

明 細 書

発明の名称：セメント組成物

技術分野

[0001] 本発明はセメント組成物に係る。詳しくは従来よりも低温で焼成可能なセメントクリンカーを使用したセメント組成物であり、初期および中長期にわたって良好な強度発現性を示すセメント組成物に係る。

背景技術

[0002] セメント産業は、大量生産・大量消費型産業であり、省資源・省エネルギーは最重要課題となっている。例えば、最も大量に製造されているポルトランドセメントは所定の化学組成に調整された原料を $1450^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$ もの高温で焼成してクリンカーとする必要があり、焼成工程が最もエネルギー消費の大きい工程である。すなわち、クリンカーの焼成温度を低減することができればエネルギー削減につながる。クリンカーの焼成温度低減にはクリンカーの主要鉱物である C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) を増加させる技術が開発されている。（特許文献1）

また近年の地球環境問題と関連して、廃棄物・副産物等の有効利用は重要な課題となっている。セメント産業、セメント製造設備の特徴を生かし、セメント製造時に原料や燃料として廃棄物を有効利用あるいは処理を行うことは、安全かつ大量処分が可能という観点から有効とされている。廃棄物、副産物は Al_2O_3 含有量が高いものが多く、上記した C_4AF を増やす系においては、該セメントクリンカーの Al_2O_3 含有量が従来のポルトランドセメントクリンカーよりも増加することから、廃棄物・副産物を従来のポルトランドセメントクリンカーよりも多く使用することが可能となる。この点においても特許文献1記載のクリンカーは優れている。

[0003] 一方で、ポルトランドセメントクリンカーを単に粉砕したものは水と練ると急にこわばり始め、流動性がなくなる。これはポルトランドセメント化合物の一つである C_3A が急速に水と反応し、粒子表面に水和物を析出させるた

めである。この非常に速い凝結時間を調節するために、仕上げ粉碎時にセッコウを添加してセメントとしている。上記した $C_4A F$ を増やしたポルトランドセメントクリンカーにおいても、現状では従来と同様にポルトランドセメント中の SO_3 量を $2.0 \pm 0.2\%$ となるようにクリンカーに対してセッコウを添加して凝結時間を調節している。（例えば、特許文献1）

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-224504号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1記載のクリンカーは確かに、低温で焼成でき、 Al_2O_3 含有廃棄物の使用量も多くできる。しかしながら、従来から汎用されてきた C_3A と $C_4A F$ の合計量が20%以下程度のポルトランドセメントクリンカーと比べると、材齢28日程度の中長期の強度が若干低い傾向であった。また、施工サイクルの早期化のためには、型枠脱型時期に相当する材齢7日程度までの初期の強度を向上させることも求められている。すなわち、低温で焼成でき Al_2O_3 含有廃棄物の使用量も多くできるクリンカーを使用したセメント組成物においても、初期、中長期において良好な強度発現性を示すセメント組成物が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討を進め、上記クリンカーを使用したセメント組成物において、従来と同等のフレッシュ性状を示し、かつ従来よりも初期および中長期の強度発現性に優れるセメント組成物を見出し、本発明の完成に至った。なお「フレッシュ性能」は硬化前のモルタルの流動性とセメントの凝結性を示し、具体的には凝結が始まるまでの始発時間と凝結が終了するまでの終結時間で評価できる。

[0007] 本発明は、ボーグ式により算出された C_3A および $C_4A F$ の合計量が22

%以上、 C_3S 量が60%以上であり、かつ鉄率 ($I.M. = Al_2O_3 / Fe_2O_3$) が1.3以下であるセメントクリンカー及びセッコウを含むセメント組成物であって、セメントクリンカーとセッコウとの合計量に対して SO_3 含有量が2.3～3.3質量%であるセメント組成物である。 SO_3 含有量は、セメントクリンカーが含有する SO_3 量、およびセメントクリンカーへのセッコウの添加量により調整する。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、従来のセメントクリンカーに比べ、製造する際の焼成温度を低減、廃棄物の使用量を増やすことが可能であるセメントクリンカーを使用したセメント組成物の場合においても、従来のポルトランドセメントと同等のフレッシュ性状を有し、同等または同等以上の良好な初期および中長期の強度発現性を示す。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]実施例及び比較例のセメント組成物のXRDパターンを示す特性図

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明における C_3A 、 C_4AF 、 C_3S および C_2S 量は、ボーグ (Bogue) 式によって求められるものである。

- [0011] ボーグ式は、係数・諸比率とならんで利用され、主要化学分析値を用いておよその主要化合物組成を算出する計算式であり、当業者には周知の式であるが、念のため、以下にボーグ式によるクリンカー中の各鉱物量の求め方を記しておく。 CaO 等の成分の単位は質量%で、 C_3S 量等の単位も質量%である。クリンカーは CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の主要成分以外に MgO 、 K_2O 等の少量成分を含み、ボーグ式ではこれらの少量成分を考慮せずに算出する。この結果、 C_3S 量～ C_4AF 量の合計は100質量%以下になる。

$$C_3S \text{ 量} = (4.07 \times CaO) - (7.60 \times SiO_2) - (6.72 \times Al_2O_3) - (1.43 \times Fe_2O_3)$$

$$C_2S \text{ 量} = (2.87 \times SiO_2) - (0.754 \times C_3S)$$

$$C_3A \text{ 量} = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3)$$

$$C_4AF \text{ 量} = 3.04 \times Fe_2O_3$$

[0012] また鉄率（I. M.）は、水硬率（H. M.）ケイ率（S. M.）、活動係数（A. I.）および石灰飽和度（L. S. D.）とならんで、主要化学成分値を用いて求められ、クリンカー製造管理のための特性値として、回数・諸比率の一つとして利用されており、当業者には周知の係数であるが、念のため、以下に当該鉄率の計算方法を他の係数値と併せて記しておく。鉄率（I. M.）、水硬率（H. M.）等の算出で、CaO等の成分の単位は質量%である。

$$\text{水硬率 (H. M.)} = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$\text{ケイ酸率 (S. M.)} = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$\text{鉄率 (I. M.)} = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

$$\text{活動係数 (A. I.)} = SiO_2 / Al_2O_3$$

$$\text{石灰飽和度 (L. S. D.)} = CaO / (2.8 \times SiO_2 + 1.2 \times Al_2O_3 + 0.65 \times Fe_2O_3)$$

なお、上記中の「CaO」、「SiO₂」、「Al₂O₃」および「Fe₂O₃」は、それぞれJIS R 5202「ポルトランドセメントの化学分析法」やJIS R 5204「セメントの蛍光X線分析法」などに準拠した方法により測定できる。

[0013] 上述の通り、本発明で使用するセメントクリンカーにおいては、C₃A、C₄AFの量はその合計が22%以上でなくてはならない。これらの量が22%を下回ると強度発現性などの物性の良好なセメントクリンカーを低温での焼成で得ることが困難になる。なお、後述するように本発明のセメントクリンカーのC₃S量は60%以上である。よって、C₃AおよびC₄AFの合計量は40%が上限となる。好ましくは28%以下、より好ましくは27%以下である。なおこの明細書での、C₂S、C₃S、C₃A、C₄AFの単位は質量%である。

- [0014] C_3S 量は本発明のセメント組成物（以下、単に「セメント」）の強度発現性に対して極めて重要である。この量が60%を下回ると C_3A および C_4AF の合計量および後述する C_2S 量、鉄率を所定の範囲にしても良好な強度発現性を得られない。 C_3S 量は61%以上であることが好ましい。
- [0015] C_2S 量は特に限定されるものではないが、セメントの流動性と初期強度発現性に対して重要である。その量が8%以上であると流動性が良好となり、11%以下であると十分な初期の強度発現性が得られる。流動性、初期強度発現性の観点から、より好ましい C_2S 量の範囲は8～10%であり、特に好ましくは、9～10%である。
- [0016] 本発明で使用するセメントクリンカーにおいて最も重要なことは鉄率（ I 、 M ）を1.3以下とすることにある。鉄率が1.3を超えると、本発明で使用するセメントクリンカーにおける他の要件を満足していても十分な強度発現性（より具体的には、例えばモルタル強さ発現）を得ることができない。さらに鉄率が1.3を超える場合、凝結開始から終結までの時間が長くなりすぎる傾向にあり、この点からも鉄率は1.3以下とする。より好ましい鉄率の範囲は1.0～1.3である。
- [0017] 水硬率及びケイ酸率は特に限定されるものではないが、各種物性のバランスに優れたものとするために、水硬率は好ましくは1.8～2.2、特に好ましくは1.9～2.1であり、またケイ酸率は好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.1～1.7である。
- [0018] 本発明で使用する上記セメントクリンカーを製造する方法は特に限定されることがなく、公知のセメント（クリンカー）原料を、上記各鉱物比率及び係数となるように所定の割合で調製混合し、公知の方法（例えば、SPキルンやNSPキルン等）で焼成することにより容易に得ることができる。
- [0019] 当該セメント原料の調製混合方法も公知の方法を適宜採用すればよい。例えば、事前に廃棄物、副産物およびその他の原料（石灰石、生石灰、消石灰等の CaO 源、珪石等の SiO_2 源、粘土等の Al_2O_3 源、鉄源等の Fe_2O_3 源など）の組成を測定し、これら原料中の各成分割合から上記範囲になるよ

うに各原料の調合割合を計算し、その割合で原料を調合すればよい。

[0020] なお、本発明で使用するセメントクリンカーの製造に用いる原料は、従来セメントクリンカーの製造において使用される原料と同様なものが特に制限なく使用される。廃棄物、副産物等を利用することも、無論可能である。

[0021] 本発明で使用するセメントクリンカーの製造において、廃棄物、副産物等から一種以上を使用することは、廃棄物、副産物等の有効利用を促進する観点から好ましいことである。使用可能な廃棄物・副産物をより具体的に例示すると、高炉スラグ、製鋼スラグ、非鉄鉱滓、石炭灰、下水汚泥、浄水汚泥、製紙スラッジ、建設発生土、鋳物砂、ばいじん、焼却飛灰、溶融飛灰、塩素バイパスダスト、木屑、廃白土、ボタ、廃タイヤ、貝殻、都市ごみやその焼却灰等が挙げられる（なお、これらの中には、セメント原料になるとともに熱エネルギー源となるものもある）。

[0022] 特に本発明で使用するセメントクリンカーは、 C_3A および C_4AF というアルミニウムをその構成元素とする鉱物を多く含む。そのため、従来のセメントクリンカーに比べて、アルミニウム分の多い廃棄物・副産物をより多く使用して製造できるという利点を有する。

[0023] 本発明で使用するセメントクリンカーは、従来公知のセメントクリンカーと同様、セッコウと共に粉砕または個別に粉砕した後、混合することにより、セメントとすることができる。当該セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメントが挙げられる。またポルトランドセメントとする以外にも、各種混合セメントや、土壌固化材等の固化材の構成成分として使用することも可能である。

[0024] 使用する石膏については、二水セッコウ、半水セッコウ、無水セッコウ等のセメント製造原料として公知のセッコウが特に制限なく使用できる。本発明で使用するセメントクリンカーに対しては、セメントクリンカーとセッコウの合計量に対して、 SO_3 量が2.3～3.3質量%となるようにセッコウを添加する。 SO_3 量を2.3質量%未満、3.3質量%超とした場合は、強度発現性が乏しくなる。例えば表3の比較例1（ SO_3 量が2.17質量%）

では、1日目のモルタル圧縮強さが低い。 SO_3 量が3.3質量%を越える比較例2, 3では、1日目から7日目の初期的なモルタル圧縮強さが低く、28日目の長期的なモルタル圧縮強さも低い。好ましくは SO_3 量を2.3質量%~3.2質量%とする。また強度発現性の観点からは、 SO_3 量を2.3~2.7質量%とすることが望ましい。表3の実施例1(SO_3 量: 2.54質量%)は、比較例1よりも SO_3 量が多いが、1日目から28日目までの全ての時点でモルタル圧縮強さが高い。また実施例1は SO_3 量が2.7質量%を越える実施例2、比較例2, 3よりも、全ての時点でモルタル圧縮強さが高い。即ち、 SO_3 量を2.3~2.7質量%で、モルタル圧縮強さは例外的に大きくなる。なおこの明細書で、2.3~2.7質量%などのように範囲を示す場合、2.3質量%以上2.7質量%以下の意味である。

[0025] 本発明におけるセメント組成物は、石灰石に加えて、フライアッシュ及び／又は高炉スラグ及び／又はシリカ質混合材を含んでいてもよい。この場合、石灰石及び高炉スラグと、フライアッシュ及び／又はシリカ質混合材との合計量は全組成物中10質量%以下とする。

[0026] 上記セメントクリンカー、石膏、その他の混合材は、粉末度が、ブレーン比表面積で $2800 \sim 4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるように調整されていることが好ましい。

[0027] 当該粉末度に調製するための粉砕方法については、公知の技術が特に制限なく使用でき、各成分を個別に粉砕後、混合しても良いし、混合後に粉砕してもよい。粉砕機としてはボールミル、縦型ミル等が使用できる。

[0028] 本発明におけるセメント組成物はポルトランドセメントスラリー、特にJIS規格に合致したポルトランドセメントとして使用できる。当該ポルトランドセメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメントが挙げられる。またポルトランドセメントとする以外にも、各種混合セメントや、土壌固化材等の固化材の構成成分として使用することも可能である。

実施例

[0029] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0030] 廃棄物を含む工業原料を用いて、焼成ベースで、従来のセメントクリンカー（C1）、本発明で使用するセメントクリンカー（C2）が得られるように原料を調整し、それぞれ1450℃および1350℃で焼成し、セメントクリンカーを得た。焼成時の焼成温度、および焼成後に得られたクリンカーのボーグ式による鉱物組成、係数値を表1に示す。

[0031] 従来のセメントクリンカー（C1）はSO₃換算で2.2質量%となるようにセッコウを添加し、Blaine法による比表面積が3200±50cm²/gとなるように混合粉碎してセメント組成物を製造した（参考例）。セメントクリンカー（C2）については、SO₃換算で2.0質量%（比較例1）、2.5質量%（実施例1）、3.0質量%（実施例2）、3.5質量%（比較例2）、4.0質量%（比較例3）となるようにセッコウを添加し、5種類のセメント組成物を製造した。得られた各セメント組成物の化学組成を表2に示す。

[0032] セメントクリンカーを上述の方法でセメントとした後に、強度発現性について所定の材齢におけるモルタル圧縮強さ、フレッシュ性状についてはセメント凝結時間およびモルタルフローの測定を以下に示す方法で実施した。なお各測定項目の測定結果を表3に示す。

（1）原料、セメントクリンカー、セメント組成物の化学組成の測定：JIS R 5204に準拠する蛍光X線分析法により測定した。

（2）モルタル圧縮強さの測定：JIS R 5201に準拠する方法により測定した。

（3）セメント凝結時間：JIS R 5201に準拠する方法により測定した。2:00等の時間は2時間0分等を意味する。

（4）モルタルフローの測定：JIS R 5201に準拠する方法により測定した。

[0033] [表1]

セメント クリンカー	焼成 温度 (°C)	Bogue式によるクリンカの鉱物組成 (%)					クリンカの 係数・諸比率		
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ A + C ₄ AF	H.M.	S.M.	I.M.
C1	1450	61.5	12.3	9.7	8.9	18.6	2.19	2.42	1.88
C2	1350	61.4	11.0	7.2	15.9	23.1	2.05	1.77	1.15

[0034] [表2]

	セメント クリンカー	セメント組成物の化学組成(%)													
		SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SrO	Cl	
参考例	C1	2.21	20.46	5.53	2.94	65.03	1.55	0.31	0.44	0.35	0.25	0.06	0.04	0.01	
実施例1	C2	2.54	19.41	5.78	5.15	62.95	2.07	0.28	0.35	0.28	0.17	0.07	0.04	0.01	
実施例2	C2	3.10	19.28	5.76	5.15	62.41	2.05	0.27	0.35	0.27	0.17	0.07	0.04	0.01	
比較例1	C2	2.17	19.57	5.85	5.30	63.13	2.09	0.27	0.35	0.28	0.17	0.07	0.04	0.01	
比較例2	C2	3.55	19.09	5.71	5.09	62.18	2.03	0.27	0.34	0.27	0.17	0.07	0.04	0.01	
比較例3	C2	4.09	18.87	5.65	5.04	61.88	2.01	0.26	0.34	0.26	0.17	0.07	0.04	0.01	

[0035] [表3]

	SO ₃ 含有量 (%)	モルタル圧縮強さ(N/mm ²)				凝結時間		モルタル フロー (mm)
		1日	3日	7日	28日	始発	終結	
参考例	2.21	13.4	29.4	46.2	61.8	2:00	3:15	160.4
実施例1	2.54	16.4	34.5	46.3	65.5	1:45	3:35	174.2
実施例2	3.10	14.3	32.8	46.1	60.1	2:00	3:45	170.2
比較例1	2.17	12.6	32.0	45.5	62.5	2:00	3:50	178.8
比較例2	3.55	12.3	31.0	42.4	57.0	1:55	3:50	171.1
比較例3	4.09	10.3	24.3	40.5	55.4	2:00	3:55	162.9

[0036] 参考例は、従来からある標準的な組成のセメントクリンカーを標準的な温度で焼成した結果を示す例である。即ち、各実施例・比較例の結果の良否は、この参考例の結果を基準として論じることになる。

[0037] 実施例1、2はSO₃含有量が2.3～3.3質量%である本発明に係るものであり、実施例1は、1、3、28日後の圧縮強さおよびモルタルフローが参考例より優れ、7日後の圧縮強さは参考例と同等である。実施例2は、1、3日後の圧縮強さ、モルタルフローが参考例より優れ、7、28日後の圧縮強さは参考例と同等である。凝結時間もポルトランドセメントの品質規格を満たしていた。

[0038] 一方で比較例1～3は参考例と比べて、モルタルフローは良好な結果を示

しており凝結も普通ポルトランドセメントの品質規格を満たしており、フレッシュ性状は従来より良好であったが、 SO_3 含有量が2.3質量%未満の比較例1は、1、7日後の圧縮強さが参考例より劣っている。 SO_3 含有量が3.3質量%超の比較例2は、1、7、28日後の圧縮強さが参考例より劣っている。 SO_3 含有量がさらに多い比較例3は、1～28日後のいずれも圧縮強さが参考例より劣っている。

[0039] SO_3 含有量が2.3～3.3質量%で初期材齢において高いモルタル圧縮強さが得られ、2.3～2.7質量%で特に高いモルタル圧縮強さが得られる機構を、発明者は以下のように推定した。セメント組成物に含有されるセッコウは、 C_3A 、 C_4AF 、水との反応により、エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、モノサルフェート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) といったカルシウムサルフォアルミネート水和物を生成する。図1に実施例1及び2、比較例1から3の材齢3日の $2\theta = 9 \sim 10^\circ$ 付近のXRDパターンを示す。

[0040] 実施例1及び2、比較例1から3においてエトリンガイトのピークが確認されており、 SO_3 含有量が増すと、エトリンガイトのピーク強度が大きくなっている。一方、実施例1及び2、比較例1ではモノサルフェートのピークも確認され、特に実施例1ではモノサルフェートのピーク強度が大きい。すなわち、 SO_3 含有量によりカルシウムサルフォアルミネート水和物のエトリンガイト、モノサルフェートの生成比率に変化が生じている。

[0041] 表3において、比較例1から比較例3へセッコウ含有量を増すと、初期材齢におけるモルタル圧縮強さは低下した。しかし SO_3 含有量が2.3～3.3質量%の領域では例外的に圧縮強さが向上し、モルタルの圧縮強さの向上が特に顕著なのは SO_3 含有量が2.3～2.7質量%の領域であった。カルシウムサルフォアルミネート水和物の生成による強度発現性への影響を考える。エトリンガイトのみ生成する SO_3 含有量の領域では強度発現性は高くなかった。一方でエトリンガイト、モノサルフェートともに生成する SO_3 含有量の領域では、強度発現性が高まった。また SO_3 含有量が2.3～2.7質

量%の領域は、他の領域と比べて、エトリンガイトとモノサルフェートの生成比率が強度発現性の向上に特に適していたと推定される。

[0042] 以上より、本発明のセメント組成物は従来のもものと比べてフレッシュ性状に悪影響を与えることなく、かつ同等または同等以上の初期および中長期の強度発現性を向上する効果が確認できる。

請求の範囲

- [請求項1] ボーグ式により算出された C_3A および C_4AF の合計量が22%以上、 C_3S 量が60%以上であり、かつ鉄率 ($I.M. = Al_2O_3 / Fe_2O_3$) が1.3以下であるセメントクリンカー及びセッコウを含むセメント組成物であって、セメントクリンカーとセッコウとの合計量に対して SO_3 含有量が2.3～3.3質量%であるセメント組成物。
- [請求項2] 更に高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石からなる群から選ばれるいずれか一種以上の混合材を含む請求項1記載のセメント組成物。
- [請求項3] セメントクリンカーとセッコウとの合計量に対して SO_3 含有量が2.3～2.7質量%である、請求項1記載のセメント組成物。