

明 細 書

発明の名称：

セメント混和材、セメント混和材の製造方法及びセメント組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、土木分野、建築分野等で用いられるセメント混和材、セメント混和材の製造方法及びセメント組成物に関する。
- [0002] 高層ビルなどの建築構造物やトンネルなどの土木構造物に用いられるコンクリートは、耐火性能が求められる。コンクリートの耐火性能を向上させる方法としては、有機繊維を配合することが効果的とされている。これは有機繊維が燃焼によって気化して多数の空洞をつくとともに、空洞間にひびが入りコンクリート構造体から発生する水蒸気が外部へ抜けるパスを形成し、コンクリートの爆裂を防止する技術である（特許文献 1、2、3）。
- [0003] 一方、コンクリートは原材料としてセメントを多量に使用するため、 CO_2 排出量の大きい材料であるとされる。これは主として、セメントの生産過程で、炉の燃焼エネルギーを得るために化石燃料を多量に使用することに加え、石灰石の脱炭酸反応（ $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ）が生じることによる。コンクリートとしての CO_2 排出量を低減することは地球温暖化対策の一環として重要なテーマとなっている。
- [0004] コンクリート製品を製造する際に排出される CO_2 のトータル量を低減するためには、セメント代替として産業副産物（高炉スラグ微粉末、フライアッシュなど）を多量に配合させることによりセメント使用量を削減することが有効であり、種々研究が進められている。
- [0005] また、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ （ $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ；ピーライト γ 相とも呼ばれる）のような非水硬性化合物を混和材として配合したコンクリートを強制的に炭酸（塩）化養生させることにより、 CO_2 吸収から表層部を緻密化した耐久性の高いコンクリート製品を得る技術が知られている（例えば特許文献 3）。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は水和反応せず、 CO_2 と反応して CaCO_3 と SiO_2 に富むゲ

ルを生成する。これらの生成物はセメントマトリクス中の空隙を埋め、コンクリート製品表層部の耐久性を飛躍的に向上させる。この場合、炭酸（塩）化養生でコンクリートに吸収された CO_2 の分だけコンクリート製品を得る上でのトータル CO_2 排出量は削減されることになる。（特許文献4、5）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5－220881号公報
特許文献2：特開2010－120839号公報
特許文献3：特開2018－20944号公報
特許文献4：特開平10－194798号公報
特許文献5：特開2007－22878号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記特許文献1～3に記載される技術においては、温度上昇が急速に進行する場合、繊維の燃焼によるパス形成が間に合わず、爆裂が生じる場合がある。また、従来の耐火コンクリートは有機繊維を配合するため、燃焼条件によっては一酸化炭素などの有毒ガスが生じる可能性も考えられ、閉塞空間で火災が生じた場合には、被害が拡大する可能性も考えられる。

また、特許文献4に示される $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ のような非水硬性化合物を配合した高耐久性コンクリートにおいては、養生対象の構造体を、所定の炭酸ガス濃度を維持可能な遮蔽空間内に配置することが前提となっている。したがって、養生設備内に収容不可能な巨大なコンクリート構造体を養生の対象とするためには、配合した非水硬性化合物の炭酸（塩）化をより促進できるようなセメント混和材が必要とされる。

- [0008] 本発明は、火災などにより高温に晒されても有毒ガスが発生しない耐火性に優れ、かつ、受熱後の圧縮強度残存比とヤング係数残存比、また、受熱後の中性化抵抗性に優れたセメント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

[0009] 本発明者らは、上記のような問題を解決するために鋭意研究を行った結果、特定の形状を有するダイカルシウムシリケート化合物を含むセメント混和材が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記のとおりである。

[0010] [1] 顕微鏡観察により測定される平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、かつ、(長軸径/短軸径)で表される平均アスペクト比が1.3以上であるダイカルシウムシリケート化合物を含有してなるセメント混和材。

[2] 前記ダイカルシウムシリケート化合物の($4 \times \text{円周率} \pi \times \text{面積} / (\text{周長の2乗})$)で表される真円度の平均値が0.8以下である上記[1]に記載のセメント混和材。

[3] 化学組成が CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、および SO_3 の合計100質量部に対して、 CaO が44～75質量部、 SiO_2 が18～55質量部、 Al_2O_3 が1～3質量部、 MgO が0～5質量部、 SO_3 が0～2質量部であり、ブレン比表面積値が $2,000 \sim 6,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ である上記[1]または[2]に記載のセメント混和材。

[4] 前記セメント混和材100質量部に対し、さらに炭酸カルシウム5質量部以下含有してなる上記[1]～[3]のいずれかに記載のセメント混和材。

[5] さらにスラグおよび/またはポゾラン物質を含有する上記[1]～[4]のいずれかに記載のセメント混和材。

[6] 前記スラグおよび/またはポゾラン物質が、高炉スラグ(高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグ)、製鋼スラグ(転炉スラグ、電気炉スラグ)、フライアッシュ、シリカフューム、メタカオリン、パルプスラッジ焼却灰、下水汚泥焼却灰、火山ガラス微粉末、及び廃ガラス粉末からなる群より選ばれた一種又は二種以上を含有してなる上記[5]に記載のセメント混和材。

[7] 前記ダイカルシウムシリケート化合物とスラグおよび/またはポゾラン物質との配合割合が、質量比で $10/1 \sim 1/10$ である上記[5]また

は〔6〕に記載のセメント混和材。

〔8〕 CaO/SiO_2 モル比が1.3～3.0であり、 SO_3 の含有量が0～3質量%となるように、 CaO を含む原料、 SiO_2 を含む原料、 SO_3 を含む原料を配合し、1,000℃以上、1,800℃以下で熱処理して得られるクリンカーを、ブレン比表面積値2,000～6,000 cm^2/g に調整することを特徴とするセメント混和材の製造方法。

〔9〕セメントと、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のセメント混和材を含有するセメント組成物。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、耐火性に優れ、かつ、受熱後の圧縮強度残存比とヤング係数残存比、また、受熱後の中性化抵抗性に優れたセメント混和材を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0012〕 以下、本発明の実施形態（本実施形態）について詳細に説明する。なお、本明細書で使用する部や％は特に規定のない限り質量基準である。

〔0013〕〔セメント混和材〕

本実施形態に係るセメント混和材は、ダイカルシウムシリケート化合物を含有してなる。

〔0014〕＜ダイカルシウムシリケート化合物＞

本発明に係るダイカルシウムシリケート化合物は、平均粒子径が5～100 μm であり、かつ、（長軸径／短軸径）で表される平均アスペクト比が1.3以上であることを特徴とする。

また、該ダイカルシウムシリケート化合物は、 $(4 \times \text{円周率} \pi \times \text{面積} / (\text{周長の2乗}))$ で表される真円度の平均値（以下「平均真円度」と記載することがある。）が0.8以下であることが好ましい。

前記ダイカルシウムシリケート（以下「DCS」と記載することがある。）化合物の平均粒子径は、上述のように、5～100 μm の範囲であることを必須とする。平均粒子径が5～100 μm から外れた場合、加熱温度に対

して圧縮強度残存比が大きく低下する傾向がある。以上の観点から、DCS化合物の平均粒子径は、 $10 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $15 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましい。

[0015] 前記ダイカルシウムシリケート化合物の（長軸径／短軸径）で表される平均アスペクト比は、上述のように、 1.3 以上であることを必須とする。平均アスペクト比が 1.3 より小さい場合、加温後の中性化深さが大きくなる傾向がある。以上の観点から、平均アスペクト比は、 1.5 以上がより好ましく、 1.7 以上がさらに好ましい。

[0016] また、前記ダイカルシウムシリケート化合物の平均真円度は、上述のように、 0.8 以下であることが好ましい。平均真円度が 0.8 以下であると、耐火性向上の点で有利である。以上の観点から、平均真円度は 0.75 以下であることがより好ましく、 0.7 以下であることがさらに好ましい。平均真円度の下限値としては、特に制限はないが、通常 0.5 程度である。

なお、平均真円度は、上述の通り、 $4 \times \text{円周率} \pi \times \text{面積} / (\text{周長の} 2 \text{ 乗})$ で表される真円度の平均値を示すものである。

[0017] <平均粒子径、平均アスペクト比、平均真円度の測定方法>

ダイカルシウムシリケート化合物の平均粒子径、平均アスペクト比、平均真円度は、以下のようにして測定できる。

[0018] (1) 複数のダイカルシウムシリケート化合物について、当該ダイカルシウムシリケート化合物を平面に投影した像を得る。このような像は、例えば、複数のダイカルシウムシリケート化合物を一方向から撮影することによっても得られるし、ダイカルシウムシリケート化合物を含む多孔質層の断面を撮影することによっても得られる。

[0019] (2) 得られた像から、ダイカルシウムシリケート化合物の一粒ずつについて、粒子径、アスペクト比、真円度（面積、周長）を測定する。粒子径、アスペクト比、真円度（面積、周長）は、適当な画像解析ソフト（IMAGE Jなど）を使用すれば測定できる。測定する粒子点は $3,000$ 点～ $5,000$ 点の範囲であることが好ましい。 $3,000$ 点以上であると測定誤差が

小さくなり、5,000点以下であると計測者の身体的負担が小さくなるため好ましい。

[0020] (3) 測定した粒子径、アスペクト比、真円度から、それぞれの平均値を算出して、平均粒子径、平均アスペクト比、および平均真円度とすることができる。

なお、アスペクト比とは、(長軸径)/(短軸径)で表される値である。この値が1に近づくほど、真円に近づくことを示す。

[0021] 本発明におけるダイカルシウムシリケート化合物は、総量で10質量%以下であれば、MgOやR₂O(Rはアルカリ金属)等を含有していても特に問題ない。また、本発明におけるDCS化合物は総量で10質量%以下であれば、急冷によって生成するガラス相を含んでも特に問題ない。

[0022] ダイカルシウムシリケート化合物の粉末度は、ブレン比表面積値(以下、「ブレン値」という。)で2,000~6,000cm²/gであることが好ましく、2,500~5,000cm²/gがより好ましい。2,000cm²/g以上であると十分な圧縮強度発現性、耐火性能が得られる。一方、6,000cm²/g以下であれば受熱後の中性化抵抗性が得られる。

[0023] DCS化合物は、CaOを含む原料、SiO₂を含む原料、Al₂O₃を含む原料等を混合して、キルンでの焼成や電気炉での熔融等の熱処理をして得られる。熱処理温度は原料の配合にもよるが1,400℃以上、1,800℃以下が好ましく、1,450℃以上、1600℃以下がより好ましく、1,450℃以上、1,550℃以下がさらに好ましい。1,400℃未満では効率良く反応が進まず未反応のAl₂O₃が残り、ダイカルシウムシリケートが得られない場合があり、逆に、1,800℃を超えると、熱処理の際にコーティングが付きやすくなり、操業が困難になるばかりか、エネルギー効率が悪くなる場合がある。

[0024] 本混和材におけるダイカルシウムシリケート化合物の含有率は、35%以上が好ましく、45%以上がより好ましい。また、ダイカルシウムシリケート化合物の含有率の上限値は特に限定されない。

[0025] 本混和材中のダイカルシウムシリケート化合物を定量する方法として、粉末X線回折によるリートベルト法等が挙げられる。

[0026] <セメント混和材の化学組成>

本実施形態に係るセメント混和材は、その化学組成がCaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、およびSO₃の合計100部に対して、CaOが44～75部、SiO₂が18～55部、Al₂O₃が1～3部、MgOが0～5部、SO₃が0～2部の範囲にあることが好ましく、CaOが49～70部、SiO₂が23～50部、Al₂O₃が1～2部、MgOが0～3部、SO₃が0～1部の範囲にあることがより好ましい。この範囲内であると脱型可能な強度への到達時間の延長がなく、圧縮強度が維持され、耐火性能の付与に要する時間の延長がなく、受熱後の中性化深さを小さくすることができるなどの利点があり好ましい。

[0027] また、本実施形態に係るセメント混和材は、セメント混和材100部に対して、さらに炭酸カルシウムを5部以下の範囲で含有していてもよい。炭酸カルシウムを含有することでセメント混和材の貯蔵安定性が増したり、製造したコンクリートの強度発現性が向上するなどの利点がある。以上の観点から炭酸カルシウムの含有量は0.5～3部の範囲であることがさらに好ましい。

[0028] <原料>

本発明で使用するセメント混和材の製造に使用する原料について説明する。

[0029] <<CaOを含む原料>>

CaOを含む原料は特に限定されない。工業原料として市販されている、例えば、生石灰(CaO)、消石灰(Ca(OH)₂)、石灰石(CaCO₃)などが挙げられる。加えて、アセチレン副生消石灰などの副生消石灰、鉄鋼スラグ(転炉スラグ、電気炉スラグ)、石炭灰、木質バイオマス燃焼灰、廃コンクリート塊から発生する微粉末、コンクリートスラッジなどの産業廃棄物、および都市ゴミ焼却灰なども、本発明の効果を阻害しない範囲で適用

できる。熱処理時の非エネルギー由来の CO_2 排出量の削減の点からも、副生消石灰、廃コンクリート塊から発生する微粉末、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰など、 CaO を含む産業副産物から選ばれる1種又は2種以上を利用できる点で好ましい。中でも他の産業副産物に比べて不純物量が少ない副生消石灰の使用がさらに好ましい。

[0030] 副生消石灰としては、カルシウムカーバイド法によるアセチレンガスの製造工程で副生される副生消石灰（アセチレンガス製造方法の違いで、湿式品と乾式品がある）、カルシウムカーバイド電気炉の湿式集塵工程で捕獲されるダスト中に含まれる副生消石灰といったアセチレン副生消石灰等が挙げられる。副生消石灰は、例えば、水酸化カルシウムが65～95%（好ましくは、70～90%）で、その他に、炭酸カルシウムを1～10%、酸化鉄を0.1～6.0%（好ましくは、0.1～3.0%）含む。これらの割合は蛍光X線測定、及び示差熱重量分析（TG-DTA）で求まる質量減量分（ Ca(OH)_2 ：405℃～515℃付近、 CaCO_3 ：650℃～765℃付近）にて確認することができる。なお、レーザー回折・散乱法で測定する体積平均粒子径は、50～100 μm 程度である。

さらに、JIS K 0068「化学製品の水分測定方法」中、乾燥減量法で測定される水分率は、10%以下であることが好ましい。また、 CaS 、 Al_2S_3 、及び $\text{CaC}_2 \cdot \text{CaS}$ などイオウ化合物を含んでもよいが、2%以下であることが好ましい。

[0031] << SiO_2 を含む原料>>

SiO_2 を含む原料は特に限定されない。工業原料として市販されている、例えば、ケイ石、ケイ砂、石英、珪藻土などが挙げられる。さらには、シリカフュームやフライアッシュに代表されるような産業副産物として発生する様々なシリカ質ダストなども、本発明の効果を阻害しない範囲で適用できる。

[0032] << Al_2O_3 を含む原料>>

Al_2O_3 を含む原料は特に限定されない。工業原料として市販されている

、例えば、 Al_2O_3 や水酸化アルミニウム、ボーキサイトなどが挙げられる。なお、ボーキサイトは Al_2O_3 とともに Fe_2O_3 、さらに SiO_2 や TiO_2 を含んでいるため望ましい。一方、 CaO や SiO_2 を含む原料中に Al_2O_3 が必要量含まれていれば、 Al_2O_3 を含む原料は使用しなくてもよい。

[0033] <<MgO原料>>

本発明で使用するMgO原料は特に限定されないが、例えば溶融マグネシア、焼結マグネシア、天然マグネシア、および軽焼マグネシアなどのマグネシアが使用可能である。ここでいうMgO原料とは、海水法により海水から抽出された水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、天然MgOであるマグネサイト、または、天然炭酸マグネシウムをロータリーキルンなどで焼成して得られる焼結マグネシアクリンカー、その焼結マグネシアクリンカーを電気炉などで溶融して得られる電融マグネシアクリンカーを、所定のサイズに粉碎し、篩い分けしたものである。

[0034] << SO_3 を含む原料>>

SO_3 を含む原料は特に限定されないが、例えば生石膏、硬石膏(無水石膏)、焼石膏(半水石膏)、脱硫石膏(二水石膏)などが挙げられる。

[0035] <<不純物>>

CaO 原料、 SiO_2 原料、 Al_2O_3 原料、MgO原料、 SO_3 原料には不純物を含む場合があるが、本発明の効果を阻害しない範囲内では特に問題とはならない。不純物の具体例としては、例えば、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、F、 B_2O_3 、塩素などが挙げられる。また、共存する化合物としては、遊離酸化カルシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート、カルシウムアルミノシリケート、カルシウムフェライトやカルシウムアルミノフェライト、カルシウムフォスフェート、カルシウムボレート、マグネシウムシリケート、リュースイト(K_2O 、 Na_2O)・ Al_2O_3 ・ SiO_2 、スピネル MgO ・ Al_2O_3 、マグネタイト Fe_3O_4 、前述の CaS 、 Al_2S_3 、及び CaC_2 ・ CaS などイオウ化合物などが挙げられる。

[0036] これらの不純物のうち、ダイカルシウムシリケート化合物中のS（硫黄）の含有率は酸化物（ SO_3 ）換算で1.0%以下であることが好ましく、0.7%以下であることがより好ましく、さらに0.5%以下であることが好ましい。1.0%以下であることで、十分な炭酸（塩）化促進効果が得られ、また、凝結や硬化性状を適切な範囲にすることができる。酸化物（ SO_3 ）換算でのSの含有率は、蛍光X線測定により測定することができる。なお、DCS化合物中のS（硫黄）は、酸化物換算で2%程度であれば存在していてもよい。

[0037] <スラグおよび／またはポゾラン物質>

本発明のセメント混和材には、スラグおよび／またはポゾラン物質を含んでいてもよい。スラグおよび／またはポゾラン物質は潜在水硬性物質であり、特に限定されるものではないが、例えば、高炉スラグ（高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグ）、製鋼スラグ（転炉スラグ、電気炉スラグ）、フライアッシュ、シリカフェーム、メタカオリン、パルプスラッジ焼却灰、下水汚泥焼却灰、火山ガラス微粉末、廃ガラス粉末等があげられる。これらは、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

これらのうち、充分な受熱後の圧縮強度残存比とヤング係数残存比、また、受熱後の中性化抵抗性の効果を維持させる点から、高炉水砕スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェーム、メタカオリンが好ましい。

[0038] また、DCS化合物とスラグおよび／またはポゾラン物質との配合割合は特に限定されるものではないが、質量比で10/1～1/10が好ましく、5/1～1/5がより好ましい。

DCS化合物とスラグおよび／またはポゾラン物質（潜在水硬性物質）の配合割合を上記の範囲とすることにより、DCS化合物単独の場合と比べて充分な防錆効果、塩化物イオンの浸透抵抗性、Caイオンの溶脱抑制効果、自己治癒能力の向上が得られる。

[0039] また、本発明では、充分な受熱後の圧縮強度残存比とヤング係数残存比、また、受熱後の中性化抵抗性の効果を維持させるため、 CaO/SiO_2 モル

比が0.15～0.7で SO_3 含有量が0～3%のセメント混和材とスラグおよび／またはボゾラン物質を併用することもできる。

なお、本実施形態は、 γ -DCS等の非水硬性化合物を含む産業副産物を用いることもできる。この際には不純物が共存する。このような産業副産物として、製鋼スラグ等が挙げられる。

[0040] <セメント混和材の製造方法>

セメント混和材は、 CaO を含む原料、 SiO_2 を含む原料、 SO_3 を含む原料を配合し、 CaO/SiO_2 モル比が1.3～3.0であり、 SO_3 の含有量が0～3%となるように配合して、1,000℃以上の高温での熱処理によって製造することができる。熱処理の方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ロータリーキルンや電気炉などによって行うことができる。また、その熱処理温度は、一義的に定められるものではないが、通常、1,000～1,800℃程度の範囲で行われ、1,200～1,600℃程度の範囲で行われることが多い。

また、上記のようにして製造したクリンカーを、以下に詳述するブレーン比表面積になるように篩わけして調整することが好ましい。

[0041] <セメント混和材のブレーン比表面積>

本混和材のブレーン比表面積は特に限定されるものではないが、1,500 cm^2/g 以上が好ましく、また上限は8,000 cm^2/g 以下が好ましい。なかでも、2,000～6,000 cm^2/g がより好ましく、4,000～6,000 cm^2/g が最も好ましい。ブレーン比表面積が1,500 cm^2/g 以上であることで、良好な材料分離抵抗性が得られ、炭酸（塩）化促進効果が十分になる。また、8,000 cm^2/g 以下であることで粉砕する際の粉砕動力が大きくなり経済的であり、また、風化が抑制され品質の経時的な劣化を抑えることができる。

[0042] <セメント>

本発明で使用するセメントとしては、特に制限されないが、ポルトランドセメントを含有するものが好ましく、たとえば普通、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が挙げられる。また、これらポルトランドセメントに、高炉スラグ、フライアッシュ、又はシリカを混合した各種混合セメント、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰など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）、及び石灰石粉末等を混合したフィラーセメント等が挙げられる。また、従来セメントに比べてCO₂排出量が少ないジオポリマーセメント、サルフォアルミネートセメント、石灰石焼成粘土セメント（LC3）も挙げられる。これらのうちの一種又は二種以上が使用可能である。

[0043] 本実施形態のセメント組成物では、低水結合材比の時、中性化抑制が強く求められている高炉セメントやエコセメントに対して有益であり、特に高炉セメントと併用することが最も好ましい。

[0044] セメント混和材の使用量は特に限定されるものではないが、通常、ダイカルシウムシリケート化合物のみをセメント混和材として使用する場合、セメントとセメント混和材からなるセメント組成物100部中、1～15部が好ましく、2～12部がより好ましい。セメント混和材の使用量が少ないと充分な受熱後の圧縮強度残存比とヤング係数残存比、また、受熱後の中性化抵抗性が得られない場合があり、過剰に使用すると強度発現性の低下が現れるようになる場合がある。また、ダイカルシウムシリケート化合物と潜在水硬性物質および／またはボゾラン物質をセメント混和材として使用する場合、セメントとセメント混和材からなるセメント組成物100部中、1～50部が好ましく、5～30部がより好ましい。セメント混和材の使用量が少ないと充分な受熱後の中性化抵抗性が得られない場合があり、過剰に使用すると充分なヤング係数残存比を確保できない場合がある。

[0045] [セメント組成物]

本発明では、セメントとセメント混和材を配合して、また、セメント、ダイカルシウムシリケート化合物を配合してセメント組成物とする。

セメント混和材の使用量は特に限定されるものではないが、通常、セメントと本混和材の合計100部中5～80部が好ましく、5～50部がより好

ましく、10～40部がさらに好ましい。5部以上であることで水和熱を低くすることができ、80部以下（特に50部以下）であることで強度発現性が良好となる。

[0046] 本実施形態のセメント組成物に対する水の使用量は特に限定されるものではなく、通常の使用範囲でよい。具体的には、セメント及び本混和材の合計100部に対して水の量は25～70部が好ましく、30～65部がより好ましい。25部以上であることで十分な作業性が得られ、70部以下であることで強度発現性及び炭酸（塩）化促進効果を十分に得ることができる。

[0047] なお、本セメント混和材を用いて32.5 N/mm²規格に対応するには、非水硬性化合物の種類によらず、本セメント組成物100部中、本セメント混和材を10～20部程度混和すればよく、また42.5 N/mm²規格品クラスに対応するには、本セメント組成物100部中、20～35部程度を混合すればよい。

[0048] 本実施形態のセメント組成物の粒度は、使用する目的・用途に依存するため特に限定されるものではないが、通常、ブレーン比表面積で2,500～8,000 cm²/gが好ましく、3,000～6,000 cm²/gがより好ましい。2,500 cm²/g以上であることで強度発現性が十分に得られ、8,000 cm²/g以下であることで作業性を良好にすることができる。

[0049] 本発明のセメント混和材やセメント組成物は、それぞれの材料を施工時に混合しても良いし、あらかじめ一部あるいは全部を混合しておいても差し支えない。また、各材料及び水の混合方法も特に限定されるものではなく、それぞれの材料を施工時に混合しても良いし、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。また、材料の一部を水と混合した後に残りの材料を混合しても良い。

[0050] 本発明では、セメント、セメント混和材、及び砂等の細骨材や砂利等の粗骨材の他に、高炉徐冷スラグ粉末、石灰石微粉末等の混和材料、膨張材、急硬材、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、収縮低減剤、ポリマー、凝結調整剤、ベントナイト

等の粘土鉱物、並びに、ハイドロタルサイト等のアニオン交換体等の添加剤等、通常のセメント材料に用いられる公知の添加剤や混和材からなる群のうちの一つ又は二種以上を、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。

[0051] 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、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。

実施例

[0052] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、下記の実施例に限定されるものではない。

[0053] <評価方法>

(1) 平均粒子径、平均アスペクト比、平均真円度

各実施例等で作製したセメント混和材をエポキシ樹脂で包埋後、ダイヤモンドカッターで切断した。その後、#1200の炭化珪素研磨紙で研磨し、研磨剤(3 μ mダイヤモンドペースト)を用いて鏡面仕上げを行った。次に、塩化アンモニウムの33%水溶液を用い、2秒間エッチング後、顕微鏡観察を行った。

ダイカルシウムシリケート化合物の平均粒子径、平均アスペクト比、平均真円度を明細書本文中に記載の方法で測定した。なお、使用した顕微鏡はニコン社製「エクリプスE600POL」、測定したサンプル数は4,000点とした。また、画像解析ソフト(アメリカ国立衛生研究所・Wayne Rasband氏製「IMAGEJ」)を使用した。

[0054] (2) ダイカルシウムシリケート化合物の同定

作製したセメント混和材について、試料表面に炭素を蒸着後、電子顕微鏡観察及びEDX(エネルギー分散型蛍光X線分析装置)を用いて、点分析(分析点数50点)から同定した。

[0055] (3) 化学組成

蛍光X線測定により測定した。蛍光X線測定装置としては、リガク社製「

Z S X-100e」を用いた。

[0056] (4) 圧縮強度残存比

J I S R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて材齢28日の圧縮強度を測定した。ただし、試験体は材齢1日で脱型後、材齢7日まで封かん養生し、以降、温度：20℃、湿度：60%RH、CO₂濃度：5%の条件で、材齢28日まで炭酸化養生を施した。その後、試験体中の水分逸散による爆裂防止のため、乾燥炉にて105℃、1週間の乾燥処理を施した後、電気炉にて500℃、3時間の加熱処理を施した試験体を得、これを用いて、常温下で圧縮強度を測定した。また、乾燥および加熱処理を施す前の試験体についても常温下で圧縮強度を測定した。乾燥および加熱処理前後の圧縮強度の比を圧縮強度残存比（乾燥および加熱処理後の圧縮強度／乾燥および加熱処理前の圧縮強度）として求めた。

[0057] (5) ヤング係数残存比

J I S A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準じてヤング係数を測定した。試験体の前処理方法は圧縮強度残存比の試験方法と同一とした。乾燥および加熱処理前後のヤング係数の比をヤング係数残存比（乾燥および加熱処理後のヤング係数／乾燥および加熱処理前のヤング係数）として求めた。

[0058] (6) 中性化抵抗性

3時間の加熱処理後の4×4×16cm供試体を、30℃・相対湿度60%、炭酸ガス濃度5%の環境で促進中性化を行い、8週間後に供試体を輪切りし、試験体の割断面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を塗布して中性化深さを確認した。なお、試験体の前処理方法は圧縮強度残存比の試験方法と同一とした。中性化抵抗性は、以下の式に基づいて評価した。

$$\text{中性化抵抗性} = (\text{加熱処理} + \text{促進中性化後の中性化深さ (mm)} / 500^\circ\text{C加熱前の中性化深さ (mm)}) \times 100$$

[0059] (7) 終結時間

J I S R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて終結時間を測

定した。

[0060] [実験例 1-1 ~ 1-10]

下記のようにしてセメント混和材 A ~ J を作製した。それぞれのセメント混和材は、上記方法により同定した結果、DCS 化合物であり、また上記方法により測定した結果、平均粒子径、平均アスペクト比、平均真円度、及び化学組成は表 1 に記載する通りであった。

[0061] (1-1) セメント混和材 A : 試薬 1 級の炭酸カルシウムと試薬特級の二酸化ケイ素とをモル比 2 : 1、かつ試薬 1 級の酸化アルミニウムを内割で 2 部となるように混合し、遊星型ボールミル(FRITSCH社製)で混合粉碎した。1, 400℃で2時間熱処理し、室温まで放置後、篩目 150 μm 通過分であるブレン比表面積が 4, 000 cm²/g のセメント混和材 A を作製した。

[0062] (1-2) セメント混和材 B

試薬特級の二酸化ケイ素を珪砂に替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

(1-3) セメント混和材 C

試薬 1 級の炭酸カルシウムを石灰石に替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

(1-4) セメント混和材 D

試薬特級の二酸化ケイ素を熔融シリカに替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

(1-5) セメント混和材 E

珪砂の篩目 150 μm 下通過分を用いたこと以外はセメント混和材 B と同様に作製した。

(1-6) セメント混和材 F

焼成温度を 1, 450℃に替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

[0063] (1-7) セメント混和材 G

試薬特級の二酸化ケイ素を珪砂に替え、かつ、遊星型ボールミルでの混合粉砕を手混合に替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

(1-8) セメント混和材 H

遊星型ボールミルでの混合粉砕を手混合に替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

(1-9) セメント混和材 I

珪砂の篩目 150 μm 上残分を用いたこと以外はセメント混和材 G と同様に作製した。

(1-10) セメント混和材 J

試薬特級の二酸化ケイ素を溶融シリカに替えたこと以外はセメント混和材 A と同様に作製した。

[0064] [表1]

実験No.	セメント混和剤	平均粒子径 (μm)	平均アスペクト比 (—)	平均真円度 (—)	CaO/SiO ₂ モル比	化学組成 (%)					合計
						CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	
1-1	A	5	1.9	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-2	B	90	1.9	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-3	C	100	1.9	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-4	D	90	1.3	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-5	E	90	2.0	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-6	F	90	1.9	0.5	2.32	67	31	2	0	0	100
1-7	G	90	1.9	0.8	2.32	67	31	2	0	0	100
1-8	H	4	1.9	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-9	I	101	1.9	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100
1-10	J	90	1.2	0.6	2.32	67	31	2	0	0	100

[0065] [実験例 2-1 ~ 2-11]

表 1 に示すセメント混和材をセメントと混合し、セメント組成物を調製した。セメント混和材の配合量は、セメント組成物 100 部中、20 部である。なお、実験例 2-11 は、セメント混和材を配合しないセメントのみの組成物である。

次いで、水／結合材（セメント組成物）比 0.5 のモルタル供試体を JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて作製した。このモルタル供試体を用いて、上記評価方法にしたがって、圧縮強度残存比、ヤング係数残存比、中性化抵抗性を測定した。結果を表 2 に記載する。なお、試験

は環境温度 30℃で行った。

[0066] [表2]

表2

実験No.	セメント 混和材	加熱試験		500℃加熱 後の中性 化抵抗性	備考
		圧縮強度 残存比	ヤング係 数残存比		
2-1	A	0.50	0.29	90	実施例
2-2	B	0.60	0.30	95	実施例
2-3	C	0.55	0.30	90	実施例
2-4	D	0.48	0.28	90	実施例
2-5	E	0.60	0.28	90	実施例
2-6	F	0.59	0.27	90	実施例
2-7	G	0.58	0.26	90	実施例
2-8	H	0.41	0.25	90	比較例
2-9	I	0.30	0.24	90	比較例
2-10	J	0.35	0.26	50	比較例
2-11	(なし)	0.19	0.12	30	比較例

[0067] [実験例 3-1～3-8]

下記のようにしてセメント混和材 B-2～B-9 を作製した。それぞれのセメント混和材は、上記方法により同定した結果、DCS 化合物を含有し、また上記方法により測定した DCS の平均粒子径、平均アスペクト比、および平均真円度は表 3 に記載する通りであった。また、セメント混和材の化学組成は表 3 に記載する通りであった。上記方法により測定した終結時間（脱型までに要した時間）を表 3 に示す。さらに、実験例 2 と同様にして測定した圧縮強度残存比、ヤング係数残存比、中性化抵抗性についても表 3 に併記する。

[0068] (3-1) セメント混和材 B-2

前記 (1-1) セメント混和材 A の作製において、試薬特級の二酸化ケイ素を珪砂に替え、酸化アルミニウムを試薬特級の酸化アルミニウムに替え、化学組成が表 3 に記載の数値となるように、原料を配合して、セメント混和材 A と同様に作製した。

[0069] (3-2) セメント混和材 B-3

上記 (3-1) において、化学組成が表 3 に記載の数値となるように、各

原料を配合したこと以外はセメント混和材B-2と同様にして作製した。

[0070] (3-3) セメント混和材B-4

上記(3-1)において、化学組成が表3に記載の数値となるように、各原料を配合したこと以外はセメント混和材B-2と同様にして作製した。

[0071] (3-4) セメント混和材B-5

上記(3-1)において、さらにMgO源として、試薬1級の炭酸マグネシウム(MgCO₃)を配合し、化学組成が表3に記載の数値となるように、各原料を配合したこと以外はセメント混和材B-2と同様にして作製した。

[0072] (3-5) セメント混和材B-6

上記(3-4)において、炭酸マグネシウム(MgCO₃)の配合量を変更し、化学組成が表3に記載の数値となるように、各原料を配合したこと以外はセメント混和材B-5と同様にして作製した。

[0073] (3-6) セメント混和材B-7

上記(3-1)において、さらにSO₃源として、試薬1級の二水セッコウ(CaSO₄・2H₂O)を配合し、化学組成が表3に記載の数値となるように、各原料を配合したこと以外はセメント混和材B-2と同様にして作製した。

[0074] (3-7) セメント混和材B-8

上記(3-6)において、二水セッコウ(CaSO₄・2H₂O)の配合量を変更したこと以外はセメント混和材B-7と同様にして作製した。

[0075] (3-8) セメント混和材B-9

上記(3-1)において、さらにMgO源として、試薬1級の炭酸マグネシウム(MgCO₃)と、SO₃源として、試薬1級の二水セッコウ(CaSO₄・2H₂O)を配合し、化学組成が表3に記載の数値となるように、各原料を配合したこと以外は、セメント混和材B-2と同様にして作製した。

[0076]

[表3]

表3		化学組成(%)										脱型までに 要する時間 (h-m)	加熱試験		500℃加熱 後の中性化 抵抗性	備考
実験No.	セメント 混和材	DCS化合物			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	合計	圧縮強度 残存比		ヤング係 数残存比			
		平 均 粒子径 (μm)	平 均 アスペ クト比 (-)	平 均 真円度 (-)												
1-2	B	90	1.9	0.6	67	31	2	0	0	100	12h15m	0.80	0.30	95	実施例	
3-1	B-2	95	1.4	0.8	49	50	1	0	0	100	11h02m	0.55	0.29	90	実施例	
3-2	B-3	93	1.5	0.8	75	18	7	0	0	100	10h24m	0.45	0.28	90	実施例	
3-3	B-4	89	1.7	0.7	64	34	2	0	0	100	10h00m	0.58	0.30	90	実施例	
3-4	B-5	92	1.8	0.6	63	34	2	1	0	100	10h13m	0.58	0.30	95	実施例	
3-5	B-6	90	1.9	0.6	62	33	2	3	0	100	10h25m	0.58	0.31	100	実施例	
3-6	B-7	95	1.9	0.6	63	34	2	0	1	100	10h05m	0.58	0.30	95	実施例	
3-7	B-8	92	1.8	0.7	62	33	2	0	3	100	10h12m	0.58	0.29	100	実施例	
3-8	B-9	89	1.7	0.6	63	33	2	1	1	100	11h07m	0.58	0.30	100	実施例	

[0077] [実験例4-1～4-3]

実験例1-2で調製したDCS化合物B（ブレン比表面積；3000 cm^2/g ）を用い、篩目を通過させて表4に示す粉末度（ブレン比表面積）のセメント混和材としたこと以外は、実験例2と同様に試験を行った。結果を表4に示す。

[0078] [表4]

表4

実験No.	セメント 混和材 粉末度 (cm^2/g)	加熱試験		500℃加熱 後の中性化 抵抗性	備考
		圧縮強度 残存比	ヤング係 数残存比		
1-2	3,000	0.60	0.30	95	実施例
4-1	4,000	0.59	0.29	100	実施例
4-2	5,000	0.59	0.28	95	実施例
4-3	6,000	0.58	0.28	90	実施例

[0079] [実験例5-1～5-3]

実験例1-2で調製したセメント混和材B（ブレン比表面積；3,000 cm^2/g 、炭酸カルシウム含有量：0部）を用い、篩目を通過させた後、50℃、相対湿度60%、CO₂濃度20%の室内に静置させることで、表5に示す炭酸カルシウムを含有するセメント混和材を作製した。以下に示す促進貯蔵試験後に評価したこと以外は、実験例2と同様に試験を行った。結果を表5に示す。

（促進貯蔵試験）

セメント混和材100gを、20×20cm角のステンレス製トレーに載せて広げ、上面を開放した状態で、20℃、相対湿度60%室内に3日間放

置した。3日後に回収したサンプルを用いてモルタルを調製し、物性評価を行った。

[0080] [表5]

表5

実験No.	炭酸カルシウムの含有量(部)	促進貯蔵後の加熱試験		促進貯蔵後、500℃加熱後の中性化抵抗性	備考
		圧縮強度残存比	ヤング係数残存比		
5-1	0	0.50	0.25	95	実施例
5-2	0.5	0.58	0.28	97	実施例
5-3	3	0.60	0.31	98	実施例

[0081] [実験例6-1～6-8]

実験例2-2において、セメント混和材Bと潜在水硬性物質および／または以下に記載するポゾラン物質を併用したこと以外は実験例2と同様に試験を行った。結果を表6に示す。

<使用材料>

ポゾラン物質a（潜在水硬性物質としての役割を兼ねる）：市販の高炉水砕スラグ微粉末、ブレン値：4,000cm²/g

ポゾラン物質b：市販のシリカフューム、BET比表面積20m²/g

ポゾラン物質c：市販のフライアッシュ、ブレン値4,000cm²/g

ポゾラン物質d：市販のメタカオリン、BET比表面積10m²/g

ポゾラン物質e：市販のパルプスラッジ焼却灰、ブレン値4,000cm²/g

ポゾラン物質f：市販の下水汚泥焼却灰、ブレン値9,000cm²/g

ポゾラン物質g：市販の廃ガラス粉末、ブレン値4,000cm²/g

ポゾラン物質h：ポゾラン物質a50部とポゾラン物質b50部の混合物、ブレン値10,000cm²/g

[0082] <評価方法>

(1) 塩化物浸透深さ

塩化物イオンの浸透抵抗性を評価した。10cmφ×20cmの円柱状の

モルタル供試体を作製し、作製したモルタル供試体を、材齢 28 日まで 30℃の水中養生を施し、30℃の塩分濃度 3.5%の食塩水である擬似海水に 12 週間浸漬した後、塩化物浸透深さを測定した。塩化物浸透深さはフルオロセインー硝酸銀法により、モルタル供試体断面の茶変しなかった部分を塩化物浸透深さで見なし、ノギスで 8 点測定して平均値を求めた。

(2) Ca イオンの溶脱

4×4×16 cm のモルタル供試体を 10 リットルの純水に 28 日間浸漬し、液相中に溶解した Ca イオン濃度を測定することにより判定した。

(3) 自己治癒能力

6 mm のナイロン繊維を 0.15 質量%混合した 10×10×40 cm のモルタル供試体を作製し、曲げ応力によって幅 0.3 mm のひび割れを導入した。擬似海水に 180 日間浸漬した後、ひび割れ幅を測定した。評価基準は以下の通りとした。

A ; 完全にひび割れが塞がった

B ; 0.1 mm 以下にひび割れ幅が縮小化した

C ; 0.2 mm 程度までひび割れ幅が縮小した

D ; ひび割れ幅が縮小化されないか、あるいは逆に広がった

[0083] [表6]

表6

実験No.	ボゾラン物質	加熱試験		500℃加熱後の中性化抵抗性	塩化物浸透深さ (mm)	Caイオンの溶脱 (mg/l)	自己治癒能力	備考
		圧縮強度残存比	ヤング係数残存比					
6-1	a	0.60	0.31	96	0	3	A	実施例
6-2	b	0.61	0.30	95	1	3	A	実施例
6-3	c	0.60	0.31	95	1	4	A	実施例
6-4	d	0.57	0.27	92	2	3	A	実施例
6-5	e	0.58	0.28	93	3	5	B	実施例
6-6	f	0.56	0.26	92	4	5	B	実施例
6-7	g	0.57	0.25	91	4	5	B	実施例
6-8	h	0.63	0.32	96	2	2	A	実施例

[0084] 表 1 および表 2 の結果から、平均粒子径および平均アスペクト比が本発明の範囲である DCS 化合物からなるセメント混和材を配合したセメント組成

物は、圧縮強度残存比、ヤング係数残存比、および500℃加熱後の中性化抵抗性の全てにおいて優れることがわかる。

一方、平均粒子径が5 μm 未満であるDCS化合物からなるセメント混和材H、および平均粒子径が100 μm を超えるDCS化合物からなるセメント混和材Iを配合したセメント組成物は、いずれも圧縮強度残存比、ヤング係数残存比が小さいことがわかる。また、平均アスペクト比が1.3未満であるDCS化合物からなるセメント混和材Jを配合したセメント組成物は、500℃加熱後の中性化抵抗性に劣ることがわかる。

また、表3の結果から、本発明に係るDCS化合物を配合したセメント組成物は、脱型までに要する時間が短く、生産性が高いことがわかる。

さらに、表4の結果から、ブレーン比表面積が3,000~6,000 cm^2/g の範囲であると、極めて良好な強度発現性が得られることがわかる。

また、表5の結果から、セメント混和材に適量の炭酸カルシウムを配合することで、圧縮強度残存比、ヤング係数残存比、および500℃加熱後の中性化抵抗性の全てにおいて、DCS化合物単独の場合と比べて、より良好な結果を示すことがわかる。

さらに、表6の結果から、DCS化合物にさらに潜在水硬性物質および／またはポゾラン物質を配合することで、DCS化合物単独の場合と比べて、優れた塩化物イオンの浸透抵抗性、Caイオンの溶脱抑制効果が得られ、自己治癒能力が向上することがわかる。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明は、特に土木分野、建築分野等で用いられるセメント混和材に好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 顕微鏡観察により測定される平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、かつ、（長軸径／短軸径）で表される平均アスペクト比が 1.3 以上であるダイカルシウムシリケート化合物を含有してなるセメント混和材。
- [請求項2] 前記ダイカルシウムシリケート化合物の（ $4 \times \text{円周率} \pi \times \text{面積} / (\text{周長の} 2 \text{乗})$ ）で表される真円度の平均値が 0.8 以下である請求項1に記載のセメント混和材。
- [請求項3] 化学組成が CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、および SO_3 の合計 100 質量部に対して、 CaO が $44 \sim 75$ 質量部、 SiO_2 が $18 \sim 55$ 質量部、 Al_2O_3 が $1 \sim 3$ 質量部、 MgO が $0 \sim 5$ 質量部、 SO_3 が $0 \sim 2$ 質量部であり、ブレン比表面積値が $2,000 \sim 6,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ である請求項1または2に記載のセメント混和材。
- [請求項4] 前記セメント混和材 100 質量部に対し、さらに炭酸カルシウム 5 質量部以下含有してなる請求項1～3のいずれか1項に記載のセメント混和材。
- [請求項5] さらにスラグおよび／またはポゾラン物質を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載のセメント混和材。
- [請求項6] 前記スラグおよび／またはポゾラン物質が、高炉スラグ（高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグ）、製鋼スラグ（転炉スラグ、電気炉スラグ）、フライアッシュ、シリカフューム、メタカオリン、パルプスラッジ焼却灰、下水汚泥焼却灰、火山ガラス微粉末、及び廃ガラス粉末からなる群より選ばれた一種又は二種以上を含有してなる請求項5に記載のセメント混和材。
- [請求項7] 前記ダイカルシウムシリケート化合物とスラグおよび／またはポゾラン物質との配合割合が、質量比で $10/1 \sim 1/10$ である請求項5または6に記載のセメント混和材。

- [請求項8] CaO/SiO_2 モル比が1.3～3.0であり、 SO_3 の含有量が0～3質量%となるように、 CaO を含む原料、 SiO_2 を含む原料、 SO_3 を含む原料を配合し、1,000℃以上、1,800℃以下で熱処理して得られるクリンカーを、ブレン比表面積値2,000～6,000 cm^2/g に調整することを特徴とするセメント混和材の製造方法。
- [請求項9] セメントと、請求項1～7のいずれか1項に記載のセメント混和材を含有するセメント組成物。