(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5579608号
(P5579608)

(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 I		
C04B 28/18	(2006.01)	C04B	28/18	
C04B 14/28	(2006.01)	C04B	14/28	
C04B 22/12	(2006.01)	C04B	22/12	
C04B 14/10	(2006.01)	C04B	14/10	Z
C04B 22/06	(2006.01)	C04B	22/06	A

請求項の数 10　(全 36 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-528140 (P2010-528140)
(86)(22)出願日　平成20年10月2日 (2008.10.2)
(65)公表番号　特表2010-540401 (P2010-540401A)
(43)公表日　平成22年12月24日 (2010.12.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/078640
(87)国際公開番号　WO2009/046230
(87)国際公開日　平成21年4月9日 (2009.4.9)
審査請求日　平成23年8月10日 (2011.8.10)
(31)優先権主張番号　60/976,992
(32)優先日　平成19年10月2日 (2007.10.2)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　510092904
ジェイムズ　ハーディー　テクノロジー　リミテッド
ＪＡＭＥＳ　ＨＡＲＤＩＥ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ　ＬＩＭＩＴＥＤ
アイルランド国　２　ダブリン　ハーコート　ストリート　ハーコート　センター　セカンド　フロアー　ヨーロッパ　ハウス　（番地なし）
(74)代理人　100123788
弁理士　宮崎　昭夫
(74)代理人　100127454
弁理士　緒方　雅昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セメント系配合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シリカと、
$CaCl_2$、NH_4Cl、LiCl、$NiCl_2$、KOH、LiOH、NaOH、NaF、Na_2CO_3、Na_2SO_4、NaSCN、Li_2CO_3、K_2SiO_3、Na_2SiO_3、またはLi_2SiO_3と、
カルシウム源と、
フィラーと
を含み、
配合物の硬化後、酸化カルシウムと全二酸化ケイ素のモル比は０．８０～１．８０であり、
配合物の硬化後、酸化カルシウムと結晶質シリカ源由来の反応シリカのモル比は１．０～８．０であり、
全二酸化ケイ素は、結晶質および非晶質シリカ源由来の反応シリカの和を表し、
配合物の硬化後、配合物中における結晶質シリカ源由来の反応シリカの含量は５～３０重量％である、
セメント系配合物。
【請求項２】
前記シリカが、配合物中に２５重量％未満で供給され、ブレーン値５００m^2／ｋｇを超える、請求項１に記載の配合物。

【請求項３】
前記シリカが、結晶質シリカである、請求項１又は２に記載の配合物。
【請求項４】
硬化後の配合物が、１５％未満のマトリックス中の残留シリカ含量を有する、請求項１～３の何れか１項に記載の配合物。
【請求項５】
前記シリカは、直径が２０ミクロン未満であり、ｄ５０が１５ミクロン未満である、請求項１～４の何れか１項に記載の配合物。
【請求項６】
前記酸化カルシウムと全二酸化ケイ素のモル比は１．００～１．６０である、請求項１～５の何れか１項に記載の配合物。
【請求項７】
前記酸化カルシウムと全二酸化ケイ素のモル比は１．２０～１．６０である、請求項１～６の何れか１項に記載の配合物。
【請求項８】
前記酸化カルシウムと結晶質シリカ源由来の反応シリカのモル比は１．５０～５．００である、請求項１～７の何れか１項に記載の配合物。
【請求項９】
前記酸化カルシウムと結晶質シリカ源由来の反応シリカのモル比は２．０～３．０である、請求項１～８の何れか１項に記載の配合物。
【請求項１０】
前記結晶質シリカ源由来の反応シリカの含量は５～３０重量％である、請求項１に記載の配合物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
セメント系配合物および製品
関連出願の相互参照
本出願は、全ての目的のために参照により本明細書に組み込まれている米国仮出願第６０／９７６９９２号の優先権の利益を主張するものである。
【背景技術】
【０００２】
水和セメント系配合物は、硬化のために水熱条件に曝露される場合が多い。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
残念なことには、結晶質シリカは、セメント系配合物で使用される典型的な成分であるが、不十分なポゾランであり、カルシウムと十分反応することによってトバモライト（ｔｏｂｅｒｍｏｒｉｔｅ）、すなわち、セメントにおける重要なケイ酸カルシウム水和物相の１つを形成しない。
概要
上述のように、本発明は、一般に、セメント系配合物の分野に関し、詳細には、配合物の改良、ならびにかかる配合物から物品、材料および製品を形成することに関し、１つまたは複数の実施形態では、水熱反応を受けることによって硬化する改良された配合物を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本明細書で提供される多様な実施形態中には、配合物で提供される１つまたは複数の反応物のポゾラン挙動を強化する配合物が存在する。本明細書の配合物は、通常水和環境で提供される少なくとも１つのカルシウム源、反応物およびフィラーを含む。用途に応じて

、追加の成分を含み、操作することによって配合物の必要な特性をさらに定めることができる。

【０００５】

ある種の実施形態では、反応物は、含量、粉砕度、セメント－シリカ比が改変される結晶質シリカ、アルミナ源、フィラー源、変形物またはそれらの組合せである。

【０００６】

１つまたは複数の実施形態は、セメント系配合物であって、反応物と、カルシウム源と、フィラーとを含み、マトリックス形成後の配合物において、酸化カルシウムと全二酸化ケイ素のモル比が約０．８０～１．８０であり、配合物において、酸化カルシウムと残留二酸化ケイ素のモル比が約１．０～８．０であり、硬化後の配合物において全二酸化ケイ素のモル比が配合物の任意の供給源由来の反応シリカの和であるセメント系配合物を含む。

【０００７】

さらなる他の実施形態は、セメント系配合物であって、強化反応物と、カルシウム源と、フィラーとを含み、反応物が、結晶質シリカを含み、硬化後の配合物において、酸化カルシウムと全二酸化ケイ素のモル比が約０．８０～１．８０であり、配合物において、酸化カルシウムと残留二酸化ケイ素のモル比が約１．０～８．０であり、全二酸化ケイ素のモル比が硬化後の配合物の任意の供給源由来の反応シリカの和であるセメント系配合物を含む。

【０００８】

さらなる実施形態は、セメント系配合物であって、強化反応物と、カルシウム源と、フィラーとを含み、反応物が、結晶質シリカおよびアルミナ源を含み、カルシウム含量と（SiO_2＋Al_2O_3）含量の重量比が約０．５０～１．３０であり、硬化後の配合物において、Ａｌと［Ａｌ＋Ｓｉ］の重量比が約０．０６～０．１４であるセメント系配合物を含む。

【０００９】

他の実施形態は、セメント系配合物であって、強化反応物と、カルシウム源と、フィラーとを含み、反応物が、結晶質シリカおよび触媒を含み、触媒が、反応物から１つまたは複数の電子を引き抜き、それによって反応物の結合強度を低減し、触媒が、塩化物塩、アルカリ土類金属の亜塩素酸塩、および／またはアルカリ亜塩素酸塩を含むセメント系配合物を含む。

【００１０】

さらなる実施形態は、セメント系配合物であって、強化反応物と、カルシウム源と、フィラーとを含み、反応物が、結晶質シリカおよび触媒を含み、触媒が、反応物から１つまたは複数の電子を供与し、それによって反応物の結合強度を弱め、触媒が、可溶性水酸化物、フッ化物、炭酸塩、硫酸塩、イソシアネートおよび／またはケイ酸塩を含むセメント系配合物を含む。

【００１１】

追加の実施形態は、セメント系配合物であって、強化反応物と、カルシウム源と、フィラーとを含み、反応物が、結晶質シリカおよび粘土を含み、粘土が、反応物の反応性を増加させ、配合物の硬化時間を増加させ、粘土が、ヒドロキシル化粘土を含むセメント系配合物を含む。

【００１２】

さらなる実施形態は、セメント系配合物であって、配合物の約３０重量％以下で供給される結晶質シリカの強化反応物を含み、反応物が、添加剤の存在下で水熱硬化中に反応し、添加剤が、添加剤を含まない等価の配合物と比較して配合物の硬化時間を増加することによって反応性を強化させるセメント系配合物を含む。

【００１３】

当業者であれば、図面と連携して以下に続く詳細な説明を読めば、他の重要な態様と一緒に上記の特徴および強化形態をさらに理解するであろう。

【発明を実施するための形態】
【００１４】
詳細な説明
特許請求の範囲によって規定された本発明は、以下の詳細な説明を参照することによってよりよく理解することができる。その説明は、本明細書に含まれた表を参照しながら読まれるものとする。この詳細な説明は、例示のための特許請求された主題事項の例に関するものであり、本発明の範囲を限定するものでは決してない。本明細書で議論される多様な実施形態は、本発明を作製し使用するための単なる例示法であり、本発明の範囲を限定するものではない。
【００１５】
本明細書に記載の配合物は、ポゾラン（反応物）、カルシウム源およびフィラーの間の反応に基づく。本明細書における適切で典型的なポゾランまたは反応物は、一形態では、結晶質シリカ（例えば、石英のシリカ）として提供されるシリカである。
【００１６】
ポゾランが、カルシウム源の存在下にあると、ケイ酸カルシウム水和物のマトリックスが形成されることは一般に理解されよう。残念なことには、結晶質シリカは、非常に不十分なポゾランであるので、この環境では十分に反応しない。結晶質シリカは、セメント系配合物のフィラーとして通常使用される不活性で比較的非反応性の材料である。不活性材料または反応性が不十分なポゾランに基づくことは、マトリックス形成のために非常に大量の材料が必要になることを意味する。結果として、かかる不十分なポゾランによって形成されるマトリックスでは、大部分のポゾランが未反応で残る（一般に、その全質量の７０％超を構成する）。かかるポゾランが、セメント系配合物中に大量に存在し（例えば、配合物の４０重量％または５０重量％または６０重量％を超えて）、反応性が不十分なポゾランである場合－このことは、シリカ質の砂で作製された最近の配合物では普通である－、大部分の形成マトリックスは、その後フィラーとして挙動する未反応ポゾランからなる。
【００１７】
粗砕結晶質シリカ粒子は、水熱条件下でセメント系配合物中で調製された場合、ポゾラン反応性が非常に不十分である。一般に、全質量の２０％を少し超える表面層を構成する粒子の外側の小部分が、こうした条件下では実際に反応するのみである。これは、粒子の大きな体積を未反応中心として残し、フィラーとして働くことになる。したがって、最終組成物が水熱硬化後に必要な強度を実現するために、比較的大量のシリカ量（全重量の４０％を超え、場合により６０％を超える）を配合物中に組み込む必要がある。大量の未反応結晶質シリカは、その不十分な性能のために多くの点で望ましくなく、したがって、大きなポゾラン体積、大量の原材料およびかかる大体積の材料用の貯蔵が必要になる。特に水熱条件下で、結晶質シリカのポゾラン反応性を強化する必要性が依然として残存する。
【００１８】
本明細書に記載のセメント系配合物は、ポゾランの反応性および溶解を強化し、それによって配合物中に必要な実際のポゾラン量を低減する好ましい添加剤を用いてまたは用いないで反応性の高いポゾランで調製される。加えて、かかる調製は、硬化後のマトリックス中の残留（未反応）ポゾラン含量を低減するための手段を提供する。
【００１９】
１つまたは複数の好ましい実施形態では、強化ポゾランは、ポゾランの反応性が増加する配合物において提供される。反応物の反応性は、その表面積を改変することによって意図的に改良される。反応性を強化するための手段として、反応物粉砕、カルシウム源および／またはアルミナ源に関する比、フィラーの種類および／またはその供給源に関する比、１つまたは複数の好ましい添加剤の添加およびそれらの組合せに関する効果が挙げられる。１つまたは複数の実施形態では、ポゾラン（反応物）は結晶質シリカである。結晶質シリカなど本明細書に記載の反応物の反応性の意図的な変更は、セメント系材料、物品または製品用の有用な配合物を提供することが判明している。

【００２０】
本明細書に開示の１つまたは複数の実施形態によれば、例えば、１つまたは複数の触媒、消泡剤、アルミナ源の形態の好ましい添加剤の多様な組合せを、本明細書に記載のセメント系配合物中に含ませることによって硬化時の配合物の反応物の反応性および／または好ましい特性が強化される。

【００２１】
シリカは、一般に、二酸化ケイ素（SiO_2）からなる天然産の鉱物を指す。二酸化ケイ素は、結晶質と非晶質の双方の形態で存在する。５０重量％を超える、しばしば６０重量％または７０重量％を超える結晶質シリカが、通常、最近の（従来の）セメント系配合物で使用される。結晶質シリカは、石英、クリストバライトまたはトリジマイトの形態でもっともしばしば存在し；かかる形態は、しばしば相関しており、温度および圧力の異なる条件下で一方から他方に変化することができる。結晶質シリカのもっとも普通の形態は石英である。石英それ自体は、２つの異なる形態：α－石英およびβ－石英で産出する。もっとも普通の形態はα－石英であり、これは、火成岩（例えば、花こう岩、ペグマタイト）の主成分であり、ならびに砂岩および堆積岩（例えば、粘板岩、頁岩）中に多く産出する。石英はまた、多くの合成形態でも存在する。結晶質シリカの他の形態として、スティショバイト（ｓｔｉｓｈｏｖｉｔｅ）、モガナイト（ｍｏｇａｎｉｔｅ）およびコーサイトが挙げられる。

【００２２】
ポゾランは、セメント系配合物で結晶質シリカとして供給される場合、好ましくは、２５重量％未満、好ましくは、２０重量％未満、好ましくは、１５重量％未満、好ましくは、１０重量％未満（全乾燥重量基準）で存在する。一部の実施形態では、結晶質シリカは、約５％以下の量で配合物に添加することができる。他の形態で供給される場合、シリカ含量は、好ましくは、２５重量％未満、好ましくは、２０重量％未満、好ましくは、１５重量％未満に留まる。一部の実施形態では、シリカ含量は、５重量％または約５重量％から最大約１５重量％であってよい。

【００２３】
セメント系配合物中にポゾランとして供給される場合、本明細書に記載の反応性シリカなどの反応物は、カルシウム源と相互作用を行う。反応物は、反応性が強化されるように改変されるので、調製時の本明細書の配合物は、形成マトリックス中にみられる残留シリカ含量の量は大幅に減少する。残留シリカがマトリックスの５０％および６０％にもなる他の公知の配合物（例えば、当技術分野で公知のまたは作製された典型的な水熱硬化セメント系配合物）と比較して、一度硬化した本明細書の配合物は、残留（未反応）シリカが好ましくは、１５％未満、１０％未満または５％未満である。一部の実施形態では、残留シリカ含量は無視することができる。

【００２４】
結晶質シリカに加えて、本明細書に記載の反応物は、アルミニウム鉱石からなどの酸化アルミニウム（Al_2O_3）の任意の形態のアルミナ源、水和アルミナ材料、１つまたは複数のポゾランおよび／または熱的もしくは化学的脱水酸基化によって安定化されたものを含めてのアルミノシリケートなど、１つまたは複数の添加剤をさらに含むことができる。アルミナ源の例として、限定されないが、アルミナ三水和物および粘土（脱水酸基または他の形態）が挙げられる。本明細書の１つまたは複数の実施形態では、シリカ（例えば、反応物）は、好ましくは安定化形態で（例えば、粘土、脱水酸基粘土、スラグ）アルミノシリケートとして供給される。アルミナ源は、通常、約０．２５％～１０重量％である。アルミナ源は、６重量％未満であっても４重量％未満であってもよい。一部の実施形態では、アルミナ源は、３重量％未満であってよい。反応物が、アルミナ源を含む結晶質シリカである場合、シリカとアルミナの比は（重量％で）、５：１、４：１であり、３：１、２：１または１：１であってもよい。追加の実施形態では、シリカとアルミナの比（重量％で）は、１：２、１：３、１：４、１：５であってよく、１：１０という高いものであってもよい。

【００２５】
本明細書に記載の反応物は、フィラーおよびカルシウム源と合わせることによってセメント系配合物が提供される。適切なフィラーは、それ自体が一般に反応性でなく、反応物と異なり、一般に、実質的に溶解しない材料である。フィラーは、完全に不活性であっても、部分的に不活性であってもよい。部分的に不活性なフィラーの例は粘土である。フィラーはまた、その中にフィラーが供給される配合物の水和に対してほとんど影響しない石灰質材料も含むことができる。適切な例として、炭酸カルシウムまたは石灰石、膨張パーライト、タルク、スラグ、石灰、ドロマイト、粘板岩ダストおよび輝緑石ダストが挙げられる。一部の実施形態では、石灰質材料は、反応物材料（例えば、シリカ質石灰石堆積物）を含むことができることも理解されよう。随伴非粘土鉱物もフィラーとしてみなすことができる。石灰が配合物中に供給される場合、大幅な量が消費され、石灰がセメント系反応中に遊離し、それによって、硬化後に起きる石灰華（ｌｉｍｅ　ｂｌｏｏｍｉｎｇ）を低減する。この石灰華は、硬化が水熱条件下である場合、通常発生する。
適切なフィラー材料は、乾燥配合物の約２０～８０重量％または２５～７０重量％または３０～６５重量％の範囲の量で添加される。一部の実施形態では、フィラー量は、６０重量％未満であっても５０重量％未満であってもよい。フィラーの粒径は、通常１．５ｍｍ未満である。非常に微細な粒子のフィラーが、最近および公知のセメント配合物で使用されるが、本明細書に記載の１つまたは複数の実施形態では、好ましいフィラーはより粗い粒径を有してもよいことが分かっている。好ましくは、フィラー材料は、５０ミクロン未満、好ましくは３０ミクロン未満の平均粒径を有する。フィラーは、一般に、低密度であり、立方メートル当たり約９０～１３０キログラム（ｋｇ／m^3）である。
【００２６】
カルシウム源は、通常、水硬性結合剤（例えば、セメント、クリンカ、ポルトランドセメント、高炉スラグ）として供給される。水硬性結合剤それ自体は、石灰石（通常、５質量％未満）、フライアッシュ、粘土、頁岩、砂、造粒鉄スラグ、または他の典型的な二次原材料のうちの１つまたは複数をさらに含むことができる。一部の実施形態では、水硬性結合剤は、シリカに富む結合剤（例えば、ビーライトセメント）である。有用な結合剤の例は、水和によって凝結する無水クリンカまたはスラグである。フィラーは、カルシウム源としても働く。追加または代替のカルシウム源として、非水硬性結合剤（例えば、水和または非水和の天然セメントである石灰含有材料）が挙げられる。数種の実施形態では、配合物中のカルシウムとシリカの比は、配合物が水熱条件下で硬化する場合、１．０に近いまたは約１．０である。しかし、比は、以下で説明されるように、反応物の量、その特性およびその反応性を考慮する場合、調整することができる。
【００２７】
通常、乾燥混合物中のカルシウム源は、約２０～９５重量％の量であり、約３０～９０重量％であってよい。１つまたは複数の実施形態では、カルシウム源は、３５重量％を超え、８５重量％未満である。しばしば、カルシウム源は、約１～１５０ミクロンの平均粒径であり、１００ミクロン未満または５０ミクロン未満であってよい。カルシウム源は、約２００～４５０m^2／ｋｇまたは約２５０～４００m^2／ｋｇの粉末度指数（ｆｉｎｅｎｅｓｓ　ｉｎｄｅｘ）を有してよい。
【００２８】
シリカ質材料を密度改変剤として本明細書に記載の配合物に添加することによって硬化配合物のかさ密度を下げる場合、その材料は、反応物として使用されるものと同じでも異なっていてもよい。或いは、一部の好ましい実施形態では、ケイ酸カルシウム水和物（ＣＳＨ）を添加することもできる。
【００２９】
本明細書に記載の配合物は、繊維材料および／または上記のものに対する追加の化学的な添加剤をさらに含むことができる。他の化学的な添加剤は、硬化後の配合物の水分の移動を保持または減少すること、ならびに、セメント系配合物またはそれから形成される材料の加工性、耐久性および全体的な性能を改良することの助けになる。配合物中に組み込

む場合、かかる添加剤は、乾燥配合物の約５～５０重量％、または１０～４０重量％または１５～３０重量％の量である。適切な化学的添加剤として、特に限定されないが、１つまたは複数の密度改変剤、分散剤、鉱物酸化物、水酸化物、金属酸化物、粘土、シリカフュームもしくは非晶質シリカ、地熱シリカ、難燃剤、バイオサイド、増粘剤、顔料、可塑剤、着色剤、分散剤、発泡剤、凝集剤、防水添加剤、減水添加剤、凝結速度改変剤、収縮補償剤（ｓｈｒｉｎｋ　ｃｏｍｐｅｎｓａｔｏｒｓ）、凝結促進剤、凝結遅延剤、ガス形成剤、空気同伴剤（ａｉｒ　ｅｎｔｒａｉｎｉｎｇ　ａｇｅｎｔｓ）、硬化剤、ろ過助剤、雲母、珪灰石（ｗｏｌｌａｓｔｏｎｉｔｅ）、およびポリマー添加剤（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ポリエステルポリビニルアセテートおよび／またはポリスチレンのポリマーおよびコポリマー；メチルセルロース；ポリマー樹脂エマルジョンおよびそれらの混合物）が挙げられる。

【００３０】

ある種の実施形態では、繊維材料は、硬化前の配合物に添加することができる。繊維材料として、合成繊維および／または天然繊維（例えば、針葉樹および広葉樹由来のまたは非木材セルロース繊維などのセルロース繊維）および／またはロール、ベールおよび／または繊維化（例えば、ハンマーミル解砕または精製した）におけるパルプ由来の繊維を挙げることができる。かかる繊維は、脱リグニン化、漂白（部分的または他の方法）および／または処理によってなど適切に改変することができる。繊維処理として、クラフト法など当業者に公知の方法が挙げられる。適切な繊維の例として、セルロース繊維、セラミック繊維、グラス繊維、ミネラルウール、スチール繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ビスコース、ナイロン、ＰＶＣ、ＰＶＡ、レーヨンなどの合成ポリマー、ガラス、セラミック、炭素またはそれらの任意の混合物が挙げられる。

【００３１】

本明細書に記載のように、少なくとも強化ポゾランと、カルシウム（Ｃａ）源と、フィラーとを含むセメント系配合物が存在する。多数の実施形態では、ポゾランは、ケイ素（Ｓｉ）含有反応物である。ケイ素含有反応物は、やはり反応性を強化するアルミナ（Ａｌ）源など１つまたは複数の添加剤をさらに含むことができる。一部の実施形態では、反応物は結晶質シリカである。追加でまたは代替として、反応物は、アルミノシリケートである。前記成分をセメント系配合物と合わせると、硬化後に一定の割合に合うように元素比が選択される。特に、かかる割合は、水熱条件下で理想的に合う。比は、反応酸化物を基準にし、以下が挙げられる：

約０．５０～１．３０または約０．６０～１．１０または約０．７０～０．９０のＣａと（SiO_2＋Al_2O_3）の重量比；

約０．０６～０．１４または約０．０７～０．１２または約０．０８～０．１０のＡｌと［Ａｌ＋Ｓｉ］の重量比；

約０．８０～１．８０または約１．００～１．８０または約１．２０～１．６０のＣａＯと［全SiO_2］のモル比であって、全SiO_2が任意の供給源（非晶質および結晶質源を含めて）由来の反応シリカの和を指すモル比；および

約１．００～８．００または約１．５０～５．００または約２．０～３．０のＣａＯ［残留SiO_2］のモル比であって、残留SiO_2が硬化後の１つまたは複数の結晶質シリカ源由来の反応シリカを指すモル比が挙げられる。

【００３２】

反応物が結晶質シリカである場合、水熱硬化後の残留結晶質SiO_2含量（全重量に対して）は、５％～３０％または２５％未満または２０％未満であってよい。残留結晶性SiO_2はまた、１０％未満または無視できるほど少なくてもよい；残留SiO_2は、硬化後の１つまたは複数の結晶質シリカ源由来の反応シリカである。

【００３３】

セメント系配合物は、通常、セメント系物品、材料および／またはセメント系複合製品になるように製造される。一般に、かかる物品、材料または製品を製造する好ましい方法

は、水性媒体中に強化反応物、カルシウム源およびフィラー材料を供給することによって反応混合物を形成するステップを含む。成分は、通常、水性媒体中に乾燥形態で供給されるが、成分すべてが乾燥形態である必要はない。反応混合物は、成型物品にプレフォームされても、単純にプレ硬化してもよい。プレ硬化は、必須ではないが、多数の実施形態では、これは、成型物品に対して好ましいステップである。というのは、プレ硬化は、成型物品に安定性を与えることが分かっており、欠陥（例えば、ブリスター、ランダム膨張）を減少し、後期の硬化を促進する場合がある。大きさと形状に応じて、有用なプレ硬化時間は、成型後約２時間～成型後約４８時間、または成型後約６～２４時間、または成型後１２時間未満である。一部の実施形態では、プレ硬化時間は、成型後最大約８時間であってよい。プレ硬化反応混合物（成型されたまたはその他の仕方で）は、次いで、水熱条件下でさらに硬化する。さらなる硬化後、混合物は、成型されても、さらに成型（プレフォームの場合）されてもよい。

【００３４】

一部の好ましい実施形態では、水性媒体は水である。かかる実施形態下では、反応混合物用の成分は、通常、プレ硬化の前に水性ミックスとして一緒に１回分にまとめられる。次いで、１回分にまとめられた反応混合物は、さらなる処理の前に、プレフォームされるか、そうでないかのいずれかである。一部のさらなる処理ステップでは、水性スラリーの場合、反応混合物の水含量が小さい方が有用である場合があることを理解されたい。実際、押出しなどのプロセスでは、反応混合物は、ペーストの形態であってよい。スラリーとペーストの中間の変形形態は、所望に従って調製されることになり、かかる変形形態は、過度の実験をすることなく作製される。

【００３５】

反応混合物をプレフォームする場合、混合物はグリーン物品（ｇｒｅｅｎ　ａｒｔｉｃｌｅ）に成形される。当業者に公知の多数のプロセスはいずれも、グリーン物品を形成するために有用であり得る。かかるプロセスとして、Ｈａｔｓｃｈｅｋプロセス、押出し、Ｍａｚｚａパイププロセス、Ｍａｇｎａｎｉシートプロセス、Ｆｏｕｒｄｒｅｎｉｅｒ法、射出成形、ハンドレイアップ、モールディング、流し込み、フィルタープレス、フローオンマシーンまたはロールプレス法が挙げられる。グリーン物品が形成された後、処理は、プレス、エンボスなどの追加のポスト成形プロセスを含むことができる。一例として、本明細書でさらに記載のセメント系配合物は、Ｈａｔｓｃｈｅｋ法によって製造された。

【００３６】

成形されたグリーン物品は、水熱硬化など公知の硬化方法を使用して硬化する。１つまたは複数の実施形態では、水熱硬化は、オートクレーブに基づく。オートクレーブを使用する水熱硬化は、適切な温度および圧力条件を提供することが分かっている。適切なマトリックスは、成形物品の所望の強度特性に対して選択することができる（例えば、必要に応じてのトバモライト（ｔｏｂｅｒｍｏｒｉｔｅ）含量の最大化など適切なＣＳＨ相の形成）。

【００３７】

数種の実施形態では、成形グリーン物品は、さらなる硬化の前にプレ硬化される。プレ硬化の一例は、成形グリーン物品を室温で数時間凝結させることである。

【００３８】

本明細書に記載のある種の配合物の驚くべき成果は、水熱条件下で反応混合物において提供される場合、反応混合物は、反応物とカルシウム源との反応の引金を引くことによって、トバモライト（$Ca_5Si_6(O,OH)_{18}\cdot 5H_2O$または$Ca_5Si_6O_{16}OH_2\cdot 4H_2O$）および加藤石（ｋａｔｏｉｔｅ）（アルミン酸三カルシウム６水和物としても知られている$Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.5}OH_6$またはハイドロガーネット（ｈｙｄｒｏｇａｒｎｅｔ））など高度ＣＳＨ相が形成され、これらはセメント系マトリックスの強度寄与相を強化することである。本明細書に記載のある種の配合物では、寸法変化がほとんどなく、水分含量の変動がほとんどなく、公知で望ましい使用のための適切な機械強度を有する安定化マトリックスを形成することができる。

【００３９】
従来技術は、セメント系配合物が、乾燥固体重量基準で６６重量％もの大量の選択された中間粉砕シリカをしばしば含むことになることを教示する。したがって、市販の配合物が、通常、中間粉砕シリカ（ブレーン値３５０m^2／ｋｇまたは約２１ミクロン以上のメジアン粒子直径［d_{50}］を有するシリカ粒子）に基づく場合、１つまたは複数の実施形態において、本明細書の配合物は、微粉砕シリカ（例えば、約５ミクロン～１５ミクロンのd_{50}）を含むことができる。粉砕が微細になればなるほど、部分的には、反応物の表面積および硬化中にカルシウム源と相互作用を行う反応サイトを増加させるシリカ粒子の部分的な非晶質化（例えば、場合によっては非結晶質形態までの結晶性の部分的な変化）のために反応性がますます良好になる。

【００４０】
多数の実施形態では、本明細書に記載の反応性シリカは、ブレーン値５００m^2／ｋｇを超え、ブレーン値７００m^2／ｋｇ以上である。本明細書の配合物は、反応性の強化に応じてしばしば、非常に少量の反応物を含む場合がある。多数の実施形態では、微粉砕シリカが、配合物の全乾燥重量に対して４０重量％未満、３０重量％未満、２０重量％未満、１５重量％未満または１０重量％未満の量で配合物に添加される。本明細書で使用される微粉砕シリカは、通常、直径が２０ミクロン未満、またはd_{50}が１５ミクロン未満もしくは１０ミクロン未満である。一部の実施形態では、有用な高反応性シリカは、d_{50}が約５ミクロンである。微粉砕シリカは、直径が約５ミクロンを超え、約１５ミクロン未満であってよい。

【００４１】
上述したように、本明細書に記載の１つまたは複数の手段によってポゾランの反応性を増加させると、好ましい配合物に添加される反応物の最初の含量（量）が減少し、また硬化後に残存する未反応部分の残留含量も減少する。一例が表１に示されており、反応性の劣る中間粉砕石英シリカ（ブレーン値３５０m^2／ｋｇ；２１ミクロンのd_{50}）を有する第１の配合物（Ａ）が、高反応性微粉砕石英シリカ（ブレーン値７００m^2／ｋｇ；１３ミクロンのd_{50}）を有する数種の強化配合物（Ｂ、Ｃ、Ｄ）と比較されている。比較配合物はすべて（Ｂ、Ｃ、Ｄ）、同量のカルシウム源としてのセメントおよび同量の添加剤およびアルミナ源としてのAH_3を有し、微粉砕石英シリカの量が異なっている。最初のシリカの％は、全乾燥成分に対する重量％である。配合物はすべて、水と水和し、残留シリカ含量および反応性を求める前に同じ水熱条件下で硬化した。残留含量は、定量Ｘ線粉末回折（ＸＲＤ）によって求める。反応性は、存在する全シリカをケイ酸カルシウム水和物に転換した量と比較することによって評価する。

【００４２】
【表１】

表1

	最初のシリカ	残留シリカ	反応性
配合物A:中間粉砕シリカ	60%	56%	9%
配合物B:微粉砕シリカ	15%	8%	52%
配合物C:微粉砕シリカ	12.5%	5%	58%
配合物D:微粉砕シリカ	10%	3%	69%

【００４３】
別の例では、寸法２５０ｍｍ×２５０ｍｍ×８ｍｍの繊維強化された本明細書記載のセメント系配合物のフィルターパッドを後加圧なしで調製した。この記載された例および他の記載された例用のフィルターパッドをＨａｔｓｃｈｅｋ法をシミュレートする公知のベンチスケール設計物に基づいて調製した。要約すれば、ボードとしてのプロトタイプを、表２に示したそれぞれの配合物を最初に混合し、ホバートミキサーを使用して均一なスラ

リーを形成することによって製造した。それぞれのスラリーを適切なプレスを用いて約３５００ｐｓｉで２つの鋼製脱水プレートの間で１分間圧縮することによって一体シート（約１０’’×１０’’）を形成した。スラリーを鋼製ワイヤメッシュスクリーン（３０～４０ＵＳメッシュ－スラリーミックスの下部およびトップに置いた）で支持し、鋼製フレーム金型中に置いた。シートを約１２時間プレ硬化し、飽和蒸気環境、加圧条件下、高温（１７０～Ｉ９０℃）で約８時間オートクレーブ処理した。

【００４４】

表２、３および４を参照すると、対照である配合物Ｅは、高濃度の中間粉砕結晶質シリカ（５３．２５重量％、２５ミクロンのd_{50}）で作製された典型的なセメント系配合物である。配合物Ｅでは、反応物がこのように大量であるので、その反応物は、主として、フィラーとして働いた。水和アルミナとしてのアルミナ源も、配合物Ｅでは３．５０重量％で供給した。対照配合物は、配合物Ｅと同じアルミナ源（２．７５重量％の水和アルミナ）に加えて反応物としての１５重量％の微粉砕結晶質シリカ（１３ミクロンのd_{50}）と、３９．７５重量％の石灰石としてのフィラーとを含む本明細書に記載の代表的な配合物（Ｆ）と比較した。使用した反応物が不十分なポゾランであるために、反応性を強化する試みのために対照配合物（Ｅ）ではアルミナがより高かった。双方の配合物に対して、同じカルシウム源の同じ量を供給した（３５重量％）。加えて、双方の配合物に対してセルロース繊維の形態で繊維強化を実施した。それぞれの配合物に対する主成分を表２に示す；％はすべて、乾重量におけるものである。

【００４５】

【表２】

表2

	セメント	中間粉砕シリカ	微粉砕シリカ	アルミナ	フィラー	繊維
配合物E	35.00%	53.25%	0.00%	3.50%	0.00%	8.25%
配合物F	35.00%	0.00%	15.00%	2.75%	39.75%	7.50%

【００４６】

上記のようにプロトタイプに成形した配合物ＥおよびＦを、３点曲げ強度（屈曲）分析および破壊係数（ＭＯＲ）分析にかけた。分析用のサンプルは、１９０×５０ｍｍであり、分析は、飽和および乾燥条件下で行った。

【００４７】

曲げ（屈曲）強度は、２０℃で約２４時間水中に浸漬した後に測定した。これは、飽和ＭＯＲ値を推定するのにも使用することができる。屈曲強度はまた、サンプルを２０℃、相対湿度６０％で乾燥した後に測定した。これは、乾燥ＭＯＲ値を推定するのにも使用することができる。最終曲げ強度値は、３個または４個のデータポイントの平均として求めた。

【００４８】

さらに、２４０×２４ｍｍのサンプルを使用して、試料の収縮または水分移動を試験した。本明細書に記載の水分移動は、飽和条件下および乾燥条件下で測定した（例えば、水熱乾燥後）場合の全長の変化である。水分移動における％変化は、以下の式（１）で与えられる。

【００４９】

【数１】

$$\frac{\text{長さ}_{\text{最初}} - \text{長さ}_{\text{最後}}}{\text{長さ}_{\text{最初}}} \times 100 \qquad (1)$$

【００５０】
飽和サンプルの最初の長さは、最長約４８時間水中に浸漬した後に測定した。最後の長さは、サンプルを環境チャンバで１０５℃で乾燥した後に測定した（サンプル質量の変化が０．１％未満の時に、長さを測定した）。サンプルの炭酸化水分移動についても評価した。これは、サンプルをチャンバ中で二酸化炭素ガスにさらした前後で求める。収縮値は、２つ以上の試料の平均として測定した。サンプルの曲げじん性（ｆｌｅｘｕｒａｌ　ｔｏｕｇｈｎｅｓｓ）（最大荷重点までに試験用サンプルが吸収した単位体積当たりの全エネルギー）も試験した。
【００５１】
表３Ａは、配合物Ｅまたは配合物Ｆから調製した代表的なサンプルに対する機械的特性を例示する。表は、本明細書に記載の配合物が、繊維セメントボードを調製するのに従来から使用される典型的なセメント系配合物（Ｅ）と比較して望ましいことを例示する。加えて、繊維補強量の低減が、本明細書に記載の改良配合物において可能であった。本明細書に記載の配合物（Ｆ）から調製したプロトタイプ中の水分移動は、より良好であり、そのために対照配合物と比較して寸法安定性が強化された。配合物Ｆが対照配合物（Ｅ、表２を参照されたい）と比較して水和アルミナ含量が２１％少ないという条件では、この結果は全く予想外である。
【００５２】
【表３】

表3A

	配合物E	配合物F
飽和最終強度(曲げ)、MPa	8.30	8.20
飽和最終歪み(曲げ)、μm/m	5410	5790
水分移動(炭酸化前)、%	0.11	0.11
水分移動(炭酸化後)、%	0.40	0.30
オーブン乾燥密度、kg/m^3	1.33	1.34

【００５３】
硬化後のシリカの反応性および結晶質シリカ含量（残留含量）を上記のように評価した。表３Ｂは、硬化前後のシリカ含量を例示する。反応シリカは、硬化前の配合物中の最初のシリカ含量から硬化後の残留シリカを差引いた重量％として同定される。シリカの反応性は、反応シリカを硬化前の配合物中の最初のシリカ含量で除したものである。マトリックス相（例えば、トバモライトまたは加藤石（ｋａｔｏｉｔｅ））は、Ｘ線回折データに基づいて評価した。
【００５４】

【表４】

表3B		
	配合物E	配合物F
結晶質シリカの平均粒径(d_{50})、μm	25	13
硬化前の最初のシリカ、%	53.25	15.00
硬化後の残留シリカ、%	39.20	5.95
反応シリカ、%	13.95	9.05
シリカの反応性、%	0.26	0.54
トバモライト、%	17.4	9.60
加藤石、%	3.60	6.50

【００５５】
表３Ａおよび３Ｂは、最初の結晶質シリカ含量を大幅に低減した本明細書に記載の配合物（１５重量％のシリカ含量、d_{50}＝１３ミクロン）が、シリカに富む対照配合物（Ｅ）（５３．２５重量％のシリカ含量）に匹敵する曲げ強度を示すことができることを例示する。配合物Ｆは、配合物Ｅと比較して、反応シリカにおける約３５％の低減、トバモライト含量における約４５％の低減、および加藤石含量における約４５％の増加（アルミナに富む結晶相）を示した。
【００５６】
表４Ａおよび４Ｂは、反応物の反応性の増進（例えば、表面積の増加および／またはメジアン粒径の低減）によって通常不活性フィラー材料とみなされるもの（例えば、石灰石）の使用を増加させ、形成マトリックスの機械的特性を改良することが可能になることを示す。
【００５７】
【表５】

表4A						
	F2	F3	F4	F5	F6	F7
セメント	40	40	40	40	40	40
フィラー	45	35	45	35	45	35
超微粉砕シリカ	15	25	0	0	0	0
微粉砕シリカ	0	0	15	25	0	0
中間粉砕シリカ	0	0	0	0	15	25
水	32	32	32	32	32	32

【００５８】
表４Ａは、普通ポルトランドセメントの形態で供給されたカルシウム源と、粗い石灰石（粉砕して２００メッシュを通過）として供給されるフィラーと、反応物とを含む追加の配合物（Ｆ２～Ｆ７）を示す。反応物は、中間粉砕シリカ（２１ミクロンのd_{50}）、微粉砕シリカ（４ミクロンのd_{50}）または超微粉砕シリカ（１．５ミクロンのd_{50}）のいずれかであった。フィラーは、配合物Ｆ２、Ｆ４およびＦ６におけるシリカ含量の減少に対応するように調整した；全固体含量は、それぞれの配合物について同じであった。配合物はすべて、機械的ミキサー中で乾燥材料を水と混合してスラリーペーストを形成することによって調製し、温度約１７３℃の温度で蒸気オートクレーブで約８時間硬化した。硬化後

、サンプルは、室温まで冷却し、酸不溶解残分および圧縮強度は、表４Ｂに示すように測定した。それぞれの配合物に対する主成分は、表４Ａに示し、重量部で表す。

【００５９】

【表６】

表4B

	F2	F3	F4	F5	F6	F7
酸不溶解残分、重量%	0.4	9.5	2.5	9.1	6.2	9.9
圧縮強度、MPa	66.0	71.5	50.7	67.3	55.7	59.3

【００６０】

表４Ｂは、それぞれの硬化製品の酸不溶解残分を示し、この残分は、残留する結晶質シリカ量（残留含量）の指標である。驚くべきことに、より多い量の不活性フィラーと組み合わせて表面積の増加した（粒径がより小さい）反応物がより少ない量である場合、圧縮強度がより大きかった（配合物Ｆ３およびＦ５）。したがって、適切な不活性フィラーと組み合わせて反応物の反応性が改良されると、成形製品に機械的特性が与えられる。加えて、例は、フィラーおよび反応物含量（および反応物の大きさ）はそれぞれ、所望の強度特性を備えた所望の製品に到達するように所定の方式で操作できることを示す。

【００６１】

それとともに、表１～４は、本明細書に記載の強化配合物が、調製される際に、混合物中で適切で所望の反応を実施することを例示する。かかる配合物はまた、硬化時に、セメント系製品のために望ましい強度および耐久性も提供する。加えて、本明細書に記載のかかる配合物は、残留結晶質シリカを含む結晶質シリカの含量が大幅に少ないまたはより少なく、そのために、構造上の利点が、成形された現存のセメント系製品に匹敵するまたは潜在的に良好である。

【００６２】

したがって、本明細書に記載のセメント系配合物を使用すると、数種の利点が存在する。かかる配合物は、マトリックスを形成するためのセメント系反応を改良し、硬化中に反応物（例えば、結晶質シリカ）の反応性を強化し、硬化もしくはさらに硬化された材料、物品または製品中の残留反応物（例えば、結晶質シリカ）含量を低減する。

【００６３】

加えて、または代替の実施形態として、本明細書の配合物の反応性は、反応物に好ましいアルミナ源を提供することによって強化することができる。既に議論したように、好ましいアルミナ源として、限定されないが、アルミナ三水和物および粘土（脱ヒドロキシル化または他の形態）を挙げることができる。１つまたは複数の実施形態では、アルミナ源は、１０重量％未満または６重量％未満または４重量％未満である。一部の実施形態では、アルミナ源は、３重量％未満であってよい。

【００６４】

さらなる例では、フィルターパッドのベンチスケール解析を既に記載したのと同様に実施した。フィルターパッドは、表５に記載した配合物を使用して調製した。その場合、微粉砕シリカ含量および／またはアルミナ含量は、所望の特性を提供するように調整した。パッドの寸法は、２５０ｍｍ×２５０ｍｍ×８ｍｍであった。配合物はすべて、微粉砕結晶質シリカ（d_{50}＝１３ミクロン）を用いて調製した；しかし、配合物Ｈ、ＩおよびＪ中の反応物量は、配合物Ｇにおける６０重量％超と比較して１０重量％であった。したがって、配合物Ｇ中の大量の反応物は、反応物およびフィラー双方として働いた。配合物Ｈ、ＩおよびＪはそれぞれ、石灰石の形態の追加のフィラーを供給された。カルシウム源は、配合物すべて（Ｇ～Ｊ）について同じであり、ポルトランドセメントとして提供された。配合物すべてに対するアルミナ源は、水和アルミナまたは粘土のいずれかであった。この

例では、粘土は、脱ヒドロキシル化粘土（メタカオリン）の形態であった。セルロース繊維の形態の繊維強化は、配合物すべて（Ｇ～Ｊ）について同じであった。こうした配合物のそれぞれに対する主成分は、表５に示す；％はすべて乾重量である。

【００６５】

【表７】

表5

	セメント	微粉砕シリカ	アルミナ	粘土	フィラー	繊維
配合物G	28.70%	60.80%	3.50%	0.00%	0.00%	7.00%
配合物H	33.70%	10.00%	2.00%	0.00%	47.30%	7.00%
配合物I	33.70%	10.00%	0.00%	2.00%	47.30%	7.00%
配合物J	33.70%	10.00%	0.00%	4.00%	45.30%	7.00%

【００６６】

配合物Ｇ～Ｊは、フィルタープレスされ（表２～４で既に記載されたように）、高温で（１７０～１９０℃）８時間オートクレーブ中で硬化した。サンプルは、既に記載されたように、機械的に（３点曲げ）および物理的に（炭酸化前および後の水分移動および密度）評価した。代表的なデータを表６に示し、データは、少なくとも３つのサンプルから平均した。表は、本明細書の配合物が、匹敵する物理的および／または構造的特性を提供し、それぞれが改良された反応性を提供することを例示する（表７を参照されたい）。反応性シリカの量を低減し、好ましいフィラーで置換することによって、機械的および物理的特性（例えば、歪みおよび水分移動）をさらに改良することができ、前記配合物によって製造された製品の密度に対して望ましくない効果をほとんど及ぼさないようにすることができる。

【００６７】

【表８】

表6

	G	H	I	J
飽和最終強度(曲げ)、MPa	7.20	5.90	6.70	6.40
飽和最終歪み(曲げ)、μm/m	4009	6404	5216	6482
水分移動(炭酸化前)、%	0.14	0.09	0.11	0.11
水分移動(炭酸化後)、%	0.44	0.35	0.35	0.34
オーブン乾燥密度、gm/cc	1.36	1.40	1.42	1.41

【００６８】

配合物Ｇ、Ｈ、ＩおよびＪから製造したサンプルのマトリックスのシリカ反応性およびシリカ含量に対する分析（少なくとも２つ以上のサンプルの平均として提供される）を表７に示す。使用した手順は、表４に記載のものと類似であった。表は、反応性が、アルミナ源をアルミナまたは粘土のいずれかの形態で提供することによってさらに強化されたことを示す（配合物Ｈ、Ｉ、Ｊを参照されたい）。したがって、残留シリカは、アルミナ源が提供した反応性の強化によって劇的に低減した；アルミナ源としてのアルミナと粘土の双方によって、所望の物理的および機械的特性が提供された（表５を参照されたい）。アルミナ源の添加はまた、最初の配合物で使用した最初の反応物（例えば、結晶質シリカ）の量をより大きく低減することを可能にする。

【００６９】

【表９】

表7

	G	H	I	J
結晶質シリカの平均粒径(d_{50})、μm	10.5	10.5	10.5	10.5
硬化前の最初のシリカ、%	60.8	10.0	10.0	10.0
硬化後の残留シリカ、%	54.0	3.0	4.8	5.2
反応シリカ、%	6.8	7.0	5.2	4.8
シリカの反応性、%	11.2	70.0	52.0	48.0

【００７０】
アルミナは、反応性を改良するための酸化物源を提供する。一例として、反応酸化物比の点で、配合物Ｈは、Ｃａ／（SiO_2＋Al_2O_3）重量比が０．９１；Ａｌ／［Ａｌ＋Ｓｉ］重量比が０．１０；ＣａＯ／［全SiO_2］モル比が１．６３；およびＣａＯ／［残留結晶性SiO_2］モル比が３．３１であった。興味深いことには、配合物Ｈはまた、７０％という最大のシリカ反応性を示した。
【００７１】
加えて、または代替形態として、本明細書の配合物の反応性は、反応物に好ましいフィラーを提供することによって強化される。既に議論したように、好ましいフィラーは、それ自体が反応性ではなく、反応物と異なり、溶解しない材料である。フィラーとして、炭酸カルシウムまたは石灰石、粘土、膨張パーライト、タルク、スラグ、石灰、ドロマイト、粘板岩ダストおよび輝緑石ダストを挙げることができる。
【００７２】
さらなる例では、配合物Ｋ、ＬおよびＭを使用して、フィルターパッドの物理的、構造的、および化学的／反応特性のベンチスケール解析を（既に記載したのと同様に）実施した。フィルターパッドは、２５０ｍｍ×２５０ｍｍ×８ｍｍであった。対照配合物（Ｋ）は、反応物とフィラーの双方として働く高濃度の不十分な反応物（６０重量％超の中間粉砕結晶質シリカ、d_{50}＝２５ミクロン）を用いて調製した。配合物ＬおよびＭは、微粉砕結晶質シリカ（d_{50}＝１３ミクロン）の反応性ポゾランおよび石灰石のフィラーＡまたは空冷スラグのフィラーＢのいずれかを用いて調製した。配合物はすべて、ポルトランドセメントと同じカルシウム源および水和アルミナの形態の同じアルミナ源を含んでいた。使用した反応物が不十分なポゾランであるので、アルミナは、対照配合物（Ｋ）においてより多くなった。配合物Ｋ、ＬおよびＭに対する主成分を表８に示す；％はすべて、乾燥重量である。
【００７３】
【表１０】

表8

	セメント	中間粉砕シリカ	微粉砕シリカ	アルミナ	フィラーA	フィラーB	繊維
K	28.70%	60.80%	0.00%	3.50%	0.00%	0.00%	7.00%
L	33.70%	0.00%	15.00%	2.00%	0.00%	42.30%	7.00%
M	33.70%	0.00%	15.00%	2.00%	42.30%	0.00%	7.00%

【００７４】
配合物Ｋ、ＬおよびＭに伴う機械的および物理的特性（曲げ特性、水分移動および密度

）を表９Ａに示す。配合物ＬおよびＭ双方は、強度、歪み、水分移動および密度について匹敵し、望ましい特性を提供した。

【００７５】

【表１１】

表9A

	K	L	M
飽和最終強度(曲げ)、MPa	7.83	7.08	7.40
飽和最終歪み(曲げ)、μm/m	7038	6216	4272
水分移動(炭酸化前)、%	0.16	0.13	0.12
水分移動(炭酸化後)、%	0.39	0.36	0.49
オーブン乾燥密度、gm/cc	1.29	1.32	1.46

【００７６】

結晶質シリカのシリカの反応性および化学含量を表９Ｂに示す。配合物ＬおよびＭはそれぞれ、結晶質シリカ含量および反応性の点で望ましい化学特性を提供した。上述したように、強化反応物がアルミナ源および好ましいフィラーとともに提供された場合、シリカの反応性が強化された（配合物ＬおよびＭを参照されたい）。したがって、残留シリカの量が、配合物ＬおよびＭでは大きく低減し、その場合、中間粉砕シリカなど不十分なポゾランではなくて、好ましいフィラーを使用した。

【００７７】

【表１２】

表9B

	K	L	M
結晶質シリカの平均粒径(d_{50})、μm	25.0	13.0	13.0
硬化前の最初のシリカ、%	60.8	15.0	15.0
硬化後の残留シリカ、%	54.0	6.1	9.8
反応シリカ、%	6.8	8.95	5.2
シリカの反応性、%	11.2	59.7	34.7

【００７８】

記載の配合物は、本明細書の配合物が、反応性を改良するために酸化物源を提供することを示す。一例として、反応酸化物比の点で、配合物Ｌは、Ｃａ／（SiO_2＋Al_2O_3）重量比が０．８２；Ａｌ／［Ａｌ＋Ｓｉ］重量比が０．０８；ＣａＯ／［全SiO_2］モル比が１．４３；およびＣａＯ／［残留結晶性SiO_2］モル比が２．５９であった。配合物Ｌは、シリカの反応性が大きく、約６０％であった。

【００７９】

加えて、または代替形態として、反応性は、配合物のアルカリ性によって改良される。反応性の大きいシリカは、通常、１０を超える、１１を超える、または１２もしくは１３を超えるｐＨを有する水性環境で提供される。高アルカリ環境によってシリカのポゾラン活性が改良され、溶解性の増大が可能になり、それによって残留含量が減少する。

【００８０】

一例では、表１０Ａで開示されたようなセメント系配合物が提供された。すべての配合物において、水：固体の比は１．０であった。配合物はすべて、普通セメントとして供給された同じ量の同じカルシウム源、石灰石として供給された同じ量の同じフィラー、アル

ミナ水和物として供給された同じ量の同じアルミナ源、および微粉砕シリカ（２０．６ミクロンのd_{50}）または超微細シリカ（７．０ミクロンのd_{50}）のいずれかとして供給された同じ量の反応性結晶質シリカを含んでいた。配合物Ｄ７およびＥ５は、新鮮な水道水で調製した。配合物Ｄ８およびＥ６は、新鮮な石灰水で調製した。配合物Ｄ３～Ｄ６、Ｅ３およびＥ４は、熟成された。その場合、スラリーは、石灰水中で約４日間静置された。配合物Ｄ４、Ｄ５、Ｄ６およびＥ４では、ｐＨは、水酸化ナトリウムで調整した。

【００８１】

【表１３】

表10A

	セメント	フィラー	微粉砕シリカ	超微粉砕シリカ	アルミナ	pH	熟成
D3	35%	48%	15%	0.0%	2.0%	10.3	あり
D4	35%	48%	15%	0.0%	2.0%	11.3	あり
D5	35%	48%	15%	0.0%	2.0%	12.3	あり
D6	35%	48%	15%	0.0%	2.0%	13.3	あり
D7	35%	48%	15%	0.0%	2.0%		なし
D8	35%	48%	15%	0.0%	2.0%		なし
E3	35%	48%	0.0%	15%	2.0%	11.3	あり
E4	35%	48%	0.0%	15%	2.0%	13.3	あり
E5	35%	48%	0.0%	15%	2.0%		なし
E6	35%	48%	0.0%	15%	42.30%		なし

【００８２】

強度および残留シリカ含量は、既に記載したのと同様に求めた。より高いｐＨ水準での強度の維持およびより高いｐＨでの残留シリカの反応性の低減を示すデータを表１０Ｂに示す。

【００８３】

【表１４】

表10B

	D3	D4	D5	D6	D7	D8	E3	E4	E5	E6
強度、mPa	11.4	11.8	10.3	8.9	12.2	11.9	8.7	7.8	15.5	14.1
残留シリカ、%	4.3	4.8	5.1	3.6	6.2	5.5	4.0	2.7	6.0	5.2

【００８４】

加えて、または代替形態として、反応物の反応性および溶解は、反応物と１つまたは複数の触媒とを含む配合物で強化される。本明細書に記載の触媒は、反応物の活性化エネルギーを低下することによってポゾランとしてのその反応性を促進し、カルシウム源との表面反応性を強化する有機または無機の化合物である。触媒は、反応物（例えば、シリカ）から電子を引き抜き、それによって電子密度を減少させ、結合強度（例えば、Ｓｉ－Ｏ結合）を減少させる第１の群であってよい。適切な電子求引性触媒は、例えば、カルシウムの塩化物塩（$CaCl_2$）、アンモニウムの塩化物塩（NH_4Cl）、リチウムカルシウム（ｌｉｔｈｉｕｍ　ｃａｌｃｉｕｍ）（ＬｉＣｌ）、ニッケルの塩化物塩（$NiCl_2$）、および他のアルカリ土類金属の塩化物、ならびにアルカリ亜塩素酸塩である。

【００８５】

適切な触媒の第２の群は、１つまたは複数の電子を反応物（例えば、シリカ）に供与し、隣接する水酸化物イオンの電子移動（ＯＨ、水酸化物ジャンピングとも呼ばれる）と合

わさった場合に反応物（例えば、Ｓｉ－Ｏ）の結合強度を弱める電子供与体である。電子供与触媒の例は、水酸化物（例えば、水酸化カリウム［ＫＯＨ］、酸化リチウム（ｌｉｔｈｉｕｍ　ｏｘｉｄｅ）［ＬｉＯＨ］、水酸化ナトリウム［ＮａＯＨ］）、およびフッ化ナトリウム（ＮａＦ）、炭酸ナトリウム（$NaCO_3$）、硫酸ナトリウム（Na_2SO_4）、イソシアン酸ナトリウム（ＮａＳＣＮ）、ケイ酸ナトリウム、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）、ケイ酸リチウムならびに他の可溶性水酸化物、フッ化物およびイソシアネートなどのさまざまなナトリウム、カリウムおよびリチウム含有触媒である。

【００８６】

電子求引性触媒は、通常、配合物が反応物とカルシウム源とを含む場合に提供される。電子供与触媒は、通常、配合物がアルミナ源を含む反応物とカルシウム源（例えば、酸化カルシウムまたはカルシウム含有水硬性結合剤）とを含む場合に提供される。両方の種類の触媒は、温度に対して敏感であり、反応時間を減少させ、最初の反応物含量および残留反応物含量を減少させる。配合物中の触媒含量（全乾燥成分に対して）は、通常、１０％未満であり、４％未満または３％未満であってもよく、２％未満であってもよい。触媒は、消泡剤（例えば、分散剤）と組み合わせて提供することによって水熱条件下の配合物において全体の活性を改良し、泡形成を低減することができる。本明細書に記載のセメント系配合物に触媒を添加することによって、硬化後の残留シリカ含量の低減が促進され、配合物に最初に添加されるシリカの表面積を大幅に低減する必要がなくなる。一形態では、粘土も、触媒に似た挙動をする場合がある。

【００８７】

触媒挙動の一例を表１１Ａに示す。配合物Ｏ～Ｖは、強化反応物（反応物と触媒）を用いて調製し、残留反応物含量は、６０重量％（全乾燥成分に対して）における中間粉砕石英シリカ（ブレーン値３５０m^2／ｋｇ；２５ミクロンのd_{50}）である反応物としての不十分なポゾランを有する対照配合物（Ｎ）と比較して評価した。残留シリカ含量は、すべての望ましい配合物（Ｏ～Ｖ）において通常約４０％、５０％またはそれ以上減少した。前記配合物（Ｏ～Ｖ）では、反応物は、４０重量％における微粉砕石英シリカ（ブレーン値７００m^2／ｋｇ；１３ミクロンのd_{50}）であった。配合物はすべて、セメントとして供給された同じカルシウム源であり；比較の配合物も、AH_3と同じ量で供給されたアルミナ源を含んでいた。比較の配合物はそれぞれ、異なる触媒を含んでいた。配合物はすべて、水で水和し、残留シリカ含量を求める前に同じ水熱条件下で硬化した。残留シリカ含量は、ＸＲＤ、直線較正、および標準添加法を使用して既に記載したのと同様に求めた。

【００８８】

【表１５】

表11A

最初の含量 (シリカ重量%)	触媒	残留含量 (シリカ重量%)
O(40)対N(60)	Li_2CO_3	O(2.4)対N(6.9)
P(40)対N(60)	LiOH	P(2.7)対N(6.2)
Q(40)対N(60)	Na_2CO_3	Q(2.4)対N(6.2)
R(40)対N(60)	NaOH	R(2.9)対N(6.2)
S(40)対N(60)	KOH	S(3.8)対N(6.2)
T(40)対N(60)	Na_2SO_4	T(3.7)対N(6.0)
U(40)対N(60)	$NiCl_2$	U(4.0)対N(6.9)
V(40)対N(60)	LiCl	V(4.7)対N(6.9)

【００８９】

表１１Ｂは、温度が本明細書に記載の反応物の触媒活性化に対して影響を及ぼすことを示す。さらには、反応時間（硬化時間として）は、表１１Ｂで分かるように、触媒によって大幅に減少し、硬化時間が、温度１８８℃で８時間からわずか３．５時間まで減少した。実際、残留シリカ含量は、わずか１５度の温度上昇と６５％を超える硬化時間の減少で大幅に（５０％を超えて）減少した（１８８℃と比較した１７３℃の値を参照されたい）。追加の７度の温度上昇で（１９５℃と比較した１８８℃の値を参照されたい）、残留シリカ含量は、検出不能になった。したがって、触媒は、水熱硬化に対する指標である最高温度に到達する時間を低減するように思われる。表１１Ｂでは、残留シリカ含量は、本明細書に記載の配合物（Ｗ）では１９５℃で検出不能であったが、対照配合物では、２９５℃まで検出不能にならなかった。約１８８℃を超える温度では、残留シリカ含量は、４０重量％（全乾燥成分に対して）における微粉砕石英シリカ（ブレーン値７００m^2／ｋｇ；１３ミクロンのd_{50}）の反応物とLi_2CO_3触媒（１．３重量％で）とを含む配合物（Ｗ）で無視できるか、または検出不能であった。配合物Ｗ（触媒を含む）を対照配合物（触媒なし）と比較した。双方が、６０重量％において、同じ粒径および中間粉砕シリカ含量であった（ブレーン値３５０m^2／ｋｇ；２５ミクロンのd_{50}）。配合物はすべて、通常のカルシウム源としてのセメントとアルミナ源としてのAH_3とを含んでいた。

【００９０】

【表１６】

表11B

温度 (℃)	硬化時間 (時間)	対照の残留含量(%)	配合物Wの残留含量 (%)
173	8	6.9	2.4
188	3.5	12.8	1.2
195	3.5	6.5	0.0
197	3.5	5.4	0.0
207	3.5	5.3	0.0
209	3.5	2.2	0.0
211	3.5	1.75	0.0
227	3.5	.014	0.0
234	3.5	0.0	0.0

【００９１】

記載の他の例のように、触媒は、配合物がスラリーまたはペーストのいずれであるかに拘らず反応性を強化する（データは示さず）。電子求引性触媒を添加することによって反応性が増進した例（例えば、塩化物含有触媒）を、配合物ＹおよびＺにおいて表１２Ａに、配合物ＢＢおよびＣＣおよびＤＤにおいて表１２Ｂに、配合物ＥＥおよびＦＦにおいて表１２Ｃに示す。

【００９２】

表１２Ａを参照すると、配合物は、反応物（d_{50}が１．６ミクロンである結晶質シリカの形態で）と触媒と水酸化カルシウムの形態のカルシウム源とを含む乾燥成分として調製した。反応物およびカルシウム源は、比１：１（乾燥重量基準）で供給し、触媒は、表に示す量で添加した。これとともに、乾燥成分は、比１：３（重量／体積）で水と混合することによって反応混合物が形成された。対照配合物（Ｘ）は、同じカルシウム源と触媒なしの反応物とを含む反応混合物を含んでいた。反応混合物それぞれは、約３０分間さらに混合することによって均一なスラリーを形成し、容器に移し、約１８０℃で１６時間水熱処理をした。オートクレーブ処理した混合物は、ガラスビーカーに排出し、６０℃で終夜乾燥した。乾燥したときに、粉末は、約２分間グラインダで粉砕し、Ｘ線回折（ＸＲＤ）分析のために試料ホルダー上に装填して結晶質シリカ含量を定量した。回折計は、４５ｋ

Ｖおよび４０ｍＡに設定し、走査条件は、ステップサイズが０．０２°でステップ当たり１秒であった。シリカ含量は、当業者に公知の直線較正法を使用して求めた。触媒は乾燥成分として供給し、重量％で与えられている。

【００９３】

【表１７】

表12A

	触媒	触媒量	残留含量(%)
配合物X	--	--	3.7
配合物Y	$CaCl_2$	2.0	0.4
配合物Z	NH_4Cl	1.0	1.0

【００９４】

表１２Ａは、塩化物含有触媒が、反応性を改良し、残留シリカ含量および本明細書記載の配合物によって形成されるマトリックスを低減することを示す。塩化カルシウム（配合物Ｙ）は、対照配合物（Ｘ）と比較して残留シリカ含量を９３６％低減し；塩化アンモニウム（配合物Ｚ）は、対照配合物（Ｘ）と比較して残留シリカ含量を９０％低減した。

【００９５】

表１２Ｂの配合物は、約４０重量％の同じ反応物（d_{50}が１３ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物ＡＡを除く）と、約６０重量％の水酸化カルシウムの形態のカルシウム源と、約３重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源とを含む乾燥成分として調製した。それとともに、乾燥成分は、水と混合することによってスラリーの反応混合物が形成された。反応混合物はそれぞれ、約３０秒間さらに混合し、容器に移し、約１７０℃で８時間水熱処理した後に約６０℃で終夜乾燥した。乾燥したとき、粉末は約２分間粉砕し、既に記載の類似の設定および較正を使用してＸＲＤによって分析した。

【００９６】

配合物ＢＢおよびＣＣでは、触媒は、乾燥成分として供給し、表１２Ｂでは重量％で与えられた。双方の配合物ＢＢおよびＣＣは、配合物中に触媒を含むことによって、触媒のない配合物と比較して、結晶質シリカ反応物の反応性が少なくとも４７％改良されることを示した。

【００９７】

【表１８】

表12B

	触媒	触媒量	残留含量(%)
配合物AA	--	--	6.9
配合物BB	$NiCl_2$	2.35	4.0
配合物CC	LiCl	0.77	4.7

【００９８】

表１２Ｃ用の配合物は、約１６重量％の同じ反応物（d_{50}が７．０ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物ＤＤを除く）と、約３５重量％のポルトランドセメントの形態のカルシウム源と、約２重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源と、約４２重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}である）とを用いて調製した。それとともに、乾燥成分は、石灰水と混合することによってスラリーの反応混合物が形

成され、表１２Ｂによって既に記載されたのと同様に加工した。反応性は、既に記載されたのと同様にＸＲＤによって評価し、触媒のない配合物と比較して触媒を有する配合物すべてで改良されたことが分かった。

【００９９】

【表１９】

表12C

	触媒	触媒量	残留含量(%)
配合物DD	--	--	5.0
配合物EE	NaCl	4.1	3.9
配合物FF	$NiCl_2$	4.6	4.6

【０１００】

電子供与触媒（例えば、OH^-およびＮａ、ＫおよびＬｉ含有触媒）もまた、本明細書に記載の配合物中の反応物の反応性を大幅に改良する。例を表１３Ａ～１３Ｇに示す。配合物は、スラリー／ペースト（表１２Ａ～Ｃで記載のものと類似の方法を使用して）として調製するか、またはフィルターケーキ（表１３Ｃおよび１３Ｄ）もしくはフィルターパッドに成形した（表１３Ｅ、１３Ｆおよび１３Ｇ）。

【０１０１】

表１３Ａの配合物は、表１２Ｂに記載したのと同様に調製した。乾燥成分は、約４０重量％の同じ反応物（d_{50}が１３ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物ＧＧを除く）と、約６０重量％の水酸化カルシウムの形態のカルシウム源と、約３重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源とを含んでいた。それとともに、乾燥成分は、水と混合することによってスラリーの反応混合物が形成された。反応混合物はそれぞれ、約３０秒間さらに混合し、容器に移し、約１７０℃で８時間水熱処理をした後に約６０℃で終夜乾燥した。乾燥したとき、粉末は約２分間粉砕し、既に記載の設定および較正を使用してＸＲＤによって分析した。配合物はすべて（ＨＨ～ＭＭ）、触媒が、本明細書に記載の配合物中の結晶質シリカ反応物の反応性を改良することを示した。反応性は、触媒のない配合物と比較して少なくとも８０％以上改良された。Li_2CO_3は、反応性を１８６％増加させ；ＬｉＯＨは、反応性を１５７％増加させ；Na_2CO_3は、反応性を１８３％増加させ；ＮａＯＨは、反応性を１４０％増加させ；ＫＯＨは、反応性を８２％増加させ；Na_2SO_4は、反応性を８８％増加させた。

【０１０２】

【表２０】

表13A

	触媒	触媒量	残留含量(%)
配合物GG	--	--	6.9
配合物HH	Li_2CO_3	1.33	2.4
配合物II	LiOH	1.72	2.7
配合物JJ	Na_2CO_3	3.82	2.4
配合物KK	NaOH	2.77	2.9
配合物LL	KOH	2.03	3.8
配合物MM	Na_2SO_4	2.62	3.7

【０１０３】

表１３Ｂの配合物は、表１２Ｃに記載したのと同様に調製した。配合物はそれぞれ、約１６重量％の同じ反応物（d_{50}が７．０ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物ＮＮを除く）と、約３５重量％のポルトランドセメントの形態のカルシウム源と、約２重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源と、約４２重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}）とを含んでいた。乾燥成分は、石灰水と混合することによってスラリーの反応混合物が形成された。配合物はさらに処理して、表１２Ｃに記載のものと同様にＸＲＤによって分析した。反応性は、触媒のない配合物（ＮＮ）と比較して触媒を有する配合物すべてで改良された。Li_2CO_3は、反応性を８５％増加させ；ＬｉＯＨは、反応性を６７％増加させ；ケイ酸カリウム（例えば、ＫＡＳＩＬ－６、ＰＱ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ、ＰＡの登録商標）は、反応性を３００％増加させ；Ｄ型ケイ酸ナトリウムは、反応性を１６３％増加させ；８－Ｋすなわち、ケイ酸Ｌｉは、反応性を９２％増加させ；２５－ケイ酸Ｌｉは、反応性を４７％増加させ；ＮａＯＨは、反応性を３５％増加させた。

【０１０４】

【表２１】

表13B

	触媒	触媒量	残留含量(%)
配合物NN	--	--	5.0
配合物OO	Li_2CO_3	1.3	2.7
配合物PP	LiOH	8.3	3.0
配合物QQ	K_2SiO_3	3.2	1.3
配合物RR	Na_2SiO_3(D型)	4.1	1.9
配合物SS	8-K,ケイ酸Li	4.1	2.6
配合物TT	25-ケイ酸Li	5.1	3.4
配合物UU	NaOH	3.3	3.7

【０１０５】

表１３Ｃでは、フィルターケーキは、約１３重量％の反応物（d_{50}が７．０ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物ＶＶを除く）と、約３５重量％のポルトランドセメントの形態のカルシウム源と、約２重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源と、約５０重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}）とを含む（乾燥基準で）基本配合物を用いて調製した。配合物ＹＹおよびＡ３はまた、１重量％の粘土も含み、配合物ＺＺおよびＢ３は２重量％の粘土を含んでいた。乾燥成分は、手で一緒に混合し、石灰水を添加することによってケーキスラリーの反応混合物が形成され、この反応混合物は、次いで別のもう１分間機械的に混合した。ケーキスラリーは、５４１ろ過紙を用いて漏斗中に注がれ、その表面が液体を含まなくなるまで真空ろ過された。フィルターケーキはそれぞれ、直径が約４インチであり、厚さが約１インチであった。ケーキは室温で約１８～２４時間硬化し、２７０℃超で８時間さらに硬化した。硬化後、ケーキはそれぞれ、室温で約４８時間水に浸漬され、次いで、半インチの立方体に切断され、表に示した圧縮強度分析それぞれに少なくとも６個の立方体に基づいて、その一部分を使用して圧縮強度試験を実施した。それぞれのケーキの残りの部分を１０５℃で終夜乾燥し、既に記載のＸＲＤによって残留結晶質シリカ含量を分析した。圧縮強度の評価のために、制御された閉鎖力（ｃｌｏｓｉｎｇ　ｆｏｒｃｅ）をかけることができる機械的装置に連結した対向プレート間にサンプルを入れた。プレートが閉じると、破壊するまで材料によって抵抗力が供給され、その後、抵抗が終了する。圧縮強度は、最大抵抗力である。

【０１０６】

表１３Ｃの触媒含有配合物はすべて、反応物の反応性を増進し、形成されたセメント系マトリックス中の残留シリカ含量を大きく減少させることが分かった。加えて、配合物は、成形物品の構造的特性（例えば、圧縮強度）を操作するために所望に応じて特異的に変更できた。

【０１０７】

【表２２】

表13C

	触媒	触媒量	残留含量(%)	圧縮強度(MPa)
配合物VV	--	--	3.8	26.5
配合物WW	K_2SiO_3	2.0	3.1	12.9
配合物XX	Na_2SiO_3(D型)	2.0	3.5	22.2
配合物YY	K_2SiO_3	2.0	2.7	12.3
配合物ZZ	K_2SiO_3	2.0	2.7	15.4
配合物A3	Na_2SiO_3(D型)	2.0	3.26	21.2
配合物B3	Na_2SiO_3(D型)	2.0	3.14	18.6

【０１０８】

表１３Ｄでは、フィルターケーキは、表１３Ｃに記載したのと同様に調製した。フィルターケーキそれぞれは、約４５重量％の反応物（d_{50}が１３ミクロンまたは約１３ミクロンであるケイ砂）と、触媒（配合物Ｃ３を除く）と、約４０重量％のポルトランドセメントの形態のカルシウム源と、０重量％のアルミナ源と、約４５重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}）とを含む（乾燥基準で）基本配合物を有していた。触媒含有配合物（Ｅ３、Ｆ３、Ｇ３）に対して、多様な量の消泡剤を、それぞれ、０．１７、０．６７および１．３３重量％で含ませた。配合物すべてで、石英スラリーを最初に粉砕することによって所望の粒径を実現し、それに対して、乾燥形態の追加の成分を添加した。スラリーの乾燥重量は、水と比１：１（重量／体積）であった。次いで、スラ

リーをろ過して、表１３Ｃに記載のと同様にケーキに調製した。切断立方体は、圧縮強度分析およびＸＲＤによる残留シリカ含量のために使用した。

【０１０９】

表１３Ｄの触媒含有配合物はすべて、反応物の反応性が少なくとも５０％と大きく強化され、形成されたセメント系マトリックス中の残留シリカ含量を大きく減少させることが分かった。消泡剤を添加すると、圧縮強度が改良された。例えば、砂を粉砕し、触媒を添加すると、反応性が５３％増加し、ケーキ強度が２９％減少した。０．１７％の消泡剤の存在下で触媒を含む反応物を浸漬すると、反応性が８３％増加し、ケーキ強度が増加した。したがって、本明細書の配合物は、成形セメント系物品の構造的特性（例えば、圧縮強度）を操作するために所望に応じて特別に変更することができる。

【０１１０】

【表２３】

表13D

	触媒	触媒量	残留含量(%)	圧縮強度(MPa)
配合物C3	--	--	1.4	17.2
配合物D3	Li_2CO_3	1.13	0.67	12.2
配合物E3	Li_2CO_3	1.13	0.24	26.3
配合物F3	Li_2CO_3	1.13	0.25	17.5
配合物G3	Li_2CO_3	1.13	0.07	17.1

【０１１１】

表１３Ｅでは、フィルターパッドを調製して評価した。フィルターパッドそれぞれは、約１５重量％の反応物（d_{50}が１３ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物Ｈ３を除く）と、約３０重量％のポルトランドセメントの形態のカルシウム源と、約２重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源と、約４２重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}）と、７重量％のセルロース繊維の形態の強化用繊維を含む（乾燥基準で）基本配合物を有していた。配合物すべてで、セメント、アルミナ、反応物および添加剤成分を乾燥形態で混合した。この混合物に対して、水と固体の比が約０．５で石灰水中に浸漬しておいた紙繊維を添加した。繊維セメント混合物を１０分間混合することによってスラリーが形成され、鋼製フレームモールドに加えられ、トップとボトムで鋼製ワイヤメッシュスクリーンに支持された（３０～４０ＵＳメッシュ）。次いで、適切なプレスを用いて１分間３５００ｐｓｉで２つの鋼製脱水プレートの間で混合物を圧縮することによって厚さ約８ｍｍの１０”×１０”の一体シートが形成された。このシートを少なくとも約１２時間、プレ硬化し、約８時間、加圧下、飽和蒸気環境下で高温で（２７０℃を超える）オートクレーブ処理した。硬化後、シートを切断して１５０ｍｍ×１５０ｍｍサンプルにし、破壊係数（ＭＯＲ）および弾性係数（ＭｏＥ）について飽和サンプル（ｓａｔｕｒａｔｅｄ　ｓｐｅｃｉｍｅｎｓ）で機械的な試験を実施する前に約２４時間～４８時間水中に浸漬し；分析は、適切なＭＴＳ機を使用する３点曲げに対して既に記載のものと同様であった。それぞれのパッドの別の部分を、１０５℃で終夜乾燥し、粉砕して粉末となし、ＸＲＤによって残留シリカ含量を分析した。

【０１１２】

ＭＯＲおよびＭＯＥについては、約１７０ｍｍ×８ｍｍ（正方形上で）の飽和サンプルを３点曲げ試験にかけた。要約すれば、サンプルを２つの円柱状支持台上に置き、力を中心にかけて破壊するまで曲げを引き起こした。かけた力、および漸増的にかけた力に対する試料の曲げを測定した。長方形プレートに対する破壊係数（ＭＯＲ）および弾性率（ＭＯＥ）を当業者に公知の公式から算出した。

【０１１３】

ＮａＯＨを除けば、表１３Ｄ中の触媒は、一般に、反応性を増進し、示したように成形後のマトリックス中の残留結晶質シリカ含量を低減した。ＮａＯＨは、その大きな溶解度のために効果がない場合がある。加えて、成形材料の機械的特性（例えば、ＭＯＲまたはＭｏＥ）は、変化したが、これによって、本明細書に記載の配合物は、所望のように操作することができ、セメント系物品を調製するために有用であることが分かる。

【０１１４】

【表２４】

表13E

	触媒	触媒量	残留含量(%)	MOR (MPa)	MoE (MPa)
配合物H3	--	--	7.5	5.67	3.31
配合物I3	KOH	2.1	5.5	5.45	3.62
配合物J3	NaOH	1.5	7.6	5.16	3.33
配合物K3	LiOH	.9	5.8	5.67	3.25
配合物L3	K_2SiO_3	3.0	5.8	4.94	2.34
配合物M3	Na_2SiO_3(D型)	3.0	6.1	4.98	2.06
配合物N3	Li_2SiO_3	3.0	6.8	4.66	2.32

【０１１５】

表１３Ｅで記載したフィルターパッドの調製と同様に、追加のフィルターパッドを、表１３Ｆに示すように、約１５重量％の反応物（d_{50}が７ミクロンである結晶質シリカ）と、触媒（配合物Ｏ３を除く）と、約３０重量％のポルトランドセメントの形態のカルシウム源と、約２重量％のアルミナ水和物の形態のアルミナ源と、約４２重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}）と、７重量％のセルロース繊維の形態の強化用繊維を含む（乾燥基準で）基本配合物を用いて作製した。表１３Ｅに記載されているように、飽和パッドサンプル（ｓａｔｕｒａｔｅｄ　ｐａｄ　ｓｐｅｃｉｍｅｎｓ）の破壊係数（ＭＯＲ）および弾性率（ＭｏＥ）を機械的に試験し、ならびにＸＲＤによって残留シリカ含量を試験した。

【０１１６】

表１３Ｆの触媒は、反応性を増進し、成形マトリックス中の残留結晶質シリカ含量を低減した。加えて、成形材料の機械的特性（例えば、ＭＯＲまたはＭｏＥ）は、変化したが、これによって、本明細書に記載の配合物は、所望のように操作することができ、セメント系物品を調製するために有用であることが分かる。

【０１１７】

【表２５】

表13F

	触媒	触媒量	残留含量(%)	MOR (MPa)	MoE (MPa)
配合物O3	--	--	6.3	5.4	3.12
配合物P3	LiOH	.9	4.7	3.7	2.56
配合物Q3	Na_2SiO_3(D型)	2.0	5.9	4.56	2.57

【０１１８】

反応物（d_{50}が７ミクロンである結晶質シリカ）が１０重量％で供給されることを除いて、表１３Ｇの配合物を調製するために、表１３Ｆに記載のものと同じ一般的な配合物を

使用した。配合物はすべて、約４２重量％の炭酸カルシウムの形態のフィラー（約２５ミクロンのd_{50}）および７重量％のセルロース繊維の形態の強化用繊維に加えて（表１３Ｆ）、触媒（配合物Ｒ３を除く）を含んでいた。配合物Ｘ３は、２重量％の粘土も含んでいた。飽和パッド供試体の破壊係数（ＭＯＲ）および弾性率（ＭｏＥ）を機械的に試験し、ならびにＸＲＤによって残留シリカ含量を試験した。

【０１１９】

表１３Ｇの触媒はすべて、反応性を増進し、硬化後の成形マトリックス中の結晶質シリカ含量を低減した。加えて、成形材料の機械的特性（例えば、ＭＯＲまたはＭｏＥ）は、変化したが、これによって、本明細書に記載の配合物は、所望のように操作することができ、セメント系物品を調製するために有用であることが分かる。

【０１２０】

【表２６】

表13G

	触媒	触媒量	残留含量(%)	MOR (MPa)	MoE (MPa)
配合物R3	--	--	4.5	5.65	2.39
配合物S3	LiOH	.9	3.2	4.57	2.64
配合物T3	NaOH	1.5	3.7	4.86	2.92
配合物U3	KOH	2.1	3.9	5.05	2.82
配合物V3	Na_2SiO_3(D型)	2.0	3.7	5.59	2.14
配合物W3	K_2SiO_3	2.0	3.4	6.11	2.77
配合物X3	K_2SiO_3	2.0	4.1	5.67	2.65

【０１２１】

表１３Ｅ～１３Ｇでは、数種の発見事項が存在した。例えば、ＬｉＯＨおよびＫＯＨは、結晶質シリカの反応性を増加するのに有効であり；双方の触媒は、一般に、触媒を含まない対照配合物に比較してパッドの強度を保持する。ＮａＯＨは、反応性を増進するためにしばしば非常にわずかしか寄与しないが、セメント系物品の強度を保持した。ケイ酸カリウム（例えば、Ｋａｓｉｌ－１）は、反応性を増加させ、強度を低減した。ケイ酸ナトリウムのＤ型は、ケイ酸リチウムと同じように反応性を増加させ、強度を低減または保持した。粘土（例えば、モンモリロナイト粘土）は、触媒活性を増進したので、シリカの反応性を増進し；粘土は、ケイ酸カリウムの活性を改良したが、セメントケーキの強度を保持または低減した。粘土は、ケイ酸ナトリウムの活性を改良し、成形セメントケーキの強度を保持し；追加の粘土の添加は、シリカの反応性をさらに増加させたが、成形セメント物品をさらに強化しなかった。

【０１２２】

粘土は、触媒活性用の添加剤としておよび／または一種の触媒として作用することができる。加えて、および一部の実施形態では、粘土は、シリカおよびSiO_2の供給源になることができる。粘土は、通常、約２％から３０％もの結晶質シリカからなる。粘土は、表１４で示したようにカルシウム源として供給される場合、セメントと反応する。表１４では、配合物Ｙ１およびＹ２は、シリカ含量が低い粘土（例えば、ベントナイト粘土）を含む。粘土は、反応物として供給され、最初の配合物（Ｙ１）でまたは硬化後（Ｙ２）に添加された。Ｙ１では、乾燥成分の混合物は、水に添加し、機械的に混合し、約０．３トン／平方インチの圧力下でワイヤメッシュを通して漉された（ｓｔｒａｉｎｅｄ）（生成ミックスが約３０部の水および７０部の固体になるまで）。次いで、ミックスは、水熱硬化にかけた（約８時間、最高約１７０℃の温度までの蒸気を用いて）。乾燥物品は、室温まで冷却し、ＸＲＤによって評価した（表１５を参照されたい）。配合物Ｙ２では、粘土は、最初の混合物から排除し、硬化後およびＸＲＤ分析の前にのみ、乾燥成分として添加

した。かかる条件下では、粘土は、通常、室温で反応せず、したがって、対照として働く。配合物はそれぞれ、普通セメントとしてのカルシウム源と、粗い石灰石のフィラー（２００メッシュを使用して）と、ベントナイト粘土の形態の同じ量の粘土と、精製パルプとして供給されたセルロース繊維の形態の強化用繊維とを含んでいた。

【０１２３】

【表２７】

表14

	配合物Y1	配合物Y2
セメント	28.5部	28.5部
繊維	7.0部	7.0部
粗いフィラー	32.25部	32.25部
水	175.0部	175.0部
粘土(プレ硬化)	32.25部	0.0部
粘土(ポスト硬化)	0.0部	32.25部

【０１２４】

表１５は、トバモライトがＹ１を用いて形成され、Ｙ２では存在しないが、水酸化カルシウム（例えば、ポルトランダイト（Ｐｏｒｔｌａｎｄｉｔｅ））およびモンモリロナイト（元の粘土相）がＹ２で形成され、これによってこの配合物にはトバモライトが形成されるための十分な反応時間がなかったことが分かる。明らかに、Ｙ１は、少量の遊離石英シリカしか含まない粘土が、適切な反応を形成し、トバモライトという重要なケイ酸カルシウム水和物相を形成するのに十分であることを示す。

【０１２５】

【表２８】

表15

	配合物Y1	配合物Y2
石英	弱い	強い
トバモライト	強い	ごくわずか
水酸化カルシウム	観察されず	強い
モンモリロナイト	ごくわずか	強い
カルサイト	強い	強い

【０１２６】

別の例では、粘土は、粘土がより大きい結晶質シリカ含量を有する多様な配合物で反応物として供給した。表１６では、カオリンの形態で、約３０％の結晶質シリカを有する粘土を多様な量で添加した（組合せが１００部になるように、ポルトランドセメントとして供給したカルシウム源との関連で調整した）。表１６の配合物は、表１４に対して記載されたように加工した。

【０１２７】

【表２９】

表16

	Z2	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
セメント	0部	25部	37.5部	50部	62.5部	75部
粘土	100部	75部	62.5部	50部	37.5部	25部
水	50部	50部	50部	50部	50部	50部

【０１２８】

表１７は、表１６の配合物においてＸＲＤによって同定された相を示す。単独の粘土は、不十分なポゾランであり、トバモライトが全く形成されない不十分に形成されたマトリックスがもたらされる。本明細書に記載の配合物中に供給された場合、粘土はカルシウム源を含む反応物として供給され、優れたポゾランになる。実際、粘土がカルシウム源と一緒に適切に供給された場合、トバモライトおよびハイドロガーネット（ｈｙｄｒｏｇａｒｎｅｔ）の相が増加することが分かった。セメントと天然粘土の比（重量で）が１：１、２：１および３：１では、形成マトリックスは、主として、トバモライトおよびハイドロガーネットであった。セメントと天然粘土の比が、２：１超または３：１以上である場合、形成マトリックス中の残留粘土含量は、検出不能の濃度に到達した。本明細書で分かったように、反応性が増加すると、形成マトリックス中の残留粘土含量は、減少した（例えば、カルシウム源と粘土の間の反応の増加を介して）。

【０１２９】

【表３０】

表17

	Z2	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
石英	弱い	弱い	弱い	弱い	弱い	弱い
トバモライト	なし	弱い	弱い	強い	強い	強い
ハイドロガーネット	なし	弱い	強い	強い	強い	強い
残留する残存粘土、重量%	100	62	48	22	10	～0

【０１３０】

ある種の粘土の追加の利点は、多数の粘土が、アルミノシリケート構造（例えば、カオリナイト粘土）としてのアルミナを含むことである。したがって、粘土は、カルシウム源との反応においてシリカ含有反応物の供給源として供給することができる。フィラーおよびアルミナ源などの追加の添加剤も、適切であれば、所望のセメント系配合物のある種の実施形態において供給することができる。

【０１３１】

表１８を参照すると、３つの配合物が、カルシウム源、アルミナ源およびフィラーとともに、シリカ含有反応物として供給された粘土を用いて調製された。それぞれの配合物（Ａ４、Ａ５およびＡ６）では、粘土含量を、粗い石灰石（２００メッシュを通過した）の形態の第１のフィラー（フィラーＡ）とカウンターバランスさせた（ｗａｓ　ｃｏｕｎｔｅｒ　ｂａｌａｎｃｅｄ）。粘土は、配合物Ａ４、Ａ５およびＡ６用の反応物として働いた。粘土は配合物Ａ３には含まれておらず、このＡ３は、反応物が約６０重量％の粗いシリカ砂（２００メッシュ通過）として供給されている対照配合物として働いた。配合物Ａ３では、反応物含量が大きいので、反応物は、フィラーと反応物双方として働き、追加のフィラーは含まれなかった。しかし、配合物Ａ３に対して、アルミナ水和物の形態のアル

ミナ源が、添加されたので、配合物はすべて、アルミナ源を供給された。配合物はすべて、普通セメントの形態のカルシウム源と、精製セルロースパルプ由来のセルロース繊維の形態の強化用繊維とを含有した。成分は、乾燥形態で添加し、機械的ミキサーを使用して水と混合し、約０．３トン／平方インチの圧力下でワイヤメッシュを通して漉されることによって過剰の水を除去し、約３０部の水および７０部の固体である組成物を実現した。

【０１３２】

【表３１】

表18

	A3	A4	A5	A6
セメント	28.7部	28.7部	28.7部	28.7部
繊維	7.0部	7.0部	7.0部	7.0部
フィラーA	0部	54.3部	49.3部	44.3部
フィラーB	60.8部	0部	0部	0部
アルミナ	3.5部	0部	0部	0部
粘土	0部	10.0部	15.0部	20.0部
水	175.0部	175.0部	175.0部	175.0部

【０１３３】

表１８のセメント系配合物は、表１４に記載のものと同様に、硬化し、酸不溶残渣技法および定量Ｘ線回折を使用して、残留石英含量を分析することによって未反応シリカ含量を明らかにした。加えて、硬化製品それぞれの一部分の飽和最終強度（ｓａｔｕｒａｔｅｄ　ｕｌｔｉｍａｔｅ　ｓｔｒｅｎｇｔｈ）および飽和最終歪（ｓａｔｕｒａｔｅｄ　ｕｌｔｉｍａｔｅ　ｓｔｒａｉｎ）を双方とも曲げモードにおいて評価し（既に記載したのと同様の３点曲げ分析を使用して）、ならびに炭酸化前後の水分移動を評価した（表１９Ａ）。表１９Ａは、反応物としての粘土が、アルミナ三水和物を伴うシリカ砂と比較して、セメント系製品に対してより優れてはいなくても匹敵する構造特性を提供することを示す。さらには、粘土を含む配合物は、反応性が大きいので、それから形成されるマトリックスが非常に少ないおよび／またはごくわずかな残留石英含量を有する。粘土とフィラーの比は、所望のように調整することによってマトリックスの望ましい構造的および／または化学的特性を実現することができる。したがって、反応物として粘土を含む本明細書の配合物は、シリカ砂を用いて既に作製したセメント系配合物のための好ましい代替物になり得る。実際、粘土は、カルシウム源およびフィラーと一緒に、粘土がより劣る反応物で置換されている組成物と比較して、それから形成された製品の化学的および機械的特性を保持または凌駕する（配合物Ａ３を参照されたい）。

【０１３４】

【表３２】

表19A

	A3	A4	A5	A6
残留石英含量、重量%	38.29	0.36	1.15	2.15
飽和最終曲げ強度、MPa	7.64	5.66	8.18	9.79
飽和最終曲げ歪、μm/m	4616	9415	7498	7796
炭酸化前水分移動、%	0.19	0.15	0.17	0.19
炭酸化後水分移動、%	0.49	0.37	0.43	0.42

【０１３５】

少なくとも１つの形態では、触媒の挙動と同様に、粘土は、本明細書に記載の配合物用のカルシウム源を含む反応の反応性を増進することになる。粘土が、反応性を促進するための反応物および添加剤として供給される場合にこれが行われる。粘土は、反応性を増進するのみでなく、水熱条件下でセメント系配合物の反応時間（硬化時間として）を低減し、水熱硬化中のピーク温度までの時間を低減する。この例は、表１９Ｂおよび２０で提供される。

【０１３６】

表１９Ｂを参照すると、配合物の反応性を改良するための促進剤としての粘土は、粘土を含まない類似の配合物（Ｂ３）と比較して配合物Ｂ４で供給される。双方の配合物では、反応物は、砂（d_{50}が約２０μｍ）として供給され、カルシウム源は、普通セメントであり；市販の高範囲減水剤（ｈｉｇｈ　ｒａｎｇｅ　ｗａｔｅｒ　ｒｅｄｕｃｅｒ）の形態の促進剤（ａｃｃｅｌｅｒａｔｉｎｇ　ａｇｅｎｔ）も双方の反応を促進するために双方の配合物に添加された。表１９Ｂおよび２０の量はすべて、重量部である。表２０では、配合物Ｂ６～Ｂ８は、２つの異なる促進剤、すなわち、粘土（Ｂ６およびＢ７）または市販の高範囲減水剤（ｈｉｇｈ　ｒａｎｇｅ　ｗａｔｅｒ　ｒｅｄｕｃｅｒ）（Ｂ８）のうちの１つを含有し、促進剤はすべて、同じ重量部を提供するために添加された。これらの３つの配合物を促進剤を含まない対照配合物（Ｂ５）と比較した。表２０の配合物はすべて、普通ポルトランドセメントである同じ量の同じカルシウム源、同じ量の粗い石灰石と同じフィラー、セルロースパルプの形態の同じ強化用繊維、およびプロセス助剤の形態の同じ量の添加剤を含有した。かかる配合物すべての反応物はまた、同じであり、砂の形態であった（d_{50}が約２０μｍ）。

【０１３７】

表１９Ｂおよび２０の配合物すべてで、粘土は、モンモリロナイト粘土の形態であった。次いで、成分のすべてを混合することによって、スラリーを形成し、断熱カロリメータ内に置き、最高温度（Ｔ）に到達する時間および反応の最高温度（最初の４８時間内）を記録した。表２０は、本明細書に記載の改良反応物（例えば、粘土）を有する配合物では、反応速度がより速く、ピーク温度が、わずかに低いことを示す。

【０１３８】

【表３３】

表19B		
	配合物B3	配合物B4
セメント	20.0	20.0
砂	80.0	80.0
粘土	0	5.0
水	8.5	8.5
減水剤	0.3	0.3
最高Tまでの時間、時間	31.33	14.25
ピークT、℃	33.67	31.24

【０１３９】
【表３４】

表20				
	B5	B6	B7	B8
セメント	41.7	41.7	41.7	41.7
粘土	0	5.0	5.0	0
促進剤	0	0	0	5.0
砂	27.9	24.2	17.5	10.1
フィラー	20.0	20.0	20.0	20.0
繊維	9.0	9.0	9.0	9.0
プロセス助剤	1.4	1.4	1.4	1.4
水	56.3	56.3	56.3	56.3
最高Tまでの時間、時間	50.0	24.0	26.0	24.0
ピークT、℃	31.0	30.0	32.0	31.0

【０１４０】
これとともに、表１９Bおよび２０は、粘土含量を本明細書に記載のセメント系配合物において操作することによって本明細書に記載の配合物の反応性および／または反応時間を改良することができることを示す。粘土は、カルシウム源と反応物とを含む配合物の反応性を増進する働きをし、５０％を超えて、全体の反応時間を低減した（最高温度までの時間によって求める）。とりわけ、粘土の添加は、本明細書に記載の配合物の水和反応を改良し、促進することが分かった（例えば、Ｂ４、Ｂ６およびＢ７）。

【０１４１】
さらなる別の例では、熱処理された粘土も本明細書に記載の配合物に供給することができる。天然モンモリロナイト粘土などの鉱物性粘土は、約２～２０重量％の範囲の石英含量を有する。かかる粘土はまた、そのアルミナ含量のためにアルミナ粘土と呼ぶこともできる。かかる粘土を熱処理すると、炭化水素汚染材料（例えば、有機物）が除去される。加えて、金属および塩などの無機物の体積および移動度も高温熱処理で除去することもできる。したがって、熱処理粘土は、より清浄であり、本明細書に記載の改良配合物用の反応物とアルミナ源双方を提供する。熱処理鉱物粘土の多様な鉱物およびシリカ特性を表２

１に示し、粘土の型Ｍは、モンモリロナイトである。

【０１４２】

【表３５】

表21

	C4	C5	C6	C7	C8	C9
第一次鉱物	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}	Na^{+}	Li^{2+}	Al^{3+}
粘土の型	M	M	M	M	M	M(純粋でない)
石英含量、重量%	11.1	2.9	2.1	3.3	1.8	19.4

【０１４３】

表２１からの熱処理粘土を使用して表２２に示した配合物を調製した。それぞれの比較配合物では（Ｄ４～Ｄ９）、表２１からの粘土が、反応物として供給され、カルシウム源（普通ポルトランドセメントとして供給される）、粗い石灰石の形態のフィラー、および精製セルロースパルプとして供給されるセルロース繊維の形態の強化用繊維と混合される。対照配合物（Ｄ３）は、粘土を含まず、反応物とフィラー双方としてのシリカ砂（２００メッシュを通過した）およびアルミナ三水和物の形態のアルミナ源に基づく対照配合物を表した。粘土はすべて、最高温度で１時間、最高９００℃までの温度に曝露することによって最初に熱処理にかけて粘土の化学結合水を除去する。表２２の材料は、乾燥成分を使用して部数で供給される。

【０１４４】

【表３６】

表22

	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
セメント	28.7	28.7	28.70	28.7	28.7	28.7	28.7
繊維	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
フィラー	0	32.15	32.15	32.15	32.15	32.15	32.15
シリカ砂	60.8	0	0	0	0	0	0
アルミナ	3.5	0	0	0	0	0	0
C4粘土	0	32.15	0	0	0	0	0
C5粘土	0	0	32.15	0	0	0	0
C6粘土	0	0	0	32.15	0	0	0
C7粘土	0	0	0	0	32.15	0	0
C8粘土	0	0	0	0	0	32.15	0
C9粘土	0	0	0	0	0	0	32.15
水	175.0	175.0	175.0	175.0	175.0	175.0	175.0

【０１４５】

配合物は、機械的ミキサー中で乾燥材料を混合し、次いで、組成物が約３０部の水および７０部の固体になるまで、約０．３トン／平方インチの圧力下でワイヤメッシュを通して過剰の水を濾すことによって、処理した。この後に、約８時間、約１７０℃以上に到達する温度に設定された蒸気オートクレーブで硬化させた。室温まで冷却した後、表１８に記載の酸不溶残分ＸＲＤを使用して、材料の残留石英含量を分析した。加えて、飽和最終強度（ｓａｔｕｒａｔｅｄ　ｕｌｔｉｍａｔｅ　ｓｔｒｅｎｇｔｈ）および飽和最終歪（

ｓａｔｕｒａｔｅｄ　ｕｌｔｉｍａｔｅ　ｓｔｒａｉｎ）（双方とも曲げモードにおいて）を評価し、ならびに既に記載の炭酸化前後の水分移動を評価した。データを表２３に示す。

【０１４６】

【表３７】

表23

	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
残留石英含量、重量%	49.3		0.89	0.59	0.33		
飽和最終曲げ強度、MPa	6.3	2.7	4.8	6.3	5.7	2.7	3.3
炭酸化前水分移動、%	0.16	0.16	0.17	0.17	0.2	0.13	0.16
炭酸化後水分移動、%	0.17	0.35	0.32	0.32	0.23	0.28	0.29

【０１４７】

表２３から、熱処理粘土としての反応物に基づく配合物は、普通のセメント系配合物と置換できることが分かる。大幅に減少した残留シリカ含量に加えて、本明細書に記載の配合物によって、非常に優れていないまでも匹敵する曲げ強度および／または水分移動の低減がもたらされた。本明細書に記載の配合物（Ｄ６およびＤ７、それぞれ）で供給する場合、ナトリウム含有粘土（Ｃ６およびＣ７）によって、粗いシリカ砂を使用する対照配合物（Ｄ３）と比較してより大きい最終曲げ強度がもたらされた。

【０１４８】

したがって、１つまたは複数の実施形態では、熱処理することができ、かかる配合物から形成する物品に必要である場合に適切な強度特性を有する改良セメント系配合物が本明細書に記載されている。本明細書に記載の配合物は、反応物としてのポゾランの反応性の増加に基づく。反応性は、粒子の表面積を増加させることによって、および好ましいアルミナ源、カルシウム源、フィラーおよび／または添加剤（例えば、触媒、消泡剤）の添加によって増加する。反応物を添加または選定することによって所望の最終製品の化学的性質および所望の強度（または他の機械的／物理的特性）にマッチさせることができる。本明細書に記載の反応物は、熱的に安定であり、水熱条件下の反応を実施することによって適切なマトリックス強度および相特性を有するセメント系製品を形成することができる。

【０１４９】

結晶質シリカなど典型的に不十分なポゾランは、セメント源と容易に反応せず高強度特性を有するセメント系マトリックスを提供しないが、結晶質シリカの形態での本明細書に記載の反応物は、反応性、および成形製品に強度特性を提供するように設計される（ｅｎｇｉｎｅｅｒｅｄ）と、良好な反応物である。さらには、記載されたように、成形製品は、反応性の程度に応じて（例えば、反応物の供給源および／または含量、アルミナ源、カルシウム源および／または添加剤）、トバモライトおよび／またはハイドロガーネット／加藤石含量が所望になるように設計する（ｅｎｇｉｎｅｅｒｅｄ）ことができる。したがって、本明細書に記載のように、配合物は、多様な強度を有するセメント系材料、物品および製品を調製するように設計することができる（および、他の物理的および／または機械的特性）。

【０１５０】

本明細書に記載のそれらの配合物および組成物は、石、粘土およびセメント製品などシリカを必要とする製品、ガラス、エナメル、セラミック製品ならびに釉薬に適している。本明細書の組成物はまた、研磨剤として、粉砕媒体として、クレンザー、建設材料において、コーティングのフィラーおよびエクステンダ（ｅｘｔｅｎｄｅｒ）として、木材もしくはセメントフィラーとして；ならびに化学薬品の製造においても有用である。

【０１５１】
製造される配合物および組成物は、はるかに高い濃度の反応性の低いポゾラン（例えば、結晶質シリカ）を有する配合物および組成物と比較して、それに匹敵するまたはそれより優れた特性を示す。配合物は、マトリックスに対して所望の強度の寄与相を形成する反応性の高いポゾランを選択することによって、および硬化中の白華（ｂｌｏｏｍｉｎｇ）を低減することによって（これは、本明細書に記載されていない典型的な石灰含有配合物で生ずる）硬化製品に適切な強度をもたらすように設計される。石灰白華（ｌｉｍｅ　ｂｌｏｏｍｉｎｇ）は、硬化配合物に対してコーティング上および接着上の問題、ならびに多数の例では、塗装時の表面脱色を引き起こす恐れがあるので、白華（ｂｌｏｏｍｉｎｇ）の低減は、本明細書に記載の配合物を改良するために重要である。

【０１５２】
本発明のステップに対する特定の代替形態が本明細書で記載されたが、特に開示されていないが当技術分野で公知の追加の代替形態も本発明の範囲内であるものとする。したがって、記載の実施形態を読み、添付の特許請求の範囲を考慮すれば、本発明の他の応用は当業者に明白であろうことを理解されたい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C04B 22/10	*(2006.01)*	C04B	22/06	Z
C04B 22/14	*(2006.01)*	C04B	22/10	
C04B 22/08	*(2006.01)*	C04B	22/14	A
		C04B	22/08	A
		C04B	22/14	Z

(72)発明者 フオン、 シアーンドーン
アメリカ合衆国 ９１７８４ カリフォルニア州 アップランド リチャーズ プレイス １８７６
(72)発明者 ゴーン、 メイリーン
アメリカ合衆国 ９１７８４ カリフォルニア州 アップランド リチャーズ プレイス １８７６
(72)発明者 ゴワーハン、 チンメイ アヴィナッシュ
アメリカ合衆国 ９２５０７ カリフォルニア州 リヴァーサイド ダブリュ. ブライン ストリート １２４８ アパートメント ７
(72)発明者 ジャーン、 チョーンジュイン
アメリカ合衆国 ９１７３７ カリフォルニア州 アルタ ローマ ベルドン コート ９６４０
(72)発明者 ジュリアス、 マイケル ジョン
アメリカ合衆国 ９１７３０ カリフォルニア州 ランチョ クカモンガ ユニット ディー スプリング デザート プライス ８３２８
(72)発明者 クマール、 アミダ
アメリカ合衆国 ９１７１１ カリフォルニア州 クラレモント イー. ホリオーク プレイス ４１２
(72)発明者 ラバーニック、 シャノン マリー
アメリカ合衆国 ９１７３０ カリフォルニア州 ランチョ クカモンガ エレーラ ウエスト ナンバー１２２ ７３５３
(72)発明者 リウ、 シアーンユエン
アメリカ合衆国 ９１７３９ カリフォルニア州 ランチョ クカモンガ シルバー ローズ コート １２８４３
(72)発明者 マー、 リヤン
アメリカ合衆国 ９１７３７ カリフォルニア州 アルタ ローマ ベルドン コート ９６４０
(72)発明者 ナジ、 バジル タハ
アメリカ合衆国 ９１７８４ カリフォルニア州 アップランド サニークリーク コート ２００９
(72)発明者 パラディス、 カリン アンドレア
アメリカ合衆国 ９２３３７ カリフォルニア州 フォンタナ エルム アヴェニュー １０９０１
(72)発明者 シャルマン、 デイヴィッド ジョン
アメリカ合衆国 ９１７９０ カリフォルニア州 ランチョ クカモンガ ロヨラ コート １０９０７０

審査官 立木 林

(56)参考文献 再公表特許第２００２／０６６３９６（ＪＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C04B 7／00－ 32／02

C04B 40/00- 40/06
C04B 103/00-111/94