

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5165201号
(P5165201)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.	F I
C09K 17/02 (2006.01)	C O 9 K 17/02 P
C09K 17/10 (2006.01)	C O 9 K 17/10 P
E02D 3/12 (2006.01)	E O 2 D 3/12 I O I
C09K 103/00 (2006.01)	C O 9 K 103:00

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-36352 (P2006-36352)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成18年2月14日 (2006.2.14)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-217453 (P2007-217453A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年8月30日 (2007.8.30)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成20年12月2日 (2008.12.2)	(72) 発明者	入内島 克明
前置審査			新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
			気化学工業株式会社 青海工場内
		(72) 発明者	平野 勇
			新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
			気化学工業株式会社 青海工場内
		(72) 発明者	有水 栄一
			新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
			気化学工業株式会社 青海工場内
		審査官	天野 宏樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 注入材、その製造方法、及びそれを用いた注入工法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

SiO₂成分が85%以上で一次粒子の最大粒子径が1.0 μm以下の粒子が90%以上の微粒子シリカと水のみからなり、pHが3以上、9未満で、濃度が5～60%で、粘度が20～50mPa・Sのシリカスラリーである注入材。

【請求項2】

濃度が30～60%である請求項1に記載の注入材。

【請求項3】

超音波装置、高速攪拌機、及び湿式粉碎機からなる群より選ばれた一種又は二種以上を用いる請求項1または2に記載の注入材の製造方法。

【請求項4】

請求項1または2に記載の注入材を使用してなる注入工法。

【請求項5】

請求項1または2に記載の注入材と、セメント系注入材を併用してなる注入工法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、注入材、その製造方法、及びそれを用いた注入工法、詳しくは、土木、建築分野で基礎地盤の遮水性、固密性、及び変形性等を改良するために使用する注入材、その製造方法、並びに、それを用いた注入工法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ダムや発電所等、大型構造物の基礎、トンネル、地下備蓄基地、及び放射性廃棄物処理施設等の地下構造物や都市部の大深度地下開発においては、地盤の遮水性、水密性、及び変形性を向上させ、地盤を安定化させるために注入工事が行われている。

【0003】

このような社会的に重要度の高い構造物では、地盤の安定性を長期にわたり持続させるため、使用される注入材は、安定性の高い無機粉末又は固化反応する無機粉末を水に分散させた懸濁液型注入材が多く使用されている（非特許文献1参照）。

しかしながら、この懸濁液型注入材を用いる場合、浸透性能が阻害される場合があるなどの施工上の問題が多く、しばしば浸透性不良による地盤の安定性の維持が不十分になる場合があった。

【0004】

その原因としては地盤を構成する地質の影響が大きい。その代表的な地盤としては、未固結や低固結の砂質地盤、あるいは、岩盤に生じている亀裂がミクロンオーダーの開口幅で発達している岩質地盤の場合が多い。

これら地盤では、注入材を細部まで充填するのに高い浸透性能が要求されるため、懸濁液型注入材のように材料の粒子が水に溶けず分散しているものは、その構成粒子の粒子径の大きさと、注入材溶液の粘度により施工結果が左右される。

【0005】

粒子径に関しては、一般に、注入材の最大粒子径が、岩質の場合は亀裂幅の1/3、砂質の場合は地層を構成する砂の粒子径の1/10以下で浸透するといわれている。

【0006】

また、注入材の粘度に関しては、粘度が高くなれば高くなるほど、抵抗が強くなるため浸透性が悪くなるが、一方で、施工時間の短縮、透水性の低下等の改良効果を得る面では、なるべく強度を高める方が好ましく、この分野では、常に粒子径が小さく、高濃度のスラリーでも低粘性な材料が望まれている。

【0007】

現在、懸濁液型注入材として良く使用されている注入材としては、セメントの粒子径を小さくした微粉セメントに、ポゾラン活性を持つ微粉末、例えば、フライアッシュや高炉スラグを混合した超微粒子セメントなどが開発、使用されている（特許文献1、特許文献2参照）。

しかしながら、超微粒子セメントは、従来の懸濁液型注入材に比べ性能は向上したが、超微粒子セメント自体の製造の限界もあり、最大粒子径で約10 μm 、平均粒子径で数ミクロン程度の粒子径に留まっており、実際の工事では、超微粒子セメントでも浸透できない空隙がある場合には、充填による緻密化の改良が不十分となる場合があるのが現状である。したがって、このような工事ではさらに高性能の地盤注入材や地盤注入工法の開発が要望されている。

【0008】

このような背景において現在では、超微粒子セメントに、粒子径の小さい微粒子を併用し、性能を向上させる注入材が検討されている。

例えば、平均粒子径約1 μm のカオリンと超微粒子セメントとを併用する方法（特許文献3）や、シリカフュームと微粒子セメントとを混合し注入材として使用する方法（特許文献4）も提案されている。

しかしながら、カオリンを併用する場合、カオリンの粒子径は最大で5 μm 、平均粒子径で約1 μm と高い浸透性を得るには充分では無く、また、スラリーの粘性についても高濃度では粘性が高くなるため低濃度で使用するものであり、また、セメントとの反応による耐久性についても不明瞭となっている。一方、シリカフュームを併用する場合、シリカフュームを主体とする微粒子シリカを使用しているため、一次粒子は0.5 μm 程度と粒子径は小さいが、水又はセメント液と単純に混合しただけでは、通常数 μm 程度に凝集して

10

20

30

40

50

いる二次粒子が分散せず大きな粒子が残るという課題がある。

【0009】

また、シリカ微粉末は、セメントと混合して使用した場合、特に濃度が高い程、瞬時に増粘し分散性が低下するため、浸透性能を発揮できないなどの課題がある。

このように微粒子の粉体を使用する場合、微粒子であるが故に発生する問題があり、その課題を如何に解決し最大限の注入効果を得られるかが求められている。

【0010】

【非特許文献1】土木学会第58回年次学術講演会講演予稿集、平成15年9月、第341～342頁

【特許文献1】特開2003-336066号公報

10

【特許文献2】特許第3423913号公報

【特許文献3】特許第3473810号公報

【特許文献4】特許第3219276号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、微細な空隙により構成された地盤において、従来の懸濁液型注入材以上の微細な空隙への浸透が可能であり、さらに、同等以上の安定性の注入材が得られ、さらに、長期にわたり安定性が持続可能な注入材を提供することであり、さらにその性能を充分に得るための注入工法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、 SiO_2 成分が85%以上で一次粒子の最大粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子が90%以上の微粒子シリカと水のみからなり、pHが3以上、9未満で、濃度が5～60%で、粘度が $20\sim 50\text{mPa}\cdot\text{S}$ のシリカスラリーである注入材であり、濃度が30～60%である該注入材であり、超音波装置、高速攪拌機、及び湿式粉碎機からなる群より選ばれた一種又は二種以上を用いる注入材の製造方法であり、該注入材を使用してなる注入工法であり、該注入材と、セメント系注入材を併用してなる注入工法である。

【発明の効果】

【0013】

30

本発明の注入材と注入工法を用いることにより、従来の懸濁液型注入材では浸透性の改良が不可能であった、例えば、数 μm 以下の地盤の微細な空隙にも浸透でき、さらに、浸透後はセメントから溶出する石灰成分と反応し固化することにより、遮水性を向上させ、また、その効果を長期間持続させることができ、長期耐久性に優れた効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明における部や%は特に規定しない限り質量基準で示す。

【0015】

本発明で使用する微粒子シリカは、金属シリコン、フェロシリコン、又はジルコニアを製造する過程で電気炉から発生するフューム（シリカフューム）を捕集する方法、例えば、金属シリコン粉末を分散させたスラリーを高温場に噴射し燃焼、酸化させる方法、並びに、例えば、四塩化ケイ素等のハロゲン化合物のように、ガス化したケイ素化合物を火炎中に送り製造する方法等の、いわゆる、乾式法で製造されるもの、又は、例えば、ケイ酸塩水溶液からのゾルゲル法により沈降生成させ製造する湿式法のいずれの製法で製造されたシリカ粉末を使用することができ、特に限定されるものではない。その中でも特に乾式法で製造された微粒子シリカが、凝集（ストラクチャー）が少なく好ましい。

40

微粒子シリカの SiO_2 成分は、85%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

さらに、使用する微粒子シリカの粒子径は、一次粒子の最大粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。一次粒子の最大粒子径が $1.0\mu\text{m}$ を超えるとスラリーの粘性を下げると、分散しないで沈降する場合がある。

50

【0016】

本発明では、微粒子シリカを水に分散し、シリカスラリーを調製する。

【0017】

本発明におけるシリカスラリーの濃度は、5～60%が好ましい。通常、シリカスラリーは、実際に使用する上で、濃度が希薄になるとセメントとの反応性が低下したりすることから、また、経済上から、濃度は30～60%がより好ましい。シリカスラリーの濃度が、5%未満では、沈降分離し、シリカスラリーの安定性を損なう場合があり、60%を超えるとシリカスラリー中での粉体の密度が高くなり均一に分散することが難しく、高粘度となる場合がある。

なお、本発明では、地盤条件に応じ、ミキサ内で通常の濃度30～60%程度のシリカスラリーを水により希釈することが可能であり、そのときの水／シリカスラリー比は1～6程度である。

10

【0018】

シリカスラリーの粘度は、100mPa・S以下が好ましく、20～50mPa・Sがより好ましい。100mPa・Sを超えるとポンプ圧送時に圧力がかかり、施工性が悪くなったり、地盤への浸透性が低下する場合がある。

【0019】

本発明では、シリカスラリー中の、1.0μm以下の微粒子シリカが90%以上であることが好ましい。90%未満では、即ち、1.0μmを超える大きい粒子の割合が10%を超えると、浸透性を阻害するため、十分な浸透性が得られない場合がある。

20

微粒子シリカの粒子径が1.0μmを超えるとシリカスラリー中で沈降し、分散安定性が低下する場合がある。

【0020】

本発明では、水で、微粒子シリカを分散し、シリカスラリーを調製するが、水の数%程度までをアルコール類等の水酸基を有する有機化合物で置き換えることも可能である。

【0021】

本発明の微粒子スラリーは、水のみでの分散も可能だが、濃度が高い場合にはスラリーの安定性を保つために、pHを3以上、9未満にすることが好ましい。pHが3未満では酸性が強く使用する機器等を腐食する恐れがあり、pH9以上では粒子が凝集しスラリーの粘度が大きくなったりゲル化する場合がある。

30

pHを3以上、9未満にするためには、添加剤を使用することが好ましい。

【0022】

添加剤としては、硫酸、塩酸、硝酸、及びリン酸等の無機酸、並びに、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、及びグルコン酸等の有機酸又はその塩等が挙げられ、その中でも有機酸又はその塩が好ましい。

添加剤の使用量は、微粒子シリカ100部に対し、5部以下が好ましく、2部以下がより好ましい。5部を超えると分散性を阻害する場合があり、経済的にも好ましくない。

【0023】

本発明で使用する微粒子シリカの分散処理方法は、超音波装置、高速攪拌機、及び湿式粉碎機のいずれを使用する方法でも良く、シリカの凝集状態により、単独又は併用して選択するものであり特に制限されるものではない。これらのうち、粉碎ボールが直接粒子に接触し、凝集を解砕するために分散性能が高い面から、湿式粉碎機を使用する方法が好ましい。

40

【0024】

超音波装置としては特に限定されるものではないが、一般的に、ホモジナイザーと言われる高出力の超音波機が粉碎効率が良く、好ましい。

【0025】

高速攪拌機としては、単純に攪拌子が高速で回転するだけでなく、いわゆる、乱流状態となり粒子に剪断力が働くような構造が好ましい。例えば、太平洋機工社製商品名「シャープフローミル」や、特殊機化工業社製商品名「ホモミクサー」、「ホモミックライン

50

ミル」、及び「ホモディスパー」などがそれに類する。

【0026】

また、湿式粉碎機では処理能力が高い装置として、媒体攪拌式ミルや高圧水を使用した粉碎機等が好ましく、粉碎能力の面から媒体攪拌式ミルがより好ましい。さらに媒体攪拌式ミルのなかでも粉碎性能に優れている流通管型ミルが好ましい。

【0027】

高圧水を使用した粉碎機とは、例えば、シリカフェームと水とを混合したスラリーに、50～300MPaの高圧を加え、このスラリーを二つの流路に分岐させ、再度合流する部分で対向衝突させて粉碎するものである。このような粉碎機としてはスギノマシン社製商品名「アルティーマイザー」、ナノマイザー社製商品名「ナノマイザー」、及びマイクロフルイディスク社製商品名「マイクロフルイタイザー」などがあげられる。

10

【0028】

本発明の注入材を使用した注入工法としては、通常施工されている注入工法が使用可能であり、特に限定されるものではない。

【0029】

本発明の注入材は、セメントより溶出する成分とポゾラン反応して硬化するため、施工目的により注入材を固結させる必要がある場合には、セメント系注入材と併用することが好ましい。

【0030】

併用するセメント系注入材としては、普通セメント、早強セメント、及び高炉セメントなどのセメントや、注入用に開発されたスラグとセメントとを混合した微粒子セメントや、超微粒子セメントや普通セメントを分級した分級セメントなどの特殊セメントを使用する注入材や、例えば、アルミン酸ソーダや水ガラス、又はカルシウムアルミネートなどのセメント鉱物等、一般的にセメント系注入材に分類されるセメントの硬化促進を与える混和剤を使用する注入材や、粘土鉱物を使用する注入材も使用可能であるが、本発明では、本発明の注入材と、粒子径の小さい特殊セメントと併用することが好ましい。

20

【0031】

本発明の注入材をセメント系注入材と併用する場合の注入工法は、セメント系注入材と混合して使用することも可能であるが、セメント系注入材と混合して使用せず、別々に調製した注入材を各々圧送し、地盤中で混合する、又は、注入直前で合流させ注入することが好ましい。

30

さらに、あらかじめ、セメント系注入材を地盤中に注入し、浸透できず改良が不十分な個所に本発明の注入材を再注入する方法や、あらかじめ、スラリーを注入し、微細な空隙を充填後、セメント系注入材を注入する方法も可能である。

【実施例】

【0032】

以下、実施例、比較例をあげて更に詳細に内容を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

実験例1

40

微粒子シリカと水を配合して、特殊機化工業社製高速攪拌機商品名「T.Kホモディスパー f-モデル」を使用し、回転数5,000rpmで10分間、分散処理し、1.0μm以下の微粒子シリカが95%で、表1に示す濃度や粘度のシリカスラリーを調製し、その浸透性とブリーディング率を評価した。結果を表1に併記する。

【0034】

<使用材料>

微粒子シリカ：電気化学工業製、球状シリカ、SiO₂成分98%以上、一次最大粒子径0.7μm、一次粒子平均粒子径0.5μm

水：水道水

【0035】

50

<測定方法>

粘度 : B型回転粘度計を用いて測定

浸透性 : 豊浦標準砂を充填した径5cm、長さ50cmの円筒の上部より注入材1,000ccを流し込み、その浸透距離を測定

ブリーディング率: $\phi 50\text{cm} \times 30\text{cm}$ のビニルチューブに試料を充填し、充填長さに対する、1日静置後にスラリーと分離している水の高さの比率を測定

【0036】

【表1】

実験 No.	濃 度 (%)	粘 度 (mPa・S)	浸透性 (cm)	ブリーデ ィング率 (%)	備 考
1- 1	3	35	>50	5	比較例
1- 2	5	35	>50	0	実施例
1- 3	10	35	>50	0	実施例
1- 4	30	35	>50	0	実施例
1- 5	50	35	>50	0	実施例
1- 6	60	35	>50	0	実施例
1- 7	70	35	40	0	比較例
1- 8	50	200	35	0	比較例
1- 9	50	100	50	0	参考例
1-10	50	50	>50	0	実施例
1-11	50	30	>50	0	実施例
1-12	50	20	>50	0	実施例

【0037】

実験例2

微粒子シリカと水を配合して、濃度50%、粘度50mPa・Sで、表2に示す1.0 μm 以下の微粒子シリカを含有するシリカスラリーを調製して、浸透性を評価したこと以外は実験例1と同様に行った。結果を表2に併記する。

【0038】

<測定方法>

1.0 μm 以下の微粒子シリカ: 粒度分布、レーザー回折/散乱式粒度分布測定機、HORIBA

10

20

30

40

50

社製商品名「LA-910W」を用い測定

【0039】

【表2】

実験 No.	1.0 μ m以下の 微粒子シリカ (%)	浸透性 (cm)	備 考
2- 1	80	35	比較例
2- 2	90	>50	実施例
2- 3	95	>50	実施例

10

20

【0040】

実験例3

粘度50mPa・Sで、表3に示す濃度と1.0 μ m以下の微粒子シリカを含有するシリカスラリーを調製したこと以外は実験例2と同様に行った。結果を表3に併記する。

【0041】

【表3】

実験 No.	濃 度 (%)	1.0 μ m以下の 微粒子シリカ (%)	浸透性 (cm)	備 考
3- 1	30	95	>50	実施例
3- 2	50	95	>50	実施例
3- 3	60	95	>50	実施例
3- 4	50	80	35	参考例

30

40

【0042】

実験例4

濃度50%で、表4に示す粘度と1.0 μ m以下の微粒子シリカを含有するシリカスラリーを調製したこと以外は実験例2と同様に行った。結果を表4に併記する。

50

【0043】

【表4】

実験 No.	粘 度 (mPa・S)	1.0 μ m以下の 微粒子シリカ (%)	浸透性 (cm)	備 考
4- 1	100	95	50	<u>参考例</u>
4- 2	50	95	>50	実施例
4- 3	35	95	>50	実施例
4- 4	20	95	>50	実施例
4- 5	35	80	38	<u>参考例</u>

10

20

【0044】

実験例5

表5に示す濃度、粘度、及び1.0 μ m以下の微粒子シリカを含有するシリカスラリーを調製したこと以外は実験例2と同様に行った。結果を表5に併記する。

【0045】

【表 5】

実験 No.	濃 度 (%)	粘 度 (mPa・S)	1.0 μ m以下の 微粒子シリカ (%)	浸透性 (cm)	備 考
5- 1	30	35	95	>50	実施例
5- 2	40	35	95	>50	実施例
5- 3	50	35	95	>50	実施例
5- 4	60	35	95	>50	実施例
5- 5	70	35	95	40	比較例
5- 6	50	20	95	>50	実施例
5- 7	50	30	95	>50	実施例
5- 8	50	50	95	>50	実施例
5- 9	50	100	95	50	参考例
5-10	50	200	95	35	比較例
5-11	50	35	95	>50	実施例
5-12	50	35	90	>50	実施例
5-13	50	35	80	15	比較例

【0046】

実験例 6

表 6 に示す濃度、粘度、及び1.0 μ m以下の微粒子シリカを含有するシリカスラリーの pH を添加剤を使用して変化して、シリカスラリーを調製したこと以外は実験例 2 と同様に行った。結果を表 6 に併記する。

【0047】

<使用材料>

添加剤 : 1 級硫酸、純度97%以上、キシダ化学社製

添加剤 : 1 級試薬、水酸化ナトリウム、純度95%以上、関東化学社製

【0048】

<測定方法>

pH : HORIBA 社製 pH メーター D-51 を用い測定

【0049】

【表 6】

実験 No.	濃 度 (%)	粘 度 (mPa・S)	1.0 μ m以下の 微粒子シリカ (%)	p H	浸透性 (cm)	備 考
6- 1	50	35	95	3	>50	実施例
6- 2	50	35	95	5	>50	実施例
6- 3	50	35	95	6	>50	実施例
6- 4	50	35	95	8	>50	実施例
6- 5	50	459	95	9	5	比較例
6- 6	50	1340	95	10	0	比較例

10

【 0 0 5 0 】

20

実験例 7

表 7 に示す装置を使用して分散処理をしたこと以外は実験例 2 と同様に行った。結果を表 7 に併記する。

【 0 0 5 1 】

<測定方法>

超音波装置：日本精機社製商品名「ウルトラソニックUS-300」

湿式粉碎機：ターボ工業社製商品名「OBミル」

【 0 0 5 2 】

【表 7】

30

実験 No.	濃 度 (%)	粘 度 (mPa・S)	1.0 μ m以下の 微粒子シリカ (%)	分散処理 方法	浸透性 (cm)	備 考
7- 1	50	35	95	超音波装置	>50	実施例
7- 2	50	35	90	高速攪拌機	>50	実施例
7- 3	50	35	98	湿式粉碎機	>50	実施例

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 3 】

ダムや発電所等、大型構造の基礎、トンネル、地下備蓄基地、及び放射性廃棄物処理施設等の地下構造物や都市部の大深度地下開発等、地盤の遮水性、水密性、及び変形性を向上させる注入工事に適用可能である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-117143 (JP, A)
特開平04-219353 (JP, A)
特開平04-221116 (JP, A)
特開平08-041455 (JP, A)
特開平08-199165 (JP, A)
特開平07-257950 (JP, A)
特開昭60-221355 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K17