

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6598818号  
(P6598818)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int. Cl. F I  
**B 2 8 B 11/24 (2006.01)** B 2 8 B 11/24  
**C O 4 B 40/02 (2006.01)** C O 4 B 40/02

請求項の数 12 外国語出願 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2017-110655 (P2017-110655)	(73) 特許権者	515252684
(22) 出願日	平成29年6月5日(2017.6.5)		ソリディア テクノロジーズ インコーポ レイテッド
(62) 分割の表示	特願2016-502008 (P2016-502008) の分割		SOLIDIA TECHNOLOGIE S, INC.
原出願日	平成26年3月13日(2014.3.13)		アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O 8854 ビスカタウェイ コロニアル ドライブ 11
(65) 公開番号	特開2017-196904 (P2017-196904A)	(74) 代理人	100147485
(43) 公開日	平成29年11月2日(2017.11.2)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	平成29年6月14日(2017.6.14)	(74) 代理人	100181847
(31) 優先権主張番号	61/785,226		弁理士 大島 かおり
(32) 優先日	平成25年3月14日(2013.3.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素を消費する材料の養生システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

材料を養生するための養生システムであって、  
結合要素を形成するための試薬としてCO<sub>2</sub>を消費し、試薬として水を消費しない材料と

前記結合要素は、コア、第1の層及び外層である第2の層を有し、

前記第1の層は、前記コアを少なくとも部分的に被覆し、前記コア及び前記第1の層は、ケイ素、チタン、アルミニウム、リン、バナジウム、タングステン、モリブデン、ガリウム、マンガン、ジルコニウム、ゲルマニウム、銅、ニオブ、コバルト、鉛、鉄、インジウム、ヒ素及びタンタルの中から選択される少なくとも1つの化学元素を共有し、

前記第2の層は、前記第1の層を少なくとも部分的に被覆し、前記コア及び前記第2の層は、前記材料と同じ化学元素を少なくとも1つ含み、

前記材料を含むように構成された養生室であって、該養生室は、前記材料を前記養生室に導入し、前記養生室から除去することが可能なように構成された少なくとも1つのポートと、該ポートのための少なくとも1つの閉じ部とを有し、該閉じ部は閉じた時に大気シールを提供し、前記養生室に存在するガスが前記養生室の外部のガスによって汚染されないようにする養生室と、

前記養生室内のガス流入ポートによって、前記養生室に二酸化炭素ガスを提供するように構成された二酸化炭素源であって、該二酸化炭素の源は、前記二酸化炭素ガスの前記養生室への流量を制御するように構成された少なくとも1つの流量調節デバイスを有する二

酸化炭素源と、

試薬としてCO<sub>2</sub>を消費する前記材料が養生されている間、前記養生室に存在する前記ガスを開ループを含む循環をさせるように構成されたガスフローサブシステムであって、該ガスフローサブシステムが、前記養生室に存在する前記ガスのガス速度を測定するように構成された測定装置と、所望の速度で前記養生室に存在するガスを循環させるように構成された可変速度送風機とを含む、前記ガスフローサブシステムと、

前記養生室内に存在する前記ガスの温度を制御するように構成された温度制御サブシステムと、

前記養生室内に存在する前記ガスの湿度を制御するように構成された湿度制御サブシステムと、

前記二酸化炭素源、前記ガスフローサブシステム、前記温度制御サブシステム及び前記湿度制御サブシステムの内の少なくとも1つと通信する少なくとも1つのコントローラであって、該少なくとも1つのコントローラは、試薬としてCO<sub>2</sub>を消費する前記材料が養生されている間、前記二酸化炭素ガスの前記流量、前記養生室に存在する前記ガスの循環、前記ガスの前記温度及び前記ガスの前記湿度の内の少なくとも1つを独立して制御するように構成されたコントローラと、  
を備える養生システム。

【請求項2】

前記養生室が大気圧を超える、前記養生室に存在するガスの圧力をその中に含むように構成された、請求項1に記載の養生システム。

【請求項3】

前記少なくとも1つの流量調節デバイスが、養生中に試薬としてCO<sub>2</sub>を消費する前記材料による前記二酸化炭素の消費速度、目標とする50～90容積%のCO<sub>2</sub>濃度を達成するために、2～120分間に前記養生室から雰囲気をパージするのに十分な速度、及び前記養生室から前記ガスを放出する速度の中から選択したものと等しい速度で二酸化炭素ガスを供給するように構成された、圧力調整器及び流量調節器の内の少なくとも1つを備える、請求項1に記載の養生システム。

【請求項4】

前記ガスフローサブシステムが、前記養生室に存在する前記ガス内の二酸化炭素の量を測定するように構成された測定装置を含む、請求項1に記載の養生システム。

【請求項5】

ガス速度を測定するように構成された前記測定装置が、ピトー管、オリフィス板、風速計及びレーザードップラー検出システムの中から選択されたものである、請求項1に記載の養生システム。

【請求項6】

前記温度制御サブシステムが、前記養生室に存在する前記ガスの前記温度を測定するように構成された温度センサ、前記養生室に存在する前記ガスの前記温度を調整する熱交換器、前記養生室の前記ガス入口ポートによって前記養生室に提供される前記二酸化炭素ガスの温度を制御する熱交換器、及び前記養生室の外面に配置された、又は前記養生室の壁に取り付けられたヒータの内の少なくとも1つを含む、請求項1に記載の養生システム。

【請求項7】

前記湿度制御サブシステムが、前記養生室内に存在する前記ガスの相対湿度を測定するように構成された測定装置、前記養生室内に存在する前記ガスの前記湿度を下げるように構成された凝縮器、前記養生室内に存在する前記ガスの前記湿度を下げるように構成された排気弁、及び前記養生室内に存在する前記ガスの前記湿度を上げるように構成された給水設備の内の少なくとも1つを含む、請求項1に記載の養生システム。

【請求項8】

前記少なくとも1つのコントローラがプログラマブル論理制御装置である、請求項1に記載の養生システム。

【請求項9】

10

20

30

40

50

前記少なくとも1つのコントローラが機械可読媒体に記録された命令集合の制御下で動作する汎用プログラマブルコンピュータである、請求項1に記載の養生システム。

【請求項10】

前記少なくとも1つのコントローラが、養生サイクルの長さ、前記二酸化炭素ガスの前記流量、前記養生室内の二酸化炭素の濃度、前記養生室を流れる前記ガスの循環速度、前記ガスの前記温度及び前記ガスの前記湿度の内の何れかをユーザに表示するように構成された表示部を含む、請求項1に記載の養生システム。

【請求項11】

前記少なくとも1つのコントローラが養生サイクルの長さ、前記二酸化炭素ガスの前記流量、前記養生室内の二酸化炭素の濃度、前記養生室を流れる前記ガスの循環速度、前記ガスの前記温度及び前記ガスの前記湿度の内の何れかを記録するように構成された、請求項1に記載の養生システム。

10

【請求項12】

前記少なくとも1つのコントローラがタッチスクリーン表示部を含む、請求項1に記載の養生システム。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は2013年3月14日に出願された同時係属中の米国仮特許出願第61/785,226号の優先権及び利益を主張し、参照によりこの出願全体を本明細書に援用する。

20

【技術分野】

【0002】

本発明は一般に新規の複合材料を調合するシステム及び方法に関する。より具体的には、本発明は水及び二酸化炭素を含む一般に入手可能な種々の原料（又は前駆体材料）から合成材料を製造するために使用される装置及び方法に関する。これらの複合材料は構造体、基盤、美術品及び装飾品の種々の使用に適している。

【背景技術】

【0003】

コンクリート及び石材

人間はコンクリートや石のことを古来からずっと知っていて、使ってきた。例えば、コンクリート、スレート、花崗岩、大理石などの材料は種々の有用な構造体の建設に使用されている。

30

【0004】

コンクリートは道路や建物を含む構造物及びパイプ、ブロック、敷石並びに枕木などの建築部材に使用されてきた。コンクリートは、硬い（すなわち機械的な力による変形に対して耐性がある）、耐火性、撥水性及びカビや菌類の成長に対する抵抗性などの多くの有益な特性を持っている。

【0005】

スレートは主に石英と雲母（化学式 $KAl_2(AlSi_3O_{10})$ で表されることもある）からなる微粒子の変成岩である。スレートは平面で硬く、耐火性及び撥水性があり、かびや菌類の成長に対する抵抗性を含む、要素に対する耐性があるので、敷石や屋根材のような建物や建造物に広く使用されている。スレートには例えば灰色（薄い灰色から濃い灰色）、緑、シアン（青緑）または紫などの種々の色がある。スレートは切断した時に独特の平面パターンが得られるように、一般的には「葉状」または層状である。その独特な審美的品質と物理的品質により、スレートは建物及び建造物並びに装飾美術及び彫刻において望ましい材料である。

40

【0006】

高価で希少な天然スレートを低コストですぐに生産できる模倣物と取り換えるために、人工スレート様材料の研究が行われてきた。しかしながらこのような取り組みはまだ、所望の外観、質感、密度、硬さ、空隙率及びその他の審美的特徴を備え、同時に環境に与え

50

る影響が最小限に抑えられた、低コストで大量生産可能な合成材料によるスレートの生産には至っていない。

【0007】

「複合スレート」は再生ゴム及びプラスチックから生成された、模擬のスレート代替品である。これらの製品は外観やいくつかの特性（主に撥水性と素子抵抗）においてスレートと類似しているが、これらにはスレートの硬度が欠如しており、スレートほど耐火性がなく、「感触」が明らかに異なっている。間近で見るとスレートとは違うように見える。最後に、それらは再生材料を含んでいるが、石油化学製品由来の材料に基づいている。

【0008】

積層アスファルトシートは作り物っぽいため、天然スレートの方が大幅に好まれる。その他の人工スレートの模倣物は合成樹脂結合剤と調合される。これらの方法には低再現性、低収率、劣化、高い仕上げ費、不十分な機械特性などの多くの欠点がある。

10

【0009】

花崗岩は主に石英、雲母及び長石を含む火成岩である。これは大抵微粒子マトリックス内に素粒子を有している。種々の色を持ち、自然に発生するものとして知られている。

【0010】

人間は花崗岩を古代から知っていて、使ってきた。その独特な審美的品質及び物理的品質により、花崗岩は建物及び建造物並びに装飾美術及び彫刻において望ましい材料となっている。高価で希少な材料を低コストですぐに生産できる模倣物と取り換えるために、人工花崗岩様材料の研究が行われてきた。しかしながらこのような取り組みはまだ、所望の外観、質感、密度、硬さ、空隙率及びその他の審美的特徴を持ち、同時に環境に与える影響が最小限に抑えられた、低コストで大量生産可能な合成材料による花崗岩の生産には至っていない。

20

【0011】

ほとんどの人工花崗岩の模倣物は天然石の粉と鉱物とを合成樹脂（例えばアクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂）と混合することによって調合される。これらの方法には、低再現性、低収率、劣化、高い仕上げ費、不十分な機械特性などの多くの欠点がある。

【0012】

人間は大理石を古代より知っていて、使ってきた。その独特な審美的品質及び物理的品質により、大理石は建物及び建造物並びに装飾美術及び彫刻において望ましい材料となっている。高価で希少な材料を低コストですぐに生産できる模倣物と取り換えるために、人工大理石様材料の研究が行われてきた。しかしながらこのような取り組みはまだ、所望の外観、質感、密度、硬さ、空隙率及びその他の審美的特徴を持ち、同時に環境に与える影響が最小限に抑えられた、低コストで大量生産可能な合成材料による大理石の生産には至っていない。

30

【0013】

ほとんどの人工大理石の模倣物は天然石の粉と鉱物とを合成樹脂（例えばアクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂）と混合することによって調合される。これらの方法には、低再現性、低収率、劣化、高い仕上げ費、不十分な機械特性などの多くの欠点がある。

40

従来のコンクリート養生室

【0014】

従来のコンクリート養生室は種々のプレキャストコンクリート産業で用いられている。養生室は完全に、または部分的に囲まれた容積であり、その中には制御された環境を生成することができる。囲まれた容積は、部屋などの剛構成体の硬い壁やテント形式の防水シートなどの柔軟な障壁によって画定することができる。コンクリートの試料が形成された後、これを適切な時間、典型的には数日間、適切な養生が得られるように十分な湿度と十分に温度の高い制御環境に設置する。養生はコンクリート製品の品質にとって不可欠であり、耐久性、強度及び耐摩耗性などの特性に強い影響を与える。適切な養生は完成品の欠

50

陥や望ましくない変色を生じさせる、経時的な二次反応を軽減させる助けとなる。

【0015】

コンクリートの養生は水和として知られるポルトランドセメントコンクリートの化学反応を助ける。養生室では制御環境が調節されたままで、養生工程中、製品内の湿度が適切に維持されるようになっている。湿度が大量に失われると水和が大幅に遅れ、又は妨げられ、製品の特性が低下する。また、温度は養生工程中に重要な役割を果たし、10 以下または70 以上の温度は養生にとって非常に望ましくなく、一方で60 は最適である。

【0016】

プレキャストコンクリートを製造する会社の中には、温度と湿度を維持するために製品を収容する、防水シートによって覆われた大きな部屋や領域を使用して養生工程の簡素化に努めているところもある。これらのシステムは水和反応中に発生する発熱反応の結果として試料から発生する熱を保持するための手段、又は外部ヒータ若しくは水噴霧システムによる熱又は湿度を保つための手段として機能することができる。しかしながらプレキャストコンクリートを養生する最も効率的かつ効果的な方法は、永久的な、密封されて制御可能な養生環境に依存している。

【0017】

敷石、コンクリートブロック (CMU)、保持壁及び屋根瓦を含むが、これらに限定されない幅広い範囲の製品の製造において、プレキャスト産業用のポルトランドセメントコンクリート養生室の設計、製造及び設置を専門に行なう会社がある。これらの養生システムは、ほとんどの場合、スチール、典型的には亜鉛メッキ鋼で構成され、熱損失を防いでエネルギー効率を維持するために絶縁されている。システムの中には高度に自動化され、「フィンガーカー (finger cars)」を備えるものもある。フィンガーカーは自動化された搬送システムであり、形成されたプレキャスト製品を前者から養生室ラックへと運ぶ。市販の養生システムのサイズは、標準の出荷用コンテナ (およそ40ft x 10ft x 8ft) から200 ft x 100ft x 50ftの大容量生産システムまでの範囲であり得る。製品が一貫しているのであれば養生室を1つの「大部屋」システムとして構成することができるが、多くの製品ラインを持つ製造業者は通常「マルチレーン」システムを用い、これにより、異なる製品ラインのホームとなる個々のベイ (bay) の温度及び湿度のプロファイルを別個に制御することができる。

【0018】

図1は従来 (先行技術) のコンクリート養生室の概略図であり、これは、循環システム、熱交換器及び加湿システムから成る主要コンポーネントを含んでいる。このシステムはガスを循環させるために1つ又は複数の送風機を有し、これによって製品を横切るガス速度が十分に速くなり、必要に応じて温度及び湿度を分散させることができる。熱交換器には直接的ガス燃焼バーナー、間接的ガス燃焼バーナー又は電気ヒータを用いることができる。加湿システムはシステムに水蒸気を与えるために、大抵、噴霧スプレイノズルや加熱蒸気発生器を含んでいる。温度及び湿度はセンサによって監視され、センサは養生パラメータの制御に使用されるコンピュータ又はプログラマブル論理制御装置に信号を送り返す。多くのシステムでは、図2に示す様に、温度と湿度の上昇、一定状態、及び下降のステップにおいて、完全に順序付けられた自動化が可能である。図2は温度を時間の関数として示した、従来 (先行技術) のコンクリート養生プロファイルである。

二酸化炭素を使用した処理システム

【0019】

二酸化炭素を反応物として使用するシステムを以下に説明する：

【0020】

Kraft Energy社は二酸化炭素の使用について、Kraft Energy Concrete Curing Systemsなどの多くの文献で説明している。Kraft Energy社は195ページに、(コンクリートの) 中性化について、「空気から二酸化炭素がコンクリートに浸透し、水酸化カルシウムなどの水酸化物と反応して炭酸塩を形成する工程。水酸化カルシウムとの反応において炭酸カルシウムが形成される」と述べている。37ページには炭化した敷石が示してある。画像の

10

20

30

40

50

下の説明文には、「7N/mm<sup>2</sup>の固体ブロックを24時間蒸気養生した後の典型的な中性化（フェノールフタレイン指示薬）」と記載されている。画像は表面が灰色で中心部が紫の長方形のブロックを示している。フェノールフタレインは化学式C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>で表される化合物である。これは酸性溶液では無色となり、塩基性溶液ではピンク色となる。指示薬の濃度が特に強い場合には紫になり得る。画像からわかるように、中性化は浅くしか進んでおらず、ブロックの中心部では発生していない。

【0021】

従来知られている、Murray氏による1978年9月26日に交付された米国特許第4,117,060号（特許文献1）には、コンクリートなど建造物の製品を製造する方法及び装置が開示されており、これは、セメント、骨材、ビニルアセテートジブチルマレイン酸エステル共重合体などの石灰質セメント結合剤物質と、比較的乾燥した混合物を生成するのに十分な量の水との混合物を所望の形状の型で圧縮し、圧縮を行なう前にこの混合物を型内の二酸化炭素ガスにさらして二酸化炭素ガスと成分とを反応させ、素晴らしい物理特性を有する促進養生状態の硬化製品を提供するものである。

【0022】

また、従来知られている、Malinowski氏による1982年12月7日に交付された米国特許第4,362,679号（特許文献2）には、種々のタイプのコンクリート製品を、養生室やオートクレーブを使用せずに成型する方法が開示されており、この方法では、コンクリートを混合後に流し込み、外部/内部から真空処理を行い、水を除去して圧縮する。その後準大気圧又は大気圧（sub-or under-pressure）を、準大気圧の結果として生じたガスがコンクリートマスに形成された毛細管に拡散されるように維持しながら、二酸化炭素ガスをマスに供給し、マスを迅速に硬化させる。一実施形態において（図2参照）、マス（1）を、その上に配置されたマットまたはプレート（2）によって脱水して圧縮し、パイプまたはライン（5）を介して準大気圧（sub-pressure）にさらし、マス内に広がる大気圧（under-pressure）を使用しながら二酸化炭素ガスをマット又はプレート（2）を介して（ライン6を通して）供給する。別の実施形態（図3参照）では、型の1つ又は複数の側面（2b）から（ライン5を介して）成型される要素内に、特殊なインサート、要素内の細孔又はキャピティ、又はその内部の多細孔質体層（1b）の何れかを介して準大気圧（sub-pressure）をかける。それに対応して二酸化炭素ガスを（ライン6を介して）供給する。特定の場合にはこれら2つの主要な実施形態を種々の方法で組み合わせてもよい。同時に又はその後、コンクリートには適切な溶液による含浸などの別のタイプの処理を更に行なう。

【0023】

また、従来知られている、Getson氏による1989年9月5日に交付された米国特許第4,862,827号（特許文献3）の3欄の26～32行目には、「図1を参照すると、取込み口33と排気口37があり、取込み口33から出ている空気経路の下流にはチャンバ35がある。このチャンバは微粒子組成の硬化促進と養生のための二酸化炭素の導入及び/又は湿潤養生システムの養生の更なる促進のための、更なる水分導入のために使用することができる。」と記載されている。

【0024】

また、従来知られている、Charlebois氏による1998年9月1日に交付された米国特許第5,800,752号（特許文献4）には、バルク成形材料、シート成形材料、ミネラル成形材料及び高度成形材料システムなどのポリマーコンクリート、鉄筋補強ポリマーコンクリート及び強化プラスチックから製造された製品を含む高分子複合材料製品を、賦形剤と高分子結合剤の混合物に振動、熱及び圧力を同時に与えることによって生成することが開示されている。振動、熱及び圧力を同時に与えることによって型の表面を保護する高分子結合剤の保護層が提供され、巻き上がり、クラッキング、ボイドをほぼ含まない製品が提供される。この発明の工程により、高分子複合材料製品の養生に必要な時間が大幅に削減される。

【0025】

また、従来知られている、Soroushian氏等による1999年8月10日に交付された米国特許第5,935,317号（特許文献5）には、セメント及びコンクリート製品の養生を促進させる

10

20

30

40

50

(蒸気または高圧蒸気)前にCO<sub>2</sub>プレ養生期間を使用して、(1)マイクロクラッキングや損傷のない、促進された養生環境において高温及び蒸気に耐えるような製品を調合し、(2)寸法安定性、化学安定性、増大強度及び硬度、並びに改善された耐摩耗性に関する炭酸化反応の利点を、従来の養生促進の手順を大幅に変更することなくセメント及びコンクリート製品に取り込むことが開示されている。製品の水分含量に応じて、この発明では、先ず製品を(例えば僅かに温度を上げて)乾燥させ、それを二酸化炭素の豊富な環境にさらすことによってCO<sub>2</sub>プレ養生を達成することができる。二酸化炭素の存在下によるセメントペーストの活発な反応により、強化された強度、完全性及び化学/寸法安定性を有する製品を比較的短時間で提供することができる。後の促進養生は、短縮された時間でも(より少ないエネルギー及びコスト)、続いてセメント及びコンクリート製品の促進養生を行なう従来のプレ設定期間で達成できるものよりも高い性能特性が提供される。

10

## 【0026】

また、従来知られている、Ramme氏等による2008年6月24日に交付された米国特許第7,390,444号(特許文献6)には、燃焼室から放出された排ガスから二酸化炭素を隔離する工程が開示されている。工程では、発泡剤及び排ガスを含む泡を形成し、泡をセメント系材料(例えばフライアッシュ)及び水を含む混合物に加えて発泡混合物を形成する。その後、発泡混合物を、好適には1200psi以下の圧縮強度を持つ制御型低強度材料に設定する。排ガス内の二酸化炭素と廃熱が制御型低強度材料内の水和生成物と反応して強度が上がる。この工程で二酸化炭素が隔離される。CLSMをクラッシュ又はペレット化して、自然に発生する鉱物である軽石と同様の特性を持つ軽量の骨材を形成することができる。

20

## 【0027】

また、従来知られている、CARBONCURE TECHNOLOGIES社による2012年6月21日に交付された国際公開第2012/079173号(特許文献7)には、ブロック、ほぼ平面な製品(敷石など)、中空製品(中空パイプなど)を含むコンクリート製品を、二酸化炭素を穿細孔からコンクリートに注入して形成することが開示されている。

## 【0028】

上述の文献に記載されている二酸化炭素のコンクリートとの反応は、結合剤としてのポルトランドセメントを含むコンクリートに関するものである。ポルトランドセメントは水和反応によってCO<sub>2</sub>不在下で養生する。

## 【0029】

更に、既存の方法は、典型的に大きなエネルギー消費と望ましくないカーボンフットプリントの二酸化炭素排出を伴う。

30

## 【0030】

有用な審美的及び物理的特徴を呈し、改善されたエネルギー消費と望ましいカーボンフットプリントで、低コストで大量生産することのできる新規の複合材料を製造する装置及び方法が継続的に必要とされている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0031】

【特許文献1】米国特許第4,117,060号

40

【特許文献2】米国特許第4,362,679号

【特許文献3】米国特許第4,862,827号

【特許文献4】米国特許第5,800,752号

【特許文献5】米国特許第5,935,317号

【特許文献6】米国特許第7,390,444号

【特許文献7】国際公開第2012/079173号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0032】

本発明は、大規模製造に適切な工程によって広く利用可能な低コストの粒子状の前駆体

50

材料から簡単に製造することのできる、コンクリートや石状材料などの新規の複合材料の思わぬ発見に一部基づくものである。前駆体材料には、ケイ酸カルシウム微粒子（例えばグラドウォラストナイト）及び鉱物（例えば、石英及びその他の $\text{SiO}_2$ 含有材料、花崗岩、雲母、長石）を含む粒状充填剤材料を含む結合要素がある。流体成分は反応媒体としても提供され、これには液体水及び/又は水蒸気及び反応物、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）がある。添加材には天然材料又は再生材料及び炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムを豊富に含む材料、並びに水溶性分散剤などの流体成分への添加剤を含み得る。

#### 【0033】

着色ガラス、着色砂、着色石英粒子及び顔料（例えば、黒色酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム）などの着色材料粒子の、結果として生じる複合材料の物理的外観及び機械的特性を微調整するために、種々の添加剤を使用することができる。「着色剤」という用語は一般に着色材料及び顔料の何れか又は両方を指す。スレート状の外観をシミュレーションするために、粒状充填剤材料は粗粒子及び微粒子を含み得る。粗粒子は強度を提供するための、主にシリケート系の材料であり、微粒子は砂、土、及び鉱物や添加剤から選択された、破碎又は粉碎された物質を含む幅広い材料である。

10

#### 【0034】

これらの複合材料は審美的な視覚パターンを呈すると共に対応する天然材料と同様の圧縮強度、曲げ強度及び吸水率を示す。本発明の複合材料は効率的なガスアシスト水熱液相焼結（HLPS）工程を用い、低コストで、大幅に改善されたエネルギー消費とカーボンフットプリントで製造することができる。実際、本発明の好適な実施形態において、 $\text{CO}_2$ は $\text{CO}_2$ の正味炭素隔離となる反応種として消費される。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0035】

一態様によれば、本発明は養生試薬として $\text{CO}_2$ を必要とする材料を養生する養生システムを特徴とする。材料は $\text{CO}_2$ が存在しないと養生しない。材料は水を試薬として消費しない。養生システムは $\text{CO}_2$ を反応物質（又は試薬）として消費し、 $\text{CO}_2$ が存在しないと養生しない材料を含むように構成された養生室を備える。養生室は材料を養生室に導入し、養生室から取り除くように構成された少なくとも1つのポートと、閉鎖時に大気シールを提供して養生室内に存在するガスが養生室の外部のガスによって汚染されないようにする、ポートのための少なくとも1つの閉じ部と、養生室内のガス流入ポートによって養生室に二酸化炭素ガスを提供するように構成された、二酸化炭素ガスの養生室への流量を制御するように構成された少なくとも1つの流量調節デバイスを有する二酸化炭素源と、化学試薬として $\text{CO}_2$ を消費する材料が養生されている間にガスを養生室に循環させるように構成されたガスフローサブシステムと、養生室内のガスの温度を制御するように構成された温度制御サブシステムと、養生室内のガスの湿度を制御して湿度を上げ下げするように構成された湿度制御サブシステムと、二酸化炭素源、ガスフローサブシステム、温度制御サブシステム及び湿度制御サブシステムの内の少なくとも1つと連通し、 $\text{CO}_2$ を化学試薬として消費する材料の養生中、二酸化炭素ガスの流量、養生室を通るガスの循環、ガスの温度、ガスの湿度の内の少なくとも1つをそれぞれ制御するように構成された、少なくとも1つのコントローラとを備える。

30

40

#### 【0036】

一実施形態において、養生室は大気圧を上回る圧力のガスを含有するように構成される。

#### 【0037】

別の実施形態において、少なくとも1つの流量調節デバイスは、養生中化学試薬として $\text{CO}_2$ を消費する材料による二酸化炭素の消費速度とほぼ等しい速度で二酸化炭素ガスを供給するように構成された、圧力調整器及び流量調節器の内の少なくとも1つを備える。

#### 【0038】

また別の実施形態において、少なくとも1つの流量調節デバイスは、容量50~90%の範囲の目標 $\text{CO}_2$ 濃度を達成するために、2~120分間に養生室から雰囲気をパーズするのに

50

十分な速度で二酸化炭素ガスを供給するように構成された、圧力調整器及び流量調節器の内の少なくとも1つを備える。

【0039】

更に別の実施形態において、少なくとも1つの流量調節デバイスは、養生室からガスを放出するのとほぼ同じ速度で二酸化炭素ガスを供給するように構成された圧力調整器及び流量調節器の内の少なくとも1つを備える。

【0040】

更なる実施形態において、ガスフローサブシステムは養生室内に存在するガス内の二酸化炭素の量を測定するように構成された測定装置を含む。

【0041】

一実施形態において、ガスフローサブシステムは養生室内に存在するガスのガス速度を測定するように構成された測定装置を含む。

【0042】

一実施形態において、ガス速度を測定するように構成された測定装置は、ピトー管、オリフィス板、風速計及びレーザドップラー検出システムの中から1つ選択したものである。

【0043】

一実施形態において、ガスフローサブシステムは養生室内でガスを所望の速度で循環させるように構成された可変速度送風機を含む。

【0044】

また更なる実施形態において、温度制御サブシステムは養生室内のガスの温度を測定するように構成された温度センサを含む。

【0045】

追加の実施形態において、温度制御サブシステムは養生室内のガスの温度を調整する熱交換器を含む。

【0046】

更にもう1つの実施形態において、温度制御サブシステムは、養生室内のガス流入ポートによって養生室に提供される二酸化炭素ガスの温度を制御する熱交換器を含む。

【0047】

また更なる実施形態において、温度制御サブシステムは養生室の外面に配置された、または養生室の壁に取り付けられたヒータを有する。

【0048】

一実施形態において、湿度制御サブシステムは室内のガスの相対湿度を決定するように構成された測定装置を有する。

【0049】

別の実施形態において、湿度制御サブシステムは、室内のガスの湿度を下げるように構成された凝縮器及び凝縮物の一方向排水ドレンを含む。

【0050】

更に別の実施形態において、湿度制御サブシステムは室内のガスの湿度を下げるように構成された排出弁を含む。

【0051】

更に別の実施形態において、湿度制御サブシステムは室内のガスの湿度を上げるように構成された給水設備を含む。

【0052】

更なる実施形態において、少なくとも1つのコントローラはプログラマブル論理制御装置である。

【0053】

また更なる実施形態において、少なくとも1つのコントローラは、機械読み取り可能媒体に記録された一組の命令の制御下で動作する汎用プログラマブルコンピュータである。

【0054】

10

20

30

40

50

追加の実施形態において、少なくとも1つのコントローラは、養生周期の長さ、二酸化炭素ガスの流量、養生室内の二酸化炭素の濃度、養生室内のガスの圧力、養生室を流れるガスの循環速度、ガスの温度、ガスの湿度の内の何れかをユーザに表示するように構成された表示部を含む。

【0055】

もう1つの実施形態において、少なくとも1つのコントローラは、養生周期の長さ、二酸化炭素ガスの流量、養生室内の二酸化炭素の濃度、養生室内のガスの圧力、養生室を流れるガスの循環速度、ガスの温度、ガスの湿度の内の何れかを記録するように構成される。

【0056】

また更なる実施形態において、少なくとも1つのコントローラはタッチ画面表示部を含む。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】従来（先行技術）のコンクリート養生室の概略図である。

【図2】時間の関数として温度を示す従来（先行技術）のコンクリート養生プロファイルを示すグラフである。

【図3】(a)～(c)は3つの例示的コア形態、(a)繊維状(b)楕円状及び(c)等軸状を含む、本発明の例示的実施形態による結合要素の断面の概略図である。

【図4】(a)～(f)は本発明の例示的実施形態による複合材料の側面及び断面の概略図であり、(a)は希釈結合マトリックス（結合要素は接触していない）の1次元配向の繊維状結合要素であり、(b)は希釈結合マトリックス（結合要素は接触していない）の2次元配向の板状結合要素であり、(c)は希釈結合マトリックス（結合要素は接触していない）の3次元配向の板状結合要素であり、(d)は複合材料が結合マトリックス及びポリマー、金属、無機粒子、骨材などの充填剤成分を含む、希釈結合マトリックス（結合要素は接触していない）のランダム配向の板状結合要素であり、(e)はマトリックスが3次元的に配向された、結合要素の（パーコレーションネットワークを確立するのに十分な容積分率を持つ）濃縮結合マトリックスであり、そして(f)はポリマー、金属、無機粒子、骨材などの充填剤成分を含む、ランダムに配向された結合要素の（パーコレーションネットワークを確立するのに十分な容積分率を持つ）濃縮結合マトリックスである。

【図5】本発明の原理に従って構成、動作されるCO<sub>2</sub>コンクリート養生室の概略図である。

【図6】本発明の原理に従った、加湿を提供するCO<sub>2</sub>コンクリート養生室の概略図である。

【図7】本発明の原理に従った、湿りガスをパージすることによって除湿を提供するCO<sub>2</sub>養生室の概略図である。

【図8】本発明の原理に従った、冷却熱交換器を使って除湿を提供する、CO<sub>2</sub>養生室の概略図である。

【図9】本発明の原理に従った、CO<sub>2</sub>パージライン及び定流量CO<sub>2</sub>補充ラインを有する養生室の概略図である。

【図10】本発明の原理に従った、CO<sub>2</sub>パージラインを持ち、調整されたCO<sub>2</sub>の補充を提供することのできる養生室の概略図である。

【図11】本発明の原理に従った、複数の方法で湿度を調整し、定流量または圧力調整を使ってCO<sub>2</sub>を制御、補充する能力を持ち、湿度を制御することのできる中規模の養生室の概略図である。

【図12】55ガロンのステンレススチールドラムで構築された、いくつかのドラム反応器の画像である。

【図13】この中で処理する材料のパレットを支持するラックを含むドラム反応器内の画像である。

10

20

30

40

50

【図14】加熱ジャケットで囲まれたドラム反応器の外部の画像であり、サーモカップルコネクタとガス流入ポートも見える。

【図15】3つのヒータの温度読み出しを有し、(図中左から右に)浸漬ヒータ、ジャケットヒータ、インラインガスヒータ及びファンを制御する4つのコントローラを示す、ドラム反応器の制御盤の画像である。

【図16】本発明の原理に従った、低圧CO<sub>2</sub>養生のために改造された、CDS社によって製作された市販のコンクリート養生室の画像である。

【図17】従来のポルトランドセメント養生システムのために行なわれた更なる修正を示す、図16の養生室内を示す画像である。

【図18】CO<sub>2</sub> NDIRアナライザ1740の別の画像である。

10

【図19】追加された部品を示す養生室内の画像である。

【図20】本発明の原理に従った、養生室を制御するプログラマブル論理制御装置に接続された表示部のスクリーンショットである。

【図21】実施例5に対応する温度と湿度のプロファイルである。

【図22】実施例6に対応する温度と湿度のプロファイルである。

【発明を実施するための形態】

【0058】

本発明の本質は制御された雰囲気を生成する養生システムであり、これによって温度、圧力、CO<sub>2</sub>濃度、相対湿度及びガス速度を監視、制御して、CO<sub>2</sub>の存在下において優位に養生され、CO<sub>2</sub>が存在しないと完全に養生されないコンクリート系最終生成物を生成する。水熱液相焼結によって製造される複合材料

20

【0059】

本発明は、CO<sub>2</sub>消費反応によって優位に養生され、有用な特性を呈し、環境への影響が最小限に抑えられた大規模生産に適した工程によって、広く入手可能な低コストの前駆体材料によって簡単に製造することのできる、新規の複合材料を製造するために使用される装置及び方法を提供する。前駆体材料には、例えば、粉碎ウォラストナイト、粉碎石灰石、粗粒子及び微粒子などの安価でケイ酸カルシウムや炭酸カルシウムの豊富な材料がある。粗粒子及び微粒子は硬度を提供するための、基本的にはSiO<sub>2</sub>系材料である。粗粒子及び微粒子には鉱物(例えば、石英及びその他のSiO<sub>2</sub>を有する材料、花崗岩、雲母、長石)がある。その他の主要工程成分には水及びCO<sub>2</sub>がある。顔料(例えば、黒色酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム)並びに着色ガラス及び/又は着色石英を使用した結果として生じる複合材料の物理的外観及び/又は機械的特性の修正及び微調整には、種々の添加剤を使用することができる。

30

【0060】

これらの複合材料は様々な色の視覚パターンなどの種々のパターン、質感及びその他の特徴を示す。更に、本発明の複合材料は、従来のコンクリート又は対応する天然材料に類似した圧縮強度、曲げ強度及び吸水特性を呈する。更に、複合材料は本明細書に開示する様に、エネルギー効率の良いHLPS工程によって製造することができ、低コスト及び好ましい環境の影響で製造することができる。例えば、本発明の好適な実施形態では、CO<sub>2</sub>を反応種として使用し、これによって既存の生産技術では匹敵するものがないカーボンフットプリントで、製造された複合材料にCO<sub>2</sub>を隔離する。HLPS工程は、化学反応の自由エネルギー及び結晶成長によって生じる表面エネルギー(領域)の減少によって熱力学的に引き起こされる。HLPS工程のキネティクス(kinetics)は低温において適度な速度で行われる、というのも高融点流体又は高温の固体媒体を使わず、代わりに溶液(水性又は非水性)を使って反応種を移動させるからである。

40

【0061】

HLPSの種々の態様に関する考察は、米国特許第8,114,367号、米国特許出願公開第2009/0143211号(出願第12/271,566号)、米国特許出願公開第2011/0104469号(出願第12/984,299号)、米国特許出願公開第2009/0142578号(出願第12/271,513号)、国際公開第2009/102360号(PCT/US2008/083606)、国際公開第2011/053598 A1号(PCT/US2010/054146)、

50

国際公開第 2011/090967号 (PCT/US2011/021623)、2012年3月2日出願のRiman氏らによる米国特許出願第13/411,218号、2012年6月7日出願のRiman氏らによる米国特許出願第13/491,098号、2012年10月1日出願の米国仮特許出願第61/708,423号、2012年10月4日出願の米国仮特許出願第61/709,435号、第61/709,453号、第61/709,461号及び第61/709,476号に記載されており、これらの各々を全体的に、全ての目的のために、本明細書に参照として明示的に援用する。

【0062】

特定の実施形態において、複合材料は更に顔料を含む。顔料は所望する複合材料に応じて、結合マトリックス内に均一に、又はほぼ均一に分散され得る。顔料は例えば、種々の金属の酸化物(例えば、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム)を含む、任意の適した顔料であつてもよい。顔料は、例えば、黒、白、青、灰色、ピンク、緑、赤、黄色及び茶色から選択した任意の色であつてもよい。顔料は所望する複合材料に応じて、任意の適切な量、例えば、約0.0~約10重量%(例えば、約0.0%~約8%、約0.0%~約6%、約0.0%~約5%、約0.0%~約4%、約0.0%~約3%、約0.0%~約2%、約0.0%~約1%、約0.0%~約0.5%、約0.0%~約0.3%、約0.0%~約2%、約0.0%~約0.1%、)で存在し得る。

10

【0063】

複数の結合要素は所望する複合材料に応じて任意の適切なメジアン粒径及び粒度分布を有し得る。特定の実施形態において、複数の結合要素は、約5 $\mu\text{m}$ ~約100 $\mu\text{m}$ (例えば、約5 $\mu\text{m}$ ~約80 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約60 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約50 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約40 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約30 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約20 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約10 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約80 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約70 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約60 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約50 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約40 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約30 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ ~約20 $\mu\text{m}$ )の範囲の適切なメジアン粒径を有し得る。

20

【0064】

複数の充填剤粒子は任意の適したメジアン粒径及び粒径分布を有し得る。特定の実施形態において、複数の充填剤粒子は約5 $\mu\text{m}$ ~約7mm(例えば、約5 $\mu\text{m}$ ~約5mm、約5 $\mu\text{m}$ ~約4mm、約5 $\mu\text{m}$ ~約3mm、約5 $\mu\text{m}$ ~約2mm、約5 $\mu\text{m}$ ~約1mm、約5 $\mu\text{m}$ ~約500 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ ~約300 $\mu\text{m}$ 、約20 $\mu\text{m}$ ~約5mm、約20 $\mu\text{m}$ ~約4mm、約20 $\mu\text{m}$ ~約3mm、約20 $\mu\text{m}$ ~約2mm、約20 $\mu\text{m}$ ~約1mm、約20 $\mu\text{m}$ ~約500 $\mu\text{m}$ 、約20 $\mu\text{m}$ ~約300 $\mu\text{m}$ 、約100 $\mu\text{m}$ ~約5mm、約100 $\mu\text{m}$ ~約4mm、約100 $\mu\text{m}$ ~約3mm、約100 $\mu\text{m}$ ~約2mm、約100 $\mu\text{m}$ ~約1mm)の範囲のメジアン粒径を有し得る。

30

【0065】

特定の好適な実施形態において、充填剤粒子は石灰石(例えば粉砕石灰石)などの炭酸カルシウムの豊富な材料から作られる。特定の材料において、充填剤粒子は、石英、雲母、花崗岩及び長石(例えば、粉砕石英、粉砕雲母、粉砕花崗岩、粉砕長石)などの1つ又は複数のSiO<sub>2</sub>系又はケイ酸系材料などのから製造される。

【0066】

特定の実施形態において、充填剤粒子はガラス、再生ガラス、石炭スラグ、炭酸カルシウムの豊富な材料及び炭酸マグネシウムの豊富な材料などの天然材料、合成材料及び再生材料を含み得る。

【0067】

複数の結合要素は任意の適切な前駆体材料、例えばウォラストナイト以外の前駆体ケイ酸カルシウムから化学的に変換させることができる。前駆体ケイ酸カルシウムは、アルミニウム、マグネシウム、鉄の内の1つ又は複数の化学元素を含み得る。

40

【0068】

本明細書で使用する「ケイ酸カルシウム」という用語は、CaSiO<sub>3</sub>(「ウォラストナイト」又は「偽ウォラストナイト」としても知られ、化学式CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>で表されることもある)、Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(「ランキナイト」としても知られ、化学式3CaO $\cdot$ 2SiO<sub>2</sub>で表されることもある)、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(「ビーライト」としても知られ、化学式2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>で表されることもある)、Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>(「エーライト」としても知られ、化学式3CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>で表されることもある)を含むカルシウム ケイ素含有化合物の群の内の1つ又は複数からなる自然発生鉱

50

物又は合成材料のことを指し、この材料は、1つ又は複数のその他の金属イオン及び金属酸化物（例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄又は酸化マンガン）又はこれらの混合物を含み得る、又は微量（1%）～約50重量%以上の範囲の自然発生した、または合成形態のケイ酸マグネシウムを含み得る。

【0069】

本明細書に開示する組成物及び方法は、ケイ酸カルシウムの代わり、またはこれに加えて、ケイ酸マグネシウムを使用するために採用することができることと理解されたい。本明細書で使用する「ケイ酸マグネシウム」という用語は、例えば $Mg_2SiO_4$ （「フォルステライト」としても知られる）及び $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ （「タルク」としても知られる）を含むマグネシウム ケイ素含有化合物の群の中の1つ又は複数から成る、自然発生鉱物又は合成材料を指し、この材料は1つ又は複数のその他の金属イオン及び金属酸化物（例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄又は酸化マンガン）又はこれらの混合物を含み得る、又は微量（1%）～約50重量%以上の重量の範囲の自然発生した、または合成の形態のケイ酸マグネシウムを含み得る。

10

【0070】

本明細書に使用する「石英」という用語は、一般の砂（建造物及び石造物）並びにガラス及び再生ガラスを含む任意の $SiO_2$ 系材料を指す。この用語はまた、大量の $SiO_2$ （例えば雲母、化学式 $KAl_2(AlSi_3O_{10})$ ）で表されることもある）を含有する任意のその他の再生天然材料及び合成材料も含む。

【0071】

（結合要素）：（充填剤粒子）の重量比は、例えば約（15～50）：約（50～85）の範囲の、所望の複合材料に応じた任意の適切な比率とすることができる。

20

【0072】

特定の好適な実施形態において、複数の結合要素は、ガスアシストHLPS工程において $CO_2$ と反応させることにより、粉碎ウォラストナイト（又は非ウォラストナイト前駆体ケイ酸カルシウム又はケイ酸マグネシウム）からの化学変換によって調合される。

【0073】

特定の実施形態において、複合材料は約90MPa～約175MPa（例えば、約90MPa～約150MPa、約90MPa～約140MPa、約90MPa～約130MPa、約90MPa～約120MPa、約90MPa～約110MPa、約100MPa～約175MPa、約120MPa～約175MPa、約130MPa～約175MPa、約140MPa～約175MPa、約150MPa～約175MPa、約160MPa～約175MPa）の圧縮強度によって特徴付けられる。

30

【0074】

特定の実施形態において、複合材料は約5MPa～約30MPa（例えば、約5MPa～約25MPa、約5MPa～約20MPa、約5MPa～約15MPa、約5MPa～約10MPa、約10MPa～約30MPa、約20MPa～約30MPa、約25MPa～約30MPa）の曲げ強度によって特徴付けられる。

【0075】

特定の実施形態において、複合材料は約10%未満（例えば、約8%、5%、4%、3%、2%、1%未満）の吸水によって特徴付けられる。

【0076】

特定の実施形態において、複合材料は石英、雲母、長石、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムから選択した1つ又は複数の鉱物の約10重量%未満である。

40

【0077】

複合材料は、特に天然石の特徴である任意の所望の質感、パターン及び物理特性を示し得る。特定の好適な実施形態において、複合材料は天然石と同様の視覚的パターンを呈する。その他の特徴として、色（例えば、黒、白、青、ピンク、灰色（薄い灰色から濃い灰色）、緑、赤、黄、茶、シアン（青みがかった緑）又は紫）及び質感がある。

【0078】

別の態様において、本発明は一般に複合材料を調合する工程に関する。工程には、微粒子組成物と液体組成物とを混合してスラリー混合物を生成するステップと；スラリーを型に流し込む、スラリーを型にプレスする、スラリーを振動型にプレスする、スラリーを押

50

し出す、スラリーをスリップフォーム (slip forming) する、又はコンクリート製造に共通する任意のその他の成形方法を使う、の内の何れかによってスラリー混合物を所望の形状に形成するステップと；水とCO<sub>2</sub>を含み、約周囲大気圧～周囲大気圧よりも約50psi高い範囲の圧力を有し、約10%～約90%の範囲のCO<sub>2</sub>濃度を有する蒸気下で、約20～約150の範囲の温度で約1時間～約80時間の間、形成したスラリー混合物を養生して質感及び/又はパターンを呈する複合材料を生成するステップとが含まれる。

【0079】

微粒子組成は約1μm～約100μmの範囲のメジアン粒径を有する粉碎ケイ酸カルシウムと、約3μm～約7mmの範囲のメジアン粒径を有する粉碎炭酸カルシウム又はSiO<sub>2</sub>を有する材料を含む。液体組成物は水及び水溶性分散剤を含む。

10

【0080】

特定の実施形態において、微粒子組成は第1の粉碎石灰石よりも実質的に小さい、又は大きいメジアン粒径を有する第2の粉碎炭酸カルシウムを更に含む。工程は、流し込んだ混合物を養生する前に、流し込んだ混合物を乾燥するステップを更に含み得る。微粒子組成は本明細書に記載する顔料又は着色剤を更に含み得る。

【0081】

特定の実施形態において、形成されたスラリー混合物の養生は、水とCO<sub>2</sub>を含み、約周囲大気圧～周囲大気圧よりも約30psi高い範囲の圧力を有する蒸気下において、約30～約120の温度で約1時間～約70時間行う。

【0082】

特定の実施形態において、形成されたスラリー混合物の養生は、水とCO<sub>2</sub>を含み、約周囲大気圧～周囲大気圧より約30psi高い範囲の圧力を持つ蒸気下において、約60～約110の温度で約1時間～約70時間行う。

20

【0083】

特定の実施形態において、形成されたスラリー混合物の養生は、水とCO<sub>2</sub>を含み、約周囲大気圧～周囲大気圧より約30psi高い範囲の圧力を持つ蒸気下において、約80～約100の温度で約1時間～約60時間行う。

【0084】

特定の実施形態において、形成されたスラリー混合物の養生は、水とCO<sub>2</sub>を含み、周囲大気圧を持つ蒸気下において、約60以下の温度で約1時間～約50時間行う。

30

【0085】

特定の実施形態において、粉碎ケイ酸カルシウムは主に粉碎ウォラストナイトを含み、第1の粉碎炭酸カルシウムは主に第1の粉碎石灰石を含み、第2の粉碎炭酸カルシウムは主に第2の粉碎石灰石を含む。

【0086】

例えば、いくつかの実施形態において、粉碎ウォラストナイトのメジアン粒径は約5μm～約50μm(例えば、約5μm、10μm、15μm、20μm、25μm、30μm、40μm、90μm)、かさ密度は約0.6g/mL～約0.8g/mL(ゆるみ状態)及び約1.0g/mL～約1.2g/mL(タップ状態)、表面積は約1.5m<sup>2</sup>/g～約2.0m<sup>2</sup>/gである。第1の粉碎SiO<sub>2</sub>を含む材料のメジアン粒径は約40μm～約90μm(例えば約40μm、50μm、60μm、70μm、80μm、30μm、90μm)、かさ密度は約0.7g/mL～約0.9g/mL(ゆるみ状態)、約1.3g/mL～約1.6g/mL(タップ状態)である。

40

【0087】

特定の好適な実施形態において、液体組成物は、水と、液体組成物の約0.1%～約2% w/wの濃度を有するポリマー塩(例えばアクリル単独重合体塩)を含む水溶性分散剤とを含む。

【0088】

更に別の態様において、本発明は一般に本明細書に開示する工程に従って調合された複合材料、例えば、圧縮強度が約90MPa～約175MPaで曲げ強度が約5.4MPa～約20.6MPaの複合材料に関する。

50

## 【 0 0 8 9 】

更に別の態様において、本発明は一般に本明細書に開示する複合材料から作られる製造品に関する。

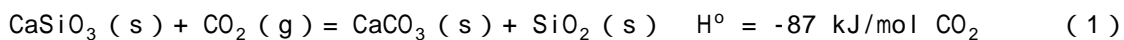
## 【 0 0 9 0 】

任意の適切な前駆体材料を使用することができる。例えば、主にウォラストナイト ( $\text{CaSiO}_3$ , ) から形成されたケイ酸カルシウム粒子を水に溶かした二酸化炭素と反応させることができる。カルシウムカチオンをウォラストナイトから浸出させ、ウォラストナイトコアの周辺部をカルシウム欠乏ウォラストナイトに変換させると考えられている。カルシウムカチオンをコアの周辺部から続けて浸出させると、周辺部の構造は最終的に不安定となって壊れ、コアのカルシウム欠乏ウォラストナイト周辺部は圧倒的にシリカの豊富な第1の層に変換される。その一方で、圧倒的に炭酸カルシウムの豊富な第2の層は水から沈殿する。

10

## 【 0 0 9 1 】

具体的には、第1の層及び第2の層は下記の化学反応式(1)に従って前駆体粒子から形成することができる：



例えば、ウォラストナイトとのケイ酸塩鉱物の炭酸化反応において、 $\text{CO}_2$ は水などの浸透流体に溶ける気相として導入される。 $\text{CO}_2$ の溶解によって炭酸種が形成され、これによって溶液内のpHが減少する。弱酸性溶液は $\text{CaSiO}_3$ からカルシウム種を非調和的に溶解させる。放出されたカルシウムカチオンと解離された炭酸塩種は不溶性炭酸塩の沈殿をもたらす。シリカの豊富な層はカルシウム欠乏層として鉱物粒子に留まると考えられている。

20

## 【 0 0 9 2 】

従って、本発明の好適な実施形態によれば、 $\text{CO}_2$ は優先的にウォラストナイト前駆体コアのカルシウムカチオンと反応し、これによって前駆体コアの周辺部はシリカの豊富な第1の層と炭酸カルシウムの豊富な第2の層に変換される。また、ウォラストナイトと二酸化炭素の間の更なる反応に対する障壁として作用する、コア上に第1及び第2の層が存在することによって、コア、第1の層及び第2の層を有する結合要素が生じる。

## 【 0 0 9 3 】

いくつかの実施形態において、Ca以外に、又はCaに加えて金属を有するケイ酸塩材料、例えば、フォルステライト ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )、デオプサイド ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) 及びタルク ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) は、上述のウォラストナイトの反応と同様に、水に溶けた二酸化炭素と反応し得る。このようなケイ酸塩材料は、本発明の原理による結合要素の前駆体として、単独で、組み合わせて、及び/又はウォラストナイトと組み合わせて使用することができると考えられている。

30

## 【 0 0 9 4 】

好適には、ガスアシストHLPS工程では、ガス拡散を可能にして多細孔質母材を迅速に浸潤し、溶解した $\text{CO}_2$ で細孔内の薄い液体界面溶媒膜を浸潤できるように、部分的に浸潤された細孔隙を使用する。 $\text{CO}_2$ 系種は純水(25℃で1.5g/L、1atm)における溶解度が低い。従って大幅な炭酸塩転換を可能にするには、大量の $\text{CO}_2$ を多細孔質母材に連続的に供給し、その中に行き届かせなくてはならない。気相拡散の利用は、液相における同等の時間の溶解性 $\text{CO}_2$ の拡散に比べると、拡散長さが著しく増加する(約100倍)(「化学物理学ハンドブック」、編集者：D. R. Lide、第6章、第8章、第87版、2006~2007、CRC)。この部分的な浸潤状態により、固定期間中大幅に炭酸化を進める反応が可能となる。

40

## 【 0 0 9 5 】

細孔内の液体水によって反応速度が上がる、というのもそれは炭酸とカルシウム種の両方のイオン化にとって不可欠だからである。しかしながら、 $\text{CO}_2$ ガスが細孔結合水相に溶解する前に多細孔質マトリックスに拡散することができるよう、水位を十分に低くする必要がある。更に、積極的に溶解する多細孔質母材は膨張的に反応する結晶成長の鑄型としての役割を持つ。従って、結合要素及びマトリックスは最小のゆがみと残留応力で形成することができる。このことにより、多くの他の用途に加え、インフラや建物の材料に必要な

50

とされるもののような、大きくて複雑な形状が可能になる。

【0096】

従って、多様な反応温度、圧力及び反応期間を含む、所望の製造工程を達成するための、養生条件の種々の組み合わせが考えられる。第1の例示的实施形態では、CO<sub>2</sub>を溶解させた液体状の前駆体材料に水を供給し、養生工程を約90、約20psig（すなわち大気圧よりも20psi高い）で約48時間行う。第2の例示的实施形態では、前駆体材料内に水が存在し（例えば前の混合ステップの残留水として）、CO<sub>2</sub>と共に水蒸気を前駆体材料に提供し（例えば水位を維持するため、及び/又は蒸発による水の損失を防ぐため）、養生工程を約60、0psig（周囲大気圧）で約19時間行う。第3の例示的实施形態では、蒸気状の水をCO<sub>2</sub>と共に前駆体材料に供給し、養生工程を約90、20psig（周囲大気圧よりも20psi高い圧力）で約19時間行う。

10

【0097】

更に別の態様において、本発明は一般に複数の結合要素及び複数の充填剤粒子を含む複合材料に関する。各結合要素は、主にケイ酸マグネシウムを含むコアと、シリカの豊富な第1の層すなわち内層と、炭酸マグネシウムの豊富な第2の層すなわち外層とを含む。複数の結合要素及び複数の充填剤粒子は共に1つ又は複数の結合マトリックスを形成し、結合要素及び充填剤粒子はそこにほぼ均一に分散され、結合され、これによって複合材料は1つ又は複数の質感、パターン及び物理特性を呈する。

【0098】

ケイ酸カルシウムに関連して本明細書に開示する組成物及び方法は、ケイ酸カルシウムの代わり、またはこれに加えてケイ酸マグネシウムを使用する場合に採用することができる。

20

B．結合要素、結合マトリックス及び複合材料

B1．結合要素

【0099】

図3(a)～図3(c)に概略的に示す様に、結合要素はコア（黒い内側の部分）、第1の層（白い真ん中の部分）及び第2の、又は取り囲む層（外部）を含む。第1の層は1つの層のみ、又は複数のサブ層を含み、コアを完全に又は部分的に被覆する。第1の層は結晶相、非結晶相又はこれらを混合したものに存在し得、また、連続相又はバラバラの粒子で存在し得る。第2の層は1つの層のみ、又は複数のサブ層を含み、第1の層を完全に又は部分的に被覆する。第2の層は複数の粒子を含む、又は最小限のバラバラの粒子を含む連続相であり得る。

30

【0100】

結合要素は意図される用途に応じて、任意のサイズ及び任意の規則的又は不規則的、中実又は中空の形態を呈する。例示的形態には立方体、直方体、角柱、円板、錐体、多面体又は多面粒子、円筒、球形、円錐、リング、チューブ、三日月、針、繊維、フィラメント（糸状）、薄片状、球状、サブ球状、ビーズ状、ブドウ状、粒状、楕円状、棒状、波紋状などがある。

【0101】

一般に、本明細書に更に詳しく記載する様に、結合要素は変換工程を通して反応前駆体材料（例えば前駆体粒子）から生成する。前駆体粒子はそれらが意図される用途の必要性を満たす限り、任意のサイズ及び形状とすることができる。変換工程によって一般に前駆体粒子と同様のサイズ及び形状を有する結合要素がもたらされる。

40

【0102】

前駆体粒子は、所望の結合要素を形成するための適切な転換を行うことのできる任意の適切な材料から選択することができる。例えば、前駆体粒子は、ケイ素、チタニウム、アルミニウム、リン、バナジウム、タングステン、モリブデン、ガリウム、マンガン、ジルコニウム、ゲルマニウム、銅、ニオブ、コバルト、鉛、鉄、インジウム、ヒ素、タンタルの酸化物及び非酸化物、及び/又はアルカリ土類元素（ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウム）を含み得る。

50

## 【 0 1 0 3 】

例示的前駆体材料は、ケイ酸塩、チタン酸塩、アルミン酸塩、リン酸塩、バナジウム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、没食子酸塩、マンガン酸塩、ジルコン酸塩、ゲルマン酸塩 (germinates)、銅酸化物、スズ酸塩、ハフニウム酸塩、クロム酸塩、ニオブ酸塩、コバルト酸塩、鉛酸塩、フェライト、ヨウ素酸塩、ヒ酸塩、タンタル酸塩などの酸化物及びこれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態において、前駆体粒子は、オルトケイ酸塩、ソロケイ酸塩、シクロケイ酸塩、イノケイ酸塩、フィロケイ酸塩、テクトケイ酸塩などのケイ酸塩及び/又はケイ酸カルシウム水和物を含む。

## 【 0 1 0 4 】

いくつかの用途のために特定の廃材を前駆体粒子として使用してもよい。廃材には、例えば、鉱物、産業廃棄物又は産業化学材料がある。いくつかの例示的廃材は、ケイ酸塩鉱物、鉄鉱、ペリクレーズ、石こう、水酸化鉄(II)、フライアッシュ、ボトムアッシュ、スラグ、ガラス、オイルシェル、赤泥、電池廃棄物、再生コンクリート、鉱山尾鉱、製紙焼却灰又は濃縮逆浸透ブラインからの塩類を含む。

10

## 【 0 1 0 5 】

更なる前駆体粒子は、ケイ酸カルシウム岩石、フィッチ累層、ヘブロン片麻岩、層状片麻岩、中間部層、粘土岩、ケイ岩、中期先カンブリア紀堆積物、暗色で微量の石灰岩床を含む長石質ケイ岩、高度の変成堆積黒雲母片岩、黒雲母片麻岩、雲母片岩、ケイ岩、フーサク累層、パートリッジ累層、ワシントン片麻岩、デボン紀累層、シルリア紀グリーンベールコープ累層、オコイー超層群、変砂岩、変硬砂岩、レンジリー累層、角閃岩、方解石性及びドロマイト質大理石、マンハッタン累層、錆び色及び灰色の黒雲母 石英 長石片麻岩並びにウォーターフォード層群などの鉱物を含む種々の岩石を含み得る。

20

## 【 0 1 0 6 】

前駆体粒子はまた、安山岩、斜長岩、バサン岩、無人石、カーボナタイト及びチャーノックタイトなどを含むが、これらに限定されない火成岩；粘度質岩、花崗質砂岩、角礫岩、カタクラサイト、白亜、粘土岩、スイ岩、スイ石、ギットゾーン (gitsone)、リグヒン (lighine)、石灰岩、泥岩、砂岩、頁岩及びシルト岩などを含むが、これらに限定されない堆積物；角閃岩、変閃緑岩、片麻岩、白粒岩、緑色岩、ホルンフェルス、大理石、泥質岩、千枚岩、ケイ岩、シスト (shist)、スカルン、粘板岩、タルク炭酸塩及び石けん石などを含むが、これらに限定されない変成材料；並びにアダメライト、アッピン岩、非顕晶質岩、ボロラン岩、青花崗岩、緑レン岩、フェルサイト、スイ石、軟ケイ石、アイヨライト、硬玉岩、ジャスプロイド、ケナイト、ボゲサイト、ラルピカイト、リッチフィールド、ラクスリアナイト、マングライト、ミネット、ノバキュライト、パイロライト、ラパキビ花崗岩、菱長石斑岩、シヨンキン岩、タコナイト、テッシェン岩、セライト及び球顆玄武岩などを含むが、これらに限定されない岩石の他の変種も含み得る。

30

## 【 0 1 0 7 】

表1は種々の前駆体材料を使用して達成することのできる第1及び第2の層の異なる種類の化学的性質(構造)の例示的实施形態を示す。第1の層に関しては、種々の前駆体材料を使用することによって、シリカ、アルミナ又はチタニアを得ることができる。第2の層は前駆体材料の選択によって修飾することもできる。例えば、第2の層は純炭酸塩、多陽イオン炭酸塩、水又はOH基を有する炭酸塩、水又はOH基の何れかを有する層状炭酸塩、陰イオンを含む炭酸塩、ケイ酸塩を含む炭酸塩及び炭酸塩を含む鉱物など、種々のタイプの炭酸塩を含み得る。

40

## 【 0 1 0 8 】

【表 1】

## 例示的前駆体及び封入層

原料 (前駆体)	第 1 の層	封入層
ウォラストナイト ( $\text{CaSiO}_3$ )	シリカが豊富	$\text{CaCO}_3$
フォルステライト ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )		$\text{MgCO}_3$
ディオプサイド ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )		(Ca, Mg) $\text{CO}_3$
タルク ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )		$\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x=1-5)
藍閃石 ( $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ )	アルミナ 及び/又は シリカが豊富	$\text{MgCO}_3$ 及び/又は $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$
パリゴルスカイト ( $(\text{Mg, Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ )		$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
灰柱石 ( $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3(\text{Cl}_2\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ )		$\text{Ca}_2\text{SO}_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
タンザナイト ( $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$ )		$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{CO}_3$ 及び/又は $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{CO}_3$ 及び/又は $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
( $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}$ ) $\text{TiO}_3$	チタニアが豊富	$\text{Sr}(\text{Sr, Ca, Ba})(\text{CO}_3)_2$

10

20

30

## 【0109】

第 2 の層は陰イオン及び/又は陽イオンを更に導入することによって修飾することができる。このような追加の陰イオン及び陽イオンは、耐火性又は耐酸性などの物理的及び化学的特性を高めるための第 2 の層の修飾に使用することができる。例えば、表 2 に示す様に、第 1 の層をシリカの豊富な層として保ちながら、第 2 の層を、 $\text{PO}_4^{2-}$  及び  $\text{SO}_4^{2-}$  などの更なる陰イオン又は陽イオンを反応に加えることによって修飾することができる。その結果、第 2 の層は、例えば、異なるリン酸塩、硫酸塩、フッ化物又はそれらの組み合わせを含み得る。

## 【0110】

40

【表 2】

陽イオン／陰イオン源の例 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に加えて)

コア粒子	第1の層	追加の陰イオン／陽イオン源	封入層	炭酸塩の種類
CaSiO <sub>3</sub>	シリカの豊富な層	リン酸塩	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH	リン酸塩を含む炭酸塩
		硫酸塩	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	硫酸塩を含む炭酸塩
		フッ化物	Ca <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	フッ化物を含む炭酸塩
		リン酸塩及びフッ化物	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F	フッ化物及びリン酸塩を含む炭酸塩
		塩化物、硝酸塩、水酸化物などのMg <sup>+2</sup> 源	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	多陽イオン炭酸塩
		陽イオン源と陰イオン源の組み合わせ	Ca <sub>6</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1992年以降炭酸塩を含む鉱物

B 2. 結合マトリックス及び複合材料

## 【0111】

結合マトリックスは複数の結合要素を含み、3次元ネットワークを形成する。結合マトリックスは多孔性又は非多孔性であり得る。空隙率は、温度、反応器の設計、前駆体材料及び変換工程中に導入される液体の量などの、空隙率を制御するために使用することのできる多くの変数に依存する。意図される用途によって、空隙率を約1～約99容積%のほぼ任意の空隙率に設定することができる。

## 【0112】

結合マトリックスには1つ又は複数の充填剤を組み込むことができ、これらの充填剤は複合材料の生成のため、変換工程の前又は工程中に前駆体材料と混合させる。結合マトリックスの結合要素の濃度は変えることができる。例えば、容積基準による結合要素の濃度は比較的高く、結合要素の少なくともいくつかは相互に接触する。このような状況は、充填剤が結合マトリックスに組み込まれるが、充填剤の種類及び/又は充填剤の量によって結合要素の容積希釈レベルが相対的に低くなるような場合に発生する。別の例では、容積基準による結合要素の濃度が相対的に低く、結合要素が結合マトリックス内により広く分散され、結合要素の相互の接触が1つでも生じる場合もある。この状況は充填剤が結合マトリックスに組み込まれ、充填剤の種類及び/又は充填剤の量によって希釈レベルが相対的に高くなるような場合に発生する。

## 【0113】

一般に、充填剤は結合マトリックスに組み込むことのできる多くの種類の材料の内の何れか1つを含み得る。充填剤は不活性又は活性材料であり得る。不活性材料は、結合マトリックスと物理的又は機械的に作用しないが、変換中化学反応を起こさず、核形成部位として機能しない。不活性材料は、ポリマー、金属、無機粒子、骨材などを含み得る。特定の例は、玄武岩、花崗岩、再生PCV、ゴム、金属粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、炭素粒子、カーペット粒子、Kevlar (商標) 粒子及びそれらの組合せを含み得るが、これらに限定されない。活性材料は変換時に結合マトリックスと化学的に反応し、変換中任意の化学反応を起こし、及び/又は核生成部位として機能する。例えば、水酸化マグネシウムを充填剤として使用し、結合マトリックスの溶解カルシウム成分相と化学反応させて炭酸カルシウムマグネシウムを形成することができる。

## 【0114】

結合マトリックスは複合材料のほぼ全てのパーセンテージを占め得る。従って、例えば、結合マトリックスは複合材料の約1容積%～約99容積%を占め得る(例えば、結合マト

10

20

30

40

50

リックスの容積分率は、約90容積%以下、70容積%以下、50容積%以下、40容積%以下、30容積%以下、20容積%以下、10容積%以下であり得る)。結合マトリックスの容積分率の好適な範囲は約8容積%～約90容積%(例えば、約8容積%～約80容積%、約8容積%～約70容積%、約8容積%～約50容積%、約8容積%～約40容積%)であり、より好適な範囲は約8容積%～約30容積%である。

#### 【0115】

複合材料はまた多孔性又は非多孔性でもあり得る。空隙率は、温度、反応器の設計、前駆体材料及び変換工程中に導入される液体の量などの、空隙率を制御するために使用することのできる多くの変数と、充填剤を使用するか否かに依存する。意図される用途に応じて、空隙率を約1容積%～約99容積%のほぼ任意の空隙率(例えば約90容積%、70容積%、50容積%、40容積%、30容積%、20容積%、10容積%以下)に設定することができる。複合材料の空隙率の好適な範囲は約1容積%～約70容積%、より好適には、高密度及び耐久性のためには約1容積%～約10容積%、そして軽量及び低熱伝導率のためには約50容積%～約70容積%である。

#### 【0116】

結合マトリックス内で、結合要素は多くの配向の内の何れか1つの配向で、相互に位置決めすることができる。図4(a)～4(f)は、結合要素間の間隔によって表される、充填剤の組み込みによって希釈された可能性のある、異なる配向の繊維状又は小板状の結合要素を含む例示的結合マトリックスを概略的に示したものである。図4(a)は、例えば、1方向(「1-D」)の配向に整列(例えばx方向に整列)した繊維状の結合要素を含む結合マトリックスを示す。図4(b)は、2方向(「2-D」)の配向に整列(例えばx及びy方向に整列した)した小板状の結合要素を含む結合マトリックスである。図4(c)は、3方向(「3-D」)の配向に整列(例えばx、y及びz方向に整列)した小板状の結合要素を含む結合マトリックスである。図4(d)は、結合要素が任意の特定の方向に整列していない、ランダムな配向による小板状の結合要素を含む結合マトリックスである。図4(e)は、3-D配向に整列した小板状の結合要素を比較的高濃度で含む結合マトリックスである。図4(f)は、ランダムな配向に配置された比較的低濃度の低い小板状の結合要素を含む結合マトリックスである(パーコレーションネットワーク)。図4(f)の複合材料はパーコレーション閾値を達成している、というのも、接触の連続的なネットワークが材料の一端から他端まで形成されるよう、大部分の結合要素が互いに接触しているからである。パーコレーション閾値は臨界濃度であり、それを超えると結合要素が例えば図4(e)に示す様な秩序的配向、又は図4(f)に示す様なランダムな配向の何れかによる長距離連続性を示す。連続性パターンの例は、例えば、Newnham氏らによる「Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites」、Mat. Res. Bull、1978年、第13巻、525～536頁に記載されている。

#### 【0117】

更に、1つ又は複数のレベルの反復する階層構造を、とりわけ潜在的に有用な機能上の目的において強い材料を製造することを可能にする、高密度充填(dense packing)を促進する方法で達成することができる。階層は構造がいくつかの長さスケールにどのようにパターンを形成するかを表している。マトリックス空隙率の変更、又は種々のサイズのコア繊維を組み込むことによって、種々の結合マトリックスを生成することができる。種々の粒子及び繊維成分を階層構造と共に使用して、種々の結合性を有する様々な種類の構造を製作することができる。

### C. 結合要素、結合マトリックス及び複合材料の形成工程

#### 【0118】

変換(養生)工程は前駆体材料を反応性液体に曝すことによって進められる。水(液体)を伴う反応物(reactant associated with the liquid)は前駆体粒子を成す化学成分と反応する、具体的には前駆体粒子の周辺部で化学反応が生じる。この反応によって結果的に第1及び第2の層が形成される。

#### 【0119】

いくつかの実施形態において、前駆体粒子は2つ以上の化学元素を含む。変換工程中、液体内の反応物は化学元素の内の少なくとも第1の化学元素と優先的に反応し、この場合、液体内の反応物（例えば溶液内のCO<sub>2</sub>及び関連種）と少なくとも1つの第1の化学元素（例えばカルシウム<sup>2+</sup>）との間の反応によって第1及び第2の層が形成され、第1の層は前駆体粒子の誘導体を含み、一般的には少なくとも1つの第1の化学元素を排除するが、第2の層は反応物と少なくとも1つの第1の化学元素との組み合わせ（例えばCaCO<sub>3</sub>）を含む。比較すると、コアは前駆体粒子と同じ又はほぼ同じ化学組成物（例えばCaSiO<sub>3</sub>）を含む。例えば、コアの周辺部はコアからの特定の化学元素の選択的浸出によって、前駆体粒子の化学組成物とは異なる場合がある。

【0120】

10

従って、コアと第2の層とは前駆体粒子の少なくとも1つの第1の化学元素（例えばカルシウム<sup>2+</sup>）を共有し、コアと第1の層は前駆体粒子の化学元素の内の少なくとも別の1つの化学元素（例えばSi<sup>4+</sup>）を共有する。コアと第2の層によって共有される少なくとも1つの第1の化学元素は、例えば、少なくとも1つのアルカリ土類元素（ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウム）である。コアと第1の層によって共有される少なくとも1つのもう1つの化学元素は、例えば、ケイ素、チタン、アルミニウム、リン、バナジウム、タングステン、モリブデン、ガリウム、マンガン、ジルコニウム、ゲルマニウム、銅、ニオブ、コバルト、鉛、鉄、インジウム、ヒ素及び/又はタンタルである。

【0121】

20

いくつかの実施形態において、液相の反応物と前駆体粒子の少なくとも1つの第1の化学元素との間の反応を完成（completion）のために行い、第1の層は結合要素のコアとなり、前駆体粒子とは異なる化学組成を有するようになり、少なくとも1つの追加の層すなわち第2のシェル層は、前駆体粒子の2つ以上の化学元素の内の少なくとも1つの第1の化学元素を含む又は含まない組成物を含むようになる。

C1．ガスアシスト水熱液相焼結

【0122】

結合要素は、例えば、ガスアシストHLPSに基づく方法によって形成することができる。このような方法において、複数の前駆体粒子を含む多孔性固体を、多孔性固体の細孔を部分的に飽和させる液体（溶液）に曝す、つまり、細孔の容積を部分的に水で満たす。

30

【0123】

炭素塩を形成する特定のシステムでは、細孔を水で完全に満たすことは望ましくないと考えられている、というも反応性ガスは多孔性固体の外表面からのガス拡散によって全ての内部細孔に拡散することができないからである。そうではなく、反応性ガスの反応物は液体に溶解、外表面から内細孔へと液相にかなりゆっくりと拡散する。この液相拡散は薄い多孔性固体の変換に適しているが、厚い多孔性固体には適していない。

【0124】

いくつかの実施形態において、反応物を含むガスを多孔性固体の部分的に飽和された細孔に導入し、反応物を溶媒で溶解する。その後溶解された反応物は前駆体粒子内で少なくとも第1の化学元素と反応し、前駆体粒子の周辺部を第1の層及び第2の層に変換させる。この反応の結果、溶解された反応物は溶媒から枯渇される。その間、反応物を溶媒に更に供給するために、反応物を含むガスを部分的に飽和された細孔に導入し続ける。

40

【0125】

反応物と前駆体粒子の少なくとも第1の化学元素との反応が進むにつれて、前駆体粒子の周辺部は第1の層及び第2の層に変換される。コアの周辺に第1の層が存在すると、反応物と前駆体粒子の少なくとも第1の化学元素とを分離させることによって結果的に更なる反応を阻止し、これによって反応を効果的に停止させ、前駆体粒子の未反応中心としてのコア、コアの周辺の第1の層及び第1の層上の第2の層を有する結合要素が残る。

【0126】

結果として生じる結合要素は、コア、第1の層及び第2の層を含み、一般的に前駆体粒

50

子よりも大きく、多孔性固体の周囲の多孔性領域を充填し、多孔性固体内の隣接する材料とおそらく結合する。その結果、多孔性固体とほぼ同じサイズと形状であるが、それよりも密度の高いネットシェイプ成形品を形成することができる。これは、初期の粉末成形体よりも大きな密度の材料を生成するための、マストラנסポートに収縮を生じさせる伝統的な焼結工程に勝る利点である。

## C 2 . オートクレーブ内のHLPS

### 【 0 1 2 7 】

HLPSの方法の例示的实施形態において、複数の前駆体粒子を含む多孔性固体をオートクレーブ室に設置して加熱する。室内で水を蒸発させることにより、水を溶媒として多孔性固体の細孔に導入する。多孔性固体上の冷却プレートは蒸発した水を凝縮させ、これは多孔性体に滴り、多孔性固体の細孔に入り、多孔性固体の細孔を部分的に飽和させる。しかしながら、本例による水を導入する方法は、水を供給することのできるいくつかある方法の中の1つである。例えば、水は加熱して噴霧することもできる。

10

### 【 0 1 2 8 】

一方で反応物としての二酸化炭素を養生室に注入し、二酸化炭素を多孔性体の部分的に飽和された細孔に拡散する。細孔に入ると二酸化炭素は水に溶け、これによって前駆体粒子と二酸化炭素が反応できるようになり、前駆体粒子の周辺部が第1及び第2の層に変換される。

### 【 0 1 2 9 】

第2の反応物と第1の層との間の反応が進むにつれ、第2の反応物は第1の層と反応し続け、第1の層の周辺部が第2の層に変換される。第2の層の形成は第1の層内の成分の外部溶液によって形成される場合もあり、このような第2の層は勾配層であってもよく、この場合、第2の層を構成する化学元素(陽イオン)の内の1つの濃度は、コア粒子表面から第1の層の端部に移動するにつれて高値から低値に変化する。第2の層は勾配組成物であってもよく、この場合、層は非結晶質又は一定の、若しくは可変の組成を有する固溶体で構成される。

20

### 【 0 1 3 0 】

周辺に第2の層があると、前駆体コアは第2の反応物と第1の層とを分離させることによって更なる反応を最終的に阻止し、これによって反応を効果的に停止させ、コア、コアの周辺の第1の層及び第1の層上の第2の層を有する結合要素が残る。結果として生じる結合要素は一般的に元来の前駆体粒子よりもサイズが大きく、従って多孔性固体の周囲の多孔性領域を充填し、多孔性固体の隣接材料と結合する。その結果、本方法では、最初の多孔性固体とほぼ同じサイズと形状であるが、密度の高いネットシェイプ成形が可能となる。これは初期の粉末成形体よりも密度の大きな材料を生成するためにマストラנסポートに収縮を生じさせる伝統的な焼結工程に勝る利点である。

30

## C 3 . 浸潤媒体

### 【 0 1 3 1 】

多孔性マトリックスの少なくとも一部への変換に使用される浸潤媒体には、溶媒(例えば水)及び反応種(例えばCO<sub>2</sub>)が含まれる。溶媒は水性又は非水性であり得る。溶媒は1つ又は複数の成分を含み得る。例えば、いくつかの実施形態において、溶媒は水及びエタノール、エタノール及びトルエン、又はアルキル置換イミダゾリウムおよびピリジニウムカチオンをベースとしたイオン性液体などの種々のイオン性液体と、ハロゲン化合物又はトリハロゲノアルミネートアニオンとの混合物であり得る。処理装置の簡素化のためには、非ウェットングよりもウェットングシステムの方が好適である。

40

### 【 0 1 3 2 】

溶媒は、反応種と化学的に反応しても、多孔性マトリックスとは化学的に反応してはならない。溶媒は、パルク流、蒸発、昇華又は洗浄媒体による溶解などの種々の分離方法又は当業者に知られている任意のその他の適切な分離方法によって除去することができる。

### 【 0 1 3 3 】

具体的には、溶媒は溶解した反応種が多孔性マトリックスと反応する温度においては液

50

体である。この温度は選択された特定の溶媒及び反応種によって変化する。エネルギーを節約し、処理装置を簡素化して製造コストを削減するには、高温よりも低温の方が好適である。

#### 【0134】

この溶媒の役割は、例えばポルトランドセメントなどの反応系を使う先行技術とは対照的である。従来技術では、水などの溶媒が多孔性マトリックスと反応して、数ある沈殿生成物の中でも金属水和物や金属水酸化物のような溶媒分子を含む生成物を形成する。

#### 【0135】

純反応種の相に関係なく、反応種は中性種、アニオン種又はカチオン種として溶媒中に溶解する。例えば、少なくとも1つの反応種は $\text{CO}_2$ とすることができ、これは室温では気体であり、中性 $\text{CO}_2$ として水に溶けるが、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ などの反応種を生成することができる。反応種及び自然状態の溶媒の初期位相に関係なく、浸潤媒体は多孔性マトリックスの細孔（例えば間質腔）では液相である。

#### 【0136】

例えば、毛細管力を使って浸潤媒体を多孔性マトリックスに自発的に流し出す（wick）ことができる。この種のウェッティングは浸潤媒体の接触角が非常に低い（例えば90°未満）場合に発生する。この場合、媒体は細孔を部分的（部分飽和）又は完全に（飽和）充填し得る。浸透はいくつかの細孔が充填され、他の細孔は空となる及び/又は部分的に充填されるように行ってもよい。細孔充填又は飽和の勾配を有する浸潤多孔性マトリックスを毛細管流によって均一となったものに後で変換することもできる。更に、浸潤媒体の接触角が高い（例えば90°超）の場合、ウェッティングは自発的に発生しない。このような場合、流体は外圧がかからない限り多孔性マトリックスに浸潤しない。この手法は圧力の開放によって浸潤媒体を取り除くことが所望される場合に有用である（例えば反応は圧力によって開始又は停止させることができる）。

#### 【0137】

細孔内の自発的な毛細管流動を使って浸潤を行なう場合、バルク流は細孔が充填（飽和）されると止まる。HLPS中、反応種はマトリックスと反応し、種々の反応によって1つ又は複数の生成物を形成する。少なくとも1つの反応種は細孔空間内から枯渇するため、反応中に補充する必要がある。細孔が浸潤媒体で十分に飽和されると、反応種は浸潤媒体からマトリックス細孔を通して多孔性マトリックスの外に移動させなければならない。静止流体において、拡散は移動を発生させる工程である。従って、細孔内の反応があらゆるその他マストランスポート工程よりも速い、いくつかのHLPS方法に関しては、多孔性マトリックスの厚さが大幅に増大することによって反応が制限されるようになる。このような場合、マトリックスの外部のみが反応種と広く反応し、多孔性マトリックスの内部領域の反応はより不完全であるか、又は無反応である。この種の反応はHLPS工程の生成物の濃度が構造物の内部よりも外部（外面領域に近い）の方が高い勾配微細構造の調合に適している。

### C4．工程の選択及び制御

#### 【0138】

高度な発熱反応が浸潤媒体の移動に対してゆっくりと進み、マトリックスが熱的に絶縁されている場合、封入された熱によってマトリックス内の反応速度が上がり、その内部はその内部により多くの生成物相（すなわち、少なくとも1つの反応種と多孔性マトリックスの一部との間の反応性生物）を含むことができるようになる。反応が浸潤媒体のマストランスポートに対して中間速度で等温的に進むHLPS工程の場合、拡散は細孔に反応種を供給し、反応度（又は生成物の濃度）に勾配が見られないように続けることができる。このような場合、一体構造又は一体構造体の材料の内部と外部の間の化学組成物及び/又は位相組成物の間に大きな違いはない。

#### 【0139】

多くの場合、一体構造体では位相及び組成に関する均一な微細構造が望まれる。更に、例えば、道路又は橋などの用途に大きくて厚い一体構造体が必要とされる場合、HLPS反応

を比較的短い期間で行なうことが望まれる。HLPS工程の反応速度とマストランスポートをバランスさせることが望まれる。前駆体の選択と前駆体を浸潤媒体に導入する方法の戦略は重要となる。前駆体の好適な選択及び浸潤媒体に導入する方法は、最も薄い方向の試料厚さの関数、工程にとって許容可能と考えられるタイムスケール、温度、圧力及び組成などの工程が商業的に実行可能であるために必要な、熱力学的及び動力学的制限の少なくとも一部である。

【 0 1 4 0 】

表 3 は前駆体の選択と導入方法の戦略をまとめたものである。表 3 に示す浸透シーケンスの何れかの前に多孔性マトリックスを直接浸潤してもよいし、又は排出してもよい。前駆体として気体を使用、前駆体として液体を使用、又は前駆体として固体を使用する方法を記載する。更に、固体と液体、気体と液体及び気体と固体などの位相の混合を全て使用することができる。例えば、CO<sub>2</sub>などの反応物は純粋な状態の気体であるが、水に溶ける溶液種に変換される。このような事象は多孔性マトリックスへのガス拡散及びそれに続く細孔衝突 (encounter) の際の凝縮によって起こり得る。この種の前駆体系は炭酸塩相を有する微細構造が所望される場合に適切である。前駆体 (溶媒及び反応種) の追加順序は反応収率及び材料の微細構造に影響を与え得る。

【 0 1 4 1 】

【表 3 - 1】

## 前駆体及び導入方法

系	反応種	溶媒	潮解性材料	導入方法 (適切な場合、順番を逆にしたり、変更することができる。)
(1)	気体	気体		2つのガスを予め混合し（並行導入）、それらをより低い温度に導入して1つ又は複数の気体種をマトリックスに凝縮して反応種及び溶媒を含む浸潤溶液を構成（comprise）、又はマトリックスを冷却して、マトリックス内でガス混合物を凝縮；又はガスを順番に導入、この場合、片方のガスを浸潤の前又は後に凝縮し、もう片方のガスを導入して液相内で溶解。
(2)	気体	気体	固体	潮解性固体をマトリックスと予め混合し、ガスを予め混合し（並行導入）、その後ガスの混合物をマトリックスを通して流す、及び／又は拡散させて浸潤性溶液を形成；又はガスを潮解性固体とマトリックスとを予め混合させたものに順番に導入。好適な順番は、潮解性固体を液体化するガスが最初で、次が溶解して反応種を形成するガスである。
(3)	気体	液体	固体	潮解性固体をマトリックスと予め混合し、液体溶媒で浸潤し、続けてガスを加えて（又はその逆）マトリックス細孔内に浸潤性溶液を形成；又は、潮解性固体-マトリックスの予め混合したものに導入する溶液として、ガスと液体とを予め混合することができるが、反応収率が下がる可能性がある。
(4)	液体	液体		流体を予め混合（並行導入）し、マトリックスを浸潤、又は反応種を提供する液体の前に液体溶媒という好適な順序で流体をマトリックスに浸潤。
(5)	液体	液体	固体	潮解性固体をマトリックスと予め混合し、液体溶媒を加えて潮解性固体を溶解し、続いて液体反応種を加えて（又はその逆）浸潤性溶液を形成；又は潮解性固体-マトリックスの予め混合したものに導入するための浸潤溶液として、溶媒と反応種を液相で予め混合。

10

20

30

【表 3 - 2】

(6)	液体	気体		マトリックスを気体で浸潤し、マトリックス内で液体として凝縮、その後第2の液体をマトリックスに浸潤して第1の液体とマトリックス内で混合；又は好適なルートとして、ガスと液体を、ガスを凝縮させることによって予め混合し、第2の液体と混合し、溶液を多孔性マトリックスに導入。
(7)	気体	液体	-	液体を浸潤、続いてガスを導入；又は液体に気体を予め溶解、続いて浸潤。
(8)	固体	固体		固体を多孔性マトリックスと混合、その後加圧又は加熱して浸潤液体を形成。片方の固体はもう片方の固体に溶けて液相を形成し、これは後に洗浄によって除去することができる。その他の固体は液相形成のために溶解温度を下げるため、それを後に除去することができるのであれば加えてもよい。
(9)	液体	固体		固体を液体に溶かし、続いて浸潤して浸透溶液を調合、；又は、固体を多孔性マトリックスと予め混合、その後液体で浸潤。
(10)	固体	液体		固体を液体に溶かし、浸潤して溶液を調合；又は、固体を多孔性マトリックスと予め混合、それから液体で浸潤。

10

20

## 【0142】

いくつかの実施形態では、溶媒と反応種とを予め混合して浸潤媒体を形成し、単一のステップでマトリックスに導入する。その他の実施形態では、複数の浸潤シーケンスを用いるのが好適である。例えば、溶媒前駆体を最初に導入し、続いて反応種を浸透してもよく、又はその逆でもよい。

## 【0143】

溶媒も反応種前駆体も初期に同じ相である必要はない、というのも浸潤媒体はマトリックスの細孔に見られる液体であるからである。例えば、前駆体溶媒は水などの蒸気でもよく、これは大気圧、100 以上の温度で気体となり、マトリックスを100 よりも低い温度に冷却することにより、又はケルビン細孔サイズ範囲（100nm未満）の細孔サイズの多孔性マトリックスを使って表面エネルギーを利用することにより、液体に凝縮することができる。細孔が大きく、温度が上昇して気体種が熱凝縮できず、少量の浸潤性溶液が必要となった場合、又は本明細書に記載されていないその他の理由の場合、潮解性化合物を使って液体を細孔内に形成することが望ましい。このような化合物の例には、ホウ酸、硝酸鉄及び水酸化カリウムが含まれる。この場合、水などの蒸気によって細孔内の潮解性固体相が液体に変換され、生成物相の結晶成長を細孔内で進めることができる。これは液体浸潤と拡散がHLPSによって生成された生成物の厚さを制限する場合、特に有用である。あるいは、ガス拡散は、種をかなり離れた場所に移動させてマトリックスの細孔内でHLPSに必要とされる浸潤媒体を形成する場合に使用することができる。

30

40

## 【0144】

種々の添加剤を加えてHLPS工程及び結果として生じる生成物を改善させることができる。添加剤はその純粋な状態において固体、液体又は気体であるが、浸潤媒体を加える前は、溶媒相に溶けやすいか、又は多孔性マトリックスと一緒に処理（例えば予め混合）されるかの何れかである。例として、核生成触媒、核阻害剤、溶媒調整剤（例えば硬水軟化剤）、ウェット剤、非ウェット剤、セメント又はコンクリート添加剤、建材用添加剤、結晶形態改質添加剤、結晶成長触媒、結晶成長を遅くする添加剤、pH緩衝材、イオン強度調整剤、分散剤、結合剤、レオロジー制御剤、反応速度触媒、静電、立体、静電立体、高分子電解質及びVOLD層分散剤、キャッピング剤、結合及びその他の表面吸着種、酸又は塩基pH調整剤、気体、液体又は固体を発生させる添加剤（例えば、加熱、加圧、減

50

圧、別の種との反応又は本明細書に記載されない任意の可変処理 (processing variable) に曝す) 及び生物学的又は合成成分 (例えば上述の機能の内の何れか、及び/又は溶媒、反応種又は多孔性マトリックスとしての役割) がある。

【0145】

いくつかの実施形態において、潮解性固体を使用することができる。潮解性固体は多孔性マトリックスと予め混合させることができる。その後、溶媒と少なくとも1つの反応種とを予め混合したものを潮解性固体-多孔性マトリックスに導入することができる。予め混合したもののうちの溶媒及び少なくとも1つの反応種はどちらも気体相又は液相であり得る。いくつかの実施形態において、溶媒は液体で、少なくとも1つの反応種は予め混合したもののうちの気体相であってもよいし、又はその逆でもよい。

10

【0146】

気体と水の蒸気は多孔性マトリックス内の潮解性塩を通過して、多孔性マトリックス内の間質空間の液相において浸潤媒体を生成することができる。例えば、湿度の高い気体と水の蒸気はCO<sub>2</sub>の溶解とイオン化のための溶媒として機能することができる。大量の塩は潮解性であることが知られており、塩の表面の湿度の高い空気の流れから液体溶液を形成させるための使用に適している。適切な塩の選択は空気の湿度レベルによる。塩の中には大変低い相対湿度で動作できるものがある。潮解性塩の例として、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>及びNaClがある。

【0147】

浸潤媒体の供給は、多孔性マトリックスを自発的に湿らせるバルク溶液として行なうことができる。この溶液の供給には多くのオプションがある。第1に、多孔性マトリックスを液体に浸漬することができる。第2に、浸透溶液を多孔性マトリックス上に噴霧することができる。静止系では、多孔性マトリックスの細孔容積よりも大きな浸透溶液の容積があると、反応種を細孔部位に供給することにより、拡散によって反応が伝播される。

20

【0148】

あるいは、流体は種々の方法によって多孔性マトリックスを流れることができる (機械的対流)。加圧流、乾燥、電気浸透流、磁気浸透流、並びに温度及び化学勾配による流れなどの方法を使って液体浸潤媒体を多細孔体に流すことができる。この動的流れによって、拡散工程に依存するのとは対照的に、新鮮な反応物を多孔性マトリックスの近くにもって行くことができる。この手法は、マトリックスの細孔粒径分布が反応種を拡散工程よりも速く供給できる程度の適度に高い流量を提供し、供給速度が生成物形成の反応速度以上で最適となる場合に限り有用である。更に、浸潤媒体のフロースルー (flow-through) は高い発熱反応に特に有用である。これは厚い一体構造に特に有益で、一体構造を破壊することのできる内圧を発生させる熱を内部に発生させることができる。

30

【0149】

材料の厚さがこの長さスケールを超える多くの用途がある。これらの場合には、当業者に既知の、任意の適切な手段による流体の機械的対流が好適である。代替としては、溶媒又は反応種を気体相として導入する。また、液体と気体の間の移動速度を達成するための超臨界条件を用いることができる。気体種は多孔性マトリックスに圧力勾配を与えることによって機械的に対流させることができる。気体が反応種である場合、細孔を充填した溶媒流体は細孔から流れ出し、細孔には溶媒の膜が残り、これで反応種ガスを吸収することができる。あるいは、細孔を部分的に充填することにより、溶媒が流れる気体の一部を吸収するに従ってガスは細孔を流れることができる。

40

【0150】

システムには、低コスト工程を可能にするために低温と低圧を使用することができる。従って、溶媒の一部を細孔に保持して反応種のガス拡散を容易にする工程は、生成物の大部分が所望される、静止流体を反応に使用する工程よりも好適である。反応物及び溶媒種を細孔に効率的に運ぶことのできる多くの装置設計がある。このような設計には、フィルタープレス、噴霧質、オートクレーブ及びスチーマーなどの従来の反応器装置がある。

D. CO<sub>2</sub> 養生室

50

## 【0151】

本発明は、二酸化炭素を反応物として使用する、低コストでエネルギー効率が良く、カーボンフットプリントの低いコンクリートを養生するための装置及び方法を提供する。以下に、従来のポルトランドセメントコンクリート養生室と比較してコストの増加を最小限に抑えた、又はコストの増加のない、炭素捕捉及び利用を提供する工学的設計原理及び方法を説明する。

D1 . CO<sub>2</sub>を使ったコンクリート養生

## 【0152】

炭酸、炭酸塩イオン及び重炭酸塩イオンが提供される水などの反応媒体中のCO<sub>2</sub>などの、CO<sub>2</sub>の存在に依存する材料及び化学的性質を利用して、本発明による養生用システム及び方法を用いることができる。このような材料および化学的性質の例はこれまでに記載された。

10

## 【0153】

本明細書に記載するCO<sub>2</sub>コンクリート養生工程は上述する従来のコンクリート養生工程と概して同じであるが、制御された養生環境において5つのパラメータが個々に制御されているのに対し、従来の養生では元々の2つが制御されている点が大幅に異なっている。温度と湿度に加え、システム圧、二酸化炭素濃度及び室内のガス速度も制御される。湿度制御の違いは、従来の先行技術のシステムでは、ポルトランドセメントの養生で水が試薬なので湿度を周囲よりも上げるが、本発明のシステム及び方法では、水は試薬ではなくむしろ反応媒体である。むしろ本発明のシステム及び方法においてはCO<sub>2</sub>が試薬である。従って本発明では水蒸気、温度及びガス速度を制御して、必要に応じて水を養生生成物から除去する、又は養生生成物に加えることができる。従来のコンクリート養生システムに関して記載される「大きい部屋 (big room)」及び「マルチレーン」タイプの養生システムのどちらもCO<sub>2</sub>養生システムで利用することができる。

20

## 【0154】

図5は本発明の原理に従って構成及び動作されるCO<sub>2</sub>コンクリート養生室の概略図である。図5では、養生室には、CO<sub>2</sub>の圧力、流量及び流れる期間を制御することのできる比例弁によって源からCO<sub>2</sub>が供給される。CO<sub>2</sub>雰囲気を送風機及び熱交換器又はヒータに再循環させ、養生室内の雰囲気温度を調節又は修正することができる。いくつかの実施形態において、熱交換器は、例えば、養生反応が雰囲気を過度に加熱してしまうほど発熱的なものである場合、養生室内の雰囲気を冷却するために使用することができる。

30

## 【0155】

記載する実施形態において、約99%の純度の産業グレードを持つCO<sub>2</sub>を使用し、これはPraxair, Inc.、Linde AG、Air Liquide及びその他の様々な産業ガス会社によって提供される。この供給物は、それが約300PSIG蒸気圧を維持するように、特定の温度に調節された液体二酸化炭素の形態で、大きな加圧保持タンクに保持することができる。このガスはその後CO<sub>2</sub>養生室に配管によって供給され、圧力調整される。あるいは、工業施設(アンモニア生成プラント、天然ガス処理プラント、セメント製造プラント、ガラス製造プラント、埋立地、その他のバイオガス、バイオディーゼルプラントからのCO<sub>2</sub>を含むがそれらに限定されない)及び燃焼源施設(例えば電力又は蒸気生成施設)で捕捉されたCO<sub>2</sub>を使用することができる。更に、二酸化炭素の沈殿物を含む地層又は層群から二酸化炭素蒸気を抽出するために、穴の掘られた二酸化炭素生産で生成されたCO<sub>2</sub>も使用することができる。

40

D2 . CO<sub>2</sub>コンクリート養生温度の制御

## 【0156】

いくつかの実施形態において、温度は熱電対又はRTDなどのセンサを使って測定する。測定信号はコントローラ又はコンピュータに戻され、これによって熱交換器へのエネルギーが調節され、システム全体の温度が経時的に調節される。送風機は加熱システムの重要な構成部品である、というのも送風機は、熱エネルギーが、生成物及び養生室自体に搬送されるガスに伝達されるのを補助し、試料の湿度制御において重要な部分であるからであ

50

る。加熱方法は電気又はガス燃焼によるものであってもよい。ジャケットヒータを、加熱されるジャケットと接触する養生室を流れるCO<sub>2</sub>の温度制御に使用することができ、任意の便利な熱源を使用することができる。外部加熱の手段としては、電気加熱、熱湯加熱、熱油加熱などがあるが、これらに限定されない。CO<sub>2</sub>養生室に関しては、間接ガス燃焼システムが従来使用され、直接燃焼ガスバーナーは避けられてきた、というのもこれらは空気及び燃焼生成物をシステムに引き入れ、そうすることによってCO<sub>2</sub>が希釈され、CO<sub>2</sub>濃度の制御が困難になるからである。ドラム反応器などの小さなシステムの中には、室内の加熱要素ではなく電気ジャケットヒータを使って室の表面全体を加熱するものがある。

### D 3 . CO<sub>2</sub>コンクリート養生湿度制御オプション

#### 【 0 1 5 7 】

図 6 は本発明の原理に従って加湿を提供するCO<sub>2</sub> コンクリート養生室の概略図である。図 6 では、給水設備が設けられ、養生室内を循環する雰囲気の水蒸気が加えられる。水は任意の便利な源の飲料水とすることができる。いくつかの実施形態では、通常の水道水が用いられる。いくつかの実施形態において、水はミストノズル又は霧化スプレーノズル、電気蒸気発生器、ガス燃焼蒸気発生器に流すことによって蒸気に変換することができる、又は室内でガス温度以上に加熱して、液体水供給手段 (liquid water supply) から蒸発を生じさせることができる、例として浸漬ヒータを有するドラム反応器がある。更に別の実施形態では、供給CO<sub>2</sub>を加熱された供給水で泡立てた後、システムに流し入れ、流入ガス蒸気の相対湿度を増やす。例として、「フロースルー」又は「開ループ」処理用に構成されたドラム反応器がある。

#### 【 0 1 5 8 】

相対湿度は従来のコンクリート養生と同様に、CO<sub>2</sub>コンクリート養生においても重要なパラメータである。従来の養生室には、大部分が窒素、酸素及び水蒸気から成る湿った空気の雰囲気が存在する。これらのシステムではほとんどの場合、相対湿度を標準容量センサ技術によって測定する。しかしながら、CO<sub>2</sub>養生室には主に二酸化炭素から成るガス雰囲気があり、これはこれらのセンサの内のいくつかのタイプに適合しない。CO<sub>2</sub>コンクリート養生システムにおいて、二酸化炭素の乾湿比を利用する乾球湿球技術、水蒸気又は双極子分極水蒸気計測器、又は冷却式ミラー湿度計若しくは容量湿度センサなどのセンシング技術を本明細書に記載する。

#### 【 0 1 5 9 】

養生する製品の種類及びジオメトリー、養生室の設計及び製品の室内へのパッキング効率 (packing efficiency) に応じて湿度を増減させたり特定の設定点に調節する必要がある。設定点の範囲は1%~99%の相対湿度の範囲の何れかである。CO<sub>2</sub> コンクリート養生工程においては湿度を制御する3つの種々の方法があり、これらは1つのシステムに組み合わせることができる。CO<sub>2</sub>養生システムの一実施形態における加湿方法を図 6 に示す。

#### 【 0 1 6 0 】

図 7 は本発明の原理に従った、湿りガスをパーズすることによって除湿を提供するCO<sub>2</sub> 養生室の概略図である。記載の様に、CO<sub>2</sub>でコンクリート製品を養生する場合、システムから湿気を取り除く必要が生じる場合がある。相対湿度を下げる簡単な方法として、システム内の湿りガスを乾燥ガスと置換する方法があり、この場合には二酸化炭素と置換する。湿ったCO<sub>2</sub> ガス混合物を排気弁から開放し、その後乾いたCO<sub>2</sub> を再循環システムに流して相対湿度を所望の設定点まで下げ、一方で養生システム内の調節された圧力とガスの流れを維持する。排気弁は比例制御弁又は自動ブリード弁としてもよい。この種の除湿パーズではシステムから大量の二酸化炭素が排気されるという欠点があるが、流入するパーズガス内の水蒸気の濃度まで水蒸気の量を下げるという利点があり、これはCO<sub>2</sub>パーズガスが液体CO<sub>2</sub>の気化によって生成される場合、大幅に低い場合もある。

#### 【 0 1 6 1 】

図 8 は本発明の原理に従った、冷却熱交換器を使って除湿を提供するCO<sub>2</sub>養生室の概略図である。代替実施形態では、図 8 に示す加湿装置及び方法は、相対湿度を下げ、そうすることによって非パーズ方法によってガスから水蒸気を除去する技術を表している。この

10

20

30

40

50

特別な技術は水分を除去するために水分抽出装置及び方法を使用し、これは好適な一実施形態では冷却熱交換器である。再循環冷却ユニットは、湿ったガスフローの直系に取り付けられた高表面積ステンレススチール熱交換器コイルを通して水及びエチレングリコール溶液を循環させ、 $-15 \sim 15$  まで冷却させる。ガス流からの水の一部は相移転され、凝縮されてコイル上で液体を形成し、これは液体ドレントラップ、従来のバルブ又はタイマー上の電磁弁を介して回収され、システムから排出されるが、液体が排出され、ガスは排出されない。この種のシステムを使用する利点は、図7に示す除湿パージと比較すると、工程中、最小限の量の二酸化炭素ガスが排出され、消費されることである。この技術の1つの欠点は、従来のコンクリート養生室において標準でない装置が更にいくつか必要となることである。もう1つの欠点は、冷却ユニットを操作するためにシステムのエネルギー需要が増えることである。

10

## 【0162】

いくつかの状況では、例えば、システムから大量の水を除去する必要がある場合、上述の2つの除湿方法を一緒に使用して湿度をできる限り低く抑えてもよい。

D4 . 二酸化炭素の養生システムへの充填及び濃度の上昇。

## 【0163】

養生工程の開始時、温度、相対湿度及びガス速度などのパラメータを制御したプレ二酸化炭素停止期間 (pre carbon dioxide dwell period) が最初に存在し、 $\text{CO}_2$ をガス源からシステムに流して空気を室から出すパージサイクルによって、その時点で二酸化炭素濃度を養生室内で増やすことができる。パージサイクルの間、余った二酸化炭素が使用され、これは工程において未だ回避できない少量の消費を表している。いくつかの実施形態では、存在するガスを回収及び分画して $\text{CO}_2$ を回復することが考えられるが、これは何れにしても放出によって、或いは第2の養生室又はマルチレーン養生システムにおいて更なるベイ (bay) に搬送されて失われるであろう。パージサイクルは養生室内で所望の $\text{CO}_2$ 濃度に到達すると終了する。 $\text{CO}_2$ 濃度は非分散型赤外線センサ又はガスクロマトグラフィなどの種々の異なる測定技術を利用して測定することができる。上述の炭酸化セメント組成物の反応速度は二酸化炭素の濃度と強い関係があるため、反応サイクルの初めに典型的に高い $\text{CO}_2$ 濃度が達成されるが、全ての場合にこうなるわけではない。パージサイクル後、必要であれば室内の相対湿度、温度及びガス速度を調節して、室内の試料からの水の蒸発を低減させることができる。

20

30

## 【0164】

本明細書に記載する実施形態において、二酸化炭素は反応物であり、工程内で消費される。従って、工程全体を通して $\text{CO}_2$ の供給を補充して所望の反応速度を維持することが重要である。パージサイクルにおいて高流量の $\text{CO}_2$ の室への流入が終わった後、反応中 $\text{CO}_2$ を高レベルに維持させるオプションがいくつかある。

D5 . 一定の流入及び流出 (開ループ) による $\text{CO}_2$ の補充

## 【0165】

適用することのできる技術は、低流量の排気ガスを流出させながら、養生工程中ずっと一貫した、しかも低流量の $\text{CO}_2$ を利用するものである。この種の養生システムは最もシンプルなものであり、必要最小限のシステムからのフィードバック及び制御を必要とし、製品のプロファイルが不明、又は精密な制御を必要としない場合に利用される。しかしながら、最終的に反応速度を示し、養生工程がいつ終了したかを決定することのできるコンピュータ化された制御システムを使って $\text{CO}_2$ の物質収支を行ない、隔離された $\text{CO}_2$ の流量 (rates) 及び総量を測定する流量計をシステムの入口及び出口に備えるよう、洗練された方法で構成することができ、これによって $\text{CO}_2$ 濃度を補充することができる。補充される $\text{CO}_2$ の流量は工程内で消費されるガスの流量と同じであればよい。この方法の二次的影響は、先述の様な、湿ったガスを除去するために乾いたガスを使用する、「除湿パージ」である。この工程は、図9に示す様に、養生サイクル中、パージサイクルには高流量 $\text{CO}_2$ 弁を、補充には低流量 $\text{CO}_2$ 弁又は流量調節器を設けることによって実行することができる。先述の様に、 $\text{CO}_2$ の補充及び除湿のための本方法論では、反応で必要とされる以上の $\text{CO}_2$ が必要

40

50

である。

【0166】

この一定流量による方法論はフロースルー反応 (flow through reacting) とも称され、連続的なCO<sub>2</sub>の豊富な廃ガス流を利用する工程にも有用である。このような廃流は、セメントキルン、ガラス溶融キルン、発電所、バイオガスなどを含むが、これらに限定されない種々の産業からの燃料ガスである。従って、このような一定流量の養生室は、産業CO<sub>2</sub>ガス供給並びに廃ガス流の両方に適合するように構成することができる。図12～図15に示すSolidia社のドラム反応器は低流量CO<sub>2</sub>補充システムとして利用される小規模ユニットの例である。

D6．低圧力に調整した補充

10

【0167】

CO<sub>2</sub>パージサイクルの後、養生サイクルに亘ってCO<sub>2</sub>濃度を維持する別の方法がある。この代替方法は低圧調整を利用する。機械的な圧力調整システムでは低圧ダイヤフラムレギュレータが使用される。このレギュレータは水柱インチ (又は大気圧の約400分の1) に圧力を制御することができる。これらのレギュレータは感度が高く、反応工程でCO<sub>2</sub>の消費によって圧力が下がった場合のみCO<sub>2</sub>の補充が可能となる。この種のシステムの例として、低圧調整補充及び一定流量補充のために構成することのできるSolidia社の小規模ドラム反応器がある。

【0168】

別の実施形態において、機械的ダイヤフラム弁の代わりに比例制御弁に連結された高精度低圧変換器によってシステム内の圧力を測定する電子的手法を使用することができる。図10はCO<sub>2</sub>パージラインを備え、この技術を使って調整された圧力によるCO<sub>2</sub>補充を提供することのできる養生室の概略図である。この例は低圧で動作するSolidia社のオートクレーブシステムである。

20

D7．CO<sub>2</sub>濃度の閉ループ調整

【0169】

反応中二酸化炭素濃度を維持する別の方法は、高度に一貫した濃度の維持に大変適しているが、これは最も高価な技術である。この方法ではシステム内でCO<sub>2</sub>濃度を直接測定し、PLCなどのコントローラを用いて、電子/自動制御弁を使ってCO<sub>2</sub>濃度を設定点で制御する。好適にはNDIRなどのCO<sub>2</sub>を直接測定する測定技術を採用する。NDIR測定方法では、低流量ポンプを介してシステムから試料ガス流を引き込む。チラーを用い、NDIR計測器によってサンプリングされる前にガス流から水滴を滴下させる。従って、分析装置によって提供される測定にはガス流の水蒸気成分が欠けており、試験試料から除去された湿度を表すように調整する必要がある。システムガス流内の湿度測定は、図19 (乾球湿球湿度測定装置1930参照) に示す様に、乾球湿球の乾湿技術を使って行なうことができる、又は種々の湿度センサを使って行なうことができる。本当のCO<sub>2</sub>濃度はコンピュータ制御システム又はPLCを使って計算することができる。本当のCO<sub>2</sub>濃度がわかると、駆動される比例制御弁は、乾燥したCO<sub>2</sub>が消費されるとそれをシステムに加え、その時所望される設定点以下にする。種々の実施形態において、設定点は、必要であれば、コンクリート試料の養生固有組成物、形状及びサイズに基づいて経時的に変えることができる。

30

40

【0170】

図11は複数の方法による湿度制御を行い、一定流量又は圧力調整によってCO<sub>2</sub>を制御及び補充する能力を持ち、本発明の原理に従って湿度を制御することのできる中規模サイズの養生室の概略図である。

D8．ガス速度の制御

【0171】

もう1つの重要な制御パラメータは、システム内で養生される材料のガス速度であり、これは、養生室の設計、バッフルの設計、ファンの大きさ、ファンの速度/出力、ファンの数、システム内の温度勾配、システム内のラック設計及びシステム内の試料ジオメトリを含むがこれらに限定されない種々の態様数に大きく依存する。室内のガス速度を制御す

50

る最も単純な方法は送風機速度 (RPM's) の調節によるものであり、これは典型的に可変周波数ドライブを使用した送風機モータ速度の制御を可能にする。送風機は養生室内に所望の速度でガスを循環させるために使用することができる。システム内のガス速度は、ピトー管測定及びレーザードップラー検出システムを含むがこれに限定されない種々の異なる技術によって測定される。ガス速度の測定信号はコンピュータシステム又はプログラマブル論理制御装置に戻され、養生プロファイルの制御パラメータとして利用することができる。

装置例

【 0 1 7 2 】

図 1 2 ~ 図 2 0 は本明細書に記載する発明のシステムの記載に従って構成され、動作される装置の種々の実施形態を示す。

10

【 0 1 7 3 】

図 1 2 は 5 5 ガロンステンレススチールドラムで構成された、いくつかのドラム反応器の画像である。

【 0 1 7 4 】

図 1 3 はこの中で処理される材料のパレットを支持するラックを含むドラム反応器内の画像である。

【 0 1 7 5 】

図 1 4 は加熱ジャケットで囲まれたドラム反応器の外部と、いくつかの熱電対コネクタ及びガス流入口を示す図である。

20

【 0 1 7 6 】

図 1 5 は、左から右に、浸漬ヒータ、ジャケットヒータ、インラインガスヒータ及びファンを制御する 4 つのコントローラと、3 つのヒータの温度表示とを共に示すドラム反応器の制御盤の画像である。

【 0 1 7 7 】

図 1 6 は、本発明の原理に従った、低圧CO<sub>2</sub>養生のために改造された、市販のCDS養生室 (CDS社、Cinderhill Trading Estate, Weston Coyney Road, Longton, Stoke-on-Trent ST3 5JU, Great Britainより入手可能) の画像である。図 1 6 a では、タンクなどのCO<sub>2</sub>源から養生室へのCO<sub>2</sub>の入口1610が加えられ、示されている。これはSolidia社のポータブル搬送容器反応器 (Portable Shipping Container Reactor) と称されるCO<sub>2</sub>濃度制御養生

30

【 0 1 7 8 】

図 1 7 は図 1 6 の養生室の内部の一部の画像であり、先行技術のポルトランドセメント養生システムに加えた更なる修正を示している。双極子分極水分容積プローブ (Dipole Polarization Moisture Volume Probe) 1710が追加されている。CO<sub>2</sub>濃度を決定することができる市販のCO<sub>2</sub>非分散型赤外線 (NDIR) 分析装置1740が追加されている (Siemens Ultramat 23 ; Siemens AG, One Internet Plaza, Johnson City, TN 37604から入手可能)。流線に、この分析装置に入る試料チラー1730が追加されている。試料チラーが最初にガス流から水滴を滴下させるため、センサは水蒸気からの干渉を受けずにCO<sub>2</sub>濃度を読み取ることができる。チラー1730はシステム内の水を凝縮し、システムに供給されるガス流を除湿

40

【 0 1 7 9 】

図 1 8 はCO<sub>2</sub>NDIR分析装置1740の別の画像である。

【 0 1 8 0 】

図 1 9 は養生室内の画像であり、追加されたコンポーネントを示している。H<sub>2</sub>Oの容積%を極めて高精度に測定する双極子分極ガスサンプラー1910が追加されている。凝縮コイル1920をCO<sub>2</sub>戻りダクトの取り込み側に、循環ガスが送風機及び50kW電気ヒータに到達する前に追加する。戻りダクト内部でチラーからの液体として回復された水蒸気は、CO<sub>2</sub>ガス流を除湿するために凝縮物ドレンによって抽出し、流量計によって測定して、養生室内

50

の試料の乾燥速度を測定することができる。乾球湿球湿度測定装置1930が追加されており、これは動作中の振りし湿度計と同様のものである。湿球温度計と乾球温度計の間の差温によって相対湿度の測定が提供される。一実施形態において、プログラマブル論理制御装置（PLC）を命令でプログラムし、これは、熱測定、ガスの乾湿比及び使用されている温度範囲における蒸気を表す式に基づく相対湿度の計算を提供する。養生室は装置1940を設けることによって修正され、この装置により、ガスはCO<sub>2</sub>NDIR分析装置1740（養生室の稼働部の外に位置する）内での分析のために1 L / 分の速度でサンプリングされる。図19に示す例では、比例弁から入ってくるCO<sub>2</sub>ガスのための入口1950が養生室の底部に設けられている。その他の実施形態では、入口を室のもう1つの面に設けてもよいし、複数の入口を使用してもよい。

10

## 【0181】

図20はプログラマブル論理制御装置又は機械可読媒体に記録された命令集合の制御下において動作する、汎用プログラマブルコンピュータなどの他の制御装置に接続された表示部のスクリーンショットである。図示する実施形態において、養生室は大気圧反応器として動作される圧力容器であり、高圧の液体CO<sub>2</sub>及び残りほとんどが水蒸気を含む容器からボイルオフとして取り出された、約0.25PSIG過圧、50～99%の純度のCO<sub>2</sub>が使用される。自動制御システムスクリーン（タッチスクリーンでもよい）は種々の制御と時間、温度、相対湿度、圧力、ガス流量などの読み出しを表示する。自動制御システムは高濃度のCO<sub>2</sub>ガス下において温度及び湿度プロファイルの制御を提供する。養生室を最初に装填して起動する際、CO<sub>2</sub>パージシステムを使ってCO<sub>2</sub>を15分間導入し、その間養生室内の周囲空気はCO<sub>2</sub>に置換される。本発明のシステムは動的制御を提供し、動的制御において、温度、湿度、CO<sub>2</sub>濃度、CO<sub>2</sub>流量及びシステム圧は養生サイクル中個々に制御され、その各々はそれ以外の変数の変化に関係なく、又は依存して増減することができる。コントローラはそれが表示するデータの何れかを記録することができる。

20

養生方法の例

例1：自然発生湿度のCO<sub>2</sub>雰囲気中で養生される6インチ×9インチの敷石

原料

## 【0182】

合成ウォラストナイト（SC-C2）、Donghai Golden Resources Industries（Donghai、中国、Stavola（NJ）の1/4”トラップ岩骨材、Bound Brook（NJ）の建材砂及びGlenium 7500（BASF）。表4は敷石を調合するために使用された原料の混合比を示す。

30

## 【0183】

## 【表4】

混合比率（100kg バッチサイズ）

固体成分:	94.3%	
合成ウォラストナイト (SC-C2)	18%	17.1kg
建材砂	55.2%	52.2kg
1/4” 骨材	26.8%	25kg
液体成分	5.7 %	
水道水	98.81%	5.632kg
Glenium 7500	1.19%	0.068kg

40

## 【0184】

混合手順

1. 1/4” 骨材を25kg測定して遊星型ミキサー（Sicoma（商標）MP375/250）に充填する。

50

2. 建材砂を55.2kg測定してミキサーに充填する。
3. 合成ウォラストナイト (SC-C2) を17.1kg測定してミキサーに充填する。
4. ミキサーに充填された固体成分を約3分間混合して乾燥混合物を生成する。
5. 液体成分 (本例では、水5.632kg、Glenium 7500を0.068kg) を測定して乾燥混合物を含むミキサーに充填し、均質なスラリーが形成されるまで約2分間混ぜ続け、湿った混合物を生成する。

#### プレス手順

1. 湿った混合物をホッパーに放出し、敷石形成機 (Columbia Model 1600) に搬送する。
2. その後、湿った混合物を敷石形成機の供給ホッパーに放出する。
3. その後、湿った混合物を供給ホッパーから敷石型キャビティに放出する。湿った混合物が敷石型キャビティに放出されると、型を振動させてキャビティが効果的に充填されるようにする。
4. 敷石プレスの圧縮ヘッドにより、約1.5秒間又は湿った混合物が2 5/8" インチの高さに到達するまで、湿った混合物を圧縮する。こうして緑のセラミック体を生成する。
5. 敷石の形状をした緑のセラミック体を型キャビティから剥ぎ取る。

#### 養生手順

##### 【0185】

敷石の形状の緑のセラミック体をドラム反応器内で以下の様に養生する。55ガロンのステンレススチールドラムの外側と接触する1.6kWの市販の加熱ジャケットを110 まで加熱して、シェルを約20分間予熱する。緑のセラミック体をアルミニウムシートに装填し、流れを試料全体に向ける373CFMファン及びバッフルシステムを備えるシステムの柵に設置する。1/2" 径オリフィスを含む蓋をドラムの周りに圧縮ガスケットリングでシールする。ファンを起動させ、200~500L/minでCO<sub>2</sub> が流れ始め、システムを流れて蓋の1/2" オリフィスから出る。15分後、CO<sub>2</sub> の流れを止め、1/2" オリフィスを低圧除去装置で塞ぎ、1/2 PSIGを超える圧力を排出する。システム内のガス温度が60 となるように加圧ジャケットを調整する。加熱中のガスの膨張によって圧力が上昇し、試料内の水蒸気によって水蒸気圧が上昇するにつれ、低圧除去装置は断続的に圧力を放出し、湿ったCO<sub>2</sub>をいくらか排出する。代替のCO<sub>2</sub>ラインを開く。このラインはドラム反応器内のガスを0.33 PSIGに調節する低圧調整器を含む。このレギュレータは圧力が0.33 PSIGを下回るとシステムにガスを加える。これは熱平衡に達し、CO<sub>2</sub>が反応室内で消費されていると発生する。システム内の相対湿度は60~96%の領域という比較的高い量に維持される。20時間後、ガスのシステムへの流れを止め、蓋を開く。養生された敷石に転換された緑のセラミック体をシステムから取り除く。これは、ASTM C 936に基づく試験によれば、3~5質量%のCO<sub>2</sub>を含み、2,000~13,000 PSIの圧縮強度を有する。

例2：除湿のための凝縮物ドレンを有する、CO<sub>2</sub>雰囲気ドラム反応器で養生される6インチ×9インチの敷石

##### 【0186】

敷石の形状の緑のセラミック体を例1と同様に調合する。

#### 養生手順

##### 【0187】

実施例1に記載する養生工程を、ドラム反応器の底部に取り付けられたタイマ(10分間隔で5秒開く)付き電磁弁を使用して行い、反応器の底部の凝縮物を除去し、これによって養生サイクル中システム内の湿度を下げる。タイマは、システムがシールされたままで、システムから大量のガスが放出されずに凝縮物が断続的に流出されるように使用する。液体ドレントラップを使用することもできるが、低いガス圧があるため、使用しづらい。この間相対湿度は37~67%の領域に維持される。20時間後、ガスのシステムへの流れを止め、蓋を開く。養生された敷石をシステムから取り除く。これはASTM C 936に基づく試験によれば、3~5質量%のCO<sub>2</sub>を含み、2,000~13,000 PSIの圧縮強度を有する。

実施例3：養生室の底上の水を加熱して湿度を加えることによる、CO<sub>2</sub>雰囲気ドラム反

10

20

30

40

50

応器で養生される6インチ×9インチの敷石

【0188】

敷石の形状の緑のセラミック体を例1と同様に調合する。

【0189】

実施例1に記載する養生工程を行う。この場合、ドラム反応器の底には1 kW浸漬ヒータを設ける。ドラムを1 kW浸漬ヒータを覆うのに十分な約3~5ガロンの水で充填する。1/2"径オリフィスを含む蓋をドラムの周りに圧縮ガスケットリングでシールする。ファンを起動させ、200~500L/minでCO<sub>2</sub>が流れ始め、システムを流れて蓋の1/2"オリフィスから出る。10分後、CO<sub>2</sub>の流れを止め、1/2"オリフィスを低圧除去装置で塞ぎ、1/2 PSIGを超える圧力を排出する。加圧ジャケットをシステム内のガス温度が60 となるよう調整する。システム内の相対湿度を上昇させるため、浸漬ヒータへの出力を制御して水を64 に加熱し、これを水中に浸漬された別個の熱電対で測定する。加熱中のガスの膨張によって圧力が上昇し、試料内の水蒸気によって水蒸気圧が上昇するにつれ、低圧除去装置は断続的に圧力を放出し、湿ったCO<sub>2</sub>をいくらか排出する。代替のCO<sub>2</sub>ラインを開く。このラインはドラム反応器内のガスを0.33PSIGに調節する低圧調整器を含む。このレギュレータは圧力が0.33PSIGを下回るとシステムにガスを加える。これは熱平衡に達し、CO<sub>2</sub>が反応室内で消費されていると発生する。システム内の相対湿度は83~99%の領域の、大変高い量に維持される。20時間後、ガスのシステムへの流れを止め、蓋を開く。敷石をシステムから取り除く。これはASTM C 936に基づく試験によれば、3~5質量%のCO<sub>2</sub>を含み、5,000~13,000 PSIの圧縮強度を有する。

10

20

実施例4：温水システムでガス蒸気を泡立てることによって入ってくるCO<sub>2</sub>蒸気を加湿することによる、CO<sub>2</sub>雰囲気ドラム反応器で養生される6インチ×9インチの敷石

【0190】

敷石の形状の緑のセラミック体を実施例1と同様に調合する。

養生手順

【0191】

試料をフロースルードラム反応器内で以下の様に養生する。55ガロンのステンレススチールドラムの外側と接触する1.6kWの市販の加熱ジャケットを110 まで加熱して、シェルを約20分間予熱する。試料をアルミニウムシートに装填し、流れを試料全体に向ける373 CFMファン及びバッフルシステムを備えるシステムの棚に設置する。1/2"径オリフィスを含む蓋をドラムの周りに圧縮ガスケットリングでシールする。この実験では希釈CO<sub>2</sub>流が生成される。99.9%の産業食品グレードのCO<sub>2</sub>ガス流及び圧縮空気を混合ガスロタメータ(gas rotameter)を使って調整し、これによって各ガスの流れを制御し、CO<sub>2</sub>濃度を25~40%の範囲まで希釈することができ、総流量は20~50L/minとなる。市販の1.1kW加熱スチーマー圧力容器(圧力鍋)に水を充填し、CO<sub>2</sub>入口に接続する。ガス流を75 に調整された温水で泡立て、ドラム反応器に流し、高度に加湿されたガス流を提供する。水温を制御して湿度を調節してもよい。ホットスチーマーからドラム反応器へと走るラインを凝縮を防止するために絶縁し、更に高い湿度のためにヒートトレースしてもよい。ファンを起動させるとシステムを流れ始めて蓋の1/2"オリフィスから出る。この湿ガス混合物はフロントカバーの1/2"オリフィスから養生サイクル中に一定して排出される。システムの内部ガス温度が60 となるように加圧ジャケットを調整し、システムの壁を暖かくしておき、流入してくる加湿されたガス流れの凝縮を防止する。システムの相対湿度は比較的高い量、すなわち92~98%の領域に維持される。20時間後、ガスのシステムへの流れを止め、蓋を開く。

30

40

実施例5：湿度を下げるためにチラーを利用した、CO<sub>2</sub>大気圧のオートクレーブで養生される、粉碎ケイ酸カルシウムを18%含む軽量ブロック

原料

【0192】

合成ウォラストナイト(SC-C2)、Donghai Golden Resources Industries、Donghai、中国、Stavola NJ)の1/4"トラップ岩骨材、Bound Brook (NJ)の建材砂、Austral Mas

50

onry（オーストラリア）のボトムアッシュ、Austral Masonry（オーストラリア）の破碎ダスト、Sika Viscocrete（Sika）及びGlenium 7500（BASF）。表5は敷石を調合するために使用される原料の混合比を示す。

【0193】

【表5】

混合比率（100kg バッチサイズ）

固体成分	92.61%	
合成ウォラストナイト（SC-C2）	18%	16.67 kg
建材砂	25.20%	23.33 kg
1/4” 骨材	16.10%	14.91 kg
ボトムアッシュ	19.50%	18.06 kg
破碎ダスト	21.20%	19.63 kg
液体成分	7.31%	
水道水	99.30%	7.26 kg
Glenium 7500	0.30%	0.02 kg
Sika Viscocrete	0.40%	0.03 kg

10

20

【0194】

混合手順

1. 建材砂を23.33kg測定して遊星型ミキサー（Sicoma（商標）MP375/250）に充填する
2. 1/4” 骨材を14.91kg測定してミキサーに充填する。
3. ボトムアッシュを18.06kg測定してミキサーに充填する。
4. 破碎ダストを19.63kg測定してミキサーに充填する。
5. 合成ウォラストナイト（SC-C2）を16.67kg測定してミキサーに充填する。
6. 固体成分をミキサーに充填して約3分間混ぜ、乾燥混合物を生成する。
7. 液体成分（本例では、水7.26kg、Glenium 7500を0.02kg、およびGlenium 7500を0.068kg）を測定して乾燥混合物を含むミキサーに充填し、均質なスラリーが形成されるまで約2分間混ぜ続け、湿った混合物を生成する。

30

プレス手順

1. 湿った混合物をホッパーに放出し、敷石形成機（Columbia Model 1600）に搬送する。
2. その後湿った混合物を敷石形成機の供給ホッパーに放出する。
3. その後湿った混合物を供給ホッパーから敷石型キャビティに放出する。湿った混合物が敷石型キャビティに放出されると、型を振動させてキャビティが効果的に充填されるようにする。
4. 敷石プレスの圧縮ヘッドにより、約1.5秒間又は湿った混合物が2 5/8” インチの高さに到達するまで、湿った混合物を圧縮し、緑のセラミック体を生成する。
5. ブロックの形状をした緑のセラミック体を型キャビティから剥ぎ取る。

40

養生手順

【0195】

ブロックの形状をした緑のセラミック体をボード1枚あたり一度に3つ形成する。各ボードをアルミニウムカート上に設置し、直径7ft、長さ12ft、水平のオートクレーブ内に搬

50

送する。このオートクレーブは蒸気圧140PSIで間接蒸気熱交換器コイルを介して60 に予め熱したものである。その後オートクレーブを、7.5馬力の送風機を3600RPMで動作させ、60PSIのCO<sub>2</sub>ガス圧を液体CO<sub>2</sub>保持タンクから養生室へ流しながら、上部のガス通気孔を開いたままにした状態で、75 に加熱したCO<sub>2</sub>ガスでパージする。パージを12分行い、97容積%のCO<sub>2</sub>濃度に到達させる。その後オートクレーブの上部のブリード弁を閉じ、オートクレーブ内のCO<sub>2</sub>圧を0psigに減圧し、ガスの温度を60 に維持する。本実施形態では相対湿度を正確に制御せずに手動で調整する。プロファイルの最初の5時間の間、10kWチラーにより、エチレングリコールと水の混合物を使って4 に冷却された高表面積熱交換器をガス流に曝し、この期間中、養生室の雰囲気を除湿することが可能となる。チラー上に形成された凝縮水は滴下し、市販のArmstrong Fluid Drain Trapを介して反応器から排出される。5時間後、チラーの電源を切ってシステム内の湿度を上げ始め、60~55%の間に維持する。20時間の養生サイクルの最後に新鮮な周囲空気をポンプを通して養生システムに流し込み、養生室のドアを安全に開くために養生室からCO<sub>2</sub>を出す。養生サイクルが終わると、凝縮水のいくらかがシステムの底部に蓄積しており、これはブロックから失われた水の大部分を表す。

10

【0196】

図21は実施例5に対応する温度と湿度のプロファイルである。

実施例6：オートクレーブにおいて、自然発生湿度を利用し、CO<sub>2</sub>雰囲気、大気圧で養生される通常の重さのブロック

20

原料：

【0197】

合成ウォラストナイト(SC-C2)、Donghai Golden Resources Industries, Donghai, 中国; Stavola (NJ) の1/4" トラップ岩骨材、Bound Brook (NJ) の建材砂及びGlenium 7500 (BASF)。表6はこの例に使用される原料の混合比を示す。

【0198】

【表6】

混合比率 (100kg バッチサイズ)

固体成分:	93.9 %	
合成ウォラストナイト (SC-C2)	18%	16.902 kg
建材砂	55.2%	51.832 kg
1/4" 骨材	26.8%	25.165 kg
液体成分:	6.1 %	
水道水	98.81%	6.02 kg
Glenium 7500	1.19%	0.08kg

30

混合手順

40

【0199】

混合手順は例1に示す敷石のプレスに採用した手順と同様である。

プレス手順

【0200】

緑のセラミック体を形成する型のジオメトリを除いて、敷石をプレスする例1と同様の手順をブロックのプレスに使用した。プレスしたブロックの寸法は、7 5/8" x 7 5/8" x 15 5/8" (固体容積の49%) だった。

養生手順

【0201】

ブロックの形状の緑のセラミック体をボード1枚あたり一度に3つ形成する。各ボードを

50

アルミニウムカート上に設置し、直径7ft、長さ12ft、水平のオートクレーブ内に搬送する。このオートクレーブは蒸気圧140PSIで間接蒸気熱交換器コイルを介して60 に予め熱してある。その後オートクレーブを、7.5馬力の送風機を3600RPMで動作させ、60PSIのCO<sub>2</sub>ガス圧を液体CO<sub>2</sub>保持タンクから養生室へ流しながら、上部のガス通気孔を開いたままにした状態で、75 に加熱したCO<sub>2</sub>ガスでパージする。パージを12分行き、97容積%のCO<sub>2</sub>濃度に到達させる。その後オートクレーブの上部のブリード弁を閉じ、オートクレーブ内のCO<sub>2</sub>圧を0psigに減圧し、ガスの温度を60 に維持する。8時間の養生サイクルに亘り、相対湿度は試料からの水の蒸発により、約70%へ自然に上昇し、システム内における凝縮により、約65%にゆっくりと下がる傾向にある。8時間の養生サイクルの最後に新鮮な周囲空気をポンプによって養生システムに流し込み、養生室のドアを安全に開くために養生室からCO<sub>2</sub>を出す。養生サイクルが終わると、凝縮水のいくらかがシステムの底部に蓄積しており、これはブロックから失われた水の大部分を表す。

10

## 【0202】

図22は実施例6に対応する温度と湿度のプロファイルである。

試験

## 【0203】

プレスされたブロック形態の養生セラミック体はASTM C90に従って無拘束圧縮強度の試験を行なった。調合したブロックの圧縮強度は17.2MPa (2500psi) だった。

定義

## 【0204】

本明細書で使用する「化学試薬」、「試薬」、「反応物」及び「化学反応物」という用語は全て同義語であり、別の化学種と反応する化学種を指している。

20

## 【0205】

動作結果の記録又はデータ収集、例えば、特定の時間や特定の動作条件下での記録結果は、本明細書においては、出力データを記憶素子、機械可読記憶媒体、又は記憶デバイスへ不揮発的に書き込むことを意味し、そう定義されると理解されよう。本発明で使用するのことができる不揮発性機械可読記憶媒体には、磁気フロッピーディスクやハードディスク；いくつかの実施形態においてDVDディスク又はCD-ROMディスク（すなわちリードオンリー型の光記憶ディスク）の何れか、CD-Rディスク（すなわち追記型光記憶ディスク）及びCD-RWディスク（すなわち書換え可能な光記憶ディスク）を使用することのできるDVDドライブ、CDドライブ；RAM、ROM、EPROM、コンパクトフラッシュカード、PCMCIAカード、又は代替的SD又はSDIOメモリ；及び記憶媒体からの収容、読み出し及び/又はそれへの書き込みを行なう電子コンポーネント（例えば、フロッピーディスクドライブ、DVDドライブ、CD/CD-R/CD-RWドライブ又はコンパクトフラッシュ/PCMCIA/SDアダプタ）などの電子、磁気及び/又は光学式記憶媒体がある。他に明示的な記載のない限り、本明細書において「記録（record、recording）」とは、不揮発的「記録」を指すと理解されよう。

30

## 【0206】

機械可読記憶媒体の当業者には既知であるように、データ格納のための新しい媒体やフォーマットは継続的に考案されており、任意の便利な、市販の記憶媒体及び対応する読み取り/書き取りデバイスが今後利用できるようになる可能性があり、特にそれがより大きな記憶容量、より早いアクセス速度、より小さなサイズである、及び記憶されている情報1ビットあたりのコストが低い場合、使用に適している可能性がある。周知の従来の機械可読媒体も、穿孔紙テープ又はカード、テープ又はワイヤ上の磁気記録、印刷された文字（例えばOCR及び磁気的にコード化された記号）の光学又は磁気読み取り及び1次元又は2次元バーコードなどの機械可読符号などの特定の条件で利用できる。画像データの後の使用のための記録（例えば、メモリ又はデジタルメモリへの画像の書き込み）を行い、記録した情報を、アウトプット、ユーザに表示するデータ又は後で使用の際に利用できるデータとして使用することができる。このようなデジタルメモリ素子又はチップはスタンダードアローンメモリデバイスでもよいし、対象のデバイスに組み込んでもよい。「出力データの書き込み」又は「画像のメモリへの書き込み」は、本明細書において、変換データの

40

50

マイクロコンピュータ内のレジスタへの書き込みを含むものと定められる。

【0207】

本明細書において、「マイクロコンピュータ」はマイクロプロセッサ、マイクロコントローラ及びデジタル信号プロセッサ(「DSP」)の同義語であると定義される。例えば、「firmware」と符号化されるデータ処理の命令を含む、マイクロコンピュータによって使用されるメモリは、物理的にマイクロコンピュータチップの内部又はマイクロコンピュータの外部のメモリ内又は内部/外部メモリの組み合わせに存在し得ると理解されよう。同様に、アナログ信号はスタンドアローンのアナログ・デジタルコンバータ(「ADC」)によってデジタル化することができる、又は1つ又は複数のADC又は多重化ADCチャンネルをマイクロコンピュータパッケージ内に存在させることができる。また、フィールド・プログラマブル・ゲート・アレイ(「FPGA」)チップ又は特定用途向け集積回路(「ASIC」)チップは、ハードウェア論理、マイクロコンピュータのソフトウェアエミュレーション又はこれら2つの組み合わせの何れかによってマイクロコンピュータの機能を実行することができる。本明細書に記載する発明の特徴の何れかを有する装置は、完全に1つのマイクロコンピュータで動作させることができる、又は2つ以上のマイクロコンピュータを含むことができる。

10

【0208】

本記載による計装の制御、信号の記録及び信号又はデータの分析に有用な汎用プログラマブルコンピュータは、パーソナルコンピュータ(PC)、マイクロプロセッサを用いるコンピュータ、ポータブルコンピュータ、又はその他のタイプの処理装置の何れかとして動作することができる。汎用プログラマブルコンピュータは、典型的に、中央処理装置、情報及びプログラムを機械可読記憶媒体によって読み取ることのできる記憶又はメモリユニット、有線通信デバイス又は無線通信デバイスなどの通信端末、表示端末などの出力デバイス及びキーボードなどの入力デバイスを備える。表示端末はタッチスクリーン表示部としてもよく、その場合には表示デバイス及び入力デバイスの両方として機能することができる。異なる及び/又は異なる入力デバイスは、マウスやジョイスティックなどのポインティングデバイスとして存在することができ、異なる又は異なる出力デバイスは、例えば、スピーカー、第2のディスプレイ、又はプリンタなどのアナンシエータ(enunciator)などとして存在することができる。コンピュータは、例えば、いくつかあるWindowsバージョン、MacOS、UNIX又はLinuxの内の何れかなどの、種々のオペレーティングシステムを動作させることができる。汎用コンピュータの動作によって得られる計算結果は後で使用するために保存することができる、及び/又はユーザに表示することができる。最近では、マイクロプロセッサベースの汎用コンピュータはそれぞれマイクロプロセッサ内の各計算ステップの結果を保存するレジスタを備えており、これらの結果は通常、後の使用のためにキャッシュメモリに格納されるため、これらの結果は表示され、揮発性メモリに記録される、又は異なるデータ処理又は分析で使用することができる。

20

30

【0209】

本明細書及び添付の請求項において、他に明確な記載のない限り、単数形の「a」、「an」及び「the」は複数を指すこともある。

【0210】

他に記載のない限り、本明細書で使用する全ての技術用語及び科学用語は当業者が共通して理解するものと同じ意味を有する。本明細書に記載するものと同様又は同等の方法及び材料を本開示の実践又は試験でも使用することができるが、好適な方法及び材料を本明細書に記載する。本明細書に記載する方法は、開示する特定の順番に加え、論理的に可能な任意の順番で実行してもよい。

40

参照による引用

【0211】

本開示では、特許、特許出願、特許公開、刊行物、本、論文、ウェブコンテンツなどの他の文献の参照または引用を使用した。これらの文献のその全体をあらゆる目的のために全て本明細書に参照として援用する。本明細書に参照として援用されるが、本明細書に明

50

示的に規定されている既存の定義、ステートメント、又はその他の開示資料と矛盾する任意の資料又はその一部は、その援用した資料と本開示資料との間に矛盾の生じない程度でのみ援用する。矛盾が生じた場合、本開示を好適な開示として支持することによって矛盾を解決するものとする。

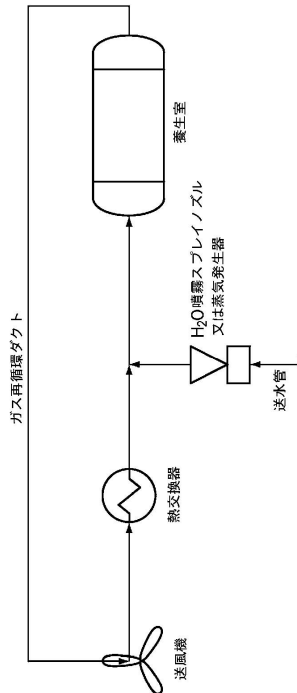
均等物

【0212】

本明細書に開示する実施例は本発明の説明を助けるものであり、本発明の範囲を限定するものではなく、そう解釈されてはならない。本明細書に示し、記載するものに加え、本発明の種々の修正形態及び多くの更なる実施形態は、本明細書に引用する科学文献及び特許文献の実施例及び参照を含む本文献の全文から、当業者に明らかとすることは明白である。実施例は、その種々の実施形態及びその同等のものにおいて、本発明の実施に適合することのできる重要な更なる情報、例証、及びガイダンスを含んでいる。

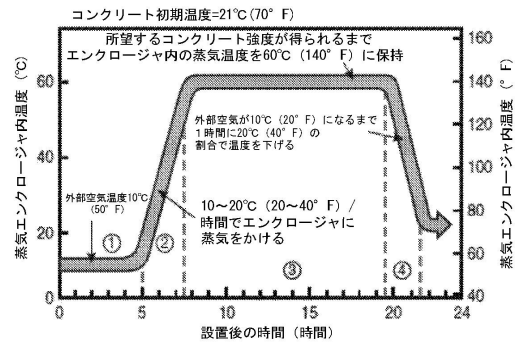
10

【図1】



先行技術

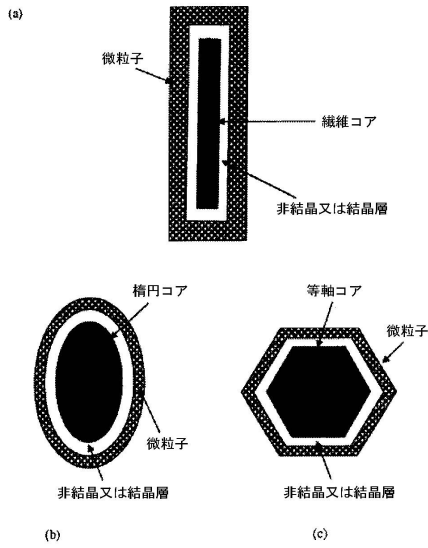
【図2】



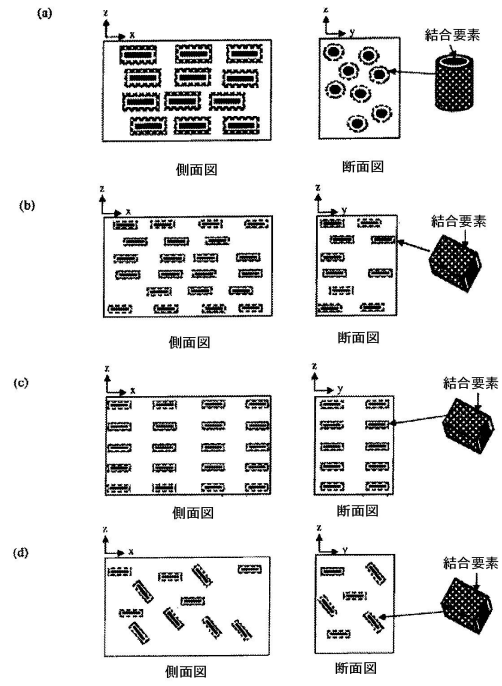
- ① 蒸気を与える前の初期遅れ 3~5時間
  - ② 温度上昇期間 2.5時間
  - ③ 一定温度期間 6~12時間\*
  - ④ 温度下降期間 2時間
- \*タイプⅢ又は早強ポルトランドセメント  
他のタイプの場合はもっと長い

先行技術

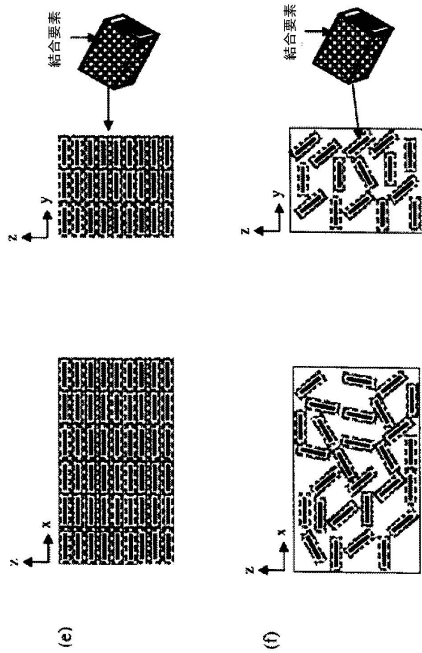
【図3】



【図4-1】

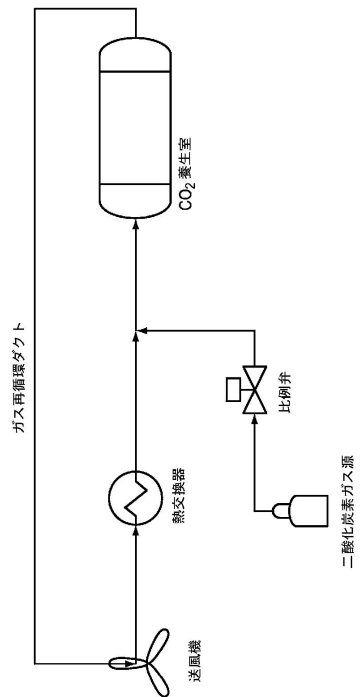


【図4-2】

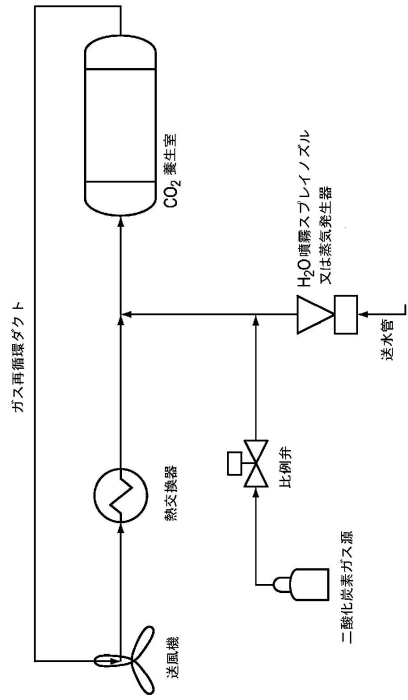


(続き)

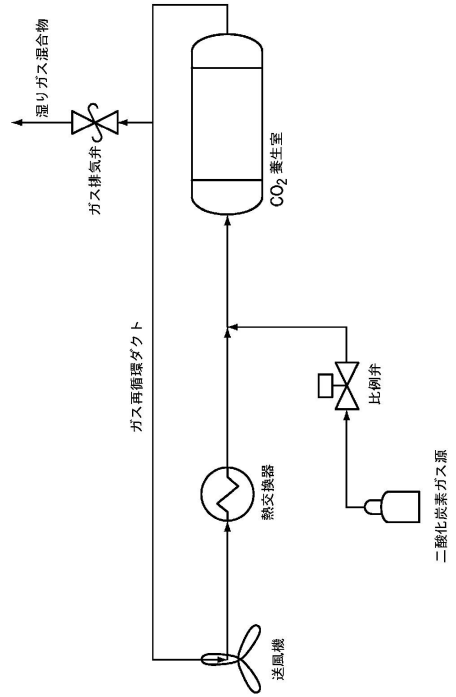
【図5】



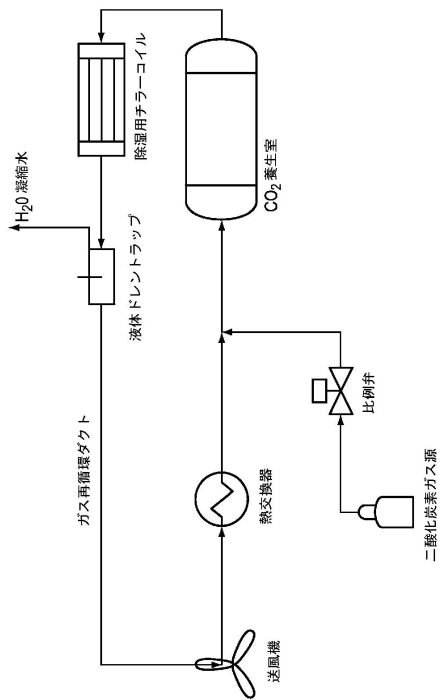
【 図 6 】



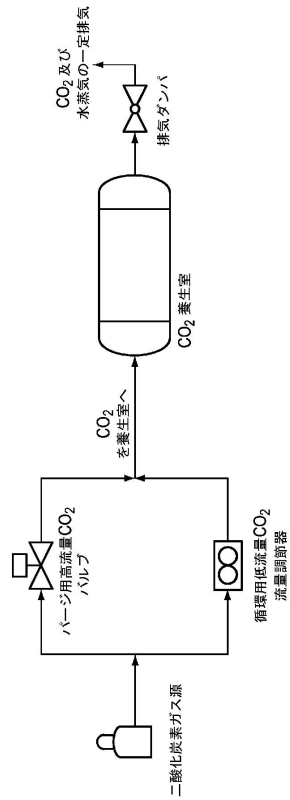
【 図 7 】



【 図 8 】

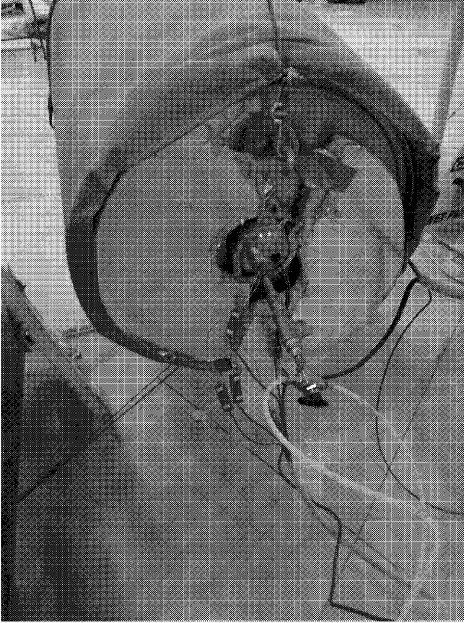


【 図 9 】

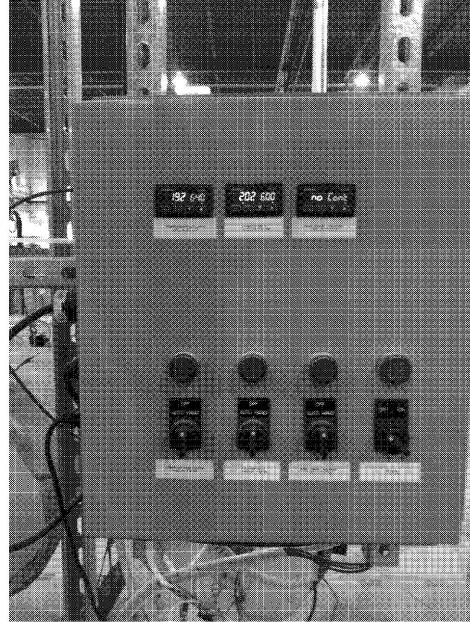




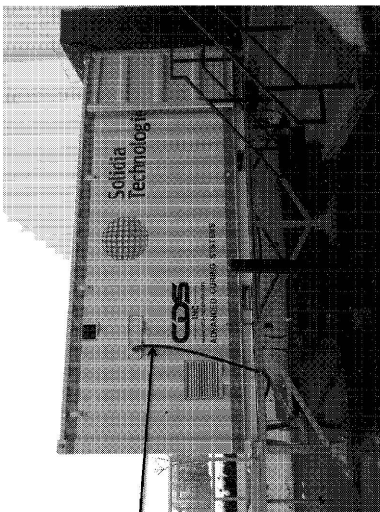
【 14 】



【 15 】

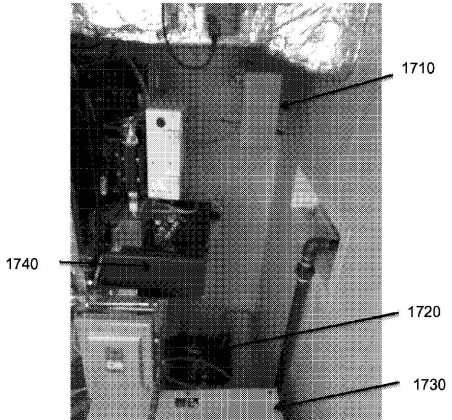


【 16 】

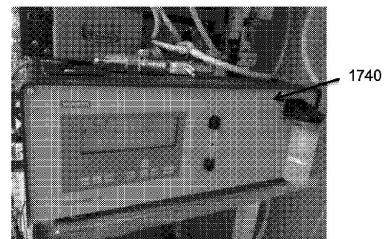


1610

【 17 】

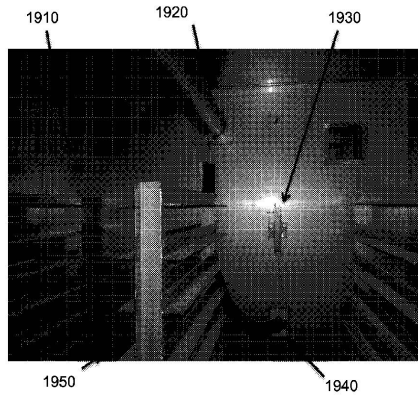


【 18 】

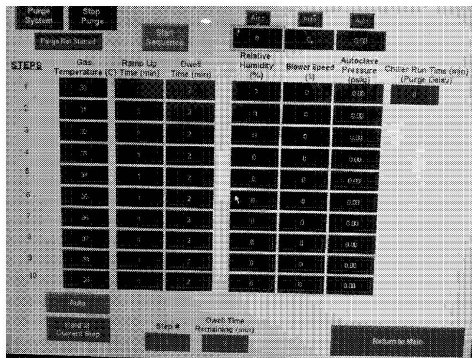


1740

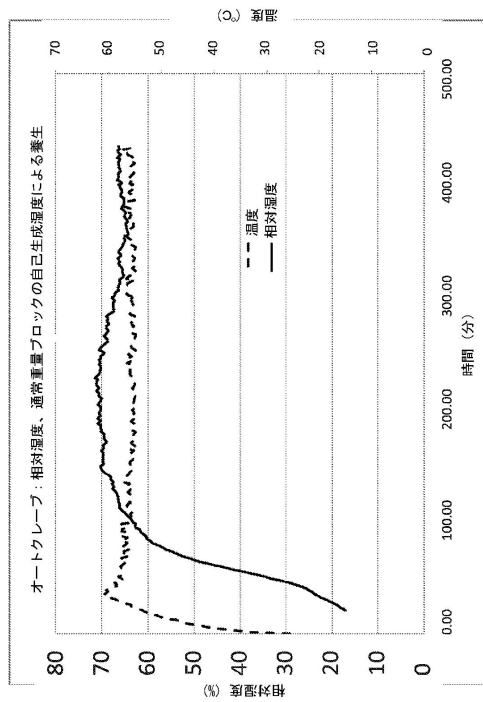
【 図 19 】



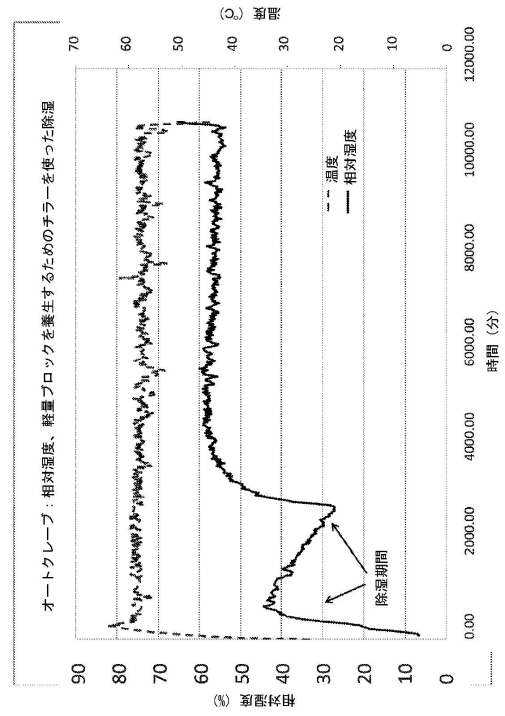
【 図 20 】



【 図 22 】



【 図 21 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン ピー クブラー  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08812 グリーンブルック セブンス ストリート  
208
- (72)発明者 ヴァヒット アタカン  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08540 ウェスト ウインザー トリニティ コート  
309 アpartment ナンバー11
- (72)発明者 ケネス スミス  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08822 フレミントン ハイウェイ12 243
- (72)発明者 シュイドーン ホウ  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08536 プレインズボロ ハンプシャー ドライブ  
277

審査官 末松 佳記

- (56)参考文献 特開平02-137782(JP,A)  
特開2003-246688(JP,A)  
国際公開第2012/122031(WO,A2)  
特開2004-026629(JP,A)  
特開2002-012467(JP,A)  
特表2010-521392(JP,A)  
特開2009-149456(JP,A)  
特開2006-143531(JP,A)  
米国特許第04772439(US,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B28B 11/24  
C04B 40/00 - 40/06