

明 細 書

発明の名称：

高強度セメント混和材およびコンクリート製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、土木・建築分野で使用されるコンクリート製品用の高強度セメント混和材、およびコンクリート製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般にコンクリート製品は、鋼製型枠にコンクリートを流し込み、前養生を行った後に蒸気養生を行って、コンクリートの強度発現を促し、冷却後に脱型して製造される。蒸気養生の前養生は、高強度コンクリート製品の製造に必要な高性能減水剤の影響で、硬化遅延を起こし、それに必要な時間が長くなる。そのため、前養生を短縮するとセメント部分の未水和部分の水が膨張を起こし、蒸気養生後コンクリートにひび割れが発生する。そこで、前養生の時間を短縮する製造方法が検討されている（特許文献1参照）。

[0003] また、蒸気養生の時間を短縮する手段としては、生石灰、無水石膏、あるいはアルカリ金属の硫酸塩を主体とした超早強型膨張剤や、グリセリン等の特定化合物とアルカリ金属硫酸塩を併用した水硬性組成物早強剤などが知られている（特許文献2、特許文献3、特許文献4、および特許文献5参照）。しかしながら、その性能は充分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開2000-301531号公報

特許文献2：日本特開2001-294460号公報

特許文献3：日本特開2011-153068号公報

特許文献4：日本特開2000-233959号公報

特許文献5：日本特表2008-519752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、コンクリートの高強度化が進み、低水比のコンクリートが増えている。低水比のコンクリートは流動性を得るため高性能減水剤を多量に使用することが不可欠である。しかし、高性能減水剤を多量に使用することによる弊害として、凝結遅延やワーカビリティー（作業性）の悪化、また、初期強度の発現の低下などが起きる。

そのため、コンクリート製品の製造において、初期強度の発現を増進させる混和材およびコンクリート製品の製造方法が望まれている。凝結時間はハンドリングが取れる程度は必要であるが、早い方が製造サイクルを早くできるため好ましい。また、強度は大きい方が好ましい。

[0006] 本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、凝結遅延がなく、初期強度の発現の低下の小さい高強度セメント混和材およびコンクリート製品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

[0007] すなわち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

（１）粉末度がブレン比表面積 $2500 \sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$ である石膏と、グリセリンとの混合粉砕物を含み、石膏とグリセリンの合計 100 質量部中、グリセリンの含有量が $0.1 \sim 10$ 質量部であることを特徴とする高強度セメント混和材。

（２）混合粉砕物が、さらに粉末度がブレン比表面積 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ SiO_2 を 60 質量％以上含むシリカ質物質を含有し、石膏とシリカ質物質とグリセリンの合計 100 質量部中、グリセリンの含有量が $0.1 \sim 10$ 質量部であり、かつシリカ質物質の含有量が $45 \sim 90$ 質量部である、前記（１）に記載の高強度セメント混和材。

[0008] （３）前記石膏が二水石膏、半水石膏、および無水石膏からなる群から選ばれる少なくとも１種である、前記（１）または（２）に記載の高強度セメント混和材。

（４）前記シリカ質物質が、シリカフューム、シリカダスト、珪藻土、珪

藻白土、およびフライアッシュからなる群から選ばれ、少なくとも 1 種である、前記(2)または(3)に記載の高強度セメント混和材。

(5) 前記混合粉砕して得られる粉砕物の表面にシリセンが附着してなる前記(1)～(4)のいずれかに記載の高強度セメント混和材。

[0009] (6) 前記(1)～(5)のいずれかに記載の高強度セメント混和材を、セメントと高強度セメント混和材の合計 100 質量部中、2～15 質量部配合することを特徴とするコンクリート製品の製造方法。

(7) コンクリート製品の脱型前に、前養生と蒸気養生とを実施する、前記(6)に記載のコンクリート製品の製造方法。

(8) 前記前養生を 0.5～2 時間実施する前記(7)に記載のコンクリート製品の製造方法。

(9) 前記蒸気養生を、温度 40～80℃で、2～8 時間実施する前記(7)又は(8)に記載のコンクリート製品の製造方法。

(10) 前記(6)～(9)のいずれかに記載の製造方法で製造されたコンクリート製品。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来と比べ、コンクリートの初期強度の発現が大きく、高性能減水剤を多量に使用しても凝結遅延を起こさないため、早期に蒸気養生が可能となる高強度セメント混和材、これを使用したコンクリート製品の製造方法、及びコンクリート製品が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書における、「部」、「および」は、特に規定しない限り質量基準である。

また、本発明で言うコンクリートとは、セメントペースト、セメントモルタル、およびセメントコンクリートを総称するものである。

[0012] 本発明の石膏は、二水石膏、半水石膏、無水石膏などが挙げられ、特に限定されるものではないが、これらの中から 1 種または 2 種以上を併用し、強度発現性を高める。

石膏の粉末度はブレン比表面積で $2500 \sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$ が好ましく、 $4000 \sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$ がより好ましい。

[0013] 本発明のグリセリンは、化学式で $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ であり、化学名1,2,3-プロパントリオールまたはグリセロールで表される化合物である。グリセリンは常温では液体である。

[0014] 本発明の高強度セメント混和材において、石膏とグリセリンの配合割合は、石膏とグリセリンの合計100部中、グリセリンが0.1～10部が好ましく、より好ましくは1～5部である。グリセリンが0.1部未満では初期強度の増進効果が得られない場合があり、10部を超えるとコンクリートの流動性が悪くなる場合がある。

[0015] 本発明のシリカ質物質は、シリカ質を主成分とし潜在水硬性を有する物質の粉末を

総称するものであり、例えば、シリカフューム、シリカダスト、珪藻土、珪藻白土、フライアッシュなどが挙げられる。本発明ではこれらのうちの1種又は2種以上を使用することが可能である。

本発明のシリカ質物質は、 SiO_2 含有量は60%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。

[0016] 本発明のシリカ質物質のブレン比表面積は、 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $6000 \sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

本発明の高強度セメント混和材において、シリカ質物質の配合割合は、シリカ質物質とグリセリンと石膏の合計100部中、45～90部が好ましく、45～80部がより好ましい。

[0017] 本発明の高強度セメント混和材は、グリセリンと、石膏と、好ましくは、さらにシリカ質物質とを混合粉砕することにより、グリセリンを粉砕物の表面に付着させることができ、強度発現性の観点から好ましい。

[0018] 本発明において、石膏、グリセリン及びシリカ質物質を混合粉砕する方法は、特に限定されるものではないが、ボールミル、円筒ミル、堅型ミル、塔式粉砕機、エアミル、遠心ローラミル、コーン粉砕機などが使用できる。特

にボールミルでの混合粉碎が有効であり、強度発現により寄与する。

[0019] 本発明の高強度セメント混和材の使用量は、コンクリートの配合によって異なるが、通常、セメントと高強度セメント混和材の合計１００部中、２～１５部が好ましく、５～１２部がより好ましい。前記使用量の範囲外では、圧縮強度の増進効果が小さくなる場合がある。

[0020] 本発明の高強度セメント混和材を使用する場合、コンクリートの打設から脱型までの養生条件は、例えば、コンクリートを打設してから蒸気養生を行うまでの前養生は、好ましくは０．５～２時間であり、特に１時間程度が好ましい。

蒸気養生の昇温速度は、好ましくは４０～８０℃/時間であり、特に、６０℃/時間程度が好ましい。

本発明の前養生は、好ましくは室温環境下で封緘養生により行われる。

[0021] また、蒸気養生の最高温度は、４０～８０℃が好ましく、６０～８０℃がより好ましい。４０℃未満では強度の増進が望めない。８０℃を超えるとコンクリートにひび割れが発生する場合がある。蒸気養生の時間は、２～８時間が好ましく、４～８時間がより好ましい。２時間未満だと強度の増進が小さい。逆に、８時間を超えても余り強度の増進が望めない。

本発明の蒸気養生は、好ましくは、湿度１００％の恒温槽の中で温度制御する方法を用いて行われる。

[0022] 本発明で使用するセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、中庸熱などの各種ポルトランドセメント；これらセメントに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカなどを混合した各種混合セメント；石灰石粉末を混合したフィラーセメント；などが挙げられる。

混合セメントの中では、高炉セメントＢ種を用いた場合が、環境負荷が小さく、本発明の高強度セメント混和材を用いた場合の強度増進効果が高いことから好ましい。

[0023] 本発明では、砂、砂利の他、減水剤、高性能減水剤、ＡＥ減水剤、高性能ＡＥ減水剤、流動化剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、収縮低減剤、高

分子エマルジョン、凝結調整剤、鋼繊維などを併用することが可能である。

- [0024] 本発明のセメント混和剤を使用したコンクリートの曲げ強度を向上させるために有機系材料が使用されるが、有機系材料としては、ビニロン繊維、アクリル繊維、炭素繊維などの繊維状物質などが挙げられる。なかでも、ビニロン繊維、またはアクリル繊維が好ましい。

実施例

- [0025] 以下、本発明の実施例によりさらに具体的に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。

[0026] 「実験例 1」

以下に記載する使用材料を用いて、表 1 に示すように、石膏、およびグリセリンを配合した原料を、ボールミルで混合粉碎し、高強度セメント混和材とした（混合粉碎物のブレン比表面積はいずれも $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度とした）。

次に、単位水量 $138 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、単位セメント量 $450 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、単位高強度セメント混和材量 $45 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、減水剤 $5.0 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、細骨材率（ s/a ） 40.0% 、および空気量 2% をコンクリートの基本配合とし、強制二軸ミキサーを用いて、混合した。実験 No. 1-22、1-23 のみセメント（B）を使用し、他の実験はすべてセメント（A）を使用した。

- [0027] 次いで、コンクリートの凝結始発時間を、 20°C の環境下で、表 1 に示すように、高強度セメント混和材の種類を変えて測定した。

その後、型枠（直径 10 cm × 高さ 20 cm ）にコンクリートを充填し、 20°C での前養生時間を 1 時間、次いで、蒸気養生槽を用いて、 75°C までの昇温を 1 時間かけて行い、最高温度 75°C で 3 時間の蒸気養生を行った。その後、 20°C まで冷却し、2 時間後に脱型した。次いで、7 日間の 20°C における水中での養生後の圧縮強度を測定した。実験例 1 の結果を表 1 に示す。

なお、高強度セメント混和材は骨材に置換する形で配合し、高強度セメント混和材を添加しない配合についても検討を行った（実験 No. 1-1、1

－ 2 2) 。

[0028] (使用材料)

石膏a：天然無水石膏、ブレーン比表面積 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品

石膏b：天然無水石膏、ブレーン比表面積 $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品

石膏c：副生二水石膏、ブレーン比表面積 $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品

石膏d：副生二水石膏、ブレーン比表面積 $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、市販品

セメント (A)：普通ポルトランドセメント、市販品、密度 3.16 g/cm^3

セメント (B)：高炉セメントB種、市販品、密度 3.04 g/cm^3

グリセリン：市販品、精製グリセリン (液体)

減水剤：ポリカルボン酸系「スーパー300CF」、グレースケミカルズ社製

細骨材：姫川産、粒径 5 mm 以下のものが 85% 以上含まれる砂

粗骨材：姫川産、粒径 25 mm 以下のものが 100% 、粒径 5 mm 以上のものが 85% 以上含まれる砂利

なお、上記の細骨材、および粗骨材は、すべてのコンクリート製造時に使用した。

[0029] (試験方法)

凝結時間試験：JIS A 1147に準拠し、テスコ社製の貫入抵抗試験装置を用いて、凝結始発時間を測定した。

圧縮強度：JIS A 1108に準拠して、マルイ社製の 3000 kN 耐圧試験機、

型式：MIE-735-1-50-1を用いて測定した。

[0030]

[表1]

実験 No.	セメント混和材（部）			凝結始発時間 (hrs:min)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
	無水石膏	二水石膏	グリセリン			
1-1	0	0	0	4:12	70.0	比較例
1-2	a100	0	0	4:35	88.0	比較例
1-3	a99.9	0	0.1	4:00	89.0	実施例
1-4	a99	0	1	3:33	91.0	実施例
1-5	a98	0	2	3:00	94.0	実施例
1-6	a97	0	3	2:34	99.0	実施例
1-7	a95	0	5	2:11	105.0	実施例
1-8	a92	0	8	2:58	94.5	実施例
1-9	a90	0	10	5:38	90.0	実施例
1-10	0	c100	0	4:45	87.0	比較例
1-11	0	c97	3	2:11	98.0	実施例
1-12	0	c90	10	5:39	95.0	実施例
1-13	a50	c50	0	4:20	85.0	比較例
1-14	a75	c25	0	4:33	83.0	比較例
1-15	a25	c75	0	4:51	81.0	比較例
1-16	a48.5	c48.5	3	2:19	105.0	実施例
1-17	a73.5	c23.5	3	2:35	101.0	実施例
1-18	a23.5	c73.5	3	2:06	96.0	実施例
1-19	b100	0	0	4:30	80.0	比較例
1-20	0	d100	0	4:50	81.0	比較例
1-21	b97	0	3	3:25	92.0	実施例
1-22	0	d97	3	3:20	91.0	実施例
1-23	0	0	0	5:36	61.0	比較例
1-24	a95	0	5	4:06	89.0	実施例

実験 No. 1-23 および 1-24 は、実験 No. 1-1 および 1-7 でセメントを普通ポルトランドセメントから高炉セメントB種に変えたものである。

[0031] 「実験例 2」

以下に記載する使用材料を用いて、表 2 に示すように、石膏とグリセリンに、さらに、以下のシリカ質物質を併用したこと以外は実験例 1 と同様に、コンクリート製品の製造、及び評価を行った。

実験例 2 の結果を、実験 No. 1-1 ～ 1-8 の結果とあわせて、表 2 に示す。

[0032] （使用材料）

シリカ質物質a：非晶質シリカ、 SiO_2 含有率92%、ブレーン比表面積7000 cm^2/g 、市販品

シリカ質物質b：非晶質シリカ、 SiO_2 含有率90%、ブレーン比表面積5000 cm^2/g 、市販品

シリカ質物質c：非晶質シリカ、 SiO_2 含有率90%、ブレーン比表面積3000 cm^2/g 、市販品

シリカ質物質d： SiO_2 含有率60%、 Al_2O_3 含有率40%、ブレーン比表面積7000 cm^2/g 、市販品

[0033]

[表2]

実験 No.	セメント混和材（部）				凝結始発時間 (hrs:min)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
	無水石膏	ニ水石膏	シリカ質物質	グリセリン			
1-1	0	0	0	0	4:12	70.0	比較例
1-2	a100	0	0	0	4:35	88.0	比較例
1-3	a99.9	0	0	0.1	4:00	89.0	実施例
1-4	a99	0	0	1	3:33	91.0	実施例
1-5	a98	0	0	2	3:00	94.0	実施例
1-6	a97	0	0	3	2:34	99.0	実施例
1-7	a95	0	0	5	2:11	105.0	実施例
1-8	a92	0	0	8	2:58	94.5	実施例
1-9	a90	0	0	10	5:38	90.0	実施例
2-1	a50	0	a50	0	5:17	99.0	比較例
2-2	a49.5	0	a49.5	1	3:16	106.0	実施例
2-3	a49	0	a49	2	2:55	110.0	実施例
2-4	a48.5	0	a48.5	3	1:52	113.0	実施例
2-5	a47.5	0	a47.5	5	1:12	117.0	実施例
2-6	a45	0	a45	10	4:00	109.0	実施例
2-7	a20	0	a80	0	5:25	105.0	比較例
2-8	a19.5	0	a79.5	1	3:41	112.0	実施例
2-9	a19	0	a79	2	3:08	114.0	実施例
2-10	a18.5	0	a78.5	3	2:19	117.0	実施例
2-11	a17.5	0	a77.5	5	1:36	124.0	実施例
2-12	a15	0	a75	10	4:00	113.0	実施例
2-13	a50	0	a45	5	1:20	118.0	実施例
2-14	a35	0	a60	5	1:25	120.0	実施例
2-15	a5	0	a90	5	1:46	123.0	実施例
2-16	0	0	a100	0	5:55	108.0	比較例
2-17	a25	c25	a50	0	4:52	93.0	比較例
2-18	a12.5	c37.5	a50	0	5:11	98.0	比較例
2-19	a37.5	c12.5	a50	0	5:00	103.0	比較例
2-20	a10	c10	a80	0	5:15	105.0	比較例
2-21	a25	c25	a45	5	1:20	107.0	実施例
2-22	a12.5	c37.5	a45	5	2:00	112.0	実施例
2-23	a37.5	c12.5	a45	5	1:39	118.0	実施例
2-24	a8.75	c8.75	a77.5	5	1:34	120.0	実施例
2-25	a48.5	0	b48.5	3	2:22	110.0	実施例
2-26	a48.5	0	c48.5	3	3:55	105.0	実施例
2-27	a48.5	0	d48.5	3	4:00	104.0	実施例

[0034] 「実験例3」

石膏aを48.5部、シリカ質物質aを48.5部、グリセリン3部の高強

度セメント混和材（実験No. 2－4）を用い、高強度セメント混和材の配合割合を表3に示すように変化させたこと以外は、実験例2と同様に、コンクリート製品の製造、及び評価を行った。

実験例3の結果を、実験No. 1－1および実験No. 2－4の結果とあわせて、表3に示す。

[0035] [表3]

実験 No.	高強度セメント混和材 (kg/m ³)	凝結始発時間 (hrs:min)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
1-1	0	4:12	70.0	比較例
3-1	15	4:40	106.0	実施例
3-2	30	3:10	111.0	実施例
2-4	45	1:52	113.0	実施例
3-3	60	1:35	115.0	実施例

[0036] 「実験例4」

実験No. 3-3で使用した高強度セメント混和材の配合量を60kg/m³とし、石膏とグリセリンとシリカ質物質の混合物を混合粉砕する方法として、粉砕機をボールミル、遠心ローラミル、またはコーン粉砕機に変化したこと以外は実験例3と同様に、コンクリート製品の製造、及び評価を行った。粉砕後のブレン比表面積はいずれも7000cm²/gである。

実験例4の結果を、実験No. 3－3の結果とあわせて表4に示す。

[0037] [表4]

実験 No.	混合粉砕方法	凝結始発時間 (hrs:min)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
3-3	ボールミル	1:35	115.0	実施例
4-1	遠心ローラミル	1:50	110.0	実施例
4-2	コーン粉砕機	1:55	109.0	実施例

産業上の利用可能性

[0038] 本発明の高強度セメント混和材は、コンクリート製品の初期および長期の強度を高め、さらに凝結遅延もなく、生産性を高めるための材料として利用

できるので、土木分野などで好適に使用される。

[0039] なお、2013年1月15日に出願された日本特許出願2013-004510号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 粉末度がブレン比表面積 $2500 \sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$ である石膏と、グリセリンとの混合粉砕物を含み、石膏とグリセリンの合計 100 質量部中、グリセリンの含有量が $0.1 \sim 10$ 質量部であることを特徴とする高強度セメント混和材。
- [請求項2] 混合粉砕物が、さらに粉末度がブレン比表面積 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ SiO_2 を 60 質量%以上含むシリカ質物質を含有し、石膏とシリカ質物質とグリセリンの合計 100 質量部中、グリセリンの含有量が $0.1 \sim 10$ 質量部であり、かつシリカ質物質の含有量が $45 \sim 90$ 質量部である、請求項1に記載の高強度セメント混和材。
- [請求項3] 前記石膏が二水石膏、半水石膏、および無水石膏からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載の高強度セメント混和材。
- [請求項4] 前記シリカ質物質が、シリカフューム、シリカダスト、珪藻土、珪藻白土、およびフライアッシュからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項2または3に記載の高強度セメント混和材。
- [請求項5] 前記混合粉砕して得られる粉砕物の表面にグリセリンが付着してなる請求項1～4のいずれかに記載の高強度セメント混和材。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の高強度セメント混和材を、セメントと高強度セメント混和材の合計 100 質量部中、 $2 \sim 15$ 質量部配合することを特徴とするコンクリート製品の製造方法。
- [請求項7] コンクリート製品の脱型前に、前養生と蒸気養生とを実施する、請求項6に記載のコンクリート製品の製造方法。
- [請求項8] 前記前養生を $0.5 \sim 2$ 時間実施する請求項7に記載のコンクリート製品の製造方法。
- [請求項9] 前記蒸気養生を、温度 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ で、 $2 \sim 8$ 時間実施する請求項7又は8に記載のコンクリート製品の製造方法。

[請求項10] 請求項6～9のいずれかに記載の製造方法で製造されたコンクリート製品。