

明 細 書

発明の名称：

早強材、早強セメント組成物、早強モルタル、早強コンクリート、早強モルタル硬化体、早強コンクリート硬化体

技術分野

[0001] 本発明は、早強材、早強材を含む早強セメント組成物、早強セメント組成物を含む早強モルタル及び早強コンクリート、ならびに早強モルタル及び早強コンクリートの硬化体に関する。

背景技術

[0002] 土木、建築分野で用いられるセメント等の水硬性材料は、通常、水と混合し、所定時間静置することにより硬化する。水硬性材料の硬化速度は、材料と水との比率や周囲の環境温度、養生方法にも影響され得るが、特定の混和材を用いることによって、水硬性材料が硬化するまでの時間を短縮することができる。

[0003] 水硬性材料が硬化するまでの時間を短縮することは、作業現場の生産性の向上につながる。例えば、鉄筋コンクリート建築物等に用いるプレキャスト工法で用いるコンクリート硬化体は、一般的に、セメント組成物を型枠に打設後、所定時間静置した後、さらに蒸気養生等により養生することによって硬化体を得ることができるが、硬化促進材を用いることで、脱型可能な初期強度となるまでの時間を短縮できるため、効率的に硬化体を生産することができる。

[0004] 例えば、特許文献1には、無機硫酸塩、カルシウムサルフォアルミネート、及び無機水酸化物を所定量含む水硬性材料用硬化促進材が示されている。特許文献2には、ブレーン比表面積値が $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上のカルシウムサルホアルミネートと蟻酸塩、酢酸塩及び乳酸塩からなる群より選ばれた一種又は二種以上とを含有してなるセメント混和材が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 4 - 1 9 6 1 8 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 0 - 2 3 5 3 9 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記のような混和材を用いた水硬性材料は、水と混練直後からすぐに流動性が失われてしまうおそれや、仕上がり性が不良となるおそれがある。

[0007] 以上より、本発明は、流動性保持性、凝結性及び仕上がり性を良好にすることができる早強材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

[0008] 本発明者らは、上記のような課題を解決するために鋭意研究を行った結果、特定の粒度分布を有するギ酸カルシウム系粉体を含む早強材により、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。

[0009] [1] レーザー回折散乱法で測定される体積積算粒度分布において、累積 9 0 % となる粒子径 (D 9 0) が、1, 2 0 0 μ m 以下であるギ酸カルシウム系粉体を含む、早強材。

[2] 上記 [1] に記載の早強材と、セメントとを含む、早強セメント組成物。

[3] さらに、スラグ、シリカヒューム、メタカオリン、アロフェン、及びフライアッシュからなる群から選択される少なくとも 1 種以上を含む、上記 [2] に記載の早強セメント組成物。

[4] 上記 [2] または [3] に記載の早強セメント組成物を含む、早強モルタル。

[5] 上記 [2] または [3] に記載の早強セメント組成物を含む、早強コンクリート。

〔６〕 上記〔４〕に記載の早強モルタルを硬化してなる、早強モルタル硬化体。

〔７〕 上記〔５〕に記載の早強コンクリートを硬化してなる、早強コンクリート硬化体。

〔８〕 上記〔１〕に記載の早強材を含む早強セメント組成物を、最高温度４０～８０℃、２～８時間の蒸気養生により硬化させる、硬化体の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、流動性保持性、凝結性及び仕上がり性を良好にすることができる早強材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、本発明の一実施形態（本実施形態）を詳細に説明するが、本発明は当該実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書における「％」及び「部」は特に規定しない限り質量基準とする。

〔００１２〕 〔早強材〕

本実施形態に係る早強材は、レーザー回折散乱法で測定される体積積算粒度分布において、累積９０％となる粒子径（ D_{90} ）が、１，２００μm以下であるギ酸カルシウム系粉体を含む。当該早強材は、セメント等の水硬性物質が水と混練されて硬化する際の硬化を促進するだけでなく、当該硬化の促進をしながら早強材自体も硬化する場合もある。なお、体積積算粒度分布は、粒子計測装置（堀場製作所製：レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置ＬＡ－９６０シリーズ等）を用いて測定することができる。

〔００１３〕 （ギ酸カルシウム系粉体）

本発明の早強材が含有するギ酸カルシウム系粉体は、レーザー回折散乱法で測定される体積積算粒度分布において、累積９０％となる粒子径（ D_{90} ）が、１，２００μm以下である。本発明においてギ酸カルシウム系粉体とは、一粒子中の主成分がギ酸カルシウムとなる粉体である。ギ酸カルシウム系粉体の D_{90} が１，２００μmを超えると、流動性保持性、凝結性及び仕

上がり性が不良となるおそれがある。また、ギ酸カルシウム系粉体のD90は、1000 μ m以下であることが好ましく、800 μ m以下であることがより好ましく、500 μ m以下であることがさらに好ましい。ギ酸カルシウム系粉体のD90が上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0014] ギ酸カルシウム系粉体は、レーザー回折散乱法で測定される体積積算粒度分布において、累積50%となる粒子径(D50:メディアン径)が、100~400 μ mであることが好ましく、120~300 μ mであることがより好ましく、150~250 μ mであることがさらに好ましい。ギ酸カルシウム系粉体のメディアン径が上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0015] 本発明の早強材が含有するギ酸カルシウム系粉体は、化学成分としてSrOを0.001~0.1質量%含有することが好ましく、0.01~0.08質量%含有することがより好ましく、0.02~0.05質量%含有することがさらに好ましい。ギ酸カルシウム系粉体中のSrO含有量が上記範囲内であると、流動性保持性を良好としやすい。SrO原料としては、特に限定されないが、例えば天青石やストロンチアン石、酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム等が挙げられ、これらを用いることでSrO含有量を調整することができる。なお、本発明において「化学成分として」とは、ギ酸カルシウムに固溶している状態を指し、蛍光X線分析(XRF)及びX線回折法(XRD)を用いて確認することができる。XRDにてSrOに相当するピークが確認されず、XRFにてSrOに相当するピークが確認されると、SrOがギ酸カルシウムに固溶している状態であると判断することができ、さらに含有量を測定することができる。なお、XRFは蛍光X線分析装置(リガク社製:蛍光X線分析装置ZSX100e等)を用いて実施することができ、XRDは粉末X線回折装置(リガク社製:SmartLab等)を用いて実施することができる。

[0016] ギ酸カルシウム系粉体は、化学成分としてMnOを0.001~0.1質

量%含有することが好ましく、0.01～0.08質量%含有することがより好ましく、0.02～0.05質量%含有することがさらに好ましい。ギ酸カルシウム系粉体中のMnO含有量が上記範囲内であると、流動性保持性を良好としやすい。MnO原料としては、特に限定されないが、例えばハウスマン鉱や菱マンガン鉱、テフロ石、閃マンガン鉱、バラ輝石等が挙げられ、これらを用いることでMnO含有量を調整することができる。

[0017] 早強材は、ギ酸カルシウム系粉体を0.01～5.0質量%含むことが好ましく、0.1～4.0質量%含むことがより好ましく、0.5～3.0質量%含むことがさらに好ましい。ギ酸カルシウム系粉体の含有量が上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0018] 早強材は、さらに無機カルシウム化合物を含むことが好ましい。無機カルシウム化合物としては、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム等を用いることができ、初期強度発現性の観点から、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム及び／または酸化カルシウムを用いることが好ましく、硫酸カルシウムを用いることがより好ましい。また、硫酸カルシウムを用いる場合、無水物であることが好ましい。

[0019] 早強材は、無機カルシウム化合物を15.0～70.0質量%含むことが好ましく、18.0～60.0質量%含むことがより好ましく、20.0～40.0質量%含むことがさらに好ましい。無機カルシウム化合物の含有量が、上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0020] 早強材は、さらに無機硫酸塩を含むことが好ましい。無機硫酸塩としては、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、チオ硫酸ナトリウム、カリウムミョウバン等を用いることができ、初期強度発現性の観点から、硫酸塩及び／またはチオ硫酸塩を用いることが好ましく、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、チオ硫酸ナトリウム、及び／またはカリウムミョウバンを用いることがより好ましく、硫酸ナトリウム及び／または硫酸アルミニウムを用いること

がさらに好ましく、中でも、流動性保持性を良好にする観点から、硫酸ナトリウムを用いることがよりさらに好ましい。硫酸ナトリウムを用いる場合、無水物であることが好ましい。

[0021] 早強材は、無機硫酸塩を0.5～30.0質量%含むことが好ましく、1.0～25.0質量%含むことがより好ましく、3.0～15.0質量%含むことがさらに好ましい。無機硫酸塩の含有量が上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0022] 早強材は、さらにカルシウムサルフォアルミネートを含むことが好ましい。カルシウムサルフォアルミネートは、化学式 $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ （ x 、 y 、 z は0でない正の実数、 m は0または正の実数）で表される水硬性物質及び含水塩の総称であり、例えば、アウイン（ $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ）のほか、エトリンガイト（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）を代表とするAFt相、モノサルフェート（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を代表とするAFm相、及びAFt相とAFm相とが共存するもの等が挙げられる。カルシウムサルフォアルミネートは非晶質であってもよい。また、 Al_2O_3 の一部が微量の Fe_2O_3 または SiO_2 等に置換してもよく、 CaSO_4 の一部が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または CaCO_3 等に置換してもよい。なお、本発明では、上記化学式 $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ において、流動性保持性の観点及び相転移により硬化時の強度が低下するおそれがあるため、 z を0とすることはできない。

[0023] 早強材は、カルシウムサルフォアルミネートを4.5～65.0質量%含むことが好ましく、15.0～60.0質量%含むことがより好ましく、30.0～50.0質量%含むことがさらに好ましい。カルシウムサルフォアルミネートの含有量が上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0024] [早強セメント組成物]

本実施形態に係る早強セメント組成物は、本発明の早強材と、セメントと

を含有する。

セメントとしては、特に限定されるものではなく、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、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、シリカフューム、メタカオリン、アロフェン等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、白色セメント等が挙げられ、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。初期強度発現性を高める観点から、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が、初期強度発現性の低い高炉セメントやフライアッシュセメントも使用可能である。

[0025] セメントは、製造コストや強度発現性の観点から、ブレーン比表面積が、 $2,500 \sim 7,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $2,750 \sim 6,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $3,000 \sim 4,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。なお、本発明においてブレーン比表面積は、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。

[0026] 早強セメント組成物における、早強材の含有量は、0.1～10質量%が好ましく、0.3～5.0質量%がより好ましく、0.5～3.0質量%がさらに好ましい。早強セメント組成物中の早強材の含有量が上記範囲内であると、水硬性材料の流動性保持性、凝結性及び仕上がり性をより良好にすることができる。

[0027] 本実施形態に係る早強セメント組成物は、さらに、スラグ、シリカヒューム、メタカオリン、アロフェン、及びフライアッシュからなる群から選択される少なくとも1種以上を含むことが好ましい。上記物質は、一般的に、
S
u
p
p
l
e
m
e
n
t
a
r
y
C
e
m
e
n
t
i
t
i
o
u
s
M
a
t
e
r
i
a
l

s (SCMs) と呼ばれる物質である。

[0028] 早強セメント組成物は、上記SCMsを早強セメント組成物中のセメントに対して20～100質量%含むことが好ましく、30～60質量%含むことがより好ましく、40～50質量%含むことがさらに好ましい。SCMsの含有割合が上記範囲内であることで、流動性保持性、凝結性、及び仕上がり性を良好としやすい。

[0029] 早強セメント組成物は、さらに減水剤を含むことが好ましい。減水剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ナフタレン系減水剤、メラミン系減水剤、アミノスルホン酸系減水剤、及びポリカルボン酸系減水剤が挙げられ、本発明ではこれら減水剤のうちの1種または2種以上が使用可能である。

[0030] 減水剤の含有量は、早強セメント組成物100質量部に対して0.1～3.0質量部であることが好ましく、0.3～2.5質量部であることがより好ましく、0.5～2.0質量部であることがさらに好ましい。

[0031] 早強セメント組成物は、カルシウムアルミネートクリンカーを含有することができる。早強セメント組成物がカルシウムアルミネートクリンカーを含有することで、凝結性を良好としやすい。カルシウムアルミネートクリンカーは、CaOとAl₂O₃とを主成分とし、水和活性を有しており、CaO及び／またはAl₂O₃の一部が、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化ケイ素、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、及びアルカリ土類金属硫酸塩等と置換した化合物、あるいは、CaOとAl₂O₃とを主成分とするものにこれらが少量固溶した物質であり、カルシウムアルミネートは結晶質、非晶質のいずれであってもよい。

[0032] カルシウムアルミネートクリンカーの含有割合は、早強セメント組成物中のセメント100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.3～5.0質量部であることがより好ましい。カルシウムアルミネートクリンカーの含有割合が上記範囲内であることで、凝結性をより良好とし

やすい。

- [0033] 早強セメント組成物は、アルカリ金属炭酸塩を含有することができる。早強セメント組成物がアルカリ金属炭酸塩を含有することで、流動性保持性及び初期強度発現性を良好にしやすい。アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム等が挙げられ、これらを組み合わせることも可能である。
- [0034] アルカリ金属炭酸塩の含有割合は、早強セメント組成物中のセメント100質量部に対して、固形分量で1～6質量部であることが好ましく、2～5質量部であることがより好ましい。アルカリ金属炭酸塩の含有割合が上記範囲内であることで、流動性保持性及び初期強度発現性を良好にしやすい。
- [0035] 早強セメント組成物は、シリカ質微粉末を含有することができる。早強セメント組成物がシリカ質微粉末を含有することで流動性保持性及び初期強度発現性を良好にしやすい。シリカ質微粉末としては、高炉水砕スラグ微粉末等の潜在水硬性物質、フライアッシュや、シリカフューム等のポゾラン物質を挙げることができ、中でも、シリカフュームが好ましい。シリカフュームの種類は限定されるものではないが、流動性の観点から、不純物として ZrO_2 を10%以下含有するシリカフュームや、酸性シリカフュームの使用がより好ましい。酸性シリカフュームとは、シリカフューム1gを純水100ccに入れて攪拌した時の上澄み液のpHが5.0以下の酸性を示すものをいう。
- [0036] シリカ質微粉末の粉末度は特に限定されるものではないが、通常、高炉水砕スラグ微粉末とフライアッシュは、ブレン比表面積で3,000～9,000 cm^2/g の範囲にあり、シリカフュームは、BET比表面積で20,000～300,000 cm^2/g の範囲にある。
- [0037] シリカ質微粉末の含有割合は、早強セメント組成物中のセメント100質量部に対して、1～20質量部が好ましく、2～15質量部がより好ましく、3～12質量部がさらに好ましい。シリカ質微粉末の含有割合が上記下限

値以上であることで、流動性保持性及び初期強度発現性を良好にしやすい。
さらに、シリカ質微粉末の含有割合が上記上限値以下であることで、流動性保持性をより良好にしやすい。

[0038] 早強セメント組成物は、性能に悪影響を与えない範囲で消泡剤を含有することも可能である。消泡剤は、練り混ぜで巻き込む空気量を抑制する目的で使用するものである。消泡剤の種類としては、硬化モルタルの強度特性に著しく悪影響を与えるものでない限り特に限定されるものではなく、液体状及び粉末状いずれも使用できる。例えば、ポリエーテル系消泡剤、多価アルコールのエステル化物やアルキルエーテル等の多価アルコール系消泡剤、アルキルホスフェート系消泡剤、シリコーン系消泡剤等が挙げられる。

[0039] 消泡剤の含有割合は、早強セメント組成物中のセメント100質量部に対して、0.002～0.5質量部であることが好ましく、0.005～0.45質量部であることがより好ましく、0.01～0.4質量部であることがさらに好ましい。消泡剤の含有割合が上記下限値以上であることで、消泡効果を十分に発現することができ、消泡剤の含有割合が上記上限値以下であることで、流動性保持性を良好にしやすい。

[0040] また、早強セメント組成物は、性能に悪影響を与えない範囲で、ガス発泡物質、AE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熔融スラグ、都市ゴミ焼却灰やその熔融スラグ、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、ならびに、ハイドロタルサイト等のアニオン交換体等のうちの1種または2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。

[0041] [早強モルタル]

本実施形態に係る早強モルタルは、本発明の早強セメント組成物を含む。

早強モルタルに使用される細骨材は、特に限定されるものではなく、川砂、山砂、海砂、石灰砂、及び珪砂等が使用可能である。

[0042] 細骨材の含有割合は、早強セメント組成物中のセメント100質量部に対

して、40～600質量部であることが好ましく、50～500質量部であることがより好ましく、60～450質量部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、流動性保持性及び初期強度発現性をより良好にすることができる。

[0043] 早強モルタルは、早強セメント組成物と細骨材と水とを混練することにより調製することができる。早強モルタル中の水の含有量は、水／セメント比で、10～70％であることが好ましく、14～65％であることがさらに好ましく、16～60％であることがさらに好ましい。

[0044] [早強コンクリート]

本実施形態に係る早強コンクリートは、本発明の早強セメント組成物を含む。

早強コンクリートに使用される骨材は、特に限定されるものではなく、細骨材としては、川砂、山砂、海砂、石灰砂、及び珪砂等が使用可能であり、粗骨材としては、川砂利、山砂利、及び石灰砂利等が使用可能であり、砕砂、碎石も使用可能である。

[0045] 骨材の含有割合は、早強セメント組成物中のセメント100質量部に対して、40～600質量部であることが好ましく、50～500質量部であることがより好ましく、60～450質量部であることがさらに好ましい。骨材の含有割合が上記範囲内であることで、流動性保持性及び初期強度発現性をより良好にすることができる。また、細骨材率（全骨材に対する細骨材の割合）は、25～65％であることが好ましく、35～55％であることがより好ましく40～50％であることがさらに好ましい。

[0046] 早強コンクリートは、早強セメント組成物と骨材と水とを混練することにより調製することができる。コンクリート中の水の含有量は、水／セメント比で、10～70％であることが好ましく、14～65％であることがより好ましく、16～60％であることがさらに好ましい。

[0047] [硬化体]

本実施形態に係る早強モルタル硬化体は、本発明の早強モルタルを硬化し

てなる。また、本実施形態に係る早強コンクリート硬化体は、本発明の早強コンクリートを硬化してなる。

[0048] 上記硬化体は、早強モルタルまたは早強コンクリートを静置することにより硬化して得られるものであるが、混練後、型枠に充填（打設）し養生したり、また、施工箇所に直接流し込む、あるいは吹付けるまたは塗り付けたりすることによって、より効率的に得ることができる。

[0049] 上記硬化体の圧縮強度は、使用するセメントの種類によるが、打設後6時間で、 11.0 N/mm^2 以上であることが好ましく、 13.0 N/mm^2 以上であることがより好ましく、 15.0 N/mm^2 以上であることがさらに好ましい。

[0050] [硬化体の製造方法]

本実施形態に係る硬化体の製造方法は、本発明の早強材を含む早強セメント組成物を、最高温度 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $2\sim 8$ 時間の蒸気養生により硬化させる方法である。硬化体の製造方法は、早強材、セメント、及び水を混練する混練工程、混練された早強セメント組成物を型枠に充填する打設工程、及び型枠に充填された早強セメント組成物を養生する養生工程を、この順で含むことが好ましい。

[0051] 混練工程における混練方法は特に限定されるものではなく、それぞれの材料を施工時に混合しても良いし、あらかじめ一部を、あるいは全部を混合しておいても差し支えない。混合装置としては、既存のいかなる装置、例えば、傾胴ミキサ、オムニミキサ、ヘンシェルミキサ、V型ミキサ、プロシエアミキサ及びナウタミキサ等の使用が可能である。

[0052] 打設工程における打設方法は、公知の手法で行うことができる。打設時における早強セメント組成物の温度は、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。打設時における早強セメント組成物の温度が上記範囲内であると、硬化体の早期脱型を可能にしやすい。

[0053] 硬化体の製造方法は、打設工程の後にさらに締固め工程を含むことが好ましい。締固め方法は、公知の手法を用いることができるが、作業性の観点か

ら、振動機（バイブレータ）を用いることが好ましい。本発明の早強材を含有する早強セメント組成物は、打設直前の流動性が良好に保持されているため、締固めを容易に行うことができ、型枠内に均一に早強セメント組成物を行き渡らせることができ、また、打設時等に混入した気泡を取り除くことができる。

[0054] 養生工程に用いる養生方法としては、生産性向上の観点から、養生室や加熱シート等を用いた蒸気養生を用いることが好ましい。蒸気養生は、通常、対象周辺の雰囲気を昇温し、適度な湿度を保ちながら一定の温度を保持して養生を行う。蒸気養生の条件としては、最高温度40～80℃、養生時間2～8時間であることが好ましく、最高温度40～75℃、養生時間2.5～7.5時間であることがより好ましく、最高温度45～60℃、養生時間3～7時間であることがさらに好ましい。蒸気養生中の早強セメント組成物周辺の雰囲気の最高温度を上記範囲内とし、養生時間を上記範囲内として蒸気養生を行うと、硬化体の早期脱型を可能にしやすい。

[0055] 蒸気養生中の早強セメント組成物周辺の相対湿度は、50％RH以上であることが好ましく、75％RH以上であることがより好ましく、90％RH以上であることがさらに好ましい。上限は限定されないが、100％RHであってもよい。蒸気養生中の早強セメント組成物周辺の相対湿度が、上記範囲内であると、硬化体の早期脱型を可能にしやすい。

[0056] 養生工程は、前養生工程を含むことが好ましい。前養生の条件としては、温度10～50℃で、1～3時間程度温度を一定に保持することが好ましい。養生工程が前養生工程を含むことにより、打設された早強セメント組成物内部の温度を均一にすることができ、内部と外部の温度差による温度ひび割れを防止しやすい。

[0057] 養生工程は、加熱工程を含むことが好ましい。加熱方法としては、公知の方法を用いることができ、10～30℃／時間の昇温速度で加熱することが好ましく、12～28℃／時間の昇温速度で加熱することがより好ましく、15～25℃の昇温速度で加熱することがさらに好ましい。加熱工程におけ

る昇温速度が上記範囲内であると、早強セメント組成物の急激な温度上昇による温度ひび割れを防止しつつ硬化をより促進させることができる。

[0058] 養生工程は、温度保持工程を含むことが好ましい。温度保持方法としては、公知の方法を用いることができ、好ましくは温度40～80℃の範囲で、1～8時間、より好ましくは、40～75℃の範囲で1～6時間、さらに好ましくは、45～65℃の範囲で2.5～5時間、一定の温度を保持する。温度保持工程において、上記数値範囲内で一定の温度を保持することにより、打設された早強セメント組成物を均一に硬化させることができ、早期脱型を可能にしやすい。

[0059] 硬化体の製造方法は、養生工程の後に、自然冷却工程を含むことが好ましい。自然冷却工程では、養生工程により得られた硬化体を、常温雰囲気下で自然冷却する。冷却時間は、特に限定されないが、硬化体を容易に脱型することのできる温度まで冷却できればよく、0.5～2時間程度あればよい。養生工程の後に、自然冷却工程を含むことにより、硬化体の温度ひび割れを防ぐことができる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実験例に基づいてさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0061] <実験例1>

下記ギ酸カルシウムをギ酸カルシウム系粉体とし、ギ酸カルシウム系粉体のD90が下記表1に記載の値となるように、粉碎及び篩分けならびに造粒によって調整し、各種早強材を調製した。蛍光X線分析装置ZSX100e（リガク社製）を用いたXRFにより、調製した早強材のSrO含有量を測定したところ、0.02%であった。

調製した早強材及びセメントを用い、早強材が2.0質量%となるようにして混合し、早強セメント組成物を調製した。得られた早強セメント組成物、細骨材、粗骨材、及び水を用い、水／セメント比が37.5%、細骨材率が42%となるように混合して早強コンクリートを調製した（表1No. 1－

2～6)。同様に、セメント、細骨材、粗骨材、及び水を用い、水／セメント比が35%となるように混合して、早強材を含まないコンクリートを調製した（表1 No. 1-1）。得られたそれぞれのコンクリートについて、空気量、スランプ変化量、圧縮強度、凝結性、及び仕上がり性の測定を行った。結果を下記表1に併記する。

[0062] （使用材料）

ギ酸カルシウム：試薬。

セメント：普通ポルトランドセメント（市販品）、ブレン比表面積3,200 cm²/g、比重3.15 g/cm³。

水：水道水。

細骨材：新潟県糸魚川市姫川水系砂、最大寸法5 mm以下、密度2.62 g/cm³。

粗骨材：新潟県糸魚川市碎石、最大寸法25 mm、密度2.67 g/cm³。

[0063] （測定項目）

空気量：JIS A 1116：2019「フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法（質量方法）」に規定の方法に準拠して測定した。

[0064] スランプ変化量：JIS A 1101：2020「コンクリートのスランプ試験方法」に規定の方法に準拠し、練り混ぜ直後のスランプと練り混ぜ後30分間静置した後のスランプとを測定し、その変化量を算出した。

[0065] 圧縮強度：JIS A 1108：2018「コンクリートの圧縮強度試験方法」に規定の方法に準拠し、φ100×200 cmの円柱供試体を用いて圧縮強度を測定した。

[0066] 凝結性：JIS A 1147：2019「コンクリートの凝結時間試験方法」に規定の方法に準拠し、貫入抵抗値が1.0 N/mm²及び3.5 N/mm²となる時間をそれぞれ測定した。

[0067] 仕上がり性：縦350 mm×横245 mm×高さ90 mm（約7.7 L）

の容器にコンクリートを打設し、打設後60分時に約40°の勾配をつけてコンクリートのダレを目視で確認し、3段階で評価した。コンクリートのダレ（偏り）や水分の浮きが見られず、コテを当ててもコンクリートにダレが生じないものを良好（○）、コンクリートのダレや水分の浮きはほとんどないが、コテを当てるとコンクリートにダレが生じるものを不良（△）、コンクリートのダレや水分の浮きが見られるものを不可（×）とした。

[0068] [表1]

No.	D90 (μm)	メディアン径 (μm)	空気量 (%)	スランプ 変化量 (cm)	圧縮強度 (N/mm ²)	凝結性(min)		仕上がり 性	備考
						1.0N/mm ²	3.5N/mm ²		
1-1	-	-	4.5	8.0	10.1	195	240	×	参考例
1-2	70	50	4.0	6.0	15.1	100	120	○	実施例
1-3	300	140	4.1	3.0	14.8	120	148	○	実施例
1-4	600	220	4.2	4.5	14.3	132	165	○	実施例
1-5	1200	950	4.1	5.5	14.0	150	184	○	実施例
1-6	1400	1000	4.0	7.5	12.0	183	220	△	比較例

[0069] <実験例2>

下記に示すSCMsを用い、早強セメント組成物中のセメントを下記表2に示すSCMs置換率となるように置換し、早強セメント組成物を調製したこと以外は実験例1と同様にして、早強コンクリートを調製し、各種測定を行った。結果を下記表2に併記する。

[0070] (使用材料)

- スラグ：エスメント関東社製。
- シリカヒューム：巴工業社製。
- メタカオリン：イメリス社製。
- アロフェン：アロフェン（栃木県産）を電気炉において800℃で1時間焼成し、急冷した。
- フライアッシュ：九州電力社製。

[0071]

[表2]

表2

No.	早強セメント組成物		空気量 (%)	スランプ 変化量 (cm)	圧縮強度 (N/mm ²)	凝結性(min)		仕上がり 性	備考
	SCMs	SCMs置換率 (%)				1.0N/mm ²	3.5N/mm ²		
1-1	-	-	4.5	8.0	10.1	195	240	×	参考例
1-3	-	-	4.1	3.0	14.8	120	148	○	実施例
2-1	スラグ	30	4.1	4.0	13.1	140	180	○	実施例
2-2	シリカヒューム	30	4.1	4.5	11.2	145	190	○	実施例
2-3	メタカオリン	30	4.1	6.5	12.6	148	185	○	実施例
2-4	アロフェン	30	4.7	7.0	12.1	152	194	○	実施例
2-5	フライアッシュ	30	4.3	4.5	11.6	155	198	○	実施例

[0072] <実験例3>

実験例1で調製した早強材及びセメントを用い、早強材が2.0質量%となるようにして混合し、減水剤をセメントの重量に対して0.5%となるように添加して、早強セメント組成物を調製した。調製した早強セメント組成物を用い、水／セメント比が35%、セメントと細骨材との比率が1：1.5（質量比）となるようにして、早強モルタルを調製した。

また、調製した早強モルタルを、寸法4×4×16cmの型枠に充填した後、蒸気養生を行い、早強モルタル硬化体を得た。蒸気養生条件は、20℃で1時間の前養生、20℃／時間の速度で1.5時間の昇温、50℃で3時間の温度保持、自然冷却0.5時間とした。得られた早強モルタル硬化体について各種測定を行った。結果を下記表3に示す。

[0073] (使用材料)

セメント：普通ポルトランドセメント（市販品）、ブレン比表面積3,200cm²/g、比重3.15g/cm³。

水：水道水。

細骨材：新潟県姫川水系産川砂。

減水剤：ポリカルボン酸系高性能減水剤（市販品）。

[0074] (測定項目)

モルタルフロー変化率：JIS R 5201：2015「セメントの物理試験方法」に規定の方法に準拠し、練り混ぜ直後のモルタルのフロー値と練り混ぜ後30分間静置した後のモルタルのフロー値とを測定し、（モルタ

ルフロー変化率) = (1 - (混練から30分後のフロー値) / (混練直後のフロー値)) × 100として、モルタルフロー変化率を算出した。

[0075] 圧縮強さ：JIS R 5201：2015「セメントの物理試験方法」に規定の方法に準拠し、蒸気養生終了後の材齢6時間（脱型直後）の圧縮強さを測定した。

[0076] 凝結性：JIS R 5201：2015「セメントの物理試験方法」に規定の方法に準拠し、貫入抵抗値が1.0N/mm²及び3.5N/mm²となる時間をそれぞれ測定した。

[0077] [表3]

表 3

No.	D90 (μm)	モルタルフロー 変化率 (%)	圧縮強さ (N/mm ²)	凝結性(min)		備考
				1.0N/mm ²	3.5N/mm ²	
1-1	-	6.0	18.1	180	228	参考例
3-1	70	4.9	23.4	72	96	実施例
3-2	300	2.5	22.8	78	108	実施例
3-3	600	3.1	22.5	85	118	実施例
3-4	1200	3.8	22.1	90	126	実施例
3-5	1400	4.7	20.0	115	160	比較例

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の早強材は、プレキャスト工法で用いられるコンクリート硬化体等、土木、建築分野に幅広く適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] レーザー回折散乱法で測定される体積積算粒度分布において、累積90%となる粒子径(D90)が、1,200 μ m以下であるギ酸カルシウム系粉体を含む、早強材。
- [請求項2] 請求項1に記載の早強材と、セメントとを含む、早強セメント組成物。
- [請求項3] さらに、スラグ、シリカヒューム、メタカオリン、アロフェン、及びフライアッシュからなる群から選択される少なくとも1種以上を含む、請求項2に記載の早強材セメント組成物。
- [請求項4] 請求項2または3に記載の早強セメント組成物を含む、早強モルタル。
- [請求項5] 請求項2または3に記載の早強セメント組成物を含む、早強コンクリート。
- [請求項6] 請求項4に記載の早強モルタルを硬化してなる、早強モルタル硬化体。
- [請求項7] 請求項5に記載の早強コンクリートを硬化してなる、早強コンクリート硬化体。
- [請求項8] 請求項1に記載の早強材を含む早強セメント組成物を、最高温度40～80℃、2～8時間の蒸気養生により硬化させる、硬化体の製造方法。