# SAXS を活用した液状化防止工法で用いるシリカ系薬液注入剤の ゲル化過程中の構造変化と耐久性への影響の検討

AichiSR

上條 由人, 笹原 茂生, 黒岩 大地, 坂出 直哉 富士化学株式会社

キーワード:水ガラス、コロイダルシリカ、ゲル化、小角散乱

## 1. 測定実施日

2024年7月11日BL8S3(2シフト)2024年7月12日BL8S3(2シフト)2024年11月7日BL8S3(2シフト)2024年11月8日BL8S3(2シフト)

#### 2. 概要

地震による液状化現象は甚大な被害を及ぼす.液状化対策の一つに、シリカ系薬液を地盤中に注入して固結させる薬液注入工法が用いられる.液状化防止を目的とした薬液には、従来使用される水ガラスにコロイダルシリカを添加した薬液が使用される.本研究では小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を利用して、コロイダルシリカが薬液の凝集過程や固化後の構造安定性にどのような影響を与えるか検討した.その結果、コロイダルシリカを添加することで、水ガラスの反応場を制御でき、フラクタル次元の高い凝集構造を形成できることが明らかとなった.

#### 3. 背景と研究目的

地震が多い日本では液状化現象は大きな問題であり、構造物の傾斜や道路被害などの甚大な被害を及 ぼす.液状化対策の一つとして、主成分が水ガラスの薬液を地盤中に注入し、土を固まらせる薬液注入 工法が施工されている.このような薬液には、長期的な地盤中での構造安定性や液状化に対する耐久性 が求められるため、水ガラスと比較し、地盤中での安定性が高いコロイダルシリカを添加した薬液が使 用される.既にコロイダルシリカ添加の薬液を使用した施工実績は多いが、配合量などは業界の経験的 な要素・評価で決定されることが多い.そのため、コロイダルシリカを添加した薬液中の構造変化を明 らかにすることは、液状化現象への長期耐久性を有する薬液注入剤を開発するのに重要である.

薬液の固化は、水ガラスに酸や塩を混合することで起こるシリカの脱水縮合やゾルゲル反応を利用している.水ガラスの反応では、SiO4を基本構造としたアニオンやオリゴマーが脱水縮合および凝集し、 核やクラスターの形成が進行する.<sup>1)</sup>重合反応が進むと一次粒子が形成され、これらが集まって二次粒子 となり、粒子同士が凝集しゲル化する.さらにゲル化後もエージングが進行し固化していくので、ゲル の強度も増加するが、ゲル内の凝集体の構造が経時的に変化していく<sup>2)</sup>.凝集体の構造はゲルの耐久性 に影響するため、構造変化を経時的に検討することは重要である.

本研究では、コロイダルシリカが与える薬液の凝集過程における構造変化の影響を明らかにすること を目的とし、調製からゲル化までの構造の経時変化およびゲル化後以降の長期的な構造の経時変化を検 討した.また、凝集過程における構造のサイズ変化の範囲は広く、階層構造を有しているため、SAXS 測定を利用し、凝集構造を検討した.

#### 4. 実験内容

#### 4-1. 薬液配合

5 号水ガラス(富士化学(株), SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3.8), 天然由来のコロイダルシリカ(平均粒径:10~20 nm) および 78 %希硫酸(富士化学(株))を純水で希釈し,混合・攪拌することでシリカ濃度 10 %の薬液を

調製した. Table 1 に配合比率を示す.本実験では、コロイダルシリカの有無および濃度の違いから比較 した. pH は弱酸性 (pH = 3.3~4.2) で、ゲルタイムを pH 調整で 60 分程度になるように調整した.また、 これらの測定においてサンプル調製による誤差を補正するため、調製時に粘度の時間変化測定を行い、 測定時間の補正を行った.

Table 1 薬液の配合比率				
	1	2	3	4
コロイダルシリカ /%	0	14	40	57
5 号水ガラス / %	100	86	60	43

#### 4-2. 動的粘弹性測定

ゲル化による動的粘弾性特性の変化を確認するために、レオメーターを用いて、ひずみ1%、周波数 10 Hz で貯蔵弾性率 G'と損失弾性率 G"の経時変化を測定した.  $\phi$ 75 mm のコーンプレートを用いて、温度を 25 °C に設定し測定を行った. 貯蔵弾性率は材料の固体的性質,損失弾性率は液体的性質を示すため、ゲル化点は G' = G" (tan $\delta$  = 1) となる<sup>3</sup>. よって、ゲルタイム  $t_{sg} \in G' = G''$ となる時間とおき、 $t/t_{sg}$ で規格化した. t は測定時間を示す.

## 4-3. 小角 X 線散乱(SAXS)測定

調製したサンプルを $\phi$  2 mm のポリイミドキャピラリーに充填し,BL8S3 を利用し SAXS 測定を行った. 調製からゲル化までの構造の経時変化の検討では,波長 0.92 Å,温度 25 °C (Limkam 使用),検出器 PILATUS 2M を用いて,露光時間 299 sec および待機時間 1 sec の繰り返し in-situ 測定を行うことで散乱プロファイルを得た. ゲル化後以降の長期的な構造の経時変化はポリイミドキャピラリーに充填後,1 日室温で養生した後,20 °C および 45 °C で 7,14,21,28 日間温度管理を行ったサンプルを波長 0.92 および 1.5 Å,検出器 R-AXIS を用いて,露光時間 240 sec でそれぞれ測定を行った. 得られた散乱プロファイルは,解析ソフト SasView 5.0.6<sup>4</sup>を用いて,式(1)から式(5)に示すモデル関数からフィッティングを行い,凝集体フラクタル次元 D(1 ≤ D ≤ 3)と相関長*を*算出した.

水ガラスが粒子形成し、さらにコロイダルシリカと凝集していく過程において、散乱プロファイルは ケイ酸アニオンやオリゴマーの散乱、コロイダルシリカの散乱およびこれらが凝集した凝集体由来の散 乱を含んでいると考えられる.そこで、ケイ酸アニオンやオリゴマー由来の散乱を球体からの散乱 *I*<sub>1</sub>(*q*)、 コロイダルシリカ由来の散乱を球体からの散乱 *I*<sub>2</sub>(*q*)、凝集体由来の散乱をフラクタル構造体からの散乱 *I*<sub>3</sub>(*q*) とすると SAXS プロファイルはこれらの和として表すことができる<sup>5</sup>.

$$I(q) = I_1 + I_2 + I_3 + \text{background}$$
(1)

$$I_{1 \text{ or } 2}(q) = \frac{N_{1 \text{ or } 2}}{V_{1 \text{ or } 2}} \cdot \left[ 3V_{1 \text{ or } 2}(\Delta \rho_{1 \text{ or } 2}) \cdot \frac{\sin(qr_{1 \text{ or } 2}) - \cos(qr_{1 \text{ or } 2})}{(qr_{1 \text{ or } 2})^3} \right]^2$$
(2)

$$I_{3}(q) = N_{3} \cdot \frac{4}{3} \pi R_{0}^{3} (\rho_{\text{block}} - \rho_{\text{solvent}})^{2} P(q) S(q)$$
(3)

$$P(q) = \left[\frac{3(\sin(qR_0) - qR_0\cos(qR_0))}{(qR_0)^3}\right]^2$$
(4)

$$S(q) = 1 + \frac{D\Gamma(D-1)}{\left[1 + 1/(q\xi)^{(D-1)/2}\right]} \frac{\sin\left[(D-1)\tan^{-1}(q\xi)\right]}{(qR_0)^D}$$
(5)

ここで, q は散乱ベクトル, N はスケールファクター, V は散乱体の体積, Δρは散乱体と溶媒の散乱長

密度の差, $r_1$ は一次粒子の半径, $r_2$ はコロイダルシリカの粒子半径, $\rho_{block}$ および $\rho_{solvent}$ はブロックと溶 媒の散乱長密度である. $R_0$ は二次粒子を構成する一次粒子の半径を示す.なお,水ガラスの分子量分布 を考慮し,Shultz分布を用いた.

## 5. 結果および考察

## 5-1. 調製からゲル化までの構造の経時変化

Fig. 1 に配合比率が異なる薬液の調製からゲル化までの過程における SAXS プロファイルを示す. どのサンプルでも、時間経過とともに低 q 側の散乱強度が増大し、ゲル化点(*tt*sg = 1)以降も増大した. 調製直後(*tt*sg = 0.04-0.06)の SAXS プロファイルより、コロイダルシリカが含まれていない薬液より添加されている薬液の方が低 q 側の散乱強度が大きく、コロイダルシリカの濃度が高くなるほど散乱強度が大きくなった。これより、コロイダルシリカを含有したことで、調製の段階からサイズが大きい凝集体が生成されていることが明らかとなった.また、コロイダルシリカの含有率が高くなるほど、時間経過にともなう SAXS プロファイルの変化が小さくなることから、コロイダルシリカを添加することで、薬液中の凝集による構造の変化が小さいことが示唆される.構造変化をより詳細に検討するため、得られた SAXS プロファイルを、式(1)から式(5)のモデル関数を用いてフィッティングを行い、凝集体フラクタル次元 D と相関長 ξを算出した.



Fig. 1. 配合比率が異なる薬液のゲル化(凝集)過程における SAXS プロファイル.

既往研究より、シリカゾルは3段階の凝集過程を経てゲル化することが明らかとなっており、フラクタル次元の値から凝集過程の段階がわかる<sup>1)</sup>.例えば、初期は拡散律速型クラスター・クラスター凝集 (DLCA、急速凝集)に従って凝集し、フラクタル次元は1.9以下である.次に反応律速型クラスター・クラ スター凝集(RLCA、緩慢凝集)に従って凝集し、フラクタル次元は1.9~2.2 であり、フラクタル次元 2.2 以降は、拡散律速型粒子・クラスター凝集 (DLA)に従って凝集する<sup>5,6</sup>.よって、フラクタル次元と相関 長の時間変化を追跡すれば、どのように凝集が進行しているのかの知見を得ることができる.

Fig. 2 に凝集体フラクタル次元 D, 相関長 ξおよび動的粘弾性測定から得られた貯蔵弾性率 G'の経時変 化を示す.まずコロイダルシリカが含まれていない水ガラスのみの薬液では, 調製直後からゲル化点前 (*t/tsg* = 0.8)までは DLCA,その後は RLCA で凝集が進行した.DLCA 時は,相関長と貯蔵弾性率が変 化しないことから,一次粒子同士が凝集した凝集体を形成していると考えられる.その後,RLCA の領 域では,相関長が増加していくことから,凝集体同士がさらに凝集し,ゲルの網目構造が成長している と考えられる.そのため,貯蔵弾性率も相関長の増加にともなって増加したと示唆する.コロイダルシ リカを 14%添加した場合は,添加していない場合と同様に調製直後からゲル化点前 (*t/tsg* = 0.8)までは DLCA,その後は RLCA で凝集が進行したが,*t/tsg* = 1.6以降では DLA での凝集が確認された.DLCA 時からフラクタル次元および相関長は,コロイダルシリカが含まれていない薬液よりも高く,DLA まで の全領域で相関長の変化が小さかった. さらに相関長の大きさが約 12 nm 程度ということから,本実験 で確認された領域は,水ガラスのみの凝集過程が見えていることが明らかとなった. そのため,相関長 の変化が小さいのは,コロイダルシリカを添加したことで,水ガラスの反応場が局所的になったためだ と推測できる.よって,コロイダルシリカが含まれていない薬液よりもフラクタル次元が大きい凝集構 造が形成されたと考えられる.

コロイダルシリカの配合比率を高くした 40 %および 57 %は同様な傾向が確認され、調製直後からゲル化以降まで、DLA で凝集が進行し、フラクタル次元は 57 %の方が高かった. これもコロイダルシリカの比率をさらに高くしたことで、水ガラスの反応場がより局所的になり、調製中の時点で DLCA および RLCA の凝集が終了していたことがわかる. さらにコロイダルシリカの比率を高くすることで、フラクタル次元が大きい凝集構造が形成されることが明らかとなった. よって、コロイダルシリカの比率 40 %および 57 %では、ゲル化点(*t*/t<sub>sg</sub> = 1)から相関長が増加していることから、高いフラクタル次元を有する凝集体同士が凝集し、ゲルの網目構造を形成していくことがわかった. 以上より、コロイダルシリカを添加することで、フラクタル次元の高い凝集構造を形成することができ、配合比率によって制御できる可能性が見出された.



Fig. 2. 配合比率が異なる薬液のフラクタル次元 D, 相関長 5, 貯蔵弾性率 G'の時間変化.

#### 5-2. ゲル化後以降の構造の経時変化

Fig. 3 に配合比率が異なる薬液の調製から1 日室温で養生,およびその後 20 ℃ で 7, 14, 21, 28 日 間養生したサンプルの SAXS プロファイル, Fig. 4 に 45 ℃ で 7, 14, 21, 28 日間養生したサンプルの SAXS プロファイルを示す. Fig. 3 より,すべての配合においてゲル化後の SAXS プロファイルの時間 経過における変化が小さいことから,ゲル化(固化)後の構造変化が大きく起こっていないことが明ら かとなった. 一方で,反応速度を速めるために養生温度を高くした場合, Fig. 4 に示すように, SAXS プロファイルの形状の変化が確認された.また、コロイダルシリカの配合比率を高くすると、SAXS プロファイルの変化が小さくなった.こちらの結果については、成果発表会にてより詳細に報告する.





Fig. 4. 配合比率の異なる薬液のゲル化後以降の SAXS プロファイル(温度 45 ℃ で養生).

# 6. 今後の課題

今回の検討より、コロイダルシリカを添加することで薬液のゲル化までの凝集過程が変化することが 明らかとなった.また、ゲル化以降は構造の変化が小さいことが明らかとなり、コロイダルシリカの配 合比率を高くすると、SAXS プロファイルの変化が小さくなった.調製からゲル化までの構造変化とゲ ル化後以降の構造安定性を検討することで、コロイダルシリカが薬液の凝集構造に与える影響について、 捉えられる可能性が見出された.今後は測定から得られた値と圧縮強度などの物理的パラメータの関係 性を検討していき、適切な配合比率や新たな長期耐久性の薬液注入剤の開発に繋げていく.

# 7. 参考文献

- 1) H. E. Bergna, "The Colloid Chemistry of Silica", American Chemical Society, **1994**.
- T. Motohashi, S. Sasahara, S. Inazumi, "Strength Assessment of Water-Glass Sand Mixtures", *Gels*, 2023, 9, 850.
- 3) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治. ゲルの科学. 講談社. 2020.
- 4) SasView Small Angle Scattering Analysis, (<u>https://www.sasview.org/</u>) .
- 5) F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, "Aggregation Processes and Formation of Silico-calco-alkaline Gels under High Ionic Strength", *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 253, 140-149.
- F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, "Structural model of gelation processes of a sodium silicate sol destabilized by calcium ions: combination of SAXS and rheological measurements", *J. Non. Cryst. Solids*, 2005, 351, 351-354.