明　細　書

発明の名称 ：

セメント用液状混和材、セメント組成物、セメント硬化体、およびセメント硬化体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セメント用液状混和材、これを含むセメント組成物、そのセメント硬化体、およびセメント硬化体の製造方法に関し、特に、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含むセメント用液状混和材、これを含むセメント組成物、その硬化物であるセメント硬化体、およびセメント硬化体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] コンクリートやモルタル等のセメントの硬化物は時間が経つとひび割れが生じる。そこに水や酸素が侵入することで鉄筋表面に錆びが発生し、この錆びにより鉄筋表面のコンクリートが剥離し、劣化するという症状が生じる。

[0003] 特許文献１（特許第６７１６３３１号公報）は、セメントの混和材料に好気性微生物を添加することで、得られたセメント硬化物中の酸素をこの好気性微生物が消費してセメント硬化物中の鋼材の腐食が抑制されること、さらに、セメント硬化物にひび割れ等の破損が生じた場合には、好気性微生物が排出する二酸化炭素によりこのひび割れの閉塞効果が期待できること、を開示する。

[0004] 上記セメントの硬化物の経時的なひび割れの問題とは別に、下水道施設など、下水道に使用される下水管等のコンクリート構造物においては、硫黄酸化細菌が作り出す硫酸によりコンクリートが早期に腐食する問題がある。

[0005] 特許文献２（特表２０１６－５２５８７９号公報）、特許文献３（特許第３０４４６６９号公報）および特許文献４（特許第３３２００７４号公報）は、硫酸を生成する微生物（硫黄酸化細菌）の活動を阻害する生育阻害剤をセメント組成物に添加することを開示する。この生育阻害剤によれば、硫酸

を生成する微生物の存在下でもコンクリートなどのセメント硬化物の腐食を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第６７１６３３１号公報

特許文献2：特表２０１６－５２５８７９号公報

特許文献3：特許第３０４４６６９号公報

特許文献4：特許第３３２００７４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１（特許第６７１６３３１号公報）に開示された発明によれば、セメントの硬化物に発生したひび割れが閉塞され、セメント硬化体中の鋼材の腐食が抑制される。また、特許文献２～４（特表２０１６－５２５８７９号公報、特許第３０４４６６９号公報、特許第３３２００７４号公報）の生育阻害剤によれば、前述のとおり、硫酸を生成する微生物の存在下でもコンクリートなどのセメント硬化物の腐食を抑制することができる。

[0008] しかし、従来、コンクリートの自己修復と、耐硫酸性のそれぞれの技術は存在したものの、両者を兼ね備えたものは存在していなかった。

[0009] そこで、発明者らは、上市されているひび割れを自動的に修復する機能を有する「微生物剤」を含むコンクリート組成物に市販の「抗菌剤」を添加し、コンクリートを作成したところ、コンクリートの自己修復性の効果を得ることができなかった。これは、抗菌剤により微生物剤中の微生物の働きが抑制されたことが影響していると考えられた。

[0010] ところが、さらに検討を進めると、微生物の働きの阻害は、抗菌剤そのものではなく、抗菌剤に混和材の分散性向上のために添加した分散剤の微粉末により生じていることが本発明者らの検討により明らかになった。しかし、単に分散剤の微粉末を取り除いたのでは、混和剤の分散性が悪化し、セメン

ト硬化体中での抗菌剤・微生物の働きにばらつきが生じる虞がある。

[0011] 上記課題に鑑みてなされた本願発明の目的は、セメント系材料全体にばらつきなくひび割れの自己修復性と、硫酸劣化に対する抵抗性を付与し得る混和材、その混和材を含むセメント組成物、及びその硬化体、並びに混和材を用いたセメント系材料の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的達成に向け鋭意検討を行った。その結果、分散剤の微粉末に替えて水を分散剤として添加することで、分散剤の微粉末による好気性微生物の活性阻害が無くなり、好気性微生物と硫黄酸化細菌の活動を阻害する生育阻害剤とをセメント系材料全体にばらつきなく分散させ得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、本発明の前記目的は

代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む第一成分と、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む第二成分と、を有することを特徴とするセメント用液状混和材により達成されることが見いだされた。

[0014] また、前記第二成分が前記第一成分とは別剤であり、且つ前記第一成分および前記第二成分が共に液体成分であると共に、前記第一成分および前記第二成分が、使用直前にそれぞれセメントに混合される２成分型混和材であることが好ましい。

[0015] そのうえ、前記微生物が、アルカリ耐性を有するバチルス属細菌から選択されることが好ましく、前記アルカリ耐性を有するバチルス属細菌が納豆菌であり、さらに補酵素としてビオチンを含むことが特に好ましい。

[0016] さらに、前記アルカリ耐性を有するバチルス属細菌がＢａｃｉｌｌｕｓｐｕｍｉｌｕｓであることがより好ましい。

[0017] また、前記硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤が、ニッケル及びニッケル化合物、タングステン及びタングステン化合物、ジカルボン酸化合物、並びにこれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。

[0018] さらに、本発明の前記目的は、本発明のセメント用液状混和材と、セメン

トと、を含む、セメント組成物、およびこのセメント組成物を硬化して得られるセメント硬化体によっても達成することができる。

[0019] そのうえ、本発明の前記目的は、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む第一成分と硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む第二成分とを有するセメント用液状混和材をセメントまたはセメントを含むレディミクスコンクリートに添加し、混和することにより、あるいは、セメント用液状混和材が２成分型混和材である場合には、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む液状の第一成分と、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む液状の第二成分とを別々にセメントまたはセメントを含むレディミクスコンクリートに添加し、混和することにより、セメント組成物を得る混和工程と、前記セメント組成物を硬化してその硬化体を得る硬化工程と、を有する、セメント硬化体の製造方法によっても達成することができる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、分散剤の微粉末を添加しないことで、分散剤の微粉末による代謝により二酸化炭素を発生する微生物の活性阻害が生じない。そして、液状の混和材とすることでセメントに混合された場合に二酸化炭素を発生する微生物および硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤の分散性が向上し、得られたセメント組成物の硬化体全体にそれらをばらつきなく存在させることが可能となる。

[0021] したがって、セメント組成物の硬化物全体にばらつきなくひび割れの自己修復性と、硫酸劣化に対する抵抗性を付与することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のセメント硬化体の製造方法を示すフロー図である。

[図2]実施例（試験１）の漏水試験に用いるセメント硬化体を形成するための型枠を示す模式図である。

[図3]実施例（試験１）の漏水試験に用いるセメント硬化体のひび割れサンプルを得るための圧縮試験機Ｂを示す模式図である。

[図4]実施例（試験１）の漏水試験を説明するための模式図である。

[図5]実施例（試験１）の漏水試験結果を示すグラフである。

[図6]実施例（試験２）の漏水試験用のセメント硬化体のひび割れサンプルの作成の流れを示すフロー図である。

[図7]実施例の試験２に係る漏水試験を説明するための模式図である。

[図8]実施例の試験２に漏水試験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] ＜セメント用液状混和材＞

本発明のセメント用液状混和材は、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む第一成分と、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む第二成分と、を有する。

[0024] 第一成分に含まれる代謝により二酸化炭素を発生する微生物は、栄養源を直接または間接に代謝し、二酸化炭素を生成する微生物である。この微生物は、後述する有機炭素源を酸素の存在下で、あるいは不存在下で代謝し、二酸化炭素を発生させる。

[0025] この二酸化炭素が水と反応することで炭酸イオンが発生し、この炭酸イオンがセメント硬化体中の水酸化カルシウム由来のカルシウムイオンと反応して炭酸カルシウムが析出し、セメント硬化体中のひび割れを埋めることが、この微生物によるセメント硬化体の自己修復のメカニズムである。

[0026] 微生物としては、偏性（絶対）嫌気性微生物、通性嫌気性微生物、偏性好気性微生物、微好気性微生物から１種以上を選択して用いることができるが、後述するセメント硬化体内で酸素を消費し、この硬化体中に埋設された鋼材の腐食を防止するという観点からすると、通性嫌気性微生物、偏性好気性微生物、微好気性微生物が好ましく、偏性好気性微生物が特に好ましい。

[0027] さらに、酸素消費の観点からは、Ｂａｃｉｌｌｕｓ属の微生物であることが好ましく、代謝により二酸化炭素を発生する微生物はアルカリ環境のセメント組成物内に混合されるため、アルカリ耐性を有するバチルス属細菌から選択されることが特に好ましい。

[0028] Ｂａｃｉｌｌｕｓ属の種としては、例えば、Ｂ．　ａｃｉｄｉｃｅｌｅｒ

、B. acidicola、B. acidiproducens、B. acidocaldarius、B. acidoterrestris、B. aeolius、B. aerius、B. aerophilus、B. agaradhaerens、B. agri、B. aidingensis、B. akibai、B. alcalophilus、B. algicola、B. alginolyticus、B. alkalidiazotrophicus、B. alkalinitrilicus、B. alkalisediminis、B. alkalitelluris、B. altitudinis、B. alveayuensis、B. alvei、B. amyloliquefaciens、B. amylolyticus、B. andreesenii、B. aneurinilyticus、B. anthracis、B. aquimaris、B. arenosi、B. arseniciselenatis、B. arsenicus、B. aurantiacus、B. arvi、B. aryabhattai、B. asahii、B. atrophaeus、B. axarquiensis、B. azotofixans、B. azotoformans、B. badius、B. barbaricus、B. bataviensis、B. beijingensis、B. benzoevorans、B. beringensis、B. berkeleyi、B. beveridgei、B. bogoriensis、B. boroniphilus、B. borstelensis、B. brevis Migula、B. butanolivorans、B. canaveralius、B. carboniphilus、B. cecembensis、B. cellulosilyticus、B. centrosporus、B. cereus、B. chagannorensis、B. chitinolyticus、B. chondroitinus、B. choshinensis、B. chungangensis、B. cib

i、B. circulans、B. clarkii、B. clausii、B. coagulans、B. coahuilensis、B. cohnii、B. composti、B. curdlanolyticus、B. cycloheptanicus、B. cytotoxicus、B. daliensis、B. decisifrondis、B. decolorationis、B. deserti、B. dipsosauri、B. drentensis、B. edaphicus、B. ehimensis、B. eiseniae、B. enclensis、B. endophyticus、B. endoradicis、B. farraginis、B. fastidiosus、B. fengqiuensis、B. firmus、B. flexus、B. foraminis、B. fordii、B. formosus、B. fortis、B. fumarioli、B. funiculus、B. fusiformis、B. galactophilus、B. galactosidilyticus、B. galliciensis、B. gelatini、B. gibsonii、B. ginsengi、B. ginsengihumi、B. ginsengisoli、B. globisporus、B. glucanolyticus、B. gordonae、B. gottheilii、B. graminis、B. halmapalus、B. haloalkaliphilus、B. halochares、B. halodenitrificans、B. halodurans、B. halophilus、B. halosaccharovorans、B. hemicellulosilyticus、B. hemicentroti、B. herbersteinensis、B. horikoshii、B. horneckiae、B. horti、B. huizhouensis、B. humi、B. hwajinpoensis、B. idriensis、B. indicus、B. infantis、B. in

fernus、B. insolitus、B. invictae、B. iranensis、B. isabeliae、B. isronensis、B. jeotgali、B. kaustophilus、B. kobensis、B. kochii、B. kokeshiiformis、B. koreensis、B. korlensis、B. kribbensis、B. krulwichiae、B. laevolacticus、B. larvae、B. laterosporus、B. lautus、B. lehensis、B. lentimorbus、B. lentus、B. licheniformis、B. ligniniphilus、B. litoralis、B. locisalis、B. luciferensis、B. luteolus、B. luteus、B. macauensis、B. macerans、B. macquariensis、B. macyae、B. malacitensis、B. mannanilyticus、B. marinus、B. marisflavi、B. marismortui、B. marmarensis、B. massiliensis、B. megaterium、B. mesonae、B. methanolicus、B. methylotrophicus、B. migulanus、B. mojavensis、B. mucilaginosus、B. muralis、B. murimartini、B. mycoides、B. naganoensis、B. nanhaiensis、B. nanhaiisediminis、B. nealsonii、B. neidei、B. neizhouensis、B. niabensis、B. niacini、B. novalis、B. oceanisediminis、B. odysseyi、B. okhensis、B. okuhidensis、B. oleronius、B. oryzaecorticis、B. oshimensis、B. pabuli、B. pakistanensis、B. pallidus、B.

pallidus、B. panacisoli、B. panacit errae、B. pantothenticus、B. parabre vis、B. paraflexus、B. pasteurii、B. patagoniensis、B. peoriae、B. persep olensis、B. persicus、B. pervagus、B. plakortidis、B. pocheonensis、B. po lygoni、B. polymyxa、B. popilliae、B. pseudalcaliphilu、B. pseudofirmus、B. pseudomycoides、B. psychrodurans、B. psychrophilus、B. psychrosaccha rolyticus、B. psychrotolerans、B. pu lvifaciens、B. pumilus、B. purgation iresistens、B. pycnus、B. qingdaonen sis、B. qingshengii、B. reuszeri、B. rhizosphaerae、B. rigui、B. ruris、B. safensis、B. salarius、B. salexigen s、B. saliphilus、B. schlegelii、B. s ediminis、B. selenatarsenatis、B. se lenitireducens、B. seohaeanensis、B. shacheensis、B. shackletonii、B. si amensis、B. silvestris、B. simplex、B. siralis、B. smithii、B. soli、B. so limangrovi、B. solisalsi、B. songkle nsis、B. sonorensis、B. sphaericus、B. sporothermodurans、B. stearotherm ophilus、B. stratosphericus、B. subt erraneus、B. subtilis、B. taeanensis、B. tequilensis、B. thermantarcticu

s、B. thermoaerophilus、B. thermoamylovorans、B. thermocatenulatus、B. thermocloacae、B. thermocopriae、B. thermodenitrificans、B. thermoglucosidasius、B. thermolactis、B. thermoleovorans、B. thermophilus、B. thermoruber、B. thermosphaericus、B. thiaminolyticus、B. thioparans、B. thuringiensis、B. tianshenii、B. trypoxylicola、B. tusciae、B. validus、B. vallismortis、B. vedderi、B. velezensis、B. vietnamensis、B. vireti、B. vulcani、B. wakoensis、B. weihenstephanensis、B. xiamenensis、B. xiaoxiensis、B. zhanjiangensisなどが挙げられる。

[0029] 中でも、アルカリ耐性を有するバチルス属細菌が、B. pumilusであることが好ましい。B. pumilusの芽胞は、UV暴露、γ線照射、乾燥、過酸化水素、化学的消毒などに耐性があり、環境ストレスに高い抵抗性があることから、セメント硬化体内に長期間維持された後でも発芽し、代謝可能であるからである。また、アルカリ耐性を有するバチルス属細菌が納豆菌（Bacillus subtilis var. natto）であり、さらに補酵素としてビオチンを含むことが特に好ましい。

[0030] なお、本明細書において微生物とは、細菌類、酵母、真菌、原生生物、原生動物等を意味するものとする。

[0031] 代謝により二酸化炭素を発生する微生物は、自家培養品でもよく、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、純粋培養の納豆菌　容量　５０ｍｌ（宮城野納豆製造所製）が挙げられる。

[0032] 第二成分に含まれる、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤は、硫黄酸化

能を有する細菌の増殖を阻害可能であればどのようなものであってもよい。

[0033] 硫黄酸化能を有する細菌は、下水道に使用されるセメント硬化体の腐食に影響するものとしては、例えば、Ａｃｉｄｉｔｈｉｏｂａｃｉｌｌｕｓ ａｌｂｅｒｔｅｎｓｉｓ、Ａｃｉｄｉｔｈｉｏｂａｃｉｌｌｕｓ ｔｈｉｏｏｘｉｄａｎｓ、Ｈａｌｏｔｈｉｏｂａｃｉｌｌｕｓ ｎｅａｐｏｌｉｔａｎｕｓ、Ｔｈｉｏｍｏｎａｓ ｓｐ．、Ａｃｉｄｉｔｈｉｏｂａｃｉｌｌｕｓ ｆｅｒｒｏｏｘｉｄａｎｓ等の硫黄酸化細菌が挙げられる。なお、硫黄酸化能を有する細菌は硫黄酸化細菌に限定されず、鉄酸化細菌（Ａｃｉｄｉｔｈｉｏｂａｃｉｌｌｕｓ ｆｅｒｒｏｏｘｉｄａｎｓ）等、硫黄化合物を酸化することができる細菌を含む。

[0034] 硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤は、例えば、ニッケル、タングステン、鉛、亜鉛、コバルト、スズおよびそれらの化合物、ヒドロキシ酸化合物、ジカルボン酸化合物が挙げられる。

[0035] しかし、代謝により二酸化炭素を発生する微生物の活性を維持させる観点からは、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤は、ニッケルおよびニッケル化合物、タングステンおよびタングステン化合物、ジカルボン酸化合物、ならびにこれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。

[0036] ニッケルおよびタングステンは、金属（酸化数ゼロ）の微粉として提供される。

[0037] ニッケル化合物としては、ニッケル酸化物、ニッケルフタロシアニン粉末、ニッケルフタロシアニン誘導体粉末のほか、水溶性のニッケル化合物などが挙げられる。ニッケルフタロシアニン粉末とは、置換基を有していないフタロシアニン骨格にニッケル原子を配位させた化合物の粉末である。

[0038] ニッケルフタロシアニン誘導体粉末は、ニッケルフタロシアニン骨格分子のベンゼン環に水素原子以外の置換原子、もしくは置換基を有する化合物の粉末であって、通常、水不溶性で、酸に対しても殆ど溶解しない化合物である。

[0039] ニッケルフタロシアニン誘導体の置換原子、もしくは置換基は、特許第３

３２００７４号公報に記載されているとおりであるが、具体的には、ハロゲン原子、置換もしくは未置換アルキル基、置換もしくは未置換アルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、アルキル基置換アミノ基、炭素環式芳香族アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の芳香族環基などが挙げられる。

[0040] 水溶性のニッケル化合物は、例えば、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケルなどを挙げることができ、これらはセメント硬化体中では難溶性の水酸化ニッケルとして存在する。

[0041] タングステン化合物としては、タングステン酸のアルカリ金属塩、タングステン酸のアルカリ金属塩のその水和物、酸化タングステン(ＶＩ)(WO_3)、酸化タングステン(ＶＩ)の水和物等が挙げられる。タングステン化合物の具体例は、例えば、$W_{28}O_{58}$、Na_2WO_4、$CaWO_4$、$CaWO_4 \cdot H_2O$、$CaWO_4 \cdot 2H_2O$、または$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$（ｎ＝０～５）が挙げられる。

[0042] ジカルボン酸化合物は、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、およびイタコン酸のアルカリ金属塩の形で提供することができる。

[0043] 硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤は、硫酸劣化に対する抵抗性の観点から、セメント組成物の合計に対して０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上の割合となるよう、セメント用液状混和材中に配合される。

[0044] また、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤は、代謝により二酸化炭素を発生する微生物の活性維持の観点から、微生物１ＣＦＵあたり１００ｍｍｏｌ（ｍｍｏｌ／ＣＦＵ）以下、好ましくは５０ｍｍｏｌ／ＣＦＵ以下の量でセメント用液状混和材中に配合される。

[0045] 本発明のセメント用液状混和材は、液体の分散剤を含む。液体の分散剤は、第一成分および第二成分をセメント用液状混和材中で分散させうる液体であればどのようなものであっても良いが、一般には水を用いることができる

が、さらなる分散性の向上のため、非イオン性の水溶性ポリマー（ポリビニルピロリドンなど）を助剤として添加することが好ましい。液体の分散剤は、セメント用液状混和材の合計１００質量部に対して５０質量部以上９５質量部以下、好ましくは７０質量部以上９０質量部以下である。

[0046] また、本発明のセメント用液状混和材が、第二成分が第一成分とは別剤であり、且つ第一成分および第二成分が共に液体成分である２成分型混和材である場合には、液体の分散剤は、第一成分の合計１００質量部に対して５０質量部以上９０質量部以下であり、第二成分の合計１００質量部に対して５０質量部以上９０質量部以下である。

[0047] さらに、本発明のセメント用液状混和材は、微粉末の分散剤を含まない。この微粉末の分散剤としては、例えば、高炉スラグ微粉末が挙げられる。本発明において、高炉スラグ微粉末というときは、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１の８．１の比表面積試験により得られた比表面積が７０００ｃｍ^2／ｇ以上の高炉スラグ微粉末をいうものとする。このように比表面積が大きく、したがって粒子サイズが小さい微粉末（高炉スラグ微粉末）を分散剤として用いることで上記代謝により二酸化炭素を発生する微生物との接触機会が増加し、この微生物によるセメント硬化体の自己修復性能が阻害されたと考えられるからである。

[0048] したがって、上記比表面積が７０００ｃｍ^2／ｇ未満の高炉スラグ粉末や、同様に比表面積が７０００ｃｍ^2／ｇ未満の粒子については、本発明のセメント用液状混和材に含まれていても構わない。

[0049] 本発明のセメント用液状混和材は、上記代謝により二酸化炭素を発生する微生物の栄養源（以下、微生物栄養源という）を含むことが好ましい。

[0050] 微生物栄養源は、有機炭素源（糖類、デンプン、脂質等）、無機炭素源（炭酸ナトリウム等）、有機窒素源（アミノ酸、ペプチド、タンパク質等）、有機炭素源以外の有機化合物（ビタミン等）、無機窒素源（アンモニア塩、硝酸塩等）、無機栄養源（Ｐ、Ｓ、Ｋ、Ｎａ等）を一種以上用いることができる。

[0051] 本発明のセメント用液状混和材は、第一成分および第二成分が混合された一液型の混和材であってもよく、第一成分と第二成分とがそれぞれ別剤された二液型の混和材であってもよい。

[0052] しかし、第二成分が第一成分とは別剤であり、且つ第一成分および第二成分が共に液体成分であると共に、第一成分および前記第二成分が、使用直前にそれぞれセメントに混合される２成分型混和材であることが好ましい。硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤による代謝による二酸化炭素を発生する微生物の活性阻害の可能性もゼロでは無いことから、２成分型混和材とすることで、前記微生物の高濃度の前記増殖阻害剤との接触が回避され、セメント用液状混和材の保存性が向上するからである。

[0053] なお、本発明のセメント用液状混和材が２成分型混和材である場合、微生物栄養源は第一成分に含まれることが、代謝により二酸化炭素を発生する微生物の保存性向上の観点から好ましい。

[0054] ＜セメント組成物＞

本発明のセメント組成物は、本発明のセメント用液状混和材と、セメントと、を含む。

[0055] 本発明のセメント組成物に配合されるセメントに特に限定は無く、例えば、例えば、ポルトランドセメント（ＪＩＳ　Ｒ５２１０）、混合セメント（ＪＩＳ　Ｒ５２１１、Ｒ５２１２、Ｒ５２１３）、エコセメント等を一種以上使用することができる。

[0056] セメント用液状混和材については、上記のとおりであり、ここではその説明を省略する。

[0057] 本発明のセメント組成物は、任意に細骨材（砂等）や粗骨材（砂利等）を含む。また、任意にＡＥ剤、減水剤(ＡＥ減水剤、減水剤、高性能ＡＥ減水剤等)、流動化剤、凝結・硬化調節剤、急結剤、防錆剤、防水剤などの混和剤を含んでいてもよい。

[0058] また、本発明のセメント組成物は、シリカの粉末、高炉スラグ粉末、フライアッシュ、籾殻灰等の、セメントのアルカリ性下で水和反応をする粉末が

含まれていても良いが、それらの粒子の比表面積は７０００ｃｍ^2／ｇ未満であり、５０００ｃｍ^2／ｇ未満であることが好ましい。

[0059] さらに、セメント混和用ポリマー、膨張材等の他の混和材が含まれていてもよい。

[0060] 本発明のセメント組成物は、例えば、セメントおよび任意に他の粉体成分を粉体混合したのち、この粉体混合物に水、本発明のセメント用液状混和材および液体成分を添加して混練してペースト状とし、必要により細骨材、粗骨材を混合することにより調製することができる。

[0061] また、本発明のセメント組成物は、本発明のセメント用液状混和材以外の材料を添加、混合および混練してレディミクスコンクリートを得た後、このレディミクスコンクリートに対して本発明のセメント用液状混和材を添加、混合することにより調製してもよい。

[0062] ＜セメント硬化体＞

本発明のセメント硬化体は、本発明のセメント組成物を対象物に塗布し、あるいは型枠に注入され、所定期間養生することで得られる。

[0063] ＜セメント硬化体の製造方法＞

図１は、本発明のセメント硬化体の製造方法を示すフロー図である。図示のように、本発明のセメント硬化体の製造方法は、混和工程と、硬化工程と、を有する。

[0064] ［混和工程（Ｓ１１０）］

本工程では、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む第一成分と硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む第二成分とを有するセメント用液状混和材をセメントまたはセメントを含むレディミクスコンクリートに添加し、混和することにより、セメント組成物を得る。

[0065] 代謝により二酸化炭素を発生する微生物、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤、およびセメント用液状混和材、セメント、ならびにセメント組成物については、既に説明済みであるため、ここではその説明を省略する。

[0066] セメント組成物の混和は、周知の方法を用いて行うことができ、例えば、

セメントおよびその他の粉体成分を粉体混合し、粉体混合後、水、本発明のセメント用液状混和材および液体成分を添加して混練を行うことで実施することができる。

[0067] 本発明の液状混和材を、セメントを含むレディミクスコンクリートに添加する場合は、本発明の液状混和材を除き、調製、混練を行ったレディミクスコンクリートに対して本発明の液状混和材が添加される。この場合、バッチャープラントで調製されたレディミクスコンクリートに対して本発明の液状混和材が添加されてもよいし、アジテータ車に積み込まれたレディミクスコンクリートに対してその投入口から本発明の液状混和材が添加されてもよい。

[0068] あるいは、本工程では、セメント用液状混和材が２成分型混和材である場合には、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む液状の第一成分と、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む液状の第二成分とを別々にセメントまたはセメントを含むレディミクスコンクリートに添加し、混和することにより、セメント組成物を得る。

[0069] この場合、セメント組成物の混和は、例えば、セメントおよびその他の粉体成分を粉体混合し、粉体混合後、水、および液体成分を添加する際に上記液状の第一成分と液状の第二成分とを別々に添加し、混練を行うことで実施することができる。

[0070] セメントを含むレディミクスコンクリートに添加する場合は、例えば、本発明の２成分型混和材であるセメント用液状混和材を含まない、バッチャープラントで調製されたレディミクスコンクリートまたはアジテータ車に積み込まれたレディミクスコンクリートに対して上記液状の第一成分と液状の第二成分とが別々に添加される。

[0071] こうして得られたセメント組成物は、適宜に型枠に注入され、気泡を抜くために締固めが行われる。締固めは、注入されたセメント組成物表面をタンパーなどで叩いたり、棒で突いたり、あるいはバイブレータの振動により行われる（以上、混和工程（Ｓ１１０））。

[0072] ［硬化工程（Ｓ１２０）］

本工程では、セメント組成物を硬化してその硬化体を得る。セメント組成物は、対象物にコテなどで塗り広げて硬化させてもよく、型枠に注入して硬化させてもよい。鉄筋コンクリートとする場合は、型枠内にあらかじめ鉄筋が配設される。

[0073] セメント組成物を型枠に注入する場合、気泡を抜くために締固めが行われることが好ましい。締固めは、注入されたセメント組成物表面をタンパーなどで叩いたり、棒で突いたり、あるいはバイブレータの振動により行われる。

[0074] 塗布あるいは型枠に注入されたセメント組成物は、必要な圧縮強度が得られるまで養生され、セメント硬化体が得られる（以上、硬化工程（Ｓ１２０））。

[0075] 以上、本発明のセメント用液状混和材、セメント組成物、セメント硬化体およびセメント硬化体の製造方法によれば、分散剤の微粉末を添加しないことで、分散剤の微粉末による代謝により二酸化炭素を発生する微生物の活性阻害が生じない。そして、液状の混和材とすることでセメントに混合された場合に二酸化炭素を発生する微生物および硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤の分散性が向上し、得られたセメント組成物の硬化体全体にそれらをばらつきなく存在させることが可能となる。

[0076] したがって、セメント組成物の硬化物全体にばらつきなくひび割れの自己修復性と、硫酸劣化に対する抵抗性を付与することが可能となり、下水道施設など、硫酸を生成する微生物の存在下でもセメント硬化体の腐食を抑制できると共に、亀裂が生じた場合でもその亀裂が自己修復可能である。よって、セメント硬化体の維持管理費用およびその手間を削減し得ると共に、セメント硬化体の製品寿命が長期化することでセメント硬化体の製造および維持管理を含めたライフサイクルコストも低減することができる。

[0077] また、セメント硬化体の製品寿命の長期化は、環境負荷の低減効果をも同時にもたらしうる。

実施例

[0078] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0079] ＜１．コンクリート（セメント硬化体）の漏水確認試験＞

代謝により二酸化炭素を発生する微生物と硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤とを含むセメント用混和材を含むセメント組成物からセメント硬化体を作成し、このセメント硬化体の自己修復性能を確認するためのセメント硬化体の漏水試験を実施した。

[0080] １－１．試験１

まず、セメント用液状混和材ではなく、微粉末の分散剤（高炉スラグ微粉末）を添加した粉体のセメント用混和材を含むセメント組成物から作成されたセメント硬化体の漏水試験結果を説明する。

[0081] ｉ）比較例１～２および参考例１のセメント組成物の調製

普通ポルトランドセメント、微生物製剤（ＣＨＡ－ＰＬＡ、バジリスク・コントラクションＢＶ社製）、増殖阻害剤１（スーパー防菌剤、安藤ハザマ興業社製）を添加し、粉体混合した。なお、微生物製剤は、外割り、すなわち、普通ポルトランドセメント、微生物製剤および増殖阻害剤１の混合粉体１ｍ^{3}あたり５ｋｇの量となるように添加されている。

[0082] この混合粉体に対して水（地下水）を混合してセメントペーストを作成し、さらに細骨材１、細骨材２、粗骨材を混合してさらに練り混ぜ、配合：３０－１８－２０Ｎ　の比較例１のセメント組成物を得た。

[0083] 次に、増殖阻害剤１を増殖阻害剤２（セレブ抗菌剤、安藤ハザマ興業社製）に置き換えたこと以外は比較例１と同じ組成および同じ配合で材料の混合・練り混ぜを行い、比較例２のセメント組成物を得た。

[0084] また、増殖阻害剤を添加しないこと以外は比較例１と同じ組成および同じ配合で材料の混合および練り混ぜを行い、参考例１のセメント組成物を得た。

[0085] なお、増殖阻害剤１および増殖阻害剤２の組成は以下の表１のとおりであ

る。

[0086] [表1]

成分	配合割合(質量%)	
	スーパー防菌剤	セレブ防菌剤
ニッケル化合物	7.5	—
ジカルボン酸金属化合物	—	7.5
タングステン化合物	7.5	7.5
高炉スラグ微粉末	85.0	85.0

[0087] ｉｉ）漏水試験用のセメント硬化体のひび割れサンプルの作成

図２は実施例（試験１）の漏水試験に用いるセメント硬化体を形成するための型枠を示す模式図である。図示のように、内径ｗ１００ｍｍ×高さｈ８０ｍｍの塩化ビニル管ａの底面をアクリル板ｂで塞いだ型枠Ａを３つ作成した。なお、塩化ビニル管とアクリル板の隙間をコーキング材ｃで埋めてある。

[0088] この型枠Ａの開放された天面から各塩化ビニル管ａ内に比較例１～２および参考例１のセメント組成物をそれぞれ一層で充填し、適宜に突き棒で突き、型枠Ａを振動させてセメント組成物中の空気を抜いた後、上面をコテで均し平らにした。

[0089] 型枠Ａに充填されたセメント組成物を常温で２８日間気中養生し、比較例１～２および参考例１のセメント硬化体を得た。

[0090] ２８日後に型枠Ａのアクリル板を取り外し、図３に示すように、圧縮試験機Ｂによりセメント硬化体Ｚに対してこの硬化体の幅方向両側から荷重をかけ、強制的に硬化体Ｚへひび割れ１２を発生させた。硬化体Ｚのひび割れ幅は、クラックゲージで測定して、参考例１および比較例２の硬化体Ｚでそれぞれ０．４ｍｍであり、比較例１の硬化体Ｚで０．３５ｍｍであった。

[0091] ｉｉｉ）漏水試験（自己修復性能の評価）

次に、図４に示すように、型枠ａの上下に型枠ａと同径の型枠ａ’およびａ’’をそれぞれコーキング材でつなぎ合わせ、型枠ａ’’の下部には型枠ａ’’よりも径が小さい絞り部ｄを設けた。なお、絞り部ｄの底面は開放さ

れており、絞り部ｄの下方には、容器ｆが設けられている。

[0092] 型枠ａ’の側面には、型枠ａとのつなぎ目から高さ５０ｍｍの位置に直径約１０ｍｍの孔部ｅが設けられている。

[0093] 孔部ｅは、型枠ａ’から注がれた水を孔部ｅから排水させることで型枠ａ内の硬化体Ｚの水頭圧を一定にするために設けられている。

[0094] そして、型枠ａ’の上部から型枠ａ’内に、型枠ａ’内の水の高さが孔部ｅの高さ位置で一定となる速度で、すなわち、注がれた水を孔部ｅから排水させることで型枠ａ内の硬化体Ｚの水頭圧が一定となるように水を注ぎ、硬化体Ｚのひび割れ１２を介して漏れ出した水ｇを容器ｆで受け止め、１日あたりの漏水量を測定した。結果を図５に示す。図５中、縦軸は、各セメント硬化体についての漏水試験開始日から最終日までの各日の漏水量（ｍｌ／日）を示し、横軸は漏水試験試験日（日）を示す。

[0095] 図示のように、微生物製剤のみを添加した参考例１のセメント硬化体は、試験開始から約４０日目には漏水が停止した一方、比較例１および２の硬化体は試験開始から約４５日が経過しても漏水が止まらず、試験開始時と比較した漏水量も最終日の３月１４日の時点で約４０％と非常に大きいものであった。

[0096] これは、比較例１、２のセメント組生物に含まれる増殖阻害剤３、４中に含まれていた微粉末の分散剤（高炉スラグ微粉末）によって微生物製剤中の微生物の活性が阻害され、自己修復性能が低下したためであると考えられる。

[0097] １－２．試験２

次に、微粉末の分散剤に替えて、液体を分散剤として用いたセメント用液状混和材を含むセメント組成物から作成されたセメント硬化体の漏水試験結果を説明する。

[0098] ｉ）実施例１～４、参考例２および比較例３～４のセメント組成物の調製

普通ポルトランドセメント（宇部三菱セメント社製）、細骨材（掛川砂）（商品名：砂、安倍川開発社製）、粗骨材（五月女砕石）（商品名：砕石、

五月女鉱業社製）を表２に示す単位セメント量で混合し、ミキサーにて１５秒間空練りを行い空練りコンクリートを得て、これに各種混和材料および水を表２に示す量で添加し、さらにミキサー内で３０秒間練り混ぜ、一度ミキサー内の壁面や羽根に付着した材料を掻き落とした後、さらに９０秒間練り混ぜ、ミキサーから排出し、実施例１～４、参考例２および比較例３～４のセメント組成物を得た。

[0099] なお、これらのセメント組成物の配合条件は以下の通りである。

[0100] 水セメント比：５５％、細骨材率：４３．５％、目標スランプ値：１２．５±２．５ｃｍ、目標空気量：４．５±０．５％

[0101] また、各種混和材料のうち、納豆菌培養液は、液体培地５ｍｌが入った試験管に納豆菌（宮城野納豆製造所製）１００μｌを植菌し、この試験管を３７℃の温浴中で１００ｒｐｍで２４時間振盪培養したものを用いた。

[0102]

[表2]



ケース		セメント単位量				混和材料(内割)			混和材料(外割)		
区分	識別	水 W (kg/m³)	セメント C (kg/m³)	細骨材 S (kg/m³)	粗骨材 G (kg/m³)	AE減水剤※1 (C×)	AE剤※2 (C×)	消泡剤※3 (C×)	納豆菌培養液(第一成分) (W×)	CHA-PLA※4 (第二成分) (外割)	防菌剤S※5 (第二成分) (外割)	防菌剤C※6 (第二成分) (外割)
参考例2	ベース	165	300	779	1038	0.25%	2A	—	—	—	—	—
比較例3	CHA-PLA	165	300	779	1038	0.20%	2A	2T	—	5	—	—
実施例1	CHA-PLA, 防菌剤S	165	300	779	1038	0.20%	2A	2T	—	5	0.6	—
実施例2	CHA-PLA, 防菌剤C	165	300	779	1038	0.20%	2A	2T	—	5	—	0.6
比較例4	納豆菌	165	300	779	1038	0.20%	2A	6T	5%	—	—	—
実施例3	納豆菌 防菌剤S	165	300	779	1038	0.20%	2A	6T	5%	—	0.6	—
実施例4	納豆菌 防菌剤C	165	300	779	1038	0.20%	2A	6T	5%	—	—	0.6

※1：マスターポゾリスNo.70、ポゾリス社製　※2：マスターエア101、ポゾリス社製
※3：マスターエア404、ポゾリス社製
※4：ＣＨＡ－ＰＬＡ、バジリスク・コントラクションＢＶ社製の微生物製剤
※5：硫酸ニッケル６水和物及びタングステン酸ナトリウム２水和物が質量比　４：５　で混合された混合粉末
※６：酒石酸ナトリウム２水和物及びタングステン酸ナトリウム２水和物が質量比　３：２　で混合された混合粉末

[0103] また、得られた実施例１～４、参考例２および比較例３～４のセメント組成物のフレッシュ性状、およびその硬化体（セメント硬化体）の圧縮強度を表４に示す。圧縮強度は、水中２０℃の養生条件で養生したそれぞれ材齢１日目、５日目、２８日目のセメント硬化体について実施した。

[0104] 表４のセメント組成物のフレッシュ性状、およびその硬化体の圧縮強度の測定条件は以下のとおりである。

[0105] スランプ値は、ＪＩＳ　Ａ　１１０１　コンクリートのスランプ試験方法に準拠して測定した。

[0106] 空気量は、ＪＩＳ　Ａ　１１２８　フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法－空気室圧力方法に準拠して測定した。

[0107] コンクリ温度（フレッシュコンクリートの温度）は、ＪＩＳ　Ａ　１１５６　フレッシュコンクリートの温度測定方法に準拠して測定した。

[0108] 得られたセメント硬化体の圧縮強度は、ＪＩＳ　Ａ　１１０８　コンクリートの圧縮強度試験方法に準拠して測定し、それぞれの材齢にて供試体３本の圧縮強度の平均値を採用した。

[0109] 圧縮強度試験に用いたセメント硬化体の形状、製造方法、養生条件は、ＪＩＳ　Ａ　１１３２コンクリートの強度試験用供試体の作り方に準拠しておこなった。すなわち、セメント硬化体の形状は、４．１　供試体の寸法に準拠し、直径１００ｍｍ×高さ２００ｍｍの円柱形状の供試体とし、製造方法は４．３　コンクリートの詰め方に準拠し、養生条件は７　型枠の取外し及び養生に準拠し、２０℃での水中養生とした。

[0110]

[表3]

ケース		フレッシュ性状			圧縮強度		
記号	識別	スランプ (cm)	空気量 (%)	コンクリ温度 (℃)	σ1 (N/mm^2)	σ5 (N/mm^2)	σ28 (N/mm^2)
参考例2	ベース	10.5	4.3	20.2	6.37	24.5	37.1
比較例3	CHA-PLA	13.5	4.6	20.5	4.32	25.4	37.8
実施例1	CHA-PLA, 防菌剤S	13.0	4.0	20.2	4.57	25.8	40.3
実施例2	CHA-PLA, 防菌剤C	13.5	4.5	20.2	3.12	25.7	40.1
比較例4	納豆菌	11.0	4.7	19.6	6.31	27.0	41.9
実施例3	納豆菌, 防菌剤S	12.0	4.4	19.5	5.35	24.5	39.8
実施例4	納豆菌, 防菌剤C	14.0	4.6	19.6	3.87	24.5	40.1

[0111] ｉｉ）漏水試験用のセメント硬化体のひび割れサンプルの作成

図６は、実施例の試験２に係る漏水試験用のセメント硬化体のひび割れサンプルの作成の流れを示すフロー図である。まず、実施例１～４、参考例２および比較例３～４のセメント組成物をそれぞれ内径１００ｍｍ×高さ２００ｍｍの円筒形状の型枠Ｆに１００ｍｍの高さとなるように打設し、２０℃、９０％ＲＨの温湿度条件下で湿空養生を行い（工程ｉ）、脱型後、さらに２６日間の標準水中養生を行った（工程ｉｉ）。その後、２０℃、６０％ＲＨの高温恒湿室で７日間の気中養生を行った（工程ｉｉｉ）。そして、気中養生の最終段階で、セメント硬化体の外周をテープＴで補強し（工程ｉｖ）、補強したセメント硬化体に対してこの硬化体の幅方向両側から荷重をかけ、強制的に硬化体へひび割れを発生させた（工程ｖ）。

[0112] こうして得られたひび割れサンプルを型枠Ｆに戻し、底部周面をシーリング材で型枠Ｆの下端縁部に固定し、漏水試験に供する供試体Ｓとした（工程ｖｉ）。

[0113] ｉｉｉ）漏水試験（自己修復性能の評価）

図７は、実施例の試験２に係る漏水試験を説明するための模式図である。図示のように、上記工程ｖｉで得られた供試体Ｓを図示せぬクランプなどで固定して配置し、その下方に水受け容器Ｖを配置した。そして、型枠Ｆの上部から水７００ｍｌをセメント硬化体のひび割れサンプル上部に注入し、１０分後に水受け容器Ｖに滴下した滴下水量を電子天秤Ｍで測定した。

[0114] 漏水試験は、上記工程ｉｉｉの７日間の気中養生の翌日に行い（測定日＝１ｄａｙ）、測定日の翌日から２０℃、６０％ＲＨの高温恒湿室で３日間の気中養生を行い（気中養生＝３ｄａｙｓ）、次に標準水中養生を３日間行う（標準水中養生＝３ｄａｙｓ）合計１週間の試験サイクルを１２回繰り返し、各漏水試験での滴下水量を合算してその供試体の累積透水量（ｍＬ）とした。結果を図８に示す。図８中、縦軸は、各供試体の累積透水量（ｍＬ）を示し、横軸は各供試体のひび割れ幅（ｍｍ）を示す。

[0115] 図示のように、防菌剤と代謝により二酸化炭素を発生する微生物との双方を含まない参考例２と比較して、代謝により二酸化炭素を発生する微生物のみを含む比較例３～４は高いひび割れの自己修復効果が確認され、したがって、累積透水量が少ないことが分かる。

[0116] 同様に、防菌剤と代謝により二酸化炭素を発生する微生物との双方を含む実施例１～４においても累積透水量が少ないことから、微粉末の分散剤（高炉スラグ微粉末）に替えて水を分散剤として用いた場合に代謝により二酸化炭素を発生する微生物の防菌剤による生育阻害の影響がないことが確認された。

[0117] なお、代謝により二酸化炭素を発生する微生物としてＣＨＡ－ＰＬＡを用いた実施例１～２と、当該微生物として納豆菌を用いた実施例３～４とを比較すると、実施例３～４の方が累積透水量が少ないことから、防菌剤の存在下において納豆菌がＣＨＡ－ＰＬＡよりも自己修復効果が高いことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む第一成分と、

硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む第二成分と、を有するセメント用液状混和材。

[請求項2] 前記第二成分が前記第一成分とは別剤であり、且つ前記第一成分および前記第二成分が共に液体成分であると共に、

前記第一成分および前記第二成分が、使用直前にそれぞれセメントに混合される２成分型混和材である、請求項１に記載のセメント用液状混和材。

[請求項3] 前記微生物が、アルカリ耐性を有するバチルス属細菌から選択される、請求項１に記載のセメント用液状混和材。

[請求項4] 前記アルカリ耐性を有するバチルス属細菌が納豆菌であり、さらに補酵素としてビオチンを含む、請求項３に記載のセメント用液状混和材。

[請求項5] 前記アルカリ耐性を有するバチルス属細菌がＢａｃｉｌｌｕｓ　ｐｕｍｉｌｕｓである、請求項３に記載のセメント用液状混和材。

[請求項6] 前記硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤が、ニッケル及びニッケル化合物、タングステン及びタングステン化合物、ジカルボン酸化合物、並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１に記載のセメント用液状混和材。

[請求項7] 請求項１～６の何れか一項に記載のセメント用液状混和材と、セメントと、を含む、セメント組成物。

[請求項8] 請求項７に記載のセメント組成物を硬化して得られるセメント硬化体。

[請求項9] 代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む第一成分と硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む第二成分とを有するセメント用液状混和材をセメントまたはセメントを含むレディミクスコンクリートに添加し、混和することにより、あるいは、セメント用液状混和材が

２成分型混和材である場合には、代謝により二酸化炭素を発生する微生物を含む液状の第一成分と、硫黄酸化能を有する細菌の増殖阻害剤を含む液状の第二成分とを別々にセメントまたはセメントを含むレディミクスコンクリートに添加し、混和することにより、セメント組成物を得る混和工程と、

前記セメント組成物を硬化してその硬化体を得る硬化工程と、

を有する、セメント硬化体の製造方法。