(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
2006 年11 月2 日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/115004 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 28/02 (2006.01) *C04B 22/14* (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01) *C04B 14/48* (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307263

(22) 国際出願日: 2006 年3 月30 日 (30.03.2006)

(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2005-120127 2005 年4 月18 日 (18.04.2005) JP

(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]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP). 鹿島建設株式会社 (KAJIMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７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): 渡邉 芳春 (WATANABE, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地 電気化学工業株式会社内 Niigata (JP). 芦田 公伸 (ASHIDA, Masanobu) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地 電気化学工業株式会社内 Niigata (JP). 相澤 一裕 (AIZAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地 電気化学工業株式会社内 Niigata (JP). 高田 和法 (TAKADA, Kazunori) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 鹿島建設株式会社内 Tokyo (JP). 日紫喜 剛啓 (HISHIKI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 鹿島建設株式会社内 Tokyo (JP). 大野 俊夫 (OHNO, Toshio) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 鹿島建設株式会社内 Tokyo (JP). 一宮 利通 (ICHINOMIYA, Toshimichi) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 鹿島建設株式会社内 Tokyo (JP). 坂井 吾郎 (SAKAI, Gorou) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 鹿島建設株式会社内 Tokyo (JP). 松原 功明 (MATSUBARA, Noriaki) [JP/JP]; 〒1078388 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 鹿島建設株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松本 悟 (MATSUMOTO, Satoru); 〒1030027 東京都中央区日本橋３丁目２番１１号 北八重洲ビル３階 東京知財事務所 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, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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.

(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,

[続葉有]

(54) Title: ULTRAHIGH-STRENGTH FIBER-REINFORCED CEMENT COMPOSITION, ULTRAHIGH-STRENGTH FIBER-REINFORCED MORTAR OR CONCRETE, AND ULTRAHIGH-STRENGTH CEMENT ADMIXTURE

(54) 発明の名称: 超高強度繊維補強セメント組成物、超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート、並びに超高強度セメント混和材

(57) Abstract: An ultrahigh-strength fiber-reinforced mortar or concrete which can attain a high flexural strength even with a smaller amount of metal fibers and which can contain fine aggregates for use in ordinary fresh concrete and is highly suitable for general-purpose use. Flowability (workability) is improved, and a mortar containing no metal fibers is made to have an increased absolute value of compressive strength and a heightened proportion of flexural strength to compressive strength, whereby the mortar or concrete is provided. Also provided is an ultrahigh-strength fiber-reinforced cement composition which is characterized in that it comprises cement, silica fume, coal gasification fly ash, plaster, and metal fibers and that the proportion of the silica fume to the coal gasification fly ash is (95-50):(5-50) by mass. The ultrahigh-strength fiber-reinforced mortar or concrete comprises this cement composition and fine aggregates incorporated therein. Furthermore provided is an admixture for ultrahigh-strength cement which is characterized in that it comprises silica fume, coal gasification fly ash, and plaster as major components and that the proportion of the silica fume to the coal gasification fly ash is (95-50):(5-50) by mass.

(57) 要約: 流動性（作業性）を向上させると共に、金属繊維を含まないモルタルの圧縮強度の絶対値を高めながら、圧縮強度に対する曲げ強度の比率を高めることにより、より少量の金属繊維でも高い曲げ強度が得られ、また、一般の生コンで使用されている細骨材も使用できる、汎用性の高い超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートを提供する。 セメント、シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、石膏、及び金属繊維を含有し、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度繊維補強セメント組成物、さらに、このセメント組成物に細骨材を含有する超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートであり、並びに、シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、及び石膏を主成分とし、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度セメント混和材である。

WO 2006/115004 A1

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, LV, 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:
— 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。

明細書

超高強度繊維補強セメント組成物、超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート、並びに超高強度セメント混和材

技術分野

本発明は、超高強度繊維補強セメント組成物、超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート、並びに超高強度セメント混和材に関する。詳しくは、特定の比率で混合したシリカフュームと石炭ガス化フライアッシュ、石膏、及び金属繊維を含有する超高強度繊維補強セメント組成物、さらに、このセメント組成物に細骨材を含有する超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート、並びに、これらに使用する超高強度セメント混和材である。

背景技術

モルタルやコンクリートは、基本的に圧縮強度に比較して曲げ強度が小さいのが課題であり、圧縮強度を高くしても曲げ強度はそれほど大きくならない。従来、曲げ強度を高めるためにはＰＣ鋼材によりプレストレスを導入する方法や、膨張材によりケミカルプレストレスを導入する方法、金属繊維により補強する方法、及び鋼管に高強度なモルタルやコンクリートを充填した複合構造とする方法などが実施されている。

金属繊維で補強した超高強度、高曲げを発現するセメント組成物やそれを用いたセメント系硬化体に関しては既に提案されており、セメント、平均粒径１．５μｍ未満のポゾラン物質、平均粒径１．５～２０μｍの石英質粉末、骨材からなるセメント組成物と金属繊維を用いて圧縮強度１５００ｋｇｆ／ｃｍ^2（１４７Ｎ／ｍｍ^2）、曲げ強度１５０ｋｇｆ／ｃｍ^2（１４．７Ｎ／ｍｍ^2）以上のセメント系硬化体を得るというものである（特許文献１参照）。

特許文献１：特開平１１－１３０５０８号公報

また、石炭ガス化フライアッシュとは、ガス化石炭を用いて発電する際の副産

物として排出されるものであり、その球形粒子は、通常の微粉炭焚きのフライアッシュと比べると平均粒径が小さい。さらに、石炭ガス化フライアッシュの球形粒子表面は滑らかであるため、通常のフライアッシュよりボールベアリング作用が優れており、低水結合材比において高流動性の高強度モルタル又はコンクリート用として利用できることも既に提案されている(特許文献２参照)。

特許文献２：特開２００１－１９５２７号公報

さらに、石膏類は蒸気養生の有無にかかわり無く、高強度混和材として多用され、シリカフュームと組み合わせることによって、より高い強度や耐久性が得られる混和材として提案されている(特許文献３参照)。

特許文献３：特許第２５８１８０３号公報

しかしながら、特許文献１の場合は、ポゾラン質微粉末とはシリカフュームやフライアッシュであることが記載されている。シリカフュームの平均粒径は０．１μｍであるため、そのまま高強度用混和材として使用可能である。一方、微粉炭焚き火力発電所から副生するフライアッシュは最大粒径で１００μｍ程度であるため、分級や粉砕分級しないと利用できない。また、ガス化石炭を用いて発電する際の副産物として排出される石炭ガス化フライアッシュに関しては明確な記載はないが、このフライアッシュの最大粒径は５～１０μｍであるため、やはり分級が必要となる。ゆえに、工業的に利用するには分級又は粉砕分級工程が増えるという課題が残る。さらに、最大粒径１．５～２０μｍの石英質粉末においても、粉砕調整しなければならないという同じ課題が存在する。また、シリカフュームと分級しない石炭ガス化フライアッシュを特定の比率で併用した場合の特異的な作用効果についての記載や示唆は全くない。

特許文献２の場合は、石炭ガス化フライアッシュのポゾラン活性はシリカフュームよりはかなり小さく、蒸気養生を行っても圧縮強度を高める効果は小さいこと、および、曲げ強度に対する改善効果が期待できないという課題を有する。さらにシリカフュームと石炭ガス化フライアッシュを特定の比率で併用した場合の作用効果についても記載されていないし、その示唆もないものである。

特許文献３の場合は、石膏類とポゾラン物質（シリカフューム、フライアッシュ等）と併用することによって容易に高強度を発現させるが、圧縮強度に対する

曲げ強度の比率は増加しない、すなわち、曲げ強度の向上が期待できないという課題がある。さらに、石炭ガス化フライアッシュに関する記載はないし、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュを特定の比率で併用した場合の作用効果についても記載されていない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明が解決しようとする課題は、流動性(作業性)を向上させると共に、金属繊維を含まないモルタルの圧縮強度の絶対値を高めながら、圧縮強度に対する曲げ強度の比率を高めることにより、より少量の金属繊維でも高い曲げ強度が得られ、また、一般の生コンで使用されている細骨材も使用できる、汎用性の高い超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートを提供するものである。このような課題を、従来知られているシリカフュームや石炭ガス化フライアッシュ及び石膏を特定の範囲で組み合わせたセメント混和材を使用することによって、相乗的に達成しようとするものである。

課題を解決するための手段

即ち、本発明は、上記の課題を解決するために以下の手段を採用する。

（１）セメント、シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、石膏、及び金属繊維を含有し、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度繊維補強セメント組成物である。

（２）セメント１００質量部に対して、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの合計５～４０質量部、石膏０．５～８質量部を含有することを特徴とする前記（１）の超高強度繊維補強セメント組成物である。

（３）セメント、シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、石膏、細骨材及び金属繊維を含有し、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度繊維補強

モルタル又はコンクリートである。

（4）セメント１００質量部に対して、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの合計５～４０質量部、石膏０．５～８質量部を含有することを特徴とする前記（3）の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートである。

（5）前記金属繊維が、長さ５～３０ｍｍのものであることを特徴とする前記（3）又は（4）の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートである。

（6）セメントとシリカフュームと石炭ガス化フライアッシュと石膏の合計１００質量部に対して、細骨材５０～２００質量部、練り混ぜ水と高性能減水剤の合計１５～２５質量部を含有し、金属繊維をモルタル又はコンクリート１m^3当たり０．５～３容積%含有することを特徴とする前記（3）～（5）のいずれか一の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートである。

（7）１５０Ｎ／mm^2以上の圧縮強度と、２０Ｎ／mm^2以上の曲げ強度を有することを特徴とする前記（3）～（6）のいずれか一の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートである。

（8）シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、及び石膏を主成分とし、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度セメント混和材である。

（9）セメント１００質量部に対して、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの合計５～４０質量部、石膏０．５～８質量部の割合で使用することを特徴とする前記（8）の超高強度セメント混和材である。

なお、本発明で使用する配合割合や添加量を示す部や%は質量基準であるが、金属繊維の場合のみ習慣上容積基準である。

発明の効果

本発明の超高強度繊維補強セメント組成物、超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートは、（ａ）流動性が向上し、良好な作業性が得られる。また、（ｂ）圧縮強度が１５０Ｎ／mm^2以上、曲げ強度が２０Ｎ／mm^2以上で、かつ、圧縮強度に対する曲げ強度の比率が高い超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート

部材（超高圧縮強度かつ高曲げ強度、超緻密な高耐久性のセメント硬化体）が得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の超高強度繊維補強セメント組成物等に使用するセメントは、普通、早強、中庸熱、低熱、耐硫酸塩性、及び白色などの各種ポルトランドセメント、高炉スラグや通常のフライアッシュをポルトランドセメントに混合した混合セメント、エコセメント、超早強セメントや急硬セメントなどである。また、これらのセメントの複数を任意量混合したセメントも使用できる。なお、エトリンガイトを生成させるのに適した普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉スラグセメントなどがより好ましい。

本発明の超高強度繊維補強セメント組成物等に使用するシリカフュームとは金属シリコンやフェロシリコンなどのシリコンアロイを電気炉等で製造する際に副生する球形の超微粒子であり、主成分は非晶質SiO_2である。シリカフュームは添加量に応じてセメント硬化体の圧縮強度は高くなるが、圧縮強度に対する曲げ強度の比率は無混和の場合よりも低下する場合もある。さらに、シリカフュームは球形の超微粒子であるので、高性能減水剤などと併用すると、セメント混練物に良好な流動性が得られる。

本発明の超高強度繊維補強セメント組成物等に使用する石炭ガス化フライアッシュ(Coal Gasification Fly Ash、以下ＣＧＦＡと略す)は、上記段落［０００３］にて記述したようにガス化石炭を用いて発電する際の副産物として排出されるものであり、燃焼ガスと一緒にボイラーの煙道から廃棄され、集塵機で回収される最大粒子が５～１０μ m の球形の微粒子である。また、通常の石炭焚きフライアッシュとは粒子径や粒子表面性状が異なると共にSiO_2含有量も高いという特徴がある。

ＣＧＦＡはシリカフュームと同様に粒径が球状であるので、高性能減水剤と併用すると流動性を高める効果を有するが、ポゾラン活性はシリカフュームより低

いので強度増進効果は小さい。

本発明では、シリカフューム９５～５０質量部とＣＧＦＡ５～５０質量部の割合で配合するが、この特定割合で混合することによりセメント混練物の流動性やセメント硬化体の曲げ強度を相乗的に高めることが可能となる。

ＣＧＦＡが５質量部未満では流動性や曲げ強度の改善効果は小さく、５０質量部を超えると圧縮強度の低下を招くことになる。シリカフュームに対するＣＧＦＡの配合割合は、ＣＧＦＡが増えるにつれて流動性も曲げ強度も改善効果が順次大きくなる。しかし、ピークの値を超えると、ＣＧＦＡ量が増えるにつれて、それらの改善効果が低下する。したがって、シリカフュームとＣＧＦＡの配合割合には好ましい範囲があり、本願のより好ましい範囲はシリカフューム９０～６０質量部、ＣＧＦＡ１０～４０質量部である。

また、特定の比率のシリカフュームとＣＧＦＡは合計量で、セメント１００質量部に対して５～４０質量部添加される。５質量部未満では流動性の向上及び圧縮強度や曲げ強度に対する強度増進効果が小さく、４０質量部を超えて添加した場合、流動性の低下をもたらすと同時に添加率に応じた強度増進効果が期待できないので、性能的にも経済的にも好ましくない。本願におけるより好ましい範囲は７～３０質量部である。

さらに、本発明で使用する石膏は、二水石膏、半水石膏、可溶性無水石膏(III型)、及び不溶性無水石膏(II 型)などの各種形態の石膏が使用されるが、より好ましくは無水石膏と半水石膏、二水石膏である。石膏は、水和初期には一旦カルシウムアルミネートの水和を抑えて流動性を高め、その後、水和反応によって針状結晶のエトリンガイト生成する。このエトリンガイトはセメント硬化体中の空隙を充填して密実化を促し、高強度化を可能とする。

石膏は、セメント１００質量部に対して無水物換算で０．５～８質量部配合され、０．５質量部未満では流動性や強度を高める作用は小さく、８質量部を超えて配合してもそれ以上強度の増進効果が期待できない。好ましくは１～５質量部である。

本発明の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートに使用される細骨材は、生コン工場で用いられている川砂や砕砂が最も入手し易いので好ましいが、特に

限定はされない。より高い強度を得るために高硬度の焼成ボーキサイトや鉄鉱石、石英へん岩、その他の細骨材を使用することには制限は受けないものである。また、最大骨材寸法を小さくするなどの特殊な粒度構成にする必要もないが、目的と用途によっては、最大骨材寸法を制限しても良い。通常は、土木学会や建築学会で規定している粒度構成のもので十分である。細骨材はセメントとシリカフュームとＣＧＦＡと石膏の合計（以下、単に結合材という）１００質量部に対して、５０～２００質量部配合する。５０質量部未満ではセメント硬化体が脆性的な性状を示し、曲げ強度が小さくなる場合がある。また、２００質量部を超えると、高性能減水剤を最大限に活用しても１５０Ｎ／ｍｍ^{2}以上の圧縮強度を得ることが困難となる。なお、本願のより好ましい範囲は、６０～１５０質量部である。

さらに、任意量の粗骨材を併用することも可能である。粗骨材の品質も細骨材と同様に特に限定されるものではなく、生コン工場で用いられているものを使用することが可能である。

本発明の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートを製造する際に、結合材１００質量部に対して、練り混ぜ水と高性能減水剤の合計量で１５～２５質量部配合（以下、単に水比という）する。但し、この場合の高性能減水剤は固形分濃度に関係なく液体状態で市販されている減水剤を示す。粉末の状態で市販されている高性能減水剤を使用する場合は１５～２５質量部の中には含めない。練り混ぜ水が１５質量部未満では、細骨材を少なくして高性能減水剤の減水率が最大となる質量を配合しても良好な流動性は得難く、２５質量部を超えると目的とする高い強度は得られない。

本発明の超高強度繊維補強セメント組成物等に使用できる高性能減水剤には、単に高性能減水剤と称されるものや高性能ＡＥ減水剤と称されるものなどである。また、高性能減水剤の種類や配合量は特に限定されるものではないが、いずれの種類の高性能減水剤でもセメント１００質量部に対する使用量は多くても５質量部であり、好ましくは４質量部である。５質量部を超える量を配合しても減水率を高めることができない場合が多い。

高性能減水剤とは、ポリアルキルアリルスルホン酸塩系高性能減水剤、芳香族アミノスルホン酸塩系高性能減水剤、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系高

性能減水剤、および、ポリカルボン酸塩系減水剤などのいずれかを主成分とするものであり、これらの一種又は二種以上が使用されるものである。ポリアルキルアリルスルホン酸塩系高性能減水剤には、メチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、及びアントラセンスルホン酸ホルマリン縮合物などがあり、減水率が大きくて空気連行性がなく、凝結遅延性も小さい特徴を有する反面、フローやスランプ保持性が小さいという課題を有する。市販品としては電気化学工業（株）社商品名「FT-500」とそのシリーズ、花王（株）社商品名「マイティー100（粉末）」や「マイティー150」とそのシリーズ、第一工業製薬（株）社商品名「セルフロー 155」、竹本油脂（株）社商品名「ポールファインMF」等、及び（株）フローリック社商品名「フローリックPS」とそのシリーズなどが代表的である。芳香族アミノスルホン酸塩系高性能減水剤としては、（株）フローリック社商品名「フローリック VP200」とそのシリーズがあり、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系高性能減水剤には、グレースケミカルズ社商品名「ダーレックス FT-3S」、昭和電工建材（株）社商品名「モルマスターF-10（粉末）」や「モルマスターF-20（粉末）」が挙げられる。

高性能ＡＥ減水剤は、ポリアルキルアリルスルホン酸塩系高性能減水剤、芳香族アミノスルホン酸塩系高性能減水剤、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系の改良型もあるが、一般的にはポリカルボン酸塩系減水剤を意味する場合がある。ポリカルボン酸塩系減水剤は不飽和カルボン酸モノマーを成分として含む共重合体又はその塩であり、例えばポリアルキレングリコールモノアクリル酸エステル、ポリアルキレングリコールモノメタクリル酸エステル、無水マレイン酸及びスチレンの共重合体やアクリル酸やメタクリル酸塩の共重合体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体から導かれた共重合体などが主流であり、高性能減水剤系よりも少ない添加量で減水率が大きい。一般に、空気連行性を有し、凝結硬化の遅延性も大きい反面、フローやスランプ保持性が良好であるという特徴を有する。（株）エヌエムビー社商品名「レオビルド SP ８ N, ８ HU」シリーズ、フローリック（株）社商品名「フローリック SF500S」シリーズ、竹本油脂（株）社商品名「チュポールHP8」、「チュポールHP11」シリーズ、グレースケミカルズ（株）社商品名「ダーレックススーパー100」、「ダーレックススーパー200」、「ダーレ

ックススーパー300」、「ダーレックススーパー1000」シリーズ、花王（株）社商品名「マイティー3000」、「マイティー21WH」、「マイティー21WH」シリーズ、その他が市販されている。

本発明の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート等に使用される金属繊維は長さが５～３０mmで、直径が０．１～１mmの金属繊維であり、モルタル又はコンクリート１m^3当たり０．５～３容積%配合される。長さが３０mmを超えるとモルタル又はコンクリートの流動性が低下し、その結果として曲げ強度の向上が期待できなくなる。また、５mm未満では細骨材の最大寸法より短くなるため、曲げ応力作用時の繊維補強効果が小さくなり、曲げ強度が低下する。好ましくは１０～３０mmである。金属繊維の直径は０．１mm未満では金属繊維そのものの強度が弱くなるので曲げ強度は向上し難い場合があり、１mmを超えると配合量を多くしても金属繊維のモルタル又はコンクリート中の単位体積あたりの本数が少なくなるので曲げ強度は向上しなくなる。

金属繊維の配合量はモルタル又はコンクリート１m^3中に０．５～３容積%であり、０．５容積%未満では曲げ強度を向上させる効果は小さく、３容積%を超えて配合しても曲げ強度の配合率に応じた増加は期待できない。好ましくは０．７～２．５容積%である。なお、金属繊維の材質は特に限定されないが、鋼製、ステンレス製が入手し易いのでより好ましい。

本発明の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート等の練り混ぜ方法も特別な方法は必要でなく、通常行われている練混ぜ方法で良い。なお、強制練り混ぜ型ミキサーを使用する場合、金属繊維を添加するタイミングは、モルタル又はコンクリートに流動性がでてきた時点でミキサーに投入して、再度練り混ぜするのが好ましい。

また、本発明の超高強度繊維モルタル又はコンクリート等の養生方法は限定されるものではなく、場所打ちコンクリートでは通常の養生方法、製品工場のコンクリートでは蒸気養生、オートクレーブ養生、及び温水養生などが可能である。

以下、本発明を実施例にて詳細に説明するが、これらに限られるものではない。

実施例で使用する材料と試験項目とその方法を以下にまとめて示す。

〔使用材料〕

セメント：電気化学工業（株）社製　普通ポルトランドセメント、密度 3.16 g/cm^3

細骨材　：新潟県姫川産川砂、5mm 以下、密度 2.62 g/ cm^3

ＳＦ　　：シリカフューム、エルケム社製、密度 2.44 g /cm^3

ＣＧＦＡ：オランダ産、密度 2.44 g/cc

石膏　　：不溶性無水石膏、天然産、密度 2.82 g/ cm^3

高性能減水剤：ポリカルボン酸塩系減水剤、グレースケミカルズ(株)社製「スーパー 1000N」

金属繊維Ａ：直径 0.2mm、長さ 20mm のステンレス製、引張強度 2000N/mm^2 以上、密度 7.85 g/cm^3

金属繊維Ｂ：直径 0.2mm、長さ 15mm の鋼製、引張強度 2000N/mm^2、密度 7.80 g/ cm^3

金属繊維Ｃ：直径 0.2mm、長さ 3，5，10，15，20，30，40mm の鋼製、引張強度 1600N/mm^2、密度 7.80 g/ cm^3

〔試験項目とその方法〕

・モルタルの練り混ぜとフローの測定

JIS R 5201 に準じた。フローは、抜き上げたときの静置フロー値(mm)とした。

・モルタル強度の測定方法

曲げ強度は JIS R 5201 に準じ、圧縮強度はφ 5 × 10cm の型枠に成型したものを用いた。

なお、モルタルの練り混ぜは JIS R 5201 のモルタルミキサーを使用し、セメント、シリカフューム、ＣＧＦＡ、石膏及び細骨材をあらかじめポリエチレン袋の中で手混合したものを練り鉢に入れ、水に高性能減水剤を溶解した練り混ぜ水を添加して、低速で５分間、高速で２分間練り混ぜた。金属繊維はモルタルが練り上がってから低速攪拌しながら少しずつ添加し、添加し終わってから３分間練り混ぜた。また、養生方法は、成形した超高強度繊維モルタル供試体は直ちに２０℃恒温室内で型枠上面をビニールシートにより封緘養生後、翌日脱型、蒸気養生槽に入れて８０℃まで昇温し、２４時間蒸気養生を行った。蒸気養生後自然放冷を行った後、強度測定試験を実施した。

実施例１

結合材１００質量部に対して、細骨材１００質量部、水(練り混ぜ水と減水剤を結合材に対して３質量部を含む)比１９質量部、金属繊維Ａの配合率を０．７容積%として、結合材の中のシリカフュームとＣＧＦＡの配合比率とその量及び石膏の配合量を任意に変えて超高強度繊維モルタルを練り混ぜ、供試体を成形して養生し、圧縮強度と曲げ強度を測定した結果を表１に示した。

表１

実験No.	配合割合(質量部)		添加量(質量部)	石膏類(質量部)	フロー値(mm)	曲げ強度	圧縮強度	曲げ/圧縮比	備考
	SF	CGFA							
1-1	—	—	—	—	160	16.2	138	1/8.5	比較例
1-2	100	—	20	—	205	17.5	169	1/9.7	比較例
1-3	—	100	20	—	197	16.3	145	1/8.9	比較例
1-4	70	30	20	—	214	18.3	160	1/8.7	比較例
1-5	—	—	—	4	165	15.0	156	1/10.4	比較例
1-6	100	—	20	4	210	16.6	186	1/11.2	比較例
1-7	—	100	20	4	201	18.0	162	1/9.0	比較例
1-8	97	3	20	4	212	18.7	182	1/9.7	比較例
1-9	95	5	20	4	219	21.4	180	1/8.4	発明例
1-10	90	10	20	4	230	26.8	179	1/6.7	発明例
1-11	80	20	20	4	232	28.6	178	1/6.2	発明例
1-12	70	30	20	4	243	30.3	175	1/5.8	発明例
1-13	60	40	20	4	231	27.1	162	1/6.0	発明例
1-14	50	50	20	4	220	21.1	156	1/7.4	発明例
1-15	40	60	20	4	203	17.3	133	1/7.7	比較例
1-16	70	30	20	0.5	221	20.5	165	1/8.0	発明例
1-17	70	30	20	1	235	22.3	172	1/7.7	発明例
1-18	70	30	20	2	240	25.8	180	1/7.0	発明例
1-19	70	30	20	3	242	28.2	181	1/6.4	発明例
1-20	70	30	20	5	244	29.5	192	1/6.5	発明例
1-21	70	30	20	6	231	28.3	189	1/6.7	発明例
1-22	70	30	20	8	216	27.6	187	1/6.8	発明例
1-23	70	30	5	4	172	20.2	152	1/7.5	発明例
1-24	70	30	7	4	193	22.1	160	1/7.3	発明例
1-25	70	30	10	4	210	24.0	169	1/7.0	発明例
1-26	70	30	25	4	237	28.6	171	1/6.0	発明例
1-27	70	30	30	4	220	29.0	162	1/5.6	発明例
1-28	70	30	40	4	206	26.3	158	1/6.0	発明例

(注１)シリカフューム、CGFA、石膏量はセメント１００質量部に対する配合割合(質量部)
(注２)曲げ強度と圧縮強度の単位はN/mm^2。

表１に示されるように、実験 No.1- １のプレーンに対して比較例のシリカフュームとＣＧＦＡの単独添加又はそれらに石膏を併用した実験 No.1- ２～No.1- ７の比較例では、圧縮強度はプレーンよりそれぞれ高くなるが、曲げ強度は２０Ｎ／ｍｍ^{2}を超えない。また、圧縮強度に対する曲げ強度の比率もプレーンと同等か、低下する傾向が示される。

実験 No.1- ８～No.1-15 では、石膏の配合量とシリカフュームとＣＧＦＡとの合計の配合量を一定としてシリカフュームとＣＧＦＡの配合比率を変化させた。ＣＧＦＡの配合比率が増加すると、圧縮強度は徐々に低下するが、曲げ強度は逆に増加して最大になり、その後低下する。すなわち、シリカフュームとＣＧＦＡの比率が９５：５より小さい（実験 No.1- ８：比較例）と、曲げ強度は２０Ｎ／ｍｍ^{2}未満であるが、９５：５（実験 No.1-9）で曲げ強度は２０Ｎ／ｍｍ^{2}を超え、７０：３０（実験 No.1-12）で最大となり、５０：５０（実験 No.1-14）よりもＣＧＦＡの配合率が多くなる（実験 No.1-15：比較例）と圧縮強度は１５０Ｎ／ｍｍ^{2}を下回り、曲げ強度も２０Ｎ／ｍｍ^{2}未満となる。以上より、シリカフュームとＣＧＦＡの配合比率(質量比率)は９５～５０：５～５０であり、好ましくはシリカフュームとＣＧＦＡの配合比率(質量比率)は９０～６０：１０～４０である。

また、石膏の配合量を変えた実験 No.1-16 ～ No.1-22 では、石膏０．５～８質量部で効果が認められる。また、石膏１質量部（実験 No.1-17）から効果が顕著になり、５質量部（実験 No.1-20）を超えて配合しても添加率に対する強度改善効果は認められない。したがって、より好ましい範囲は１～５質量部であることも示されている。

シリカフュームとＣＧＦＡの配合比率と石膏の配合量を一定としてシリカフュームとＣＧＦＡの配合量を変えた実験 No.1-23 ～ 1-28 では、圧縮強度と曲げ強度はそれぞれ１５０Ｎ／ｍｍ^2、２０Ｎ／ｍｍ^{2}以上得られ、配合量が多くなるほど高い値が得られるが、多すぎても相対的にセメント量が少なくなるので強度は低下し、シリカフュームとＣＧＦＡの合計の配合率は５～４０質量部であり、好ましくは７～３０質量部である。

実施例２

セメント１００質量部に対して、シリカフューム：ＣＧＦＡ＝７０：３０の混合物を１５質量部、石膏を３質量部配合した結合材に対して、細骨材の比率と水結合材比、金属繊維Ｂの配合量を変えて実施例１と同様の実験を行った。結果を表２に示す。フロー値は流し込み成形可能な２００±５ｍｍとなるように高性能減水剤量を任意に添加した。

表２

実験No.	細骨材(質量部)	金属繊維Ｂ(容積%)	※水量(質量部)	曲げ強度(N/mm²)	圧縮強度(N/mm²)	曲げ/圧縮比	備考
2-1	50	0.5	15.0	22.0	178	1/8.1	発明例
2-2	60	1.0	16.0	28.7	197	1/6.9	発明例
2-3	70	1.5	17.0	38.4	217	1/5.7	発明例
2-4	80	0.5	18.0	28.1	202	1/7.2	発明例
2-5		1.0		33.6	218	1/6.5	発明例
2-6		1.5		40.4	221	1/5.5	発明例
2-7		2.0		43.4	225	1/5.1	発明例
2-8		2.5		45.2	238	1/5.3	発明例
2-9		3.0		46.7	229	1/4.9	発明例
2-10		3.5		45.1	226	1/5.0	発明例
2-11	120	2.0	20.0	38.6	203	1/5.3	発明例
2-12	150	2.0	21.0	36.3	196	1/5.4	発明例
2-13	180	2.0	23.0	31.6	177	1/5.6	発明例
2-14	200	2.0	25.0	28.8	159	1/5.5	発明例
2-15	200	0.5	25.0	21.0	155	1/7.3	発明例

(注１)※水量は減水剤も含む
(注２)細骨材、水量はシリカフューム＋CGFA＋石膏量＋セメントからなる結合材１００質量部に対する配合割合(質量部)

表２より、高性能減水剤の効果が最大となる量を配合して、細骨材量を５０質量部と少なくしても、流し込み成型可能なフロー値を得るには水量は１５質量部であり、この場合、金属繊維Ｂを０．５容積%と少なくしても曲げ強度は２０Ｎ／ｍｍ²を超える強度が得られる(実験 No.2-1)。

細骨材量を増加させてゆくと、水量も多くなるが脆性的性質が改善されるために、圧縮強度は増加し、最大を示した後、低下する。したがって、圧縮強度から細骨材の配合量は５０～２００質量部であり、好ましくは６０～１５０質量部である(実験 No.2-1 ～ No.2-14)。なお、細骨材量が２００質量部で水量が２５質量

部でも、金属繊維Ｂ０．５容積%配合で曲げ強度は２０Ｎ／ｍｍ^{2}を超え、圧縮強度も１５０Ｎ／ｍｍ^{2}を超えることが示される(実験 No.2-15)。

曲げ強度は金属繊維Ｂの配合量に大きく依存するが、３．５容積%を超えて配合しても曲げ強度の増加は認められないことも示されている(実験 No.2-10)。

実施例３

セメント１００質量部に対して、シリカフューム：ＣＧＦＡ＝６０：４０の混合物を１３質量部、石膏を３質量部配合した結合材に対して、結合材１００質量部に対して細骨材を７０質量部、水を１６質量部、金属繊維Ｃの繊維長と配合量を変化させて実施例１と同様の実験を行った。結果を表３に示す。なお、高性能減水剤は結合材質量の３．０%とした。

表３

実験No.	金属繊維Ｃ 長さ(mm)	金属繊維Ｃ (容積%)	フロー値(mm)	曲げ強度 (N/mm^2)	圧縮強度(N/mm^2)	曲げ/圧縮比	備考
3-1	3	1.5	305	19.0	188	1/9.9	比較例
3-2	5		295	22.5	183	1/8.1	発明例
3-3	10		270	31.7	185	1/5.8	発明例
3-4	15		231	37.6	183	1/4.9	発明例
3-5	20		228	43.4	190	1/4.4	発明例
3-6	15	1.0	279	31.7	186	1/5.9	発明例
3-7	20		260	36.7	191	1/5.2	発明例
3-8	30		203	38.7	188	1/4.9	発明例
3-9	40		※125	20.6	190	1/9.2	比較例

(注１)※は流動性不良につき、成型が困難。また、成型したテストピースに多数の空隙が残存した。

表３より、繊維長が５～３０ｍｍであれば、良好な流動性を確保しつつ、高い曲げ強度を得ることができる。一方、繊維長が５ｍｍ未満(実験 No.3-1)では、曲げ強度向上の効果が小さい。また、繊維長が３０ｍｍを超える(実験 No.3-9)と、急速に流動性が低下し、成型に困難を生じる結果となる。

産業上の利用可能性

本発明の超高強度繊維補強セメント組成物、超高強度繊維補強モルタル又はコンクリートを用いることにより、超高強度で高靭性を利用して橋梁用構造部材、橋梁用付属物、地下構造部材、ダム構造部材、海洋構造部材、建築構造部材、建築建材、土木建築資材などに利用可能である。

請求の範囲

1．セメント、シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、石膏、及び金属繊維を含有し、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度繊維補強セメント組成物。

2．セメント１００質量部に対して、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの合計５～４０質量部、石膏０．５～８質量部を含有することを特徴とする請求の範囲第１項に記載の超高強度繊維補強セメント組成物。

3．セメント、シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、石膏、細骨材及び金属繊維を含有し、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

4．セメント１００質量部に対して、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの合計５～４０質量部、石膏０．５～８質量部を含有することを特徴とする請求の範囲第３項に記載の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

5．前記金属繊維が、長さ５～３０ｍｍのものであることを特徴とする請求の範囲第３項に記載の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

6．前記金属繊維が、長さ５～３０ｍｍのものであることを特徴とする請求の範囲第４項に記載の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

7．セメントとシリカフュームと石炭ガス化フライアッシュと石膏の合計１００質量部に対して、細骨材５０～２００質量部、練り混ぜ水と高性能減水剤の合計１５～２５質量部を含有し、金属繊維をモルタル又はコンクリート１m^3当たり０．５～３容積%含有することを特徴とする請求の範囲第３項～第６項のいずれか一項に記載の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

8．１５０Ｎ／mm^2以上の圧縮強度と、２０Ｎ／mm^2以上の曲げ強度を有することを特徴とする請求の範囲第３項～第６項のいずれか一項に記載の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

９．１５０Ｎ／ｍｍ^{2}以上の圧縮強度と、２０Ｎ／ｍｍ^{2}以上の曲げ強度を有することを特徴とする請求の範囲第７項に記載の超高強度繊維補強モルタル又はコンクリート。

１０．シリカフューム、石炭ガス化フライアッシュ、及び石膏を主成分とし、かつ、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの割合が質量比で９５～５０部：５～５０部であることを特徴とする超高強度セメント混和材。

１１．セメント１００質量部に対して、シリカフュームと石炭ガス化フライアッシュの合計５～４０質量部、石膏０．５～８質量部の割合で使用することを特徴とする請求の範囲第１０項に記載の超高強度セメント混和材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/307263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B28/02(2006.01), ***C04B18/08***(2006.01), ***C04B18/14***(2006.01), ***C04B22/14***(2006.01), *C04B14/48*(2006.01)

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)
C04B7/00-32/02, B09B1/00-5/00

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
A	JP 11-147747 A (Electric Power Development Co., Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims; Par. Nos. [0021], [0024] to [0025], [0029] (Family: none)	1-11
A	JP 2005-22931 A (Kajima Corp.), 27 January, 2005 (27.01.05), Claims; Par. Nos. [0006] to [0007], [0009], [0019] & WO 2005/003054 A1	1-11
A	US 4652433 A (FLORIDA PROGRESS CORP., ST.), 24 March, 1987 (24.03.87), Claims (Family: none)	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 June, 2006 (29.06.06)	11 July, 2006 (11.07.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０７２６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C04B28/02*(2006.01)，*C04B18/08*(2006.01)，*C04B18/14*(2006.01)，*C04B22/14*(2006.01)，*C04B14/48*(2006.01)

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.　C04B7/00-32/02，B09B1/00-5/00

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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
A	JP 11-147747 A (電源開発株式会社) 1999.06.02, 特許請求の範囲,[0021],[0024]-[0025],[0029] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-22931 A (鹿島建設株式会社) 2005.01.27, 特許請求の範囲,[0006]-[0007],[0009],[0019] & WO 2005/003054 A1	1-11
A	US 4652433 A (FLORIDA PROGRESS CORPORATION, ST.) 1987.03.24, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11

☐　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	国際調査報告の発送日
２９．０６．２００６	１１．０７．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　３０２９
永田　史泰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５