

# 薬液注入法の薬液の研究

今 岡 稔\*

薬液注入法というのはあまり気の利いた名称ではないが、地盤を固めたり漏水を止めるのに、或る時間経つたら固つてしまうような液体の薬品をポンプで必要な箇所を押込んでやる方法である。そんな場合普通にはセメントが使われる。しかし完全な溶液でないセメントミルクは、場合によつてセメントがフィルターされたり、或は洗い流されてしまつたりする。この薬液注入法の実施例は、本誌 4 卷 6 号にある共同研究者の丸安助教授の報告を見ていただきたい。この場合は後者で、セメントをいくら注入しても水が止らなかつた所を薬液で成功している。

セメントは元来型に流して固めるもので、注入法には薬液を使うのがよいことはいうまでもない。さてそれはどんな薬液を使えばよいかという段になるとそう都合のよいものはないのである。液体がそのまま或る時間経つと全体が固体になる、といつた反応は大体重合反応という事になりそうである。しかももう一つのいうまでもない条件は経済的に実用性を持つことである。重合反応という点から考えれば、近頃流行の合成樹脂などがまず挙げられるわけであるが、第二の条件に大きな問題が残る。そこでこの両者を併せ考えてゆくと、大体珪酸ソーダ（水ガラス）を主体としたものに落着いてくる。これは普通に多量生産されている工業薬品であり、その構造単位である  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  イオンが条件によつて重合し、鎖状乃至網状の高分子に変化するからである。

## 水 ガ ラ ス

市販品は 1 号から 4 号まであり、それぞれ珪酸分 ( $\text{SiO}_2$ )、ソーダ分 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) の濃度が規定されている。これを珪酸分：ソーダ分の比から見ると 3 : 1 ~ 2 : 1 で、ソーダがそれ以上多

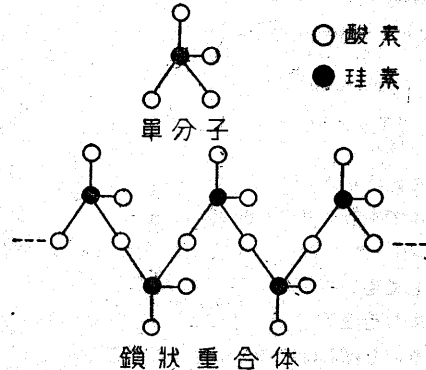
第 1 表 珪酸ソーダの規格

くなると水ガラス（或いはガラス）の特性を失つて結晶が折出してくる。したがつて水ガラスは  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  型

	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$
1 号珪曹	36~37%	17~18%
2 号珪曹	34.5~35.5 "	14~15 "
3 号珪曹	28~29 "	9~10 "
4 号珪曹	23.5~24.5 "	6~7 "

の塩を形成するにはナトリウムが不足であり、珪酸イオンは単分子型ではなくもつと重合した状態にあることが解る。これが水ガラス特有な粘稠さの原因と考えられ、ソーダ分の少ないものほど粘度が高い。かゝる水ガラスは

周知のように膠質溶液であつて、脱水、塩類の添加によつてゲル化する。その珪酸ゲルは  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  イオンの長い鎖状重合体からなるといわれ、もとは戻らない。（第 1 図参照）



第 1 図  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  の構造

## 従来の薬液

水ガラスを主体としたものはそれを二つに分けることができる。第一のものは水ガラスと塩化カルシウムとか、硫酸アルミニウム等の塩類の濃溶液を使う方法である。この場合はしかし直ちに不溶性の珪酸塩ができてしまつて、或る時間経つて固まるというのとは違つている。所で実際は沈澱が粘性に富んだ二液の境界面に膜状にできるため直ちに固まることはなく、二液が混合されてゆくにしたがつて固まることになる。できる珪酸カルシウム、或いは珪酸アルミニウムはかなり固い不溶性の固体であるから、固まつたものの強度は相当にある。しかし二液が混合するや直ちに部分的に固まつてゆくこの方法は、決して理想的なものではなく、実施上の技術は非常に難しいことはいうまでもない。

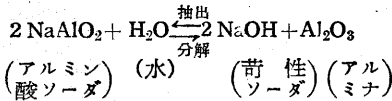
第二のものは水ガラスに酸を加えていつてゲル化させる方法である。ソーダ分が中和されてゆくと次第に水ガラスは不安定になり、遂にゲル化して固まつてしまう。したがつて加える酸の量を適量に加減することによつてゲル化するまでの時間を調節することが可能である。しかしこの場合直ちに沈澱ができることを避けるために、薄い酸を使うとか、炭酸のような弱い酸を使う等の工夫が必要である。この方法は目指す理想のタイプではあるが、こうした方法でできた珪酸ゲルは軟く、余り耐水性がよくない。したがつて水中や漏水止めの目的には十分とはいえない。この方法の一つについては後にちよつと述べる。

\* 所属 助教授

水ガラス—アルミン酸ソーダ薬液

さてこゝに新しい薬液として研究したこの水ガラス—アルミン酸ソーダ薬液は、従来の二つの系統の薬液の中間をゆくもので、第二のもののように混合する二液の割合や温度を変えるとゲル化までの時間を調節することができる。しかしこれは珪酸ゲルではなくアルミノ珪酸ゲルであるから、第一のものにはおよばないが水中でもかなりの強度がある。

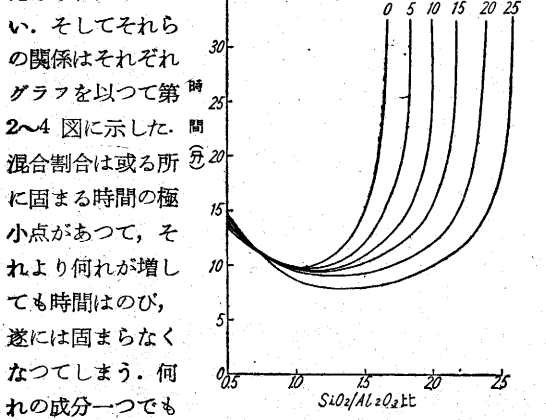
アルミン酸ソーダは周知のようにバイヤー法でボーキサイトからアルミナを作る際の苛性ソーダ抽出液中に含まれ、アルミナを作る時はそれに結晶種を入れ分解する。



このようにアルミン酸ソーダ溶液は分解しやすい液で、そのまゝでも数ヶ月の長期保存は難しい。普通苛性ソーダ 250 g/l、アルミナ 200 g/l 位のものが最も安定で、薬液としてもこの程度前後のものを使用する。このアルミン酸中の苛性ソーダの濃度は水ガラス中のその倍以上に当り、しばしば二液を混合する際直ちにゲル化することがあるが、その場合は水ガラス中に苛性ソーダを若干あらかじめ加えて置く必要がある。こうした濃いアルカリ性溶液状態で二液を適当な割合に混合しておくならば、やがて重合してゲル状に固まつてしまう。以下その性質を述べてゆこう。

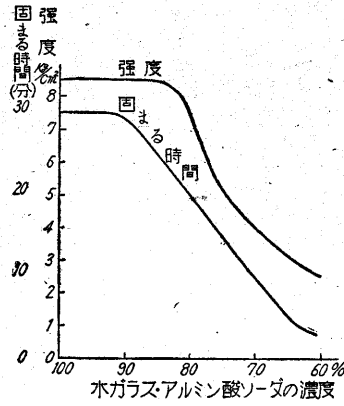
固まるまでの時間

まずこの時間が条件によつてどう変るかを調べてみると、条件として水ガラスとアルミン酸ソーダの混合割合、苛性ソーダの添加量、二液の濃度および温度などを考えなければならない。

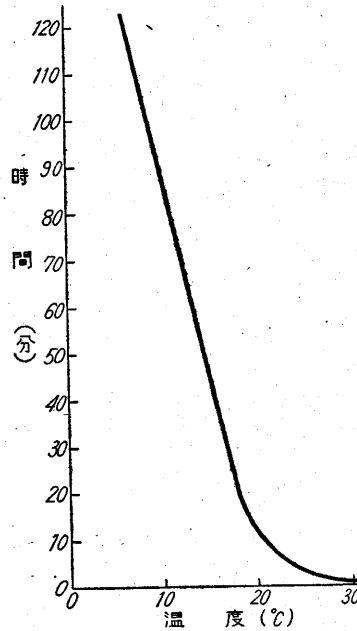


第2図 混合割合と固まる時間

るから当然の結果ではあるが、固まる範囲は割合に狭い。次に苛性ソーダの添加量であるが、何れの成分もアルカリ性の方が安定であることから、多いものほど時間がかかるかと想像していたがそうではなかつた。濃度は薄い



第3図 濃度と固まる時間および強度



第4図 温度と固まる時間

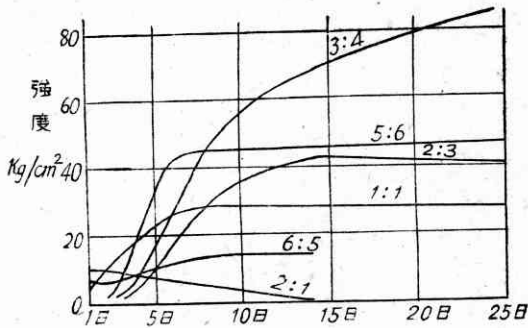
これはこの方法の短所である。なお目下の所適当な薬品の添加によつて時間を調節する方法は見当らない。しかし大体地下水の温度 10~16°C 位で冷却すれば実用できる。一方実施上何分位で固まればよいかという問題は場合場合で違ふが非常に難しく、漏水止めのような場合は概して早い方がよいように思う。それ故この点がそう重大な支障を来したことはなかつた。

強度

これも大体固まる時間の場合と同じような条件変化について調べる必要がある。それにまたその強度が水中と空気中ではどうか、また日数と共にどう変化するかも知らねばならない。これもまたグラフにして第3, 5~7図に示した。それで強度(圧縮強度)を調べるには、直径 1.5 cm、高さ 3.0 cm の小さな円柱形の型枠に、薬液対砂(相馬の標準砂)およそ一対三に混ぜて詰込んで供試

ものほど早く固まる。これはこの薬液のよい点の一つに数えてよいと思う。薬液が固まらない内に、稀釈されて流されてしまう危険性は少いからである。しかし固る時間に決定的影響を持つものは温度でつる。そして実際に使用した際にも、時間の調節は大体温度によつたのである。

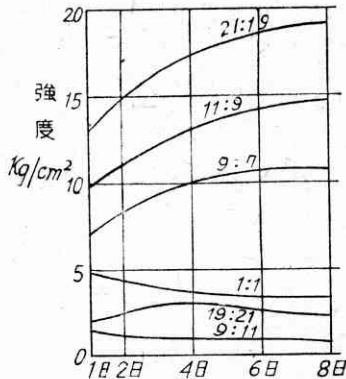
水ガラスとアルミン酸ソーダを混合すると発熱して液温が 5°~10°C 位上昇する。これはしかし二つの間の反応熱ではなく、二液の苛性ソーダ濃度にかかりの差があるので、それに伴う苛性ソーダの濃度変化に基づくものゝようである。したがつて夏季においては相当に冷却しておく必要がある、



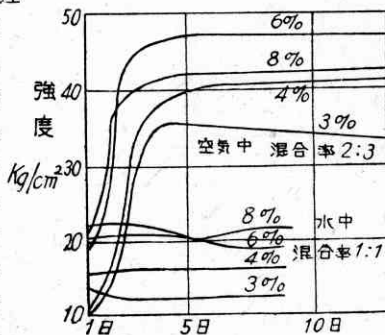
第 5 図 混合割合と強度 (空气中)

体を作つた。なおこの供試体の大小については、小さいものには若干の値のばらつきはあるが、数個の平均を求めれば大きいものとはほぼ一致する。

さて混合割合と強度の関係を見ると空气中と水中では大分様子が違う。空气中ではむしろ水ガラスの多いものが漸次強度が出、水中ではアルミン酸ソーダの多いものが強い。また前者は後者の4倍の強度にまで達する。しかし初日の強度は

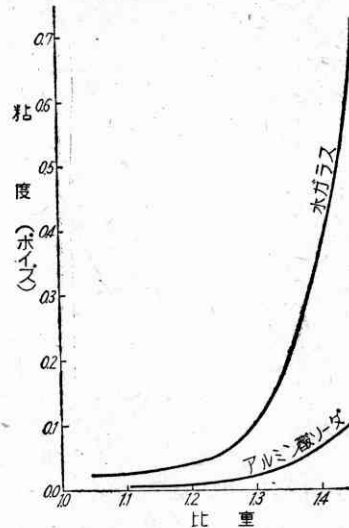


第 6 図 混合割合と強度 (水中)



第 7 図 苛性ソーダ添加量と強度

両者共平行的で大差ない。そしてこれらの関係は次に述べるゲルの性質、変化から大体理解することができる。苛性ソーダの添加は 6~8% 位のものが一番強いようである。また薬液の濃度は濃い程強いに違いないが 75% 比重 1.3 位から弱くなるのが目立つようである (第 3 図参照)。これも実際問題としては案外重要で、一つには経済的の面から、また一方に粘度を下げて注入圧力を小さくしたい点から (第 8 図参照)、薬液はむしろできるだけ稀い方が望ましいので、強度の点とにらみ合せどの程度までうすめて使ふか一つの問題である。温度による影響はほとんどない。

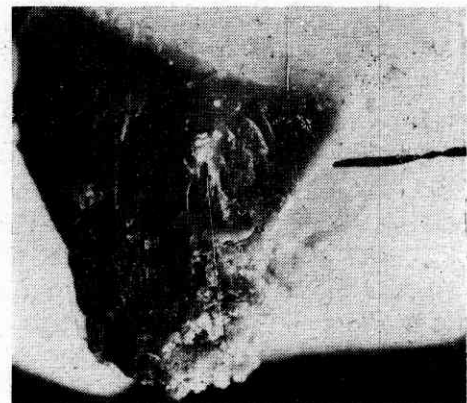


第 8 図 粘度と比重

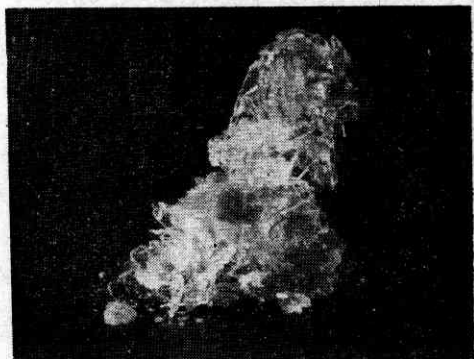
これは薬液使用上致命的の缺陷ともなりかねないので、薬液のみの大型供試體を作つて水中に放置し内部の變化を詳細に観察した。その結果数日で内部に無数の結晶が発達し、これがゲル寸断し、また龜裂を生ぜしめるのであることが解つた。その結晶は分析の結果  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (但し結晶水の 10 分子は確實でない)、すなわち珪酸ソーダの結晶であつた (第 9 圖参照)。そのことはゲルから水ガラスの一

ゲルの性質・変化

さて固まつたゲルがどういつたものであるかを知ることは非常に必要なことである。所で強度試験をしている内、直径 10 cm 以上の供試體を水中に数日おくと外部に比し内部が非常に弱くなり、龜裂を生ずることに気付いた。



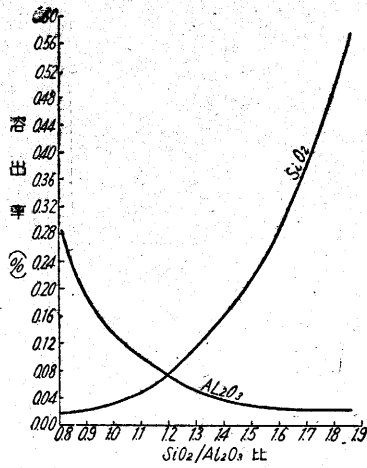
A: 結晶が発達しかけたところ



B: 珪酸ソーダの結晶

第 9 図

部が溶け出すと共に苛性ソーダもまた當然溶け出てきて、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  比が 1:1 以上になつてゐることを示している。それでゲルの水溶性々分を調べてみると、およそ水ガラス對アルミン酸ソーダの 1:1 附近に溶出分極小點があり、それより水ガラスの多い所では



第 10 図  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  比と溶出量

$\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  が増し  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は減る(第 10 圖参照)。アルミン酸ソーダの多い所では  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  が増し  $\text{SiO}_2$  は減る。そして極小點は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  に相当する辺りにある。従つてゲルの本体は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  で、余分の苛性ソーダおよび水ガラスまたはアルミン酸ソーダを包含して固まるが、水中ではそれが次第に溶けだしゲルの本体が残ることになる。かくして過剰のアルカリその他の溶け去つたゲルは硬くなる。

こうしたゲルの性質、変化から強度の相違、変化が理解できる。強度はゲル本体によるものと珪酸ナトリウムの結晶によるものとの二つに區別される。後者は固まつてから二、三日後になつて現れ、しかも水ガラスの多いものに多いはずである。そして空気中では相当な強度を示すが、本来水溶性のこの結晶は水中では全然強度に参与できないからその場合水ガラスの多いものほど弱いことになる。ゲルによるものは水中では安定で強度は増大するが、空気中では寧ろ乾燥して弱くなる。アルミン酸ソーダの多いのが水中で強く、空気中では漸次弱くなる事が理解される。また結晶がゲルの数倍の強度の出ることも当然である。

実用上の問題

さて以上のような性質を持つた薬液を実際に使用する際の問題であるが、まず薬液の混合割合の点である。これは大体薬液が注入されるのは地中であり、しかも水の多量存在する場所であるので、 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  が 2:1 位、水ガラスとアルミン酸ソーダの比率が 1:1 から少しアルミン酸ソーダの多い目位がよい。それ程厳密でなくてもその附近であれば大勢に影響はない。この際問題になつた珪酸ソーダの結晶による亀裂は実際には障害とな

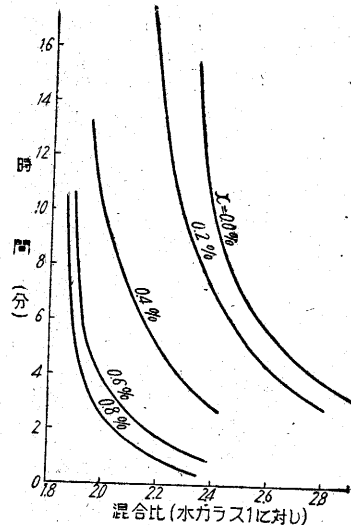
つて現れてきていない。それは結晶の発達がよしあつても、しつかりと周囲が地中に取囲まれているのであるから亀裂の余地がないし、また実際に内部に水も浸透しないからほとんど変化していない。アルカリの溶出も極く一部であり、流れの早い所であつてもそのために固まつた薬液が溶け去るようなことは絶対にない。ただし酸性の水に対しては危険はあるが、2, 3% の硫酸程度ではあまり問題にならない。

強度に関しては余り多くは期待できない。10 kg/cm<sup>2</sup> 位に押えればよいと思う。実際上はたゞ水が止まる事が必要であつて強度が問題になる場合はほとんどない。

時間の調節はすでに述べた如く温度による。経費の點は水ガラス、アルミン酸ソーダ共に屯 10,000 円位で、1 m<sup>3</sup> を固めるには空隙率が 30% として 4,200 円位になる。セメントよりかなり割高になるのは止得ない。

今後の問題

今後の問題は主として施行技術にあるように思う。しかし薬液の面から考えるならば、理想的な薬液はないのであるからいろいろな薬液が研究される必要があると思



第 11 図 水ガラスと 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + x\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液の混合割合と固まる時間

う。例えば最も古くから知られている水ガラスと塩化カルシウムの薬液も今なお盛んに使われており、水ガラスと酸を用いる方法も、ち密な地質で強度が問題にならないような所では粘性が少なく経済的にも安く済むからかえつてこの方が適當であろうと思われる。なおこの系統の薬液に関して私の所で水ガラスと硫酸および珪酸水溶液を用いて濃度と固まる時間の調べた結果を第 11 図に示した。大体の性質は水ガラスアルミン酸ソーダの場合と同じである。強度は水中で 100 g/cm<sup>2</sup> 程度で問題にならない。何れにしても種々な薬液がそれぞれの場合に応じて撰択して使われるのでなければならない。

(1952. 7. 25)