

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5091519号
(P5091519)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 4 B 28/26 (2006.01)	C O 4 B 28/26	
C O 4 B 18/08 (2006.01)	C O 4 B 18/08	Z
C O 4 B 18/14 (2006.01)	C O 4 B 18/14	A
C O 4 B 18/10 (2006.01)	C O 4 B 18/10	Z
C O 4 B 22/06 (2006.01)	C O 4 B 22/06	Z

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-85659 (P2007-85659)	(73) 特許権者	000173784
(22) 出願日	平成19年3月28日 (2007.3.28)		公益財団法人鉄道総合技術研究所
(65) 公開番号	特開2008-239446 (P2008-239446A)		東京都国分寺市光町二丁目8番地38
(43) 公開日	平成20年10月9日 (2008.10.9)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成21年7月28日 (2009.7.28)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(72) 発明者	上原 元樹
			東京都国分寺市光町二丁目8番地38 財
			団法人鉄道総合技術研究所内
		審査官	村上 騎見高

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジオポリマー組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィラーとアルカリ活性剤と骨材を原料とし、前記アルカリ活性剤は、アルカリ量/水量のモル比が0.1以上であることを特徴とするジオポリマー組成物。

【請求項2】

フィラーとアルカリ活性剤と骨材を原料とし、前記アルカリ活性剤は、前記アルカリ量/水量のモル比が0.15~0.23の範囲であることを特徴とするジオポリマー組成物。

【請求項3】

前記アルカリ活性剤は、少なくとも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウムのいずれかを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のジオポリマー組成物。

10

【請求項4】

フィラーとアルカリ活性剤と骨材を原料とし、前記アルカリ活性剤が水酸化ナトリウム溶液及び珪酸ナトリウム溶液からなり、モルタルフロー値が15cm以上であることを特徴とするジオポリマー組成物。

【請求項5】

前記フィラーは、少なくともフライアッシュ、高炉スラグ、下水焼却汚泥のいずれかを含むことを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のジオポリマー組成物。

【請求項6】

20

フィラーと、アルカリ活性剤と、骨材とを原料として混合し、その混合物を反応させて、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のジオポリマー組成物を製造することを特徴とするジオポリマー組成物製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジオポリマー組成物及びその製造方法に関する。詳しくは、建設用・土木用・構造体形成用などに適し、ジオポリマー法を用いた、コンクリートやモルタルに代わるジオポリマー組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、二酸化炭素(CO_2)排出による地球温暖化が急速に進行し、社会問題化している。その中で、セメント産業における CO_2 排出量も大きな割合を占めている。

現在、大規模に工業生産されているセメントはポルトランドセメント(JIS A 5210)であり、その主原料は石灰石である。石灰石は炭酸カルシウム(CaCO_3)を主成分とし、焼成されると約900℃で酸化カルシウム(CaO)に分解され、同時に CO_2 を排出する。

【0003】

そのため、 CO_2 排出量の低減と産業廃棄物有効活用を目的に、ポルトランドセメントを使わないコンクリートを作製する技術として、ジオポリマー法が注目されている。

20

このようなジオポリマー法による材料化として、例えば、特許文献1には、珪酸ナトリウム水溶液とフライアッシュを混合し、常温または蒸気養生で固化させたセメント質固化材が記載されている。

【0004】

フライアッシュ(以下、FA)は、石炭火力発電所などで石炭燃焼の際に副生する石灰灰のうち、集塵器で排ガス中から回収される微細な灰である。これまで、その多くは産業廃棄物として埋立処理されてきたが、石炭は他の化石燃料に比べて供給の安定性や経済性に優れ、石油代替エネルギーとして使用量が増加するとともに、石灰灰の年間発生量(生産量)も増加して有効活用が促されている。

FAは、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)を主成分とし、JIS A 6201において、粒度やフロー値に基づきI~IV種に規格化され、セメントの混合材やコンクリート混和材などに利用されている。

30

【0005】

FAを混合したセメントはフライアッシュセメントと呼ばれ、JIS R 5213においてA種(5を超え10%以下)、B種(10を超え20%以下)、C種(20を超え30%以下)と規格され、B種が最も多く生産されている。

フライアッシュセメントの特徴として、活性化したガラス質のFAが、セメントの水和によって生成した水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と反応(ポゾラン反応)して、緻密な硬化体組織を形成する。また、FAが球状の微粉であることから、コンクリートやモルタル施工時の流動性が良くなり、フロー値やワーカビリティ、ポンパビリティが向上すると共に、単位水量を減少して乾燥収縮も低減できるなどの利点がある。

40

さらに、アルカリ量が少ないためにアルカリ骨材反応を抑制することや、水和熱が小さいこと、長期強度が大きいことなどが知られている。

【0006】

また、FAの他にも、セメントの混合材やコンクリート混和材として、高炉スラグ(JIS A 6206)、シリカフェーム(JIS A 6207)などがあり、これらを混合した混合セメントは、それぞれ高炉セメント(JIS R 5211)、シリカセメント(JIS R 5212)と呼ばれている。

【特許文献1】特開平8-301639号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の混合セメントにおける主原料はポルトランドセメントであり、フライアッシュセメント中のフライアッシュ混合比率も30%以下である。従来の技術では、これ以上FAの比率を増やすと強度が低下するため実用的ではない。

また、特許文献1に記載の材料化は、珪酸ナトリウムとFAを主原料としたセメント質固化材に関するものであり、ジオポリマー組成物やそれを用いた構造体、並びにそれらの製造方法については記載されていない。

【0008】

さらに、従来の軽量コンクリートでは、軽量骨材が化学的反応性に富むため、アルカリ骨材反応性を有することなど劣化に弱いという問題があった。しかし、鉄道分野などにおいて、枕木等の部材の軽量化のため、新たな軽量コンクリートの利用が望まれている。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、建設用・土木用・構造体形成用などに適し、CO₂削減及び産業廃棄物有効利用の観点から、ジオポリマー法を用いた、コンクリートやモルタルに代わるジオポリマー組成物及びその製造方法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】

【0010】

上記課題を解決するため、本発明のジオポリマー組成物及びその製造方法は、以下の(1)~(6)の構成とした。

(1)本発明のジオポリマー組成物は、フィラーとアルカリ活性剤と骨材を原料とし、前記アルカリ活性剤は、アルカリ量/水量のモル比が0.1以上であることを特徴とする。

(2)本発明のジオポリマー組成物は、フィラーとアルカリ活性剤と骨材を原料とし、前記アルカリ活性剤は、前記アルカリ量/水量のモル比が0.15~0.23の範囲であることとした。

(3)本発明のジオポリマー組成物は、前記(1)または(2)において、前記アルカリ活性剤が、少なくとも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウムのいずれかを含むこととした。

(4)本発明のジオポリマー組成物は、フィラーとアルカリ活性剤と骨材を原料とし、前記アルカリ活性剤が水酸化ナトリウム溶液及び珪酸ナトリウム溶液からなり、モルタルフロー値が15cm以上であることとした。

(5)本発明のジオポリマー組成物は、前記(1)~(4)のいずれか1項において、前記フィラーが少なくともフライアッシュ、高炉スラグ、下水焼却汚泥のいずれかを含むこととした。

(6)本発明のジオポリマー組成物の製造方法は、フィラーと、アルカリ活性剤と、骨材とを原料として混合し、その混合物を反応させて、(1)~(5)のいずれか1項に記載のジオポリマー組成物を製造することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明のジオポリマー組成物によれば、フィラーと、アルカリ活性剤と、骨材とを原料としたことで、アルカリ活性剤によって活性化されたフィラーがバインダーとなり原料混合物を結合できるため、従来のポルトランドセメントを使わずに、従来のコンクリートやモルタルに代わるジオポリマー組成物として用いることで、化学的に安定で強度の高い構造体を得ることができる。そのためCO₂の排出量も削減できると共に、産業廃棄物からなるフィラーを用いたならば、廃棄物の有効活用となる。

【0012】

また、本発明のジオポリマー組成物において、フィラーが、少なくともフライアッシュを含むことで、廃棄物を有効活用しながら、フロー値、ワーカビリティ、ポンパビリティ

10

20

30

40

50

ーなど施工性に優れ、圧縮強度が高い構造体を得ることができる。

また、アルカリ活性剤が、少なくとも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウムのいずれかを含み、特にメタ珪酸ナトリウム添加することにより、ジオポリマー法による重合固化の効果が高まり、圧縮強度の高い構造体を得ることができる。また、アルカリ活性剤のアルカリ量/水量のモル比が0.1以上であることで、施工性に優れ、圧縮強度の高い構造体を得ることができ、アルカリ量/水量のモル比が0.15~0.23の範囲であることで、よりその効果が顕著となる。

また、アルカリ活性剤が水酸化ナトリウム溶液及び珪酸ナトリウム溶液からなる場合、モルタルフロー値が15cm以上であることで、施工の際に凝固速度が適切に保たれ、施工性に優れ、圧縮強度の高い構造体を得ることができる。

10

【0013】

本発明のジオポリマー組成物の製造方法によれば、フィラーとアルカリ活性剤と、骨材とを原料として混合し、その混合物を反応させることにより、アルカリ活性剤によって活性化されたフィラーが、ジオポリマー化してバインダーとなり混合物を結合できるため、ポルトランドセメントを使わずに、従来のコンクリートやモルタルに代わるジオポリマー組成物として用いることで、化学的に安定で強度の強い構造体を得ることができる。そのためCO₂の排出量も削減できると共に、産業廃棄物からなるフィラーを用いることで、廃棄物を有効利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明について実施の形態に基づいて説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

<ジオポリマー組成物>

本発明のジオポリマー組成物は、フィラーと、アルカリ活性剤と、骨材とを原料とする。

20

【0015】

フィラーは、アルカリ活性溶液で活性化されて重合固化する性質を持つ粉末である。その性質を利用したジオポリマー法によって、原料混合物を結合することができる。

セメントとジオポリマーの違いは、セメントがカルシウム系のバインダーであるのに対し、ジオポリマーはアルミニウム系のバインダーであることであり、フィラーを無機質の不定形ゲルで固めた構造になる。フィラーから溶出した金属（主として、アルミニウム）は水ガラス成分を含む水と接すると、珪酸錯体(SiO₄)を架橋しポリマー化する。そのため、ジオポリマーは珪酸錯体の源として、一般に水ガラスが必要であり、このときバインダーゲル6員環を形成していると考えられる。この反応は天然現象でも多く見られ、地殻中の堆積岩の生成機構はまさにジオポリマー反応であり、ジオポリマーの述語もこれに由来する。

30

【0016】

フィラーは活性フィラーと不活性フィラーとがあり、活性フィラーの代表であるメタカオリンはカオリンを仮焼して得られるが、カオリン資源は限られているため、フライアッシュなどの産業廃棄物が活性フィラーの代替品として利用される。

40

具体的には、フライアッシュ(JIS A 6201)(以下、FA)、クリンカアッシュなどの石炭灰、高炉スラグ(JIS A 6206)、下水焼却汚泥などのガラス成分を含む産業廃棄物を用いることができ、得られるジオポリマーコンクリート及びジオポリマーモルタルの施工性や圧縮強度の面からFAが好ましく、フロー値など施工性に優れ、圧縮強度の高い構造体を得ることができる。

【0017】

FAは、石炭火力発電所などで石炭燃焼の際に副生する石炭灰のうち、集塵器で排ガス中から回収される微細な灰であり、シリカ(SiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)を主成分とし、JIS A 6201において、粒度やフロー値に基づきI~IV種に規格されている。好ましくは、その粒度が細かく反応性に富むI種、II種である。

50

【 0 0 1 8 】

骨材は、コンクリートやモルタルに一般的に使用される骨材を用いればよい。粒子の大きさによって細骨材・粗骨材、成因によって天然骨材・人工骨材、密度によって軽量骨材・普通骨材・重量骨材などに分類される。軽量化を目的とする場合は軽量骨材が好ましく、例えば人工軽量骨材太平洋マテリアル製アサノライトや日本メサライト工業製メサライトなどを用いればよい。

【 0 0 1 9 】

アルカリ活性剤は、F A などのフィラー及び骨材を練り混ぜる溶液であり、アルカリ量 / 水量のモル比（以下、モル比）が 0 . 1 以上であることが望ましい。

モル比が高いほど得られる構造体は高強度であるため、練り混ぜ時に添加するアルカリの量を増やし、水を減らす必要があるが、水を減らすほど流動性が低下し、モールドへの充填が困難となる。そのため、モル比は 0 . 1 5 ~ 0 . 2 3 の範囲であることがより好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

具体的には、アルカリ活性剤として、水ガラス（珪酸ナトリウム溶液あるいは珪酸カリウム溶液）、水酸化カリウム（K O H ）溶液、水酸化ナトリウム（N a O H ）溶液、メタ珪酸ナトリウム粉体などが挙げられる。

好ましくは、水ガラスに水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液であり、メタ珪酸ナトリウムを添加するとより好ましい。これらを用いることで、ジオポリマー法による重合固化の効果が高まり、圧縮強度の高い構造体を得ることができる。

20

【 0 0 2 1 】

アルカリ活性剤として水酸化カリウム溶液を使用した場合、強アルカリ濃度でも比較的流動性が大きい。

また、特にメタ珪酸ナトリウム粉体を添加すると、同一モル比で流動性が大きくなるため、高強度の構造体を作製する場合、これを用いることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

アルカリ活性剤として水酸化ナトリウム溶液を使用した場合、モル比が 0 . 2 程度で、流動性を失い極端にフロー値が小さくなり、施工性が低下するとともに強度も小さくなる傾向がある。そのため、モルタルフロー値 1 5 c m 以上が好ましく、施工の際に凝固速度が適切に保たれ、施工性に優れ、圧縮強度の高い構造体を得ることができる。

30

【 0 0 2 3 】

本発明のジオポリマー組成物の製造方法は、上記で説明したフィラーと、アルカリ活性剤と、骨材とを原料とし、例えばモルタルミキサーあるいはコンクリートミキサーなどで練り混ぜて反応させ、鋳型に入れて常温養生または 4 0 ~ 9 0 の蒸気養生により重合固化すればよい。例えば、8 0 で 8 時間処理することで、構造体を十分な強度で作製することができる。

【 0 0 2 4 】

以上説明したように、本発明のジオポリマー組成物及びその製造方法によれば、ポルトランドセメントを使わずに、フィラーがバインダーとなり原料混合物を結合できるため、従来のコンクリートやモルタルに代わるジオポリマー組成物として用いることで、化学的に安定で強度の高い構造体を得ることができる。そのため、C O ₂ の排出量も削減できると共に、産業廃棄物からなるフィラーを用いることで、廃棄物の有効活用ができる。

40

【実施例】

【 0 0 2 5 】

以下に、具体的な実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

< ジオポリマーモルタル >

フィラーとして、J I S A 6 2 0 1 フライアッシュ I 種（以下、F A I ）、フライアッシュ I I 種（以下、F A I I ）を用いた。骨材には人工軽量骨材太平洋アサノライトを用いた。F A 及び骨材を練り混ぜる溶液には、J I S 珪酸ソーダ 1 号の 2 倍希釈

50

溶液とKOH溶液あるいはNaOH溶液の混合溶液を用いた。また、アルカリ源として無水メタ珪酸Naの添加も行った。このFA、骨材、混合溶液を様々な配合条件でモルタルミキサーにより練り混ぜ、鑄型に入れ80℃で8時間処理することによりジオポリマーモルタルを作製した。配合条件を表1に示す。

【0026】

【表1】

試料番号	骨材 (g)	フライアッシュ (g)	珪酸Na溶液 (g)	NaOH溶液 (g)	KOH溶液 (g)	NaOHあるいはKOH溶液濃度	珪酸Na粉体 (g)	水(g)	アルカリ/水 (モル比)
1	533	450*1	120	60	---	8M	0	22.8	0.083
2	533	450*1	120	60	---	10M	0	37.6	0.085
3	533	450*1	120	60	---	12M	0	44.3	0.091
4	533	450*1	120	60	---	14M	0	64.8	0.089
5	1066	900*1	240	120	---	14M	0	41.4	0.117
6	1066	900*1	240	120	---	14M	0	73.5	0.105
7	1066	900*1	240	120	---	8M	0	52	0.081
8	1066	900*1	317	120	---	14M	0	0	0.124
9	1066	900*1	240	205	---	14M	0	0	0.162
10	1066	900*1	0	360	---	14M	0	29.9	0.254
11	1066	900*1	90	270	---	14M	0	35.9	0.197
12	1066	900*1	180	180	---	14M	0	57	0.138
13	1066	900*1	162	282	---	14M	0	0	0.201
14	1066	900*1	214	214	---	14M	0	0	0.171
15	1066	900*1	235	235	---	14M	0	0	0.171
16	1066	900*1	260	210	---	16M	0	0	0.180
17	1066	1350*1	390	315	---	16M	0	0	0.180
18	1066	900*1	260	210	---	16M	20	0	0.199
19	533	450*1	130*3	80	---	16M	0	37.6	0.208
20	1066	900*1	260	210	---	16M	0	0	0.180
21	1066	900*1	260*4	---	210	16M	0	0	0.204
22	533	450*2	130	---	210	12M	0	0	0.153
23	533	450*2	117	---	95	12M	0	0	0.154
24	533	450*2	117	---	84	12M	10	4.4	0.165
25	533	450*2	130	---	84	12M	22.5	4.1	0.185
26	533	450*2	130	---	84	12M	40	4.4	0.220
27	533	450*2	130	---	84	14M	22	0	0.211
28	533	450*2	130	---	84	14M	40	0	0.251
29	533	450*2	130	---	84	14M	22	32.4	0.169
30	1020	810*2	216	---	168	16M	0	0	0.200
31	1020	810*2	216	168	---	16M	0	0	0.178

*1JIS II種のフライアッシュ使用、*2JIS I種のフライアッシュ使用、
*3希釈せず使用、*4珪酸K溶液使用

【0027】

10

20

30

40

50

表 1 に示した配合条件により作製したジオポリマーモルタルについて、フレッシュ状態の流動性を評価するためにモルタルフロー及び、80 で 8 時間処理後の圧縮強度を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 8 】

【表 2】

試料番号	モルタルフロー(cm)	圧縮強度(MPa)	密度(g/cm ³)
1	14.1 × 14.1	17.0	1.81
2	20.5 × 20.5	13.9	1.81
3	22.3 × 22.5	16.3	1.81
4	25.5 × 26.3	11.5	1.81
5	14.4 × 14.6	34.8	1.84
6	20.3 × 20.6	23.5	1.82
7	18.4 × 18.6	10.7	1.81
8	15.1 × 14.9	45.5	1.84
9	15.4 × 15.8	63.8	1.89
10	12.9 × 13.1	19.1	1.81
11	13.5 × 13.4	12.2	1.82
12	11.9 × 11.7	39.6	1.88
13	10.5 × 10.5	32.2	1.88
14	13.5 × 13.5	47.6	1.85
15	17.7 × 17.5	50.0	1.86
16	18.4 × 18.7	67.4	1.86
17	23.3 × 23.5	55.4	2.15
18	17.3 × 17.3	66.2	1.85
19	測定不可	22.7	1.76
20	21.4 × 22.0	60.8	1.78
21	19.4 × 19.8	75.8	1.82
22	24.0 × 24.2	58.3	1.86
23	18.0 × 18.3	59.9	1.87
24	20.5 × 20.5	70.5	1.89
25	22.0 × 22.5	79.9	1.92
26	20.8 × 20.8	88.5	1.91
27	20.4 × 21.4	87.7	1.98
28	21.2 × 21.5	92.0	2.00
29	26.0 × 26.5	62.6	1.86
30	18.5 × 19.0	84.8	1.86
31	15.5 × 14.5	75.4	1.87

【 0 0 2 9 】

また、これらのジオポリマーモルタルについて、アルカリ量 / 水量のモル比 (以下、モ

10

20

30

40

50

ル比)と圧縮強度との相関を図1に示し、モルタルフロー値との相関を図2に示す。

図1に示されるように、原料に関わりなく圧縮強度は各種アルカリ溶液とケイ酸ナトリウム溶液、及びメタケイ酸ナトリウム中のアルカリ成分(カリウム及びナトリウム)と、水量のモル比をとった、モル比と強い相関があり、モル比が0.23程度まではほぼ直線的に圧縮強度が増加するが、モル比0.23を超えるとその強度の伸びは頭打ち傾向となる。したがって、ジオポリマーモルタルの作製に当たっては、モル比を0.23以下で、所定の強度となるように作製すればよい。

【0030】

ただし、アルカリ活性剤として、水酸化ナトリウム(NaOH)を使用した場合、0.20を超えるモル比で流動性を失い、極端にモルタルフロー値が小さくなり、施工性が低下するため強度も小さくなる傾向となった。一方、アルカリ活性剤として水酸化カリウム(KOH)を使用した場合、図2に示されるように、強アルカリ濃度でも比較的流動性が大きかった。また、特に無水メタ珪酸ナトリウム粉体を添加して作製すると、同一モル比で流動性が大きくなった。

10

【0031】

<ジオポリマーコンクリート>

続いて、ジオポリマーコンクリートの実施例として、ジオポリマーモルタル作製の際に用いたフィラー・骨材・試薬などに粗骨材として太平洋マテリアル製アサノライトを加えて作製した。配合条件は、ジオポリマーモルタルの実施例で得られた結果を参考にして、以下の表3に示す配合条件で作製した。

20

【0032】

【表 3】

試料 番号	粗骨 材 (g)	細骨 材 (g)	フライア ッシュ (g)	珪酸 Na水 溶液	NaOH 溶液 (g)	KOH 溶液 (g)	濃度	KOH 固体 (g)	メ珪 酸Na 粉体 (g)	加水 (g)	アルカリ/水 (モル比)
1	6220	3620	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	249.7	0.156
2	3719	4783	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	154.0	0.164
3	3719	4783	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	636.4	0.129
4	3719	4783	4760 ^{*1}	1712	1377	---	16M	---	---	493.9	0.144
5	3719	4783	4760 ^{*1}	2325	775	---	16M	---	---	60.0	0.126
6	3719	4783	4760 ^{*1}	2067	1033	---	16M	---	---	60.0	0.146
7	3719	4783	4760 ^{*1}	1544	1110	---	16M	---	---	60.0	0.167
8	3719	4783	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	157.0	0.164
9	3719	4783	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	154.0	0.164
10	3719	4783	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	60.0	0.173
11	3719	4783	4760 ^{*1}	1380	1110	---	16M	---	---	60.0	0.173
12	2231	2870	2856 ^{*1}	927	666	---	16M	---	---	85.0	0.159
13	2231	2870	2856 ^{*1}	927	666	---	16M	---	---	208.0	0.144
14	2028	2609	3221 ^{*1}	1112	799	---	16M	---	---	0	0.172
15	3907	5026	5000 ^{*2}	1450	1166	---	16M	---	---	0	0.180
16	3907	5026	5000 ^{*1}	1450	1166	---	16M	---	---	61.3	0.174
17	3907	5026	5000 ^{*1}	1450	1166	---	16M	---	---	60.2	0.174
18	3516	5417	5000 ^{*2}	1450	1166	---	16M	---	---	0	0.180
19	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	467	14M	---	222	0	0.251
20	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	242 ^{*3}	111	210.0	0.187
21	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	242 ^{*3}	111	250.0	0.177
22	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	242 ^{*3}	---	210.0	0.212
23	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	190 ^{*3}	222	210.0	0.187
24	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	242 ^{*3}	111	210.0	0.187
25	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	120 ^{*3}	400	214.0	0.256
26	1758	2708	2500 ^{*2}	722	---	---	---	150 ^{*3}	111	210.0	0.152
27	1758	2708	2500 ^{*2}	802	---	---	---	242 ^{*3}	111	210.0	0.178
28	1638	2708	2500 ^{*2}	842	---	---	---	242 ^{*3}	111	210.0	0.175

*1 JIS II 種のフライアッシュ使用、*2 JIS I 種のフライアッシュ使用、
*3 固形KOHに加水し水溶液として使用

【 0 0 3 3 】

これらのジオポリマーコンクリートに関して、80 で8時間処理後の圧縮強度及び密度を測定した結果を表4に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 4】

試料番号	圧縮強度(MPa)	密度(g/cm ³)	備考
1	44.8	1.61	
2	52.2	1.74	
3	6.8	1.72	
4	11.3	1.75	
5	29.1	1.70	
6	37.6	1.72	
7	49.3	1.75	
8	40.0	1.73	
9	41.9	1.72	
10	42.9	1.72	
11	49.4	1.67	
12	53.3	1.76	
13	40.6	1.74	
14	45.8	1.75	
15	52.2	1.75	
16	47.4	1.68	
17	---	---	凝結が速く試料作成不可
18	---	---	凝結が速く試料作成不可
19	59.6	1.80	
20	69.0	1.80	
21	53.4	1.88	
22	51.4	1.88	
23	58.6	1.76	
24	----	---	凝結が速く試料作成不可
25	54.2	1.77	
26	53.0	1.76	
27	56.5	1.77	
28	55.1	1.78	

10

20

30

【0035】

40

図3は、モル比とジオポリマーコンクリートの圧縮強度との関係を表す。なお、作製したジオポリマーコンクリートのみかけの密度は 1.75 g/cm^3 程度であった。

図3に示されるように、モル比と圧縮強度に相関が認められ、モル比が0.20程度までは直線的に圧縮強度が増加し、それ以上で強度増加の程度が小さくなることがわかった。

また、ジオポリマーモルタルの試験結果と同様に、アルカリ溶液として水酸化ナトリウムを使用したものは、速い凝結による施工性の悪化のためモル比の大きな試料を作成することが困難であった。

一方、水酸化カリウム及びメタ珪酸ナトリウムを使用した試料は、比較的高アルカリ濃度まで施工性の悪化がないため、高強度のジオポリマーコンクリートを作製するには、メ

50

タ珪酸ナトリウムの添加は有効であることがわかった。

【0036】

<試験例1>

FA-IIと、モル比が0.10のアルカリ活性剤を用いて、ジオポリマーモルタルを作製し、走査型電子顕微鏡を用いてその破面のSEM像を撮影した。アルカリ活性剤には水酸化ナトリウム及び珪酸ナトリウム溶液を用いた。結果を図4に示す。

図4に示されるように、FAが未反応で表面が滑らかな部分、付着物に覆われている部分が確認される。滑らかな部分は、モル比が大きいジオポリマーモルタルほど減少することが確認された。

また、図4の右部には針状の物質が確認される。この組成は、EDS分析によりNaに富む組成であることが確認されたため、針状物質の存在はNaの過剰分が析出したことを示唆している。

一方、アルカリ活性剤として、水酸化カリウム溶液を用いたモルタルの破面には、図4に見られるようなK過剰分が析出したと考えられるような物質は認められなかった。

【0037】

<試験例2>

FA-IIと、モル比がそれぞれ0.10と0.20のアルカリ活性溶液でペーストを作製し、それらペースト及びFA-IIの ^{29}Si NMRスペクトルを測定した。アルカリ活性剤には水酸化ナトリウム溶液及び珪酸ナトリウム溶液を用いた。結果を図5に示す。

図5に示されるように、FA-IIは主に110ppm付近の $Q^4(0A1)$ から構成されていることがわかる。

モル比が0.10のペーストは、FA-IIと比較すると $Q^4(0A1)$ が減少し $Q^4(1A1) \sim Q^4(4A1)$ が増加している。このことから、FA-IIをアルカリで活性することで重縮合が進行し、 $Q^4(0A1)$ が $Q^4(1A1) \sim Q^4(4A1)$ に変化したと考えられる。

モル比が0.20のペーストは、モル比が0.10のペーストよりも $Q^4(0A1)$ の相対比が小さくなり、 $Q^4(1A1) \sim Q^4(4A1)$ がさらに増加している。つまり、モル比が大きい試料ほど、FA-IIを主に構成している $Q^4(0A1)$ は減少し、 $Q^4(1A1) \sim Q^4(4A1)$ が卓越する。

【0038】

<試験例3>

長期強度の測定としてジオポリマーモルタル・コンクリートを作製し、2ヵ月後の圧縮強度を測定した。

作製方法は、表3における試料番号27及び28と同様である。

圧縮強度測定法はJIS A 1108に準じて行った。

その結果、試料番号27番(表3)の2ヵ月後の圧縮強度は、61.2、試料番号28番の圧縮強度は57.8と、蒸気養生後に測定したもの(表3)と大差なかった。したがって、本試験条件では、蒸気養生後の常温では、重合固化が進行することはなく、同様の圧縮強度を維持することが分かった。

【0039】

<試験例4>

人工軽量骨材を使用したモルタルを作製し、そのアルカリ骨材反応性を評価した。ジオポリマーモルタルは、表1の試料番号16の配合で作製した。また、比較のために同様の人工軽量骨材を使用し、普通ポルトランドセメント900g、人工軽量骨材1066g、水450gの配合で普通セメント軽量モルタルも作製した。アルカリ骨材反応性の評価は、ASTM C1260の迅速モルタルパー法により行った。

図6はその結果である。ジオポリマーモルタルは、普通セメントを使用したものと比較して、膨張量が小さく、その反応性が小さいことがわかった

【0040】

10

20

30

40

50

以上説明したように、走査型電子顕微鏡による形態観察の結果、ペースト部の微小组織は未反応のFA、付着物に覆われたFA、ジオポリマー化して固化した部分から構成されていることがわかった。なお、アルカリ活性溶液に水酸化ナトリウム溶液を使用したモルタル中にはNaの過剰分を示す針状物質が確認された。

また、様々な条件でジオポリマーモルタル・コンクリートを作製し、配合条件と圧縮強度の関連性を検討した結果、モル比が高いジオポリマーモルタル・コンクリートほど、高強度であるという傾向が得られた。つまり、高強度のモルタル・コンクリートを得るためには、練り混ぜ時に添加するアルカリの量を増やし、水を減らす必要があるが、水を減らすほど流動性が低下しモールドへの充填が困難となる。しかしながら、無水メタ珪酸ナトリウムを添加することで流動性を保ちつつ、高強度のモルタル・コンクリートを得ることができた。また、圧縮強度が大きいジオポリマーモルタル・コンクリートほど、そのバインダー部分の構造は $Q^4(0A1)$ が減少し $Q^4(1A1) \sim Q^4(4A1)$ が卓越するという結果が得られた。

10

また、長期強度においても、80 で8時間養生した場合と同じ程度の強度が得られることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明は、ジオポリマー法を用いた、コンクリートやモルタルに代わる新たなジオポリマー組成物及びその製造方法であり、CO₂削減及び産業廃棄物有効利用に貢献しながら、建設・土木・部材などの分野で広く利用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】実施例のジオポリマーモルタルにおいて、アルカリ量/水量(モル比)と圧縮強度との相関を示す図である。

【図2】実施例のジオポリマーモルタルにおいて、アルカリ量/水量(モル比)とモルタルフロー値との関係を示す図である。

【図3】実施例のジオポリマーコンクリートにおいて、アルカリ量/水量(モル比)と圧縮強度との相関を示す図である。

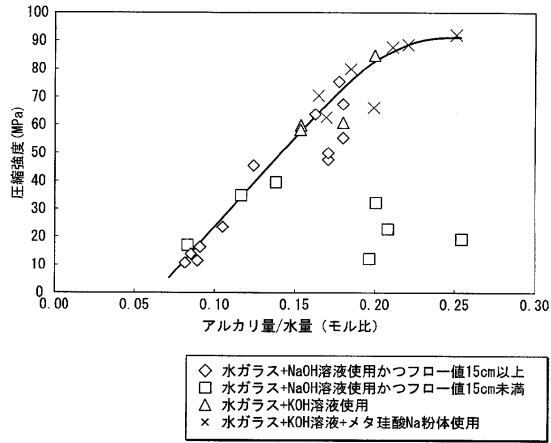
【図4】試験例1において、アルカリ量/水量(モル比)が0.10のジオポリマーモルタルのSEM画像の図である。

30

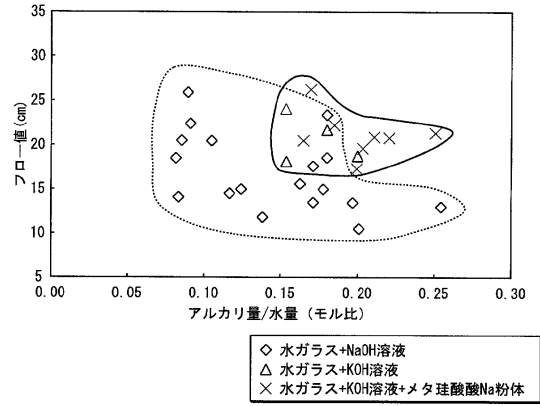
【図5】試験例2において、フライアッシュ(II種)とアルカリ量/水量(モル比)がそれぞれ0.10と0.20で作製したペーストの²⁹Si NMRスペクトルを示す図である。

【図6】試験例4において、各軽量モルタルのカナダ法によるアルカリ骨材反応試験結果(30日後の膨張率)を示す図である。

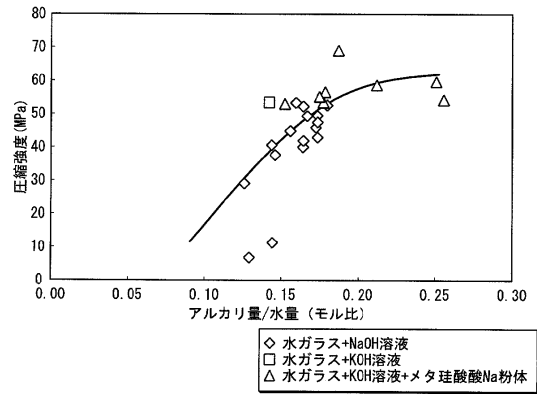
【 図 1 】



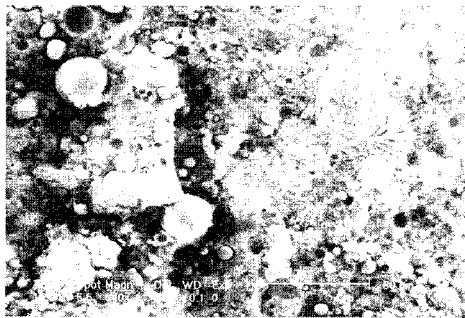
【 図 2 】



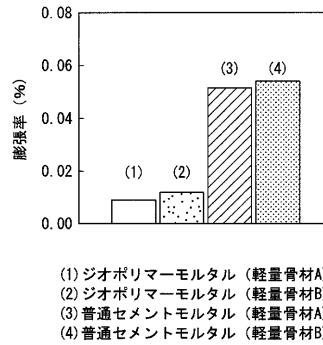
【 図 3 】



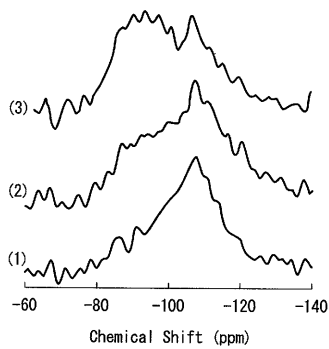
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 4 B 22/08 (2006.01) C 0 4 B 22/08 A

(56) 参考文献 特開平 0 8 - 3 0 1 6 3 8 (J P , A)
ジオポリマーバインダーによる鉱物質粉体の常温固化と材料化, 資源と素材, 1 9 9 8 年 7 月
, Vol.114, No.7, 497-500

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