明　細　書

発明の名称 ：

ＣＯ２固定化膨張材、セメント組成物、及びコンクリート組成物

技術分野

[0001]　本発明は、CO_2固定化膨張材、セメント組成物、及びコンクリート組成物に関する。

背景技術

[0002]　セメントやコンクリートのひび割れ低減は、製品や構造物の信頼性、耐久性、美観等の観点から重要である。そこで、これらを改善する効果のある膨張材のさらなる技術の進展が望まれている。

[0003]　また、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特殊混和材や産業副産物（高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等）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、種々の研究が進められている。

[0004]　そのような中、セメント硬化体にCO_2を吸収（固定化）させる技術も検討が進んでいる。例えば特許文献１には、製造時にCO_2を強制的に吸収若しくは炭酸化させる方法が開示されている。具体的には、セメント質硬化体に二酸化炭素含有ガスを接触させて、二酸化炭素含有ガスに含まれている二酸化炭素を、上記セメント質硬化体に固定化する接触工程を含む、二酸化炭素の固定化方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－１５６５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　しかし、特許文献１の固定化方法は、二酸化炭素含有ガス中の水分量を１．５％以上とし、かつ温度を７５～１７５℃とするものであるが、CO_2を固

定化させるような材料についての開示や示唆はない。また、膨張材についての開示もない。

[0007] 以上から、本発明は、良好な膨張性能とＣＯ$_2$固定化性能を有するＣＯ$_2$固定化膨張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] 上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは下記本発明に想到し当該課題を解決できることを見出した。すなわち本発明は下記のとおりである。

[0009] ［１］ エトリンガイトを生成するエトリンガイト生成化合物を含むＣＯ$_2$固定化膨張材。

［２］ 前記エトリンガイト生成化合物が、鉱物組成として遊離石灰を含む［１］に記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［３］ 前記遊離石灰を１０～７０質量％含む［２］に記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［４］ 前記エトリンガイト生成化合物が、鉱物組成としてアウインを含む［１］～［３］のいずれか１つに記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［５］ 前記エトリンガイト生成化合物が、鉱物組成としてテルネサイト及び／又はゲーレナイトを含む［１］～［４］のいずれか１つに記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［６］ 前記エトリンガイト生成化合物における前記テルネサイト及び前記ゲーレナイトの含有量（合計含有量）が２～１５質量％である［５］に記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［７］ ブレーン比表面積が２０００～６０００ｃｍ^2／ｇである［１］～［６］のいずれか１つに記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［８］ セメントに混合される［１］～［７］のいずれか１つに記載のＣＯ$_2$固定化膨張材。

［９］ ［１］～［８］のいずれか１つに記載のＣＯ$_2$固定化膨張材とセメントとを含むセメント組成物。

［１０］　［１］～［８］のいずれか１つに記載のCO_2固定化膨張材とセメントと骨材を含むコンクリート組成物。

発明の効果

[0010]　本発明によれば、良好な膨張性能とCO_2固定化性能を有するCO_2固定化膨張材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011]　以下、本発明の一実施形態（本実施形態）について詳細に説明する。

[0012]［CO_2固定化膨張材］

本実施形態のCO_2固定化膨張材は、エトリンガイトを生成するエトリンガイト生成化合物を含む。本実施形態では、CO_2固定化膨張材を含むセメント組成物やコンクリート組成物において、その固化とともに生成するエトリンガイトがその結晶中に二酸化炭素（CO_2）取り込むことでCO_2が吸収される。また、CO_2固定化膨張材が有する膨張性能により、良好な膨張効果が発揮される。

ここで、上記「固化」とは、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１：２０１５「セメントの物理試験方法」に規定の方法に準拠し、圧縮強さが２．５Ｎ／mm^2以上となる状態をいう。

[0013]　既述のCO_2吸収に関しては、具体的には湿度等の条件にもよるが、下記の式（１）～（３）のいずれかにより、生成したエトリンガイトが多量（エトリンガイト１モルから３モル、４．２モル、又は４．６モル）のCO_2を吸収することが期待される。

式（１）：$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + Al_2O_3\,(gel) + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O$

式（２）：$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31.1H_2O + 4.6CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 10.4H_2O \cdot 1.6CO_2 + 3CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 19.2H_2O$

式（３）：$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30.9H_2O + 4.2CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 7.9H_2O \cdot 1.2CO_2 + 3CaSO_4 \cdot 2H$

$_2$O＋１７．０H$_2$O

[0014] 本実施形態に係るエトリンガイト生成化合物としては、エトリンガイトを生成する化合物であれば特に限定されず、例えば、カルシウムサルホアルミネート、カルシウムアルミネート、カルシウムフルオロアルミネート、カルシウムクロルアルミネート、アリナイト、Ｎａ$_2$Ｏ・８ＣａＯ・３Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、明礬類、硫酸塩類等の群から選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。

なかでも、良好な強度の発現とＣＯ$_2$固定化量の観点から、カルシウムサルホアルミネート及びカルシウムアルミネートの少なくともいずれかと硫酸塩との組み合わせであることが好ましい。

[0015] ここで、本実施形態に係るカルシウムアルミネート（ＣＡ）は、ＣａＯとＡｌ$_2$Ｏ$_3$を主成分とする化合物を総称するものであり、その具体例としては、例えば、ＣａＯ成分とＡｌ$_2$Ｏ$_3$成分を主成分とする非晶質の化合物や、ＣａＯ・２Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、ＣａＯ・Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、１２ＣａＯ・７Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、１１ＣａＯ・７Ａｌ$_2$Ｏ$_3$・ＣａＦ$_2$、及び３ＣａＯ・３Ａｌ$_2$Ｏ$_3$・ＣａＦ２などと表される結晶性のカルシウムアルミネートが挙げられる。

このうち、ＣＡのＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比は、０．４５～３の範囲であることが好ましく、０．８～２の範囲であることがより好ましい。ＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比が０．４５以上であることで、充分な初期強度発現性が得られる。また、ＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比が３以下であることで、充分な流動性や可使時間が得られる。

[0016] 既述のとおり、カルシウムアルミネートは結晶質及び非晶質の何れの形態のものを用いることも可能であるが、電気炉等で溶融物を急冷した非晶質ものが好ましく、非晶質が６０質量％以上であると短時間強度発現により優れる。非晶質の割合（非晶質度）は、粉末Ｘ線回折／リートベルト解析によって求めることができる。

[0017] 本実施形態に係るカルシウムサルホアルミネート（ＣＳＡ）は、例えば、石灰等の石灰質原料、石膏等の硫酸塩原料、及びボーキサイト等のアルミナ原料等を原料として、キルン等を用いて、１３００℃～１６００℃程度で焼

成し、粉砕して製造される。

ＣＳＡは、特に限定されるものではないが、例えば、ＣａＯ：Al_2O_3：$CaSO_4$のモル比で３：３：１の割合で原料配合し、焼成し、及び粉砕したものがある。これは、アウイン（$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$）と呼ばれている。

[0018] エトリンガイト生成化合物は、膨張率の観点から、鉱物組成として遊離石灰を含むことが好ましい。エトリンガイト生成化合物中、遊離石灰は３～８０質量％含むことが好ましく、１５～６５質量％含むことがより好ましい。遊離石灰を３～８０質量％含むことで、優れた膨張性能を確保することができる。

[0019] また、エトリンガイト生成化合物は、膨張率と強度確保の観点から、鉱物組成としてアウインを含むことが好ましい。エトリンガイト生成化合物中、アウインは１～３０質量％含むことが好ましく、３～２５質量％含むことがより好ましい。アウインを１～３０質量％含むことで、優れた膨張性能と強度発現性を両立することができる。

[0020] エトリンガイト生成化合物は、効率的なCO_2固定の観点から、鉱物組成としてテルネサイト及び／又はゲーレナイトを含むことが好ましい。エトリンガイト生成化合物中、テルネサイトとゲーレナイトの合計量は２～１５質量％含むことが好ましく、３～１０質量％含むことがより好ましい。テルネサイトとゲーレナイトの合計量を２～１５質量％含むことで、より効率的にCO_2を固定化することができる。テルネサイトを上記含有量にするには、例えば、原料に試薬の二酸化ケイ素を混合することで調整すればよい。

[0021] 上記の硫酸塩としては、アルカリ金属硫酸塩やアルカリ土類金属硫酸塩が挙げられる。

アルカリ金属硫酸塩のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、ナトリウムが好ましい。アルカリ金属硫酸塩は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併せて用いてもよい。

[0022] アルカリ土類金属硫酸塩のアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カ

ルシウム等が挙げられ、カルシウムが好ましい。アルカリ土類金属硫酸塩は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併せて用いてもよい。アルカリ土類金属の硫酸塩の粒径や粒度は特に制限されるものではなく、例えば、ブレーン比表面積が４０００～８５００ｃｍ^2／ｇ程度のものが挙げられる。

ここで、アルカリ土類金属硫酸塩としては、硫酸カルシウムが好ましく、無水石膏（無水硫酸カルシウム）、半水石膏（硫酸カルシウム半水和物）、及び二水石膏（硫酸カルシウム二水和物）等が挙げられる。これらの中では無水石膏が好ましい。

[0023] 硫酸塩は、カルシウムサルホアルミネート１００質量部に対して、無水物換算で７～６０質量部であることが好ましく、１５～５８質量部であることがより好ましく、２０～５７質量部であることが更に好ましい。

また、カルシウムアルミネート１００質量部に対して、無水物換算で４０～１６０質量部であることが好ましく、４２～１５７質量部であることがより好ましく、４５～１５５質量部であることがさらに好ましい。アルカリ土類金属の硫酸塩の含有量が上記範囲内であれば、長期の強度発現性に優れやすい。

[0024] 良好な強度の発現とCO_2固定化量の観点から、エトリンガイト生成化合物は、カルシウムサルホアルミネート及び／又はカルシウムアルミネートであり、鉱物組成としてアウインを含むことが好ましい。アウインは、エトリンガイト生成化合物中、１０質量％以上含有することが好ましく、１５質量％以上含有することより好ましい。アウインの量は、原料中のＣａＯ、Al_2O_3、SO_3の成分比を変えることにより調整することができる。なお、上限は特に限定されないが実際的には、８０質量％である。

[0025] また、良好な強度の発現とCO_2固定化量の観点から、エトリンガイト生成化合物中の鉱物組成としての硫酸カルシウムは、２～７５質量％であることが好ましく、１０～７０質量％であることがより好ましい。

エトリンガイト生成化合物中の遊離石灰、アウイン、テルネサイト、ゲーレナイト、硫酸カルシウム等の鉱物組成は、ＸＲＤ／リートベルト法により

測定することができる。

[0026] エトリンガイト生成化合物のブレーン比表面積は、その機能を十分に発揮させる観点から、１，５００～８，０００ｃｍ^2／ｇであることが好ましく、２，０００～７，０００ｃｍ^2／ｇであることがより好ましい。

[0027] 本実施形態のＣＯ$_2$固定化膨張材は、その機能を十分に発揮させる観点から、ブレーン比表面積が１，５００～８，０００ｃｍ^2／ｇであることが好ましく、２，０００～７，０００ｃｍ^2／ｇであることがより好ましく、２，０００～６，０００ｃｍ^2／ｇであることがさらに好ましい。

[0028] エトリンガイト生成化合物は、その機能を十分に発揮させる観点から、ＣＯ$_2$固定化膨張材中、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましい。

[0029] また、ＣＯ$_2$固定化膨張材１００質量部に対して５０質量部の水を混合し２４時間養生して得た固化体を、２０℃６０％ＲＨでＣＯ$_2$濃度５％環境下に２４時間静置した際のＣＯ$_2$固定化率が９％以上であることが好ましく、１０％以上であることがより好ましい。

ここで、固定化率は反応前のＣａＯのモル数に対する反応したＣａＯのモル数の割合（反応したＣａＯ－ｍｏｌ／反応前ＣａＯ－ｍｏｌ）で求めることができる。

[0030] 以上のようなＣＯ$_2$固定化膨張材は、そのまま種々の用途に用いたり、他の材料と混合したりして用いることができるが、固化体供用時の長期的な耐久性や維持管理に係る既往技術の適用を考慮すると、セメントやコンクリートに混合される用途であることが好ましい。

[0031] ［セメント組成物及びコンクリート組成物］

本実施形態に係るセメント組成物は、既述の本発明のＣＯ$_2$固定化膨張材とセメントとを含む。また、本実施形態に係るコンクリート組成物は、既述の本発明のＣＯ$_2$固定化膨張材とセメントとを含む。

なお、本実施形態におけるセメント組成物とは、セメント、セメントペースト、及びモルタルを総称するものである。

[0032] CO_2固定化膨張材の含有量としては、セメント１００質量部に対して、膨張性とCO_2固定化を良好にする観点から、５～９０質量部の範囲であることが好ましく、３０～８０質量部の範囲であることがより好ましい。

[0033] 本実施形態で使用するセメントは、特に限定されるものではなく、普通、早強、超早強、低熱および中庸熱等の各種セメント、これらのセメントに、高炉スラグやフライアッシュやシリカフューム等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を原料として製造された環境調和型セメント（エコセメント）、メタカオリンや白土焼成灰などのシリカ質物質、市販されている微粒子セメント等が挙げられ、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（例えば石膏等）量を増減して調整されたものも使用可能である。本実施形態では、水和熱、乾燥収縮、充填性の観点から、普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントを選定することが好ましい。

[0034] また、製造コストや強度発現性の観点から、セメントのブレーン比表面積は、２，５００～７，０００ｃｍ^2／ｇであることが好ましく、２，７５０～６，０００ｃｍ^2／ｇであることがより好ましい。

本明細書においてブレーン比表面積は、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１（セメントの物理試験方法）に準拠して求められる。

[0035] 本実施形態で使用される細骨材としては、例えば、川砂、山砂、陸砂、海砂、珪砂、砕砂、石灰砕砂、高炉スラグ細骨材、再生細骨材等が挙げられる。細骨材の種類と含有量は、コンクリート硬化体の目標とする機械的強度に応じて選択すればよい。

[0036] 本実施形態で使用される粗骨材としては、例えば、安山岩、流紋岩、硬質砂岩、石灰石等を破砕した砕石、川砂利、山砂利、陸砂利、高炉スラグ粗骨材、再生粗骨材が挙げられる。粗骨材の岩種と大きさと含有量は、コンクリート硬化体の目標とする機械的強度に応じて選択すればよい。

[0037] 本実施形態では、各種添加剤を含有させてもよい。例えば、減水剤、ＡＥ剤、発泡剤、収縮低減剤、防水剤、防錆剤、増粘剤、ポリマー、保水剤、顔

料、撥水剤、白華防止剤等が挙げられる。

実施例

[0038] 以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0039] ［実験例１］

＜CO_2固定化膨張材の作製＞

炭酸カルシウム試薬、水酸化アルミニウム試薬、硫酸カルシウム試薬、及び二酸化ケイ素試薬を、下記表１の組成となるように混合し、１３５０℃で３時間熱処理し、ブレーン比表面積３５００ｃｍ^2／ｇに調整して、エトリンガイト生成化合物を作製し、これをCO_2固定化膨張材とした。

[0040] （評価）

＜強度＞

水／粉体質量比０．５、細骨材／粉体質量比３．０とした組成物を４０×４０×１６０ｍｍの供試体に成型し、材齢１，３，７日の強度（ＪＩＳ Ｒ ５２０１：２０１５「セメントの物理試験方法」）を測定した。エトリンガイト生成化合物は粉体に対して５質量％混和した。

なお、上記「粉体」とは、エトリンガイト生成化合物とセメント（普通ポルトランドセメント）の合計をいう。また、細骨材は珪砂を使用した。材齢１日で脱型後は、温度：２０℃、湿度：６０％ＲＨ．、CO_2濃度：５％の条件で炭酸化養生を施した。

[0041] ＜CO_2固吸収量（CO_2含有率、CO_2固定化率）＞

水／粉体質量比０．５としたペーストを２０×２０×８０ｍｍの供試体に成型し、材齢１日で脱型後は、温度：２０℃、湿度：６０％ＲＨ．、CO_2濃度：５％の条件で炭酸化養生を施した。エトリンガイト生成化合物は粉体に対して６．７質量％混和した。

その後、所定の材齢で試験体を９０μｍ以下に粉砕した後、クーロメーター法でCO_2含有量測定した。

なお、上記「粉体」とは、エトリンガイト生成化合物とセメント（普通ポ

ルトランドセメント）の合計をいう。

[0042] ＜膨張性＞

水／粉体質量比０．５、細骨材／粉体質量比３．０とした組成物を４０×４０×１６０ｍｍの供試体に成型し、材齢７，２８日の長さ変化率（ＪＩＳ Ａ ６２０２：２０１７「コンクリート用膨張材」）を測定した。材齢１日で脱型後は、温度：２０℃、湿度：６０％ＲＨ．、CO_2濃度：５％の条件で炭酸化養生を施した。

なお、上記「粉体」とは、エトリンガイト生成化合物とセメント（普通ポルトランドセメント）の合計をいう。エトリンガイト生成化合物は粉体に対して６．７質量％混和した。また、細骨材は珪砂を使用した。

[0043]

[表1]

実験No.	エトリンガイト生成化合物					評価								備考
	鉱物組成（質量%）					強度（N/mm^2）			膨張性：長さ変化率（$\times 10^{-6}$）		CO_2含有率（質量%）			
	遊離石灰（CaO）	$CaSO_4$	アウイン	テルネサイト＋ゲーレナイト	Total	1日	3日	7日	7日	28日	1日	3日	7日	
1-1	55	33	5	5	98	12.7	35.0	47.3	120	-100	10.8	14.4	18.8	実施例
1-2	5	73	10	10	98	14.0	36.0	49.0	-100	-230	9.2	11.9	16.0	実施例
1-3	30	48	10	10	98	13.0	35.8	48.2	80	-120	10.2	13.6	17.6	実施例
1-4	70	8	10	10	98	11.8	34.2	45.5	300	20	11.4	15.6	19.5	実施例
1-5	75	3	10	10	98	8,7	28.2	38,6	350	60	11.6	15.7	19.8	実施例
1-6	20	68.5	10	1	99.5	13.6	37.2	39.8	-10	-140	9.6	10.4	15.2	実施例
1-7	20	66	10	3	99	13.2	36.2	49.1	-30	-170	10.6	12.7	18.2	実施例
1-8	20	56	10	13	99	12.2	33.0	45.6	-60	-190	10.3	12.1	17.9	実施例
1-9	20	49	10	20	99	11.2	31.0	44.9	-80	-220	9.8	10.6	15.8	実施例

請求の範囲

[請求項1] エトリンガイトを生成するエトリンガイト生成化合物を含むCO_2固定化膨張材。

[請求項2] 前記エトリンガイト生成化合物が、鉱物組成として遊離石灰を含む請求項１に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項3] 前記遊離石灰を１０～７０質量％含む請求項２に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項4] 前記エトリンガイト生成化合物が、鉱物組成としてアウインを含む請求項１に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項5] 前記エトリンガイト生成化合物が、鉱物組成としてテルネサイト及び／又はゲーレナイトを含む請求項１に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項6] 前記エトリンガイト生成化合物における前記テルネサイト及び前記ゲーレナイトの含有量が２～１５質量％である請求項５に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項7] ブレーン比表面積が２０００～６０００ｃｍ^2／ｇである請求項１に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項8] セメントに混合される請求項１に記載のCO_2固定化膨張材。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載のCO_2固定化膨張材とセメントとを含むセメント組成物。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載のCO_2固定化膨張材とセメントと骨材を含むコンクリート組成物。