

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6803370号
(P6803370)

(45) 発行日 令和2年12月23日(2020.12.23)

(24) 登録日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 7/32 (2006.01)	C O 4 B 7/32
C O 4 B 28/06 (2006.01)	C O 4 B 28/06
C O 4 B 14/10 (2006.01)	C O 4 B 14/10 B
C O 4 B 14/04 (2006.01)	C O 4 B 14/04 Z
C O 4 B 18/10 (2006.01)	C O 4 B 18/10 Z
請求項の数 11 (全 55 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2018-503779 (P2018-503779)	(73) 特許権者	516343088
(86) (22) 出願日	平成28年7月27日 (2016.7.27)		ケルネオス
(65) 公表番号	特表2018-521951 (P2018-521951A)		フランス国 9 2 8 0 0 プトー パリ
(43) 公表日	平成30年8月9日 (2018.8.9)		ラ デュファンス クール バルミ 1 1
(86) 国際出願番号	PCT/FR2016/051948		イムーブル パシフィック
(87) 国際公開番号	W02017/017376	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		弁理士 越場 隆
審査請求日	令和1年7月29日 (2019.7.29)	(74) 代理人	100155446
(31) 優先権主張番号	1557167		弁理士 越場 洋
(32) 優先日	平成27年7月27日 (2015.7.27)	(72) 発明者	エスピノサ, ブルーヌ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		フランス国 6 9 7 4 0 ゲナ リュー
			デ デテリエール 2 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 温度増大により促進される硬化性を有する、長ワーカビリティのアルミン酸カルシウムセメントおよびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 に対して 1 分子の酸化カルシウム CaO を含む二アルミン酸カルシウム CA_2 の第一の結晶化鉱物学的相と、1 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 および 1 分子の二酸化ケイ素 SiO_2 に対して 2 分子の酸化カルシウム CaO を含むアルミナケイ酸二カルシウム C_2AS の第二の結晶化鉱物学的相とを有するアルミン酸カルシウムを含み、このアルミン酸カルシウム中の前記第一および第二の鉱物学的相の合計質量分率が 80% 以上であることを特徴とするアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 2】

前記アルミン酸カルシウムが非晶質の部分をさらに含み、前記アルミン酸カルシウムの中における上記非晶質の部分の質量分率が 20% 以下である、請求項 1 に記載のアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 3】

前記アルミン酸カルシウムが 1 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 に対して 1 分子の酸化カルシウム CaO を含むアルミン酸モノカルシウム CA の第三の結晶化鉱物学的相、および/または、6 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 に対して 1 分子の酸化カルシウム CaO を含むヘキサアルミン酸カルシウム CA_6 の第四の結晶化鉱物学的相をさらに含み、前記アルミン酸カルシウムの中の第三および第四の鉱物学的相を合計した質量分率が 20% 以下である、請求項 1 または 2 に記載のアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 4】

10

20

前記アルミン酸カルシウムが、3分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 および 1分子の酸化硫黄 SO_3 に対して 4分子の酸化カルシウム CaO を含むアルミン酸スルホカルシウム C_4A_3S の追加の結晶化鉱物学的相をさらに含み、前記アルミン酸カルシウムの中の上記アルミン酸スルホカルシウム C_4A_3S の質量分率が 0.5% ~ 15% である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 5】

前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして、重量で、

0% ~ 5% の酸化鉄 Fe_2O_3 、

0% ~ 5% の酸化チタン TiO_2 、

0% ~ 5% の酸化硫黄 SO_3 、

0% ~ 5% の酸化マグネシウム MgO 、

0% ~ 2% のアルカリ化合物、

を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 6】

標準 NF - EN - 196 - 6 に従って測定して、2200 平方センチメートル / グラム ~ 4500 平方センチメートル / グラムの間の範囲の $Blaine$ 比表面積を有する、粉体の形態を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 7】

前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして、重量で、

50% ~ 60% の第一の結晶化鉱物学的相 CA_2 、

26% ~ 32% の第二の結晶化鉱物学的相 C_2AS 、

2.5% ~ 3.5% の第三の結晶化鉱物学的相 CA 、

0.5% ~ 1.5% の第五の結晶化鉱物学的相のフェロアルミン酸テトラカルシウム C_4AF 、

10% ~ 15% の追加の結晶化鉱物学的相 C_4A_3S 、

を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のアルミン酸カルシウムセメント。

【請求項 8】

少なくとも請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のアルミン酸カルシウムセメントに水と任意成分のセメント質添加剤、粒状物および補助剤とを混合したセメント質組成物。

【請求項 9】

上記セメント質添加剤がフライアッシュおよび / または粒状化高炉スラグおよび / またはシリカ粉末および / またはシリカフュームおよび / またはメタカオリンであり、上記粒状物が石英および / または微細石灰石および / または砂である請求項 8 に記載のセメント質組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のアルミン酸カルシウムセメントの使用であって、

a) 少なくとも前記アルミン酸カルシウムセメントを水と混合してセメント質組成物を作り、

b) 前記セメント質組成物を所定の位置に配し、

c) 前記セメント質組成物を、50 ~ 300 の間の範囲の温度に加熱して、そのセメント質組成物の凝結を促進させる、

ことを特徴とする使用。

【請求項 11】

工程 a) で前記セメント質組成物が水性懸濁液の形態にし、工程 b) で前記セメント質組成物を油井に配置する請求項 10 に記載のアルミン酸カルシウムセメントの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には、水の存在下で、温度を上昇させることにより硬化が促進される

10

20

30

40

50

セメントの分野に関する。

【 0 0 0 2 】

具体的には、本発明は、2分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 に対して1分子の酸化カルシウム CaO を含む二アルミン酸カルシウム C_2A の第一の結晶化鉱物学的相 (crystallised mineralogical phase)、および/または1分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 および1分子の二酸化ケイ素 SiO_2 に対して2分子の酸化カルシウム CaO を含むアルミナケイ酸二カルシウム C_2AS の第二の結晶化鉱物学的相を含む、アルミン酸カルシウムを含むアルミン酸カルシウムセメントに関する。

【 0 0 0 3 】

半発明はさらに、そのようなアルミン酸カルシウムセメントを含み、水ならびに、可能であればたとえばフライアッシュ、粒状化高炉スラグ、シリカ粉末、シリカフューム、メタカオリン、石英、微細石灰石、砂、および補助剤などのようなその他のコンパウンド物と混合した、セメント質組成物にも関する。

10

【 0 0 0 4 】

本発明は、温度における上昇が、必要とされたり、持続されたりする、たとえば油井の固結化 (consolidating of oil wells) のような各種の用途において特に有利な適用性を有している。

【 背景技術 】

【 0 0 0 5 】

セメントは、硬化させて、硬化された最終物質を形成させることを目的とした、水と混合してペースト状もしくは液状のコンシステンシーを有するセメント質組成物を形成させるように設計された、鉱物質の粉体である。

20

【 0 0 0 6 】

市場には多数のセメントが存在し、それらは、一方ではそれらと水との反応性によって、他方では、それらから得ることが可能な硬化させた最終物質の機械的および化学的性質によって、区別することができる。

【 0 0 0 7 】

たとえば、アルミン酸カルシウムセメントは、酸の腐食に対する高い抵抗性という特有の化学的性質、ならびに高温および高圧に対する高い抵抗性という物理的性質を有する、硬化させた最終物質を与える。

30

【 0 0 0 8 】

セメントを水と混合したときの反応性によって、このセメントと水との混合物によって形成されるセメント質組成物のワーカビリティ、すなわち、その間は、このセメント質組成物が、その用途に適した粘度 (すなわち、たとえば、亀裂の中にそれらを圧入 (injection) することを可能とする低い粘度、あるいは、型枠の中でそれらを付形することを可能とする中程度の粘度) を有しているような時間幅 (duration、「オープンタイム」とも呼ばれる) が決定される。

【 0 0 0 9 】

これらの反応性はさらに、後の、セメントと水との反応相の際の、そのセメント質組成物の硬化動力学 (hardening kinetics) を決定する。それらは、そのセメント質組成物の水凝結 (hydraulic setting) (その水凝結は、セメントの水による水和反応の加速された発熱相である) の特性であり、そして、水凝結の後でその物質の最終的な硬化が起きる速度 (すなわち、どの程度の時間で、その硬化させた最終物質が所望の機械的抵抗性 (mechanical resistance) に達するか) の特性である。

40

【 0 0 1 0 】

さらに、比較的 に高温、すなわち、約 50 °C よりも高温、さらには 30 °C よりも高温にすると、セメント質組成物の硬化動力学を加速させることが可能であって、特に、セメント質組成物の増粘を進めさせ、水凝結の開始を早めさせることによって、そのワーカビリティを実質的に低下させるということも公知である。

【 0 0 1 1 】

50

セメント質組成物の反応性に及ぼす温度の影響を低下させる目的で、一般的には、セメント質組成物に対してたとえば凝結遅延剤 (setting retarder) のような補助剤 (adjuvant) が添加される。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、同一のセメント質組成物の中でいくつかの遅延剤を使用することが可能であるので、それらの遅延剤が、相互に、および / またはセメント質組成物のその他の添加物と相互作用を有する可能性があり、そのため、そのセメント質組成物の硬化動力学を予測することが困難となる。

【 0 0 1 3 】

それに加えて、セメント質組成物の中に遅延剤が存在することによって、硬化させた最終物質の機械的抵抗性の低下がもたらされる可能性もある。

10

【 0 0 1 4 】

さらには、これらのワーカビリティおよび硬化動力学に関する問題点があるために、アルミン酸カルシウムベースのセメント質組成物は、一般的には、オンサイトで製造される、すなわち、そのセメント質組成物を使用する場所で、水をセメントに直接添加するということもまた公知である。

【 0 0 1 5 】

したがって、ポルトランドセメントをベースとするセメント質組成物を製造するために通常使用されている生産ラインで、オンサイトで、アルミン酸カルシウムセメントをベースとするセメント質組成物を調製するということが、日常的に行われる。

20

【 0 0 1 6 】

生産ラインには、パージしたり、および / または除染 (clean) したりすることが困難なデッドゾーンが存在しているので、少量のセメントが、一つの生産系列 (production campaign) から他の系列へと残存する可能性がある。したがって、ポルトランドセメントベースのセメント質組成物を製造する際に、そのポルトランドセメントが、残存しているアルミン酸カルシウムセメントによって汚染され、あるいはその逆のことが起こる。

【 0 0 1 7 】

その上、ポルトランドセメントとアルミン酸カルシウムセメントとは、相互作用を有しており、その相互作用が、得られたセメント質組成物の硬化動力学を加速する。したがって、ポルトランドセメントとアルミン酸カルシウムセメントとの混合物をベースとするセメント質組成物の水凝結は、単にポルトランドセメントをベースとするか、あるいはアルミン酸カルシウムセメントをベースとするセメント質組成物で予想されるよりも早く開始される。この混合物が、意図しない汚染の結果であると、凝結における加速によって、設置を阻害する (blocking the installations) 可能性があり、このことは極めて大きな問題である。

30

【 0 0 1 8 】

一般的に、高温が含まれ、それに対して形成されるセメント質組成物のワーカビリティおよび硬化動力学を調節することが必須であるような用途は、削井の固結化である。

【 0 0 1 9 】

削井、特に油井は、複雑なプロセスであって、主として、岩を掘削しながら、その中に筒状の金属体を導入することからなっている。

40

【 0 0 2 0 】

これら削井の型枠 (formwork) を補強し、その中に埋め込まれた筒状体を腐食から保護し、さらにはこの筒状体を近隣の岩に封止させるために、削井の壁面にセメントを塗布することが知られている。

【 0 0 2 1 】

これを実施するために、産業人 (industrialist) は、比較的大量の水の中に分散させた、主としてセメント、可能であれば骨材 (aggregate) または特定のセメント質添加剤を含んだ、水性懸濁液 (一般的には、スラリーと呼ばれている) の形態でセメント質組成物を使用し、筒状体の中へ、後者の底部にまでそれらを圧入する。

50

次いでその水性懸濁液が表面に向かって、岩壁とその筒状体との間に存在する空間にまで上昇する。

その水性懸濁液のワーカビリティは、この水性懸濁液を筒状体の底にまで圧入することが可能であることが必要であり、そしてその水性懸濁液の水凝結が、この水性懸濁液が表面にまで上昇した後適切なタイミングで起きなければならない、そしてこれが高温・高圧の地下条件下を考慮に入れなければならない。

【0022】

米国特許出願公開第20130299170号明細書の文献から、油井の固結化に適した、アルミン酸カルシウムセメントならびに有機酸およびポリマーの混合物を含む凝結遅延剤を含む水性懸濁液の形態にある複雑なセメント質組成物が公知である。

10

【0023】

米国特許第6143069号明細書および米国特許出願公開第20040255822号明細書の文献からも、市販のブランドのSECAR-60(商標)またはREFCON(商標)のアルミン酸カルシウム、フライアッシュ、水、遅延剤たとえばクエン酸、グルコン酸、または酒石酸、およびその他の添加物たとえば起泡剤、および流体のロスを防ぐ薬剤を含む、油井の固結化に適した、低粘度の水性懸濁液の形態にあるセメント質組成物も公知である。

【0024】

しかしながら、それらのワーカビリティおよびそれらの硬化動力学に及ぼす温度の影響を低減させるために、そのようにして配合したセメント質組成物は、特に複雑である。さらにそれらは、多くの各種の化合物を使用することになり、環境に悪影響を与える可能性もある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0025】

【特許文献1】米国特許出願公開第20130299170号明細書

【特許文献2】米国特許第6143069号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第20040255822号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0026】

したがって、アルミン酸カルシウムを水和させることによって得られる性質からのメリットを享受することが可能で、しかも、特に温度が高いときに、ワーカビリティの時間をもっと容易に調節することが可能であり、かつ、ポルトランドセメントによる汚染、またはポルトランドセメントの中でのある程度の汚染が許容できるようにする必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0027】

上述のような従来技術の欠点を克服するために、本発明は、このタイプのセメントの有利な化学的抵抗性および機械的抵抗性を有し、さらにはポルトランドセメントとの意図しない混合の場合であってさえも、遅延剤を添加しなくても本来的に長い(naturally long)オープンタイムを有する、新規なアルミン酸カルシウムセメントを提案する。

40

【0028】

より詳しくは、本発明においては、序論で述べたように、アルミン酸カルシウムセメントが提案されるが、ここで前記アルミン酸カルシウムにおける前記第一および第二の鉱物学的相全部の質量分率は、80%以上である。

【0029】

したがって、これらの結晶化鉱物学的相のおかげで、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、調節された硬化動力学を有し、遅延剤を添加する必要もない。

【0030】

50

より詳しくは、本願の出願人が観察したところでは、これらの鉱物学的相を含むアルミン酸カルシウムセメントは、周囲温度では、極端に長いワーカビリティを有し、そしてこれらの相の水との反応性は、温度を上昇させることにより向上される。したがって、周囲温度では、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの水との反応性は低く、水和反応の動力学は極めて遅い。したがって、このセメントをベースとするセメント質組成物のワーカビリティは、凝結遅延剤を、追加の化合物の形態で添加しなくても、調節されている。

【 0 0 3 1 】

さらに、その硬化動力学が調節されていて、温度を上昇させることによって、その水凝結を開始させたり、および / または加速させたりすることができる。

10

【 0 0 3 2 】

それらに加えて、これらの鉱物学的相によって、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントとポルトランドセメントとの相互作用が低減されることが保証され、それによって、ポルトランドセメントとアルミン酸カルシウムセメントとの間の相互汚染に関わる問題が抑制される。

【 0 0 3 3 】

最後に、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、高温および高圧に対する機械的抵抗性、ならびに従来技術において既知のアルミン酸カルシウムセメントの場合と同様の酸腐食に対する化学的抵抗性を有している。

【 0 0 3 4 】

20

本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの、その他の非限定的であるが有利な特性を、個別あるいは技術的に許容される各種の組合せを考慮に入れて挙げれば、以下のようになる：

- 前記アルミン酸カルシウムがさらに、非晶質の部分を含んでいて、前記アルミン酸カルシウムの中におけるその質量分率が 20 % 以下である；

- 前記アルミン酸カルシウムがさらに、1 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 (セメントメーカーの表記法に従って A と表記される) に対して 1 分子の酸化カルシウム CaO (セメントメーカーの表記法に従って C と表記される) を含むアルミン酸モノカルシウム CA の第三の結晶化鉱物学的相、および / または、6 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 に対して 1 分子の酸化カルシウム CaO を含むアルミン酸ヘキサカルシウム CA_6 の第四の結晶化鉱物学的相を含み、前記アルミン酸カルシウムの中の第三および第四の鉱物学的相を合計した質量分率が 20 % 以下である；

30

- 前記アルミン酸カルシウムがさらに、3 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 および 1 分子の酸化硫黄 SO_3 (セメントメーカーの表記法に従って \$ と表記される) に対して 4 分子の酸化カルシウム CaO を含むアルミン酸スルホカルシウム $C_4A_3\$$ を含む、さらなる鉱物学的相を含む；

- それが、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして重量で：0 % ~ 5 % の酸化鉄 Fe_2O_3 、0 % ~ 5 % の酸化チタン TiO_2 、0 % ~ 5 % の酸化硫黄 SO_3 、0 % ~ 5 % の酸化マグネシウム MgO 、0 % ~ 2 % のアルカリ化合物を含む；

- それが、標準 NF - EN - 196 - 6 に従って測定して、2200 平方センチメートル / グラム ~ 4500 平方センチメートル / グラムの間、好ましくは 2900 ~ 3900 平方センチメートル / グラムの間の範囲の $Blaine$ 比表面積を有する、粉体の形態を有する；

40

- それが、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして重量で：50 % ~ 60 % の第一の結晶化鉱物学的相 CA_2 、26 % ~ 32 % の第二の結晶化鉱物学的相 C_2AS (セメントメーカーの表記法に従ってシリカ SiO_2 は S と表記される)、2.5 % ~ 3.5 % の第三の結晶化鉱物学的相 CA 、0.5 % ~ 1.5 % の、フェロアルミン酸テトラカルシウム C_4AF (セメントメーカーの表記法に従って酸化鉄 Fe_2O_3 は F と表記される) の第五の結晶化鉱物学的相、10 % ~ 15 % のさらなる結晶化鉱物学的相、を含む；

- 本発明によるアルミン酸カルシウムセメントが、前記アルミン酸カルシウムの全重

50

量を規準にして重量で、0.5%～15%の、アルミン酸スルホカルシウムC₄A₃Sのさらなる鉱物学的相を含む。

【0035】

本発明はさらに、水ならびに、可能であれば、セメント質添加剤たとえば、フライアッシュおよび/または粒状化高炉スラグおよび/またはシリカ粉末および/またはシリカフェームおよび/またはメタカオリン、粒状物たとえば、石英および/または微細石灰石および/または砂、および補助剤と混合した、少なくとも、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントを含むセメント質組成物も提案する。

【0036】

本発明はさらに、本明細書で先に述べたようなアルミン酸カルシウムセメントの使用も提案するが、そこにおいては；

- a) 少なくとも前記アルミン酸カルシウムセメントを水と混合することによって、セメント質組成物を実現させ、
- b) 前記セメント質組成物を、所定の位置に配し (set in place)、
- c) 前記セメント質組成物を、50 ～ 300 の間、好ましくは80 ～ 280 の間の範囲の温度に加熱して、そのセメント質組成物の凝結を促進させるようにする。

【0037】

そのセメント質組成物には、当業者には公知の骨材（たとえば砂）および/または補助剤（たとえば遅延剤、加速剤、その他）をさらに含んでいてもよい。

【0038】

工程c)の温度条件においては、その圧力を高く、すなわち、飽和蒸気圧以上になるように選択して、水が液状の形態または少なくとも飽和蒸気の形態で存在するようにするのが好ましい。

【0039】

具体的には、アルミン酸カルシウムセメントのこの使用は、削井、特に油井の固結化において有利な用途を有している。

【0040】

このためには、本発明における使用の工程a)において、そのセメント質組成物が水性懸濁液の形態にあり、そして工程b)において、そのセメント質組成物が油井に流し込まれる。

【0041】

非限定的な例として提供された、添付の図面に関する以下の説明によって、本発明が何からなり、どのように実現されるかが説明されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】石灰、アルミナおよびシリカの質量分率を表す石灰 - アルミナ - シリカの三元系状態図である。

【図2】本発明におけるアルミン酸カルシウムの組成範囲を示すための、図1の[II-II]の関連領域を拡大した図である。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本発明においては、特に断らない限り、数値の間隔の「X～Y」または「X～Yの間」の表記には、本発明においては、数値XおよびYが含まれると理解されたい。

【0044】

本発明は、セメント質組成物を形成させるために水と混合するのに適応させたアルミン酸カルシウムセメントに関するが、そのワーカビリティは本来的に長く、またその反応性は、温度を上昇させることにより促進される。

【0045】

以下の記述においては、「セメント (cement)」という用語は、固い最終物質を形成させることを目的として硬化させることが可能なセメント質組成物を形成させるため

10

20

30

40

50

に、水と混合させることを意図した粉体を表しているものとする。

【0046】

「セメント質組成物 (cementitious composition)」という用語は、セメントと水と、可能であれば他の追加の化合物との混合物を表しているものとする。

【0047】

最後に、以下において詳しく説明するが、セメントの反応性 (「reactivity」または「reactive properties」) は、そのセメントが水と反応する性能を特徴付けている。

【0048】

化学的な観点からは、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、少なくとも1分子のアルミン酸カルシウムを含んでいる、すなわち、酸化カルシウムと酸化アルミニウムとの両方を含む化合物である。

【0049】

より詳しくは、本明細書においては、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムには、酸化カルシウム (一般的には石灰 CaO と呼ばれる)、酸化アルミニウム (一般的にはアルミナ Al_2O_3 と呼ばれる)、および二酸化ケイ素 (一般的にはシリカ SiO_2 と呼ばれる) が含まれる。

【0050】

表記を単純化する (lighten) 方法として、セメントメーカーが彼らの表記で慣用しているようにして、以下においては、石灰 CaO を「C」の文字で、アルミナ Al_2O_3 を「A」の文字で、そしてシリカ SiO_2 を「S」の文字で表して簡略化することとする。

【0051】

これら3種の化合物、すなわち石灰C、アルミナA、およびシリカSは、本発明によるアルミン酸カルシウムの中に存在するメジャー化合物を構成している。

【0052】

本発明によるアルミン酸カルシウムにはさらに、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして重量で、以下のものを含んでもよい：

- 0% ~ 5% の酸化鉄 Fe_2O_3 (セメントメーカーの表記法に従ってFと略記する)
- 0% ~ 5% の酸化チタン TiO_2 (セメントメーカーの表記法に従ってTと略記する)、
- 0% ~ 5% の酸化硫黄 SO_3 (セメントメーカーの表記法に従って\$と略記する)、
- 0% ~ 5% の酸化マグネシウム MgO (セメントメーカーの表記法に従ってMと略記する)、
- 0% ~ 2% のアルカリ化合物。

【0053】

これらのその他の化合物は、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムのマイナー化合物である。それらは、一般的には、アルミン酸カルシウムを製造するために使用した原料から来る不純物を構成している。

【0054】

鉱物学的観点からは、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントには、結晶質部分および非晶質部分が含まれる。

【0055】

これらの結晶質部分および非晶質部分が、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの顕微鏡的状态を特徴付けており、このアルミン酸カルシウムセメントの結晶質部分には、結晶化鉱物学的相における特定の配列に従って、原子および/または分子が規則的に配列されて含まれているが、それに対してこのアルミン酸カルシウムセメントの非晶質部分

10

20

30

40

50

には、相互に無秩序な、すなわちいかなる特定の配列にも従わずに配列された、原子および/または分子が含まれている。

【0056】

ここで、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムは、主として結晶質である。

【0057】

より詳しくは、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントにおいて、前記アルミン酸カルシウムの中における前記結晶質部分の質量分率が80%以上であるのが有利である。

【0058】

別の言い方をすれば、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの全量に対して結晶質部分が80%以上である。

10

【0059】

したがって、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントにおいては、非晶質部分の質量分率が20%以下である。

【0060】

その結晶質部分は、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムをより特異的に記述することを可能とする結晶化鉱物学的相を有している。

【0061】

実際のところ、本発明によるセメントの中に存在している結晶化鉱物学的相の量および特質は、前記アルミン酸カルシウムの化学的組成に依存している。

【0062】

20

以下の説明において、これら「結晶化鉱物学的相(crySTALLISED mineralogical phases)」という用語は、場合によっては「鉱物学的相(mineralogical phases)」とも呼ばれる。

【0063】

ここにおいて特に、「結晶化鉱物学的相」は、原子スケールでの構造と、それらが数種の異なった化合物を含んでいるのなら、そのアルミン酸カルシウムの組成の両方を表す。

【0064】

具体的には、この場合、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの鉱物学的相には、石灰C、アルミナA、およびシリカSが含まれる。

【0065】

30

一般的には、アルミン酸カルシウムの結晶化鉱物学的相は多様である。それらの中でも、以下のものを挙げることができる：

・石灰CおよびアルミナAのみを含む相、たとえば：

- アルミン酸モノカルシウム CaAl_2O_4 (CAと表記)の相、その結晶格子には、1分子のアルミナAに対して1分子の石灰Cが含まれる。

- ニアルミン酸モノカルシウム CaAl_4O_7 (CA2と表記)の相、その結晶格子には、2分子のアルミナAに対して1分子の石灰Cが含まれる。

- 六アルミン酸モノカルシウム(CA6と表記)の相、その結晶格子には、6分子のアルミナAに対して1分子の石灰Cが含まれる。

- アルミン酸三カルシウム(C3Aと表記)の相、その結晶格子には、1分子のアルミナAに対して3分子の石灰Cが含まれる。

40

- セアルミン酸十二カルシウム(C12A7と表記)の相、その結晶格子には、7分子のアルミナAに対して2分子の石灰Cが含まれる。

・石灰CおよびシリカSのみを含む相、たとえば：

- ケイ酸モノカルシウム(CSと表記)の相、その結晶格子には、1分子のシリカSに対して1分子の石灰Cが含まれる。

- ケイ酸二カルシウム(C2Sと表記)の相、その結晶格子には、1分子のシリカSに対して2分子の石灰Cが含まれる。

- ケイ酸三カルシウム(C3Sと表記)の相、その結晶格子には、1分子のシリカSに対して3分子の石灰Cが含まれる。

50

- ニケイ酸三カルシウム (C_3S_2 と表記) の相、その結晶格子には、2 分子のシリカ S に対して 3 分子の石灰 C が含まれる。

・ アルミナ A およびシリカ S のみを含む相、たとえば：

- ニケイ酸三アルミニウム (A_3S_2 と表記) の相、その結晶格子には、2 分子のシリカ S に対して 3 分子のアルミナ A が含まれる。

・ 石灰 C 、アルミナ A 、およびシリカ S を含む相、たとえば：

- アルミナケイ酸二カルシウム (C_2AS と表記) の相、その結晶格子には、1 分子のアルミナ A および 1 分子のシリカ S に対して 2 分子の石灰 C が含まれる。

- アルミナニケイ酸モノカルシウム (CAS_2 と表記) の相、その結晶格子には、1 分子のアルミナ A および 2 分子のシリカ S に対して 1 分子の石灰 C が含まれる。

10

以上のリストで完全に述べ尽くされている訳ではない。

【0066】

これらの鉱物学的相は、一般的には、それらがアルミン酸カルシウムセメントに付与する性質、特に、反応性および硬化させた最終物質の機械的性質に応じて選択される。

【0067】

通常、アルミン酸カルシウムが採用することが可能な各種の鉱物学的相を、前記アルミン酸カルシウムにおける 3 種の化合物石灰 C 、アルミナ A 、およびシリカ S のそれぞれ一つの相対的な比率に従った、三元系状態図の形でグラフ的に表す。

【0068】

そのような三元系状態図を図 1 に示すが、それは、アルミン酸カルシウムの中で共存することが可能な各種の鉱物学的相のいくつかを、前記アルミン酸カルシウムの中に含まれる石灰 C 、アルミナ A 、およびシリカ S の質量比に従って示している。

20

【0069】

この状態図において、三角形の頂点 A および C の間の辺の上でアルミン酸カルシウムの中に含まれる石灰 C の質量分率を読み取ることができ、その質量分率は、アルミン酸カルシウムの中に含まれる石灰 C 、アルミナ A 、およびシリカ S の合計重量に対する、前記アルミン酸カルシウムの中に含まれる石灰 C の重量を示している。

【0070】

この石灰 C の質量分率はすべて、三元系状態図の内側で、三角形の頂点 C の対辺に平行な線の上に位置している。

30

【0071】

同様にして、三角形の頂点 S および A の間の辺の上でそのアルミン酸カルシウムの中に含まれるアルミナ A の質量分率を読み取ることができ、そして、このアルミナ A の質量分率はすべて、三元系状態図の内側で、三角形の頂点 A の対辺に平行な線の上に位置している。

【0072】

同様にして、アルミン酸カルシウムの中に含まれるシリカ S の質量分率は、三角形の頂点 C および S の間に位置する辺の上であり、そしてこのシリカ S の質量分率はすべて、三元系状態図の内側で、三角形の頂点 S の対辺に平行な線の上に位置している。

【0073】

40

さらに、この三元系状態図の中では、特定のポイントが、純粋な鉱物学的相を表している。別の言い方をすれば、そのアルミン酸カルシウムの結晶質部分の組成が、この特定のポイントの石灰 C 、アルミナ A 、およびシリカ S のモル分率に正確に相当しているのなら、前記アルミン酸カルシウムの結晶質部分には、この特定の結晶化鉱物学的相が 100% 含まれている。これは、たとえばポイント C_2AS 、またはポイント CA 、またはポイント CA_2 もしくは CA_6 の場合である。

【0074】

実際には、アルミン酸カルシウムが単一の純相を含むことは稀で、より一般的には、それには共存するいくつかの相が含まれる。

【0075】

50

この場合、本発明によるアルミン酸カルシウムにおいては、そのメジャーな結晶化鉱物学的相は以下のものである：

- 相 C A 2、第一の結晶化鉱物学的相と呼ばれているもの、
- 相 C 2 A S、第二の結晶化鉱物学的相と呼ばれているもの。

【 0 0 7 6 】

より詳しくは、明らかに、前記アルミン酸カルシウムの中の前記第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S を合計した質量分率が 8 0 % 以上である。

【 0 0 7 7 】

別の言い方をすれば、第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S を合わせた重量が、本発明によるアルミン酸カルシウムのセメントのアルミン酸カルシウムを合計した重量の少なくとも 8 0 % を示す。

【 0 0 7 8 】

したがって、そのメジャーの鉱物学的相が相 C A である従来技術に記載されているアルミン酸カルシウムとは対照的に、この場合、メジャーな鉱物学的相（1 相または複数相）が、第一および第二の鉱物学的相の C A 2、C 2 A S である。

【 0 0 7 9 】

本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの残りの、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして重量で 2 0 % には、たとえば以下のようなマイナーな鉱物学的相が含まれてよい：

- 相 C A、第三の結晶化鉱物学的相と呼ばれているもの、および
- 相 C A 6、第四の結晶化鉱物学的相と呼ばれているもの。

【 0 0 8 0 】

本当のところ、図 1 および 2 の三元系状態図に示したように、これら第三および第四の鉱物学的相 C A、C A 6 は、第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S のすぐ近傍に位置しており、そのため、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムを製造する際に、これら第三および第四の鉱物学的相の C A、C A 6 が、極めて生成しやすい。

【 0 0 8 1 】

本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの前記アルミン酸カルシウムの中の第三および第四の結晶化鉱物学的相 C A、C A 6 を合計した質量分率が、2 0 % 以下であるのが好ましい。

【 0 0 8 2 】

本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの残りの 2 0 % には、本明細書で先に挙げた、酸化鉄 Fe_2O_3 (F)、酸化チタン TiO_2 (T)、酸化硫黄 SO_3 (\$)、酸化マグネシウム MgO 、またはアルカリ化合物のような、本発明によるアルミン酸カルシウムの不純物で構成される、マイナー化合物が含まれていてもよい。

【 0 0 8 3 】

具体的には、そのマイナー化合物は、アルミナ A、石灰 C、およびシリカ S であるアルミン酸カルシウムのメジャー化合物の少なくとも一つと共に鉱物学的相を形成することができる。

【 0 0 8 4 】

具体的には、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントのアルミン酸カルシウムの残りの 2 0 % には、3 分子の酸化アルミニウム Al_2O_3 および 1 分子の酸化硫黄 SO_3 に対して 4 分子の酸化カルシウム CaO を含む、アルミン酸スルホカルシウム $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ のさらなる鉱物学的相を含んでいてもよい。

【 0 0 8 5 】

3 分子のアルミナ A および 1 分子の酸化硫黄に対して 4 分子の石灰 C を含む結晶格子を有するこのさらなる鉱物学的相 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ は、イーリマイト (*Ye'elite*) とも呼ばれる。

【 0 0 8 6 】

したがって、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントには、前記アルミン酸カルシ

10

20

30

40

50

ウムの全重量を規準にして重量で 0.5% ~ 15%、好ましくは 0.5% ~ 12% の、このアルミン酸スルホカルシウム C4A3\$ のさらなる鉱物学的相を含むことができる。

【0087】

有利なことには、このマイナー相のイーリマイトが、セメント質組成物の反応性に有効である。具体的には、セメント質組成物の中でマイナー相のイーリマイト C4A3\$ の比率が高くなるほど、このセメント質組成物の周囲温度での粘度が、高くなる。そのセメント質組成物の周囲の温度が高くなると、この効果がさらに著しくなる。

【0088】

マイナー相のイーリマイトもまた、高温でのセメント質組成物の反応性に効果を有している。具体的には、セメント質組成物の中でマイナー相のイーリマイト C4A3\$ の比率が高くなるほど、高温での凝結時間が長くなる。

10

【0089】

油井掘削用途に適したセメントを製造するフレームワークにおいては、マイナー相のイーリマイトをゼロでは無い比率で含むアルミン酸カルシウムの組成を選択することが、特に有利となるようである。具体的には、3 ~ 5% の間、たとえば 3%、4% または 5% に等しい比率の相イーリマイト C4A3\$ が好適である。

【0090】

この残りの 20% にはさらに、存在するならば、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの非晶質部分も含まれる。

【0091】

20

図 1 および 2 の三元系状態図においては、第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S を示す特定のポイントを結ぶ、特定の直線 D が存在している。

【0092】

本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムが、この特定の直線 D 上にあるとすると、それには、100% の第一の鉱物学的相 C A 2 と 100% の第二の鉱物学的相 C 2 A S との間の組成が含まれる。

【0093】

別の言い方をすれば、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムがこの特定の直線 D の上にあれば、このアルミン酸カルシウムは結晶性であり、そして本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの中の前記第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S を合計した質量分率は、100% に等しい。

30

【0094】

したがって、前記アルミン酸カルシウムの中の前記第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S の合計した質量分率を 80% 以上とするためには、このアルミン酸カルシウムは、この特定の直線 D に近いゾーン Z の中に位置していなければならない。

【0095】

このゾーン Z は、図 1 および 2 のグラフに示されている。図の中のポイントの v、w、x、および y は、以下のような鉱物学的組成に相当する：

- ポイント v には、80% の第一の鉱物学的相 C A 2 および 20% の第四の鉱物学的相 C A 6 が含まれ、

40

- ポイント w には、80% の第一の鉱物学的相 C A 2 および 20% の第三の鉱物学的相 C A が含まれ、

- ポイント x には、80% の第二の鉱物学的相 C 2 A S および 20% の第三の鉱物学的相 C A が含まれ、そして

- ポイント y には、80% の第一の鉱物学的相 C 2 A S および 20% の第四の鉱物学的相 C A 6 が含まれる。

【0096】

したがって、ポイント [v - C A 2 - w - x - C 2 A S - y - v] をつないだ輪郭で区切られた三元系状態図の面が、ゾーン Z に相当し、その中では、第一および第二の相の C A 2、C 2 A S を合計したものが 80% 以上である。

50

【0097】

さらに、三元系状態図の中でのアルミン酸カルシウムの位置を知ることによって、その化学組成を想定することも可能である。

【0098】

たとえば、図1および2の三元系状態図のポイントYの組成は、石灰Cが34.4%、アルミナAが48.1%、そしてシリカSが17.5%である。

【0099】

したがって、同じ原理によって、ゾーンZに入っている各種のアルミン酸カルシウムの石灰C、アルミナA、およびシリカSの化学組成範囲もまた、図2を使用して三元系状態図の上でグラフ的に求めることができる。

10

【0100】

言うまでもないことであるが、アルミン酸カルシウムの中にマイナー化合物が存在している場合には、このアルミン酸カルシウムの中に含まれる石灰C、アルミナA、およびシリカSを合計した量に対する、石灰C、アルミナA、およびシリカSの相対的な比率を求めることによって、三元系状態図中にこのアルミン酸カルシウムの位置を決めることもまた可能である。

【0101】

さらに、驚くべきことには、それらの第一および第二の鉱物学的相CA₂、C₂ASは、それらが水の存在下にある場合には、特殊な反応性を有している。

【0102】

20

本当のところ、それら第一および第二の鉱物学的相CA₂、C₂ASは、周囲温度では、水とはほとんど反応しない。言い換えれば、それらは、周囲温度では、水とは極めてゆっくりとしか反応しないように適合されている。

【0103】

ここで、鉱物学的相が水と反応するのは、それが水によって水和されたときであることを理解すれば、この反応性を、鉱物学的相の「水和度」(degree of hydration)と呼ばれている数値で特徴付けることが可能である。

【0104】

水和度を言い換えれば、水によって水和される鉱物学的相の能力、すなわち、前記鉱物学的相の結晶格子を形成している分子がイオンの形態で、水の中に入っていった溶液となる能力であり、別の言い方をすれば、水和度によって、鉱物学的相を構成し、水との相互作用によって破壊される分子の間に存在している結合の能力が評価される。

30

【0105】

それにも関わらず、実施例のところで示されるが、第一および第二の鉱物学的相CA₂、C₂ASは、温度を上げるという影響下では、水と効率的に反応するように適合させられている。

【0106】

別の言い方をすれば、これら第一および第二の鉱物学的相の水和度が、温度と共に上昇する。

【0107】

40

具体的には、これら第一および第二の鉱物学的相CA₂、C₂ASは、硬化温度が摂氏50度()~300 の間、好ましくは80 ~280 の間である場合には、周囲温度の場合よりは、はるかに早く水と反応することができる。

【0108】

有利なことには、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの中に含まれる第一および第二の鉱物学的相CA₂、C₂ASのそれぞれ一つの相対的な量を調節して、所定の温度での第一および第二の結晶化鉱物学的相CA₂、C₂ASの水和度から出発して、この温度での本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの反応性を調節することもさらに可能である。

【0109】

50

第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S とは対照的に、第三の鉱物学的相 C A は、それが水の存在下にあると、周囲温度では極めて反応性が高いことが知られており、そのことが、本発明によるセメントの長いワーカビリティの特性を保持するために、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの中におけるその質量分率を 20 % 以下に維持しなければならない理由である。

【0110】

第四の鉱物学的相 C A 6 は、周囲温度であるか高温であるかを問わず、それがさらされている温度とは無関係に、まったく不活性である。したがって、それは、たとえ温度が高くなっても、水和されることはない。

【0111】

その一方で、それがアルミン酸カルシウムの中に存在していると、前記アルミン酸カルシウムの製造コストを実質的に上昇させることとなるが、その理由は、それが、前記アルミン酸カルシウムの中では最も高価であるアルミナを大量に含んでいるからである。そのことが、本発明によるセメントのアルミン酸カルシウムの中でのその質量分率を 20 % 以下に維持する理由である。

【0112】

したがって、極めて有利には、本発明によるセメントがこれら第三および第四の相 C A、C A 6 を少量しか含んでいないために、周囲温度で水と混合したときに、それがゆっくりと反応して遅延剤を添加する必要もなく、そのことが、コスト的な観点からも有利である。

【0113】

たとえば、特に興味深い本発明によるアルミン酸カルシウムセメントには、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして、重量で以下のものを含んでいる：

- 50 % ~ 60 % の第一の結晶化鉱物学的相 C A 2 ；
- 26 % ~ 32 % の第二の結晶化鉱物学的相 C 2 A S ；
- 2 . 5 % ~ 3 . 5 % の第三の結晶化鉱物学的相 C A ；
- 0 . 5 % ~ 1 . 5 % の第五の結晶化鉱物学的相のフェロアルミン酸テトラカルシウム C 4 A F ；
- 10 % ~ 15 % のさらなる結晶化鉱物学的相。

【0114】

したがって、本発明によるこの組成物は、メジャーな第一および第二の結晶化鉱物学的相の C A 2、C 2 A S と、マイナーな結晶化鉱物学的相 C A、C A 6 の両方を含んでいる。

【0115】

より詳しくは、考えることが可能な本発明によるアルミン酸カルシウムセメントには、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして重量で、厳密には以下のものが含まれる：

- 55 % の第一の結晶化鉱物学的相 C A 2 ；
- 29 % の第二の結晶化鉱物学的相 C 2 A S ；
- 3 % の第三の結晶化鉱物学的相 C A ；
- 1 % の第五の結晶化鉱物学的相のフェロアルミン酸テトラカルシウム C 4 A F ；
- 12 % のさらなる結晶化鉱物学的相。

【0116】

さらなる結晶化鉱物学的相、具体的には、たとえば相イーリマイト C 4 A 3 \$ が含まれる。本発明によるアルミン酸カルシウムセメントのこの例には、たとえば、前記アルミン酸カルシウムの全重量を規準にして重量で、0 . 5 % ~ 12 % の間のこの相イーリマイト C 4 A 3 \$ が含まれる。

【0117】

より詳しくは、本明細書で先に挙げた例において、そのアルミン酸カルシウムセメントには、たとえば、12 % のさらなる結晶化鉱物学的相の中に含まれて、4 % のこの相イー

10

20

30

40

50

リマイトが含まれる。

【0118】

図2の状態図において、この特定の組成は、ポイントIに見出される。それは特定の直線Dに極めて近く、図2においてはこの特定の直線Dの上にあるようにさえ見える。

【0119】

さらに、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントを製造する目的で、作業者が共摩砕(c o - g r i n d)する、すなわちボーキサイトおよび石灰石を単一の操作で混合および摩砕して、その最大直径が100マイクロメートル(μm)以下である粒子が含まれる粉体を得られるようにする。

【0120】

その共摩砕操作は、ボールミルまたは当業者には公知のその他各種のミルを使用して実施することができる。

【0121】

共摩砕操作の最後に得られた粉体を、次いで、水を用いて粒状化する、すなわち、粉体の微細な粒子を、水の助けを借りて凝集させて、その粉体の直径を超える直径の粒状物を形成させる。

【0122】

次いで、それらの粒状物をアルミナ製のるつぼの中に導入し、そのもの自体を、電気オーブンの中に導入する。そのるつぼを入れた電気オーブンを、600 / 時間の温度勾配に従って1400 の温度とする。オーブンが1400 に達したら、6時間のクッキンググステージ(c o o k i n g s t a g e)を設ける。

【0123】

電気オーブンから取り出し、アルミン酸カルシウムの粒状物を微細に摩砕して粉体を形成させると、それが本発明によるアルミン酸カルシウムセメントとなる。

【0124】

本発明によるアルミン酸カルシウムセメント粉体が、標準NF - EN - 196 - 6に従って測定して、2200平方センチメートル/グラム~4500平方センチメートル/グラムの間のB l a i n e比表面積を有していると好都合である。

【0125】

本発明によるアルミン酸カルシウムセメントのB l a i n e比表面積が、2900~3900平方センチメートル/グラムにあれば好ましい。

【0126】

B l a i n e比表面積が大きいほど、その粉体を構成するグレン(g r a i n)が微細である。

【0127】

さらに、そのようなB l a i n e比表面積を有する本発明によるセメントを、水と混合させた際に、この水と最適な接触面積を有するように適合させれば、有利である。

【0128】

さらに、このB l a i n e比表面積を有する本発明によるセメントは、大量の水と均質に混合できるように適合されている、すなわち、このセメントは、すべての混合比で均等に、大量の水の中に分散できるように適合されている。

【0129】

別の言い方をすれば、かなり大量の水の存在下であっても、本発明によるセメントはブリードすることはない。

【0130】

本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、水と混合してセメント質組成物を形成させることができる。

【0131】

より詳しくは、本発明によるセメント質組成物には、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントとは異なる、たとえば以下のような他の化合物を含むことができる：

10

20

30

40

50

- 以下のものから選択されるセメント質添加剤：フライアッシュおよび／または粒状化高炉スラグおよび／またはシリカ粉末および／またはシリカフュームおよび／またはメタカオリン、

- 以下のものから選択される、大小の直径を有する粒状物：石英および／または微細石灰石および／または砂、ならびに

- 当業者には公知の各種の補助剤、たとえば低粘稠化剤 (t h i n n i n g a g e n t) または凝結遅延剤。

【 0 1 3 2 】

セメント質組成物の中に含むことが可能なこれら他の化合物のリストは限定的なものではない。

【 0 1 3 3 】

フライアッシュは、粉末化石炭を高温高压で燃焼させたときに得られるアッシュに相当する。

【 0 1 3 4 】

粉末化フライアッシュとも呼ばれる極めて微細なフライアッシュまたはファーンズボトムアッシュとも呼ばれるより大きな寸法のフライアッシュを、特に添加することが可能である。市販製品である S c o t a s h 社製の E N 4 7 5 0 " N " f l y a s h (登録商標) または F l y A s h D i r e c t 社製の c l a s s F b o t t o m a s h (登録商標) がそれらの例である。

【 0 1 3 5 】

次の表 1 に、それらのフライアッシュの主な物理化学的特性を示す。

【 0 1 3 6 】

【表 1】

表 1

フライアッシュ	EN450"N" fly ash	Class F bottom ash
会社	Scotash	FlyAshDirect
Blaine 比 表面積 (cm ² /g)	3110	2000
d50 (μm)	14.0	23.1
密度	2.27	2.49
LOI 1000°C (%)	4.8	na

【 0 1 3 7 】

ここで、L O I (灼熱減量) は、揮発性の要素をまとめたものである。

【 0 1 3 8 】

粒状化高炉スラグは、高炉において鉄を溶融させた際に形成される表面層から得られ、前記表面層が溶融状態の鉄から分離され、次いで粒状物の形態で冷却されて、前記スラグが形成される。

【 0 1 3 9 】

市販製品である E c o c e m 社製の S l a g (登録商標) がこの一例である。

【 0 1 4 0 】

次の表 2 に、このスラグの主な物理化学的特性を示す。

【 0 1 4 1 】

【 表 2 】

表 2

スラグ	Slag
会社	Ecocem
Blaine 比 表面積 (cm ² /g)	4500
d50 (μm)	12.7
密度	2.93

10

【 0 1 4 2 】

シリカフュームは、非晶質シリカを含むポゾラン物質である。それは、一般的には、電気アーク炉においてシリコンおよび／またはフェロシリコンの合金を製造する際の二次製品である。それは各種の態様をとることが可能であり、具体的にはそれは、極めて微細な粉末または直径数ミリメートルの硬い粒状物として見出すことができる。

20

【 0 1 4 3 】

市販製品の、Elkem社製の971U（登録商標）およびNorchem社製のDry Powder S（登録商標）がその例である。

【 0 1 4 4 】

次の表 3 に、それらのシリカフュームの主な物理化学的特性を示す。

【 0 1 4 5 】

【 表 3 】

表 3

シリカフューム	971U	Dry Powder S
会社	Elkem	Norchem
Blaine 比 表面積 (cm ² /g)	16400	1640
d50 (μm)	10.3	~560
密度	2.24	2.29

30

40

【 0 1 4 6 】

メタカオリンは、高温でカオリンを脱ヒドロキシル化させることにより製造される、無水でわずかに結晶性のケイ酸アルミニウムである。

【 0 1 4 7 】

市販製品である、Soka社（Kaolinierie Armoricaïne Company）製のMetasial V800（登録商標）が、その一例である。

【 0 1 4 8 】

次の表 4 に、このメタカオリンの主な物理化学的特性を示す。

【 0 1 4 9 】

50

【表 4】

表 4

メタカオリン	Metasial V800
会社	Soka
Blaine 比 表面積 (cm²/g)	14100
d50 (μm)	4.0
密度	2.75

10

【 0 1 5 0 】

実際には、セメント質組成物には、たとえば以下のものを含むことができる：

- セメント質組成物の乾燥重量に対して重量で 0 % ~ 5 0 % のセメント質添加剤、および / または

- セメント質組成物の乾燥重量に対して重量で 5 0 % ~ 1 0 0 % の本発明によるアルミン酸カルシウムセメント；

20

セメント質組成物の乾燥重量は、前記セメント質組成物の中に含まれる水以外のものをすべて合計した重量に相当する。

【 0 1 5 1 】

したがって、セメント質組成物には、たとえば、セメント質組成物の乾燥重量に対して重量で 0 %、5 %、1 0 %、1 5 %、2 0 %、2 5 %、3 0 %、3 5 %、4 0 %、4 5 % もしくは 5 0 % のセメント質添加剤、および / またはセメント質組成物の乾燥重量に対して重量で 5 0 %、5 5 %、6 0 %、6 5 %、7 0 %、7 5 %、8 0 %、8 5 %、9 0 %、9 5 % もしくは 1 0 0 % の本発明によるアルミン酸カルシウムセメントを含むことができる。

30

【 0 1 5 2 】

セメント質組成物の中に含まれる化合物とは無関係に、存在しているアルミン酸カルシウムセメントが水と反応する、すなわち、アルミン酸カルシウムセメントと水との間で化学反応（一般的に「水和」と呼ばれる）が生じるが、その際に、本発明によるセメントの結晶質および / または非晶質の部分を構成している分子が、水によって水和される、すなわち、それらがイオンの形態で、水の中に入っていって溶液となる。

【 0 1 5 3 】

慣例的には、この化学反応によって、水と本発明によるセメントとの間の混合によって形成されるセメント質組成物のコンシステンシーが、時間を追って変化することができる。

40

【 0 1 5 4 】

より詳しくは、前記セメント質組成物の中の三つの相の変化を検出することができるが、これら三つの相が、セメント質組成物の「包括的な硬化 (global hardening)」を構成する：

- 第一の相、増粘相 (thickening phase) と呼ばれ、この間にセメント質組成物の粘度が徐々に上昇するが、その実施 (implementation) は妨害されない；

- 第二の相、凝結相 (setting phase) または水凝結相と呼ばれ、この間にセメント質組成物が急速に硬化する；および、

- 第三の相、最終硬化相 (final hardening phase) と呼ばれ

50

、この間には、セメント質組成物がよりゆっくりと硬化し続ける。

【0155】

増粘相の時間幅は、セメントによって変化する可能性があるが、使用したセメントの反応性に大きく依存する。

【0156】

オープンタイムは総体的に、この増粘相の時間幅に依存する。それは一般的には数時間である。

【0157】

実際には、増粘相の時間幅は、想定している用途、セメント、および添加することが可能な補助剤によって数分から数時間までと変化させることができる。

10

【0158】

油井へ適用する場合では、その増粘相を、一般的には、数時間続けさせる。

【0159】

増粘相の時間幅はさらに、たとえば、圧力、温度のような外部パラメーター、ならびに水とセメントとの相対比にも依存する。

【0160】

水凝結相の間に、セメント質組成物は液体状態から固体状態へと急速に変化するが、これらの状態は、用語の物理的な (mechanical) センスで定義される、すなわち、液体状態とは、そのセメント質組成物に変形を加えたときに、それが不可逆的に変形するような状態であり、それに対して固体状態とは、そのセメント質組成物に変形を加えたときに、それが弾性的に変形することが可能な状態である。

20

【0161】

実際には、ASTM C91 標準に従った Vicat 試験 (後ほど、実施例の項で説明する) にかけたときに、Vicat 針がそのセメント質組成物に十分に貫入できなくなったら、そのセメント質組成物がその固体状態に達したとみなされる。それとは対照的に、これと同じ Vicat 試験にかけたときに、Vicat 針がそのセメント質組成物に完全に貫入するような場合は、そのセメント質組成物がその液体状態にあるとみなされる。

【0162】

したがって、水凝結相が終わるところでは、そのセメント質組成物は、硬化された最終物質と考えることも可能であるような、既に硬化された態様を有している。しかしながら、それは、最終硬化相まで、硬化が続いている。

30

【0163】

実際には、この場合、本発明は、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの使用を提供し、それには、以下のようにする；

a) 前記アルミン酸カルシウムセメントを水と混合することによって、セメント質組成物を実現させ、

b) 前記セメント質組成物を、所定の位置に配し、

c) 前記セメント質組成物を、50 ~ 300 の間、好ましくは 80 ~ 280 の間の温度に加熱して、そのセメント質組成物の凝結を促進させるようにする。

【0164】

40

工程 a) においては、作業者 (user) は、アルミン酸カルシウムセメントを、セメント質組成物の中に含ませることが可能な前記のその他の化合物のすべて、ならびに水と混合することによって、セメント質組成物を生成させる。

【0165】

最初、すなわち、水とセメントと可能な前記その他の化合物とを混合するときには、形成されるセメント質組成物のコンシステンシーは、前記セメント質組成物の全重量に対して含まれる水の重量に依存して、多かれ少なかれ流動性がある。

【0166】

本発明によるセメントおよび前記可能なその他の化合物に加える水の量は、主として、そのセメント質組成物で意図されている用途に依存する。

50

【 0 1 6 7 】

たとえば、作業者は、セメント質組成物を、むしろ流動性のないペーストの形態で形成させることを選択することもできる。

【 0 1 6 8 】

本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの特定の使用では、工程 a) において、作業者はセメントの水性懸濁液を形成させることもできる。

【 0 1 6 9 】

より詳しくは、そのセメント質組成物が、水と本発明によるセメントだけからの水性懸濁液であるような場合においては、前記水性懸濁液の中における水の質量分率は、15% ~ 45%の間である。

10

【 0 1 7 0 】

15% ~ 45%の間で構成される、この水性懸濁液中の水の質量分率は、20% ~ 70%の間で構成される水 / セメント比に相当するが、前記の比率は、その水性懸濁液を形成する水の重量と乾燥セメントの重量との間の比率である。

【 0 1 7 1 】

そのセメント質組成物が水性懸濁液であり、水および本発明によるアルミン酸カルシウムセメントおよびセメント質添加剤を含んでいるような場合においては、前記水性懸濁液の中の水の質量分率は、20% ~ 60%の間、たとえば29%、31%、33%、37%、52%、または55%に等しい。

20

【 0 1 7 2 】

20% ~ 60%の間で構成されている、この水性懸濁液中の水の質量分率は、25% ~ 150%の間で構成される水 / 乾燥化合物の比に相当するが、前記の比率は、水の重量とセメントおよびセメント質添加剤を含むセメント質組成物の乾燥重量との間の比率である。たとえば、その水性懸濁液の水 / 乾燥混合物の比率は、41%、48%、60%、80%、110%、または120%に等しい。

【 0 1 7 3 】

これらの一般的な考察は当業者には公知であって、それぞれのタイプの用途にコンシステンシーを合わせたセメント質組成物を得るために、セメントおよび可能なその他の化合物に添加する水の比率については、この後でさらに詳しく説明することはないであろう。

【 0 1 7 4 】

工程 b) においては、そのセメント質組成物が増粘相にある限りにおいては、作業者はセメント質組成物を所定の位置に配することができる。

30

【 0 1 7 5 】

たとえば、そのセメント質組成物が水性懸濁液の形態を有しているのなら、作業者は、セメント質組成物をスロットの中に注ぐことができる。

【 0 1 7 6 】

具体的には、水性懸濁液の形態にある本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの特定の用途においては、工程 b) において、前記水性懸濁液を油井の中に圧入する。

【 0 1 7 7 】

この圧入は、その水性懸濁液を筒状体の中へその削井の底へ押し込む1台または複数のポンプの手段によって実施される。それが削井の底にまで到達すると、この懸濁液は、当然のことながら、岩壁と筒状体の間を通して地表に向けて戻ることができる。

40

【 0 1 7 8 】

そのセメント質組成物がペーストの形態にあるときには、作業者はそれに形を与えて、ビームまたはスラブのタイプの予備的に成形した対象物 (pre - fabricate object) とすることができる。

【 0 1 7 9 】

工程 c) においては、そのセメント質組成物を50 ~ 300 の間、好ましくは80 ~ 280 の間の温度に加熱することによって、セメント質組成物の水凝結を誘発させるのに有利とする。

50

【0180】

より詳しくは、セメント質組成物の加熱は、自発的 (voluntary) であっても、あるいは強制 (endured) 的であってもよい。

【0181】

したがって、実際には、水性懸濁液の形態にあるセメント質組成物の油井のための特殊な使用においては、このセメントの水性懸濁液は、地表に向けて戻る方向に移動した後で、周辺の岩によって、自然に50 ~ 300 の間に加熱される。

【0182】

たとえば、地表から3000m ~ 5000mの間に位置する深さでは、その温度が、一般的には120 ~ 180 の間であり、そのためセメント質組成物が強制的に加熱される。

10

【0183】

したがって、有利なことには、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの特定の用途においては、その水性懸濁液が、周囲温度では、満足のいくワーカビリティを有している、すなわち、その粘度が周囲温度では、十分に低いためにポンプの手段によってそれを圧入することが可能となり、そしてそれが井の中に圧入された後で、周辺の温度が高くなると、前記水性懸濁液の硬化が起きるようになる。

【0184】

有利なことには、そのようにして形成された水性懸濁液では、遅延剤を添加する必要がない。

20

【0185】

この場合もまた、作業者は、前記セメント質組成物を、50 ~ 300 の間で選択される温度にまで加熱することによって、本発明によるセメント質組成物の水凝結現象を活性化させることを選択することもまた可能である。したがって、これは、自発的な加熱である。

【0186】

有利な事には、このようにして、作業者がセメント質組成物を加熱するタイミングを選択することによって、水凝結相の硬化を始めさせるタイミングを選択することができる。

【0187】

その加熱が自発的であるか強制的であるかを問わず、増粘相が総体的にはオープンタイムに相当し、この加熱の時で完了する。

30

【実施例】

【0188】

以下においては、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの性質を評価し、それらをその他既存のセメントのそれと比較する目的で、実施例を実施した。

【0189】

そうするためには、本発明によるセメントの、各種のアルミン酸カルシウムセメントから各種のセメント質組成物を形成させ、いくつかの試験を使用して、それらのセメント質組成物の特性測定をした。

【0190】

40

二つの主な態様によって、セメント質組成物の特性測定をすることが可能となる：その一つは、そのワーカビリティであって、そのセメント質組成物はその用途に適した粘度を有しているオープンタイムで言い換えられ、そしてもう一つがその硬化動力学である。

【0191】

硬化動力学は、セメント質組成物の増粘と、それから水凝結が開始される瞬間との間の速度を反映し、さらにはセメント質組成物を、用途に応じて望まれる時間に、利用可能な添加水と反応させた後でそのセメント質組成物から得られる硬化させた最終物質によって達成される機械的抵抗性を反映する。

【0192】

ワーカビリティおよび硬化動力学の特性は、各種の方法において、各種の試験方法によ

50

り、そして各種の標準に従って、定量化することができる。したがって、ワーカビリティおよび硬化動力学のそれらの特性は、測定した各種の特性時間、たとえばゲル化時間、初期凝結までの時間、または増粘時間によって定量化することができるが、それらについては、後ほど定義する。

【0193】

言うまでもないことであるが、そのセメント質組成物が想定している用途に応じて、必要とされるワーカビリティおよび硬化動力学を変化させることができる。

【0194】

I. 予備的試験

1 / 比較するセメント

10

実際には、ここでは、第一、第二、および第三のアルミン酸カルシウムセメント (Cement 1、Cement 2、Cement 3) を使用して、各種のセメント質組成物を形成させ、それらの性質を比較した。

【0195】

より詳しくは、第一および第二のセメント (Cement 1、Cement 2) は、Ciment fondu (登録商標) および SECAR (登録商標) 71 の商品呼称で知られている、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントである。

【0196】

第三のセメント (Cement 3) は、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントである。

20

【0197】

それは、本明細書で先に述べた工業的方法により、(その共摩砕物質の全重量に対する重量で) 63.5% のボーキサイトと 36.5% の石灰石とを共摩砕することにより得たものである。

【0198】

次の表の「組成」は、この本発明による第三のセメントの Cement 3 について測定した化学的組成、さらにはそれを得るために使用した原料 (ボーキサイトおよび石灰石) の化学的組成を示している。これらの組成は、重量パーセント (%) で表されている、すなわち、それらは、セメントまたは使用された原料の全乾燥重量に対する化合物の重量を示している。

30

【0199】

【表 5】

表「組成」

	Cement3	ボーキサイト	石灰石
SiO ₂ (%)	7.02	7.67	0.30
Al ₂ O ₃ (%)	58.90	77.59	0.20
Fe ₂ O ₃ (%)	2.85	2.30	0.08
CaO (%)	26.62	3.69	55.52
MgO (%)	0.52	0.39	0.28
SO ₃ (%)	0.20	0.16	0.03
K ₂ O (%)	0.55	0.91	0.02
Na ₂ O (%)	0.07	0.16	0.00
TiO ₂ (%)	2.78	3.72	0.00
P ₂ O ₅ (%)	0.17	0.15	0.00
Mn ₂ O ₃ (%)	0.01	0.02	0.00
Cr ₂ O ₃ (%)	0.03	0.08	0.00
LOI (%)	0.28	2.78	43.54

10

20

【 0 2 0 0 】

ここでの L O I（灼熱減量）の行は、たとえばボーキサイトの場合では残存水分、または石灰石の場合では二酸化炭素 C O₂ のような、揮発性の要素を合わせたものである。

【 0 2 0 1 】

次の表 5 は、これら第一、第二、および第三のセメント（C e m e n t 1、C e m e n t 2、C e m e n t 3）に含まれる鉱物学的相を示している。その鉱物学的相は、公知の X 線回折技術（多くの場合、D R X と略される）によって測定したものである。

【 0 2 0 2 】

【表 6】

30

表 5:

	CA	CA2	C2AS	C2S	フェライト	その他
Cement1	55%	na	3%	9%	11%	22%
Cement2	60%	40%	na	na	na	na
Cement3	3%	55%	29%	na	1%	12%

【 0 2 0 3 】

40

「na」の表記は、そのセメントが相当する鉱物学的相を含まないか、または、これらの相が、極めて低く測定不能な量でしか存在していないことを意味している。

【 0 2 0 4 】

鉱物学的相のフェライトは、フェロアルミン酸四カルシウム C₄A₂F の鉱物学的相から実質的になっており、以下においては第六の結晶化鉱物学的相と呼ぶ。この第六の結晶化鉱物学的相の結晶格子には、1 分子のアルミナ A と 1 分子の酸化鉄 F e₂O₃（文字 F と略す）に対して、4 分子の石灰 C が含まれている。

【 0 2 0 5 】

「その他」の列には、これらのセメントの中に含まれている不純物が合計されているが、すなわちそれらは以下の化合物の少なくとも 1 種である：酸化鉄 F e₂O₃、酸化チタン

50

TiO₂、酸化硫黄SO₃、酸化マグネシウムMgO、およびアルカリ化合物。

【0206】

具体的には、従来技術のセメントのCement 1の「その他の」の列には、鉱物学的相CA6およびC4A3\$が含まれる。より詳しくは、セメントのCement 1には、前記Cement 1の中に含まれる全部の相を合計した重量を規準にして重量で、0%の相CA6および約0.7%のC4A3\$が含まれている。

【0207】

セメントのCement 3には、前記Cement 3の中に含まれる全部の鉱物学的相を合計した重量を規準にして重量で、3%の相CA6および4%のC4A3\$が含まれている。

10

【0208】

この第三の本発明によるアルミン酸カルシウムセメントを工業的に製造することを考慮すれば、それに含まれる鉱物学的相の比率は、一つの製造系列(manufacturing campaign)と他の製造系列でわずかしかな変化しない可能性がある。

【0209】

したがって、第三の本発明によるセメントのCement 3を得るための条件に類似した条件下で、表6に記載された鉱物学的相の比率を有する他の本発明によるセメントのCement 3 bisもまた得ることができた。

【0210】

【表7】

20

表6

CA2 (%)*	59.2	C4AF (%)	0.6
C2AS (%)*	22.5	Fer spinel (%)	0.7
CT ortho. (%)	4.6	Alu α (%)	0.5
CA6 (%)	5.4	C12A7 (%)	0.0
CA (%)	0.9	MgO (%)	0.2
Spinel MA (%)	1.2	CaO (%)	0.2
C4A3\$ (%)	4.2		

30

【0211】

したがって、このその他の本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、二つの鉱物学的相CA2、C2ASだけに関する重量では、72.5%の鉱物学的相CA2と27.5%の鉱物学的相C2ASとを含んでいる。

40

【0212】

第一、第二、および第三のアルミン酸カルシウムセメントのCement 1、Cement 2、Cement 3との比較に、参照セメント(Cement Ref)も使用した。

【0213】

この参照セメントのCement Refは、クラスGのポルトランドセメントであり、当業者には従来から公知で、油井掘削の用途で頻用されるものである。

【0214】

50

参照セメントの $Cement\ Ref$ は、約 $3010\text{ cm}^2/\text{g}$ の $Blaine$ 比表面積を有している。

【0215】

2 / 増粘時間

検討したセメントの特性測定することが可能となる第一の試験は、これらのセメントを水と混合することにより得られた各種のセメント質組成物の増粘時間を測定することからなる。

【0216】

増粘時間は、セメント質組成物（特に水性懸濁液の形態にある場合）のワーカビリティを評価することを可能とする、一つの情報である。

10

【0217】

ここで目的としている意味合いにおいては、増粘時間は、そのセメント質組成物がもはやポンプ輸送できなくなる最後まで時間幅の予測である。別の言い方をすれば、これは、水性懸濁液の粘度が高すぎて、ポンプの手段では移動させることが不可能となる最後まで時間幅である。

【0218】

より詳しくは、増粘時間は、水性懸濁液の形態でセメント質組成物を形成させる目的で、水とセメントとを混合した瞬間から、そのセメント質組成物のコンシステンシー（ $Bearden$ コンシステンシー（ Bc ）と呼ばれる）が、このセメント質組成物がもはやポンプ輸送できなくなるような値に達する瞬間までに経過した時間幅に相当し、ここでその $Bearden$ コンシステンシーは、単位なしの数値を使用して表される。

20

【0219】

この場合、増粘時間の測定は、" $Petroleum\ and\ natural\ gas\ industries - Cement\ and\ materials\ for\ well\ cementing$ " の文献からの、標準「 $ISO\ 10426 - 1$ 、10.3 項」に従って実施することができるが、その第一部の $NF - EN - ISO - 10426 - 1$ は、表題が「 $Part\ 1 - Specifications$ 」であって、標準 $ISO\ 10426 - 1 : 2005$ に基づいており、そして増粘時間は、そのセメント質組成物が、1 気圧（ atm ）の大気圧、23 で $100\ Bc$ の $Bearden$ コンシステンシーに達するまでの時間である。

30

【0220】

実際には、増粘時間の測定は、たとえばセメント質組成物の中で回転するようにした醸造ブレード（ $brewing\ blade$ ）の手段により、トルクを測定しながら実施する。これで測定したトルクから、そのブレードを回転可能とするためにそのセメント質組成物にかけなければならない力を評価することが可能となる。したがって、このトルクを、セメント質組成物の $Bearden$ コンシステンシーに関連づける。

【0221】

次の表 7 に、3 種のアルミン酸カルシウムセメントの $Cement\ 1$ 、 $Cement\ 2$ 、 $Cement\ 3$ 、およびポルトランドセメントの $Cement\ Ref$ を使用して形成された各種のセメント質組成物、さらには周囲温度（23）でのそれらに関連する増粘時間を示している。

40

【0222】

実際には、これらのセメント質組成物は、23 で、セメントを適切な量の水（表 7 に示した）と 4000 回転/分（ rpm ）で攪拌しながら 15 秒間混合することによって、形成させた。次いで、 $12,000$ 回転/分で 35 秒間、追加の攪拌を実施した。

【0223】

この表 7 では、その水/セメント比は、乾燥セメントの重量に対する、セメント質組成物を形成させるために導入した水の重量を表している。

【0224】

【表 8】

表 7:

セメント質 組成物の 名称	使用したセメント	水/セメント 比	増粘時間 (時間:分)
Compo1	Cement1	0.5%	1: 21
Compo2	Cement2	0.5%	0: 48
Compo3	Cement3	0.38	10: 26
CompoRef	CimentRef	0.44	5: 38

10

【 0 2 2 5 】

表 7 中では、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 1 および C e m e n t 2 を使用して形成されたセメント質組成物の C o m p o 1 および C o m p o 2 が、周囲温度 (2 3) では、比較的短い増粘時間 (2 時間未満) を有していることが認められる。作業者が、これら 2 種のセメントの C e m e n t 1 および C e m e n t 2 を含むセメント質組成物が使用できるようにするために、これらの増粘時間よりも長い時間を必要とするのなら、彼はそれらに凝結遅延剤を添加しなければならないであろう。

20

【 0 2 2 6 】

C i m e n t R e f を含むセメント質組成物の C o m p o R e f から、ポルトランドセメントは、周囲温度 (2 3) では、平均的な増粘時間 (約 5 時間) を有することが確認される。このことが、長めの施工時間を必要とする用途ではこれらのセメントが頻用される理由である。

【 0 2 2 7 】

本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 3 を含むセメント質組成物の C o m p o 3 は、1 0 時間よりも長い増粘時間を有しており、それによって、作業者が、このセメント質組成物の C o m p o 3 を長時間にわたって使用する (たとえば輸送、注入、圧入、ポンプ輸送する) ことが可能となり、しかもその中に遅延剤を加える必要もない。

30

【 0 2 2 8 】

さらにそれは、セメント質組成物の C o m p o R e f よりも水の含量がより少なく、そのために、反応性がより高いはずであるにも関わらず、それは周囲温度 (2 3) では、セメント質組成物の C o m p o R e f の増粘時間の 2 倍の長い増粘時間を有している。

【 0 2 2 9 】

したがって、本発明によるセメントの C e m e n t 3 は、凝結遅延剤を添加しなくても、極めて高いワーカビリティを有している。したがって、それは、極めて長いオープンタイムが必要とされる用途には特に適しており、そして凝結遅延剤を使用することによりもたらされる化学的な汚染もない。

40

【 0 2 3 0 】

3 / 粘度

検討しているセメントを特徴付けることを可能とする第二の試験は、ある種のセメント質組成物の粘度を測定することからなっている。

【 0 2 3 1 】

3 a . F a n n (登録商標) 3 5 粘度計

粘度によって、これらセメント質組成物の硬化動力学およびワーカビリティを評価することが可能になる。

【 0 2 3 2 】

この場合それは、セメント質組成物のレオロジー、すなわちそれらの流動および / また

50

は変形の性能を測定することである。

【0233】

ここで目的としている意味合いにおいては、粘度の測定は、標準ISO 10426-2、第12項に従って実施される。この標準は、"Petroleum and natural gas industries - Cement and materials for well cementing"の第二部からきたものであって、前記第二部のタイトルは、"Part 2 - Testing of well cements"であり、API RP 10B（第22版、1997年12月、補遺1、1999年10月）に基づいている。

【0234】

より詳しくは、その粘度試験の実施は以下のようにして実施される：選択した量の水とセメントを混合して、セメント質組成物を形成させ（操作方法の詳細は本明細書で先に説明した）、次いで、そのセメント質組成物を、商標FANN（登録商標）、モデル35の回転粘度計の中にセットする。

【0235】

回転粘度計のFANN（登録商標）35は、「直接指示型（with direct indication）」と言われている。実施では、セメント質組成物の中に、2本の同軸円筒を垂直に押し込む。外側の円筒（スリーブとも呼ばれる）を、モーターを使用して、測定者によって選択された速度で回転させる。内側のスリーブは、ねじれバネ（torsion spring）によりフレームに結合されている。セメント質組成物が、外側の円筒によって動かされて、内側のスリーブにトルクを与えるが、そのトルクが前記バネのねじれ角に比例する。

【0236】

バネのねじれ角（単位：度）の直接の読みが、そのセメント質組成物の剪断応力（単位：パスカル）に関連づけられるので、それを前記セメント質組成物の粘度に換算する。この測定法は、一般的に「FANN（登録商標）35読み取り法（reading）」と呼ばれている。

【0237】

実際には、電位差計を用いて測定者により選択された3～300回転/分の範囲内の回転速度で外側の円筒を回転させると、十字線（crosshair）から、目盛円板の上で、内側のスリーブに結合されたバネの回転角度を視覚的に測定することが可能となるが、ここでそのねじれ角が、内側のスリーブの上で動いているセメント質組成物によって発生したトルクに比例している。

【0238】

次いで、外側の円筒の回転速度に応じて、内側のスリーブに結合されたバネのねじれ角が変化することを追跡することができる。

【0239】

さらには、23、50、または80の温度および約1気圧（atm）の大気圧下、3回転/分（rpm）の粘度計回転速度で、セメントと水とを混合した直後の粘度（初期粘度V1）、または10分間の休止時間（rest period）の後の粘度（粘度V2）を評価する目的で、オン・オフベースでセメント質組成物の試験をすることも可能である。

【0240】

本明細書で先に指摘したように、実際に読み取る数値は、粘度計のFann（登録商標）35の内側のスリーブに結合されたバネのねじれ角の数値である。

【0241】

次の表8は、試験した各種のセメント質組成物を示し、23におけるそれらそれぞれの粘度V1およびV2を代表させた内側のスリーブのねじれ角の値を与えており、表9は、同様のセメント質組成物ならびに50でのそれらの粘度を代表する内側のスリーブのねじれ角の数値を示しており、そして表10は、表9のものと同一セメント質組成物なら

10

20

30

40

50

びに 80 でのそれらの粘度を代表する内側のスリーブのねじれ角の数値を示している。

【0242】

これら三つの表 8、9 および 10 において、試験したセメント質組成物は、使用したセメント、およびセメントのために選択された Blaine 比表面積、さらには選択された水/セメント比に依存する。

【0243】

ここで、粘度 V1 および V2 で示した数値は、測定されたねじれ角の数値である。

【0244】

【表 9】

10

表 8

セメント質 組成物	使用した セメント	水 /セメント 比	Blaine 比 表面積 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	初期 粘度 V1	粘度 V2
Compo5	Cement2	0.41	4000	14	>300
Compo6	Cement3	0.41	2200	6	21
Compo7	Cement3	0.41	3080	10	37
Compo8	Cement3	0.41	3470	13	38
Compo9	Cement3	0.41	3700	14	36
Compo10	Cement3	0.41	4100	18	58

20

【0245】

したがって、従来技術の Cement 2 のアルミン酸カルシウムセメントを含むセメント質組成物の Compo 5 は、取り扱いが可能である、すなわちたとえばポンプ輸送で扱える受容可能な初期粘度 V1 を有しているが、10 分後のその粘度は、ゲル化したセメント質組成物の粘度である。したがって、セメント質組成物の Compo 5 を、ある時間を超えて動かさずにおいておくと直ちに、もはや操作することが不可能となる。このことは、そのようなセメント質組成物を、ポンプを使用して移し替えようとする場合、特に危険であり、一時的に停止させた後で始動させるときに破損を招く恐れがあるであろう。

30

【0246】

それとは対照的に、本発明によるセメント質組成物の Compo 6 ~ Compo 10 は、それらの初期粘度 V1 が低い (20 未満) ために、ポンプの手段による輸送が容易であるという点で特に有利である。休止時間の後のそれらの粘度 V2 もまた、十分に低いままなので、それらをポンプ輸送することが可能である。

【0247】

したがって、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの Cement 3 を含むセメント質組成物の硬化動力学は、周囲温度では、従来技術のセメント質組成物のそれよりもはるかに遅く、このことは、長時間の取り扱いが必要とする用途での利点である。

40

【0248】

さらに、表 8 は、Blaine 比表面積に関係した、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの Cement 3 の反応性についての示唆も与えている。実際のところ、Blaine 比表面積が高くなるほど、初期粘度および休止後の粘度が高くなることわかる。したがって、Blaine 比表面積が高くなると硬化動力学が加速される、言い換えれば、最も細かい粉体のグレンは、より大きな反応性表面を有しているために、より容易に水で水和されるという事実である。

【0249】

【表 10】

表 9

セメント質 組成物	使用した セメント	水 /セメント 比	Blaine 比 表面積 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	初期 粘度 V1	粘度 V2
Compo11	Cement2	0.48	4000	24	>300
Compo12	Cement3	0.48	3470	13	67
Compo13	Cement3	0.48	4100	20	121
Compo14	Cement3	0.48	4400	27	145

10

【0250】

表 8 と表 9 を比較すると、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントの Cement 2 を含む表 9 のセメント質組成物の Compo 11 の初期粘度は、同様の表 8 のセメント質組成物の Compo 5 よりも多くの水を含んでいるにも関わらず、温度が上がると増大するということが観察される。

【0251】

20

さらに、セメント質組成物の Compo 5 の場合と同様に、セメント質組成物の Compo 11 の休止後の粘度 V2 もまた、このセメント質組成物の Compo 11 では、それに凝結遅延剤を添加することなくポンプで使えるようにするには、過度に高い (excessively substantial)。

【0252】

さらに、本発明によるセメント質組成物の Compo 12 ~ Compo 14 は、低い初期粘度 V1 と、それらの使用、さらにはポンプの手段によるそれらの輸送をまだ可能とするような休止後の粘度 V2 とを有している。

【0253】

さらに、この温度 (50) では、粘度に対しては Blaine 比表面積が大きな役割を果たしていて、Blaine 比表面積が高いほど、粘度が高くなる。

30

【0254】

【表 11】

表 10

セメント質 組成物	初期粘度 V1	粘度 V2
Compo11	>300	>300
Compo12	7	138
Compo13	14	195
Compo14	28	270

40

【0255】

表 10 は、80 では、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントの Cement 2 を含むセメント質組成物の Compo 11 が、水と混合したとたんにその粘度が高くなりすぎるために、使用不能であることを示している。

【0256】

本発明によるセメントの Cement 3 を含むセメント質組成物の初期粘度 V1 は、80 では 50 の場合と同じオーダーの大きさである。

50

【0257】

しかしながら、温度が高くなると、セメント質組成物のC o m p o 1 2 ~ C o m p o 1 4の、休止時間の後の粘度V 2に影響が出る。事実、休止後の粘度は、5 0 と8 0 との間では明らかに増加があり、すべての場合において、B l a i n e比表面積が高いとその傾向がさらに強い。このことは、水と本発明によるセメントのC e m e n t 3との間の反応が温度により促進されるという事実を裏付けている。

【0258】

3 b . A n t o n P a a r 粘度計

さらに、A n t o n P a a r 粘度計（すなわちレオメーター）を用いて、別な粘度測定を実施することができる。

10

【0259】

実施においては、A n t o n P a a r レオメーターは、M C R _ 3 0 2（登録商標）を使用する。それは、カップC C 2 7、混合バッフル、直径4 mmのシャフトの周囲に高さ1 6 ミリメートル（mm）長さ9 mmのまっすぐな長方形のブレード6枚を備えている。

【0260】

A n t o n P a a r 粘度計を使用すれば、所定の温度で、選択した速度でブレードを回転させて、時間の関数として粘度の変化を追跡することが可能である。

【0261】

これを実施するためには、そのレオメーターが、前記セメント質組成物の中で回転しているブレードに対してセメント質組成物によって加わるトルクを、リアルに測定する。

20

【0262】

測定したトルクは、そのセメント質組成物の粘度を代表している。

【0263】

この場合、8 0 でブレードにて5 0 0 s⁻¹の剪断速度を加えながら、時間の関数としてトルクの変化を追跡した。

【0264】

得られた曲線を利用すると、凝結の開始点、すなわちいわゆる「ゲル（g e l）」（または「ゲル化」（g e l l i n g））時間にさかのぼることが可能であり、これは、時間の関数としてトルクを表している曲線の勾配における変化の位置に相当する。

30

【0265】

次の表1 1には、セメントのC e m e n t 3 b i sを含む本発明による2種のセメント質組成物およびポルトランドセメントのC e m e n t R e fを含む従来技術のセメント質組成物の、1 0 分間の休止の後にF a n n（登録商標）3 5 粘度計によって測定された粘度（V 2）およびゲル化時間を平行して示している。

【0266】

【表 1 2】

表 11

セメント質 組成物	使用した セメント	水/ セメント 比	Blaine 比 表面積 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	粘度 V2 (Fann®35, 23℃)	ゲル化 時間 (分) (Anton Paar, 80℃)
Compo15	Cement3bis	0.41	3070	38	48
Compo16	Cement3bis	0.48	3070	25	77
CompoRef	CementRef	0.44	3010	30	90

10

【 0 2 6 7 】

その実験の結果はさらに、本発明によるセメントのCement3bisを含むセメント質組成物が、短い時間では、ポルトランド参照セメントを含むものよりは、粘度がより低いことを示している。

【 0 2 6 8 】

20

さらに、本発明によるセメント質組成物のcompo15およびcompo16は、CompoRef組成物に比較してクリーンで早い凝結を示す。次いで、増粘相と凝結相との間での実験曲線の勾配の破綻が極めて目立つ。

【 0 2 6 9 】

最後に、ゲル化時間は、本発明によるセメントに適用された水/セメント比に依存することが注目される。

【 0 2 7 0 】

4 / ブリーディングの測定

ブリーディングの測定は、所定の量の水性懸濁液の表面上に、その水性懸濁液を固化させてから2時間後に現れる水の質量を測定することからなっている。

30

【 0 2 7 1 】

表面上に現れた水は、その水性懸濁液に添加された水の全重量に対する重量パーセント(%)で表される。

【 0 2 7 2 】

「American Petroleum Institute (API)」の標準の観点から、その水性懸濁液が受容されるためには、認可される水ブリードの最大パーセントが5.9%である。

【 0 2 7 3 】

実際には、この場合のブリーディングの測定は、23℃で、容量250ミリリットル(mL)の円筒容器の中で実施される。

40

【 0 2 7 4 】

次の表12に、本明細書で先に検討した3種の組成物Compo15、Compo16、およびCompoRefの水ブリードパーセントを示す。

【 0 2 7 5 】

【表 1 3】

表 12

セメント質 組成物	使用した セメント	水/ セメント 比	Blaine 比 表面積 ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$)	水 ブリード(%)
Compo15	Cement3bis	0.41	3070	1.0
Compo16	Cement3bis	0.48	3070	2.8
CompoRef	CementRef	0.44	3010	4.8

10

【 0 2 7 6 】

ここでは、高い水 / セメント比の場合であっても、本発明によるセメントのブリードが参照セメントよりも低いことに注目されたい。このことは、A P I 標準への適合を確保するのに好都合である。

【 0 2 7 7 】

5 / 機械的抵抗性

その一方で、水とセメントとの間の反応の後に得られる硬化させた最終物質によって達成された機械的抵抗性を測定することによって、そのセメント質組成物の硬化動力学を評価することもまた可能である。

20

【 0 2 7 8 】

実際には、水とセメントと混合してセメント質組成物を形成させ、次いでそのセメント質組成物を、選択した温度および選択した圧力で 2 4 時間放置 (a l l o w t o r e s t) し、その後で、標準 I S O 1 0 4 2 6 - 1、第 9 . 2 項に従って、機械的抵抗性を測定する。

【 0 2 7 9 】

表 1 3 に、3 種のセメント質組成物の C o m p o 1、C o m p o 2、および C o m p o 3 の機械的抵抗性について、3 7 および大気圧下で 2 4 時間後 (R 1)、6 0 および大気圧下で 2 4 時間後 (R 2)、ならびに 1 1 0 および 2 0 . 7 メガパスカルの加圧下で 2 4 時間後 (R 3) の値を示す。

30

【 0 2 8 0 】

機械的抵抗性 R 1、R 2 および R 3 は、メガパスカル (M P a) の単位で示されている。

【 0 2 8 1 】

【表 1 4】

表 13

セメント質 組成物	機械的 抵抗性 R1 (MPa)	機械的 抵抗性 R2 (MPa)	機械的 抵抗性 R3 (MPa)
Compo1	6.3	6.4	11.8
Compo2	17.4	21.5	25.2
Compo3	0	0.8	23.6

40

【 0 2 8 2 】

3 7 のデータから、従来技術によるアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 1 および C e m e n t 2 を含むセメント質組成物の C o m p o 1 および C o m p o 2 によって発揮される機械的抵抗性はかなりのものであって (s u b s t a n t i a l)、このこ

50

とは、これらのセメント質組成物のC o m p o 1およびC o m p o 2が低温で反応するという事実を裏付けている。

【0283】

それとは対照的に、本発明によるセメントのC e m e n t 3を含むセメント質組成物のC o m p o 3は、37 °では機械的抵抗性がゼロであり、60 °でも実質的にゼロであるが、このことは、このセメントが60 °以下では極めてわずかしかな反応しないことを示唆している。したがって、このことは、本発明によるセメントと水との反応が、60 °未満の温度では本来的に抑制されていて、遅延剤を添加する必要もないという事実を裏付けている。

【0284】

110 °で24時間後になると、セメント質組成物のC o m p o 1およびC o m p o 2の機械的抵抗性がより高くなるが、このことは、これらのセメント質組成物が、この温度では、37 °の温度の場合よりもより早く反応しているということを証明している。

【0285】

110 °では、セメント質組成物のC o m p o 3もまた、約20メガパスカルの機械的抵抗性を有している。したがって、本発明によるセメントと水との反応は、高温で促進される。

【0286】

その結果として、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、温度によって自然に調節される硬化動力学を有しており、遅延剤を添加する必要はない。

【0287】

さらには、110 °では、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントのC e m e n t 3を含むセメント質組成物のC o m p o 3によって発揮される機械的抵抗性R 3は、通常的に使用され、今日までに公知のアルミン酸カルシウムセメントのそれ(約20MPa)と同等である。

【0288】

したがってそれは、同様の用途に適応する。

【0289】

6 / 凝結時間および汚染

6 a . V i c a t 針を用いた試験

また別な試験では、本発明によるセメントによるポルトランドセメントの汚染の影響を扱う。

【0290】

この影響に対しては、ポルトランドセメントおよびアルミン酸カルシウムセメントの両方を含む各種のセメント質組成物の凝結時間についての測定を行った。

【0291】

ここで目的としている意味合いにおいては、その凝結時間を、標準A S T M C 9 1に従い、V i c a t 針を用いて測定する。

【0292】

V i c a t 試験は、水とセメントとを混合してセメント質組成物を形成させ、次いでそのセメント質組成物の中にV i c a t 針を針入させる、一定の時間間隔での静的な試験である。針がそのセメント質組成物の底にまで沈む限りは、凝結時間に到達していないが、沈みかけてもそのセメント質組成物の底にまで達することができなければ、凝結時間に達したと考えられる。

【0293】

実際には、凝結時間は、したがって、セメント質組成物を液体状態で形成させるためにセメントと水とを混合した瞬間から、23 °の温度で、大気圧(1 a t m)下でそのセメント質組成物が、十分に硬くなって、V i c a t 針がほんの部分的に入るだけで、完全には入れない状態になった瞬間までに経過した時間幅に相当する。

【0294】

10

20

30

40

50

次の表 1 4 は、アルミン酸カルシウムセメントをポルトランドセメントとある種の比率で含む各種のセメント質組成物の凝結時間（単位：分）を示している。使用したポルトランドセメントは、クラス H のポルトランドセメントである。

【 0 2 9 5 】

この表 1 4 においては、そのパーセントの数値は、使用したセメント全部の乾燥重量に対する、添加したアルミン酸カルシウムセメントの重量を与えている。したがって、1 0 0 % に達するまでに必要とされる量が、セメントの全乾燥重量の中に含まれるポルトランドセメントの重量に相当する。

【 0 2 9 6 】

水 / セメント比は 0 . 3 8 である、すなわち使用した水の重量が、使用したセメントの全乾燥重量の 3 8 % であることを表している。

【 0 2 9 7 】

【表 1 5 】

表 14

使用した アルミン酸 カルシウムセメント	0%	5%	8%	15%
Cement1	400	310	220	20
Cement2	400	190	45	10
Cement3	400	340	320	300

【 0 2 9 8 】

表 1 4 は、凝結時間に及ぼす、アルミン酸カルシウムセメントによるポルトランドセメントの汚染の影響を示している。

【 0 2 9 9 】

表 1 4 によれば、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントの Cement 1 および Cement 2 は、使用したポルトランドセメントの凝結時間への実質的な影響を有している。実際のところ、ポルトランドセメント単独（第一列に相当）では、4 0 0 分という比較的長い凝結時間を有しているのに対して、1 5 % のアルミン酸カルシウムセメントの Cement 1 および Cement 2 との混合物で観察された凝結時間は、極めて短い（それぞれ、2 0 分および 1 0 分）。このことが意味しているのは、ポルトランドセメントと従来技術のアルミン酸カルシウムセメントとを含むセメント質組成物は、超高速で反応し、そのため、長い施工時間を必要とする用途ではそのようなセメント質組成物の使用が妨げられるということである。そのようなセメント質組成物は、したがって、たとえば削井のようなタイプの用途には使用することができない。

【 0 3 0 0 】

それとは対照的に、本発明によるセメントの Cement 3 によるポルトランドセメントの汚染は、周囲温度では、そのセメント質組成物の凝結時間には、ほんのわずかしかな影響しない。実際のところ、1 5 % の Cement 3 と 8 5 % のポルトランドセメントとを含むセメント質組成物の凝結時間は、1 0 0 % のポルトランドセメントを含むセメント質組成物の凝結時間の 7 5 % に相当する。

【 0 3 0 1 】

その結果、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの Cement 3 を使用すると、他のアルミン酸カルシウムセメントを使用した場合に比較して、設備をポルトランドセメントのために使用できるようにする前に、その設備を完全に除染する必要もないという点で、楽になる。

【 0 3 0 2 】

6 b . A n t o n P a a r レオメーターを用いた試験

さらに、他の試験によって、本発明によるセメントによるポルトランドセメントの汚染、またはポルトランドセメントによる本発明によるセメントの汚染の影響を測定することが可能となった。

【0303】

それらの試験は、20 または80 で、Anton Paarレオメーターの500 s⁻¹一定の剪断速度で回転しているブレードの上に、セメント質組成物によって発生するトルクを時間の関数として追跡することからなっていた。

【0304】

そのようにして得られた曲線から、(本明細書で先に3b. Anton Paar粘度計の項で説明したような)ゲル化時間を推論することが可能である。

【0305】

得られた曲線からはさらに、セメント質組成物の生成から、トルクが4 mN・mに達する瞬間までの間に経過した時間幅も求めることができる。

【0306】

この時間幅によって、そのセメント質組成物の「凝結時間 (setting time)」を定量化することが可能である。これは、凝結時間の一つの値であるが、これが、Vicat試験によって測定された凝結時間と等しくなる必要は無い。

【0307】

この測定のためには、以下のようにしてセメント質組成物を調製する：100 gのセメントを44 gの水と(すなわち、水/セメント比=0.44)、Rayneri Turbotestミキサーを使用し、1000回転/分で15秒、次いで3300回転/分で120秒かけて混合する。

【0308】

次の表15に得られた結果を示す。

【0309】

【表16】

表 15

使用したセメント			20℃で測定した時間	
CimentRef	Cement3bis	Cement2	20℃	
(%)	(%)	(%)	ゲル化(分)	凝結(分)
0	100	0	420	420
10	90	0	420	420
25	75	0	190	260
90	10	0	420	420
90	0	10	10	10
100	0	0	420	420

【0310】

この表15において、パーセントは、セメントの全重量に対する重量による。

【0311】

ゲル化時間および/または凝結時間の値が420分である場合、このことは、その物質がゲル化または凝結を起こす前に実験を停止したということを意味している。これらの場合においては、そのゲル化および凝結時間が、本当は、420分よりもかなり長い。

【0312】

ポルトランドセメントのCimentRefを最大10%までの本発明によるセメントのCement3bisで汚染させたときには、20 では、そのゲル化時間および凝結

時間は影響を受けない、すなわち、ポルトランドセメントのC i m e n t R e f単独で得られたそれらと同程度であるということに注目されたい。

【 0 3 1 3 】

それとは対照的に、ポルトランドセメントを10%の従来技術のセメントのC e m e n t 2で汚染させたときには、20 では、その凝結時間およびゲル化時間が劇的に短くなり、いずれの場合も10分である。

【 0 3 1 4 】

さらに、本発明によるセメントのC e m e n t 3 b i sを最大10%までのポルトランドセメントのC e m e n t R e fで汚染させたときには、20 では、そのゲル化時間および凝結時間は影響を受けない、すなわち、セメントのC e m e n t 3 b i s単独で得られたそれらと同程度である。

10

【 0 3 1 5 】

本発明によるセメントのC e m e n t 3 b i sを25%のポルトランドセメントのC e m e n t R e fで汚染させたときにでも、そのゲル化時間および凝結時間は、満足できる範囲に留まっており、それぞれ約190分および260分である。

【 0 3 1 6 】

したがって、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントを使用すると、周囲温度では、従来技術のセメントに比較して、ポルトランドセメントを用いて設備を使用する前や後に、その設備を除染する必要がなく、楽になる。

20

【 0 3 1 7 】

7 / 水和度

最後の試験は、本発明によるセメントのC e m e n t 3の水和度に及ぼす温度の影響を評価することからなる。

【 0 3 1 8 】

この試験は、化学的要素分析 (e l e m e n t a r y c h e m i c a l a n a l y s i s) を可能とする走査型電子顕微鏡による観察、さらには鉱物学的相のR i e t v e l d法による定量を可能とするX線回折の測定に基づいている。

【 0 3 1 9 】

実際には、セメント質組成物のC o m p o 1 5を、水と本発明によるセメントのC e m e n t 3とを水 / セメント比0 . 4 4で、すなわちセメントの全乾燥重量に対して水が44重量%になるようにして、混合することにより形成させた。

30

【 0 3 2 0 】

セメント質組成物のC o m p o 1 6も同様に、水と従来技術のセメントのC e m e n t 2とを水 / セメント比0 . 4 4で混合することにより形成させた。

【 0 3 2 1 】

次いでこれらのセメント質組成物のC o m p o 1 5およびC o m p o 1 6を、形成直後 (D 1) 、硬化後すなわち、23 で24時間放置後 (D 2) 、オートクレーブ中120 で24時間処理 (p a s s a g e) した後 (D 3) 、およびオートクレーブ中180 で24時間処理した後 (D 4) に、X線回折試験にかけた。

【 0 3 2 2 】

このX線回折試験の結果から、セメント質組成物のC o m p o 1 5およびC o m p o 1 6の中に存在しているそれぞれの鉱物学的相、さらには残存している遊離水の、セメント質組成物のC o m p o 1 5の全重量に対する重量でのパーセントを、それらが受けた処理に応じて推定することが可能となる。

40

【 0 3 2 3 】

それらの結果からはさらに、水とセメントのC e m e n t 3およびC e m e n t 2との水和反応の間に形成された水和物のパーセントを、それらが受けた各種の処理に応じて推定することもできる。水和物 (h y d r a t e) とは、水 (Hで表す) と検討しているセメントの中に最初から含まれていた鉱物学的相から来た水和された化合物との間に形成された化合物のことである。

50

【 0 3 2 4 】

別の言い方をすれば、X線回折試験の結果から、本発明によるセメントのCement 3または従来技術のセメントのCement 2の、鉱物学的相の温度に従った水和度を推定することができる。

【 0 3 2 5 】

「遊離の水(free water)」という用語は、各種の水和された鉱物学的相から発生するイオンとは結合されていない、すなわち、既に形成された水和物には属さない水を意味している。別の言い方をすれば、それは、まだ残存している無水の鉱物学的相とまだ反応(または水和)することができる水である。

【 0 3 2 6 】

表16および17において、「その他」の相のグループは、可能な不純物(酸化鉄 Fe_2O_3 、酸化チタン TiO_2 、酸化硫黄 SO_3 、酸化マグネシウム MgO 、およびアルカリ化合物)を合わせたものである。

【 0 3 2 7 】

次の表16には、X線回折試験の結果、すなわち、セメント質組成物のComp 15が受けたそれぞれの処理の後に存在しているそれぞれの鉱物学的相およびそれぞれの水和物のパーセントを示している。

【 0 3 2 8 】

表17は、セメント質組成物のComp 16が受けたそれぞれの処理の後の、X線回折試験の結果を示している。

【 0 3 2 9 】

【表17】

表16

相	D1	D2	D3	D4
CA2	39%	36%	0%	0%
C2AS	20%	20%	14%	11%
その他	10%	8%	8%	8%
遊離水	31%	26%	16%	19%
CAH10	0%	6%	0%	0%
C3AH6 カトアイト	0%	0%	27%	22%
C3AS(3-x)H4x ヒブシャイト	0%	0%	0%	7%
AH3 ギブザイト	0%	4%	14%	0%
AH ベーマイト	0%	0%	21%	33%

【 0 3 3 0 】

表16の中では、「その他」の相には相CAも含まれる。この相CAは、最初にCement 3と水とを混合したとき(列D1)には存在しているものの、24時間反応させた後(列D2、D3、D4)では混合物から消失しているが、その理由は、温度とは関係なく、水と完全に反応してしまったからである。

【 0 3 3 1 】

「その他」の列には、相CA6も含まれている。ここで相CA6は、重量で、回折D1の時点では組成物のComp 15に含まれる全部の相の2.3%、回折D2の時点ではこの組成物に含まれる全部の相の2.6重量%、回折D3の時点ではこの組成物に含まれる全部の相の2.2重量%、そして回折D4の時点ではこの組成物に含まれる全部の相の2重量%を占めている。

【 0 3 3 2 】

表 16に見られるように、120 では、第一および第二の鉱物学的相 C A 2、C 2 A S は、ほとんど、というより全く反応していない。

【0333】

しかしながら、第一の鉱物学的相 C A 2 は、120 で完全に反応している。別の言い方をすると、120 から始めれば、第一の鉱物学的相 C A 2 は水で完全に水和されている。

【0334】

第二の鉱物学的相 C 2 A S は120 から反応し始めるが、第一の鉱物学的相 C A 2 よりは反応性が低い。

【0335】

したがって、第一の鉱物学的相 C A 2 の反応性は、第二の鉱物学的相 C 2 A S の反応よりは、温度による影響が少ない。

【0336】

C A 6 は、温度に関係なく非反応性であり、組成物の中で変動しているのは、その測定方法に固有の不正確さに起因している。

【0337】

【表18】

表 17

相	D1	D3	D4
CA	40%	0%	0%
CA2	27%	0%	0%
その他	2%	0%	0%
遊離水	31%	2%	11%
C3AH6 カトアイト	0%	45%	44%
AH3 ギブザイト	0%	41%	0%
AH ベーマイト	0%	12%	45%

【0338】

表 16と表 17とを比較して、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 2 と水との水和反応によって形成された水和物の C 3 A H 6、A H 3、および A H は、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 3 と水との水和反応でもやはり形成されるということに注目されたい。

【0339】

さらに、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 3 と水との水和反応の際に、さらなる水和物である C 3 A S _(3-x) H _{4x} もまた生成する。

【0340】

したがって、従来技術のアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 2 から得られる硬化させた最終物質の中と、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの C e m e n t 3 から得られる硬化させた最終物質の中と同じ水和物が存在しているということは、それら硬化させた最終物質の化学的抵抗性が似ているということを示している。

【0341】

その結果、本発明によるセメントは、既知のアルミン酸カルシウムセメントの化学的抵抗性と類似の化学的抵抗性を有している。

【0342】

したがって、実施したすべての実験で、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントが周囲温度では、低い硬化動力学を有していて、それにより、凝結遅延剤なしでそれを使用することが可能となったことを示している。

【 0 3 4 3 】

この硬化動力学は、温度に応じて、第一および第二の鉱物学的相 $C A 2$ 、 $C 2 A S$ の相対比を選択することにより調整することが可能である。

【 0 3 4 4 】

さらには、周囲温度では、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントは、ポルトランドセメントに対する汚染力が弱い。

【 0 3 4 5 】

最後に、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントから得られる硬化させた最終物質の機械的性質は、公知のアルミン酸カルシウムセメントを使用して得られる硬化させた最終物質のそれと同等である。

10

【 0 3 4 6 】

8 / セメント質組成物の密度

油井掘削用途の場合においては、密度が、油井で使用されるセメント質組成物が、前記油井の中に含まれるガスおよびオイルを保持する性能を決定する。

【 0 3 4 7 】

密度は、水性懸濁液の重量をその容積に関連づけることによって計算される。

【 0 3 4 8 】

実際には、ここでは、250 mL の水性懸濁液の重量を測定する。

【 0 3 4 9 】

密度は、「1 ガロンあたりのポンド (p p g)」の単位で表されるが、1 p p g は 0 . 1 2 キログラム / 立方デシメートル ($k g / d m^3$)、あるいは 0 . 1 2 グラム / 立方センチメートル ($g / c m^3$) であると理解されたい。

20

【 0 3 5 0 】

次の表 1 8 に、本発明による $C e m e n t 3 b i s$ およびポルトランドセメントの $C e m e n t R e f$ を含むセメント質組成物の比重 ($s p e c i f i c d e n s i t y$) を示す。

【 0 3 5 1 】

【表 1 9 】

表 18

30

セメント質 組成物	使用したセメント	水/ セメント 比	Blaine 比 表面積 (cm^2/g)	密度 (ppg)
Compo15	Cement3bis	0.41	3070	16.0
Compo16	Cement3bis	0.48	3070	15.3
CompoRef	CimentRef	0.44	3010	15.8

40

【 0 3 5 2 】

したがって、本発明によるセメント質組成物の $C o m p o 1 5$ および $C o m p o 1 6$ の密度は、ポルトランド参照セメントと同等であり、したがって油井掘削のための用途に適合していると理解できる。

【 0 3 5 3 】

II . さらなる試験

1 / 比較するセメント

第四、第五、および第六の本発明によるアルミン酸カルシウムセメントの ($C e m e n t 4$ 、 $C e m e n t 5$ 、 $C e m e n t 6$) を使用して各種のセメント質組成物を形成し、それらの性質を比較した。

50

【 0 3 5 4 】

第四、第五、および第六のセメントであるCement 4、Cement 5、Cement 6は、以下の実質的に純品の原料を使用して、実験室で作製した：シリカ源がMillisil E400（登録商標）、アルミナ源がAL170（登録商標）、石灰石源が方解石のNormapur（登録商標）。これらの原料の正確な組成は、後の表19に示す。

【 0 3 5 5 】

実際には、セメントのCement 4、Cement 5、およびCement 6は、以下の操作モードで得る：

- 原料の秤量；
- Linatexブランドのジャーロテーター（jar-rotator）中、6リットルのタンクの中で、約16時間かけてそれらの原料を、その最大直径が100マイクロメートル（ μm ）以下の粒子を含む粉体得られるまで共摩砕；
- 直径約1cm～3cmの粒状物を得るために、当業者には公知の方法（ディスク粒状化（disc granulating）と呼ばれる）により、水を用いて粒状化；
- それらの粒状物を110 で、少なくとも15時間スチーム処理；
- アルミナ製のるつぼの中に入れ、電気オーブンの中に入れてクッキング；
- 摩砕；
- $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ に近いBlaine比表面積を得るために、鋼鉄製ボールミルのBB10（登録商標）モデルの中で、微摩砕（fin grinding）。

【 0 3 5 6 】

所望のクッキング温度に達しさせるまでの温度勾配は、600 / 時間である。

【 0 3 5 7 】

次の表19に、セメントのCement 4、Cement 5、およびCement 6を形成させるための、操作条件および混合原料の重量をまとめた。

【 0 3 5 8 】

【表20】

表19

	Cement4		Cement5		Cement6	
アルミナ Al170	720.0g		500.0g		662.0g	
シリカ E400	35.0g		150.0g		63.0g	
石灰石 Normapur	429.8g		614.0g		480.7g	
クッキング 時間幅 (単位:時間) および 温度 (単位:℃)	12 時間	1550℃	16 時間	1525℃	16 時間	1525℃
微摩砕の 際の 回転数	7500		9000		8000	

【 0 3 5 9 】

次の表 2 0 に、実験室作製セメントの C e m e n t 4、C e m e n t 5、および C e m e n t 6 を得るために使用した原料の化学的組成、さらには効果的に得られたセメントの C e m e n t 4、C e m e n t 5、および C e m e n t 6 の組成を示す。

【 0 3 6 0 】

【表 2 1 】

表 20

	シリカ 源 Millisil E400	アルミナ 源 Al170	石灰石 源 CaCO ₃	Cement 4	Cement 5	Cement 6
PaF (%)	0.29	0.63	43.93	na	na	na
SiO ₂ (%)	98.51	na	0.06	3.4	15.1	6.2
Al ₂ O ₃ (%)	na	99.17	0.1	72.3	50.6	66.5
Fe ₂ O ₃ (%)	0.06	0.03	0.14	1.1	0.2	0.7
CaO (%)	0.02	0.02	55.32	24.3	34.9	27.2
MgO (%)	na	0.01	na	na	na	na
SO ₃ (%)	0.08	0.07	0.05	0.1	0.1	0.1
K ₂ O (%)	na	na	na	na	na	na
Na ₂ O (%)	0.08	0.05	na	0.1	0.1	0
TiO ₂ (%)	0.03	0.02	0.02	na	na	na
P ₂ O ₅ (%)	0.01	0.01	na	na	na	na
Mn ₂ O ₃ (%)	0.01	0.01	0.01	na	na	na
Cr ₂ O ₃ (%)	0.02	0.01	0.02	na	na	na

10

20

30

【 0 3 6 1 】

次の表 2 1 に、第四、第五、および第六のセメント (C e m e n t 4、C e m e n t 5、C e m e n t 6) に含まれている鉱物学的相を示す。

【 0 3 6 2 】

【表 2 2】

表 21

	Cement4	Cement5	Cement6
CA (%)	0	0.1	0.4
CA6	0	0	0.4
CA2 (%)	84.8	32.6	70
C2AS (%)	15	66.9	28.8
C2S (%)	0	0	0
フェライト(%)	0	0	0
C4A3\$	0	0	0
アルミナ (%)	0	0.3	0.1
石灰(%)	0.1	0.2	0.1
石英(%)	0.1	0	0.2
その他(%)	0	0	0

10

20

【 0 3 6 3 】

「アルミナ」および「石灰」の列は、鉱物学的相を形成しない残りの原料を表している。

【 0 3 6 4 】

セメントの Cement 4、Cement 6 および Cement 5 はそれぞれ、図 2 の状態図において、直線 D の上のポイント J、K および L である。

【 0 3 6 5 】

以下の表 2 2 に、得られたセメントの Cement 4、Cement 5、および Cement 6 の Blaine 比表面積、密度、および直径 d_{50} (μm) を示す。

【 0 3 6 6 】

実際には、ここでの密度は、純水の密度に対して比較したセメントの密度に相当する。密度は、ピクノメーターを用いて測定する。

30

【 0 3 6 7 】

直径 d_{50} は、各種粒子のセットの中央粒径 d_{50} に相当する。これは、これらの粒子のサイズの統計的分布、別の言い方をすれば、この粒子のセットの粒度測定を代表する大きさである。

【 0 3 6 8 】

中央粒径 d_{50} は、それ以下に、検討している前記粒子全部を合わせた容積に対して、検討している粒子の 50 容積%が存在している直径として定義される参照直径である。

【 0 3 6 9 】

別の言い方をすれば、所定の中央粒径 d_{50} を有する粒子のセットでは、それらの粒子の 50 容積%が、この与えられた中央粒径 d_{50} よりも小さい直径を有し、そしてそれらの粒子の 50 容積%がこの与えられた中央粒径 d_{50} よりも大きい直径を有している。

40

【 0 3 7 0 】

この場合の「直径」は、その形状とは関係なく、その粒子の最大直径を意味している。

【 0 3 7 1 】

【表 2 3】

表 22

	Blaine 比 表面積 (cm^2/g)	d50(μm)	密度
Cement4	3110	33	2.94
Cement5	3690	16	3.00
Cement6	3070	25	2.95

10

【0372】

本発明によるセメントのCement4、Cement5、およびCement6を使用して、セメント質組成物を形成させた。

【0373】

それらのセメント質組成物は、23 で、346グラムのセメントを142グラムの水と（すなわち、水/セメント比：0.41で）、4000回転/分の攪拌を15秒間、次いで12,000回転/分の攪拌を35秒かけて混合することにより形成させた。

20

【0374】

2 / レオロジー的試験

Anton Paar粘度計を使用してレオロジー的試験を実施した。

【0375】

本明細書で先にも述べたが、使用したAnton Paarレオメーターは、MCR 302（登録商標）と呼ばれているものである。それは、カップCC27、および直径4mmのシャフトの周囲に高さ16ミリメートル（mm）長さ9mmのまっすぐな長方形のブレード6枚を含む混合パッフルを備えている。

【0376】

80 で、 500 s^{-1} の剪断速度を与えられている粘度計のブレードの上に、各種のセメント質組成物によって発生したトルクの変化を、時間の関数としてプロットした。

30

【0377】

セメントのCement4、Cement5、およびCement6をそれぞれ1種含む3種のセメント質組成物は、セメントのCement4およびCement6を含む組成物では7分、そしてセメントのCement5を含む組成物では9分の、比較的短いゲル化時間を有している。80 および23 で、 500 s^{-1} の剪断速度を与えられている粘度計のブレードの上に、本発明によるセメントのCement4を含むセメント質組成物によって発生したトルクの変化を、時間の関数としてプロットした。

【0378】

23 では、この組成物では、水とセメントのCement4との混合後、約30分でゲル化する。しかしながら、この温度では、その組成物は、8時間の実験で、いかなる凝結相にもならない。

40

【0379】

それとは対照的に、80 では、その凝結は比較的早く、観察されたゲル化時間が約7分であり、次いで凝結相となる。

【0380】

したがって、本発明によるセメントのCement4を含む組成物の反応性は、温度によって高くなるが、その理由は、ゲル化時間が短くなり、凝結が早くなるからである。

【0381】

3 / プリーディング

50

本明細書で先に説明したブリーディングの実験を、本発明によるセメントのCement 4、Cement 5、およびCement 6を含むセメント質組成物について再度実施した。

【0382】

次の表23に、この実験の結果を示す。

【0383】

【表24】

セメント質 組成物	使用した セメント	水/セメント 比	Blaine 比 表面積 (cm ² /g)	水ブリード (%)
Compo17	Cement4	0.41	3110	0
Compo18	Cement5	0.41	3690	0.4
Compo19	Cement6	0.41	3070	0.2

10

【0384】

ブリードした水のパーセントが極めて低く、API標準に適合させるのには十分に満足いくことが理解できる。

20

【0385】

4 / セメント質組成物の密度

I . 8項で説明したようにして、セメント質組成物のCompo17 ~ Compo19の密度を測定した。それによって得られた結果を次の表24に示す。

【0386】

【表25】

表24

セメント質 組成物	使用した セメント	水/ セメント 比	Blaine 比 表面積 (cm ² /g)	密度 (ppg)
Compo17	Cement4	0.41	3110	16.6
Compo18	Cement5	0.41	3690	16.4
Compo19	Cement6	0.41	3070	16.1

30

【0387】

したがって、本発明によるセメント質組成物のCompo17 ~ Compo19の密度は、ポルトランド参照セメントのそれと同等であり、そのため油井掘削用途に適していると理解できる。

40

【0388】

5 / 水和および機械的抵抗性

5 a . 標準API RP 10B - 2に従う超音波試験

これは、凝結および硬化の過程において、公知の寸法の（この場合、初期スラリーを通して）セメント質物質のサンプルの中を超音波が伝搬する時間を測定することからなる非破壊試験である。

【0389】

一般的には、物質の硬化が進むほど、超音波がその物質を通過するのに必要な時間が短

50

くなる。

【0390】

したがって、各種の選択された温度および圧力条件に置かれた物質の構造化の工程を追跡することができる。

【0391】

次いでこの伝搬時間を、慣用される破断試験でその機械的抵抗性が評価されている標準試験片で得られた伝搬時間と比較する。

【0392】

そうすると、標準試験片で得られた測定値とそれを比較することによって、その物質の機械的抵抗性の値（「超音波による機械的抵抗性（mechanical resistance by ultrasound）」と呼ばれる）を推測することが可能となる。

10

【0393】

この試験を実施するためには、セメント質組成物製造の第一の工程が適している。

【0394】

実際には、そのセメント質組成物の作製は、本実施例の第Ⅰ．２項で示したものと同様であり、それは標準API RP 10B-2第5項による作製に相当している。

【0395】

そのようにして得られた組成物が、上の表23および24に記載したものである。

【0396】

サンプルを通過する超音波の伝搬時間の測定は、標準API RP 10B-2第8項の記載に従って実施する、すなわち、水とセメントとを混合し、そのセメント質組成物を測定セルの中に導入し、そこで、温度勾配をつけて4時間で26.6 から121 まで、次いで一定温度121 で20時間の状態におくが、測定セルに導入したら直ちに3000 psiの圧力をかける。超音波による機械的抵抗性は、温度および圧力を高くしたための物質における変化の際に評価する。

20

【0397】

この場合、各種のセメント質組成物、Component 15およびComponent 17～Component 19の機械的抵抗性を、熱処理の開始から12時間目、すなわち温度勾配をかけてから4時間および恒温段階の最初の8時間の後、ならびに熱処理開始後24時間目、すなわち4時間の温度勾配および20時間の恒温段階を含めた熱処理の最後に測定する。

30

【0398】

セメント質組成物の機械的抵抗性は、以下のとおりである：

- 熱処理12時間後：Component 17では34メガパスカル（MPa）、Component 18では1.5 MPa、Component 19では17 MPa、そしてComponent 15では16 MPa；

- 熱処理24時間後：Component 17では34 MPa、Component 18では3 MPa、Component 19では19 MPa、そしてComponent 15では21 MPa。

【0399】

これらの結果が示しているように、実験室で製作したCement 6を含む組成物のComponent 19は、工業的に製造したCement 3 bisを含む組成物のComponent 15に比肩できるような超音波による機械的抵抗性を有しているが、その理由は、これらのセメントが、同程度の相CA2およびC2ASの含量を有しているからである。

40

【0400】

さらには、Cement 4を含む組成物のComponent 14の超音波による機械的抵抗性が、Cement 6を含む組成物のComponent 19の機械的抵抗性よりも明らかに高く、それ自体もまた、Cement 5を組成物のComponent 18の機械的抵抗性よりも明らかに高いことが明らかである。

【0401】

その結果、超音波による機械的抵抗性は、使用したセメントのCA2 / C2ASの質量比と共に高くなると推測することができる。

50

【0402】

しかしながら、Cement 5を含む組成物のComponent 18の機械的抵抗性がまた極めて低く、おそらくは、測定した時点（24時間）では、相当する組成物の水和がおそらくは十分に進んでいないのであろう。

【0403】

5b．オートクレーブ試験

セメント質組成物を、Anton Paar粘度計における試験と同じプロトコールに従って製造した。

【0404】

セメント質組成物を、三つの円筒状セル（直径40mm、高さ50mm）を含む型の中に導入し、次いで、180℃、蒸気圧によって発生させた圧力10bar（145PSI）に設定したオートクレーブに入れた。

10

【0405】

オートクレーブ中で24時間の滞留時間の後、それらのセメント質組成物の圧縮に対する抵抗性を、プレス機の手段により測定する。圧縮速度は、2.4キロニュートン/秒である。

【0406】

セメントのCement 4を含む組成物のComponent 17は2113PSI（14.6MPa）、セメントのCement 5を含むもの（Component 18）は561PSI（3.9MPa）、そしてセメントのCement 6を含むもの（Component 19）は2330PSI（16.0MPa）の圧縮に対する機械的抵抗性を有している。

20

【0407】

次いで、本明細書で先に述べた超音波を使用することにより実施した試験の際に受けるような120℃の温度下で硬化させた後では、本発明によるセメントのCement 5を含む組成物のComponent 18は、セメントのCement 4を含む組成物のComponent 17の10%に等しい超音波による機械的抵抗性を発揮し、この同一のCement 5を含む組成物のComponent 18の機械的抵抗性は、オートクレーブ中にて180℃で処理した後では、Cement 4（Component 17）を含むものの25%に等しい。

【0408】

したがって、温度が高くなるほど、C2ASに富んだ本発明によるセメントを含むセメント質組成物と、CA2に富んだ本発明によるセメントを含むセメント質組成物との間の機械的抵抗性における差が、より小さくなる傾向がある。

30

【0409】

本発明によるセメントは、所定の時間で、多少なりとも大きな抵抗性が求められるような、各種の用途を意図されている。

【0410】

III．マイナー相のイーリマイトC4A3\$の影響

1／比較するセメント

さらに3種のその他のセメントのCement 7、Cement 8、Cement 9をさらに作製した。

40

【0411】

これらは、実験室で作製したセメントであって、本発明による方法によって、使用する原料に酸化硫黄SO₃が含まれているか、または工業的方法によって酸化硫黄を導入したときに、工業的に得られるセメントを再生することを目的としている。

【0412】

実際には、セメントのCement 7、Cement 8、Cement 9は、以下の原料から得られる：石灰石、ボーキサイトA、ボーキサイトB、および無水硫酸カルシウム（略してC\$）、それらの代表的化学組成は、後の表26に示す。

【0413】

実際には、5kgの、セメントのCement 7、Cement 8、およびCemen

50

t 9 のそれぞれ一つが、以下の操作手順に従って得られる：

- 原料を乾燥させるための、110 で24時間の原料のスチーム処理；
- 「ブルー・サークル (Blue Circle)」タイプの実験室用ボールミルの中で、1500回転で原料を共摩砕し、それに続けてトラップの除染をする (clean the trap) ためにミルの蓋を開け、そして追加の400回転でさらなる摩砕；
- 当業者には公知の方法 (「ディスク・グラニュレーション (disc granulation)」と呼ばれている) に従って、それらの原料を水とともに粒状化して、直径約5mm～20mmの粒状物を作製；
- その粒状物を乾燥させるための、110 で24時間の原料のスチーム処理；
- アルミナ製の3個のるつぼの中に入れ、Nabertherm (登録商標) ブランドのオープン中、10 / 分の温度勾配で昇温させ、1375 で (1375 の温度に達してから) 12時間のそれらの粒状物のクッキング；
- オープン中に放置して (via inertia) 冷却；
- 得られた物質を摩砕して、直径が3.15mmよりも小さいグレンを形成；
- 得られたグレンを、「ブルー・サークル」タイプのボールミルの中で、約3000 cm²/g の Blaine 比表面積を有する粉体が得られるまで微摩砕。

【0414】

次の表25に、セメントのCement7、Cement8、およびCement9を形成させるための、操作条件および混合原料の重量をまとめた。

【0415】

【表26】

表25

	Cement7	Cement8	Cement9
石灰石 (g)	34	34	33.4
ボーキサイトA (g)	58.6	58.6	58.2
ボーキサイトB (g)	7	6	6
無水セッコウ CS(g)	0.4	1.4	2.4
クッキング 時間幅 (単位:時間) および 温度 (単位:℃)	600℃/時間の温度勾配で上げて、1375℃で 12時間の段階。		

【0416】

次の表26に、セメントのCement7、Cement8、Cement9を得るための原料の化学的組成、さらには得られたセメントのCement7、Cement8、Cement9のそれらを示す。

【0417】

【表 2 7】

表 26

	石灰石	ボーキサイト A	ボーキサイト B	Cement 7	Cement 8	Cement 9
SiO ₂ (%)	0.13	7.66	0.93	6.5	4.9	4.9
Al ₂ O ₃ (%)	0.29	68.86	77.80	64.3	66.0	64.0
Fe ₂ O ₃ (%)	0.10	2.36	0.61	0.4	0.4	0.5
CaO (%)	56.21	0.54	0.02	25.9	25.7	26.0
MgO (%)	0.11	0.27	0.08	0.2	0.4	0.4
SO ₃ (%)	0.05	0.12	0.07	0.2	0.6	1.1
K ₂ O (%)	0.00	0.87	0.05	na	na	na
Na ₂ O (%)	0.05	0.09	0.19	na	na	na
TiO ₂ (%)	0.02	3.57	4.45	2.4	3.0	2.9
P ₂ O ₅ (%)	0.01	0.21	0.17	na	na	na
Mn ₂ O ₃ (%)	0.01	0.03	0.01	na	na	na
Cr ₂ O ₃ (%)	0.01	0.03	0.02	na	na	na
FeO	na	na	na	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	na	na	na	0	0	0
LOI (%)	43.02	15.39	15.61	na	na	na

10

20

【 0 4 1 8】

次の表 2 7 に、セメントの Cement 7、Cement 8、Cement 9 のに含まれる鉱物学的相を示す。その鉱物学的相は、公知の X 線回折技術（多くの場合、D R X と略される）を使用して測定したものである。

30

【 0 4 1 9】

【表 2 8】

表 27

	Cement7	Cement8	Cement9
CA ₂	54	60	54
C ₂ AS	30	23	22
CA ₆	9	7	8
CT ortho	4	5	5
C ₄ A ₃ S	1	4	8
MA	1	1	1
CA	0	0	0
フェライト	1	0	1

40

【 0 4 2 0】

相 MA は、1 分子のアルミナ A に対して 1 分子の酸化マグネシウム Mg O（セメントメ

50

ーカーの表記法に従ってMと表記される)を含む相に相当する。

【0421】

セメントのCement 7、Cement 8、Cement 9のそれぞれ一つには、これら二つの鉱物学的相の全重量に対して、約70%の第一の鉱物学的相CA2および30%の第二の鉱物学的相C2ASが含まれる。

【0422】

したがって、それらは、これら二つの相において、組成の点では、本発明によるセメントのCement 3、Cement 3bis、およびCement 6と等価である。

【0423】

表27に見られるように、セメントのCement 7、Cement 8、およびCement 9には、アルミン酸カルシウムセメントであるそれぞれCement 7、Cement 8、およびCement 9の全重量に対して、重量で、各種の比率(すなわち、1%、4%)のマイナー相のイーリマイト、C4A3\$, および8%の鉱物学的相C4A3\$が含まれる。

【0424】

したがって、Cement 8の鉱物学的相の比率が、本発明によるアルミン酸カルシウムセメントのCement 3およびCement 3bisと同様になる。

【0425】

表28に、得られたセメントのCement 7、Cement 8、およびCement 9のBlaine比表面積および直径d50(μm)を示す。

【0426】

【表29】

表28

	Blaine 比 表面積 (cm ² /g)	d50(μm)
Cement7	2950	34
Cement8	3000	28
Cement9	3080	24

【0427】

本発明によるセメントのCement 7、Cement 8、およびCement 9を使用して、セメント質組成物を形成させた。

【0428】

それらのセメント質組成物は、23で、346グラムのセメントを152グラムの水と(すなわち、水/セメント比:0.44で)、4000回転/分の攪拌を15秒間、次いで12,000回転/分の攪拌を35秒かけて混合することにより形成させた。

【0429】

2/レオロジー的試験

2a.Fann(登録商標)35粘度計

本明細書で先にI.予備的試験で説明したようにして、FANN(登録商標)35粘度計を使用することにより、外側の円筒の回転速度に応じて、セメント質組成物によって内側のスリーブの上に発生するトルクの変化を追跡すること、およびオン-オフベースでセメント質組成物を試験して、セメントと水の混合開始直後の粘度(初期粘度V1)、または23の温度で10分間の休止時間の後の粘度(粘度V2)を評価することが可能となる。

【 0 4 3 0 】

表 2 9 に、セメントの C e m e n t 7、C e m e n t 8、C e m e n t 9 を含むセメント質組成物の粘度 V 1 および V 2，さらにはセメントの C e m e n t 3 b i s 含むセメント質組成物のそれらで代表される、内側のスリーブに結合された保持バネ (r e t a i n i n g s p r i n g) のねじれ角の値を示す。

【 0 4 3 1 】

【表 3 0】

表 29

セメント質 組成物	使用した セメント	水/ セメント 比	Blaine 表面積 (cm ² /g)	相 C4A3\$ (%)	粘度 V1	粘度 V2
Compo15	Cement 3bis	0.41	3070	4	17	38
Compo16	Cement 3bis	0.48	3070	4	9	25
Compo20	Cement 7	0.44	2950	1	13	32
Compo21	Cement 8	0.44	3000	4	15	46
Compo22	Cement 9	0.44	3080	8	17	58

10

20

【 0 4 3 2 】

したがって、表 2 9 に見られるように、セメントの C e m e n t 7、C e m e n t 8、C e m e n t 9 を含むセメント質組成物 2 0 ~ 2 2 の粘度である V 1 および V 2 は、満足のいくものであって、その粘度であれば、周囲温度では、これらのセメント質組成物をポンプ輸送することが可能となる。

30

【 0 4 3 3 】

2 3 では、粘度の V 1 および V 2 は、マイナー相であるイーリマイト C 4 A 3 \$ のパーセントによって少し影響を受け、相イーリマイトが増えると、粘度の V 1 および V 2 が高くなる。

【 0 4 3 4 】

次の表 3 0 に、2 3 における、各種のセメント質組成物、C o m p o 1 6 および C o m p o 2 0 ~ C o m p o 2 2 の粘度を示すが、この場合、レオメーターの外側の円筒は、(上昇している過程では) 3 0 0 回転 / 分、次いで 6 0 0 回転 / 分で回転している。

【 0 4 3 5 】

40

【表 3 1】

表 30

セメント質 組成物	使用した セメント	水/ セメント 比	Blaine 表面積 (cm ² /g)	相 C4A3\$ (%)	粘度 (300 回転 /分 における)
Compo16	Cement 3bis	0.48	3070	4	62
Compo20	Cement 7	0.44	2950	1	75
Compo21	Cement 8	0.44	3000	4	100
Compo22	Cement 9	0.44	3080	8	103

10

【0436】

この場合もまた、23 では、高応力下での粘度が、マイナー相のイーリマイト C4A3\$ のパーセントによって少し影響を受け、相イーリマイトが増えると、粘度が高くなる
ことが、認められる。

20

【0437】

2b. Anton Paar 粘度計

本明細書で先に説明したように、Anton Paar 粘度計を使用すれば、所定の温度で、選択した速度でブレードを回転させて、時間の関数として粘度の変化を追跡することが可能である。

【0438】

この場合、プロペラの回転速度は 500 s^{-1} であり、温度は約 80 である。

【0439】

得られた曲線を用いると、凝結の開始点、すなわち、いわゆる「ゲル化」時間に、立ち
戻ることが可能であるが、この点は、曲線の勾配が変化するところに相当する。

30

【0440】

80 で、セメント質組成物の Compo20 ~ Compo22 によって Anton Paar レオメーターのブレードの上で発生するトルクの時間の関数としての変化を測定した。

【0441】

80 では、マイナー相のイーリマイト C4A3\$ が、ゲル化時間（凝結相の開始を示す）さらには組成物の総体粘度（overall viscosity）におよぼす影響はかなり大きい。

40

【0442】

実際のところ、ゲル化時間はそれぞれ、1%の相 C4A3\$ を含む組成物の Compo20 では約 30 分、4%の相 C4A3\$ を含む組成物の Compo21 では 5 時間 20 分、そして 8%の相 C4A3\$ を含む組成物の Compo22 では 6 時間 30 分である。

【0443】

したがって、驚くべきことには、セメント質組成物の中でマイナー相のイーリマイトの量が多くなると、ワーカビリティが向上する、すなわちオープンタイムが長くなるか、または増粘相が長くなる。

【0444】

したがって、高温では、マイナー相 C4A3\$ が、本発明によるセメント質組成物の凝

50

結に対して抑制効果を有していると考えられる。

【0445】

さらに、セメント質組成物が多くのマイナー相 C_4A_3S を含むほど、増粘相の際のセメント質組成物の 500 s^{-1} での剪断応力（動粘度に関連）がいずれの場合でも高くなる：Compo20では 150 Pa 、Compo21では約 250 Pa 、そしてCompo22では約 500 Pa 。

【0446】

したがって、80 では、増粘相でのセメント質組成物の動粘度は、マイナー相のイーリマイトの増大の影響を大きく受けると考えられる。

【0447】

10

3 / ブリーディング

本明細書で先に説明したブリーディングの実験を、本発明のCement7、Cement8、およびCement9を含むセメント質組成物について再度実施した。

【0448】

表31に、この実験の結果を示す。

【0449】

【表32】

表31

セメント質 組成物	使用した セメント	水/セメント 比	Blaine 比 表面積 (cm^2/g)	水ブリード (%)
Compo20	Cement7	0.44	2950	0.3
Compo21	Cement8	0.44	3000	1.1
Compo22	Cement9	0.44	3080	0.7

20

【0450】

30

ブリードした水のパーセントが極めて低く、API標準に適合させるのには十分に満足いくことが理解できる。

【0451】

4 / 密度

I. 8項で説明したようにして、セメント質組成物のCompo20～Compo22の密度を測定した。それらの結果を次の表32に示す。

【0452】

【表33】

表32

40

セメント質 組成物	使用した セメント	水/ セメント 比	Blaine 比 表面積 (cm^2/g)	比重 (ppg)
Compo20	Cement7	0.44	2950	15.8
Compo21	Cement8	0.44	3000	15.5
Compo22	Cement9	0.44	3080	15.6

50

【 0 4 5 3 】

したがって、本発明によるセメント質組成物の C o m p o 2 0 ~ C o m p o 2 2 の密度は、油井掘削用途には適していることに注目されたい。

【 0 4 5 4 】

したがって、マイナー相 C 4 A 3 \$ の存在は、本発明によるセメント質組成物の密度には何の影響も有していない。

【 0 4 5 5 】

5 / 交互汚染 (c r o s s - p o l l u t i o n)

本明細書で先に第 I . 6 b 項で説明したようにして、本発明によるセメントによるポルトランドセメントの汚染、またはポルトランドセメントによる本発明によるセメントの汚染の影響を、A n t o n P a a r 粘度計を使用して評価した。

【 0 4 5 6 】

相当するゲル化時間は、曲線の勾配における変化（増粘相から凝結相への移行を表す）の瞬間として測定され、その凝結時間は、セメント質組成物が形成されたときから、トルクが 4 m N ・ m に達する瞬間までに経過した時間幅に相当するということを思い出してほしい。

【 0 4 5 7 】

この測定のためには、以下のようにしてセメント質組成物を調製する：100 g のセメントを 44 g の水と（すなわち、水 / セメント比 = 0 . 44）、R a y n e r i T u r b o t e s t ミキサーを使用し、1000 回転 / 分で 15 秒、次いで 3300 回転 / 分で 120 秒かけて混合する。

【 0 4 5 8 】

次の表 33 に得られた結果を示す。

【 0 4 5 9 】

【表 34】

表 33

使用したセメント			Cement3bis + CSA の混合物に おける相 C4A3\$ (%)	測定された時間	
CementRef (%)	Cement3bis (%)	CSA (%)		20℃	
				ゲル化 (分)	凝結 (分)
25	69	6	8%	240	280
25	75	0	4%	190	260

【 0 4 6 0 】

セメントの C S A は、慣用されているアルミン酸スルホカルシウムセメントに相当し、在庫があってすぐに入手可能である。

【 0 4 6 1 】

これは、たとえば、P o l a r B e a r 社から市販されている、4900 cm² / g の B l a i n e 比表面積を有するセメント K T S 100 であってよい。この市販のセメントには、セメントの全重量に対して、重量で約 55 % の相 C 4 A 3 \$ が含まれている。

【 0 4 6 2 】

アルミン酸スルホカルシウムセメントを添加することによって、セメント質組成物の中に所定の量の相 C 4 A 3 \$ を導入し、本発明によるセメントによるポルトランドセメントの汚染、およびその逆にこの相が及ぼす影響を評価することが可能となる。

【 0 4 6 3 】

この場合、本発明によるセメントの C e m e n t 3 b i s とセメント C S A との混合物には、前記セメント混合物の全重量に対して、重量で約 8 % の相 C 4 A 3 \$ が含まれている。このセメントの混合物は、約 25 % のポルトランドセメントによる汚染に耐えられる

、すなわち約 25 % までのポルトランドセメントで汚染できる。

【0464】

そのセメントの混合物がポルトランドセメントによって汚染された場合、ゲル化時間および凝結時間が、明らかに長くなり、190分および260分から240分および280分へと移る。

【0465】

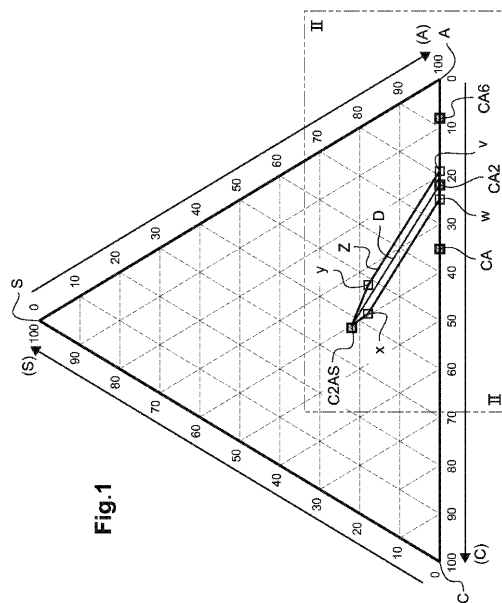
したがって、マイナー相 C4A3\$を増やすことによって、ポルトランドセメントによる本発明によるセメントの汚染の影響をさらに低くすることが可能となる。

【0466】

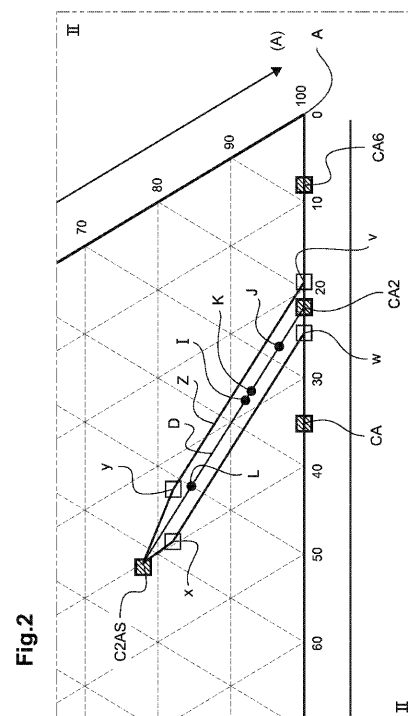
その結果、本発明によるセメントを使用する時と、ポルトランドセメントを使用する時との間で、設備を除染する必要はない。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 18/14 (2006.01) C 0 4 B 18/14 A
 C 0 4 B 18/14 Z

(72)発明者 フィッツジェラルド・マーク, ウィンスロー
 アメリカ合州国 7 7 3 4 6 テキサス フムヒル ロスティー アンカー シティー 1 8 8 1
 8

(72)発明者 アルト・チャールス, ウォルター
 アメリカ合州国 2 3 3 2 2 ヴァージニア チェサピーク ガンストン コート 1 4 1 2

(72)発明者 トュリユール, フィリップ
 フランス国 3 8 0 8 0 リサル ダボ リュ ド ラ ッシュ 4 テール.

(72)発明者 ソト, ラスタナ
 フランス国 6 9 0 0 3 リヨン リュ ギ 1 1

(72)発明者 リーヴァン, ミカエル
 フランス国 3 8 6 3 0 ヴェイリン-トゥーリン モテ デュ ブルネ 1 4

審査官 田中 永一

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 9 4 2 4 8 (J P , A)
 特表 2 0 1 2 - 5 2 0 8 2 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 1 6 8 4 3 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 6 5 2 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 6 7 9 3 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 1 5 4 1 8 0 (J P , A)
 特開平 0 8 - 2 6 8 7 3 8 (J P , A)

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