

明 細 書

発明の名称：セメント組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セメント組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] クリンカ中には原料事情によりMg、Na、Kといった少量成分が含有されており含有量も変化している。

例えば、非特許文献1には、高MgO条件のセメントは同じアルカリ土類金属であるCaと置換されることが知られており、それにより、非特許文献2に示す通り相対的にビーライト量が減少することから28日材齢等の長期強度が低下することが知られている。非特許文献3にてSO₃を増加させることで高MgOでも強さを改善させる可能性があるという知見が得られている。

[0003] また、特許文献1では、焼成後のセメントクリンカ中のMgO含有量が1.0質量%を超えるとセメントの長期材齢における強度発現性が低下してしまうため、焼成後のポルトランドセメントクリンカ中のMgO含有量が1.0質量%以下となるように調整して原料を調合することが開示されている。

更に、特許文献2では、ボーグ式で算出される2CaO・SiO₂の含有率が30～60質量%のセメントクリンカであって、該セメントクリンカ中、MgOの含有率が1.2質量%以上、1.9質量%未満であり、SO₃の含有率が0.4～1.2質量%であることを特徴とするセメントクリンカを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-013023号公報

特許文献2：特開2018-65750号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1: Crystal Chemistry of Tricalcium Silicate Solid Solution, in 5th I. S. C. C, Vol. 1, 61-66 (1969)

非特許文献2: セメント技術年報、Vol. 22、62-66 (1968)

非特許文献3: Cement Science and Concrete Technology, Vol. 70

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、高MgO条件のセメント成分を調整することから制御が難しく、非特許文献1～3に記載の手法では、安定して長期強さを維持することができていない。この問題点は原料である石灰石を産出する鉱山にて時折、大量のドロマイトを含むことがあり、製造したセメントが高MgOとなることでコンクリート等の品質性能にばらつきを生じさせていた。そのため、特許文献1のように、MgO含有量を低くする必要があった。特許文献2においては、セメント中のMgOの含有率が大きくても、セメントの長期強度発現性の低下を防ぐことができると説明されているが、それでもMgO含有率の上限を1.9質量%未満とする必要があった。

[0007] 本発明は、ポルトランドセメント中のMgO含有量が高くても、モルタル長期強度に優れるセメント組成物及びポルトランドセメント中のMgO含有量が高くても、モルタル長期強度を向上することができるセメント組成物の製造方法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] 本発明は、以下の<1>～<10>を提供する。

<1> 下記(1)及び(2)を満たすポルトランドセメントと、

前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.001～0.025質量部のアルカノールアミンと、を含むセメント組成物。

(1) $0.55 \leq \text{MgO} / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}'\text{SO}_3 / \text{SO}_3) \leq 0.95$

$$(2) \ 0 \leq \Delta C_4 A F$$

前記(1)中、 MgO は前記ポルトランドセメント中の MgO の質量(質量%)を表し、 Fe_2O_3 は前記ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量(質量%)を表し、 SO_3 は前記ポルトランドセメントの SO_3 換算量(質量%)を表し、 $CL'SO_3$ は前記ポルトランドセメントのクリンカの SO_3 換算量(質量%)を表す。

前記(2)中、 $\Delta C_4 A F$ は、 $R.C_4 A F$ の質量(質量%)と $B.C_4 A F$ の質量(質量%)との差分($R.C_4 A F - B.C_4 A F$)を表す。ここで、前記 $R.C_4 A F$ は、粉末X線回析装置で測定した前記ポルトランドセメントの $C_4 A F$ 値を表し、前記 $B.C_4 A F$ は、 $3.04 \times Fe_2O_3$ を表す。前記 $B.C_4 A F$ における Fe_2O_3 は前記ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量(質量%)を表す。

[0009] <2> 前記(1)中、前記 MgO/Fe_2O_3 は、0.35を超える<1>に記載のセメント組成物。

<3> 前記ポルトランドセメントは、ボーグ式で算出される C_3S が45～75質量%、 C_2S が5～25質量%、 C_3A が7～11質量%、 C_4AF が7～11質量%である普通ポルトランドセメントである<1>または<2>に記載のセメント組成物。

<4> 前記アルカノールアミンの含有量が、前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.005～0.02質量部である<1>～<3>のいずれか1つに記載のセメント組成物。

<5> 前記アルカノールアミンが、ジエタノールイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、及びN-n-ブチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つである<1>～<4>のいずれか1つに記載のセメント組成物。

[0010] <6> 下記(1)及び(2)を満たすポルトランドセメントと、

前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.001～0.025

質量部のアルカノールアミンと、
を混合するセメント組成物の製造方法。

$$(1) \quad 0.55 \leq \text{MgO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}' \text{SO}_3 / \text{SO}_3 \leq 0.95$$

$$(2) \quad 0 \leq \Delta \text{C}_4\text{AF}$$

前記(1)中、MgOは前記ポルトランドセメント中のMgOの質量(質量%)を表し、Fe₂O₃は前記ポルトランドセメント中のFe₂O₃の質量(質量%)を表し、SO₃は前記ポルトランドセメントのSO₃換算量(質量%)を表し、CL'SO₃は前記ポルトランドセメントのクリンカのSO₃換算量(質量%)を表す。

前記(2)中、ΔC₄AFは、R.C₄AFの質量(質量%)とB.C₄AFの質量(質量%)との差分(R.C₄AF-B.C₄AF)を表す。ここで、前記R.C₄AFは、粉末X線回析装置で測定した前記ポルトランドセメントのC₄AF値を表し、前記B.C₄AFは、3.04×Fe₂O₃を表す。前記B.C₄AFにおけるFe₂O₃は前記ポルトランドセメント中のFe₂O₃の質量(質量%)を表す。

[0011] <7> 前記(1)中、前記MgO/Fe₂O₃は、0.35を超える<6>に記載のセメント組成物の製造方法。

<8> 前記ポルトランドセメントは、ボーグ式で算出されるC₃Sが45～75質量%、C₂Sが5～25質量%、C₃Aが7～11質量%、C₄AFが7～11質量%である普通ポルトランドセメントである<6>または<7>に記載のセメント組成物の製造方法。

<9> 前記アルカノールアミンの添加量が、前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.005～0.02質量部である<6>～<8>のいずれか1つに記載のセメント組成物の製造方法。

<10> 前記アルカノールアミンが、ジエタノールイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、及びN-n-ブチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つである<6>

>～<9>のいずれか1つに記載のセメント組成物の製造方法。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、ポルトランドセメント中のMgO含有量が高くても、モルタル長期強度に優れるセメント組成物及びポルトランドセメント中のMgO含有量が高くても、モルタル長期強度を向上することができるセメント組成物の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]実施例及び比較例の条件**に対する ΔC_4AF の値をプロットしたグラフである。
- [図2]実施例及び比較例の7日材齢と28日材齢における条件**に対するモルタル増進強度差の値をプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

- [0014] 本明細書中の「AA～BB」との数値範囲の表記は、「AA以上BB以下」であることを意味する。
- [0015] <セメント組成物>

本発明のセメント組成物は、下記(1)及び(2)を満たすポルトランドセメントと、前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.001～0.025質量部のアルカノールアミンと、を含む。

$$(1) 0.55 \leq MgO / Fe_2O_3 + CL' \quad SO_3 / SO_3 \leq 0.95$$

$$(2) 0 \leq \Delta C_4AF$$

(1) 中、MgOはポルトランドセメント中のMgOの質量(質量%)を表し、 Fe_2O_3 はポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量(質量%)を表し、 SO_3 はポルトランドセメントの SO_3 換算量(質量%)を表し、 CL' SO_3 はポルトランドセメントのクリンカの SO_3 換算量(質量%)を表す。

(2) 中、 ΔC_4AF は、 $R. C_4AF$ の質量(質量%)と $B. C_4AF$ の質量(質量%)との差分($R. C_4AF - B. C_4AF$)を表す。ここで、 $R. C_4AF$ は、粉末X線回析装置で測定したポルトランドセメントの C_4AF 値を表し、 $B. C_4AF$ は、 $3.04 \times Fe_2O_3$ を表す。 $B. C_4AF$ における

Fe_2O_3 はポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量（質量％）を表す。

以下、上記（１）及び（２）を満たすポルトランドセメントを「本発明におけるポルトランドセメント」又は単に「本発明におけるセメント」と称する。

本発明のセメント組成物は、換言すると、クリンカと、石膏と、アルカノールアミンとを含み、クリンカ及び石膏を含むポルトランドセメントが上記の（１）及び（２）を満たし、アルカノールアミンの含有量が上記範囲である。

[0016] セメント中の MgO 含有率が高いと、例えば、１．３０質量％以上であると、カルシウムの水和が少なくなるため、相対的にモルタル等の強度を低下させてしまう。

強度を向上するために、アルカノールアミン等の助剤を用いることが知られているが、アルカノールアミンによる強度増が期待されるのは、７日材齢未満の短期強度であり、長期強度は、むしろ低下させる傾向にあった。

しかし、セメント組成物の内容を上記構成とすることで、モルタル長期強度を向上することができる。かかる理由は定かではないが、次の理由によるものと推察される。

[0017] [条件（１）]

条件（１）は「 $\text{MgO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}' \text{SO}_3 / \text{SO}_3$ 」が０．５５～０．９５であることである。

詳細は定かではないが、 Fe_2O_3 の質量に対する MgO の質量が大きくなったり、セメント中の SO_3 換算量（質量基準）に対するクリンカ中の SO_3 換算量（質量基準）が大きくなることは、フェライト相の固溶に関連していると考えられる。「 $\text{MgO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}' \text{SO}_3 / \text{SO}_3$ 」は、いわば、フェライト相の固溶量の指標と考えることができる。

本発明におけるポルトランドセメントと共に含まれるアルカノールアミンはフェライト相中の鉄等を溶かしてゲル中に溶解させ、均一に浸透することで水密性を促進、モルタル強度を増進する機能を有することから、マグネシ

ウムと SO_3 がフェライト相に固溶することにより、アルカノールアミンによるモルタル強度増強効果を更に向上することとなり、モルタル長期強度を向上することができると考えられる。

- [0018] 「 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}'\text{SO}_3/\text{SO}_3$ 」が0.55未満では、フェライト相の固溶量が少なく、アルカノールアミンによるモルタル強度増強効果を十分に得ることができず、モルタル長期強度に優れない。

「 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}'\text{SO}_3/\text{SO}_3$ 」が0.95を超えると、アルカノールアミンによる強度増進効果が得られにくくなり、アルカノールアミン、未反応の MgO 及び MgSO_4 それぞれが過剰となって膨張ひび割れを起こし、モルタル強度を維持することができない。

モルタル長期強度をより向上する観点から、「 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}'\text{SO}_3/\text{SO}_3$ 」は、0.60～0.90であることが好ましく、0.70～0.80であることがより好ましい。

- [0019] 更に、条件(1)中、 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、0.35を超えることが好ましい。

セメント中の Fe_2O_3 の質量に対する MgO の質量は、 C_4AF の固溶量を表すものと考えられ、 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.35を超えることで、 C_4AF の固溶を促進することができる。

フェライト相の固溶量増加の観点から、 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、0.36～0.60であることが好ましく、0.40～0.50であることがより好ましい。

- [0020] アルカノールアミンの固溶量増加の観点から、条件(1)中、 MgO 、すなわち、セメント中の MgO の質量は、3.5質量%以下であることが好ましく、0.5～3.0質量%であることがより好ましく、1.0～2.5質量%であることが更に好ましい。

- [0021] フェライト相の固溶安定化の観点から、条件(1)中、 Fe_2O_3 、すなわち、セメント中の Fe_2O_3 の質量は、2.0～4.0質量%であることが好ましく、2.5～3.5質量%であることがより好ましく、2.7～3.4

質量%であることが更に好ましい。

[0022] C_4AF の固溶助長及びセメント流動性確保の観点から、条件(1)中、 $CL'SO_3$ 、すなわち、クリンカの SO_3 換算量は、2.5量%以下であることが好ましく、0.2~2.0質量%であることがより好ましく、0.5~1.5質量%であることが更に好ましい。

[0023] セメント流動性確保の観点から、条件(1)中、 $CL'SO_3/SO_3$ の分母である SO_3 の範囲、すなわち、セメントの SO_3 換算量は、3.5量%以下であることが好ましく、0.5~3.0質量%であることがより好ましく、1.5~2.5質量%であることが更に好ましい。

[0024] [条件(2)]

条件(2)は、 ΔC_4AF が0ポイント以上であることである。

なお、0ポイントとは、例えば、リートベルト解析により得られる C_4AF (R, C_4AF)が10.1質量%のとき、ボーグ式により算出される C_4AF (B, C_4AF)も10.1質量%であるような場合を意味する。

ΔC_4AF は、 R, C_4AF の質量と B, C_4AF の質量との差分($R, C_4AF - B, C_4AF$)を表し、リートベルト解析により得られる C_4AF (R, C_4AF)と、ボーグ式により算出される C_4AF (B, C_4AF)との差分である。ボーグ式ではマグネシウムを考慮しないため、 ΔC_4AF から MgO の固溶量を見積もることができ、セメント中の MgO 含有量が多くなると、 ΔC_4AF も増える。本発明では、高 MgO 条件でのモルタル長期強度を向上するという観点から、 ΔC_4AF が0以上であることを条件とする。

アルカノールアミンにより MgO が固溶したフェライト相の溶解量増加が強度増進に影響するため、 ΔC_4AF は0.3~1.5ポイントであることが好ましく、0.5~1.5ポイントであることがより好ましい。

[0025] R, C_4AF は、以下のステップにより求められる。

まず、セメントのX線回折測定を行い、プロファイルを得る。得られたプロファイルを、リートベルト法により解析し、セメント鉱物の定量を行う。解析対象の鉱物は C_3S-M1 ($M1$ 相)、 C_3S-M3 ($M3$ 相)、 C_2S-

α' H (α' H相)、 $C_2S-\beta$ (β 相)、 $C_3A-cubic$ (立方晶)、 $C_3A-ortho$ (斜方晶)、 C_4AF とする。リートベルト解析では、各鉱物の基本結晶構造データに基づき、格子定数、スケールファクター等をパラメータとして、実測プロファイルと理論プロファイルとがフィッティングするように精密化操作を行う。最終的に精密化されたスケールファクターから、上記各鉱物の質量割合を算出し、更にR、 C_4AF の含有率(質量%)を得る。

X線回析装置の具体的な測定条件は、実施例にて示す。

[0026] 本発明におけるポルトランドセメントは、既述の条件(1)及び(2)を満たすものであれば特に制限されず、普通、早強、超早強、白色、耐硫酸塩、中庸熱、低熱等のポルトランドセメント、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカ質混合材(ポゾラン)等を混合してなる混合セメント、アルミナセメント等の特殊セメントも使用できるが、特にボーグ式におけるフェライト相が6質量%以上のセメントが好適である。

[0027] より具体的には、本発明のセメント組成物に使用されるポルトランドセメントは、ボーグ式で算出される C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) が45~75質量%、 C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$) が5~25質量%、 C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) が7~11質量%、 C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot FeO_3$) が7~11質量%である普通ポルトランドセメントであることが好ましい。

また、本発明のセメント組成物に使用されるポルトランドセメントは、リートベルト解析により得られる C_4AF (R、 C_4AF) が、7.5~12質量%であることが好ましい。

[0028] (C_3S 、 C_2S)

セメント中の C_3S の含有量が45質量%以上であることで、アルカノールアミンの添加による強度増進効果が大きく、モルタル強さに優れ、また、流動性に優れる。セメント中の C_3S の含有量が45質量%以上であることで、相対的に被粉砕性が劣る C_2S の含有量が少なくなる。その結果、セメント組成物を一定のブレーン比表面積にするまでに要する粉砕時間が短くなり、主

に被粉碎性がよい C_2S 以外の鉱物（ C_3S 、 C_3A 、及び C_4AF ）の過粉碎が抑制され、ブレン比表面積の増大が抑えられる。また、アルコールアミンの添加による強度増進メカニズムは、クリンカ中の C_4AF を選択的に溶解させることで C_4AF に近隣する C_4AF の水との接触機会が増大し水和が促進され強度増進することになる。クリンカの過粉碎が抑制されることで、もともと各鉱物が複合して存在しているクリンカ粒子が単独の鉱物として存在しにくくなり、 C_4AF の溶解が C_4AF の水和促進に繋がり易く、したがって、アルコールアミンの添加による強度増進効果が得られやすい。

セメント中の C_3S の含有量が75質量%以下であることで、コンクリートの長期圧縮強度を十分維持することができる。

セメント中の C_2S の含有量が5質量%以上であることで、コンクリートの長期圧縮強度を十分維持することができる。

セメント中の C_2S の含有量が25質量%以下であることで、コンクリートの初期圧縮強度を十分維持することができる。

[0029] 強度と流動性を増進する観点から、セメント中の C_3S の含有量は、50～70質量%であることがより好ましい。

[0030] (C_4AF 、 C_3A)

セメント中の C_4AF の含有量が7質量%以上であることで、アルコールアミンの添加による C_4AF の溶解が促進され、 C_3S の反応が促進されることにより、顕著な強度増進効果を発揮することができる。

セメント中の C_4AF の含有量が11質量%以下であることで、 C_4AF 中の Fe イオンの溶解によって生じた水酸化鉄ゲル量を抑制することができ、クリンカ粒子表面の被覆を抑制することができるため、水和の遅延を防止することができる。

C_4AF と C_3A の合計は約18質量%で一定であり、セメント中の C_4AF の含有量が増えれば C_3A の含有量は減り、 C_4AF の含有量が減れば C_3A の含有量は増加する。

強度と流動性を増進する観点から、セメント中の C_4AF の含有量は、7～

9質量%であることが好ましく、8～9質量%であることがより好ましい。

[0031] [アルカノールアミン]

本発明のセメント組成物は、本発明におけるポルトランドセメントクリンカ100質量部に対し、0.001～0.025質量部のアルカノールアミンを含む。

アルカノールアミンは、また、強度増進剤として作用する。

本発明のセメント組成物中のアルカノールアミンの含有量が、ポルトランドセメントクリンカ100質量部に対し、0.001質量部未満であると、強度増進効果が得られない。本発明のセメント組成物中のアルカノールアミンの含有量がポルトランドセメントクリンカ100質量部に対し、0.025質量部を超えると、初期強度の増進効果は顕著であるが、28日材齢では、初期の水和活性が活発であったことに起因して水和組織が粗となり強度増進効果が得られなくなる。

上記観点から、本発明のセメント組成物中のアルカノールアミンの含有量は、本発明におけるポルトランドセメントクリンカ100質量部に対し、0.005～0.02質量部であることが好ましい。

[0032] アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルイソプロパノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、ジエタノールイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールエタノールアミン、テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、トリス(2-ヒドロキシブチル)アミン等が例示できる。

アルカノールアミンは1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0033] 中でも、アルカノールアミンは、ジエタノールイソプロパノールアミン(

DEIPA)、トリイソプロパノールアミン(TIPA)、エタノールジイソプロパノールアミン(EDIPA)、トリエタノールアミン(TEA)、N-メチルジエタノールアミン(MDEA)、及びN-n-ブチルジエタノールアミン(BDEA)からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、ジエタノールイソプロパノールアミン(DEIPA)、トリイソプロパノールアミン(TIPA)、エタノールジイソプロパノールアミン(EDIPA)及びトリエタノールアミン(TEA)からなる群より選択される少なくとも1つであることがより好ましく、ジエタノールイソプロパノールアミン(DEIPA)が更に好ましい。

[0034] アルカノールアミンは、一般的に高粘度なため混合が難しく、モルタル生成時に添加するのは不向きである。従って、セメント製造の仕上げ工程にて粉砕助剤として添加することが好ましい。また、アルカノールアミンを水に希釈及び溶解して使用するとセメントとの混合が容易になり、効率よく本発明のセメント組成物を製造することができる。

[0035] [石膏]

本発明のセメント組成物は、石膏を含む。

石膏としては、無水石膏、半水石膏、二水石膏のいずれも使用することができる。

セメント組成物中の石膏の含有量は、 SO_3 換算で0.5～2.5質量%であることが好ましい。

セメント組成物中の石膏の含有量が上記範囲であることにより、セメント組成物の乾燥収縮を適切にすることができるとともに、セメント組成物が発現する強度を高くすることができる。

セメント組成物中の石膏の含有量は、上記の観点から、 SO_3 換算で、1.0～1.8質量%であることがより好ましい。

石膏中の SO_3 の割合は、JIS R 5202:2010「ポルトランドセメントの化学分析方法」に準じて測定することができる。セメント組成物中の石膏の SO_3 に換算した質量の割合は、石膏の配合量と石膏に含まれるS

O_3 の割合から求めることができる。

[0036] 〔石灰石〕

本発明のセメント組成物は、微粉末化による短期強度の向上と CO_2 排出量削減を目的として、石灰石を含んでいてもよい。

セメント組成物中の石灰石の含有量は、JIS R 5210:2009「ポルトランドセメント」で規定されているが、本発明においては該JIS規格に規定されている範囲を超えて石灰石が添加されていてもよい。

セメント組成物中の石灰石の含有量は、0～20質量%であることが好ましく、0～10質量%であることがより好ましく、2～5質量%であることが更に好ましい。なお、石灰石の含有量が0質量%とは、セメント組成物の製造に石灰石を添加しないことを意味する。

[0037] 〔その他の成分〕

本発明のセメント組成物には、流動性、水和速度、強度発現性等の調節用として、フライアッシュ、高炉スラグあるいはシリカフュームなどをさらに添加することができる。

[0038] (ブレン比表面積)

本発明のセメント組成物は、ブレン比表面積が $3000 \sim 3400 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

ブレン比表面積が $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることでモルタル強さが低下しにくく、 $3400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることで、流動性が低下を抑制し、また、アルカノールアミンによる C_4AF の溶解低下を抑えて、強度増進効果を維持することができる。

強度をより増進する観点から、セメント組成物のブレン比表面積は、 $3100 \sim 3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

セメント組成物のブレン比表面積は、JIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に準じて測定すればよい。

[0039] <セメント組成物の製造方法>

本発明のセメント組成物の製造方法は、下記(1)及び(2)を満たすが

ルトランドセメントと、ポルトランドセメント100質量部に対し、0.001～0.025質量部のアルカノールアミンと、を混合し、本発明のセメント組成物を製造する方法である。

$$(1) 0.55 \leq \text{MgO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CL}' \text{SO}_3 / \text{SO}_3 \leq 0.95$$

$$(2) 0 \leq \Delta \text{C}_4\text{AF}$$

(1) 中、MgOはポルトランドセメント中のMgOの質量(質量%)を表し、Fe₂O₃はポルトランドセメント中のFe₂O₃の質量(質量%)を表し、SO₃はポルトランドセメントのSO₃換算量(質量%)を表し、CL'SO₃はポルトランドセメントのクリンカのSO₃換算量(質量%)を表す。

(2) 中、ΔC₄AFは、R.C₄AFの質量(質量%)とB.C₄AFの質量(質量%)との差分(R.C₄AF - B.C₄AF)を表す。ここで、R.C₄AFは、粉末X線回析装置で測定したポルトランドセメントのC₄AF値を表し、B.C₄AFは、3.04 × Fe₂O₃を表す。B.C₄AFにおけるFe₂O₃はポルトランドセメント中のFe₂O₃の質量(質量%)を表す。

[0040] 本発明のセメント組成物の製造方法で用いるポルトランドセメントは、本発明のセメント組成物が含むポルトランドセメントと同じであり、好ましい態様も同様である。すなわち、MgO/Fe₂O₃は、0.35を超えることが好ましく、本発明におけるポルトランドセメントは、ボーグ式で算出されるC₃Sが45～75質量%、C₂Sが5～25質量%、C₃Aが7～11質量%、C₄AFが7～11質量%である普通ポルトランドセメントであることが好ましい。

[0041] アルカノールアミンの配合量は、本発明のセメント組成物におけるアルカノールアミンの含有量と同様であり、好ましい範囲も同様である。すなわち、アルカノールアミンの添加量は、本発明におけるポルトランドセメント100質量部に対し、0.005～0.02質量部であることが好ましい。

また、石灰石の配合量は、既述の石灰石含有量と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0042] 本発明のセメント組成物の製造方法で用いるアルカノールアミンは、本発

明のセメント組成物が含むアルカノールアミンと同じであり、好ましい態様も同様である。

すなわち、本発明のセメント組成物の製造方法で用いるアルカノールアミンは、ジエタノールイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、及びN-n-ブチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

アルカノールアミンは、一般的に高粘度なため混合が難しく、モルタル生成時に添加するのは不向きである。従って、セメント製造の仕上げ工程にて粉碎助剤として添加することが好ましい。また、アルカノールアミンを水に希釈及び溶解して使用するとセメントとの混合が容易になり、効率よく本発明のセメント組成物を製造することができる。

[0043] 本発明のセメント組成物の製造方法における各成分の混合の手段としては特に限定されない。例えば、ミキサー、ボールミル、ロッシェミル、エアブレンディングサイロ等が挙げられる。混合時間は、通常のセメント組成物の製造において十分に混合が行われたと判断される範囲で設定することができる。

[0044] 本製造方法において、セメント組成物のプレーン比表面積が $3000 \sim 3400 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるように粉碎が行われることが好ましい。

[0045] 本発明のセメント組成物の製造方法では、本発明におけるポルトランドセメントクリンカと、石膏と、石灰石と、アルカノールアミンとの添加に加え、高炉スラグ、シリカ質混合材及びフライアッシュをさらに添加することができる。

本発明では、JIS R 5210:2009「ポルトランドセメント」に規定される高炉スラグ及びシリカ質混合材を使用することができる。フライアッシュに関しては、JIS R 5210:2009「ポルトランドセメント」に規定されるフライアッシュⅠ種及びフライアッシュⅡ種、フライアッシュⅢ種及びフライアッシュⅣ種も使用することができる。

。

実施例

[0046] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0047] <セメント組成物の成分>

セメント組成物の製造に下記の材料を使用した。

1. クリンカ

表1～2に示す化学組成及び鉱物組成の普通ポルトランドセメントクリンカ〔住友大阪セメント（株）製〕を用いた。表1～2中、HMは水硬率、SMは珪酸率、IMは鉄率を意味する。なお、表1～2中の「%」は質量基準（質量%）である。

クリンカの化学組成は、JIS R 5204：2019「セメントの蛍光X線分析方法」に準じて蛍光X線測定装置（PRIMUS IV、株式会社リガク製）を用いて、ガラスビード法にて成分分析を行った。鉱物組成は、得られたCaO、SiO₂、Al₂O₃及びFe₂O₃の質量割合から、下記のボーグ式を用いて算出した。

$$C_3S = (4.07 \times CaO) - (7.60 \times SiO_2) - (6.72 \times Al_2O_3) - (1.43 \times Fe_2O_3)$$

$$C_2S = (2.87 \times SiO_2) - (0.754 \times C_3S)$$

$$C_3A = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3$$

[0048] （クリンカの化学組成と鉱物組成）

クリンカの化学組成と鉱物組成を表1～2に示す。

[0049]

[表1]

表 1

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃ (CL'SO ₃)	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
比較例1	22.07	5.55	63.42	1.04	2.75	表7に示す量	0.31	0.40	0.28
比較例2	21.68	5.52	64.02	1.04	2.74	表7に示す量	0.38	0.42	0.23
比較例3	20.89	5.70	64.11	0.95	3.00	表7に示す量	0.32	0.43	0.29
実施例 1~4	21.09	5.73	62.83	1.26	3.25	表7に示す量	0.34	0.42	0.25
実施例5	20.89	5.71	63.45	1.29	3.01	表7に示す量	0.36	0.45	0.34
実施例6	20.88	5.71	63.55	1.43	2.73	表7に示す量	0.34	0.43	0.32
実施例 7, 22	21.01	5.70	63.67	1.64	2.61	表7(実施例7)又は 表9(実施例22) に示す量	0.31	0.43	0.29
実施例8	21.07	5.66	60.86	2.16	3.34	表7に示す量	0.31	0.46	0.23
実施例9	20.71	5.68	63.08	1.94	2.69	表7に示す量	0.33	0.43	0.35
実施例10	20.98	5.71	63.01	1.80	2.53	表7に示す量	0.36	0.48	0.31
実施例11	20.78	4.71	61.06	3.24	3.06	表8に示す量	0.27	0.48	0.25
実施例12	20.89	5.72	62.95	1.83	2.73	表8に示す量	0.31	0.50	0.34
実施例13	21.80	5.73	64.70	0.00	3.16	表8に示す量	0.30	0.47	0.31
実施例14	21.52	5.85	64.60	0.00	2.86	表8に示す量	0.33	0.47	0.36
実施例15	20.16	5.51	60.89	2.77	3.37	表8に示す量	0.36	0.42	0.34
実施例16	21.82	5.76	63.76	0.90	2.73	表8に示す量	0.38	0.46	0.38
実施例17	21.66	5.64	64.82	0.82	2.44	表8に示す量	0.32	0.48	0.33
実施例18	21.77	5.74	65.57	0.28	2.41	表8に示す量	0.34	0.50	0.38
実施例19	21.15	5.84	64.25	0.30	2.72	表8に示す量	0.35	0.46	0.32
実施例20	21.15	5.82	62.96	1.64	2.61	表9に示す量	0.37	0.50	0.37
実施例21	21.12	5.85	62.95	1.64	2.61	表9に示す量	0.37	0.46	0.35
比較例4	20.35	5.96	62.68	1.93	2.87	表8に示す量	0.40	0.47	0.30
比較例5	21.44	5.68	63.11	1.87	2.43	表8に示す量	0.32	0.43	0.35
比較例6	20.71	5.68	61.32	2.71	2.67	表8に示す量	0.34	0.41	0.29
比較例7	21.04	5.70	64.37	0.30	2.75	表8に示す量	0.33	0.46	0.32

[0050]

[表2]

表2

	TiO ₂	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	f.CaO	HM	SM	IM
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
比較例1	0.33	49.2	26.3	8.4	10.1	0.72	2.09	2.66	2.02
比較例2	0.34	54.8	20.9	8.3	10.0	0.69	2.14	2.62	2.01
比較例3	0.33	59.6	15.0	9.1	10.0	0.60	2.16	2.40	1.90
実施例 1~4	0.34	52.3	21.1	9.9	9.7	0.50	2.08	2.35	1.76
実施例5	0.33	56.8	17.1	9.1	10.0	0.70	2.13	2.40	1.90
実施例6	0.33	57.7	16.4	8.3	10.5	0.71	2.15	2.47	2.09
実施例 7、22	0.33	57.4	17.0	7.9	10.7	0.67	2.16	2.53	2.18
実施例8	0.35	44.8	26.7	10.2	9.4	0.54	2.01	2.34	1.70
実施例9	0.32	57.3	16.2	8.2	10.5	0.87	2.15	2.47	2.11
実施例10	0.34	55.0	18.7	7.7	10.9	0.64	2.14	2.55	2.26
実施例11	0.33	54.6	18.5	9.3	7.3	0.46	2.14	2.68	1.54
実施例12	0.35	55.1	18.4	8.3	10.5	0.65	2.15	2.47	2.10
実施例13	0.33	54.6	21.4	9.6	9.8	0.56	2.08	2.45	1.81
実施例14	0.35	56.0	19.6	8.7	10.7	0.57	2.10	2.47	2.04
実施例15	0.34	52.8	18.1	10.3	8.9	0.63	2.09	2.27	1.63
実施例16	0.35	51.1	24.1	8.3	10.7	0.60	2.09	2.57	2.11
実施例17	0.33	57.8	18.6	7.4	10.8	0.82	2.16	2.68	2.31
実施例18	0.34	59.4	17.7	7.3	11.1	0.67	2.15	2.67	2.38
実施例19	0.31	57.6	17.3	8.3	10.9	0.50	2.12	2.47	2.15
実施例20	0.32	52.7	21.0	7.9	11.0	0.74	2.11	2.51	2.23
実施例21	0.34	52.7	20.9	7.9	11.1	0.50	2.11	2.50	2.24
比較例4	0.37	56.3	16.0	8.7	10.9	0.51	2.13	2.30	2.08
比較例5	0.34	52.3	22.1	7.4	10.9	0.52	2.12	2.64	2.33
比較例6	0.35	50.2	21.6	8.1	10.5	0.61	2.10	2.48	2.12
比較例7	0.30	59.8	15.3	8.4	10.5	0.71	2.14	2.49	2.07

[0051] 2. アルカノールアミン

・ D E I P A : ジエタノールイソプロパノールアミン〔東京化成工業（株）製〕

・ T E A : トリエタノールアミン〔東京化成工業（株）製〕

・ T I P A : トリイソプロパノールアミン〔東京化成工業（株）製〕

・ E D I P A : エタノールジイソプロパノールアミン

〔シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製〕

[0052] 3. 石灰石

関東化学（株）製、炭酸カルシウム 特級、 CaCO_3 : 99.5%

[0053] 4. 石膏

半水石膏を用いた。具体的には、化学石膏（ CaSO_4 （97.8モル%））を乾燥機内で120℃、12時間保持したものを使用した。石膏中の SO_3 換算量は、JIS R 5202 : 2015「セメントの化学分析法」に従って測定した。化学石膏の組成は表3に示すとおりである。

[0054] [表3]

表 3

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	TiO_2	P_2O_5
0.19	0.48	31.94	2.19	47.76	0.29	0.12

(質量%)

[0055] <セメントの製造>

表1～2に示すクリンカに対し、石灰石を、得られるセメント中3.2質量%となるように、また、石膏（上記半水石膏）を表4の配合となるように、それぞれ添加して、ミキサーで混合し、セメントを得た。なお、表4中、Cはクリンカを表す。また「%」は質量基準である。

[0056]

[表4]

表 4

	CL(%)	石膏(%)	石灰石(%)		CL(%)	石膏(%)	石灰石(%)
比較例1	92.2	4.6	3.2	実施例12	92.3	4.5	3.2
比較例2	92.4	4.4	3.2	実施例13	95.0	1.8	3.2
比較例3	93.4	3.4	3.2	実施例14	96.5	0.3	3.2
実施例1～4	93.0	3.8	3.2	実施例15	92.9	3.9	3.2
実施例5	92.8	4.0	3.2	実施例16	94.6	2.2	3.2
実施例6	93.0	3.8	3.2	実施例17	95.4	1.4	3.2
実施例7、 20～22	92.8	4.0	3.2	実施例18	94.1	2.7	3.2
				実施例19	95.6	1.2	3.2
実施例8	93.0	3.8	3.2	比較例4	94.0	2.8	3.2
実施例9	93.2	3.6	3.2	比較例5	93.7	3.1	3.2
実施例10	93.4	3.4	3.2	比較例6	92.6	4.2	3.2
実施例11	92.2	4.6	3.2	比較例7	96.2	0.6	3.2

[0057] (セメントの化学組成と鉱物組成)

クリンカの化学組成と同様の方法でセメントの化学組成を測定し、クリンカの鉱物組成と同様の方法でセメントの鉱物組成を算出した。結果を表5～9に示す。なお、表5～9中の「%」は質量基準（質量%）である。

なお、表6中の「 C_4AF 」の値は、本発明における B 、 C_4AF であり、表7～9中の「 C_4AF (%)」欄の「Bogue」欄に示す値を参照する。表7～9中の「 C_4AF (%)」欄の「Rietveld」欄の値は、本発明における R 、 C_4AF であり、粉末X線回折装置で測定したセメントの C_4AF 値である。具体的には、粉末X線回折を利用したリートベルト解析方法を用いて次の測定条件で測定した。

[0058] (測定条件)

- ・粉末X線回折装置：パナリティカル社製、X' Part Powder
- ・リートベルト解析ソフト：パナリティカル社製、X' Part High Score Plus version 2.1b
- ・X線管球：Cu（管電圧；45 kV、管電流；40 mA）
- ・スリット：divergence slit—可変（照射幅— 12 mm

、Antiscatter slit - 2°)

・測定範囲： $2\theta = 10 \sim 70^{\circ}$ (ステップ幅： 0.017°)

・スキャン速度： $0.1012^{\circ} / s$

[0059] 上記ソフトウェアに搭載されたリートベルト法による解析機能を用い、文献「セメント化学専門委員会報告C-12測定法の違いによるクリンカ鉱物量の差異の検討第二部第4章粉末X線回折／Rietveld解析による定量に関する検討」の共同実験手順書2に準拠して、セメントの各鉱物の割合(質量%)を得た。また、各鉱物の割合の合計を100質量%とし、各実施例及び比較例の C_4AF の含有率 R, C_4AF (質量%)を得た。

[0060] 表7～9中の「 C_4AF (%)」欄の「 Δ^* 」欄の値は、表7～9中の「 C_4AF (%)」欄の「Bogue」欄に示す値(B, C_4AF)と、表7～9中の「 C_4AF (%)」欄の「Rietveld」欄に示す値(R, C_4AF)との差分($R, C_4AF - B, C_4AF$)を表す。

また、図1に、実施例及び比較例の条件**に対する ΔC_4AF の値をプロットしたグラフを示す。

[0061]

[表5]

表5

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
比較例1	20.43	5.15	61.72	表7に示す量			0.29	0.37	0.26
比較例2	20.11	5.13	62.34	表7に示す量			0.35	0.39	0.22
比較例3	19.59	5.35	62.74	表7に示す量			0.30	0.40	0.27
実施例 1~4	19.68	5.35	61.42	表7に示す量			0.32	0.39	0.24
実施例5	19.46	5.32	61.94	表7に示す量			0.34	0.42	0.32
実施例6	19.48	5.33	62.08	表7に示す量			0.32	0.40	0.30
実施例 7、22	19.57	5.31	62.14	表7（実施例7）又は 表9（実施例22）に示す量			0.29	0.40	0.27
実施例8	19.67	5.29	59.59	表7に示す量			0.29	0.43	0.22
実施例9	19.37	5.31	61.70	表7に示す量			0.31	0.40	0.33
実施例10	19.66	5.35	61.70	表7に示す量			0.34	0.45	0.29
実施例11	19.23	4.37	59.53	表8に示す量			0.25	0.44	0.24
実施例12	19.36	5.31	61.32	表8に示す量			0.29	0.46	0.32
実施例13	20.77	5.46	63.81	表8に示す量			0.29	0.45	0.30
実施例14	20.83	5.65	64.20	表8に示す量			0.32	0.45	0.35
実施例15	18.80	5.14	59.59	表8に示す量			0.34	0.39	0.32
実施例16	20.71	5.46	62.79	表8に示す量			0.36	0.44	0.36
実施例17	20.74	5.39	64.07	表8に示す量			0.31	0.46	0.32
実施例18	20.56	5.42	64.34	表8に示す量			0.32	0.47	0.36
実施例19	20.30	5.60	63.60	表8に示す量			0.34	0.44	0.31
実施例20	19.70	5.43	61.48	表9に示す量			0.35	0.46	0.35
実施例21	19.68	5.45	61.47	表9に示す量			0.35	0.43	0.33
比較例4	19.19	5.62	61.57	表8に示す量			0.38	0.44	0.29
比較例5	20.15	5.34	61.88	表8に示す量			0.30	0.40	0.33
比較例6	19.25	5.29	59.90	表8に示す量			0.32	0.38	0.27
比較例7	20.32	5.49	63.90	表8に示す量			0.32	0.44	0.31

[0062]

[表6]

表6

	TiO ₂	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	f.CaO	HM	SM	IM
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
比較例1	0.32	51.0	20.1	表7に示す量	8.8	0.66	2.12	2.55	1.80
比較例2	0.33	56.0	15.5	表7に示す量	8.8	0.64	2.16	2.52	1.80
比較例3	0.32	60.5	10.6	表7に示す量	8.9	0.56	2.19	2.32	1.72
実施例 1～4	0.33	53.2	16.4	表7に示す量	8.6	0.46	2.11	2.27	1.61
実施例5	0.32	57.1	12.8	表7に示す量	8.9	0.65	2.16	2.31	1.72
実施例6	0.32	57.7	12.4	表7に示す量	9.3	0.66	2.18	2.38	1.88
実施例 7、22	0.32	57.5	12.8	表7(実施例7)又は 表9(実施例22) に示す量	9.5	0.62	2.19	2.43	1.95
実施例8	0.34	45.6	22.0	表7に示す量	8.2	0.50	2.04	2.26	1.55
実施例9	0.31	57.5	12.2	表7に示す量	9.3	0.81	2.18	2.38	1.89
実施例10	0.33	55.3	14.8	表7に示す量	9.7	0.60	2.17	2.45	2.01
実施例11	0.32	56.0	13.0	表8に示す量	6.3	0.42	2.17	2.56	1.39
実施例12	0.34	56.6	12.9	表8に示す量	9.3	0.60	2.17	2.38	1.87
実施例13	0.32	54.7	18.4	表8に示す量	8.9	0.53	2.12	2.38	1.67
実施例14	0.34	55.4	18.0	表8に示す量	9.9	0.55	2.13	2.41	1.89
実施例15	0.33	54.3	13.1	表8に示す量	7.8	0.59	2.12	2.19	1.49
実施例16	0.34	52.5	19.9	表8に示す量	9.7	0.57	2.12	2.49	1.92
実施例17	0.32	58.8	15.2	表8に示す量	9.9	0.78	2.19	2.60	2.09
実施例18	0.33	57.2	15.9	表8に示す量	10.1	0.63	2.18	2.58	2.13
実施例19	0.30	56.1	15.9	表8に示す量	10.0	0.48	2.15	2.40	1.96
実施例20	0.31	53.1	16.5	表9に示す量	9.8	0.69	2.14	2.42	1.99
実施例21	0.33	53.0	16.5	表9に示す量	9.8	0.46	2.14	2.40	2.00
比較例4	0.36	56.5	12.5	表8に示す量	9.9	0.48	2.16	2.23	1.89
比較例5	0.33	53.0	17.8	表8に示す量	9.8	0.49	2.15	2.55	2.08
比較例6	0.34	51.6	16.3	表8に示す量	9.3	0.56	2.14	2.38	1.89
比較例7	0.29	58.9	13.9	表8に示す量	9.7	0.68	2.18	2.43	1.91

[0063] <セメント組成物の製造>

〔実施例1〕

アミン無添加のセメント組成物として、表5～7に示すセメントを用いた。

アミン添加のセメント組成物として、表7に示すアルカノールアミン（D E I P A）と、表5及び7に示すセメントからなる組成物を調製した。具体

的には、セメントとアルカノールアミンとの合計中、アルカノールアミンの濃度が10ppm（セメント100質量部に対し、0.001質量部）となる量のアルカノールアミンを、セメントと共に混合した。

次いで、アミン無添加のセメント組成物及びアミン添加のセメント組成物のそれぞれを、ブレーン比表面積値が $3300\text{ cm}^2/\text{g}$ となるようにテスト用ボールミルで混合粉碎し、実施例1の各セメント組成物を得た。

[0064] 〔実施例2～19、比較例1～7〕

アミン無添加のセメント組成物として、表5～8に示すセメントを用いた。

表5～8に示すセメントを用い、DEIPAを、セメントとDEIPAとの合計中、表7又は8に示す濃度となる量で用いた他は、実施例1と同様にしてアミン添加のセメント組成物を得た。

次いで、アミン無添加のセメント組成物及びアミン添加のセメント組成物のそれぞれを、ブレーン比表面積値が $3300\text{ cm}^2/\text{g}$ となるようにテスト用ボールミルで混合粉碎し、実施例2～19及び比較例1～7の各セメント組成物を得た。

[0065] 〔実施例20～22〕

アミン無添加のセメント組成物として、表5、6及び9に示すセメントを用いた。

アルカノールアミンとして、DEIPAに代えて、表9の「アミン種」に示すアルカノールアミンを用いた他は、実施例7と同様にして、アミン添加のセメント組成物を得た。

次いで、アミン無添加のセメント組成物及びアミン添加のセメント組成物のそれぞれを、ブレーン比表面積値が $3300\text{ cm}^2/\text{g}$ となるようにテスト用ボールミルで混合粉碎し、実施例20～22の各セメント組成物を得た。

[0066] <セメント組成物の評価>

各実施例及び各比較例のアミン無添加のセメント組成物及びアミン添加のセメント組成物を用い、JIS R 5201:2015の「セメントの物

理試験方法」に準拠して供試材を形成し、モルタル圧縮強さ試験を測定した。

なお、供試材の配合比率は、水 1 1. 1 質量%、骨材 6 6. 7 質量%、セメント 2 2. 2 質量%であり、寸法は 4 0 m m × 4 0 m m × 1 6 0 m m の直方体、供試材の作成後は、供試材を塩化ビニル製の樹脂で包み養生した。

[0067] アミン無添加のセメント組成物を用いて得られたモルタルの圧縮強さを表 7 ～ 9 の「材齢(無添加)(a)」欄に示し、アミン添加のセメント組成物を用いて得られたモルタルの圧縮強さを表 7 ～ 9 の「材齢(アミン添加)(b)」欄に示した。数値が大きいほど、モルタル圧縮強さが高いことを意味する。

[0068] 表 7 ～ 9 の「 Δ (b-a)」欄には、アミン添加のセメント組成物を用いて得られたモルタルの圧縮強さから、アミン無添加のセメント組成物を用いて得られたモルタルの圧縮強さを差し引いた差分(強度差分)を示した。強度差分の数値が大きいほど、強度増進効果が高いことを意味する。

また、図 2 に、7 日材齢と 2 8 材齢における条件**に対するモルタル増進強度差の値をプロットしたグラフを示す。ここで、「条件**」は表 7 ～ 9 の「条件**」欄に示す数値であり、本発明におけるポルトランドセメントの条件(1)の「 $MgO / Fe_2O_3 + CL' SO_3 / SO_3$ 」である。

[0069]

[表7]

表7

	材齢(無添加)(a)			材齢(7ミ添加)(b)			△ (b-a)			C ₄ AF (%)		DEIPA	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CL'SO ₃	条件**
	3日	7日	28日	3日	7日	28日	3日	7日	28日	Bogue	Rietveld	△*	(ppm)				
比較例1	34.0	48.3	63.0	35.8	48.0	63.3	1.8	-0.3	0.3	8.7	6.8	-1.9	50	0.96	2.86	2.20	0.34
比較例2	34.4	47.5	62.1	35.9	47.3	62.4	1.5	-0.2	0.3	8.7	6.8	-1.9	50	0.96	2.85	2.22	0.39
比較例3	30.4	47.3	62.8	33.3	48.5	66.6	2.9	1.2	3.8	9.4	8.1	-1.3	50	0.89	3.10	2.00	0.49
実施例1	28.7	44.0	63.5	28.8	46.5	67.3	0.1	2.5	3.8	10.1	10.1	0.0	10	1.17	3.33	2.26	0.55
実施例2	28.7	44.0	63.5	29.4	46.8	67.5	0.7	2.8	4.0	10.1	10.1	0.0	30	1.17	3.33	2.26	0.55
実施例3	28.7	44.0	63.5	29.6	47.0	68.0	0.9	3.0	4.5	10.1	10.1	0.0	50	1.17	3.33	2.26	0.55
実施例4	28.7	44.0	63.5	31.5	48.9	69.4	2.8	4.9	5.9	10.1	10.1	0.0	250	1.17	3.33	2.26	0.55
実施例5	33.4	48.4	61.9	33.1	52.3	68.2	-0.3	3.9	6.3	9.4	9.5	0.1	50	1.20	3.10	2.39	0.60
実施例6	28.3	39.3	57.2	28.8	44.0	65.7	0.5	4.7	8.5	8.6	9.3	0.7	50	1.33	2.84	2.44	0.73
実施例7	26.4	39.5	55.3	27.1	44.9	63.7	0.7	5.4	8.4	8.3	9.3	1.0	50	1.52	2.73	2.48	0.80
実施例8	29.0	39.2	56.9	29.2	44.2	64.0	0.2	5.0	7.1	10.4	11.3	0.9	50	2.01	3.41	2.46	0.87
実施例9	31.4	44.0	58.5	30.8	47.7	63.0	-0.6	3.7	4.5	8.5	9.1	0.6	50	1.81	2.81	2.36	0.92
実施例10	30.5	46.2	57.9	30.7	49.2	61.4	0.2	3.0	3.5	8.1	8.4	0.3	50	1.68	2.66	2.34	0.95

[表8]

表8

	材齢(無添加)(a)			材齢(7ミ添加)(b)			△ (b-a)			C ₄ AF (%)			DEIPA (ppm)	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CL'SO ₃	条件**
	3日	7日	28日	3日	7日	28日	3日	7日	28日	Bogue	Rietveld	△*						
実施例11	27.7	40.6	59.3	27.7	44.1	61.9	0.0	3.5	2.6	9.5	9.7	0.2	50	2.99	3.14	2.22	0.00	0.95
実施例12	26.1	49.2	62.3	26.9	53.3	67.7	0.8	4.1	5.4	8.6	8.8	0.2	50	1.69	2.84	2.15	0.00	0.60
実施例13	29.7	46.7	60.7	28.7	50.7	66.7	-1.0	4.0	6.0	9.9	10.0	0.1	50	0.00	3.26	2.03	1.21	0.60
実施例14	31.7	48.6	61.4	32.4	51.2	65.3	0.7	2.6	3.9	9.1	9.5	0.4	50	0.00	2.99	1.88	1.78	0.95
実施例15	30.4	41.0	58.7	31.4	46.3	66.6	1.0	5.3	7.9	10.5	11.6	1.1	50	2.57	3.44	2.07	0.21	0.85
実施例16	27.0	50.7	64.4	27.5	55.1	72.1	0.5	4.4	7.7	8.7	9.2	0.5	50	0.85	2.85	1.72	0.69	0.70
実施例17	26.4	47.3	62.5	26.8	51.6	68.4	0.4	4.3	5.9	7.8	8.7	0.9	50	0.78	2.58	1.54	0.92	0.90
実施例18	30.7	49.5	63.1	30.6	54.6	71.0	-0.1	5.1	7.9	7.8	8.1	0.3	50	0.26	2.55	2.94	1.75	0.70
実施例19	33.3	46.3	62.1	32.5	50.1	67.1	-0.8	3.8	5.0	8.7	9.3	0.6	50	0.29	2.85	2.37	1.89	0.90
比較例4	30.7	44.4	64.8	32.6	44.2	64.8	1.9	-0.2	0.0	9.1	8.5	-0.6	50	1.81	2.98	2.19	0.87	1.00
比較例5	32.6	44.0	58.7	34.8	44.2	59.5	2.2	0.2	0.8	7.8	7.5	-0.3	50	1.75	2.57	2.15	0.68	1.00
比較例6	35.3	40.8	60.7	38.4	40.7	60.4	3.1	-0.1	-0.3	8.5	8.1	-0.4	50	2.51	2.79	2.22	0.22	1.00
比較例7	30.1	46.1	60.4	33.7	46.9	60.2	3.6	0.8	-0.2	8.8	8.3	-0.5	50	0.29	2.88	2.01	1.80	1.00

[0071] [表9]

表9

	材齢(無添加)(a)			材齢(アミン添加)(b)			△ (b-a)			C ₄ AF (%)			アミン量	アミン種	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CL'SO ₃	条件**
	3日	7日	28日	3日	7日	28日	3日	7日	28日	Bogue	Rietveld	△*	(ppm)						
実施例20	26.3	39.4	55.3	26.9	44.3	63.1	0.6	4.9	7.8	8.3	9.3	1.0	50	TEA	1.52	2.73	2.48	0.61	0.80
実施例21	26.5	39.7	55.4	27.4	44.7	63.4	0.9	5.0	8.0	8.3	9.3	1.0	50	TIPA	1.52	2.73	2.48	0.61	0.80
実施例22	26.4	39.6	55.1	27.4	44.1	63.0	1.0	4.5	7.9	8.3	9.3	1.0	50	EDIPA	1.52	2.73	2.48	0.61	0.80

[0072] 表 7～9 の「 Δ (b-a)」欄に示されるモルタルの強度差分は、アミン添加のセメント組成物を用いて得られたモルタルが、アミン無添加のセメント組成物を用いて得られたモルタルに比べ、どれほど強度が増しているかを示したものであり、数値がプラスで、大きいほど、強度増強効果が大きいことを示す。3 日材齢の結果と、7 日材齢及び 28 日材齢の結果とを比べると、7 日材齢以上の方が Δ (b-a) の数値が大きく、強度増強効果が大きいことがわかる。また、7 日材齢と 28 日材齢との比較は、図 2 にて示されており、28 日材齢の方が、強度増強効果が大きいことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（１）及び（２）を満たすポルトランドセメントと、
前記ポルトランドセメント１００質量部に対し、０．００１～０．０２５質量部のアルカノールアミンと、
を含み、
前記ポルトランドセメントは、ボーグ式で算出される C_3S が４５～７５質量％、 C_2S が５～２５質量％、 C_3A が７～１１質量％、 C_4AF が７～１１質量％である普通ポルトランドセメントであるセメント組成物。
（１） $0.55 \leq MgO / Fe_2O_3 + CL'SO_3 / SO_3 \leq 0.95$
（２） $0 \leq \Delta C_4AF$
前記（１）中、 MgO は前記ポルトランドセメント中の MgO の質量（質量％）を表し、 Fe_2O_3 は前記ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量（質量％）を表し、 SO_3 は前記ポルトランドセメントの SO_3 換算量（質量％）を表し、 $CL'SO_3$ は前記ポルトランドセメントのクリンカの SO_3 換算量（質量％）を表す。
前記（２）中、 ΔC_4AF は、 $R.C_4AF$ の質量（質量％）と $B.C_4AF$ の質量（質量％）との差分（ $R.C_4AF - B.C_4AF$ ）を表す。ここで、前記 $R.C_4AF$ は、粉末Ｘ線回析装置で測定した前記ポルトランドセメントの C_4AF 値を表し、前記 $B.C_4AF$ は、 $3.04 \times Fe_2O_3$ を表す。前記 $B.C_4AF$ における Fe_2O_3 は前記ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量（質量％）を表す。
- [請求項2] 前記（１）中、前記 MgO / Fe_2O_3 は、０．３５を超える請求項１に記載のセメント組成物。
- [請求項3] 前記アルカノールアミンの含有量が、前記ポルトランドセメント１００質量部に対し、０．００５～０．０２質量部である請求項１又は２に記載のセメント組成物。

[請求項4] 前記アルカノールアミンが、ジエタノールイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、及びN-n-ブチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つである請求項1～3のいずれか1項に記載のセメント組成物。

[請求項5] 下記(1)及び(2)を満たすポルトランドセメントと、
前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.001～0.025質量部のアルカノールアミンと、
を混合し、

前記ポルトランドセメントは、ボーグ式で算出される C_3S が45～75質量%、 C_2S が5～25質量%、 C_3A が7～11質量%、 C_4AF が7～11質量%である普通ポルトランドセメントであるセメント組成物の製造方法。

$$(1) \quad 0.55 \leq MgO / Fe_2O_3 + CL' SO_3 / SO_3 \leq 0.95$$

$$(2) \quad 0 \leq \Delta C_4AF$$

前記(1)中、 MgO は前記ポルトランドセメント中の MgO の質量(質量%)を表し、 Fe_2O_3 は前記ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量(質量%)を表し、 SO_3 は前記ポルトランドセメントの SO_3 換算量(質量%)を表し、 $CL' SO_3$ は前記ポルトランドセメントのクリンカの SO_3 換算量(質量%)を表す。

前記(2)中、 ΔC_4AF は、 $R. C_4AF$ の質量(質量%)と $B. C_4AF$ の質量(質量%)との差分($R. C_4AF - B. C_4AF$)を表す。ここで、前記 $R. C_4AF$ は、粉末X線回析装置で測定した前記ポルトランドセメントの C_4AF 値を表し、前記 $B. C_4AF$ は、 $3.04 \times Fe_2O_3$ を表す。前記 $B. C_4AF$ における Fe_2O_3 は前記ポルトランドセメント中の Fe_2O_3 の質量(質量%)を表す。

[請求項6] 前記(1)中、前記 MgO / Fe_2O_3 は、0.35を超える請求

項5に記載のセメント組成物の製造方法。

[請求項7] 前記アルカノールアミンの添加量が、前記ポルトランドセメント100質量部に対し、0.005～0.02質量部である請求項5又は6に記載のセメント組成物の製造方法。

[請求項8] 前記アルカノールアミンが、ジエタノールイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、及びN-n-ブチルジエタノールアミンからなる群より選択される少なくとも1つである請求項5～7のいずれか1項に記載のセメント組成物の製造方法。