

明 細 書

発明の名称：

地盤改良材料スラリー、地盤改良材料硬化物、および地盤改良方法

技術分野

[0001] 本発明は、地盤改良材料スラリー、地盤改良材料硬化物、および地盤改良方法に関する。

背景技術

[0002] 地盤改良方法の一種として、硬化性の薬剤を地盤中に注入する薬液注入工法が知られている。また、この工法に用いるための様々な地盤注入材が知られている。地盤注入材を用いた薬液注入工法は、ジェットグラウト工法のような高圧の噴流によって地盤を乱しながら改良する工法と異なり、極力地盤を乱さないで改良できること、設備がコンパクトであること等のメリットを有する。よって、多くの実績がある。

[0003] これまで、様々な地盤注入材が公知となっている。例えば、特定の2液（2液のうち一方はセメントを含む）を混合して混合物とし、その混合物を地盤注入材として地盤に注入する技術が知られている。

[0004] 一つの例として、特許文献1には、急硬材スラリーと、セメントスラリーとの2液タイプの地盤注入剤が記載されている。ここで、急硬剤スラリーは、化学成分として SiO_2 と MgO を含有し、 Al_2O_3 と MgO の含有モル比（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ）が1.7～6.0、かつ SiO_2 と MgO の含有モル比（ SiO_2/MgO ）が2.0～7.5であるカルシウムアルミネート、石膏、アルカリ金属の炭酸塩、アルミン酸ナトリウム、凝結遅延剤および水を含有する。また、セメントスラリーは、セメントおよび水を含有する。

[0005] 別の例として、特許文献2には、水性スラリーAと水性スラリーBとを混合して地盤注入材とすることが記載されている。ここで、水性スラリーAは、カルシウムアルミネート100質量部、石膏類20～300質量部、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩又は硫酸塩の群から選ばれる1種以上0.5

～15質量部、アルミン酸ナトリウム0.5～15質量部および凝結遅延剤0.1～10質量部を含有する。また、水性スラリーBは、水性スラリーA中のカルシウムアルミネート100質量部に対してセメント100～2200質量部を含有する。

[0006] 上記特許文献に記載されているような2液タイプの地盤注入材は、通常、2液の混合前において各液は十分な流動性を有するが、2液の混合後においては速やかに硬化が進むことを意図して設計される。そのため、2液タイプの地盤注入材においては、2液のうちの少なくとも一方の液が、他方の液と混合する前に、比較的短時間でゲル化または硬化してしまいがちであった。

そこで、特許文献3には、地盤注入直後から速やかに地盤改良効果が発現するとともに、地盤注入前においては十分な可使用時間を確保できる、新たな2液タイプの地盤注入材を提供するカルシウムアルミネートおよびカルボン酸塩を含有する粉体材料Aと水との混合スラリーであるA液と、セメントを含有する粉体材料Bと水との混合スラリーであるB液と、を含む2液型の地盤注入材であって、A液とB液とを混合して、特定の手順により測定されるゲルタイムが1秒以上30秒以下である地盤注入材が記載されている。しかし、これらの特許には、トンネル構造物に使用されるコンクリート鉄筋やロックボルトなどの耐久性が求められる金属部材における発錆の防止効果を有する地盤改良材は記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2017-154948号公報

特許文献2：特開2014-109012号公報

特許文献3：WO2020/121738号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らが検討した結果、上記特許文献3に記載の地盤改良材において

、良好な浸透性、および初期強度増進をバランスよく向上させるとともに、地盤中に存在する金属部材の発錆防止効果を付与できる点で改善の余地があることが判明した。

[0009] 以上から、本発明は、地盤に注入させた際に良好な浸透性を示し、初期の強度増進効果が良好に得られ、地盤中に存在する金属部材の発錆防止効果を付与できる地盤改良材料スラリーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは鋭意研究を行った結果、特定のカルシウムアルミネート、石膏、およびセメントを含有し、特定の塩素量、かつ、特定の酸化還元電位を示す地盤改良材料スラリーにおいて、良好な浸透性と初期強度増進効果を奏するとともに、金属部材の発錆防止効果を付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0011] [1] ガラス化率が70%以上、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.0～2.7、不純物含有量が15質量%以下であるカルシウムアルミネート、石膏、および、セメントを水中に含有する地盤改良材料スラリーであって、前記カルシウムアルミネートと前記石膏と前記セメントに含まれる塩素の総量が、20ppm～2000ppmであり、前記地盤改良材料スラリーの酸化還元電位が、 $-0.4\sim 0.1\text{V}$ である、地盤改良材料スラリー。

[2] さらに、凝結調整剤を含む[1]に記載の地盤改良材料スラリー。

[3] さらに、ミョウバンを含む[1]又は[2]に記載の地盤改良材料スラリー。

[4] さらに、添加剤を含み、前記添加剤は、石膏を除く硫酸塩、亜硫酸塩、および、チオ硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である[1]～[3]のいずれかに記載の地盤改良材料スラリー。

[5] 前記硫酸塩が、硫酸第一鉄及び硫酸第二鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記チオ硫酸塩が、チオ硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記亜硫酸

塩が、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種である〔４〕に記載の地盤改良材料スラリー。

〔６〕 前記添加剤中に、前記チオ硫酸塩と、前記亜硫酸塩と、ホウ素とを含み、かつ、前記添加剤中の前記チオ硫酸塩の含有量を X （質量％）、前記亜硫酸塩の含有量を Y （質量％）としたとき、 X 及び Y が、 $10 \leq X/Y \leq 100$ を満たす〔４〕又は〔５〕に記載の地盤改良材料スラリー。

〔７〕 $JIS\ K\ 0102$ に準拠して測定される、前記ホウ素の含有量が、 0.01 mg/L 以上 5.0 mg/L 以下である〔６〕に記載の地盤改良材料スラリー。

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の地盤改良材料スラリーの硬化物を含む地盤改良材料硬化物。

〔９〕 〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の地盤改良材料スラリーにより地盤を改良する地盤改良方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、地盤に注入させた際に良好な浸透性を示し、初期の強度増進効果が良好に得られ、地盤中に存在する金属部材の発錆防止効果を付与できる地盤改良材料スラリーを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

本明細書中、温度条件により変動し得る値については、特に断りの無い限り、 20°C の条件下での値を採用するものとする。

[0014] 本実施形態の地盤改良材スラリーは、カルシウムアルミネート、石膏、および、セメントを水中に含有する。好ましくは、さらに、凝結調整剤などを含む。より好ましくは、さらに、ミョウバンなどを含む。さらにより好ましくは、添加剤を含む。以下、地盤改良材材料スラリーを構成する成分、性状などについて説明する。

[0015] ・カルシウムアルミネート

カルシウムアルミネートとは、水硬性材料の技術分野において、酸化アル

ミニウム (Al_2O_3) と酸化カルシウム (CaO) を主成分として含み、水和活性を有する物質を総称するものである。ここで、「主成分」とは、カルシウムアルミネート全体中の酸化アルミニウムと酸化カルシウムの合計含量が、例えば50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であることを意味する。

[0016] カルシウムアルミネートは、典型的には、酸化アルミニウムと酸化カルシウム（場合によってはさらにシリカ (SiO_2) 等）を混合して混合物とし、その混合物を焼成および／または溶融し、そして冷却することで得ることができる。焼成や溶融には、ロータリーキルンや電気炉等を用いることができる。 CaO 原料としては、例えば、石灰石や貝殻等の炭酸カルシウム、消石灰等の水酸化カルシウム、および生石灰等の酸化カルシウムを挙げることができる。 Al_2O_3 原料としては、例えば、ボーキサイト、アルミ残灰と呼ばれる産業副産物、アルミ粉等を挙げることができる。

[0017] カルシウムアルミネートとしては、結晶質、非晶質のいずれも使用可能である。地盤への注入後の硬化性をより高める観点からは、非晶質のもの、例えば、溶融後に急冷して製造した非晶質カルシウムアルミネートが好ましい。

[0018] カルシウムアルミネート中の $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、好ましくは1.0～2.7、より好ましくは1.7～2.5である。このモル比を適切に調整することで、硬化物の初期強度を高める、また、早期に地盤改良効果を得ることができる。

[0019] カルシウムアルミネート中の不純物 (CaO と Al_2O_3 以外の成分) の含有率は、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。不純物が15質量%以下であることで、硬化物の初期強度を高める、また、より早期に地盤改良効果を得やすい。ここで、不純物としては、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化硫黄などが代表的に挙げられる。その他、有機物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化チタン、酸化鉄、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ金属

硫酸塩、これらがCaOやAl₂O₃の一部に置換又は固溶したものなども不純物として挙げられる。もちろん、不純物はこれらのみに限定されない。

カルシウムアルミネート中の不純物の含有率は、蛍光X線分析により測定して求めることができる。

- [0020] カルシウムアルミネートのガラス化率は、反応活性の面で70%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。この値を適切とすることで、より早期に地盤改良効果を得やすい。ガラス化率は、測定サンプルについて、粉末X線回折法により結晶鉱物のメインピーク面積Sを予め測定し、その後1000℃で2時間加熱後、(1~10℃)/分の冷却速度で徐冷し、粉末X線回折法による加熱後の結晶鉱物のメインピーク面積S0を求め、これらのS0およびSの値を用い、次の式を用いてガラス化率 χ を算出する。

$$\text{ガラス化率 } \chi (\%) = 100 \times (1 - S / S0)$$

- [0021] カルシウムアルミネートの粒度は、初期強度発現性の面で、ブレン比表面積値(JIS R 5201)3000cm²/g以上が好ましく、5000cm²/g以上がより好ましい。上限は、例えば9000cm²/g以下である。この値を適度に大きくすることで、硬化物の初期強度を高める、また、より早期に地盤改良効果を得やすい。

- [0022] カルシウムアルミネートの具体例として、アルミナセメントを挙げることができる。すなわち、カルシウムアルミネート原料として、市販のアルミナセメントなどを利用してもよい。

アルミナセメントの具体例としては、アルミナセメント1号、アルミナセメント2号などを挙げることができる。これらは、デンカ株式会社やAGC株式会社から購入可能である。

- [0023] 地盤改良材料スラリーは、1種のみカルシウムアルミネートを含んでもよいし、性状/物性等が異なる2種以上のカルシウムアルミネートを含んでもよい。地盤改良材料スラリーの粉体中のカルシウムアルミネートの量は、例えば5質量%以上80質量%以下、好ましくは10質量%以上75質量%以下、より好ましくは15質量%以上70質量%以下である。カルシウムア

ルミネートの量を適切に調整することで、硬化の早さと初期強度のバランスなどを良好にする。また、早期の地盤改良効果を一層得やすい。

[0024] ・石膏

地盤改良材料スラリーは、石膏を含むことにより、可使時間を長く設計しやすく、操作性が向上する。

[0025] 使用可能な石膏は特に限定されない。また、種類の異なる石膏を併用することも可能である。石膏の例としては、半水石膏や無水石膏を挙げることができる。強度発現性の面では無水石膏が好ましい。無水石膏としてより具体的には、弗酸副生無水石膏や天然無水石膏を挙げることができる。

[0026] 石膏の粒度は、初期強度発現性の観点から、ブレーン比表面積値で $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、一層長い可使時間の観点から、この値は $30000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $20000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

[0027] 地盤改良材料スラリー中の石膏の量は、5質量%以上80質量%以下、好ましくは10質量%以上75質量%以下、より好ましくは15質量%以上70質量%以下である。別観点として、地盤改良材料スラリー中、カルシウムアルミネートに対する石膏の量は、カルシウムアルミネート100質量%に対して、好ましくは50質量%以上250質量%以下、より好ましくは70質量%以上200質量%以下である。石膏の量を適度に多くすることで、長い可使時間を得ることができる。また、石膏の量を適度に少なくすることで、硬化物の初期強度を高めうる。すなわち、より早期に地盤改良効果を得やすい。

[0028] ・セメント

使用可能なセメントは、特に限定されない。具体的には、普通、早強、超早強、低熱、および中庸熱等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、石灰石粉末や石膏や高炉徐冷スラグ微粉末等を混合したフィラーセメント、ならびに、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）等のポルトランドセメント、ならびに、市販されているセメント系固化材、市販されている微粒子セメント等が挙げられる。（なお、カルシウムアルミネートを意味するアルミナセメントは、好ましくは、ここでのセメントからは除かれる）。

[0029] 各種セメントや各種混合セメントは、微粉末化して使用してもよい。また、通常セメントに使用されている成分（例えば石膏等）の量を増減して調製されたものも使用可能である。セメントは、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中では、高炉セメントが、六価クロム含有量が低いため好ましい。

[0030] 地盤改良材料スラリー中のセメントの量は、１０質量％以上６０質量％以下、好ましくは１５質量％以上４０質量％以下、より好ましくは２０質量％以上３５質量％以下である。

[0031] ・凝結調整剤

可使時間の調整や、硬化性の調整などを目的として、凝結調整剤を含んでもよい。なお、特に、凝結調整剤は、予め含めておいてもよいし、調製する際に添加してもよい。

[0032] 凝結調整剤としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどのアルミン酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、オキシカルボン酸またはその塩、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの水酸化物、硫酸アルミニウム、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどのケイ酸塩、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウムなどのリン酸塩、ホウ酸リチウムやホウ酸ナトリウムなどのホウ酸塩等の無機塩類、糖類等が挙げられる。

[0033] 凝結調整剤としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、デンカ株式会社のデンカセッターＤ－１００、Ｄ－３００などを挙げることができる。

[0034] 地盤改良材料スラリーが凝結調整剤を含む場合、その量は、所望の可使時間や、硬化性などに基づき適宜調整すればよい。具体的には、凝結調整剤の

量は、地盤改良材料スラリーの水以外の全成分中、例えば0.0005質量%以上2質量%以下、好ましくは0.001質量%以上1.5質量%以下、より好ましくは0.002質量%以上1質量%以下となるように用いることが好ましい。すなわち、予め凝結調整剤を含めておく場合は、地盤改良材料スラリー全体に対する凝結調整剤の量は上記程度とすることが好ましい。また、別に凝結調整剤を準備する場合には、地盤改良材料スラリーと凝結調整剤を合わせた全体中の凝結調整剤の量が上記程度となるようにすることが好ましい。

[0035] ・ミョウバン

地盤改良材料スラリーは、好ましくはミョウバンを含む。本発明者らの知見として、ミョウバンを含むことにより、硬化をより早めることができる。そして、より早く地盤改良効果を得ることができる。

[0036] 使用可能なミョウバンは特に限定されない。例えば、カリウムミョウバン、クロムミョウバン、鉄ミョウバン等の各種ミョウバンを挙げることができる。また、ミョウバン石を挙げることができる。ここで、ミョウバン石とは、 $[(K, Na)(Al, Fe)_3(SO_4)_2(OH)_6]$ の成分範囲を示す天然物である。さらに、ミョウバン石を粉砕した生ミョウバン石粉末や、ミョウバン石を800℃以下の温度で仮焼して粉砕した仮焼ミョウバン石粉末なども使用可能である。ミョウバンとしては、一般に市販されているカリウムミョウバンや仮焼ミョウバン石粉末の使用が好ましい。また、ミョウバンには無水塩や結晶水を含むものがあるが、いずれもそのまま使用可能である。

[0037] 地盤改良材料スラリー中のミョウバンの量は、セメント100質量部に対し、例えば0.3質量部以上10質量部以下、好ましくは0.5質量部以上5質量部以下である。適度に多くの量のミョウバンを用いることで、硬化をより早めることができる。また、適度に少ない量のミョウバンを用いることで、意図せぬ経時変化（例えば、流動性の低下や硬化）などを抑えることができる。

[0038] ・添加剤

添加剤は、石膏を除く硫酸塩、亜硫酸塩、および、チオ硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である。地盤改良材料スラリー中のこれら添加剤の量（複数種ある場合はその合計）は、0.0001質量%以上10質量%以下、好ましくは0.001質量%以上8質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上5質量%以下である。

添加剤は、石膏を除く硫酸塩を含む液状組成物で構成されてもよい。

また、添加剤は、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、およびホウ素を含む液状組成物で構成されてもよい。これにより、セメント中への分散性を高められる。液状の添加剤は、これらの成分と水とを含む水溶液で構成されてもよい。

[0039] 液状の添加剤の固形分濃度は、目的に応じて適宜変更できる。添加剤の固形分濃度の下限は、例えば、10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上である。これにより、添加剤の効果が十分に得られる。一方、添加剤の固形分濃度の上限は、例えば、60質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下である。これにより、添加剤の液安定性を高められる。

[0040] 硫酸塩は、硫酸第一鉄、および硫酸第二鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これによって、鉄筋の発錆を抑制でき、硬化体のブリーディングが減少する。

[0041] チオ硫酸塩は、チオ硫酸ナトリウム、およびチオ硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これによって、鉄筋の発錆を抑制でき、硬化体のブリーディングが減少する。

[0042] 亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、および亜硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これによって、硬化体のブリーディングが減少する。

[0043] 添加剤中には、チオ硫酸塩と、亜硫酸塩と、ホウ素とを含み、かつ、添加剤中のチオ硫酸塩の含有量を X （質量％）、亜硫酸塩の含有量を Y （質量％）とする。添加剤中、 X 、 Y は、例えば、 $10 \leq X/Y \leq 100$ 、好ましくは $15 \leq X/Y \leq 70$ 、より好ましくは $20 \leq X/Y \leq 50$ を満たすように構成されてもよい。上記範囲内とすることで、鉄筋の発錆抑制とブリーディング率減少のバランスを図ることができる。

[0044] 添加剤中の亜硫酸塩、チオ硫酸塩の含有量を測定する方法の一つは、以下の通りである。

（１）まず、添加剤からなる試料 10 m l を、ホールピペットを用いてメスフラスコに入れ、水を添加して全量を 500 m l とし、これらを施栓混合して、混合物を得る。

（２）続いて、 300 m l コニカルビーカーに、約 100 m l の水を入れ、（１）の混合物 20 m l をホールピペットを用いて加え、サンプルを得る。このサンプルを２つ準備する。

（３）（２）の一方のサンプルに、 20% 酢酸 5 m l を加えて混合する。

（４）（２）のもう一方のサンプルに、 20% 酢酸 5 m l 、 37% ホルマリン 5 m l を加えて混合し、 $2\sim3$ 分放置する。

（５）デンプン溶液を指示薬として、 $N/10$ ヨウ素溶液で（３）のサンプルを滴定し、その添加量を $A\text{ m l}$ とし、同様にして、（４）のサンプルを滴定し、その添加量を $B\text{ m l}$ とする。

（６）下記の式に基づいて、添加剤中の亜硫酸塩、チオ硫酸塩の含有量を算出する。

$$\cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : w/w\% = B \times f \times 3.953 \div \text{比重}$$

$$\cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 : w/w\% = (A - B) \times f \times 1.576 \div \text{比重}$$

$$\cdot f : N/10 \text{ ヨウ素溶液ファクター}$$

[0045] 添加剤中のホウ素の含有量の下限は、例えば、 0.01 mg/L 以上、好ましくは 0.05 mg/L 以上、より好ましくは 0.1 mg/L 以上である。これにより、初期強度を高められ、ブリーディングを減少する。一方、上

記のホウ素の含有量の上限は、例えば、 5.0 mg/L 以下、好ましくは 3.0 mg/L 以下、より好ましくは 1.0 mg/L 以下である。これにより、環境負荷を低減できる。

[0046] ホウ素の含有量は、JIS K 0102に準拠し、ICP発光分光分析法により測定されてもよい。

[0047] 本実施形態では、例えば、添加剤中に含まれる各成分の種類や配合量、添加剤の調製方法等を適切に選択することにより、上記添加剤中の亜硫酸塩の含有量、 X/Y 、およびホウ素含有量を制御することが可能である。これらの中でも、例えば、亜硫酸イオン源として、亜硫酸塩を添加すること、水を適量添加すること等が、上記添加剤中の亜硫酸塩の含有量、 X/Y 、およびホウ素含有量を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

[0048] ・水

前述のように、地盤改良材料スラリーは、カルシウムアルミネート、石膏、および、セメントを水と、適宜添加剤等を混合したスラリー状のものである。カルシウムアルミネート、石膏、および、セメントを水と混合して地盤改良材料スラリーとする際の水の量は、所望の流動性、ポンプでの圧送性、地盤への注入性などにより適宜調整すればよい。水の量は、地盤改良材料スラリー全体中、例えば $10 \text{ 質量}\%$ 以上 $95 \text{ 質量}\%$ 以下、好ましくは $50 \text{ 質量}\%$ 以上 $90 \text{ 質量}\%$ 以下となるような量で調整することができる。

[0049] なお、地盤改良材料スラリーの固形分濃度は、 $10 \text{ 質量}\%$ 以上 $80 \text{ 質量}\%$ 以下、好ましくは $15 \text{ 質量}\%$ 以上 $50 \text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $20 \text{ 質量}\%$ 以上 $40 \text{ 質量}\%$ 以下である。

[0050] ・地盤改良材料スラリーの製法

地盤改良材料スラリーの製造方法は特に限定されない。カルシウムアルミネート、石膏、および、セメントを水に投入し、混合して調製すればよい。なお、製造安定性や、意図せぬ凝固やゲル化の防止などの点で、地盤改良材料スラリーが凝結調整剤を含む場合は、まず、凝結調整剤を水に投入し、その後、他の成分を水に投入するという順序で地盤改良材料スラリーを得るこ

とが好ましい。また、ミョウバンを用いる際は、予め地盤改良材料スラリー中の粉体成分（固形分）にミョウバンを含めておいてもよいし、調製の際に、別材料としてミョウバンを加えてもよい。また、添加剤を用いる際は、まず、添加剤を水に投入し、その後、他の成分を水に投入するという順序で地盤改良材料スラリーを得ることが好ましい。混合には、本技術分野で公知の各種ミキサー等を用いることができる。

[0051] なお、発明の効果を過度に貶めない範囲において、地盤改良材料スラリーは、カルシウムアルミネート、石膏、セメント、水、凝結調整剤、ミョウバン、硫酸塩、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、および、ホウ素以外の他の成分を含んでもよい。「他の成分」としては、例えば、炭酸塩、重金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルカリなどを挙げることができる。

[0052] 本発明では、地盤改良材料スラリーに含まれるカルシウムアルミネート、石膏およびセメントの塩素量が、強度（初期の良好な強度増進効果）および浸透性、並びに発錆防止効果に影響することを突き止めた。すなわち、地盤改良材料スラリーに含まれる塩素の量は、20～2000 ppmであることが好ましく、50～1500 ppmであることがより好ましく、90～1000 ppmであることがさらに好ましく、90～500 ppmであることがよりさらに好ましい。地盤改良材料スラリーに含まれる塩素の量は、例えば、地盤改良材料スラリーを作製する際に塩素を含有する混和剤を添加して調整することができる。また、塩素の量は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。地盤改良材料スラリーに含まれる塩素の量が、20 ppm未満だと、地盤改良材料スラリーの強度低下（特に、初期の強度増進効果が得られない）をもたらすとともに、発錆を促進する可能性がある。塩素の量が、2000 ppmを超えた場合も、発錆を促進する可能性がある。また、浸透性を低下させる可能性がある。

[0053] さらに地盤改良材料スラリーにおける、良好な浸透性および鉄筋の発錆防止に寄与する観点から、地盤改良材料スラリーの酸化還元電位は-0.4～

0.1 Vであることが好ましく、-0.3~-0.1 Vであることがより好ましい。酸化還元電位は、酸化還元電位（ORP）計を用いることで測定することができる。そして、酸化還元電位を-0.4~0.1 Vとするには、当該スラリーに対して酸素をバブリングさせること等で調整することができる。酸化還元電位は、-0.4 V未満または0.1 Vより大きいと鉄筋表面に安定的な酸化被膜を生成することができず、錆の発生を促進し、鉄筋の発錆を防止できない可能性がある。また、浸透性を低下させる可能性がある。

[0054] 地盤改良材料スラリーは、その硬化物を得ることができる。すなわち、既述の本発明の地盤改良材料スラリーの硬化物を含む地盤改良材料硬化物が得られる。これにより地盤を改良することができる。また、既述の本発明の地盤改良材料スラリーにより地盤を改良する地盤改良方法を提供することができる。

[0055] 地盤改良材料スラリーは、上述の通り、1液型でもよいし、例えば、2液型でもよい。2液型の場合、例えば、カルシウムアルミネートおよび石膏を水又は水溶液中に含有するA材と、セメントを水又は水溶液中に含有するB材の2液に分けて調製し、混合することで地盤改良材料スラリーとしてもよい。

[0056] 2液型の場合、より詳細には、ガラス化率が70%以上、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.0~2.7、不純物含有量が15質量%以下であるカルシウムアルミネート及び石膏を水又は水溶液中に含有するA材と、セメントを水又は水溶液中に含有するB材との組み合わせからなり、前記カルシウムアルミネートと石膏とセメントに含まれる塩素の総量が、20ppm~2000ppmであり、A材とB材とを混合した際の地盤改良材料スラリーの酸化還元電位が-0.4~0.1 Vである、2液型地盤改良材料スラリーである。

[0057] A材とB材を混合する方法や、A材とB材により地盤を改良する具体的な手順は特に限定されず、地盤改良の技術分野で知られている各種方法を応用することができる。例えば、(i)二重管を用いて、先端部でA材とB材を合流混合させて地盤に注入するいわゆる2ショット方式、(ii)A材とB

材を、注入ポンプから注入管に至る途中で混合させて注入するいわゆる 1.5 ショット方式、(i i i) ミキサー等の調合槽で A 材と B 材を混合する 1 ショット方式、などを採用することができる。これら方式の実施の際には、公知の注入ポンプ等を用いることができる。

[0058] 換言すると、(1) A 材と B 材を地盤注入の前に混合して混合物とし、その混合物を地盤に注入してもよいし、または、(2) A 材と B 材を別々に圧送し、地盤に注入される瞬間または地盤注入後に地盤中で両者が混合されるようにしてもよい。

[0059] A 材と B 材の混合比率は、所望の硬化の早さ、圧送性などにより適宜調整すればよい。A 材 : B 材の混合比率は、体積比で、典型的には 20 : 80 ~ 80 : 20、好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30 程度である。

[0060] なお、1 液型の場合は、公知の方法でそのまま地盤に注入すればよい。

[0061] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0062] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0063] 「実験例 1」

(地盤改良材料スラリーの調製)

まず、カルシウムアルミネート、石膏、セメント、およびカリウムミョウバンは、プロシエアミキサ (WB 型、太平洋機工株式会社製) を用いて混合した。その後、水中に、凝結調整剤 (デンカ株式会社製、デンカセッター D-100)、および、上記の混合物をこの順に投入し、十分に練り合わせ、地盤改良材料スラリーを得た。地盤改良材料スラリー中の各成分の量は表 1 に記載のとおりである。塩素量はカルシウムアルミネート、石膏、および、セメントの塩素量を測定し、不足分は塩素含有混和剤 (材質名 : 塩化ナトリ

ウム)を粉体の混合時に添加して調整した。調製した地盤改良材料スラリーのORPは酸素でバブリングさせ調整した。

[0064] 石膏としては、天然無水石膏、ブレン比表面積値 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ のものを用いた。

セメントとしては、実験No. 1-1~1-5、1-7~1-12、1-14、2-1~2-9では普通ポルトランドセメント(デンカ株式会社製)を用い、実験No. 1-6、1-13では、試製セメント(セメント工場の調査原料及び化学成分の調整に各種市販の純薬を用い、 SO_3 量の調整には純薬の無水石膏を用いて調製したセメント、塩素量 1.5 ppm 、ブレン値 $3,450\text{ cm}^2/\text{g}$)を用いた。

また、カルシウムアルミネートは、原料として、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを使用した。 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を変え、 1650°C で溶融後、冷却速度を調整して、表1に示すガラス化率のカルシウムアルミネートを調製した。ブレン比表面積値は、 $5000\sim6000\text{ cm}^2$ であった。実験No. 1-5、1-12は、不純物含有量が表1に示す量となるように、珪砂、酸化マグネシウム、酸化硫黄を添加し、焼成した。

カルシウムアルミネートの不純物としては、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化硫黄であり、これらは蛍光X線分析により測定し、その合計含有量(不純物含有量)を求めた。

[0065] (初期強度)

JIS R 5201に準じて強度を測定した。具体的には、地盤改良材料スラリーの組成物を用いて、縦 4 cm ×横 4 cm ×高さ 16 cm の試験体を作製し、地盤改良材料スラリーの調製から30分後、1時間後および1日後の圧縮強度を測定した。

そして、材齢1時間から材齢1日にかけての初期強度の増進率を下記式1から求めた。[式1] 圧縮強度の増進率(倍) = (材齢1日の圧縮強度 - 材齢1時間の圧縮強度) / 材齢1時間の圧縮強度

[0066] (浸透長さの測定)

直径5 cmの土木学会基準のビニル袋に浸透長さ測定用砂を20 cmになるように充填し、地盤改良材料スラリーを調製した直後のスラリー200 mlを上部面より注ぎ入れ自然浸透させ、その浸透長さを測定した。なお、浸透長さは20 cm以上であることが好ましい。測定用砂として、姫川砂およびデンカ株式会社製の採掘石灰砂の混合品（粒度調整品）を使用した。

[0067] （塩素濃度）

カルシウムアルミネート、石膏、および、セメントについて、JIS R 5202に準拠して塩素濃度を測定し、塩素の総量を算出した。

[0068] （鉄筋の発錆率）

埋め込み深さ18 cmのφ19 mmの丸鋼をかぶり厚さが10 mmとなるように地盤改良材料スラリーを充填し、材齢28日まで20℃水中養生を施した後、30℃・相対湿度60％・炭酸ガス濃度5％の環境で12週間促進中性化を行った。また、促進中性化試験中、3週間毎に試験体を取り出し、20℃環境下で1日間、水中に浸漬し、促進中性化試験を実施した。試験終了後、丸鋼を取り出し、10％クエン酸2アンモニウム溶液で錆び落としを行って試験後の丸鋼の重量（m2）を測定し、試験前の丸鋼の重量（m1）との変化による鉄筋の発錆率を以下の式により算出した。

$$\text{鉄筋の発錆率（％）} = [(m1 - m2) / m1] \times 100$$

[0069] 地盤改良材料スラリーの組成、上記の測定／評価結果などを、表1および表2にまとめて示す。

[0070]

[表1]

No.	地盤改良材料スラリー						カルシウムアルミネートの種類			塩素量 ppm	酸化還元電位 V	
	カルシウム アルミネート g	石膏 g	セメント g	凝結 調整剤 g	カリウム ミョウバン g	水 g	ガラス 化率 %	CaO/Al ₂ O ₃ モル比	不純物 含有量 %			
1-1	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	100	-0.1	実施例
1-2	37.5	37.5	300	0.375	6	879	70	2.2	2	100	-0.1	実施例
1-3	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	1.0	2	100	-0.1	実施例
1-4	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.7	2	100	-0.1	実施例
1-5	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	15	100	-0.1	実施例
1-6	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	20	-0.1	実施例
1-7	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	2000	-0.1	実施例
1-8	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	100	-0.4	実施例
1-9	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	100	0.1	実施例
1-10	37.5	37.5	300	0.375	6	879	60	2.2	2	100	-0.1	比較例
1-11	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	3.1	2	100	-0.1	比較例
1-12	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	20	100	-0.1	比較例
1-13	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	10	-0.6	比較例
1-14	37.5	37.5	300	0.375	6	879	97	2.2	2	3000	0.4	比較例

[0071] [表2]

No.	圧縮強度 N/mm ²			圧縮強度の 増進率	浸透長さ cm	鉄筋の 発錆率 %
	30 min	1 hr	1 day			
1-1	0.051	0.085	2.512	28.6	>20	37
1-2	0.021	0.035	2.107	59.2	>20	43
1-3	0.022	0.036	2.097	57.3	>20	42
1-4	0.066	0.103	2.546	23.7	>20	35
1-5	0.019	0.031	2.089	66.4	>20	45
1-6	0.012	0.022	1.923	86.4	>20	45
1-7	0.082	0.123	2.643	20.5	>20	40
1-8	0.051	0.074	2.364	30.9	>20	38
1-9	0.052	0.081	2.487	29.7	>20	37
1-10	0.000	0.004	0.622	154.5	>20	64
1-11	0.111	0.168	2.787	15.6	5	34
1-12	0.000	0.008	0.811	100.4	>20	67
1-13	0.000	0.011	0.958	86.1	>20	61
1-14	0.122	0.171	2.811	15.4	9	52

[0072] 特定のカルシウムアルミネート、石膏、およびセメントを含有し、特定の塩素量、かつ、特定の酸化還元電位を示す地盤改良材料スラリーは、浸透性と初期強度（例えば１ｄａｙ強度）が共に良好であり、地盤中に存在する鉄筋の発錆も抑えることができた。つまり、地盤注入材として好ましい性能を奏することが確認された。なお、実験Ｎｏ．１－１０、１－１２、１－１３は、初期強度の増進率が非常に高いが材齢１日の圧縮強度自体が非常に小さいため好ましいとはいえない。

「0073」 「実験例2」

表3に示す配合で、地盤改良材料スラリーを調製した。添加剤は、地盤改良材料スラリー中、0.002%となるようにしてはじめに水に混合した以外は、調製方法は実験例1と同様で、塩素量は100ppm、酸化還元電位は-0.1Vに調整した。カルシウムアルミネートとしては、ガラス化率97%、CaO/Al₂O₃モル比2.2、不純物含有量2%のカルシウムアルミネートを用いた。

[0074] (ブリーディング率)

JIS A 1123に準じてブリーディング率を測定した。

[0075] (鉄筋の発錆率)

実験例 1 と同様の試験を行い、鉄筋の発錆率を測定した。

【0076】 地盤改良材料スラリーの組成、実験例 1 と同様の測定、評価結果などを、表 3 にまとめて示す。

[0077] [表3]

[illegible]

- [0078] 特定の添加剤を含む地盤改良材料スラリーは、ブリーディング率を減少できるとともに、地盤中に存在する鉄筋の発錆もさらに抑えることができた。つまり、地盤注入材としてより好ましい性能を奏することが確認された。

産業上の利用可能性

- [0079] 本発明によれば、良好な浸透性と初期強度増進効果を奏するとともに、地盤中に存在する鉄筋の発錆防止効果を付与できる地盤改良材料スラリーを提供され、主に土木分野で好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス化率が70%以上、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.0～2.7、不純物含有量が15質量%以下であるカルシウムアルミネート、石膏、および、セメントを水中に含有する地盤改良材料スラリーであって、前記カルシウムアルミネートと前記石膏と前記セメントに含まれる塩素の総量が、20ppm～2000ppmであり、前記地盤改良材料スラリーの酸化還元電位が、 $-0.4\sim 0.1\text{V}$ である、地盤改良材料スラリー。
- [請求項2] さらに、凝結調整剤を含む請求項1に記載の地盤改良材料スラリー。
- [請求項3] さらに、ミョウバンを含む請求項1又は2に記載の地盤改良材料スラリー。
- [請求項4] さらに、添加剤を含み、前記添加剤は、石膏を除く硫酸塩、亜硫酸塩、および、チオ硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の地盤改良材料スラリー。
- [請求項5] 前記硫酸塩が、硫酸第一鉄及び硫酸第二鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記チオ硫酸塩が、チオ硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記亜硫酸塩が、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の地盤改良材料スラリー。
- [請求項6] 前記添加剤中に、前記チオ硫酸塩と、前記亜硫酸塩と、ホウ素とを含み、かつ、前記添加剤中の前記チオ硫酸塩の含有量を X （質量%）、前記亜硫酸塩の含有量を Y （質量%）としたとき、 X 及び Y が、 $10\leq X/Y\leq 100$ を満たす請求項4又は5に記載の地盤改良材料スラリー。
- [請求項7] JIS K 0102に準拠して測定される、前記ホウ素の含有量が、 0.01mg/L 以上 5.0mg/L 以下である請求項6に記載

の地盤改良材料スラリー。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の地盤改良材料スラリーの硬化物を含む地盤改良材料硬化物。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の地盤改良材料スラリーにより地盤を改良する地盤改良方法。