(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2023-28443
(P2023-28443A)
(43)公開日　令和5年3月3日(2023.3.3)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C09K 17/06 (2006.01)		C09K	17/06	P	2D040
C09K 17/08 (2006.01)		C09K	17/08	P	4H026
E02D 3/12 (2006.01)		E02D	3/12	102	

審査請求　未請求　請求項の数　9　OL　（全12頁）

(21)出願番号　特願2021-134142(P2021-134142)
(22)出願日　令和3年8月19日(2021.8.19)

(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
(74)代理人　100207756
弁理士　田口 昌浩
(74)代理人　100129746
弁理士　虎山 滋郎
(74)代理人　100135758
弁理士　伊藤 高志
(72)発明者　齋藤 誠
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
(72)発明者　佐々木 崇
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】　地盤改良用材料、セメントミルク及び地盤改良方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】施工時のブリーディング率が低く、地盤改良施工時に低い粘度を有しながら、施工後に高い強度発現性を発揮し、かつ、自然炭酸化により緻密となる地盤改良用材料を提供する。
【解決手段】γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$、３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$、α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる１種又は２種以上の非水硬性化合物を含む地盤改良用混和材、並びに、セメントを含む地盤改良用材料である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$、３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$、α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる１種又は２種以上の非水硬性化合物を含む地盤改良用混和材、並びに、セメントを含有する地盤改良用材料。
【請求項２】
前記非水硬性化合物中にＬｉを含有し、前記非水硬性化合物中におけるＬｉの含有率が酸化物換算で０．００１～１．０質量％である、請求項１に記載の地盤改良用材料。
【請求項３】
前記非水硬性化合物中の硫黄の含有率が酸化物換算で１．０質量％以下である、請求項１又は２に記載の地盤改良用材料。
【請求項４】
化学成分として、前記地盤改良用混和材１００質量部中、Ｌｉ$_2$Ｏを０．００１～１．０質量部、ＣａＯを４５～７０質量部、ＳｉＯ$_2$を２９～５５質量部、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を０～１０質量部含む、請求項１～３に記載の地盤改良用材料。
【請求項５】
前記地盤改良用混和材において、前記非水硬性化合物の含有率が７０質量％以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の地盤改良用材料。
【請求項６】
前記非水硬性化合物がγ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$である、請求項１～５のいずれか１項に記載の地盤改良用材料。
【請求項７】
さらに急硬材を含有し、前記急硬材は、カルシウムアルミネートを含有し、前記カルシウムアルミネートがＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比１．０以上３．０以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の地盤改良用材料。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の地盤改良用材料と、水とを含むセメントミルク。
【請求項９】
請求項８に記載のセメントミルクを地盤中に注入し、前記地盤の土と混合して硬化させる地盤改良方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、地盤改良用材料、これを含むセメントミルク、及びセメントミルクを用いた地盤改良方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
軟弱地盤のような不安定な地盤を改良するためには、軟弱な地盤を硬化、安定化させなければならない。その方法として、地盤改良用材料に水を混合したセメントミルク（セメントスラリー）を地盤に混合して固化させる方法、あるいは地盤改良用材料を粉体のまま直接地盤に混合して固化させる方法がある。このような方法は、地盤改良工法、山留め工法、基礎杭工法、埋め戻し工法等と呼ばれている。
地盤改良方法としては、深層混合処理工法または浅層混合処理工法等があり、山留め工法はソイルセメント柱列壁工法、ソイルセメント地中壁工法等があり、基礎杭工法の代表例は、鋼管ソイルセメント杭工法や鋼管の代わりにＰＨＣ杭等の既製杭を使用する合成杭工法等がある。
【０００３】
地盤改良に用いる地盤改良用材料として、微粒子状の水砕スラグと、微粒子状の消石灰や生石灰と、チオ硫酸塩のような水溶性硫酸塩と、炭酸アルカリ金属塩とを含有してなる地盤固結改良剤が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

【０００４】
　また、早強ポルトランドセメント、増量材及び還元剤を含む再掘削用固化材を、所定のポゾラン活性度の対象土に添加し混合する地盤改良方法が提案されている（例えば、特許文献２参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平１１－２９３２４３号公報
【特許文献２】特開２０１０－２２２７９５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
　特許文献１、２は、施工後の固化強度についての検討はなされているが、地盤改良材の取り扱い性、施工時のブリーディング率、特に施工時の粘度についての検討はなされていない。地盤改良材の粘度が高いと、作業時間の制約や流動性を保つための他の手段が必要となりコストが高くなってしまうことがある。また、セメントミルクのブリーディング率が高いと地盤と混合する際、水分が多い部分や少ない部分が生じ、均一な改良体が得られず低強度となる場合やポンプ圧送性が悪くなる場合がある。
【０００７】
　以上から、本発明は、施工時のブリーディング率が低く、地盤改良施工時に低い粘度を有しながら、施工後に高い強度発現性を発揮し、かつ、自然炭酸化により緻密となる地盤改良用材料を提供することを目的とする。
【０００８】
　本発明者らは、上記課題を解決すべく種々検討を行った結果、特定の非水硬性材料を含む地盤改良用混和材を含有させることで、上記課題を解決できることを見出した。すなわち本発明は下記のとおりである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
［１］γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$、３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$、α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる１種又は２種以上の非水硬性化合物を含む地盤改良用混和材、並びに、セメントを含む地盤改良用材料。
［２］前記非水硬性化合物中にＬｉを含有し、前記非水硬性化合物中におけるＬｉの含有率が酸化物換算で０．００１～１．０質量％である、［１］に記載の地盤改良用材料。
［３］前記非水硬性化合物中の硫黄の含有率が酸化物換算で１．０質量％以下である、［１］又は［２］に記載の地盤改良用材料。
［４］化学成分として、前記地盤改良用混和材１００質量部中、Ｌｉ$_2$Ｏを０．００１～１．０質量部、ＣａＯを４５～７０質量部、ＳｉＯ$_2$を２９～５５質量部、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を０～１０質量部含む、［１］～［３］に記載の地盤改良用材料。
［５］前記地盤改良用混和材において、前記非水硬性化合物の含有率が７０質量％以上である［１］～［４］のいずれかに記載の地盤改良用材料。
［６］前記非水硬性化合物がγ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$である、［１］～［５］のいずれかに記載の地盤改良用材料。
［７］さらに急硬材を含有し、前記急硬材は、カルシウムアルミネートを含有し、前記カルシウムアルミネートがＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比１．０以上３．０以下である、［１］～［８］のいずれかに記載の地盤改良用材料。
［８］［１］～［７］のいずれかに記載の地盤改良用材料と、水とを含むセメントミルク。
［９］［８］に記載のセメントミルクを地盤中に注入し、前記地盤の土と混合して硬化させる地盤改良方法。
【発明の効果】

【００１０】
本発明によれば、施工時のブリーディング率が低く、地盤改良施工時に低い粘度を有しながら、施工後に高い強度発現性を発揮し、かつ、自然炭酸化により緻密となる地盤改良用材料を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明の実施形態（本実施形態）について詳細に説明する。なお、本明細書で使用する部や％は特に規定のない限り質量基準である。
【００１２】
本発明の地盤改良用材料は、γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$、３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$、α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる１種又は２種以上の非水硬性化合物を含む地盤改良用混和材、並びに、セメントを含有する地盤改良用材料である。
地盤改良用混和材とは、γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$、３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$、α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる１種又は２種以上の非水硬性化合物を含み、セメントと混合して、主に施工時のブリーディング率の低減、粘度の低減及び地盤改良の施工後に高い強度発現に寄与する混和剤をいう。
地盤改良用混和材は、さらに非水硬性化合物中にＬｉを含有し、非水硬性化合物中におけるＬｉの含有量が酸化物換算で０．００１～１．０％であることが好ましい。この所定量のＬｉにより、Ｃ－Ｓ－Ｈ（ケイ酸カルシウム水和物）の炭酸化のうち、炭酸カルシウムの１種であるバテライトの生成が促進されると推定され、炭酸（塩）化によってより緻密な硬化状態が得られ、強度増進、耐摩耗性の向上、低収縮となりやすくなると考えられる。
ここで、「非水硬性化合物中にＬｉを含有」しているとは、非水硬性化合物中に化学組成としてＬｉ$_2$Ｏを含む（ＩＣＰ発光分光分析で存在を確認できる）が、Ｘ線回折測定ではＬｉ$_2$Ｏが同定されない（Ｌｉ$_2$Ｏの明確なピークが見られない）状態をいい、単に、非水硬性化合物とＬｉ化合物とが物理的に混合された状態ではないことをいう。このような状態は、それぞれの原料を混合して１，０００℃以上の高温での熱処理をすることで得られる。以下、各成分等について説明する。
【００１３】
（γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$）
γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$とは、２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$で表される化合物のうちで、低温相として知られるものであり、高温相であるα－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$やα’－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$、β－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$とは全く異なるものである。これらはいずれも、２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$で表されるが、結晶構造や密度は異なっている。
【００１４】
（３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$）
３ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$とは、偽ケイ灰石にＣａＯを含有する鉱物でランキナイトと呼ばれる。水和活性は無く化学的に安定な鉱物であるが、炭酸（塩）化促進効果が大きい。
【００１５】
（α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$）
α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$（α型ワラストナイト）とは、ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$で表される化合物のうちで、高温相として知られるものであり、低温相であるβ－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$とは全く異なるものである。これらはいずれも、ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$で表されるが、結晶構造や密度は異なっている。
【００１６】
天然に産出するワラストナイトは低温相のβ－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$である。β－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$は針状結晶を有し、ワラストナイト繊維等のような無機繊維質物質として利用されてはいるが、本実施形態に係るα－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$のような炭酸（塩）化促進効果はない。

【００１７】
（カルシウムマグネシウムシリケート）
カルシウムマグネシウムシリケートとは、ＣａＯ－ＭｇＯ－SiO_2系化合物を総称するものであるが、本実施形態では、$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$（$C_3MS_2$）で表されるメルヴィナイト（Ｍｅｒｗｉｎｉｔｅ）であることが好ましく、メルヴィナイトによれば大きい炭酸（塩）化促進効果が達成される。
【００１８】
上記のような非水硬性化合物は１種でも２種以上でもよいが、非水硬性化合物中におけるＬｉの含有率は酸化物換算で０．００１～１．０％であることが好ましい。また、非水硬性化合物中におけるＬｉの含有率は、酸化物換算で０．００５～１．０％であることが好ましく、０．０１０～０．９０％であることがより好ましく、０．０１５～０．８０％であることがさらに好ましい。非水硬性化合物中におけるＬｉの含有率が酸化物換算で０．００１％以上であることで、炭酸化促進効果が得られやすくなる。また、非水硬性化合物中におけるＬｉの含有率が酸化物換算で１．０％以下であることで、コストを抑制することができる。非水硬性化合物中における酸化物換算のＬｉの含有率は、実施例に記載の方法にて測定することができる。
なお、非水硬性化合物が２種以上である場合、Ｌｉの含有率とは、２種以上の非水硬性化合物の合計に対する該Ｌｉの酸化物換算での含有率をいう。
【００１９】
上記の非水硬性化合物の中でも、特にγ－$2CaO \cdot SiO_2$は、製造時にダスティングと呼ばれる粉化現象をともなうため他化合物に比べて粉砕に要するエネルギーが少ないこと、長期にわたって炭酸（塩）化促進効果が大きいこと、一方、低水結合材比で高炉セメントと組み合わせた場合には中性化抑制効果が非常に大きい点で好ましい。
【００２０】
本実施形態に係る非水硬性化合物は、ＣａＯ原料、SiO_2原料、ＭｇＯ原料及びＬｉ原料を所定のモル比で配合して熱処理することによって得られる。ＣａＯ原料としては、例えば、石灰石などの炭酸カルシウム、消石灰などの水酸化カルシウム、アセチレン副生消石灰などの副生消石灰、廃コンクリート塊から発生する微粉末、などが挙げられる。SiO_2原料としては、例えば、ケイ石や粘土、さらには、シリカフュームやフライアッシュに代表されるような産業副産物として発生する様々なシリカ質ダストなどが挙げられる。ＭｇＯ原料としては、例えば、水酸化マグネシウムや塩基性炭酸カルシウム、ドロマイトなどを挙げることができる。また、Ｌｉ原料としては、炭酸リチウムなどを挙げることができる。なお、ＣａＯ原料、SiO_2原料、ＭｇＯ原料にＬｉが含まれる場合は、Ｌｉ原料を新たに加える必要はない。熱処理時の非エネルギー由来CO_2排出量の削減からも、副生消石灰、廃コンクリート塊から発生する微粉末、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰など、ＣａＯを含む産業副産物から選ばれる１種又は２種以上を利用できる。中でも他の産業副産物に比べて不純物量が少ない副生消石灰の使用がさらに好ましい。
【００２１】
副生消石灰としては、カルシウムカーバイド法によるアセチレンガスの製造工程で副生される副生消石灰（アセチレンガス製造方法の違いで、湿式品と乾式品がある）、カルシウムカーバイド電気炉の湿式集塵工程で捕獲されるダスト中に含まれる副生消石灰といったアセチレン副生消石灰等が挙げられる。副生消石灰は、例えば、水酸化カルシウムが６５～９５％（好ましくは、７０～９０％）で、その他に、炭酸カルシウムを１～１０％、酸化鉄を０．１～６．０％（好ましくは、０．１～３．０％）含む。これらの割合は蛍光Ｘ線測定、及び示差熱重量分析（ＴＧ－ＤＴＡ）で求まる質量減量分（$Ca(OH)_2$：４０５℃～５１５℃付近、$CaCO_3$：６５０℃～７６５℃付近）にて確認することができる。レーザー回折・散乱法で測定する体積平均粒子径は、５０～１００μｍ程度である。さらに、ＪＩＳ　Ｋ　００６８「化学製品の水分測定方法」中、乾燥減量法で測定される水分率は、１０％以下であることが好ましい。また、ＣａＳ、Al_2S_3、及びCaC_2・ＣａＳなどイオウ化合物を含んでもよいが、２％以下であることが好ましい。

【００２２】
既述の１，０００℃以上の高温での熱処理は、特に限定されるものではないが、例えば、ロータリーキルンや電気炉などによって行うことができる。その熱処理温度は、一義的に定められるものではないが、通常、１，０００～１，８００℃程度の範囲で行われ、１，２００～１，６００℃程度の範囲で行われることが多い。
【００２３】
本実施形態は、既述の非水硬性化合物を含む産業副産物を用いることもできる。この際には不純物が共存する。このような産業副産物として、製鋼スラグ等が挙げられる。
【００２４】
ＣａＯ原料、SiO_2原料には不純物を含む場合があるが、本発明の効果を阻害しない範囲内では特に問題とはならない。不純物の具体例としては、例えば、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、ＭｎＯ、Na_2O、K_2O、Ｓ、P_2O_5、Ｆ、B_2O_3、塩素などが挙げられる。また、共存する化合物としては、遊離酸化カルシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート、カルシウムアルミノシリケート、カルシウムフェライトやカルシウムアルミノフェライト、カルシウムフォスフェート、カルシウムボレート、マグネシウムシリケート、リューサイト（K_2O、Na_2O）・Al_2O_3・SiO_2、スピネルＭｇＯ・Al_2O_3、マグネタイトFe_3O_4、前述のＣａＳ、$A1_2S_3$、及びCaC_2・ＣａＳなどイオウ化合物などが挙げられる。
【００２５】
これらの不純物のうち、非水硬性化合物中のＳ（硫黄）の含有率は酸化物（SO_3）換算で１．０％以下であることが好ましく、０．７％以下であることがより好ましく、さらに０．５％以下であることが好ましい。１．０％以下であることで、十分な炭酸（塩）化促進効果が得られ、また、凝結や硬化性状を適切な範囲にすることができる。酸化物（SO_3）換算でのＳの含有率は、蛍光Ｘ線測定により測定することができる。なお、非水硬性化合物中のＳ（硫黄）は、酸化物換算で２％程度であれば存在していてもよい。
【００２６】
地盤改良用混和材において、非水硬性化合物の含有率（複数種含む場合は合計量に占める含有率）は６５質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、７５質量％以上であることがさらに好ましい。なお、γ－$2CaO \cdot SiO_2$以外の水硬性の$2CaO \cdot SiO_2$が混在していることも可能であり、最大３５％まで混在可能である。
【００２７】
地盤改良用混和材における非水硬性化合物がγ－$2CaO \cdot SiO_2$であることが好ましい。地盤改良用混和材におけるγ－$2CaO \cdot SiO_2$の含有率は、３５質量％以上が好ましく、４５質量％以上がより好ましい。また、γ－$2CaO \cdot SiO_2$の含有率の上限値は特に限定されない。製鋼スラグの中では、γ－$2CaO \cdot SiO_2$含有率が多い電気炉還元期スラグ又はステンレススラグが好ましい。
【００２８】
また、地盤改良用混和材においてはその効果をより発現しやすくする観点から、化学成分として、地盤改良用混和材１００質量部中、Li_2Oを０．００１～１．０質量部、ＣａＯを４５～７０質量部、SiO_2を２９～５５質量部、Al_2O_3を０～１０質量部含むことが好ましい。Li_2Oの含有量は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。また、ＣａＯ、SiO_2、Al_2O_3は蛍光Ｘ線により測定することができる。
化学成分としては、地盤改良用混和材１００部中、Li_2Oは０．００２～０．５質量部、ＣａＯは６０～７０質量部、SiO_2は２９～４５質量部、Al_2O_3は０．５～５質量部含むことがより好ましい。
さらに、化学成分として、地盤改良用混和材１００部中、Li_2O、ＣａＯ、SiO_2、及びAl_2O_3の合計は、９０質量部以上であることが好ましく、９５～１００質量部であることがより好ましい。
【００２９】

地盤改良用混和材中の非水硬性化合物を定量する方法として、粉末Ｘ線回折法によるリートベルト法等が挙げられる。

【００３０】

地盤改良用混和材のブレーン比表面積は特に限定されるものではないが、１，５００ｃｍ^2／ｇ以上が好ましく、また上限は８，０００ｃｍ^2／ｇ以下が好ましい。なかでも、２，０００～６，０００ｃｍ^2／ｇがより好ましく、４，０００～６，０００ｃｍ^2／ｇが最も好ましい。ブレーン比表面積が２，０００ｃｍ^2／ｇ以上であることで、良好な材料分離抵抗性が得られ、炭酸（塩）化促進効果が十分になる。また、８，０００ｃｍ^2／ｇ以下であることで粉砕する際の粉砕動力が大きくならず経済的であり、また、風化が抑制され品質の経時的な劣化を抑えることができる。

【００３１】

本発明の地盤改良用材料は、凝結を促進し、短期での強度増進を図る観点から、急硬材を含有させることが可能である。

本発明に使用する急硬材としては、凝結を促進し、短期での強度増進を図るものであれば、特に限定されるものではない。急硬材は、凝結を促進するものとして、ギ酸カルシウムに代表される有機酸のカルシウム塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、チオシアン酸塩、アミン類、無水マレイン酸、水ガラスに代表される珪酸塩、硫酸アルミニウム、及び、ミョウバンに代表されるアルミニウム塩、カルシウムアルミネート（アルミン酸カルシウム）、アルミン酸塩等が挙げられる。これらの中では、強度発現性の点から、アルミン酸塩が好ましく、カルシウムアルミネート（ＣＡ）を含むことが好ましい。カルシウムアルミネートは、石膏と併用することで強度発現性が良好となる観点でより好ましい。石膏の使用量は、カルシウムアルミネート１００質量部に対して、８０質量部以上２５０質量部以下であることが好ましく、９０質量部以上２２０質量部以下であることがより好ましく、１００質量部以上２００質量部以下であることがさらに好ましい。石膏の含有割合が上記下限値以上であることで、早期硬化性を得やすくなる。また、石膏の含有割合が上記上限値以下であることで、強度発現性、ブリーディング率が良好となる。石膏の含有割合が上記範囲内であることで、本発明の効果を満たすブリーディング率を低減させる地盤改良用材料とすることが容易になる。

カルシウムアルミネートは、カルシア原料とアルミナ原料などを混合して、キルンで焼成し、あるいは、電気炉で溶融し冷却して得られるＣａＯとＡｌ$_2$Ｏ$_3$とを主成分とする水和活性を有する物質の総称であり、結晶質、又は非晶質のいずれであっても使用可能である。硬化時間が早く、初期強度発現性が高い材料である。カルシウムアルミネートの代表的なものとしてはアルミナセメントが挙げられ、通常、市販品が使用できる。例えば、アルミナセメント１号、アルミナセメント２号などが使用できる。なかでも、アルミナセメントよりも短時間で硬化し、その後の初期強度発現性が高い点から、溶融後に急冷した非晶質カルシウムアルミネートが好ましい。

カルシウムアルミネートのなかでも、ＣａＯとＡｌ$_2$Ｏ$_3$とのモル比（ＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比）は、１．０以上３．０以下であることが好ましく、１．７以上２．５以下であることがより好ましい。モル比が上記範囲内であることで、硬化時間をより短縮して初期強度発現性を高めることができる。

【００３２】

本発明では、カルシウムアルミネート中に含まれる不純物は１５質量％以下であることが初期強度発現性の点から好ましく、１０質量％以下であることがさらに好ましい。ここで不純物とは、ＣａＯとＡｌ$_2$Ｏ$_3$以外の物質をいう。該不純物が１５質量％を超えると硬化に時間を費やし、さらに低温時には固まらない場合がある。不純物の代表例としては、酸化ケイ素や酸化マグネシウムや酸化硫黄が挙げられるが、その他に、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、該アルカリ土類金属硫酸塩等がＣａＯやＡｌ$_2$Ｏ$_3$の一部に置換又は固溶したものがある。しかし、これらに限定されない。

【００３３】
本発明で使用する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質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。ガラス化率が７０質量％未満であると初期強度発現性が低下する場合がある。カルシウムアルミネートのガラス化率は、反応活性の点で７０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。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１，０００℃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S_0を求め、これらのS_0及びＳの値を用い、次の式を用いてガラス化率xを算出する。

ガラス化率（質量％）＝１００×（１－Ｓ／S_0）

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、ブレーン比表面積値３，０００ｃｍ^2／ｇ以上が好ましく、５，０００ｃｍ^2／ｇ以上がより好ましい。カルシウムアルミネートの粒度が上記下限値以上であることで、硬化時間が短くなることで初期強度発現性が良好となり、ブリーディング率が低減する。

【００３４】
地盤改良用混和材は、セメント１００質量部に対し、１～１００質量部であることが好ましく、３～５０質量部であることがより好ましく、５～３０質量部であることがさらに好ましい。上記範囲であることで、セメントミルクのブリーディング率の低減、粘度の低減及び地盤改良の施工後に高い強度発現に寄与することができる。

【００３５】
セメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及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、市販されている地盤改良工事で用いられ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、これらのうちの１種又は２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量を増減して調整されたものも使用可能である。

【００３６】
本実施形態のセメントミルクは、本発明の地盤改良用材料と、水とを含む。

本実施形態で使用する水の使用量は、土の含水比等で異なり、特に限定されるものではないが、通常、セメント１００質量部に対して、３０～５００質量部が好ましく、５０～３００質量部がより好ましい。水の使用量が上記範囲内であることで、良好な流動性と強度発現性とが得られやすくなる。

【００３７】
さらに、粘度を低下させるものとして、リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、チオ硫酸塩、オキシカルボン酸類があり、これらを併用することも可能である。また、ナフタレン類、メラミン類、アミノスルホン酸類、ポリカルボン酸類またはポリエーテル類からなる１種または２種の液体減水剤を併用することでさらなる流動性の向上を図ることができる。ナフタレン類、メラミン類、アミノスルホン酸類、ポリカルボン酸類またはポリエーテル類としては、分子量や重合度など特に限定されるものではない。

【００３８】
本実施形態の地盤改良方法は、本発明のセメントミルクを地盤中に注入し、地盤の土と混合して硬化させることを含む方法である。すなわち、地盤の土と混合してスライムとした後、これを硬化させて地盤改良を行う方法である。本発明のセメントミルクは、本発明の地盤改良用材料を含むため、地盤改良施工時のスライムが低粘度化し、施工後には高い強度発現性を発揮される。

地盤改良方法における注入箇所としては、軟弱な地盤の改良であれば特に限定されるものではなく、例えば、港湾、護岸、空港等の構造物、地盤の悪い都市部や山間部等の各種構造物が立地している地盤に適用でき、止水や遮水グラウト、ヒービング防止グラウト、

沈下防止グラウト、ブロー防止グラウト、土圧軽減グラウト、支持力増加グラウト、吸出し防止グラウト等を目的として使用できる。粘度が低いため浸透性が良好となり、礫を含むような砂質土地盤への適用も可能であり、液状化防止対策としても有効に機能する。特に、礫質地盤又は粗砂地盤に注入する場合、地下水や海水の動きがあっても薬液の逸流や希釈を防止しつつ注入することができるので、上記現場での使用が好ましい。

【００３９】

本実施形態における施工設備については特に限定されるものではなく、通常の薬液注入で使用している施工設備を用いることができ、通常実施している注入設計と施工方法に準拠すればよい。例えば、ミキサーで調製した懸濁溶液をポンプでホースを介して圧送し、地中に配置したロッドを介して注入材を注入する方法が挙げられる。その際に使用するロッドは特に限定されるものではないが、単管ロッド、単管ストレーナロッド、二重管ロッド、二重管のダブルパッカー方式ロッドなどが使用できる。

【００４０】

本発明のセメントミルクは、地盤を構成する粘性土等の土成分１００容量部に対して２０～２００容量部注入することが好ましく、４０～１００容量部注入することが好ましい。

【実施例】

【００４１】

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。

【００４２】

＜使用材料＞

実施例及び比較例で使用した材料を以下に記す。

・セメント：セメント系固化材（デンカ社製の「ＳＰ－２０」）

・粘性土：新潟県産粘性土、含水率４８．１％、湿潤密度１．４１ｇ／ｃｍ^3

・地盤改良用混和材Ａ：Ｌｉ含有γ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$。試薬１級の炭酸カルシウムと試薬１級の二酸化ケイ素とをモル比２：１で混合し、さらに混合物に対してＬｉの含有量が酸化物（Ｌｉ$_2$Ｏ）換算で０．０００５～１．１％（内割置換）となるように試薬１級の炭酸リチウムを混合し、１，４００℃で２時間熱処理し、室温まで放置して、ブレーン比表面積が４，０００ｃｍ^2／ｇの地盤改良用混和材Ａを作製した。

なお、各セメント混和材における酸化物換算のＬｉ含有量は、ＩＣＰ発光分光分析装置（日立ハイテクサイエンス社製、ＶＩＳＴＡ－ＰＲＯ）によって測定した。そして、ＳＰＥＸ社ＸＳＴＣ－２２　ＩＣＰ用混合液を希釈して用いた絶対検量線法から、仕込み量と同量のＬｉ含有量であることを確認している。なお、測定条件は下記のとおりである。

・Ｌｉ測定波長：６７０．７８３ｎｍ

・ＢＧ補正：フィッティングカーブ法

・検量線用標準溶液：ＳＰＥＸ社ＸＳＴＣ－２２　ＩＣＰ用混合液を希釈して使用

検量線範囲：０－５ｍｇ／Ｌ（０ｍｇ／Ｌ，０．１ｍｇ／Ｌ，０．５ｍｇ／Ｌ，１ｍｇ／Ｌ，５ｍｇ／Ｌの５点検量線）

・絶対検量線法で定量

・地盤改良用混和材Ｂ：Ｌｉ含有α－ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$。試薬１級の炭酸カルシウムと試薬１級の二酸化ケイ素とを１：１のモル比で混合し、さらに混合物に対してＬｉの含有量が酸化物（Ｌｉ$_2$Ｏ）換算で０．０００５～１．１％（内割置換）となるように試薬１級の炭酸リチウムを混合し、１，５００℃で２時間熱処理し、室温まで放置して、ブレーン比表面積が４，０００ｃｍ^2／ｇの地盤改良用混和材Ｂを作製した。

・地盤改良用混和材Ｃ：β－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$。試薬１級の炭酸カルシウムと試薬１級の二酸化ケイ素とをモル比２：１で混合し、１，４００℃で２時間熱処理し、室温まで放置して、粉砕してＸＲＤでγ－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$のピークが確認されなくなるまで同様の熱処理を繰り返した。β－２ＣａＯ・ＳｉＯ$_2$のみのピークが確認された後、ブレーン比表面積が４，０００ｃｍ^2／ｇの地盤改良用混和材Ｃを作製した。

また、地盤改良用混和材作製において、非水硬性化合物中の硫黄の含有率が酸化物換算で表１に示す割合となるように試薬１級の硫酸カルシウム２水和物を混合した。
・急硬材Ａ：ＣａＯ４３％、$Al_2O_3$５３％となるように調整し、電気炉で溶融・急冷した非晶質カルシウムアルミネート（ガラス化率９８％以上、ブレーン比表面積６，０５０ｃｍ^2／ｇ、ＣａＯ／Al_2O_3モル比１．４８）と、このカルシウムアルミネート１００質量部に石膏を１５０質量部混合したものを用いた。
・急硬材Ｂ：ＣａＯ／Al_2O_3モル比１．２０、アルミナセメント１号、デンカ社製
【００４３】
［実験例１］
セメント１００質量部に対して、地盤改良用混和材を表１に示す割合で混合して地盤改良用材料を調製した。また、急硬材を含有するものにおいては、セメント１００質量部に対して、表１に示す割合で急硬材を混合して地盤改良用材料を調製した。
調製した地盤改良用材料にさらに、セメント１００質量部に対して、水１５０質量部を添加し、モルタルミキサーを用いて２分間混合してセメントミルクを調製した。
得られたセメントミルクを、含水率４５．６％の粘性土と、容積比で１：２の割合でモルタルミキサーを用いて３分間混合し、混合してスライムを得た。
調製したスライムのブリーディング率、圧縮強度、粘度を測定した。結果を表１に併記する。
【００４４】
＜測定項目＞
・ブリーディング率：土木学会標準示方書（ＪＳＣＥ－Ｆ５４２）「充てんモルタルのブリーディング率および膨張率試験方法」に準じてブリーディング率を測定した。
・圧縮強度：得られたスライムを４ｃｍ×４ｃｍ×１６ｃｍの型枠に流し込み、硬化後脱型して得た供試体を、温度２０℃で材齢２８日まで封緘養生した。以降は、気乾養生にて自然炭酸化した。材齢１年における圧縮強度を測定した。
・粘度測定：得られたスライムを温度２０℃、湿度８０％、回転数２０ｒｐｍの条件下でＢ型粘度計により練混ぜ直後の粘度値を測定した。
【００４５】

【表１】

表1

No.	地盤改良用混和剤A	地盤改良用混和剤B	地盤改良用混和剤C	急硬材A	急硬材B	Li(酸化物換算)	S(酸化物換算)	ブリーディング率	圧縮強度	粘度	備考
	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量%	質量%	%	N/mm^2	mPa･s	
1-1	0	0	0	0	0	0	0	34	1.8	25000	比較例
1-2	0	0	25	0	0	0	0	31	1.9	24000	比較例
1-3	25	0	0	0	0	0.0005	0	28	2.2	20000	実施例
1-4	25	0	0	0	0	0.002	0	26	2.3	19000	実施例
1-5	25	0	0	0	0	0.1	0	26	2.5	18000	実施例
1-6	0	10	0	0	0	0.1	0	28	2.2	20000	実施例
1-7	25	0	0	0	0	1.0	0	25	2.5	19000	実施例
1-8	25	0	0	0	0	1.1	0	24	2.6	19000	実施例
1-9	25	0	0	0	0	0.1	0.5	26	2.4	18000	実施例
1-10	25	0	0	0	0	0.1	0.9	25	2.3	19000	実施例
1-11	25	0	0	0	0	0.1	1.2	28	2.2	20000	実施例
1-12	25	0	0	25	0	0.1	0	19	2.4	21000	実施例
1-13	25	0	0	0	25	0.1	0	21	2.2	20000	実施例

フロントページの続き

Ｆターム（参考） 2D040 AB03 CA01 CA10 CB03
4H026 CA01 CB03 CC02