(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-284865
(P2004-284865A)
(43)公開日　平成16年10月14日(2004.10.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C04B 28/02	C04B 28/02		4G012
C04B 24/12	C04B 24/12	Z	
//(C04B 28/02	C04B 28/02		
C04B 24:12	C04B 24:12	Z	
C04B 14:28	C04B 14:28		

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 8 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-78050(P2003-78050)
(22)出願日　平成15年3月20日(2003.3.20)

(71)出願人　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(71)出願人　000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町１丁目５番１号
(74)代理人　100085372
弁理士　須田　正義
(72)発明者　米田　俊一
山口県宇部市大字小串字沖の山１－６　株式会社宇部三菱セメント研究所宇部センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水硬性組成物及びポンプ圧送性に優れたコンクリートまたはモルタル

(57)【要約】
【課題】本発明は、低水セメント比におけるポンプ圧送性等の施工性が改善されたモルタルやコンクリートを与える、かつ硬化体強度の低下を生じさせない水硬性組成物を提供すること及びそれを用いて製造された硬化体を提供することを目的とする。
【解決手段】７０～９５質量部のセメントと５～３０質量部の無機混合材、およびセメントと無機混合材の合量に対して５０～２０００ｐｐｍのトリアルカノールアミンよりなる水硬性組成物が、硬化体強度を低下させることなく、従来に比べて低い水セメント比におけるポンプ圧送性の改善されたコンクリート又はモルタルを与えることを見出し、上記課題を解決した。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
７０～９５質量部のセメントと５～３０質量部の無機混合材、およびセメントと無機混合材の合量に対して５０～２０００ｐｐｍのトリアルカノールアミンよりなる水硬性組成物。
【請求項２】
セメントのブレーン比表面積が２５００～５０００ｃｍ^2／ｇであることを特徴とする、請求項１に記載の水硬性組成物。
【請求項３】
無機混合材のブレーン比表面積が８０００～２００００ｃｍ^2／ｇであることを特徴とする請求項１または２に記載の水硬性組成物。
【請求項４】
無機混合材が、石灰石微粉末、石炭灰、高炉スラグ微粉末、シリカヒューム、メタカオリン、珪石粉末、膨張材、増強材、高強度コンクリート用混和材から選ばれる１種または２種以上であることを特徴とする請求項１ないし３の何れかに記載の水硬性組成物。
【請求項５】
請求項１ないし４に記載の水硬性組成物に、水、骨材、セメント混和材料を加えてなることを特徴とする低・水セメント比におけるポンプ圧送性に優れたコンクリート。
【請求項６】
請求項１ないし４に記載の水硬性組成物に、水、骨材、セメント混和材料を加えてなることを特徴とする低・水セメント比におけるポンプ圧送性に優れたモルタル。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、ポンプ圧送性に優れたコンクリートまたはモルタルを与える水硬性組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】近年、コンクリートへの要求性能は、高流動、高強度、高耐久、低発熱等、多様化かつ高性能化している。中でも高流動性については、高品質、施工性改善等への要求から自己充填コンクリートが急速に普及し、それに関連した技術開発が加速している状況にある。また、建築物の高層化、薄肉化等への要求からコンクリートの強度を著しく高めた高強度コンクリートの技術開発にも注目が集まり、現在では、１００Ｎ／ｍｍ^{2}を超える圧縮強度を有するコンクリートも実用化されている。一般にコンクリートの高強度化は水セメント比を小さくして、強度を高めることが最も効果的かつ実用的であり、実際にはコンクリートの水セメント比は２０～３５％程度で使われることが多い。このような配合では、セメント量は５００ｋｇ／ｍ^{3}を超える多粉体量となることから、減水性能とスランプ保持性能に著しく優れた高性能ＡＥ減水剤を用いて高流動化したコンクリートとして使われている。しかし、高流動コンクリートの流動性の指標であるスランプフローは、高性能ＡＥ減水剤の添加量により５００～７００ｍｍ程度に調整可能であるが、水セメント比が小さいほど同じスランプフロー値でも粘性が著しく高くなり、ポンプ圧送性等の施工性が著しく劣ることとなる。また、実際にはポンプの性能限界から水セメント比の適用限界も材料、配合毎に存在する。これより、良好なポンプ圧送性を確保するためには水セメント比を極力大きくして粘性を低くすることが必要となるが、その反面強度の低下が生じる。したがって、強度の確保と粘性の低下を同時に満足できる様々な方法が提案されている。例を挙げると、粘性の低い高ビーライト系のセメントの使用、あるいはシリカフュームの添加等である。しかし、それらの方法においては、確かに効果はあるがこれについても水セメント比の限界はあり、また材料費が比較的高いことからコスト高となる場合もある。
【０００３】更に粘性を低下させる方法として、近年、高流動性、低発熱性等から注目されている石灰石微粉末の添加が考えられる。しかしながら、石灰石微粉末は、水和活性の著しく低い材料であり、強度発現にほとんど寄与しないことから強度が低下することが知

られている。また、近年、環境負荷低減への対応等から、火力発電所から排出されるフライアッシュのコンクリート材料への有効利用が促進される状況にあるが、これについても石灰石微粉末と同様に特に初期の強度を低下させることが知られている。そこで、特許文献１にトリアルカノールアミンを添加したセメントが提案され、それによるとセメントにトリアルカノールアミンを添加することでより高い強度の緻密な硬化体が得られることが記載されている。したがって、これを使用することにより、ポンプ圧送性を改善するための粘性の低下と、石灰石微粉末の混合による強度低下の抑制が同時に達成できることになる。さらに、石灰石は比較的品質の安定したものが国内に豊富にあることから、コスト低減にも有効と考えられ、また、上記の通りフライアッシュは環境保全の面からも好ましい。

【０００４】

【特許文献１】

特開平３－１８３６４７号公報（２ページ）

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低水セメント比におけるポンプ圧送性等の施工性が改善されたモルタルやコンクリートを与える、かつ硬化体強度の低下を生じさせない水硬性組成物を提供すること及びそれを用いて製造された硬化体を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明者は、セメントに無機混合材とトリアルカノールアミンを加えてなる水硬性組成物が、硬化体強度を低下させることなく、従来に比べて低い水セメント比におけるポンプ圧送性の改善されたコンクリート又はモルタルを与えることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、７０～９５質量部のセメントと５～３０質量部の無機混合材、およびセメントと無機混合材の合量に対して５０～２０００ｐｐｍのトリアルカノールアミンよりなる水硬性組成物に関する。

また、上記水硬性組成物に、水、骨材、セメント混和材料を加えてなることを特徴とする低・水セメント比におけるポンプ圧送性に優れたコンクリートまたはモルタルに関する。

以下に、本発明を詳細に説明する。

【０００７】

【発明の実施の形態】本発明において好適に使用されるセメントとしては、ＪＩＳに規定される普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント等のポルトランドセメントと、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント等の混合セメントを挙げることができる。また、これらセメントに予めシリカフューム等の混和材を添加してなるセメント、アルミナセメント、エコセメント等の特殊セメントも使用できる。なお、普通ポルトランドセメントの場合には、ＪＩＳで許容される各種の混合材を含むことも可能である。

また、セメントに代えて、その原料であるクリンカーと石膏の形態で、無機混合材等の他原料に加えることも出来る。この場合のクリンカーと石膏の配合比は、対応するセメントにおけるものと同じにする。後述する、原料混合における分離粉砕方式がこれに相当するが、本発明では、この方法で得られた水硬性組成物を構成する成分内のクリンカーと石膏成分はセメントとする。

【０００８】セメントのブレーン比表面積は、２５００～５０００ｃｍ^2／ｇのものが良い。２５００ｃｍ^2／ｇ未満では、ブリーディングに代表されるコンクリートの材料分離が起こり易くなり、また低温時の硬化が遅れるなど多々問題が生じる。一方、５０００ｃｍ^2／ｇを超えると、所要のスランプを得るための単位水量が過大となり粘性が高くなるとともに、収縮に起因するひび割れ等が発生し易くなる問題が生じる。

【０００９】本発明における無機混合材は、石灰石微粉末、石炭灰、高炉スラグ微粉末、シリカフューム、メタカオリン、珪石粉末、膨張材、増強材、高強度コンクリート用混和

材から選ばれる１種または２種以上を配合して使用できる。無機混合材はその添加によって、コンクリートの材料分離抵抗性が向上し、ブリーディングを抑制することから、コンクリートの耐久性向上の効果がある。無機混合材は、そのブレーン比表面積が小さ過ぎる場合には、セメントとの均一な混合が難しいことから、１０００ｃｍ^2／ｇ以上のブレーン比表面積を持つ物の使用が好ましい。材齢初期から材齢２８日までの強度発現性の観点からも、ブレーン比表面積の大きな物の使用が好ましいが、余り大きな物は製造が困難であり、製造工程で粉砕エネルギーを多く必要とすることから経済性等の面での制限を受けることになる。実用面からは、８０００～２００００ｃｍ^2／ｇ程度のブレーン比表面積を持つ物の使用が好ましい。

【００１０】無機混合材の配合量は、セメント粉末に対して外割５～３０質量％とする。少ないと、無機混合材の添加効果が発現せず、一方、多すぎると硬化体強度の低下が大きく、トリアルカノールアミン添加による強度向上効果では、硬化体強度の低下を補償できないからである。

【００１１】トリアルカノールアミンとしては、トリイソプロパノールアミン、Ｎ，Ｎ－ビス－（２－ヒドロキシエチル）－Ｎ－（２－ヒドロキシピロピル）－アミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（２－ヒドロキシプロピル）－エチレンジアミン及びトリス－（２－ヒドロキシブチル）アミン等、種々のものが挙げられるが、このうちトリイソプロパノールアミンの強度増進効果が最も大きいためこれを用いるのが好ましい。

【００１２】トリアルカノールアミンの添加量は、セメントと無機混合材の合量に対して５０～２０００ｐｐｍとするのが好ましい。少なすぎると硬化体強度を向上させる効果が十分に発現せず、また多すぎても硬化体強度向上効果が頭打ちとなるだけでなく、コスト高にも繋がる。

【００１３】また、一般のコンクリート同様、ＡＥ剤、減水剤、ＡＥ減水剤、高性能減水剤、高性能ＡＥ減水剤、流動化剤、消泡剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、増粘剤、水中不分離性コンクリート用混和剤、分離低減剤、発泡剤、起泡剤、収縮低減剤、中性化防止剤、防錆剤、水和熱低減剤、ＡＳＲ、抑制剤、防水剤等の有機系混和材の一般的量を添加することもできる。

【００１４】本発明の水硬性組成物の製造方法としては、クリンカー、石膏、混合材（石灰石、スラグ、フライアッシュ等）等の粉砕を必要とする材料をジエチレングリコール等の粉砕助剤と共に予め粉砕してなるセメントに、粉砕を要しない無機混合材およびトリアルカノールアミンを混合して得る方法（分離粉砕方式）と、セメント製造過程の粉砕時に、クリンカー、石膏、無機混合材、トリアルカノールアミンを含む粉砕助剤を所要の粉末度まで混合粉砕する方法（混合粉砕方式）が考えられる。

また、前者では、更に水を加えて行なうコンクリート調製時に、粉砕を要しない無機混合材およびトリアルカノールアミンを、骨材及び混和材料と共に添加することも出来る。

【００１５】本発明の水硬性組成物を使用したコンクリートまたはモルタルの調製は一般のコンクリート、モルタルと同様に行うことが出来る。すなわち、使用目的に応じてスランプ、空気量、水セメント比、細骨材率を設定し、該設定値を満たす様に所定量の水硬性組成物、細骨材、粗骨材及び減水剤を混合し、更には必要に応じて分散剤、充填剤、消泡剤等の一般的に用いられる混和剤の一般的量を添加したものに、所定の水セメント比になる様に更に水を加えたものを混錬して製造することが出来る。混合方法、混錬方法は特に限定されるものではなく、コンクリートまたはモルタル調製で一般的な方法、装置が何等問題無く使用できる。

混錬後のコンクリートおよびモルタルは、レディーミクストコンクリートおよび二次製品等に適用出来る。

【００１６】

【実施例】次では、本発明の水硬性組成物をコンクリートへ適用した具体例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

（１）コンクリートの調製には次の材料を使用した。

・セメント：普通ポルトランドセメント（宇部興産社製、ブレーン比表面積：３３００ｃ

m^2／ｇ）
・無機混合材：ブレーン比表面積の異なる石灰石微粉末４種（４２４０、８１３０、１３０６０、１８０００ｃｍ^2／ｇ）及びフライアッシュ３種（３６００、５０００、９０００ｃｍ^2／ｇ）を使用した。
・トリイソプロパノールアミン（ＴＩＰＡ）：（グレースケミカル社製）
・細骨材　　：福岡県産海砂　密度　２．５９ｇ／ｃｍ^3
・粗骨材　　：山口県産砕石２００５　密度：２．６９ｇ／ｃｍ^3
・混和剤　　：高性能ＡＥ減水剤［レオビルドＳＰ－８Ｓｘ２（エヌ・エム・ビー社製）、空気量調整剤［マイクロエア４０４（エヌ・エム・ビー社製）］
・水：上水道水

【００１７】
（２）コンクリートの調製
所定量のセメント、無機混合材、トリイソプロパノールアミン、細骨材、粗骨材、混和剤及び水をパン型強制練りミキサで９０秒間混合し、コンクリートを得た。コンクリートは、水粉体比を３０％とし、且つスランプフローおよび空気量の目標値がそれぞれ６５±５ｃｍおよび２±０．５％となるように高性能ＡＥ減水剤と空気量調整剤で調整した。各材料の配合割合は、表１に示す。
【００１８】練り混ぜ直後のコンクリートについてスランプフロー、空気量、Ｖロート流下時間及びコンクリート温度の測定を、硬化コンクリートについて圧縮強度の測定を次の方法でそれぞれ実施した。
・スランプフロー：ＪＳＣＥ－Ｆ５０３－１９９９「コンクリートのスランプフロー試験方法」に準拠
・空気量：ＪＩＳ－Ａ１１２８－１１９９「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法」に準拠
・Ｖロート流下時間：ＪＳＣＥ－Ｆ５１２－１９９９「高流動コンクリートの漏斗を用いた流下試験方法（案）」に準じて、Ｖ漏斗を用いた流下時間を測定。
・コンクリート温度：アルコール温度計により測定。
・圧縮強度：ＪＩＳ　Ａ　１１３２およびＪＩＳ　Ａ　１１０８に準じて材齢２、２８日における圧縮強度試験を実施。供試体寸法：径１０×長さ２０ｃｍ
コンクリートの評価結果を表１に示す。また、無機混合材のブレーン比表面積とＶ漏斗流下時間との関係、および無機混合材のブレーン比表面積と材齢２８日圧縮強度との関係をそれぞれ図１および図２に示す。

【００１９】
【表１】

No	無機混合材 種類	無機混合材 ブレーン比表面積 (cm^2/g)	無機混合材 添加量 (%) *	TIPA添加量 (ppm) *	コンクリート組成 W/P (%)	単位量(kg/m^3) 水 W	粉体 P セメント	粉体 P 無機混合材	細骨材	粗骨材	高性能AE減水剤 (%)	空気量調整剤 (%)	スランプフロー (cm)	空気量 (%)	コンクリート試験結果 V漏斗流下時間 (s)	コンクリート温度 (℃)	圧縮強度 (N/mm^2) 材齢2日	圧縮強度 (N/mm^2) 材齢28日
参考例1	—	—	—	—	30	175	583	0	826	809	1.7	0.004	60.5	1.6	21.2	20	44	85.1
参考例2	石灰石微粉末	4240	15	—		175	496	87	816	809	1.6	0.004	65	1.7	18	20	38	73
実施例1			15	300		175	496	87	816	809	1.6	0.004	67	1.5	17.3	20	37.6	80.7
実施例2			15	2000		175	496	87	816	809	1.5	0.004	61.5	1.8	19.6	20	36.8	89.6
実施例3			30	300		175	408	175	806	809	1.4	0.004	66.5	1.7	14.7	20	30.1	75.3
実施例4			30	2000		175	408	175	806	809	1.3	0.004	64	1.9	13.1	20	28.4	82.2
実施例5		8130	15	300		175	496	87	816	809	1.5	0.004	70	1.5	15.4	20	41.6	87.2
実施例6			15	2000		175	496	87	816	809	1.4	0.004	64	1.8	13.3	20	43.2	89.2
実施例7		13060	15	300		175	496	87	816	809	1.4	0.004	64	1.5	13.2	20	45.1	89.1
実施例8			15	2000		175	496	87	816	809	1.4	0.004	62.5	1.8	13.6	20	45.1	89.4
実施例9		18000	15	300		175	496	87	816	809	1.5	0.004	60	1.7	13	20	46.6	94.4
実施例10			30	2000		175	408	175	806	809	1.3	0.004	65	1.8	11	20	45	89
実施例11	フライアッシュ	3600	15	300		175	496	87	795	809	1.5	0.004	64.5	1.7	19.9	20	35.6	85.2
実施例12		5000	15	300		175	496	87	803	809	1.5	0.004	63	1.6	16.7	20	37.8	87.6
実施例13		9000	15	300		175	496	87	808	809	1.6	0.004	62	1.5	12.6	20	36.5	90

*:(セメント＋無機混合材)合量に対する割合

【００２０】無機混合材を添加することにより、いずれの場合もＶ漏斗流下時間を短くする、すなわち粘性を低下させることが出来る。特に、無機混合材の置換率およびブレーン比表面積が大きいほど粘性の低減効果が高い。また、トリアルカノールアミンを使用した低水セメント比のコンクリートにおける材齢２８日までの圧縮強度は、無機混合材の置換

率が小さいほど、また無機混合材のブレーン比表面積が大きいほど高くなる傾向にある。無機混合材の置換率とブレーン比表面積の適切な組合せにより、粘性の著しい低減効果と強度向上効果を同時に得ることが可能であるが、特に、粘性の著しい低減効果と強度向上効果を同時に達成するためには、無機混合材の置換率が１５％程度で、無機混合材のブレーン比表面積が８０００ｃｍ^2／ｇ以上の場合が好ましい。
また、同一スランプフローを得るために必要な高性能ＡＥ減水剤添加量も低減され、コスト低減も可能となる。

【００２１】

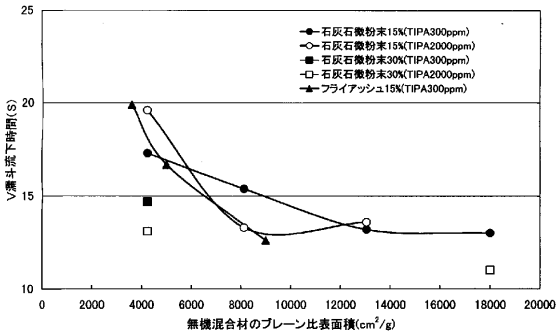
【発明の効果】本発明の水硬性組成物は、硬化体の強度を低下させずに、低水セメント比におけるコンクリートのポンプ圧送性等の施工性の改善を可能にした。また、従来の水硬性組成物に比べて低コストである利点もある。

【図面の簡単な説明】

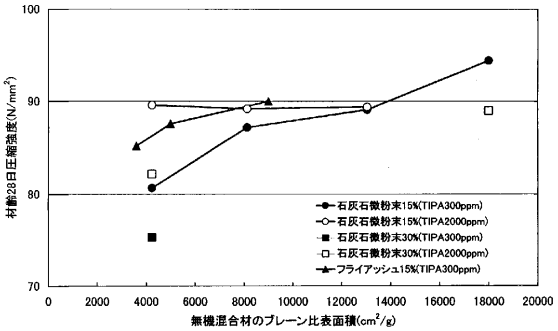
【図１】無機混合材のブレーン比表面積とＶ漏斗流下時間との関係を示す図である。

【図２】無機混合材のブレーン比表面積と材齢２８日圧縮強度との関係を示す図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ｃ０４Ｂ 18:08	Ｃ０４Ｂ 18:08	Ｚ	
Ｃ０４Ｂ 18:10	Ｃ０４Ｂ 18:10	Ａ	
Ｃ０４Ｂ 18:14	Ｃ０４Ｂ 18:14	Ａ	
Ｃ０４Ｂ 14:10	Ｃ０４Ｂ 18:14	Ｚ	
Ｃ０４Ｂ 14:06)	Ｃ０４Ｂ 14:10	Ｚ	
Ｃ０４Ｂ 111:00	Ｃ０４Ｂ 14:06	Ｚ	
	Ｃ０４Ｂ 111:00		

(72)発明者 吉田 浩一郎
山口県宇部市大字小串字沖の山１－６ 株式会社宇部三菱セメント研究所宇部センター内
(72)発明者 小西 和夫
山口県宇部市大字小串字沖の山１－６ 株式会社宇部三菱セメント研究所宇部センター内
(72)発明者 伊藤 智章
山口県宇部市大字小串字沖の山１－６ 株式会社宇部三菱セメント研究所宇部センター内

Ｆターム(参考) 4G012 PA04 PA06 PA10 PA26 PA27 PA28 PA29 PB20 PC01 PC11
PE01 PE04