

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5580306号  
(P5580306)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>C O 4 B 22/06 (2006. 01)</b>	C O 4 B 22/06	Z
<b>C O 4 B 22/08 (2006. 01)</b>	C O 4 B 22/08	A
<b>C O 4 B 22/14 (2006. 01)</b>	C O 4 B 22/14	B
<b>C O 4 B 22/10 (2006. 01)</b>	C O 4 B 22/10	
<b>C O 4 B 28/02 (2006. 01)</b>	C O 4 B 22/14	D

請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-518382 (P2011-518382)	(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
(86) (22) 出願日	平成22年5月20日 (2010. 5. 20)	(74) 代理人	100127513 弁理士 松本 悟
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/058516	(72) 発明者	樋口隆行 新潟県糸魚川市大字青海2209番地電気 化学工業株式会社青海工場内
(87) 国際公開番号	W02010/143506	(72) 発明者	森泰一郎 新潟県糸魚川市大字青海2209番地電気 化学工業株式会社青海工場内
(87) 国際公開日	平成22年12月16日 (2010. 12. 16)	(72) 発明者	石田秀朗 新潟県糸魚川市大字青海2209番地電気 化学工業株式会社青海工場内
審査請求日	平成25年2月26日 (2013. 2. 26)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願2009-141422 (P2009-141422)		
(32) 優先日	平成21年6月12日 (2009. 6. 12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

(54) 【発明の名称】 膨張材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遊離石灰、水硬性化合物、および無水石膏を含有するクリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させて得られたことを特徴とする膨張材。

【請求項 2】

遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏、および炭酸カルシウムが同一粒子中に存在している粒子を含有してなる請求項 1 記載の膨張材。

【請求項 3】

炭酸カルシウムの含有量が 0.5 ~ 10 質量%である請求項 1 記載の膨張材。

10

【請求項 4】

ブレン比表面積が 1500 ~ 9000 cm<sup>2</sup> / g である請求項 1 記載の膨張材。

【請求項 5】

前記クリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させて得られたものに、さらに無水石膏を添加してなる請求項 1 記載の膨張材。

【請求項 6】

前記クリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させて得られたものに、さらに収縮低減剤を添加してなる請求項 1 記載の膨張材。

【請求項 7】

セメントに請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の膨張材を配合してなるセメント組成物。

20

## 【請求項 8】

遊離石灰、水硬性化合物、および無水石膏を含有するクリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し、炭酸カルシウムを生成させることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の膨張材の製造方法。

## 【請求項 9】

炭酸化処理容器内にクリンカまたはクリンカ粉砕物を充填し、前記容器の容積 1 L あたり炭酸ガス流量を 0.01～0.1 L/min、容器内の温度を 200～800 として炭酸カルシウムを生成させる請求項 8 記載の膨張材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、土木・建築分野において使用されるコンクリート用膨張材およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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、生石灰の表面を炭酸カルシウムで被覆しセメント用膨張材（特許文献 2）が提案されている。また、軟焼生石灰の表面を炭酸化してセメントコンクリート硬化体の破砕材として用いることが提案されている（特許文献 3）。

鉄鋼の分野では、脱硫材として使用する石灰の吸湿を抑制する目的で、石灰を炭酸化する技術が提案されている（非特許文献 1）。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【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】特開昭 58-154779 号公報

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献 1】部分炭酸化による生石灰の吸湿抑制について、鉄と鋼、1978年、Vol. 64、No. 2、56～65 頁

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

従来の膨張材は、コンクリートを打設してから 1 日から 2 日にかけて大きく膨張し、その後緩やかに材齢 7 日まで膨張する特性を有する。しかし、材齢 1 日～2 日はコンクリート中のセメントの水和反応が十分に進んでいないためマトリックスが粗でありクリープが大きく、膨張材によって鉄筋に導入されたプレストレスが抜けやすくなる場合があった。このため、少ない添加量で、かつ、材齢 1 日～2 日の膨張量は少なく材齢 2 日～7 日にかけて、さらには 5 日から 7 日にかけて大きく膨張を付与できる膨張材が求められていた。また、従来の膨張材は高温多湿な環境で長期間貯蔵した場合、膨張性能が低下し、特にセメントとあらかじめ混合した場合には、膨張性能の低下が顕著になるという課題があった。膨張材をセメントに混合して膨張セメントとしておくことは、生コンクリートプラントでの投入の手間が省けるだけでなく、混練り不足による膨張材の凝集が原因で生じるポップアウト現象を回避できるなどのメリットがある。しかしながら、上述のような課題があるため実現することができなかった。

40

そこで、本発明は、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を付与でき、コンクリートの初期の圧縮強度が高く、貯蔵安定性に優れた膨張材およびその製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

50

## 【0006】

本発明は、(1)遊離石灰、水硬性化合物、および無水石膏を含有するクリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気加熱処理し炭酸カルシウムを生成させて得られたことを特徴とする膨張材、(2)遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏、および炭酸カルシウムが同一粒子中に存在している粒子を含有してなる(1)の膨張材、(3)炭酸カルシウムの含有量が0.5~10質量%である(1)または(2)の膨張材、(4)ブレン比表面積が1500~9000 $\text{cm}^2/\text{g}$ である(1)~(3)のいずれかの膨張材、(5)前記クリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気加熱処理し炭酸カルシウムを生成させて得られたものに、さらに無水石膏を添加してなる(1)~(4)のいずれかの膨張材、(6)前記クリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気加熱処理し炭酸カルシウムを生成させて得られたものに、さらに収縮低減剤を添加してなる(1)~(5)のいずれかの膨張材、(7)セメントに(1)~(6)のいずれかの膨張材を配合してなるセメント組成物、(8)遊離石灰、水硬性化合物、および無水石膏を含有するクリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気加熱処理し、炭酸カルシウムを生成させる(1)~(6)のいずれかの膨張材の製造方法、(9)炭酸化処理容器内にクリンカまたはクリンカ粉砕物を充填し、前記容器の容積1Lあたり炭酸ガス流量を0.01~0.1L/min、容器内の温度を200~800として炭酸カルシウムを生成させる(8)の膨張材の製造方法、である。

10

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明により、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を付与でき、コンクリートの材齢7日の圧縮強度が高く、長期間貯蔵しても膨張性能の低下が少ない膨張材が得られるという効果を奏する。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

なお、本発明で使用する部、%は、特に規定しない限り質量基準である。

また、本発明で言うコンクリートとは、セメントペースト、セメントモルタル、セメントコンクリートを総称するものである。

## 【0009】

本発明の膨張材は、CaO原料、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 原料、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 原料、 $\text{SiO}_2$ 原料、および $\text{CaSO}_4$ 原料を適宜混合して熱処理して得られるクリンカまたはクリンカ粉砕物を炭酸ガスで処理して得られるものである。

30

本発明で言う遊離石灰とは、通常f-CaOと呼ばれるものである。

本発明で言う水硬性化合物とは、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ で表されるアウイン、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ( $\text{C}_3\text{S}$ と略記)や $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ( $\text{C}_2\text{S}$ と略記)で表されるカルシウムシリケート、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{C}_4\text{AF}$ 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)、 $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{C}_6\text{AF}$ と略記)で表されるカルシウムアルミノフェライト、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{C}_2\text{F}$ と略記)等のカルシウムフェライトなどであり、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。本発明の膨張材に含まれる炭酸カルシウムの形態は特に限定されるものではない。

40

## 【0010】

CaO原料としては石灰石や消石灰が挙げられ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 原料としてはボーキサイトやアルミ残灰等が挙げられ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 原料としては銅カラミや市販の酸化鉄が、 $\text{SiO}_2$ 原料としては珪石等が、 $\text{CaSO}_4$ 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。

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、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、硫黄、フッ素、塩素等が挙げられる。

## 【0011】

50

本発明の膨張材に使用するクリンカの熱処理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1100～1600の温度で焼成することが好ましく、1200～1500がより好ましい。1100未満では膨張性能が充分でなく、1600を超えると無水石膏が分解する場合がある。

#### 【0012】

本発明の膨張材に使用するクリンカに含まれる各鉱物の割合は、以下の範囲であることが好ましい。遊離石灰の含有量は、クリンカ100部中、10～70部が好ましく、40～60部がより好ましい。水硬性化合物の含有量は、クリンカ100部中、10～50部が好ましく、20～30部がより好ましい。無水石膏の含有量は、クリンカ100部中、1～50部が好ましく20～30部がより好ましい。また、クリンカ中の無水石膏の含有量が少ない場合には、別に無水石膏を添加して膨張材とすることが好ましい。前記範囲外では、膨張量が極端に大きくなって圧縮強度が低下したり、材齢2日から7日にかけての膨張量や材齢5日から7日にかけての膨張量が小さくなる場合がある。

10

#### 【0013】

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、粉碎した試料を粉末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。

#### 【0014】

本発明の膨張材を調製するための炭酸ガスの処理条件は以下の範囲であることが好ましい。

20

炭酸化処理容器への炭酸ガスの流量は、炭酸化処理容器の容積1Lあたり0.01～0.1L/minであることが好ましい。0.01L/min未満ではクリンカの炭酸化に時間がかかる場合があり、0.1L/minを超えて高めても更なる炭酸化処理速度の向上が得られず不経済である。なお、本条件は、炭酸化処理容器としてるつぼを使用し、るつぼを電気炉内に静置し、炭酸ガスを流して反応させた場合の条件であり、他の方法でクリンカと炭酸ガスを反応させる場合はこの限りではない。また炭酸ガスの代わりに石灰焼成炉から排出された排気ガスを用いて炭酸化することは、膨張特性を向上させる上で好ましい。

炭酸化処理容器の温度は200～800とすることが好ましい。200未満ではクリンカの炭酸化反応が進行しない場合があり、800を超えると一度炭酸カルシウムに変化したとしても再び脱炭酸化反応が生じ、炭酸カルシウムを生成させることができない場合がある。

30

なお、クリンカの炭酸化は未粉碎のクリンカをそのまま炭酸化しても良いし、クリンカを粉碎してから炭酸化しても良い。本発明でいう炭酸化処理容器は特に限定されるものではなく、クリンカと炭酸ガスを接触させ反応させることが出来ればよく、電気炉でも良いし、流動層式加熱炉でも良いし、クリンカを粉碎するミルでも良い。

#### 【0015】

炭酸カルシウムの割合は、クリンカ100部中、0.5～10部であることが好ましく、1～5部がより好ましい。各鉱物の組成割合が前記範囲内にないと優れた膨張性能や初期の圧縮強度、貯蔵安定性が得られない場合がある。

40

炭酸カルシウムの含有量は、示唆熱天秤(TG-DTA)や示唆熱熱量測定(DSC)などによって、炭酸カルシウムの脱炭酸に伴う重量変化から定量することができる。

#### 【0016】

本発明の膨張材は、同一粒子中に遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏、および炭酸カルシウムが存在する粒子を含有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、および炭酸カルシウム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、膨張材を樹脂で包埋し、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炭酸カルシウムが同一粒子内に存在しているか確認することがで

50

きる。

【0017】

本発明の膨張材の粉末度は、ブレーン比表面積で $1500 \sim 9000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $2000 \sim 4000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ がより好ましい。 $1500 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 未満では長期に渡って膨張しコンクリート組織が壊れる場合があり、 $9000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ を超えると膨張性能が低下する場合がある。

【0018】

本発明の膨張材の使用量は、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、セメントと膨張材からなるセメント組成物100部中、3～12部が好ましく、5～9部がより好ましい。3部未満では十分な膨張性能が得られない場合があり、12部を超えて使用すると過膨張となりコンクリートに膨張クラックを生じる場合がある。

【0019】

本発明の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、および中庸熱等の各種ポルトランドセメント、これらセメントに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカを混合した各種混合セメント、ならびに石灰石粉末を混合したフィラーセメントなどが挙げられる。

【0020】

本発明の膨張材は、砂、砂利、減水剤、高性能減水剤、AE減水剤、高性能AE減水剤、流動化剤、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、および凝結調整剤、ならびにセメント急硬材、ベントナイト等の粘土鉱物、ゼオライト等のイオン交換体、シリカ質微粉末、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、石膏、ケイ酸カルシウム、ビニロン繊維、アクリル繊維、炭素繊維等の繊維状物質などと併用することができる。特に本発明の膨張材を収縮低減剤と組み合わせることによって、より大きな膨張量をコンクリートに与えることができる。収縮低減剤の種類は限定されるものではないが、特に低分子量アルキレンオキシド共重合体系、グリコールエーテル・アミノアルコール誘導体、低級アルコールのアルキレンオキシド付加物が好ましく、市販品では、電気化学工業製「エスケガード」、エフピーケー社製「ヒビガード」、竹本油脂社製「ヒビダン」、及び太平洋セメント社製「テトラガード」などが挙げられる。

【0021】

以下、実施例で詳細に説明する。

【実施例】

【0022】

(実験例1)

CaO原料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料、SiO<sub>2</sub>原料、CaSO<sub>4</sub>原料を表1に示す鉱物割合となるように配合し、混合粉碎した後1350で熱処理してクリンカを合成し、ボールミルを用いてブレーン比表面積で $3000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ に粉碎した。この粉碎物25gをアルミナ製のつぼに入れて電気炉内にセットし、炭酸ガスの流量を電気炉内容積1Lあたり0.05L/min、焼成温度600、1hr反応させ、生成した炭酸カルシウムの生成量を定量して膨張材とした。

この膨張材を使用して、セメントと膨張材からなるセメント組成物100部中、膨張材を4部または7部使用し、水/セメント組成物比=50%、セメント組成物/砂比=1/3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。

なお、比較として、水硬性物質、無水石膏を含まないクリンカを粉碎したものや、それらを炭酸ガス処理した膨張材(実験No.1-8、1-9、1-10、1-11)、炭酸ガス処理をせずクリンカを粉碎しただけの膨張材(実験No.1-12、1-13、1-14)、炭酸ガス処理をせずクリンカを粉碎しただけの膨張材に炭酸カルシウム粉末を混合した膨張材(実験No.1-15)についても同様の実験を行った。また、各膨張材と膨張セメント組成物について促進貯蔵試験を実施した。

【0023】

使用材料

- CaO原料：石灰石
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料：ボーキサイト
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料：酸化鉄
- SiO<sub>2</sub>原料：珪石
- CaSO<sub>4</sub>原料：二水石膏
- 炭酸ガス：市販品
- 砂：JIS標準砂
- セメント：普通ポルトランドセメント、市販品
- 炭酸カルシウム粉末：市販品、200メッシュ品

10

【0024】

試験方法

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。  
 炭酸カルシウムの生成量：示唆熱天秤(TG-DTA)の500~750の脱炭酸に伴う重量変化より定量した。  
 膨張材粒子内の鉱物分布：シリコン製の容器に膨張材を入れ、エポキシ樹脂を流しこみ硬化させ、硬化物をイオンビーム加工機(SM-09010、日本電子製)にて断面加工し、SEM-EDS分析装置にて確認した。  
 長さ変化率：JISA6202 付属書1 膨張材のモルタルによる膨張性試験方法に準じ材齢7日(d)までの長さ変化率を測定した。  
 圧縮強度：JIS R5201に準じて4×4×16cmの試験体を作成し、材齢7日の圧縮強度を測定した。  
 促進貯蔵試験(膨張材)：各膨張材100gを10×10cm角のステンレス製トレーに載せて広げ、上面を開放した状態で20~60%RH室内に10日間放置した。10日後に回収したサンプルを用いてモルタルの長さ変化率を確認した。  
 促進貯蔵試験(膨張セメント)：各膨張セメント組成物を紙袋に充填してヒートシールし、35~90%RH室内で1ヶ月間貯蔵し、モルタルの長さ変化率を確認した。

20

【0025】

【表1】

実験No.	クリンカ鉱物組成(部)					炭酸ガス処理	炭酸カルシウム生成量(%)	必須鉱物をすべて含む粒子の存在	膨張材添加率(部)	長さ変化率(μ)											圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )	備考	
	f-CaO	7A	C <sub>4</sub> A	C <sub>2</sub> S	CaSO <sub>4</sub>					0	1d	2d	3d	5d	7d	2-7d	5-7d	膨張材貯蔵品7d	膨張材貯蔵品7d/7d	膨張セメント貯蔵品7d			膨張セメント貯蔵品7d/7d
1-1	10	30	5	10	45	あり	2.0	あり	7	0	20	50	130	150	185	135	35	180	97	180	97	37.5	実施例
1-2	20	30	2	3	45	あり	3.0	あり	7	0	15	100	200	230	250	150	20	250	100	250	100	37.4	実施例
1-3	40	20	5	5	30	あり	4.5	あり	7	0	10	190	280	380	430	240	50	420	98	440	102	36.0	実施例
1-4	50	10	5	5	30	あり	5.0	あり	7	0	15	200	290	390	450	250	60	440	98	460	102	35.0	実施例
1-5	50	5	0	25	20	あり	5.0	あり	7	0	20	160	200	380	420	260	40	415	99	420	100	32.6	実施例
1-6	60	5	0	5	30	あり	6.0	あり	7	0	20	300	375	490	520	220	30	510	98	540	104	32.4	実施例
1-7	70	10	5	5	10	あり	7.0	あり	7	0	60	830	1200	1250	1270	440	20	1200	94	1130	89	28.1	実施例
1-8	100	0	0	0	0	なし	0.0	なし	4	0	400	430	440	450	450	20	0	50	11	200	44	25.3	比較例
1-9	100	0	0	0	0	なし	0.0	なし	7	0	1050	2060	2090	2100	2100	40	0	700	33	900	43	20.5	比較例
1-10	100	0	0	0	0	あり	8.0	なし	4	0	10	20	450	470	480	460	10	400	83	390	81	17.9	比較例
1-11	100	0	0	0	0	あり	8.0	なし	7	0	120	1870	2720	2800	2810	940	10	2200	78	2300	82	10.3	比較例
1-12	10	30	5	10	45	なし	0.0	なし	7	0	50	85	110	160	180	95	20	120	67	150	83	37.4	比較例
1-13	50	10	5	5	30	なし	0.0	なし	7	0	190	380	415	450	455	75	5	220	48	330	73	33.0	比較例
1-14	70	10	5	5	10	なし	0.0	なし	7	0	400	440	480	490	500	60	10	200	40	340	68	26.7	比較例
1-15	50	10	5	5	30	なし	5.0	なし	7	0	180	430	460	480	490	60	10	230	47	350	71	33.3	比較例

30

40

【0026】

表1に示されるように、遊離石灰(f-CaO)、水硬性化合物(アウイン、C<sub>4</sub>A、C<sub>2</sub>S)、および無水石膏(CaSO<sub>4</sub>)を含有するクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させた実施例の膨張材(実験No.1-1~1-7)は、2-7d、5-7dの長さ変化率が大きく、材齢2日~7日にかけてセメント組成物(コンクリート)に大きな膨張を付与でき、コンクリートの材齢7日の圧縮強度が高く、長期間貯蔵しても膨張性能の低下が少ないことが確認された。

これに対して、水硬性物質、無水石膏を含まない遊離石灰(f-CaO)のみのクリン

50

力を粉砕して炭酸ガス雰囲気中で加熱処理しない比較例の膨張材（実験No.1-8、1-9）は、2-7d、5-7dの長さ変化率が小さく、圧縮強度が低く、長期間貯蔵すると膨張性能の低下が大きい。このクリンカを炭酸ガス雰囲気中で加熱処理した比較例の膨張材（実験No.1-10、1-11）は、2-7dの長さ変化率は大きい、5-7dの長さ変化率は小さく、圧縮強度は低く、長期間貯蔵すると膨張性能がやや低下し、添加率を上げると膨張量が極端に大きくなり、圧縮強度がさらに低くなった。

また、炭酸ガス処理をせずクリンカを粉砕しただけの比較例の膨張材（実験No.1-12、1-13、1-14）、炭酸ガス処理をせずクリンカを粉砕しただけの膨張材に炭酸カルシウム粉末を混合した比較例の膨張材（実験No.1-15）は、2-7d、5-7dの長さ変化率が小さく、長期間貯蔵すると膨張性能が低下した。

【0027】

（実験例2）

クリンカの組成を、クリンカ100部中、遊離石灰50部、アウイン10部、カルシウムアルミノフェライト（ $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ）5部、カルシウムシリケート（ $2CaO \cdot SiO_2$ ）5部、無水石膏30部に固定し、炭酸ガスの流量、処理温度、反応時間を表2に示すように変化させたこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

実験No.	炭酸ガス処理条件			炭酸カルシウム生成量 (%)	必須鉱物をすべて含む粒子の存在	膨張材添加率 (部)	長さ変化率 ( $\mu$ )												圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	備考
	流量 (L/min)	温度 (°C)	時間 (hr)				0	1d	2d	3d	5d	7d	2-7d	5-7d	膨張材貯蔵品7d	膨張セメント貯蔵品7d	膨張残存率 (貯蔵品7d/7d)	7d		
2-1	0.01	600	1	0.5	あり	7.0	0	180	360	420	450	490	130	40	370	76	460	94	34.9	実施例
1-4	0.05	600	1	5.0	あり	7.0	0	15	200	290	390	450	250	60	440	98	460	102	35.0	実施例
2-2	0.1	600	1	5.2	あり	7.0	0	5	180	265	330	380	200	50	380	100	390	103	35.7	実施例
2-3	0.05	600	0.1	1.0	あり	7.0	0	80	300	440	500	550	250	50	530	96	540	98	38.8	実施例
2-4	0.05	600	0.25	1.6	あり	7.0	0	140	390	470	430	590	200	160	590	100	580	98	39.0	実施例
2-5	0.05	600	10	9.8	あり	7.0	0	0	80	130	160	220	140	60	220	100	220	100	36.8	実施例
2-6	0.05	600	20	12.0	あり	7.0	0	0	10	60	100	150	140	50	150	100	140	93	28.0	比較例
2-7	0.05	400	1	1.5	あり	7.0	0	150	330	380	440	480	150	40	460	96	490	102	36.0	実施例
2-8	0.05	200	1	0.5	あり	7.0	0	170	360	400	440	470	110	30	350	74	400	85	37.0	実施例
2-9	0.05	800	1	3.9	あり	7.0	0	100	290	350	420	475	185	55	420	88	450	95	36.3	実施例
2-10	0.05	1000	1	0.0	なし	7.0	0	190	390	410	450	480	90	30	200	42	350	73	36.0	比較例

【0029】

表2に示されるように、炭酸ガス処理条件を、炭酸ガス流量0.01~0.1L/min、温度200~800として炭酸カルシウムを生成させる実施例の膨張材の製造方法を採用した場合（実験No.1-4、実験No.2-1~2-9）は、2-7d、5-7dの長さ変化率が大きく、材齢2日~7日にかけてセメント組成物（コンクリート）に大きな膨張を付与でき、コンクリートの材齢7日の圧縮強度が高く、長期間貯蔵しても膨張性能の低下が少ないことが確認された。

これに対して、炭酸ガス処理の温度を1000として炭酸カルシウムが生成しない比較例の膨張材の製造方法を採用した場合（実験No.2-10）には、2-7d、5-7dの長さ変化率が小さく、長期間貯蔵すると膨張性能が低下する。

【0030】

（実験例3）

市販の膨張材を処理したこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。

市販膨張材A：遊離石灰50部、アウイン12部、カルシウムアルミノフェライト（ $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ）5部、カルシウムシリケート（ $2CaO \cdot SiO_2$ ）3部、無水石膏30部。

市販膨張材B：遊離石灰52部、カルシウムアルミノフェライト（ $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ）4部、カルシウムシリケート（ $2CaO \cdot SiO_2$ ）10部、カルシウムシリケート（ $3CaO \cdot SiO_2$ ）12部、無水石膏20部。

【 0 0 3 1 】

【表 3】

実験 No.	膨張材の種類	炭酸ガス 処理	炭酸ガス処理条件				炭酸カルシウム 生成量 (%)	必須鉱物をすべて含む粒子の存在	膨張材添加率 (部)	長さ変化率 (μ)														圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 7d	備考
			流量 (L/min)	温度 (°C)	時間 (hr)	0				1d	2d	3d	5d	7d	2-7d	5-7d	膨張材貯蔵品 7d	膨張材貯蔵品 7d/7d	膨張セメント貯蔵品 7d	膨張セメント貯蔵品 7d/7d					
3-1	市販膨張材A CO <sub>2</sub> 処理品	あり	0.05	600	0.25	1.7	あり	7.0	0	120	370	460	500	520	150	20	510	98	520	100	38.5	実施例			
3-2	市販膨張材A CO <sub>2</sub> 処理品	あり	0.05	600	1.0	5.0	あり	7.0	0	10	190	280	390	440	250	50	440	100	450	102	38.0	実施例			
3-3	市販膨張材A	なし	-	-	-	0.0	なし	7.0	0	200	380	420	450	460	80	10	230	50	330	72	34.0	比較例			
3-4	市販膨張材B CO <sub>2</sub> 処理品	あり	0.05	600	0.25	1.9	あり	7.0	0	100	250	370	420	490	240	70	490	100	480	98	34.2	実施例			
3-5	市販膨張材B CO <sub>2</sub> 処理品	あり	0.05	600	1.0	5.8	あり	7.0	0	5	130	230	300	390	260	90	390	100	400	103	33.5	実施例			
3-6	市販膨張材B	なし	-	-	-	0.0	なし	7.0	0	160	370	380	390	400	30	10	180	45	285	71	30.0	比較例			

10

【 0 0 3 2 】

表 3 に示されるように、遊離石灰、水硬性化合物、および無水石膏を含有するクリンカ粉砕物からなる市販膨張材を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させた実施例の膨張材（実験No.3-1、3-2、3-4、3-5）は、炭酸カルシウムを生成させない比較例の膨張材（実験No.3-3、3-6）と比較して、2-7d、5-7dの長さ変化率が大きく、セメント組成物の材齢 7 日の圧縮強度が高く、長期間貯蔵しても膨張性能の低下が少ないことが確認された。

【 0 0 3 3 】

（実験例 4）

炭酸ガスの代わりに石灰焼成炉の排ガスを用い、市販膨張材 A を処理したこと以外は実施例 1 と同様に行った。石灰焼成炉の排ガス組成は、CO<sub>2</sub> : 40%、O<sub>2</sub> : 7%、CO : 3%、N<sub>2</sub> : 50% である。結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 3 4 】

【表 4】

実験 No.	ガスの種類	炭酸カルシウム 生成量 (%)	必須鉱物をすべて含む粒子の存在	膨張材添加率 (部)	長さ変化率 (μ)														圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 7d	備考
					0	1d	2d	3d	5d	7d	2-7d	5-7d	膨張材貯蔵品 7d	膨張材貯蔵品 7d/7d	膨張セメント貯蔵品 7d	膨張セメント貯蔵品 7d/7d				
3-2	炭酸ガス	5.0	あり	7.0	0	10	190	280	390	440	250	50	440	100	435	99	38.0	実施例		
4-1	排ガス	3.6	あり	7.0	0	60	240	330	450	530	290	80	520	98	520	98	38.5	実施例		

30

【 0 0 3 5 】

表 4 に示されるように、石灰焼成炉の排ガスを用いて炭酸化した膨張材（実験No.4-1）は、炭酸ガスを用いて炭酸化した膨張材（実験No.3-2）よりも膨張性能が向上することが確認された。

【 0 0 3 6 】

（実験例 5）

原料として石灰石、普通ポルトランドセメントを用いて表 5 に示す組成のクリンカを調製し、炭酸化処理後、または炭酸化未処理のクリンカ 80 部と無水石膏 20 部からなる膨張材を調製し、セメントと膨張材からなるセメント組成物 100 部中、膨張材を 7 部使用したこと以外は実験例 1 と同様に行った。結果を表 5 に示す。

40

【 0 0 3 7 】

使用材料

CaO 原料：石灰石

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品

CaSO<sub>4</sub> 原料：無水石膏、プレーン比表面積 3000 cm<sup>2</sup>/g

【 0 0 3 8 】

【表 5】

実験 No.	クリンカ鉱物組成 (部)						炭酸ガス処理	炭酸カルシウム生成量 (%)	必須鉱物をすべて含む粒子の存在	膨張材添加率 (部)	長さ変化率 ( $\mu$ )														圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	備考
	f-CaO	7 $\gamma$ イン	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	CaSO <sub>4</sub>					0	1d	2d	3d	5d	7d	2-7d	5-7d	膨張材貯蔵品7d	膨張材貯蔵品7d/7d	膨張セメント貯蔵品7d	膨張セメント貯蔵品7d/7d	7d			
5-1	60	4	5	12	18	1	あり	5.2	あり	7	0	10	120	180	300	420	300	120	420	100	420	100	35.2	実施例		
5-2	60	4	5	12	18	1	なし	0.0	なし	7	0	300	370	400	420	430	60	10	100	23	290	67	30.0	比較例		

## 【0039】

表 5 に示されるように、遊離石灰 (f - CaO)、水硬性化合物 (アウイン、C<sub>4</sub>AF、C<sub>2</sub>S、C<sub>3</sub>S)、および無水石膏 (CaSO<sub>4</sub>) を含有するクリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させたものに、さらに無水石膏を添加した実施例の膨張材 (実験No.5-1) は、炭酸カルシウムを生成させない比較例の膨張材 (実験No.5-2) と比較して、2-7d、5-7dの長さ変化率が大きく、セメント組成物の材齢 7 日の圧縮強度が高く、長期間貯蔵しても膨張性能の低下が少ないことが確認された。

10

## 【0040】

(実験例 6)

実験No.3-2で調製した膨張材を用いた膨張セメントでポップアウト試験を実施した。セメントと膨張材からなる膨張セメント組成物 100 部中、膨張材は 7 部、水/セメント組成物比 = 50%、セメント組成物/砂比 = 1/3 のモルタルを 20 の室内で練り混ぜ、材料投入後の練り混ぜ時間を表 6 に示すように変化させた。なお、実験No.3-3で用いた市販膨張材 A を用い、通常生コンクリートプラントで行われているように、セメントと膨張材を別々にミキサーに投入した場合についても同様に試験を行った。結果を表 6 に示す。

20

## 【0041】

ポップアウト試験方法

練り混ぜたモルタルを 20 × 20 × 5 cm の平板状に成型して表面を平滑にし、2060%室内で 6 ヶ月間養生した後、モルタル表面を観察してポップアウトの有無を確認した。

## 【0042】

【表 6】

実験 No.	材料	練り混ぜ時間	ポップアウトの有無	備考
6-1	市販膨張材A CO <sub>2</sub> 処理品 を用いた膨張セメント	15秒	なし	実施例
6-2	市販膨張材A CO <sub>2</sub> 処理品 を用いた膨張セメント	60秒	なし	実施例
6-3	市販膨張材Aをセメントと同時に投入したもの	15秒	あり	比較例
6-4	市販膨張材Aをセメントと同時に投入したもの	60秒	なし	比較例

30

## 【0043】

表 6 に示されるように、クリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させた実施例の膨張材を用いた膨張セメント (実験No.6-1、No.6-2) では、練り混ぜ時間が短くなってもポップアウトが生じなかったが、炭酸カルシウムを生成させない比較例の膨張材をセメントと同時に投入したもの (実験No.6-3、No.6-4) では、練り混ぜ時間が短くなるとポップアウトが生じた。

40

## 【0044】

(実験例 7)

実験No.2-3で調製した膨張材と収縮低減剤を用いてモルタル物性を評価した。セメントと膨張材からなる膨張セメント組成物 100 部中、膨張材は 7 部配合し、膨張セメント組成物 100 部に対して収縮低減剤 2 部を水に置換する形で配合した。(水 + 収縮低減剤) / セメント組成物比 = 50%、セメント組成物/砂比 = 1/3 のモルタルを 20 の室内で練り混ぜ、膨張特性を調査した。また実験No.3-3で使用した市販膨張材 A についても同

50

様の試験を行った。結果を表7に示す。

【0045】

(使用材料)

収縮低減剤：エスケーガード、電気化学工業製、市販品

【0046】

【表7】

実験No.	膨張材	収縮低減剤	0	1d	2d	3d	5d	7d	2-7d	5-7d	備考
2-3	CO <sub>2</sub> 処理	0	0	80	300	440	500	550	250	50	実施例
7-1	CO <sub>2</sub> 処理	2	0	70	390	680	810	880	490	70	実施例
3-3	市販膨張材A	0	0	200	380	420	450	460	80	10	比較例
7-2	市販膨張材A	2	0	190	490	550	580	600	110	20	比較例

10

【0047】

表7に示されるように、クリンカ粉砕物を炭酸ガス雰囲気中で加熱処理し炭酸カルシウムを生成させたものに、さらに収縮低減剤を添加した実施例の膨張材(実験No.7-1)は、炭酸カルシウムを生成させないものに、さらに収縮低減剤を添加した比較例の膨張材(実験No.7-2)と比較して、2-7d、5-7dの長さ変化率が顕著に改善されることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明の膨張材およびその製造方法により、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でき、初期の圧縮強度も高まり、貯蔵安定性も向上し膨張セメントと流通させることができ、練り混ぜ時間が短くともポップアウトなどが生じないことから、土木・建築分野で幅広く使用することができる。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 4 B 103/60 (2006.01) C 0 4 B 22/08 Z  
C 0 4 B 28/02  
C 0 4 B 103:60

(72)発明者 吉野亮悦  
新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 盛岡実  
新潟県糸魚川市大字青海 2 2 0 9 番地電気化学工業株式会社青海工場内

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 0 6 1 6 7 ( J P , A )  
特許第 4 2 4 4 2 6 1 ( J P , B 2 )  
特開昭 5 4 - 0 9 3 0 2 0 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 1 5 4 7 7 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 4 B 7 / 0 0 - 2 8 / 3 6