

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3607291号
(P3607291)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int.C1. ⁷	F 1
CO4B 22/08	CO4B 22/08
CO4B 22/06	CO4B 22/06
CO4B 28/02	CO4B 28/02
// CO4B 103:12	CO4B 103:12
CO4B 103:14	CO4B 103:14

請求項の数 23 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平7-505604
(86) (22) 出願日	平成6年6月20日(1994.6.20)
(65) 公表番号	特表平9-500605
(43) 公表日	平成9年1月21日(1997.1.21)
(86) 国際出願番号	PCT/FR1994/000744
(87) 国際公開番号	W01995/004007
(87) 国際公開日	平成7年2月9日(1995.2.9)
審査請求日	平成13年3月23日(2001.3.23)
(31) 優先権主張番号	93/09582
(32) 優先日	平成5年7月29日(1993.7.29)
(33) 優先権主張国	フランス(FR)

(73) 特許権者	ラファルジュ フランス共和国, エフ—75116 パリ , リュ デ ベル フュイユ, 61
(74) 代理人	弁理士 太田 恵一
(72) 発明者	レチュレ, フィリップ フランス共和国, エフ—69100 ヴィ ユールバンヌ, リュ コラン 47, アバ ルトモン 8439
(72) 発明者	シャブュイ, ジャック フランス共和国, エフ—38290 フロ ントナ, シュマン ドゥ シャラメル(番 地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリカ系水硬性結合剤のための凝固および硬化促進剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化促進剤において、

a. 常温常圧条件の下で、水和によって、次いで水性シリカ系水硬性結合剤の懸濁の摩碎によって得られ；

b. 懸濁粒子は促進剤が下記の試験に合格するほど細かい：

水100ml中に促進剤10グラム(乾燥重量)を含む、20 の、沈殿標本内の水性懸濁は、2日後の沈殿物の高さが少なくとも初期高さの50%でなければならない；

c. 水性懸濁液の形である；

d. 水性懸濁液の固体含有率が重量で5%と55%の間である；

ことを特徴とする促進剤。

10

【請求項2】

請求項1に記載の促進剤において、促進剤の水性懸濁液が重量で7.5%から45%の固体含有率を有することを特徴とする促進剤。

【請求項3】

請求項2に記載の促進剤において、促進剤の水性懸濁液が重量で10%から35%の固体含有率を有することを特徴とする促進剤。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一つに記載の促進剤において、上述の試験(b)の使用条件の下で得られる沈殿の高さが2日後に少なくとも初期高さの60%であることを特徴とする促

20

進剤。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の促進剤において、沈殿の高さが 2 日後に少なくとも初期高さの 70% であることを特徴とする促進剤。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の促進剤において、沈殿の高さが 2 日後に少なくとも初期高さの 80% であることを特徴とする促進剤。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一つに記載の促進剤において、人工ポルトランドセメントから得られることを特徴とする促進剤。

10

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一つに記載の促進剤において、より多くの珪酸カルシウム水和物を形成する目的で促進剤に反応性シリカが添加されることを特徴とする促進剤。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載の促進剤において、遊離消石灰 Ca(OH)_2 が部分的に、または完全に炭酸化によって除去されていることを特徴とする促進剤。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載の促進剤において、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤をはじめとする添加剤を含有することを特徴とする促進剤。

20

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一つに記載の促進剤において、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩）またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、硬化促進剤をはじめとする添加剤とともに使用されることを特徴とする促進剤。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか一つに記載の促進剤において、高い固体含有率を得るために分散剤などの添加剤を含有することを特徴とする促進剤。

30

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか一つに記載の促進剤において、分散剤などの添加剤とともに使用されることを特徴とする促進剤。

【請求項 14】

凝固と硬化が請求項 1 から 13 のいずれか一つによる促進剤によって促進されている、シリカ系水硬性結合剤を含有するグラウト、モルタルおよびコンクリート。

【請求項 15】

請求項 14 に記載のグラウト、モルタルおよびコンクリートにおいて、凝固、硬化促進剤（シリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥剤の質量で表した）を 0.1 から 10%（含む）含有することを特徴とするグラウト、モルタルおよびコンクリート。

40

【請求項 16】

請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載の促進剤のスプレーコンクリートへの使用。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の使用において、促進剤がシリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥剤の質量で表されたとき、1 から 10%（含む）の比率で使用されることを特徴とする使用。

【請求項 18】

請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載の促進剤の迅速な型枠除去への使用。

【請求項 19】

請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載の促進剤の低温気象コンクリート打ちへの使用。

【請求項 20】

請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載の促進剤のコーティングへの使用。

50

【請求項 2 1】

請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載の 促進剤 の構成部品の予備成形への使用。

【請求項 2 2】

請求項 18 から 21 に記載の使用において、促進剤 がシリカ系水硬性結合剤の質量に対する 乾燥剤 の質量で表されたとき、0.1 から 5 % (含む) の比率で使用されることを特徴とする使用。

【請求項 2 3】

請求項 22 に記載の使用において、促進剤 が 0.5 % から 2 % (含む) の比率で使用されることを特徴とする使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は常温常圧条件の下でシリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化を促進する新規薬剤に関するものである。

本明細書において、常温常圧条件とは 90 を越えず、大抵の場合は 80 未満の温度と大気圧程度の圧力を意味するものとする。

シリカ系水硬性結合剤を元にした混合物の固化時間を短縮することは、低温気象でのコンクリート打ち、迅速な離型または型枠除去、プレハブユニットの製造、密封、防水、スプレーコンクリート、建物正面のコーティング、などの作業には特に重要な条件である。

水硬性結合剤を元にした混合物の固化は多少なりとも重なり合う 2 段階に分けられることが知られている、その第 1 段階は「凝固」と呼ばれ、第 2 段階は「硬化」と呼ばれ、まとめた過程は固化とされている。凝固はビカーネットを用いて測定され、硬化は初期力学強度によって決定される。

セメントの凝固は水がシリカ系水硬性結合剤に取り込まれた結果であり、それが不可逆性の結晶形成反応である、無水無機酸化物の水和によって、混練物を濃密にし、「固化」させる結晶の噛み合いを引き起こす。この強化は、非常に急激なこともあります、凝固の開始を特徴づけている。凝固は発熱を伴い、外部から熱が加わることによって加速される（例えば、プレキャストコンクリートの蒸気硬化）。凝固開始時間は水との混合による混練物形成と顕著な強化の間の経過時間であり、純粋混練物については EN 規格 196-3、モルタルについては NF 規格 P15-431 によれば、混練物内に差し込まれたビカーネットが底に届かなくなるときに対応する。純粋セメント混練物の凝固開始時間はその標準特性の 1 つの構成要素である。例えば、グレート 35 と 45 のポルトランドセメントの 20 での凝固開始時間は 1 時間 30 分を越え、同じ条件で、グレート 55 と HP (高性能) のポルトランドセメントでは 1 時間超である。凝固終り時間はビカーネットが純粋混練物またはモルタルにもはや差し込めないときに対応する。

凝固現象に続いて硬化が起きる：凝固の終わりにはまだ低かった強度は、硬化を通じて増加するが、最初は急激に、次いで次第に緩やかに増加する。セメントは 28 日後にその硬化の 5 分の 4 を終えたものと見なされるが、硬化はその後さらに数ヶ月間継続する。

凝固に続く硬化のおかげで、結合剤とそれとともに製造された構成構成要素は所望の用途に対応し、結合剤と骨材の選択、ならびに製造法に依存する特性を獲得する。

固化時間短縮は、熱処理、薬剤添加、または水硬性結合剤の適合性を高めること、など様々な方法で実現することができる。

シリカ系水硬性結合剤の凝固と硬化を加速することのできる多くの化学化合物が周知である。

最も効果的で、最もよく知られている促進剤は塩化カルシウムである。しかしながら、この促進剤をグラウト、モルタルおよびオングリートの調製に使用することは、1979 年 4 月修正、1977 年 10 月 D.T.U. * 第 21.4 号によって：

- ・ 塩化物イオンによる鋼鉄の腐食の恐れ、
- ・ 塩素の過剰による、またはグラウト、モルタルまたはコンクリートの耐久性に影響するかもしれない使用による、たとえわずかであっても、孔が増加する恐れ、を抑えるために規制されている。

* D.T.U. は統一技術文書を意味する（建築法と技術の規則を示す）

従って、 CaCl_2 の使用は金属強化剤で強化した全てのコンクリートで厳しく制限されている。しかしながら、予備成形の場合のように、経済的製造が求められる場合はいつでも、 CaCl_2 はやはり非強化コンクリートの促進剤として最も広く使用されている。

塩素を用いない混合剤は、反対に、一部の強化された品目（大抵の場合は、型硬化コンクリート）および型枠付きコンクリート用のものである。

非塩素化混合剤としては、アルカリ塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム、および珪酸ナトリウムまたは珪酸カリウム）、アルカリ金属、または硝酸またはカルボン酸アルカリ土金属（alkaline-earth metal nitrates and carboxylates）が使用できる。これらは、乾燥ベースで、セメントの重量の0.5から2%の間の用量で使用される。これらは全体として次のような作業に推奨される： 10 低温気象でのコンクリート打ち、迅速な離型または型枠除去、密封、防水、場合によってスプレーコンクリートおよび水中工事。

さらに、混合の間に、適切な結晶種をその中に取り込むことによってグラウト、モルタルおよびコンクリートの硬化を促進することも提案された。

理論的取り組みの第1の論文で

(Annales de l'Institut Technique du

Bâtiment et des Travaux Publics, February 1956, No. 98, pages 137 to 138,

by Messrs Duriez and Lézy),

結晶種によって硬化の促進、ならびに人工ポルトランドセメントなどの水硬性結合剤を含むセメント混練物およびモルタルの7日目の平均力学強度を増加させることが可能になることが示唆された。

実験面では、使用される種はセメント1kgあたり 250cm^3 の水を含む純粋セメント混練物の水和によって得られた。これらの混練物はできるだけ高い湿度で、20°で24時間保管され、次いで同じ20°、50°と100°で7日間水没させた；次いで摩碎した塊を換気オープンの中に、5日間、50°で保管した。最後に、乾燥した塊をセメントの粒度、即ち最大80ミクロンに摩碎し、種の添加は、混合に用いたセメントの重量の2%から10%の比で実施した。

製品によっては、著者らが希望する結果は必ずしも得られなかった。例えば、APCから製造した種の7日目の力学強度は対照群で得られたものと同じ程度か、それより低かった。この論文が発表された少し後に（1956年6月）、本願出願人は人工ポルトランドセメントAPCを含む水硬性結合剤の硬化に与える結晶化種の影響を試験するためにこの論文に記載の実験を反復しようとした。これらの試験の1つの条件と本願出願人が得た結果は下記の実施例1（比較）に収録した。結果は失望させるものであり、同じ条件の下に調製した、種の添加が、凝固に与える、影響はゼロであることが分かった。加えて、2日目と7日目の圧縮強度は、種のないコンクリートとの比較によって、コンクリートについては同じ程度であることが分かった。

第2の論文では（Silikattechnik, Dtsch., July 1959, No. 7, 326 - 9, 330, by Schunack (H.)）、既に硬化し、セメントの粒度に摩碎したセメントを添加すると、純粋な混練物およびモルタルの固化、ならびに重量および軽量コンクリートの固化に影響を与えることが可能であると記載されている。2%の種（最適とされた値）を純粋セメント混練物に添加しても凝固開始時間を減らすことは不可能で、ただ凝固時間だけが無添加混練物と比較して25%短縮できる。モルタルに関しては、1、3、7、28日目に強度を測定した；3日目、2%の種を添加したモルタルの強度は無添加の対照群と比較して33%向上した。ポルトランドセメントを含むコンクリートについては、同じく2%の種を添加した場合、3日目の力学強度の利得は17%であった。さらに、この論文では、 CaCl_2 と珪酸ナトリウムの添加が、単独で、または種に加えて実施され、結論として、特に始めの数日間のコンクリートの圧縮強度を大幅に増加するためには、 CaCl_2 などの化学混合剤を添加した、結晶化種の使用が推奨されている。 40 50

混合の間の種の取り込みによる水硬性結合剤の凝固に関する失望させる結果は「セメント水和物の添加によるセメント混練物の強度に対する影響」と題する論文にも報告されている (by Tashiro,C. and Ikeda,K., Review of the 23rd General Meeting, Tokyo, May 1969, published by The Cement Association of Japan, in 1969, pages 136 - 141)。

この場合は、

- ・ポルトランドセメント混練物を20 で28日間水和するか、180 で4日間高压加熱し、ついで摩碎して得られた種；
- ・ CaO 、 SiO_2 と H_2O とから成り、高压高温のオートクレーブ内で得られた合成種：に関わるものである。

その後、常温常圧条件の下で有効な結晶化種からのシリカ系水硬性結合剤の凝固および硬化の促進剤の調製に成功したという報告はない。 10

その研究の一環として、出願会社は常温常圧条件の下で、特に経済的な条件で、シリカ系水硬性結合剤の早期凝固および硬化に顕著な促進効果がある結晶化種を含む新規薬剤を幸運にも発見した。

本発明はシリカ系水硬性結合剤の新規な凝固および硬化促進剤において、

a. 常温常圧条件の下で、水和によって、次いで水性シリカ系水硬性結合剤の懸濁の摩碎によって得られ；

b. 懸濁粒子は促進剤が下記の試験に合格するほど細かい：

水100ml中に促進剤10グラム（乾燥重量）を含む、20 の、沈殿標本内の水性懸濁は、2日後の沈殿物の高さが少なくとも初期高さの50%でなければならない； 20

c. 水性懸濁液の形である：

d. 水性懸濁液内の固形分は重量で5 %から55%の間である：

ことを特徴とする新規促進剤に関するものである。

本発明の促進剤の水性懸濁液は好適には、重量で7.5%から45%の固形含有物を有し、さらに好適には、重量で10%から35%の間の固形含有物を有する。

本発明の促進剤は、一般に開始物質によって、例えば、珪酸カルシウム水和物(CaO)_{1.5} SiO_2 (H_2O)_{1.5}などの珪酸カルシウム水和物（以下CSHまたは CaO SiO_2 H_2O と記す）の乾燥重量で35%以上から成る。促進剤の組成の残りは常温常圧条件で水和され、形成されるシリカ系結合剤の化合物、例えば、ポルトランド石、炭酸カルシウム、モノスルホアルミン酸カルシウムまたはエトリンジャイトに対応する。 30

シリカ系水硬性結合剤の早期凝固、硬化に関する本発明の促進剤の効果は水和した水硬性結合剤（本発明の特徴（a））の湿式摩碎によるところが大きく、その結果、乾式摩碎（本発明の特徴（b））によって得られるものよりはるかに細かく、多数の種が得られるこことによるとと思われる。最後に、促進剤を水性懸濁液内で使用する必要があるのは（本発明の特徴（c））、乾燥すると微粒子が再度凝集し、促進剤の効果が喪失する恐れがあるからである。

本発明の凝固、硬化促進剤はさらに下記の有利な特徴の1つを備えることができる：

- ・上述の試験（b）の使用条件の下で得られる沈殿の高さは少なくとも：
- 2日後に初期高さの60%；
- 好適には、2日後に初期高さの70%；
- さらに好適には、2日後に初期高さの80%。 40

本発明による凝固、硬化促進剤の正確な性質は枢要ではない。従って、本発明による促進剤は珪酸カルシウムが豊富な組成物あるいは珪酸カルシウムだけに基づく純粹生成物から選択した各種の源の水和から生じることができる。

しかしながら、本発明による促進剤の効果は、炭酸塩であるか否かを問わず、遊離消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が、促進剤の重量の50%未満、さらに好適には、促進剤の重量の35%以下であるときにより高められる。

遊離消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は好適には、部分的に、あるいは完全に炭酸塩化によって除去される。

さらに好適には、消石灰の量を制限するために、反応性のシリカが本発明の促進剤に添加 50

され、シリカの量はLSHが形成されるように調節される。反応性のシリカの添加は常温常圧の下に行われる。このようにして、促進剤内のCSH含有量は有利に増加する。

本発明による促進剤は、例えば、人工ポルトランドセメント(A.P.C.)；研磨されたポルトランドクリンカー；1981年12月のNF規格P15-301によるコンパウンドポルトランドセメント(C.P.C.*); または上記の原材料の混合物、などの広範な材料の水和から得ることができる。

* C.P.C.は(混合剤を含む)コンパウンドポルトランドセメント(compound portland cement)を意味する。

しかしながら、人工ポルトランドセメント(A.P.C.)の水和によって得られた本発明による促進剤を用いることが望ましい、なぜならC.P.C.*および他のシリカ系水硬性結合剤用の充填剤はCSHを生じないからである。

* C.P.C.は(混合剤を含む)コンパウンドポルトランドセメントを意味する。

さらに好適には、本発明による促進剤は、促進剤製造条件の下での水和速度を理由として、H.P.R.* A.P.C.などの、粒子が細かい、即ち4,000プレーンを越える人工ポルトランドセメントの水和から生じるもののが選択される。

* H.P.R.は高性能強度を意味する。

本発明の促進剤は、もちろん、例えば、アルカリ金属塩またはアルカリ土金属元素、カルボン酸塩(蟻酸塩、酢酸塩またはプロピオン酸塩)またはトリエタノールアミンなどの従来の凝固、効果促進剤を始めとする添加剤を含有することも、組み合わせて使用することもできる。本発明の促進剤はさらに、例えば、高い固体含有率を得るための分散剤などの添加剤を含有することも、それとともに使用することもできる。

本発明の促進剤は有利には0.1から10% (含む) (シリカ系水硬性結合剤の全質量に対する乾燥促進剤の質量で表した)の比率で使用され、好適には、スプレーコンクリートの場合は1%と10% (含む)の間で、他の用途分野では、0.1%と5% (含む)の間で、また好適には、0.5%と2% (含む)の間で使用される。

本発明による促進剤は2つ以上の観点から有利である。なぜなら、

- ・グラウト、モルタルまたはコンクリートの中で、シリカ系水硬性結合剤の少なくとも0.1%が本発明の促進剤によって置換されるやいなや、環境温度でも、低温気象(例えば5)でも

- 凝固開始時間
- 凝固終了時間
- 凝固時間

の短縮が認められる。

- ・本発明による促進剤の添加は早期圧縮および曲げ強度に反映され、それらは促進剤の有無だけが異なる同等の組成のモルタルとコンクリートに現れるものよりも強い。例えば：

- 6時間20で検証されたモルタルの早期強度は、同一または異なるポルトランドセメントの水和から生じる本発明による促進剤による人工ポルトランドセメントの0.5から1%の置換については2倍になり、同一条件の下で人工ポルトランドセメントの2%の置換については3倍になった。

- コンクリートの早期強度は：

- ・同一または異なるポルトランドセメントの水和から生じる本発明による促進剤による人工ポルトランドセメントの2%の置換について、16時間から2日後に20では50%；

- ・同一または異なるポルトランドセメントの水和から生じる本発明による促進剤による人工ポルトランドセメントの2%の置換について、1から2日後に5では80%、向上した。

- ・本発明による促進剤には塩化物イオンは含まれていない。従って、 $CaCl_2$ とは異なり、金属強化物を備えた全ての強化コンクリートまたは型枠付きコンクリートに使用できる。

- ・本発明の促進剤の有効性は人工ポルトランドセメントに基づくモルタルに対して $CaCl_2$ のそれにほぼ等しい。

- ・加えて、本発明の促進剤は、それが添加されたシリカ系水硬性結合剤を含むグラウト、

10

20

30

40

50

モルタルおよびコンクリートに対して濃密化効果も発揮する。

・経済的観点から、原材料が安価で、促進剤製造工程が単純であることは特に有利である。

本発明の促進剤の特性は特に迅速な型枠除去、低温気象でのコンクリート打ち、塗装、スプレーコンクリート、および構成要素の予備成形に利用することができる。

本発明の促進剤は単純に、また異なる方法で調製できる。

第1の方法によれば：

a) シリカ系水硬性結合剤は希釈懸濁液が水硬性結合剤に対する水の質量比 (W/C) で0.6と25の間、好適には、2と10の間になるような量の水によって5と90の間、好適には、20と60の間で水和される。

b) 得られた水和した無機粒子の懸濁は所望の粒度が得られるまで微小媒体摩碎器で摩碎する。もし(a)の過程が終わったときに、無水物が残ったときは、必要な回数だけ、(a)と(b)の過程を反復する必要がある。

第2の方法によれば、シリカ系水硬性結合剤の希釈懸濁液は、鋼玉球を含む堅い陶器の壺内で連続して攪拌される、前記懸濁液は：

・温度が10と90の間、好適には、20と60の間

・固体含有物は重量で40%を越えない

・好適には、回転速度は壺の壁に球を保持するのに必要な臨界回転速度の0.7から0.8倍

・好適には、懸濁液の量は球の上面と同じ高さ、である。

これは、もちろん、本発明による促進剤を得ることを可能にする摩碎ジャーまたはボールミル内での調製法の1つにすぎない。

例として挙げた上述の2つの湿式摩碎法は、水性懸濁液内の本発明による促進剤の調製を可能にする。

ここで注意するのは、得られた促進剤の特性（粒度と水和の進行度）は：

・摩碎ジャーまたは微小媒体摩碎器内に投入した随意のアジュバント (adjuvants) の性質と量、

・W/C

・攪拌時間、

・および摩碎条件、ジャーの充填、状況による球または微小媒体の大きさと量、および回転速度、

によって変化するということである。

例えば、摩碎時間が長くなり、摩碎体が小さくなり、摩碎体の体積比に対する懸濁液の体積比が小さくなると、得られる促進剤粒子の粒度が低下する傾向があることが分かった。下記の比限定期的な例は、本発明を説明するものである。その前に凝固、硬化促進剤として用いられた各種の化合物の調製および評価条件を報告する。

A/本発明による凝固、硬化促進剤の調製の推奨法

A1. 実施例6から10および16から17の促進剤の調製に使用される摩碎ジャーまたはボールミル内での調製法を以下に説明する。

直径が20mmに等しいアルミナ球3kgと直径が40mmに等しいアルミナ球1kgを容積8リットルのアルミナジャーに加える。次いでその中に1リットルの水道水を注ぐ。100gのシリカ系水硬性結合剤を加える：このときセメントに対する水の質量比 (W/C) は10になる。次にジャーを閉じる。次に毎分50から70回転で60時間回転する。この最後の過程が終了すると、水和した水硬性結合剤の希釈懸濁液が得られる。

A2. 実施例12から14、19、20、27から29、31と32の促進剤の調製に使用される水和して、次いで得られた水和物を微小媒体摩碎器内で摩碎することから成る方法を以下に説明する。

水1,000kgとシリカ系水硬性結合剤200kgをプロペラ攪拌器を備えた容器内に注ぐ。水硬性結合剤は毎分500回転程度で4日間攪拌しながら周囲温度（およそ20）で水和する。次に懸濁液を、容器の容積が20リットルのNetzsch商標の微小媒体摩碎器内で、毎時100kgの流量で摩碎する。得られた懸濁液の水和は4日間継続し、水を補充する。最後に、同一条

件で、2回目の摩碎を実施する。この過程が終了すると、水和した水硬性結合剤の希釈懸濁液が得られる。

B/各種の実体の化合物の評価試験条件

B1.促進剤の特性化：

i) 促進剤の製造に使用された組成物の反応物質の組成を知ることを可能にする化学分析。

ii) 粒子の細かさの特性化：上述の試験 (b) に対応する沈殿試験

iii) 80 で一定重量で測定された固体含有量

B2.促進剤の有無による水硬性結合剤の凝固の測定。

凝固開始時間、凝固終了時間および凝固時間の測定は、作業が等しい粘稠度ではないが、
0.35に等しい一定のW/C比で実施されたという相違をのぞいて、モルタルについてはNF規格P15 - 431に、対応する純粋混練物についてはEN規格169 - 3に規定された条件に従って
差し込まれたビカーナー針の拒絶によって評価される。 10

B3.1987年のEN規格169 - 1に従った、圧縮強度および曲げ強度の測定による、凝固現象に
続く硬化の測定。

実施例 1 (比較)

論文

”Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, February 1956, No. 98, pages 137 to 158, by Messrs Duriez and Lézy”

20

に記載の作業条件で調製した結晶化種の使用。

最初に、セメント1kgあたり純水0.25kgを含む純粋な人工ポルトランドセメント(APC)混練物のいくつかのブロックを混合し、製造し、次いで18 の湿った部屋に24時間保管し、
次いで50 の水中に6日間浸けておく。この処理の後、硬化した混練物は50 ± 2 に調節した換気オーブン内で5日間乾燥させ、次いで200番の篩い(最大粒子サイズ75から80
ミクロンに相当)にかけて何も残らなくなるまで摩碎した。「水和種」に用いられる、こ
のようにして得られた水和セメント粉末をセメントに対して重量で2 %の比率で添加した。
ここで注意するのは、種の調製に使用されたセメントとモルタルの調製に使用されたも
のとは同じであることである。混合した後、このモルタルを下記のように測定した：

・ビカーナー (Vicat) 形の針で検出される凝固 30

・2、7 および28日目の1/3モルタルの引張強度 (T) と圧縮強度 (C)；

さらに、2、7 および28日目のコンクリートを300Kで曲げ強度 (F) と圧縮強度 (C) 試
験にかけた。

これらの試験の結果を表Iにまとめた。表Iの記号の意味は次の通りである：

- b.:凝固開始

- e.:凝固終了

- C/W:質量比(セメント/水)

- S.:強度

- T.:引張

- C.:圧縮

- F.:曲げ

- 300K:コンクリート1m³当たり300キログラムのセメントを意味する

- 1/3:セメント1部と砂3部の質量で構成されたモルタル。

40

表 I
硬化率に対する水和種の影響

C/W モルタル	C/W コンクリート	凝固	S. 1/3モルタル (パール)			S. 300Kのコンクリート (パール)		
			2日	7日	28日	2日	7日	28日
対照 A P C	2.0	1.5	b. 4h30 e. 8h20	T. 21.2 C. 147	31.3 315	37.0 425	F. 10.7 C. 70	20.0 165
A P C + 2%種	2.0	1.5	b. 4h35 e. 8h	T. 20.5 C. 147	30.7 297	37.6 410	F. 10.7 C. 72	21.6 176

モルタルに関しては、凝固時間と2日目の初期強度に対する水和種の影響はほとんど現れていない。28日目でも、圧縮強度についても、曲げ強度についても、有意の向上は記録されていない。

この1956年の論文の方法に従って調製された、結晶種が添加された他の人工ポルトランドセメントについて実施された別の試験では同様の結論が得られた。

試験 (b) は上述の方法 (請求の範囲外の値) に従って乾式摩碎した水和セメント粉末で最近実施された。試験 (b) 、沈殿高さ:20%

実施例 2 (比較)

人工ポルトランドセメントの水和に対する消石灰の影響。

10gの Ca(OH)_2 (Ca(OH)_2 の質量) / (セメントの質量) = 1 % を1kgの人工ポルトランドセメントAPC (ル・ティユ社のHPR* APC) と350gの水を含む純粋混練物に添加する。人工ポルトランドセメントAPCの組成は (質量 % で) 下記の通りである :

C_3S (化学式 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	: 63%
C_2S (化学式 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	: 9%
C_3A (化学式 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	: 10%
C_4AF (化学式 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_3$)	: 7%
CaCO_3	: 4%
CaSO_4	: 5%

得られた結果を下記の表IIに示す。

* HPRは高性能強度を意味する

	凝固開始時間	凝固終了時間	凝固時間
対照 (促進剤または Ca(OH)_2 無添加)	2時間25分	3時間55分	1時間30分
対照 (10gの Ca(OH)_2 添加)	2時間25分	3時間25分	1時間

消石灰 1 % を添加しても凝固開始時間は短縮されないが、水硬性結合剤のための適切な水和物を添加するとの時間を50%短縮することができる。消石灰では13%しか凝固終了時間は短縮されないが、水硬性結合剤のための適切な水和物を添加するとこの時間を57%短縮することができる。

実施例 3 から 10

$A/C = (促進剤質量) / (セメント質量)$ に応じた凝固開始時間、凝固終了時間と凝固時間の変化

本発明による促進剤H1を製造するために、実施例 2 に記載の人工ポルトランドセメントを使用した。

この人工ポルトランドセメントから前述の摩碎ジャー内での調製法 (方法A1) に従って水和されたセメントの希釈された水性懸濁液が調製された。

得られた懸濁液の物理化学特性は下記の通りである :

- ・ 固形含有量 : 13%
- ・ 沈殿 (試験 b) : 89%

下記の成分を含む純粋混練物の20%、湿度50%での凝固の測定 :

- ・ 実施例 2 に記載の人工ポルトランドセメントAPC;
- ・ 水 / セメント質量比が0.35に等しい量の水;
- ・ また、適切ならば、状況に応じて、 CaCl_2 または上述の促進剤H1。

促進剤の種類、促進剤の内容、セメントの質量に対する乾燥促進剤の質量で表した (A/C) 、および得られた結果を下記の表IIIにまとめた。

表III

実施例番号	促進剤の種類	A/C (%)	凝固開始	凝固終了	凝固時間
3	促進剤のない 対照試験	0	3時間10分	4時間10分	1
4	CaCl ₂	1	1時間40分	1時間55分	15分
5	CaCl ₂	2	55分	1時間25分	30分
6	H1	1	1時間10分	1時間40分	30分
7	H1	2	1時間	1時間30分	30分
8	H1	3	40分	1時間10分	30分
9	H1	4	20分	50分	30分
10	H1	5	27分	42分	15分

実施例11から14

20

$A/C = (\text{促進剤質量}) / (\text{セメント質量})$ に応じた標準化モルタルの凝固開始時間、凝固終了時間と凝固時間および力学強度の変化

下記の成分から20%、湿度50%で、標準化モルタルを調製した：

- 重量で25%のル・ティユ社の人工ポルトランドセメントHPR^{*} APC;
- 重量で75%の1987年5月のEN規格196-1による標準化砂CEN^{*}；
- 水 / セメント質量比が0.5に等しい量の水。

この場合、ル・ティユ社からのHPR^{*} APCセメントで方法A2に従って調製した促進剤H2の水性懸濁液を促進剤として使用した。

* HPRは高性能強度を意味する

CENは歐州標準化委員会を意味する

30

得られた懸濁液の物理化学特性値は下記の通りである：

- 固体含有率: 16%
- 沈殿(試験b): 85%

得られた結果を下記の表IV、V、VIにまとめた。

表IV：凝固

実施例番号	A/C(%)	凝固開始	凝固終了	凝固時間
11	0	2時間40分	4時間55分	2時間15分
13	1	1時間55分	3時間10分	1時間15分
14	2	1時間10分	2時間40分	1時間30分

40

表V：時間とA/Cによる圧縮強度 (MPa) の変化

実施例番号	A/C(%)	6 h	1 d	2 d	7 d	28 d
1 1	0	1.5	23.5	39.2	55	64.7
1 2	0.5	2.7	26.2	38.3	52.7	62.8
1 3	1	3.5	25.7	38.5	52.5	60.2
1 4	2	5.2	28.3	39.4	51.1	62.2

10

表VI：時間とA/Cによる曲げ強度 (MPa) の変化

実施例番号	A/C(%)	6 h	1 d	2 d	7 d	28 d
1 1	0	0.5	5.9	7.6	9.1	9.9
1 2	0.5	0.9	6.1	7	8.4	9.3
1 3	1	1	5.9	7.1	8.6	9.1
1 4	2	1.4	5.8	7.5	8.4	9.1

20

実施例15から17低温気象、即ち5℃、湿度65%での促進剤の有効性

次の成分を含む純粋混練物を調製した：

- ・実施例2に記載のル・ティユ社の人工ポルトランドセメントHPR^{*} APC;
- ・水 / セメント質量比が0.35に等しい量の水；
- ・また、随意に、実施例3から10に示された促進剤H1。

A/C(即ち促進剤質量 / セメント質量)に応じた凝固開始時間、凝固終了時間と凝固時間の変化を下記の表VIIに示した。

* HPRは高性能強度を意味する。

表VII

30

実施例番号	A/C(%)	凝固開始	凝固終了	凝固時間
1 5	0	3時間10分	7時間40分	4時間30分
1 6	1	1時間40分	4時間10分	2時間30分
1 7	2	1時間10分	3時間40分	2時間30分

実施例18から25消石灰および2種類の無塩素促進剤と比較した本発明による促進剤の有効性本発明による促進剤H2を製造するために人工ポルトランドセメント(ル・ティユ社のHPR^{*} APC)を使用した。

40

促進剤の種類と内容、および水 / セメント(W/C)の質量比が0.35に等しい、ル・ティユ社からのHPR^{*} APCセメントの純粋混練物の、20℃での凝固について得られた結果を下記の表VIIIに示した。

表VIII

実施例番号	促進剤の種類	A/C(%)	凝固開始時間	凝固終了時間	凝固時間
18	促進剤のない対照試験	0	2時間25分	3時間55分	1時間30分
19	H 2	0.7	1時間20分	1時間55分	35分
20	H 2	1	1時間10分	1時間40分	30分
21	C a (O H) ₂	1	2時間25分	3時間25分	1時間
22	A 1	0.5	1時間55分	2時間40分	45分
23	A 1	1	1時間55分	2時間55分	1時間
24	A 2	0.5	2時間20分	3時間10分	50分
25	A 2	1	2時間25分	3時間25分	1時間

* HPRは高性能強度を意味する。

表VIIIの1行目は純粋な添加のない混練物を意味する(実施例18)。

消石灰1%を添加しても(実施例21)凝固開始時間を短縮することはできないが、H2剤を添加するとこの時間を50%短縮することができる(実施例20)。消石灰では10%しか凝固終了時間は短縮されないが、H2を添加すると(実施例20)この時間を57%短縮することができる。

Chryso社からの市販品A1(Ceraxel 335)とA2(Ceraxel 500)は最適化された非塩素化促進剤である。これらは一般にセメント100kgあたり2リットルの割合で、即ち乾燥ベースで0.8%(固体含有率40%)使用された。

ここで注意するのは、A2は凝固開始には影響しないということである。A1を添加すると、H2(実施例20)の50%に比較して、凝固開始時間を21%短縮することができる。凝固終了時間はA2で13から19%、A1で26から32%、H2では50%より多く低下する。

凝固の促進に関して、H2の有効性がこのように明らかに示された。

実施例26から32

大量添加について、A/C[=(促進剤質量/セメント質量)]に応じたモルタルの力学強度の変化

モルタルの成分:

- ・人工ポルトランドセメント; 質量で25%
- ・標準化砂; 質量で75% %
- ・W/C=0.5の水、さらに適切ならば、凝固、硬化促進剤の添加。

使用したポルトランドセメントは次の通りである:

バル・ダゼルグ社のSWSR 55 APC、質量組成(%)は下記の通り:

C ₃ S(化学式 3CaO · SiO ₂)	: 56%
C ₂ S(化学式 2CaO · SiO ₂)	: 20%
C ₃ A(化学式 3CaO · Al ₂ O ₃)	: 2%
C ₄ AF(化学式 4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ Al ₂ O ₃)	: 14%
CaCO ₃	: 1%
CaSO ₄	: 3.5%

バル・ダゼルグ社のSWSR 55 APCセメントは実施例26から29に使用した。

ル・ティユ社からのHSC 55 APC、質量組成(%)は:

C ₃ S(化学式 3CaO · SiO ₂)	: 62%
C ₂ S(化学式 2CaO · SiO ₂)	: 21%
C ₃ A(化学式 3CaO · Al ₂ O ₃)	: 3%
C ₄ AF(化学式 4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ Al ₂ O ₃)	: 7%
CaCO ₃	: 1%
CaSO ₄	: 3.5%

ル・ティユ社からのHSC 55 APCセメントは実施例30から32に使用した。

10

20

30

40

50

実施例18から25に示した水和物H2は、実施例27から29と31の促進剤に使用した。

上述の水和物H2は、実施例24と25、実施例32の対象となった促進剤A2と組み合わせて使用された。

モルタルの評価は次のように準備した $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ の標本で実施した：

- 水と促進剤を混合（手で攪拌し、次いでペリエミキサーで1分間低速LSで均質化する）；
- セメント添加；
- LSで30秒間混合；
- LSで砂を添加、この作業は30秒継続；
- 静止：1分間
- HS（高速）で1分間混合；
- 通常1分間、振動テーブルの上に置く、ただし、促進剤のないモルタルは、漏れを防ぐために、時間を短くした。

曲げ強度Fと、圧縮強度Cの結果は表IXに示した、単位はMPaである。

表IX

実施例番号	セメントの量に対するH2促進剤の乾燥重量%	バルクd.	F C	2 h	4 h	6 h	24 h	28 d
26	0 %	2.29	F C	NRM	NRM	NRM	3.34 14.20	7.30 44.50
27	3 %	2.23	F C	NRM	0.26 0.92	0.64 3.13	3.36 15.10	6.64 41.70
28	6 %	2.24	F C	NRM	0.47 2.07	1.11 5.52	4.20 19.60	6.44 48.20
29	9 %	2.09	F C	NRM	0.56 3.16	1.10 6.21	3.75 19.10	5.63 38.40

NRMは型から除去できないことを意味する。

標本の見かけ密度を意味するバルクd.は $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ と計算される標本の体積に対する質量の商である。

表IXの分析から次のことが分かる：

- 添加剤のないモルタルは6時間以上経過しないと型から取り出せない；
- 見かけ密度は水和物の添加量が0から6%（含む）の間はほぼ一定である；
- 4と6hの短い時間について、強度は添加量に応じて増加している；
- 添加6%から、混合物はかなり「乾燥した」モルタルの外観を示し、実際の噴霧試験でも良い成績を示すと思われる。

結論として、これらの結果に関しては、至適添加は6から9%の間と思われる：

密度は6%でも適正だが、4hの強度は9%添加よりもわずかによい。

セメントの種類の影響を見るために、バル・ダゼルグ社のSWSR 55 APCセメントよりも珪酸塩を多く含むル・ティユ社からのHSC 55 APCセメントでいくつかの試験を実施した。結果は次の表Xにまとめた：

10

20

30

40

表X

実施例番号	セメントの量に対する乾燥重量%での添加	パルクd.		2 h	4 h	6 h	24 h
30	添加なし	2.27	F C	NRM	NRM	NRM	2.56 12.27
31	6% H2	2.20	F C	NRM	0.69 3.12	1.22 5.42	4.20 18.23
32	6% H2 + 1% A2	2.19	F C	NRM	0.94 4.25	0.84 7.03	4.98 19.20

ル・ティユ社からのHSC 55 APCセメントの場合、力学強度はA2の追加添加よりもよい。

実施例26から32

コンクリートの圧縮力学強度（値はMPa単位）に対する本発明の促進剤の有効性

実施例34と35に用いた促進剤は実施例18から25に定義した水和物H2である。

コンクリートの組成は：

	実施例33	実施例34	実施例35
10 mm/20 mm バラス (kg/m ³)	837	837	837
5 mm/10 mm バラス (kg/m ³)	281	281	281
0/5 mm 砂 (kg/m ³)	808	808	808
実施例2に記載の人工ポルトランドセメント (kg/m ³)	300	297	294
水 (l/m ³)	180	164.25	148.5
促進剤の量 (kg/m ³)	0	18.75 (即ち乾燥ベースで3kg (1%) + 水15.75 kg)	37.5 (即ち乾燥ベースで6kg (2%) + 水31.5 kg)

圧縮力学強度（値はMPa単位）の値は2つの使用された温度についての次の2つの表について組み合わされている：

10

20

30

T = 5 °C		促進剤H 2 の量 (%)		
		対照	懸濁液中	
		実施例33	実施例34	実施例35
時間		0	1	2
16h	0		1.2	1.4
1d	2.1		3.3 (+57%)	3.6 (+71%)
2d	6		8.6 (+43%)	10.8 (+80%)
7d	18.9		22.8 (+21%)	25.8 (+37%)
28d	29.1		34.8 (+20%)	36.8 (+26%)

T = 20°C		促進剤H 2 の量 (%)		
		対照	懸濁液中	
		実施例33	実施例34	実施例35
時間		0	1	2
6h	型から取り出せない			1.1
8h	型から取り出せない			6.8
16h	8.8		12 (+36%)	13.8 (+57%)
1d	12.3		15.8 (+28%)	19.4 (+58%)
2d	19.4		24.1 (+24%)	28.5 (+47%)
7d	34.6		34.7 (-)	39 (+13%)
28d	43.2		41.4 (-4%)	44.7 (+3%)

結論

- 硬化促進作用は存在する。
- 実施例34と35のコンクリートの初期強度は次のように向上した：
 - ・ H2による人工ポルトランドセメントの2%置換では16時間から2日間の経過後20%；
 - ・ H2による人工ポルトランドセメントの2%置換について1から2日間の経過後5%。
- 標本はH2を添加したとき、型からより速やかに取り出せる。型から取り出すのに1から2MPaの圧縮強度で十分なとき、H2の2%添加で、6h未満で型から取り出せるが、添加なしの場合は、8hから16h必要。
- 28日目の強度は20%で、添加の有無に関わらず同一である、または5%では常に添加の方が高い。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ラトラス, プリュノ
フランス共和国, エフ 38090 ヴィルフォンテーヌ, アレ デ ソル, 17

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特開平5-238794 (JP, A)
仏国特許出願公開第1276696 (FR, A1)
欧州特許出願公開第497691 (EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C04B 22/06 - 22/08
C04B 18/16