

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4315565号
(P4315565)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 4 B 22/06 (2006.01)
C O 4 B 22/08 (2006.01)
C O 4 B 22/14 (2006.01)
C O 4 B 28/02 (2006.01)

C O 4 B 22/06 Z
 C O 4 B 22/08 A
 C O 4 B 22/08 Z
 C O 4 B 22/14 B
 C O 4 B 28/02

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-80443 (P2000-80443)
 (22) 出願日 平成12年3月22日(2000.3.22)
 (65) 公開番号 特開2001-261398 (P2001-261398A)
 (43) 公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)
 審査請求日 平成18年5月24日(2006.5.24)

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 田澤 尚志
 新潟県長岡市上富岡町1603番地1 長
 岡技術科学大学 学生宿舎1号棟332号
 室
 (72) 発明者 盛岡 実
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 中島 康宏
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメント混和材及びセメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CaO原料、Fe₂O₃原料、SiO₂原料及びCaSO₄原料を熱処理して得られる物質であって、遊離石灰、カルシウムフェライト、カルシウムシリケート及び無水セッコウを含有してなるセメント混和材。

【請求項2】

遊離石灰含有量が30%以上であることを特徴とする請求項1のセメント混和材。

【請求項3】

セメントと、請求項1又は2のセメント混和材とを含有してなるセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に、土木・建築業界において使用されるセメント混和材及びセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

セメントは安価でしかも、大きなコンクリート構造物を任意の形に造れる優れた材料である。更に、セメント混和材を併用することによって、構造物の強度や耐久性を向上させることが可能である。此までにセメント混和材は数多く提案されているが、最も使用されているものとしては、コンクリートに膨張性を付与するセメント混和材がある。ここで、コ

ンクリートとは、セメント、モルタル及びコンクリートを総称するものである。

【0003】

コンクリート構造物に膨張性を付与するセメント混和材としては、例えば、カルシウムサルホアルミネート系と生石灰系に大別される。最近では、遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材も提案されている。生石灰は水和活性が極めて高く、生石灰そのものをセメントに混和しても効果的な膨張性を付与することができない。すなわち、セメントがまだ固まらない時期に水和してしまうために、膨張力が有効に作用しないためである。そこで、従来の石灰系膨張材は、他の水硬性化合物と焼結させることによって遊離石灰の反応を適切な時期にコントロールするものである。石灰系膨張材の具体例としては、例えば、遊離石灰－カルシウムフェライト系、遊離石灰－無水セッコウ系、遊離石灰－ CaF_2 系（特公昭48-9448号公報）、遊離石灰－カルシウムシリケート－間隙質系（特公昭53-13650号公報）、遊離石灰－カルシウムシリケート－無水セッコウ系（特公昭56-23936号公報）、遊離石灰－カルシウムシリケート－間隙質－無水セッコウ系（特公昭53-31170号公報）、遊離石灰－ C_3A －無水セッコウ系（特公昭62-61548号公報）が知られている。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの膨張材は耐風化抵抗性に劣り、貯蔵期間中に風化して膨張性能の低下を生じやすいものであった。また、最近では膨張性を付与するセメント混和材に要求される性能は益々高まってきている。即ち、混和率が少なくても優れた膨張性能を付与できるセメント混和材の開発が待たれているのが実状である。そこで、本発明者らは、このような状況を鑑み種々検討した結果、前記課題を解消できるセメント混和材が得られることを知見し、本発明を完成するに至った。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、 CaO 原料、 Fe_2O_3 原料、 SiO_2 原料及び CaSO_4 原料を熱処理して得られる物質であって、遊離石灰、カルシウムフェライト、カルシウムシリケート及び無水セッコウを含有してなるセメント混和材であり、遊離石灰含有量が30%以上であることを特徴とする該セメント混和材であり、セメントと、該セメント混和材とを含有してなるセメント組成物である。

30

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】

本発明のセメント混和材は、 CaO 原料、 Fe_2O_3 原料、 SiO_2 原料及び CaSO_4 原料を混合して熱処理することによって製造され、遊離石灰、カルシウムフェライト、カルシウムシリケート及び無水セッコウを含有してなる。遊離石灰、カルシウムフェライト、カルシウムシリケート及び無水セッコウを別々に合成して混合したものでは、本発明の効果は得られない。それぞれの化合物の割合は、特に限定されるものではないが、遊離石灰含有量は、30%以上が好ましく、40%以上がより好ましい。遊離石灰含有量が30%未満では、優れた膨張性能が得られない場合がある。また、カルシウムフェライトの含有量は、5～25%が好ましく、10～20%がより好ましい。カルシウムシリケートの含有量は、5～25%が好ましく、10～20%がより好ましい。無水セッコウ含有量は、40%以下が好ましく、10～30%がより好ましい。無水セッコウ含有量が40%を超えると、製造時に発生する SO_x が多くなるばかりでなく、優れた膨張性能が得られない場合がある。

40

なお、本発明における%、部は、質量単位を表す。

【0008】

本発明の遊離石灰は、通常、 $f-\text{CaO}$ と表されるものである。

本発明のカルシウムフェライトとは、特に限定されるものではないが、その具体例として

50

は、 CaO をC、 Fe_2O_3 をFで表すと、 C_2F 及びCFが挙げられる。

本発明のカルシウムシリケートとは、特に限定されるものではないが、その具体例としては、 CaO をC、 SiO_2 をSで表すと、 C_3S 、 C_2S 及びCSが挙げられる。

【0009】

本発明のセメント混和材を製造する際に使用される原料は、 CaO 原料としては、石灰石や消石灰等が挙げられ、 Fe_2O_3 原料としては、各種カラミや圧延スケール等の産業副産物や工業用の各種酸化鉄等が挙げられ、 SiO_2 原料としては、珪石、珪砂及び粘土等が挙げられ、 CaSO_4 原料としては、二水セッコウ、半水セッコウ及び無水セッコウ等が挙げられる。

【0010】

熱処理方法としては、ロータリーキルンや電気炉等を使用することによって行うことができ、熱処理温度は $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ であり、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 程度の範囲が好ましく、 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 程度がより好ましい。 1100°C 未満では、得られたセメント混和材の膨張性能が十分でない場合があり、 1600°C を超えると揮散する SO_x が多くなり環境負荷が大きくなるため好ましくない。

【0011】

本発明のセメント混和材中に存在する不純物は、その総量が本発明の目的を実質的に阻害しない範囲、例えば、 10% 程度以下であることが好ましい。不純物の具体例としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、フッ素化合物、塩素化合物等が挙げられる。

【0012】

本発明のセメント混和材の粒度は、特に限定されるものではないが、通常、ブレン比表面積で $1500\sim 6000\text{ cm}^2/\text{g}$ が好ましく、 $2500\sim 4000\text{ cm}^2/\text{g}$ がより好ましい。 $1500\text{ cm}^2/\text{g}$ 未満では、強度発現性が悪くなる場合があり、 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ を超えると優れた膨張性能が得られない場合がある。

【0013】

本発明のセメント混和材の配合量は、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からなるセメント組成物 100 部中、 $3\sim 12$ 部が好ましく、 $5\sim 9$ 部がより好ましい。 3 部未満では本発明の効果が十分に得られない場合があり、 12 部を超えて使用すると、強度発現性が悪くなる場合がある。

【0014】

本発明に係るセメントとしては、普通、早強、超早強及び中庸熟等の各種ポルトランドセメント、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、及びシリカを混合した各種混合セメント、低熱セメント、石灰石粉末等を混合したフィラーセメント、並びにアルミナセメント等が挙げられ、これらのうちの 1 種又は 2 種以上が使用可能である。

【0015】

本発明では、本発明のセメント混和材とセメントに、砂、砂利等の骨材の他に、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤、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、セメント急硬材、ベントナイトやゼオライト等の粘土鉱物、ハイドロタルサイト等のイオン交換体等のうちの 1 種又は 2 種以上を、本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で使用することが可能である。

【0016】

本発明において、各材料の混合方法は、特に限定されるものではなく、それぞれの材料を施工時に混合しても良いし、予め一部を、或いは全部を混合しておいても差し支えない。混合装置としては、既存の如何なる装置も使用可能であり、例えば、傾胴ミキサ、オムニミキサ、ヘンシェルミキサ、V型ミキサ及びナウタミキサ等の使用が可能である。

【0017】

【実施例】

以下、本発明の実施例に基づいて説明する。

【0018】

実施例 1

表 1 に示す各々の化学組成になるように、 CaO 原料、 Fe_2O_3 原料、 SiO_2 原料及び CaSO_4 原料を混合し、電気炉で 1350°C 、2 時間熱処理することによって表 1 に示すような様々な化学組成の物質を作製し、ブレン比表面積 $3000\sim3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に粉碎してセメント混和材とした。

また、各セメント混和材の構成化合物を粉末 X 線回折法 (XRD) により同定し、結果を表 1 に併記した。これらの結果をもとに、各セメント混和材の化合物組成を算出し、結果を表 2 に示した。次に、これらセメント混和材を用いて膨張試験を実施した。セメントとセメント混和材からなるセメント組成物 100 部中、セメント混和材を 7 部使用し、水／セメント組成物比が 50 %、セメント組成物／砂比が 1 / 3 のモルタルを調製して膨張率の測定を行った。また、セメント混和材の耐風化抵抗性を評価し、結果を表 3 に示した。

10

【0019】

<使用材料>

セメント：市販普通ポルトランドセメント

水：水道水

砂：ISO 679 準拠の標準砂、比重 2.62

CaO 原料：試薬 1 級炭酸カルシウム

Fe_2O_3 原料：試薬 1 級酸化第二鉄

SiO_2 原料：試薬 1 級二酸化ケイ素

CaSO_4 原料：試薬 1 級無水セッコウ

20

【0020】

<測定方法>

膨張率：JIS A 6202 B に準じて測定。

風化抵抗性：各膨張材 3 g をスチロールビン (30 cc 容量) に入れ、 20°C 、相対湿度 70 % の環境試験室内に暴露放置し、3 日後の強熱減量を測定した。強熱減量は 1000°C で 30 分間熱処理した際の減量より求めた。

【0021】

【表 1】

記号	化学組成 (%)				XRDによる同定結果	備考
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃		
A	4.0	8.8	63.7	23.5	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
B	4.0	8.8	69.6	17.6	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
C	4.0	8.8	75.4	11.8	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
D	2.6	5.9	79.7	11.8	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
E	3.3	7.3	74.7	14.7	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
F	6.6	2.9	78.7	11.8	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
G	1.3	14.7	72.2	11.8	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
H	5.3	11.8	77.0	5.9	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	実施例
I	0	0	70.6	29.4	f-CaO, 無水セッコウ	比較例
J	0	29.4	70.6	0	f-CaO, C ₂ F	比較例
K	13.2	0	86.8	0	f-CaO, C ₃ S, γ-C ₂ S	比較例
L	3.3	7.3	74.7	14.7	f-CaO, C ₂ F, C ₃ S, 無水セッコウ	比較例

Lはf-CaO、C₂F、C₃S及び無水セッコウを別々に合成して混合したもの。

【0022】

【表2】

記号	化合物組成 (%)				備考
	f-CaO	C ₂ F	C ₃ S	無水セッコウ	
A	30.0	15.0	15.0	40.0	実施例
B	40.0	15.0	15.0	30.0	実施例
C	50.0	15.0	15.0	20.0	実施例
D	60.0	10.0	10.0	20.0	実施例
E	50.0	12.5	12.5	25.0	実施例
F	50.0	5.0	25.0	20.0	実施例
G	50.0	25.0	5.0	20.0	実施例
H	50.0	20.0	20.0	10.0	実施例
I	50.0	0	0	50.0	比較例
J	50.0	50.0	0	0	比較例
K	50.0	0	50.0	0	比較例
L	50.0	12.5	12.5	25.0	比較例

10

20

【0023】

【表3】

実験 No.	セメント 混和材	膨張率 ($\times 10^{-6}$)			強熱減量 (%)	備考
		1 日	3 日	7 日		
1-1	A	210	440	690	3.5	実施例
1-2	B	420	710	930	4.4	実施例
1-3	C	660	980	1110	5.6	実施例
1-4	D	810	1150	1190	6.5	実施例
1-5	E	680	1110	1150	5.3	実施例
1-6	F	530	850	890	7.5	実施例
1-7	G	550	890	910	6.0	実施例
1-8	H	610	950	990	6.3	実施例
1-9	I	490	640	650	13.3	比較例
1-10	J	190	260	310	13.0	比較例
1-11	K	140	200	240	13.8	比較例
1-12	L	150	210	240	13.9	比較例

【0024】

表1、表2より、本発明のセメント混和材は、遊離石灰、カルシウムフェライト、カルシウムシリケート及び無水セッコウを含有していることが示される。

表3より、本発明のセメント混和材は、従来の遊離石灰－無水セッコウ系（実験No.1-9）、遊離石灰－カルシウムフェライト系（実験No.1-10）及び遊離石灰－カルシウムシリケート系（実験No.1-11）と比べ、膨張率が大きく優れた膨張性能を有し、且つ、強熱減量が少なく耐風化抵抗性が良好であることが判る。また、遊離石灰、カルシウムフェライト、カルシウムシリケート及び無水セッコウを別々に合成し混合したもの（実験No.1-12）では、本発明の効果が得られないことが判る。

【0025】

実施例2

実施例1のセメント混和材Eを使用し、セメント組成物100部中の膨張材の配合量を表4に示すように変え、圧縮強度を測定したこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表4に併記する。

【0026】

<測定方法>

圧縮強度：JIS R 5201に準じて測定。

【0027】

【表4】

10

20

30

40

実験 No.	セメント混和材 (部)	膨張率 ($\times 10^{-6}$)			圧縮強度 (N/mm ²)		備考
		1 日	3 日	7 日	7 日	28 日	
2-1	なし	10	20	20	40.4	63.6	比較例
2-2	E 3	360	410	440	39.2	63.0	実施例
2-3	E 5	480	690	740	35.5	58.9	実施例
1-5	E 7	680	1110	1150	30.3	56.7	実施例
2-4	E 9	970	1550	1600	24.8	42.9	実施例
2-5	E 12	1210	1890	2020	15.4	30.0	実施例

10

【0028】

表4より、本発明のセメント混和材を添加すると膨張率が大きく、配合量が増加するにつれて膨張率が増加することが判る。

【0029】

【発明の効果】

20

本発明に依れば、混和率が少なくても優れた膨張性能を付与し、貯蔵期間中に風化し難い耐風化抵抗性が良好なセメント混和材、及びセメント組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 隆行

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内

(72)発明者 高橋 光男

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特公昭53-031170 (JP, B1)

特公昭56-023936 (JP, B1)

特開昭49-081434 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 7/00~28/36