調べてみた. 結果を Fig.7 に示す. シリカの溶脱量は, 微量であるが, 粒子の直径と溶脱量は逆比例していることが明瞭にわかる. この結果, 粒子の直径が小さくなれば, 粒子の数も増加し, 水と粒子の接触面積も多くなることから, 接触面積とシリカ溶脱率は比例していることがわかる. シリカ濃度が同じ注入材であれば, シリカの溶脱量は, 水とシリカ粒子の接触面積に支配される.

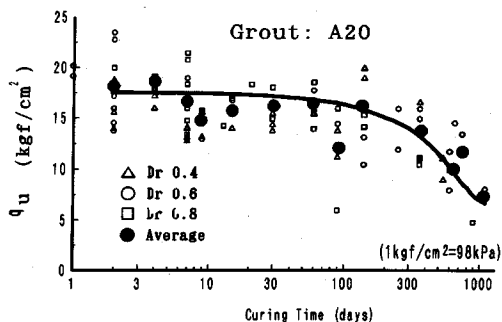


Fig.8 Strength Change of Grouted Sand

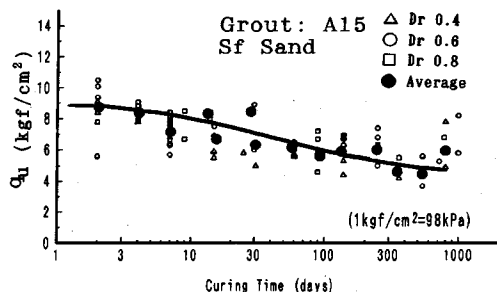


Fig.9 Strength Change of Grouted Sand

5. 注入固結砂の強度の耐久性

溶液型注入材に耐久性があれば, 短期工事から中, 長期工事へと用途が広がる. しかし, この耐久性に関しては, ほとんど研究されていない. 特に理論的な把握はまだほとんどされていない. 本論文では, この一端を解明するため, 4 章 (1)(2) で述べたように最初に注入固結砂の耐久性に最も影響を及ぼすと考えられるゲル化注入材そのものの体積変化やシリカの溶脱に関する物理, 化学的安定性を明らかにした. 次のステップとして実際に注入によって砂を改良し改良された砂の長期養生による強度の経時変化を調べ, 強度の耐久性を検討した. 特に新しく開発されたコロイダルシリカ注入材の強度の耐久性に関するデータを得るのは, 全く初めてのことである. 用いた供試体は, すべて注入によって作成したもので, 養生条件などの詳細は, 2 章 (2) b) で述べている.

最初に, アルカリ領域でゲル化する有機系注入材について検討する. この注入材の経時的な体積変化は, 4 章 (1) で示したように約 5~6% の値を示す. 最もシリカ濃度の大きい A20 注入材で改良した固結砂の結果は, Fig.8 に示してある. またこの図には, 3 種類の相対密度で行った結果を同時に示してある. しかし, 供試体を注入によって, しかも均等係数 1.3 と小さい砂を用いて作成しているため, 注入供試体の強度は, パラついている. これは, 砂の詰め方や, 注入時の微妙な変化で通常の実験方法では取り除くことができない誤差と考えられ

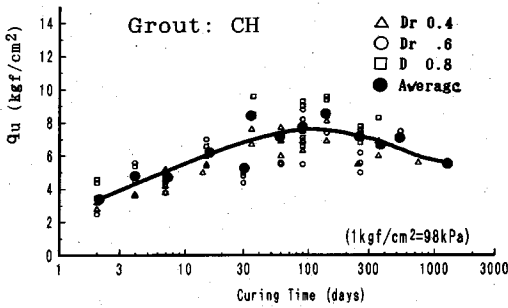


Fig.10 Strength Change of Grouted Sand

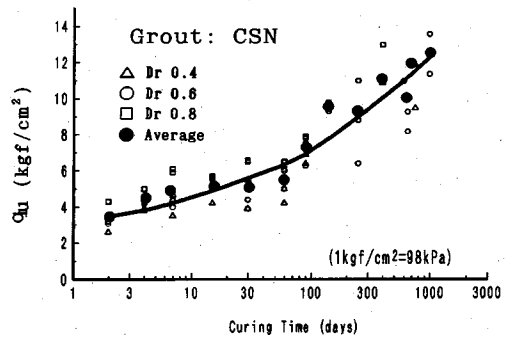


Fig.11 Strength Change of Grouted Sand

る。したがって、耐久性に関して相対密度別の細かい特徴を見ることは、困難と考えられる。このため、相対密度に関係なく強度の経時変化を検討した。この Fig.8 に示されるように 50 日までは、初期強度とほぼ同じ強度を示し、50 日以降 800 日までは、緩やかな強度減少を生ずる。その後 800~1100 日間では、より緩やかな減少傾向となる。初期強度に比較して、約半分の強度となるが、それでも 1000 日経過強度で 8 kgf/cm² を維持しており強度は十分保持している。なお、Fig.8~Fig.11 に示す ●印は、各経過日数における一軸圧縮強度の平均値を表したものである。同時に標準偏差も求めたが、その全平均値は、0.99 であった。経過日数と強度の関係を見るため、●印を連続して結ぶと折れ線となるが、経過日数と強度の関係は連続した曲線で表した方が適切と考えられるので連続した曲線で表したのが、図中の実線である。

次に、同じ有機系注入材で A20 より SiO₂ 濃度の低い A15 注入材の結果を Fig.9 に示す。

この図に示すように 200 日前後までは、強度減少が大きいが、その後はほぼ 6 kgf/cm² 一定の強度を示す。さらに経過すると徐々に強度減少を生じ 500 日で初期強度から 3 割程度の減少となる。強度の経時変化は A20 注入材と比べ、マクロ的には大きな違いはないが、500 日以降の減少率はいくぶん緩慢である。

有機系注入材とゲル化領域が異なる酸性シリカゾル系注入材について検討してみると、Fig.10 に示すように強度の経時変化も全く有機系注入材と違っている。

最も大きい特徴は、150 日前後まで強度増加をする。この特性は、CH 注入材の大きな特徴である。その後 1000 日まで徐々に強度減少をするが、その減少率は、最高強度から 2 割程度減少するだけで、1000 日現在で 5 kgf/cm² より大きい強度を保持している。この強度は、初期強度の約 2 倍を示している。また、この注入材は溶脱するシリカがほとんどないが、有機系注入材に比べ体積変化が大きいのが特徴である。

強度減少の原因をこの注入材の体積変化やシリカの溶脱の面から見てみると、シリカの溶脱は、ほとんどないことから推測して、シロキサン結合の破壊はないと考え

ることができる。やはり注入材の体積減少が主要因と考えられる。この体積減少は、砂と注入材間に隙間を生成し、これが強度減少をするおもな原因と考えられる。これについては次の章で検討する。

最後にコロイダルシリカについて検討してみる。結果は、Fig.11 に示されるようにこれまでの注入材とまったく違った特性を示す。1200 日現在まで強度は連続して増加する。その大きさは、約 12 kgf/cm² となり 2 日強度に比べて 4 倍となる。この注入材は体積変化やシリカの溶脱がこれまでまったくなかった新しいタイプのもので、長期強度を期待できる注入材といえる。

これまで 3 種類の注入材の経時的な強度特性を示したが、これらの結果は、供試体の乾燥や温度変化がない環境で得たデータで、水圧、温度変化、乾燥変化を受ける環境条件での特性は、まだ確認していない。

6. 注入固結砂の経時変化におよぼす体積変化と弾性係数の影響

前章で示したように、固結砂強度は、注入材の種類によって経時的に増加傾向を示すものや、一定期間減少傾向を示すものがある。これらの主な原因を推測してみると、シロキサン結合などの化学的作用や、注入材の体積変化などの物理的作用に影響されていることが考えられる。シロキサン結合は、ゲルの骨格をなしているため、ヤング率に影響をおよぼす値であることが推定できる。また、注入材の体積減少は、砂の隙間に充填された注入材と砂粒子間に隙間を生成するので強度減少の一因になるものと推定できる。田沢と小林¹⁸⁾は、樹脂含浸コンクリートの強度の改良効果の説明にポリマーの体積収縮から求めたクラック（空隙）の長さ (2C) とコンクリートのヤング率および表面エネルギー (γ) で破壊強さを表すグリフィス理論を用いて含浸処理による強度の改良率 (α) を次のように表した。

$$\alpha = \sqrt{\frac{2E_t \gamma_t}{\pi C_t}} \times \sqrt{\frac{\pi C_0}{2E_0 \gamma_0}} = \sqrt{\frac{C_0}{C_t}} \times \sqrt{\frac{E_t}{E_0}} \times \sqrt{\frac{\gamma_t}{\gamma_0}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

添え字 $t, 0$ は含浸後, 含浸前を表す

強度の倍率はオーダ的に一致したと報告している。注入固結砂強度の経時変化においてもゲル化した注入材の体積収縮をクラックの増加, また, 固結砂の弾性係数は, 式 (1) のヤング率にマクロ的に見て比例することから固結砂供試体の弾性係数の経時変化をヤング率の変化に相当するものと考え, 強度の経時変化におよぼす収縮や弾性係数の影響を推測することが可能で, 式 (1) による検討を行った。

ただし, 式 (1) に含まれる単位面積当りの正確な表面エネルギー (γ) を得ることは非常に困難であるので本研究では, Orowan¹⁹⁾ によって示された次の式を導入した。 a は原子間距離である。

$$\gamma = \frac{E \times a}{10} \dots \dots \dots (2)$$

この式 (2) で求められる γ の値は非常に概略な見積もりであるが, それでも, 目的が強度の経時変化に対するクラックやヤング率 (弾性係数) の影響を把握することであるので, 適用できると判断した。

この式 (2) を式 (1) に代入すると次の式が得られる。

$$\frac{q_{ut}}{q_{u0}} = \sqrt{\frac{C_0}{C_t}} \times \frac{E_t}{E_0} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \dots \dots \dots (3)$$

ただし, 添え字, $0, t$ は初期および時間経過後を表し, また初期原子間距離 (a_0) および時間経過後の原子間距離 (a_t) を知ることは困難であるので, 係数 n を導入してその関係を $a_0 = n \times a_t$ とした。さらに式 (1) の強度の改良率 (a) は一軸圧縮強度比 (q_{ut}/q_{u0}) で表した。最初に式 (3) から体積変化率が強度にどのような影響を与えるかを見てみる。

式 (3) の第1項は, 強度に与えるキレツの影響を示す。この値は, 規準となるキレツ (C_0) と経過時間後のキレツ (C_t) の比の平方根で表される。実際, キレツの大きさを直接測定することは不可能である。しかし, キレツを球状と仮定し, キレツの長さ ($2C$) をすべて球の直径と仮定することで $\sqrt{C_0/C_t}$ の値は, ホモゲルの体積変化率から, 次のように求めることができる。ただし, この計算に用いる規準となるキレツ ($2C_0$) の値は, 2日経過後の体積変化率を用いた。これは, 最初の体積変化率の測定を2日後に行っているため, 実験条件によって決められた。

2日経過後の体積変化率 (ΔV_2) は,

$$\left(\frac{4}{3}\pi C_0^3\right)/V = \Delta V_2$$

V : ホモゲルの初期体積

で表され, t 日経過後の体積変化率 (ΔV_t) は,

$$\left(\frac{4}{3}\pi C_t^3\right)/V = \Delta V_t$$

で表される。これより, $\sqrt{C_0/C_t}$ を求めると

$$\left(\frac{C_0}{C_t}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta V_2}{\Delta V_t}\right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (4)$$

となり, この式から, 体積変化率が強度に与える影響を推定できる。この計算に用いるホモゲルの体積変化率は, Fig.1 および Fig.2, 3 に示す鎖線実線の値を採用した。ただし, CSN 注入材の体積変化は, 平均 0.4% と非常に小さく, ほぼゼロと考えることができるので, 経時的な体積変化率をゼロとした。

A₂₀, A₁₅, CH, CSN 注入材について, 式 (4) の計算結果を Fig.12, 13, 14, 15 に示す。

Fig.12, 13 に示すように, 有機系注入材 A₂₀, A₁₅ では, シリカ濃度に関係なく $\sqrt{C_0/C_t}$ の値は 30 日前後まで減少し, その後はほぼ一定の値となり 0.9 の値を示す。実測の強度減少率は同じ Fig.12, 13 に q_{ut}/q_{u0} の値で示してあるように長期強度の傾向と $\sqrt{C_0/C_t}$ の傾向と合わないので体積変化の影響は少ないものと考えられる。次に有機系注入材とはまったく異なった酸性領域でゲル化し体積変化率も 23% と大きい CH (酸性シリカゾル) 注入材について検討してみる。結果は, Fig.14 に示すように $\sqrt{C_0/C_t}$ の値は 700 日前後まで減少しその後はほぼ一定となり 1000 日経過後は 0.55 となる。この結果キレツだけの影響を見ると注入材 23% の体積収縮は約 45% の強度低下になる。しかし, 1000 日経過後実測強度 (q_{ut}/q_{u0}) は, 逆に 1.5 倍増加しているのに他に強度増加をするなんらかの要因があることを示唆している。もし体積減少がなければ強度はさらに大きくなるものと考えられる。最後に Fig.15 の CSN 注入材を見てみると経時的な体積変化は前述したようにほぼゼロと考えることができる。これより $\sqrt{C_0/C_t}$ の値は常に 1 となり体積変化による強度へのマイナス効果はほとんど無いものと考えられる。Fig.15 に示す実測による強度 (q_{ut}/q_{u0}) もかなりの増加傾向を示している。

次に式 (3) の第2, 第3項による弾性係数の影響について検討してみる。ただ, 第3項の n の値は通常の方法で求めることは不可能である。しかし, 原子間距離に関係する係数 n はゲルの体積変化に比例する値であることを考慮すれば 4章の (1) で示したように最も体積変化の大きい CH 注入材で 30% 以下なので, \sqrt{n} の値は経時的に 1.0 ($a = a_t$) から大きく変化する値でないことが推測できる。そのため, 弾性係数が固結砂強度におよぼす傾向を調べることが目的であるので n 値が未知でもその傾向は把握できるものと考えられる。

計算結果は, 前述の $\sqrt{C_0/C_t}$ の値を示した Fig.12~15 に同時に示す (ただし, 図中には便宜上 $n=1$ として示してあるので実際の値は $1/\sqrt{n}$ を剰じた値となる)。最初に Fig.12 の A₂₀ についてみてみると $E_t/(E_0\sqrt{n})$ の値は 30 日前後まで経時的に増加しピークをつける。

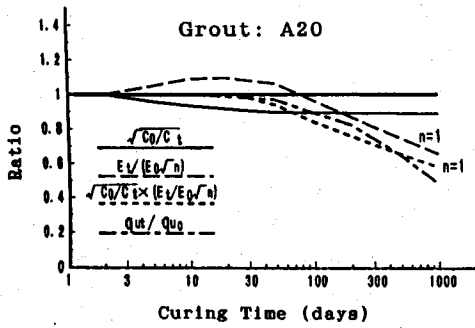


Fig. 12 Strength Rate Estimated from Modulus of Elasticity and Volume Change

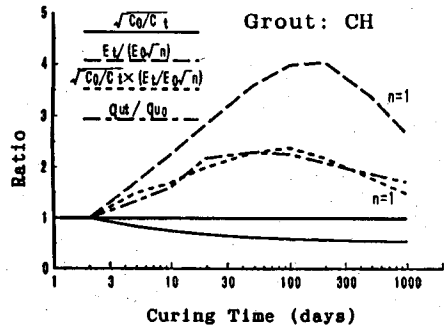


Fig. 14 Strength Rate Estimated from Modulus of Elasticity and Volume Change

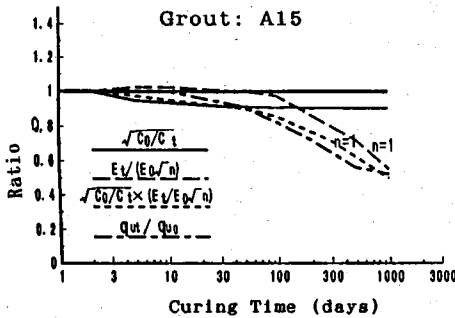


Fig. 13 Strength Rate Estimated from Modulus of Elasticity and Volume Change

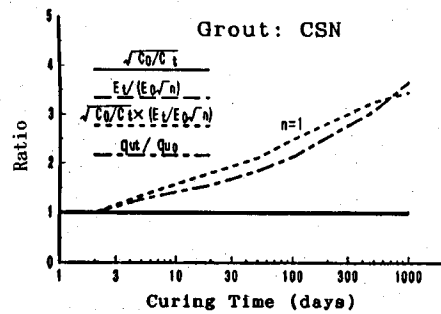


Fig. 15 Strength Rate Estimated from Modulus of Elasticity and Volume Change

その値は $1.1/\sqrt{n}$ となりその後は徐々に減少し 1000 日経過で $0.65/\sqrt{n}$ の値となりこの経時変化は実測強度 (q_u_t/q_{u0}) と同じ傾向を示す。これに対して Fig. 14 に示す CH 注入材は 200 日前後にピークを持ち $E_t/(E_0\sqrt{n})$ の値は $4/\sqrt{n}$ となる。その後徐々に減少するが有機系注入材と異なり $1.0/\sqrt{n}$ 以下にならない。1000 日現在で $2.7/\sqrt{n}$ の値を示す。これは弾性係数が強度の増加要素として働くことを示唆している。同じように経時的な $E_t/(E_0\sqrt{n})$ の増加は CSN 注入材の結果を示した Fig. 15 にも見られる ($\sqrt{C_0/C_t} \times E_t/(E_0\sqrt{n})$ と同じ値になる)。ただし CH 注入材に比べ大きく異なる点はピークを持たず 1000 日現在まで連続して増加するのが特徴である。弾性係数の影響による強度増加率は CH 注入材よりも大きいことを示唆している。

Griffith 理論に準じて体積変化率や弾性係数の増減による影響力をそれぞれ単独に検討したが、式 (3) に示したように $\sqrt{C_0/C_t}$ と $E_t/(E_0\sqrt{n})$ を剰じた値が経過強度と基本強度の比 (σ_t/σ_0) となる。この研究では、強度の指数として一軸圧縮強度を用いているので一軸圧縮強度の比となる。式 (3) にしたがって計算した結果を図に示したのが、Fig. 12, 13, 14, 15 の点線である。

同図に実測の強度比 (q_u_t/q_{u0}) を 1 点鎖線で示してある。係数 n の値を得ていないので、強度変化率を求めることができないが、 n を 1 とした場合は、図に示され

ているように注入材の種類に関係なくほぼ等しい結果を得る。しかしながら、2 章 (2) a) で述べたように体積測定の実験方法が変われば上述の関係も変わるものと考えられるが、体積変化は、ほぼ一定量になるまで測定しているので絶対量は正しいものと考えられる。

式 (3) の計算結果として、注入固結砂強度の経時変化は、ホモゲルの体積変化と固結砂の弾性係数に支配されることが判明した。しかし、体積変化による影響はそれほど大きくないこともわかった。これに対して、弾性係数による影響は大きい。特に、CSN 注入材は、その影響が大きいことが明確になった。

7. 結 論

本研究の結果次のことがわかった。

1) 注入固結砂強度の耐久性に関係する注入材そのものの体積変化とシリカ溶脱の経時変化を蒸留水による養生条件で調べた結果、注入材の種類で異なることが明らかになった。有機系注入材は経時的に約 5% の体積減少をし、溶脱シリカは約 30% であったが、溶脱シリカのほとんどは未反応シリカで、化学的分解によるシリカの溶脱はないことも明らかになった。有機系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は、約 23% の体積減少をするがシリカの溶脱はほとんどないことがわかった。また、シリカ粒子を大きくしたコロ

イダルシリカ系注入材は、体積変化およびシリカの溶脱はほとんどなくこれまでの注入材にはなかった特性を示した。

2) 注入固結砂強度の耐久性を表す強度の経時変化は注入材の種類によって異なり、緩慢に強度減少するもの、増加するもの、ピークを持つもの、3種類のタイプがあることがわかった。

3) 上述の2)の経時的強度変化の原因の傾向を準理論的に検討した結果、固結した注入材の体積変化と固結砂の弾性係数の変化に大きく支配されることが明らかになった。しかし、体積変化による影響は弾性係数に比べそれほど大きくないこともわかった。

最後に東洋大学工学部 米倉亮三教授には啓発を賜り感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) 檜垣貴司・内藤清司・平田昭義：薬液注入材の耐久性に関する実験的検討，大成技術研究所報，第16号，pp.12～18，1983。
- 2) 檜垣貴司・内藤清司・平田昭義：薬液注入材の長期耐久性について，第18回土質発表会，pp.19～20，1983。
- 3) 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。
- 4) 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。
- 5) 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。
- 6) 米倉亮三：注入薬液とその効果，基礎工，Vol.11，No.12，pp.7～13，1983。
- 7) 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，pp.770～771，1987。
- 8) 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，pp.442～443，1990。
- 9) 土質工学会：土質試験の方法と解説，pp.116-124，1990。
- 10) 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。
- 11) 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。
- 12) 喜田大三・川地武：無公害グラウトに関する研究(その3)，大林組技術研究所報，No.22，pp.21～25，1981。
- 13) 所武彦・高橋則雄・奥村英二：水ガラス系グラウトの耐久性について，第24回土質発表会，pp.32～35，1989。
- 14) Warner, J.: Strength Properties of Chemically Solidified Soil, Pro. Jour. of the Soil Mech. and Foundation Div., ASCE, Vol.98, No.SM11 Proc. Paper 9332, pp.1163～1185, Nov. 1972.
- 15) Thomas, E., Graf, G., Wayne Clough and J. Warner: Long Term Aging Effect on Chemically Stabilized Soil, Proc. of Conf. on Grouting in Geotechnical Eng., pp.470～481, Feb. 1982.
- 16) 小林芳郎：有機化学反応論，pp.312～314
- 17) 山口梅太郎・西松裕一：岩石力学入門，東京大学出版会，pp.82～86，1979。
- 18) 田沢栄一・小林貞夫：樹脂浸透セメント製品の強度に関する二、三の実験と交差，セメントコンクリート，No.292，pp.3～9，1971。
- 19) A. Kelly (訳 村上陽太郎)：複合材料，丸善，pp.50～58，1971。
- 20) 最上武雄：土質力学，技報堂，pp.998～1032，1989。
- 21) 加賀宗彦：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，土木学会論文集，No.460/V-18，pp.93～102，1993.2。

(1993.7.27 受付)

BASIC STUDY ON CHEMICAL STABILITY AND STRENGTH DURABILITY OF SILICATE GROUT SAND

Munehiko KAGA and Akira MORI

Assessment was made of the strength of the various grouted sands as a function of age. The physical and chemical stability of pure grout with age was also examined. By curing pure grout in water for 2000 days, the cause of SiO_2 leaching related to chemical stability, was shown to be unreacted SiO_2 . Change in grouted sand strength with age was of the following three types. Grouted sand strength in organic grouts decreases slowly with age. Grouted sand used in non-alkaline silica sol grout shows peak strength at a certain age. Colloidal sol grout increases with age. The strength of grouted sand was shown to be affected by change in pure grout and the modulus elasticity of grouted sand.