

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580018990.0

[51] Int. Cl.

C04B 22/08 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

E02D 17/20 (2006.01)

E21D 11/10 (2006.01)

C04B 103/12 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1964931A

[51] Int. Cl. (续)

C04B 103/14 (2006.01)

[22] 申请日 2005.5.30

[21] 申请号 200580018990.0

[30] 优先权

[32] 2004.6.15 [33] JP [31] 177507/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/009909 2005.5.30

[87] 国际公布 WO2005/123620 日 2005.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.11

[71] 申请人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中岛康宏 三岛俊一 岩崎昌浩

寺岛勲 石田积

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 包于俊

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

喷射用速凝剂、喷射材料以及使用其的喷射法

[57] 摘要

本发明提供了可以减少碱的使用量、且速凝性和强度表现性优良、可以付与高耐久性的速凝剂以及使用该速凝剂的喷射法。所述喷射用速凝剂是含有铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐的喷射用速凝剂，其特征在于，上述铝酸钙的玻璃化率在 80% 以上、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.9 ~ 3.0，并且所述铝酸碱金属盐的含量在喷射用速凝剂 100 份中为 1.5 ~ 10 份。

1. 喷射用速凝剂，它是含有铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐的喷射用速凝剂，其特征在于，所述铝酸钙的玻璃化率在 80% 以上、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.9~3.0，并且 100 份喷射用速凝剂中所述铝酸碱金属盐的含量为 1.5~10 份。

2. 如权利要求 1 所述的喷射用速凝剂，其特征在于，所述铝酸钙的玻璃化率在 90% 以上，且 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2.0~2.3。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的喷射用速凝剂，其特征在于，所述铝酸碱金属盐中的 $\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 0.8~1.2，其中 R 为碱金属。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的喷射用速凝剂，其特征在于，100 份喷射用速凝剂中的各种成分含量为铝酸钙 30~60 份、石膏 30~60 份、铝酸碱金属盐 1.5~10 份。

5. 如权利要求 4 所述的喷射用速凝剂，其特征在于，100 份喷射用速凝剂中的各种成分含量为铝酸钙 40~60 份、石膏 40~60 份、铝酸碱金属盐 2~5 份。

6. 喷射材料，其特征在于，含有权利要求 1~5 中任一项所述的喷射用速凝剂以及水泥，所述水泥 100 份中 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量在 5 份以上。

7. 喷射材料，其特征在于，含有权利要求 1~5 中任一项所述的喷射用速凝剂以及高炉水泥。

8. 喷射材料，其特征在于，含有权利要求 1~5 中任一项所述的喷射用速凝剂以及在水泥，所述水泥 100 份中高炉渣含量为 5~70 份。

9. 喷射法，其特征在于，将含有权利要求 6~8 中任一项所述的喷射材料的喷射混凝土喷射在隧道或者坡面的天然地基上。

10. 喷射法，其特征在于，当将玻璃化率在 80% 以上、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.9~3.0 的铝酸钙、铝酸碱金属盐以及石膏作为速凝剂成分添加至喷射混凝土时，首先添加石膏，而后添加铝酸钙和铝酸碱金属盐，再进行喷射。

11. 如权利要求 10 所述的喷射法，其特征在于，铝酸碱金属盐中的 $\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 0.8~1.2，其中 R 为碱金属。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的喷射法，其特征在于，速凝剂成分的使用比例为铝酸钙 40~60 份、石膏 40~60、铝酸碱金属盐 1~15 份。

13. 如权利要求 10~12 中任一项所述的喷射法, 其特征在于, 喷射混凝土含有水泥, 所述水泥 100 份中含有 5 份以上 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

14. 如权利要求 10~12 中任一项所述的喷射法, 其特征在于, 喷射混凝土含有高炉水泥。

15. 如权利要求 10~12 中任一项所述的喷射法, 其特征在于, 喷射混凝土含有水泥, 所述水泥 100 份中含有 5~70 份高炉渣。

16. 如权利要求 10~15 中任一项所述的喷射法, 其特征在于, 在隧道或坡面的天然地基上喷射。

喷射用速凝剂、喷射材料以及使用其的喷射法

技术领域

本发明涉及在道路、铁路及引水渠等隧道，以及在坡面中的露出的天然地基面上喷射速凝性（set accelerating property）的混凝土时使用的喷射用速凝剂（set accelerating agent）、喷射材料、喷射混凝土以及使用其的喷射法。

另外，本发明中的混凝土是水泥浆、砂浆以及混凝土的总称。

背景技术

以往，在隧道的挖凿作业等中，为了防止露出的天然地基的崩落，使用喷射将粉体的速凝剂混合至混凝土而得的速凝性混凝土的方法。

作为在该喷射法中使用的速凝剂，已知有含有铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐的速凝剂（参考专利文献1~3）。

专利文献1是速凝材的发明，其特征在于，含有铝酸钙、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为1.00~1.30的铝酸钠以及硫酸盐。在此，通过使用特定的铝酸钠，可以解决长期保存性、速凝性的课题（段落[0004]），与以往的使用铝酸钠的相比较，可以得到即使长时间储存也不显示物性下降的混凝土。（段落[0035]）在此并不是要打算减少铝酸钠的使用量。

另外，在专利文献1中有如下的记载。如果将CaO作为C、将 Al_2O_3 作为A，则作为铝酸钙可例举如 C_3A 、 C_{12}A_7 、CA以及 CA_2 等矿物组成所示的铝酸钙热处理物，可以使用它们的一种也可以将d种以上并用。另外，可以是将它们粉碎的粉碎物，另外，也可以使用一部分固溶有作为其它成分的钠、钾以及锂等碱金属的铝酸钙等。其中，从反应活性的角度来考虑，较好为非晶质的铝酸钙，更好为将对应 C_{12}A_7 组成的热处理物骤冷后的非晶质的铝酸钙（段落[0007]）。另外，实施例中公开了含有铝酸钙、石膏和铝酸钠的速凝材（段落[0020]~[0034]）。但是对于铝酸钙的 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比没有记载。

专利文献2是含有铝酸钙、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔为1.0~1.3的铝酸钠、硫酸

盐以及选自减水剂、增粘剂、超微粉及纤维状物质的1种或者2种以上的混合材料的速凝材的发明。与专利文献1同样，通过使用特定的铝酸钠，解决了关于长期保存性、速凝性的课题（段落[0006]～[0007]），与以往的使用铝酸钠的相比较，可以得到即使长时间贮藏也不显示物性下降的速凝性喷射水泥混凝土。（段落[0090]）但是，在此并不是要打算减少铝酸钠的使用量。

另外记载了，从反应活性的角度来看，对于铝酸钙较好为非晶质的铝酸钙，更好为将对应 $C_{12}A_7$ 组成的热处理物骤冷后的非晶质的铝酸钙。（段落[0013]），实施例中公开了含有铝酸钙、石膏和铝酸钠的速凝材（段落[0051]～[0089]），但是对于铝酸钙的 CaO / Al_2O_3 摩尔比没有记载。

专利文献3是喷射混凝土用速凝剂的发明，它是含有铝酸钙、硫酸盐及 Na_2O / Al_2O_3 （摩尔比）不满1.0的铝酸钠的速凝剂，其特征在于，该速凝剂中的 Na_2O 量为2.0～10.0质量%。其目的是提供铝酸钙-硫酸盐-铝酸钠系速凝剂，使其具有速凝性，表现良好的强度，并改良流动性以及附着性。通过这样，能够提供可以进行速凝剂供给装置中的连续定容称量，可以定量供给至基础混凝土混合物，减小喷射混凝土的速凝性以及长期强度的变动、使之品质稳定的喷射混凝土用速凝剂。（段落[0010]）。

另外，在专利文献3中有如下的记载。如果铝酸钙不满30质量%则速凝性减小，如果超过80质量%则强度表现性下降，这两种情况均不适宜。另外，如果硫酸盐不满10质量%则强度表现性下降，如果超过60质量%则速凝性减小，这两种情况均不适宜。另外，如果铝酸钠不满10质量%则速凝性减小，如果超过30质量%则强度表现性下降，这两种情况均不适宜。更好发挥速凝性以及强度表现性的较好的原料的配合比例为：铝酸钙为40～60质量%、硫酸盐为20～48质量%以及铝酸钠在12～20质量%的范围（段落0018），因此，在专利文献3的发明中由于大量使用了铝酸钠，为强碱性，因此存在有损混凝土的长期强度的问题。

另外，专利文献3中记载了，铝酸钙可以使用结晶质、非晶质的任一种。考虑速凝性等的情况时，较好为 CaO / Al_2O_3 （摩尔比）为1.6～2.5的非晶质铝酸钙。（段落0019）但是，虽然在实施例中公开了 CaO / Al_2O_3 （摩尔比）=1.8（段落0029），但是玻璃化率不明确，另外，没有具体公开使用 CaO / Al_2O_3 （摩尔比）大于1.8的以及玻璃化率高的铝酸钙。

在上述的喷射法中使用的速凝剂有时出现以下的问题：如果大量含有碱则

有损混凝土的长期强度的问题；以及与此相反的，无碱速凝剂由于与大量含碱的速凝剂相比初期的速凝性能降低，因此喷射时的回弹率高、成本增高，进而由于使用材料的增加造成环境负荷增大的问题。为了解决这些问题，开发了含铝酸钙和石膏的喷射材用水泥组合物、速凝助材（参考专利文献 4 及 5）。

专利文献 4 的发明是“提供了，无论使用速凝性能低的无碱速凝材，还是使用含碱速凝材，均能够以大幅少于以往的使用量发挥优良的速凝喷射效果的喷射材料用水泥组合物以及其喷射施工方法的发明”（段落 [0007]）。另外，专利文献 5 的发明是“提供通过先于速凝材，混合入水泥组合物中，藉此不需要碱成分或者以大幅少于以往的碱添加量，发挥优良速凝喷射效果的速凝助材的发明”（段落 [0007]）。因此，两者均不是减少速凝材（速凝剂）本身的碱含量的发明。

另外，在专利文献 4 及 5 中记载了，特别是铝酸钙中， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 以及它们的 2 种以上的混合物， CaO 与 Al_2O_3 的相对含有率高、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比在 1 以上，在铝酸钙中活性高且可以付与优良的性能，因此较好（专利文献 4 段落 [0016]、专利文献 5 段落 [0019]）。但是没有具体示出将 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大的铝酸钙与石膏、少量的铝酸碱金属盐组合的方案。

【专利文献 1】日本专利特开平 11-12008 号公报

【专利文献 2】日本专利特开平 11-130498 号公报

【专利文献 3】日本专利特开 2003-12356 号公报

【专利文献 4】日本专利特开平 11-130499 号公报

【专利文献 5】日本专利特开平 11-130500 号公报

发明的揭示

本发明的课题是提供解决上述以往技术的问题点、减少碱的使用量、速凝性以及强度表现性优良、能够付与高耐久性的速凝剂以及使用该速凝剂的喷射法。

本发明人为了解决上述课题进行了认真地研究，完成了以下述构成为要旨的发明。另外，本发明中的份以及%只要没有特别限定均为质量基准。

（1）喷射用速凝剂，它是含有铝酸钙、石膏和铝酸碱金属盐的喷射用速凝剂，其特征在于，所述铝酸钙的玻璃化率在 80% 以上， $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为

1.9~3.0,并且100份喷射用速凝剂中所述铝酸碱金属盐的含量在1.5~10份。

(2)如上述(1)所述的喷射用速凝剂,其特征在于,上述铝酸钙的玻璃化率在90%以上、并且 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为2.0~2.3。

(3)如上述(1)或(2)的喷射用速凝剂,其特征在于,上述铝酸碱金属盐中的 $\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(R为碱金属)为0.8~1.2。

(4)如上述(1)~(3)中任一项所述的喷射用速凝剂,其特征在于,喷射用速凝剂100份中的含量为,铝酸钙30~60份、石膏30~60份、铝酸碱金属盐1.5~10份。

(5)如上述(4)所述的喷射用速凝剂,喷射用速凝剂100份中的含量为,铝酸钙40~60份、石膏40~60份、铝酸碱金属盐2~5份。

(6)喷射材料,其特征在于,含有上述1~5中任一项所述的喷射用速凝剂以及水泥,该水泥100份中 C_3A 含量在5份以上。

(7)喷射材料,其特征在于,含有上述1~5中任一项所述的喷射用速凝剂以及高炉水泥。

(8)喷射材料,其特征在于,含有上述1~5中任一项所述的喷射用速凝剂以及在水泥,该水泥100份中高炉渣含量为5~70份。

(9)喷射法,其特征在于,将含有上述6~8中任一项所述的喷射材料的喷射混凝土喷射在隧道或坡面的天然地基上。

(10)喷射法,其特征在于,将玻璃化率在80%以上、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为1.9~3.0的铝酸钙、铝酸碱金属盐以及石膏作为速凝剂成分添加至喷射混凝土中时,最初添加石膏,接着再添加铝酸钙和铝酸碱金属盐,进行喷射。

(11)如上述(10)所述的喷射法,其特征在于,铝酸碱金属盐中的 $\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比(R为碱金属)为0.8~1.2。

(12)如上述(10)或(11)所述的喷射法,其特征在于,速凝剂成分的使用比例为铝酸钙40~60份、石膏40~60、铝酸碱金属盐1~15份。

(13)如上述(10)~(12)中任一项所述的喷射法,其特征在于,喷射混凝土含有水泥,该水泥100份中含5份以上 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

(14)如上述(10)~(12)中任一项所述的喷射法,其特征在于,喷射用混凝土含有高炉水泥。

(15)如上述(10)~(12)中任一项所述的喷射法,其特征在于,喷射用混凝土含有水泥,该水泥100份中含5~70份高炉渣。

(16) 如上述(10)～(15)中任一项所述的喷射法,其特征在于,在隧道或坡面的天然地基上喷射。

通过使用本发明的喷射用速凝剂、喷射材料,即使相对于以往的速凝剂,碱的使用量较少,也可以表现出优良的速凝性和强度表现性。

实施发明的最佳方式

以下详细说明本发明。

本发明的速凝剂是在速凝剂中至少含有玻璃化率 80% 以上、且 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.9～3 的铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐的速凝剂。

铝酸钙是通过将由氧化钙原料和氧化铝原料等混合而得的混合物在进行窑中烧结,在电炉中的熔融等热处理,之后再粉碎获得。

在电炉进行熔融之后较好为骤冷进行玻璃化,玻璃化率较好在 80% 以上、更好在 90% 以上。玻璃化率如果不满 80% 则有时不能得到优良的速凝性。

铝酸钙中, $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 以摩尔比表示为 1.9～3.0,较好为 1.9～2.5,更好为 2.0～2.3。如果该摩尔比在该范围之外,则有时不能得到优良的速凝性。

铝酸钙的主成分为 CaO 、 Al_2O_3 ,其它还可以作为矿化剂含有 SiO_2 、 CaF_2 、 Mg 、 Si 等。

另外,为了使速凝性更高,可以使不满 5% 的碱金属元素固溶在铝酸钙中。

对铝酸钙的粒度以及其分布没有特别的限定,从速凝性的角度来看,布莱恩值较好在 $4000\text{cm}^2 / \text{g}$ 以上,更好在 $6000\text{cm}^2 / \text{g}$ 以上。

对铝酸钙的含量没有特别的限定,在速凝剂 100 份中较好为 30～60 份。如果不满 30 份则有时不能得到优良的速凝性,如果超过 60 份则有时会有损于长期强度表现性。

作为本发明中使用的石膏,可例举如无水石膏、半水石膏或者 d 水石膏等,可以使用这些的 1 种或者 2 种以上。无水石膏包括无水氟石膏或天然无水石膏。

使石膏浸渍在水时的 pH 较好为 pH8 以下的弱碱至酸性的 pH 值。pH 高时石膏成分的溶解度增大,有时会损害初期的强度表现性。在此的 pH 是使用离子交换电极等对以石膏 / 离子交换水 = 1g / 100g 的比例用离子交换水稀释的 20℃ 的稀释浆液的 pH,进行测定获得的。

从强度表现性的角度来考虑,石膏的粒度以布莱恩值表示,较好在 $3000\text{cm}^2 / \text{g}$ 以上,更好在 $5000\text{cm}^2 / \text{g}$ 以上。

对石膏的使用量没有特别的限定,较好的是在速凝剂 100 份中为 30~60 份,特好为 40~60 份。如果不满 30 份则有时会有损于长期强度表现性,如果超过 60 份则有时不能得到优良的速凝性。

本发明中使用的铝酸碱金属盐由混合氧化铝原料、碱金属原料而得,作为碱金属可例举如锂、钠或者钾等。

铝酸碱金属盐中, R_2O (R 为碱金属元素) / Al_2O_3 的摩尔比较好为 0.8~1.2,更好为 0.9~1.1。如果不满 0.8 则有时不能得到优良的速凝性,如果超过 1.2 则有时会有损于长期强度表现性。从使速凝性提高的角度来看,铝酸碱金属盐的粒度较好与铝酸钙和石膏相当,或者在其之上。

铝酸碱金属盐的使用量为速凝剂 100 份中为 1.5~10 份,较好为 1.5~5 份,更好为 2~5 份。如果不满 1.5 份则有时不能得到优良的速凝性,如果超过 10 份则速凝性饱和,有时会有损于强度表现性。

本发明的速凝剂除了这些材料之外,还可以含有碳酸碱金属盐、碱金属硫酸盐、生石灰、消石灰、氢氧化铝等。

对本发明中使用的水泥没有特别的限定,作为构成水泥的矿物之一的 $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) 含量较好的是在水泥 100 份中为 5 份以上,特好为 6~15 份。如果不满 5 份则有时不能得到充分的速凝性。另外,作为水泥,较好为高炉水泥,特好为在水泥 100 份中含有 5~70 份高炉渣微粉的高炉水泥。高炉渣微粉是将在熔矿炉中由铁矿石制造生铁时副生的熔融渣,经水或空气等骤冷进行玻璃化,再将所得物粉碎或者粉碎·分级所得的以硅铝酸盐为主成分的微粉,较好为符合 JIS A 6206 的规定的的高炉渣微粉。高炉渣含有 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 以及 MgO 等,较好的是 $CaO/SiO_2=1.15\sim1.25$ 、 $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)=0.90\sim1.05$ 、 Al_2O_3 不满 15 份以及 MgO 不满 5 份。从强度表现性的角度来考虑,高炉渣的粒度以布莱恩值表示较好在 $3000cm^2/g$ 以上。对与高炉渣混合的水泥没有特别的限定。

另外,在不实质上损害本发明的目的的范围内,在本发明中可以并用 pH 调整剂、分散剂、稳定剂、防冻剂、水溶性促进剂、AE 剂、减水剂、AE 减水剂、缓凝剂、增粘剂、纤维以及微粉等添加剂。

本发明的速凝剂的使用量较好的是相对于水泥 100 份为 5~15 份,特好为 6~12 份。如果使用量不满 5 份则有时不能得到优良的速凝性,如果超过 15 份则施工成本增大,因此不适宜。对于本发明的速凝剂,无需将其构成成分一下

子全部添加至水泥或混凝土中，也可以根据需要将构成成分分别添加。例如，可以分成石膏以及铝酸钙和铝酸碱金属盐 2 批添加。这种情况时，由于可以提高速凝性，因此较好的是首先将石膏添加至水泥或混凝土中，接着再添加铝酸钙及铝酸碱金属盐。

由铝酸钙和铝酸碱金属盐形成的混合物较好为以相对于水泥 100 份为 3~10 份的量来使用。使用量如果不满 3 份则有时不能得到速凝性，如果超过 10 份则施工成本高，因此不适宜。另外，同样石膏较好的是相对于水泥 100 份为 3~10 份，更好的是 4~7 份，水泥中的 SO_3 量为 2~10 份，更好为 3~7 份。

本发明中，喷射混凝土中的水泥的使用量较好为 $330\sim 500\text{kg}/\text{m}^3$ ，水 / 水泥比较好为 40~65%。另外，对该喷射混凝土的坍落度或流动度值没有特别的限定。

作为本发明中的喷射法，可以使用一般进行的湿式的喷射法以及干式的喷射法。作为湿式喷射法，可例举如在喷射水泥混凝土中混合本发明的速凝剂的方法等，作为干式喷射法，可例举如在在水泥、砂以及砂石的组合物中混合水及本发明的速凝剂的方法或者在水泥、砂、砂石及本发明的速凝剂中混合水的方法。

作为将本发明的速凝剂混合至喷射混凝土的方法，较好为使用 Y 字管等在临喷射前混合。具体地讲，在被压送来的混凝土中添加本发明的速凝剂，或者将本发明的速凝剂成分如上所述，例如分成石膏以及铝酸钙和铝酸碱金属盐 2 批添加的方法。本发明中，添加速凝剂后至将喷射混凝土喷射的时间较好在 10 秒以内，更好在 2 秒以内。本发明的速凝剂通过使用事先与水混合进行浆化而得的浆料，可以进一步减少粉尘。在浆化的情况时，在速凝剂使用不满 3% 的羟基羧酸类，可以使浆料特性提高。被浆化的速凝剂可通过使用 Y 字管混合至喷射混凝土中，或者使用喷淋状 (showering) 管进行混合。

另外，作为本发明的喷射材料的喷射混凝土除了可以喷射在隧道的天然地基之外，还可以直接喷射在坡面的天然地基，或者喷射在配置有框架结构的位置。在此，框架结构是将金属网、钢筋以及钢骨等组合，在壁面上固定的结构，向该框架结构中喷射本喷射混凝土，成为含钢筋类的混凝土结构。

以下，基于实施例更详细地说明本发明。另外，以下缩略号的意义如下所示。C：水泥、S：砂、W：水、 C_3S ：阿里特 (alite)、 C_2S ：贝利特 (belite)、 C_4AF ：铁铝酸四钙、 C_3A ：铝酸三钙

实施例

实施例 1-1

使用在 C / S（水泥 / 砂比）= 1 / 3、W / C（水 / 水泥比）= 50% 的砂浆中使用了 C×1.0% 的多元羧酸系的减水剂的砂浆。

使用相对于水泥 100 份为 10 份的速凝剂，测定蒲劳克特贯入阻力，在该速凝剂 100 份中含有表 1 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份、铝酸碱金属盐 5 份。试验环境温度为 20℃。

将结果一并记录在表 1-1 中。

<使用材料>

水泥：C₃S=54%、C₂S=21%、SO₃=3%、C₄AF=9%、C₃A=9%

铝酸钙：按照规定比例混合氧化钙原料和氧化铝原料，在电炉中于 1600℃ 熔融而得的熔融物，控制冷却速度合成的各种玻璃化率（%）的铝酸钙，布莱恩值为 10000cm² / g

石膏：天然无水石膏、布莱恩值为 5000cm² / g

铝酸碱金属盐：铝酸钠、Na₂O / Al₂O₃ 摩尔比 1.1、布莱恩值 6000cm² / g

水：自来水

减水剂：多元羧酸系减水剂

砂：新泻县姬川产河砂、密度 2.62g / cm³

<测定方法>

蒲劳克特贯入阻力（凝结性状）：依照 ASTM C 403 “采用贯入法的混凝土的凝固时间试验方法”。评价砂浆及速凝剂混合后 1 分种和 3 分种的凝结性状。

表 1-1

实验 No	铝酸钙的种类		蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)		备注
	CaO/Al ₂ O ₃ 摩尔比	玻璃化率	1 分钟	3 分钟	
1-1-1	1.6	80	6.2	19.7	比较例
1-1-2	1.7	90~100	9.6	25.5	比较例
1-1-3	2.0	90~100	12.1	27.1	实施例
1-1-4	2.3	90~100	13.3	28.5	实施例
1-1-5	2.3	85	12.2	27.5	实施例
1-1-6	2.3	80	11.5	26.6	实施例
1-1-7	2.3	75	6.4	19.5	比较例
1-1-8	2.6	90~100	9.1	22.1	实施例
1-1-9	3.0	90~100	8.5	20.4	实施例
1-1-10	3.1	50	5.3	15.5	比较例

由表 1-1 可知，使用了 CaO / Al₂O₃ 摩尔比为 2.0~2.3、玻璃化率为 80% 以

上的铝酸钙的实验 No. 1-1-3~实验 No. 1-1-6 的速凝剂的蒲劳克特贯入阻力值大, 速凝性优良。如实验 No. 1-1-2、1-1-1 所示, 铝酸钙的 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比低至 1.7、1.6, 因此蒲劳克特贯入阻力值小, 速凝性变差, 因而 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比要在 1.9 以上。虽然可以使用 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比至 3.0 的铝酸钙, 但是如实验 No. 1-1-8、1-1-9 所示, 如果 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在 2.6 以上, 则蒲劳克特贯入阻力值减小, 因此较好为到 2.5 为止。

如实验 No. 1-1-7、1-1-10 所示, 如果铝酸钙的玻璃化率在 75% 以下, 则蒲劳克特贯入阻力值减小, 速凝性变差, 因此玻璃化率要在 80% 以上。

实施例 1-2

除了速凝剂 100 份中含有如实验 No. 1-1-4 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及表 2 所示的铝酸碱金属盐 5 份, 相对于水泥 100 份使用 10 份的该速凝剂来测定蒲劳克特贯入阻力之外, 与实施例 1-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 1-2 中。

<使用材料>

铝酸碱金属盐: 使用一级试剂的 NaOH 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 合成的铝酸碱金属盐, 布莱恩值为 $6000\text{cm}^2 / \text{g}$

表 1-2

实验 No	铝酸碱金属盐的种类	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm^2)	
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比	1 分钟	3 分钟
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

由表 1-2 可知, 使用 $\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 (R 为碱金属) 为 0.8~1.2 的铝酸碱金属盐的实验 No. 1-2-2~1-2-5、1-1-4 的速凝剂的蒲劳克特贯入阻力值大, 速凝性优良。

实施例 1-3

除了速凝剂 100 份中分别按照表 1-3 所示的量 (份) 使用了实验 No. 1-1-4 所示的铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐, 相对于水泥 100 份使用 10 份的该速

凝剂测定蒲劳克特贯入阻力和 24 小时压缩强度之外，与实施例 1-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 1-3 中。

<试验方法>

压缩强度：使用 $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ 的棱柱供试体进行试验。

表 1-3

实验 No	速凝剂组成			蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm^2)		24 小时强度 (N/mm^2)
	铝酸钙	石膏	铝酸碱金属盐	1 分钟	3 分钟	
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

由表 1-3 可知，铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐的使用量在本发明的范围内的速凝剂如实验 No. 1-3-2、1-3-3、1-1-4、1-3-6、1-3-11 所示，在速凝剂 100 份中即使铝酸碱金属盐较少，为 2~5 份，蒲劳克特贯入阻力值也增大，速凝性优良。如实验 No. 1-3-9、1-3-8 所示，由于一旦铝酸碱金属盐的使用量过少则速凝性变差，因此在速凝剂 100 份中铝酸碱金属盐要在 1.5 份（实验 No. 1-3-10）以上。

如实验 No. 1-3-13、1-3-14 所示，速凝剂 100 份中如果铝酸碱金属盐大于 10 份（实验 No. 1-3-12），则蒲劳克特贯入阻力值、24 小时强度减小，速凝性饱和，有损于强度表现性，因此铝酸碱金属盐要在 10 份以下。

如实验 No. 1-3-1、1-3-7 所示，如果石膏的使用量多或者铝酸钙的使用量少，则蒲劳克特贯入阻力值减小，如实验 No. 1-3-4、1-3-5、1-3-14 所示，如果石膏的使用量少或者铝酸钙的使用量多，则 24 小时强度减小，因此较好的是速凝剂 100 份中石膏为 30~60 份、铝酸钙为 30~60 份。

实施例 1-4

除了速凝剂 100 份中含有如实验 No. 1-4 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及铝酸碱金属盐 5 份，使用相对于水泥 100 份为表 1-4 所示量的该速凝剂测定蒲劳克特贯入阻力之外，与实施例 1-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 1-4 中。

表 1-4

实验 No	速凝剂添加率 (%)	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)	
		1 分钟	3 分钟
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

由表 1-4 可知，为了增大蒲劳克特贯入阻力值，使之发挥速凝性，较好的是如实验 No. 1-4-2~1-4-4、1-1-4 所示，相对于水泥 100 份，添加 5% 以上的速凝剂。

实施例 1-5

除了速凝剂 100 份中含有实验 No. 1-1-4 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及铝酸碱金属盐 5 份，使用相对于表 5 所示的种类的水泥 100 份为 10 份的该速凝剂来测定蒲劳克特贯入阻力之外，与实施例 1-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 1-5 中。

<使用材料>

水泥 (a) : $C_3S=58\%$ 、 $C_2S=23\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=3\%$

水泥 (b) : $C_3S=56\%$ 、 $C_2S=23\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=5\%$

水泥 (c) : $C_3S=54\%$ 、 $C_2S=21\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=9\%$

水泥 (d) : $C_3S=51\%$ 、 $C_2S=21\%$ 、 $SO_3=3\%$ 、 $C_4AF=9\%$ 、 $C_3A=12\%$

表 1-5

实验 No	水泥种类	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)	
		1 分钟	3 分钟
1-5-1	(a)	2.1	8.2
1-5-2	(b)	11.2	23.2
1-1-4	(c)	13.3	28.5
1-5-3	(d)	15.2	32.2

由表 1-5 可知, 如果使用 $C_3A=5\%$ 以上的水泥 (b) ~ (d), 则喷射材料的蒲劳克特贯入阻力值大, 速凝性优良。

实施例 2-1

使用在 C/S (水泥 / 砂比) = 1 / 3、 W/C (水 / 水泥比) = 50% 的砂浆中使用了 $C \times 1.0\%$ 量的多元羧酸系减水剂的砂浆。

在速凝剂 100 份中含有表 2-1 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份、铝酸碱金属盐 5 份, 使用相对于水泥 100 份为 10 份量的该速凝剂测定蒲劳克特贯入阻力。试验环境温度为 20℃。

将结果一并示于表 2-1 中。

<使用材料>

水泥: 将市售的普通波特兰水泥与高炉渣 (新日铁高炉社制、布莱恩值 $4000\text{cm}^2/\text{g}$) 按照 55: 45 的重量比混合而得的水泥

铝酸钙: 按照规定比例混合氧化钙原料和氧化铝原料, 在电炉中于 1600℃ 熔融而得的熔融物, 控制冷却速度合成的各种玻璃化率的铝酸钙, 布莱恩值为 $10000\text{cm}^2/\text{g}$

石膏: 天然无水石膏、布莱恩值 $5000\text{cm}^2/\text{g}$

铝酸碱金属盐: 铝酸钠、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 1.1、布莱恩值 $6000\text{cm}^2/\text{g}$

水: 自来水

减水剂: 多元羧酸系减水剂

砂: 新泻县姬川产河砂、密度 $2.62\text{g}/\text{cm}^3$

<测定方法>

蒲劳克特贯入阻力 (凝结性状): 依照实施例 1-1 进行评价。

表 2-1

实验 No	铝酸钙的种类		蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)		备注
	CaO/Al ₂ O ₃ 摩尔比	玻璃化率	1 分钟	3 分钟	
2-1-1	1.6	80	5.2	20.2	比较例
2-1-2	1.7	90~100	9.1	26.7	比较例
2-1-3	2.0	90~100	11.2	27.9	实施例
2-1-4	2.3	90~100	12.5	29.9	实施例
2-1-5	2.3	85	11.4	28.0	实施例
2-1-6	2.3	80	10.7	27.5	实施例
2-1-7	2.3	75	4.9	20.5	比较例
2-1-8	2.6	90~100	8.2	24.1	实施例
2-1-9	3.0	90~100	8.0	21.7	实施例
2-1-10	3.1	50	4.7	15.9	比较例

由表 2-1 可知, 使用了 CaO / Al₂O₃ 摩尔比为 2.0~2.3、玻璃化率在 80% 以上的铝酸钙的实验 No. 2-1-3~2-1-6 中的速凝剂的蒲劳克特贯入阻力值大, 速凝性优良。如实验 No. 2-1-2、2-1-1 所示, 铝酸钙的 CaO / Al₂O₃ 摩尔比低至 1.7、1.6, 因此蒲劳克特贯入阻力值减小, 速凝性变差, 因而 CaO / Al₂O₃ 摩尔比要在 1.9 以上。虽然可以使用 CaO / Al₂O₃ 摩尔比至 3.0 的铝酸钙, 但是如实验 No. 2-1-8、2-1-9 所示, 如果 CaO / Al₂O₃ 摩尔比在 2.6 以上, 则蒲劳克特贯入阻力值减小, 因此较好的是到 2.5 为止。

如实验 No. 2-1-7、2-1-10 所示, 如果铝酸钙的玻璃化率在 75% 以下, 则蒲劳克特贯入阻力值变小, 速凝性变差, 因此玻璃化率要在 80% 以上。

实施例 2-2

除了速凝剂 100 份中含有实验 No. 2-1-4 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及表 2 所示的铝酸碱金属盐 5 份, 使用相对于水泥 100 份为 10 份的量的该速凝剂测定蒲劳克特贯入阻力之外, 与实施例 2-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 2-2。

<使用材料>

铝酸碱金属盐: 使用一级试剂的 NaOH 和 Al(OH)₃ 合成的铝酸碱金属盐, 布莱恩值为 6000cm² / g

表 2-2

实验 No	铝酸碱金属盐的种类	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)	
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ 摩尔比	1 分钟	3 分钟
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

由表 2-2 可知, 使用了 R₂O / Al₂O₃ 摩尔比 (R 为碱金属) 为 0.8~1.2 的铝酸碱金属盐的实验 No. 2-2-2~2-2-5、2-1-4 的速凝剂的蒲劳克特贯入阻力值大, 速凝性优良。

实施例 2-3

除了速凝剂 100 份中分别按照表 1-3 所示的量 (份) 使用了实验 No. 2-1-4 所示的铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐, 使用相对于水泥 100 份为 10 份的该速凝剂测定蒲劳克特贯入阻力和 24 小时压缩强度之外, 其它与实施例 2-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 2-3 中。

< 试验方法 >

压缩强度: 使用 4×4×16cm 的棱柱供试体进行试验。

表 2-3

实验 No	速凝剂组成			蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)		24 小时强度 (N/mm ²)
	铝酸钙	石膏	铝酸碱金属盐	1 分钟	3 分钟	
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	0.5	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

由表 2-3 可知，铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐的使用量在本发明的范围内的速凝剂如实验 No. 2-3-2、2-3-3、2-1-4、2-3-6、2-3-11 所示，在速凝剂 100 份中即使铝酸碱金属盐较少，为 2~5 份，蒲劳克特贯入阻力值也较大，速凝性优良。如实验 No. 2-3-9、2-3-8 所示，由于一旦铝酸碱金属盐的使用量过少则速凝性变差，因此在速凝剂 100 份中铝酸碱金属盐要在 1.5 份（实验 No. 3-10）以上。如实验 No. 2-3-13、2-3-14 所示，速凝剂 100 份中如果铝酸碱金属盐大于 10 份（实验 No. 2-3-12），则蒲劳克特贯入阻力值减小，有损于速凝性，因此铝酸碱金属盐要在 10 份以下。

如实验 No. 2-3-1、2-3-7 所示，如果石膏的使用量多或者铝酸钙的使用量少，则蒲劳克特贯入阻力值减少，如实验 No. 2-3-4、2-3-5 所示，如果石膏的使用量少或者铝酸钙的使用量多，则 24 小时强度减小，因此较好的是速凝剂 100 份中石膏为 30~60 份、铝酸钙为 30~60 份。

实施例 2-4

除了速凝剂 100 份中含有如实验 No. 2-1-4 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及铝酸碱金属盐 5 份，使用相对于水泥 100 份为表 2-4 所示量的该速凝剂测定蒲劳克特贯入阻力之外，其它与实施例 2-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 2-4 中。

表 2-4

实验 No	速凝剂添加率 (%)	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)	
		1 分钟	3 分钟
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

由表 2-4 可知，为了增大蒲劳克特贯入阻力值，使之发挥速凝性，较好的是如实验 No. 2-4-2~2-4-4、2-1-4 所示，相对于水泥 100 份，添加 5% 以上的速凝剂。

实施例 2-5

除了在速凝剂 100 份中含有实验 No. 2-1-4 所示的铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及铝酸碱金属盐 5 份，使用相对于表 5 所示的种的水泥 100 份为 10 份的该速凝剂来测定蒲劳克特贯入阻力之外，与实施例 2-1 同样进行试验。

将结果一并记录在表 2-5 中。

<使用材料>

水泥（a）：将市售的普通波特水泥与高炉渣（新日铁高炉社制、布莱恩值 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ ）按照 95：5 的重量比混合的水泥

水泥（b）：将市售的普通波特水泥与高炉渣（新日铁高炉社制、布莱恩值 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ ）按照 80：20 的重量比混合的水泥

水泥（c）：将市售的普通波特水泥与高炉渣（新日铁高炉社制、布莱恩值 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ ）按照 55：45 的重量比混合的水泥

水泥（d）：将市售的普通波特水泥与高炉渣（新日铁高炉社制、布莱恩值 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ ）按照 30：70 的重量比混合的水泥

表 2-5

实验 No	水泥种类	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm^2)	
		1 分钟	3 分钟
2-5-1	(a)	13.1	28.7
2-5-2	(b)	12.7	29.2
2-1-4	(c)	12.5	29.9
2-5-3	(d)	10.5	33.4

由表 2-5 可知，如果高炉渣含量多则在 3 分钟时的蒲劳克特贯入阻力值增大，速凝性优良。

实施例 3-1

使用在 C/S(水泥/砂比)=1/3、W/C(水/水泥比)=50%的砂浆中以相对于水泥 100 份为 1.0 份的量使用了多元羧酸系的减水剂的砂浆。作为速凝剂成分以表 3-1 所示的铝酸钙 55 份、铝酸碱金属盐 5 份、石膏 40 份的比例进行使用，预先在砂浆调制时，以相对于水泥 100 份为 4 份的比例混入石膏，然后在该调制好的砂浆中以相对于水泥 100 份为 6 份的比例使用铝酸钙和铝酸碱金属盐的混合物砂浆来测定蒲劳克特贯入阻力。试验环境温度为 20°C 。将结果一并记录在表 3-1 中。

<使用材料>

水泥： $\text{C}_3\text{S}=54\%$ 、 $\text{C}_2\text{S}=21\%$ 、 $\text{SO}_3=3\%$ 、 $\text{C}_4\text{AF}=9\%$ 、 $\text{C}_3\text{A}=9\%$

铝酸钙：按照规定比例混合氧化钙原料和氧化铝原料，在电炉中于 1600°C 熔融而得的熔融物，控制冷却速度合成的各种玻璃化率的铝酸钙，布莱恩值为

10000cm² / g

石膏：天然无水石膏、布莱恩值 5000cm²/g

铝酸碱金属盐：铝酸钠、Na₂O/Al₂O₃摩尔比 1.1、布莱恩值 6000cm²/g

水：自来水

减水剂：多元羧酸系减水剂

砂：新泻县姬川产河砂、密度 2.62g/cm³

<测定方法>

蒲劳克特贯入阻力（凝结性状）：依照实施例 1-1 进行评价。

表 3-1

实验 No	铝酸钙的种类		蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)		备注
	CaO/Al ₂ O ₃ 摩尔比	玻璃化率	1 分钟	3 分钟	
3-1-1	1.6	80	7.6	24.2	比较例
3-1-2	1.7	90~100	11.7	31.4	实施例
3-1-3	2.0	90~100	14.9	33.3	实施例
3-1-4	2.3	90~100	16.1	34.5	实施例
3-1-5	2.3	85	15.0	33.6	实施例
3-1-6	2.3	80	14.1	32.7	实施例
3-1-7	2.3	75	7.7	24.0	比较例
3-1-8	2.6	90~100	11.2	27.2	实施例
3-1-9	3.0	90~100	10.3	25.1	实施例
3-1-10	3.1	50	6.5	19.0	比较例

实施例 3-2

除了作为速凝剂成分，以表 3-2 所示的铝酸碱金属盐 5 份以及实验 No. 3-1-4 中使用的铝酸钙 55 份、石膏 40 份的比例进行使用，预先在砂浆调制时，以相对于水泥 100 份为 4 份的比例混入石膏，使用相对于水泥 100 份为 6 份的含有铝酸碱金属盐和铝酸钙的速凝剂来测定蒲劳克特贯入阻力之外，其它与实施例 3-1 同样进行试验。将结果一并记录在表 3-2 中。

<使用材料>

铝酸盐：使用由一级试剂的 NaOH 和 Al(OH)₃ 合成的铝酸盐、布莱恩值 6000cm²/g

表 3-2

实验 No	铝酸碱金属盐的种类	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)	
	Na ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	1 分钟	3 分钟
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

实施例 3-3

作为速凝剂成分，分别以表 3-3 所示比例（份）使用实验 No. 3-1-4 所示的铝酸钙、石膏以及铝酸碱金属盐，以相对于水泥 100 份为 10 份的量使用这些速凝剂成分。将石膏预先混入砂浆中进行调制。除了测定蒲劳克特贯入阻力和 24 小时压缩强度之外，其它与实施例 3-1 同样进行试验。将结果一并记录在表 3-3 中。

<试验方法>

压缩强度：使用 4×4×16cm 棱柱供试体进行试验。

表 3-3

实验 No	速凝剂成分的比例			蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)		24 小时强度 (N/mm ²)
	铝酸钙	石膏	铝酸碱金属盐	1 分钟	3 分钟	
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	45.5	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	0.5	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

实施例 3-4

作为速凝剂成分，以实验 No. 3-1-4 所示铝酸钙 55 份、石膏 40 份以及铝酸碱金属盐 5 份的比例进行使用，预先使用 C×4 份石膏调制砂浆，使用由铝

酸钙和铝酸碱金属盐形成的速凝剂 C×6 份来测定蒲劳克特贯入阻力，除此之外其它与实施例 3-1 同样进行试验。将结果一并记录在表 3-4 中。

<使用材料>

水泥（a）：C3S=58%、C2S=23%、S03=3%、C4AF=9%、C3A=3%

水泥（b）：C3S=56%、C2S=23%、S03=3%、C4AF=9%、C3A=5%

水泥（c）：C3S=54%、C2S=21%、S03=3%、C4AF=9%、C3A=9%

水泥（d）：C3S=51%、C2S=21%、S03=3%、C4AF=9%、C3A=12%

表 3-4

实验 No	水泥种类	蒲劳克特贯入阻力值 (N/mm ²)	
		1 分钟	3 分钟
3-4-1	(a)	2.4	9.9
3-4-2	(b)	13.6	28.0
3-1-4	(c)	16.1	34.5
3-4-3	(d)	18.2	39.0

产业上利用的可能性

作为本发明的喷射材料的喷射混凝土，除了喷射在隧道的天然地基之外，还可以直接喷射在坡面的天然地基上，或者喷射在具有框架结构的位置。

另外，在此引用 2004 年 6 月 15 日提出申请的日本专利申请 2004-177507 号的说明书、权利要求范围、附图以及摘要的全部内容，作为本发明的说明书的公开内容。