

明 細 書

発明の名称： ジオポリマー組成物とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジオポリマーの凝結遅延技術に関する。

背景技術

[0002] ジオポリマーは、「セメントクリンカーを使用せず、非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料（活性フィラー）とアルカリ金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物の水溶液（アルカリ源）の少なくとも１種類を用いて硬化させたもの」と定義され、セメント硬化体と比較して耐酸性、耐熱性、 CO_2 抑制、産業副産物の大量使用などが可能とされ建設材料としての活用が期待される無機材料である。

[0003] 近年では、活性フィラーにフライアッシュのみを使用したジオポリマーの弱点である、常温環境下における強度発現性や物質移動抵抗性の改善を目的に、活性フィラーとしてフライアッシュに加えて、スラグ微粉末が併用されている。しかしながら、スラグ微粉末を活性フィラーに使用することにより、ジオポリマーの可使時間（凝結時間）は約１５～４０分以内に短縮され、打込み作業に十分な時間を確保できないという大きな欠点が生じる。

[0004] そこで、ジオポリマーの可使時間（凝結時間）の延伸を目的として、スラグ微粉末を２００～１０００℃で加熱処理することで、ジオポリマー用凝結遅延型活性フィラーを得、この活性フィラーを使用してジオポリマー固化体を得る方法が特許文献１で開示されている。特許文献１に示された方法では、可使時間は延伸できるが、８００℃の加熱により大幅な曲げ強度低下が生じている。これは、加熱によりスラグ結晶構造が変化し、ジオポリマー反応の反応物であるスラグ微粉末中のガラス相が、反応不活性な結晶質（ゲーレンナイトとマーヴィナイト）へと転移したためと考えられる。さらに、活性フィラー中の反応物（ガラス相）の総量が減少する為、長期的にも強度が低下することが考えられる。さらに、高温でのスラグ微粉末の焼成が必要である

ため、膨大な熱エネルギーが必要となり、これに付随して熱エネルギー起源のCO₂排出が考えられ環境負荷は大きい。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2021-031370号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ジオポリマー組成物は、セメントの代替として、しばしばコンクリートやモルタルの結合材に用いられる。一方で、セメントコンクリートの打込みの場合、工場でコンクリートを練混ぜ、トラックアジテータで運搬し、現場でコンクリートポンプ車等により打込み施工する場合に、コンクリートの練混ぜから打込み終了までの許容時間は、土木学会及び建築学会において外気温が25℃以下のときで120分以内、25℃を超えるとときで90分以内とする基準が設けられている。従って、ジオポリマーコンクリートの汎用化に向けて、練混ぜ後120分を経過した時点でセメントコンクリート同等のフレッシュ性状を保持するジオポリマー組成物が求められる。

[0007] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は強度発現性を保持しながら可使時間を大幅に延伸可能かつ、環境負荷の低いジオポリマー組成物、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが強度発現性を保持しながら可使時間を大幅に延伸可能かつ、環境負荷の低いジオポリマー組成物を得るために鋭意検討を重ねた結果、スラグ微粉末を炭酸化処理することにより、ジオポリマーの可使時間（凝結時間）を延伸させる効果が得られることを見出した。また、スラグ微粉末の炭酸化処理に伴って生成されるスラグ微粉末の結合水が、可使時間延伸に寄与していることを見出した。

[0009] すなわち、本発明によれば、強度発現性を保持しながら可使時間を大幅に

延伸可能かつ、環境負荷の低いジオポリマー組成物、及びその製造方法が提供される。

[0010] すなわち、第一の本発明は、炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料を含む活性フィラーと、アルカリ源と、を含み、

前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を0.1質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.26質量%以上1.0質量%以下含む、ジオポリマー組成物である。

[0011] 前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を1.0質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.5質量%以上1.0質量%以下含むことが好ましい。

[0012] 前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を1.5質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.75質量%以上1.0質量%以下含むことがより好ましい。

[0013] 前記炭酸化スラグ微粉末は、スラグ微粉末1質量部に対して水が0.5質量部以上存在する湿式条件下で炭酸化処理されたものであることが好ましい。

[0014] 第二の本発明は、前記ジオポリマー組成物に含まれるアルカリ源が粉末状であり、アルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つ以上を含むことを特徴とする粉末状ジオポリマー組成物である。

[0015] 前記アルカリ源がアルカリ金属珪酸塩粉末及びアルカリ金属炭酸塩粉末であることが好ましい。

[0016] 前記アルカリ金属珪酸塩粉末が珪酸ナトリウム粉末であることが好ましい。また、前記アルカリ金属炭酸塩粉末が炭酸ナトリウム粉末であることが好ましい。

[0017] 第三の本発明は、前記粉末状ジオポリマー組成物と水とを含有するジオポリマー組成物である。

[0018] 第四の本発明は、前記粉末状ジオポリマー組成物と水とを混合するジオポ

リマー組成物の製造方法である。

- [0019] 第五の本発明は、前記ジオポリマー組成物の硬化物であるジオポリマー硬化体である。

発明の効果

- [0020] 結合水を含む炭酸化スラグ微粉末をジオポリマーの活性フィラーとして用いることにより、強度発現性を保持しながら可使時間（凝結時間）の大幅な延伸が可能となり、かつ、環境負荷の低いジオポリマー組成物を得ることができる。従って、セメントの代替としてコンクリート等の結合材に使用でき、建設産業において耐酸性、耐熱性、CO₂抑制、産業副産物の大量使用などを目的として汎用的かつ好適的に使用できる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]図1は、スラグ微粉末スラリーの炭酸化処理に関する装置の概略図である。

[図2]図2は、炭酸化スラグ微粉末スラリーの蒸発乾固処理に関する装置の概略図である。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明は当該実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書における「部」や「%」は特に規定しない限り質量基準とする。

- [0023] (ジオポリマー組成物)

本発明のジオポリマー組成物は、炭酸化スラグ微粉末及びボゾラン材料を含む活性フィラーと、アルカリ源と、水と、を含み、前記炭酸化スラグ微粉末は、CO₂を0.1質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.26質量%以上1.0質量%以下含む。

- [0024] (活性フィラー)

本発明において、活性フィラーは、炭酸化スラグ微粉末及びボゾラン材料を含む。活性フィラーは、炭酸化スラグ微粉末及びボゾラン材料を主成分として含み、活性フィラー全体における、炭酸化スラグ微粉末及びボゾラン材

料の合計含有率は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、実質的に100質量%であることが特に好ましい。

[0025] (炭酸化スラグ微粉末)

活性フィラーに含まれる炭酸化スラグ微粉末は、スラグ微粉末を炭酸化処理して製造されるものであり、 CO_2 を0.1質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.26質量%以上1.0質量%以下含む。 CO_2 と結合水が共にこの範囲を満足しないと可使時間を大幅に延伸することはできない。可使時間をより延伸するためには、炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を1.0質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.5質量%以上1.0質量%以下含むことが好ましく、さらに、トラックアジテータで運搬や、現場での打込み作業の120分以内の作業時間を想定したジオポリマー組成物の可使時間を確保するためには、炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を1.5質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.75質量%以上1.0質量%以下含むことが好ましい。

[0026] 炭酸化スラグ微粉末の原料となるスラグ微粉末は、銑鉄の生成と同時に生じるものであり、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO を主成分として含む。また、スラグの種類は特に限定されず、高炉スラグ、製鋼スラグの何れでもよいが、高炉水砕スラグ微粉末が反応性の観点から好ましく、JIS A 6206に規格されたものであり、石膏が添加されておらず、三酸化硫黄が3質量%以下のもで、強熱減量が3質量%以下の高炉水砕スラグ微粉末を原料として使用することが、炭酸化処理して製造される炭酸化スラグ微粉末を用いて得られるジオポリマー硬化体の強度発現性の観点から好ましい。

[0027] (炭酸化スラグ微粉末の製造方法)

スラグ微粉末の炭酸化方法については、湿分を含んだ気中で炭酸化する方法や、スラグ微粉末を水中に浸した状態で CO_2 ガスを吹き込む方法などが知られている。気中での方法では、炭酸化に相当な長時間を要することから、工業的レベルでの生産性は期待できない。また、十分な結合水を含む炭酸化

スラグ微粉末が得られない。したがって、スラリー状態や水中に浸した状態といった湿式条件下で行うことが重要となる。湿式での方法では、数時間程度で炭酸化スラグ微粉末が得られ、また、十分な結合水を含む炭酸化スラグ微粉末が確実に得られる。湿式方式の場合、スラグ微粉末と水の配合割合は、スラグ微粉末1質量部に対して、水が、0.5質量部以上であることが好ましく、0.8質量部以上であることがより好ましく、0.9質量部以上であることがさらに好ましい。

[0028] (ボゾラン材料)

ボゾラン材料は、ボゾラン活性を有する材料であり、具体的には、石炭灰、バイオマス灰、シリカヒューム、火山灰、メタカオリンが挙げられる。本発明においては、石炭灰、バイオマス灰等のフライアッシュが好ましく、コンクリート用フライアッシュが特に好ましい。

[0029] フライアッシュは、石炭火力発電所等で副生される石炭灰等のうち、集塵器で排ガス中から回収される微細な灰で、ボゾラン活性を有し、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とする物質である。JIS A 6201において、粒度やフロー値に基づきⅠ～Ⅴ種に規格されているものが好ましく、フライアッシュの規格は特に限定されるものではないが、その粒度が細かく反応性に富むⅠ種、Ⅱ種がより好ましい。また、他種灰同士を併用してもよい。

[0030] 活性フィラーにおける、ボゾラン材料と炭酸化スラグ微粉末の合計質量に対するボゾラン材料の含有率は50～90質量%であることが好ましく、60～85質量%であることがより好ましい。50質量%以上であることで、水と混合してジオポリマー組成物としたときに、流動性を良好に維持でき十分な作業性が得られやすいことや、ボゾラン材料の有効利用拡大という観点からも好ましい。また、90質量%以下であることで、初期材令においてジオポリマー組成物硬化体の良好な強度発現性が得られる。

[0031] (アルカリ源)

アルカリ源は、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩のいずれでもよく、ジオポリマー硬化体の耐久性等の観点から、アルカリ金属元素の塩を用い

ることが好ましい。また、その塩は、珪酸塩、水酸化物、炭酸塩であり、その状態は液体、粉体のいずれでもよく、塩の無水物、水和物、水溶液のいずれでもよい。アルカリ源としては、コストや強度発現性の観点から、アルカリ金属珪酸塩を含むことがより好ましい。アルカリ金属珪酸塩と、アルカリ金属炭酸塩等の他の塩を混合して使用することで、ジオポリマー組成物の物性を任意に調整できる。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ モル比: 1.95~3.4 程度)、メタ珪酸ナトリウム (1種、2種)、珪酸カリウム、メタ珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが挙げられる。

[0032] ジオポリマー組成物がアルカリ金属珪酸塩を含んでいる場合、アルカリ金属珪酸塩に含まれる珪素 (Si) のアルカリ源に含まれるアルカリ金属元素 (AL) に対するモル比は Si/AL は 0.05~0.85 であることが好ましい。 Si/AL を 0.05 以上とすることで、ジオポリマー組成物硬化体の収縮を低減でき、 Si/AL を 0.85 以下とすることでジオポリマー組成物を現場作業に用いやすい流動性を確保できる。上記の点から、 Si/AL は 0.2~0.75 とすることがより好ましい。

[0033] ジオポリマー組成物のアルカリ源に含まれるアルカリ金属元素 (AL) の水 (W) に対するモル比 AL/W は 0.05~0.3 であることが好ましい。 AL/W を 0.05 以上とすることで、常温でもジオポリマー組成物硬化体の圧縮強度を確保でき、 AL/W を 0.3 以下とすることで、ジオポリマー組成物を現場作業に用いやすい流動性を確保できる。上記の観点から、 AL/W は 0.05~0.18 とすることがより好ましく、0.08~0.12 とすることがさらに好ましい。

[0034] 本発明のジオポリマー組成物には、上記以外に、本発明の作用効果を損ねない範囲で、各種の混和剤、混和材を添加することができる。例えば、流動化剤、収縮低減剤、防錆剤、防水材、凝結遅延剤、消泡剤、粉塵低減剤、顔料、炭酸カルシウム粉末等のコンクリートに用いられる公知の材料が挙げられる。

[0035] 本発明のジオポリマー組成物には、上記以外に、更にジオポリマー組成物の用途に応じて、各種の骨材を添加することができる。例えば、軽量骨材、普通骨材、重量骨材、石灰石骨材、スラグ骨材、珪砂等のコンクリートに用いられる公知の骨材が挙げられる。

[0036] (ジオポリマー組成物の製造方法)

本発明のジオポリマー組成物は、上記炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料を含む活性フィラー、アルカリ源、並びに水と、必要に応じて各種の混練材料、骨材を同時若しくは順次所定量配合し、適宜、混練装置によって混練することによって製造できる。混練装置は特に限定されるものではなく、例えば、コンクリートを混練するために使用される強制二軸ミキサ等が挙げられる。

[0037] ジオポリマー組成物の製造方法は、例えばアルカリ源が粉末状の場合、活性フィラー、粉末状のアルカリ源及び骨材を粉体混合する粉体混合工程と、粉体混合工程の後に水を投入して混練する混練工程を含む。アルカリ源が粉末状でない場合には、活性フィラー及び骨材を粉体混合する粉体混合工程と、粉体混合工程の後にアルカリ源の水溶液を投入して混練する混練工程を含む。なお、混練工程の後に流動化剤や凝結遅延剤等の混和剤、混和材を混合して混練する2次混練工程を設けてもよい。

[0038] (粉末状ジオポリマー組成物)

本発明の粉末状ジオポリマー組成物は、炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料粉末を含む活性フィラーと、アルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つを含む粉末状のアルカリ源とを含む。

[0039] (活性フィラー)

本発明の粉末状ジオポリマー組成物の活性フィラーは、上記したジオポリマー組成物に用いる活性フィラーであり、炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料粉末を主成分とする。

[0040] (粉末状のアルカリ源)

本発明の粉末状ジオポリマー組成物の粉末状のアルカリ源は、アルカリ金

属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つを含む。

[0041] (アルカリ金属珪酸塩粉末)

アルカリ金属珪酸塩粉末としては、珪酸ナトリウム粉末 ($\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ モル比: 1.95 ~ 3.4 程度)、及びメタ珪酸ナトリウム粉末 (1 種、2 種)、珪酸カリウム粉末、メタ珪酸カリウム粉末、珪酸リチウム粉末などが挙げられる。強度発現性や耐久性が優れることや、比較的安価な粉末材料であることから、珪酸ナトリウム粉末 ($\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ モル比: 1.950 ~ 2.2 程度、 H_2O = 約 20 質量%) が好ましい。

[0042] (アルカリ金属炭酸塩粉末)

アルカリ金属炭酸塩粉末としては、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) などが挙げられる。安価でスラグ微粉末に対して高い反応性を示す、炭酸ナトリウム粉末が好ましい。

[0043] 粉末状のアルカリ源には、アルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つが含まれていればよいが、アルカリ金属珪酸塩粉末及びアルカリ金属炭酸塩粉末よりなることが強度発現性の観点から好ましい。

[0044] 粉末状ジオポリマー組成物がアルカリ金属珪酸塩粉末及びアルカリ金属炭酸塩粉末を含んでいる場合、粉末状のアルカリ源に含まれる、アルカリ金属珪酸塩粉末及びアルカリ金属炭酸塩粉末に含まれる珪素 (Si) のアルカリ金属元素 (AL) に対するモル比は Si/AL は 0.05 ~ 0.85 であることが好ましい。 Si/AL を 0.05 以上とすることで、ジオポリマー組成物硬化体の収縮を低減でき、 Si/AL を 0.85 以下とすることでジオポリマー組成物を現場作業に用いやすい流動性を確保できる。上記の点から、 Si/AL は 0.2 ~ 0.75 とすることがより好ましい。

[0045] (粉末状ジオポリマー組成物の製造方法)

本発明の粉末状ジオポリマー組成物の製造は、活性フィラーとしての炭酸

化スラグ微粉末及びポゾラン材料粉末と、粉末状のアルカリ源としてのアルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つとを粉体で混合する粉体混合工程を含む。なお、該粉体混合工程の後に粉末状の流動化剤や凝結遅延剤等の各種の混和材料、骨材を混合する2次粉体混合工程を設けてもよい。

[0046] 本発明の粉末状ジオポリマー組成物は、プレミックス組成物として用いることができる。プレミックス組成物とすることで、プレミックス組成物を水と混合するだけで本発明のジオポリマー組成物を製造することが可能となる。具体的には、炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料粉末を含む活性フィラーと、アルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つを含む粉末状のアルカリ源と、水とを含有することになる。また、モルタルやコンクリート等を作製する際の構成原料の一部として、本発明の粉末状ジオポリマー組成物やジオポリマー組成物が存在する場合もある。

[0047] 本発明の粉末状ジオポリマー組成物には、上記以外に、本発明の作用効果を損ねない範囲で、粉末状の各種の混和剤、混和材を添加することができる。例えば、流動化剤、収縮低減剤、防錆剤、防水材、凝結遅延剤、消泡剤、粉塵低減剤、顔料、炭酸カルシウム粉末等のコンクリートに用いられる公知の材料が挙げられる。

[0048] 本発明の粉末状ジオポリマー組成物には、上記以外に、更にジオポリマー組成物としての用途に応じて、各種の骨材を添加することができる。例えば、軽量骨材、普通骨材、重量骨材、石灰石骨材、スラグ骨材、珪砂等のコンクリートに用いられる公知の骨材が挙げられる。

[0049] (粉末状ジオポリマー組成物を用いたジオポリマー組成物の製造方法)
本発明のジオポリマー組成物は、上記粉末状ジオポリマー組成物と水と、必要に応じて各種の混和材料、骨材を同時若しくは順次所定量配合し、適宜、混練装置によって混練することによって製造できる。混練装置は特に限定されるものではなく、例えば、コンクリートを混練するために使用される強制二軸ミキサ等が挙げられる。

[0050] ジオポリマー組成物の製造方法は、例えば、本発明の粉末状ジオポリマー組成物と骨材とを粉体混合する粉体混合工程と、粉体混合工程の後に水を投入して混練する混練工程を含む。なお、混練工程の後に流動化剤や凝結遅延剤等の混和剤、混和材を混合して混練する２次混練工程を設けてもよい。

[0051] (ジオポリマー組成物の硬化体の製造方法)

ジオポリマー組成物の混練工程又は、２次混練工程の後に、ジオポリマー組成物を 5°C ～ 90°C の温度範囲養生することでジオポリマー組成物の硬化物であるジオポリマー硬化体を得ることができる。特に、ジオポリマー組成物のアルカリ源にアルカリ金属珪酸塩及びアルカリ金属炭酸塩を併用した場合に、 $5\sim35^{\circ}\text{C}$ の常温での養生で圧縮強度に優れたジオポリマー組成物硬化体を得ることができる。他の養生条件は特に限定されるものではなく、一般的に用いられる養生条件でよい。例えば、蒸気養生、封緘養生、気中養生、水中養生等が用いられる。

[0052] 上記ジオポリマー組成物は、従来のスラグ微粉末を使用した、公知のジオポリマー組成物と比較して、強度発現性を保持しながら、可使時間を１２０分以上に延伸できる為、施工性や作業性に優れる。このため、汎用材料であるセメントコンクリートと同様に、工場で本発明のジオポリマー組成物を混練し、トラックアジテータで運搬し、現場でコンクリートポンプ車等による打込み施工が可能となる。また、スラグ微粉末の炭酸化処理の際に、スラグ粒子表面にカルシウム、マグネシウム等と炭酸塩が形成される。これにより、温室効果ガスである CO_2 の固定化や有効利用が可能であるという利点を有する。また、炭酸ガスに使用する CO_2 ガスは、工業排ガス等の一定量 CO_2 を含むものでもよい。従って、本発明のジオポリマー組成物を用いて得られるジオポリマー硬化体は、従来のジオポリマー組成物より環境負荷の低く、セメント組成物に換えて、コンクリートの結合材として種々の用途に使用できる。

実施例

[0053] 以下、具体的な実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本

発明は以下の実施例のみに限定されない。本発明の特長が大きく損なわれない限り、各種の変形例や応用例も本発明に含まれる。

[0054] (原材料)

活性フィラー

(1) フライアッシュ (F A) : フライアッシュⅠⅠ種 (J I S A 6 2 0 1 に準拠)

(2) スラグ微粉末 (B F S) : 高炉スラグ微粉末4 0 0 0 (J I S A 6 2 0 6 に準拠)

粉末アルカリ源 (アルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末)

(3) 粉末珪曹 : 珪酸ナトリウム粉末 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比=1. 9 8、 H_2O =約2 0質量%、当社製)

(4) ソーダ灰 : 炭酸ナトリウム粉末 (当社製)

その他の原材料

(5) 骨材 : 細骨材 (J I S 標準砂)

(6) 水 : イオン交換水

(7) 普通セメント : 普通ポルトランドセメント (J I S R 5 2 1 0 に準拠)

[0055] [スラグ微粉末の炭酸化処理]

スラグ微粉末の炭酸化処理を実施した装置を図1に示した。

[0056] 図1に示すように、2 0 0 0 m L のポリカーボネート製ガス洗浄瓶 (4) に、1 0 0 0 g のスラグ微粉末スラリー (6) (スラグ微粉末 : 精製水 = 質量比 1 : 1) を投入し、 CO_2 ガスボンベ (1) からノズル (2) 内を通過させ、ガス洗浄瓶 (4) へ所定流量の CO_2 ガスを吹込んだ。ガス洗浄瓶 (4) 内は恒温水槽 (3) により所定の温度に保ち、攪拌機 (7) を用いて $3 0 0 \text{ min}^{-1}$ (r. p. m) でガス洗浄瓶 (4) 内を攪拌した状態で、所定の時間炭酸化処理を実施し、炭酸化スラグ微粉末スラリーを得た。炭酸化処理後は、図2に示すように、耐熱容器 (9) 内に炭酸化スラグ微粉末スラリー (1 0) を投入し、乾燥機 (8) 内で炭酸化スラグ微粉末スラリー (1 0) に

含まれる精製水を蒸発乾固させた。なお、 CO_2 量や結合水量は、炭酸ガスの流量、処理温度、スラグ微粉末と精製水の質量比、攪拌速度などで制御可能であった。下記の表 1 に炭酸化スラグ微粉末 BFS-A、BFS-B の炭酸化処理条件について記す。

[0057] [スラグ微粉末の加熱処理]

スラグ微粉末を、電気炉を用いて、BFS-400 は 400°C にて、BFS-700 は 700°C にて、BFS-800 は 800°C にて、3 時間保持し、加熱した後、炉外に出して空冷した。なお、室温から各加熱温度までの昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

[0058] [CO_2 量及び結合水量の定量方法]

乾燥状態の炭酸化スラグ微粉末を、熱重量示差熱分析装置を用いて、室温から 1000°C まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で、 N_2 雰囲気中で分析を実施した。

[0059] 室温から 500°C までの質量減少を、結合水量とし、水和生成物をゲーライト系水和物 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、分子量 418.3) と仮定した際の炭酸化スラグ微粉末中に含まれる水和物量も併せて算出した。

[0060] また、 500°C から 700°C までの質量減少を、炭酸カルシウムの熱分解で脱離した CO_2 によるものと推定し、 500°C から 700°C までの質量減少から CO_2 量及び、炭酸カルシウム (分子量 100.1) 量それぞれを算出した。これらの結果を表 1 に示す。

[0061] [炭酸化スラグ微粉末の物性値]

下記の表 1 に炭酸化スラグ微粉末の物性値を示す。

[0062] [表1]

Samples	炭酸化処理条件			物性値			
	温度 ($^\circ\text{C}$)	CO_2 流量 (L/min)	時間 (h)	CO_2 量 (質量%)	CaCO_3 量 (質量%)	結合水量 (質量%)	水和物量 (質量%)
BFS	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-400	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-700	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-800	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-A	20	0.5	0.5	1.26	2.87	0.58	13.38
BFS-B	20	0.5	2.0	1.86	4.23	0.88	20.39

[0063] [粉末状ジオポリマー組成物の調製]

フライアッシュ、各種スラグ微粉末、ソーダ灰及び、粉末珪曹を、表2の配合表に従い秤量し、ポリエチレン製の袋に入れ3分間攪拌することで、均一の分散状態の粉末状ジオポリマー組成物を調製した。

[0064] [表2]

Name	普通 セメント (g)	P(活性フィラー)						AL(アルカリ源)		W 水 (g)	砂量 (g)	単位体積 砂量 (kg/m ³)	(AL+W)/ P (体積比)	AL/W (モル 比)	Si/AL (モル 比)
		FA (g)	BFS (g)	BFS-400 (g)	BFS-700 (g)	BFS-800 (g)	BFS-A (g)	BFS-B (g)	ソーダ灰 (g)	粉末珪曹 (g)					
比較例1	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	225.0	1350.0	1535.5	-	-
比較例2	-	339.7	110.3	-	-	-	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103
比較例3	-	339.7	-	110.3	-	-	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103
比較例4	-	339.7	-	-	110.3	-	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103
比較例5	-	339.7	-	-	-	110.3	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103
実施例1	-	339.7	-	-	-	-	110.3	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103
実施例2	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103
実施例3	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	17.0	89.8	181.2	1487.7	1535.5	1.14	0.103
実施例4	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	16.4	87.0	175.6	1463.0	1535.5	1.10	0.103
実施例5	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	16.2	85.6	172.8	1450.7	1535.5	1.08	0.103
実施例6	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	15.9	84.2	169.9	1438.3	1535.5	1.07	0.103

[0065] ※AL/W：ソーダ灰、粉末珪曹に含まれる、アルカリ金属元素（AL）の水（W）に対するモル比。

※Si/AL：ソーダ灰、粉末珪曹に含まれる、珪素（Si）のアルカリ金属元素（AL）に対するモル比。

※(AL+W)/P：ソーダ灰、粉末珪曹と水を混合した溶液と、フライアッシュ、各種スラグ微粉末との体積比。

[0066] (比較例1)

比較例1は、結合材に汎用材料である普通ポルトランドセメントを用いたモルタルであり、その配合や練混ぜ方法は、JIS R 5201：2015（セメントの物理試験方法）の11.5に準拠した。

[0067] (比較例2)

比較例2は、炭酸化処理や加熱処理が施されていないスラグ微粉末及びフライアッシュからなる活性フィラーと、ソーダ灰と粉末珪曹と水からなるアルカリ源を使用したジオポリマー組成物である。

[0068] (比較例3～5)

比較例3～5は、特許文献1記載の加熱処理を施したスラグ微粉末（BFS-400の場合、400℃で3h加熱したことを意味する。）とフライア

ッシュからなる活性フィラーと、ソーダ灰と粉末珪曹とからなるアルカリ源を使用したジオポリマー組成物である。なお、可使時間や圧縮強度、15打モルタルフロー値（流動性）に寄与するとされる各種スラグ微粉末の含有量、 AL/W （モル比）、 Si/AL （モル比）および、 $(AL+W)/P$ は比較例2と合わせた。

[0069] （実施例1）

実施例1は、 CO_2 を1.26質量%、結合水を0.58質量%含む炭酸化スラグ微粉末（BFS-A）とフライアッシュからなる活性フィラーと、ソーダ灰と粉末珪曹よりなるアルカリ源を使用した粉末状ジオポリマー組成物と水を用いたジオポリマー組成物である。なお、可使時間や圧縮強度、15打モルタルフロー値（流動性）に寄与するとされる各種スラグ微粉末の含有量、 AL/W （モル比）、 Si/AL （モル比）および、 $(AL+W)/P$ については、比較例2～5と合わせた。

[0070] （実施例2～6）

実施例2～6は、 CO_2 量と結合水量とをともに増加させた炭酸化スラグ微粉末（BFS-B）と、フライアッシュからなる活性フィラーと、ソーダ灰と粉末珪曹よりなるアルカリ源を使用した粉末状ジオポリマー組成物と水を用いたジオポリマー組成物である。なお、可使時間や圧縮強度、15打モルタルフロー値（流動性）に寄与するとされる各種スラグ微粉末の含有量、 AL/W （モル比）、 Si/AL （モル比）については、比較例2～5と合わせ、 $(AL+W)/P$ については実施例3～5において、順に減少させた。

[0071] [ジオポリマー組成物を使用したモルタルの練混ぜ]

上記粉末状ジオポリマー組成物と水とをホバートミキサーへ投入後1分間攪拌し、骨材1350gを投入して30秒間練混ぜを行い、掻き落としを15秒間行った後にさらに2分間練混ぜを行うことにより、均一に練混ぜられた水硬性組成物をモルタルとして得た。得られたモルタルについて、15打モルタルフロー値、可使時間、圧縮強度を測定し、その結果を表3に示した。

[0072] [15打モルタルフロー試験]

JIS A 5201に記載のモルタルフロー試験に準拠し、比較例1～5及び実施例1～6を練上げた直後に、15回の落下運動を与えた後のモルタルフロー値を測定した。結果を、表3に示す。

[0073] [可使時間の測定]

現時点では、可使時間の測定方法は確立されていない。比較例1のセメント組成物について、JIS A 5201に記載のモルタルフロー試験を、練混ぜ直後から30分まで5分毎に、30分以降は10分毎に実施したところ、120分経過後に130mm未満となったため、これを可使の可否判定の基準とした。比較例1～5及び実施例1～6についても同様に、練混ぜ直後から、30分まで5分毎に、30分以降は10分毎に実施し、フロー値が130mm未満となった時点までの経過時間を、そのジオポリマー組成物の可使時間と定めた。結果を、表3に示す。

[0074] [圧縮強度試験]

比較例1～5及び実施例1～6のモルタルをφ（直径）50mm×100mmの容器へ封入し、所定の材齢（1日、7日及び、28日）まで20℃で封緘養生を行った。

[0075] 所定の材齢（1日、7日及び、28日）まで養生したモルタルは、JIS A 1108に記載の圧縮強度試験法に準拠し、圧縮強度試験を実施し、圧縮強度を測定した。結果を、表3に示す。

[0076]

[表3]

Name	可使時間 (min)	15打 フロー (mm)	圧縮強度(N/mm ²)※					
			1日		7日		28日	
比較例1	120	177.94	10.4	(-)	45.3	(-)	54.8	(-)
比較例2	15	176.19	10.3	(100)	36.8	(100)	54.0	(100)
比較例3	25	184.36	8.7	(85)	34.6	(94)	50.8	(94)
比較例4	40	186.41	5.9	(57)	24.6	(67)	48.7	(90)
比較例5	120	180.41	脱型不可	(0)	6.8	(19)	18.3	(34)
実施例1	90	188.24	8.5	(83)	31.6	(86)	45.3	(84)
実施例2	180	199.51	8.3	(81)	31.1	(85)	44.6	(83)
実施例3	150	181.62	8.7	(84)	33.2	(90)	48.4	(90)
実施例4	130	172.73	9.3	(90)	33.6	(91)	50.6	(94)
実施例5	120	171.21	9.0	(88)	37.2	(101)	51.5	(95)
実施例6	120	183.47	9.6	(93)	37.6	(102)	54.5	(101)

※()内は比較例2と比較した圧縮強度の比を表す。

[0077] 表3に示す通り、比較例2～5では可使時間延伸に伴い、圧縮強度が大幅に低下する傾向がみられた。

[0078] 実施例1と実施例2とを比較すると、結合水量とCO₂量が共に増加することで、強度発現性を維持しながら、可使時間を延伸できることが明らかとなった。

[0079] 実施例1～6では、比較例2～5と比較して、土木学会及び建築学会等の指針類を満足する90分または120分程度の作業時間を十分確保できる可使時間が得られ、尚且つ、強度発現性は未処理のスラグ微粉末を使用した系と比較して、80%以上である。加えて、15打モルタルフロー値も炭酸化処理により改善される傾向にあり、ジオポリマー組成物のワーカビリティも大きく向上することが分かる。

符号の説明

- [0080] (1) CO₂ガスボンベ
 (2) ノズル
 (3) 恒温水槽
 (4) ガス洗浄瓶
 (5) 水
 (6) スラグ微粉末スラリー
 (7) 攪拌機

- (8) 乾燥機
- (9) 耐熱容器
- (10) 炭酸化スラグ微粉末スラリー

請求の範囲

- [請求項1] 炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料を含む活性フィラーと、アルカリ源と、水とを含み、
- 前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を0.1質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.26質量%以上1.0質量%以下含む、ジオポリマー組成物。
- [請求項2] 前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を1.0質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.5質量%以上1.0質量%以下含む、請求項1記載のジオポリマー組成物。
- [請求項3] 前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を1.5質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.75質量%以上1.0質量%以下含む、請求項1記載のジオポリマー組成物。
- [請求項4] 前記炭酸化スラグ微粉末は、スラグ微粉末1質量部に対して水が0.5質量部以上存在する湿式条件下で炭酸化処理されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のジオポリマー組成物。
- [請求項5] 炭酸化スラグ微粉末及びポゾラン材料粉末を含む活性フィラーと、アルカリ金属珪酸塩粉末、アルカリ金属炭酸塩粉末より選ばれる少なくとも1つを含む粉末状のアルカリ源とを含み、
- 前記炭酸化スラグ微粉末は、 CO_2 を0.1質量%以上2.0質量%以下含み、かつ、結合水を0.26質量%以上1.0質量%以下含む、粉末状ジオポリマー組成物。
- [請求項6] 前記アルカリ源がアルカリ金属珪酸塩粉末及びアルカリ金属炭酸塩粉末よりなることを特徴とする請求項5記載の粉末状ジオポリマー組成物。
- [請求項7] アルカリ金属珪酸塩粉末が珪酸ナトリウム粉末であることを特徴とする請求項5又は6記載の粉末状ジオポリマー組成物。
- [請求項8] アルカリ金属炭酸塩粉末が炭酸ナトリウム粉末であることを特徴と

する請求項 5 又は 6 記載の粉末状ジオポリマー組成物。

[請求項 9] 請求項 5 又は 6 記載の粉末状ジオポリマー組成物と水とを含有するジオポリマー組成物。

[請求項 10] 請求項 5 又は 6 記載の粉末状ジオポリマー組成物と水とを混合するジオポリマー組成物の製造方法。

[請求項 11] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のジオポリマー組成物の硬化物であるジオポリマー硬化体。

[請求項 12] 請求項 9 記載のジオポリマー組成物の硬化物であるジオポリマー硬化体。