

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/123620 A1

(51) 国際特許分類: C04B 22/08, 22/14, 28/02, E02D
17/20, E21D 11/10 // C04B 103:12, 103:14

Atsumu) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009909

(22) 国際出願日: 2005 年 5 月 30 日 (30.05.2005)

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(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2004-177507 2004 年 6 月 15 日 (15.06.2004) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 康宏 (NAKASHIMA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 三島 俊一 (MISHIMA, Shunichi) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 岩崎 昌浩 (IWASAKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 寺島 勲 (TERASHIMA, Isao) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 石田 積 (ISHIDA,

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
一 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SET ACCELERATING AGENT FOR SPRAYING, SPRAYING MATERIAL, AND SPRAYING METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 吹付け用急結剤、吹付け材料、及びこれを用いた吹付け工法

(57) Abstract: A set accelerating agent for spraying which contains calcium aluminate, gypsum and an alkali metal aluminate, characterized in that the calcium aluminate has a vitrification rate of 80 % or more and a CaO/Al₂O₃ molar ratio of 1.9 to 3.0, and the alkali metal aluminate is contained in an amount of 1.5 to 10 parts relative to 100 parts of the set accelerating agent for spraying. The above set accelerating agent is excellent in the set accelerating property and the strength expressing property and can impart high durability to the resultant concrete, with the reduction of the amount of an alkali to be used.

(57) 要約: アルカリの使用量を低減しつつ、急結性や強度発現性に優れ、高耐久性を付与することが可能な急結剤及び該急結剤を用いた吹付け工法を提供する。カルシウムアルミネートと石膏とアルカリ金属アルミン酸塩とを含有する吹付け用急結剤であって、前記カルシウムアルミネートは、ガラス化率が 80 % 以上であり、CaO/Al₂O₃ モル比が 1.9 ~ 3.0 であり、かつ前記アルカリ金属アルミン酸塩の含有量が、吹付け用急結剤 100 部中、1.5 ~ 10 部であることを特徴とする吹付け用急結剤。

WO 2005/123620 A1

明 細 書

吹付け用急結剤、吹付け材料、及びこれを用いた吹付け工法

技術分野

[0001] 本発明は、道路、鉄道、及び導水路等のトンネル、並びに法面における、露出した地山面に急結性のコンクリートを吹付ける際に使用する吹付け用急結剤、吹付け材料、吹付けコンクリート、及びこれを用いた吹付け工法に関する。

また、本発明でいうコンクリートとは、セメントペースト、モルタル、又はコンクリートの総称である。

背景技術

[0002] 従来、トンネルの掘削作業等において露出した地山の崩落を防止するために、粉体の急結剤をコンクリートに混合した急結性コンクリートを吹き付ける工法が用いられている。

そのような吹付け工法に使用する急結剤として、カルシウムアルミネートと石膏とアルカリ金属アルミン酸塩を含有するものが知られている(特許文献1～3参照)。

[0003] 特許文献1は、カルシウムアルミネート、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が1.00～1.30であるアルミン酸ナトリウム、及び硫酸塩を含有してなることを特徴とする急結材の発明である。そこでは、特定のアミン酸ナトリウムを使用することにより、長期保存性、急結性についての課題を解決し(段落[0004])、従来のアルミン酸ナトリウムを用いたものと比較して、長期間の貯蔵においても物性の低下を示さないコンクリートを得ることができたとされる。(段落[0035])ここでは、アルミン酸ナトリウムの使用量を少なくすることを意図するものではない。

また、特許文献1には、次のように記載されている。カルシウムアルミネートとしては、 CaO をC、 Al_2O_3 をAとすると、 C_3A 、 C_{12}A_7 、 CA 、及び CA_2 等の鉱物組成で示されるカルシウムアルミネート熱処理物が挙げられ、これらの一種又は二種以上を併用してもよい。また、これらを粉砕したものであってもよく、さらに、その他の成分として、ナトリウム、カリウム、及びリチウム等のアルカリ金属が一部固溶したカルシウムアルミネート等も使用できる。なかでも、反応活性の点で、非晶質のカルシウムアルミネートが

好ましく、 $C_{12}A_7$ 組成に対応する熱処理物を急冷した非晶質のカルシウムアルミネートがより好ましい(段落[0007])という記載されている。また、実施例には、カルシウムアルミネートと石膏とアルミン酸ナトリウムを含有してなる急結材が開示されている(段落[0020]～[0034])。しかし、カルシウムアルミネートの CaO/Al_2O_3 モル比については示されていない。

- [0004] 特許文献2は、カルシウムアルミネート、 Na_2O/Al_2O_3 のモル比が1.0～1.3であるアルミン酸ナトリウム、硫酸塩、並びに、減水剤、増粘剤、超微粉、及び繊維状物質からなる群より選ばれる一種又は二種以上の混和材を含有してなる急結材の発明である。特許文献1と同様に、特定のアルミン酸ナトリウムを使用することにより、長期保存性、急結性についての課題を解決し(段落[0006]～[0007])、従来のアルミン酸ナトリウムを用いたものと比較して、長期間の貯蔵においても物性の低下を示さない急結性吹付セメントコンクリートを得ることができたとされる。(段落[0090])しかし、そこでもアルミン酸ナトリウムの使用量を少なくすることを意図するものではない。

また、カルシウムアルミネートについては、反応活性の点で、非晶質のカルシウムアルミネートが好ましく、 $C_{12}A_7$ 組成に対応する熱処理物を急冷した非晶質のカルシウムアルミネートがより好ましいとの記載がある。(段落[0013])また、実施例には、カルシウムアルミネートと石膏とアルミン酸ナトリウムを含有してなる急結材が示されている(段落[0051]～[0089])が、カルシウムアルミネートの CaO/Al_2O_3 モル比については示されていない。

- [0005] 特許文献3は、カルシウムアルミネート、硫酸塩及び Na_2O/Al_2O_3 (モル比)が1.0未満であるアルミン酸ナトリウムを含有する急結剤であって、該急結剤中の Na_2O 量が2.0～10.0質量%であることを特徴とする吹付けコンクリート用急結剤の発明である。その狙いは、カルシウムアルミネート－硫酸塩－アルミン酸ナトリウム系急結剤であって、急結性を有し、強度を良好に発現し、かつ、流動性および付着性を改良することにある。これにより、急結剤供給装置における連続定容秤量を可能にし、ベースコンクリート混練物へ定量的に供給し、吹付けコンクリートの急結性および長期強度の変動を小さくして品質を安定させることのできる吹付けコンクリート用急結剤が提供される。(段落[0010])。

また、特許文献3には、次のように記載される。カルシウムアルミネートは30質量%未満では急結性が小さくなり、80質量%を超えると強度発現性が低下し、いずれも好ましくない。また、硫酸塩は10質量%未満では強度発現性が低下し、60質量%を超えると急結性が小さくなり、いずれも好ましくない。さらに、アルミン酸ナトリウムは10質量%未満では急結性が小さくなり、30質量%を超えると強度発現性が低下し、いずれも好ましくない。急結性および強度発現性がより良好に発揮する好ましい原料の配合割合は、カルシウムアルミネートが40～60質量%、硫酸塩が20～48質量%およびアルミン酸ナトリウムが12～20質量%の範囲であると記載されている(段落0018)このため、特許文献3の発明は、アルミン酸ナトリウムを多量に使用するものであり、強アルカリ性であるため、コンクリートの長期強度を損なうという問題点がある。

さらに、特許文献3には、カルシウムアルミネートは、結晶質、非晶質のいずれも使用できる。急結性などを考慮した場合、好ましいものは、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)が1.6～2.5の非晶質カルシウムアルミネートであるという記載はある。(段落0019)しかし、実施例では、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) = 1.8のものが示されている(段落0029)だけで、ガラス化率は明らかでなく、また、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)が1.8より大きいもの、ガラス化率が高いものを使用することは具体的に示されていない。

[0006] 上記のような吹付け工法に使用する急結剤が、アルカリを多量に含むとコンクリートの長期強度を損なうという問題点、反対に、アルカリフリー急結剤は、アルカリを多量に含む急結剤に比べて初期の急結性能が低くなるため、吹付け時のリバウンド率が高くコスト高になり、延いては使用材料の増加から環境負荷が大きくなるといった問題が生じる場合があった。これらの問題点を解決するために、カルシウムアルミネートと石膏を含有する吹付材用セメント組成物、急結補助材が開発されている(特許文献4及び5参照)。

[0007] 特許文献4の発明は、「急結性能の低いアルカリフリー急結材を用いても、あるいはアルカリ含有急結材を用いた場合でも従来よりも大幅に少ない使用量で優れた急結吹付効果を発揮する吹付材用セメント組成物およびその吹付施工方法を提供するもの」(段落[0007])である。また、特許文献5の発明は、「急結材に先立って予めセメント組成物に混合することにより、アルカリ成分を必要とせずに、あるいは従来よりも

大幅に少ないアルカリ添加量で優れた急結吹付効果を発揮する急結補助材を提供するもの(段落[0007])である。このため、両者とも、急結材(急結剤)自体のアルカリの含有量を低減するものではない。

さらに、特許文献4及び5には、特にアルミン酸カルシウムのうち、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 、およびこれらの2種以上の混合物は、比較的CaOと Al_2O_3 の含有率が高く、CaO/ Al_2O_3 のモル比が1以上であり、アルミン酸カルシウムの中でも活性が高く優れた性能を与えるので好ましい。(特許文献4 段落[0016]、特許文献5 段落[0019])という記載がある。しかし、CaO/ Al_2O_3 モル比が大きいカルシウムアルミネート(アルミン酸カルシウム)を、石膏と少量のアルカリ金属アルミン酸塩と組み合わせることは具体的に示されていない。

特許文献1:特開平11-12008号公報

特許文献2:特開平11-130498号公報

特許文献3:特開2003-12356号公報

特許文献4:特開平11-130499号公報

特許文献5:特開平11-130500号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、アルカリの使用量を低減しつつ、急結性や強度発現性に優れ、高耐久性を付与することが可能な急結剤、及び該急結剤を用いた吹付け工法を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を進めたところ、下記の構成を要旨とする発明に到達したものである。なお、本発明における部や%は特に規定しない限り質量基準である。

(1)カルシウムアルミネートと石膏とアルカリ金属アルミン酸塩とを含有する吹付け用急結剤であって、前記カルシウムアルミネートは、ガラス化率が80%以上であり、CaO/ Al_2O_3 モル比が1.9~3.0であり、かつ前記アルカリ金属アルミン酸塩の含有量

が、吹付け用急結剤100部中、1.5～10部であることを特徴とする吹付け用急結剤。

(2)前記カルシウムアルミネートは、ガラス化率が90%以上、かつ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.0～2.3であることを特徴とする前記(1)の吹付け用急結剤。

(3)前記アルカリ金属アルミン酸塩中の $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(Rはアルカリ金属)が0.8～1.2であることを特徴とする前記(1)又は(2)の吹付け用急結剤。

(4)吹付け用急結剤100部中の含有量が、カルシウムアルミネート30～60部、石膏30～60部、アルカリ金属アルミン酸塩1.5～10部であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか一の吹付け用急結剤。

(5)吹付け用急結剤100部中の含有量が、カルシウムアルミネート40～60部、石膏40～60部、アルカリ金属アルミン酸塩2～5部であることを特徴とする前記(4)の吹付け用急結剤。

(6)前記1～5のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤と、セメント100部中、 C_3A 含有量が5部以上であるセメントとを含有してなることを特徴とする吹付け材料。

(7)前記1～5のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤と高炉セメントとを含有してなることを特徴とする吹付け材料。

(8)前記1～5のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤と、セメント100部中、高炉スラグ含有量が5～70部であるセメントとを含有してなることを特徴とする吹付け材料。

(9)前記6～8のいずれか一項に記載の吹付け材料を含有する吹付けコンクリートをトンネルや法面の地山に吹き付けることを特徴とする吹付け工法。

(10)ガラス化率が80%以上であり $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～3.0であるカルシウムアルミネートと、アルカリ金属アルミン酸塩と、石膏と、を急結剤成分として吹付けコンクリートに添加する場合、最初に石膏を、次いでカルシウムアルミネートとアルカリ金属アルミン酸塩を添加し、吹付けることを特徴とする吹付け工法。

(11)アルカリ金属アルミン酸塩中の $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比(Rはアルカリ金属)が0.8～1.2であることを特徴とする前記(10)に記載の吹付け工法。

(12)急結剤成分の使用割合が、カルシウムアルミネート40～60部、石膏40～60、

アルカリ金属アルミン酸塩1～15部であることを特徴とする前記(10)又は(11)に記載の吹付け工法。

(13)吹付けコンクリートが、セメント100部中に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を5部以上含むセメントを含有することを特徴とする前記(10)～(12)のいずれか一項に記載の吹付け工法。

(14)吹付け用コンクリートが、高炉セメントを含有することを特徴とする前記(10)～(12)のいずれか一項に記載の吹付け工法。

(15)吹付け用コンクリートが、セメント100部中に高炉スラグを5～70部含むセメントを含有することを特徴とする前記(10)～(12)のいずれか一項に記載の吹付け工法。

(16)トンネルや法面の地山に吹き付けることを特徴とする前記(10)～(15)のいずれか一項に記載の吹付け工法。

発明の効果

- [0010] 本発明の吹付け用急結剤、吹付け材料を使用することで、従来の急結剤よりもアルカリの使用量が少なくても急結性や強度発現性に優れるという効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の急結剤は、急結剤中に少なくともガラス化率80%以上、かつ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～3.0のカルシウムアルミネートと石膏とアルカリ金属アルミン酸塩を含有するものである。

- [0012] カルシウムアルミネートは、カルシア原料やアルミナ原料等を混合したものをキルンでの焼成、電気炉での熔融等の熱処理をし、粉砕して得られるものである。

電気炉で熔融後は急冷しガラス化することが好ましく、ガラス化率は好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上が望ましい。ガラス化率が80%未満では、優れた急結性が得られない場合がある。

- [0013] カルシウムアルミネートにおける、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、モル比で1.9～3.0であり、1.9～2.5が好ましく、2.0～2.3がより好ましい。このモル比がこの範囲外では、優れた急結性が得られない場合がある。

カルシウムアルミネートの主成分は CaO 、 Al_2O_3 であるが、その他、 SiO_2 、 CaF_2 、 Mg 、 Si 等をミネライザーとして含有させることも可能である。

また、急結性をより高める目的でカルシウムアルミネートに5%未満のアルカリ金属元素を固溶させることも可能である。

カルシウムアルミネートの粒度やその分布は特に限定されないが、急結性の観点からブレーン値で $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。

[0014] カルシウムアルミネートの含有量は、特に限定されないが、急結剤100部中、30～60部が好ましい。30部未満では、優れた急結性が得られない場合があり、60部を超えると長期強度発現性が損なわれる場合がある。

[0015] 本発明で使用される石膏としては、無水石膏、半水石膏、又は二水石膏等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が使用可能である。無水石膏には、弗酸副生無水石膏や天然無水石膏が含まれる。

石膏を水に浸漬させたときのpHは、pH8以下の弱アルカリから酸性のものが好ましい。pHが高い場合、石膏成分の溶解度が高くなり、初期の強度発現性を阻害する場合がある。ここでいうpHとは、石膏／イオン交換水＝1g／100gの割合でイオン交換水で希釈した20℃における希釈スラリーのpHをイオン交換電極等を用いて測定したものである。

石膏の粒度は、ブレーン値で $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上が強度発現性の観点から好ましい。

[0016] 石膏の使用量は、特に限定されないが、急結剤100部中、30～60部が好ましく、特には40～60部が好適である。30部未満では、長期強度発現性が損なわれる場合があり、60部を超えると優れた急結性が得られない場合がある。

[0017] 本発明で使用されるアルカリ金属アルミン酸塩は、アルミナ原料とアルカリ金属原料とを混合して得られるものであり、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、又はカリウム等が挙げられる。

アルカリ金属アルミン酸塩における、 R_2O (Rはアルカリ金属元素)／ Al_2O_3 のモル比は、0.8～1.2が好ましく、0.9～1.1がより好ましい。0.8未満では、優れた急結性が得られない場合があり、1.2を超えると、長期強度発現性が損なわれる場合

がある。アルカリ金属アルミン酸塩の粒度はカルシウムアルミネートや石膏と同等か、それ以上であることが急結性を向上させる観点から好ましい。

- [0018] アルカリ金属アルミン酸塩の使用量は、急結剤100部中、1.5～10部であり、好ましくは、1.5～5部、より好ましくは、2～5部である。1.5部未満では優れた急結性が得られない場合があり、10部を超えると急結性は飽和し、強度発現性は損なわれる場合がある。
- [0019] 本発明の急結剤は、これらの材料以外にアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属硫酸塩、生石灰、消石灰、水酸化アルミニウム等を含有させることが可能である。
- [0020] 本発明で使用するセメントは特に限定されないが、セメントを構成する鉱物の一つである $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)含有量がセメント100部中、5部以上が好ましく、特に好ましくは6～15部のものが好ましい。5部未満では十分な急結性が得られない場合がある。また、セメントとしては、高炉セメントも好ましく、中でもセメント100部中、高炉スラグ微粉末を5～70部含む高炉セメントが特に好ましい。高炉スラグ微粉末は、溶鉱炉で鉄鋼石から銑鉄をつくる際に副生する熔融スラグを水や空気などで急冷してガラス化したものを粉砕又は粉砕・分級して得られるアルミノケイ酸塩を主成分とする微粉末であり、JIS A 6206に規定されるものが好ましい。高炉スラグは、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、及び MgO 等を含有し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.15 \sim 1.25$ 、 $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.90 \sim 1.05$ 、 Al_2O_3 が15部未満、及び MgO が5部未満であることが好ましい。高炉スラグの粒度は、強度発現性の観点からブレーン値で $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。高炉スラグと混合されるセメントは特に限定されない。
- [0021] さらに、本発明では、pH調整剤、分散剤、安定化剤、防凍剤、水溶性促進剤、AE剤、減水剤、AE減水剤、凝結遅延剤、増粘剤、繊維、及び微粉等の添加剤を本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で併用することが可能である。
- [0022] 本発明の急結剤の使用量は、セメント100部に対して5～15部が好ましく、特には6～12部が好適である。使用量が5部未満では優れた急結性が得られない場合があり、15部を超えた場合、施工コストが嵩み好ましくない。本発明の急結剤は、その構成成分の全てをセメント又はコンクリートに対して添加する必要はなく、必要により、構成成分を分圧して添加してもよい。例えば、石膏と、カルシウムアルミネート及びア

ルカリ金属アルミン酸塩との2つに分けて添加することができる。この場合、まず、石膏をセメント又はコンクリートに対してして添加し、次いでカルシウムアルミネート及びアルカリ金属アルミン酸塩を添加するのが急結性を向上するのでより好ましい。

カルシウムアルミネートとアルカリ金属アルミン酸塩からなるものはセメント100部に対して3～10部使用することが好ましい。使用量が3部未満では急結性が得られない場合があり、10部を超えた場合、施工コストが嵩み好ましくない。また、石膏は同様にセメント100部に対して3～10部が好ましく、より好ましくは4～7部であり、セメント中のSO₃量が2～10部、より好ましくは3～7部であるのが好ましい。

[0023] 本発明における吹付けコンクリート中のセメントの使用量は、330～500kg/m³が好ましく、水／セメント比は40～65%が好ましい。また、該吹付けコンクリートのスランプやフロー値に関しては特に限定されない。

[0024] 本発明における吹付け工法としては、一般的に行われている湿式の吹付け工法及び乾式の吹付け工法が使用可能である。湿式工法としては、吹付けセメントコンクリートに本発明の急結剤を混合する方法等が挙げられ、乾式の吹付け工法としては、セメント、砂、及び砂利の組成物に水及び本発明の急結剤を混合する方法やセメント、砂、砂利、及び本発明の急結剤に水を混合する方法が挙げられる。

本発明の急結剤を吹付けコンクリートに混合する方法としては、Y字管等を用いて吹付け直前に混合することが好ましい。具体的には、圧送されてきたコンクリートに本発明の急結剤を添加する、或いは本発明の急結剤成分を上記したように、例えば、石膏とカルシウムアルミネート及びアルカリ金属アルミン酸塩との2分割して添加する方法等がある。本発明では、急結剤が添加された後吹付けコンクリートが吹付けされるまでの時間は10秒以内とすることが好ましく、2秒以内がより好ましい。本発明の急結剤は、予め水と混合してスラリー化したものを使用することで、より粉塵を低減することが可能となる。スラリー化する場合には、急結剤にオキシカルボン酸類を3%未満使用することでスラリー特性を向上させることが可能である。スラリー化された急結剤は、Y字管を使用して吹付けコンクリートに混合すること、又はシャワリング管を用いて混合することが可能である。

[0025] また、本発明における吹付け材料である、吹付けコンクリートをトンネルの地山の他

、法面の地山に直接、又はフレーム骨格を配置した個所に吹付けることも可能である。ここで、フレーム骨格とは、金網、鉄筋、及び鉄骨等を組み合わせて壁面に固定したものであり、該フレーム骨格に本吹付けコンクリートを吹付け、鉄筋類含有コンクリートフレームとする。

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。なお、次の略号の意味はそれぞれ以下のとおりである。C:セメント、S: 砂、W:水、 C_3S :エーライト、 C_2S :ビーライト、 C_4AF :カルシウムアルミノフェライト、 C_3A :トリカルシウムアルミネート

実施例

[0026] 実施例1-1

C/S (セメント/砂比) $=1/3$ 、 W/C (水/セメント比) $=50\%$ のモルタルにポリカルボン酸系の減水剤を $C \times 1.0\%$ 使用したモルタルを用いた。

急結剤100部中、表1に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、アルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤をセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗を測定した。試験環境温度は 20°C である。

結果を表1-1に併記する。

[0027] <使用材料>

セメント: $C_3S=54\%$ 、 $C_2S=21\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=9\%$

カルシウムアルミネート:

カルシア原料とアルミナ原料を所定割合混合し、電気炉で 1600°C で溶融して得られたもの、冷却速度をコントロールし種々のガラス化率(%)のものを合成、ブレーン $10000\text{cm}^2/\text{g}$

石膏: 天然無水石膏、ブレーン $5000\text{cm}^2/\text{g}$

アルカリ金属アルミン酸塩:

アルミン酸ナトリウム、 Na_2O/Al_2O_3 モル比1.1、ブレーン $6000\text{cm}^2/\text{g}$

水: 水道水

減水剤: ポリカルボン酸系減水剤

砂: 新潟県姫川産川砂、密度 $2.62\text{g}/\text{cm}^3$

[0028] <測定方法>

プロクター貫入抵抗(凝結性状):ASTM C 403「貫入抵抗によるコンクリートの凝結時間試験方法」に準拠。モルタル及び急結剤を混合後1分及び3分の凝結性状を評価した。

[0029] [表1]

表 1 - 1

実験No	カルシウムアルミネートの種類		プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)		備考
	CaO/Al ₂ O ₃ モル比	ガラス化率	1分	3分	
1-1-1	1.6	80	6.2	19.7	比較例
1-1-2	1.7	90~100	9.6	25.5	比較例
1-1-3	2.0	90~100	12.1	27.1	実施例
1-1-4	2.3	90~100	13.3	28.5	実施例
1-1-5	2.3	85	12.2	27.5	実施例
1-1-6	2.3	80	11.5	26.6	実施例
1-1-7	2.3	75	6.4	19.5	比較例
1-1-8	2.6	90~100	9.1	22.1	実施例
1-1-9	3.0	90~100	8.5	20.4	実施例
1-1-10	3.1	50	5.3	15.5	比較例

[0030] 表1-1から、CaO/Al₂O₃モル比が2.0~2.3で、ガラス化率が80%以上であるカルシウムアルミネートを使用した実験No. 1-1-3~実験No. 1-1-6の急結剤は、プロクター貫入抵抗値が大きく、急結性に優れたものであることが分かる。実験No. 1-1-2、1-1-1のように、カルシウムアルミネートのCaO/Al₂O₃モル比が1.7、1.6と低くなるにしたがって、プロクター貫入抵抗値は小さくなり、急結性が悪くなるので、CaO/Al₂O₃モル比は1.9以上とする。CaO/Al₂O₃モル比が3.0までのカルシウムアルミネートを使用し得るが、実験No. 1-1-8、1-1-9のように、CaO/Al₂O₃モル比が2.6以上であると、プロクター貫入抵抗値は小さくなるから、好ましくは2.5までとする。

実験No. 1-1-7、1-1-10のように、カルシウムアルミネートのガラス化率が75

%以下であると、プロクター貫入抵抗値は小さくなり、急結性が悪くなるので、ガラス化率は80%以上とする。

[0031] 実施例1-2

急結剤100部中、実験No. 1-1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、及び表2に示すアルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤をセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例1-1と同様に試験した。

結果を表1-2に併記する。

[0032] <使用材料>

アルカリ金属アルミン酸塩:

一級試薬のNaOHとAl(OH)₃を使用して合成したもの、ブレーン6000cm²/g

[0033] [表2]

表 1 - 2

実験No	アルカリ金属 アルミン酸塩 の種類	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ モル比	1分	3分
1-2-1	0.7	5.8	18.5
1-2-2	0.8	8.3	23.4
1-2-3	0.9	9.9	27.6
1-2-4	1.0	11.8	29.4
1-1-4	1.1	13.3	28.5
1-2-5	1.2	12.0	26.3
1-2-6	1.3	11.2	23.7

[0034] 表1-2から、R₂O/Al₂O₃モル比(Rはアルカリ金属)が0.8~1.2のアルカリ金属アルミン酸塩を使用した実験No. 1-2-2~1-2-5、1-1-4の急結剤は、プロクター貫入抵抗値が大きく、急結性に優れたものであることが分かる。

[0035] 実施例1-3

急結剤100部中、実験No. 1-1-4に示すカルシウムアルミネート、石膏、及びアルカリ金属アルミン酸塩をそれぞれ表1-3に示す量(部)を使用し、この急結剤をセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗と24時間圧縮強度を測定したこと以外は実施例1-1と同様に試験した。

結果を表1-3に併記する。

[0036] <試験方法>

圧縮強度:4×4×16cm角柱供試体にて試験。

[0037] [表3]

表 1-3

実験No	急結剤組成			プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)		24 時間強度 (N/mm ²)
	カルシウムアルミネート	石膏	アルカリ金属アルミン酸塩	1分	3分	
1-3-1	30	65	5	7.8	17.2	14.4
1-3-2	40	55	5	9.2	22.3	13.1
1-3-3	60	35	5	14.7	32.2	8.8
1-3-4	70	25	5	16.2	37.7	4.4
1-3-5	65	30	5	15.5	35.3	5.4
1-1-4	55	40	5	13.3	28.5	11.5
1-3-6	35	60	5	8.1	20.4	13.8
1-3-7	25	70	5	7.1	15.7	15.0
1-3-8	55	44.5	0.5	3.1	11.9	13.7
1-3-9	55	44	1	5.5	13.4	14.1
1-3-10	55	43.5	1.5	7.1	14.5	13.4
1-3-11	55	43	2	10.4	21.1	11.9
1-3-12	55	35	10	15.1	26.1	10.1
1-3-13	55	30	15	14.3	23.2	9.7
1-3-14	55	25	20	11.6	20.6	9.0

[0038] 表1-3から、カルシウムアルミネート、石膏、及びアルカリ金属アルミン酸塩の使用量が本発明の範囲内である急結剤は、実験No. 1-3-2、1-3-3、1-1-4、1-3-6、1-3-11のように、急結剤100部中、アルカリ金属アルミン酸塩が2～5部と少なくとも、プロクター貫入抵抗値は大きく、急結性に優れたものであることが分かる。実験No. 1-3-9、1-3-8のように、アルカリ金属アルミン酸塩の使用量が少

なくなると急結性が悪くなるので、急結剤100部中、アルカリ金属アルミン酸塩は1.5部(実験No. 1-3-10)以上とする。

実験No. 1-3-13、1-3-14のように、急結剤100部中、アルカリ金属アルミン酸塩が10部(実験No. 1-3-12)より増加すると、プロクター貫入抵抗値、24時間強度が小さくなり、急結性は飽和し、強度発現性は損なわれるから、アルカリ金属アルミン酸塩は10部以下とする。

実験No. 1-3-1、1-3-7のように、石膏の使用量が多いか、カルシウムアルミネートの使用量が少ないと、プロクター貫入抵抗値が小さくなり、実験No. 1-3-4、1-3-5、1-3-14のように、石膏の使用量が少ないか、カルシウムアルミネートの使用量が多いと、24時間強度が小さくなるので、急結剤100部中、石膏は30~60部、カルシウムアルミネートは30~60部とするのが好ましい。

[0039] 実施例1-4

急結剤100部中、実験No. 1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、及びアルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤をセメント100部に対して、表1-4に示す量を使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例1-1と同様に試験した。

結果を表1-4に併記する。

[0040] [表4]

表 1 - 4

実験No	急結剤添加率 (%)	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
		1分	3分
1-4-1	3	1.2	5.4
1-4-2	5	6.5	10.5
1-1-4	10	13.3	28.5
1-4-3	15	17.5	35.3
1-4-4	17	18.1	36.7

[0041] 表1-4から、プロクター貫入抵抗値を大きくし、急結性を発揮させるためには、実験No. 1-4-2~1-4-4、1-1-4のように、急結剤をセメント100部に対して、

5%以上添加するのが好ましいことが分かる。

[0042] 実施例1-5

急結剤100部中、実験No. 1-1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、及びアルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤を表5に示す種類のセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例1-1と同様に試験した。

結果を表1-5に併記する。

[0043] <使用材料>

セメント(イ): $C_3S=58\%$ 、 $C_2S=23\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=3\%$

セメント(ロ): $C_3S=56\%$ 、 $C_2S=23\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=5\%$

セメント(ハ): $C_3S=54\%$ 、 $C_2S=21\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=9\%$

セメント(ニ): $C_3S=51\%$ 、 $C_2S=21\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=12\%$

[0044] [表5]

表 1 - 5

実験No	セメントの種類	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
		1分	3分
1-5-1	(イ)	2. 1	8. 2
1-5-2	(ロ)	11. 2	23. 2
1-1-4	(ハ)	13. 3	28. 5
1-5-3	(ニ)	15. 2	32. 2

[0045] 表1-5から、 $C_3A=5\%$ 以上のセメント(ロ)～(ニ)を使用すると、吹付け材料は、プロクター貫入抵抗値が大きく、急結性に優れたものになることが分かる。

[0046] 実施例2-1

C/S (セメント/砂比) = 1/3、 W/C (水/セメント比) = 50%のモルタルにポリカルボン酸系の減水剤を $C \times 1.0\%$ 使用したモルタルを用いた。

急結剤100部中、表2-1に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、アルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤をセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗を測定した。試験環境温度は20℃である。

結果を表2-1に併記する。

[0047] <使用材料>

セメント:

市販品の普通ポルトランドセメントと高炉スラグ(新日鐵高炉社製、ブレン4000cm²/g)を55:45の重量比で混合したもの

カルシウムアルミネート:

カルシア原料とアルミナ原料を所定割合混合し、電気炉で1600℃で溶融して得られたもの、冷却速度をコントロールし種々のガラス化率のものを合成、ブレン10000cm²/g

石膏: 天然無水石膏、ブレン5000cm²/g

アルカリ金属アルミン酸塩:

アルミン酸ナトリウム、Na₂O/Al₂O₃モル比1. 1、ブレン6000cm²/g

水: 水道水

減水剤: ポリカルボン酸系減水剤

砂: 新潟県姫川産川砂、密度2. 62g/cm³

[0048] <測定方法>

プロクター貫入抵抗(凝結性状): 実施例1-1に準じて評価した。

[0049] [表6]

表2-1

実験 No	カルシウムアルミネートの種類		プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)		備考
	CaO/Al ₂ O ₃ モル比	ガラス化率	1分	3分	
2-1-1	1. 6	80	5. 2	20. 2	比較例
2-1-2	1. 7	90~100	9. 1	26. 7	比較例
2-1-3	2. 0	90~100	11. 2	27. 9	実施例
2-1-4	2. 3	90~100	12. 5	29. 9	実施例
2-1-5	2. 3	85	11. 4	28. 0	実施例
2-1-6	2. 3	80	10. 7	27. 5	実施例
2-1-7	2. 3	75	4. 9	20. 5	比較例
2-1-8	2. 6	90~100	8. 2	24. 1	実施例
2-1-9	3. 0	90~100	8. 0	21. 7	実施例
2-1-10	3. 1	50	4. 7	15. 9	比較例

[0050] 表2-1から、CaO/Al₂O₃モル比が2. 0~2. 3で、ガラス化率が80%以上であるカルシウムアルミネートを使用した実験No. 2-1-3~2-1-6の急結剤は、プロク

ター貫入抵抗値が大きく、急結性に優れたものであることが分かる。実験No. 2-1-2、2-1-1のように、カルシウムアルミネートの $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.7、1.6と低くなるにしたがって、プロクター貫入抵抗値は小さくなり、急結性が悪くなるので、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.9以上とする。 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3.0までのカルシウムアルミネートを使用し得るが、実験No. 2-1-8、2-1-9のように、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.6以上であると、プロクター貫入抵抗値は小さくなるから、好ましくは2.5までとする。

実験No. 2-1-7、2-1-10のように、カルシウムアルミネートのガラス化率が75%以下であると、プロクター貫入抵抗値は小さくなり、急結性が悪くなるので、ガラス化率は80%以上とする。

[0051] 実施例2-2

急結剤100部中、実験No. 2-1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、及び表2に示すアルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤をセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例2-1と同様に試験した。

結果を表2-2に併記する。

[0052] <使用材料>

アルカリ金属アルミン酸塩：

一級試薬の NaOH と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を使用して合成したもの、ブレーン $6000\text{cm}^2/\text{g}$

[0053] [表7]

表2-2

実験 No	アルカリ金属アルミン酸塩の種類	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
	$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	1 分	3 分
2-2-1	0.7	5.1	19.2
2-2-2	0.8	7.5	24.5
2-2-3	0.9	8.9	28.5
2-2-4	1.0	10.6	29.6
2-1-4	1.1	12.5	29.9
2-2-5	1.2	11.2	28.0
2-2-6	1.3	10.3	24.1

[0054] 表2-2から、 $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(Rはアルカリ金属)が0.8~1.2のアルカリ金属

アルミン酸塩を使用した実験No. 2-2-2~2-2-5、2-1-4の急結剤は、プロクター貫入抵抗値が大きく、急結性に優れたものであることが分かる。

[0055] 実施例2-3

急結剤100部中、実験No. 2-1-4に示すカルシウムアルミネート、石膏、及びアルカリ金属アルミン酸塩をそれぞれ表3に示す量(部)を使用し、この急結剤をセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗と24時間圧縮強度を測定したこと以外は実施例2-1と同様に試験した。

結果を表2-3に併記する。

[0056] <試験方法>

圧縮強度:4×4×16cm角柱供試体にて試験。

[0057] [表8]

表2-3

実験 No	急結剤組成			プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)		24 時間強度 (N/mm ²)
	カルシウムアルミネート	石膏	アルカリ金属アルミン酸塩	1 分	3 分	
2-3-1	30	65	5	7.3	18.4	15.2
2-3-2	40	55	5	8.7	23.1	13.7
2-3-3	60	35	5	13.5	33.7	9.9
2-3-4	70	25	5	15.3	38.5	4.1
2-3-5	65	30	5	14.2	36.4	5.2
2-1-4	55	40	5	12.5	29.9	11.5
2-3-6	35	60	5	7.3	22.6	13.8
2-3-7	25	70	5	6.1	17.1	15.0
2-3-8	55	44.5	0.5	2.0	13.0	7.3
2-3-9	55	44	1	4.7	14.7	7.5
2-3-10	55	43.5	1.5	6.2	16.1	8.1
2-3-11	55	42	3	8.3	22.8	10.5
2-3-12	55	35	10	13.2	28.1	15.5
2-3-13	55	30	15	13.4	24.5	16.1
2-3-14	55	25	20	9.5	22.1	16.3

[0058] 表2-3から、カルシウムアルミネート、石膏、及びアルカリ金属アルミン酸塩の使用量が本発明の範囲内である急結剤は、実験No. 2-3-2、2-3-3、2-1-4、2-3-6、2-3-11のように、急結剤100部中、アルカリ金属アルミン酸塩が2~5部と少なくとも、プロクター貫入抵抗値は大きく、急結性に優れたものであることが分かる。実験No. 2-3-9、2-3-8のように、アルカリ金属アルミン酸塩の使用量がさ

らに少なくなると急結性が悪くなるので、急結剤100部中、アルカリ金属アルミン酸塩は1.5部(実験No. 3-10)以上とする。実験No. 2-3-13、2-3-14のように、急結剤100部中、アルカリ金属アルミン酸塩が10部(実験No. 2-3-12)より増加すると、プロクター貫入抵抗値が小さくなり、急結性は損なわれるから、アルカリ金属アルミン酸塩は10部以下とする。

実験No. 2-3-1、2-3-7のように、石膏の使用量が多いか、カルシウムアルミネートの使用量が少ないと、プロクター貫入抵抗値が小さくなり、実験No. 2-3-4、2-3-5のように、石膏の使用量が少ないか、カルシウムアルミネートの使用量が多いと、24時間強度が小さくなるので、急結剤100部中、石膏は30~60部、カルシウムアルミネートは30~60部とするのが好ましい。

[0059] 実施例2-4

急結剤100部中、実験No. 2-1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、及びアルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤をセメント100部に対して、表2-4に示す量を使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例2-1と同様に試験した。

結果を表2-4に併記する。

[0060] [表9]

表 2-4

実験 No	急結剤添加率 (%)	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
		1 分	3 分
2-4-1	3	0.7	4.3
2-4-2	5	4.8	8.8
2-1-4	10	12.5	29.9
2-4-3	15	15.4	35.9
2-4-4	17	16.2	37.0

[0061] 表2-4から、プロクター貫入抵抗値を大きくし、急結性を発揮させるためには、実験No. 2-4-2~2-4-4、2-1-4のように、急結剤をセメント100部に対して、5%以上添加するのが好ましいことが分かる。

[0062] 実施例2-5

急結剤100部中、実験No. 2-1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40

部、及びアルカリ金属アルミン酸塩5部を含有してなる急結剤を表5に示す種類のセメント100部に対して、10部使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例2-1と同様に試験した。

結果を表2-5に併記する。

[0063] <使用材料>

セメント(イ):市販品の普通ポルトランドセメントと高炉スラグ(新日鐵高炉社製、ブレーン4000 cm^2/g)を95:5の重量比で混合したもの

セメント(ロ):市販品の普通ポルトランドセメントと高炉スラグ(新日鐵高炉社製、ブレーン4000 cm^2/g)を80:20の重量比で混合したもの

セメント(ハ):市販品の普通ポルトランドセメントと高炉スラグ(新日鐵高炉社製、ブレーン4000 cm^2/g)を55:45の重量比で混合したもの

セメント(ニ):市販品の普通ポルトランドセメントと高炉スラグ(新日鐵高炉社製、ブレーン4000 cm^2/g)を30:70の重量比で混合したもの

[0064] [表10]

表2-5

実験 No	セメントの種類	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
		1 分	3 分
2-5-1	(イ)	13.1	28.7
2-5-2	(ロ)	12.7	29.2
2-1-4	(ハ)	12.5	29.9
2-5-3	(ニ)	10.5	33.4

[0065] 表2-5から、高炉スラグ含有量が多くなると、3分でのプロクター貫入抵抗値が大きく、急結性に優れたものになることが分かる。

[0066] 実施例3-1

C/S(セメント/砂比)=1/3、W/C(水/セメント比)=50%のモルタルにポリカルボン酸系の減水剤をセメント100部に対して1.0部使用したモルタルを用いた。急結剤成分として表3-1に示すカルシウムアルミネート55部、アルカリ金属アルミン酸塩5部、石膏40部の割合で使用し、石膏を予めモルタル調製時にセメント100部に対して4部で混合し、カルシウムアルミネートとアルカリ金属アルミン酸塩の混合物を調製されたモルタルにセメント100部に対して6部使用してプロクター貫入抵抗を測定した。試験環境

温度は20℃である。結果を表3-1に併記する。

[0067] <使用材料>

セメント: $C_3S=54\%$ 、 $C_2S=21\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=9\%$

カルシウムアルミネート:

カルシア原料とアルミナ原料を所定割合混合し、電気炉で1600℃で溶融して得られたもの、冷却速度をコントロールして種々のガラス化率のものを合成、ブレン10000cm²/g

石膏: 天然無水石膏、ブレン5000cm²/g

アルカリ金属アルミン酸塩:

アルミン酸ナトリウム、 Na_2O/Al_2O_3 モル比1.1、ブレン6000cm²/g

水: 水道水

減水剤: ポリカルボン酸系減水剤

砂: 新潟県姫川産川砂、密度2.62g/cm³

[0068] <測定方法>

プロクター貫入抵抗(凝結性状): 実施例1-1に準じて評価した。

[表11]

表3-1

実験No	カルシウムアルミネートの種類		プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)		備考
	CaO/ Al ₂ O ₃ モル比	ガラス化率	1分	3分	
3-1-1	1.6	80	7.6	24.2	比較例
3-1-2	1.7	90~100	11.7	31.4	実施例
3-1-3	2.0	90~100	14.9	33.3	実施例
3-1-4	2.3	90~100	16.1	34.5	実施例
3-1-5	2.3	85	15.0	33.6	実施例
3-1-6	2.3	80	14.1	32.7	実施例
3-1-7	2.3	75	7.7	24.0	比較例
3-1-8	2.6	90~100	11.2	27.2	実施例
3-1-9	3.0	90~100	10.3	25.1	実施例
3-1-10	3.1	50	6.5	19.0	比較例

[0069] 実施例3-2

急結成分として、表3-2に示すアルカリ金属アルミン酸塩5部と実験No. 3-1-4で使用したカルシウムアルミネート55部、石膏40部の割合で使用し、石膏を予めモルタル調製時にセメント100部に対して4部で混合し、アルカリ金属アルミン酸塩とカルシ

ウムアルミネートを含有する急結剤をセメント100部に対して6部使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例3-1と同様に試験した。結果を表3-2に併記する。

[0070] <使用材料>

アルミン酸塩：一級試薬のNaOHとAl(OH)₃を使用して合成したもの、ブレーン6000c
m²/g

[0071] [表12]

表 3-2

実験No	アルカリ金属アル ミン酸塩の種類	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
	Na ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ モル比	1分	3分
3-2-1	0.7	7.1	22.4
3-2-2	0.8	10.0	28.4
3-2-3	0.9	12.0	33.4
3-2-4	1.0	14.1	35.6
3-1-4	1.1	16.1	34.5
3-2-5	1.2	14.5	31.6
3-2-6	1.3	13.5	28.7

[0072] 実施例3-3

急結剤成分として、実験No.3-1-4に示すカルシウムアルミネート、石膏、及びアルカリ金属アルミン酸塩をそれぞれ表3-3に示す割合(部)で使用し、このこれら急結剤成分をセメント100部に対して、10部使用した。但し、石膏は予めモルタルに混合して調製した。プロクター貫入抵抗と24時間圧縮強度を測定したこと以外は実施例3-1と同様に試験した。結果を表3-3に併記する。

[0073] <試験方法>

圧縮強度：4×4×16cm角柱供試体にて試験。

[0074] [表13]

表 3-3

実験No	急結剤成分の割合			プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)		24 時間強度 (N/mm ²)
	カルシウムアルミネート	石膏	アルカリ金属アルミン酸塩	1分	3分	
3-3-1	30	65	5	9.2	20.8	15.5
3-3-2	40	55	5	11.1	27.0	14.0
3-3-3	60	35	5	17.8	39.0	9.5
3-3-4	70	25	5	19.6	45.4	4.8
3-3-5	65	30	5	18.6	42.7	5.9
3-1-4	55	40	5	16.1	34.5	12.2
3-3-6	35	60	5	9.8	24.7	14.8
3-3-7	25	70	5	8.6	19.1	16.2
3-3-8	55	44.5	0.5	3.8	14.4	14.6
3-3-9	55	44	1	6.5	16.2	15.2
3-3-10	55	43.5	1.5	8.6	17.5	14.5
3-3-11	55	42	3	12.6	25.3	12.7
3-3-12	55	35	10	18.3	31.6	10.9
3-3-13	55	30	15	17.1	28.1	10.5
3-3-14	55	25	20	14.0	24.9	9.7

[0075] 実施例3-4

急結剤成分として、実験No.3-1-4に示すカルシウムアルミネート55部、石膏40部、及びアルカリ金属アルミン酸塩5部の割合で使用し、予め石膏をC×4部使用してモルタルを調製し、カルシウムアルミネートとアルカリ金属アルミン酸塩からなる急結剤をC×6部使用してプロクター貫入抵抗を測定したこと以外は実施例3-1と同様に試験した。結果を表3-4に併記する。

[0076] <使用材料>

セメント(イ): C3S=58%、C2S=23%、SO3=3%、C4AF=9%、C3A=3%

セメント(ロ): C3S=56%、C2S=23%、SO3=3%、C4AF=9%、C3A=5%

セメント(ハ): C3S=54%、C2S=21%、SO3=3%、C4AF=9%、C3A=9%

セメント(ニ): C3S=51%、C2S=21%、SO3=3%、C4AF=9%、C3A=12%

[0077] [表14]

表 3-4

実験No	セメントの種類	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)	
		1分	3分
3-4-1	(イ)	2.4	9.9
3-4-2	(ロ)	13.6	28.0
3-1-4	(ハ)	16.1	34.5
3-4-3	(ニ)	18.2	39.0

産業上の利用可能性

[0078] 本発明における吹付け材料である、吹付けコンクリートをトンネルの地山の他、法面の地山に直接、又はフレーム骨格を配置した個所に吹付けることも可能である。

なお、2004年6月15日に出願された日本特許出願2004－177507号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] カルシウムアルミネートと石膏とアルカリ金属アルミン酸塩とを含有する吹付け用急結剤であって、前記カルシウムアルミネートは、ガラス化率が80%以上であり、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～3.0であり、かつ前記アルカリ金属アルミン酸塩の含有量が、吹付け用急結剤100部中、1.5～10部であることを特徴とする吹付け用急結剤。
- [2] 前記カルシウムアルミネートは、ガラス化率が90%以上であり、かつ $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.0～2.3であることを特徴とする請求項1に記載の吹付け用急結剤。
- [3] 前記アルカリ金属アルミン酸塩中の $\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(Rはアルカリ金属)が0.8～1.2であることを特徴とする請求項1又は2に記載の吹付け用急結剤。
- [4] 吹付け用急結剤100部中の各含有量が、カルシウムアルミネート30～60部、石膏30～60部、アルカリ金属アルミン酸塩1.5～10部であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤。
- [5] 吹付け用急結剤100部中の各含有量が、カルシウムアルミネート40～60部、石膏40～60部、アルカリ金属アルミン酸塩2～5部であることを特徴とする請求項4に記載の吹付け用急結剤。
- [6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤と、セメント100部中、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が5部以上であるセメントとを含有してなることを特徴とする吹付け材料。
- [7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤と、高炉セメントとを含有してなることを特徴とする吹付け材料。
- [8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の吹付け用急結剤と、セメント100部中、高炉スラグ含有量が5～70部であるセメントとを含有してなることを特徴とする吹付け材料。
- [9] 請求項6～8のいずれか一項に記載の吹付け材料を含有する吹付けコンクリートをトンネルや法面の地山に吹き付けることを特徴とする吹付け工法。
- [10] ガラス化率が80%以上であり $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.9～3.0であるカルシウムアルミネートと、アルカリ金属アルミン酸塩と、石膏と、を急結剤成分として吹付けコンクリートに添加する場合、最初に石膏を、次いでカルシウムアルミネートとアルカリ金属

アルミン酸塩を添加し、吹付けることを特徴とする吹付け工法。

- [11] アルカリ金属アルミン酸塩中の R_2O/Al_2O_3 のモル比(Rはアルカリ金属)が0.8～1.2であることを特徴とする請求項10に記載の吹付け工法。
- [12] 急結剤成分の使用割合が、カルシウムアルミネート40～60部、石膏40～60、アルカリ金属アルミン酸塩1～15部であることを特徴とする請求項10又は11に記載の吹付け工法。
- [13] 吹付けコンクリートが、セメント100部中に $3CaO \cdot Al_2O_3$ を5部以上含むセメントを含有することを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の吹付け工法。
- [14] 吹付けコンクリートが、高炉セメントを含有することを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の吹付け工法。
- [15] 吹付けコンクリートが、セメント100部中に高炉スラグを5～70部含むセメントを含有することを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の吹付け工法。
- [16] トンネルや法面の地山に吹き付けることを特徴とする請求項10～15のいずれか一項に記載の吹付け工法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C04B22/08, 22/14, 28/02, E02D17/20, E21D11/10//C04B103:12, 103:14 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) Int.Cl. ⁷ C04B7/00-28/36, E02D17/20, E21D11/10 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-012008 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 January, 1999 (19.01.99), Par. Nos. [0001], [0007], [0008], [0009], [0012], [0015], [0021], [0022], [0023], [0024]; table 2 (Family: none)	1-16
Y	JP 2000-233955 A (Taiheiyo Cement Corp.), 29 August, 2000 (29.08.00), Par. Nos. [0001], [0002], [0007], [0009], [0011], [0012], [0015], [0025], [0028], [0029] (Family: none)	1-16
☐ 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 12 July, 2005 (12.07.05)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2005 (02.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C04B22/08, 22/14, 28/02, E02D17/20, E21D11/10 // C04B103:12, 103:14		
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. ⁷ C04B7/00-28/36, E02D17/20, E21D11/10		
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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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)		
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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-012008 A (電気化学工業株式会社) 1999.01.19, 【0001】, 【0007】, 【0008】, 【0009】, 【0012】, 【0015】, 【0021】, 【0022】, 【0023】, 【0024】 表 2 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2000-233955 A (太平洋セメント株式会社) 2000.08.29, 【0001】, 【0002】, 【0007】, 【0009】, 【0011】, 【0012】, 【0015】, 【0025】, 【0028】, 【0029】 (ファミリーなし)	1-16
☐ 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 12.07.2005	国際調査報告の発送日 02.8.2005	
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) 田中 則充 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 3443