

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年5月22日(22.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/100925 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 103/60 (2006.01) C04B 22/14 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 22/08 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/044473

(22) 国際出願日: 2019年11月13日(13.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-214450 2018年11月15日(15.11.2018) JP
特願 2019-132910 2019年7月18日(18.07.2019) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 森 泰一郎(MORI, Taiichiro); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209 デンカ株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 島崎 大樹(SHIMAZAKI, Daiki); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209 デンカ株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 前田 拓海(MAEDA, Takumi); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209 デンカ株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 荒野 憲之(ARANO, Noriyuki); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209 デンカ株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外(TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル8階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: CEMENT ADMIXTURE, EXPANSION MATERIAL, AND CEMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: セメント混和材、膨張材、及びセメント組成物

(57) Abstract: This cement admixture contains a free lime and a hydraulic compound, and includes SrO as a chemical component, wherein the content of the free lime is 10-98 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of the free lime and the hydraulic compound.

(57) 要約: 遊離石灰及び水硬性化合物を含有し、化学成分としてSrOを含み、前記遊離石灰の含有量が、前記遊離石灰と前記水硬性化合物との合計100質量部に対して、10~98質量部であるセメント混和材である。



WO 2020/100925 A1

明 細 書

発明の名称：セメント混和材、膨張材、及びセメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、土木・建築分野において使用されるセメント混和材、膨張材、及びセメント組成物に関する。

背景技術

[0002] セメント・コンクリートのひび割れ低減は、コンクリート構造物の信頼性、耐久性、美観等の観点から重要であり、これらを改善する効果のあるセメント混和材、すなわち、セメント系膨張材のさらなる技術の進展が望まれている。

[0003] これまで、少ない添加量で優れた膨張特性を有するコンクリート膨張材（特許文献１）や、遊離石灰の表面を炭酸カルシウムで被覆したセメント用膨張材（特許文献２）等が提案されている。また近年、膨張材と収縮低減剤の併用が提案されている（特許文献３）。

一方で、カルシアと酸化ストロンチウムの固溶体からなる耐消化性カルシアクリンカーが提案されている（特許文献４）。一方で、アルミン酸三カルシウム、せっこうと水が反応して膨張成分としてエトリンガイトを生成する膨張材が知られている（非特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特許４２４４２６１号公報

特許文献２：特開昭５４－９３０２０号公報

特許文献３：特開２００３－１２３５２号公報

特許文献４：特開昭５７－２０５３６３号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献１：膨張コンクリートによる構造物の高機能化／高耐久化に関するシンポジウム委員会報告書、２００３年９月１９日

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の膨張材は、材齢 7 日まで膨張する特性を有する。しかし、乾燥収縮挙動は膨張材を混和していない場合とあまり変わらないという課題があった。また、膨張材と収縮低減剤の併用は乾燥収縮の抑制に効果はあるが、長期強度発現性が低下する課題があった。

なお、上記特許文献 4 に記載の耐消化性カルシアクリンカーは、塩基性耐火物原料として用いることを目的としており、セメント・コンクリートのひび割れ抑制を目的とした膨張材として用いることについて何ら記載はない。

[0007] 以上から、本発明は、セメント・コンクリート打設後の初期材齢（例えば、材齢 2 日～7 日）にかけてセメント・コンクリートに大きな膨張を付与し、乾燥収縮ひずみを抑制し、長期強度発現性の低下を抑えることが可能なセメント混和材、膨張材、及びセメント組成物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] 上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明者らは、遊離石灰及び水硬性化合物を含有し、化学成分として SrO を含有するセメント混和材により、当該課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は下記のとおりである。

[0009] [1] 遊離石灰及び水硬性化合物を含有し、化学成分として SrO を含み、

前記遊離石灰の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、10～98 質量部であるセメント混和材。

[2] 前記 SrO の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、0.001～5.0 質量部である [1] に記載のセメント混和材。

[3] さらに無水石膏を含む [1] 又は [2] に記載のセメント混和材。

[4] 前記遊離石灰の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、10～95 質量部である [1] ～ [3] のいずれかに記載のセメント混和材。

〔５〕 化学成分としてさらに、 ZrO_2 を含んでなる〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のセメント混和材。

〔６〕 前記 ZrO_2 の含有量が、セメント混和材１００質量部に対して、０．０００１～５．０質量部である〔５〕に記載のセメント混和材。

〔７〕 ブレーン比表面積が、２，０００～６，０００ cm^2/g である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のセメント混和材。

〔８〕 体積基準で、 $10\mu m$ 以下の粒子の含有率が３０～６０体積％であって、 $100\mu m$ 以下の粒子の含有率Ａと $10\mu m$ 以下の粒子の含有率Ｂの比率（ A/B ）が１．５～４．０である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のセメント混和材。

〔９〕 前記水硬性化合物として、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 、 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 、 $3CaO \cdot SiO_2$ 、 $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 、 $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 、 $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 、及び $2CaO \cdot Fe_2O_3$ からなる群から選ばれる１種又は２種以上を含有する〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のセメント混和材。

〔１０〕 前記水硬性化合物として、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ を含有する〔９〕に記載のセメント混和材。

〔１１〕 〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のセメント混和材からなる膨張材。

〔１２〕 〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のセメント混和材を含有してなるセメント組成物。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、セメント・コンクリート打設後の初期材齢（例えば、材齢２日～７日）にかけてセメント・コンクリートに大きな膨張を付与し、乾燥収縮ひずみを抑制し、長期強度発現性の低下を抑えることが可能なセメント混和材、膨張材及びセメント組成物を提供することを目的とすることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態に係るセメント混和材、膨張材及びセメント組成物について説明する。

なお、本明細書で使用する部及び％は、特に規定しない限り質量基準である。また、本発明で云うセメント・コンクリートとは、セメントペースト、モルタル、コンクリートを総称するものである。

[0012] [1. セメント混和材及び膨張材]

本実施形態に係るセメント混和材は、遊離石灰及び水硬性化合物を含有し、化学成分として SrO を含む。あるいは、遊離石灰、水硬性化合物、及び無水石膏を含有し、化学成分として SrO を含む。なお、各成分の含有量を説明する際に、「セメント混和材100部」という場合は、基本的に「遊離石灰及び水硬性化合物の合計100部」をいい、無水石膏を含む際は、「遊離石灰、水硬性化合物及び無水石膏の合計100部」をいう。

[0013] (遊離石灰)

遊離石灰とは、通常、 f-CaO （フリーライム）と呼ばれるものである。本実施形態に係るセメント混和材中に遊離石灰が含有されることで、膨張特性が付与される結果、乾燥収縮が抑制される。

遊離石灰の含有量は、セメント混和材100部に対して、10～98部が好ましく、10～95部がより好ましく、40～90部がさらに好ましい。10～98部含有することで、長期強度発現性の低下を生じさせずに乾燥収縮の抑制効果を発現させることができる。

セメント混和材を作製する際の焼成において、その焼成温度を高くしたり、あるいは CaO 原料以外の投入原料の配合量と粒度を適度に調整するなどによって、セメント混和材中の遊離石灰の結晶粒子径を大きくしたり、あるいは含有量を高めることができる。

[0014] (水硬性化合物)

本実施形態に係る水硬性化合物とは、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A と略記)、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ で表されるイーリマイト、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S と略記) や $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S と略記) で表されるカル

シウムシリケート、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF と略記) や $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ と略記)、 $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_6AF と略記) で表されるカルシウムアルミノフェライト、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F と略記) 等のカルシウムフェライト等であり、これらのうちの1種または2種以上を含むことが好ましい。なかでも、 C_3A 、イーリマイト (特に、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$)、 C_4AF 、 C_2S うちの1種または2種以上を含むことが好ましく、 C_3A を含むことがより好ましい。

特に、 C_3A を含むことで、 f-CaO の焼結を促進することができる。水硬性化合物中の C_3A の含有量は、焼結促進の観点から、0.5～60質量%であることが好ましく、1～55質量%であることがより好ましい。なお、 C_3A にはアルカリ含有量の差から結晶構造が異なる $\text{cubic-C}_3\text{A}$ と $\text{orthorhombic-C}_3\text{A}$ とがあるが、本明細書における C_3A は $\text{cubic-C}_3\text{A}$ 及び $\text{orthorhombic-C}_3\text{A}$ の両方、又はいずれかを意味する。

[0015] 水硬性化合物の含有量は、セメント混和材100部に対して、2～45部が好ましく、5～30部がより好ましく、さらに7～20部がさらに好ましい。2～45部であることで、高膨張特性を付与することができる。

[0016] (無水石膏)

無水石膏は任意の成分であるが、添加する場合の無水石膏の含有量は、セメント混和材100部に対して、3～50部が好ましく、10～40部がより好ましく、20～30部がより好ましい。

なお、セメント混和材中の無水石膏の含有量が少ない場合には、別にセメント混和材100部に対して3～50部の範囲となる量の無水石膏を添加することができる。

[0017] (SrO)

本実施形態に係るセメント混和材は、化学成分として SrO を含む。 SrO をセメント混和材 (又は膨張材) に対して一定量固溶させると乾燥収縮 (

材齢7日以降)の低減が可能となる。また、貯蔵安定性を改善することも可能となる。

[0018] SrO の含有量は、セメント混和材100質量部に対して、0.001～5.0質量部であることが好ましく、0.001～0.5質量部であることがより好ましく、0.005～0.5質量部であることがさらに好ましい。特に0.001～0.5質量部であることで、乾燥収縮の低減効果がより良好となる。

[0019] (その他の成分)

本実施形態に係るセメント混和材は、化学成分としてさらに、 ZrO_2 を含むことが好ましい。 ZrO_2 の含有量は、セメント混和材100質量部に対して、0.001～5.0質量部であることが好ましく、0.0001～0.1質量部であることがより好ましく、0.0003～0.05質量部であることがさらに好ましい。特に0.0001～0.1質量部であることで、流動性を向上させることができる。

[0020] 本実施形態に係るセメント混和材は、ブレン比表面積が、2,000～6,000 cm^2/g であることが好ましく、2,500～5,000であることがより好ましい。ブレン比表面積が、2,000～6,000 cm^2/g であることで、長期に渡る膨張でコンクリート組織が壊れるのを防ぐことができ、また、膨張性能を良好に維持できる。

なお、本明細書におけるブレン比表面積値は、JIS R 5201 (セメントの物理試験方法)に準拠して求めることができる。

[0021] また、スランプロスの低減、少量添加での膨張量確保、ポップアウト防止の観点から、体積基準で、10 μm 以下の粒子の含有率が30～60体積%であって、100 μm 以下の粒子の含有率Aと10 μm 以下の粒子の含有率Bの比率(A/B)が1.5～4.0であることが好ましい。10 μm 以下の粒子の含有率は20～60体積%であって、100 μm 以下の粒子の含有率Aと10 μm 以下の粒子の含有率Bの比率(A/B)は1.8～3.0であることがより好ましい。

なお、本発明書における粒子の含有率は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて、セメント混和材をエタノールに超音波で1分間分散させた後に、試料屈折率1.770、分散媒屈折率1.360の条件で体積基準で測定される粒度分布に基づいて算出される。

本発明のセメント混和材は、CaO原料、Al₂O₃原料、Fe₂O₃原料、SiO₂原料、CaSO₄原料、SrO原料、及びZrO₂原料を適宜混合して焼成して得られる。

[0022] CaO原料としては石灰石や消石灰が挙げられ、Al₂O₃原料としてはボーキサイトやアルミ残灰等が挙げられ、Fe₂O₃原料としては銅カラミや市販の酸化鉄が、SiO₂原料としては珪石等が、CaSO₄原料としては二水石膏、半水石膏および無水石膏が挙げられる。

[0023] SrO原料は特に限定されないが、例えば天青石やストロンチアン石、酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム等が挙げられる。

また、ZrO₂原料は特に限定されないが、例えば酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、有機酸ジルコニウム、ジルコンサンド等が挙げられる。

なお、CaO原料、Al₂O₃原料、SiO₂原料、CaSO₄原料にSrOやZrO₂が含まれる場合は、SrO原料やZrO₂原料を新たに加える必要はない。

[0024] これら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。不純物としては、MgO、TiO₂、MnO、P₂O₅、Na₂O、K₂O、Li₂O、硫黄、フッ素、塩素等が挙げられる。

[0025] セメント混和材は、上記原料を所望の鉱物組成及びSrOが所望の化学組成となるように配合し、適宜粉碎等してから、焼成を行って製造することができる。

焼成方法は特に限定されるものではないが、電気炉やキルン等を用いて1,100～1,600℃の温度で焼成することが好ましく、1,200～1

、500℃がより好ましい。1、100℃未満では膨張性能が充分でなく、1、600℃を超えると無水石膏が分解する場合がある。

また、粉砕をする場合は、ブレーン比表面積が、2,000～6,000 cm^2/g となるように公知の方法で行うことが好ましい。

[0026] 以上のようにして作製されたセメント混和材における鉱物の含有量は、従来一般の分析方法で確認することができる。例えば、粉砕した試料を粉末X線回折装置にかけ、生成鉱物を確認するとともにデータをリートベルト法にて解析し、鉱物を定量することができる。また、化学成分と粉末X線回折の同定結果に基づいて、鉱物量を計算によって求めることもできる。本実施形態では、化学成分と粉末X線回折の同定結果に基づいて、鉱物量を計算によって求めることが好ましい。

なお、化学成分の含有量は、蛍光X線により求めることができる。

[0027] 本実施形態に係るセメント混和材は、同一粒子中に遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏、及びSrOが存在する粒子を含有していることが好ましい。また、ZrO₂を含む場合はこれも同一粒子中に存在していることが好ましい。

遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏、及びSrO、さらにZrO₂が同一粒子中に存在しているかどうかは電子顕微鏡などによって確認することができる。具体的には、セメント混和材を樹脂で包埋し、アルゴンイオンビームで表面処理を行い、粒子断面の組織を観察するとともに、元素分析を行うことで遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏、及びSrO、そしてZrO₂が同一粒子内に存在しているか確認することができる。

[0028] 以上のような本実施形態に係るセメント混和材は、例えば、膨張材として使用することが好ましい。すなわち、本実施形態に係る膨張材は、既述のセメント混和材からなる。これにより、コンクリート打設後の初期材齢（例えば、材齢2日～7日）にかけてコンクリートに大きな膨張を付与し、乾燥収縮ひずみを抑制し、長期強度発現性の低下を抑えることができる。

[0029] [3. セメント組成物]

本実施形態に係るセメント組成物は、既述のセメント混和材を含有してなる。ここで、セメント組成物で使用するセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱などの各種ポルトランドセメントや、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、石灰石粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などを混合したフィラーセメント、並びに、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰を原料として製造された環境調和型セメント（エコセメント）などのポルトランドセメントが挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上が使用可能である。なお、セメント混和材は本実施形態に係る膨張材であってもよい。

[0030] 本実施形態では、セメント、セメント混和材、及び砂等の細骨材や砂利等の粗骨材の他に、早強剤、急硬材、減水剤、A E 減水剤、高性能減水剤、高性能A E 減水剤、流動化剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、収縮低減剤、凝結低減剤、水和熱抑制剤、高分子エマルジョン、ベントナイトなどの粘土鉱物、ハイドロタルサイトなどのアニオン交換体、高炉水砕スラグ微粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などのスラグ、石灰石微粉末、シリカ質微粉末、石膏、ケイ酸カルシウム等の混和材料からなる群のうち一種又は二種以上を、本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で併用することが可能である。また、有機系材料として、ビニロン繊維、アクリル繊維、炭素繊維等の繊維状物質との併用も可能である。

[0031] セメント混和材（又は膨張材）の使用量（配合量）は、コンクリートの配合によって変化するため特に限定されるものではないが、通常、セメントとセメント混和材（又は膨張材）を含むセメント組成物100質量部中、3～12質量部が好ましく、4～7質量部がより好ましい。3質量部以上であることで十分な膨張性能が得られる。また、12質量部を以下であることで過膨張となることなく、コンクリートに膨張クラックが生じるのを防ぐことができる。

実施例

[0032] 「実験例A－1」

CaO原料、Al₂O₃原料、Fe₂O₃原料、SiO₂原料、CaSO₄原料、そしてSrO原料を表1に示す鉱物割合、化学成分としての割合となるように配合し、混合粉碎した後1,350℃で焼成してクリンカを合成し、ボールミルを用いてブレン比表面積で3,000cm²/gに粉碎して、セメント混和材を作製した。

このセメント混和材を使用して、セメントとセメント混和材からなるセメント組成物100質量部中、セメント混和材を7質量部使用し、水/セメント組成物比=50質量%、セメント組成物/砂比=1/3（質量比）のモルタルを20℃の室内で調製して、長さ変化率と圧縮強度の測定を行った。

また、セメント混和材について、100μm以下の粒子の含有率Aと10μm以下の粒子の含有率Bの比率（A/B）を求めた。

[0033]（使用材料）

CaO原料：石灰石

Al₂O₃原料：ボーキサイト

Fe₂O₃原料：酸化鉄

SiO₂原料：珪石

CaSO₄原料：二水石膏

SrO原料：ストロチアン石

ZrO₂原料：ジルコンサンド

砂：JIS標準砂

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品

[0034]（試験方法）

化学組成：蛍光X線から求めた。

100μm以下の粒子の含有率Aと10μm以下の粒子の含有率Bの比率（A/B）：HORIBA社製、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いた。セメント混和材をエタノールに超音波で1分間分散させ、試料屈折率1.770、分散媒屈折率1.360の条件で体積基準の粒度分布を測定した。かかる粒度分布から100μm以下の粒子の含有率Aと1

0 μ m以下の粒子の含有率Bを求め、 A/B を算出した。鋳物組成：化学組成と粉末X線回折の同定結果に基づいて計算により求めた。

圧縮強度：JIS R 5201に準じて4×4×16 cmの試験体を作製し、材齢7日（7 d）及び28日（28 d）の圧縮強度を測定した。

[0035]

[表1]

実験No.	セメント混和材																	備考	
	鉱物組成(部)										A/B	膨張材 添加率 (部)	長さ変化率(μ)				圧縮強度 (N/mm ²)		
	遊離石灰	水硬性化合物				CaSO ₄	化学組成		プレーン 比表面積 cm ² /g	7dから28d までの差			7d	28d	7d	28d			
		イーリマイト	C4AF	C2S	合計		SiO ₂												
1-1	10	31	5	4	40	50	0.010	3000	2.1	7	0	190	-50	-240	34.2	51.4	実施例		
1-2	10	32	7	11	50	45	0.010	3000	2.1	7	0	190	-50	-240	34.2	51.4	実施例		
1-3	20	30	2	3	35	45	0.010	3000	2.1	7	0	245	0	-245	33.9	51.0	実施例		
1-4	40	20	5	5	30	30	0.010	3000	2.1	7	0	435	300	-135	32.8	50.2	実施例		
1-5	50	10	5	5	20	30	0.001	3000	2.1	7	0	455	240	-215	32.7	49.2	実施例		
1-6	50	10	5	5	20	30	0.010	3000	2.1	7	0	452	300	-152	32.7	49.4	実施例		
1-7	50	10	5	5	20	30	0.500	3000	2.1	7	0	445	330	-115	32.8	49.3	実施例		
1-8	50	5	0	25	30	20	0.010	3000	2.1	7	0	423	350	-73	32.8	48.7	実施例		
1-9	60	5	0	5	10	30	0.010	3000	2.1	7	0	522	400	-122	32.3	48.3	実施例		
1-10	90	1	2	2	5	5	0.010	3000	2.1	7	0	1000	780	-220	29.1	48.4	実施例		
1-11	95	0	1	1	2	3	0.010	3000	2.1	7	0	1200	900	-300	27.7	48.1	実施例		
1-12	95	0	2	2	4	1	0.010	3000	2.1	7	0	1271	1000	-271	27.2	48.2	実施例		
1-13	56	2	2	10	14	30	0.010	3000	2.1	7	0	452	300	-152	32.7	49.2	実施例		
1-14	100	0	0	0	0	0	0.000	3000	2.1	4	0	449	0	-449	32.7	42.0	比較例		
1-15	100	0	0	0	0	0	0.000	3000	2.1	7	0	2005	1000	-1005	21.4	39.3	比較例		
1-16	100	0	0	0	0	0	0.010	3000	2.1	4	0	475	100	-375	32.5	34.5	比較例		
1-17	100	0	0	0	0	0	0.010	3000	2.1	7	0	2800	1400	-1400	14.1	31.9	比較例		
1-18	10	32	7	11	50	45	0.000	3000	2.1	7	0	183	-150	-333	34.2	51.4	比較例		
1-19	20	30	2	3	35	45	0.000	3000	2.1	7	0	245	0	-245	33.9	51.0	比較例		
1-20	50	10	5	5	20	30	0.000	3000	2.1	7	0	456	140	-316	32.7	47.0	比較例		
1-21	70	10	5	5	20	10	0.000	3000	2.1	7	0	1250	250	-1000	27.4	40.8	比較例		
1-22	50	10	5	5	20	30	0.000	3000	2.1	7	0	493	170	-323	32.4	47.1	比較例		

表1

[0036] 「実験例 A-2」

実験 No. 1-5 において、さらに ZrO_2 原料を用いたり、 SrO の量を調整したりして、クリンカ中の SrO 量及び ZrO_2 量を下記表 2 に示すように変化させたこと以外は実験例 1 と同様の実験を行った。結果を表 2 に示す。

(試験方法)

フロー試験： JIS R 5201-2015 「セメントの物理試験方法」に準じてモルタルを混練し、練り上り直後の 15 打点フロー値を測定した。温度、湿度、モルタルの配合は、圧縮強度試験と同一にした。試験では標準砂を使用した。

[0037]

[表2]

実験No.	セメント混和材										膨張材 添加率 (部)	評価							備考	
	鉱物組成(部)					化学組成		ブレーン 比表面積 cm ² /g	A/B	フロ-試験 (mm)		長さ変化率(μ)				圧縮強度 (N/mm ²)				
	遊離石灰	水硬性化合物				CaSO ₄	SiO ₂					ZrO ₂	0d	7d	28d	7dから28d までの差	7d	28d		
		イ-ジマイト	C4AF	C2S	合計															
1-6	50	10	5	5	20	30	0.010	0.0000	3000	2.1	7	180	160	0	452	300	-152	32.7	49.4	実施例
2-1	50	10	5	5	20	30	0.001	0.0001	3000	2.1	7	185	175	0	450	310	-140	32.1	50.1	実施例
2-2	50	10	5	5	20	30	0.010	0.0001	3000	2.1	7	190	185	0	453	335	-118	33.0	50.9	実施例
2-3	50	10	5	5	20	30	0.010	0.0500	3000	2.1	7	200	200	0	455	340	-115	32.4	51.2	実施例

[0038] 「実験例 B - 1」

CaO原料、Al₂O₃原料、Fe₂O₃原料、SiO₂原料、そしてSrO原料を表1に示す鉱物割合、化学成分としての割合となるように配合し、混合粉砕した後1,350℃で焼成してクリンカを合成し、ボールミルを用いてブレン比表面積で3,500cm²/gに粉砕して、セメント混和材を作製した。

このセメント混和材を使用して、セメントとセメント混和材からなるセメント組成物100質量部中、セメント混和材を4または7質量部使用し、水／セメント組成物比＝50質量%、セメント組成物／砂比＝1／3（質量比）のモルタルを20℃の室内で調製して、長さ変化率と圧縮強度の測定を行った。

また、セメント混和材について、100μm以下の粒子の含有率Aと10μm以下の粒子の含有率Bの比率（A／B）を求めた。

[0039] （使用材料）

CaO原料：石灰石

Al₂O₃原料：ボーキサイト

Fe₂O₃原料：酸化鉄

SiO₂原料：珪石

CaSO₄原料：天然無水石膏

SrO原料：ストロチアン石

ZrO₂原料：ジルコンサンド

砂：JIS標準砂

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品

[0040] （試験方法）

化学組成：蛍光X線から求めた。

100μm以下の粒子の含有率Aと10μm以下の粒子の含有率Bの比率（

A/B) : H O R I B A 社製、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 L A - 9 2 0 を用いた。セメント混和材をエタノールに超音波で 1 分間分散させ、試料屈折率 1. 7 7 0、分散媒屈折率 1. 3 6 0 の条件で体積基準の粒度分布を測定した。かかる粒度分布から 1 0 0 μ m 以下の粒子の含有率 A と 1 0 μ m 以下の粒子の含有率 B を求め、A/B を算出した。

鉱物組成：化学組成と粉末 X 線回折の同定結果に基づいて計算により求めた。

長さ変化率：J I S A 6 2 0 2 に準拠して、材齢 7 日 (7 d)、材齢 2 8 日 (2 8 d) のそれぞれについて測定した。

圧縮強度：J I S R 5 2 0 1 に準じて 4 × 4 × 1 6 c m の試験体を作製し、材齢 7 日 (7 d) 及び 2 8 日 (2 8 d) の圧縮強度を測定した。

[0041] [表3]

表3		セメント混和材										膨張材 添加率 (部)	長さ変化率 (×10 ⁻⁶)						圧縮強度 (N/mm ²)		備考
実験No.	鉱物組成(部)					化学組成		ブレン 比表面積 cm ² /g	A/B	長さ変化率 (×10 ⁻⁶)				圧縮強度 (N/mm ²)							
	遊離石灰	水硬性化合物				CaSO ₄	SrO			0d	7d		28d	7dから28d までの差	7d	28d					
		イーリノイト	C3A	C2S	合計																
1-1	20	62	10	8	80	0	0.010	3,500	2.1	7	0	240	-10	-250	34.2	51.4	実施例				
1-2	17	53	12	16	83	0	0.010	3,500	2.1	7	0	243	-10	-253	34.2	51.4	実施例				
1-3	36	55	4	5	64	0	0.010	3,500	2.1	7	0	288	40	-248	33.9	51.0	実施例				
1-4	57	29	7	7	43	0	0.010	3,500	2.1	7	0	479	340	-139	32.8	50.2	実施例				
1-5	71	14	7	7	29	0	0.001	3,500	2.1	7	0	500	280	-220	32.7	49.2	実施例				
1-6	71	14	7	7	29	0	0.010	3,500	2.1	7	0	501	345	-156	32.7	49.4	実施例				
1-7	71	14	7	7	29	0	0.500	3,500	2.1	7	0	499	371	-128	32.8	49.3	実施例				
1-8	63	6	0	31	38	0	0.010	3,500	2.1	7	0	460	390	-70	32.8	48.7	実施例				
1-9	86	7	0	7	14	0	0.010	3,500	2.1	7	0	574	442	-132	32.3	48.3	実施例				
1-10	95	1	2	2	5	0	0.010	3,500	2.1	7	0	1,040	820	-220	29.1	48.4	実施例				
1-11	98	0	1	1	2	0	0.010	3,500	2.1	7	0	1,242	843	-399	27.7	48.1	実施例				
1-12	90	0	5	5	10	0	0.010	3,500	2.1	7	0	1,400	1,045	-355	27.2	48.2	実施例				
1-13	80	3	3	14	20	0	0.010	3,500	2.1	7	0	501	341	-160	32.7	49.2	実施例				
1-14	100	0	0	0	0	0	0.000	3,500	2.1	4	0	500	40	-460	32.7	42.0	比較例				
1-15	100	0	0	0	0	0	0.000	3,500	2.1	7	0	2,050	1,042	-1,008	21.4	39.3	比較例				
1-16	100	0	0	0	0	0	0.010	3,500	2.1	4	0	510	141	-369	32.5	34.5	比較例				
1-17	100	0	0	0	0	0	0.010	3,500	2.1	7	0	2,850	1,442	-1,408	14.1	31.9	比較例				
1-18	10	32	7	11	50	45	0.000	3,500	2.1	7	0	220	-111	-333	34.2	51.4	比較例				
1-19	20	30	2	3	35	45	0.000	3,500	2.1	7	0	300	41	-259	33.9	51.0	比較例				
1-20	50	10	5	5	20	30	0.000	3,500	2.1	7	0	496	181	-315	32.7	47.0	比較例				
1-21	70	10	5	5	20	10	0.000	3,500	2.1	7	0	1,300	291	-1,009	27.4	40.8	比較例				
1-22	50	10	5	5	20	30	0.000	3,500	2.1	7	0	530	210	-320	32.4	47.1	比較例				

[0042] 「実験例 B - 2」

実験 No. 1 - 1 2 において、さらに Z r O₂ 原料を用いたり、S r O の量を調整したりして、クリンカ中の S r O 量及び Z r O₂ 量を下記表 2 に示すように変化させたこと以外は実験例 1 と同様の実験を行った。また、フロー試験を下記のとおりに行った。結果を表 2 に示す。

[0043] (試験方法)

フロー試験：JIS R 5201-2015「セメントの物理試験方法」に準じてモルタルを混練し、練り上り直後（0分）及び練上がりから60分後の各15打点フロー値を測定した。温度、湿度、モルタルの配合は、圧縮強度試験と同一にした。試験では標準砂を使用した。

[0044]

[表4]

表4 実験No.	セメント混和材										膨張材 添加率 (部)	評価							備考
	鉱物組成(部)					化学組成		プレーン 比表面積 cm ² /g	A/B	フロート試験 (mm)		長さ変化率(×10 ⁻⁶)				圧縮強度 (N/mm ²)			
	水硬性化合物					SrO	ZrO ₂	合計	7dから28d までの差	7d		28d	7d	28d					
	遊離石灰	イーリマイト	C3A	C2S															
1-12	90	0	5	5	10	0.010	0.0000	3,500	2.1	7	0分	60分	1400	1045	-355	27.2	48.2	実施例	
2-1	90	0	5	5	10	0.001	0.0001	3,500	2.1	7	185	175	1402	1066	-336	27.4	49.2	実施例	
2-2	90	0	5	5	10	0.010	0.0001	3,500	2.1	7	190	185	1398	1090	-308	27.1	48.7	実施例	
2-3	90	0	5	5	10	0.010	0.0500	3,500	2.1	7	200	200	1401	1101	-300	26.9	49.2	実施例	

表4

産業上の利用可能性

- [0045] 本発明のセメント混和材により、コンクリート打設後の材齢2日～7日にかけてコンクリートに大きな膨張と乾燥収縮ひずみの抑制を付与でき、長期強度発現性の低下がないので、土木・建築分野で幅広く使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 遊離石灰及び水硬性化合物を含有し、化学成分として SrO を含み、
- 前記遊離石灰の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、10～98 質量部であるセメント混和材。
- [請求項2] 前記 SrO の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、0.001～5.0 質量部である請求項 1 に記載のセメント混和材。
- [請求項3] さらに無水石膏を含む請求項 1 又は 2 に記載のセメント混和材。
- [請求項4] 前記遊離石灰の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、10～95 質量部である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のセメント混和材。
- [請求項5] 化学成分としてさらに、 ZrO_2 を含んでなる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のセメント混和材。
- [請求項6] 前記 ZrO_2 の含有量が、セメント混和材 100 質量部に対して、0.0001～5.0 質量部である請求項 5 に記載のセメント混和材。
- [請求項7] ブレーン比表面積が、2,000～6,000 cm^2/g である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のセメント混和材。
- [請求項8] 体積基準で、10 μm 以下の粒子の含有率が 30～60 体積%であって、100 μm 以下の粒子の含有率 A と 10 μm 以下の粒子の含有率 B の比率 (A/B) が 1.5～4.0 である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のセメント混和材。
- [請求項9] 前記水硬性化合物として、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含有する請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のセメント混和材。

- [請求項10] 前記水硬性化合物として、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する請求項9に記載のセメント混和材。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のセメント混和材からなる膨張材。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載のセメント混和材を含有してなるセメント組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 103/60 (2006.01)n; C04B 22/06 (2006.01)i; C04B 22/08 (2006.01)i; C04B 22/14 (2006.01)i; C04B 28/02 (2006.01)i

FI: C04B22/06 Z; C04B22/08 Z; C04B22/14 B; C04B28/02; C04B103:60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B2/00-32/02; C04B40/00-40/06; C04B103/00-111/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-84413 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 28.04.2011 (2011-04-28) entire text	1-12
A	WO 2008/114877 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 25.09.2008 (2008-09-25) entire text	1-12
A	JP 2010-222171 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 07.10.2010 (2010-10-07) entire text	1-12
A	JP 2015-187046 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 29.10.2015 (2015-10-29) entire text	1-12
A	JP 2005-162569 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 23.06.2005 (2005-06-23) entire text	1-12
A	JP 4244261 B2 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 25.03.2009 (2009-03-25) entire text	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2020 (24.01.2020)

Date of mailing of the international search report

04 February 2020 (04.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-093020 A (RAYCHEM CORP.) 23.07.1979 (1979-07-23) entire text	1-12
A	JP 2003-012352 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 15.01.2003 (2003-01-15) entire text	1-12
A	JP 57-205363 A (NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.) 16.12.1982 (1982-12-16) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/044473

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-84413 A	28 Apr. 2011	(Family: none)	
WO 2008/114877 A1	25 Sep. 2008	EP 2128872 A1	
		all document	
JP 2010-222171 A	07 Oct. 2010	(Family: none)	
JP 2015-187046 A	29 Oct. 2015	(Family: none)	
JP 2005-162569 A	23 Jun. 2005	(Family: none)	
JP 4244261 B2	25 Mar. 2009	(Family: none)	
JP 54-093020 A	23 Jul. 1979	US 4205994 A	
		all document	
		GB 2004529 A	
JP 2003-012352 A	15 Jan. 2003	(Family: none)	
JP 57-205363 A	16 Dec. 1982	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 103/60(2006.01)n; C04B 22/06(2006.01)i; C04B 22/08(2006.01)i; C04B 22/14(2006.01)i; C04B 28/02(2006.01)i FI: C04B22/06 Z; C04B22/08 Z; C04B22/14 B; C04B28/02; C04B103:60		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B2/00-32/02; C04B40/00-40/06; C04B103/00-111/94 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-84413 A（太平洋セメント株式会社）28.04.2011（2011-04-28） 全文	1-12
A	WO 2008/114877 A1（電気化学工業株式会社）25.09.2008（2008-09-25） 全文	1-12
A	JP 2010-222171 A（太平洋セメント株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 全文	1-12
A	JP 2015-187046 A（住友大阪セメント株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 全文	1-12
A	JP 2005-162569 A（電気化学工業株式会社）23.06.2005（2005-06-23） 全文	1-12
A	JP 4244261 B2（電気化学工業株式会社）25.03.2009（2009-03-25） 全文	1-12
A	JP 54-093020 A（レイケム・コーポレーション）23.07.1979（1979-07-23） 全文	1-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24.01.2020		国際調査報告の発送日 04.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小川 武 4T 1784 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-012352 A（電気化学工業株式会社）15.01.2003（2003 - 01 - 15） 全文	1-12
A	JP 57-205363 A（日本カーバイド工業株式会社）16.12.1982（1982 - 12 - 16） 全文	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/044473

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-84413	A	28.04.2011	(ファミリーなし)	
WO	2008/114877	A1	25.09.2008	EP 2128872 A1	
				all document	
JP	2010-222171	A	07.10.2010	(ファミリーなし)	
JP	2015-187046	A	29.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	2005-162569	A	23.06.2005	(ファミリーなし)	
JP	4244261	B2	25.03.2009	(ファミリーなし)	
JP	54-093020	A	23.07.1979	US 4205994 A	
				all document	
				GB 2004529 A	
JP	2003-012352	A	15.01.2003	(ファミリーなし)	
JP	57-205363	A	16.12.1982	(ファミリーなし)	