

(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2018-158868

(P2018-158868A)

(43) 公開日 平成30年10月11日(2018.10.11)

(51) Int.Cl.
C04B 28/02 (2006.01)

F I
C O 4 B 28/02

テーマコード (参考)
4 G 1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2017-57263 (P2017-57263)
(22) 出願日 平成29年3月23日 (2017.3.23)

(71) 出願人 000000240
太平洋セメント株式会社
東京都港区台場二丁目3番5号
(74) 代理人 100103539
弁理士 衡田 直行
(74) 代理人 100111202
弁理士 北村 周彦
(74) 代理人 100162145
弁理士 村地 俊弥
(72) 発明者 城出 真弥
千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
(72) 発明者 野崎 隆人
千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内

最終頁に続く

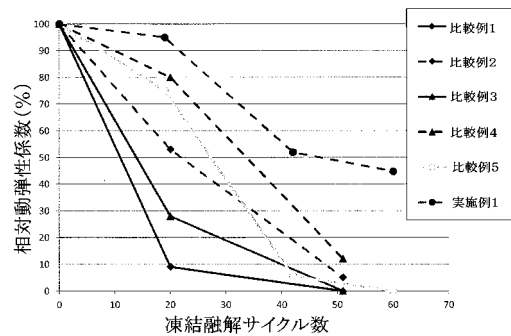
(54) 【発明の名称】セメント組成物

(57) 【要約】

【課題】石炭灰を含むにもかかわらず、耐凍害性に優れたセメント組成物を提供する。

【解決手段】セメント、水、石炭灰、セメント分散剤、およびA E 剤を含むセメント組成物であって、上記水が、1 μm以下の粒径を有する気泡を含むセメント組成物。上記セメント組成物において、凍結融解の繰り返し数が特定の値に達した場合における相対弾性係数の目標値として、特定の値を定める目標値設定工程と、上記相対弾性係数の目標値が達成されるように、上記A E 剤の量を特定の値に定めるA E 剤量設定工程と、上記A E 剤の量として上記特定の値を採用して、上記セメント組成物を構成する各材料を混合して、上記セメント組成物を得る混合工程、を含むセメント組成物の製造方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セメント、水、石炭灰、セメント分散剤、および A E 剤を含むセメント組成物であって、

上記水が、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する気泡を含むことを特徴とするセメント組成物。

【請求項 2】

上記水 1 ミリリットル中の上記気泡の数が、 10^7 個以上である請求項 1 に記載のセメント組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のセメント組成物の硬化体からなる表面形成部分を含む構造物。

10

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のセメント組成物を製造するための方法であって、

上記セメント組成物において、凍結融解の繰り返し数が特定の値に達した場合における相対弾性係数の目標値として、特定の値を定める目標値設定工程と、

上記相対弾性係数の目標値が達成されるように、上記 A E 剤の量を特定の値に定める A E 剤量設定工程と、

上記 A E 剤の量として上記特定の値を採用して、上記セメント組成物を構成する各材料を混合して、上記セメント組成物を得る混合工程、

を含むことを特徴とするセメント組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメント組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、セメント混和材として、石炭灰が知られている。

石炭灰を用いたセメントとして、例えば、特許文献 1 には、(A) 水硬率 (H.M.) が $2.10 \sim 2.30$ 、ケイ酸率 (S.M.) が $1.80 \sim 2.48$ 、鉄率 (I.M.) が $1.3 \sim 2.6$ であり、かつ、焼成物 100 質量%中の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の割合が、ボーグ式による計算値で 70.0 質量%以下である焼成物の粉砕物と、石膏を含むセメントであって、該セメント 100 質量%中の石膏の割合が、 SO_3 換算で 1.2 質量%以上であり、かつ、該セメント中の二水石膏及び半水石膏の合計量に対する半水石膏の割合が、 SO_3 換算で 30 質量%以上であるセメントと、(B) 高炉スラグ微粉末及び石炭灰の少なくともいずれか一方を含むセメント混合材、を含むことを特徴とする混合セメントが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2015 - 10009 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

モルタルやコンクリート等を構成するセメント組成物に石炭灰が含まれる場合、該セメント組成物の耐凍害性が悪くなるという問題がある。

本発明の目的は、石炭灰を含むにもかかわらず、耐凍害性に優れたセメント組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、セメント、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する気泡を含む水、石炭灰、セメント分散剤、および A E 剤を含むセメント組成物

50

によれば、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の[1]～[4]を提供するものである。

[1] セメント、水、石炭灰、セメント分散剤、およびAE剤を含むセメント組成物であって、上記水が、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する気泡を含むことを特徴とするセメント組成物。

[2] 上記水1ミリリットル中の上記気泡の数が、 10^7 個以上である前記[1]に記載のセメント組成物。

[3] 前記[1]又は[2]に記載のセメント組成物の硬化体からなる表面形成部分を含む構造物。

[4] 前記[1]又は[2]に記載のセメント組成物を製造するための方法であって、上記セメント組成物において、凍結融解の繰り返し数が特定の値に達した場合における相対弾性係数の目標値として、特定の値を定める目標値設定工程と、上記相対弾性係数の目標値が達成されるように、上記AE剤の量を特定の値に定めるAE剤量設定工程と、上記AE剤の量として上記特定の値を採用して、上記セメント組成物を構成する各材料を混合して、上記セメント組成物を得る混合工程、を含むことを特徴とするセメント組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明のセメント組成物は、耐凍害性（例えば、凍結融解抵抗性）に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施例1および比較例1～5における凍結融解試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のセメント組成物は、セメント、水、石炭灰、セメント分散剤、およびAE剤を含むセメント組成物であって、上記水が、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する気泡を含むものである。

本発明で用いられるセメントは、特に限定されるものではなく、例えば、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、低熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメントや、高炉セメント、フライアッシュセメント等の混合セメントや、エコセメント等を使用することができる。

セメントとして、フライアッシュセメントを用いる場合、フライアッシュセメントに含まれているフライアッシュは、本発明で用いる「石炭灰」に該当するものである。つまり、フライアッシュセメントに含まれているセメントのみが、本発明で用いる「セメント」に該当するものとする。また、フライアッシュセメントに含まれているフライアッシュの量は、本発明で用いる「セメント」の量に含めず、本発明で用いる「石炭灰」の量に含めるものとする。

本発明で用いられる石炭灰としては、フライアッシュ、クリンカアッシュ等が挙げられる。中でも、セメント組成物の流動性および強度発現性の観点からフライアッシュが好ましい。

【0009】

本発明で用いられる水は、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する気泡を含むものである。なお、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する気泡は、ウルトラファインバブルまたはナノバブルと称されている。

気泡の粒径は、 $1\mu\text{m}$ （ $1,000\text{nm}$ ）以下、好ましくは 700nm 以下、より好ましくは 500nm 以下、さらに好ましくは 300nm 以下、特に好ましくは 200nm 以下である。該粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると、セメント組成物の凍結融解抵抗性の向上効果が小さくなる。

本発明で用いられる水は、気泡の全量（ 100 体積％）中、好ましくは、粒径が $10\sim$

10

20

30

40

50

1,000nmの範囲内である気泡を80体積%以上(好ましくは90体積%以上)含むものであり、より好ましくは、粒径が10~700nmの範囲内である気泡を80体積%以上(好ましくは90体積%以上)含むものであり、さらに好ましくは、粒径が10~500nmの範囲内である気泡を80体積%以上(好ましくは90体積%以上)含むものであり、さらに好ましくは、粒径が10~300nmの範囲内である気泡を80体積%以上(好ましくは90体積%以上)含むものであり、特に好ましくは、粒径が10~200nmの範囲内である気泡を80体積%以上(好ましくは90体積%以上)含むものである。

気泡の平均粒径は、好ましくは1 μ m以下、より好ましくは700nm以下、さらに好ましくは500nm以下、さらに好ましくは300nm以下、さらに好ましくは200nm以下、特に好ましくは100nm以下である。該平均粒径が1 μ m以下であれば、セメント組成物の凍結融解抵抗性の向上効果がより大きくなる。

気泡の平均粒径の下限値は、特に限定されるものではないが、通常、10nmである。

なお、本明細書中、気泡の平均粒径とは、市販のナノ粒子解析装置を用いて、トラッキング法により得られる値をいう。

【0010】

上記水1ミリリットル中の上記気泡(1 μ m以下の粒径を有するもの)の数は、好ましくは 10^7 個以上、より好ましくは 10^8 個以上、さらに好ましくは 10^9 個以上、特に好ましくは 5×10^9 個以上である。該数が 10^7 個以上であれば、セメント組成物の凍結融解抵抗性をより向上させることができる。該数の上限は特に限定されるものではないが、気泡形成の容易性の観点から、好ましくは 10^{11} 個以下、より好ましくは 10^{10} 個以下である。

気泡を構成する気体の種類としては、特に限定するものではなく、例えば、空気、酸素、窒素等が挙げられる。中でも、汎用性の観点から、空気が好ましい。

【0011】

セメント100質量部に対する石炭灰の配合量は、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは70質量部以下、特に好ましくは60質量部以下である。該配合量が100質量部以下であれば、セメント組成物の凍結融解抵抗性をより向上させることができる。該配合量は、石炭灰の有効利用という観点からは、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、特に好ましくは30質量部以上である。

【0012】

本発明のセメント組成物において、水の配合量は特に限定されるものではなく、モルタルやコンクリート等のセメント組成物における一般的な配合量であればよい。例えば、水の配合量は、水とセメントの質量比(水/セメント;「水セメント比」ともいう。)の値として、好ましくは0.3~0.8、より好ましくは0.4~0.7となる量である。該比が0.3以上であれば、セメント組成物のワーカビリティが向上する。該比が0.8以下であれば、セメント組成物の強度発現性が向上する。

【0013】

本発明のセメント組成物は、分散作用によりセメント組成物の流動性および強度発現性を向上させる観点から、セメント分散剤を含むものである。

セメント分散剤の例としては、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤、及び流動化剤等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、本明細書中、セメント分散剤には、AE剤は含まれないものとする。

セメント100質量部に対するセメント分散剤の配合量(複数の種類を用いる場合、合計量)は、好ましくは0.02~5質量部、より好ましくは0.04~3質量部、さらに好ましくは0.1~2.5質量部、特に好ましくは0.2~2質量部である。配合量が上記数値範囲内であれば、セメント組成物の流動性および強度発現性をより向上させることができる。

【0014】

10

20

30

40

50

本発明のセメント組成物は、微細な空気泡を連行することにより、セメント組成物のワーカビリティや凍結融解抵抗性を向上させる観点から、AE剤を含むものである。

セメント100質量部に対するAE剤（通常、液状）の配合量は、好ましくは0.0002～1質量部、より好ましくは0.002～0.8質量部、さらに好ましくは0.01～0.6質量部、さらに好ましくは0.05～0.4質量部、特に好ましくは0.1～0.3質量部である。

【0015】

本発明のセメント組成物は、必要に応じて他の材料を含むことができる。他の材料の例としては、細骨材や、粗骨材や、高炉スラグ微粉末等の各種混和材等が挙げられる。

本発明で用いる細骨材の例としては、特に限定されず、川砂、山砂、陸砂、海砂、砕砂、珪砂、スラグ細骨材、軽量細骨材、またはこれらの混合物等が挙げられる。

細骨材の配合量は特に限定されず、コンクリート等における一般的な配合量であればよい。例えば、セメント100質量部に対する細骨材の配合量は、好ましくは50～700質量部、より好ましくは100～600質量部である。該配合量が上記範囲内であれば、セメント組成物のワーカビリティや成形のし易さが向上する。

本発明で用いる粗骨材の例としては、特に限定されず、川砂利、山砂利、陸砂利、海砂利、砕石、スラグ粗骨材、軽量粗骨材、又はこれらの混合物等が挙げられる。

粗骨材の配合量は特に限定されず、コンクリート等における一般的な配合量であればよい。例えば、ポルトランドセメント100質量部に対する粗骨材の配合量は、好ましくは100～700質量部、より好ましくは200～600質量部である。

【0016】

本発明のセメント組成物は、耐凍害性（例えば、凍結融解抵抗性）に優れたものである。

また、低コストで優れた耐凍害性の構造体を得る観点から、該構造体の表面形成部分（表層）のみを、本発明のセメント組成物の硬化体からなるものにしてもよい。この場合、表面形成部分の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、3～30cm（好ましくは5～20cm）である。

【0017】

本発明のセメント組成物を製造するための方法の例として、セメント組成物において、凍結融解の繰り返し数が特定の値に達した場合における相対弾性係数の目標値として、特定の値を定める目標値設定工程と、上記相対弾性係数の目標値が達成されるように、上記AE剤の量を特定の値に定めるAE剤量設定工程と、上記AE剤の量として上記特定の値を採用して、上記セメント組成物を構成する各材料を混合して、上記セメント組成物を得る混合工程、を含む方法が挙げられる。

該方法によれば、AE剤の量を調整することで、所望の凍結融解抵抗性を有する（換言すると、相対動弾性係数が所望の値となる）セメント組成物の硬化体を得ることができる。

【実施例】

【0018】

以下、本発明を実施例に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。

[使用材料]

(1) セメント；普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）

(2) 石炭灰；密度：2.11g/cm³、強熱減量：4.94%

(3) 細骨材；掛川産陸砂

(4) 気泡含有水；ウルトラファインバブル水（ナノクス社製、表1中、「UFB水」と略して記載する。）、溶存気泡量：7.6×10⁹（76億）個/ml、気泡の全量（100体積%）中の、10～200nmの粒径を有する気泡の割合：90体積%以上、気泡の平均粒径（ナノ粒子解析装置を用いてトラッキング法により測定した値）：63.6nm、実測密度：1.02g/cm³、気泡を構成する気体が空気であるもの

10

20

30

40

50

(5) 水；水道水

(6) A E 剤；B A S F ジャパン社製、商品名「マスターエア 303A」（液状）

(7) 高性能 A E 減水剤；B A S F ジャパン社製、商品名「マスターグレニウム S P 8 S V X D 2」（液状）

【0019】

[実施例 1]

上記材料を使用し、表 1 に示す配合に従ってモルタルを調製した。具体的には、セメント、石炭灰、および細骨材をホバートミキサーに投入して 30 秒間空練りした後、さらに、気泡含有水と高性能 A E 減水剤と A E 剤との混合物（以下、「混合物 A」ともいう。）を投入して 120 秒間混練し、モルタルを調製した。

該モルタルのモルタルフロー値（0 打）を、「J I S R 5201（セメントの物理試験方法）11．フロー試験」に記載の方法に準拠して、15 回の落下運動を行わずに測定した。

また、該モルタルのモルタルフロー値（15 打）を、「J I S R 5201（セメントの物理試験方法）11．フロー試験」に記載の方法に準拠して測定した。

また、該モルタルの空気量を「J I S A 1116（フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法（質量方法）」）に準拠して測定した。

さらに、該モルタルの単位質量（kg / リットル）を測定した。

結果を表 2 に示す。

【0020】

また、調製したモルタルを 10 × 10 × 40 cm の型枠内に充填し、20℃ で 48 時間前置きした後、脱型し、次いで、20℃ で 28 日間水中養生を行った。得られた供試体（硬化体）を用いて、「J I S A 1148（コンクリートの凍結融解試験方法：A 法）」に準拠して、凍結融解試験を行った。該試験において、供試体の配置や、表 3 に示す凍結融解の繰り返し数（表 3 中、「サイクル」と記載する。）における相対動弾性係数の測定は、「J I S A 1171（ポリマーセメントモルタルの試験方法）」に準拠して行った。測定結果は、凍結融解を与える前の供試体の動弾性係数を 100% とした場合の値（%）で表した。

結果を表 3、図 1 に示す。

【0021】

[比較例 1]

混合物 A の代わりに、水と高性能 A E 減水剤との混合物を用いる以外は実施例 1 と同様にしてモルタルを調製した。

[比較例 2]

混合物 A の代わりに、気泡含有水と高性能 A E 減水剤との混合物を用いる以外は実施例 1 と同様にしてモルタルを調製した。

[比較例 3]

混合物 A の代わりに、水と高性能 A E 減水剤との混合物を用いる以外は実施例 1 と同様にしてモルタルを調製した。

[比較例 4]

混合物 A の代わりに、気泡含有水と高性能 A E 減水剤との混合物を用いる以外は実施例 1 と同様にしてモルタルを調製した。

[比較例 5]

混合物 A の代わりに、水と高性能 A E 減水剤と A E 減水剤との混合物を用いる以外は実施例 1 と同様にしてモルタルを調製した。

比較例 1 ~ 5 で得られたモルタルの各々について、実施例 1 と同様にして、モルタルフロー値、空気量および相対動弾性係数を測定した。

結果を表 2 ~ 3、図 1 に示す。

【0022】

10

20

30

40

50

【表 1】

	水セメント比	水		UFB水	セメント	石炭灰	細骨材	高性能AE減水剤 ¹⁾ (質量部)	AE剤 ¹⁾ (質量部)
		単位質量:kg/m ³	(カッコ内は質量部)						
実施例1	0.6	—	271(60)	—	452 (100)	226 (50)	1146 (254)	1.0	0.2
比較例1		271(60)	—						
比較例2		—	271(60)						
比較例3		271(60)	—						
比較例4		—	271(60)						
比較例5	271(60)	—	—	—	—	—	—	—	—

1)セメント100質量部に対する質量部

【0023】

【表 2】

	モルタルフロー(mm)		空気量 (%)	単位質量 (kg/リットル)
	0打	15打		
実施例1	210	275	8.1	2.02
比較例1	180	240	4.1	2.10
比較例2	200	270	3.9	2.11
比較例3	255	— ¹⁾	4.0	2.11
比較例4	210	275	6.1	2.06
比較例5	200	265	7.8	2.02

1)0打ちの値が十分に大きいことから測定せず。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

【 表 3 】

	相対動弾性係数(%)					
	0サイクル	19サイクル	20サイクル	42サイクル	51サイクル	60サイクル
実施例1	100	95	—	52	—	45
比較例1	100	—	9	—	0	—
比較例2	100	—	53	—	5	—
比較例3	100	—	28	—	0	—
比較例4	100	—	80	—	12	—
比較例5	100	75	—	6	—	0

10

【 0 0 2 5 】

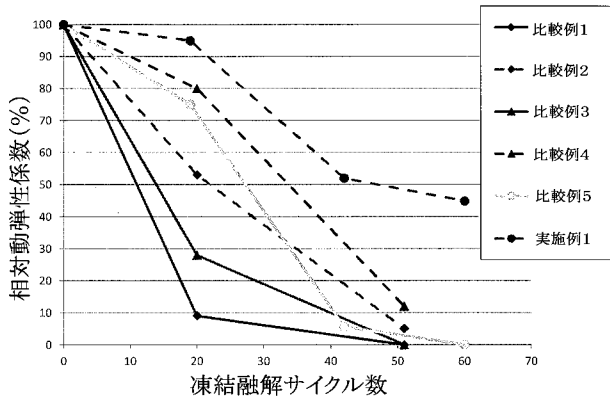
表 3、および図 1 から、本発明のセメント組成物（実施例 1）は、通常の水を使用しかつ A E 剤を使用していないセメント組成物（比較例 1、3）、気泡含有水を使用しかつ A E 剤を使用していないセメント組成物（比較例 2、4）、通常の水を使用したセメント組成物（比較例 5）よりも、相対動弾性係数の値（特に、50 サイクル以降）が大きく、凍結融解抵抗性に優れていることがわかる。

特に、実施例 1 と比較例 5 を比較すると、空気量は同程度（実施例 1：8.1%、比較例 5：7.8%）であるにもかかわらず、比較例 5 よりも、実施例 1 の相対動弾性係数の値が非常に大きく（特に、42 サイクルにおける値を参照）、凍結融解抵抗性に優れていることがわかる。

20

なお、コンクリートは、骨材として細骨材および粗骨材を含むものである。A E 剤は、コンクリートのモルタル部分（粗骨材以外の材料からなる部分）に対して作用すると考えられることから、上述した実施例（モルタル）の結果（凍結融解抵抗性に優れること）は、本発明のセメント組成物がコンクリートである場合にも、同様に得られるものである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 肥後 康秀

千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4G112 PA26