

論文 非セメント系硬化材を用いた充填材の各種性状に関する検討

田中 徹^{*1}・松山 祐介^{*2}・藤井二三夫^{*3}

要旨：非セメント系硬化材を用いた中性系可塑性充填材は、打設直後において水素イオン濃度指数が中性域（ pH 5.8～8.6）であることを可能にした充填材である。本試験では冬期施工を前提に、外気温度の変化が本充填材のフレッシュ時、および、硬化後の各種性状に与える影響について検討した。試験の結果、冬期施工時の外気温度を模擬した試験温度が低いほど pH は高く、フロー値も大きくなり、また、圧縮強度は低下する傾向となった。しかし、試験温度 $5^{\circ}C$ 程度の低温条件下においても、練混ぜ水の温度調整や単位水量を減少させることで、目標性状を満足し施工可能であることを確認した。

キーワード：非セメント系硬化材、充填材、可塑性、中性、水素イオン濃度指数、周辺環境

1. はじめに

社会資本施設の新設工事や既設構造物のリニューアル工事においては、周辺環境への影響を最小限に抑えることが課題となる場合がある。特に工事現場近傍に農地や河川等が存在する場合は、農作物や河川水など周辺環境への影響を十分に考慮した材料や工法の選定が必要となる。

筆者らは、トンネルや河川構造物背面に発生した空洞の充填工事に伴う、周辺環境への影響を最小限に抑えることを目的として、非セメント系硬化材を用いた中性系可塑性充填材の開発を実施している。本充填材は練混ぜ直後のフレッシュ時において、水素イオン濃度指数（以下、 pH ）が中性域であることを可能にした材料である。ここに、中性域とは、水質汚濁防止法の環境省令排水基準に定められる pH の許容限度（海域以外の公共用水域に排出されるもの）に準拠し、 pH 5.8～8.6の範囲に定義した。

本文では、冬期施工時の外気温度を模擬した試験温度の変化が、本充填材のフレッシュ時、および、硬化後の各種性状に与える影響について報告する。また、冬期施工を可能にする対策として、練混ぜ水の温度や単位水量の変化が各種性状に及ぼす影響について検討した結果も報告する。

2. 試験概要

2.1 目標性状

本充填材の目標性状は、練混ぜ直後において pH が 5.8～8.6 の範囲であることに加え、流動性を示すフロー値や硬化性状は、「矢板工法トンネルの背面空洞注入工設計・施工要領：東・中・西日本高速道路株式会社編」¹⁾に記載される背面空洞注入材の品質規格（1）の TYPE6 に準拠し、練混ぜ直後のフロー値は $100 \pm 20mm$ 、圧縮強度は $1.5N/mm^2$ 以上（管理材齢 28 日）とした。

表－1 に目標性状の一覧を示す。

表－1 目標性状

項 目	測定時期	目標値
水素イオン濃度指数（ pH ）	練混ぜ直後	5.8～8.6
流動性（フロー値）	練混ぜ直後	$100 \pm 20mm$
硬化性状（圧縮強度）	材齢 28 日	$1.5N/mm^2$ 以上

2.2 使用材料

表－2 に使用材料の一覧を示す。

硬化材には非セメント系硬化材としてマグネシウム化合物を使用している。この硬化材を水に溶解させた水酸化マグネシウム飽和水溶液の pH は 10.5 程度であり、セメント水和生成物である水酸化カルシウムの飽和水溶液（ pH 12～13）と比較して低アルカリ性となる。このため、セメント系充填材と比較して、 pH を中性域の範囲に調整することが容易となる。

また、水和反応後の水酸化マグネシウムは、セメントの水和物である水酸化カルシウムと比較して溶解度が低い²⁾、河川等の水中に暴露された場合の溶脱量も少なくなり、周辺環境への影響も小さいと考えられる。

本充填材の pH を調整する pH 調整材として、硫酸ア

表－2 使用材料の一覧

材料名	仕 様	密度 (g/cm^3)
硬化材	マグネシウム化合物（主成分 MgO ）	3.20
pH 調整材	硫酸アルミニウム水溶液（固形分 Al_2O_3 換算：8%）	1.32
増粘材	天然多糖類（グアーガム）	1.50
水	水道水（佐倉市水道水）	1.00

*1 戸田建設（株） 価値創造推進室 技術開発センター 主管 工修 （正会員）

*2 太平洋セメント（株） 中央研究所 主任研究員 工修

*3 伊藤忠建機（株） 直轄営業事業部

ルミニウム水溶液（pH3 程度）を添加している。硫酸アルミニウム水溶液は工事現場の排水や浄水場などにおいて、セメント由来のアルカリ水の中和や、水中浮遊成分を凝集沈殿させる凝集材として一般的に使用される汎用薬剤であり、その実績やコスト等を考慮して選定した。

また、流動性（フロー値）を調整することを目的として増粘材を使用している。増粘材の選定においては、事前にアクリル系やセルロース系、グリコール系など数種類の材料を用いて増粘効果の確認試験を実施した³⁾。この結果から、増粘材自体のpHが中性域で、最も増粘効果が高く、薬品や食品添加物としても使用されており、環境への影響が少ないと考えられる天然多糖類のグアーガムを選定した。

表－3に標準配合を示す。

標準配合は表－2に示す材料を用い、過去の報告^{3), 4)}から表－1の目標性状に合致する配合を選定した。

2.3 試験の目的と水準

表－4に各試験の試験水準を示す。

(1) 試験温度の影響把握（試験1）

試験1では、試験温度の変化が本充填材の各種性状に与える影響把握を目的に試験を実施した。

試験温度は冬期施工時における外気温度を模擬して5℃と10℃とし、また、標準的な外気温度として20℃の3水準とした。試験配合は表－3に示す標準配合を用い、フレッシュ性状の確認は練混ぜ直後のpHとフロー値を測定した。また、硬化性状の確認として、材齢7日と28日における圧縮強度を測定した。

(2) 練混ぜ水の温度の影響（試験2）

試験2では、試験1で得られた性状変化を小さくすることを目的に、試験温度5、10、20℃の3水準について、練混ぜ水の温度のみを20、30℃に変化させ、試験1と同様にフレッシュ性状と硬化性状の変化を確認する試験を実施した。本充填材は全体体積の6割以上が練混ぜ水で占められ、練混ぜ水の温度変化は、練混ぜ直後の材料温度を大きく左右し、フレッシュ性状や硬化性状に与える影響は大きいと考えられる。

(3) 単位水量の影響（試験3）

試験3では、標準配合の単位水量を20～60kg/m³程度低減させ、各種性状の変化を確認する試験である。

表－5に試験3の試験配合を示す。

単位水量の変化は、すなわち水粉体比の変化であり、フレッシュ性状や硬化性状への影響が大きく、試験1で得られた各種性状変化を小さくすることが期待できる。

2.4 試験方法

(1) 試験温度

冬期施工時の外気温度を模擬した試験温度は、可変温度室全体を表－4に示す試験水準の温度（5、10、20℃）

表－3 標準配合

A液(kg/m ³)			B液(kg/m ³)	
pH調整材	増粘材	水	硬化材	水
340	2.57	232	309	412

表－4 試験水準

試験温度(℃)	試験1		試験2		試験3	
	練混ぜ水の温度(℃)	単位水量(kg/m ³)	練混ぜ水の温度(℃)	単位水量(kg/m ³)	練混ぜ水の温度(℃)	単位水量(kg/m ³)
5	5	644	5	644	5	644
			20			624
			30			605
			—			586
10	10	644	10	644	10	644
			20			624
			30			605
			—			586
20	20	644	5	644	20	644
			10			624
			20			605
			30			586

表－5 試験配合（試験3）

液名	材料名	単位水量(kg/m ³)			
A液	pH調整材	340	358	377	395
	増粘材	2.57	2.71	2.85	2.99
	水	232	190	148	108
B液	硬化材	309	326	342	359
	水	412	434	456	478
単位水量の合計		644	624	605	586

に変化させることで再現した。試験は可変温度室の室内温度と使用材料が所定温度の±1.0℃であることを確認して開始した。なお、試験2の練混ぜ水の温度を変化させる試験では、水道水を冷却または加温し、所定温度の±1.0℃であることを確認後、試験に使用した。

(2) 試験方法

図－1に試験フロー、写真－1に本充填材製造時の練混ぜ状況を示す。

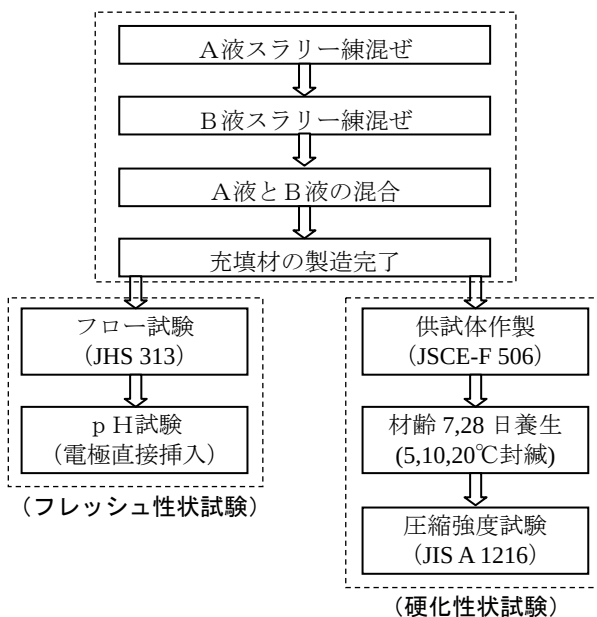
本充填材の製造（2リットル/1バッチ）は、はじめにビーカーにA液の構成材料を投入し、攪拌棒を用いて混合を行い、A液スラリーとする。次に、12リットル容積のミキサーにB液の構成材料を投入し、攪拌速度198rpmで1分間混合してB液スラリーとする。その後、ミキサー内のB液スラリーにA液スラリーを添加し、攪拌速度198rpmで1分間混合し、ボール内面に付着した材料を掻き落とした後に、再度1分間（合計2分）の攪拌を行い、本充填材の製造完了となる。

練混ぜ直後のフロー試験は、「JHS 313-1999 エアモルタル及びエアミルクの試験方法」に記載されるシリンダー法（シリンダー内径80mm、高さ80mm、硬質プラスチック製）に準拠して試験を実施した。

pHの測定はフロー試験後直ちに、写真－2に示す様に、JIS Z 8805-2011「pH測定用ガラス電極」で定められたガラス電極を本充填材に直接挿入して測定を行った。

圧縮強度の確認は、JSCE-F 506-1999「モルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験用円柱供試体の作り方」に準拠して、 $\phi 50\text{mm} \times$ 高さ100mmの供試体を作製し、各試験温度（5℃、10℃、20℃）で所定の材齢（7日、28日）まで封緘養生した後、JIS A 1216-2009「土の一軸圧縮試験方法」に準拠して測定を行った。

（充填材の製造・練混ぜ手順）



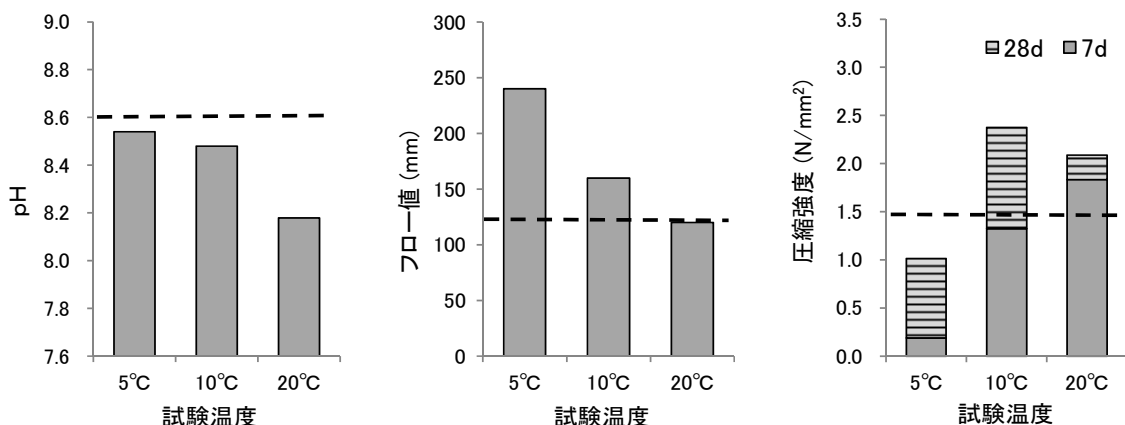
図－1 試験フロー



写真－1 練混ぜ状況



写真－2 pH測定状況



図－2 試験温度と各種性状の変化

3. 試験結果と考察

3.1 試験温度の影響把握（試験 1）

（1）pH値への影響

図－2に試験結果を示す。なお、図中の破線は、表－1に示す目標性状のうち、pHの上限値 8.6、フロー値の上限値 120mm、および、圧縮強度の目標値 1.5N/mm^2 を示している（以下、同じ）。

pHは試験温度の上昇に伴って低下し、反比例の関係にあることを確認することができる。試験温度 5℃では中性域の上限値である pH8.6付近となり、試験温度 20℃では pH8.2 以下となった。

この原因としては、試験温度の上昇に伴ってボルツマン分布における活性化エネルギー以上のエネルギーを持つ分子数が急激に増加し、反応速度が大きくなるためと考えられる⁵⁾。すなわち、温度上昇に伴って中和反応が促進され、硬化材が消費されて、pHが低下したものと考えられる。一方、5℃程度の低温条件下では、中和反応が緩慢となり硬化材の消費量が低下するため、練混ぜ直後の pHは高い傾向になったと考えられる。

（2）フロー値への影響

フロー値は pHの傾向と同様に、低温では大きく、高温では小さくなった。

この原因として、試験温度の上昇に伴って水和反応が促進されることで練混ぜ水が水和物の生成で消費され、ペースト中の自由水が減少するためフロー値が低下したと考えられる。逆に 5℃程度の低温条件下では水和反応が緩慢となり、自由水が多く存在し、試験温度 20℃と比較してフロー値が大きくなったと考えられる。

（3）圧縮強度への影響

圧縮強度は、試験温度 5℃では目標圧縮強度 1.5N/mm^2 に達しないが、10℃以上では上回ることを確認した。また、試験温度 5℃では材齢 7日までの強度発現が小さく、20℃では逆に 7日以降の強度の伸びが小さくなっている。

これは、セメントの水和反応でも同様の現象がみられ、

20℃程度の温度条件下の場合、水和反応速度が早く、水和生成物の組織が粗に形成され、長期的な反応が進行しないために強度増進率が低くなったと考えられる⁶⁾。

逆に、試験温度 5℃程度の低温条件下では水和反応が緩慢となり、短期強度は低くなるが、長期的にはゆっくりとした水和生成物の成長により組織が緻密化し、強度増進率が大きくなったためと考えられる。

3.2 練混ぜ水の温度の影響（試験2）

(1) pHへの影響

表－6に練混ぜ直後の本充填材の温度、図－3に練混ぜ水の温度とpHの関係を示す。

試験の結果、冬期施工時の外気温度を模擬した試験温度 5℃、10℃の場合において、練混ぜ水の温度を上昇させることでpHを低下させることが可能であることを確認できた。これは、本充填材体積の6割以上を占める練混ぜ水の温度上昇によって、表－6の結果に示す様に、練混ぜ直後の温度が上昇したことで、中和反応が促進され、硬化材が消費されることで、pHが低下したと考えられる。

(2) フロー値への影響

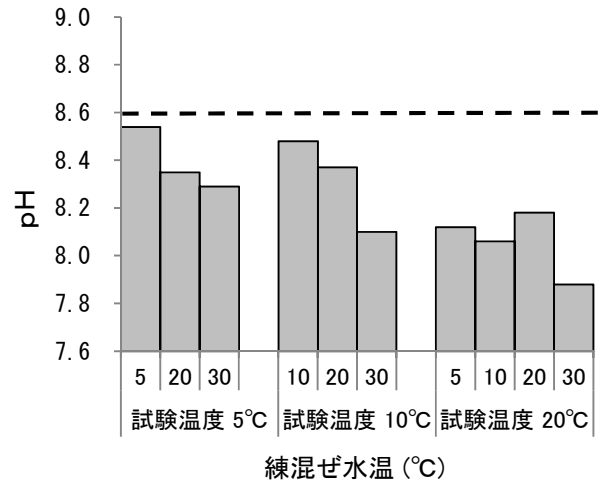
図－4に練混ぜ水の温度とフロー値の関係を示す。

フロー値においてもpHへの影響と同様に、練混ぜ水の温度を上昇させることで、反比例してフロー値が小さくなる傾向となった。特に、試験温度 5℃の場合においては、練混ぜ水 5℃でフロー値は約 240mm となり、他の水準と比較して著しく大きくなるが、練混ぜ水を 20℃以上にすることで、フロー値は半分の 120mm 程度になった。原因としては、上記pHへの影響と同様に、練混ぜ水の温度を高くしたことによって水和反応が促進され、練混ぜ直後に自由水が急激に減少したことでフロー値が小さくなったものと考えられる。

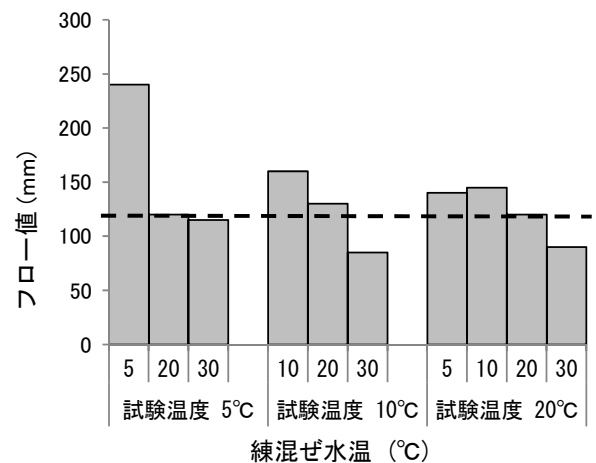
以上の結果と表－6の結果より、冬期施工時の外気温度を模擬した試験温度 5℃、10℃の場合にも、練混ぜ水の温度を加温調整することで、フロー値の目標性状 100 ±20mm を満足させることが可能であることを確認できた。

表－6 練混ぜ直後の充填材温度

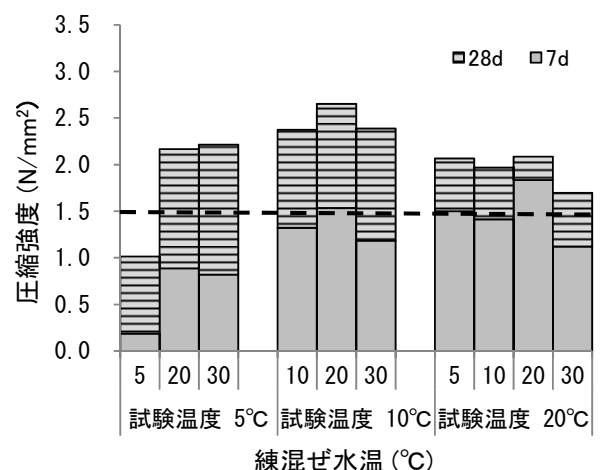
試験温度 (℃)	練混ぜ水の温度 (℃)	練混ぜ直後の温度 (℃)
5	5	12.1
	20	15.4
	30	21.9
10	10	15.4
	20	19.8
	30	28.0
20	5	27.0
	10	28.0
	20	28.4
	30	38.4



図－3 練混ぜ水の温度とpHの関係



図－4 練混ぜ水の温度とフロー値の関係



図－5 練混ぜ水の温度と圧縮強度の関係

(3) 圧縮強度への影響

図－5に練混ぜ水の温度と圧縮強度の関係を示す。

試験温度 5℃で練混ぜ水の温度 5℃の場合、材齢 7 日における圧縮強度の発現は小さく 0.2N/mm²程度である。

その後、材齢 28 日までの圧縮強度は増加する傾向を示すものの、目標圧縮強度の 1.5N/mm^2 には達しない。しかし、練混ぜ水の温度を 20°C 以上にする事で、材齢 7 日までの圧縮強度の発現は大きくなり、材齢 28 日における圧縮強度は目標性状 1.5N/mm^2 以上に達することを確認できる。

練混ぜ直後の温度環境（外気温度や練混ぜ水の温度）は材齢 7 日までの短期強度に大きな影響を与え、その原因としては pH やフロー値への影響で述べたように、硬化材と pH 調整材が接触した際の中和反応量等によるものと推察される。この原因については今後詳細に検討していくものとするが、実現場における冬期施工対策としては、練混ぜ直後の水和反応を促進させ、強度発現量を大きく改善させるためには、練混ぜ水の温度を加温調整することが効果的な対策の一つになりえることを把握することができた。

3.3 単位水量の影響（試験 3）

(1) pH への影響

図-6 に単位水量と pH の関係を示す。

pH は、同一試験温度において、単位水量の減少に伴い低下する傾向となる。この原因としては、水粉体比が小さいほど中和反応量が多くなり、これに伴う温度上昇量が大きく、硬化材が消費されることで、pH が低下したものと考えられる。

(2) フロー値への影響

図-7 に単位水量とフロー値の関係を示す。

フロー値は pH への影響と同様に、単位水量の低下に伴って小さくなった。これは、単位水量の低下に伴う自由水の減少によるものと考えられる。

ここで、試験温度 20°C において単位水量 624kg/m^3 以下ではフロー値 80mm で一定となった。これはフロー試験に用いるシリンダーの内径が 80mm であるためであり、実際には試験温度が高く、かつ水粉体比が低いほど流動性はさらに低下しているものと考えられる。

(3) 圧縮強度への影響

図-8 に単位水量と圧縮強度の関係を示す。

圧縮強度は単位水量の減少に伴って、上昇する傾向となる。これは、セメントコンクリートの反応と同様に、水粉体比の低下に伴い空隙量等が低下しているためであると考えられる⁷⁾。

この結果、冬期施工時の外気温度を模擬した試験温度 5°C の場合にも、単位水量を 586kg/m^3 程度まで減少させることで、目標圧縮強度である 1.5N/mm^2 を上回ることが可能であることを確認できた。

ここで、試験温度 5°C と 10°C において、単位水量を減少させることで、材齢 7 日までの強度発現は大きく改善されたが、材齢 7 日以降の強度発現量は大きくは変化

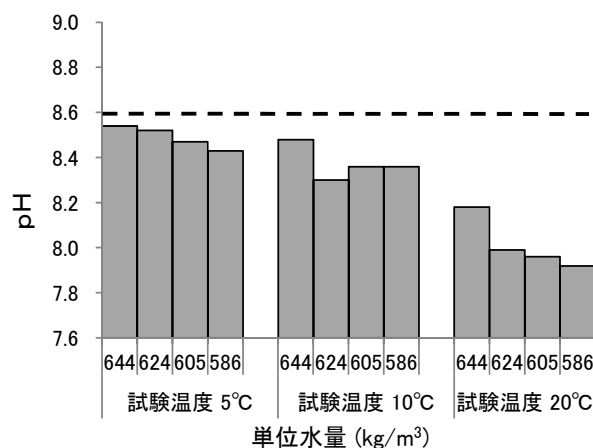


図-6 単位水量と pH の関係

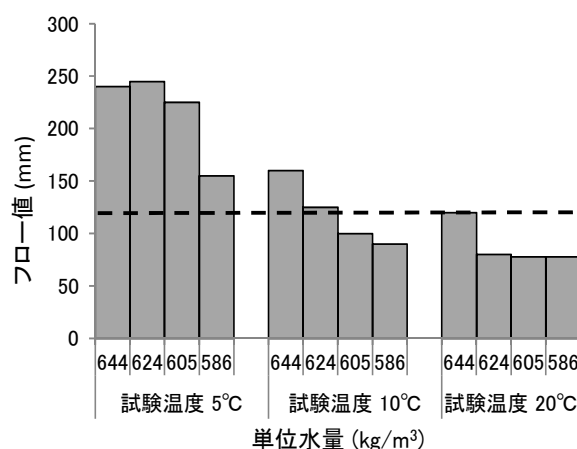


図-7 単位水量とフロー値の関係

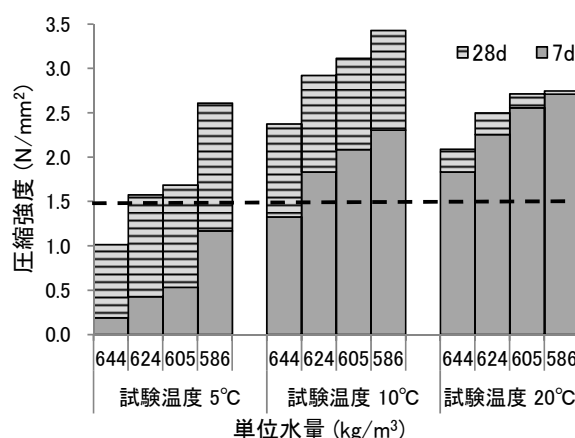


図-8 単位水量と圧縮強度の関係

しない。一方、試験温度 20°C では材齢 7 日以降の強度発現が小さくなった。これは先にも述べた通り、水和反応時の温度と水和生成物の組織形成に原因があると考えられる。

また、試験温度 20°C の材齢 28 日における圧縮強度は 10°C よりも小さい。この原因についても温度変化と空隙径や空隙量の関係など、今後検討する必要がある。

4. まとめ

本試験では、冬期施工を前提に、施工時における外気温度の変化が、本充填材のフレッシュ時および硬化後の各種性状に与える影響について検討した。また、冬期施工を可能にする対策として、練混ぜ水の温度と単位水量の変化が各種性状に及ぼす影響について検討した。

本試験の範囲（試験温度 5, 10, 20℃）で得られた知見を以下に整理する。

- (1) 本充填材は、試験温度が低いほど、pHとフロー値は大きくなり、圧縮強度は試験温度 5℃において目標値 1.5N/mm²に達しない。
- (2) 本充填材は、試験温度が低い場合にも、練混ぜ水の温度を加温調整することで、各種性状を目標値に近づけることが可能である。
- (3) 本充填材は、単位水量を低減することで、圧縮強度を大きくすることが可能である。

今後は本充填材の圧送性やさらなる強度増加について検討を加えるとともに、周辺環境への影響を最小限に抑える工法の一つとして施工実績を重ね、環境配慮型の充填材としてさらに発展させていく予定である。

参考文献

- 1) 東・中・西日本高速道路株式会社：矢板工法トンネルの背面空洞注入手設計・施工要領，背面空洞注入材の品質規格（1）TYPE6，pp.15，2006.10
- 2) 岩波書店：第5版岩波理化学辞典，pp.684-685，1998.2など
- 3) 田中徹，中山卓人，柳谷昌平，松山祐介：中性系可塑性充填材の施工性に関する検討，土木学会第69回年次学術講演会，第6部門329号，pp.541-542，2014.9
- 4) 田中徹，中山卓人，柳谷昌平，松山祐介：環境配慮型中性系可塑性充填材の各種性状に関する考察，土木学会第66回年次学術講演会，第6部門271号，pp.541-542，2011.9
- 5) 共立出版：第3版基礎化学工学，pp.308-311，2006
- 6) 近藤連一，後藤誠史，大門正機，保坂善公：セメントの水和におよぼす加熱養生の影響，セメント技術年報27，pp.45-50，1973
- 7) 技報堂出版：ネビルのコンクリートバイブル，pp.354，2004