

明 細 書

発明の名称：

カルシウムアルミノシリケート系化合物、急硬材、急硬モルタル材料、急硬コンクリート材料、モルタル硬化体の成形方法、及びコンクリート硬化体の成形方法

技術分野

[0001] 本発明は、セメントなどの水硬性物質の硬化を早めるためのカルシウムアルミノシリケート系化合物、急硬材、及び、それを用いた急硬モルタル材料、急硬コンクリート材料、モルタル硬化体の成形方法、コンクリート硬化体の成形方法に関する。

背景技術

[0002] セメントなどの水硬性物質に急硬性を付与する急硬材として、カルシウムアルミネート及び石膏などを用いて、短時間で硬化及び強度発現させることが行われている。

[0003] 例えば、下記の特許文献1には、アルミン酸カルシウム及び石膏を含有するセメント混和材が記載されている。特許文献1のセメント混和剤によれば、強度発現性が高く、ひび割れを抑えることができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2023-49713号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、急硬材を含む急硬セメントは、打ち込み面の表面性状が低下し易く、打ち込み面をコテで仕上げて、硬化に伴い表面に斑点、凹凸などが生じ易く、硬化後の表面仕上がり性が良くない場合があった。特許文献1に記載のセメント混和剤においても、表面仕上がり性の検討はなされてい

なかった。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、セメント等に添加した場合、初期圧縮強度が高く、良好な表面仕上がり性を付与することができるカルシウムアルミノシリケート系化合物、急硬材、及び急硬材を含有する急硬モルタル材料、急硬コンクリート材料、モルタル硬化体の成形方法、コンクリート硬化体の成形方法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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、化学成分として、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 MgO を所定の割合で含有するカルシウムアルミノシリケート系化合物により当該課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

[0008] [1] 化学成分として、 CaO を30質量%以上60質量%以下、 Al_2O_3 を10質量%以上60質量%以下、 SiO_2 を1質量%以上15質量%以下、質量割合で P_2O_5 を10ppm以上50000ppm以下、 MgO を0.1質量%以上1質量%以下含有する、カルシウムアルミノシリケート系化合物。

[2] 化学成分として、 Fe_2O_3 を0.1質量%以上3質量%以下含有する、[1]に記載のカルシウムアルミノシリケート系化合物。

[3] 化学成分として、質量割合で ZrO_2 を100ppm以上5000ppm以下含有する、[1]又は[2]に記載のカルシウムアルミノシリケート系化合物。

[4] [1]～[3]のいずれかに記載のカルシウムアルミノシリケート系化合物100質量部に対して、石膏を50質量部以上250質量部以下含有してなる急硬材。

[5] S（硫黄）を酸化物換算で20質量%以上30質量%以下含有する、[4]に記載の急硬材。

[6] 質量割合でフッ素を300ppm以上40000ppm以下含有する、[4]又は[5]に記載の急硬材。

〔7〕 室温から950℃で加熱処理した前後の強熱減量が0.1質量%以上3質量%以下である、〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の急硬材。

〔8〕 セメントと、〔4〕～〔7〕に記載の急硬材と、細骨材と、を含有してなる急硬モルタル材料。

〔9〕 セメントと、〔4〕～〔7〕に記載の急硬材と、細骨材と、粗骨材と、を含有してなる急硬コンクリート材料。

〔10〕 セメントと、〔4〕～〔7〕のいずれかに記載の急硬材と、水と、骨材と、を練り混ぜた急硬モルタル組成物を製造し、前記急硬モルタル組成物を積層し、前記急硬モルタル組成物を硬化させモルタル硬化体を製造する、モルタル硬化体の成形方法。

〔11〕 セメントと、〔4〕～〔7〕のいずれかに記載の急硬材と、水と、細骨材と、粗骨材と、を練り混ぜた急硬コンクリート組成物を製造し、前記急硬コンクリート組成物を積層し、前記急硬コンクリート組成物を硬化させコンクリート硬化体を製造する、コンクリート硬化体の成形方法。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、セメント等に添加した場合、初期圧縮強度が高く、良好な表面仕上がり性を付与することができるカルシウムアルミノシリケート系化合物、急硬材、及び急硬材を含有する急硬モルタル材料、急硬コンクリート材料、モルタル硬化体の成形方法、コンクリート硬化体の成形方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0010〕 以下、本発明のカルシウムアルミノシリケート系化合物、急硬材、急硬モルタル材料、急硬コンクリート材料、モルタル硬化体の成形方法、及びコンクリート硬化体の成形方法について詳細に説明するが、本発明は当該実施形態に限定されるものではない。また、記号「～」を用いて規定された数値範囲は「～」の両端（上限及び下限）の数値を含むものとする。

〔0011〕 [カルシウムアルミノシリケート系化合物]

本発明のカルシウムアルミノシリケート系化合物は、化学成分として、C

a Oを30質量%以上60質量%以下、 Al_2O_3 を10質量%以上60質量%以下、 SiO_2 を1質量%以上15質量%以下、質量割合で P_2O_5 を10ppm以上5000ppm以下、MgOを0.1質量%以上1質量%以下含有する。

[0012] また、化学成分として、CaOは、35質量%以上55質量%以下であることが好ましく、40質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。 Al_2O_3 は、20質量%以上50質量%以下であることが好ましく、25質量%以上45質量%以下であることがより好ましい。 SiO_2 は、2質量%以上14質量%以下であることが好ましく、3質量%以上13質量%以下であることがより好ましい。 P_2O_5 は、質量割合で100ppm以上5000ppm以下であることが好ましく、300ppm以上1000ppm以下であることがより好ましい。MgOは、0.2質量%以上0.9質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以上0.8質量%以下であることがより好ましい。

[0013] CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、及びMgOの含有量を上記数値範囲内とすることによって、初期圧縮強度が高く、良好な表面仕上がり性を有する急硬モルタルを成形することが可能なカルシウムアルミノシリケート系化合物となる。

[0014] 本実施形態に係るカルシウムアルミノシリケート系化合物は、例えば、カルシウムを含む原料、アルミニウムを含む原料、ケイ素を含む原料を主原料とし、さらに、リン、及びマグネシウムをそれぞれ含む原料を、所望の配合となるよう調合・混合し、混合原料を電気炉で熔融し冷却することによって得ることができる。または、調合・混合した混合原料をキルンで焼成することによって得ることができる。

カルシウムを含む原料としては、生石灰、石灰石、消石灰などが挙げられる。アルミニウムを含む原料としては、ボーキサイトやアルミ残灰などが挙げられる。ケイ素を含む原料としては、珪石などが挙げられる。リンを含む原料としては、リン酸カルシウムなどが挙げられる。マグネシウムを含む原料

料としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

- [0015] 本実施形態に係るカルシウムアルミノシリケート系化合物は、上記CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、及びMgO以外の成分を含むことができ、 Fe_2O_3 及び ZrO_2 のいずれか一方又は両方を含むことが好ましい。

化学成分として、 Fe_2O_3 を含む場合のカルシウムアルミノシリケート系化合物中の含有量は、0.1質量%以上3質量%以下が好ましく、0.2質量%以上2.5質量%以下がより好ましく、0.3質量%以上2質量%以下がさらに好ましい。

また、化学成分として、 ZrO_2 を含む場合のカルシウムアルミノシリケート系化合物中の含有量は、質量割合で100ppm以上5000ppm以下が好ましく、200ppm以上4000ppm以下がより好ましく、300ppm以上3000ppm以下がさらに好ましい。

- [0016] 上記 Fe_2O_3 及び／又は ZrO_2 を含むことによって、硬化促進能と強度発現性とのバランスを図ることができる。

- [0017] また、上記原料に由来する成分として、 TiO_2 、MnO、 Na_2O 、 K_2O などを含む場合もあるが、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。

- [0018] 本実施形態に係るカルシウムアルミノシリケート系化合物は、ブレーン比表面積が、 $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $9000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

カルシウムアルミノシリケートのブレーン比表面積は、JIS R5201（セメントの物理試験方法）に基づき測定することができる。

- [0019] 本実施形態に係るカルシウムアルミノシリケート系化合物は、結晶質、又は非晶質のいずれであっても使用可能であるが、短時間で硬化し、その後の初期強度発現性が高い点で非晶質のものが好ましい。

カルシウムアルミノシリケート系化合物のガラス化率は90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。ガラス化率を90

%以上とすることで、短期間での高い強度発現性、すなわち初期強度発現性の高いモルタル硬化体及びコンクリート硬化体を製造することができる。カルシウムアルミノシリケート系化合物のガラス化率は、加熱溶融温度や冷却方法を調整することによって、調整することができる。

[0020] カルシウムアルミノシリケート系化合物のガラス化率は、粉末X線回折／リートベルト解析によって求めることが可能である。すなわち、カルシウムアルミノシリケート系化合物を加熱及び冷却し、結晶化させたカルシウムアルミノシリケート系化合物の粉末X線回折測定を実施し、定量ソフトを用いてメインピーク面積 S_0 を求める。また、加熱前のカルシウムアルミノシリケート系化合物の粉末X線回折測定を実施し、定量ソフトを用いてメインピーク面積 S を求める。この結晶化させたカルシウムアルミノシリケート系化合物のメインピーク面積 S_0 と、加熱前のカルシウムアルミノシリケート系化合物のメインピーク面積 S との割合からガラス化率を求めることができる。また、試料に酸化アルミニウムや酸化マグネシウム等の内部標準物質を所定量添加し、めのう乳鉢等で十分混合したのち、粉末X線回折測定を実施する。測定結果を定量ソフトで解析することで、鉱物組成の生成量を求め、残部を試料ガラス化率とすることができる。なお、定量ソフトには、Si et r o n i c s社製の「S I R O Q U A N T」などを用いることが可能である。

[0021] [急硬材]

本発明の急硬材は、既述の本発明のカルシウムアルミノシリケート系化合物100質量部に対して、石膏を50質量部以上250質量部以下含有してなる。

[0022] (石膏)

本発明で使用する石膏は、無水石膏、半水石膏および二水石膏が挙げられる。また、天然石膏や副生石膏、またはこれらを熱処理して得られる石膏などが挙げられる。これらの中でも、強度発現性が大きい点で、無水石膏が好ましい。

また、急硬材中にフッ素を微量含むことで、セメント組成物の流動性を高

めることができ、初期のハンドリング性を確保しやすくなるため、フッ素を含む無水石膏からなる副生石膏を用いることが好ましい。

急硬材中のフッ素の含有量は、質量割合で300ppm以上40000ppm以下であることが好ましく、1000ppm以上35000ppm以下であることがより好ましく、2000ppm以上30000ppm以下であることがさらに好ましい。

[0023] 急硬材中の石膏の含有量は、カルシウムアルミノシリケート系化合物100質量部に対して、50質量部以上250質量部以下であり、60質量部以上200質量部以下が好ましく、70質量部以上150質量部以下がより好ましい。石膏の含有量を50質量部以上250質量部以下とすることで、急硬材が添加されたモルタル硬化体及びコンクリート硬化体の初期の圧縮強度を高くし、表面仕上がり性を良好にすることができる。

[0024] また、急硬材中にS（硫黄）を、酸化物換算で SO_3 として20質量%以上30質量%以下含有することが好ましく、22質量%以上質量29%以下含有することがより好ましく、24質量%以上28質量%以下含有することがさらに好ましい。急硬材中に、酸化物換算で SO_3 を20質量%以上30質量%以下含有することで、急硬材が添加された急硬モルタルの初期圧縮強度を高くし、表面仕上がり性を良好にすることができる。

[0025] さらに、急硬材は、室温から950℃で加熱処理した前後の強熱減量が、0.1質量%以上3質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以上0.9質量%以下であることがより好ましく、0.3質量%以上0.8質量%以下であることがさらに好ましい。強熱減量を上記範囲とすることで、流動性の確保が容易となり、良好な表面仕上がり性を付与することができる。強熱減量を上記範囲に調整する方法としては、カルシウムアルミネート系化合物や石膏を粉砕する際の温度や粉砕助剤の割合を制御することにより行うことができる。粉砕助剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等を用いることができる。

強熱減量は、J I S R 5 2 0 4に記載の見掛けの強熱に準じた方法で、測定することができ、9 5 0℃で強熱した場合の加熱前後の質量から求めることができる。

[0026] 本実施形態の急硬材は、カルシウムアルミノシリケート系化合物及び石膏以外の成分として、減水剤、消泡剤、凝結調整剤、氷晶石、シリカヒューム、フライアッシュ、石炭灰、高炉スラグ、着色剤、起泡剤、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類水酸化物といったものを含有させることができる。

[0027] [急硬モルタル材料及び急硬コンクリート材料]

本発明の急硬モルタル材料は、セメントと、既述の本発明の急硬材と、細骨材と、を含有してなる。また、本発明の急硬コンクリート材料は、セメントと、既述の本発明の急硬材と、細骨材と、粗骨材を含有してなる。なお、本明細書において、セメント、急硬材、及び細骨材を含有し、混合したものを急硬モルタル材料、急硬モルタル材料に水を混練したものを急硬モルタル組成物、急硬モルタル組成物を硬化させたものをモルタル硬化体という。また、セメント、急硬材、細骨材、及び粗骨材を含有し、混合したものを急硬コンクリート材料、急硬コンクリート材料に水を混練したものを急硬コンクリート組成物、急硬コンクリート組成物を硬化させたものをコンクリート硬化体という。

[0028] (急硬材)

本実施形態で使用する急硬材は、既述の急硬材を使用する。

急硬材の含有量は、急硬モルタル材料中、又は急硬コンクリート材料中のセメント100質量部に対して、5質量部以上50質量部以下であることが好ましく、5質量部以上40質量部以下であることがより好ましく、10質量部以上30質量部以下であることがさらに好ましい。急硬材の含有割合が上記範囲内であることで、初期強度発現性を向上させることができ、良好な表面仕上がり性を付与することができる。

[0029] (セメント)

本実施形態で使用するセメントは、特に限定されるものではなく、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、これらのポルトランドセメントに、高炉スラグやフライアッシュやシリカフュームなどを混合した各種混合セメント、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）、市販されている微粒子セメント、白色セメントなどが挙げられ、各種セメントを微粉末化して使用することも可能である。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。さらに、これらを2種以上組み合わせたものも使用可能である。

本実施形態では、初期の圧縮強度発現性が高く、良好な表面仕上がり性を付与する観点から、普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントを選定することが好ましい。

[0030] 本実施形態で使用するセメントは、製造コストや強度発現性の観点から、セメントのブレン比表面積値が、 $2,500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $7,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2,750\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $6,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $3,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $4,500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

なお、本発明においてブレン比表面積値は、JIS R 5201:2015（セメントの物理試験方法）に準拠して求められる。

[0031] 急硬モルタル材料中、又は急硬コンクリート材料中のセメントの含有量は、初期の圧縮強度発現性が高く、良好な表面仕上がり性を付与する観点から、5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、10質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。

[0032] （細骨材）

本発明で使用する細骨材としては、通常のセメントモルタルやコンクリートに使用するものと同様の細骨材が使用可能である。即ち、川砂、山砂、砕砂、石灰砂、けい砂、色砂、及び海砂等が使用可能であり、これらを組み合わせることも可能である。

[0033] (粗骨材)

本発明で使用する粗骨材としては、通常のコンクリートに使用するものと同様の粗骨材が使用可能である。即ち、川砂利、山砂利、碎石、石灰石骨材、人工骨材、高炉スラグ骨材、海砂利、人工軽量骨材、及び重量骨材等が使用可能であり、これらを組み合わせることも可能である。

[0034] 急硬モルタル材料中の細骨材の含有割合は、セメント100質量部に対して、40質量部以上250質量部以下であることが好ましく、50質量部以上230質量部以下であることがより好ましく、60質量部以上200質量部以下であることがさらに好ましい。細骨材の含有割合が上記範囲内であることで、初期強度発現性を向上させることができ、良好な表面仕上がり性を付与することができる。

[0035] また、急硬コンクリート材料中の細骨材及び粗骨材の含有割合は、セメント100質量部に対して、40質量部以上800質量部以下であることが好ましく、50質量部以上750質量部以下であることがより好ましく、60質量部以上700質量部以下であることがさらに好ましい。細骨材及び粗骨材の含有割合が上記範囲内であることで、初期強度発現性を向上させることができ、良好な表面仕上がり性を付与することができる。

[0036] 急硬モルタル材料又は急硬コンクリート材料は、凝結調整剤を使用することもできる。凝結調整剤としては急硬モルタル組成物の凝結に遅延作用を及ぼすものであれば良い。例えばクエン酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、又はそれらの塩類、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩等の無機塩、糖類などの群の中から選ばれる一種又は二種以上が使用可能である。これらの中では、硬化時間の調整と初期強度発現性の点で、クエン酸、クエン酸塩、酒石酸、酒石酸塩、アルカリ金属炭酸塩の群の中から選ばれる一種又は二種以上が好ましい。

[0037] 凝結調整剤の使用量は、急硬モルタル材料100質量部又は急硬コンクリート材料100質量部に対して、0.1～4質量部が好ましく、0.2～3質量部がより好ましく、0.3～2質量部がさらに好ましい。凝結調整剤を

上記範囲とすることで、初期の圧縮強度発現性を向上させることができる。

[0038] 本実施形態では、性能に悪影響を与えない範囲で、シリカ質微粉末、消泡剤、ガス発泡物質、減水剤、A E 剤、防錆剤、撥水剤、抗菌剤、着色剤、防凍剤、石灰石微粉末、高炉徐冷スラグ微粉末、下水汚泥焼却灰やその溶融スラグ、都市ゴミ焼却灰やその溶融スラグ、及びパルプスラッジ焼却灰等の混和材料、増粘剤、及び収縮低減剤、ポリマー、ベントナイト、セピオライトなどの粘土鉱物、並びに、ハイドロタルサイトなどのアニオン交換体等のうち的一种又は二種以上を、本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で使用する事が可能である。

[0039] 本実施形態の急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物で使用する練り混ぜ水量は、使用する目的・用途や各材料の含有割合によって変化するため特に限定されるものではないが、急硬モルタル材料100質量部又は急硬コンクリート組成物100質量部に対して、10質量部以上70質量部以下であることが好ましく、14質量部以上65質量部以下であることがより好ましく、16質量部以上60質量部以下であることがさらに好ましい。練り混ぜ水量が上記範囲内であることで、強度発現性を高めることができ、良好な表面仕上がり性を付与することができる。

[0040] 各材料を練り混ぜ、急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物を製造する方法は、ペール缶等の容器に材料を投入しハンドミキサーで練り混ぜる方法や、ミキサーを用いて練り混ぜる方法や、手混合する方法等が挙げられ、特に限定されるものではない。

製造した急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物を用いた施工方法は、急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物を施工部位に流し込む方法や、ポンプを用いて急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物を充填する方法や、急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物に圧縮空気を吹き込み吹き付ける方法や、左官コテで塗り付ける方法などが挙げられる。また、3Dプリンタなどの付加製造装置を用いて、急硬モルタル組成物又は急硬コンクリート組成物を積層し、この積層した急硬モルタル組成物

又は急硬コンクリート組成物を硬化させることで、モルタル硬化体又はコンクリート硬化体を製造し、建造物、構造物等の造形物を成形する方法が挙げられる。

実施例

[0041] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0042] <測定方法及び評価方法>

各実験例で製造したカルシウムアルミノシリケート系化合物の化学組成、ガラス化率、急硬材の強熱減量、モルタル硬化体及びコンクリート硬化体の圧縮強度、及び表面仕上がり性は、以下の方法で測定、及び評価を行った。

カルシウムアルミノシリケート系化合物の化学組成：蛍光X線分析により測定した。

Fe_2O_3 、 MgO 、 P_2O_5 、 ZrO_2 等の微量成分の組成：JIS R 5202：2010に記載の方法に準拠して測定した。

ガラス化率：カルシウムアルミノシリケート系化合物を1000℃で2時間加熱後、5℃／分の冷却速度で徐冷し、粉末X線回折測定を実施してメインピークを特定し、定量ソフトを用いてメインピーク面積 S_0 を求めた。加熱前のカルシウムアルミノシリケート系化合物の粉末X線回折測定によって得られたメインピーク面積 S から、 x （質量％）＝ $100 \times (1 - S / S_0)$ の式を用いてガラス化率 x を求めた。なお、定量ソフトには、Sie tronics社製の「SIROQUANT」等を用いた。

強熱減量：JIS R 5204「セメントの蛍光X線分析方法」に準じて、室温から950℃で強熱した場合の見掛けの強熱減量を測定した。

圧縮強度（モルタル硬化体）：JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて材齢6時間後の圧縮強度を測定した。圧縮強度が25N／mm²以上を合格とした。

圧縮強度（コンクリート硬化体）：JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて材齢6時間後の圧縮強度を測定した。圧縮強

度が 24 N/mm^2 以上を合格とした。

表面仕上がり性（モルタル硬化体）： $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ のモルタル硬化体を製造し、材齢 1 日後の両側面部分の白斑（斑点）の有無を目視で確認した。この評価において、斑点で覆われた面積が、 $85 \text{ cm}^2 / 128 \text{ cm}^2$ 以上を×、 $43 \text{ cm}^2 / 128 \text{ cm}^2$ を超え $85 \text{ cm}^2 / 128 \text{ cm}^2$ 未満を△、 $43 \text{ cm}^2 / 128 \text{ cm}^2$ 以下を○とした。評価が「○」のものを合格とした。

表面仕上がり性（コンクリート硬化体）： $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ の型枠にコンクリート組成物を詰めてコンクリート硬化体を製造し、材齢 1 日後の両側面部分の白斑（斑点）の有無を目視で確認した。この評価において、斑点で覆われた面積が、 $267 \text{ cm}^2 / 400 \text{ cm}^2$ 以上を×、 $133 \text{ cm}^2 / 400 \text{ cm}^2$ を超え $267 \text{ cm}^2 / 400 \text{ cm}^2$ 未満を△、 $133 \text{ cm}^2 / 400 \text{ cm}^2$ 以下を○とした。評価が「○」のものを合格とした。

[0043] （実験例 1）

〔急硬材の製造〕

表 2 に示す所定の配合割合となるように、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化鉄、酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化ジルコニウムを配合及び混合して原料混合物を作製した。原料混合物を、高周波炉を使用して、 $1,600^\circ\text{C}$ の加熱温度で 30 分間熔融した後、急冷して、カルシウムアルミノシリケート系化合物を合成した。ガラス化率の調整は急冷条件を変更することで行った。合成したカルシウムアルミノシリケート系化合物を粉砕して、ブレン比表面積値を $6,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ に調整した。

調整後のカルシウムアルミノシリケート系化合物を石膏と 1 : 1 で混合することで、急硬材を製造した。急硬材中の S の含有量は J I S R 5202 : 2010 に記載の方法に準拠して行った。また、フッ素の含有量は、イオンクロマトグラフィーで測定し、S の含有量は酸化物換算 (SO_3) で 27 質量部、フッ素の含有量は 1500 ppm であった。

[0044] (使用材料)

炭酸カルシウム：試薬

酸化アルミニウム：試薬

二酸化ケイ素：試薬

酸化鉄：試薬

酸化マグネシウム：試薬

リン酸カルシウム：試薬

酸化ジルコニウム：試薬

石膏：ⅠⅠ型無水石膏、pH 3.0、ブレン比表面積5000cm²/g (組成を表1に示す。)

[0045] [表1]

	無水石膏 (%)	二水石膏 (%)	CaF ₂ (%)
ⅠⅠ型無水石膏	97	2	1

[0046] [モルタル硬化体の製造]

急硬材270gと普通ポルトランドセメント630gと凝結調整剤9gと細骨材1350gと水306gを、室温20℃において混合してモルタル組成物を調整し、硬化させることでモルタル硬化体を製造した。結果を表2に示す。

(使用材料)

セメント：市販の普通ポルトランドセメント (太平洋セメント株式会社製 密度3.15g/cm³)

凝結調整剤：炭酸カリウム (試薬) 75質量部とクエン酸 (試薬) 25質量部の混合物

細骨材：JIS標準砂

水：水道水

[0047]

[表2]

試験 No.	カルシウムアルミノシリケート組成 (質量%)							ガラス 化率	カルシウムアルミ ノシリケート 含有量 (質量部)	石膏 含有量 (質量部)	強熱減量 (%)	評価結果		備考
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂					6時間圧縮強 度 (N/mm ²)	表面 仕上がり性	
1-1	27.0	59.6	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	30	100	100	0.4	11.5	○	比較例
1-2	49.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	0.4	28.8	○	実施例
1-3	65.0	21.6	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	15	100	100	0.4	12.6	○	比較例
1-4	81.6	5.0	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	10	100	100	0.4	13.8	○	比較例
1-5	53.6	5.0	40.0	0.9	0.4	0.05	0.08	50	100	100	0.5	10.8	×	比較例
1-6	32.6	63.0	3.0	0.9	0.4	0.05	0.08	50	100	100	0.4	11.8	×	比較例
1-7	51.0	47.0	0.6	0.9	0.4	0.05	0.08	80	100	100	0.4	19.6	×	比較例
1-8	49.6	46.0	3.0	0.9	0.4	0.05	0.08	94	100	100	0.5	32.5	○	実施例
1-9	49.2	46.1	3.0	0.9	0.9	0.05	0.08	94	100	100	0.4	26.9	○	実施例
1-10	49.0	45.5	3.0	0.9	1.5	0.05	0.08	92	100	100	0.4	21.3	△	比較例
1-11	46.5	44.0	8.0	0.9	0.4	0.05	0.08	94	100	100	0.5	30.0	○	実施例
1-12	41.6	40.0	15.0	0.9	0.4	0.05	0.08	95	100	100	0.5	26.6	○	実施例
1-13	49.6	46.0	3.0	0.9	0.4	0.0005	0.08	94	100	100	0.4	26.4	△	比較例
1-14	49.6	46.0	3.0	0.9	0.4	0.07	0.08	94	100	100	0.4	26.8	○	実施例
1-15	49.6	46.0	3.0	0.9	0.4	0.1	0.08	94	100	100	0.4	26.7	○	実施例
1-16	46.7	43.0	3.0	0.9	0.4	6	0.08	94	100	100	0.4	19.3	△	比較例

[0048] 表2に示すように、CaO、Al₂O₃、SiO₂、MgO、P₂O₅が本発明の範囲に含まれる試験No. 1-2、1-8、1-9、1-11、1-14、1-15は、高い圧縮強度を示し、表面仕上がり性も良好だった。試験No. 1-1、1-3~1-7、1-10、1-13、1-16は、CaO、Al₂O₃、SiO₂、MgO、P₂O₅のいずれかが本発明の範囲から外れており、圧縮強度が低く、表面仕上がり性も良くなかった。

[0049] (実験例2)

表3に示す所定の配合割合となるように、各材料を配合及び混合してカルシウムアルミノシリケート系化合物を合成した以外は実験例1と同様の方法でモルタル硬化体を製造した。結果を表3に示す。

[0050] [表3]

試験 No.	カルシウムアルミノシリケート組成 (質量%)							ガラス 化率	カルシウムアルミ ノシリケート 含有量 (質量部)	石膏 含有量 (質量部)	強熱減量 (%)	評価結果		備考
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂					6時間圧縮強 度 (N/mm ²)	表面 仕上がり性	
2-1	49.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	0.4	28.8	○	実施例(試験No.1-2)
2-2	50.0	37.4	12.0	0.05	0.4	0.05	0.08	96	100	100	0.4	26.7	○	実施例
2-3	48.0	36.0	12.0	3.5	0.4	0.05	0.08	95	100	100	0.4	25.8	○	実施例
2-4	49.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.005	96	100	100	0.4	26.8	○	実施例
2-5	49.0	37.0	12.0	0.9	0.4	0.05	0.6	96	100	100	0.4	26.2	○	実施例

[0051] (実験例3)

カルシウムアルミノシリケート系化合物として、実験例 1 の試験 N o. 1
ー 2 の配合割合となるように、各材料を配合及び混合してカルシウムアルミ
ノシリケート系化合物を合成した。

粉砕後のカルシウムアルミノシリケート系化合物を表 4 に示す割合で、石
膏と混合し、急硬材を製造した。また、急硬材中のフッ素含有量は、石膏と
混合する際に、氷晶石（市販品）を添加することで調整した。製造した急硬
剤を用いて、実験例 1 と同様の方法でモルタル硬化体を製造した。結果を表
4 に示す。

[0052] [表4]

試験 N o.	カルシウムアルミ ノシリケート 含有量 (質量部)	石膏 含有量 (質量部)	SO ₃ 含有量 (質量部)	フッ素 含有量 (ppm)	強熱減量 (%)	評価結果		備考
						6時間圧縮強 度 (N/mm ²)	表面 仕上がり性	
3-1	100	100	27	1500	0.4	28.8	○	実施例(試験No.1-2)
3-2	100	25	7	400	0.2	28.0	○	実施例
3-3	100	300	80	5000	1	26.4	○	実施例
3-4	100	100	27	200	0.4	27.8	○	実施例
3-5	100	100	27	45000	0.4	26.5	○	実施例

[0053] (実験例 4)

表 5 に示す所定の配合割合となるように、各材料を配合及び混合してカル
シウムアルミノシリケート系化合物を合成した。カルシウムアルミノシリケ
ート系化合物を表 5 に示す割合で、石膏、及び粉砕助剤と混合し、粉砕して
、急硬材を製造した。強熱減量の調整は、カルシウムアルミノシリケート系
化合物と石膏を混合する際の温度、または、粉砕助剤の量により調整した。
製造した急硬材を用いて、実験例 1 と同様の方法でモルタル硬化体を製造し
た。

[0054] (使用材料)

粉砕助剤：ジエチレングリコール

[0055] [表5]

試験 N o.	カルシウムアルミノシリケート組成 (質量%)							ガスを 化率	カルシウムアルミ ノシリケート 含有量 (質量部)	石膏 含有量 (質量部)	粉砕温度 (℃)	粉砕助剤 添加量 (質量部)	強熱減量 (%)	評価結果		備考
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂							5時間圧縮強 度 (N/mm ²)	表面 仕上がり性	
4-1	48.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	25	0.5	0.4	28.8	○	実験例(試験No.1-2)
4-2	48.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	25	0.06	0.05	28.2	○	実施例
4-3	48.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	25	2.7	2.5	26.2	○	実施例
4-4	48.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	25	3.8	3.5	25.4	○	実施例

[0056] (実験例5)

[急硬材の製造]

実験例1と同様の方法で、表6に示す所定の配合割合となるように、各材料を配合及び混合してカルシウムアルミノシリケート化合物を合成し、合成したカルシウムアルミノシリケート化合物を粉砕した。粉砕後のカルシウムアルミノシリケート化合物を石膏と1：1で混合することで、急硬材を製造した。

[コンクリート硬化体の製造]

急硬材4050gと普通ポルトランドセメント9450gと凝結調整剤135gと細骨材21400gと粗骨材32500gと水4590gを、室温20℃において混合してコンクリート組成物を調整し、硬化させることでコンクリート硬化体を製造した。結果を表6に示す。

(使用材料)

セメント：市販の普通ポルトランドセメント（太平洋セメント株式会社製
密度3.15g/cm³）

凝結調整剤：炭酸カリウム（試薬）75質量部とクエン酸（試薬）25質量部の混合物

粗骨材：碎石

細骨材：天然川砂

水：水道水

[0057] [表6]

試験 No.	カルシウムアルミノシリケート組成（質量％）							ガラス 化率	カルシウムアルミ ノシリケート 含有量 （質量部）	石膏 含有量 （質量部）	強熱減量 （％）	評価結果		備考
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂					6時間圧縮強 度 （N/mm ² ）	表面 仕上がり性	
5-1	49.4	37.2	12.0	0.9	0.4	0.05	0.08	98	100	100	0.4	24.2	○	実施例
5-2	49.6	46.0	3.0	0.9	0.4	0.05	0.08	94	100	100	0.5	26.4	○	実施例

産業上の利用可能性

[0058] 本発明のカルシウムアルミノシリケート系化合物を含む急硬材は、初期の圧縮強度が向上し、良好な表面仕上がり性を得ることができる急硬モルタル組成物、急硬コンクリート組成物、モルタル硬化体及びコンクリート硬化体

を提供することでき、土木、建築分野において、好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 化学成分として、 CaO を30質量%以上60質量%以下、 Al_2O_3 を10質量%以上60質量%以下、 SiO_2 を1質量%以上15質量%以下、質量割合で P_2O_5 を10ppm以上50000ppm以下、 MgO を0.1質量%以上1質量%以下含有する、カルシウムアルミノシリケート系化合物。
- [請求項2] 化学成分として、 Fe_2O_3 を0.1質量%以上3質量%以下含有する、請求項1に記載のカルシウムアルミノシリケート系化合物。
- [請求項3] 化学成分として、質量割合で ZrO_2 を100ppm以上5000ppm以下含有する、請求項1又は2に記載のカルシウムアルミノシリケート系化合物。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載のカルシウムアルミノシリケート系化合物100質量部に対して、石膏を50質量部以上250質量部以下含有してなる急硬材。
- [請求項5] S （硫黄）を酸化物換算で20質量%以上30質量%以下含有する、請求項4に記載の急硬材。
- [請求項6] 質量割合でフッ素を300ppm以上40000ppm以下含有する、請求項4に記載の急硬材。
- [請求項7] 室温から950℃で加熱処理した前後の強熱減量が0.1質量%以上3質量%以下である、請求項4に記載の急硬材。
- [請求項8] セメントと、請求項4に記載の急硬材と、細骨材と、を含有してなる急硬モルタル材料。
- [請求項9] セメントと、請求項4に記載の急硬材と、細骨材と、粗骨材と、を含有してなる急硬コンクリート材料。
- [請求項10] セメントと、請求項4に記載の急硬材と、水と、細骨材と、を練り混ぜた急硬モルタル組成物を製造し、
前記急硬モルタル組成物を積層し、
前記急硬モルタル組成物を硬化させモルタル硬化体を製造する、モ

ルタル硬化体の成形方法。

- [請求項11] セメントと、請求項4に記載の急硬材と、水と、細骨材と、粗骨材と、を練り混ぜた急硬コンクリート組成物を製造し、
 前記急硬コンクリート組成物を積層し、
 前記急硬コンクリート組成物を硬化させコンクリート硬化体を製造する、コンクリート硬化体の成形方法。