

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4664462号
(P4664462)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C04B 28/18 (2006.01)
C04B 40/02 (2006.01)C04B 28/18 ZAB
C04B 40/02

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-303515
 (22) 出願日 平成11年10月26日(1999.10.26)
 (65) 公開番号 特開2001-122653(P2001-122653A)
 (43) 公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)
 審査請求日 平成18年8月1日(2006.8.1)

(73) 特許権者 000185949
 クリオン株式会社
 東京都江東区越中島1丁目2番21号 ヤマタネビル
 (72) 発明者 井須 紀文
 愛知県尾張旭市下井町下井2035番地
 株式会社建材テクノ研究所内
 (72) 発明者 寺村 敏史
 愛知県尾張旭市下井町下井2035番地
 株式会社建材テクノ研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭酸硬化体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

石灰質と珪酸質とが共存し、そのCa/Siモル比を0.2~4.0とした原料粉粒体を成形し、成形体を炭酸ガス存在下で養生することにより、成形体中に炭酸カルシウムを生成させて成形体を硬化させる炭酸硬化体の製造方法において、成形前の原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させる粉碎処理を行うことによって、粉碎処理後の粉粒体の粒径が平均で5mm~1μmになるとともに、養生したときに炭酸カルシウムと水酸化カルシウムとの結晶体積の違いにより発生していた硬化体内部の組織破壊を小さくし、硬化体の強度を高めることを特徴とする炭酸硬化体の製造方法。

【請求項2】

前記原料粉粒体は、

- 1) 石灰質を主成分とする消石灰、生石灰、
- 2) 硅酸質を主成分とする珪砂、フライアッシュ、シリカフューム、ガラス、粘土、珪藻土、
- 3) 石灰質と珪酸質とを主成分とするセメント、セメント副産物(C2S)、高炉水碎スラグ、生コンスラッジ、コンクリート、またはセメント系2次製品、に記載の粉粒体の1種または2種以上を用い、必要に応じて石灰質及び/または珪酸質を添加したものである請求項1記載の炭酸硬化体の製造方法。

【請求項3】

前記石灰質は、消石灰である請求項1または2記載の炭酸硬化体の製造方法。

10

20

【請求項 4】

前記消石灰は、粉碎処理時またはその直前に生石灰と水とを反応させて生成される請求項1～3のいずれか1項に記載の炭酸硬化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、建築用の内装・外装あるいは土木資材等に使用される材料であって、石灰質と珪酸質原料とから成形された成形体の炭酸硬化体の製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

石灰質原料粉と珪酸質原料粉とを混合した珪酸カルシウム化合物を主成分とする原料粉粒体を炭酸ガスと反応させることにより硬化させる技術として、軽量気泡コンクリート(ALC)あるいはセメント系硬化物の粉粒体と水との混合物を加圧成形し、ついでその成形体を炭酸ガスの雰囲気で反応させて固化させる炭酸硬化体の製造方法が提案されている。
(特開平7 25679号公報、特開平7 284628号公報)

これらの成形固化技術は、炭酸化反応によって原料中のカルシウム成分が炭酸カルシウムとなって析出し、それが原料粒子間の空隙に充填されてバインダーの機能を果たすことにより成形体が固化すると解釈されている。また、炭酸カルシウムがその空隙により密接に充填されるほど、生成された炭酸硬化体は材料強度(力学的性質)が増加することも知られている。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、成形体の炭酸化反応の過程において、多量の炭酸カルシウムが析出されても十分な炭酸硬化体が得られない。この理由として、次に示す推察がなされている。

水酸化カルシウムのモル体積33.1cc/molに対して炭酸カルシウムの多形の一つである方解石はモル体積36.9cc/molと約1.1倍であり、炭酸カルシウム結晶は水酸化カルシウム結晶に比べて結晶格子の体積が大きくなる。

そのため予め別々に粉碎された石灰質原料粉と珪酸質原料粉とを単に混合して製造原料としても、分子レベルでの混合は困難であり、石灰質原料が濃集した部分が残存してしまう。そして、成形体内に石灰質原料が濃集した部分において炭酸カルシウム結晶が生成されるとその体積膨張により、硬化体の組織が内部から破壊されるようになる。これにより硬化体そのものの材料強度を向上させることができない。

【0004】

また、細粒粉体によって成形体を形成するとその成形体の嵩密度は大きくなる。このため成形体を炭酸ガスによって炭酸化養生する際に、成形体内部への炭酸ガス透過性が低下してしまい内部の炭酸化が進行し難くなる。その結果十分な強度の炭酸硬化体を得ることができなかった。

このように硬化体の材料強度が十分に得られることは、建築材料等として用いた場合、その長期耐久性に問題が生じることになる。

そこで、本発明の目的は上記問題点を解決して、石灰質と珪酸質原料とから成形された成形体の内部にまで炭酸化を促進させて、十分な材料強度のある炭酸硬化体の製造方法を提供することにある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、前記課題を解決するために、石灰質と珪酸質とが共存し、そのCa/Siモル比を0.2～4.0とした原料粉粒体を成形し、成形体を炭酸ガス存在下で養生することにより、成形体中に炭酸カルシウムを生成させて成形体を硬化させる炭酸硬化体の製造方法において、成形前の原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させる粉碎処理を行うことによって、粉碎処理後の粉粒体の粒径が平均で5mm～1μmになるとともに、養生したときに炭酸カルシウムと水酸化カルシウムとの結晶体積の違いにより発生していた硬化体

10

20

30

40

50

内部の組織破壊を小さくし、硬化体の強度を高めることを特徴とする炭酸硬化体の製造方法とした。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明では、石灰質と珪酸質とが共存する原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させる粉碎処理を行った後、成形処理によって形成された成形体を炭酸ガス存在下で養生することにより、その成形体中に炭酸カルシウムを生成させて炭酸硬化体を製造する。

【0007】

また、石灰質と珪酸質とが共存する原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させる粉碎処理を行うことによって、粉粒体中に非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）が生成される。この非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）は、結晶性水酸化カルシウム（トバモライト等）と違って結晶構造が乱れているためエネルギー的に不安定である。このため炭酸ガス養生に対してCa²⁺イオンが溶出され易くなり、結晶質珪酸カルシウム水和物に比べて速やかに炭酸カルシウムが析出されるようになる。この作用により、成形体の表層部だけでなく成形体内部にまで炭酸化反応がほぼ同時に容易に進行するようになる。

10

【0008】

さらに、粉碎処理により生成された非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）の微細粒子が、Ca²⁺イオンを溶出してさらに炭酸カルシウムを析出させる際に、原料粒子間の空隙に溶出したCa²⁺イオンはその空隙を充填するように炭酸カルシウムを析出させるため、粒子間を密接に接合させるバインダー機能の役目を果たすようになる。

20

【0009】

併せて、原料の混合粉碎処理によって分子レベルの混合が十分なされて石灰質原料の濃集された部分がなくなる。これにより炭酸カルシウムと水酸化カルシウムとの結晶体積の違いにより発生していた硬化体内部からの組織破壊は、従来と違って非常に少なくなる。

さらに、析出した炭酸カルシウム結晶は十分に微小であるため、粒子同士の結合力も高くなる。

また、非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）からCa²⁺イオンが溶出して生成されたシリカゲルは、それ自身が体積収縮するため硬化体の内部構造がより緻密となり全体の材料強度を向上させる。

なお、珪酸質原料は基本的に炭酸化養生時によって反応しないとともに、珪酸質原料が材料収縮に与える影響は非常に小さいことは知られている。

30

以上の理由により、炭酸硬化体としての材料強度を向上させることができると推測される。

【0010】

原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させるための粉碎機は、特別な制限はなく、例えばボールミル、振動ミル、アトライターミル、ディスクミル等を用いることができる。さらに、粉碎時に衝撃力が大きいものほど、短時間でメカノケミカル反応を生起させることができるため、望ましい。

粉碎処理後の粉粒体の粒径は、加圧成型時に圧壊されるため特に限定されないが、平均で5mm～1μmが生産性または炭酸化効率の面で望ましい。この5mmを超える粒径では加圧成形が困難になり、また1μm未満では炭酸化ガスの材料内部への浸透が困難になる。

40

また、粉碎は乾式粉碎でも湿式粉碎でも可能である。乾式粉碎の場合は、粉碎助剤として水、エタノール、エチレングリコール、トリエタノールアミン等を用いることができる。

【0011】

原料粉粒体のCa/Siモル比は0.2～4.0にすると、十分な材料強度が得られて好ましい。Ca/Siモル比が0.2より小さいと十分な量の炭酸カルシウムが生成されないため、バインダー機能を十分果たすことができない。

また、Ca/Siモル比が4.0より大きいと成形体中の空隙に対して充填される炭酸カルシウム量が過剰となり、先のモル体積の増加により硬化体内部の組織破壊（クラック）

50

が発生するようになる。また、さらには、Ca / Si モル比が 0.3 ~ 1.0 であると最も適切な炭酸化状態となるため、比強度（強度 / 比重）が高くなり、また安価な珪酸質原料を十分に使用することができるため望ましい。

この Ca / Si モル比は、次段落 0012 記載の 2 種類以上の原料粉粒体を混合する、または必要に応じて原料粉粒体に石灰質及び / または珪酸質成分を添加して調整することにより得ることもできる。

【0012】

原料粉粒体は、石灰質を主成分とするもの、珪酸質を主成分とするもの、石灰質と珪酸質とを主成分とするものであれば特に制限はされない。石灰質を主成分とする粉粒体は、消石灰、生石灰がある。また、珪酸質を主成分とする粉粒体は、珪砂、フライアッシュ、シリカフューム、ガラス、粘土、珪藻土等がある。さらに、石灰質と珪酸質とを主成分とする粉粒体は、セメント、セメント副産物（C2S）、高炉水砕スラグ、生コンスラッジ、コンクリート、またはセメント系 2 次製品（ALC（軽量気泡コンクリート）、ケイカル板、サイディング）等がある。これらの中では、フライアッシュ、コンクリート廃材、セメント系 2 次製品の廃材等の産業廃棄物を利用することがリサイクルの観点から好ましく、さらに石灰質成分の多いコンクリート廃材においては、炭酸化によって生成される炭酸カルシウム量が増加するため、材料強度の高い炭酸硬化体を得ることができるようになり、より望ましい。なお、原料粉粒体には、石灰質および珪酸質以外の成分が含有されても良い。

【0013】

また、珪酸質を主成分とする珪藻土を原料粉粒体に使用すると、完成した炭酸硬化体は、材料強度が高いとともに炭酸化反応により生成された炭酸カルシウムとシリカゲルの細孔構造により、調湿機能も兼ね備えた部材（硬化体）を得ることが可能となる。そのため、この部材は、例えばボード状に加工することにより、室内の調湿機能を備えた内装用壁材として活用することができ、より好適なものとなる。

【0014】

さらに、前記石灰質が消石灰であると、その成分中の水分子が容易に放出され非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）が生成され易いため、より好ましい。また、粉碎処理時またはそれ以前に、生石灰と水とを反応させて消石灰が生成されると、水和熱が発生し湿式粉碎によるメカノケミカル反応速度が速まり、より望ましい。

【0015】

成形体の形成時に、炭酸反応に影響しない補強纖維、骨材、顔料等の添加材を同時に添加することも可能である。しかし、これらは粉碎によって破壊される可能性があるので、粉碎処理後に添加することが望ましい。また、成形体の形成に際して必要となる水分は、粉碎処理前に添加すると粉碎機の内壁に粉粒体が付着しやすくなるため、粉碎処理後に加水することが望ましい。

成形体の形成方法としては、加圧成形、鋳込み、抄造等があるが、加圧成形が加水量が少ないため、成形体の乾燥時間が短縮できるとともに炭酸化速度が速くなるため好ましい。さらに、その加圧成形としてプレス成形、押出し成型が適用可能であるがプレス成形が低含水率であっても容易に成形可能であり好ましい。このときの加圧力は 5 ~ 30 MPa の範囲であると、ハンドリングに対して適度な硬度が得られているとともに、成形装置を小型化できて望ましい。

【0016】

成形体を炭酸ガス存在下で炭酸化養生するには、次の方法がある。反応条件を温度 0 ~ 100 、炭酸ガス濃度 2 ~ 100 %とした容器内で密閉養生して反応硬化させる。この方法は工業的には好ましいが、それ以外に燃焼時に発生する排気ガス中の炭酸ガス等を使用することもできる。また、炭酸ガス圧に関しては負圧条件であっても良いが、高圧であればより反応速度が速くなるため望ましい。

【0017】

なお、メカノケミカル反応の生起の有無の確認は、例えば X 線回折による格子不整の変化

10

20

30

40

50

、電子線回折、溶解度、熱分析、赤外スペクトル、ラマン分光法、動径分布解析、E S R、N M R等の方法を用いて計測することができる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明の実施例及び比較例を示します。

(実施例1)

石灰質と珪酸質とを主成分とするA L C（軽量気泡コンクリート）と（石灰質成分を主成分とする）消石灰とを混合して、メカノケミカル反応を生起させた原料粉粒体を使用した場合を以下に示す。

オートクレープ処理されたA L Cを破碎した後それを2mm以下に分級した粉粒体95～50重量部と、消石灰5～50重量部とを混合し、アルミナ製ボールミル（内容積1.6L）によって2時間及び4時間粉碎処理した原料粉粒体を生成した。この粉粒体をX線回折によって分析すると、粉碎時間とともに消石灰およびA L Cの構成物であるトバモライトの回折強度が低くかつ回折線の半価幅が大きくなり、メカノケミカル反応が生起していることが確認できた。

【0019】

この粉粒体を含水率40%に調整し、プレス圧20M Paで加圧成形し、炭酸ガス濃度100%、炭酸ガス圧0.2M Paの存在下で24時間炭酸化を行った。これによって得られた硬化体の粉碎処理時間と曲げ強度との関係を表1に示す。

表1に示すように、粉碎処理を行うとともにその時間を長くすると曲げ強度が大きく向上した炭酸硬化体が得られるようになるとともに、いずれの混合組成比率の場合であっても同様の傾向が見られた。また、消石灰の混合比率を大きく設定するに伴って硬化体の曲げ強度がより高くなる傾向も見られた。さらに、この結果より、4時間の粉碎処理によって所定の部材として硬化体を扱うのに十分な曲げ強度が得られることも確認された。

【0020】

【表1】

10

20

粉粒体(組成比:wt%)		Ca/Si モル比	粉碎時間 (時間)	曲げ強度 (MPa)
ALC	消石灰			
95	5	0.43	0	4.5
			2.0	4.7
			4.0	5.7
80	20	0.66	0	4.4
			2.0	4.7
			4.0	6.5
50	50	1.55	0	4.5
			2.0	4.7
			4.0	7.4

10

20

【0021】

(実施例2)

珪酸質を主成分とするフライアッシュと(石灰質を主成分とする)消石灰とを混合して、メカノケミカル反応を生起させた原料粉粒体を使用した場合を以下に示す。

30

フライアッシュ90~60重量部と消石灰10~40重量部とを混合し、アルミナ製ボールミルによって2時間及び4時間粉碎処理して原料粉粒体を生成した。この粉粒体をX線回折によって分析すると、粉碎時間とともに消石灰の回折強度が低くかつ回折線の半価幅が大きくなり、メカノケミカル反応が生起していることが確認できた。

【0022】

この粉粒体を含水率5%に調整し、プレス圧20MPaで加圧成形し、炭酸ガス濃度100%、炭酸ガス圧0.2MPaの存在下で24時間炭酸化を行った。これにより得られた硬化体の粉碎処理時間と曲げ強度との関係を表2に示す。

40

表2に示されているように、実施例1と同様の下記結果が得られた。

1) 粉碎処理を行うとともにその時間を長くすると硬化体の曲げ強度が大きく向上するようになるとともに、いずれの混合組成比率の場合であっても同様の傾向が見られた。

2) 消石灰の混合比率を大きく設定するに伴って硬化体の曲げ強度がより増大した。

【0023】

【表2】

粉粒体(組成比:wt%)		Ca/Si モル比	粉碎時間 (時間)	曲げ強度 (MPa)
フライアッシュ	消石灰			
90	10	0.20	0	0.38
			2.0	0.76
			4.0	1.50
80	20	0.40	0	0.75
			2.0	1.15
			4.0	2.39
72	28	0.60	0	1.55
			2.0	2.26
			4.0	3.19
66	34	0.80	0	1.82
			2.0	3.65
			4.0	4.53
60	40	1.00	0	2.75
			2.0	5.13
			4.0	5.34

【0024】

(実施例3)

石灰質と珪酸質とを主成分とする生コンスマッシュに、メカノケミカル反応を生起させた原料粉粒体を使用した場合を以下に示す。

生コンスマッシュを乾燥し、ジョークラッシャーで粗碎した後に、アルミナ製ボールミルによって1時間粉碎処理して原料粉粒体を生成した。この粉粒体をX線回折によって分析すると、生コンスマッシュの構成物である消石灰の回折強度が低くかつ回折線の半価幅が大きくなり、メカノケミカル反応が生起していることが確認できた。

【0025】

この粉粒体を含水率20%に調整し、プレス圧20MPaで加圧成形し、炭酸ガス濃度100%、炭酸ガス圧0.2MPaの存在下で24時間炭酸化を行った。これによって得られた硬化体の粉碎処理時間と曲げ強度との関係を表3に示す。

表3に示すように、粉碎処理を行うことにより硬化体の曲げ強度が大きく向上することが

10

20

30

40

50

確認された。

【0026】

【表3】

Ca/Si モル比	粉碎時間 (時間)	曲げ強度 (MPa)
3.30	0	4.30
	1.0	13.90

10

【0027】

(実施例4)

石灰質と珪酸質とを主成分とするコンクリート廃材に、メカノケミカル反応を生起させた原料粉粒体を使用した場合を以下に示す。

普通ポルトランドセメント17重量部、細骨材32重量部、粗骨材44重量部、水7重量部を混練し型枠に打設し、室内で1年間養生した。このコンクリートの嵩密度は2283 kg/m³、曲げ強度は5.33 MPaであった。このコンクリートを粗碎して粗骨材を除去した後に、アルミナ製ボールミルによって1時間及び2時間粉碎処理して原料粉粒体を生成した。この粉粒体をX線回折によって分析すると、粉碎時間とともにコンクリートの構成物である消石灰の回折強度が低くかつ回折線の半価幅が大きくなり、メカノケミカル反応が生起していることが確認できた。

20

【0028】

この粉粒体を含水率5%に調整し、プレス圧20 MPaで加圧成形し、炭酸ガス濃度100%、炭酸ガス圧0.2 MPaの存在下で72時間炭酸化を行った。これによって得られた硬化体の粉碎処理時間と曲げ強度との関係を表4に示す。

表4に示すように、粉碎処理を行うとともにその時間を長くすると硬化体の曲げ強度が大きく向上することが確認された。

30

【0029】

【表4】

Ca/Si モル比	粉碎時間 (時間)	曲げ強度 (MPa)
3.10	0	4.84
	1.0	8.85
	2.0	13.80

40

【0030】

(実施例5)

石灰質と珪酸質とを主成分とする軽量気泡コンクリート(ALC)に、メカノケミカル反応を生起させた原料粉粒体を使用した場合を以下に示す。

ALCを破碎し2mm以下に分級した粉粒体100重量部をアルミナ製ボールミルによって30分及び1時間粉碎処理して原料粉粒体を生成した。この粉粒体をX線回折によって

50

分析すると、粉碎時間とともに A L C の構成物であるトバモライトの回折強度が低くかつ回折線の半価幅が大きくなり、メカノケミカル反応が生起していることが確認できた。

【0031】

この粉粒体を含水率 40% に調整し、プレス圧 20 MPa で加圧成形し、炭酸ガス濃度 100%、炭酸ガス圧 0.2 MPa の存在下で 24 時間炭酸化を行った。これによって得られた硬化体の粉碎処理時間と曲げ強度との関係を表 5 に示す。

表 5 に示すように、粉碎処理を行うとともにその時間を長くすると硬化体の曲げ強度が大きく向上することが確認された。

【0032】

【表 5】

10

Ca/Si モル比	粉碎時間 (時間)	曲げ強度 (MPa)
0.37	0	4.50
	0.5	8.00
	1.0	8.90

20

【0033】

(比較例)

アルミナ製ボールミルによって消石灰とフライアッシュとを、個別に 4 時間粉碎処理を行い 2 種類の粉粒体を生成した。そして得られた 2 種類の粉粒体を、消石灰 10 ~ 40 重量部とフライアッシュ 90 ~ 60 重量部との比率で混合して原料粉粒体を生成した。この粉粒体は X 線回折によって分析しても、消石灰の回折強度及び回折線の半価幅は粉碎処理前とほとんど変化が見られず、メカノケミカル反応の生起は確認されなかった。

【0034】

30

そして、この粉粒体を含水率 5% に調整し、プレス圧 20 MPa で加圧成形し、さらに炭酸ガス濃度 100%、炭酸ガス圧 0.2 MPa の存在下で 24 時間炭酸化を行った。これによって得られた硬化体の粉碎処理時間と曲げ強度との関係を表 6 に示す。

粉碎処理により原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させた表 2 (実施例 2) の結果と比べると、表 6 の比較例の結果に示すように、いずれの混合組成比の場合においても、硬化体の曲げ強度において顕著な差異が見られた。

すなわち、原料粉粒体にメカノケミカル反応を生起させておくことにより、曲げ強度の著しく増加した炭酸硬化体を得ることができる。

【0035】

【表 6】

40

粉粒体(組成比:wt%)		Ca/Si モル比	粉碎時間 (時間)	曲げ強度 (MPa)
フライアッシュ	消石灰			
90	10	0.20	4.0	0.45
80	20	0.40	4.0	0.82
72	28	0.60	4.0	1.83
66	34	0.80	4.0	1.96
60	40	1.00	4.0	3.01

10

20

【0036】

【発明の効果】

本発明によれば、石灰質と珪酸質とが共存する成形体の内部にまで炭酸化を十分に進行させるとともに、原料粒子間が密接に接合されるようになるため、材料強度のより大きな炭酸硬化体を得ることが可能となる。これにより、本炭酸硬化体が建築材料用として用いられた場合には、その長期耐久性に優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 憲次

愛知県尾張旭市下井町下井2035番地

株式会社建材テクノ研究所内

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開平07-025679 (JP, A)

特開昭52-115828 (JP, A)

特開平06-263510 (JP, A)

特開平07-291616 (JP, A)

特開平11-310442 (JP, A)

特開平08-081284 (JP, A)

特開平11-021180 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 7/00-28/36

C04B 40/00-40/06