

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/198392 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 28/04 (2006.01) **C04B 18/10** (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) **C04B 24/12** (2006.01)
C04B 7/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033785

(22) 国際出願日: 2017年9月19日(19.09.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-090383 2017年4月28日(28.04.2017) JP
特願 2017-142305 2017年7月21日(21.07.2017) JP

(71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町
6番地28 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮脇 賢司 (MIYAWAKI, Kenji);
〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
金井 謙介 (KANAI, Kensuke); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番
2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人
大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MIXED CEMENT

(54) 発明の名称: 混合セメント

(57) Abstract: Provided is mixed cement which comprises coal ash, maintains characteristics as an admixture of coal ash, and has high early strength development. This mixed cement comprises 20 to 40 mass% of coal ash which has an SiO₂ content of 55 to 60 mass% and has a SiO₂/Al₂O₃ mass ratio of 2.3 to 2.7 and 60 to 80 mass% of portland cement with respect to the total amount of the coal ash and the portland cement, and 100 to 300 mg/kg of trialkanolamine having three straight-chain alkanol groups having three or less carbon atoms.

(57) 要約: 石炭灰を含み、石炭灰の混和材としての特性を維持しつつ、しかも短期の強度発現性の高い混合セメントを提供する。石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、SiO₂含有量が55～60質量%かつSiO₂/Al₂O₃の質量比が2.3～2.7である石炭灰を20～40質量%と、ポルトランドセメントを60～80質量%とを含み、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノールアミンを100～300 mg/kg含む、混合セメントである。

WO 2018/198392 A1

明 細 書

発明の名称： 混合セメント

技術分野

[0001] 本発明は、石炭灰を混合した混合セメントに関する。

背景技術

[0002] 石炭火力発電所における発電量の増加にともない、石炭灰の発生量が増加している。石炭灰の大部分は産業廃棄物となるが、産業廃棄物は処分場の確保が困難であり、環境規制も強化されているため、石炭灰の有効利用が求められている。火力発電所から排出される石炭灰は、フライアッシュとクリンカアッシュに大別され、フライアッシュは、石炭火力発電所で石炭を燃焼させた際に発生する石炭灰のうち、集塵機によって捕集された微粉末の灰をいう。クリンカアッシュは、赤熱状態でボイラ底部の水槽に落下した塊状石炭灰を、破砕機で破砕したものをいう。石炭灰のうち90%程度がフライアッシュである。

[0003] 石炭灰の有効利用の観点から、石炭灰のうち、フライアッシュを混合材としたフライアッシュセメントが製造され、販売されている。セメントの混和材として用いられているフライアッシュの一部は、JIS A6201「コンクリート用フライアッシュ」に、その品質が規定されている。本明細書において、石炭灰はフライアッシュをいう。

[0004] 石炭灰には、二酸化ケイ素 (SiO_2) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) とを主な成分とするポゾランが含まれている。石炭灰中のポゾランは、セメントの水和反応により生成する水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と緩やかに反応して（ポゾラン反応）、水和物を生成し、硬化物の長期材齢の強度発現性に寄与する。一方で、硬化物の短期材齢の強度発現性を補うために、強度増進剤として、グリセリンとホルムアルデヒドを反応させた反応生成物を含む組成物、又はマンノース、ガラクトース、タロース、リボース、及びエリトロースからなる群から選ばれる1種以上の化合物を特定の量含有する組成

物が提案されている（特許文献1，2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平2014-189417号公報

特許文献2：特開平2014-237577号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 石炭灰を混和材として用いた混合セメントは、石炭灰自体には短期材齢における水硬性が殆どないことから、3日材齢の短期の強度発現性が低下する。短期の強度発現性を補うために、従前の強度増進剤を用いた場合であっても、混和材として用いた石炭灰に含まれる成分や石炭灰の混合量によっては、短期の強度発現性の十分な改善効果が得られない。

[0007] そこで、本発明は、石炭灰を含み、石炭灰の混和材としての特性を維持しつつ、しかも短期の強度発現性の高い混合セメント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

[0008] 本発明者等は、前記目的を達成するべく鋭意検討を行った結果、石炭灰に含まれるポゾランの中でも、シリカ（ SiO_2 ）の含有量と、アルミナ（ Al_2O_3 ）に対するシリカ（ SiO_2 ）の質量比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）に着目し、これらが特定の範囲の石炭灰を含む混合セメントは、混和材としての石炭灰の特性を維持しつつ、短期の強度発現性の高い混合セメントが得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[0009] 〔1〕石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰を20～40質量%と、ポルトランドセメントを60～80質量%とを含み、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノール

アミンを100～300mg/kg含む、混合セメント。

〔2〕前記トリアルカノールアミンが、トリエタノールアミンである、前記〔1〕に記載の混合セメント。

〔3〕前記石炭灰中の SiO_2 含有量と Al_2O_3 含有量の合計が70～82質量%である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の混合セメント。

〔4〕前記石炭灰中の Fe_2O_3 含有量が5.0～8.0質量%である、前記〔1〕から〔3〕のいずれかに記載の混合セメント。

〔5〕前記石炭灰中の鉄分量に対する前記石炭灰に含まれる結晶相中の鉄分量の質量比（結晶相中 Fe 量/石炭灰中 Fe 量）が0.10～0.17である、請求項〔1〕から〔4〕のいずれかに記載の混合セメント。

〔6〕前記石炭灰中の不溶残分（insol）含有量が75～87質量%である、前記〔1〕から〔5〕のいずれかに記載の混合セメント。

〔7〕前記石炭灰のブレーン比表面積が2500～4000 cm^2/g である、前記〔1〕から〔6〕のいずれかに記載の混合セメント。

〔8〕前記石炭灰を25～35質量%と、ポルトランドセメントを65～75質量%とを含む、前記〔1〕から〔7〕のいずれかに記載の混合セメント。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、石炭灰を含み、石炭灰の混和材としての特性を維持しつつ、短期の強度発現性の高い混合セメントを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について説明する。

本発明の実施形態は、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰を20～40質量%と、ポルトランドセメントを60～80質量%とを含み、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノールアミンを100～300mg/kg含む、混合セメント組成物である。

[0012] 〔石炭灰〕

石炭灰は、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7のものである。石炭灰は、石炭火力発電所から生成されたものであることが好ましい。

セメントの混和材として石炭灰を用いた場合、そのメカニズムは明らかではないが、ポゾランの主成分の一つである SiO_2 の含有量と、ポゾランの主成分(SiO_2 、 Al_2O_3)の質量比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)が例えば3日材齢の短期の強度発現性に寄与することが分かった。

石炭灰中のポゾランは、セメントの水和反応により生成する水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と緩やかに反応して(ポゾラン反応)、水和物を生成し、硬化物の長期材齢の強度発現性に寄与することが知られている。

本開示の混合セメントは、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノールアミンのキレート作用によって混合セメント中に含まれるポルトランドセメントの水和反応が促進され、比較的早い段階でポルトランドセメントの水和反応によって生成された水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と、石炭灰中のポゾラン成分(Al_2O_3 、 SiO_2)とのポゾラン反応が起こり、短期の強度発現性が向上すると推測される。また、前記トリアルカノールアミンのキレート作用によって、ポルトランドセメント中の陽イオン(例えばカルシウムイオン(Ca^{2+})やアルミニウムイオン(Al^{3+}))がマス킹されると、混合セメントの水和反応の平衡状態を保つために、石炭灰中のポゾラン成分(SiO_2 、 Al_2O_3)に含まれる陽イオンが反応しやすくなると推測される。本開示の混合セメントは、前記トリアルカノールアミンのキレート作用によって、早い段階でポルトランドセメントの水和反応が促進され、生成された水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)と石炭灰に含まれていたポゾラン成分(Al_2O_3 、 SiO_2)とのポゾラン反応も早い段階で促進されると推測され、より短期の強度発現性の向上に寄与すると考えられる。

本明細書において、石炭灰中の SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 などの化学成

分は、JIS R 5204「セメントの蛍光X線分析方法」に準拠して測定した値をいう。

[0013] 石炭灰中の SiO_2 含有量は、55～60質量%であり、好ましくは55.0～59.5質量%、より好ましくは55.0～59.0質量%である。石炭灰中の SiO_2 含有量が55.0質量%未満であると、石炭灰に含まれるポゾラン成分の一つである SiO_2 含有量が少なすぎて、石炭灰を含む混合セメントが所望の長期の強度発現性を発揮しない場合がある。石炭灰中の SiO_2 含有量が60.0質量%を超えると、石炭灰に含まれる SiO_2 含有量が多いことから、相対的に Al_2O_3 の含有量が少なくなり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.7を超える。石炭灰中に含まれる SiO_2 含有量は、石炭灰に含まれる他の成分、例えば石炭灰中に含まれる Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等の含有量と相関関係があり、石炭灰中の SiO_2 含有量が増えると、相対的に他の成分の含有量が減る傾向がある。

[0014] 石炭灰中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比は2.3～2.7であり、好ましくは2.30～2.65である。石炭灰中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.7を超える場合には、石炭灰中のシリカ(SiO_2)の含有量が多く、アルミナ(Al_2O_3)の含有量が少なくなり、前記トリアルカノールアミンのキレート作用により混合セメント中のカルシウムイオンやアルミニウムイオンがマスキングされても、石炭灰のポゾラン成分中に含まれるアルミニウムイオンが少ないために、ポゾラン反応が早い段階で促進されず、短期の強度発現性を高くすることが難しくなる。

[0015] 石炭灰中の SiO_2 含有量と Al_2O_3 含有量の合計は、好ましくは70～82質量%、より好ましくは72.0～82.0質量%、さらに好ましくは75.0～81.5質量%である。混合セメントに含まれる石炭灰中の SiO_2 含有量と Al_2O_3 含有量の合計が70～82質量%であると、長期の強度発現性に寄与する緩やかなポゾラン反応とともに、前記トリアルカノールアミンのキレート作用によってポルトランドセメントの水和反応が促進される。前記混合セメントは、前記トリアルカノールアミンのキレート作用によって

、ポルトランドセメント中の陽イオンがマスキングされると、混合セメントの水和反応の平衡状態を保つために、石炭灰中のポゾラン成分 (SiO_2 、 Al_2O_3) に含まれる陽イオンが反応しやすくなる。前記混合セメントは、比較的早い段階で石炭灰に含まれているポゾラン成分 (Al_2O_3 、 SiO_2) がポルトランドセメントの水和反応により生成する水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と反応してポゾラン反応が促進され、短期の強度発現性の向上に寄与すると考えられる。

[0016] 石炭灰は、 Fe_2O_3 含有量が、好ましくは5.0～8.0質量%であり、より好ましくは5.1～7.9質量%である。石炭灰中の Fe_2O_3 含有量が、短期の強度発現性に寄与するメカニズムは明らかではないが、石炭灰中の Fe_2O_3 含有量が5.0～8.0質量%であると、石炭灰中に含まれる SiO_2 含有量と、石炭灰中に含まれる SiO_2 以外の他の成分、例えば石炭灰中の Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等の含有量との関係から、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7となりやすく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が短期の強度発現性に寄与する好適な範囲になりやすいと推測される。

[0017] 石炭灰中の鉄分量（石炭灰中 Fe 量）に対する石炭灰に含まれる結晶相中の鉄分量（結晶相中 Fe 量）の質量比（結晶相中 Fe 量／石炭灰中 Fe 量）は、好ましくは0.10～0.17であり、より好ましくは0.110～0.170である。石炭灰中の鉄分量に対する石炭灰に含まれる結晶相中の鉄分量の質量比（結晶相中 Fe 量／石炭灰中 Fe 量）は、石炭灰中に含まれる結晶相量と非晶質相量の質量比を表す指標となる。本明細書において、結晶相中 Fe 量は、後述する実施例に記載の石炭灰中の結晶相及び非晶質相（質量%）の測定方法によって求められるものであり、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} （質量%）を考慮に入れて算出した結晶相 Fe 量をいう。本明細書において、「未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} （質量%）を考慮に入れて算出した結晶相 Fe 量」を、「結晶相中 Fe 量」ともいう。

結晶相中 Fe 量／石炭灰中 Fe 量が0.10～0.17であると、結晶相中の鉄分量が比較的小さく、言い換えれば、石炭灰中のポゾラン反応に寄与

しない結晶相量が比較的少なくなり、ポゾラン反応に寄与するアルミナ (Al_2O_3) やシリカ (SiO_2) を含む非晶質相量が相対的に多くなると推測される。結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量が 0.17 を超えて大きくなると、石炭灰中の結晶相の含有量が多くなると推測され、相対的にポゾラン反応に寄与しやすい非晶質相が少なくなる。石炭灰中の結晶相としては、例えば石英又はクリストバライト (SiO_2)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 又は $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、ヘマタイト (Fe_2O_3)、マグネタイト (Fe_3O_4) 等が挙げられる。

石炭灰中の結晶相量と非晶質相量の指標を表す結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量の質量比が 0.17 以下であると、石炭灰中の結晶相量が少なく、相対的に非晶質相量が多くなる。混合セメントは、混合セメントに含まれる石炭灰の結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量の質量比が 0.17 以下であると、前記トリアルカノールアミンのキレート作用によって比較的早い段階でポルトランドセメントの水和反応が促進されて水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) が生成され、この水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と非晶質相に含まれていたポゾラン成分 (Al_2O_3 、 SiO_2) とのポゾラン反応が起こり、短期の強度発現性が向上すると推測される。さらに、前記混合セメントは、前記トリアルカノールアミンのキレート作用によって、ポルトランドセメント中の陽イオンがマスキングされると、混合セメントの水和反応の平衡状態を保つために、石炭灰中のポゾラン成分 (SiO_2 、 Al_2O_3) に含まれる陽イオンが反応しやすくなり、比較的緩やかに反応するポゾラン反応の反応性が早い段階でも促進され、短期の強度発現性の向上に寄与すると考えられる。石炭灰の結晶相と非晶質相の指標を示す結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量の質量比は、数値が小さいほど石炭灰中の結晶相が少なく、非晶質相が多くなり、言い換えれば、石炭灰に含まれるポゾラン成分 (Al_2O_3 、 SiO_2) が多くなり、ポゾラン反応を起こしやすくなる。通常、石炭灰中の結晶相 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量の質量比は 0.10 以上である。

[0018] 石炭灰は、不溶残分 (insol) 含有量が、好ましくは 75～87 質量

%であり、より好ましくは75.5～86.5質量%である。石炭灰中の不溶残分には、ケイ酸やケイ酸塩を構成する結晶相及び非晶質相（ガラス相）が含まれると考えられる。混合セメントに含まれる石炭灰中の不溶残分（insol）が短期の強度発現性に寄与するメカニズムは明らかではない。混合セメントに含まれる石炭灰中の不溶残分（insol）が75.0～87.0質量%であれば、石炭灰中に含まれるポゾラン反応に寄与するポゾラン成分（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）が含まれる非晶質相が比較的多くなる。混合セメントは、 SiO_2 の含有量と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比とが好適な範囲の石炭灰と、前記トリアルカノールアミンとを含むことによって、長期の強度発現性に寄与する緩やかなポゾラン反応とともに、比較的早い段階でも石炭灰に含まれていたポゾラン成分（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）がポルトランドセメントの水和反応により生成する水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と反応してポゾラン反応が促進され、短期の強度発現性を高くできると推測される。

本明細書において、石炭灰中の不溶残分とは、JIS R5202「セメントの化学分析法」に記載された方法に準拠して測定した石炭灰の不溶残分をいう。

[0019] 石炭灰は、そのブレン比表面積が、好ましくは $2500\sim4000\text{ cm}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $2600\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $2700\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、よりさらに好ましくは $2800\sim4000\text{ cm}^2/\text{g}$ である。

石炭灰のブレン比表面積が大きいと活性が高くなり、比較的早い段階において、石炭灰中に含まれていたポゾラン成分（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）がポルトランドセメントの水和反応により生成する水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と反応しやすい。石炭灰のブレン比表面積が $2500\sim4000\text{ cm}^2/\text{g}$ であると、石炭灰とポルトランドセメントを均一に混合することができ、前記トリアルカノールアミンのキレート作用がポルトランドセメント及び石炭灰中のポゾラン成分であるアルミナ（ Al_2O_3 ）にも及び、比較的早い

段階でポゾラン反応が進行し、短期の強度発現性を高くすることができる。

本明細書において、石炭灰のブレン比表面積は、JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準拠して測定した値をいう。

[0020] 石炭灰は、混合セメント中に、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、20～40質量%含まれ、25～35質量%含まれることがより好ましい。混合セメント中に、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、石炭灰が20質量%未満含まれると、石炭灰の量が少なすぎて、石炭灰を有効利用することができない。混合セメント中に、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、石炭灰が40質量%を超えて含まれると、短期材齢における水硬性のほとんどない石炭灰の量が多すぎて、混合セメントの短期の強度発現性が低下する。混合セメント中に、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、前記トリアルカノールアミンを100～300mg/kgとともに石炭灰が20～40質量%含まれ、前記石炭灰が、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7のものであれば、短期の強度発現性の向上に寄与することができる。

[0021] [ポルトランドセメント]

混合セメントに含まれるポルトランドセメントの種類は、特に限定されない。ポルトランドセメントとしては、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が挙げられる。

[0022] 混合セメント中には、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、ポルトランドセメントが60～80質量%含み、65～75質量%含むことが好ましい。石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、ポルトランドセメントの含有量が60質量%未満であると、セメントの量が少ないために所望の強度を有する硬化物を得ることができず、ポルトランドセメントの含有量が80質量%を超えると、混合セメント中に含まれる石炭灰の量が少なくなり石炭灰を有効に利用することができない。

[0023] [トリアルカノールアミン]

混合セメントは、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノールアミンを100～300mg/kg含み、好ましくは150～250mg/kg含まれる。前記トリアルカノールアミンは、ポルトランドセメントに対するキレート作用によって、ポルトランドセメントの水和反応が促進され、比較的早い段階で水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) が生成され、また前記トリアルカノールアミンのキレート作用が石炭灰中のポゾラン成分であるアルミナ (Al_2O_3) にも及ぶと推測され、ポルトランドセメントの水和作用によって生成した水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と石炭灰中のポゾラン成分 (Al_2O_3 、 SiO_2) がより反応しやすくなり、比較的早い段階でポゾラン反応が進行し、短期の強度発現性に寄与することができると考えられる。前記トリアルカノールアミンの含有量が、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して100mg/kg未満であると、トリアルカノールアミンのキレート作用が少なすぎて、ポルトランドセメントの水和反応が緩やかになり、短期の強度発現性を高くすることができない場合がある。トリアルカノールアミンの含有量が、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して300mg/kgを超えても、含有量に見合うキレート作用が起こらず、ポルトランドセメントの水和反応をさらに促進することができない。

[0024] トリアルカノールアミンは、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有し、具体的には、例えば、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。中でもトリエタノールアミンが好ましい。石炭灰を含んでいないポルトランドセメントは、トリイソプロパノールアミンとトリエタノールアミンとでは、トリイソプロパノールアミンを用いた方が、例えば3日材齢の短期の強度（例えばモルタル強さ）が高くなる場合がある。

一方、石炭灰を20～40質量%含む混合セメントの場合は、トリエタノールアミンを用いた場合の方が、トリイソプロパノールアミンを用いた場合よりも短期の強度増進の効果が大きくなる。トリエタノールアミンを用いた

場合に、石炭灰を含む混合セメントの短期の強度発現性の向上への寄与が大きくなるメカニズムは明らかではないが、石炭灰中に含まれるポゾラン成分 (Al_2O_3 、 SiO_2) との反応が起こりやすい速度で、トリエタノールアミンの適度なキレート作用によって、ポルトランドセメントの水和反応が促進されて水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) が生成されるためと考えられる。

[0025] 〔混合セメントの製造〕

混合セメントは、石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、 SiO_2 含有が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰を20～40質量%と、ポルトランドセメントを60～80質量%とを混合し、さらに、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノールアミンを100～300mg/kgを混合して製造することができる。

[0026] 混合セメントは、石炭灰及びポルトランドセメントの他に、混和材を配合して、混合セメント組成物として用いることができる。混和材としては、例えば、高炉スラグ粉末、石灰石粉末、石英粉末、石膏等が挙げられる。

実施例

[0027] 次に、本発明を実施例により、詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0028] 石炭灰の分析

例1～9の石炭灰を分析した。石炭灰の化学成分の分析は、JIS R5204「セメントの蛍光X線分析方法」に準拠して測定した。石炭灰の化学成分の分析の結果から、石炭灰に含まれるシリカ (SiO_2) とアルミナ (Al_2O_3) の合計値と、アルミナに対するシリカの質量比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) を算出した。

例1～9の石炭灰中のホウ素 (B) 及びフッ素 (F) は、セメント協会標準試験方法 (JCA S 1-53に準拠して測定した。

また、石炭灰中の強熱減量 (ig. loss) と不溶残分 (insol) は、JIS R5202「セメントの化学分析法」に準拠して測定した石炭

灰の不溶残分をいう。また、石炭灰のブレン比表面積は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して測定した。結果を表1に示す。

[0029] また、各石炭灰の非晶質相を後述する方法で測定したところ、例1～6の石炭灰の非晶質相量は、66.7～68.2質量%の範囲であった。例7～9の石炭灰の非晶質相量は、60.5～61.9質量%の範囲であった。例1～9の各石炭灰中の非晶質相量（質量%）は、表1に示される。表1中の石炭灰中の非晶質相量 G_{FA} （質量%）は、石炭灰のリートベルト解析による相非晶質相量 G_{total} （質量%）から石炭灰の未燃カーボン量（質量%）を差し引いた値である。石炭灰中の結晶相及び非晶質相量（質量%）の測定方法を以下に記載する。

[0030] （石炭灰中の結晶相及び非晶質相量（質量%）の測定）

石炭灰中の結晶相及び非晶質相量（質量%）の測定は、粉末X線回折装置により、内部標準物質を用いて、リートベルト解析法により測定した。粉末X線回折装置としては、D8 Advance（Bruker AXS（ブルカー・エイエックス）社製）を用いた。測定条件、内部標準物質、リートベルト解析条件を以下に記載した。

測定条件

X線管球：Cu

管電圧：40 kV

管電流：40 mA

回折角 2θ の測定範囲：開始角 5° ，終了角 $70^\circ / 75^\circ$

※内部標準物質としてルチル型二酸化チタンを添加した場合、終了角を 70° とすると 70° 付近の二酸化チタンのピーク形状が正しく取得できない。このため二酸化チタンを添加した試料については終了角を 75° とした。

ステップ幅： $0.025^\circ / step$

計数時間： $60 sec. / step$

内部標準物質：ルチル型二酸化チタン

リートベルト解析条件

リートベルト解析ソフト：TOPAS Ver. 4. 2 (Bruker AXS (ブルカー・エイエックス) 社製)

ゼロ点補正：無し

試料面の高さの補正：有り

解析対象鉱物：石英、ムライト (3 : 2)、無水石膏、石灰石、マグネタイト、ヘマタイト、二酸化チタン (内部標準物質として添加した試料のみ)

ヘマタイト相の選択配向関数：ヘマタイト相の選択配向は回折角 $2\theta = 35.5^\circ$ 付近の (1 1 0) 面の回折線に生じるものとし、March Dollase関数を用いて、係数の初期値を1として精密化を行なった。マグネタイト相に関しては、選択配向が生じないものとした。

[0031] 石炭灰中のマグネタイト、ヘマタイトなどの結晶相及び非晶質相の測定手順を以下に記載した。

(i) 内部標準物質として、ルチル型二酸化チタンを20質量%添加した石炭灰 (試料1) と、内部標準物質を添加しない石炭灰 (試料2) を作製した。

(ii) 内部標準物質を添加しない石炭灰 (試料2) を、粉末X線回折装置を用いて測定し、得られた石炭灰 (試料2) の粉末X線回折パターンと、解析対象鉱物の石英、ムライト、無水石膏、石灰石、マグネタイト、ヘマタイトのそれぞれの理論プロファイルのフィッティングを行ない、石炭灰中に含まれる各解析対象鉱物の定量分析を行い、解析ソフトによって、各解析対象鉱物の量 (質量%) を算出した。マグネタイト、ヘマタイトについては、内部標準物質を添加しない石炭灰 (試料2) のみから、石炭灰中のマグネタイト、ヘマタイトの量 (質量%) を算出した。

マグネタイトとヘマタイトの定量分析に内部標準物質を添加しない試料2を用いるのは、マグネタイト、ヘマタイトの回折角 $2\theta = 35.5^\circ \sim 35.6^\circ$ 付近のピークと、ルチル型二酸化チタンの回折角 $2\theta = 36.1^\circ$ 付近のピークとが近接するためである。特に内部標準物質として粒子径が小さく、結晶子サイズが小さいルチル型二酸化チタンを用いた場合、ピークのブロードニングが起こり、ルチル型二酸化チタンの回折角 $2\theta = 36.1^\circ$ 付

近のピークのボトム付近が、マグネタイト、ヘマタイトのピークと重なり（オーバーラップ）、特にマグネタイトやヘマタイトの含有量が少ない場合に、定量した値に大きく影響を及ぼすからである。

(iii) 内部標準物質であるルチル型二酸化チタンを添加した石炭灰（試料 1）を、粉末 X 線回折装置を用いて測定し、得られた石炭灰（試料 1）の粉末 X 線回折パターンと、解析対象鉱物の石英、ムライト、無水石膏、石灰石、ヘマタイト、マグネタイト、二酸化チタンのそれぞれの理論プロファイルのフィッティングを行ない、内部標準物質を添加した石炭灰（試料 1）に含まれる各解析対象鉱物の定量分析を行い、解析ソフトによって、各解析対象鉱物の量（質量％）を算出した。

(iv) 試料 1 のルチル型二酸化チタンの定量値から、以下の（A）式により、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} （質量％）を算出した。

$$\text{総非晶質相量 } G_{total} = 100 \times (Y - X) / \{Y \times (100 - X) / 100\} \quad (A)$$

ただし、式（A）中、X は内部標準物質の添加量（20 質量％）、Y はルチル型二酸化のリートベルト解析値（％）である。

(v) 試料 1 の解析対象鉱物の結晶相の含有量（質量％）から総非晶質相を定量した後、試料 2 の解析対象鉱物の含有量（質量％）から、以下の（B）式により、総非晶質相を考慮に入れた結晶相の含有量を算出した

$$\text{結晶相（総非晶質相量 } G_{total} \text{ 考慮）} = \text{結晶相（試料 2 解析値）} \times (100 - G_{total}) / 100 \quad (B)$$

ただし、式（B）中、 G_{total} は試料 1 の解析値と（A）式より得られた総非晶質定量値（％）である。

(vi) 下記式（1）により、（A）式より算出した総非晶質相量 G_{total} （質量％）から石炭灰中の未燃カーボン含有量（質量％）を差し引いた値を石炭灰中の非晶質相量 G_{FA} （質量％）とした。未燃カーボン量は、JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」に準拠して測定した強熱減量を石炭灰中の未燃カーボン含有量（質量％）とした。

石炭灰中の非晶質相量 G_{FA} （質量％）＝リートベルト解析による総非晶質相量

$$G_{\text{total}} \text{ (質量\%)} - \text{未燃カーボン含有量 (質量\%)} \quad (1)$$

[0032] 例 1 ～ 9 の石炭灰中の鉄分量に対する石炭灰に含まれる結晶相中の鉄分量の質量比（結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量）は、以下のように算出した。

(i) 石炭灰中の Fe 量は、JIS R 5204 「セメントの蛍光 X 線分析方法」に準拠して測定した酸化物換算の鉄分量（酸化鉄(III) : Fe_2O_3 ）の測定値 1 から下記式（2）により鉄分量を換算して算出した。

$$\text{石炭灰中の鉄分量 (石炭灰中 Fe 量)} = \text{測定値 1} \times 2 \text{ Fe} / \text{Fe}_2\text{O}_3 (111.6 / 159.7) \text{ (質量\%)} \quad (2)$$

(ii) 石炭灰に含まれる結晶相中の鉄分量は、石炭灰に含まれる未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} (質量%) を考慮に入れて算出した結晶相中のヘマタイトの含有量 (質量%) を測定値 2 とし、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} (質量%) を考慮に入れて算出した結晶相中のマグネタイトの含有量 (質量%) を測定値 3 とし、下記式（3）により算出した。

$$\begin{aligned} \text{石炭灰に含まれる未燃カーボンを含む総非晶質相量 } G_{\text{total}} \text{ を考慮した結晶相中の鉄分量 (Fe 量)} = & [\text{測定値 2} \times \{2 \text{ Fe} / \text{Fe}_2\text{O}_3 (111.6 / 159.7)\}] + \\ & [\text{測定値 3} \times \{3 \text{ Fe} / \text{Fe}_3\text{O}_4 (167.4 / 231.5)\}] \quad (3) \end{aligned}$$

(iii) 前記式（2）により求めた石炭灰中の鉄分量(石炭灰中 Fe 量)と、前記式（3）により求めた石炭灰に含まれる未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} を考慮した結晶相中の鉄分量（結晶相中 Fe 量）から、石炭灰中の Fe 量に対する未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} を考慮した結晶相中の Fe 量の質量比（結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量）を求めた。結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0033]

[表1]

系1	化学分析値(質量%)														化学分析値(ppm)			結晶相中Fe量／ 石灰灰中Fe量	*非晶質 相量G _{FA} (質量%)	計算値		ブレン 比表面積 cm ² /g
	ig.loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	B	F	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (質量%)					
例1	5.26	86.35	57.27	23.55	5.26	3.20	0.96	0.46	0.30	1.36	1.33	0.40	0.06	176	101		2.43	80.82	3620			
例2	6.21	83.71	56.74	22.69	5.10	3.39	1.36	0.34	0.26	1.22	1.36	0.30	0.04	404	73		2.50	79.43	3410			
例3	5.02	85.68	58.99	22.44	5.73	2.47	1.36	0.51	0.71	1.11	1.24	0.28	0.06	226	95		2.63	81.43	3540			
例4	3.05	83.75	58.60	22.23	7.89	2.24	1.58	0.38	0.70	1.65	1.11	0.27	0.05	514	95		2.64	80.83	3140			
例5	3.50	80.35	57.79	23.69	7.00	1.86	1.75	0.00	0.63	1.71	1.19	0.29	0.04	496	113		2.44	81.48	3270			
例6	3.16	75.87	55.14	23.61	7.82	2.67	2.07	0.00	0.86	1.97	1.05	0.34	0.05	777	123		2.34	78.75	2860			
例7	1.75	90.13	65.89	21.63	4.40	1.84	1.06	0.03	0.42	1.09	1.09	0.28	0.04	102	216		3.05	87.52	3060			
例8	3.10	91.23	63.93	21.85	4.65	1.99	0.84	0.05	0.65	1.12	1.11	0.34	0.06	125	102		2.93	85.78	3040			
例9	3.22	92.46	64.39	22.22	4.20	1.35	0.64	0.02	0.46	1.40	1.14	0.26	0.05	49	108		2.90	86.61	3260			

*：非晶質相量G_{FA}(質量%)は、石炭灰のリートベルト解析による相非晶質相量G_{total}(質量%)から石炭灰の未燃カーボン量(質量%)を差し引いた値である。

[0034] (実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 6)

普通ポルトランドセメント、例 1 ～ 9、並びにトリエタノールアミン (TEA)、トリイソプロパノールアミン (TIPA) 及びジエチレングリコール (DEG) からなる群から選ばれる一種の添加剤を用いて、表 2 に示す配合で、混合セメントを製造した。石炭灰の含有量は、石炭灰と普通ポルトランドセメントの合計量 100 質量%に対する混合率である。また、トリエタノールアミン (TEA)、トリイソプロパノールアミン (TIPA) 及びジエチレングリコール (DEG) から選ばれる一種の添加剤の添加量は、石炭灰と普通ポルトランドセメントの合計量 1000 kg に対する添加量 (mg/kg) である。表 2 には、混合セメントに用いた石炭灰について、シリカ (SiO_2) とアルミナ (Al_2O_3) の化学成分量 (質量%)、アルミナに対するシリカの質量比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)、 Fe_2O_3 の化学成分量 (質量%)、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} を考慮した結晶相中 Fe 量/石炭灰中 Fe 量の質量比、ブレン比表面積 (cm^2/g) を記載した。

[0035] モルタル強さ

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 6 の混合セメントについて、JIS R5201「セメントの物理試験方法」の「11 強さ試験」に準拠して、3 日材齢のモルタル圧縮強さ (N/mm^2) を測定した。比較例 6 の石炭灰の含有量が 25 質量%の混合セメントを用いたモルタル供試体の 3 日材齢のモルタル圧縮強さを 1.00 として、実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 6 のモルタル強さの相対値を算出した。

また、一部の実施例及び比較例について、JIS R5201「セメントの物理試験方法」の「11 強さ試験」に準拠して、28 日材齢又は 91 日材齢のモルタル圧縮強さ (N/mm^2) を測定し、比較例 6 の混合セメントを用いたモルタル供試体の 28 日材齢のモルタル圧縮強さを 1.00 として、実施例 6 ～ 8 及び比較例 3 のモルタル強さの相対値を算出した。また、比較例 6 の混合セメントを用いたモルタル供試体の 91 日材齢のモルタル圧縮強さを 1.00 として、実施例 6 ～ 8 及び比較例 3 のモルタル強さの相対値を

算出した。結果を表 2 に示す。

[0036]

[表2]

表2	石炭灰								添加剤		3日材齢のモルタル強さ*			28日材齢 のモルタル強さ	91日材齢 のモルタル強さ
	種類	SiO ₂ (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (質量%)	Fe ₂ O ₃ (質量%)	結晶相中Fe量/ 石炭灰中Fe量	ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	種類	添加量 (mg/kg)	石炭灰 含有量 25質量%	石炭灰 含有量 30質量%	石炭灰 含有量 35質量%	石炭灰 含有量 25質量%	石炭灰 含有量 25質量%
実施例1	例1	57.27	23.55	2.43	80.82	5.26	0.145	3620	TEA	200	1.17	1.09	1.01	—	—
実施例2	例2	56.74	22.69	2.50	79.43	5.10	0.168	3410	TEA	200	1.16	1.08	1.00	—	—
実施例3	例3	58.99	22.44	2.63	81.43	5.73	0.133	3540	TEA	200	1.15	1.07	0.99	—	—
実施例4	例4	58.60	22.23	2.64	80.83	7.89	0.119	3140	TEA	200	1.14	1.06	0.99	—	—
実施例5	例5	57.79	23.69	2.44	81.48	7.00	0.125	3270	TEA	200	1.16	1.10	1.01	—	—
実施例6	例6	55.14	23.61	2.34	78.75	7.82	0.113	2860	TEA	200	1.18	1.10	1.02	1.15	1.16
実施例7	例6	55.14	23.61	2.34	78.75	7.82	0.113	2860	TEA	100	1.16	1.08	0.98	1.15	1.16
実施例8	例6	55.14	23.61	2.34	78.75	7.82	0.113	2860	TEA	300	1.14	1.10	0.98	1.17	1.15
比較例1	例7	65.89	21.63	3.05	87.52	4.40	0.187	3060	TEA	200	1.11	1.04	0.96	—	—
比較例2	例8	63.93	21.85	2.93	85.78	4.65	0.188	3040	TEA	200	1.12	1.04	0.94	—	—
比較例3	例9	64.39	22.22	2.90	86.61	4.20	0.214	3260	TEA	200	1.11	1.04	0.95	1.09	1.09
比較例4	例6	55.14	23.61	2.34	78.75	7.82	0.113	2860	TIPA	200	1.05	0.97	0.88	—	—
比較例5	例6	55.14	23.61	2.34	78.75	7.82	0.113	2860	DEG	200	1.10	1.02	0.91	—	—
比較例6	例6	55.14	23.61	2.34	78.75	7.82	0.113	2860	—	0	1.00	0.95	0.83	1.00	1.00

* : 比較例6(石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg)の混合セメントを用いたモルタル供試体の3日材齢のモルタル強さを1.00として算出した。
* * : 比較例6(石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg)の混合セメントを用いたモルタル供試体の28日材齢のモルタル強さを1.00として算出した。
* * * : 比較例6(石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg)の混合セメントを用いたモルタル供試体の91日材齢のモルタル強さを1.00として算出した。

[0037] 表2に示すように、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰含有量が25質量%の実施例1～6の混合セメントは、比較例6（石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg）に対する3日材齢のモルタル強さの相対値が、それぞれ1.14以上であり、短期の強度発現性が向上した。

また、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰含有量が30質量%の実施例1～6の混合セメントも、比較例6（石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg）に対する3日材齢のモルタル強さの相対値が、それぞれ1.06以上であり、短期の強度発現性が向上したことが確認できた。

SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰含有量が35質量%の実施例1～6の混合セメントも、比較例6（石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg）に対する3日材齢のモルタル強さの相対値が、それぞれ0.98以上であり、短期の強度発現性が向上した。

また、石炭灰含有量が25質量%の実施例6～8の混合セメントはいずれも比較例6（石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg）に対する28日材齢のモルタル強さの相対値と91日材齢のモルタル強さ相対値が、1.15以上であり、混合セメントに含まれる石炭灰は、長期の強度発現性に寄与する特性も維持していた。

[0038] さらに、 SiO_2 含有量及び $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が上記範囲を満たし、トリエタノールアミン（TEA）を200mg/kg含み、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} を考慮した結晶相中Fe量/石炭灰中Fe量の質量比が0.10～0.17の範囲にある石炭灰を用いた実施例1～8の混合セメントは、石炭灰の含有量が25質量%、30質量%、35質量%のいずれの場合も、比較例6（石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg）に対する3日材齢のモルタル強さの相対値が、比較例1～5の混合セメントの石炭灰の含有量が25質量%、30質量%、35質量%のそれぞれの相対値

よりも大きく、短期の強度発現性が向上した。表 1 に示すように、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} を考慮した結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量の質量比が 0.10 ~ 0.17 の範囲にある例 1 ~ 6 の石炭灰は、未燃カーボンを含む総非晶質相量 G_{total} を考慮した結晶相中 Fe 量 / 石炭灰中 Fe 量の質量比が 0.17 を超えている例 7 ~ 8 の石炭灰に比べて石炭灰中の非晶質相量 G_{FA} が多かった。

[0039] 一方、表 2 に示すように、 SiO_2 含有量が 60 質量%を超えており、かつ $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が 2.7 を超えている石炭灰を用いた比較例 1 ~ 3 の混合セメントは、石炭灰含有量が 25 質量%、30 質量%、35 質量%のいずれの場合も、比較例 6（石炭灰含有量 25 質量%、添加剤 0 mg / kg）に対する 3 日材齢のモルタル強さの相対値がそれぞれ 1.14 未満、1.06 未満、0.98 未満と低く、短期の強度発現性が実施例 1 ~ 6 の混合セメントに比べて向上していなかった。

また、石炭灰含有量が 25 質量%の比較例 3 の混合セメントは比較例 6（石炭灰含有量 25 質量%、添加剤 0 mg / kg）に対する 28 日材齢のモルタル強さの相対値と 91 日材齢のモルタル強さの相対値が、1.09 であり、混合セメントに含まれる石炭灰は、長期の強度発現性に寄与する特性も維持していたが、実施例 6 ~ 8 と比べて、長期の強度発現性は若干低くなった。

[0040] 表 2 の比較例 4 及び 5 に示すように、 SiO_2 含有量が 55 ~ 60 質量%かつ $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が 2.3 ~ 2.7 である石炭灰を用いた場合であっても、添加剤として、トリイソプロパノールアミン（TIPA）又はジエチレングリコール（DEG）を用いた場合には、添加剤の普通ポルトランドセメントに対するキレート作用が適切ではなく、比較例 4 及び 5 の混合セメントは、石炭灰含有量が 25 質量%、30 質量%、35 質量%のいずれの場合も、比較例 6（石炭灰含有量 25 質量%、添加剤 0 mg / kg）に対する 3 日材齢のモルタル強さの相対値が、それぞれ 1.14 未満、1.06 未満、0.98 未満であり、短期の強度発現性が実施例 1 ~ 6 の混合セメント

に比べて向上していなかった。

[0041] 表2の比較例6に示すように、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰を用いた場合であっても、添加剤を用いていない場合には、石炭灰含有量が25質量%、30質量%、35質量%と多くなるに従って、比較例6（石炭灰含有量25質量%、添加剤0mg/kg）に対する3日材齢のモルタル強さの相対値が低くなった。石炭灰自体は短期材齢における水硬性が殆どないため、石炭灰が多くなるほど、3日材齢のモルタル強さの相対値が低くなったと推測される。

産業上の利用可能性

[0042] 本発明によれば、石炭火力発電所における発電量の増加にともない、発生量が増加している石炭灰を有効に利用することができ、短期の強度発現性の高い、特定の成分を有する石炭灰を含む混合セメントを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 石炭灰とポルトランドセメントの合計量に対して、 SiO_2 含有量が55～60質量%かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の質量比が2.3～2.7である石炭灰を20～40質量%と、ポルトランドセメントを60～80質量%とを含み、炭素数3以下の直鎖状のアルカノール基を3個有するトリアルカノールアミンを100～300mg/kg含む、混合セメント。
- [請求項2] 前記トリアルカノールアミンが、トリエタノールアミンである、請求項1に記載の混合セメント。
- [請求項3] 前記石炭灰中の SiO_2 含有量と Al_2O_3 含有量の合計が70～82質量%である、請求項1又は2に記載の混合セメント。
- [請求項4] 前記石炭灰中の Fe_2O_3 含有量が5.0～8.0質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の混合セメント。
- [請求項5] 前記石炭灰中の鉄分量に対する前記石炭灰に含まれる結晶中の鉄分量の質量比（結晶相中Fe量/石炭灰中Fe量）が0.10～0.17である、請求項1～4のいずれか1項に記載の混合セメント。
- [請求項6] 前記石炭灰中の不溶残分（insol）含有量が75～87質量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の混合セメント。
- [請求項7] 石炭灰のブレン比表面積が2500～4000cm²/gである、請求項1～6のいずれか1項に記載の混合セメント。
- [請求項8] 前記石炭灰を25～35質量%と、ポルトランドセメントを65～75質量%とを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の混合セメント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C04B28/04 (2006.01) i, B09B3/00 (2006.01) i, C04B7/26 (2006.01) i, C04B18/10 (2006.01) i, C04B24/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C04B7/00-28/36, B09B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/077251 A1 (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 22 May 2014, tables 1, 3 (Family: none)	1-4, 6-8 5
Y	JP 2006-256919 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 28 September 2006, paragraph [0018] (Family: none)	1-4, 6-8
Y	JP 08-100403 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 16 April 1996, paragraph [0025] (Family: none)	1-4, 6-8
Y	JP 05-186251 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 27 July 1993, paragraph [0027] (Family: none)	1-4, 6-8
Y	JP 54-043008 B1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 18 December 1979, column 3, line 7, to column 10, line 3, table 2 (Family: none)	1-4, 6-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06.12.2017

Date of mailing of the international search report
26.12.2017

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/033785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-022146 A (W. R. GRACE & CO.) 05 February 1982, page 3, lower right column, line 14, to page 4, upper left column, line 2, tables II-III, V, VII-X & US 4318744 A, column 2, lines 23-28, tables II, III, V, VII-X & GB 2077252 A & DE 3121814 A & FR 2483908 A & AR 231123 A & NZ 197121 A & PH 16798 A & AU 7040581 A & ES 502809 A & BR 8103453 A & CA 1138003 A & HK 9284 A & ZA 8103047 A & IT 1142539 B & KR 10-1984-0001611 B1 & IT 8148610 D0	1-4, 6-8
Y	JP 2001-330574 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 30 November 2001, paragraph [0014] (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B28/04(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C04B7/26(2006.01)i, C04B18/10(2006.01)i, C04B24/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B7/00-28/36, B09B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2014/077251 A1 (太平洋セメント株式会社) 2014.05.22, 表 1, 3 (ファミリーなし)	1-4, 6-8 5
Y	JP 2006-256919 A (電気化学工業株式会社) 2006.09.28, 段落[0018] (ファミリーなし)	1-4, 6-8
Y	JP 08-100403 A (三菱マテリアル株式会社) 1996.04.16, 段落[0025] (ファミリーなし)	1-4, 6-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 和秀

4 T

4039

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 05-186251 A (出光石油化学株式会社) 1993. 07. 27, 段落[0027] (ファミリーなし)	1-4, 6-8
Y	JP 54-043008 B1 (新日本製鉄化学工業株式会社) 1979. 12. 18, 第 3 欄第 7 行～第 10 欄第 3 行及び第 2 表 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
Y	JP 57-022146 A (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー) 1982. 02. 05, 第 3 頁右下欄第 14 行-第 4 頁左上欄第 2 行及び表 II-III, V, VII-X & US 4318744 A, 第 2 欄第 23-28 行及び表 II, III, V, VII-X & GB 2077252 A & DE 3121814 A & FR 2483908 A & AR 231123 A & NZ 197121 A & PH 16798 A & AU 7040581 A & ES 502809 A & BR 8103453 A & CA 1138003 A & HK 9284 A & ZA 8103047 A & IT 1142539 B & KR 10-1984-0001611 B1 & IT 8148610 D0	1-4, 6-8
Y	JP 2001-330574 A (太平洋セメント株式会社) 2001. 11. 30, 段落[0014] (ファミリーなし)	6