

明 細 書

発明の名称：膨張組成物、及び膨張性混和材

技術分野

[0001] 本発明は、主に、土木・建築業界において使用される膨張組成物、及び膨張性混和材に関する。

背景技術

[0002] コンクリートのひび割れ低減や曲げ耐力の向上は、コンクリート構造物の信頼性、耐久性、及び美観等の観点から重要であり、これらを改善する効果のあるセメント混和材である膨張材のさらなる技術の進展が望まれている。

[0003] 膨張材としては、これまで、カルシウムサルホアルミネート系膨張材、又は石灰系膨張材等が知られており、例えば、優れた膨張特性を有するコンクリート用膨張材、又は膨張材クリンカが提案されている（特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-029797号公報

特許文献2：特開2008-201603号公報

特許文献3：特開2008-156187号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このような膨張材を含んだセメント組成物においては、近年、更なる曲げ耐力（曲げ強度）の向上が求められている。また、曲げ強度は、膨張率が小さいと、ケミカルプレストレスの導入による曲げ強度の向上効果が小さくなり、一方で、膨張率が大きくても過膨張による組織破壊でベースの圧縮強度が低下するため、結果として曲げ強度が低下していた。そのため、膨張率を適切な範囲とすることが求められている。

[0006] 特許文献1に記載されている膨張材（セメント混和材）は、少ない添加量

で膨張性能に優れる膨張材を提供することを目的としており、また、特許文献2、3に記載されている膨張材（膨張組成物）は、安定した膨張発現性を有する膨張組成物を提供することを目的としている。このように、特許文献1～3に記載の膨張材は、曲げ強度の向上、及び、曲げ強度の向上を考慮して適切な膨張率とすることについての検討はなされていなかった。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、適切な膨張率と、曲げ強度を向上させることができる膨張組成物、及び膨張性混和材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、所定の平均結晶粒子径を有する遊離石灰結晶粒子を含むことにより、当該課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

[1] 結晶粒子の平均結晶粒子径が1～30 μm である遊離石灰結晶粒子を含む、膨張組成物。

[2] 前記遊離石灰結晶粒子の含有量が15質量%以上である、請求項1に記載の膨張組成物。

[3] 前記遊離石灰結晶粒子と、前記遊離石灰結晶粒子の間に存在する異相と、からなり、前記異相が、テルネサイト、ゲーレナイト、石膏、イーリマイト、及びカルシウムシリケートからなる群から選ばれる一または二以上を含む、[1]又は[2]に記載の膨張組成物。

[4] 前記異相が石膏を含み、前記石膏を3質量%以上60質量%以下含む、[3]に記載の膨張組成物。

[5] 前記遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の平均アスペクト比（長径／短径）が、1.0以上2.0以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の膨張組成物。

[6] 前記遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の最大長の標準偏差が、10.0以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の膨張組成物。

〔7〕前記異相は、テルネサイト及びゲーレナイトの少なくとも一方を含み、テルネサイト及びゲーレナイトの合計量が、前記異相中に、1質量%以上含有する、〔3〕～〔6〕のいずれかに記載の膨張組成物。

〔8〕無水石膏と、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の膨張組成物を含む、膨張性混和材。

〔9〕前記無水石膏が化学成分として、MgOを0.01～5.0質量%、及びSrOを0.01～1.0質量%含む、〔8〕に記載の膨張性混和材。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、適切な膨張率と、曲げ強度を向上させることができる膨張組成物、及び膨張混和材を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0010〕〔図1〕膨張組成物の表面のSEM画像である。

発明を実施するための形態

〔0011〕 以下、本発明の膨張組成物、及び膨張性混和材について詳細に説明するが、本発明は当該実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書における「%」及び「部」は特に限定しない限り質量基準とする。また、記号「～」を用いて規定された数値範囲は「～」の両端（上限及び下限）の数値を含むものとする。

〔0012〕 〔膨張組成物〕

本発明の膨張組成物は、結晶粒子の平均結晶粒子径が1～30 μ mである遊離石灰結晶粒子を含む、組成物である。

〔0013〕 膨張組成物に含まれる遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径は、1～30 μ mであり、2～25 μ mであることが好ましく、3～20 μ mであることがより好ましい。膨張組成物に遊離石灰を含有することで、膨張特性を付与することができる。なお、遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径が、1 μ m未満であると、十分な膨張率を得ることができず、曲げ強度の向上効果が得られにくくなる。また、遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径が、30 μ mを超えると、膨張率が高くなり、過膨張により圧縮強度が低下し、曲げ強度が低下

する。したがって、遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

[0014] 遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径の測定方法は、例えば、SEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、撮影したSEM写真から、適当な画像解析ソフトを用いて、任意に選択した100個の遊離石灰結晶粒子の平均により求めることができる。遊離石灰結晶粒子を選択する方法は、EDS（エネルギー分散型X線分光法）の分析結果を用いて、他の鉱物と区別することができる。画像解析ソフトとしては、例えば、株式会社マウンテック製の「Mac view」を用いることができる。具体的には、本実施形態においては、解析ソフトによって、選択した遊離石灰結晶粒子の円形あるいは楕円形の長径及び短径を求める。そして、これらの結晶粒子の長径の平均値（A）及び短径の平均値（B）を求め、この値を平均化した数値（ $(A + B) / 2$ ）を「平均結晶粒子径」としている。なお、円形の場合は、直径が長径及び短径となり、同じ数値となる。

[0015] 遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径は、製造時の焼成温度により調整することができ、焼成温度を高めることで、平均結晶粒子径を大きくすることができる。

[0016] 膨張組成物に含まれる遊離石灰結晶粒子の含有量は、15質量%以上であり、20質量%以上60質量%以下が好ましく、40質量%以上55質量%以下がより好ましい。膨張組成物中の遊離石灰結晶粒子の含有量を上記範囲とすることで、適切な膨張率と、曲げ強度を向上させることができる。

[0017] また、本発明の膨張組成物に含まれる遊離石灰結晶粒子の平均アスペクト比（長径／短径）は、1.0以上2.0以下であることが好ましく、1.1以上1.9以下がより好ましく、1.2以上1.8以下であることがさらに好ましい。平均アスペクト比を1.0以上2.0以下とすることで、適切な膨張率を得ることができ、曲げ強度を向上させることができる。

遊離石灰結晶粒子の平均アスペクト比は、製造時の焼成温度及び焼成時間を変化させることで、調整することができる。

[0018] なお、アスペクト比は、上記の平均結晶粒子径を求める際に使用したデータを用いて求めることができ、円形の場合はアスペクト比が1であり、楕円形の場合は、長径／短径により求めることができる。

[0019] さらに、本発明の膨張組成物に含まれる遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の最大長の標準偏差は、10.0以下であることが好ましく、8.0以下がより好ましく、6.0以下がさらに好ましい。結晶粒子径の最大長の標準偏差を10.0以下とすることで、適切な膨張率を安定して得ることができ、曲げ強度を向上させることができる。遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の最大長の標準偏差は、製造時の焼成温度及び焼成時間を変化させることで、調整することができる。

なお、「結晶粒子径の最大長」は、遊離石灰結晶粒子をSEM写真で観察したときに、1個の遊離石灰結晶粒子上の任意の2点間の直線距離のうち最大となる長さを意味する。最大長の測定についても、SEM画像を画像解析ソフトウェア（例えば、Mac view）に取り込んで行うことができる。

[0020] また、本発明の膨張組成物は、遊離石灰結晶粒子の間に異相を有することが好ましい。遊離石灰結晶粒子の間に異相を設けることで、遊離石灰結晶粒子を異相で被覆することができ、遊離石灰結晶粒子の反応を適切に遅らせることができる。したがって、膨張が導入しやすいとされる、セメントが固まり始める時期（セメント組成物中の水分が蒸発し、収縮が始まる時期）に適切に膨張を生じさせることができ、ケミカルプレストレスを効果的に導入することで、曲げ強度を向上させることができる。

[0021] 図1は、膨張組成物の表面のSEM画像である。異相は、膨張組成物の表面のSEM画像において、遊離石灰結晶粒子の結晶粒子間に存在するものである。あるいは、結晶粒子の界面に沿って存在するものである。SEM画像中、異相は、遊離石灰結晶粒子間に一または二以上含まれてもよい。図1においては、図中、矢印Aが遊離石灰、矢印Bが石膏（異相）、矢印Cがイーリマイト（異相）を示している。

[0022] 異相としては、テルネサイト ($2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$)、ゲーレナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、石膏、イーリマイト ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$)、及びカルシウムシリケートからなる群から選ばれる一または二以上を含んで構成することが好ましい。これらの中で、異相の成分としては、石膏を有することが好ましい。また、石膏と、テルネサイト、ゲーレナイト、及びイーリマイト ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$) からなる群から選ばれる一または二以上を含んで構成することがより好ましい。

異相として、上記の成分を含むことで、遊離石灰結晶粒子を含む膨張組成物の膨張率を適切な膨張率とすることができる。

[0023] (テルネサイト)

本実施形態の膨張組成物が有する異相は、テルネサイトを含有することができる。テルネサイトは、 $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$ で表される鉱物である。テルネサイトを含むことでコンクリートへの圧縮応力（ケミカルプレストレス）および鉄筋への引張ひずみ（ケミカルプレストレイン）が効率的に導入され、蓄積させることができる。

[0024] 膨張組成物の異相にテルネサイトを含有する場合は、膨張組成物中のテルネサイトの量が、0.5～15質量%であり、1～12質量%であることが好ましい。テルネサイトの量を15質量%以下とすることで、膨張組成物の反応性を高めることができるので、製造されるコンクリートの圧縮強度を向上させ、ひび割れ発生荷重を高くすることができ、ひび割れ幅を抑えることができる。また、0.5質量%以上であると、ひび割れ発生荷重を向上させる効果を十分に発揮することができる。

[0025] (ゲーレナイト)

本実施形態の膨張組成物が有する異相は、ゲーレナイトを含有することができる。ゲーレナイトは、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で表される鉱物である。ゲーレナイトは遊離石灰に比べて水和活性が低く、ゲーレナイトが含まれることで遊離石灰の反応を適度に遅らせ、セメントが硬化し始めた後に膨張することでコンクリートへの圧縮応力が導入されやすくなる。

[0026] 膨張組成物の異相にゲーレナイトを含有する場合は、膨張組成物中のゲーレナイトの量が、0.05～8質量%含むことがより好ましく、0.1～3質量%含むことがよりさらに好ましい。ゲーレナイトの含有量が上記範囲内であることで、コンクリートへの圧縮応力（ケミカルプレストレス）及び鉄筋への引張ひずみ（ケミカルプレストレイン）が効率的に導入され、蓄積させることができる。

[0027] （石膏）

本実施形態の膨張組成物が有する異相は、石膏を含有することができる。石膏の含有量は、膨張組成物中、3質量%～60質量%が好ましく、3質量%～50質量%がより好ましく、10質量%～40質量%がさらに好ましい。

[0028] （イーリマイト）

本実施形態の膨張組成物が有する異相は、イーリマイトを含有することができる。イーリマイトは、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ で表される鉱物である。石膏等の存在下で水和してエトリンガイト（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）を形成し初期強度の向上に寄与する。

[0029] 膨張組成物の異相にイーリマイトを含有する場合は、膨張組成物中のイーリマイトの量が、3質量%～30質量%が好ましく、8質量%～25質量%がより好ましい。3質量%～30質量%であることで、初期強度を良好にすることができる。

[0030] （カルシウムシリケート）

本実施形態の膨張組成物が有する異相は、カルシウムシリケートを含有することができる。カルシウムシリケートは、 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 以外のダイカルシウムシリケートや、トライカルシウムシリケート $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、ランキナイト $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、ワスナイト $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 以外のカルシウムシリケート等を含むことができる。

[0031] カルシウムシリケートの含有量は、膨張組成物中、1質量%～10質量%が好ましく、2質量%～8質量%がより好ましい。1質量%～10質量%で

あることで、強度を向上させることができる。

[0032] 異相を構成する成分としては、上記成分の中でも、テルネサイト及びゲーレナイトの少なくとも一方を含むことが好ましい。異相を構成する成分として、テルネサイト及びゲーレナイトの少なくとも一方を含むことで、適切な膨張率を得ることができ、かつ、曲げ強度を向上させることができる。

[0033] また、この時、テルネサイト及びゲーレナイトの合計量が、前記異相中に、1質量%以上含有することが好ましい。テルネサイト及びゲーレナイトの合計量は、2質量%以上であることがより好ましい。テルネサイト及びゲーレナイトの合計量を上記範囲とすることで、適切な膨張率を得ることができ、かつ、曲げ強度を向上させることができる。また、テルネサイト及びゲーレナイトの合計量は、15質量%以下であることが好ましく、13質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

[0034] 本実施形態において、上記異相の存在や異相を構成する成分の含有量の制御は、例えば、膨張組成物中に含まれる各成分の種類や配合量、膨張組成物の製造方法等を適切に選択することにより行うことが可能である。これらの中でも、例えばCaO原料、SiO₂原料、Al₂O₃原料を含む原料混合物を使用すること、高純度アルミ質レンガで炉内ライニングされたロータリーキルンを使用すること、及び／又は、キルン内部のレンガ表面に所定濃度のアルミナモルタルを塗布すること、焼成温度、乾式粉碎、造粒サイズの条件を適切に調整すること等が、上記異相の存在や異相を構成する成分の含有量を所望の状態とするための要素として挙げられる。

[0035] 膨張組成物中の遊離石灰の含有量、及び異相の各鉱物組成の含有量は、一般の分析方法で確認することができる。例えば、粉碎した試料を粉末X線回折で鉱物組成を確認するとともにデータをリートベルト法にて解析し、鉱物組成を定量することができる。また、化学成分結果に基づいて、鉱物組成量を計算によって求めることもできる。

[0036] 「膨張組成物の製造方法」

次に、膨張組成物の製造方法について説明する。

膨張組成物の製造方法は、 CaO 原料、 SiO_2 原料、 Al_2O_3 原料を含む原料混合物を、例えば、キルンにより焼成する工程を含む。

[0037] CaO 原料としては、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、石灰石、石炭灰、消石灰、及びアセチレン発生屑（副生消石灰）からなる群から選ばれる一または二以上を含んでもよい。この中でも、消石灰、副生消石灰を用いてもよい。

[0038] ここで、石炭灰（フライアッシュ、他）は、例えば、火力発電所のボイラから排出される石炭燃焼灰等、石炭を燃焼させて得られた燃焼灰の総称をいう。石炭灰として、例えば、石炭火力発電所から発生する灰であり、微粉炭燃焼によって生成し、燃焼ボイラの燃焼ガスから空気余熱器、又は節炭器等を通過する際に落下採取された石炭灰、電気集塵機で採取された石炭灰、更には燃焼ボイラの炉底に落下した石炭灰等が用いられる。

[0039] SiO_2 原料としては、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、ケイ石、ケイ砂、石英、珪藻土などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これらは、 CaO 原料や Al_2O_3 原料中に SiO_2 が必要量含まれていれば使用しなくてもよい。

例えば、 CaO 原料として、 SiO_2 を含む石炭灰を使用する場合、上記の SiO_2 原料を添加しなくてもよい。

[0040] Al_2O_3 原料としては、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、ボーキサイト、水酸化アルミニウム、及びアルミ残灰からなる群から選ばれる一または二以上を含んでもよい。アルミ残灰は水酸化アルミニウムを主体としてもよい。この中でも、ボーキサイトを用いてもよい。

[0041] これらの原料を、焼成後に所定の鉱物組成割合となるように調合し混合粉砕し、原料混合物を得る。

混合粉砕の方法は、特に限定されるものではなく、乾式粉砕法又は湿式粉

砕法を適用することができ、湿式粉碎法の場合は、その後造粒するために脱水処理を施す必要がある。また、原料に生石灰を用いる場合は、乾式で行うことが望ましい。

また、原料の仕込み割合を調整することで、膨張組成物中の遊離石灰結晶粒子と異相との比を制御することができる。

[0042] 焼成温度は、例えば、 $1,200^{\circ}\text{C}$ ～ $1,600^{\circ}\text{C}$ とすることができ、好ましくは $1,300^{\circ}\text{C}$ ～ $1,550^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1,400^{\circ}\text{C}$ ～ $1,450^{\circ}\text{C}$ である。

[0043] 焼成には、ロータリーキルンなどのキルンを使用できる。

例えば、 Al_2O_3 含有量が質量換算で99%以上の高純度アルミナ質レンガで焼成帯のレンガが構成されたロータリーキルンを使用してもよいし、及び／又は、焼成前にロータリーキルンの焼成帯のレンガ内部表面に、適当な濃度に調整したアルミナモルタルを塗布してもよい。

[0044] 焼成によってクリンカが得られる。クリンカは、公知の方法で粉碎し粉碎物としてもよい。

以上により、膨張組成物が得られる。

[0045] 膨張組成物は、原料成分を焼成してなる焼塊（クリンカ）でもよく、クリンカの粉末物であってもよい。

[0046] [膨張性混和材]

本発明の膨張性混和材は、無水石膏と、上記の膨張組成物と、を含む。この膨張性混和材含むセメント組成物とすることで、エトリンガイトの生成が促進される。エトリンガイトを生成することで、得られる硬化体に適切な膨張率を付与することができ、かつ、曲げ強度を向上させることができる。

なお、本明細書において、セメント組成物とは、セメントペースト、モルタル組成物、コンクリート組成物を含む意味で使用される。

[0047] 膨張性混和材中に含まれる無水石膏としては、化学成分として、 MgO を0.01～5.0質量%、及び SrO を0.01～1.0質量%含むことが好ましい。

MgOの含有量は、0.01～4.0質量%であることがより好ましく、0.01～3.0質量%であることがさらに好ましい。また、SrOの含有量は、0.01～0.08質量%であることがより好ましく、0.01～0.06質量%であることがさらに好ましい。

MgO及びSrOの量を上記範囲とすることで、適切な膨張率を付与することができる。

[0048] 無水石膏の含有量は、膨張性混和材中に5～45質量%含有することが好ましく、10～30質量%含有することが好ましく、15～25質量%含有することが好ましい。無水石膏の含有量を上記範囲とすることで、適切な膨張率を得ることができ、かつ、曲げ強度を向上させることができる。

[0049] [セメント組成物]

本実施形態に係るセメント組成物は、本発明の膨張性混和材と、セメントを含む。

[0050] 膨張性混和材の使用量は、使用する目的により異なるが、通常、コンクリート1m³当たり、20～60kgとすることが好ましく、30～50kgとすることがより好ましい。

[0051] セメントとしては、特に限定されるものではなく、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱等の各種ポルトランドセメントを用いることができる。

また、これらのポルトランドセメントに、高炉スラグ、フライアッシュ、又はシリカフューム等を混合した各種混合セメント、石灰石微粉末や高炉徐冷スラグ微粉末等を混合したフィラーセメント、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰等を原料として製造された廃棄物利用セメント、いわゆるエコセメント(R)、あるいは、廃棄物利用セメントを混合した混合セメント、市販されている微粒子セメント、並びに、アルミナセメント、サルフォアルミネートセメント、メタカオリン又はアロフェン等の粘土鉱物を混合した石灰石焼成粘土セメント(LC3)等を用いることができる。各種セメントや各種混合セメントを微粉末化して使用することも可能である。また、通常セメントに使用されている成分の成分量を増減して調整されたものも使用可能であり

、上記一種又は二種以上が併用可能である。

[0052] 水の使用量は特に限定されるものではないが、通常、セメントと、膨張性混和材からなる結合材に対して、水／結合材比が、例えば、25～60%であることが好ましく、30～55%であることがより好ましい。

[0053] セメント組成物を製造する際の混合方法は、特に限定されるものではなく、混合装置としては既存のいかなる装置も使用可能であり、例えば、傾胴ミキサ、強制二軸ミキサ、オムニミキサ、ヘンシェルミキサ、V型ミキサ及びナウタミキサ等の使用が可能である。

[0054] セメント組成物と水の混合は、それぞれの材料を施工時に混合してもよいし、あらかじめ一部を、あるいは全部を混合しておいても差し支えない。

[0055] セメント組成物の養生方法は特に限定されるものではなく、一般に行われる常温・常圧養生、蒸気養生、高温・高圧蒸気養生、及び加圧養生等のいずれの養生方法も適用可能である。

[0056] セメント組成物は、さらに、砂や砂利などの骨材や、急硬材、凝結調整剤、減水剤、高性能減水剤、AE剤、AE減水剤、高性能AE減水剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、水和熱抑制剤、高分子エマルジョン、ベントナイトやモンモリロナイトなどの粘土鉱物、ゼオライト、ハイドロタルサイト、及びハイドロカルマイト等のイオン交換体、硫酸アルミニウムや硫酸ナトリウムなどの硫酸塩、リン酸塩、並びに、ホウ酸等のうちの一種又は二種以上のその他の混和材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。

実施例

[0057] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0058] (実験例1)

(膨張組成物の調製)

膨張組成物は、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム二水和物、水酸化アルミニウム、及び二酸化珪素を用いて、各成分が表1に記載の含有量になるよう

に混合して、1, 400℃で2時間熱処理し、室温まで放置して、ボールミルを用いて粉碎した。なお、ブレン値は、3, 500 cm²/gであった。

また、遊離石灰結晶粒子の平均結晶粒子径は、調製した膨張組成物の表面のSEM写真を撮影し、画像解析ソフト（Mac view）を用いて、求めた。具体的には、画像解析ソフトにより、得られたSEM画像から任意の100個の遊離石灰結晶粒子を選択し、画像解析ソフトによって、円形あるいは楕円形の長径及び短径を求めた。これらの結晶粒子の長径の平均値（A）、及び短径の平均値（B）を求め、この値を平均化した数値（（A+B）/2）を「平均結晶粒子径」とした。なお、円形の場合は、直径が長径及び短径となり、同じ数値となる。

[0059] （使用材料）

炭酸カルシウム：試薬1級、市販品

硫酸カルシウム二水和物：試薬1級、市販品

水酸化アルミニウム：試薬1級、市販品

二酸化珪素：試薬1級、市販品

[0060] （コンクリートの製造方法）

調製した膨張組成物を用い、セメント380 kg/m³、膨張組成物40 kg/m³、細骨材709 kg/m³、粗骨材1072 kg/m³、及び水160 kg/m³を用い、スランプ8.0±2.5 cm、空気量：2.0±1.5%、W/C：38%、s/a：40%となるコンクリート配合で、コンクリート組成物を混練りした。得られたコンクリート組成物を、温度20℃で前置き養生を10時間行い、昇温速度20℃/時間で昇温し、最高温度65℃で2時間保持して蒸気養生を施した後、材齢1日まで自然降温し、コンクリートを製造した。製造したコンクリートの膨張率と曲げ強度を測定した。

[0061] （使用材料）

セメント：JIS R 5210：2019に準じた普通ポルトランドセメント、市販品

水：水道水

細骨材：新潟県姫川産天然砂、比重2.62

粗骨材：新潟県姫川産碎石、最大寸法25mm、比重2.64

[0062] (評価方法)

膨張率：JIS A 6202 コンクリート用膨張材の試験方法に基づき、養生7日目における膨張率を測定した。膨張率は、曲げ強度の向上を考慮すると、 $200 \sim 1000 \times 10^{-6}$ であることが好ましく、 $400 \sim 850 \times 10^{-6}$ であることがさらに好ましい。

曲げ強度：JIS A 6202：2017 付属書B B法に準じた一軸拘束膨張試験体をそれぞれ作製し、材齢1日で脱型した後、20℃水中養生を7日間施した前記試験体にパイ型変位計を取り付けて、JIS A 1106：2018に準じた曲げ強度試験を行い、幅0.05mm以上のひび割れが生じた時点の荷重から拘束条件における曲げ強度を算出した。

[0063] [表1]

試験No.	膨張組成物（組成）						遊離石灰の 結晶 粒子径 (μm)	評価結果		備考
	遊離石灰 (質量%)	真相						膨張率 (×10 ⁻⁶)	曲げ強度 (N/mm ²)	
		テルネサイト (質量%)	ゲーレンナイト (質量%)	石膏 (質量%)	イーリマイト (質量%)	カルシウム シリケート (質量%)				
1-1	50.0	4.0	1.4	29.0	3.0	10.0	0.5	300	5.7	比較例
1-2	48.0	3.0	0.6	33.0	5.0	8.2	1	520	6.4	実施例
1-3	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	600	6.8	実施例
1-4	45.0	0.4	0.1	30.2	20.0	0.6	30	590	6.7	実施例
1-5	52.0	2.0	0.4	28.0	5.0	8.0	70	1340	5.9	比較例
1-6	膨張材無添加							0	5.1	参考例

[0064] 表1に示す結果より、結晶粒子の平均結晶粒子径が本発明の範囲に含まれる遊離石灰結晶粒子を含む膨張組成物を用いたコンクリート（試験No. 1-2～4）は、平均結晶粒子径が本発明の範囲から外れる比較例（試験No. 1-1、1-5）と比較し、曲げ強度が向上していることが確認できる。また、膨張率も、結晶粒子径が本発明の範囲よりも小さい遊離石灰結晶粒子を用いたコンクリート（試験No. 1-1）は、膨張率が低く、結晶粒子径が本発明の範囲よりも大きい遊離石灰結晶粒子を用いたコンクリート（試験No. 1-5）は、膨張率が高く、曲げ強度が、試験No. 1-2～4より

低下しており、遊離石灰結晶粒子の平均粒子径が本発明の範囲に含まれないと、曲げ強度の向上効果が十分に発揮されず、膨張率も好ましい範囲に含まれないことが確認できる。

さらに、参考例として、膨張材無添加（試験No. 1－6）についても行った。膨張材を添加しない試験No. 1－6については、製造したコンクリートの膨張率が0であり、曲げ強度も低かった。

[0065] （実験例2）

実験例2は、異相に含まれる成分を変更することで、製造したコンクリートの膨張率と曲げ強度を測定した。

膨張組成物は、実験例1と同様に、各成分が表2に記載の含有量になるように、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム二水和物、水酸化アルミニウム、及び二酸化珪素を混合して調製した。

また、コンクリートも実験例1と同様の方法により製造した。結果を表2に示す。

[0066] [表2]

試験No.	膨張組成物（組成）						遊離石灰 の結晶 粒子径 （μm）	評価結果		備考
	遊離石灰 （質量％）	異相						膨張率 （×10 ⁻⁶ ）	曲げ強度 （N/mm ² ）	
		テルネサイト （質量％）	ゲーレンナイト （質量％）	石膏 （質量％）	イーリマイト （質量％）	カルシウム シリケート （質量％）				
1-3	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	600	6.8	実施例
2-1	43	0	0	52	0	0	5	580	6.7	実施例
2-2	54.4	5.8	0	35.2	0	0	5	720	7.2	実施例
2-3	44	0	0.8	30	0	25	5	500	6.4	実施例
2-4	42	0.8	0	45	12	0	5	580	6.6	実施例
2-5	43	0.4	0.4	33	2	20	5	590	6.7	実施例
2-6	14	0.4	0.4	55	20	7	5	360	6.1	実施例
2-7	16	0.4	0.4	51	20	8	5	420	6.3	実施例
2-8	60	5	0.4	20	4	7	5	810	7.5	実施例
2-9	55	2	2	0	20	20	5	780	7.4	実施例
2-10	50	3	3	2	19	18	5	730	7.2	実施例
2-11	50	2	2	4	20	18	5	720	7.1	実施例
2-12	20	0.5	0.5	58	15	5	5	440	6.5	実施例
2-13	15	0.5	0.5	62	10	10	5	400	6.2	実施例

[0067] 表2に示す結果より、少なくとも1つ以上の異相を有することで、曲げ強度を向上させることができ、膨張率も適切な範囲内とすることが確認できる

。

また、遊離石灰結晶粒子の含有量が、15質量%以上である膨張組成物を用いたコンクリート（試験No. 2-7、8）は、含有量が14質量%である膨張組成物を用いたコンクリート（試験No. 2-6）と比較し、曲げ強度を向上させることができ、膨張率も適切な範囲内とすることが確認できる。

。

[0068] （実験例3）

実験例3は、膨張組成物に無水石膏を添加した膨張性混和材を調製し、調製した膨張性混和材を用いて製造したコンクリートの膨張率と曲げ強度を測定した。

膨張組成物は、試験No. 1-3と同様の方法により製造した。

調製した膨張組成物に無水石膏を、膨張組成物100質量部に対して、表3に示す割合で添加し、膨張性混和材を調製した。調製した膨張性混和材を用いて、膨張組成物としての量が同じになるように、膨張性混和材を添加し、実験例1と同様の方法によりコンクリートを製造した。結果を表3に示す。

。

[0069] （使用材料）

無水石膏：表4に示す組成の無水石膏を用いた。

[0070] [表3]

試験No.	膨張組成物（組成）						遊離石灰 の結晶 粒子径 （μm）	使用した 石膏	石膏添加量（膨張 組成物100質量部 に対して） （質量部）	評価結果		備考
	遊離石灰 （質量%）	異相				膨張率 （×10 ⁴ ）				曲げ強度 （N/mm ² ）		
		テルネサイト （質量%）	ゲーレンナイト （質量%）	石膏 （質量%）	イーリマイト （質量%）						カルシウム シリケート （質量%）	
1-3	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	-	0	500	6.8	実施例
3-1	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	A	10	550	7.2	実施例
3-2	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	A	20	520	7.7	実施例
3-3	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	A	40	500	6.9	実施例
3-4	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	B	20	510	7.6	実施例
3-5	46.6	4.8	1.0	29.9	4.4	9.3	5	C	20	530	7.7	実施例

[0071]

[表4]

	化学成分（質量％）		
	石膏 A	石膏 B	石膏 C
S O ₃	56.83	52.28	54.86
C a O	41.32	41.15	39.78
M g O	0.06	2.90	2.17
S i O ₂	0.77	2.13	1.71
A l ₂ O ₃	0.75	0.46	0.46
F e ₂ O ₃	0.11	0.44	0.24
S r O	0.08	0.31	0.50
N a ₂ O ₃	0.02	0.07	0.05
K ₂ O	0.06	0.16	0.17
T i O ₂	—	0.05	0.05
C l	—	0.03	0.01
M n O	—	0.02	—
P ₂ O ₅	0.00	0.01	0.01
Total	100.0	100.0	100.0

[0072] 表3に示す結果より、膨張組成物に無水石膏を添加した膨張性混和材を用いることで、曲げ強度がさらに向上することが確認できた。石膏の添加量は、膨張組成物100質量部に対して、10～40質量部添加した膨張性混和材を用いたコンクリートにおいて、特に、曲げ強度の向上効果が得られた。

[0073] （実験例4）

実験例4は、セメントの代替として補助セメント材料を用いて製造したコンクリートの膨張率と曲げ強度を測定した。

膨張組成物は、試験No. 1～3と同様の方法により製造した。

コンクリートは、表5に記載の補助セメント材料を、セメント100質量部に対して、表5に記載の量をセメントから置換して、実験例1と同様の方法により製造した。高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、メタカオリン、下水汚泥焼却灰は市販品を用いた。結果を表5に示す。

[0074] [表5]

試験No.	膨張組成物（組成）						遊離石灰 の結晶 粒子径 （μm）	補助セメント 材料	セメント置換分 （質量部）	評価結果		備考
	遊離石灰 （質量%）	異相				膨張率 （×10 ⁻⁵ ）				曲げ強度 （N/mm ² ）		
		テルネサイト （質量%）	ゲーレンサイト （質量%）	石膏 （質量%）	イーリマイト （質量%）						カルシウム シリケート （質量%）	
1-3	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5			600	6.8	実施例
4-1	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	窯炉スラグ	40	520	7.3	実施例
4-2	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	フライアッシュ	10	510	6.8	実施例
4-3	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	メタカオリン	10	490	7.5	実施例
4-4	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	下水汚泥焼却灰	10	500	6.4	実施例

[0075] 表5に示す結果より、セメントに代えて補助セメント材料を用いた場合においても、曲げ強度を向上させることができ、膨張率も好ましい範囲とすることができた。

[0076] (実験例5)

実験例5は、遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の平均アスペクト比（長径／短径）、及び最大長の標準偏差が異なる膨張組成物を用いて、コンクリートの膨張率と曲げ強度を測定した。膨張組成物は、実験例1と同様に、各成分が表5に記載の含有量になるように、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム二水和物、水酸化アルミニウム、及び二酸化珪素を混合して調製し、焼成温度と焼成時間の条件を変更することで、表6に記載の平均アスペクト比、標準偏差を有する遊離石灰結晶粒子を含む膨張組成物を得た。

得られた膨張組成物を用いて、実験例1と同様の方法により、コンクリートを製造した。結果を表6に示す。

[0077] [表6]

試験No.	膨張組成物（組成）						遊離石灰 の結晶 粒子径 (μm)	平均アス ペクト比 (-)	最大長の 標準偏差 (-)	評価結果		備考
	遊離石灰 (質量%)	異相								膨張率 ($\times 10^{-5}$)	曲げ強度 (N/mm^2)	
		テルネサイト (質量%)	ゲーレンサイト (質量%)	石膏 (質量%)	イーリマイト (質量%)	カルシウム シリケート (質量%)						
1-3	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	1.37	2.01	600	6.8	実施例
5-1	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	2.05	1.80	520	6.4	実施例
5-2	46.6	4.8	1	29.9	4.4	9.3	5	1.39	10.60	540	6.5	実施例

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の膨張組成物は、土木・建築業界において幅広く適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶粒子の平均結晶粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である遊離石灰結晶粒子を含む、膨張組成物。
- [請求項2] 前記遊離石灰結晶粒子の含有量が 15 質量%以上である、請求項 1 に記載の膨張組成物。
- [請求項3] 前記遊離石灰結晶粒子と、前記遊離石灰結晶粒子の間に存在する異相と、からなり、前記異相が、テルネサイト、ゲーレナイト、石膏、イーリマイト、及びカルシウムシリケートからなる群から選ばれる一または二以上を含む、請求項 1 又は 2 に記載の膨張組成物。
- [請求項4] 前記異相が石膏を含み、前記石膏を 3 質量%以上 60 質量%以下含む、請求項 3 に記載の膨張組成物。
- [請求項5] 前記遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の平均アスペクト比（長径／短径）が、1.0 以上 2.0 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の膨張組成物。
- [請求項6] 前記遊離石灰結晶粒子の結晶粒子径の最大長の標準偏差が、10.0 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の膨張組成物。
- [請求項7] 前記異相は、テルネサイト及びゲーレナイトの少なくとも一方を含み、テルネサイト及びゲーレナイトの合計量が、前記異相中に、1 質量%以上含有する、請求項 3 に記載の膨張組成物。
- [請求項8] 無水石膏と、請求項 1 又は 2 に記載の膨張組成物を含む、膨張性混和材。
- [請求項9] 前記無水石膏が化学成分として、 MgO を 0.01 ～ 5.0 質量%、及び SrO を 0.01 ～ 1.0 質量%含む、請求項 8 に記載の膨張性混和材。