

明 細 書

発明の名称：

粉末状急結剤、急結材料、急結材料硬化物、及び吹付け工法

技術分野

[0001] 本発明は、粉末状急結剤、急結材料、急結材料硬化物、及び吹付け工法に関し、特に土木・建築分野で使用される粉末状急結剤、急結材料、急結材料硬化物、及び吹付け工法に関する。

背景技術

[0002] 従来、セメントを急結させる技術としては、例えば、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを主体とする粉状又は懸濁液状のセメント急硬材と、コンクリートとを、個別に圧送してから合流混合させて30秒～数十分で硬化させる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、ミョウバンはセメントの硬化促進材として知られており、吹付け用急結剤の一部として使用されている（例えば、特許文献2参照）。

[0003] また、現在市販されている急結剤は、水ガラス、アルカリ金属アルミン酸塩、アルカリ金属アルミン酸塩とアルカリ金属炭酸塩の組み合わせ、アルカリ金属アルミン酸塩やアルカリ金属アルミン酸塩とアルカリ金属炭酸塩の組み合わせに仮焼明ばん石を組み合わせたもの、及びカルシウムアルミネートを主成分としたもの等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭57-10058号公報

特許文献2：特公平2-1104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、水ガラス、アルカリ金属アルミン酸塩、アルカリ金属アルカリ炭酸塩、及びアルカリ金属アルミン酸塩やアルカリ金属アルミン酸塩と

アルカリ金属炭酸塩の組み合わせに仮焼明ばん石を組み合わせたものは、急結性が小さい。そのため、例えば湧水箇所のような、水が常にあるいは頻繁に存在する接水環境下では吹付施工が特にしにくくなる。すなわち、接水環境下での吹付材の良好な付着性が得られにくいという問題があった。また、湧水箇所では急結性を細分化して、セメントと急結剤が合わさった際の流動性消失を著しく高めることが必要とされ、かつ、優れた凝結性状、強度発現性が必須となる。さらに、湧き水箇所への吹きつけ後にひび割れが発生した際に、その修復が不要あるいは容易であれば、メンテナンスの観点から非常に有意である。

[0006] 以上から、本発明は、急結材料として使用した際に、接水環境下であっても良好な付着性を示し、ひび割れ箇所に対して優れた修復作用を発揮できる粉末状急結剤を提供することを目的とする。

[0007] 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、特定の急結剤を使用することにより、接水環境下での吹付けコンクリートの付着性が改善し、そのうえ、吹付けコンクリートにひび割れが発生しても、自己修復機能を有する知見を得て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、第1の本発明、第2の本発明、第3の本発明、及び第4の本発明である。なお、以下、第1～第4の本発明をまとめて、本発明ということがある。

課題を解決するための手段

[0008] <第1の本発明>

[1] カルシウムアルミネート類と珪酸ソーダとを含む粉末状急結剤。

[2] 前記珪酸ソーダにおける SiO_2 と Na_2O とのモル比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)が0.5～1.5である[1]に記載の粉末状急結剤。

[3] 前記珪酸ソーダにおける水和水の水分子数が9以下である[1]又は[2]に記載の粉末状急結剤。

[4] 前記カルシウムアルミネート類における CaO と Al_2O_3 とのモル比($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)が2.0～3.0である[1]～[3]のいずれか

に記載の粉末状急結剤。

〔５〕 さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも１種を含む〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔６〕 さらに、アルカリ金属硫酸塩、アルカリ土類金属硫酸塩、及び硫酸アルミニウム、からなる群から選択される少なくとも１種を含む〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔７〕 前記ミョウバンが、カリウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、及びアンモニウムミョウバンからなる群から選択される少なくとも１種である〔５〕又は〔６〕に記載の粉末状急結剤。

〔８〕 粉末状急結剤１００質量部中、前記カルシウムアルミネート類を３０～８０質量部、前記珪酸ソーダを０．５～２０質量部含む〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔９〕 粉末状急結剤１００質量部中、前記炭酸アルカリを１～２０質量部、前記水酸化カルシウムを５～３０質量部、前記ミョウバンを０．５～３０質量部含有する〔５〕～〔８〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔１０〕 前記粉末状急結剤１００質量部中、前記アルカリ金属硫酸塩を３～２５質量部含む〔６〕～〔９〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔１１〕 前記粉末状急結剤１００質量部中、前記アルカリ土類金属硫酸塩を１０～６０質量部含む〔６〕～〔９〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔１２〕 前記粉末状急結剤１００質量部中、前記硫酸アルミニウムを５～２５質量部含む〔６〕～〔９〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

。

〔１３〕 前記硫酸アルミニウムの水和数が、５～１８である〔６〕～〔９〕及び〔１２〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔１４〕 前記アルカリ土類金属硫酸塩のブレーンが $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする〔６〕～〔１３〕のいずれかに記載の粉末状急結剤

。

[15] [1]～[14]のいずれかに記載の粉末状急結剤が、吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに配合されてなる急結材料。

[16] 前記吹付けモルタル又は吹付けコンクリートが高炉スラグを含有する[15]に記載の急結材料。

[17] [15]又は[16]に記載の急結材料の硬化物であって、表面に存在する最大幅が0.1mmのひび割れが、少なくとも6ヶ月間の接水環境下で50%以上修復する急結材料硬化物。

[18] 搬送される吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに、[1]～[14]のいずれかに記載の粉末状急結剤を混合合流させて、被吹付け物に吹付けを行う吹付け工法。

[0009] <第2の本発明>

[2-1] カルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、およびアルカリ金属硫酸塩を含む粉末状急結剤。

[2-2] 前記粉末状急結剤100質量部中、前記アルカリ金属硫酸塩を3～25質量部含む[2-1]に記載の粉末状急結剤。

[2-3] 前記ケイ酸ソーダにおける SiO_2 と Na_2O とのモル比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)が0.5～1.5である[2-1]又は[2-2]に記載の粉末状急結剤。

[2-4] 前記ケイ酸ソーダにおける水和水の数が9以下である[2-1]～[2-3]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[2-5] 前記カルシウムアルミネート類における CaO と Al_2O_3 とのモル比($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)が2.0～3.0である[2-1]～[2-4]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[2-6] さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含む[2-1]～[2-5]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[2-7] 前記ミョウバンが、カリウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、及びアンモニウムミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種

である〔２－６〕に記載の粉末状急結剤。

〔２－８〕 粉末状急結剤１００質量部中、前記カルシウムアルミネート類を３０～８０質量部、前記珪酸ソーダを０．５～２０質量部含む〔２－１〕～〔２－７〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔２－９〕 粉末状急結剤１００質量部中、前記炭酸アルカリを１～２０質量部、前記水酸化カルシウムを５～３０質量部、前記ミョウバンを０．５～３０質量部含有する〔２－６〕～〔２－８〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔２－１０〕 前記炭酸アルカリが、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウムからなる群から選択される少なくとも１種である〔２－６〕～〔２－９〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔２－１１〕 〔２－１〕～〔２－１０〕のいずれかに記載の粉末状急結剤が、吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに配合されてなる急結材料。

〔２－１２〕 〔２－１１〕に記載の急結材料の硬化物であって、表面に存在する最大幅が０．１ｍｍのひび割れが、少なくとも６ヶ月間の接水環境下で５０％以上修復する急結材料硬化物。

[0010] <第３の本発明>

〔３－１〕 カルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、およびアルカリ土類金属硫酸塩を含む粉末状急結剤。

〔３－２〕 前記粉末状急結剤１００質量部中、前記アルカリ土類金属硫酸塩を１０～６０質量部含む〔３－１〕に記載の粉末状急結剤。

〔３－３〕 前記ケイ酸ソーダにおける SiO_2 と Na_2O とのモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ）が０．５～１．５である〔３－１〕又は〔３－２〕に記載の粉末状急結剤。

〔３－４〕 前記ケイ酸ソーダにおける水和水の数が９以下である〔３－１〕～〔３－３〕のいずれかに記載の粉末状急結剤。

〔３－５〕 前記カルシウムアルミネート類における CaO と Al_2O_3 とのモル比（ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が２．０～３．０である〔３－１〕～〔３－４〕

] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[3-6] さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含む[3-1]～[3-5]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[3-7] 前記ミョウバンが、カリウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、及びアンモニウムミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種である[3-6]に記載の粉末状急結剤。

[3-8] 粉末状急結剤100質量部中、前記カルシウムアルミネート類を30～80質量部、前記珪酸ソーダを0.5～20質量部含む[3-1]～[3-7]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[3-9] 粉末状急結剤100質量部中、前記炭酸アルカリを1～20質量部、前記水酸化カルシウムを5～30質量部、前記ミョウバンを0.5～30質量部含有する[3-6]～[3-8]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[3-10] 前記炭酸アルカリが、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウムからなる群から選択される少なくとも1種である[3-6]～[3-9]のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[3-11] [3-1]～[3-10]のいずれかに記載の粉末状急結剤が、吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに配合されてなる急結材料。

[3-12] [3-11]に記載の急結材料の硬化物であって、表面に存在する最大幅が0.1mmのひび割れが、少なくとも6ヶ月間の接水環境下で50%以上修復する急結材料硬化物。

[0011] <第4の本発明>

[4-1] カルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、および硫酸アルミニウムを含む粉末状急結剤。

[4-2] 前記粉末状急結剤100質量部中、前記硫酸アルミニウムを5～25質量部含む[4-1]に記載の粉末状急結剤。

[4-3] 前記ケイ酸ソーダにおける SiO_2 と Na_2O とのモル比 (Si

O_2/Na_2O) が 0.5～1.5 である [4-1] 又は [4-2] に記載の粉末状急結剤。

[4-4] 前記ケイ酸ソーダにおける水和水の数が 9 以下である [4-1] ～ [4-3] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[4-5] 前記カルシウムアルミネート類における CaO と Al_2O_3 とのモル比 (CaO/Al_2O_3) が 2.0～3.0 である [4-1] ～ [4-4] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[4-6] さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む [4-1] ～ [4-5] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[4-7] 前記ミョウバンが、カリウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、及びアンモニウムミョウバンからなる群から選択される少なくとも 1 種である [4-6] に記載の粉末状急結剤。

[4-8] 粉末状急結剤 100 質量部中、前記カルシウムアルミネート類を 30～80 質量部、前記珪酸ソーダを 0.5～20 質量部含む [4-1] ～ [4-7] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[4-9] 粉末状急結剤 100 質量部中、前記炭酸アルカリを 1～20 質量部、前記水酸化カルシウムを 5～30 質量部、前記ミョウバンを 0.5～30 質量部含有する [4-6] ～ [4-8] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[4-10] 前記炭酸アルカリが、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウムからなる群から選択される少なくとも 1 種である [4-6] ～ [4-9] のいずれかに記載の粉末状急結剤。

[4-11] [4-1] ～ [4-10] のいずれかに記載の粉末状急結剤が、吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに配合されてなる急結材料。

[4-12] [4-11] に記載の急結材料の硬化物であって、表面に存在する最大幅が 0.1 mm のひび割れが、少なくとも 6 ヶ月間の接水環境下で 50% 以上修復する急結材料硬化物。

[0012] ここで、本発明における粉末状急結剤とは、セメントペースト、セメントモルタル、セメントコンクリートに対して急結性能を付与させることができるものとして定義する。急結としては、上記ペースト、モルタル、コンクリートにおいて、急結剤を加えた直後よりも著しく凝結や流動性消失が起こるものとする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、急結材料として使用した際に、良好な付着性（特に接水環境下であっても良好な付着性）を示し、ひび割れ箇所に対して優れた修復作用を発揮できる粉末状急結剤を提供することができる。

特に、第3の本発明によれば、初期および長期の強度発現性が向上し、ひび割れ箇所に対して優れた修復作用を発揮できる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、各本発明の実施形態（本実施形態）について詳細に説明する。なお、本発明で使用する部や％は特に規定のない限り質量基準である。

[0015] <第1の本発明>

[1. 粉末状急結剤]

本実施形態に係る粉末状急結剤は、カルシウムアルミネート類と珪酸ソーダとを含む。これらが湧き水箇所へ使用される場合、カルシウムアルミネート類により主に良好な付着性が得られ、珪酸ソーダによりひび割れ箇所に対する優れた修復作用が得られる。特に珪酸ソーダは、湧き水箇所の水と反応しゲル化してひび割れ箇所を埋め、再び硬化すると考えられ、その結果上記の修復作用が発揮されると推察される。

[0016] 粉末状急結剤は、さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。また、粉末状急結剤に含まれる上記各成分等は粉末状であることが好ましい。粉末状であることで、取扱い性が向上する。

[0017] （カルシウムアルミネート類）

カルシウムアルミネート類（以下、CA類という）とは、 CaO と Al_2O_3

$_3$ を主成分とし、水和活性を有する化合物の総称であり、 CaO 及び／又は Al_2O_3 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 Al_2O_3 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、 CA 類は結晶質、非晶質のいずれであってもよい。

[0018] 結晶質の具体例としては、 CaO を C 、 Al_2O_3 を A 、 R_2O (Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O) を R とすると、 C_3A やこれにアルカリ金属が固溶した C_{14}RA_5 、 CA や C_{12}A_7 や $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{C}_3\text{A}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 等が挙げられるが、急結性が良好であることから、非晶質のカルシウムアルミネート類が好ましい。

[0019] なお、本実施形態で用いるカルシウムアルミネート類は、工業原料からは微量のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が混入し、このアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む CA 類が一部生成する可能性があるが、これらのわずかなアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の存在によって何ら制限を受けるものではない。

[0020] カルシウムアルミネート類の $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は特に限定はされないが、極初期の強度発現性を考慮すると、当該モル比は2.0～3.0が好ましい。

モル比が2.0以上であると、極初期の凝結性状を良好にすることができ、3.0以下であると、良好な長期強度発現性が得られやすくなる。

本実施形態の粉末状急結剤におけるカルシウムアルミネート類の含有量は、粉末状急結剤100部中、30～80部が好ましく、45～60部がより好ましい。30部以上であると良好な凝結性状が得られやすくなり、80部以下であると良好な長期強度発現性が得られやすくなる。

[0021] カルシウムアルミネート類のブレン比表面積（以下、単に「ブレン」ということがある）は、4000～8000 cm^2/g であることが好ましく、5000～7000 cm^2/g であることがより好ましい。4000～80

$00\text{ cm}^2/\text{g}$ であることで、初期強度発現性が得られやすく、吹き付け時のモルタル及び／又はコンクリートの取扱い性を良好にすることができる。

なお、ブレン比表面積とは、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に記載された比表面積試験に基づいて測定されたものである。

[0022] (珪酸ソーダ)

粉末状急結剤の珪酸ソーダは、吹き付けモルタル用のセメントモルタル（以下、単に「セメントモルタル」ということがある）や、吹き付けセメント用のセメントコンクリート（以下、単に「セメントコンクリート」ということがある）に対して、主に極初期の流動性消失の促進効果を発揮する。また、例えば、粉末状急結剤を用いて吹付け施工した際の急結材料が長い年月によりひび割れを生じた際に、例えば 0.1 mm ひび割れに対しては流水条件下であれば、修復することができる。これは水によりゲル化した珪酸ソーダが、そのひび割れ自体を修復するように働きその幅を小さくするためと考えられる。

なお、上記効果を効率よく発現させる観点から、珪酸ソーダは粉末状であることが好ましい。

[0023] 粉末状急結剤として、例えば極初期の流動性消失を促進するものとして、珪酸ソーダにおける SiO_2 と Na_2O とのモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ）は $0.5\sim 5$ が好ましく、 $0.5\sim 1.5$ がより好ましく、 $0.9\sim 1.3$ がさらに好ましい。

モル比が 0.5 以上であると、粉末として取り扱い性が良好であり、 1.5 以下であると、セメントモルタルやセメントコンクリートに対して添加直後からの著しい流動性消失や初期強度発現性が得られやすくなる。

[0024] 珪酸ソーダとしては、オルソ珪酸ソーダ、メタ珪酸ソーダ、セスキ珪酸ソーダ等が挙げられるが、なかでもメタ珪酸ソーダが好ましい。また、珪酸ソーダとしては、珪酸ソーダ1号 $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 : n = 2)]$ 、珪酸ナトリウム2号 $[\text{Na}_4\text{Si}_5\text{O}_{12} (\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2 : n = 2.5)]$ 、珪酸ソーダ3号 $[\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 (\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 : n$

= 3)]、及び珪酸ソーダ4号 $[\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 (\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 : n = 4)]$ 等も挙げられる。

[0025] 珪酸ソーダとしては、水和物であっても無水物であっても特に限定はされないが、水和水の数9以下が好ましく、5以下がより好ましく、無水和物の使用がさらに好ましい。

[0026] 珪酸ソーダのブレン比表面積は、 $300 \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $500 \sim 800 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。 $300 \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることで、初期強度発現性が得られやすく、吹き付け時のモルタル及び／又はコンクリートの取扱い性を良好にすることができる。

[0027] 本実施形態の粉末状急結剤における珪酸ソーダの含有量は、粉末状急結剤100部中、0.5～20部が好ましく、1～10部がより好ましい。0.5～20部であることで、ひび割れに対する自己修復機能をより良好にすることができる。

[0028] (炭酸アルカリ)

炭酸アルカリとは炭酸アルカリ金属塩を指し、粉末状急結剤の凝結性状、初期強度発現性を著しく改善できるものである。炭酸アルカリとしては、特に限定はされないが、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。特に凝結や初期強度発現性に効果があるものとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムであり、これらを1種以上組み合わせることも可能である。好ましくは、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウムからなる群から選択される少なくとも1種である。炭酸アルカリの含有量は、粉末状急結剤100部中、1～20部であることが好ましく、5～10部であることがより好ましい。含有量が1部以上であると、凝結や初期強度の改善効果が得られやすく、20部以下であると、急結性状の良好に担保することができる。

[0029] 炭酸アルカリのブレーン比表面積は、 $500 \sim 2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $800 \sim 1500 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。 $500 \sim 2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることで、初期強度発現性が得られやすく、吹き付け時のモルタル及び／又はコンクリートの取扱い性を良好にすることができる。

[0030] (水酸化カルシウム)

水酸化カルシウムは、極初期の流動性低下や長期強度発現性の担保するものとして有効な材料である。水酸化カルシウムとしては特に限定されないが、生石灰が水和した際に生じる消石灰や、カーバイドが水和した際に生じるカーバイド滓も含まれる。また、市販されている水酸化カルシウムも使用可能であり、併用も可能である。水酸化カルシウムの含有量は粉末状急結剤100部中、5～30部であることが好ましく、10～25部であることがより好ましい。5部以上であることで、急結性状や長期強度発現性を担保することができる。20部以下であることで、良好な初期強度発現性が得られやすくなる。

[0031] 水酸化カルシウムのブレーン比表面積は、 $1000 \sim 3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1500 \sim 2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。 $1000 \sim 3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることで、急結性状や長期強度発現性を担保することができ、良好な初期強度発現性を得られやすくすることができる。

[0032] (ミョウバン)

ミョウバンは、セメントモルタルやセメントコンクリートの配合した直後からの流動性消失を促進することや、1日程度の強度発現性を促進するために有効である。ミョウバンとしては特に限定されないが、例えば、カリミョウバン、クロムミョウバン、鉄ミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、天然ミョウバン等いずれのミョウバンも使用、併用が可能である。特にセメントモルタルやセメントコンクリート流動性を消失するものとして、カリミョウバン、ナトリウムミョウバン、アンモニウムミョウ

バンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0033] ミョウバンの含有量は粉末状急結剤100部中、0.5～30部であることが好ましく、5～20部であることがより好ましい。含有量を0.5～30部とすることで、流動性消失が遅延せず、材齢1日における強度発現性を良好にすることができる。

[0034] ミョウバンのブレン比表面積は、400～1000 cm²/gであることが好ましく、600～800 cm²/gであることがより好ましい。400～1000 cm²/gであることで、急結性状や長期強度発現性を担保することができ、良好な初期強度発現性を得られやすくすることができる。

[0035] <第2の本発明>

[1. 粉末状急結剤]

本実施形態に係る粉末状急結剤は、カルシウムアルミネート類、珪酸ソーダ及びアルカリ金属硫酸塩を含む。これらが湧き水箇所へ使用される場合、カルシウムアルミネート類により主に良好な付着性が得られ、珪酸ソーダによりひび割れ箇所に対する優れた修復作用が得られる。特に珪酸ソーダは、湧き水箇所の水と接触するとケイ酸カルシウム質のゲル状物質を生成してひび割れ箇所を埋め、その結果上記の修復作用が発揮されると推察される。

また、カルシウムアルミネート類による良好な付着性により、アルカリ金属硫酸塩が被着部に効率よく存在できる。その結果、アルカリ金属硫酸塩による比較的初期の強度、例えば24時間後強度の増進効果が得られやすくなる。

[0036] 粉末状急結剤は、さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。また、粉末状急結剤に含まれる上記各成分等は粉末状であることが好ましい。粉末状であることで、取扱い性が向上する。

[0037] (カルシウムアルミネート類)

カルシウムアルミネート類については、第1の本発明と同様である。

[0038] (珪酸ソーダ)

珪酸ソーダについては、第1の本発明と同様である。

[0039] (アルカリ金属硫酸塩)

アルカリ金属硫酸塩とは、セメントモルタルやセメントコンクリートに対して、主に24時間後までの圧縮強度の増進効果を付与する効果がある。

[0040] アルカリ金属硫酸塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウムの硫酸塩が挙げられ、これらの中で、強度増進効果としてリチウムやナトリムの硫酸塩（硫酸リチウム、硫酸ナトリウム）が好ましい。また、これらの中で、硫酸ナトリウムの無水物は、空気中の水分を吸湿する乾燥剤としての役割も有するので、貯蔵時の安定性にも寄与するので好ましい。

[0041] アルカリ金属硫酸塩のブレーン比表面積は、 $100 \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $300 \sim 800 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。 $100 \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることで、24時間までの強度発現性が得られやすく、吹き付け時のモルタル及び／又はコンクリートの取扱い性を良好にすることができる。

[0042] アルカリ金属硫酸塩は、粉末状急結剤100部中、3～25部含むことが好ましく、5～15部含むことがより好ましい。3～25部含むことで、24時間後までの圧縮強度の増進効果がより付与されやすくなる。

[0043] (炭酸アルカリ)

炭酸アルカリについては、第1の本発明と同様である。

[0044] (水酸化カルシウム)

水酸化カルシウムについては、第1の本発明と同様である。

[0045] (ミョウバン)

ミョウバンについては、第1の本発明と同様である。

[0046] <第3の本発明>

[粉末状急結剤]

本実施形態に係る粉末状急結剤は、カルシウムアルミネート類、珪酸ソーダ及びアルカリ土類金属硫酸塩を含む。これらが湧き水箇所へ使用される場合、カルシウムアルミネート類により主に良好な付着性が得られ、珪酸ソー

ダによりひび割れ箇所に対する優れた修復作用が得られる。特に珪酸ソーダは、湧き水箇所の水と接触するとケイ酸カルシウム質のゲル状物質を生成してひび割れ箇所を埋め、その結果上記の修復作用が発揮されると推察される。

また、アルカリ土類金属硫酸塩により比較的長期の強度の増進効果が得られやすくなる。特に、35℃以上の高温下ではアルカリ土類金属硫酸塩を含有させない場合に比べて、長期の強度を高くすることができる。これは、アルカリ土類金属硫酸塩によるエトリンガイト量の増加によるためと推察される。

[0047] 粉末状急結剤は、さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。また、粉末状急結剤に含まれる上記各成分等は粉末状であることが好ましい。粉末状であることで、取扱い性が向上する。

[0048] (カルシウムアルミネート類)

カルシウムアルミネート類については、第1の本発明と同様である。

[0049] (ケイ酸ソーダ)

ケイ酸ソーダについては、第1の本発明と同様である。

[0050] (アルカリ土類金属硫酸塩)

アルカリ土類金属硫酸塩とは、セメントモルタルやセメントコンクリートに対して、主に短時間から長期（例えば、材齢28日）に渡っての圧縮強度の増進効果を付与する。

[0051] アルカリ土類金属硫酸塩としては、カルシウム、マグネシウムの硫酸塩が挙げられ、これらの中で、強度増進効果としてカルシウムの硫酸塩（硫酸カルシウム等）が好ましい。

また、カルシウムの硫酸塩には結晶水の有無で、無水物、半水物、2水物があるが、いずれも使用できる。

[0052] アルカリ土類金属硫酸塩のブレーン比表面積は、 $1000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、3

000 cm²/g 以上であることがさらに好ましい。1000 cm²/g 以上であることで、短時間から長期の強度発現性が得られやすく、吹き付け時のモルタル及び／又はコンクリートの取扱い性を良好にすることができる。ブレン比表面積は、6000 cm²/g 以下であることが好ましく、5000 cm²/g 以下であることがより好ましい。

[0053] アルカリ土類金属硫酸塩は、粉末状急結剤100部中、10～60部含むことが好ましく、15～60部含むことがより好ましく、15～50部含むことがさらに好ましく、なかでも20～50部含むことがより好ましい。10～60含むことで、長期強度の増進効果がより付与されやすくなる。

[0054] (炭酸アルカリ)

炭酸アルカリについては、第1の本発明と同様である。

[0055] (水酸化カルシウム)

水酸化カルシウムについては、第1の本発明と同様である。

[0056] (ミョウバン)

ミョウバンについては、第1の本発明と同様である。

[0057] <第4の本発明>

[1. 粉末状急結剤]

本実施形態に係る粉末状急結剤は、カルシウムアルミネート類と珪酸ソーダと硫酸アルミニウムとを含む。これらが湧き水箇所へ使用される場合、カルシウムアルミネート類により主に良好な付着性が得られ、珪酸ソーダによりひび割れ箇所に対する優れた修復作用が得られる。特に珪酸ソーダは、湧き水箇所の水と反応しゲル化してひび割れ箇所を埋め、再び硬化すると考えられ、その結果上記の修復作用が発揮されると推察される。

[0058] また、本実施形態に係る硫酸アルミニウムは、初期凝結を促進し、リバウンド率を低減する成分であり、セメントの水和反応過程でアルミニウムイオンを供給し、セメントやカルシウムアルミネート類からのカルシウムイオンと反応してカルシウムアルミネート水和物を生成し、さらに、硫酸イオンと反応して早期にカルシウムサルフォアルミネート水和物を生成して初期強度

発現性の向上に寄与するものである。かかる効果は、付着性を発揮するカルシウムアルミネート類とゲル化作用を発揮する珪酸ソーダとが共存することで、最大限発揮されることになるかと推察される。

[0059] 粉末状急結剤は、さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム、及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。また、粉末状急結剤に含まれる上記各成分等は粉末状であることが好ましい。粉末状であることで、取扱い性が向上する。

[0060] (カルシウムアルミネート類)

カルシウムアルミネート類については、第1の本発明と同様である。

[0061] (ケイ酸ソーダ)

ケイ酸ソーダについては、第1の本発明と同様である。

[0062] (硫酸アルミニウム)

硫酸アルミニウムは、セメントモルタルやセメントコンクリートに対して、主に凝結速度（初期凝結）を増進し、リバウンド率を低減する効果を付与する。

[0063] 硫酸アルミニウムとしては、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ の化学式を持ち、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 、硫酸アルミニウム無水物等が使用可能で特に限定されるものではなく、市販されているものが使用できる。具体的には、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 、硫酸アルミニウム無水物等が使用可能である。

[0064] 硫酸アルミニウムは、粉末状急結剤100部中、5～25部含むことが好ましく、7.5～20部含むことがより好ましい。5～25部含むことで、凝結速度の増進効果やリバウンド率の低減効果がより付与されやすくなる。

また、硫酸アルミニウムは細かいものを用いることが好ましく、篩い目1.2mmが90%以上通過することが好ましく、0.6mmが90%以上通過することが更に好ましい。

[0065] なお、硫酸アルミニウムは無水塩になると、溶解速度が小さくなるので、凝結特性を向上させる効果が小さくなることもある。そのため、有水塩を使

用することが好ましい。

[0066] (炭酸アルカリ)

炭酸アルカリについては、第1の本発明と同様である。

[0067] (水酸化カルシウム)

水酸化カルシウムについては、第1の本発明と同様である。

[0068] (ミョウバン)

ミョウバンについては、第1の本発明と同様である。

[0069] [2. 急結材料]

本発明の実施形態に係る急結材料は、本発明の粉末状急結剤が、吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに配合されてなる。

吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに用いるセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱など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、石灰石粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などを混合したフィラーセメント、並びに、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）を挙げることができる。

なお、用途によってモルタル（吹付けモルタル）又はコンクリート（吹付けコンクリート）が高炉スラグを含有することが好ましい。高炉スラグは、セメントと高炉スラグとの合計100部に対して、15～85部とすることが好ましく、10～80部とすることがより好ましい。

[0070] 吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに用いる骨材は、特に限定されるものではないが、吸水率が低くて、骨材強度が高いものが好ましい。骨材の最大寸法は、吹付けできれば特に限定されるものではない。細骨材としては、川砂、山砂、海砂、石灰砂、及び珪砂などが使用可能であり、粗骨材としては、川砂利、山砂利、及び石灰砂利などが使用可能であり、砕砂、碎石も使用可能である。

[0071] 粉末状急結剤の使用量は、吹付けモルタル又は吹付けコンクリート中のセメント100部に対し、5～20部が好ましく、7～15部がより好ましい

。粉体急結剤の使用量が5～20部であると、湧き水箇所のような接水環境下であっても良好な付着性を示し、そのひび割れ箇所に対して優れた修復作用が発揮されやすい。また、水／セメント比は40～65%が好ましい。

[0072] 本実施形態に係る急結材料は、限定されるものではないが、主に吹付け工法にて使用される。吹付け工法としては、要求される物性、経済性、施工性に応じて乾式吹付けや湿式吹付けが好ましい。

[0073] [3. 急結材料硬化物]

本実施形態に係る急結材料硬化物は、既述の本発明の急結材料の硬化物であって、表面に存在する最大幅が0.1mmのひび割れが、少なくとも6ヶ月間の接水環境下で50%以上修復するものである。ここで、「50%以上修復する」とは、最大幅が0.1mmのひび割れ部分の投影面積のうち半分以上が塞がれるこという。

[0074] 本実施形態に係る急結材料は既述のとおり、付着性が高いため効率よく硬化物が得られる。通常の吹付け材の硬化物では経年によりひび割れが生じることがある。本実施形態に係る急結材料硬化物でも細かいひび割れが生じることがあるが、急結材料中の珪酸ソーダが、湧き水箇所のような接水環境下で水と反応しゲル化してひび割れ箇所を埋め、再び硬化すると考えられる。したがって、当該急結材料硬化物はひび割れ箇所に対して優れた修復作用を発揮でき、良好な耐久性が得られる。

[0075] また、第2の本発明を用いた急結材料は、アルカリ金属硫酸塩が被着部に効率よく存在できるため、アルカリ金属硫酸塩による比較的初期の強度増進効果が得られやすくなる。

第3の本発明を用いた急結材料は、アルカリ土類金属硫酸塩が被着部に効率よく存在できるため、アルカリ土類金属硫酸塩による比較的長期の強度増進効果が得られやすくなる。特に、35℃以上の高温でも長期の強度増進効果が得られやすくなる。

第4の本発明を用いた急結材料は、硫酸アルミニウムが被着部に効率よく存在できるため、硫酸アルミニウムによる凝結速度の増進効果やリバウンド

率の低減効果が得られやすくなる。

[0076] [4. 吹付け工法]

本実施形態に係る吹付け工法は、搬送される吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに、本発明の粉末状急結剤を混合合流させて、被吹付け物に吹付けを行う工法である。上記粉末状急結剤を混合合流させることで、既述の本発明の急結材料が形成される。

[0077] 具体的には、コンクリートポンプ又はモルタルポンプで定量的に搬送された吹付けコンクリートまたは吹付けモルタルが途中で圧縮空気及び／又はポンプ搬送により、急結剤混合部分まで搬送される。そこで、急結剤添加機より、定量的に搬送圧縮空気により搬送された本発明の粉末状急結剤と混合合流されて、被吹付け物に吹き付けられる。

[0078] かかる吹付け工法において、急結剤添加機は上流から順に、まず急結剤が添加され、タンクに入り、ロータリーフィーダーで定量搬送されて圧縮空気と合流し、圧縮空気搬送されることが好ましい。

[0079] 急結剤添加機のロータリーフィーダーの出力はコンクリートポンプのピストンの出力より信号されてなることが好ましい。

また、急結剤添加機前に急結剤補給装置があり、急結剤補給装置から定量搬送されて急結剤添加機に供給されることが好ましい。

さらに、急結剤補給装置が急結剤添加機のタンクのレベル計と連動し、信号され、出力されることが好ましい。

[0080] 吹付けシステムとしては、例えばコンクリート搬送装置としてMAYCO社のコンクリートポンプ、急結剤添加装置としてはWernerMader社の装置、添加装置への急結剤供給装置としてはSpilloflow社の装置、またそれぞれの一連の動作を連動させた装置が使用できるが、特に限定されるわけではない。

実施例

[0081] 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。

[0082] <第1の本発明に対する実施例>

「実験例1」

炭酸アルカリA、カルシウムアルミネート類、水酸化カルシウム α 、ミョウバンa、珪酸ソーダを表1及び表2に示す配合で混合した粉末状急結剤を調製し、一方でセメント800g、細骨材2000g、水400gのモルタルを調製し、モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタル（急結材料）を調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表1及び表2に併記する。

[0083] なお、使用材料及び各種試験方法は下記のとおりである。

「使用材料」

セメント：市販品、普通ポルトランドセメント、密度 3.15 g/cm^3 細骨材：新潟県姫川水系川砂、密度 2.61 g/cm^3

水：工業用水

炭酸アルカリA：市販品、炭酸ナトリウム、ブレン $1200\text{ cm}^2/\text{g}$

カルシウムアルミネート類： $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比2.5となるように原料を粉碎混合し、電気炉で熔融し、急冷したもの、ガラス化率90%、ブレン $5500\text{ cm}^2/\text{g}$

水酸化カルシウム α ：カーバイド滓、ブレン $2000\text{ cm}^2/\text{g}$

ミョウバンa：カリウムミョウバン12水和物、市販品、ブレン $600\text{ cm}^2/\text{g}$

珪酸ソーダ： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比1.0、ブレン $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品、無水塩

[0084] 「試験方法」

流動性低下時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、モルタルの流動性が低下した時間を測定した。

[0085] 凝結時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、素早くプロクター試験専用型枠へ型詰めし、粉末状急結剤を加えてからの凝結の始発時間、終結時間を測定した（ASTM C403に準じて測定）。

[0086] 圧縮強度：凝結時間と同様に急結モルタルを調製したときからの圧縮強度（ N/mm^2 ）を測定した。材齢は1日、28日とした（J S C E D 1 0 2 に準じて測定）。

[0087] [表1]

表 1

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)					流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm^2)		備考
	炭酸ア ルカリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウム α	ミヨウ バン a	珪酸 ソーダ		始発	終結	1 日	28 日	
1-1	0	50	20	10	5	2	0.5	3	3.3	33.5	実施例
1-2	1	50	20	10	5	2	0.75	3	6.1	32.5	実施例
1-3	3	50	20	10	5	2	0.75	3	7.5	32.5	実施例
1-4	5	50	20	10	5	2	0.75	3	10.2	32.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
1-6	20	50	20	10	5	3	0.75	4	13.1	32.0	実施例
1-7	25	50	20	10	5	10	1	7	14.1	28.5	実施例
1-8	10	0	20	10	5	5	30	180	7.5	24.0	比較例
1-9	10	25	20	10	5	5	3	30	8.1	35.0	実施例
1-10	10	30	20	10	5	5	2	15	10.0	34.0	実施例
1-11	10	40	20	10	5	2	1	7	11.5	33.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
1-12	10	70	20	10	5	2	0.5	2	11.0	30.0	実施例
1-13	10	75	20	10	5	1	0.5	1	8.5	28.0	実施例
1-14	10	50	0	10	5	5	0.75	5	10.5	22.0	実施例
1-15	10	50	5	10	5	2	0.75	4	11.1	29.0	実施例
1-16	10	50	10	10	5	2	0.75	4	11.6	31.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
1-17	10	50	25	10	5	3	0.75	3	10.0	32.0	実施例
1-18	10	50	35	10	5	3	0.75	3	8.0	31.0	実施例

[0088]

[表2]

表 2

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)					流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
	炭酸ア ルカリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウムα	ミョウ バン a	珪酸 ソーダ		始発	終結	1 日	28 日	
1-19	10	50	20	0	5	7	0.5	3	5.1	25.0	実施例
1-20	10	50	20	0.5	5	5	0.5	3	10.1	27.0	実施例
1-21	10	50	20	5	5	3	0.75	4	11.5	30.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
1-22	10	50	20	20	5	2	0.75	4	12.5	32.0	実施例
1-23	10	50	20	25	5	2	0.75	4	12.5	31.0	実施例
1-24	10	50	20	10	0	45	1	4	12.5	32.0	比較例
1-25	10	50	20	10	0.5	20	0.75	15	12.6	32.0	実施例
1-26	10	50	20	10	1	15	0.75	4	12.3	32.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
1-27	10	50	20	10	10	3	0.75	3	11.2	31.0	実施例
1-28	10	50	20	10	20	2	0.5	3	10.8	30.0	実施例
1-29	10	50	20	10	25	1	0.5	3	5.5	22.0	実施例
1-30	—	80	—	—	20	5	0.75	7	7.7	29.0	実施例

[0089] 表 1 及び表 2 より、カルシウムアルミネート類及び珪酸ソーダを含有し、好ましくはこれらに水酸化カルシウム、ミョウバン、炭酸アルカリを含有することで、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。特に、ミョウバンと珪酸ソーダを含有すると、流動性低下の遅れが抑えられ、急結剤として良好に機能していた。なお、それぞれの含有量には適正値があることがわかる。

[0090] 「実験例 2」

表 3 に示すように、珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が異なるものを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を下記表 3 に併記する。

[0091]

[表3]

表 3

実験 No.	珪酸ソーダ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)		備考
			始発	終結	1 日	28 日	
2-1	0.45	2	0.75	3	5.1	22.5	実施例
2-2	0.5	2	0.75	3	11.5	32.5	実施例
2-3	0.67	2	0.75	3	11.2	32.0	実施例
2-4	0.9	3	0.75	4	12.2	32.1	実施例
1-5	1.0	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
2-5	1.3	3	0.75	4	12.2	32.0	実施例
2-6	1.5	3	0.75	4	13.1	28.5	実施例
2-7	2.0	10	2	7	6.0	22.0	実施例

[0092] 表3よりカルシウムアルミネート類及び珪酸ソーダを含有することで流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の範囲が存在することがわかる。

[0093] 「実験例3」

表4に示す種類の珪酸ソーダの水和物を使用した以外は全て実験例1と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験No. 1-5の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表4に併記する。

[0094] [表4]

表 4

実験 No.	珪酸ソーダ 水和物	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)		備考
			始発	終結	1 日	28 日	
1-5	無水和水物	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
3-1	5 水和水物	2	0.75	4	11.5	30.5	実施例
3-2	9 水和水物	1	0.75	4	10.5	30.0	実施例

[0095] 表4より珪酸ソーダの水和物の種類がいずれであっても、粉末状急結剤として有効であることが考えられる。

[0096] 「実験例4」

表5に示す種類のミョウバンを使用した以外は全て実験例1と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験No. 1-5の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表5に併記する。

[0097] 「使用材料」

ミョウバンa：カリウムミョウバン12水和物、市販品、ブレン600 cm²/g

ミョウバンb：硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物、市販品、ブレン700 cm²/g

ミョウバンc：アンモニウムミョウバン12水和物、市販品、ブレン600 cm²/g

ミョウバンd：鉄ミョウバン12水和物、市販品、ブレン600 cm²/g

ミョウバンe：クロムミョウバン12水和物、市販物、ブレン600 cm²/g

ミョウバンf：カリウムミョウバン無水和物、市販品、ブレン600 cm²/g

ミョウバンg：アンモニウムミョウバン無水和物、市販品、ブレン700 cm²/g

ミョウバンh：鉄ミョウバン1水和物、市販品、ブレン600 cm²/g

ミョウバンi：鉄ミョウバン無水和物、市販品、ブレン700 cm²/g

[0098]

[表5]

表 5

実験 No.	ミョウバン 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
			始発	終結	1 日	28 日	
1-5	a	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
4-1	b	4	0.75	5	11.5	31.0	実施例
4-2	c	3	0.75	4	8.6	30.0	実施例
4-3	d	5	1	5	9.2	27.5	実施例
4-4	e	15	3	10	7.5	25.0	実施例
4-5	f	2	0.75	3	13.2	33.5	実施例
4-6	g	2	0.75	3	10.1	26.5	実施例
4-7	h	3	0.75	4	9.5	28.0	実施例
4-8	i	3	0.75	4	10.0	29.0	実施例

[0099] 表5よりミョウバンの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示すミョウバンの種類が存在することがわかる。

[0100] 「実験例5」

表6に示す種類の炭酸アルカリを使用した以外は全て実験例1と同様に試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験No. 1-5の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表6に併記する。

[0101] 「使用材料」

炭酸アルカリA：市販品、炭酸ナトリウム、ブレン1200cm²/g

炭酸アルカリB：市販品、セスキ炭酸ナトリウム、ブレン1400cm²/g

炭酸アルカリC：市販品、重炭酸ナトリウム、ブレン800cm²/g

炭酸アルカリD：市販品、炭酸リチウム、ブレン1000cm²/g

炭酸アルカリE：市販品、炭酸カリウム、ブレン1200cm²/g

[0102]

[表6]

表 6

実験 No.	炭酸アルカリ 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
			始発	終結	1 日	28 日	
1-5	A	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
5-1	B	5	0.75	6	10.8	33.0	実施例
5-2	C	6	0.75	7	8.9	34.0	実施例
5-3	D	20	1	20	6.5	29.5	実施例
5-4	E	5	0.75	7	11.5	32.5	実施例

[0103] 表 6 より炭酸アルカリの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す炭酸アルカリの種類が存在することがわかる。

[0104] 「実験例 6」

表 7 に示す種類の $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のカルシウムアルミネート類を使用した以外は全て実験例 1 と同様に試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。カルシウムアルミネート類のブレンは全て $5500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$ に調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 7 に併記する。

[0105] [表7]

表 7

実験 No.	カルシウム アルミネート類 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
			始発	終結	1 日	28 日	
1-5	2.5	3	0.75	4	12.1	32.0	実施例
6-1	1.9	10	2.0	7	13.5	33.0	実施例
6-2	2.0	4	0.75	4	13.2	33.0	実施例
6-3	2.6	2	0.75	4	12.6	31.5	実施例
6-4	3.0	2	0.75	5	11.5	29.0	実施例
6-5	3.1	6	5.0	30	8.2	27.5	実施例

[0106] 表7の結果から、カルシウムアルミネート類におけるモル比 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が2.0～3.0であると、流動性低下時間及び凝結時間が短く、圧縮強度も良好であった。

[0107] 「実験例7」

セメント360kg、水216kg、細骨材1049kg、粗骨材（新潟県姫川水系6号碎石、密度 $2.67\text{g}/\text{cm}^3$ ）716kgのコンクリート（吹付けコンクリート）を調製した。MAYCO社（Suprema）のコンクリートポンプで $5\text{m}^3/\text{h}$ の設定でコンクリートをポンプ圧送し、途中で別系統からの圧縮空気と混合合流させて空気搬送した。さらに、吐出前3m地点で下記表8に示す粉状急結剤を搬送装置Werner Mader社（WM-14FU）でセメント100部に対して10部となるように、当該粉末状急結剤を空気搬送されたコンクリートと混合合流させて急結材料とし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表8に示す。なお、急結剤搬送装置への急結剤の供給はSpiroflow社（FLEXIBLE SCREW CONVEYOR）の装置を用い、それぞれの装置は電気信号にて連動して制御されている。

[0108] 「比較例」

実験例7と同様のコンクリートに、一般急結剤であるデンカナトミックTYPE-5（急結剤No. T-5）をセメント100部に対して、10部（実験No. 7-15）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。また同様に、急結剤No. T-5をセメント100部に対して、7部（実験No. 7-16）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて急結材料とし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表8に示す。

[0109] 「試験方法」

初期強度：JSC E-G561に準じて型枠に吹付けて、材齢10分、3時間、1日時点での引き抜き強度より、圧縮強度に換算し、初期強度を測定

した。

[0110] 長期強度：J S C E－F 5 6 1、J I S A 1 1 0 7 に準じて型枠に吹付けて、材齢 7 日、2 8 日時点でコアを採取して、圧縮強度を測定した。

[0111] リバウンド：J S C E－F 5 6 3 に準じて、掘削断面 1 5 m²の模擬トンネルに 3 分間吹付けときのはね返りを測定し、使用した吹付けコンクリートからのリバウンド率を下記式から求めた。

[0112] 式) リバウンド率＝落下した吹付けコンクリート量 (k g) ／吹付けに使用した吹付けコンクリート量 (k g) × 1 0 0 (%) とした。

なお、リバウンド率は、2 0 %以下であることが好ましい。

[0113] ひび割れ修復率：1 0 c m×1 0 c m×4 0 c mの型枠 2 個のそれぞれに吹付けコンクリートを吹付けて試験体を作製した。作製の直後より、2 つの試験体の 4 0 c m面を並列にして隙間が 0. 1 m mとなるように固定し、2 0 °Cで水中養生を 6 ヶ月間実施し、マイクロスコープで観察し、0. 1 m m幅の隙間に対する修復率を求めた。

なお、ひび割れ修復率は、5 0 %以上であることが好ましい。

[0114]

[表8]

表 8.

実験 No.	粉末状 急結剤の 実験 No.	リバウ ンド (%)	初期強度 (N/mm ²)			長期強度 (N/mm ²)		ひび割れ 修復率 (%)	備考
			10 分	3 時間	1 日	7 日	28 日		
7-1	1-5	15	1.4	2.1	9.7	26.5	34.0	100	実施例
7-2	1-1	19	0.4	1.1	4.1	27.2	35.0	100	実施例
7-3	1-8	60	0	0.3	5.3	17.5	24.0	90	比較例
7-4	1-24	80	1.5	1.8	8.2	18.2	25.5	20	比較例
7-5	2-1	20	1.2	2.0	4.1	18.6	23.0	30	実施例
7-6	2-5	17	1.5	2.0	9.5	25.3	31.5	100	実施例
7-7	2-6	41	1.0	1.7	5.2	14.5	23.5	100	実施例
7-8	3-2	16	1.3	2.0	8.9	25.0	32.0	50	実施例
7-9	4-4	35	0.7	1.2	6.5	21.1	26.5	60	実施例
7-10	5-2	20	1.2	1.7	7.5	28.5	35.0	70	実施例
7-11	5-3	35	0.4	1.2	7.2	25.1	33.0	70	実施例
7-12	6-1	29	1.1	1.3	8.9	24.5	32.5	70	実施例
7-13	6-4	28	1.3	2.0	9.2	28.0	35.0	70	実施例
7-14	6-5	17	0.3	1.0	6.8	22.5	29.5	70	実施例
7-15	T-5 10 部	22	1.1	1.9	9.5	25.6	33.0	10	比較例
7-16	T-5 7 部	25	0.6	1.5	8.9	25.1	30.0	45	比較例
7-17	1-30	20	1.3	1.8	7.3	21.7	29.0	80	実施例

[0115] 表 8 より、実施例は、初期強度、長期強度、ひび割れ修復率が全て良好であった。比較例として、実験 No. 7-15 や実験 No. 7-16 のような通常の急結剤があるが、これらによるひび割れ修復率の改善傾向は少なかった。また、リバウンド率も一般的には 20% 以上であるが、比較例ではそれ以上のリバウンド率となるものが確認された。一方、実施例ではより好ましいリバウンド率を示す急結剤が存在することがわかる。

なお、実験 No. 7-3 はひび割れ修復率が良好であるが、凝結時間が非常に遅く（表 1 参照）、本発明に係る粉末状急結剤としては実用的ではない。

[0116] 「実験例 8」

実験例 1 と同様に、炭酸アルカリ A、カルシウムアルミネート類、水酸化カルシウム α、ミョウバン a、珪酸ソーダを表 9 及び表 10 に示す配合で混合した粉末状急結剤を調製し、一方でセメント 800 g、細骨材 2000 g

、水 400 g のモルタルを調製し、モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタル（急結材料）を調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 9 及び表 10 に併記する。

[0117] なお、使用材料及び各種試験方法は下記のとおりである。

「使用材料」

セメント：普通ポルトランドセメントに高炉スラグ粉末を 6：4 の質量混合比率で混合したもの、密度 3.04 g/cm^3

[0118] また、セメント中に含まれる高炉スラグ粉末の質量混合比を表 11 に示すように変化したセメントに対して、実験 No. 8-5 に示した急結剤を加えて、上記と同様に流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 11 に併記する。

[0119]

[表9]

表 9

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)					流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
	炭酸ア ルカリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウムα	ミョウ バン ^a	珪酸 ソーダ		始発	終結	1 日	28 日	
8-1	0	50	20	10	5	3	1	3	2.0	35.5	実施例
8-2	1	50	20	10	5	4	1	4	5.3	36.0	実施例
8-3	3	50	20	10	5	4	1.25	4	6.5	34.3	実施例
8-4	5	50	20	10	5	4	1.25	3	8.2	34.1	実施例
8-5	10	50	20	10	5	5	1.5	5	10.3	33.9	実施例
8-6	20	50	20	10	5	5	1.5	6	11.1	33.7	実施例
8-7	25	50	20	10	5	15	2	10	12.2	30.0	実施例
8-8	10	0	20	10	5	10	40	200	5.0	27.5	比較例
8-9	10	25	20	10	5	10	4	30	5.5	39.3	実施例
8-10	10	30	20	10	5	10	3	20	8.3	37.8	実施例
8-11	10	40	20	10	5	3	1.5	10	9.0	36.7	実施例
8-5	10	50	20	10	5	5	1.5	5	10.3	33.9	実施例
8-12	10	70	20	10	5	4	0.75	4	9.1	31.9	実施例
8-13	10	75	20	10	5	2	0.75	3	5.8	30.8	実施例
8-14	10	50	0	10	5	10	1.25	8	7.9	24.3	実施例
8-15	10	50	5	10	5	3	1	5	8.8	30.8	実施例
8-16	10	50	10	10	5	3	1.25	6	9.3	33.3	実施例
8-5	10	50	20	10	5	5	1.5	5	10.3	33.9	実施例
8-17	10	50	25	10	5	5	1.5	5	8.3	33.8	実施例
8-18	10	50	35	10	5	5	1.5	5	6.2	33.6	実施例

[0120]

[表10]

表 1 0

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)					流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
	炭酸ア ルカリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウム α	ミョウ バン a	珪酸 ソーダ		始発	終結	1 日	28 日	
8-19	10	50	20	0	5	9	0.75	5	3.9	29.3	実施例
8-20	10	50	20	0.5	5	6	1	4	8.3	31.0	実施例
8-21	10	50	20	5	5	5	1.5	5	9.1	34.3	実施例
8-5	10	50	20	10	5	5	1.5	5	10.3	33.9	実施例
8-22	10	50	20	20	5	3	1.25	5	10.5	33.5	実施例
8-23	10	50	20	25	5	3	1.5	6	10.3	33.8	実施例
8-24	10	50	20	10	0	60	2	5	10.8	35.3	比較例
8-25	10	50	20	10	0.5	30	1.75	20	10.1	34.9	実施例
8-26	10	50	20	10	1	20	1.5	6	10.5	35.0	実施例
8-5	10	50	20	10	5	5	1.5	5	10.3	33.9	実施例
8-27	10	50	20	10	10	4	1.5	4	9.9	33.1	実施例
8-28	10	50	20	10	20	3	0.75	5	8.5	32.2	実施例
8-29	10	50	20	10	25	2	1	4	4.0	25.5	実施例
8-30	—	80	—	—	20	7	1.25	9	6.3	31.2	実施例

[0121] [表11]

表 1 1

実験 No.	セメント配合(部)		流動性低 下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)		備考
	普通ポルト ランドセメ ント	高炉スラグ 粉末		始発	終結	1 日	28 日	
8-31	20	80	15	2	15	2.0	37.1	実施例
8-32	40	60	9	1.75	9	5.4	36.4	実施例
8-5	60	40	5	1.5	5	10.3	33.9	実施例
8-33	80	20	5	1	3	11.7	32.5	実施例

[0122] 表 9 及び表 1 0 より、炭酸アルカリ A、カルシウムアルミネート類、水酸化カルシウム α 、ミョウバン a を含有する粉末急結剤は、高炉スラグ粉末を混合したセメントであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。

[0123] また、表 1 1 より、セメント中に高炉スラグ粉末の質量混合比率を変化させても、当該急結剤は流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度共に良好であっ

た。

[0124] <第2の本発明に対する実施例>

「実験例1」

炭酸アルカリA、カルシウムアルミネート類、水酸化カルシウム、ミョウバンa、ケイ酸ソーダ、アルカリ金属硫酸塩イを表1及び表2に示す配合で混合した粉末状急結剤を調製し、一方でセメント800g、細骨材2000g、水400gのモルタルを調製し、モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタル（急結材料）を調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表12及び表13に併記する。

[0125] なお、使用材料及び各種試験方法は下記のとおりである。

「使用材料」

セメント：市販品、普通ポルトランドセメント、密度 3.15 g/cm^3

細骨材：新潟県姫川水系川砂、密度 2.61 g/cm^3

水：工業用水

炭酸アルカリA：市販品、炭酸ナトリウム、ブレーン $1200\text{ cm}^2/\text{g}$

カルシウムアルミネート類： $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比2.5となるように原料を粉碎混合し、電気炉で溶融し、急冷したもの、ガラス化率90%、ブレーン $5500\text{ cm}^2/\text{g}$

水酸化カルシウム：JIS R 9001に規定された消石灰2号に相当する市販品

ミョウバンa：カリウムミョウバン12水和物、市販品、ブレーン $600\text{ cm}^2/\text{g}$

ケイ酸ソーダ： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比1.0、ブレーン $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品、無水塩

アルカリ金属硫酸塩イ：硫酸ナトリウム、ブレーン $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品、無水塩

[0126] 「試験方法」

流動性低下時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えて、モルタルミ

キサーの高速モードで10秒間練り混ぜ後、モルタルの流動性が低下した時間を指触で測定した。

なお、指触により添加直後から明らかに指が貫入できなくなった状態を、流動性が低下した状態とした。

[0127] 凝結時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、素早くプロクター試験専用型枠へ型詰めし、粉末状急結剤を加えてからの凝結の始発時間、終結時間を測定した（ASTM C403に準じて測定）。

[0128] 圧縮強度：凝結時間と同様に急結モルタルを調製したときからの圧縮強度（ N/mm^2 ）を測定した。材齢は3時間、1日、28日とした（JSCED102に準じて測定）。

[0129] [表12]

表12

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)						流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
	炭酸 アル カリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウム	ミョ ウバ ンa	ケイ 酸ソ ーダ	アルカ リ金属 硫酸塩 イ		始発	終結	3時 間	1日	28日	
1-1	0	50	20	10	5	10	2	0.5	3	1.4	6.6	33.6	実施例
1-2	1	50	20	10	5	10	2	0.75	3	1.6	6.9	32.5	実施例
1-3	3	50	20	10	5	10	2	0.75	3	1.7	8.4	32.4	実施例
1-4	5	50	20	10	5	10	2	0.75	4	1.9	11.2	32.1	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例
1-6	20	50	20	10	5	10	3	1	5	2.4	13.3	32.0	実施例
1-7	25	50	20	10	5	10	10	2	8	2.5	15.5	30.2	実施例
1-8	10	0	20	10	5	10	6	32	240	0.4	7.1	24.3	比較例
1-9	10	25	20	10	5	10	6	5	40	0.7	8.3	34.0	実施例
1-10	10	30	20	10	5	10	5	3	15	1.2	10.6	34.0	実施例
1-11	10	40	20	10	5	10	3	2	7	1.9	11.4	32.6	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例
1-12	10	70	20	10	5	10	2	0.75	2	2.8	11.1	30.1	実施例
1-13	10	75	20	10	5	10	1	0.5	1	3.3	8.0	27.9	実施例
1-14	10	50	0	10	5	10	5	1	6	1.8	10.6	23.1	実施例
1-15	10	50	5	10	5	10	3	1	4	1.9	12.1	29.7	実施例
1-16	10	50	10	10	5	10	3	0.75	4	2.0	12.6	30.8	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例
1-17	10	50	25	10	5	10	3	0.75	3	2.5	11.5	32.1	実施例
1-18	10	50	35	10	5	10	3	0.5	3	3.1	9.4	31.5	実施例

[0130]

[表13]

表 1 3

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)						流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
	炭酸 アル カリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウム	ミョ ウバ ンa	ケイ 酸ソー ダ	アルカ リ金属 硫酸塩 イ		始発	終結	3 時 間	1 日	28 日	
1-19	10	50	20	0	5	10	8	0.5	3	1.5	6.1	26.0	実施例
1-20	10	50	20	0.5	5	10	6	0.5	3	1.6	10.4	27.2	実施例
1-21	10	50	20	5	5	10	4	0.75	3	1.9	11.2	30.2	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例
1-22	10	50	20	20	5	10	3	0.75	4	2.6	12.9	32.0	実施例
1-23	10	50	20	25	5	10	2	0.75	4	3.3	12.9	31.5	実施例
1-24	10	50	20	10	0	10	50	1	4	0.9	12.6	33.0	比較例
1-25	10	50	20	10	0.5	10	25	1	4	1.3	12.7	32.7	実施例
1-26	10	50	20	10	1	10	15	0.75	4	1.8	12.3	32.5	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例
1-27	10	50	20	10	10	10	3	0.75	3	2.4	11.1	30.6	実施例
1-28	10	50	20	10	20	10	2	0.5	3	2.5	10.3	29.1	実施例
1-29	10	50	20	10	25	10	1	0.5	3	2.5	6.7	22.4	実施例
1-30	0	80	0	0	20	10	5	0.75	5	2.3	8.8	29.6	実施例
1-31	10	50	20	10	5	0	3	0.75	4	0.9	12.1	32.0	参考例
1-32	0	50	20	10	5	0	2	0.5	3	0.5	3.3	33.5	参考例
1-33	10	0	20	10	5	0	5	30	180	0.3	7.5	24.0	比較例
1-34	10	50	0	10	5	0	5	0.75	5	0.6	10.5	22.0	参考例
1-35	10	50	20	0	5	0	7	0.5	3	0.7	5.1	25.0	参考例
1-36	10	50	20	10	0	0	45	1	4	0.5	12.5	32.0	比較例
1-37	0	80	0	0	20	0	5	0.75	7	1.0	7.7	29.0	参考例

[0131] 表 1 2 及び表 1 3 より、カルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、及びアルカリ金属硫酸塩を含有し、好ましくはこれらに水酸化カルシウム、ミョウバン、炭酸アルカリを含有することで、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。特に、アルカリ金属硫酸塩は、併用することでさらなる短時間強度の向上が認められた。なお、それぞれの含有量には適正值があることがわかる。

[0132] 「実験例 2」

表 1 4 に示すように、ケイ酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が異なるものを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときから

の流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を下記表 14 に併記する。

[0133] [表14]

表 14

実験 No.	ケイ酸ソーダ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
2-1	0.45	2	0.75	3	1.2	6.1	22.7	実施例
2-2	0.5	2	0.75	3	1.6	11.2	31.5	実施例
2-3	0.67	3	0.75	3	1.9	11.3	32.0	実施例
2-4	0.9	3	0.75	4	2.1	12.2	32.0	実施例
1-5	1.0	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例
2-5	1.3	4	0.75	4	2.0	12.1	32.0	実施例
2-6	1.5	5	0.75	4	1.7	11.1	29.5	実施例
2-7	2.0	10	2	7	1.2	7.0	23.3	実施例

[0134] 表 14 よりカルシウムアルミネート類及びケイ酸ソーダを含有することで流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の範囲が存在することがわかる。

[0135] 「実験例 3」

表 15 に示す種類のケイ酸ソーダの水和物を使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 15 に併記する。

[0136]

[表15]

表 1 5

実験 No.	ケイ酸ソーダ 水和物	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	無水和物	4	0.75	4	2.2	12.3	32.0	実施例
3-1	5 水和物	2	0.75	4	2.2	11.7	31.5	実施例
3-2	9 水和物	1	0.75	4	2.0	10.7	30.8	実施例

[0137] 表 1 5 よりケイ酸ソーダの水和物の種類がいずれであっても、粉末状急結剤として有効であることが考えられる。

[0138] 「実験例 4」

(実験例 4 - 1)

アルカリ金属硫酸塩アを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1 - 5 の配合となるように調製した。モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 1 6 - 1 に併記する。

[0139] 「使用材料」

アルカリ金属硫酸塩ア：硫酸リチウム、市販品、ブレーン 500 cm²/g

[0140] [表16]

表 1 6 - 1

実験 No.	アルカリ金属硫 酸塩	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
4-1	ア	3	0.75	3	2.5	12.5	32.5	実施例
1-5	イ	4	0.75	4	2.2	12.3	32.0	実施例

[0141] 表 1 6 - 1 に示すように、リチウムの硫酸塩を用いても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。

[0142] (実験例 4 - 2)

アルカリ金属硫酸塩イの配合を下記表 5 - 2 のように変更した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。アルカリ金属硫酸塩イの配合以外の

粉末状急結剤の組成は、No. 1-5の配合となるように調製した。結果を表16-2に併記する。

[0143] [表17]

表16-2

実験 No.	アルカリ金属硫酸塩 の配合(部)	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3時間	1日	28日	
5-1	3	3	0.75	4	3.5	9.5	34.0	実施例
5-2	5	3	0.75	4	3.5	11.8	33.3	実施例
5-3	15	3	0.75	4	2.6	13.1	31.5	実施例
5-4	25	3	0.75	4	2.0	14.5	30.6	実施例
5-5	30	4	0.75	6	1.7	15.1	28.1	実施例
1-5	10	3	0.75	4	2.2	12.2	32.0	実施例

[0144] 表16-2に示すように、アルカリ金属硫酸塩の配合量が3~25であることで、流動性低下や凝結時間が変わらず、材齢1日が安定的に得られることが確認された。

[0145] 「実験例5」

表17に示す種類のミョウバンを使用した以外は全て実験例1と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験No. 1-5の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表17に併記する。

[0146] 「使用材料」

ミョウバンa：カリウムミョウバン12水和物、市販品、ブレン600cm²/g

ミョウバンb：硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物、市販品、ブレン700cm²/g

ミョウバンc：アンモニウムミョウバン12水和物、市販品、ブレン600cm²/g

ミヨウバン d : 鉄ミヨウバン 12 水和物、市販品、ブレン 600 cm^2/g

ミヨウバン e : クロムミヨウバン 12 水和物、市販物、ブレン 600 cm^2/g

ミヨウバン f : カリウムミヨウバン無水和物、市販品、ブレン 600 cm^2/g

ミヨウバン g : アンモニウムミヨウバン無水和物、市販品、ブレン 700 cm^2/g

ミヨウバン h : 鉄ミヨウバン 1 水和物、市販品、ブレン 600 cm^2/g

ミヨウバン i : 鉄ミヨウバン無水和物、市販品、ブレン 700 cm^2/g

[0147] [表18]

表 17

実験 No.	ミヨウバン 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	a	4	0.75	4	2.2	12.3	32.0	実施例
5-1	b	4	0.75	5	2.0	11.3	31.3	実施例
5-2	c	3	0.75	4	1.7	8.8	30.1	実施例
5-3	d	5	1	5	1.7	9.9	27.4	実施例
5-4	e	20	3	10	1.6	7.0	25.2	実施例
5-5	f	3	0.75	3	2.3	13.1	33.3	実施例
5-6	g	3	0.75	3	1.9	9.9	26.6	実施例
5-7	h	3	0.75	4	1.8	9.2	28.1	実施例
5-8	i	3	0.75	4	1.7	10.1	29.1	実施例

[0148] 表 17 よりミヨウバンの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示すミヨウバンの種類が存在することがわかる。

[0149] 「実験例 6」

表 18 に示す種類の炭酸アルカリを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときから

の流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 7 に併記する。

[0150] 「使用材料」

炭酸アルカリ A：市販品、炭酸ナトリウム、ブレン 1200 cm²/g

炭酸アルカリ B：市販品、セスキ炭酸ナトリウム、ブレン 1400 cm²/g

炭酸アルカリ C：市販品、重炭酸ナトリウム、ブレン 800 cm²/g

炭酸アルカリ D：市販品、炭酸リチウム、ブレン 1000 cm²/g

炭酸アルカリ E：市販品、炭酸カリウム、ブレン 1200 cm²/g

[0151] [表19]

表 18

実験 No.	炭酸アルカリ 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	A	4	0.75	4	2.2	12.3	32.0	実施例
6-1	B	4	0.75	5	2.0	11.8	33.1	実施例
6-2	C	5	0.75	7	1.8	9.1	34.3	実施例
6-3	D	20	1	20	1.5	6.6	29.9	実施例
6-4	E	5	0.75	8	2.0	11.7	32.2	実施例

[0152] 表 18 より炭酸アルカリの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す炭酸アルカリの種類が存在することがわかる。

[0153] 「実験例 7」

表 19 に示す種類の CaO/AI₂O₃ モル比のカルシウムアルミネート類を使用した以外は全て実験例 1 と同様に試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。カルシウムアルミネート類のブレンは全て 5500 ± 200 cm²/g に調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 19 に併記する。

[0154]

[表20]

表 1 9

実験 No.	カルシウム アルミネート類 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	2.5	4	0.75	4	2.2	12.3	32.0	実施例
7-1	1.9	9	2.0	7	2.3	13.7	33.1	実施例
7-2	2.0	3	0.75	5	2.2	13.0	33.2	実施例
7-3	2.6	2	0.75	4	2.1	12.2	31.8	実施例
7-4	3.0	2	0.75	5	2.0	12.0	29.2	実施例
7-5	3.1	5	5.0	25	1.6	8.5	27.6	実施例

[0155] 表 1 9 の結果から、カルシウムアルミネート類におけるモル比 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が 2.0 ~ 3.0 であると、流動性低下時間及び凝結時間が短く、圧縮強度も良好であった。

[0156] 「実験例 8」

セメント 360 kg、水 216 kg、細骨材 1049 kg、粗骨材（新潟県姫川水系 6 号砕石、密度 $2.67 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）716 kg のコンクリートを調製した。シンテック社 MKW-25 SMT のコンクリートポンプで $10 \text{ m}^3/\text{h}$ の設定でコンクリートをポンプ圧送し、途中で別系統からの圧縮空気と混合合流させて空気搬送した。さらに、吐出前 3 m 地点で下記表 20 に示す粉状急結剤を搬送装置デンカ NATM クリートでセメント 100 部に対して 10 部となるように、当該粉末状急結剤を空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表 20 に示す。

[0157] また、実験例 8 と同様のコンクリートに、一般急結剤であるデンカナトミック TYPE-5（急結剤 No. T-5、主成分がカルシウムアルミネート類であり、アルカリ金属珪酸塩やアルカリ金属硫酸塩は含まない）をセメント 100 部に対して、10 部（実験 No. 8-15）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。また同様に、急結剤 No. T-5 をセメント 100 部に

対して、7部（実験No. 8-16）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表20に示す。

[0158] 「試験方法」

初期強度：J S C E - G 5 6 1 に準じて型枠に吹付けて、材齢10分、3時間、1日時点での引き抜き強度より、圧縮強度に換算し、初期強度を測定した。

[0159] 長期強度：J S C E - F 5 6 1、J I S A 1 1 0 7 に準じて型枠に吹付けて、材齢7日、28日時点でコアを採取して、圧縮強度を測定した。

[0160] リバウンド：J S C E - F 5 6 3 に準じて、掘削断面15m²の模擬トンネルに3分間吹付けときのはね返りを測定し、使用した吹付けコンクリートからのリバウンド率を下記式から求めた。

[0161] 式) リバウンド率=落下した吹付けコンクリート量(kg)／吹付けに使用した吹付けコンクリート量(kg)×100(%)とした。

なお、リバウンド率は、20%以下であることが好ましい。

[0162] ひび割れ修復率：10cm×10cm×40cmの型枠2個のそれぞれに吹付けコンクリートを吹付けて試験体を作製した。作製の直後より、2つの試験体の40cm面を並列にして隙間が0.1mmとなるように固定し、20℃で水中養生を6ヶ月間実施し、マイクロスコプで観察し、0.1mm幅の隙間に対する修復率を求めた。

なお、ひび割れ修復率は、50%以上であることが好ましい。

[0163]

[表21]

表 20

実験 No.	粉末状 急結剤の 実験 No.	リバウ ンド (%)	初期強度 (N/mm ²)			長期強度 (N/mm ²)		ひび割れ 修復率 (%)	備考
			10 分	3 時間	1 日	7 日	28 日		
8-1	1-5	15	1.8	3.0	9.5	26.6	34.2	100	実施例
8-2	1-1	19	0.7	2.2	6.1	27.5	35.3	100	実施例
8-3	1-33	65	0	0.5	5.9	19.5	25.0	80	比較例
8-4	1-36	80	0.4	1.7	8.1	23.2	32.9	30	比較例
8-5	2-1	23	0.4	1.8	7.1	18.5	23.3	50	実施例
8-6	2-5	16	1.0	2.8	13.1	25.7	33.5	100	実施例
8-7	2-6	35	0.8	2.5	11.9	20.5	30.5	100	実施例
8-8	3-2	17	0.7	2.4	11.1	20.0	31.0	50	実施例
8-9	5-4	30	0.5	2.0	8.5	18.1	27.5	50	実施例
8-10	6-2	20	0.6	2.2	10.5	27.5	34.0	60	実施例
8-11	6-3	30	0.4	1.7	8.2	24.2	30.0	60	実施例
8-12	7-1	28	1.2	2.9	14.1	24.5	32.5	70	実施例
8-13	7-4	25	1.0	2.7	13.2	25.1	33.3	70	実施例
8-14	7-5	19	0.4	1.9	9.9	22.3	29.4	70	実施例
8-15	T-5 10 部	22	1.1	1.9	9.5	25.6	33.0	10	比較例
8-16	T-5 7 部	25	0.6	1.5	8.9	25.1	30.0	45	比較例
8-17	1-30	21	1.3	2.7	9.3	22.7	30.3	70	実施例

[0164] 表 20 より、実施例は、初期強度、長期強度、ひび割れ修復率が全て良好であった。比較例として、実験 No. 8-15 や実験 No. 8-16 のような通常の急結剤があるが、これらによるひび割れ修復率の改善傾向は少なかった。また、リバウンド率も一般的には 20% 以上であるが、比較例ではそれ以上のリバウンド率となるものが確認された。一方、実施例ではより好ましいリバウンド率を示す急結剤が存在することがわかる。

なお、実験 No. 8-3 はひび割れ修復率が良好であるが、凝結時間が非常に遅く（表 12 参照）、本発明に係る粉末状急結剤としては実用的ではない。

[0165] <第 3 の本発明に対する実施例>

「実験例 1」

炭酸アルカリ A、カルシウムアルミネート類、水酸化カルシウム、ミョウバン a、ケイ酸ソーダ、アルカリ土類金属硫酸塩イを表 1 及び表 2 に示す配

合で混合した粉末状急結剤を調製し、一方でセメント800g、細骨材2000g、水400gのモルタルを調製し、モルタルに粉末状急結剤80gを加えて急結モルタル（急結材料）を調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表21及び表22に併記する。

[0166] なお、使用材料及び各種試験方法は下記のとおりである。

「使用材料」

セメント：市販品、普通ポルトランドセメント、密度 3.15 g/cm^3

細骨材：新潟県姫川水系川砂、密度 2.61 g/cm^3

水：工業用水

炭酸アルカリA：市販品、炭酸ナトリウム、ブレン $1200\text{ cm}^2/\text{g}$

カルシウムアルミネート類： $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比2.5となるように原料を粉碎混合し、電気炉で熔融し、急冷したもの、ガラス化率90%、ブレン $5500\text{ cm}^2/\text{g}$

水酸化カルシウム：JIS R 9001に規定された消石灰2号に相当する市販品

ミョウバンa：カリウムミョウバン12水和物、市販品、ブレン $600\text{ cm}^2/\text{g}$

ケイ酸ソーダ： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比1.0、ブレン $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品、無水塩

アルカリ土類金属硫酸塩ア：天然無水セッコウ、ブレン $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ 、粉碎品

[0167] 「試験方法」

流動性低下時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、モルタルミキサーの高速モードで10秒間練混ぜ後、モルタルの流動性が低下した時間を指触で測定した。

なお、指触により急結剤混合したモルタルの練りあがりに比べて、指で貫入できなくなった状態を、流動性が低下した状態とした。

[0168] 凝結時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、素早くプロク

ター試験専用型枠へ型詰めし、粉末状急結剤を加えてからの凝結の始発時間、終結時間を測定した（ASTM C403に準じて測定）。

[0169] 圧縮強度：凝結時間と同様に急結モルタルを調製したときからの圧縮強度（ N/mm^2 ）を測定した。材齢は3時間、1日、28日とした（JSCED102に準じて測定）。

なお、実験例1～8では試験温度を25℃とし、実験例9では試験温度を35℃とした。

[0170] [表22]

表 2 1

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)						流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
	炭酸 アル カリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウム α	ミョ ウバ ン a	ケイ 酸ソ ーダ	アルカ リ土類 金属硫 酸塩A		始発	終結	3時 間	1日	28日	
1-1	0	50	20	10	5	40	2	0.5	4	2.4	8.7	36.6	実施例
1-2	1	50	20	10	5	40	3	0.75	3	2.6	9.2	35.5	実施例
1-3	3	50	20	10	5	40	3	0.75	3	2.7	10.4	35.4	実施例
1-4	5	50	20	10	5	40	3	0.75	3	2.9	13.2	35.1	実施例
1-5	10	50	20	10	5	40	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
1-6	20	50	20	10	5	40	3	1	5	3.6	15.2	35.5	実施例
1-7	25	50	20	10	5	40	10	2	8	3.5	16.5	34.1	実施例
1-8	10	0	20	10	5	40	6	40	260	0.4	7.2	26.3	比較例
1-9	10	25	20	10	5	40	5	6	50	1.9	12.1	34.9	実施例
1-10	10	30	20	10	5	40	5	3	20	2.3	13.2	35.0	実施例
1-11	10	40	20	10	5	40	4	2	8	3.0	14.3	36.7	実施例
1-5	10	50	20	10	5	40	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
1-12	10	70	20	10	5	40	1	0.75	2	3.8	16.4	36.8	実施例
1-13	10	75	20	10	5	40	1	0.5	1	3.8	10.8	30.8	実施例
1-14	10	50	0	10	5	40	6	2	7	3.3	13.6	29.1	実施例
1-15	10	50	5	10	5	40	3	1	5	3.4	15.1	33.2	実施例
1-16	10	50	10	10	5	40	3	0.75	4	3.6	15.8	34.7	実施例
1-5	10	50	20	10	5	40	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
1-17	10	50	25	10	5	40	3	0.75	3	4.0	16.1	35.1	実施例
1-18	10	50	35	10	5	40	3	0.5	3	4.3	12.1	34.4	実施例

[0171]

[表23]

表 2 2

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)						流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
	炭酸 アル カリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウムα	ミョ ウバ ンα	ケイ 酸ソー ダ	アルカリ土類 金属硫酸 塩A		始発	終結	3 時 間	1 日	28 日	
1-19	10	50	20	0	5	40	7	0.5	3	2.8	8.4	30.0	実施例
1-20	10	50	20	0.5	5	40	5	0.5	3	3.0	12.4	31.2	実施例
1-21	10	50	20	5	5	40	4	0.75	3	3.2	13.2	33.2	実施例
1-5	10	50	20	10	5	40	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
1-22	10	50	20	20	5	40	3	0.75	4	4.3	14.9	36.7	実施例
1-23	10	50	20	25	5	40	2	0.75	4	4.2	14.8	35.5	実施例
1-24	10	50	20	10	0	40	60	2	5	0.9	13.6	33.9	比較例
1-25	10	50	20	10	0.5	40	35	2	5	1.5	14.7	34.7	実施例
1-26	10	50	20	10	1	40	20	1	4	2.8	15.3	35.5	実施例
1-5	10	50	20	10	5	40	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
1-27	10	50	20	10	10	40	3	0.75	3	4.0	15.7	35.8	実施例
1-28	10	50	20	10	20	40	2	0.5	3	4.1	14.2	32.1	実施例
1-29	10	50	20	10	25	40	1	0.5	2	3.5	10.1	28.4	実施例
1-30	0	80	0	0	20	40	6	0.75	9	4.1	11.4	33.1	実施例
1-31	10	50	20	10	5	0	3	0.75	4	0.9	12.1	32.0	参考例
1-32	0	50	20	10	5	0	2	0.5	3	0.5	3.3	33.5	参考例
1-33	10	0	20	10	5	0	5	30	180	0.3	7.5	24.0	比較例
1-34	10	50	0	10	5	0	5	0.75	5	0.6	10.5	22.0	参考例
1-35	10	50	20	0	5	0	7	0.5	3	0.7	5.1	25.0	参考例
1-36	10	50	20	10	0	0	45	1	4	0.5	12.5	32.0	比較例
1-37	0	80	0	0	20	0	5	0.75	7	1.0	7.7	29.0	参考例

[0172] 表 2 1 及び表 2 2 より、カルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、及びアルカリ土類金属硫酸塩を含有し、好ましくはこれらに水酸化カルシウム、ミョウバン、炭酸アルカリを含有することで、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。特に、アルカリ土類金属硫酸塩は、併用することでさらなる短時間および長期の圧縮強度の向上が認められた。なお、それぞれの含有量には適正值があることがわかる。

[0173] 「実験例 2」

表 2 3 に示すように、ケイ酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が異なるものを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときから

の流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を下記表 2 3 に併記する。

[0174] [表24]

表 2 3

実験 No.	ケイ酸ソーダ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
2-1	0.45	2	0.75	3	3.1	8.2	28.1	実施例
2-2	0.5	3	0.75	3	3.4	13.8	35.3	実施例
2-3	0.67	4	0.75	3	3.6	14.0	36.1	実施例
2-4	0.9	5	0.75	3	3.9	15.9	37.1	実施例
1-5	1.0	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
2-5	1.3	5	0.75	4	3.5	14.4	34.5	実施例
2-6	1.5	5	0.75	5	3.3	13.6	32.2	実施例
2-7	2.0	10	2	6	3.0	9.0	27.9	実施例

[0175] 表 2 3 よりカルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、及びアルカリ土類金属硫酸塩を含有することで流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の範囲が存在することがわかる。

[0176] 「実験例 3」

表 2 4 に示す種類のケイ酸ソーダの水和物を使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 2 4 に併記する。

[0177] [表25]

表 2 4

実験 No.	ケイ酸ソーダ 水和物	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	無水和物	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
3-1	5 水和物	4	0.75	4	3.6	15.5	35.5	実施例
3-2	9 水和物	2	0.75	4	3.3	13.2	33.5	実施例

[0178] 表 2 4 よりケイ酸ソーダの水和物の種類がいずれであっても、粉末状急結剤として有効であることが考えられる。

[0179] 「実験例 4」

(実験例 4 - 1)

アルカリ土類金属硫酸塩イを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1 - 5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 2 5 - 1 に併記する。

[0180] 「使用材料」

アルカリ土類金属硫酸塩イ：硫酸マグネシウム、市販品、ブレン 1500 cm^2/g

[0181] [表 26]

表 2 5 - 1

実験 No.	アルカリ土類金 属硫酸塩	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
4-1	イ	6	0.75	5	3.9	16.8	36.5	実施例
1-5	ア	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例

[0182] 表 2 5 - 1 に示すように、マグネシウムの硫酸塩を用いても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。

[0183] (実験例 4 - 2)

アルカリ土類金属硫酸塩アの配合を下記表 2 5 - 2 のように変更した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。アルカリ土類金属硫酸塩アの配合以外の粉末状急結剤の組成は、No. 1 - 5 の配合となるように調製した。結果を表 2 5 - 2 に併記する。

[0184]

[表27]

表 2 5 - 2

実験 No.	アルカリ土類金属硫酸塩の配合(部)	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
5-1	15	1	0.75	3	4.1	13.6	30.2	実施例
5-2	20	3	0.75	3	4.3	13.5	33.1	実施例
5-3	30	3	0.75	4	3.5	13.1	35.6	実施例
5-5	50	4	0.75	4	3.6	13.6	35.0	実施例
5-6	60	6	1	5	2.2	13.2	36.1	実施例
5-7	65	10	2	14	1.9	13.1	36.2	実施例
1-5	40	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例

[0185] 表 2 5 - 2 に示すように、アルカリ土類金属硫酸塩の配合量が、特に 2 0 ～ 6 0 部であることで、流動性や凝結時間が損なわれることなく、材齢 28 日の圧縮強度が増加されることを確認した。

[0186] 「実験例 5」

表 2 6 に示す種類のミョウバンを使用した以外は全て実験例 1 と同様に試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1 - 5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 8 0 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 2 6 に併記する。

[0187] 「使用材料」

ミョウバン a : カリウムミョウバン 1 2 水和物、市販品、ブレン 6 0 0 c m²/g

ミョウバン b : 硫酸ナトリウムアルミニウム 1 2 水和物、市販品、ブレン 7 0 0 c m²/g

ミョウバン c : アンモニウムミョウバン 1 2 水和物、市販品、ブレン 6 0 0 c m²/g

ミョウバン d : 鉄ミョウバン 1 2 水和物、市販品、ブレン 6 0 0 c m²/g

ミョウバン e : クロムミョウバン 12 水和物、市販物、ブレン 600 cm^2/g

ミョウバン f : カリウムミョウバン無水和物、市販品、ブレン 600 cm^2/g

ミョウバン g : アンモニウムミョウバン無水和物、市販品、ブレン 700 cm^2/g

ミョウバン h : 鉄ミョウバン 1 水和物、市販品、ブレン 600 cm^2/g

ミョウバン i : 鉄ミョウバン無水和物、市販品、ブレン 700 cm^2/g

[0188] [表28]

表 26

実験 No.	ミョウバン 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	a	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
6-1	b	5	0.75	5	4.1	13.4	34.1	実施例
6-2	c	3	0.75	5	3.4	11.7	33.1	実施例
6-3	d	4	1	5	3.5	12.1	30.1	実施例
6-4	e	25	4	15	3.3	9.9	27.7	実施例
6-5	f	4	0.75	4	4.2	15.6	36.3	実施例
6-6	g	4	0.75	4	3.6	12.7	30.1	実施例
6-7	h	3	0.75	3	3.3	11.9	31.6	実施例
6-8	i	3	0.75	3	3.3	12.8	32.9	実施例

[0189] 表 26 よりミョウバンの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示すミョウバンの種類が存在することがわかる。

[0190] 「実験例 6」

表 27 に示す種類の炭酸アルカリを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 27 に併記する。

[0191] 「使用材料」

炭酸アルカリ A：市販品、炭酸ナトリウム、ブレン 1200 cm²/g

炭酸アルカリ B：市販品、セスキ炭酸ナトリウム、ブレン 1400 cm²/g

炭酸アルカリ C：市販品、重炭酸ナトリウム、ブレン 800 cm²/g

炭酸アルカリ D：市販品、炭酸リチウム、ブレン 1000 cm²/g

炭酸アルカリ E：市販品、炭酸カリウム、ブレン 1200 cm²/g

[0192] [表29]

表 27

実験 No.	炭酸アルカリ 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3時間	1日	28日	
1-5	A	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
7-1	B	5	0.75	5	4.0	13.6	35.2	実施例
7-2	C	5	0.75	8	3.7	11.9	35.4	実施例
7-3	D	25	1	25	3.5	9.9	33.3	実施例
7-4	E	5	0.75	9	3.9	14.5	33.1	実施例

[0193] 表 27 より炭酸アルカリの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す炭酸アルカリの種類が存在することがわかる。

[0194] 「実験例 7」

表 28 に示す種類の CaO/AI₂O₃ モル比のカルシウムアルミネート類を使用した以外は全て実験例 1 と同様に試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。カルシウムアルミネート類のブレンは全て 5500 ± 200 cm²/g に調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 28 に併記する。

[0195]

[表30]

表 2 8

実験 No.	カルシウム アルミネート類 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	2.5	3	0.75	4	3.4	14.2	35.7	実施例
8-1	1.9	10	1.0	6	4.3	16.7	36.0	実施例
8-2	2.0	4	0.75	5	4.3	16.1	36.2	実施例
8-3	2.6	2	0.75	5	4.4	15.5	35.8	実施例
8-4	3.0	2	0.75	6	4.0	15.1	33.3	実施例
8-5	3.1	4	4.0	20	3.6	11.0	30.4	実施例

[0196] 表 2 8 の結果から、カルシウムアルミネート類におけるモル比 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が 2.0～3.0 であると、流動性低下時間及び凝結時間が短く、圧縮強度も良好であった。

[0197] 「実験例 8」

セメント 360 kg、水 216 kg、細骨材 1049 kg、粗骨材（新潟県姫川水系 6 号砕石、密度 $2.67 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）716 kg のコンクリートを調製した。シンテック社 MKW-25 SMT のコンクリートポンプで $10 \text{ m}^3/\text{h}$ の設定でコンクリートをポンプ圧送し、途中で別系統からの圧縮空気と混合合流させて空気搬送した。さらに、吐出前 3 m 地点で下記表 2 9 に示す粉状急結剤を搬送装置デンカ NATM クリートでセメント 100 部に対して 10 部となるように、当該粉末状急結剤を空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表 2 9 に示す。

[0198] また、実験例 8 と同様のコンクリートに、一般急結剤であるデンカナトミック TYPE-5（急結剤 No. T-5、主成分がカルシウムアルミネート類であり、アルカリ珪酸塩類は含まない）をセメント 100 部に対して、10 部（実験 No. 8-15）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。また同様に、急結剤 No. T-5 をセメント 100 部に対して、7 部（実験 No.

． 8－16）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表29に示す。

[0199] 「試験方法」

初期強度：J S C E－G 5 6 1に準じて型枠に吹付けて、材齢10分、3時間、1日時点での引き抜き強度より、圧縮強度に換算し、初期強度を測定した。

[0200] 長期強度：J S C E－F 5 6 1、J I S A 1 1 0 7に準じて型枠に吹付けて、材齢7日、28日時点でコアを採取して、圧縮強度を測定した。

[0201] リバウンド：J S C E－F 5 6 3に準じて、掘削断面15m²の模擬トンネルに3分間吹付けときのはね返りを測定し、使用した吹付けコンクリートからのリバウンド率を下記式から求めた。

[0202] 式) リバウンド率＝落下した吹付けコンクリート量(kg)／吹付けに使用した吹付けコンクリート量(kg)×100(%)とした。

なお、リバウンド率は、20%以下であることが好ましい。

[0203] ひび割れ修復率：10cm×10cm×40cmの型枠2個のそれぞれに吹付けコンクリートを吹付けて試験体を作製した。作製の直後より、2つの試験体の40cm面を並列にして隙間が0.1mmとなるように固定し、20℃で水中養生を6ヶ月間実施し、マイクロスコプで観察し、0.1mm幅の隙間に対する修復率を求めた。

なお、ひび割れ修復率は、50%以上であることが好ましい。

[0204]

[表31]

表 2 9

実験 No.	粉末状 急結剤の 実験 No.	リバウ ンド (%)	初期強度 (N/mm ²)			長期強度 (N/mm ²)		ひび割れ 修復率 (%)	備考
			10 分	3 時間	1 日	7 日	28 日		
9-1	1-5	17	2.3	3.9	12.5	30.6	41.2	100	実施例
9-2	1-1	18	1.9	4.2	10.8	29.5	40.3	100	実施例
9-3	1-33	60	0	0.8	6.9	21.2	30.1	70	比較例
9-4	1-36	80	0.8	3.3	11.8	25.2	33.9	40	比較例
9-5	2-1	20	0.8	3.2	10.6	20.2	30.3	60	実施例
9-6	2-5	15	2.1	4.0	15.4	29.7	40.2	100	実施例
9-7	2-6	32	1.7	4.2	14.8	25.5	38.7	100	実施例
9-8	3-2	15	1.5	4.1	13.1	24.8	35.3	60	実施例
9-9	5-4	28	1.4	3.9	10.7	20.1	30.4	60	実施例
9-10	6-2	18	1.3	3.9	12.9	30.4	41.0	60	実施例
9-11	6-3	30	1.0	3.4	10.3	27.3	38.1	70	実施例
9-12	7-1	25	2.1	3.8	16.1	27.5	38.9	70	実施例
9-13	7-4	22	2.2	4.2	16.2	28.1	38.8	70	実施例
9-14	7-5	18	1.0	3.9	12.3	25.3	36.4	70	実施例
9-15	T-5 10 部	22	1.1	1.9	9.5	25.6	33.0	10	比較例
9-16	T-5 7 部	25	0.6	1.5	8.9	25.1	30.0	45	比較例
9-17	1-30	20	2.3	4.5	12.1	25.6	35.4	70	実施例

[0205] 表 2 9 より、実施例は、初期強度、長期強度、ひび割れ修復率が全て良好であった。比較例として、実験 No. 9-15 や実験 No. 9-16 のような通常の急結剤があるが、これらによるひび割れ修復率の改善傾向は少なかった。また、リバウンド率も一般的には 20% 以上であるが、比較例ではそれ以上のリバウンド率となるものが確認された。一方、実施例ではより好ましいリバウンド率を示す急結剤が存在することがわかる。

なお、実験 No. 9-3 はひび割れ修復率が良好であるが、凝結時間が非常に遅く（表 2 1 参照）、本発明に係る粉末状急結剤としては実用的ではない。

[0206] 「実験例 9」

実験 No. 1-30 において、試験温度を 25℃ から 35℃ に変更した以外は実験例 1 と同様に試験を実施した（実験 No. 10-1）。

また、実験 No. 1-37 において、試験温度を 25℃ から 35℃ に変更

した以外は実験例 1 と同様に試験を実施した（実験 No. 10-2）。

結果を下記表 30 に示す。

[0207] [表32]

表 30

実験 No.	試験温度	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-30	25℃	6	0.75	9	4.1	11.4	33.1	実施例
1-37	25℃	5	0.75	7	1.0	7.7	29.0	参考例
10-1	35℃	5	0.75	7	1.0	7.7	29.0	実施例
10-2	35℃	5	0.75	7	1.0	6.2	21.1	参考例

[0208] 表 30 より、実験 No. 10-1 は、高温においても初期強度、長期強度、ひび割れ修復率が全て良好であった。これは、硫酸カルシウムの補填によるエトリンサイト生成量の増加によると推察される。

[0209] <第 4 の本発明に対する実施例>

「実験例 1」

炭酸アルカリ A、カルシウムアルミネート類、水酸化カルシウム、ミョウバン a、ケイ酸ソーダ、硫酸アルミニウム（1）を表 1 及び表 2 に示す配合で混合した粉末状急結剤を調製し、一方でセメント 800 g、細骨材 2000 g、水 400 g のモルタルを調製し、モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタル（急結材料）を調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 31 及び表 32 に併記する。

[0210] なお、使用材料及び各種試験方法は下記のとおりである。

「使用材料」

セメント：市販品、普通ポルトランドセメント、密度 3.15 g/cm³

細骨材：新潟県姫川水系川砂、密度 2.61 g/cm³

水：工業用水

炭酸アルカリ A：市販品、炭酸ナトリウム、ブレン 1200 cm²/g

カルシウムアルミネート類：CaO/Al₂O₃モル比 2.5 となるように原料を粉碎混合し、電気炉で熔融し、急冷したもの、ガラス化率 90%、ブレン 5500 cm²/g

水酸化カルシウム：J I S R 9 0 0 1 に規定された消石灰 2 号に相当する市販品

ミョウバン a：カリウムミョウバン 1 2 水和物、市販品、ブレン 6 0 0 cm^2/g

ケイ酸ソーダ：S i O₂ / N a₂ O モル比 1 . 0、ブレン 6 0 0 cm^2/g 、市販品、無水塩

硫酸アルミニウム（1）：硫酸アルミニウム、市販品、1 4 ~ 1 8 水塩、篩い目 1 . 2 m m を 9 8 % 通過したもの

[0211] 「試験方法」

流動性低下時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、モルタルミキサーの高速モードで 1 0 秒間練混ぜ後、モルタルの流動性が低下した時間を指触で測定した。

なお、指触により急結剤を混合したモルタルの練りあがりに比べて、指で貫入できなくなった状態を、流動性が低下した状態とした。

[0212] 凝結時間：調製したモルタルに粉末状急結剤を加えてから、素早くプロクター試験専用型枠へ型詰めし、粉末状急結剤を加えてからの凝結の始発時間、終結時間を測定した（A S T M C 4 0 3 に準じて測定）。

[0213] 圧縮強度：凝結時間と同様に急結モルタルを調製したときからの圧縮強度（N / mm^2 ）を測定した。材齢は 3 時間、1 日、2 8 日とした（J S C E D 1 0 2 に準じて測定）。

[0214]

[表33]

表 3 1

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)						流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
	炭酸 アル カリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウムα	ミョ ウバ ンa	ケイ 酸ソ ーダ	硫酸アル ミニ ウム (1)		始発	終結	3時間	1日	28日	
1-1	0	50	20	10	5	10	2	0.5	1	1.3	6.7	32.6	実施例
1-2	1	50	20	10	5	10	2	0.5	1	1.4	7.2	32.2	実施例
1-3	3	50	20	10	5	10	2	0.5	1	1.6	8.2	31.7	実施例
1-4	5	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	1.8	11.8	31.3	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
1-6	20	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	2.2	13.6	31.0	実施例
1-7	25	50	20	10	5	10	3	0.75	2	2.3	15.1	19.6	実施例
1-8	10	0	20	10	5	10	7	25	200	0.3	7.0	25.1	比較例
1-9	10	25	20	10	5	10	5	1	5	0.6	9.3	32.0	実施例
1-10	10	30	20	10	5	10	5	1	4	1.1	9.9	31.8	実施例
1-11	10	40	20	10	5	10	2	0.75	3	1.8	11.2	32.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
1-12	10	70	20	10	5	10	1	0.5	1.5	2.3	11.9	30.1	実施例
1-13	10	75	20	10	5	10	1	0.5	1	2.9	9.0	28.6	実施例
1-14	10	50	0	10	5	10	4	0.75	1.5	1.7	10.1	24.3	実施例
1-15	10	50	5	10	5	10	3	0.5	1.5	1.7	11.1	28.5	実施例
1-16	10	50	10	10	5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.6	31.7	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
1-17	10	50	25	10	5	10	2	0.5	1	2.2	12.5	32.0	実施例
1-18	10	50	35	10	5	10	2	0.5	1	2.5	10.3	31.8	実施例

[0215]

[表34]

表 3 2

実験 No.	粉末状急結剤配合(部)						流動 性低 下時 間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
	炭酸 アル カリ A	カルシ ウムア ルミネ ート類	水酸化 カルシ ウムα	ミヨ ウバ ンa	ケイ 酸ソー ダ	硫酸アル ミニ ウム (1)		始発	終結	3 時 間	1 日	28 日	
1-19	10	50	20	0	5	10	6	0.5	1.5	1.6	6.6	26.8	実施例
1-20	10	50	20	0.5	5	10	5	0.5	1	1.7	9.4	27.9	実施例
1-21	10	50	20	5	5	10	4	0.5	1	1.8	11.4	30.4	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
1-22	10	50	20	20	5	10	2	0.5	1	2.3	12.7	31.5	実施例
1-23	10	50	20	25	5	10	2	0.5	1	2.4	12.5	31.5	実施例
1-24	10	50	20	10	0	10	30	1	3	0.7	12.1	32.0	比較例
1-25	10	50	20	10	0.5	10	20	0.75	1.5	1.4	12.9	32.1	実施例
1-26	10	50	20	10	1	10	10	0.5	1.5	1.8	12.6	32.0	実施例
1-5	10	50	20	10	5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
1-27	10	50	20	10	10	10	2	0.5	0.75	2.5	11.6	31.6	実施例
1-28	10	50	20	10	20	10	2	0.5	0.75	2.6	9.3	28.2	実施例
1-29	10	50	20	10	25	10	1	0.5	0.75	2.5	8.9	24.5	実施例
1-30	0	80	0	0	20	10	4	0.5	1	2.2	8.7	28.6	実施例
1-31	10	50	20	10	5	0	3	0.75	4	0.9	12.1	32.0	参考例
1-32	0	50	20	10	5	0	2	0.5	3	0.5	3.3	33.5	参考例
1-33	10	0	20	10	5	0	5	30	180	0.3	7.5	24.0	比較例
1-34	10	50	0	10	5	0	5	0.75	5	0.6	10.5	22.0	参考例
1-35	10	50	20	0	5	0	7	0.5	3	0.7	5.1	25.0	参考例
1-36	10	50	20	10	0	0	45	1	4	0.5	12.5	32.0	比較例
1-37	0	80	0	0	20	0	5	0.75	7	1.0	7.7	29.0	参考例

[0216] 表 3 1 及び表 3 2 より、カルシウムアルミネート類、ケイ酸ソーダ、及び硫酸アルミニウムを含有し、好ましくはこれらに水酸化カルシウム、ミョウバン、炭酸アルカリを含有することで、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。特に、硫酸アルミニウムは、併用することで凝結における終結時間を短縮させ、短時間強度の向上が認められた。なお、それぞれの含有量には適正值があることがわかる。

[0217] 「実験例 2」

表 3 3 に示すように、ケイ酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が異なるものを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときから

の流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を下記表 3 3 に併記する。

[0218] [表35]

表 3 3

実験 No.	ケイ酸ソーダ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
2-1	0.45	2	0.5	2.0	1.1	6.5	23.6	実施例
2-2	0.5	2	0.5	1.5	1.7	11.7	31.8	実施例
2-3	0.67	2	0.5	1.5	1.8	11.5	31.5	実施例
2-4	0.9	2	0.5	1.5	2.0	12.1	31.1	実施例
1-5	1.0	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
2-5	1.3	3	0.5	1.5	2.0	12.1	30.0	実施例
2-6	1.5	3	0.75	2	1.8	10.9	29.9	実施例
2-7	2.0	7	0.75	2	1.3	7.1	24.6	実施例

[0219] 表 3 3 よりカルシウムアルミネート類及び珪酸ソーダを含有することで流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す珪酸ソーダの $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の範囲が存在することがわかる。

[0220] 「実験例 3」

表 3 4 に示す種類のケイ酸ソーダの水和物を使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 3 4 に併記する。

[0221] [表36]

表 3 4

実験 No.	ケイ酸ソーダ 水和物	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	無水和水物	2	0.5	1.5	2.1	12.6	31.1	実施例
3-1	5 水和水物	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
3-2	9 水和水物	1	0.5	1.5	2.2	10.4	30.7	実施例

[0222] 表 3 4 よりケイ酸ソーダの水和物の種類がいずれであっても、粉末状急結剤として有効であることが考えられる。

[0223] 「実験例 4」

(実験例 4 - 1)

硫酸アルミニウム (1) の代わりに、硫酸アルミニウム (2) 又は (3) を使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1 - 5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 3 5 - 1 に併記する。

[0224] 「使用材料」

硫酸アルミニウム (2) : 硫酸アルミニウム、8 水塩、篩い目 1.2 mm を 99% 通過したもの

硫酸アルミニウム (3) : 硫酸アルミニウム、無水塩、篩い目 1.2 mm を 99% 通過したもの

[0225] [表 37]

表 3 5 - 1

実験 No.	硫酸アルミ ニウム	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
4-1	(2)	2	0.5	1.5	2.5	12.8	32.2	実施例
4-2	(3)	5	0.5	1.5	2.6	12.8	32.0	実施例
1-5	(1)	2	0.5	1.5	2.1	12.6	31.1	実施例

[0226] 表 3 5 - 1 に示すように、各水和数の硫酸アルミニウムを用いても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。

[0227] (実験例 4 - 2)

硫酸アルミニウム (1) の配合を下記表 3 5 - 2 のように変更した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。硫酸アルミニウム (1) の配合以外の粉末状急結剤の組成は、No. 1 - 5 の配合となるように調製した。結果を表 3 5 - 2 に併記する。

[0228] [表38]

表 3 5 - 2

実験 No.	硫酸アルミニウム (1) の配合(部)	流動性 低下 時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-31	0	3	0.75	4	0.9	12.1	32.0	比較例
4-1	3	3	0.75	3	1.3	12.6	32.0	実施例
4-2	5	3	0.75	3	1.7	12.8	32.0	実施例
4-3	7.5	2	0.5	2	2.0	13.1	32.0	実施例
4-4	20	2	0.5	1.5	2.1	12.1	32.0	実施例
4-5	25	2	0.5	1.0	2.1	12.0	31.0	実施例
4-6	30	1	0.5	1.0	2.2	11.0	29.0	実施例
1-5	10	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例

[0229] 表 3 5 - 2 に示すように、硫酸アルミニウム (1) の配合量が 5 ~ 25 部であることで、流動性低下時間も早く、凝結や圧縮強度も変化が少ないことを確認した。

[0230] 「実験例 5」

表 3 6 に示す種類のミョウバンを使用した以外は全て実験例 1 と同様にしておいて試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1 - 5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 3 6 に併記する。

[0231] 「使用材料」

ミョウバン a : カリウムミョウバン 12 水和物、市販品、ブレン 600 cm²/g

ミョウバン b : 硫酸ナトリウムアルミニウム 12 水和物、市販品、ブレン 700 cm²/g

ミョウバン c : アンモニウムミョウバン 12 水和物、市販品、ブレン 600 cm²/g

ミョウバン d : 鉄ミョウバン 12 水和物、市販品、ブレン 600 cm²/g

g

ミヨウバン e : クロムミヨウバン 1 2 水和物、市販物、ブレン 6 0 0 c
m²/g

ミヨウバン f : カリウムミヨウバン無水和物、市販品、ブレン 6 0 0 c
m²/g

ミヨウバン g : アンモニウムミヨウバン無水和物、市販品、ブレン 7 0
0 c m²/g

ミヨウバン h : 鉄ミヨウバン 1 水和物、市販品、ブレン 6 0 0 c m²/g

ミヨウバン i : 鉄ミヨウバン無水和物、市販品、ブレン 7 0 0 c m²/g

[0232] [表39]

表 3 6

実験 No.	ミヨウバン 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	a	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
5-1	b	3	0.5	1.5	2.1	11.4	31.4	実施例
5-2	c	3	0.5	1.5	1.9	9.8	31.1	実施例
5-3	d	4	0.75	2	1.7	9.9	30.4	実施例
5-4	e	15	0.75	2	1.6	7.6	27.7	実施例
5-5	f	2	0.5	1.5	2.0	12.8	32.1	実施例
5-6	g	2	0.5	1.5	1.8	9.7	26.5	実施例
5-7	h	2	0.5	1.5	1.7	9.3	27.9	実施例
5-8	i	2	0.5	1.5	1.7	10.2	28.3	実施例

[0233] 表 3 6 よりミヨウバンの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示すミヨウバンの種類が存在することがわかる。

[0234] 「実験例 6」

表 3 7 に示す種類の炭酸アルカリを使用した以外は全て実験例 1 と同様にして試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1 - 5 の配合となるように調製した。

モルタルに粉末状急結剤 8 0 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 3 7 に併記す

る。

[0235] 「使用材料」

炭酸アルカリ A : 市販品、炭酸ナトリウム、ブレン $1200 \text{ cm}^2/\text{g}$

炭酸アルカリ B : 市販品、セスキ炭酸ナトリウム、ブレン $1400 \text{ cm}^2/\text{g}$

炭酸アルカリ C : 市販品、重炭酸ナトリウム、ブレン $800 \text{ cm}^2/\text{g}$

炭酸アルカリ D : 市販品、炭酸リチウム、ブレン $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$

炭酸アルカリ E : 市販品、炭酸カリウム、ブレン $1200 \text{ cm}^2/\text{g}$

[0236] [表40]

表 3 7

実験 No.	炭酸アルカリ 種類	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	A	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
6-1	B	3	0.5	1.5	1.9	12.1	32.6	実施例
6-2	C	3	0.5	2	1.9	10.1	33.3	実施例
6-3	D	10	0.75	3	1.5	9.6	28.9	実施例
6-4	E	3	0.75	3	2.0	10.7	32.5	実施例

[0237] 表 3 7 より炭酸アルカリの種類がいずれであっても、流動性低下時間が早く、凝結時間が遅延せず、圧縮強度も良好であった。また、より好ましい性状を示す炭酸アルカリの種類が存在することがわかる。

[0238] 「実験例 7」

表 3 8 に示す種類の $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のカルシウムアルミネート類を使用した以外は全て実験例 1 と同様に試験を実施した。粉末状急結剤の組成は、実験 No. 1-5 の配合となるように調製した。カルシウムアルミネート類のブレンは全て $5500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$ に調製した。

モルタルに粉末状急結剤 80 g を加えて急結モルタルを調製したときからの流動性低下時間、凝結時間、圧縮強度を測定した。結果を表 3 8 に併記する。

[0239]

[表41]

表 3 8

実験 No.	カルシウム アルミネート類 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm^2)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-5	2.5	2	0.5	1.5	2.1	12.5	31.1	実施例
7-1	1.9	5	0.5	1.5	2.2	13.5	32.3	実施例
7-2	2.0	2	0.5	1.5	2.2	13.8	33.1	実施例
7-3	2.6	2	0.5	1.5	2.0	12.5	32.9	実施例
7-4	3.0	2	0.5	1.5	1.9	12.1	29.7	実施例
7-5	3.1	3	1.0	8	1.7	9.2	27.5	実施例

[0240] 表 3 8 の結果から、カルシウムアルミネート類におけるモル比 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が 2.0 ～ 3.0 であると、流動性低下時間及び凝結時間が短く、圧縮強度も良好であった。

[0241] 「実験例 8」

セメント 360 kg、水 216 kg、細骨材 1049 kg、粗骨材（新潟県姫川水系 6 号碎石、密度 $2.67 \text{ g}/\text{cm}^3$ ）716 kg のコンクリートを調製した。シンテック社 MKW-25 SMT のコンクリートポンプで $10 \text{ m}^3/\text{h}$ の設定でコンクリートをポンプ圧送し、途中で別系統からの圧縮空気と混合合流させて空気搬送した。さらに、吐出前 3 m 地点で下記表 3 9 に示す粉状急結剤を搬送装置デンカ NATM クリートでセメント 100 部に対して 10 部となるように、当該粉末状急結剤を空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表 3 9 に示す。

[0242] 実験例 8 と同様のコンクリートに、一般急結剤であるデンカナトミック T Y P E - 5（急結剤 No. T-5、主成分がカルシウムアルミネート類であり、アルカリ珪酸塩類は含まない）をセメント 100 部に対して、10 部（実験 No. 8-15）となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。また同様に、急結剤 No. T-5 をセメント 100 部に対して、7 部（実験 No. 8-

16) となるように空気搬送されたコンクリートと混合合流させて吹付けコンクリートとし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度、リバウンド率、ひび割れ修復率を表39に示す。

[0243] 「試験方法」

初期強度：J S C E - G 5 6 1 に準じて型枠に吹付けて、材齢10分、3時間、1日時点での引き抜き強度より、圧縮強度に換算し、初期強度を測定した。

[0244] 長期強度：J S C E - F 5 6 1、J I S A 1 1 0 7 に準じて型枠に吹付けて、材齢7日、28日時点でコアを採取して、圧縮強度を測定した。

[0245] リバウンド：J S C E - F 5 6 3 に準じて、掘削断面15m²の模擬トンネルに3分間吹付けときのはね返りを測定し、使用した吹付けコンクリートからのリバウンド率を下記式から求めた。なお、試験温度は25℃とした。

[0246] 式) リバウンド率=落下した吹付けコンクリート量(kg)／吹付けに使用した吹付けコンクリート量(kg)×100(%)とした。

なお、リバウンド率は、20%以下であることが好ましい。

[0247] ひび割れ修復率：10cm×10cm×40cmの型枠2個のそれぞれに吹付けコンクリートを吹付けて試験体を作製した。作製の直後より、2つの試験体の40cm面を並列にして隙間が0.1mmとなるように固定し、20℃で水中養生を6ヶ月間実施し、マイクロ스코プで観察し、0.1mm幅の隙間に対する修復率を求めた。

なお、ひび割れ修復率は、50%以上であることが好ましい。

[0248]

[表42]

表 3 9

実験 No.	粉末状 急結剤の 実験 No.	リバウ ンド (%)	初期強度 (N/mm ²)			長期強度 (N/mm ²)		ひび割れ 修復率 (%)	備考
			10 分	3 時間	1 日	7 日	28 日		
8-1	1-5	12	1.7	2.5	13.0	27.6	35.3	100	実施例
8-2	1-1	14	0.6	2.3	6.8	26.5	34.4	100	実施例
8-3	1-33	52	0	0.6	6.2	20.1	27.0	70	比較例
8-4	1-36	75	0.5	1.5	8.0	22.2	30.5	30	比較例
8-5	2-1	19	0.5	1.9	7.5	20.5	28.3	60	実施例
8-6	2-5	15	1.1	2.7	13.3	25.9	33.3	100	実施例
8-7	2-6	23	0.9	2.2	10.8	20.4	30.4	100	実施例
8-8	3-2	14	0.8	2.3	11.3	20.8	31.1	50	実施例
8-9	5-4	25	0.6	2.0	8.9	18.9	27.8	60	実施例
8-10	6-2	17	0.6	2.1	10.1	27.1	32.6	60	実施例
8-11	6-3	25	0.5	1.9	8.0	25.2	31.1	70	実施例
8-12	7-1	20	1.3	2.8	14.0	24.1	31.5	70	実施例
8-13	7-4	18	1.1	2.5	13.0	24.2	32.3	70	実施例
8-14	7-5	15	0.4	1.9	10.1	23.1	29.0	70	実施例
8-15	T-5 10 部	22	1.1	1.9	9.5	25.6	33.0	10	比較例
8-16	T-5 7 部	25	0.6	1.5	8.9	25.1	30.0	45	比較例
8-17	1-30	16	1.2	2.5	9.5	22.2	31.3	70	実施例

[0249] 表 3 9 より、実施例は、初期強度、長期強度、ひび割れ修復率が全て良好であった。比較例として、実験 No. 8-15 や実験 No. 8-16 のような通常の急結剤があるが、これらによるひび割れ修復率の改善傾向は少なかった。また、リバウンド率も一般的には 20% 以上であるが、比較例ではそれ以上のリバウンド率となるものが確認された。一方、実施例ではより好ましいリバウンド率を示す急結剤が存在することがわかる。

なお、実験 No. 8-3 はひび割れ修復率が良好であるが、凝結時間が非常に遅く（表 3 1 参照）、本発明に係る粉末状急結剤としては実用的ではない。

[0250] 「実験例 9」

実験 No. 1-30 において、試験温度を 25℃ から 35℃ に変更した以外は実験例 1 と同様に試験を実施した（実験 No. 9-1）。

また、実験 No. 1-37 において、試験温度を 25℃ から 35℃ に変更

した以外は実験例 1 と同様に試験を実施した（実験 No. 9-2）。

結果を下記表 40 に示す。

[0251] [表43]

表 40

実験 No.	リバウンド 試験温度と結果	流動性 低下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度 (N/mm ²)			備考
			始発	終結	3 時間	1 日	28 日	
1-30	25℃、16%	6	0.75	9	4.1	11.4	33.1	実施例
1-37	25℃、19%	5	0.75	7	1.0	7.7	29.0	参考例
9-1	35℃、18%	6	0.75	9	4.3	10.9	31.9	実施例
9-2	35℃、40%	10	2	30	0.5	4.5	22.3	参考例

[0252] 表 40 より、実験 No. 9-1 は、高温においてもリバウンド、初期強度、長期強度、ひび割れ修復率が全て良好であった。

産業上の利用可能性

[0253] 本発明に係る粉末状急結剤を使用することにより、吹付けコンクリートの付着が改善し、そのうえ、吹付けコンクリートにひび割れが多少発生しても、自己修復機能を有する。したがって本発明によれば、湧水環境のような接水環境下に最適な材料を提供することが可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] カルシウムアルミネート類と珪酸ソーダとを含む粉末状急結剤。
- [請求項2] 前記珪酸ソーダにおける SiO_2 と Na_2O とのモル比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)が0.5～1.5である請求項1に記載の粉末状急結剤。
- [請求項3] 前記珪酸ソーダにおける水和水の数が9以下である請求項1又は2に記載の粉末状急結剤。
- [請求項4] 前記カルシウムアルミネート類における CaO と Al_2O_3 とのモル比($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)が2.0～3.0である請求項1～3のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項5] さらに、炭酸アルカリ、水酸化カルシウム及びミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項6] さらに、アルカリ金属硫酸塩、アルカリ土類金属硫酸塩、及び硫酸アルミニウム、からなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項7] 前記ミョウバンが、カリウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、及びアンモニウムミョウバンからなる群から選択される少なくとも1種である請求項5又は6に記載の粉末状急結剤。
- [請求項8] 粉末状急結剤100質量部中、前記カルシウムアルミネート類を30～80質量部、前記珪酸ソーダを0.5～20質量部含む請求項1～7のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項9] 粉末状急結剤100質量部中、前記炭酸アルカリを1～20質量部、前記水酸化カルシウムを5～30質量部、前記ミョウバンを0.5～30質量部含有する請求項5～8のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項10] 前記粉末状急結剤100質量部中、前記アルカリ金属硫酸塩を3～25質量部含む請求項6～9のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項11] 前記粉末状急結剤100質量部中、前記アルカリ土類金属硫酸塩を

10～60質量部含む請求項6～9のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。

- [請求項12] 前記粉末状急結剤100質量部中、前記硫酸アルミニウムを5～25質量部含む請求項6～9のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項13] 前記硫酸アルミニウムの水和数が、5～18である請求項6～9及び12のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項14] 前記アルカリ土類金属硫酸塩のブレーンが $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項6～13のいずれか1項に記載の粉末状急結剤。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の粉末状急結剤が、吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに配合されてなる急結材料。
- [請求項16] 前記吹付けモルタル又は吹付けコンクリートが高炉スラグを含有する請求項15に記載の急結材料。
- [請求項17] 請求項15又は16に記載の急結材料の硬化物であって、表面に存在する最大幅が 0.1 mm のひび割れが、少なくとも6ヶ月間の接水環境下で50%以上修復する急結材料硬化物。
- [請求項18] 搬送される吹付けモルタル又は吹付けコンクリートに、請求項1～14のいずれか1項に記載の粉末状急結剤を混合合流させて、被吹付け物に吹付けを行う吹付け工法。