

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170992 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 28/02 (2006.01)	C04B 18/14 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)	C04B 20/00 (2006.01)
C04B 14/10 (2006.01)	C04B 22/08 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01)	C04B 22/10 (2006.01)
C04B 14/38 (2006.01)	C04B 22/14 (2006.01)
C04B 16/06 (2006.01)	C04B 24/04 (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01)	C04B 24/24 (2006.01)
C04B 18/10 (2006.01)	C04B 111/70 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013555

(22) 国際出願日: 2017年3月31日(31.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-073198 2016年3月31日(31.03.2016) JP
特願 2017-061377 2017年3月27日(27.03.2017) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 神谷 清志(KAMITANI Kiyoshi); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究

所内 Saitama (JP). 齊藤 恵二(SAITOU Keiji); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究所内 Saitama (JP). 徳永 健二(TOKUNAGA Kenji); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究所内 Saitama (JP). 田原 英男(TAWARA Hideo); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

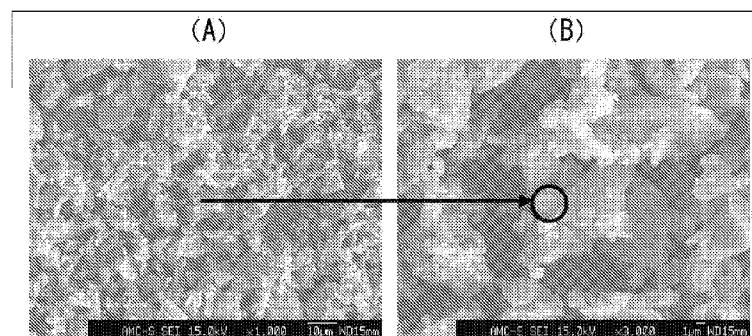
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: RAPID-HARDENING CEMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 速硬性セメント組成物

【図1】



(57) Abstract: This rapid-hardening cement composition includes: a rapid-hardening admixture; and 100-2000 parts by mass of cement per 100 parts by mass of the rapid-hardening admixture. The rapid-hardening admixture includes: calcium aluminate; 50-200 parts by mass of an inorganic sulfate per 100 parts by mass of the calcium aluminate; and 0.1-10 parts by mass of a setting regulator per 100 parts by mass of the calcium aluminate. The average particle diameter of the calcium aluminate is 8-100 µm. The average particle diameter of the setting regulator is 5 µm or less.

(57) 要約: この速硬性セメント組成物は、速硬性混和材と、前記速硬性混和材100質量部に対して100質量部以上2000質量部以下の範囲の量のセメントとを含み、前記速硬性混和材が、カルシウムアルミネートと、前記カルシウムアルミネート100質量部に対して50質量部以上200質量部以下の範囲の量の無機硫酸塩と、前記カルシウムアルミネート100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下の範囲の量の凝結調整剤とを含む組成物であって、前記カルシウムアルミネートの平均粒子径が8 µm以上100 µm以下の範囲にあり、前記凝結調整剤の平均粒子径が5 µm以下である。



WO 2017/170992 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：速硬性セメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、速硬性セメント組成物、特に舗装用注入材として有用な速硬性セメント組成物に関する。

本願は、２０１６年３月３１日に日本に出願された特願２０１６－７３１９８号、及び２０１７年３月２７日に日本に出願された特願２０１７－６１３７７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 道路、港湾施設、空港の滑走路などの舗装を構築する方法として、ＰＣ舗装やＲＣ舗装が知られている。ＰＣ舗装は、路盤の上にＰＣ（プレストレストコンクリート）舗装板を配置して、そのＰＣ舗装板と路盤の間に裏込めグラウト材を注入する舗装である。ＲＣ舗装は、ＰＣ舗装板の代わりに、ＲＣ（鉄筋コンクリート）舗装板を用いる舗装である。

また、重交通道路の舗装として、半たわみ性舗装が知られている。半たわみ性舗装とは、空隙率の大きな開粒度アスファルト混合物に、セメントミルクを注入する舗装である。

ＰＣ舗装やＲＣ舗装で使用される裏込めグラウト材および半たわみ性舗装で使用されるセメントミルク等の原料として用いられる舗装用注入材は、セメントを含む組成物である。この舗装用注入材として用いられるセメント組成物は、通常、夜間に工事を行って、翌朝には交通開放するために、セメントを早期に硬化させるための速硬性混和材が含まれている速硬性セメント組成物である。

[0003] 速硬性セメント組成物の速硬性混和材として、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた混和材が知られている。しかし、このカルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた速硬性混和材は、セメントの硬化を促進する作用が強く、この速硬性混和材を含むセメント組成物は、水

を加えてからセメントが凝結を開始するまでの時間（凝結始発時間）が短く、可使時間を十分に確保できないという問題があった。このため、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた混和材では、セメント組成物の凝結始発時間を調整するために、凝結開始調整剤を加えることが行なわれている。凝結開始調整剤としては、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムなどが用いられている。

[0004] 特許文献1には、カルシウムアルミネート対無機硫酸塩の重量比が1対0.5～3からなる急硬成分を15～35重量%含有してなる急硬セメントを主成分とし、内割重量で、アルミン酸ナトリウム0.2～3%、無機炭酸塩0.2～5%、およびオキシカルボン酸類0.1～2%を含有してなる超速硬セメント組成物が開示されている。

[0005] 特許文献2には、速硬性混和材とセメント鉱物と砂と再乳化粉末樹脂とを含む舗装用注入材が開示されている。この特許文献2には、速硬性混和材の凝結調整剤としてアルミン酸ナトリウム、無機炭酸塩及びカルボン酸類を用い、これら凝結調整剤の粒度構成を、平均粒径45 μ mを越えかつ90 μ m以下の第1粒子10～45質量%と、平均粒径90 μ mを越えかつ150 μ m以下の第2粒子30～70質量%と、平均粒径150 μ mを越えかつ500 μ m以下の第3粒子5～30質量%とを含み、かつ前記第2粒子を前記第1粒子より多く含むとともに前記第3粒子より多く含むようにすることが開示されている。

[0006] ところで、速硬性混和材を含む速硬性セメント組成物は、可使時間を安定して十分に確保できること、すなわち凝結始発時間が安定して長く、水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性が高いことが要求される。また、施工作業の終了後は早期に硬化して高い強度（圧縮強度）が発現すること、すなわち初期強度発現性に優れることが要求される。

[0007] しかしながら、特許文献1に開示されている超速硬セメント組成物では、若材齢（材齢3時間程度）での圧縮強度を低下させずに、可使時間を60分程度と長く確保することが難しく、またセメント組成物の硬化体に斑点の発

生が認められ、この部分が欠陥となって長期的な強度も低下する不具合があった。また、環境温度により凝結時間が大きく異なり、工事現場での作業性に劣るという課題があった。

- [0008] また、特許文献2に開示された舗装用注入材では、速硬性混和材に含まれている凝結調整剤の粒度構成を規定することにより、舗装用注入材について、初期強度発現性と凝結時間の環境温度依存性を改善している。しかしながら、この特許文献2に記載の速硬性混和材を混合した舗装用注入材は、3ヶ月程度の期間保存したときに、凝結時間が製造直後に比べ大きく変化し、また初期強度発現性が低下することがあった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特公平3－4 1 4 2 0号公報
特許文献2：特開2 0 0 8－2 7 4 5 8 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、環境温度による凝結始発時間の変動が小さく、長期間保存しても凝結始発時間の変動が小さく、水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性が高く、かつ初期強度発現性に優れる速硬性セメント組成物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

- [0011] 上記の課題を解決するために、本発明の発明者等は鋭意検討した結果、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤（例えば、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの1つ以上）とを所定の量の比で含む組成物であって、カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、凝結調整剤の平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下である速硬性混和材を、所定量のセメントに加えることが有効であることを見出した。すなわち、上記の速硬性混和材に対して所定量

のセメントを含む速硬性セメント組成物は、環境温度による凝結始発時間の変動がさらに小さく、さらに長期間保存しても凝結始発時間の変動が小さく、水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性が高く、かつ初期強度発現性に優れるとの知見を得た。また、上記の平均粒子径を有するカルシウムアルミネートと凝結調整剤は、カルシウムアルミネートからなるクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕することによって得ることができることを見出した。

[0012] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物は、速硬性混和材と、前記速硬性混和材 100 質量部に対して 100 質量部以上 2000 質量部以下の範囲の量のセメントとを含み、前記速硬性混和材が、カルシウムアルミネートと、前記カルシウムアルミネート 100 質量部に対して 50 質量部以上 200 質量部以下の範囲の量の無機硫酸塩と、前記カルシウムアルミネート 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 10 質量部以下の範囲の量の凝結調整剤とを含む組成物であって、前記カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、前記凝結調整剤の平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている。

[0013] 本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物によれば、速硬性混和材に含まれている凝結調整剤の平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、カルシウムアルミネート（平均粒子径： $8\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲）と比較して、微細であるため水に溶解しやすい。このため、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物に水を加えると、広い温度範囲において安定して凝結調整剤が水に速やかに溶解して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、凝結始発時間が安定して長くなり、水を加えた後の流動性が高くなる。さらに、凝結調整剤による凝結調整作用が終了した後は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とによるセメントの硬化促進作用が発揮されるので、速硬性セメント組成物の初期強度発現

性を向上させることができる。さらにまた、凝結調整剤は微細な粒子として、速硬性セメント組成物中に分散されているので、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物は、長期間保存しても、凝結調整剤が偏析して、凝結調整剤の含有量が不均一となることが起こりにくい。このため、長期間保存しても凝結始発時間の変動が小さく、かつ初期強度発現性に優れたものとなる。

[0014] ここで、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物は、舗装用注入材であることが好ましい。

本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物は、上記のとおり、凝結始発時間が安定して長くなり、水を加えてから凝結始発時間までの流動性が高いので施工性に優れ、かつ初期強度発現性が高いので施工開始から終了までの時間を短くできる。このため、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物は、早期の交通開放が望まれる道路などの舗装用注入材として好適に使用できる。

[0015] また、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、前記凝結調整剤が、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含むことが好ましい。

この場合、上記の物質は水に溶解しやすいので、凝結調整剤が上記の物質を1つ以上含むことによって、環境温度による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動を確実に小さくすることができる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、凝結始発時間がより安定して長くなるとともに、水を加えた後の流動性がより高くなる。

[0016] さらに、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤の含有量が0.01質量%以上5質量%以下の範囲となるように、さらに、凝結調整剤が添加されていてもよい。

この場合、速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤の含有量が0.01質量%以上5質量%以下の範囲とされているので、環境温度および

長期間の保存による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動を確実に小さくすることができ、また初期強度発現性が高くなる。

[0017] 上記の速硬性セメント組成物に添加されている凝結調整剤は、無機粉末と、前記無機粉末100質量部に対して50質量部以上300質量部以下の範囲の量の前記凝結調整剤とを含む凝結調整剤高濃度含有混合物として添加されていることが好ましい。

この場合、凝結調整剤を凝結調整剤高濃度含有混合物として加えることによって、凝結調整剤を均一に速硬性セメント組成物中に分散させることができ、環境温度および長期間の保存による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動をより確実に小さくすることができる。

[0018] また、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、さらに、有機短繊維および炭素短繊維のうちの1つ以上からなる短繊維を、速硬性セメント組成物の全体量に対して0.1質量%以上0.3質量%以下の範囲にて含んでいてもよい。

この場合、短繊維は補強材として作用するので、速硬性セメント組成物を硬化させた硬化体はひび割れ抵抗性が向上して、疲労に対する耐久性が優れたものとなる。

[0019] また、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、増粘剤を、速硬性セメント組成物の全体量に対して0.1質量%以上1質量%以下の範囲にて含んでいてもよい。

この場合、増粘剤を含む速硬性セメント組成物は、構成材料が水中で分散しにくく、組成が安定になるので、ブリーティング率が低減すると共に水中でも強度の高い硬化体を形成することができる。

[0020] また、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、さらに、再乳化粉末樹脂を、速硬性セメント組成物の全体量に対して0.5質量%以上30質量%以下の範囲にて含んでいてもよい。

この場合、再乳化粉末樹脂は吸水性および透水性が低いので、速硬性セメント組成物を硬化させた硬化体は水が浸透しにくく、繰返しの凍結溶融抵抗

性が優れたものとなる。

[0021] また、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、さらに、珪石微粉末、石灰石微粉末、石炭灰微粉末、フライアッシュ、モンモリロナイト微粉末、長石微粉末、高炉スラグ微粉末のうちの1つ以上からなる無機フィラー（無機微粉末）を、速硬性セメント組成物の全体量に対して4質量%以上50質量%以下の範囲にて含んでいてもよい。

この場合、無機フィラーの配合量を調整することによって、速硬性セメント組成物を硬化させた硬化体の圧縮強度や静弾性係数などの特性を容易に調整することができる。

[0022] また、本発明の一態様に係る速硬性セメント組成物においては、さらに、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、亜硝酸カルシウムのうちの1つ以上からなる防凍剤を、速硬性セメント組成物の全体量に対して1質量%以上10質量%以下の範囲にて含んでいてもよい。

この場合、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、亜硝酸カルシウムを防凍剤として含むため水が凍結するような極低温の温度環境下においても、水と混練した速硬性セメント組成物の凍結を抑制することができ、初期強度発現性が高くなる。

発明の効果

[0023] 本発明の一態様によれば、環境温度による凝結始発時間の変動が小さく、長期間保存しても凝結始発時間の変動が小さく、水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性が高く、かつ初期強度発現性に優れる速硬性セメント組成物を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例1で製造したカルシウムアルミネートクリンカーと凝結調整剤との混合粉砕物の走査型電子顕微鏡画像であり、(A)は装置倍率1000倍の画像であり、(B)は装置倍率3000倍の画像である。

[図2] (A)は、図1(B)の丸で囲まれた領域を拡大した走査型電子顕微鏡画像であり、(B)は、その画像に写された粒子を元素分析して得たナトリ

ウムのE P M Aマッピング画像である。

[図3]本実施例で使用した水中での硬化体の作製装置の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態である速硬性セメント組成物は、速硬性混和材と、その速硬性混和材100質量部に対して、100質量部以上2000質量部以下の範囲の量のセメントとを含む。速硬性混和材は、カルシウムアルミネートと、そのカルシウムアルミネート100質量部に対して50質量部以上200質量部以下の範囲の量の無機硫酸塩と、そのカルシウムアルミネート100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下の範囲の量の凝結調整剤とを含む組成物である。速硬性混和材中のカルシウムアルミネートの平均粒子径は $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲とされ、凝結調整剤の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下とされている。本実施形態の速硬性セメント組成物は、さらに細骨材、凝結調整剤、短繊維、増粘剤、再乳化粉末樹脂、無機フィラー、防凍剤などの各混和材を含んでいてもよい。

以下、本実施形態の速硬性セメント組成物の各成分について説明する。

[0026] (速硬性混和材)

速硬性混和材は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤を含む組成物である。

カルシウムアルミネートは、速硬性セメント組成物の使用時において水に接したときにカルシウムイオンとアルミニウムイオンを溶出し、これらと無機硫酸塩から溶出される硫酸イオンとを反応させて、針状結晶のエトリンガイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)あるいはモノサルフェイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)などの水和物を生成させることによって、その速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させる作用を有する。カルシウムアルミネートからのカルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が小さくなりすぎると、硫酸イオンとの反応性が悪くなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある

。一方、カルシウムアルミネートからのカルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きくなりすぎると、硫酸イオンとの反応性が高くなり、速硬性セメント組成物の凝結始発時間が速くなりすぎて、凝結調整剤を使用しても凝結始発時間を調整しにくく、可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。

このため、本実施形態では、カルシウムアルミネートの平均粒子径（平均一次粒子径）を $8\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に設定している。カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ 未満であると、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きくなりすぎて、速硬性セメント組成物の凝結始発時間を調整しにくくなるおそれがある。一方、カルシウムアルミネートの平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ を超えると、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が小さくなりすぎて、速硬性セメント組成物の初期強度発現が低下するおそれがある。

[0027] 速硬性混和材中に含まれるカルシウムアルミネートの平均粒子径は、例えば、SEM（走査型電子顕微鏡）とEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）とを用いて測定することができる。すなわち、速硬性混和材のSEM画像とEPMAによる元素分析によって検出された元素の結果から、速硬性混和材に含まれているカルシウムアルミネートの粒子を特定し、カルシウムアルミネートとして特定された粒子について、粒子径をSEM画像から計測し、その平均値を求めることによって測定することができる。EPMAによる元素分析によりカルシウムとアルミニウムのみが検出された粒子は、カルシウムアルミネートの粒子として特定できる。

[0028] カルシウムアルミネートとしては、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 及び $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群より選択される一つ以上の組成を有し、ガラス化率が80%以上であるものを使用することが好ましい。ガラス化率は、80%以上98%以下であることがより好ましく、90%以上98%以下であることが特に好ましい。上記の組成とガラス化率とを有するカルシウムアルミネートは水と接したときにカルシウムイオンと

アルミニウムイオンの溶出速度が大きく、反応性が高くなるので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を確実に向上させることが可能となる。

[0029] カルシウムアルミネートは、ブレーン比表面積が $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $5500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。ブレーン比表面積が $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることにより、カルシウムアルミネートが水と接したときに、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きくなり、無機硫酸塩から溶出する硫酸イオンとの反応性が高まるので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性をより確実に向上させることが可能となる。一方、ブレーン比表面積が $5500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であるので、カルシウムアルミネートが水と接したときに、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が過度に大きくなることが避けられ、硫酸イオンとの反応性が高くなりすぎるものが抑えられる。なお、ブレーン比表面積は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に記載のブレーン空気透過装置を用いた比表面積試験で測定するものとする。

[0030] 速硬性混和材に含まれる無機硫酸塩は、速硬性セメント組成物の使用時に、水と接すると硫酸イオンを溶出し、これとカルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン、アルミニウムイオンとを反応させて、針状結晶のエトリンガイトあるいはモノサルフェイトなどの水和を生成することによって、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させる作用を有する。

無機硫酸塩からの硫酸イオンの溶出速度が遅いと、カルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン、アルミニウムイオンとの反応性が悪くなり、凝結開始から硬化するまでの時間が長くなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が悪くなる。このため、無機硫酸塩は、ブレーン比表面積が $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。上記のブレーン比表面積を有する無機硫酸塩は、硫酸イオンの溶出速度が大きく、カルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン、アルミニウムイオンとの反応性が高いため、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を確実に向上させることが可能

となる。また、無機硫酸塩のブレン比表面積は $12000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。ブレン比表面積が大きくなりすぎると、硫酸イオンの溶出速度が大きくなり過ぎて、カルシウムイオンとアルミニウムイオンとの反応性が過度に高くなるので、凝結開始から硬化するまでの時間が短くなり、凝結調整剤を使用しても可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。

[0031] 無機硫酸塩は、無水石膏であることが好ましく、特にⅠⅠ型無水石膏であることが好ましい。無水石膏（特にⅠⅠ型無水石膏）は、カルシウムアルミネートとの反応性が高いので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性をより確実に向上させることが可能となる。

[0032] 速硬性混和材に含まれる凝結調整剤は、速硬性セメント組成物の使用時において、速硬性セメント組成物に水を加えてから速硬性セメント組成物の凝結が開始するまでの時間を調整する作用、すなわちセメントの硬化時間を遅延させる作用を有する。凝結調整剤によって、セメントの硬化時間が遅延されることによって、速硬性セメント組成物に水を加えてからセメントの硬化反応が進行するまでの間の速硬性セメント組成物の流動性が向上する。

凝結調整剤によるセメントの硬化時間の遅延作用は、凝結調整剤が水に溶解し、速硬性混和材（カルシウムアルミネート）から溶出したカルシウムイオンやアルミニウムイオンとキレート反応して、速硬性混和材の表面に皮膜を形成することによって、速硬性混和材からのカルシウムイオンやアルミニウムイオンの溶出が一時的に抑制されることにより発現すると考えられる。ただし、速硬性混和材の表面に形成される皮膜は、極めて薄いため、比較的短時間で溶解して消失する。そして、この被膜が消失した後は、速硬性混和材からのカルシウムイオン、アルミニウムイオンの再溶出が始まって、セメントの硬化反応が進行する。

[0033] 本実施形態では、凝結調整剤は平均粒子径（平均一次粒子径）が $5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子とされている。このため、比較的広い温度範囲において、凝結調整剤を水に速やかに溶解させることができる。凝結調整剤の平均粒子径は

1 μm 以上であることが好ましい。平均粒子径が1 μm 未満であると、凝集粒子を形成し易くなるおそれがある。

[0034] 凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含む。これらの薬剤は水に溶解しやすいので、凝結調整剤としてこれらの薬剤を1つ以上含むことによって、環境温度による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動を確実に小さくすることができる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、凝結始発時間がより安定して長くなるとともに、水を加えた後の流動性がより高くなる。無機炭酸塩は、アルカリ金属の炭酸塩あるいは炭酸水素塩であることが好ましい。無機炭酸塩の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウムが挙げられる。これらの無機炭酸塩は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を組合せて使用してもよい。オキシカルボン酸の例としては酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、マレイン酸を挙げられる。これらのオキシカルボン酸は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を組合せて使用してもよい。

凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの2つ以上を組合せて使用することが好ましい。2つ以上の組合せは、無機炭酸塩、オキシカルボン酸およびアルミン酸ナトリウムの3つの組合せが好ましく、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムの4つの組合せがより好ましい。なお、凝結調整剤を2つ以上の組合せとする場合は、少なくとも一つの凝結調整剤の平均粒子径が5 μm 以下の微粒子とされていればよい。

[0035] 上記の凝結調整剤の中で、硫酸ナトリウムは、水に対する溶解速度が特に速い。このため、硫酸ナトリウムは、水を加えた後の速硬性セメント組成物の流動性を向上させる効果が高い。また、硫酸ナトリウムは、広い温度範囲で水に溶解し易いので、水を加えた後の速硬性セメント組成物の凝結始発時間に対する温度依存性を小さくする効果もある。

[0036] 凝結調整剤の微粒子は、一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として速硬性混和材中に分散していることが好ましい。凝結調整剤が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として分散していると、水への溶解速度が向上して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動を確実に小さくできる。また、微細な凝結調整剤の粒子は、カルシウムアルミネートの表面に付着していることが好ましい。この場合は、凝結調整剤がカルシウムアルミネートよりも先に水と接触するので溶解し易くなり、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動をさらに確実に小さくできる。

[0037] 速硬性混和材に含まれる凝結調整剤の平均粒子径は、例えば、SEMとEPMAとを用いて測定することができる。すなわち、速硬性混和材のSEM画像とEPMAによる元素分析によって検出された元素の結果から、速硬性混和材に含まれている凝結調整剤の粒子を特定し、凝結調整剤として特定された粒子について、粒子径をSEM画像から計測し、その平均値を求めることによって測定することができる。例えば、EPMAによる元素分析によりナトリウムのみが検出された粒子は、炭酸ナトリウム（無機炭酸塩）の粒子として特定できる。

[0038] 本実施形態では、速硬性混和材に含まれるカルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤の配合量は、カルシウムアルミネート100質量部に対して、無機硫酸塩は50質量部以上200質量部以下の範囲に設定され、凝結調整剤は0.1質量部以上10質量部以下の範囲に設定されている。

無機硫酸塩の配合量が少なくなりすぎると、無機硫酸塩とカルシウムアルミネートとの反応生成物（エトリンガイト、モノサルフェイト）の生成量が少なくなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。一方、無機硫酸塩の配合量が多くなりすぎると、速硬性セメント組成物の凝結始発時間が速くなり、可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。また、カルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン量とアルミニウムイオン量が、硫酸イオンに対して相対的に少なくなること

によって、エトリンガイトの生成量が少なくなるため、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。さらに、残存する無機硫酸塩の影響によって硬化後の膨張量が過剰となり、膨張破壊を起こすおそれがある。

また、凝結調整剤の配合量が少なくなりすぎると、凝結調整剤の作用が短時間で終了して速硬性セメント組成物の凝結始発時間が速くなり、可使用時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。一方、凝結調整剤の配合量が多くなりすぎると、凝結調整剤の作用が所定の時間以上継続し、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。

[0039] 速硬性混和材は、例えば、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕して混合粉砕物を調製する混合粉砕工程と、得られた混合粉砕物と、無機硫酸塩とを混合する混合工程とを備える方法によって製造することができる。

[0040] 上記の速硬性混和材の製造方法において、カルシウムアルミネートの原料として用いるクリンカーは、凝結調整剤と比較して硬度が高い。このため、このカルシウムアルミネートのクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕することによって、凝結調整剤が選択的に微粒子となり、微細な凝結調整剤の粒子が生成する。この凝結調整剤の微粒子は、相対的に粗大なカルシウムアルミネート粒子の表面に付着しやすい。従って、混合粉砕工程では、凝結調整剤の微粒子が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として、カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉砕物を得ることができる。混合粉砕装置としては、E型ミル、縦型ミル、チューブミル等の粉砕装置を用いることができるが、これに限定されるものではなく、クリンカーの粉砕装置として通常用いられている各種の粉砕装置を用いることができる。

[0041] カルシウムアルミネートを含むクリンカーは、クリンカー鉱物であることが好ましい。

粉砕前のカルシウムアルミネートのクリンカーは、平均粒子径が1 mm以上30 mm以下の範囲にあることが好ましい。また、粉砕前の凝結調整剤は

、粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。

[0042] 混合粉碎工程では、混合粉碎を、混合粉碎物のブレン比表面積が $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上 $5500\text{cm}^2/\text{g}$ 以下の範囲となるまで行うことが好ましく、 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 以下の範囲になるまで行うことが特に好ましい。ブレン比表面積が上記の範囲となるまで混合粉碎を行うことによって、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とが十分に混合粉碎され、凝結調整剤の微粒子が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として、カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉碎物を確実に得ることができる。また、混合粉碎物中のカルシウムアルミネートの平均粒子径は、通常、 $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲に、凝結調整剤の平均粒子径は、通常、 $5\mu\text{m}$ 以下となる。

[0043] 混合工程において、混合粉碎工程にて得られた混合粉碎物と混合する無機硫酸塩は、ブレン比表面積が $8000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の無水石膏であることが好ましい。

混合工程において、混合粉碎物と無機硫酸塩との混合は乾式混合により行われる。乾式混合装置としては、V型混合機、リボンミキサー、プローシェアミキサー等の混合機を用いることができるが、これに限定されるものではなく、セメント材料の混合装置として通常用いられている各種の混合装置を用いることができる。混合時間は、混合装置の容量や各材料の配合量に合せて適宜調整することができる。

[0044] (セメント)

セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、シリカフェームセメント等を用いることができる。セメントは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。セメントはポルトランドセメント、特に普通ポルトランドセメントを用いることが好ましい。

[0045] セメントの配合量は、一般に、速硬性混和材100質量部に対して、セメ

ントを100質量部以上2000質量部以下の範囲である。セメントの配合量が上記の範囲にあると、速硬性混和材による初期強度の発現性とセメントによる長期強度の発現性とに優れた速硬性セメント組成物の硬化体を得ることができる。

[0046] (細骨材)

細骨材は、速硬性セメント組成物の硬化に伴う硬化体の収縮（自己収縮）や、硬化後の水分の逸散に伴う収縮（乾燥収縮）を抑える作用がある。細骨材を含む速硬性セメント組成物は、半たわみ性舗装用として好適に使用できる。細骨材は、砂であることが好ましく、粒子径が90～1000 μm の砂であることがより好ましく、90～200 μm の砂であることが更に好ましい。砂の粒子径が小さくなりすぎると、速硬性セメント組成物と水とを混合して調製したセメントミルクの攪拌性能及び硬化体の耐摩耗性が低下するとともにすべり抵抗性が低下するおそれがある。一方、砂の粒子径が大きくなりすぎると、セメントミルク中に砂が沈降し易くなるとともに、セメントミルクの舗装体への注入性が低下するおそれがある。

[0047] 細骨材の配合量は、一般に、速硬性セメント組成物の全体量に対して10質量%以上67質量%以下の範囲となる量である。細骨材の配合量が少なくなりすぎると、硬化体の収縮低減効果が十分に得られないばかりでなく、セメントミルクの攪拌性能及び耐摩耗性が低下するとともにすべり抵抗性が低下するおそれがある。一方、細骨材の配合量が多くなりすぎると、初期強度の発現性が低下するとともに材料分離が発生してブリーディングが発生しやすくなるおそれがある。

[0048] (凝結調整剤)

本実施形態の速硬性セメント組成物では、上述のとおり、速硬性混和材の構成成分として凝結調整剤が平均粒子径5 μm 以下の微粒子として含まれているが、速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤の含有量が0.01質量%以上5質量%以下の範囲となるように、さらに、凝結調整剤が添加されていてもよい。ここで、速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結

調整剤の含有量は、速硬性混和材中に含まれている凝結調整剤（第１の凝結調整剤とも言う）と、速硬性混和材とは別に添加された凝結調整剤（第２の凝結調整剤とも言う）との合計量である。この場合は、速硬性混和材中に含まれている凝結調整剤と、速硬性混和材とは別に添加された凝結調整剤とによって凝結時間を調整できるので、環境温度および長期間の保存による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動をさらに確実に小さくすることができる。また、凝結調整剤を別に添加することによって、速硬性セメント組成物の凝結始発時間を所要の時間に調整することができる。また、本実施形態の速硬性セメント組成物では、速硬性混和材中に含まれている凝結調整剤は微粒子で水に溶解しやすく、通常は可使時間を十分に確保できるので、別に添加する凝結調整剤の量は少なくできる。

速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤の含有量が０．０１質量％未満であると、凝結時間を調整する作用が不十分となるおそれがある。一方、速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤の含有量が５質量％を超えると、セメントによる長期強度の発現性が低下するおそれがある。

[0049] 速硬性混和材とは別に添加する凝結調整剤は、単独で速硬性セメント組成物に添加してもよいが、無機粉末と凝結調整剤を予め混合した混合物として添加することが好ましい。無機粉末と凝結調整剤の混合物は、無機粉末１００質量部に対して凝結調整剤を５０質量部以上３００質量部以下の範囲で含有する凝結調整剤高濃度含有混合物であることが好ましい。凝結調整剤を凝結調整剤高濃度含有混合物として速硬性セメント組成物に添加することによって、凝結調整剤を速硬性セメント組成物中に均一に分散させ易くなる。無機粉末としては、セメント（特に、ポルトランドセメント）、石灰石粉末、珪石粉末、高炉スラグ粉末、石炭灰、フライアッシュ、粘土鉱物、カルシウムアルミネート粉末、無機硫酸塩粉末を用いることができる。無機粉末は、ブレーン比表面積が $2500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下の範囲にある微粉末であることが好ましい。ブレーン比表面積が、上記の範囲にある無機粉末は分散性が高いため、この無機粉末を用いた凝結調整剤高濃度含有

混合物は、速硬性セメント組成物に均一に分散させ易くなる。凝結調整剤高濃度含有混合物に含まれている凝結調整剤の粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。粒子径が上記の範囲にある凝結調整剤は、無機粉末への分散性が高く、組成が均一な凝結調整剤高濃度含有混合物を調製しやすくなる。

[0050] (短繊維)

短繊維は補強材として作用する。このため、短繊維を含む速硬性セメント組成物を硬化させた硬化体はひび割れ抵抗性が向上して、疲労に対する耐久性が優れたものとなる。

短繊維としては、有機短繊維および炭素短繊維を用いることができる。有機短繊維の例としては、PVA短繊維（ポリビニルアルコール短繊維）、ポリアミド短繊維、アラミド短繊維、ポリプロピレン短繊維、レーヨン短繊維等が挙げられる。これらの短繊維は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

短繊維は、繊維長が $1\ \text{mm}$ 以上 $10\ \text{mm}$ 以下の範囲にあることが好ましい。 $1\ \text{mm}$ より短いと十分な繊維補強効果が得られないおそれがある。一方、 $10\ \text{mm}$ を超えると繊維の抵抗により流動性が損なわれ、狭隘部や半たわみ性舗装への注入性が低下する等、施工性が阻害されるおそれがある。繊維径は、通常、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲である。

[0051] 短繊維の配合量は、一般に、速硬性セメント組成物の全体量に対する量として、 0.1 質量%以上 0.3 質量%以下の範囲である。短繊維の配合量が少なくなりすぎると、硬化体のひび割れ抵抗性が向上して、疲労に対する耐久性を向上させる作用が不十分となるおそれがある。一方、短繊維の配合量が多くなりすぎると、速硬性セメント組成物と水の混合物の流動性が低下するおそれがある。

[0052] (増粘剤)

増粘剤は、速硬性セメント組成物の粘度を上げて、水中にて速硬性セメント組成物の構成材料が分離することを抑えて、組成を安定にする作用がある

。このため、増粘剤を含む速硬性セメント組成物は、ブリーディング率が低減すると共に水中でも強度の高い硬化体を形成することができる。

増粘剤の例としては、合成ポリマー系、グアガム誘導体系、スターチルエーテル系、セルロース誘導体（メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシアセチルメチルセルロース）などが挙げられる。これらの増粘剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0053] 増粘剤の配合量は、一般に、速硬性セメント組成物の全体量に対する量として、0.1質量%以上1質量%以下の範囲である。増粘剤の配合量が少なくなりすぎると、速硬性セメント組成物の水中不分離性が不十分となるおそれがある。一方、増粘剤の配合量が多くなりすぎると、速硬性セメント組成物と水の混合物の流動性が低下するおそれがある。

[0054] （再乳化粉末樹脂）

再乳化粉末樹脂は吸水性および透水性が低い樹脂であり、速硬性セメント組成物を硬化させた硬化体に対して水を浸透しにくくする作用がある。このため、再乳化粉末樹脂を含む速硬性セメント組成物は、水に浸漬させた後の凍結融解抵抗性に優れたものとなる。

再乳化粉末樹脂の例としては、酢酸ビニル／ベオバ／アクリル酸エステル共重合樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、酢酸ビニル／エチレン共重合、酢酸ビニル／アクリル共重合樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。これらの再乳化粉末樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0055] 再乳化粉末樹脂の配合量は、一般に、速硬性セメント組成物の全体量に対する量として、0.5質量%以上30質量%以下の範囲である。再乳化粉末樹脂の配合量が少なくなりすぎると、速硬性セメント組成物の硬化体の凍結融解抵抗性を向上させる作用が不十分となるおそれがある。一方、再乳化粉末樹脂の配合量が多くなりすぎると、速硬性セメント組成物と水の混合物の

流動性が低下するおそれがある。

[0056] (無機フィラー)

無機フィラーは、速硬性セメント組成物の硬化させた硬化体の圧縮強度や静弾性係数などの特性の調整剤として作用する。

無機フィラーの例としては、珪石微粉末、石灰石微粉末、石炭灰微粉末、フライアッシュ、モンモリロナイト微粉末、長石微粉末、高炉スラグ微粉末などが挙げられる。これらの無機フィラーは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。無機フィラーは、ブレン比表面積が $2500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下の範囲にあることが好ましい。ブレン比表面積が、上記の範囲にある微粉末は、セメントへの分散性が高いため、セメントと混合して均一な組成の混合物とすることができる。

[0057] 無機フィラーの配合量は、一般に、速硬性セメント組成物の全体量に対する量として、4質量%以上50質量%以下の範囲である。無機フィラーの配合量が少なくなりすぎると、速硬性セメント組成物の硬化体の圧縮強度や静弾性係数を調整する作用が不十分となるおそれがある。一方、無機フィラーの配合量が多くなりすぎると、相対的に速硬性混和材やセメントの比率が低下して、初期強度発現性や長期強度発現性が低下するおそれがある。

[0058] (防凍剤)

酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、亜硝酸カルシウムは水と反応して発熱して、水が凍結するような極低温の温度環境下において、速硬性セメント組成物と水の混合物の凍結を防止する防凍剤として作用する。このため、防凍剤を含む速硬性セメント組成物は、極低温の温度環境下においても、初期強度発現性が高い硬化体を得ることができる。

防凍剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0059] 防凍剤の配合量は、一般に、速硬性セメント組成物の全体量に対する量として、1質量%以上10質量%以下の範囲である。防凍剤の配合量が少なく

なりすぎると、防凍剤としての作用が不十分となり、速硬性セメント組成物が凍結してしまい強度が全く出なくなるおそれがある。一方、防凍剤の配合量が多くなりすぎると、速硬性セメント組成物と水の混合物において塩析作用が生じ、流動性が低下するおそれがある。

[0060] 以上のような構成とされた本実施形態の速硬性セメント組成物において用いられる速硬性混和材は、カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲とされ、凝結調整剤の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下とされていて、凝結調整剤がカルシウムアルミネートと比較して、微細であるため水に溶解しやすい。このため、本実施形態の速硬性セメント組成物に水を加えると、広い温度範囲において安定して凝結調整剤が水に速やかに溶解して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、凝結始発時間が安定して長くなり、水を加えた後の流動性が高くなる。さらに、凝結調整剤による凝結調整作用が終了した後は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とによるセメントの硬化促進作用が発揮されるので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させることができる。さらにまた、凝結調整剤は微細な粒子として、速硬性セメント組成物中に分散されているので、本実施形態の速硬性セメント組成物は、長期間保存しても、凝結調整剤が偏析して、凝結調整剤の含有量が不均一となることが起こりにくい。このため、長期間保存しても凝結始発時間の変動が小さく、かつ初期強度発現性に優れたものとなる。

[0061] 上記のように、本実施形態の速硬性セメント組成物は、環境温度による凝結始発時間の変動が小さいため、主として屋外で使用されるPC舗装やRC舗装で使用する裏込めグラウト材および半たわみ性舗装で使用するセメントミルク等の原料（舗装用注入材）として好適に使用することができる。また、本実施形態の速硬性セメント組成物は、初期発生強度が高いので、例えば、2時間で交通開放できる実用強度を有する舗装を形成することができる。

[0062] また、本実施形態の速硬性セメント組成物は、凝結調整剤が、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含むので、環境温度による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動を確実に小さくすることができる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、凝結始発時間がより安定して長くなるとともに、水を加えた後の流動性がより高くなる。硫酸ナトリウムは、水に対する溶解速度が特に速いため、水を加えた後の速硬性セメント組成物の流動性を向上させる効果が高い。

[0063] さらに、細骨材を含む速硬性セメント組成物は、硬化体の収縮が抑えられる。このため、細骨材を含む速硬性セメント組成物は、半たわみ性舗装で使用されるセメントミルク等の原料として好適に使用することができる。

また、セメントが凝結調整剤を含む速硬性セメント組成物は、確実に環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなるので、様々な環境温度の現場において好適に用いることができる。そして、凝結調整剤を、無機粉末と凝結調整剤を混合した凝結調整剤高濃度含有混合物としてセメントに加えることによって、凝結調整剤をセメント中に均一に分散させることができるので、さらに確実に環境温度による凝結始発時間の変動が小さくできる。

[0064] また、短繊維を含む速硬性セメント組成物は、硬化体のひび割れ抵抗性強度が向上して、疲労に対する耐久性に優れたものとなる。このため、この短繊維を含む速硬性セメント組成物は、大きな負荷がかかる空港の滑走路のP C舗装やR C舗装で使用される裏込めグラウト材の材料として好適に使用できる。

また、増粘剤を含む速硬性セメント組成物は、ブリーディング率が低く、水中でも強度の高い硬化体を形成することができる。このため、この増粘剤を含む速硬性セメント組成物は、P C舗装板やR C舗装板と路盤の間隙に滞水を持つような箇所注入する裏込めグラウト材の材料として好適に使用できる。

[0065] また、再乳化粉末樹脂を含む速硬性セメント組成物は、水に浸漬させた後

の耐凍性に優れたものとなる。このため、この再乳化粉末樹脂を含む速硬性セメント組成物は、寒冷地での舗装用注入材として好適に使用できる。

[0066] また、無機フィラーを含む速硬性セメント組成物は、圧縮強度や静弾性係数を任意に調整できる。このため、この無機フィラーを含む速硬性セメント組成物は、種々な用途の舗装用注入材として好適に使用できる。

[0067] また、防凍剤を含む速硬性セメント組成物は、極低温の温度環境下においても、初期強度発現性が高い硬化体を得ることができる。このため、この防凍剤を含む速硬性セメント組成物は、寒冷地での舗装用注入材として好適に使用できる。

[0068] 以上、本発明の実施形態である速硬性セメント組成物について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的要件を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、速硬性セメント組成物は、減水剤、A E 減水剤、高性能減水剤、高性能A E 減水剤、流動化剤、防水剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、鉄筋コンクリート用防錆剤、水中不分離性混和剤、保水剤、乾燥収縮低減剤、分離低減剤（増粘剤）、防凍・耐寒剤などを含んでもよい。

実施例

[0069] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0070] [使用材料]

本実施例および比較例にて使用した使用材料の種類、組成及び略号を、下記の表1に示す。

[0071]

[表1]

材料	組成等	略号
カルシウムアルミネートクリンカー	12CaO・7Al ₂ O ₃ 、ガラス化率：92% 化学組成 Al ₂ O ₃ :45.1%、CaO:47.3%、SiO ₂ :3.9%	CA-CL
無機硫酸塩	CaSO ₄ ふっ酸II型無水石膏 ブレーン比表面積9850cm ² /g	CS
普通ポルトランドセメント	三菱マテリアル社製、ブレーン比表面積3340cm ² /g	N
無機炭酸塩	Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム(無水中性芒硝) 粒度45~90μm	Na-1
	Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム(無水中性芒硝) 粒度90~150μm	Na-2
	Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム(無水中性芒硝) 粒度150~500μm	Na-3
	Na ₂ AlO ₂ アルミン酸ソーダ 粒度45~90μm	Al-1
アルミン酸ナトリウム	Na ₂ AlO ₂ アルミン酸ソーダ 粒度90~150μm	Al-2
	Na ₂ AlO ₂ アルミン酸ソーダ 粒度150~500μm	Al-3
	酒石酸 粒度45~90μm	Ta-1
オキシカルボン酸	酒石酸 粒度90~150μm	Ta-2
	酒石酸 粒度150~500μm	Ta-3
硫酸ナトリウム	Na ₂ SO ₄ 硫酸ナトリウム 粒度150~500μm	NS-3
細骨砂	乾燥珪砂(粒径90μm~200μm)	S
増粘剤	BASF社製スタービズWR4600F	WR
消泡剤	サンノブコ社SNデフォーマ14HP	14HP
再乳化粉末樹脂	ニチゴ-モビニール社製LDM2071P酢酸ビニル/ベオバ/アクリル酸エステル共重合樹脂	P
珪石微粉末	藤坂硝石社製、ブレーン比表面積4850cm ² /g	SP
石灰石微粉末	三菱マテリアル製、ブレーン比表面積4460cm ² /g	LP
防凍剤	亜硝酸カルシウム マノール社、マノール防凍剤NAC	CN

[0072] [速硬性混和材 (S A - 1) の調製]

カルシウムアルミネートクリンカー (C A - C L) を 100 質量部、凝結調整剤として、炭酸ナトリウム (N a - 3) を 1.0 質量部、アルミン酸ナトリウム (A l - 3) を 0.5 質量部、酒石酸 (T a - 3) を 0.5 質量部となる割合にて、混合粉砕機に投入し、ブレン比表面積が $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ になるまで混合粉砕した。得られた混合粉砕物に含まれているカルシウムアルミネートの平均粒子径は $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。炭酸ナトリウムの平均粒子径は、下記の方法を用いて測定した。

[0073] (炭酸ナトリウムの平均粒子径の測定方法)

まず、初めに、得られた混合粉砕物の粒子形状を、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて観察した。図 1 に、混合粉砕物の SEM 画像を示す。図 1 の (A) は装置倍率 1000 倍の SEM 画像で、(B) は装置倍率 3000 倍の SEM 画像である。

次に、EPMA (電子プローブマイクロアナライザー) を用いて SEM 画像に写された粒子の元素分析を行った。図 2 にその結果を示す。図 2 の (A) は、図 1 (B) の丸で囲まれた領域を拡大した SEM 画像であり、(B) は、その SEM 画像に写された粒子を、EPMA を用いて元素分析して得た元素のマッピング画像である。図 2 の (B) において、白色部分はナトリウムを表す。この図 2 の (A) の SEM 画像と (B) のマッピング画像から、炭酸ナトリウムの粒子を特定し、その炭酸ナトリウムとして特定された粒子の最長径を図 1 (B) の SEM 画像を用いて計測した。この操作を繰り返して、100 個の炭酸ナトリウムの粒子径を計測し、その平均値を算出した。

[0074] 上記のようにして得られた粉砕混合物 100 質量部に対して、無機硫酸塩として無水石膏 (C S) を 120 質量部の割合で混合機に投入して、混合した。得られた混合物を速硬性混和材 (S A - 1) とした。

[0075] [速硬性混和材 (S A - 2) の調製]

カルシウムアルミネートクリンカー (C A - C L) を混合粉砕機に投入し

、ブレン比表面積が $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ になるまで粉碎して、カルシウムアルミネート粉末を得た。

得られたカルシウムアルミネート粉末100質量部に対して、無水石膏（CS）を120質量部の割合にて混合機に投入して、混合した。得られた混合物を速硬性混和材（SA-2）とした。

[0076] [速硬性混和材（SA-3）の調製]

カルシウムアルミネートクリンカー（CA-CL）を100質量部、凝結調整剤として、炭酸ナトリウム（Na-3）を1.0質量部、アルミン酸ナトリウム（Al-3）を0.5質量部、酒石酸（Ta-3）を0.5質量部、硫酸ナトリウム（NS-3）を1.0質量部となる割合にて、混合粉碎機に投入し、ブレン比表面積が $4560\text{ cm}^2/\text{g}$ になるまで混合粉碎した。得られた混合粉碎物に含まれているカルシウムアルミネートの平均粒子径は $14.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0077] 上記のようにして得られた粉碎混合物100質量部に対して、無水石膏（CS）を120質量部の割合で混合機に投入して、混合した。得られた混合物を速硬性混和材（SA-3）とした。

[0078] [凝結調整剤高濃度含有混合物（Set-1）の調製]

炭酸ナトリウム（Na-1）、炭酸ナトリウム（Na-2）、炭酸ナトリウム（Na-3）、アルミン酸ナトリウム（Al-1）、アルミン酸ナトリウム（Al-2）、アルミン酸ナトリウム（Al-3）、酒石酸（Ta-1）、酒石酸（Ta-2）、酒石酸（Ta-3）、そして無機粉末として普通ポルトランドセメント（N）を、質量比で3:6:3:1:2:1:1:2:1:20（=Na-1:Na-2:Na-3:Al-1:Al-2:Al-3:Ta-1:Ta-2:Ta-3:N）の割合にて混合機に投入して、乾式混合した。得られた混合物を凝結調整剤高濃度含有混合物（Set-1）とした。

[0079] [凝結調整剤混合物（Set-2）の調製]

炭酸ナトリウム（Na-1）、炭酸ナトリウム（Na-2）、炭酸ナトリウム（Na-3）、アルミン酸ナトリウム（Al-1）、アルミン酸ナトリウム（Al-2）、アルミン酸ナトリウム（Al-3）、酒石酸（Ta-1）、酒石酸（Ta-2）、酒石酸（Ta-3）、そして無機粉末として普通ポルトランドセメント（N）を、質量比で3:6:3:1:2:1:1:2:1:20（=Na-1:Na-2:Na-3:Al-1:Al-2:Al-3:Ta-1:Ta-2:Ta-3:N）の割合にて混合機に投入して、乾式混合した。得られた混合物を凝結調整剤高濃度含有混合物（Set-1）とした。

ウム (Na-3)、アルミン酸ナトリウム (Al-1)、アルミン酸ナトリウム (Al-2)、アルミン酸ナトリウム (Al-3)、酒石酸 (Ta-1)、酒石酸 (Ta-2)、そして酒石酸 (Ta-3) を、質量比で 3 : 6 : 3 : 1 : 2 : 1 : 1 : 2 : 1 (=Na-1 : Na-2 : Na-3 : Al-1 : Al-2 : Al-3 : Ta-1 : Ta-2 : Ta-3) の割合にて混合機に投入して、乾式混合した。得られた混合物を凝結調整剤混合物 (Set-2) とした。

[0080] [凝結調整剤高濃度含有混合物 (Set-3) の調製]

炭酸ナトリウム (Na-1)、炭酸ナトリウム (Na-2)、炭酸ナトリウム (Na-3)、アルミン酸ナトリウム (Al-1)、アルミン酸ナトリウム (Al-2)、アルミン酸ナトリウム (Al-3)、酒石酸 (Ta-1)、酒石酸 (Ta-2)、酒石酸 (Ta-3)、硫酸ナトリウム (NS-3) そして無機粉末として普通ポルトランドセメント (N) を、質量比で 3 : 6 : 3 : 1 : 2 : 1 : 1 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 : 2 (=Na-1 : Na-2 : Na-3 : Al-1 : Al-2 : Al-3 : Ta-1 : Ta-2 : Ta-3 : NS-3 : N) の割合にて混合機に投入して、乾式混合した。得られた混合物を凝結調整剤高濃度含有混合物 (Set-3) とした。

[0081] [実施例 1、2 および比較例 1]

速硬性混和材 (SA-1、SA-2、SA-3)、普通ポルトランドセメント (N)、凝結調整剤高濃度含有混合物 (Set-1、Set-3)、凝結調整剤混合物 (Set-2) および消泡剤 (14HP) を下記の表 2 に示す割合 (質量部) にて混合機に投入し、乾式混合して、速硬性セメント組成物を製造した。

[0082]

[表2]

	速硬性混和材			N	Set-1	Set-2	Set-3	14HP
	SA-1	SA-2	SA-3					
実施例1	100	—	—	400	8	—	—	1.2
比較例1	—	100	—	400	—	4	—	1.2
実施例2	—	—	100	400	—	—	4	1.2

単位:質量部

[0083] 得られた速硬性セメント組成物100質量部に水50質量部を加え、ハンドミキサーで2分間練り混ぜて、グラウトを調製した。調製したグラウトを用いて、JAロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の各物性を測定した。

JAロート流下時間は、土木学会規準 JSC E-F 531「PCグラウトの流動性試験方法」に準拠して測定した。

凝結時間は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して測定した。

圧縮強度は、土木学会規準 JSC E-G 505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠して測定した。

[0084] 速硬性セメント組成物の温度特性を確認するために、JAロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の各物性の測定は、5℃、20℃、35℃の環境温度下で行った。その結果を表3に示す。

また、速硬性セメント組成物の保存特性を確認するために、速硬性セメント組成物をビニール袋（容量：12L）に梱包し、ビニール袋の角部の4カ所にピンホール（孔径：0.5mm）を開け、温度30℃、湿度80%RHの室内に、3ヶ月、6ヶ月それぞれ保存した。保存後の速硬性セメント組成物について、グラウトを調製し、JAロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の各物性を測定した。なお、このときの各物性の測定は20℃の環境温度下で行った。その結果を表4に示す。

[0085]

[表3]

	環境温度 (°C)	JAロート 流下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度(N/mm ²)		
			始発	終結	材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例1	5	20.5	45	52	10.3	13.3	45.1
	20	19.8	43	50	11.8	14.8	48.2
	35	19.6	42	46	12.4	15.1	49.0
比較例1	5	24.3	58	72	7.5	9.0	38.9
	20	19.6	45	60	8.2	9.9	39.6
	35	16.5	36	54	10.4	12.2	41.5
実施例2	5	17.6	46	50	11.0	13.9	45.3
	20	16.8	43	49	12.1	15.6	48.3
	35	16.5	43	43	12.5	15.3	49.6

[0086] [表4]

	保存期間 (月)	JAロート 流下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度(N/mm ²)		
			始発	終結	2時間	3時間	7日
実施例1	直後	19.8	43	50	11.8	14.8	48.2
	3	19.6	43	51	12.0	14.9	48.5
	6	19.5	44	51	12.2	14.6	48.3
比較例1	直後	19.6	45	60	8.2	9.9	39.6
	3	22.6	73	95	0.6	1.5	33.9
	6	24.8	120以上	180以上	不可	不可	32.0
実施例2	直後	16.8	43	49	12.1	15.6	48.3
	3	16.7	44	49	12.2	15.1	48.7
	6	16.5	42	48	12.4	16.1	48.6

[0087] 表3の結果から、実施例1、2の速硬性セメント組成物は、比較例1の速硬性セメント組成物と比較して、環境温度によるJAロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の変動が小さく、温度安定性に優れていることが確認された。特に、硫酸ナトリウムを含む実施例2の速硬性セメント組成物は、JAロート流下時間が短く、流動性が優れていることが確認された。

また、表4の結果から、実施例1、2の速硬性セメント組成物は、比較例1の速硬性セメント組成物と比較して、保存によるJAロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の変動が小さく、保存安定性に優れていることが確認された。

[0088] [実施例 3、4 および比較例 2]

速硬性混和材（SA-1、SA-2、SA-3）、普通ポルトランドセメント（N）、凝結調整剤高濃度含有混合物（Set-1、Set-3）、凝結調整剤混合物（Set-2）、細骨材（S）、再乳化粉末樹脂（P）および消泡剤（14HP）を下記の表 5 に示す割合（質量部）にて混合機に投入し、乾式混合して、速硬性セメント組成物を製造した。

[0089] [表 5]

	速硬性混和材			N	Set-1	Set-2	Set-3	S	P	14HP
	SA-1	SA-2	SA-3							
実施例 3	100	—	—	500	8	—	—	100	14	3
比較例 2	—	100	—	500	—	4	—	100	14	3
実施例 4	—	—	100	500	—	—	8	100	14	3

単位：質量部

[0090] 得られた速硬性セメント組成物 100 質量部に水 50 質量部を加え、ハンドミキサーで 2 分間練り混ぜて、セメントミルクを調製した。調製したセメントミルクを用いて、P ロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の各物性を測定した。なお、P ロート流下時間の測定は次のようにして行った。凝結時間および圧縮強度は、上記の方法により測定した。

P ロート流下時間は、土木学会規準 J S C E - F 521「プレパックドコンクリートの注入モルタルの流動性試験方法（P 漏斗による方法）」に準拠して測定した。

[0091] 速硬性セメント組成物の温度特性を確認するために、P ロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の各物性の測定を 5℃、20℃、35℃の環境温度下で行った。その結果を表 6 に示す。

また、速硬性セメント組成物の保存特性を確認するために、速硬性セメント組成物を実施例 1 と同様にして、温度 30℃、湿度 80%RH の室内に、3 ヶ月、6 ヶ月それぞれ保存した。そして、保存後の速硬性セメント組成物について、セメントミルクを調製し、P ロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の各物性を測定した。なお、このときの各物性の測定は 20℃の環境温度

下で行った。その結果を表 7 に示す。

[0092] [表6]

	環境温度 (°C)	Pロート 流下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度(N/mm ²)		
			始発	終結	材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例3	5	11.3	48	59	4.5	7.8	25.8
	20	10.9	46	54	4.8	8.1	26.3
	35	10.6	45	51	5.1	8.3	27.8
比較例2	5	12.1	63	80	1.0	4.5	24.2
	20	10.8	45	60	3.6	5.2	25.5
	35	9.6	36	52	4.2	6.7	25.8
実施例4	5	10.5	47	56	5.0	8.4	26.0
	20	9.8	47	52	5.4	8.6	26.8
	35	9.6	45	49	5.4	9.0	27.4

[0093] [表7]

	保存期間 (月)	Pロート 流下時間 (秒)	凝結時間(分)		圧縮強度(N/mm ²)		
			始発	終結	材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例3	直後	10.9	46	54	4.8	8.1	26.3
	3	10.7	48	56	4.8	8.0	26.5
	6	10.9	48	57	4.7	8.3	27.0
比較例2	直後	10.8	45	60	3.6	5.2	25.5
	3	12.7	81	115	不可	1.4	23.1
	6	13.4	120以上	180以上	不可	不可	12.2
実施例4	直後	9.8	47	52	5.4	8.6	26.8
	3	9.6	48	53	5.3	8.8	27.4
	6	9.6	48	53	5.5	8.5	28.0

[0094] 表 6 の結果から、実施例 3、4 の速硬性セメント組成物は、比較例 2 の速硬性セメント組成物と比較して、環境温度による P ロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の変動が小さく、温度安定性に優れていることが確認された。特に、硫酸ナトリウムを含む実施例 4 の速硬性セメント組成物は、P ロート流下時間が短く、流動性が優れていることが確認された。

また、表 7 の結果から、実施例 3、4 の速硬性セメント組成物は、比較例

2の速硬性セメント組成物と比較して、保存によるPロート流下時間、凝結時間、圧縮強度の変動が小さく、保存安定性に優れていることが確認された。

[0095] [実施例5～19]

有機短繊維として、PVA短繊維（繊維径：26 μ m、繊維長：3mm）、ポリアミド短繊維（繊維径：28 μ m、繊維長：3mm）、アラミド短繊維（繊維径：12 μ m、繊維長：3mm）を用意した。実施例1の速硬性セメント組成物に、各短繊維を、速硬性セメント組成物の全体量に対する含有量がそれぞれ0.05質量%、0.1質量%、0.5質量%、1.0質量%、3.0質量%となる量にてそれぞれ添加し、混合して、短繊維を含む速硬性セメント組成物を製造した。

[0096] 得られた短繊維を含む速硬性セメント組成物100質量部に水50質量部を加え、ハンドミキサーで2分間練り混ぜて、グラウトを調製した。調製したグラウトを用いて、J Aロート流下時間を測定した。

また、調製したグラウトを用いて作製した供試体に対して、200万回の繰返し疲労試験を行った。疲労試験は、旧JSTM C 7104：1999「繰返し圧縮応力によるコンクリートの疲労試験方法」に準拠した方法により行った。疲労試験の水準は、静的圧縮強度：50N/mm²、上限応力比：65%、下限応力比：10%、繰返し速度：10Hzとし、供試体の寸法は ϕ 50×100mmとした。

その結果を、下記の表8に示す。

[0097]

[表8]

	有機短繊維の種類	繊維含有量 (質量%)	JAロート流下時間 (秒)	疲労試験における破壊状況
実施例5	PVA繊維	0.05	19.6	1206502回で破壊
実施例6		0.1	19.8	200万回で健全
実施例7		0.5	21.2	200万回で健全
実施例8		1	24.5	200万回で健全
実施例9		3	35.5	200万回で健全
実施例10	ナイロン繊維	0.05	19.5	965290回で破壊
実施例11		0.1	19.7	200万回で健全
実施例12		0.5	20.4	200万回で健全
実施例13		1	25	200万回で健全
実施例14		3	37.8	200万回で健全
実施例15	アラミド繊維	0.05	19.8	1374242回で破壊
実施例16		0.1	20.5	200万回で健全
実施例17		0.5	23.1	200万回で健全
実施例18		1	28.3	200万回で健全
実施例19		3	40.7	200万回で健全
実施例1	—	—	19.8	19854回で破壊

[0098] 表8の結果から、PVA短繊維、ポリアミド短繊維およびアラミド短繊維のいずれの短繊維を用いた場合においても、供試体の圧縮疲労耐久性は、0.05質量%の添加量でも大きく向上し、特に短繊維の添加量が0.1質量%以上になると格段に向上して、繰返し回数200万回でも供試体の状況は健全となること、すなわち短繊維の添加によって、硬化体の圧縮疲労耐久性が顕著に向上することが確認された。

[0099] [実施例20～24]

実施例1の速硬性セメント組成物に、増粘剤(WR)を、速硬性セメント組成物の全体量に対する含有量がそれぞれ0.01質量%、0.05質量%、0.1質量%、0.5質量%、1.0質量%となる量にてそれぞれ添加し、混合して、増粘剤を含む速硬性セメント組成物を製造した。

[0100] 得られた増粘剤を含む速硬性セメント組成物100質量部に水50質量部を加え、ハンドミキサーで2分間練り混ぜて、グラウトを調製した。調製したグラウトを用いて、JAロート流下時間と2時間後のブリーディング率を

測定した。また、調製したグラウトを水中と気体中で硬化させ、水中で採取した硬化体と気中で採取した硬化体の圧縮強度を測定した。

なお、ブリーディング率の測定、水中および気中での硬化体の採取は、次のようにして行った。

その結果を、表9に示す。

[0101] (ブリーディング率)

ブリーディング率は、土木学会規準 J S C E - F 5 2 2 「プレパックドコンクリートの注入モルタルのブリーディング率および膨張率試験方法（ポリエチレン袋法）」に準拠して測定した。

[0102] (水中での硬化体の採取方法)

本実施例で用いた水中での硬化体の作製装置の斜視図を、図3に示す。

まず、水槽1に水2を入れた。次に、水2の中に、型枠3を静置した。型枠3は、内径φ50×高さ100mmの円筒状容器を用いた。そして、型枠3の中に、漏斗4を用いて増粘剤を含む速速硬性セメント組成物を注入した。注入してから2時間静置した後、水2から型枠3を取り出し、型枠3内の硬化体を採取した。

[0103] (気中での硬化体の採取方法)

型枠3を大気中に静置し、型枠3の中に増粘剤を含む速硬性セメント組成物を注入して、2時間静置したこと以外は、水中での硬化体の採取方法と同様にした。

[0104] [表9]

	WR添加量 (質量%)	JAロート 流下時間 (秒)	2時間後の ブリーディング率 (%)	材齢2時間圧縮強度 (N/mm ²)		水中／気中比 (%)
				気中採取	水中採取	
実施例20	0.01	20	0.25	12.3	9.9	80.5
実施例21	0.05	21.5	0	12	11.4	95
実施例22	0.1	23.3	0	12.4	12.2	98.4
実施例23	0.5	27.8	0	12.3	12.1	98.4
実施例24	1.0	45	0	12.2	12.1	99.2
実施例1	—	19.8	0.75	11.8	0	0

[0105] 表9の結果から、増粘剤の添加によって、ブリーディング率が低減し、さらに低減水中強度／気中強度比は大きい硬化体を得られること、すなわち水中にて高い強度の硬化体の形成が可能となることが確認された。

[0106] [実施例25～30]

実施例3の速硬性セメント組成物に、再乳化粉末樹脂（P）を、速硬性セメント組成物の全体量に対する含有量がそれぞれ0.5質量%、1.0質量%、2.0質量%、5.0質量%、10.0質量%、30.0質量%となる量にてそれぞれ添加し、混合して、再乳化粉末樹脂を含む速硬性セメント組成物を製造した。

[0107] 得られた再乳化粉末樹脂を含む速硬性セメント組成物100質量部に水45質量部を加え、ハンドミキサーで2分間練り混ぜて、セメントミルクを調製した。調製したセメントミルクを用いて、Pロート流下時間、材齢7日の圧縮強度を測定した。その結果を、表10に示す。

また、調製したセメントミルクを空隙率22%の開粒度アスファルト母体（100×200×厚さ100mm）に注入し、20℃の温度で7日間養生して半たわみ性舗装体を作成した。得られた半たわみ舗装体を水に浸漬し、-20℃×6時間と+20℃×6時間の凍結融解サイクルを200サイクル繰返し、舗装体の外観を観察した。その結果を、表10に示す。

[0108]

[表10]

	Pの添加量 (質量%)	Pポート 流下時間 (秒)	材齢7日 圧縮強度 (N/mm ²)	凍結融解サイクルの外観の状況			
				50サイクル	100サイクル	150サイクル	200サイクル
実施例25	0.5	10.7	26.6	健全	健全	健全	注入材の脱落発生
実施例26	1.0	10.9	25.8	健全	健全	健全	注入材の脱落発生
実施例27	2.0	10.9	26.3	健全	健全	健全	健全
実施例28	5.0	11.4	25.2	健全	健全	健全	健全
実施例29	10.0	11.8	24.4	健全	健全	健全	健全
実施例30	30.0	13.8	23.1	健全	健全	健全	健全
実施例3	—	10.8	26	健全	注入材の脱落発生	注入材の脱落進行	—

[0109] 表 10 の結果から、再乳化粉末樹脂の添加量が 0.5 質量%に満たない試験体は、凍結融解繰返しにより硬化体がスケーリングにより脱落する現象が認められた。一方、再乳化粉末樹脂添加量が 2.0 質量%以上では硬化体の脱落は認められず、再乳化粉末樹脂の添加により硬化体の凍結融解抵抗性が向上することが確認された。

[0110] [実施例 31～37]

実施例 1 の速硬性セメント組成物と珪石微粉末（SP）および石灰石微粉末（LP）を下記の表 11 に示す配合量にて混合して、無機フィラーを含む速硬性セメント組成物を製造した。

[0111] 得られた無機フィラーを含む速硬性セメント組成物 100 質量部に水 50 質量部を加え、ハンドミキサーで 2 分間練り混ぜて、セメントミルクを調製した。得られたセメントミルクを、内径 $\phi 50 \times$ 高さ 100 mm の円筒状容器に注入し、室温で 7 日間養生して硬化体を作製した。得られた材齢 7 日の硬化体の圧縮強度と静弾性係数を測定した。静弾性係数は、JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準拠して測定した。その結果を表 11 に示す。

[0112] [表11]

	速硬性セメント組成物 (質量部)	SP(質量部)	LP(質量部)	圧縮強度 (材齢7日) (N/mm ²)	静弾性係数 (材齢7日) (kN/mm ²)
実施例31	100	30	—	9.7	5.58
実施例32	100	60	—	7.2	4.72
実施例33	100	100	—	5.6	3.78
実施例34	100	—	30	10.5	5.8
実施例35	100	—	60	9.2	5.4
実施例36	100	—	100	7.8	4.91
実施例37	100	30	30	8.4	5.37
実施例1	100	0	0	11.8	6.35

[0113] 表 11 の結果から、速硬性セメント組成物に、無機系微粉末を添加することで、圧縮強度と静弾性係数を所望の値に制御することが可能となることが確認された。

[0114] [実施例 3 8 ～ 4 2]

実施例 3 の速硬性セメント組成物に、防凍剤（C N）を速硬性セメント組成物の全体量に対する含有量がそれぞれ 1. 0 質量%、2. 0 質量%、3. 0 質量%、5. 0 質量%、1 0. 0 質量%となる量にてそれぞれ添加し、混合して、防凍剤を含む速硬性セメント組成物を製造した。

[0115] 得られた防凍剤を含む速硬性セメント組成物 1 0 0 質量部に、水温 5℃の水 4 5 質量部を加え、- 5℃の温度環境下で、ハンドミキサーで 2 分間練り混ぜて、グラウトを調製した。

得られたグラウトを、3 個の円筒状容器（内径 ϕ 5 0 × 高さ 1 0 0 mm）にそれぞれ注入した。この円筒状容器 3 個を、内寸 2 0 0 mm 1 5 0 × 1 5 0 mm の発泡スチロール製の断熱容器に入れ、- 5℃の温度環境下で 3 時間養生して硬化体を作製した。得られた材齢 3 時間の硬化体 3 個の圧縮強度をそれぞれ測定し、その平均を求めた。その結果を表 1 2 に示す。

[0116] [表12]

	CNの添加量 (質量%)	温度(°C)				材齢3時間 圧縮強度 (N/mm ²)
		外気温	材料温度	水温	練上がり温度	
実施例38	1.0	-5	-3.2	5.1	0.7	2.3
実施例39	2.0	-5	-3.6	5.3	0.6	3.8
実施例40	3.0	-5	-3.3	5.2	0.6	4.8
実施例41	5.0	-5	-3.5	4.9	0.7	5.4
実施例42	10.0	-5	-3.8	5.2	0.5	5
実施例3	—	-5	-3.5	5.1	0.6	測定不可

[0117] 表 1 2 の結果から、防凍剤を含む速硬性セメント組成物は、- 5℃の温度環境下においても硬化体の生成が可能となることが確認された。

産業上の利用可能性

[0118] 本実施形態の速硬性セメント組成物は、環境温度による凝結始発時間の変動が小さく、長期間保存しても凝結始発時間の変動が小さい。また、水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性が高く、かつ初期強度発現性に優れる。このため、本実施形態の速硬性セメント組成物は、P C 舗装や R

C舗装で使用する裏込めグラウト材及び半たわみ性舗装で使用するセメントミルク等の原料である舗装用注入材として、好適に適用される。

符号の説明

- [0119] 1 水槽
2 水
3 型枠
4 漏斗

請求の範囲

- [請求項1] 速硬性混和材と、前記速硬性混和材 100 質量部に対して 100 質量部以上 2000 質量部以下の範囲の量のセメントとを含み、
前記速硬性混和材が、カルシウムアルミネートと、前記カルシウムアルミネート 100 質量部に対して 50 質量部以上 200 質量部以下の範囲の量の無機硫酸塩と、前記カルシウムアルミネート 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 10 質量部以下の範囲の量の凝結調整剤とを含む組成物であって、前記カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、前記凝結調整剤の平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする速硬性セメント組成物。
- [請求項2] 舗装用注入材であることを特徴とする請求項 1 に記載の速硬性セメント組成物。
- [請求項3] 前記凝結調整剤が、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの 1 つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の速硬性セメント組成物。
- [請求項4] 速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤の含有量が 0.01 質量%以上 5 質量%以下の範囲となるように、さらに、凝結調整剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の速硬性セメント組成物。
- [請求項5] 前記凝結調整剤が、無機粉末と、前記無機粉末 100 質量部に対して 50 質量部以上 300 質量部以下の範囲の量の前記凝結調整剤とを含む凝結調整剤高濃度含有混合物として添加されていることを特徴する請求項 4 に記載の速硬性セメント組成物。
- [請求項6] さらに、有機短繊維および炭素短繊維のうちの 1 つ以上からなる短繊維を、速硬性セメント組成物の全体量に対して 0.1 質量%以上 0.3 質量%以下の範囲にて含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の速硬性セメント組成物。
- [請求項7] さらに、増粘剤を、速硬性セメント組成物の全体量に対して 0.1

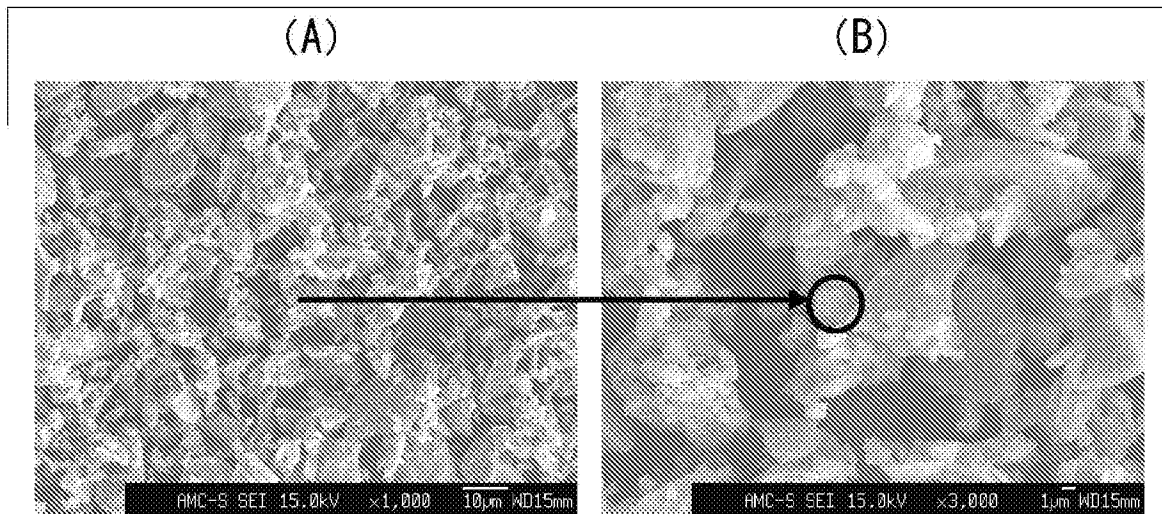
質量%以上1質量%以下の範囲にて含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の速硬性セメント組成物。

[請求項8] さらに、再乳化粉末樹脂を、速硬性セメント組成物の全体量に対して0.5質量%以上30質量%以下の範囲にて含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の速硬性セメント組成物。

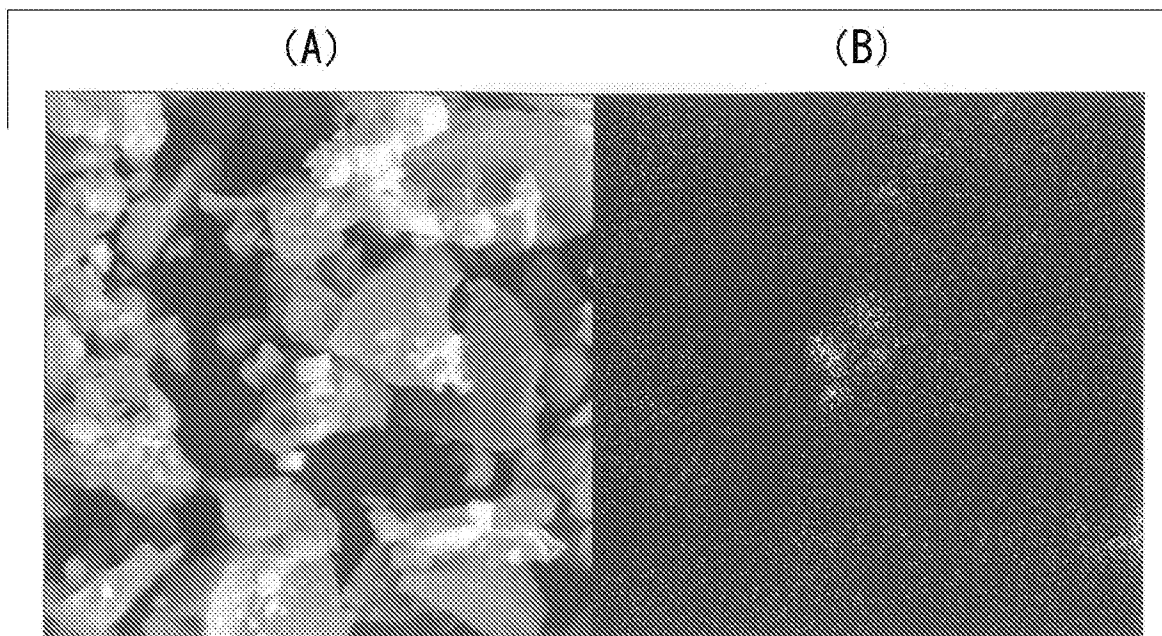
[請求項9] さらに、珪石微粉末、石灰石微粉末、石炭灰微粉末、フライアッシュ、モンモリロナイト微粉末、長石微粉末、高炉スラグ微粉末のうちの1つ以上からなる無機フィラーを、速硬性セメント組成物の全体量に対して4質量%以上50質量%以下の範囲にて含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の速硬性セメント組成物。

[請求項10] さらに、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、亜硝酸カルシウムのうちの1つ以上からなる防凍剤を、速硬性セメント組成物の全体量に対して1質量%以上10質量%以下の範囲にて含むことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載の速硬性セメント組成物。

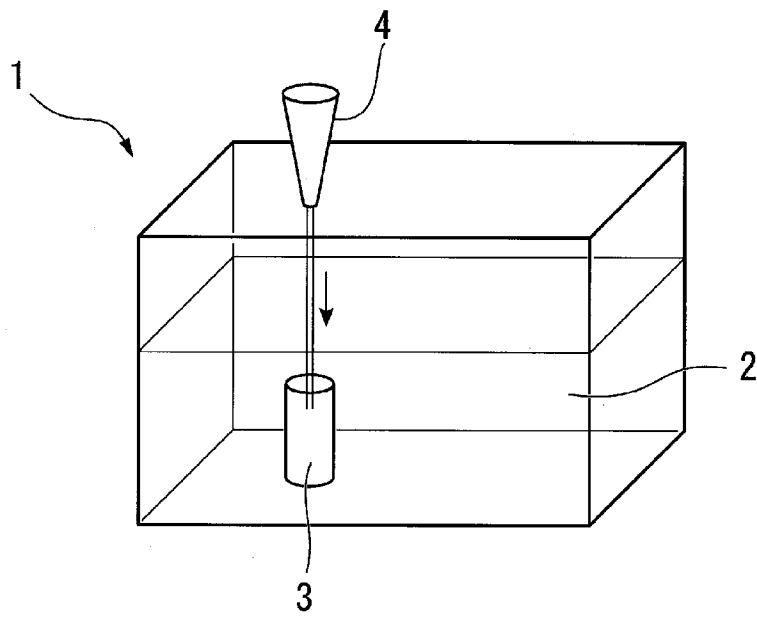
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B7/00-28/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-281410 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 October 2000 (10.10.2000), full specification (Family: none)	1-10
A	JP 8-310846 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 November 1996 (26.11.1996), full specification (Family: none)	1-10
A	JP 7-215751 A (Mitsubishi Materials Corp.), 15 August 1995 (15.08.1995), full specification (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 June 2017 (16.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-274580 A (Mitsubishi Materials Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), full specification (Family: none)	1-10
A	JP 2015-120624 A (Taiheiyo Materials Corp.), 02 July 2015 (02.07.2015), full specification (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013555

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C04B28/02(2006.01)i, C04B14/06(2006.01)i, C04B14/10(2006.01)i,
C04B14/28(2006.01)i, C04B14/38(2006.01)i, C04B16/06(2006.01)i,
C04B18/08(2006.01)i, C04B18/10(2006.01)i, C04B18/14(2006.01)i,
C04B20/00(2006.01)i, C04B22/08(2006.01)i, C04B22/10(2006.01)i,
C04B22/14(2006.01)i, C04B24/04(2006.01)i, C04B24/24(2006.01)i,
C04B111/70(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B 7/00-28/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-281410 A（電気化学工業株式会社）2000.10.10, 明細書全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 8-310846 A（電気化学工業株式会社）1996.11.26, 明細書全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 7-215751 A（三菱マテリアル株式会社）1995.08.15, 明細書全文（ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

末松 佳記

4 T

3443

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-274580 A (三菱マテリアル株式会社) 2008. 11. 13, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2015-120624 A (太平洋マテリアル株式会社) 2015. 07. 02, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-10

発明の属する分野の分類

C04B28/02(2006.01)i, C04B14/06(2006.01)i, C04B14/10(2006.01)i, C04B14/28(2006.01)i,
C04B14/38(2006.01)i, C04B16/06(2006.01)i, C04B18/08(2006.01)i, C04B18/10(2006.01)i,
C04B18/14(2006.01)i, C04B20/00(2006.01)i, C04B22/08(2006.01)i, C04B22/10(2006.01)i,
C04B22/14(2006.01)i, C04B24/04(2006.01)i, C04B24/24(2006.01)i, C04B111/70(2006.01)n