

明 細 書

発明の名称：セメント混和材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及びセメント組成物に関する。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 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。

[0004] 一方で、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ($\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; ビーライト 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1）。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-182583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に示されるような γ - C_2S 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。

[0007] 以上から本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、炭酸（塩）化養生する際に非水硬性化合物の炭酸（塩）化反応を促進することが可能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

[0008] 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、所定の割合でLiを含有する非水硬性化合物とともに熱処理プロセスを経て得られ、Li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。

[0009] [1] $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 、 $3CaO \cdot 2SiO_2$ 、 $\alpha-CaO \cdot SiO_2$ 、及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる1種又は2種以上の非水硬性化合物を含むセメント混和材であって、前記非水硬性化合物中にLiを含有し、該Liの含有率が酸化物換算で0.001～1.0質量%であるセメント混和材。

[2] 化学成分として、前記セメント混和材100質量部中、 Li_2O を0.001～1.0質量部、 CaO を45～70質量部、 SiO_2 を30～55質量部、 Al_2O_3 を0～10質量部含む[1]に記載のセメント混和材。

[3] 前記非水硬性化合物中の硫黄の含有率が酸化物換算で1.0質量%以下である[1]又は[2]に記載のセメント混和材。

[4] 前記非水硬性化合物の含有率が70質量%以上である[1]～[3]

】のいずれかに記載のセメント混和材。

〔５〕 前記非水硬性化合物が $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のセメント混和材。

〔６〕 前記非水硬性化合物の CaO 原料に副生消石灰を用いてなる〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のセメント混和材。

〔７〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のセメント混和材を含むセメント組成物。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、炭酸（塩）化養生する際に非水硬性化合物の炭酸（塩）化反応を促進することが可能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

〔００１１〕 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。

〔００１２〕 [セメント混和材]

本実施形態に係るセメント混和材は、 $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、及びカルシウムマグネシウムシリケートからなる群から選ばれる１種又は２種以上の非水硬性化合物を含む。

また、本実施形態に係るセメント混和材は、さらに非水硬性化合物中に Li を含有し、その含有量が酸化物換算で $0.001\sim 1.0\%$ となっている。この所定量の Li により、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ （ケイ酸カルシウム水和物）の炭酸化のうち、炭酸カルシウムの１種であるバテライトの生成が促進されると推定され、炭酸（塩）化養生によってより緻密な硬化状態が得られやすくなると考えられる。

ここで、「非水硬性化合物中に Li を含有」しているとは、非水硬性化合物中に化学組成として Li_2O を含む（ＩＣＰ発光分光分析で存在を確認できる）が、Ｘ線回折測定では Li_2O が同定されない（ Li_2O の明確なピークが見られない）状態をいい、単に、非水硬性化合物と Li 化合物とが物理的に混合された状態ではないことをいう。このような状態は、それぞれの原料

を混合して1, 000℃以上の高温での熱処理をすることで得られる。以下、各成分等について説明する。

[0013] ($\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とは、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で表される化合物のうちで、低温相として知られるものであり、高温相である $\alpha-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ や $\alpha'-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\beta-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とは全く異なるものである。これらはいずれも、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で表されるが、結晶構造や密度は異なっている。

[0014] ($3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$)

$3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$ とは、偽ケイ灰石にCaOを含有する鉱物でランキナイトと呼ばれる。水和活性は無く化学的に安定な鉱物であるが、炭酸（塩）化促進効果が大きい。

[0015] ($\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ （ α 型ワラストナイト）とは、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で表される化合物のうちで、高温相として知られるものであり、低温相である $\beta-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とは全く異なるものである。これらはいずれも、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で表されるが、結晶構造や密度は異なっている。

[0016] 天然に産出するワラストナイトは低温相の $\beta-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ である。 $\beta-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は針状結晶を有し、ワラストナイト繊維等のような無機繊維質物質として利用されてはいるが、本実施形態に係る $\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ のような炭酸（塩）化促進効果はない。

[0017] (カルシウムマグネシウムシリケート)

カルシウムマグネシウムシリケートとは、 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系化合物を総称するものであるが、本実施形態では、 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2$ （ C_3MS_2 ）で表されるメルヴィナイト（Merwinite）であることが好ましく、メルヴィナイトによれば大きい炭酸（塩）化促進効果が達成される。

[0018] 上記のような非水硬性化合物は1種でも2種以上でもよいが、当該非水硬

性化合物中のLiの含有率は酸化物換算で0.001～1.0%であり、0.005～1.0%であることが好ましく、0.010～0.90%であることがより好ましく、0.015～0.80%であることがさらに好ましい。Liの含有率が酸化物換算で0.001%未満であると炭酸化促進効果が得られない。1.0%を超えるとコストが高くなってしまう。酸化物換算のLiの含有率は、実施例に記載の方法にて測定することができる。

なお、非水硬性化合物が2種以上である場合、Liの含有率は、2種以上の非水硬性化合物の合計に対する該Liの酸化物換算での含有率をいう。

[0019] 上記の非水硬性化合物の中でも、特に γ -2CaO・SiO₂は、製造時にダスティングと呼ばれる粉化現象をとまなうため他化合物に比べて粉砕に要するエネルギーが少ないこと、長期にわたって炭酸（塩）化促進効果が大きいこと、一方、低水結合材比で高炉セメントと組み合わせた場合には中性化抑制効果が非常に大きい点で好ましい。

[0020] 本実施形態に係る非水硬性化合物は、CaO原料、SiO₂原料、MgO原料及びLi原料を所定のモル比で配合して熱処理することによって得られる。CaO原料としては、例えば、石灰石などの炭酸カルシウム、消石灰などの水酸化カルシウム、アセチレン副生消石灰などの副生消石灰、廃コンクリート塊から発生する微粉末、などが挙げられる。SiO₂原料としては、例えば、ケイ石や粘土、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が挙げられる。MgO原料としては、例えば、水酸化マグネシウムや塩基性炭酸カルシウム、ドロマイトなどを挙げるができる。また、Li原料としては、炭酸リチウムなどを挙げるができる。なお、CaO原料、SiO₂原料、MgO原料にLiが含まれる場合は、Li原料を新たに加える必要はない。熱処理時の非エネルギー由来CO₂排出量の削減からも、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。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。

- [0021] 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（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 405℃～515℃付近、 CaCO_3 : 650℃～765℃付近）にて確認することができる。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。
- [0022] 既述の1,000℃以上の高温での熱処理は、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。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。
- [0023] 本実施形態は、既述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。
- [0024] CaO 原料、 SiO_2 原料、 MgO 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、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 S 、 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、リュースサイト (K_2O 、 Na_2O) $\cdot$ $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、スピネル $MgO \cdot Al_2O_3$ 、マグネタイト Fe_3O_4 、前述の CaS 、 Al_2S_3 、及び $CaC_2 \cdot CaS$ などイオウ化合物などが挙げられる。

[0025] これらの不純物のうち、非水硬性化合物中の 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、非水硬性化合物中の 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。

[0026] 本混和材において、非水硬性化合物の含有率（複数種含む場合は合計量に占める含有率）は 65% 以上であることが好ましく、70% 以上であることがより好ましく、75% 以上であることがさらに好ましい。なお、 $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 以外の水硬性の $2CaO \cdot SiO_2$ が混在していることも可能であり、最大 35% まで混在可能である。

[0027] 本混和材における $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 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、 $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ の含有率の上限値は特に限定されない。製鋼スラグの中では、 $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 含有率が多い電気炉還元期スラグ又はステンレススラグが好ましい。

[0028] また、本混和材においてはその効果をより発現しやすくする観点から、化学成分として、セメント混和材 100 部中、 Li_2O を 0.001~1.0 部、 CaO を 45~70 部、 SiO_2 を 30~55 部、 Al_2O_3 を 0~10 部含むことが好ましい。 Li_2O の含有量は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。また、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 は蛍光 X 線により測定することができる。

化学成分としては、セメント混和材 100 部中、 Li_2O は 0.002~0.5 部、 CaO は 60~70 部、 SiO_2 は 30~45 部、 Al_2O_3 は 0.5

～5部含むことがより好ましい。

さらに、化学成分として、セメント混和材100部中、 Li_2O 、 CaO 、 SiO_2 、及び Al_2O_3 の合計は、90部以上であることが好ましく、95～100部であることがより好ましい。

[0029] 本混和材中の非水硬性化合物を定量する方法として、粉末X線回折法によるリートベルト法等が挙げられる。

[0030] 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、 $1,500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、また上限は $8,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。なかでも、 $2,000\sim6,000\text{ cm}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $4,000\sim6,000\text{ cm}^2/\text{g}$ が最も好ましい。ブレーン比表面積が $2,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 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、 $8,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 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。

[0031] [セメント組成物]

本実施形態に係るセメント組成物は、本発明のセメント混和材を含む。

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。

[0032] 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、通常の使用範囲が使用される。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25～60部が好ましい。25部以上であることで十分な作業性が得られ、60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することができる。

[0033] なお、本セメント混和材を用いて 32.5 N/mm^2 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。

- [0034] 本実施形態のセメント組成物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1種又は2種以上が使用可能である。
- [0035] 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。
- [0036] 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。
- [0037] 本実施形態のセメント組成物では、セメント、本混和材の他に、砂や砂利などの骨材、高炉水砕スラグ微粉末、高炉徐冷スラグ粉末、石灰石微粉末、フライアッシュ、及びシリカフューム、火山灰など天然ボゾラン等の混和材料、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公用の添加剤や混

和材を1種又は2種以上、本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で使用する
ことが可能である。

[0038] 本実施形態のセメント組成物はそれぞれの材料を施工時に混合して作製し
てもよいし、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よいし、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
材料を混合してもよい。

[0039] 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

[0040] 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。

[0041] [実験例1]

(1) セメント混和材の作製

下記のようにしてセメント混和材A～Dを作製した。

セメント混和材A：Li含有 γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシウムと試薬1級の二酸化ケイ素とをモル比2：1で混合し、さらに混合物
に対してLiの含有量が酸化物(Li_2O)換算で0.1%（内割置換）となる
ように試薬1級の炭酸リチウムを混合し、1,400℃で2時間熱処理し、
室温まで放置して、ブレン比表面積が4,000 cm^2/g のセメント混
和材Aを作製した。

[0042] セメント混和材B：Li含有 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシ
ウムと試薬1級の二酸化ケイ素とをモル比3：2で混合し、さらに混合物に
対してLiの含有量が酸化物(Li_2O)換算で0.1%（内割置換）となる
ように試薬1級の炭酸リチウムを混合し、1,400℃で2時間熱処理し、
室温まで放置して、ブレン比表面積が4,000 cm^2/g のセメント混和

材Bを作製した。

- [0043] セメント混和材C： Li 含有 $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシウムと試薬1級の二酸化ケイ素とを1：1のモル比で混合し、さらに混合物に対して Li の含有量が酸化物(Li_2O)換算で0.1%（内割置換）となるように試薬1級の炭酸リチウムを混合し、1,500℃で2時間熱処理し、室温まで放置して、ブレン比表面積が4,000 cm²/gのセメント混和材Cを作製した。
- [0044] セメント混和材D： Li 含有 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシウムと試薬1級の酸化マグネシウムと試薬1級の二酸化ケイ素とを3：1：2のモル比で混合し、さらに混合物に対して Li の含有量が酸化物(Li_2O)換算で0.1%（内割置換）となるように試薬1級の炭酸リチウムを混合し、1,400℃で2時間熱処理し、室温まで放置して、ブレン比表面積が4,000 cm²/gのセメント混和材Dを作製した。
- [0045] セメント混和材E： $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシウムと試薬1級の二酸化ケイ素とをモル比2：1で混合し、1,400℃で2時間熱処理し、室温まで放置して、粉碎してXRDで $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のピークが確認されなくなるまで同様の熱処理を繰り返した。 $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のみのピークが確認された後、ブレン比表面積が4,000 cm²/gのセメント混和材Eを作製した。
- [0046] セメント混和材F： $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシウムと試薬1級の二酸化ケイ素とをモル比2：1で混合し、1,400℃で2時間熱処理し、室温まで放置して、ブレン比表面積が4,000 cm²/gの $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を作製した。
- [0047] セメント混和材G： $\text{Li}_2\text{O} + \gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。試薬1級の炭酸カルシウムと試薬1級の二酸化ケイ素とをモル比2：1で混合し、1,400℃で2時間熱処理し、室温まで放置して、ブレン比表面積が4,000 cm²/gの $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を作製した。
- また、試薬1級の炭酸リチウムを1,400℃で2時間熱処理し、室温まで

放置して Li_2O 粉末を作製した。

Li_2O が0.1%（内割置換）となるように Li_2O 粉末（試薬1級の炭酸リチウムを1, 400℃で2時間熱処理したもの）を $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に対して内割混合して、セメント混和材Gを作製した。

なお、各セメント混和材における酸化物換算のLi含有量は、ICP発光分光分析装置（日立ハイテクサイエンス社製、VISTA-PRO）によって測定した。そして、SPEX社XSTC-22 ICP用混合液を希釈して用いた絶対検量線法から、仕込み量と同量のLi含有量であることを確認している。なお、測定条件は下記のとおりである。

- ・Li測定波長：670.783nm
- ・BG補正：フィッティングカーブ法
- ・検量線用標準溶液：SPEX社XSTC-22 ICP用混合液を希釈して使用

検量線範囲：0-5mg/L（0mg/L, 0.1mg/L, 0.5mg/L, 1mg/L, 5mg/Lの5点検量線）

- ・絶対検量線法で定量

[0048] (2) 混和材の炭酸化反応率評価

各混和材5gを蒸発皿に秤量し、JIS A 1153に準じて7日間、炭酸化養生（室温20℃、相対湿度60%、5%- CO_2 濃度）した。7日間の炭酸化養生後、示差熱重量分析（NETZSCH社製、2020SA型）を用いて、試料重量 50 ± 2 mg、室温から1,000℃まで昇温速度10℃/分、窒素フロー環境下で熱重量分析（TG）を行った。 CaCO_3 生成量（炭酸化反応率）は、TG曲線における650℃～765℃付近の減量分を CaCO_3 の脱炭酸による減量として各試料の炭酸化反応率を次式より算出した。結果を表1に示す。

$$\text{炭酸化反応率}(\%) = [\Delta m_{\text{CaCO}_3} / (m_0 - m_{1,000})] \times 100.09 / 44.01 \times 100$$

ここに、 Δm_{CaCO_3} ：炭酸カルシウムの脱炭酸量（mg）、 m_0 ：測定に用

いた試料量 (mg)、 $m_{1,000}$: 1,000℃までの質量減少量 (mg)

[0049] (3) XRD測定によるバテライト量の測定

粉末X線回折 (リガク社製、SmartLab) によって測定した。セメント混和材に酸化アルミニウムや酸化マグネシウム等の内部標準物質を所定量添加し、めのう乳鉢で充分混合したのち、粉末X線回折測定を実施した。測定結果を定量ソフトで解析し、バテライト含有量を求めた。定量ソフトには、リガク社製の「SmartLabStudio II」を用いた。結果を表1に示す。

[0050] [表1]

表1

		炭酸化 反応率評価 (%)	バテライト量 (%)	備考
混和材A	γ -2CaO $\cdot$ SiO ₂ Li(酸化物換算):0.1%	31.2	8.8	実施例
混和材B	3CaO $\cdot$ 2SiO ₂ Li(酸化物換算):0.1%	30.7	9.3	実施例
混和材C	α -CaO $\cdot$ SiO ₂ Li(酸化物換算):0.1%	30.6	7.1	実施例
混和材D	3CaO $\cdot$ MgO $\cdot$ 2SiO ₂ Li(酸化物換算):0.1%	30.1	7.3	実施例
混和材E	β -2CaO $\cdot$ SiO ₂	25.0	0.7	比較例
混和材F	γ -2CaO $\cdot$ SiO ₂	25.0	3.8	比較例
混和材G	Li ₂ O+ γ -2CaO $\cdot$ SiO ₂	25.0	4.2	比較例

[0051] [実験例2]

実験1のセメント混和材Aと混和材Cの各作製において、混合物に対してLiの含有率が酸化物 (Li₂O) 換算で0.0005%、0.002%、0.006%、0.1%、0.15%、0.8%、0.9%、1.0%、1.1% (それぞれ内割置換) となるように試薬1級の炭酸リチウムを混合した以外は実験1のセメント混和材A及び混和材Cの作製と同様にして、セメント混和材A-1~A-7、セメント混和材C-1~C-7を作製した。各セメント混和材について実験1と同様な評価を行った。結果を表2に示す。

[0052] [表2]

表2

		炭酸化 反応率評価 (%)	パテライト量 (%)	備考
混和材A-0	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.0005%	24.1	3.3	比較例
混和材A-1	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.002%	30.1	4.4	実施例
混和材A-2	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.006%	30.9	7.5	実施例
混和材A	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.10%	31.2	8.8	実施例
混和材A-3	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.15%	30.9	9.1	実施例
混和材A-4	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.80%	30.7	9.3	実施例
混和材A-5	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.90%	30.5	9.2	実施例
混和材A-6	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):1.0%	30.3	8.9	実施例
混和材A-7	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):1.1%	23.6	3.1	比較例
混和材C-0	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.0005%	23.9	3.1	比較例
混和材C-1	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.002%	30.0	4.5	実施例
混和材C-2	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.006%	30.7	7.4	実施例
混和材C	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.10%	30.6	7.1	実施例
混和材C-3	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.015%	31.0	9.0	実施例
混和材C-4	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.80%	30.5	9.2	実施例
混和材C-5	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):0.90%	30.3	8.9	実施例
混和材C-6	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):1.0%	30.2	9.0	実施例
混和材C-7	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算):1.1%	23.8	3.1	比較例

[0053] [実験例3]

実験1のセメント混和材A、混和材Cの作製において、硫黄の含有率が酸化物換算で0.5%、0.8%、1.0%、1.5%となるように試薬1級の硫酸カルシウム2水和物を混合した以外は実験1のセメント混和材Aの作製と同様にして、セメント混和材A-8~A-11、セメント混和材C-8

～C－11を作製した。各セメント混和材について実験1と同様な評価を行った。結果を表3に示す。

[0054] [表3]

表3

		炭酸化 反応率評価 (%)	バテライト量 (%)	備考
混和材A	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):0%	31.2	8.8	実施例
混和材A-8	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):0.5%	30.7	7.1	実施例
混和材A-9	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):0.8%	30.7	7.1	実施例
混和材A-10	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):1.0%	30.7	7.1	実施例
混和材A-11	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):1.5%	30.4	5.9	実施例
混和材C	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):0%	30.6	7.1	実施例
混和材C-8	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):0.5%	29.9	5.1	実施例
混和材C-9	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):0.8%	29.8	5.0	実施例
混和材C-10	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):1.0%	29.8	5.1	実施例
混和材C-11	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 硫黄(酸化物換算):1.5%	29.2	3.8	実施例

[0055] [実験例4]

セメント100部に対して混和材A又は混和材A-1、あるいは混和材C又は混和材C-1を、それぞれ25部混合してセメント組成物とし、水／セメント組成物比が50%、セメント組成物と砂の比率が1：3（質量比）となるように、JIS R 5201に準じてモルタル供試体を作製した。材齢1日で脱型後、温度20℃、相対湿度50%、CO₂濃度20%の環境下で表4に示す各材齢まで促進炭酸化養生を行い、凝結時間、圧縮強度、長さ変化率（炭酸化材齢243日、7日の水中養生を含めると材齢250日）を測定した。結果を下記表4に示す。

なお、各材料の概要は下記のとおりである。

・セメント：普通ポルトランドセメント、デンカ（株）製、比重3.15、

ブレン比表面積 3, 300 cm²/g。

・水：水道水

・砂：JIS標準砂

[0056] <評価方法>

凝結時間：JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて始発時間を測定（圧縮強度の配合から砂（ISO標準砂）を抜いた配合）。

圧縮強度：JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて炭酸化材齢 1 日、3、7、28 日の圧縮強度を測定。

長さ変化率：JIS A 6202「コンクリート用膨張材」附属書 B に準拠して、材齢 250 日目の長さ変化率を測定した。ただし、供試体は打設から 1 日後に脱型、以降 7 日まで水中養生をした後に気温 20℃、相対湿度 60%の環境下で保管した。

[0057] [表4]

表4

		凝結時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)				長さ変化率 (%)	備考
			炭酸化材齢(日)					
			1	3	7	28		
混和材 A-1	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.002%	185	12.4	18.4	28.8	48.3	-0.051	実施例
混和材 A	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.1%	175	21.1	28.2	34.6	53.1	-0.038	実施例
混和材 C-1	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.002%	180	4.1	6.3	9.8	17.9	-0.052	実施例
混和材 C	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.1%	175	7.0	9.4	11.5	19.1	-0.037	実施例

[0058] [実験例 5]

実験例 4 において、セメント 100 部に対して混和材 A 又は混和材 A-1、あるいは混和材 C 又は混和材 C-1 を、それぞれを下記表 5 に示す割合となるように混合してセメント組成物とし、水／セメント組成物比が 50%、セメント組成物と砂の比率が 1 : 3（質量比）となるように、JIS R 5

201 に準じてモルタル供試体を作製した。材齢1日で脱型後、温度20℃、相対湿度50%、CO₂濃度20%の環境下で各材齢までそれぞれを、促進炭酸化養生を行った以外は実験例4と同様にして、圧縮強度（炭酸化材齢7日後）を測定した。結果を下記表5に示す。

圧縮強度：JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて圧縮強度を測定。

[0059] [表5]

表5

		炭酸化材齢7日後の 圧縮強度(N/mm ²)			備考
		混和材含有量(部)			
		25	50	70	
混和材 A-1	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.002%	28.8	32.2	33.0	実施例
混和材 A	$\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.1%	34.6	39.4	40.3	実施例
混和材 C-1	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.002%	9.8	11.1	11.6	実施例
混和材 C	$\alpha-\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Li(酸化物換算) :0.1%	11.5	14.2	14.7	実施例

産業上の利用可能性

[0060] 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。