

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-226571

(P2017-226571A)

(43) 公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02	2 D O 4 O
C O 4 B 22/14 (2006.01)	C O 4 B 22/14 A	4 G 1 1 2
C O 4 B 22/08 (2006.01)	C O 4 B 22/08 A	
C O 4 B 24/26 (2006.01)	C O 4 B 24/26 F	
E O 2 D 3/12 (2006.01)	E O 2 D 3/12 1 O 1	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-123531 (P2016-123531)
 (22) 出願日 平成28年6月22日 (2016.6.22)

(71) 出願人 000003296
 デンカ株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 (72) 発明者 田中 秀弘
 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 デ
 ンカ株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 渡辺 雅昭
 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 デ
 ンカ株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 佐々木 崇
 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 デ
 ンカ株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 串橋 巧
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 デンカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空洞充填材料、及びそれを用いた空洞充填工法

(57) 【要約】

【課題】良好な流動性と保持効果で施工性が改善し、そのうえ、六価クロムの溶出を低減することで、環境に配慮した空洞充填材料、及び空洞充填工法を提供する。

【解決手段】(1)セメントとpH9以上で酸化還元電位(ORP)が50mV以下のMgO含有量が0.5%以上である亜硫酸カルシウムと水を含有してなり、セメント100質量部に対して亜硫酸カルシウムを0.05~2質量部である空洞充填材料、(2)さらに、ケイ酸塩類、硫酸塩類、アルカリ増粘エマルジョン類、セメント鉱物類の群の中から選ばれる1種又は2種の可塑化材を含有してなる(1)の空洞充填材料、(3)(1)又は(2)の空洞充填材料を空洞に充填してなる空洞充填工法、である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セメントと pH 9 以上で酸化還元電位 (ORP) が 50 mV 以下の MgO 含有量が 0.5 % 以上である亜硫酸カルシウムと水とを含有してなり、セメント 100 質量部に対して亜硫酸カルシウムを 0.05 ~ 2 質量部である空洞充填材料。

【請求項 2】

さらに、ケイ酸塩類、硫酸塩類、アルカリ増粘エマルジョン類、セメント鉱物類の群の中から選ばれる 1 種又は 2 種の可塑化材を含有してなる請求項 1 に記載の空洞充填材料。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の空洞充填材料を空洞に充填してなる空洞充填工法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、土木分野において使用される、空洞にセメントスラリー (ミルクやモルタル) 等を充填する空洞充填材料及びそれを用いた空洞充填工法に関する。

【背景技術】

【0002】

トンネルや地下構造物の周辺で湧水があると地盤が流れ出て空洞になる場合がある。空洞が出来ると構造物に偏荷重が生じるため、構造物を安定化させるため、空洞を埋めることが行われている。

20

この際、セメントと水を混合したセメントミルクや骨材を配合したモルタル等を空洞に充填して埋める方法がある (非特許文献 1、2)。特に山岳トンネルや都市部の地下構造物等の空洞を施工する場合、施工場所が限定され、空洞充填材料を長距離圧送する必要がある。従来はセメント減水剤等を配合して流動化していた。地盤に直接充填する場合は、六価クロムの溶出が出来ただけ少ない方が好ましい。従来は高炉スラグを配合したり、高炉セメントを用いていたが、施工場所によっては材料の調達が困難な場合がある。一方、自動車道の路盤下や空港の滑走路下の空洞を充填する場合、出来るだけ収縮量が小さいほど好ましい。

【0003】

特許文献 1 には、セメント類、ベントナイト類、分散剤および水を含有する A 液と水ガラス水溶液からなる B 液からなる空洞充填材が提案されている。特許文献 2 には、セメントを含有するセメントミルク A 材と、カルシウムアルミネート、石膏、アクリル酸エステル共重合体エマルジョン等を含有する可塑化材 B 材を、注入直前に混合する注入工法が提案されている。特許文献 3 には、硫酸アルミニウムおよびガラクトマンナンを含む A 材と、セメントおよびマグネシウム化合物を含む B 材の混合物からなる二液型グラウト材が提案されている。

30

近年、セメント産業が各方面の産業副産物を原料に受け入れており、産業副産物に由来する微量成分が、セメントの品質に大きな影響を及ぼし、六価クロムの溶出量などにも大きな違いが出てくる。この微量成分の影響を抑制する方法が強く求められている。

例えば、特許文献 4 には、亜硫酸カルシウムが、六価クロム還元剤として良く知られている。特許文献 5 には、亜硫酸カルシウムが、スランプロスを低減する効果も知られている。一般的に試薬の亜硫酸カルシウムは、pH 8.0 以下の中性塩である。また、石炭火力発電の排煙脱硫工程から生成する、セッコウ中に含まれている亜硫酸カルシウム半水和物があるが、この物質の pH は酸性領域にある。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】変状トンネル対策工設計マニュアル、平成 10 年 2 月、鉄道総合研究所発行

【非特許文献 2】矢板工法トンネルの背面空洞注入工設計・施工要領、平成 18 年 10 月

50

、株式会社高速道路総合技術研究所発行

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-204102号公報

【特許文献2】特開2013-95633号公報

【特許文献3】特開2012-36047号公報

【特許文献4】特開2011-255269号公報

【特許文献5】特開平11-79819号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は、セメントスラリーに特定の亜硫酸カルシウムを用いることにより、良好な流動性およびその保持と六価クロムの溶出量を抑えた空洞充填材の提供が可能になる、空洞充填材料及びそれを用いた空洞充填工法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち、本発明は、(1)セメントとpH9以上で酸化還元電位(ORP)が50mV以下のMgO含有量が0.5%以上である亜硫酸カルシウムと水とを含有してなり、セメント100質量部に対して亜硫酸カルシウムを0.05~2質量部である空洞充填材料、(2)さらに、ケイ酸塩類、硫酸塩類、アルカリ増粘エマルジョン類、セメント鉱物類の群の中から選ばれる1種又は2種の可塑化材を含有してなる(1)の空洞充填材料、(3)(1)又は(2)の空洞充填材料を空洞に充填してなる空洞充填工法、である。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明の空洞充填材料及び空洞に充填する空洞充填工法において、特定の亜硫酸カルシウムを使用することにより、粘性が改善されるばかりでなく、粘性の保持が可能で六価クロムの溶出が低減するなどの効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

30

なお、本発明で使用する部や%は特に規定のない限り質量基準である。

また、本発明で言うセメントスラリーとはセメントミルク、セメントモルタル、セメントコンクリートの総称である。

【0010】

本発明で使用する亜硫酸カルシウムは、そのpHがアルカリ性領域であることが、極めて重要である。特にpH9以上でセメントスラリーの流動性の向上・保持効果が大きくなる。

pH9以上の亜硫酸カルシウムを製造する方法としては、石灰硫黄合剤を製造する際同時に製造することができる。

石灰硫黄合剤は、農薬の1種であり、主に果樹の農薬として用いられ、生石灰と硫黄と水を原料とし、オートクレーブで反応させる。その後、固液分離した液体が石灰硫黄合剤となる。その時に亜硫酸カルシウム半水和物が製造される。その亜硫酸カルシウム半水和物は粉末X線回折法で確認することができる。この亜硫酸カルシウム半水和物の含有量は乾燥質量100部中に75部以上が好ましい。すなわち、本発明の亜硫酸カルシウムは、亜硫酸カルシウム半水和物を主成分として含むものである。

40

【0011】

本発明の亜硫酸カルシウムのpHがアルカリ性領域であることが、極めて重要である。特にpH9以上でセメントスラリーの流動性の向上・保持効果が大きくなる。pHが9未満では、本発明の効果、すなわち、流動性の向上・保持効果や六価クロムの還元効果、さらには強度発現性が十分に得られない場合がある。

50

なお、本発明で言うpHとは、石灰硫黄合剤の副産物である亜硫酸カルシウム半水和物10gに純水100mlを加え攪拌した後の上澄み液のpHを意味し、イオン電極式pH計で測定することが出来る。

【0012】

本発明の亜硫酸カルシウムの酸化還元電位（ORP）が、50mV以下の範囲にないと、本発明の効果、すなわち、流動性の向上・保持効果や六価クロムの還元効果、さらには強度発現性が十分に得られない場合がある。

なお、本発明で言うORPとは、石灰硫黄合剤の副産物である亜硫酸カルシウム半水和物10gに純水100mlを加え攪拌した後の上澄み液のORPを意味する。

ちなみに、試薬の亜硫酸カルシウムのORPは、ほぼ100mVである。

10

【0013】

本発明の亜硫酸カルシウムには、MgO換算で0.5～2.0%の範囲でMgが含まれる。Mgの含有量がMgO換算で0.5%未満であると、本発明の効果、すなわち、流動性の向上・保持効果や六価クロムの還元効果、さらには強度発現性が十分に得られない場合がある。

【0014】

本発明の亜硫酸カルシウムの粒度は、特に限定されるものではないが、平均粒径で5～30μmの範囲にあり、ブレン比表面積で2,000～8,000cm²/gの範囲にあることが好ましい。ブレン比表面積が2,000cm²/g未満では、六価クロムの還元効果について即効性が十分に得られない場合がある。また、8,000cm²/gを超えると六価クロムの還元効果について持続性が十分に得られない場合がある。

20

【0015】

本発明では、亜硫酸カルシウムとセメントと水とを混合して空洞充填材料を調製する。

【0016】

本発明の亜硫酸カルシウムの使用量は、特に限定されるものではないが、通常、セメント100部に対して0.01～2部が好ましく、0.1～1部がより好ましい。亜硫酸カルシウムの使用量が少ないと、本発明の効果、すなわち、流動性の向上・保持効果や六価クロムの還元効果、さらには強度発現性が十分に得られない場合がある。

【0017】

本発明で使用するセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱などの各種ポルトランドセメントや、これらポルトランドセメントに、高炉スラグ、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、石灰石粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などを混合したフィラーセメント、並びに、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰を原料として製造された環境調和型セメント（エコセメント）などのポルトランドセメント、並びに、市販されている微粒子セメントなどが挙げられ、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。また、通常セメントに使用されている成分（例えば石膏等）量を増減して調整されたものも使用可能である。

30

【0018】

本発明で使用する水の使用量は、必要強度等で異なり、特に限定されるものではないが、通常、セメント100部に対して、30～200部が好ましく、50～175部がより好ましい。30部未満では空洞充填材料の流動性が小さくなり、材料の圧送性（送給性）や充填性が悪くなる恐れがあり、200部を超えると強度発現性を阻害するおそれがある。流動性の評価方法は特に限定されるものではないが、例えば、JHS A 313（旧日本道路公団）のシリンダー法で評価することが出来る。この方法で測定すると、フロー値が35cm±15cmが好ましい。20cm以下になると長期圧送性が悪くなる場合があり、50cm以上になると材料が分離する場合がある。

40

【0019】

また、空洞充填材料には、それほど高い強度が必要ない場合がある。その時は、高炉スラグ粉末やフライアッシュ、シリカ粉末、石灰石粉末、高炉徐冷スラグ微粉末などを更に混合すると良い。その使用量は材料の粉末度によって異なるので特に限定されるものではない。

50

いが、セメント100部に対して、10～200部が好ましく、15～150部がより好ましい。10部未満では空洞充填材料の流動性が大きくなり空洞充填性が悪くなる恐れがあり、200部を超えると流動性が小さくなり空洞充填性が悪くなるおそれがある。

【0020】

本発明の空洞充填材料を水溜りのある空洞や湧水がある場所等に充填する場合は、ケイ酸塩類、硫酸塩類、アルカリ増粘エマルジョン類、セメント鉱物類からなる1種または2種の可塑化材を混合すると空洞充填率（歩留まり）がさらに良くなる。

【0021】

ケイ酸塩類としては、特に限定されるものではないが、一般に市販されている水ガラスやコロイダルシリカ等が用いることができる。

硫酸塩類としては、特に限定されるものではないが、一般に市販されている硫酸アルミニウムや硫酸ナトリウム等が用いることができる。

アルカリ増粘エマルジョン類としては、アルカリと接触すると増粘するものであればよく、特に限定されるものではないが、アクリル酸エステル共重合体エマルジョンがある。

セメント鉱物類としては、例えば、カルシウムアルミネート、カルシウムフロロアルミネート、アルミナセメント、 C_2AS （ゲーレナイト）を含有したカルシウムアルミネート等がある。また、石膏と組み合わせることもできる。

【0022】

これらケイ酸塩類、硫酸塩類、アルカリ増粘エマルジョン類、セメント鉱物類からなる可塑化材を1種または2種を混合すると充填性がさらに良くなる。

これら可塑化材の添加量は特に限定されるものではなく、空洞充填率（歩留まり）を良くなる量を添加すればよい。例えば、JHS A 313（旧日本道路公団）のシリンダー法で、フロー値が8cmから15cmになるように添加するのが好ましい。8cm以下になると充填性が悪くなる場合があり、15cm以上になると材料が流れ出る場合がある。

【0023】

本発明の空洞充填材料の製造方法は、セメントと空洞充填材料と水とが混合されていれば特に限定するものではない。例えば、回転数10～1000rpm程度で回転する一般的なグラウトミキサーにより混合するバッチ混合方式や、管内に羽根を設置しているラインミキサーにより混合する連続混合方式等により混合や攪拌が可能である。

【0024】

次に、本発明の空洞充填工法について説明する。

得られた空洞充填材料の施工方法は、一般的なスネーク式やプランジャー式やダイヤフラム式等のポンプを用いて空洞に充填する空洞充填工法できる。

可塑化材の添加は空洞に充填する手前に添加する方法が好ましい。

このように空洞に充填した空洞充填材料は、硬化後の収縮の少ないのが特徴である。また、普通セメントを用いた場合でも六価クロムの溶出量を抑えることが可能となる。

この他に水中での分離抵抗性を出すため、水中不分離混和剤やポンプ圧送性を良くするため、分散剤等を併用することが出来る。

【0025】

以下、実施例、比較例を挙げてさら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。

【0026】

「実験例1」

セメント100部に対して水80部、A～Fのいずれかの亜硫酸カルシウムをセメント100部に対して0.5部混合して空洞充填材料を作製する。得られた空洞充填材料の流動性の経時掲示変化を測定する。一方、直径5cm×高さ10cmの型枠に詰めて、六価クロム溶出量と圧縮強度を測定する。結果を表1に示す。

【0027】

「使用材料」

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品

10

20

30

40

50

亜硫酸カルシウム A：石灰硫黄合剤製造時、固形分として生成する副産物。亜硫酸カルシウム半水和物含有量 82%、pH が 10.5、酸化還元電位 30 mV、MgO 含有量が 1.0%、ブレン比表面積 $2420 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

亜硫酸カルシウム B：石灰硫黄合剤製造時、固形分として生成する副産物。亜硫酸カルシウム半水和物含有量 80%、pH が 10.0、酸化還元電位 35 mV、MgO 含有量が 1.0%、ブレン比表面積 $2380 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

亜硫酸カルシウム C：石灰硫黄合剤製造時、固形分として生成する副産物。亜硫酸カルシウム半水和物含有量 79%、pH が 9.5、酸化還元電位 45 mV、MgO 含有量が 1.0%、ブレン比表面積 $2450 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

亜硫酸カルシウム D：石灰硫黄合剤製造時、固形分として生成する副産物。亜硫酸カルシウム半水和物含有量 88%、pH が 9.0、酸化還元電位 50 mV、MgO 含有量が 1.0%、ブレン比表面積 $2610 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

亜硫酸カルシウム E：石灰硫黄合剤製造時、固形分として生成する副産物。亜硫酸カルシウム半水和物含有量 76%、pH が 10.0、酸化還元電位 35 mV、MgO 含有量が 1.0%、ブレン比表面積 $2570 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

亜硫酸カルシウム F：試薬 1 級の亜硫酸カルシウム含有量 90%、pH が 7.7、酸化還元電位 100 mV、MgO 含有量が 0.1% 未満、ブレン比表面積 $2910 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

液体減水剤 G：ナフタレンスルホン酸塩系、デンカ社製、商品名「FT-500V」、ナフタレンスルホン酸含有率 40%

【0028】

「試験方法」

流動性：得られた空洞充填材料の流動性を直径 8 cm × 高さ 8 cm のフローコーンで測定。（目標フロー値：20 cm から 50 cm）測定方法は JHS A 313（旧日本道路公団）のシリンダー法に準拠した。

六価クロム溶出量：得られた空洞充填材料を直径 5 cm × 高さ 10 cm の型枠に詰めて、水が飛ばないようにビニール袋で封緘にして 20℃ で材齢 7 日まで養生する。その後、環境庁台 46 号法に従って測定

圧縮強度：得られた空洞充填材料を直径 5 cm × 高さ 10 cm の型枠に詰めて、水が飛ばないようにビニール袋で封緘にして 20℃ で材齢 28 日まで養生後に耐圧試験機にて測定

【0029】

【表 1】

実験 No.	亜硫酸 カルシウム	流動性 (cm)		六価クロム 溶出量 (mg/L)	圧縮強度 (N/mm ²) 材齢 28 日	備考
		練り上がり直後	2 時間後の 変化量 ¹⁾			
1-1	なし	21	-16	0.3	5.3	比較例
1-2	A	35	-8	ND	5.5	実施例
1-3	B	30	-6	ND	5.3	実施例
1-4	C	29	-6	ND	5.5	実施例
1-5	D	32	-5	ND	5.4	実施例
1-6	E	30	-6	ND	5.4	実施例
1-7	F	27	-12	0.1	5.5	比較例
1-8	G	35	-14	0.3	5.5	比較例

1) 流動性変化量：(2 時間後のフロー値) - (練り上がり直後のフロー値)

ND：検出せず

【0030】

表 1 より本発明の亜硫酸カルシウムを添加した空洞充填材料は、従来の中性域の亜硫酸カルシウムと比較して流動性の保持効果に優れている。六価クロム溶出量を減らしながら、粘性を保持させ、さらに圧縮強度に悪影響を及ぼさないことがわかる。

【 0 0 3 1 】

「実験例 2」

亜硫酸カルシウム A を使用し、セメント 1 0 0 部に対しての使用量を表 2 に示すように変化したこと以外は実験例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

実験 No.	亜硫酸 カルシウム A	流動性 (c m)		六価クロム 溶出量 (mg/L)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
		練り上が り直後	2 時間後の 変化量 ¹⁾		材齢 2 8 日	
1-1	0	2 1	1 6	0. 3	5. 3	比較例
2-1	0. 0 5	2 2	1 0	0. 0 5	5. 2	実施例
2-2	0. 1	2 4	9	ND	5. 4	実施例
1-2	0. 5	3 5	8	ND	5. 5	実施例
2-3	1. 0	4 3	5	ND	5. 5	実施例
2-4	2. 0	4 6	3	ND	5. 7	実施例

1) 流動性変化量：(2 時間後のフロー値) － (練り上がり直後のフロー値)

ND：検出せず

【 0 0 3 3 】

表 2 より、本発明の石灰硫黄合剤と同時に製造した亜硫酸カルシウムを適量使用することにより、六価クロム溶出量を減らしながら、粘性を保持させ、さらに圧縮強度に悪影響を及ぼさないことがわかる。

【 0 0 3 4 】

「実験例 3」

実験 No. 1-2 (亜硫酸カルシウム A を 0. 5 部) を使用し、可塑化材の種類とセメント 1 0 0 部に対しての使用量を表 3 に示すように変化させたこと以外は実験例 1 と同様に行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 5 】

「使用材料」

可塑化材 H：3 号水ガラス（富士化学社、3 号水ガラス）、市販品

可塑化材 I：硫酸アルミニウム水溶液（ Al_2O_3 換算で 8. 2 %）、市販品

可塑化材 J：アクリル酸エステル共重合体エマルジョン、市販品（デンカ社、CG-1 0 0 0）の 5 % 溶液

可塑化材 K：セメント鉱物系可塑化材、市販品（デンカ社、CG-2 0 0 0）の 2 5 % スラリー

【 0 0 3 6 】

「試験方法」

可塑性：得られた空洞充填材料の可塑性を直径 8 c m × 高さ 8 c m のフローコーンで測定。測定方法は J H S A 3 1 3（旧日本道路公団）のシリンダー法に準拠した。

流動性：直径 8 c m × 高さ 8 c m のフローコーンで可塑化材を添加した空洞充填材料の流動性を練り上がり直後に測定した。

【 0 0 3 7 】

【表 3】

実験 No.	可塑化材		可塑性 ²⁾ (c m) 可塑化材添加後の フロー値	六価クロ ム溶出量 (mg/L)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
	種類	部			材齢 28 日	
3-1	H	1 0	1 0	ND	2. 5	実施例
3-2	I	1 0	1 2	ND	3. 7	実施例
3-3	J	1	1 1	ND	3. 4	実施例
3-4	J + K	1 + 5	9	ND	3. 6	実施例

10

2) 可塑性：可塑化材添加後の目標フロー値は8から15 c m

ND：検出せず

【0038】

表3より、本発明の石灰硫黄合剤と同時に製造した亜硫酸カルシウムは、可塑化材の性能を阻害することなく、六価クロム溶出量を減らすことができる。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明の空洞充填材料を使用することにより、良好な流動性と保持効果で施工性が改善し、そのうえ、六価クロムの溶出を低減することで、環境に配慮した材料を提供することが可能となるので土木分野等に好適である。

20

フロントページの続き

(72)発明者 盛岡 実

新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 デンカ株式会社 青海工場内

Fターム(参考) 2D040 AA06 BB09 CA01 CA02 CA10

4G112 MB12 MB13 PB06 PB10 PB31