

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4981457号
(P4981457)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 28/02 (2006.01)

C O 4 B 28/02

C O 4 B 18/14 (2006.01)

C O 4 B 18/14

A

C O 4 B 22/08 (2006.01)

C O 4 B 22/08

Z

C O 4 B 22/14 (2006.01)

C O 4 B 22/14

A

C O 4 B 24/26 (2006.01)

C O 4 B 24/26

E

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-1203 (P2007-1203)
 (22) 出願日 平成19年1月9日(2007.1.9)
 (65) 公開番号 特開2008-169055 (P2008-169055A)
 (43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)
 審査請求日 平成21年12月1日(2009.12.1)

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 山本 賢司
 新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化
 学工業株式会社青海工場内
 (72) 発明者 入内島 克明
 新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化
 学工業株式会社青海工場内
 (72) 発明者 盛岡 実
 新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化
 学工業株式会社青海工場内

審査官 末松 佳記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメント組成物、それを用いた注入材、及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セメント、ブレン比表面積 $3000 \sim 8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ でガラス化率が30%以下の高炉徐冷スラグ、不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるアルカリ増粘型ポリマーエマルジョン、及びアルミン酸塩及び/又は硫酸塩である硬化促進剤を含有してなり、セメントと高炉徐冷スラグの質量比が10:90~80:20であり、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンがセメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して固形分換算で0.1~2部であり、硬化促進剤がセメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して1~30部である、水中不分離性に優れるセメント組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のセメント組成物を用いてなる注入材。

【請求項3】

セメント、ブレン比表面積 $3000 \sim 8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ でガラス化率が30%以下の高炉徐冷スラグ、及び水を含有してなる混合物をA液とし、不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるアルカリ増粘型ポリマーエマルジョンと水とを含有してなる混合物をB液とし、アルミン酸塩及び/又は硫酸塩である硬化促進剤と水とを含有してなる混合物をC液とし、使用直前に、A液、C液、及びB液を混合してなり、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンがセメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して固形分換算で0.1~2部であり、硬化促進剤がセメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して1~30部である、水中不分離性に優れるセメント組成物の使用方法。

10

20

【請求項 4】

セメント、ブレン比表面積 $3000 \sim 8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ でガラス化率が 30% 以下の高炉徐冷スラグ、及び水を含有してなる混合物を A 液とし、不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるアルカリ増粘型ポリマーエマルジョン、アルミン酸塩及び / 又は硫酸塩である硬化促進剤、及び水を含有してなる混合物を D 液とし、使用直前に、A 液と D 液を混合してなる、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンがセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して固形分換算で 0.1 ~ 2 部であり、硬化促進剤がセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して 1 ~ 30 部である、水中不分離性に優れるセメント組成物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、土木・建築分野で使用するセメント組成物、特に、高炉徐冷スラグの有効利用方法に関するものである。地山の空洞や空隙部分の裏込め材、シールドセグメントの充填材、また、二重管単相又は複相の注入工法での瞬結性注入材、さらに、二重管ダブルパッカー工法でのシール材や一次注入材等、セメントミルク、セメントモルタル、又はコンクリートの粘度を急激に上昇させる必要がある用途に使用するセメント組成物、及びその使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

トンネルの覆工において、施工時や施工後に、覆工コンクリート背面に空洞が発生する場合がある。

この空洞をそのまま放置すると、(1) 空洞部への地山の崩落に伴い、地表面が沈下する、(2) 地山崩落が激しい場合には、覆工コンクリートの变形や破壊、特に、トンネルの崩落が発生する、(3) 空洞への地下水の流入により、覆工コンクリートが劣化する、(4) それに伴う劣化コンクリート片の走行車線への落下や、クラック部からの漏水により、冬期に走行車線が凍結する、などの課題があった。

【0003】

近年施工件数が増加しているトンネル補修工事では、覆工コンクリート背面の空洞に注入材を充填する裏込め注入工法がある。この裏込め注入工法は、空洞部へ注入材を充填し、トンネルの安定化を図るもので、ここで使用される注入材を裏込め材という。

30

従来、この裏込め材として、通常、セメントとベントナイトを主材とするセメント - ベントナイト系が用いられてきたが、流動性が大きすぎ、裏込め材が遠方まで不必要に逸流したり、湧水があると裏込め材が流出したり、希釈されて物性が低下したりするなどの課題があった。

【0004】

そこで、セメントとベントナイトの主材に、高吸水性樹脂を添加して、その粘度を大きくする方法や、水ガラスを添加して硬化促進する方法が提案された(特許文献 1、特許文献 2 参照)。

【0005】

40

しかしながら、いずれの方法も粘度が上昇するまでに時間がかかるうえ、高吸水性樹脂を添加する方法は、高吸水性樹脂自体が高価であり、また、初めから注入材に投入して練混ぜると、主材の粘度が高くなるため、圧送距離を短くせざるを得ず、注入箇所が限定されるという課題があった。

【0006】

一方、セメントとベントナイトの主材に、水ガラスを添加する方法は、水ガラスの pH が 13 以上と強アルカリであるため、作業が相当制限される、硬化体からの溶出水が環境に負荷を与える、及び硬化体の長期強度が低下する、などの課題があった。

【0007】

また、最近では裏込め材の持つ課題を解決する方法として、セメント - ベントナイトや

50

セメント・石炭灰（フライアッシュ）の主材に、可塑化材としてポリマーを添加することにより瞬時に可塑化して、水中不分離性や安全性を改善したものが提案されている（特許文献１、特許文献３、及び特許文献４参照）。また、セメント、スラグ、及びアルカリ増粘型ポリマーエマルジョンを含有してなるセメント組成物が提案されているが（特許文献５参照）、非晶質の高炉スラグ（高炉水砕スラグ）が使用されている。

【０００８】

一方、産業副産物のひとつとして、高炉徐冷スラグがある。高炉水砕スラグは高炉で銑鉄をつくる際、熔融状態にあるスラグを急冷してガラス化したものであり、潜在水硬性を有しており、高炉セメントの原料や、高炉スラグ細骨材・粗骨材、高強度及び／または高流動コンクリートの混和材など、用途が豊富にある。一方、高炉徐冷スラグは別名結晶化スラグ又はバラスとも呼ばれ、水硬性を示さない。そのため、今日まで路盤材、セメント原料、あるいは、コンクリート用骨材としての利用等しかされておらず、有効利用の方法が求められていた。

【０００９】

【特許文献１】特開平１０－２３７４４６号公報

【特許文献２】特開平１１－０６１１２３号公報

【特許文献３】特開平１０－２３８２８９号公報

【特許文献４】特開２０００－２８０２３１号公報

【特許文献５】特開２００３－５５０２４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明は、ベントナイトや高吸水性樹脂を使用した注入材よりポンプ圧送性に優れ、可塑化材添加後は速やかに増粘し、例えば、裏込め材等の空隙充填材が遠方まで不必要に逸流したり、湧水があっても空隙充填材が流出したり、希釈されて物性が低下したりすることなく、さらに、水ガラスのように溶出水が強アルカリとなるものでもなく、産業副産物で用途が少ない高炉徐冷スラグを有効利用できるセメント組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

即ち、本発明は、（１）セメント、ブレン比表面積 $3000 \sim 8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ でガラス化率が 30% 以下の高炉徐冷スラグ、不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるアルカリ増粘型ポリマーエマルジョン、及びアルミン酸塩及び／又は硫酸塩である硬化促進剤を含有してなり、セメントと高炉徐冷スラグの質量比が $10:90 \sim 80:20$ であり、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンがセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して固形分換算で $0.1 \sim 2$ 部であり、硬化促進剤がセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して $1 \sim 30$ 部である、水中不分離性に優れるセメント組成物、（２）該セメント組成物を用いてなる注入材、（３）セメント、高炉徐冷スラグ、及び水を含有してなる混合物をＡ液とし、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンと水とを含有してなる混合物をＢ液とし、硬化促進剤と水とを含有してなる混合物をＣ液とし、使用直前に、Ａ液、Ｃ液、及びＢ液を混合してなる、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンがセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して固形分換算で $0.1 \sim 2$ 部であり、硬化促進剤がセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して $1 \sim 30$ 部である、セメント組成物の使用方法、（４）セメント、ブレン比表面積 $3000 \sim 8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ でガラス化率が 30% 以下の高炉徐冷スラグ、及び水を含有してなる混合物をＡ液とし、不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるアルカリ増粘型ポリマーエマルジョン、アルミン酸塩及び／又は硫酸塩である硬化促進剤、及び水を含有してなる混合物をＤ液とし、使用直前に、Ａ液とＤ液を混合してなる、アルカリ増粘型ポリマーエマルジョンがセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して固形分換算で $0.1 \sim 2$ 部であり、硬化促進剤がセメントと高炉徐冷スラグの合計 100 部に対して $1 \sim 30$ 部である、水中不分離性に優れるセメント組成物の使用方法、である。

【発明の効果】

【0012】

本発明のセメント組成物は、粘性及びその経時変化が小さいため、ポンプ圧送性に優れ、可塑化材添加後は粘度が急激に増加して不要な逸流が少なくなる。さらに、水中不分離性があり、強度発現性に優れる。また、pH値が水ガラスを用いた場合に比べて低く、産業副産物で用途が少ない高炉徐冷スラグを有効利用できるという特徴を持つ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明でいう部は特に規定のない限り質量基準である。

10

【0014】

本発明で使用するセメントは、特に限定されるものではなく、通常のセメントが使用可能であり、具体的には、普通、早強、超早強、中庸熱、及び低熱等の各種ポルトランドセメント、これらポルトランドセメントに、フライアッシュ、又はシリカを混合した各種混合セメント、また、石灰石微粉末等を混合したフィラーセメント、廃棄物利用型セメント、いわゆるエコセメント等が挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上が使用可能である。

【0015】

本発明で使用する高炉徐冷スラグは、高炉で銑鉄をつくる際、熔融状態にあるスラグを徐冷して結晶化したものである。高炉水砕スラグとはほぼ同様の化学組成を有しており、主な成分として、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 等を含む。

20

高炉徐冷スラグの粒度は、ブレン比表面積で $3000 \sim 8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。 $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下では流動性が高くなりすぎて、可塑化材添加後の粘度の増加が少なく水中不分離性が低くなり、 $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ を超えるとA液の粘度、及びその経時変化が大きくなってポンプ圧送性が悪くなる場合がある。

また、高炉徐冷スラグのガラス化率は、特に限定されるものではないが、通常、30%以下であり、10%以下が好ましい。ガラス化率が30%を超えるとA液の粘度、及びその経時変化が大きくなってポンプ圧送性が悪くなる場合がある。本発明でいうガラス化率(X)は、 $X(\%) = (1 - S/S_0) \times 100$ として求められる。ここで、Sは粉末X線回折法により求められる徐冷スラグ中の主要な結晶性化合物であるメリライト(ゲーレンイト $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ とアケルマナイト $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の固溶体)のメインピークの面積であり、 S_0 は徐冷スラグを1000℃で3時間加熱し、その後、5℃/分の冷却速度で冷却したもののメリライトのメインピークの面積を表す。

30

【0016】

セメントと高炉徐冷スラグの質量比は10:90~80:20が好ましく、20:80~50:50がより好ましい。10:90よりセメントが少なくなると、強度発現性が小さくなる場合があり、80:20よりセメントが多くなると、A液の粘度、及びその経時変化が大きくなってポンプ圧送性が悪くなる場合がある。

【0017】

本発明で使用するアルカリ増粘型ポリマーエマルジョン(以下、本エマルジョンという)は、可塑化材であり、アルカリにより増粘するポリマーエマルジョンをいう。

40

本エマルジョンとしては、例えば、不飽和カルボン酸類、エチレン性不飽和化合物、及び不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合体等種々挙げられるが、より優れた増粘効果を示す面で、不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるポリマーエマルジョンが好ましい。不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、又は塊状重合等により共重合する方法等が挙げられる。

【0018】

不飽和カルボン酸類としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、アコニット酸、及びクロトン酸等の不飽和カルボン酸、無水マ

50

レイン酸や無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物、並びに、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、及びマレイン酸モノエチル等の不飽和カルボン酸エステルが挙げられ、これらの中では、より増粘性に優れる面で不飽和カルボン酸が好ましく、アクリル酸及びノ又はメタクリル酸がより好ましい。

【0019】

エチレン性不飽和化合物としては、特に限定されるものではないが、より増粘性に優れる面でアクリル酸エステルモノマー及びノ又はメタクリル酸エステルモノマーが好ましい。

アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及びグリシジルアクリレート等が挙げられ、メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、及びグリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0020】

不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合により得られるポリマーエマルジョンを使用する場合の不飽和カルボン酸類とエチレン性不飽和化合物の共重合比は、より増粘性に優れる面で、不飽和カルボン酸類：エチレン性不飽和化合物が20：1～1：20が好ましく、5：1～1：5がより好ましい。この範囲外では良好なアルカリ増粘性が得られない場合がある。

【0021】

本エマルジョンの使用量は、セメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して、固形分換算で0.1～2部が好ましく、0.2～1部がより好ましい。0.1部未満では増粘効果が少なく、流動性が高くなり水中不分離性が低くなる場合があり、2部を超えると初期強度発現性が低くなる場合がある。

【0022】

セメント組成物の硬化が遅れると、材料分離の一種であるブリーディング（浮き水）が起こり、硬化後に空隙が生成して構造的な欠陥となる場合がある。

本発明で使用する硬化促進剤は、セメント組成物の硬化を促進してブリーディングを低減し、空隙の生成を抑制するとともに、強度発現性に寄与する。

【0023】

本発明で使用する硬化促進剤は、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、カリウム明礬、及び硫酸鉄等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウム等の炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カリウム等の水酸化物、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、及び塩化鉄等の塩化物、アルミン酸リチウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、及びアルミン酸カルシウム等のアルミン酸塩、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、及びケイ酸カリウム等のケイ酸塩、ジエタノールアミンやトリエタノールアミン等のアミン類、ギ酸カルシウムや酢酸カルシウム等の有機酸のカルシウム塩、並びに、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を使用することが可能である。これらの中では、硬化促進と強度発現性に優れる面でアルミン酸塩及びノ又は硫酸塩が好ましく、アルミン酸塩と硫酸塩を使用したものがより好ましい。

【0024】

アルミン酸塩のうち、硬化促進と強度発現性の面でアルミン酸カルシウムが好ましい。

アルミン酸カルシウム（以下、CAという）は、カルシアを含む原料と、アルミナを含む原料等とを混合して、キルンでの焼成や電気炉での熔融等の熱処理をして得られる、 CaO と Al_2O_3 を主成分とする化合物を総称するものである。具体例としては、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 等

で表される結晶性のカルシウムアルミネート類や、 CaO と Al_2O_3 を主成分とする非晶質の化合物が挙げられ、いずれも使用可能である。これらの中では、強度発現性の面で非晶質の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成のものがより好ましい。

CAの粉末度は、ブレン比表面積値（以下、ブレン値という）で $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 未満では初期強度発現性が低い場合がある。

【0025】

硫酸塩の中では、硬化促進と強度発現性の面で硫酸カルシウム及び／又は硫酸アルミニウムが好ましい。

硫酸カルシウムとしては、無水石膏、半水石膏、又は二水石膏等が挙げられ、これらの中では、硬化促進と強度発現性の面で、無水石膏が好ましい。

硫酸塩の粉末度は、ブレン値で $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 未満では強度発現性が低い場合がある。

【0026】

硬化促進剤として、アルミン酸塩と硫酸塩を併用した場合、硫酸塩の使用量は、アルミン酸塩100部に対して、20～500部が好ましく、50～150部がより好ましい。20部未満では初期強度発現性が小さくなる場合があり、500部を超えると流動性が大きくなり、水中不分離性が低くなり、長期強度発現性が低くなる場合がある。

【0027】

硬化促進剤の使用量は、その種類によって異なるため一義的に規定することはできないが、一般的には、セメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して、1～30部が好ましく、2～20部がより好ましい。1部未満では流動性が大きくなり、水中不分離性が低くなり、強度発現性が低い場合があり、30部を超えると粘度が高くなり、圧送距離が短くなる場合がある。

【0028】

本発明のセメント組成物に、砂や砂利等の骨材、減水剤、及び防凍剤等を併用することも可能である。

【0029】

本発明でセメントと混合する水の量は、セメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して、50～80部が好ましく、60～70部がより好ましい。50部未満ではセメント組成物の練混ぜが困難になる場合があり、80部を超えると流動性が高くなり、水中不分離性が低くなる場合がある。

【0030】

本発明のセメント組成物は、セメント、高炉徐冷スラグ、及び本エマルジョン、又はこれらに、硬化促進剤を混合して得られる。

その混合方法は、特に限定されるものではないが、セメント、高炉徐冷スラグ、及び水を含む混合物をA液とし、本エマルジョンと水を含む混合物をB液とし、使用直前に、A液とB液とを混合する方法、硬化促進剤と水を含む混合物をC液とし、使用直前に、A液、C液、及びB液を混合する方法、さらに、本エマルジョン、硬化促進剤、及び水を含む混合物をD液とし、使用直前に、A液とD液を混合する方法により、粘度を急激に上昇させることが好ましい。

【0031】

本エマルジョンと硬化促進剤をあらかじめ水と混合して溶液又は懸濁液とすることは、混合性が良好となり、増粘性の面から好ましい。

この場合の水の使用量は、特に限定されるものではないが、本エマルジョンをあらかじめ水と混合する場合は、本エマルジョンの固形分の5～20倍の水で希釈することが好ましく、硬化促進剤をあらかじめ水と混合する場合は、その1～3倍の水で希釈することが好ましい。水の量がこれより少なくなると、粘度が高くなって混合性が低くなる場合があり、水の量が多くなると、流動性が高くなって水中不分離性が低くなる場合がある。

本発明において、本エマルジョンと硬化促進剤を共に使用する場合には、セメント - 高

10

20

30

40

50

炉徐冷スラグ液のA液と、本エマルジョン、硬化促進剤、及び水との混合物のD液を別々に圧送し、ノズル先端で合流混合させて使用することも可能であるが、セメント - 高炉徐冷スラグ液のA液、本エマルジョン液のB液、硬化促進剤液のC液の三種類の液を別々に圧送し、ノズル先端で合流混合させて使用する方法がより好ましい。

【0032】

また、硬化促進剤は、水と混合してから1時間以内に硬化する場合があるため、遅延剤を併用することが好ましい。

遅延剤としては、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、及びリンゴ酸等のオキシカルボン酸又はそれらのナトリウム塩やカリウム塩等の金属塩、ホウ酸、トリポリリン酸塩、並びにピロリン酸塩等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を使用することが可能である。これらの中では遅延効果が大きい面で、オキシカルボン酸及び/又はオキシカルボン酸塩が好ましく、クエン酸及び/又はクエン酸ナトリウムがより好ましい。

遅延剤の使用量は、セメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して、0.01~10部が好ましく、0.05~5部がより好ましい。0.01部未満では遅延効果が小さい場合があり、10部を超えると強度発現性が低くなる場合がある。

【0033】

セメント組成物の合流混合の方法としては、Y字管等の混合管を使用する方法、三重管を使用する方法、及び本エマルジョン液のB液と硬化促進剤液のC液を、それぞれシャワー状にセメント - 高炉徐冷スラグ液のA液に合流混合させるためのインレットピースを使用する方法等が挙げられる。

また、セメント組成物をより均一に混合するため、合流混合後の管中にスパイラル状のミキサーをセットし、さらにセメント組成物を混合する方法も挙げられる。

【実施例】

【0034】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

「実験例1」

表1に示す質量比のセメントと高炉徐冷スラグの合計100部と水60部をミキサーで練混ぜてA液を調製し、調製直後、及び60分後の粘度を測定した。セメントと高炉徐冷スラグの合計100部に対して、固形分換算で0.2部のエマルジョンαと水2部を混合してB液を調製し、硬化促進剤a2部と水4部を混合してC液を調製した。そして、A液、C液、及びB液をミキサーに続けて投入して5秒間練混ぜた後、フロー値、水中不分離性、pH値及び圧縮強度を測定した。なお、比較例として、高炉徐冷スラグの代わりに、セメント30部と高炉水砕スラグ70部の合計100部とした場合について同様に実験を行った。さらに、セメント100部と水60部を練混ぜてA液を調製し、水ガラス注入材を20部を用いた場合について同様の実験を行った。結果を表1に併記する。

【0036】

<使用材料>

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品

高炉徐冷スラグ(A)：SiO₂ 33.1%、Al₂O₃ 13.9%、CaO 42.3%、MgO 6.9%、密度3.00g/cm³、ブレン比表面積4000cm²/g、ガラス化率2.0%

高炉徐冷スラグ(B)：SiO₂ 33.1%、Al₂O₃ 13.9%、CaO 42.3%、MgO 6.9%、密度3.00g/cm³、ブレン比表面積4000cm²/g、ガラス化率3.0%

高炉徐冷スラグ(C)：SiO₂ 33.1%、Al₂O₃ 13.9%、CaO 42.3%、MgO 6.9%、密度3.00g/cm³、ブレン比表面積4000cm²/g、ガラス化率1.0%

高炉水砕スラグ：SiO₂ 33.6%、Al₂O₃ 13.4%、CaO 42.5%、Mg

10

20

30

40

50

0.67%、密度 2.90 g/cm^3 、ブレン比表面積 $4100 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、ガラス化率 98.5%

エマルジョン α ：本エマルジョン、固形分濃度 30%、エチルアクリレート：メタクリル酸 = 45：55 のエチルアクリレート/メタクリル酸共重合ポリマーエマルジョン

硬化促進剤 a： $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成、ガラス化率 95%、ブレン値 $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ の CA であるアルミン酸塩と、ブレン値 $5400 \text{ cm}^2/\text{g}$ の無水石膏である硫酸塩の等量混合物

水ガラス注入材：3号水ガラス、市販品

【0037】

<測定方法>

A液の粘度：A液を調製した直後と60分後の粘度をB型粘度計で測定

フロー値：内径80mm×高さ80mmのシリンダーに練混ぜ後のセメント組成物を入れ、シリンダーを引き抜いた後の広がりをも1分後に測定

水中不分離性：土木学会の水中不分離コンクリート設計施工指針付属書の水中分離度試験に準じて実施、水の濁りが全くない場合を優、水の濁りがわずかにある場合を良、水の濁りはあるが、実用可能な場合を可、材料が分離し、水の濁りが大の場合を不可とした。

pH値：pHメーターで測定

圧縮強度：JIS R 5201に準じて材齢28日の圧縮強度を測定

【0038】

【表1】

実験 No.	セメント (部)	高炉徐冷スラグ (部)	A液の粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)		フロー 値 (mm)	水中 不 分離 性	pH 値	圧縮 強度 (N/mm^2)	備考
			直後	60分後					
1-1	0	A100	670	700	85	良	11.8	0.07	比較例
1-2	10	A90	840	1000	83	優	11.9	1.5	実施例
1-3	20	A80	990	1200	82	優	11.9	2.0	実施例
1-4	30	A70	1150	1250	82	優	12.0	3.9	実施例
1-5	30	B70	1250	1400	82	優	12.2	4.3	実施例
1-6	30	C70	1200	1350	82	優	12.1	4.1	実施例
1-7	50	A50	1200	1350	82	優	12.1	4.5	実施例
1-8	80	A20	1400	1600	82	優	12.2	5.1	実施例
1-9	30	70	1500	1800	82	優	12.6	8.5	比較例
1-10	水ガラス		1800	2200	85	優	13.1	3.0	比較例

実験No. 1-9は高炉徐冷スラグの代わりに高炉水砕スラグを使用した。

【0039】

表1から、本発明のセメント組成物は、A液の粘性及びその経時変化が小さく、可塑性添加後の流動性、水中不分離性、強度発現性に優れ、さらにpHが低いことが分かる。

【0040】

「実験例2」

セメント10部、高炉徐冷スラグ(A)70部、水60部をミキサーで練混ぜてA液を調製し、硬化促進剤a2部と水4部を混合してC液を調製し、表2に示すエマルジョンと

、エマルジョンの10倍量の水とを混合してB液を調製したこと以外は実験例1と同様に行った。なお、比較のため、本エマルジョンの代わりにアルカリ増粘性を有さないエマルジョンを用いて同様に行った。また、B液を用いない場合は、A液、C液の順にミキサーに続けて投入して5秒間練混ぜた。結果を表2に併記する。

【0041】

<使用材料>

エマルジョンβ：本エマルジョン、固形分濃度30%、エチルアクリレート：メタクリル酸＝45：55のエチルアクリレート／メタクリル酸共重合ポリマーエマルジョン70部と、エチレン：酢酸ビニル＝18：82のエチレン／酢酸ビニル共重合ポリマーエマルジョン30部の混合物

エマルジョンγ：比較例のエマルジョン、固形分濃度30%、スチレン：2-エチルヘキシルアクリレート＝45：55のスチレン／2-エチルヘキシルアクリレート共重合ポリマーエマルジョン

【0042】

【表2】

実験 No.	エマル ジョン (部)	フロー値 (mm)	水中 不分 離性	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
2-1	— 0	410	不可	4.3	比較例
2-2	α 0.1	98	良	4.1	実施例
2-3	α 0.2	82	優	3.9	実施例
2-4	α 0.3	82	優	3.8	実施例
2-5	α 0.5	82	優	3.7	実施例
2-6	α 1.0	82	優	3.5	実施例
2-7	α 2.0	82	優	3.4	実施例
2-8	β 0.1	102	可	4.5	実施例
2-9	β 0.5	92	良	4.0	実施例
2-10	β 1.0	84	優	3.8	実施例
2-11	γ 0.5	200	不可	5.0	比較例

【0043】

表2から、本発明のセメント組成物は、流動性、水中不分離性、強度発現性に優れることが分かる。

【 0 0 4 4 】

「 実験例 3 」

セメント 10 部、高炉徐冷スラグ (A) 70 部、水 60 部をミキサーで練混ぜて A 液を調製し、固形分換算で 0.2 部のエマルジョン α と水 2 部を混合して B 液を調製し、表 3 に示す種類と量の硬化促進剤と、その 2 倍量の水、及び遅延剤 0.02 部を混合して C 液を調製したこと以外は実験例 1 と同様に行った。なお、C 液を用いない場合は、A 液、B 液の順にミキサーに続けて投入して 5 秒間練混ぜた。結果を表 3 に併記する。

【 0 0 4 5 】

< 使用材料 >

硬化促進剤 b : 硫酸塩、硫酸アルミニウム、市販品

硬化促進剤 c : 炭酸塩、炭酸ナトリウム、市販品

硬化促進剤 d : アルミン酸塩、アルミン酸ナトリウム、市販品

硬化促進剤 e : コロイド、シリカゾル、市販品

遅延剤 : クエン酸、市販品

【 0 0 4 6 】

【 表 3 】

実験 No.	硬化 促進剤 (部)	フ ロ ー 値 (mm)	水中 不 分 離 性	圧 縮 強 度 (N/mm ²)	備 考
3-1	— 0	98	可	2.8	実施例
3-2	a 1	83	優	3.0	実施例
3-3	a 2	82	優	3.9	実施例
3-4	a 3	82	優	4.5	実施例
3-5	a 5	82	優	4.9	実施例
3-6	a 10	82	優	5.2	実施例
3-7	a 20	82	優	5.4	実施例
3-8	a 30	82	優	6.1	実施例
3-9	b 5	85	優	4.6	実施例
3-10	c 5	85	優	4.3	実施例
3-11	d 5	82	優	4.3	実施例
3-12	e 5	85	優	4.5	実施例

【 0 0 4 7 】

表 3 から、本発明のセメント組成物は、流動性、水中不分離性、強度発現性に優れることが分かる。

【 0 0 4 8 】

「実験例 4」

セメント 1 0 部、高炉徐冷スラグ (A) 7 0 部、水 6 0 部をミキサーで練混ぜて A 液を調製し、固形分換算で 0 . 2 部のエマルジョン α 、硬化促進剤 a 2 部、遅延剤 0 . 0 2 部、水 6 部を混合して D 液を調製し、A 液、D 液の順にミキサーに続けて投入して 5 秒間練混ぜたこと以外は実験例 3 と同様に行った。その結果、フロー値は「 8 2 m m」、水中不分離性は「優」、圧縮強度は「 3 . 8 N / m m ²」であった。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 9 】

本発明のセメント組成物は、粘性及びその経時変化が小さいため、ポンプ圧送性に優れ、可塑化材添加後は粘度が急激に増加して不要な逸流が少なくなる。さらに、水中不分離性があり、強度発現性に優れる。また、p H 値が水ガラスを用いた場合に比べて低く、産業副産物で用途が少ない高炉徐冷スラグを有効利用できるという特徴を持ち、土木分野等で使用される裏込め材等の空隙充填材 (注入材) に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 K 17/44	(2006.01)	C 0 4 B 24/26	F
E 0 2 D 3/12	(2006.01)	C 0 9 K 17/44	P
E 2 1 D 11/00	(2006.01)	E 0 2 D 3/12	1 0 1
C 0 4 B 111/70	(2006.01)	E 2 1 D 11/00	A
C 0 9 K 103/00	(2006.01)	C 0 4 B 111:70	
		C 0 9 K 103:00	

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 7 2 1 5 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 5 1 8 7 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 4 - 1 4 3 0 3 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 4 3 5 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 6 5 7 5 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 8 1 0 6 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 1 1 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 5 6 9 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 4 B	7 / 0 0 - 2 8 / 3 6
C 0 9 K	1 7 / 4 0 - 1 7 / 5 0
E 0 2 D	3 / 1 2