

明 細 書

発明の名称：セメント混和材、膨張材、及びセメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、土木・建築分野において使用されるセメント混和材、膨張材、及びセメント組成物に関する。

背景技術

[0002] セメント・コンクリートのひび割れ低減は、コンクリート構造物の信頼性、耐久性、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、すなわち、セメント系膨張材のさらなる技術の進展が望まれている。

[0003] これまで、少ない添加量で優れた膨張特性を有するコンクリート膨張材（特許文献１）や、遊離石灰の表面を炭酸カルシウムで被覆したセメント用膨張材（特許文献２）等が提案されている。又近年、膨張材と収縮低減剤の併用が提案されている（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特許４２４４２６１号公報
特許文献２：特開昭５４－９３０２０号公報
特許文献３：特開２００３－１２３５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来の膨張材は、高温（３０℃以上）時において良好な流動保持性が得られにくかったり、又は、優れた初期強度発現性が得られにくかったりすることがあった。

[0006] 以上から、本発明は、高温時においても良好な流動保持性を有し、かつ、優れた初期強度発現性をも発揮し得る、膨張材として好適な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

[0007] 上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明者らは、特定組成のセメント混和材で、テルネサイトに対するイーリマイトの質量比（イーリマイト／テルネサイト）を所定の範囲とすることで当該課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は下記のとおりである。

[0008] [1] フリーライム、無水セッコウ、イーリマイト、及びテルネサイトを含み、前記テルネサイトに対するイーリマイトの質量比（イーリマイト／テルネサイト）が、0.5～40であるセメント混和材。

[2] 前記フリーライムを20～80質量%含む[1]に記載のセメント混和材。

[3] 前記テルネサイトに対する前記フリーライム及び前記無水セッコウの合計の質量比（（フリーライム＋無水セッコウ）／テルネサイト）が、20～90である[1]又は[2]に記載のセメント混和材。

[4] [1]～[3]のいずれかに記載のセメント混和材からなる膨張材。

[5] [1]～[3]のいずれかに記載のセメント混和材を含有してなるセメント組成物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高温時においても良好な流動保持性を有し、かつ、優れた初期強度発現性をも発揮し得る、膨張材として好適な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

[0010] 以下、本発明の実施形態に係るセメント混和材、膨張材及びセメント組成物について説明する。なお、本明細書で使用する部及び％は、特に規定しない限り質量基準である。

[0011] [1. セメント混和材及び膨張材]

本実施形態に係るセメント混和材は、フリーライム、無水セッコウ、イーリマイト、及びテルネサイトを含む。以下、詳細に説明する。

[0012] (イーリマイト)

本実施形態に係るイーリマイトとは、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ で表され、アウイン($\text{Ca}_2\text{Na}_6\text{Al}_6\text{SiO}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$)に類似する構造を持つ鉱物である。セッコウ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。

[0013] イーリマイトの粒度は、反応性の観点から、ブレーン比表面積で4,500~12,000 cm^2/g であることが好ましく、5,000~10,000 cm^2/g であることがより好ましい。

[0014] イーリマイトの含有量は、セメント混和材100部に対して、5~30部が好ましく、8~25部がより好ましい。5~30部であることで、初期強度を良好にすることができる。

[0015] (テルネサイト)

テルネサイトは、 $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ で表される鉱物であり、イーリマイトの水硬反応を促進する。また、テルネサイト自体はほとんど反応しないためフィラーのような役割を果たして、流動性保持性を良好にすると推定される。そのため、高温時でもスランプロスを少なくすることができる。

[0016] テルネサイトの含有量は、セメント混和材100部に対して、1~20部が好ましく、3~18部がより好ましく、5~15部がさらに好ましい。1~20部であることで、イーリマイトの硬化促進と流動性保持性をともに良好にすることができる。

[0017] ここで、テルネサイトに対するイーリマイトの質量比(イーリマイト/テルネサイト)は0.5~40とし、4~40とすることが好ましく、6~30とすることがより好ましく、8~25とすることがさらに好ましい。当該質量比が0.5未満であると、膨張材に適用とした際に良好な膨張特性、特に大きな長さ変化率が得られなくなることがある。また、当該質量比が40を超えるとテルネサイトによるイーリマイトの硬化促進効果が得られにくく

なる。

[0018] (フリーライム)

フリーライム (f-CaO) とは、遊離石灰ともよばれ、本実施形態に係るセメント混和材中に含有されることで、膨張特性が付与される結果、乾燥収縮が抑制される。

フリーライムの含有量は、セメント混和材 100 部に対して、20～80 部が好ましく、25～60 部がより好ましい。20～80 部含有することで、長期強度発現性の低下を生じさせずに乾燥収縮の抑制効果を発現させることができる。

セメント混和材を作製する際の焼成において、その焼成温度を高くしたり、あるいは CaO 原料以外の投入原料の配合量と粒度を適度に調整するなどによって、セメント混和材中のフリーライムの結晶粒子径を大きくしたり、あるいは含有量を高めることができる。

[0019] (無水セッコウ)

本実施形態に係る無水セッコウとは、特に限定されるものではないが、I 型の無水セッコウを使用することが好ましく、中でも、pH が 4.5 以下の酸性無水セッコウを利用することが好ましい。

ここで、無水セッコウの pH とは、純水 100 mL に無水セッコウ 1 g を入れて攪拌した際の上澄み液の pH を意味する。

[0020] セッコウの粒度は、初期強度発現性の観点から、ブレーン比表面積で 2,000 cm^2/g 以上が好ましく、3,000～6,000 cm^2/g がより好ましい。なお、本明細書におけるブレーン比表面積値は、JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) に準拠して求めることができる。

[0021] セッコウの含有量は、セメント混和材 100 部に対して、3～50 部が好ましく、10～40 部がより好ましい。

なお、セメント混和材中のセッコウの含有量が少ない場合には、別にセメント混和材 100 部に対して 3～50 部の範囲となる量のセッコウを添加することができる。

- [0022] また、テルネサイトに対するフリーライム及びセッコウの合計の質量比（（フリーライム＋セッコウ）／テルネサイト）は、20～90であることが好ましく、30～70とであることがより好ましい。当該質量比が20～90であることで、フリーライム及びセッコウによる良好な膨張特性が得られやすくなる。
- [0023] 本実施形態に係るセメント混和材のブレーン比表面積は、2,000～6,000 cm²/gであることが好ましく、2,500～5,000であることがより好ましい。ブレーン比表面積が、2,000～6,000 cm²/gであることで、膨張材に適用とした際に長期に渡る膨張でコンクリート組織が壊れるのを防ぐことができ、また、膨張性能を良好に維持できる。
- [0024] 本発明のセメント混和材は、CaO原料、Al₂O₃原料、SiO₂原料、及びCaSO₄原料等を適宜混合して焼成して得られる。
- [0025] CaO原料としては石灰石や消石灰が挙げられ、Al₂O₃原料としてはボーキサイトやアルミ残灰等が挙げられ、SiO₂原料としては珪石等が、CaSO₄原料としては二水石膏、半水石膏及び無水石膏が挙げられる。
- [0026] これら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。不純物としては、MgO、TiO₂、MnO、P₂O₅、Na₂O、K₂O、Li₂O、硫黄、フッ素、塩素等が挙げられる。
- [0027] セメント混和材は、上記原料を所望の鉱物組成となるように配合し、焼成を行って製造することができる。焼成の前若しくは後で適宜粉砕等を行ってもよい。
- 焼成方法は特に限定されるものではないが、電気炉やキルン等を用いて1,100～1,600℃の温度で焼成することが好ましく、1,200～1,500℃がより好ましい。1,100℃未満では膨張性能が充分でなく、1,600℃を超えるとセッコウ（特に無水セッコウ）が分解する場合がある。
- また、粉砕をする場合は、ブレーン比表面積が、2,000～6,000 cm²/gとなるように公知の方法で行うことが好ましい。

[0028] 以上のようにして作製されたセメント混和材における鉱物の含有量は、従来一般の分析方法で確認することができる。例えば、粉末X線回折装置により粉砕した試料の生成鉱物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、鉱物を定量することができる。また、化学成分と粉末X線回折の同定結果に基づいて、鉱物量を計算によって求めることもできる。本実施形態では、化学成分と粉末X線回折の同定結果に基づいて、鉱物量を計算によって求めることが好ましい。

なお、化学成分の含有量は、蛍光X線により求めることができる。

[0029] 本実施形態に係るセメント混和材は、同一粒子中にフリーライム、セッコウ、イーリマイト、及びテルネサイトが存在する粒子を含有していることが好ましい。

フリーライム、セッコウ、イーリマイト、及びテルネサイトが同一粒子中に存在しているかどうかは電子顕微鏡などによって確認することができる。具体的には、セメント混和材を樹脂で包埋し、アルゴンイオンビームで表面処理を行い、粒子断面の組織を観察するとともに、元素分析を行うことでフリーライム、セッコウ、イーリマイト、及びテルネサイトが同一粒子内に存在しているかを確認することができる。

[0030] 以上のような本実施形態に係るセメント混和材は、例えば、膨張材として使用することが好ましい。すなわち、本実施形態に係る膨張材は、既述のセメント混和材からなる。これにより、高温時においても良好な流動保持性を有しているため作業性が良好となり、また、優れた初期強度発現性をも発揮し得る。

[0031] [2. セメント組成物]

本実施形態に係るセメント組成物は、既述のセメント混和材を含有してなる。ここで、セメント組成物で使用するセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱などの各種ポルトランドセメントや、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、石灰石粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などを混合したフィラ

ーセメント、並びに、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）などのポルトランドセメントが挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上が使用可能である。なお、セメント混和材は本実施形態に係る膨張材であってもよい。

[0032] 本実施形態では、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、早強剤、急硬材、減水剤、A E 減水剤、高性能減水剤、高性能A E 減水剤、流動化剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、収縮低減剤、凝結低減剤、水和熱抑制剤、高分子エマルジョン、ベントナイトなどの粘土鉱物、ハイドロタルサイトなどのアニオン交換体、高炉水砕スラグ微粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などのスラグ、石灰石微粉末、シリカ質微粉末、石膏、ケイ酸カルシウム、火山灰等の混和材料からなる群のうち一種又は二種以上を、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。また、有機系材料として、ビニロン繊維、アクリル繊維、炭素繊維等の繊維状物質との併用も可能である。

[0033] セメント混和材（又は膨張材）の使用量（配合量）は、コンクリートの配合によって変化するため特に限定されるものではないが、通常、セメントとセメント混和材（又は膨張材）を含むセメント組成物100部中、3～12部が好ましく、4～7部がより好ましい。3部以上であることで十分な膨張性能が得られる。また、12部以下であることで過膨張となることがなく、コンクリートに膨張クラックが生じるのを防ぐことができる。

実施例

[0034] 「実験例1」

CaO原料、Al₂O₃原料、SiO₂原料、CaSO₄原料を表1に示す鉱物割合となるように配合し、混合粉碎した後1,200℃で焼成してクリンカを合成し、ボールミルを用いてブレン比表面積で3,000cm²/gに粉碎して、セメント混和材を作製した。

なお、鉱物組成は蛍光X線から求めた化学組成と粉末X線回折の同定結果に基づいて計算により求めた。

[0035] このセメント混和材を使用して、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、セメント混和材を10部使用し、水／セメント組成物比＝50％、セメント組成物／砂比＝1／3（質量比）のモルタルを20℃の室内で調製して、長さ変化率、高温時の流動保持性、及び圧縮強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0036]（使用材料）

CaO原料：石灰石

Al₂O₃原料：ボーキサイト

SiO₂原料：珪石

CaSO₄原料：無水石膏

砂：JIS標準砂

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品

[0037]（試験方法）

・圧縮強度：JIS R 5201に準じて4×4×16cmの試験体を作製し、材齢7日（7d）及び28日（28d）の圧縮強度を測定した。

・長さ変化率：JIS A 6202に準拠して、材齢7日（7d）、材齢28日（28d）のそれぞれについて測定した。

・高温時の流動保持性：JIS R 5201－2015「セメントの物理試験方法」に準じてモルタルを混練し、練り上がり直後の15打点フロー値を測定した。その後60分間静置した後の15打点フロー値を測定し、練り上がり直後に対する60分静置後の値の割合を評価して30℃における流動保持性を測定した。

[0038]

[表1]

実験No.	セメント混和材(部)							イーリマイト／ テルネサイト	(フリーライム +セッコウ)／ テルネサイト	圧縮強度(N/mm ²)		長さ変化率／×10 ⁻⁶		高温時の 流動保持性 (%)	備考
	フリーライム	無水 セッコウ	イーリマイト	テルネサイト	その他	合計	7d			28d	7d	28d			
1-1	20	44	30	6	0	100		5.0	10	32.8	50.2	433	20	82	実施例
1-2	20	47	30	1.5	1.5	100		20.0	45	32.3	48.3	540	126	84	実施例
1-3	20	47	30	1	1	99		30.0	67	31.3	48.9	553	149	81	実施例
1-4	20	47	30	0.6	2.4	100		50.0	111	33.7	49.4	560	137	66	比較例
1-5	78	0	20	1	1	100		20.0	78	28.6	47.9	1250	996	70	比較例
1-6	70	25	0	3	2	100		0.0	31.7	27.9	48.4	1304	1018	72	比較例
1-7	20	47	30	0	3	100		-	-	33.6	47.7	630	185	74	比較例

[0039] 「実験例2」

CaO原料、Al₂O₃原料、SiO₂原料、CaSO₄原料を表2に示す鉱物割合となるように配合し、混合粉碎した後1,200℃で焼成してクリンカを合成し、ボールミルを用いてブレン比表面積で3,000cm²/gに粉碎して、セメント混和材を作製した。

なお、鉱物組成は蛍光X線から求めた化学組成と粉末X線回折の同定結果に基づいて計算により求めた。

[0040] このセメント混和材を使用して、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、セメント混和材を7部使用し、水/セメント組成物比=50%、セメント組成物/砂比=1/3（質量比）のモルタルを20℃の室内で調製して、実験例1と同様に、長さ変化率、高温時の流動保持性、及び圧縮強度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0041]

[表2]

実験No.	セメント混和材(部)						(フリーライム +セッコウ) テルネサイト	イーリマイト/ テルネサイト	圧縮強度(N/mm ²)	長さ変化率/×10 ⁻⁶		高温時の 流動保持性 (%)	備考
	フリーライム	無水セッコウ	イーリマイト	テルネサイト	その他	合計				7d	28d		
2-1	35	50	8	1	6	100	85	8.0	27.7	803	554	80	実施例
2-2	45	35	16	2	2	100	80	8.0	33.4	1271	900	85	実施例
2-3	70	10	16	2	2	100	80	6.0	27.7	1694	1311	80	実施例

[0042] 「実験例 3」

CaO 原料、Al₂O₃ 原料、SiO₂ 原料、CaSO₄ 原料を表 3 に示す鉱物割合となるように配合し、混合粉碎した後 1, 200℃で焼成してクリンカを合成し、ボールミルを用いてブレン比表面積で 3, 000 cm²/g に粉碎して、セメント混和材を作製した。

なお、鉱物組成は蛍光 X 線から求めた化学組成と粉末 X 線回折の同定結果に基づいて計算により求めた。

[0043] このセメント混和材を使用して、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、セメント混和材を 7 部使用し、水/セメント組成物比 = 50%、セメント組成物/砂比 = 1/3 (質量比) のモルタルを 20℃の室内で調製して、実験例 1 と同様に、長さ変化率、高温時の流動保持性、及び圧縮強度の測定を行った。結果を表 3 に示す。

[0044]

[表3]

表3

実験No.	セメント混和材(部)						イーリマイト/ テルネサイト	(フリーライム +セッコウ)/ テルネサイト	圧縮強度		長さ変化率		高温時の 流動保持性	備考
	フリーライム	無水 セッコウ	イーリマイト	テルネサイト	その他	合計			7d	28d	7d	28d		
3-1	55	30	6	5	4	100	1.2	17	28.4	49.4	1197	823	84	実施例
3-2	36	36	14	7	7	100	2.0	10	32.4	50.0	489	97	80	実施例
3-3	36	36	10	15	3	100	0.7	5	32.3	48.9	421	86	84	実施例
3-4	36	36	6	22	0	100	0.3	3	33.0	48.9	301	-104	71	比較例

産業上の利用可能性

[0045] 本発明のセメント混和材は、コンクリートを用いる、土木・建築分野で幅

広く使用することができる。