

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5586462号
(P5586462)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014.8.1)

(51) Int.Cl.

C O 4 B 7/345 (2006.01)

F I

C O 4 B 7/345

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-517300 (P2010-517300)	(73) 特許権者	509305321
(86) (22) 出願日	平成20年7月16日 (2008.7.16)		カールスルーアー・インスティトゥート・
(65) 公表番号	特表2010-534608 (P2010-534608A)		フュア・テヒノロギー
(43) 公表日	平成22年11月11日 (2010.11.11)		Karlsruher Institut
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/005786		fuer Technologie
(87) 国際公開番号	W02009/015771		ドイツ連邦共和国, 76131 カールス
(87) 国際公開日	平成21年2月5日 (2009.2.5)		ルーエ, カイザーシュトラッセ 12
審査請求日	平成23年6月24日 (2011.6.24)		Kaiserstrasse 12, 7
(31) 優先権主張番号	102007035258.3		6131 Karlsruhe, Ger
(32) 優先日	平成19年7月27日 (2007.7.27)		many
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100075166
			弁理士 山口 巖
		(72) 発明者	ボイヒレ、ギュンター
			ドイツ連邦共和国 76185 カールス
			ルーエ、カイザーアレー 109
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単相水硬性結合材、その製造方法及びそれを使用して製造される建材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 5より多い平均架橋酸素とシラノール基とを有するシリケート構造単位を含む配置でケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する単相水硬性結合材であって、カルシウム原子が、6つ以上の酸素が配位する金属原子 $M[6]^{x+}$ で、その一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、又はケイ素原子が、 Al 、 Ge 、 B 、 P 、 Fe 、 Be 及び Ti 原子からなる群から選ばれる、酸素が四面体的に配位する原子 $M[4]^{y+}$ で、一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比が 0.2 ~ 2.0 の値を有し、そして結合材が 3.5 重量% ~ 20 重量%の H_2O を含有する単相水硬性結合材。

10

【請求項 2】

前記 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比が 0.3 ~ 1.0 の値を有する、請求項 1 に記載の単相水硬性結合材。

【請求項 3】

カルシウム原子の一部が Na 、 K 、 Li 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 $Fe[+II]$ 又は $Al[+III]$ 原子で置換されている、請求項 1 又は 2 に記載の単相水硬性結合材。

【請求項 4】

水を加えた後に反応して水和物を生成する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材であって、水和物の 50 重量%超が 1.5 より小さい $[CaO + (x/2) \cdot$

20

$(M[6]^{x+}O_{x/2}) : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比を有するケイ酸カルシウム水和物である単相水硬性結合材。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材を含有する混合物。

【請求項 6】

少なくとも 10 重量 % の単相水硬性結合材を含有する、請求項 5 に記載の混合物。

【請求項 7】

・ カルシウム原子、ケイ素原子、酸素原子及び水素原子を、構造水、結晶水又は水酸化物基の形態及び 0 ~ 2 の架橋酸素を有するシリケート構造単位の形態で含有する第 1 出発原料を、3 ~ 4 の架橋酸素を有するシリケート構造単位を有する固体シリケート原材料の形態の第 2 出発原料と、反応粉碎する工程と、

・ この単相水硬性結合材を、 H_2O 含有率が 20 重量 % を超える場合、3.5 重量 % ~ 20 重量 % の H_2O 含有率になるまで乾燥させる工程とを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材の製造方法。

【請求項 8】

・ カルシウム原子、ケイ素原子、酸素原子及び構造水、結晶水又は水酸化物基の形態で存在する水素原子、並びに 0 ~ 2 の架橋酸素を有するシリケート構造単位を有する、反応粉碎時に第 1 出発原料を形成する材料を、3 ~ 4 の架橋酸素を有するシリケート構造単位を有する固体シリケート原材料の形態の第 2 出発原料と反応粉碎する工程と、

・ この単相水硬性結合材を、 H_2O 含有率が 20 重量 % を超える場合、3.5 重量 % ~ 20 重量 % の H_2O 含有率になるまで乾燥させる工程とを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材の製造方法。

【請求項 9】

・ 請求項 7 による第 1 出発原料又は請求項 8 に従って反応粉碎中に第 1 出発原料を形成する材料を含有し、かつ、請求項 7 又は 8 による第 2 出発原料及び更なる材料を含有する原材料を反応粉碎する工程と、

・ 単相水硬性結合材の H_2O 含有率が 20 重量 % を超える場合、混合物を、それに含有される単相水硬性結合材の H_2O 含有率が 3.5 重量 % ~ 20 重量 % になるまで、乾燥させる工程と、を含む、請求項 5 又は 6 に記載の混合物の製造方法。

【請求項 10】

石英又は石英砂が第 2 出発原料として使用される、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

第 1 及び第 2 原材料が 1 つの材料中に一緒に存在する、請求項 7、9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

建材としてもはや使用されない、骨材又は砂を含有してもよい、セメントストーン又はモルタルが直接粉碎される、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材又は請求項 5 若しくは 6 に記載の混合物の水による固化と、その後の硬化によって製造される建材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単相水硬性結合材、かかる結合材を有する混合物、この結合材及び混合物の製造方法並びにこの結合材又は混合物で製造される建材に関する。

【背景技術】

【0002】

水硬反応性は、結果として固体材料が形成される、結合材の水との反応を説明する。このプロセスの定義は、ポルトランドセメント等の、従来既知の水硬性結合材に基づいて行われる。Haerig, Guenther, in Klausen, Technologie der Baustoffe [Technology of Building Materials (建材の技術)], C. F. Mueller Verlag, Heidelberg, 1996年, 53ページによれば、水硬性結合材は、水が加えられた後に、水中だけでなく空気中でも硬化する。H. F. W. Taylor, The chemistry of cements (セメントの化学), Academic Press, London 1964年, 2ページ以下参照によれば、セメントは、水と混合されてペースト(セメントペースト)となり、水とセメント中に存在する化合物との間の化学反応によって独立して硬直し始め、硬化してセメントストーンとなる水硬性結合材である。このプロセスで、硬直及び硬化は、乾燥にも空気からの CO_2 との反応にも依存しない。それ故、この反応は、空気中でも水中でも進行する。

10

【0003】

更に、潜在的水硬性結合材(いわゆるポゾラン結合材)も公知である。Haerig(上記を参照されたい)によれば、それらは、水が加えられた後に、活性化剤の存在下でのみ、硬化する。固化反応を開始させるために、例えば石灰水和物又はポルトランドセメントが加えられるが、独自の反応は全くないであろう。

20

【0004】

シリケートをベースとする従来既知の水硬性結合材は、いかなる分子水も含有せず、それらの水硬成分は、それらの総和式中に水素を全く含有せず、水硬成分は、大部分、結晶性アルカリ(土類)シリケートからなる。H. F. W. Taylor, The chemistry of cements (セメントの化学), Academic Press, London 1964年, 2ページ以下参照によれば、水硬活性相のシリケート陰イオンは、単一の孤立した又は単量体のシリケート四面体(Q^0)の形態で存在する。例外は、環状シリケートであって、塩素を含有する、希少相ベリナイト(rare phase belinite)である。ベリナイトでは、各シリケート四面体は、共通の酸素を介して2つの更なるシリケート四面体と結合している(Q^2)。シリケートをベースとする全ての従来既知の水硬性結合材は、少なくとも2の $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ モル比を有する。

30

【0005】

かかる水硬性結合材は、コンクリート、モルタル等の固体建材を製造するために、しばしばセメントとして又は特別な結合材中に、純粋に又は他の材料と混合して、使用される。更に、より高縮合のシリケートで非晶質の(しかし水硬性ではない)結合材の2つの更なるタイプが技術的に重要である。即ち、一方では、水ガラスであり、他方では、高炉スラグ、フライアッシュ等々の、潜在的水硬性材料又はポゾラン材料である。

【0006】

1. セメントは、炭酸カルシウム及びシリケート含有体を一緒に、凡そ1,450で、焼成することによって、(セメント)クリンカーと呼ばれ、そして実質的に水硬反応性のクリンカー相ケイ酸三カルシウム(エーライト、 Ca_3SiO_5)、ケイ酸二カルシウム(ビーライト、特に $-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$)並びに、下位レベルで、アルミン酸三カルシウム $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 及びカルシウムアルミネートフェライト $\text{Ca}_4(\text{Al}, \text{Fe})_4\text{O}_{10}$ からなる生成物となる。粉碎し、反応抑制剤として、更なる材料、特に石膏又は硬石膏、を添加することによって、いわゆるポルトランドセメント(CEM I)が得られる。CEM Iは、多くの場合、潜在的水硬性シリケートと共に粉碎され、セメントタイプCEM I~CEM Vになる。粉碎により、表面積が増し、水硬反応の速度が加速される。DIN 1164によれば、ポルトランドセメントは、61%~69%の酸化カルシウム CaO 、18%~24%の二酸化ケイ素 SiO_2 、4%~8%の酸化アルミニウム Al_2O_3 及び1%~4%の酸化鉄 Fe_2O_3 からなる。

40

【0007】

50

2. 更に、いわゆる水ガラスが製造される。これらは、アルカリ酸化物及び SiO_2 から製造された、固体であるが水溶性のガラスであり、凡そ 1,400 で熔融する。水ガラスは、高濃度の強アルカリ性溶液又は粉末として使用される。

【0008】

3. 更に、シリケート出発原料をアルカリ溶液と反応させて結合材を生じさせることができる。ここでは、アルカリ水酸化物がアルカリ溶液として使用される。生じた生成物は、大抵、ジオポリマーと呼ばれるが、それは、経済的重要性が小さいものであるにすぎない。

【0009】

タイプ2及び3、水ガラス及びジオポリマーは、それらが溶液として、即ち、固体でなく既に存在し、そしてそれらの高い水溶解度（アルカリシリケート）のために水中で、それぞれ、硬化しないか、固体材料としてよく反応せず、そして水硬反応を発動するために C E M I 又はアルカリ溶液等の添加剤を必要とするかのどちらかであるので、初めに述べられた定義の意味では、ほんの限られた程度にのみ、水硬性結合材と見なされるべきである。それらの製造は、特定の出発原料及びそれぞれの幾つかの労力を要する手順工程の両方を必要とし、それはそれらの製造を高価なものにする。同時に、様々な添加剤とのそれらの相溶性は、非常に高い pH 値のために極度に制限され、一般に非常に遅い反応速度に効果的に影響を及ぼすことは可能ではなく、特に、それを加速することは可能ではない。制限された処理可能性（遅い硬化、強アルカリ性反応）及び低強度のために、それらの適用範囲は制限される。

【0010】

最もよく知られており、最も多くの場合に使用される水硬性結合材は、セメント、特にポルトランドセメントである。約 1,450 以下の温度でのプレ生成物セメントクリンカーの製造に必要とされる焼成プロセスは、H. F. W. Taylor, Cement chemistry (セメント化学), Academic Press, London 1990年、64ページ以下参照によれば、特に多くのエネルギー、セメントクリンカーの 1 kg 当たり + 1,761 kJ の理論反応エンタルピー、を使用する。必要とされるエネルギーの不当に大きな割合が、石灰石、石灰質粘土又は他の石灰質材料に由来する炭酸カルシウムのカ焼（又は脱炭酸）によって占められる。この反応は、 CO_2 を放出し、セメントクリンカーの 1 kg 当たり + 2,138 kJ の反応エンタルピーで、反応全体に強

【0011】

1 kg のポルトランドセメントを製造するために、約 1.2 kg の石灰が必要とされる。更に、水硬活性クリンカー相エーライト、ビーライト、アルミン酸三カルシウム及びカルシウムアルミネートフェライトを生み出すために、出発原料を部分的に熔融させることが必要である。最終生成物ポルトランドセメントについて、理論的に必要とされるエネルギー、熱損失、粉碎エネルギー等の合計として、1 kg 当たり約 + 4,300 kJ の実際の全エネルギー消費が生じる。

【0012】

ポルトランドセメントの製造中に、クリンカー 1 kg 当たり合計約 850 g になる、大量の CO_2 が炭酸カルシウム含有材料から放出される。

【0013】

ポルトランドセメントと水との反応は、固化（硬化）につながる。H. F. W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990年、218ページによれば、C-S-Hゲル、即ち、不十分に結晶性のケイ酸カルシウム水和物、並びにアルミン酸カルシウム水和物及びポルトランドイト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成する。後者は、固化反応の必然的な結果であり、その固化物、即ち、硬化セメントストーン中で約 20 重量%の割合で存在する。

【0014】

一般に、特にプレ生成物クリンカーで、ポルトランドセメント中の全カルシウム含有率

10

20

30

40

50

を実質的に下げることは可能ではない。何故なら、そうすると、水硬反応性が強く低下するからである。ところで、 $(CaO) : (SiO_2)$ モル比と一致する $Ca : Si$ モル比として表される全カルシウム含有率は、常に 3.0 ± 0.2 にある。ケイ酸三カルシウム Ca_3SiO_5 の反応から実質的に生じる、ポルトランドセメントからのセメントストーン中に存在する $C-S-H$ ゲルでできた結合材マトリックスは、 $1.7 \sim 1.8$ の $Ca : Si$ モル比を有する。過剰の CaO は、水和後にポルトランダイト $Ca(OH)_2$ として存在する。

【0015】

ポルトランダイトは、小程度にのみ建材の機械的安定性に寄与する。むしろ、ポルトランダイトは、そのとき約 $pH 12.5$ であるが、セメントの用役中に建材の pH 値を決定する。酸攻撃は、最初はポルトランダイトによって緩衝されるが、例えば、 CO_2 によって $CaCO_3$ へ変換されてしまうことによって、それが消費されてしまうとすぐに、 pH 値は低下し、 $C-S-H$ ゲルでできた結合材マトリックスは攻撃され、分解するであろう。

10

【0016】

構造をできるだけ密にすることによって、この反応を抑制し、こうして物質運搬速度を遅くすることは可能である。しかしながら、ポルトランダイトそれ自体の溶解が攻撃の可能性を生み出すであろう。従って、ポルトランダイトによるセメント中の pH 値の緩衝は、構造用スチールの制限された腐食保護を意味する。これとは対照的に、ポルトランダイトによって生み出される高いアルカリ度は、有機フィラー等の、セメント接合建材における塩基又はアルカリ感受性の添加剤の使用を妨げる。腐食保護には、 9.5 より高い pH 値で足りる。

20

【0017】

ポルトランドセメントは、それが固化するときに、ポルトランダイトの形成に実質的に由来する大きな反応エンタルピーを放出し、大きい、大量の又は嵩張る建築要素中の熱蓄積につながる。単位時間当たりの熱発生は、粒径拡大、添加剤又はフライアッシュによる希釈により反応速度を減速させることによって、低減されるかもしれない。しかしながら、これが、また、強度発揮を阻害するのも事実である。

【0018】

セメントストーンの強度は、たったの約 50 重量%しかない主成分 $C-S-H$ ゲルによって決定される。それ故、ポルトランドセメントから製造されるセメントストーンの強度決定成分を製造するための有効なエネルギー消費は、 1 kg 当たり凡そ $8,600\text{ kJ}$ である。本質的にはアルミン酸カルシウム水和物及びポルトランダイトである、セメントストーンの他の半分は、材料又は建材の強度にほとんど寄与せず、強度に関しては、それは望ましくない副生物である。ポルトランダイトの量は、技術システムにおいて、後でマイクロシリカ又は潜在的な水硬性物質を混ぜることによって、減らしてもよい。過剰のポルトランダイトは、次に、マイクロシリカを消費することによって、追加のケイ酸カルシウム水和物へとゆっくり反応するであろう。しかしながら、このプロセスは労力を要し、かつ、費用が掛かる。

30

【0019】

更に、 $C-S-H$ ゲルは、様々な量のカルシウムを組み込んでもよい。カルシウム含有率が增大するとき、関連シリケート構造単位の架橋度は低下し、それらの化学的安定性だけでなく建材の強度へのそれらの寄与は低下するであろう。固化したポルトランドセメントストーン中に、 $C-S-H$ ゲルは、 $1.7 \sim 1.8$ の $Ca : Si$ モル比で存在する。これに対し、ケイ酸カルシウム水和物は、 $0.5 \sim 3.0$ の $Ca : Si$ モル比の範囲で存在する。これは、天然由来の又は合成的に製造された固体材料によって証明される。

40

【0020】

上述の理由により、一般に、硬化した水硬性結合材中、特にポルトランドセメントからのセメントストーン中に、低いカルシウム含有率を有する $C-S-H$ ゲルを狙うことは意味があるであろう。しかしながら、ロータリーキルン中でのポルトランドセメントクリン

50

カー製造時のカルシウム含有率の僅かな低下は、反応性が低いケイ酸カルシウムを、特にピーライト含有率の増大を、もたらす。カルシウム含有率の更なる低下は、ウォラストナイト - CaSiO_3 、擬ウォラストナイト - CaSiO_3 、又はランキナイト $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 等の水硬不活性な生成物につながる。このように、即ち、「クリンカールート」で、低カルシウムの水硬性結合材を得ることは可能ではない。

【0021】

$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ の系には、2.0より小さい、特に1.0以下の、Ca:Siモル比を有する純ケイ酸カルシウム水和物が存在する。天然由来鉱物、即ち、11 トバモライト、14 トバモライト、ゾノライト、 $-\text{C}_2\text{SH}$ 又はスオルン石 [Young - Hwei Huang, Suolunite, a new mineral (スオルン石、新規鉱物), American Mineralogist 53 (1968), 349ページによる]等、並びに合成製品が知られている。それらのCa:Siモル比に基いて、これらの化合物は、0 ~ 2のシリケート架橋酸素を有し、幾つかの場合には、シラノール基を含有するが、水硬活性又は潜在的な水硬挙動は、これらの相のいずれについても全く知られていない。

10

【0022】

更に、カルシウムイオンが、 $\text{M}^{(+1)}\text{H}_x\text{M}^{(+1)}_{(2-x)}[\text{SiO}_4]$ で部分的に置換されている化合物がある。ここで、 $\text{M}^{(+1)} = \text{アルカリ土類金属}$ であり、 $\text{M}^{(+1)} = \text{アルカリ金属}$ である。この場合には、上述の純ケイ酸カルシウム水和物中と類似のCa:Siモル比、従って類似の架橋度、が、また、存在するので、幾つかの場合には、シラノール基が存在する。水硬反応又は潜在的な水硬挙動は、これらの相のいずれについても全く知られていない。

20

【0023】

Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass (粉碎された石英及び石英ガラスから製造されるメカノ-ラジカル), Powder Tech. 85 (1995), 269ページに、Hasegawaらは、石英の粉碎中に起こる変化について記述しているが、ここで、分光分析法によって石英の表面上に欠陥部分を証明している。このプロセスでは、水硬性結合材は全く生成しない。

【0024】

Modification of kaolinite surfaces through mechano-chemical activation with quartz: a diffuse reflectance infrared fourier transform and chemometrics study (石英についての機械的 - 化学的活性化によるカオリナイト表面の変性: 拡散反射法赤外フーリエ変換及び計量化学研究), Appl. Spectroscopy 60 (2006), 1414ページに、Carmodyらは、カオリナイト表面の変化を、それらを石英と一緒に粉碎することによって、証明している。この場合は、水硬反応性である新しい相は、生成しない。

30

【0025】

Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement (エネルギー的に変性されたセメント対相当するブレンドセメントの性能メカニズム), Cem. Concr. Res. 35 (2005), 315ページに、Justnesらは、石英とセメントの共粉碎及びそのときに起こる両混合物成分の粒度の減少を記載している。ここでも、新しい相は全く生成しない。石英は、明確に、非反応性フィラーと呼ばれる。

40

【0026】

M. Senna, Incipient chemical interactions between fine particles under mechanical

50

stress - a feasibility of producing advanced materials via mechanochemical routes (機械的応力下での微細粒子間の初期の化学的相互作用 - メカノケミカルルートによる先端材料の製造の実現可能性), Solid state Ionics 63 - 65 (1993) 3 - 9 ページから、例えば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び SiO_2 のような、非常に微細な粒子の形態での酸化物及び水酸化物が、ソフトメカノケミストリーとも呼ばれる粉碎均質化によって、ヒドロキシル基の又は水の影響下に、それらの表面で変化することが、知られている。このプロセスでは、結晶構造の破壊(非晶質化)及び水酸化物の脱水を観察することができた。これらの結果は、水硬活性ではないセラミックを焼成するための熱処理の明らかな変化によって得られた。

10

【0027】

国際公開第2007/017142 A2号パンフレットは、ピーライト結合材の製造方法を開示している。ピーライトは、酸素に結合した水素を含有せず、0の架橋酸素を有する。

【0028】

独国特許第22 22 545 B2号明細書は、結晶性ゾノトライト型の含水ケイ酸カルシウムの製造方法を開示している。水熱合成の故に、この特許に記載された非晶質のプレ生成物は、水硬的に硬化しない水和物である。

【0029】

欧州特許第0 500 840 B1号明細書は、テクトアルモ(tectoalum o)シリケートが4の架橋酸素を有する、テクトアルモシリケートセメント並びに対応する製造方法を開示している。更に、対応する化合物の水硬性硬化は、C - S - H相の形成に基づいていない。

20

【0030】

解体材料からの二次原材料の製造方法を記載している、独国特許出願公開第195 48 645 A1号明細書によれば、コンクリート解体材料が粉碎によって活性化される。しかしながら、この粉碎は、水硬生成物が全く形成されず、セメント原料混合物成分として使用することができる生成物が形成されるように行われる。コンクリート解体材料が使用される場合、出発成分は更にサルフェート含有物を含有するが、このものは、反応生成物として単相生成物の製造を妨げる可能性がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0031】

そこから出発して、本発明の目的は、単相水硬性結合材、かかる結合材を含有する混合物、建材及び混合物の製造方法、並びに前記結合材又は混合物で製造された、前述の欠点及び制限を持たない、建材を提供することである。

【0032】

特に、従来のポルトランドセメント及び水硬性結合材又は潜在的水硬性結合材と比べて、

- ・ 結合材の製造に際して、エネルギー消費を低くし、即ち、低温で製造され、
- ・ CO_2 排出量を低くし、
- ・ 水和に際して、より低い又はより一様な総熱放出を示し、かつ、
- ・ それぞれ、この結合材を使用して製造された、建材及び材料について、より高い耐久性及び強度を達成する

40

シリケートをベースとする単相水硬性結合材及びこの結合材を含有する混合物が提供されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0033】

この目的は、単相水硬性結合材に関しては、請求項1に記載の発明(Q^{1.5}より高い平均架橋度とシラノール基とを有するシリケート構造単位を含む配置でケイ素原子、カルシ

50

ウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する単相水硬性結合材であって、カルシウム原子が、酸素が6重以上に配位する金属原子M[6]^{x+}で、その一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、及び/又はケイ素原子が、酸素が四面体的に配位する金属原子M[4]^{y+}で、一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比が0.2 ~ 2.0の値を有し、そして結合材が3.5重量% ~ 20重量%のH₂Oを含有する単相水硬性結合材)によって、混合物に関しては、請求項6に記載の発明(上記本発明の単相水硬性結合材を含有する混合物)によって、製造方法に関しては、請求項8 ~ 10のいずれか一項に記載の発明(カルシウム原子、ケイ素原子、酸素原子及び水素原子を、構造水、結晶水又は水酸化物基の形態及びQ⁰ ~ Q²の架橋度を有するシリケート構造単位の形態で含有する第1出発原料を、Q³ ~ Q⁴の架橋度を有するシリケート構造単位の固体シリケート原材料の形態の第2出発原料と、反応粉碎する工程と、この単相水硬性結合材を、H₂O含有率が20重量%を超える場合、3.5重量% ~ 20重量%のH₂O含有率になるまで乾燥させる工程とを含む、上記本発明の単相水硬性結合材の製造方法、カルシウム原子、ケイ素原子、酸素原子及び構造水、結晶水又は水酸化物基の形態で存在する水素原子、並びにQ⁰ ~ Q²の架橋度を有するシリケート構造単位を含有する、反応粉碎時に第1出発原料を形成する材料を、Q³ ~ Q⁴のシリケート構造単位の架橋度を有する固体シリケート原材料の形態の第2出発原料と反応粉碎する工程と、この単相水硬性結合材を、H₂O含有率が20重量%を超える場合、3.5重量% ~ 20重量%のH₂O含有率になるまで乾燥させる工程とを含む、上記本発明の単相水硬性結合材の製造方法、或いは第1出発原料又は反応粉碎中に第1出発原料を形成する材料を含有し、かつ、第2出発原料及び更なる材料を含有する原材料を反応粉碎する工程と、単相水硬性結合材のH₂O含有率が20重量%を超える場合、混合物を、それに含有される単相水硬性結合材のH₂O含有率が3.5重量% ~ 20重量%になるまで、乾燥させる工程と、を含む、上記本発明の混合物の製造方法)によって、そして、建材に関しては、請求項14に記載の発明(上記本発明の単相水硬性結合材又は上記本発明の混合物の水による固化と、その後の硬化によって製造される建材)によって達成される。上記各請求項に従属する下位クレームはそれぞれ、本発明の有利な実施形態を記載する。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明の水硬性結合材は、カルシウム、ケイ素、酸素、及び水素を含有する水硬活性なシリケート化合物である。他の元素もまた結合材の成分であってもよく、それらの組み込みのタイプに従って区別される：アルカリ金属、特にナトリウム；アルカリ土類金属、特にマグネシウム、又は他の二価カチオン、特にFe[+II]及びマンガン；三価カチオン、特にAl[+III]、が酸素が6重以上で配位したM[6]^{x+}として組み込まれ、ここで、M[6]^{x+}は一部カルシウムと置き換わる。酸素によって四面体配位された元素、特にリン、アルミニウム又はFe³⁺は、酸素アニオンを形成し、M[4]^{y+}として四面体位置にホスフェート、アルミネート又はフェラートとして組み込まれ、部分的にケイ素と置き換わる。両性のアルミニウムが、まさしくマグネシウムのように、両変形に好適である。指数x+及びy+はそれぞれ、該当カチオンの電荷を示す。

【0035】

本発明の水硬性結合材の化学量論は、0.2 ~ 2.0、特に好ましくは0.3 ~ 1.0以下の範囲Ca : Siモル比によって規定される。成分である酸素、水素及びカルシウム並びに更なる元素は、電荷つり合いを配慮する。カルシウム又はケイ素原子の一部が、それぞれ、置換基M[6]^{x+}O_{x/2}及びM[4]^{y+}O_{y/2}で置換される場合には、(CaO) : (SiO₂)モル比と一致するCa : Siの簡単なモル比の代わりに、修正モル比 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ が、示される

であろう。

【 0 0 3 6 】

X線回折研究(X線粉末回折法)により、結合材はX線非晶質であることが分かった。

【 0 0 3 7 】

シリケートイオンは、その中心が四面体配位したケイ素によって占められる酸素四面体からなる。このように構築されたシリケート四面体は、共通の酸素原子を介して互いに結合している。ケイ素原子は、より高い割合でアルミニウム原子によって、そして、より低い割合でホウ素、ゲルマニウム、チタン、鉄、ベリリウム又はリン原子によって、置換されてもよい。本発明の水硬性結合材におけるシリケートイオンの構造は、四面体の可変結合によって特徴付けられる。

10

【 0 0 3 8 】

^{29}Si 固体NMR分光分析法での研究は、シリケート架橋度の幅広い分布を示した：NMRシグナルは、 Q^0 (単量体のシリケート四面体) について典型的な化学シフトと共に Q^1 、 Q^2 、 $\text{Q}^3 \sim \text{Q}^4$ について現れた。指数は、対象の四面体に、共通の酸素を介して、結合した隣接四面体の数を示す： Q^1 はシリケート二量体又は Q^2 鎖結合を有する鎖配置における末端シリケート四面体を示し、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ、3つ及び4つの隣接シリケート四面体を持ったシリケート四面体に相当する。見出された単相水硬性結合材の分布幅は、少なくとも1の、平均架橋酸素を有し、様々な架橋酸素 n の発生のみならず、各結合タイプの高い不規則性をも証明する。

【 0 0 3 9 】

20

ケイ素原子を、他のネットワーク形成元素、特にアルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム、リン、鉄、ベリリウム又はチタン、の原子で、ある程度置換することは可能である。最大で1：2のAl：Siモル比に達するかもしれないアルミニウム置換が特に妥当である。

【 0 0 4 0 】

カルシウム原子は、負に帯電したシリケート単位の結合相手として、 Ca^{2+} イオンの形態で存在する。これをNa、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II]又はAl[+III]原子で部分的に置換することが可能である。

【 0 0 4 1 】

水素原子は、シラノール基の形態で、場合により、分子水として又は水酸化物として存在し、この存在は、 $\text{Si}-\text{OH}$ (シラノール基) 振動モードが見出されるラーマン(Raman)分光分析法を用いて検出することができる。そのほかに、 $\text{Ca}-\text{OH}$ 及び $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ についての振動モードを検出することができる。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の単相水硬性結合材の合計 H_2O 含有率(含水率)は、セメントクリンカー等の公知の結合材とは違っている。それは、酸素-水素結合で結合している結合材の割合を含み、ここで H_2O 含有率は3.5重量%~20重量%である。

【 0 0 4 3 】

このように、本発明は、水硬活性ケイ酸カルシウムからなる単相水硬性結合材に関する。ポルトランドセメントと比較して、本結合材は、より少ないカルシウム及びより少ないカルシウム置換元素を含有し、その結果、モル比 $[\text{CaO} + (\text{x}/2) \cdot (\text{M}[\text{6}]^{\text{x}+}\text{O}_{\text{x}/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[\text{4}]^{\text{y}+}\text{O}_{\text{y}/2}]$ がより低い。本発明の単相水硬性結合材は、定性的には、ポルトランドセメントと同じ出発原料から合成されるが、それとは異なる量で使用される出発原料から製造されてもよい。更に、この製造プロセスは、より低い温度を必要とし、従って、エネルギー消費及び二酸化炭素排出が減少する。

40

【 0 0 4 4 】

更に、本発明は、本発明の単相水硬性結合材をある割合で含む混合物に関する。好ましくは、この割合は、少なくとも10重量%、特に好ましくは、少なくとも25重量%、とりわけ好ましくは、少なくとも50重量%である。

【 0 0 4 5 】

50

ポルトランドセメントから公知であるように、固化及びまた硬化は、水と混合することによって実施され、場合により水中で行われる。水和は、機械的固体建材を生み出す。本発明の水硬性結合材の水硬反応は、ポルトランダイト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成せず、どんな時にもそれはX線回折によって検出することができない。更に、固化反応は、ポルトランドセメントの水和中よりも低い放熱で進行する。ポルトランドセメントの場合に既に知られているように、固化速度は、有機添加剤等の、表面活性添加剤によってだけでなく、様々な元素に置換すること、処理（例えば、粉碎）を変えることによって広範囲に調節することができる。水和熱の最大はそのとき、数分の期間後に又は数日後にようやく達せられるであろう。

【0046】

10

固化時に、本発明の水硬性結合材は、反応して、少なくとも0.2で1.5未満のモル比を有するケイ酸カルシウム水和物 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 相を生じる。このプロセスで、シリケート構造単位の架橋は、分子レベルで起こり、固化は巨視的レベルで起こる。

【0047】

出発原料の組成により、水和生成物は、更なるアルカリ金属、アルカリ土類金属又は他の元素を、場合によっては、含んでいてもよく、これによって、1.0以下の $\text{Ca}:\text{Si}$ モル比ないし $[\text{CaO} + (\text{x}/2) \cdot (\text{M}[\text{6}]^{\text{x}+}\text{O}_{\text{x}/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[\text{4}]^{\text{y}+}\text{O}_{\text{y}/2}]$ 修正モル比を有するケイ酸カルシウム水和物が生成する。それとは対照的に、固化ポルトランドセメントは、1.7～1.8の $\text{Ca}:\text{Si}$ モル比を有する $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ ゲル（セメントゲル）からなり、更にポルトランダイト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含有する。

20

【0048】

固化反応によって製造された本発明の建材は、ポルトランダイトの不存在の故に、ポルトランドセメントからのセメントストーンと比べてより低い $\text{Ca}:\text{Si}$ モル比の故に、そしてシリケート構造単位のより高い架橋度の故に、ポルトランドセメントストーンより、化学的に安定である。28日後に測定された圧縮強度は、 20 N/mm^2 を超える。この値は、 32.5 、 42.5 、及び 52.5 N/mm^2 の強度について3つの異なるクラスを表示するセメントについての欧州標準 $\text{EN } 197$ の範囲内である。

【0049】

本発明の結合材が1%未満の Na_2O を含有する場合、それは、アルカリ耐久性がより低い無機又は有機繊維等の、アルカリ感受性の添加剤と一緒に、本発明の建材へと転換させられてもよい。

30

【0050】

本発明の単相水硬性結合材又は本発明の単相水硬性結合材を含有する混合物の製造は、単量体の又は二量体のシリケート構造単位（即ち、ケイ酸カルシウム）を有するカルシウム、ケイ素及び酸素を含有するプレ生成物を、石英又は石英砂等の、高い架橋度を有する固体シリケート原材料と共に粉碎すること（反応粉碎すること）によって行われる。

【0051】

この場合、第1出発原料は、構造水、結晶水又はOH基の形態で及び単量体の又は二量体のシリケート単位の形態で存在する化学元素、カルシウム、ケイ素、酸素及び水素によって特徴付けられる。

40

【0052】

第2出発原料は、 $\text{Q}^3 \sim \text{Q}^4$ のシリケート四面体の高い架橋度によって特徴付けられるシリケート固体材料である。

【0053】

特定の実施形態では、両出発原料は共通の材料中に存在する。この目的のためには、ケイ酸カルシウム水和物、及び場合により骨材及び砂を含有する、古い、即ち、建材としてもはや使用されない、セメントストーン又はモルタルが好適であり、これらは、直接粉碎される。

【0054】

更に、この実施形態の特定の変形では、出発原料の1つが、一定の組成を達成するため

50

に、特に本発明の範囲内の所望の $\text{Ca} : \text{Si}$ モル比を考慮して、更に加えられる。更に、少量の水がこの調整のために加えられてもよい。

【0055】

更なる実施形態では、粉碎中に最初に反応して第1出発原料となる出発材料、及び第2出発原料が使用される。好ましくは、最初に、ポルトランライト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及びエアロジル（非晶質 SiO_2 ）の粉碎が行われる。まず、ポルトランライト及びエアロジルが反応して、第1出発原料、即ち、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 相を形成し、これは次に、第2出発原料、更に高分子エアロジル、と反応して、本発明の結合材となる。

【0056】

本発明の単相水硬性結合材は、出発原料を、好ましくはディスク振動ミル、ボールミル又はローラーミル等の高められた剪断及び圧力影響下に、粉碎することによって生成する。2つの反応物は、1.5より大きい平均架橋酸素を有する新たな材料を形成する。第2出発原料は、共粉碎中に解重合されるであろう。このように製造された単相結合材は、シラノール基を持ったシリケート構造単位を含有し、結合材が水と混合されるときに水硬反応し、固化及び強化に至る。

10

【0057】

出発原料（反応物）の種類及び組成は、共粉碎のパラメーターと一緒に、結合材の正確な組成、構造及び水硬反応性を決定する。特に、カルシウム含有は、例えば、合成ケイ酸カルシウム水和物が $1.0 \sim 1.2$ で変化する $\text{Ca} : \text{Si}$ モル比を有する第1出発原料として使用される場合には、急速に水硬反応する生成物を生じる。

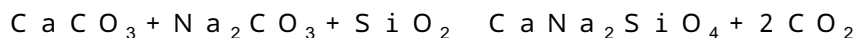
20

【0058】

一般に、第1出発原料は、下に説明される方法の1つを用いることによって製造される：

- ・ 熱的方法では、まず、アルカリ/アルカリ土類シリケートが、アルカリ化合物、アルカリ土類化合物及びシリケートと一緒に焼結することによって、 700 以下の温度で製造される。その後、水で処理することにより、結晶水が組み込まれ、所望のアルカリ/アルカリ土類シリケート水和物を生じる。 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 及び H_2O からの $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の製造は例として役立つであろう：

30



- ・ $140 \sim 300$ の加圧オートクレーブ中での水熱合成法では、 CaO 、 CaCO_3 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のカルシウム含有原材料と、石英、シリカ、雲母、長石、古いコンクリート、ガラス又はスラグ等のケイ素含有原材料とが、加圧オートクレーブ中での水又は水蒸気との直接反応で転化させられる。アルカリ溶液、好ましくは NaOH 又は KOH 、を添加してもよい。アルカリ溶液は、 pH 値を $11 \sim 13$ に調整して反応速度を増大させ、原材料としてゆっくり反応するケイ素化合物の使用を可能にする。

【0059】

- ・ メカノケミカル法では、 CaO 、 CaCO_3 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のカルシウム含有原材料と、ケイ素含有原材料とは、再び場合によりアルカリ溶液を加えて、ミルで粉碎される。 CaO と石英砂との粉碎等の、反応が長引く系では、上記の水熱処理工程を続けることが必要である。

40

【0060】

- ・ 更に、第1出発原料の製造は、セメントクリンカーの水和又はゾル-ゲル法によって可能である。

【0061】

石英、石英砂若しくは別の原材料、二次原材料又は合成生成物は、第2出発原料（シリケート含有体）として役立つ。これらの例はケイ酸塩ガラス、長石又はスラグである。

【0062】

50

更に、両出発原料を一緒に形成すること又はそれらが混合形態で既に存在することが可能である：

a) その場形成：第1出発原料は、まず、粉碎によって形成され、次に過剰の又は追加の高重合体第2出発原料と反応するであろう。

【0063】

b) 混合出発原料：2つの出発原料は混合物中に一緒に既に存在し、直接反応粉碎される。

【0064】

別の実施形態では、高炉スラグ、フライアッシュ、天然ポゾラン又は従来の（ポルトランド）セメントを使用することによって、複合結合材を製造することが可能である。後者は、本発明のセメントが非常に迅速に反応する（反応コントロール）場合、又は出発原料の混合物が必要とされるよりも多くのカルシウムを含有する場合、特に関心が寄せられる。

【0065】

本発明の水硬性結合材から製造された水和生成物は、低いCa：Siモル比を有するケイ酸カルシウム水和物を含有し、従って、ポルトランドセメントストーン中のC-S-Hゲルより化学的に安定である。何故なら、ポルトランドライトが全く形成されず、かつ、シリケート構造単位が、ポルトランドセメントストーンと比べて、より高い架橋度を有するからである。更に、風化作用を受けやすいポルトランドライトは、結合材の、モルタル又はコンクリート中の骨材との、接触点には全く存在しない。本発明の結合材が1%未満のNa₂Oを含有する場合、それから製造された結合材骨格は、二次的に起こるアルカリ-ケイ酸反応にそれほど敏感ではない。それ故に、アルカリ感受性の骨材が使用されてもよい。

【0066】

下に本発明は、実施形態に関連してより詳細に説明される。

【実施例】

【0067】

実施例1

メカノケミカル的に製造された、1.2のCa：Siモル比を有するケイ酸カルシウム水和物（C-S-H（I））相及び石英（細粒状、洗浄し力焼されたもの）が出発原料として役立った。

【0068】

C-S-H（I）相は、Saitoら、Mechanochemical synthesis of hydrated silicates by room temperature grinding（室温粉碎による水和シリケートのメカノケミカル合成）、Solid State Ionics、101-103（1997）、37ページに従って、エアロジル、CaO及びH₂Oを、ボールミル中で、10の水：固体質量比で粉碎し（粉碎期間32時間、静止20分毎10分間）、その後、60℃で120時間乾燥することによって、メカノケミカル的に合成した。

【0069】

次に、C-S-H（I）相を、石英と一緒に1：1の質量比（各1.1g）で、ディスク振動ミル中で、180秒間、粉碎した。粉碎プロセスは、粒度の変化のほか、特に出発原料間の反応を引き起こし、これにより、本発明の水硬性結合材が生成した。

【0070】

出発原料のBET表面積は、平均して、ビーライトについては0.5m²/g、石英については2m²/gであったが、粉碎生成物は3m²/gの値を有していた。

【0071】

IRスペクトルで、出発原料の本発明の結合材への反応を追跡した。粉碎により、まず、C-S-H（I）の960cm⁻¹のSi-O伸縮振動の主バンド及び668cm⁻¹のSi-O-Si振動のバンドが明らかに弱くなり、両方とも徹底的な処理で完全に消失した。

。石英の 1078 cm^{-1} 及び 1173 cm^{-1} の (Si-O) 伸縮振動も同様に消失したが、 1095 cm^{-1} 及び 1165 cm^{-1} の広がった、弱くなったバンドが測定された。即ち、石英は解重合した。OH 伸縮振動の範囲内に、シラノール基によって生じる追加のバンドが粉碎後に現れる。

【0072】

この結果は、 ^{29}Si 固体 NMR 研究によって確認された。1.2 の Ca : Si モル比を有する C-S-H (I) は明らかに、 Q^1 及び Q^2 シリケート化学種を 3 対 2 の比で含有する。粉碎後に、 Q^2 シグナルが広がり、 Q^1 は一定で、新たに Q^3 が存在した。 Q^4 は減少した。それは SiO₂ の解重合を証明する。

【0073】

X 線回折の結果は、同様に、この反応を証明する。一般に、X 線非晶質割合は、粉碎期間の増加と共に上昇する。1.2 の Ca : Si モル比を有する C-S-H (I) の 11.45° の特徴的な基礎反射は、粉碎期間が短いときは、他の反射と共に、明らかに強度が低下する。弱いながらも依然として識別できる反射は、例えば、それぞれ、 3.05° 及び 2.8° から 3.02° 及び 2.84° へシフトして現れる。

【0074】

水硬性結合材の水和は、熱伝導率熱量計を用いて追跡した。湿潤熱による放熱の最大は、水の注入後に直ちに起こった。それから、放熱は、ほとんど完全に弱まり、約 25 分で最小となり、その後、4~5 時間後に第 2 最大値まで上昇した。その後、放熱はゆっくりと減少し、40~100 時間後には漸近的にゼロラインに近づく。

【0075】

硬化後に、C-S-H 相の新たな形成を証明する、 Q^2 NMR シグナルが、固化建材のスペクトルを支配した。X 線回折によって、X 線粉末ディフラクトグラムにおける 3.05° 及び 2.8° の反射並びに $17^\circ \sim 11.5^\circ$ の広い反射の発生により、C-S-H 相の新たな形成を検出することもまた可能である。両測定は、出発原料 C-S-H (I) と比べて、より低い Ca : Si のモル比を有する、固化建材中でのケイ酸カルシウム水和物の形成を証明する。

【0076】

最後に、純粋な固化建材の IR スペクトルにおいて、C-S-H 相の (Si-O) 伸縮振動は、 970 cm^{-1} にある。これは、1 未満の Ca : Si モル比に、従ってポルトランドセメントと比べてより高度の重合に、相当する。更に、 668 cm^{-1} の Si-O-Si バンドが、はっきりと識別できた。

【0077】

結合材に対する水比を 0.3 として、3 部の砂を 1 部の結合材に加えることによって、28 日後に、圧縮強度が 20 N/mm^2 を超えた。

実施例 2

1.0 の Ca : Si モル比を有する C-S-H (I) 相及び石英を含有する水熱合成混合物を、粉碎のための出発原料として、使用した。

【0078】

まず、混合物の水熱合成について述べる。この目的のために、Ca(OH)₂ 及び石英を最初にディスク振動ミルで 180 秒間粉碎し、均質化した。30 g のこの混合物に、90 ml のミリポア水及び 10 ml の 1 M-NaOH を加えた。次に、全量をスチール被覆テフロン (Teflon) (登録商標) 製のオートクレーブ中で、190 °C で 8.5 時間、熱水処理した。

【0079】

粉末ディフラクトグラムは、水熱合成混合物が、主相 C-S-H (I) 及び石英のほか、より少量の 11 トバモライト、 C_2SH 、ポルトランドライト及び CaCO_3 を含有することを示した。

【0080】

C-S-H (I) は基礎反射を全く持たず、実施例 1 に使用された C-S-H 相より結

10

20

30

40

50

晶性が低かった（即ち、より不規則であった）。 0.305 nm の反射が最大強度を有し、更に 0.305 nm の反射の $40\sim 50\%$ の強度を有する反射が 0.28 nm に現れた。赤外スペクトルにおいて、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ （I）は、 972 cm^{-1} に（ $\text{Si}-\text{O}$ ）伸縮振動に相当する、強く幅広いバンドによって特徴付けられた。混合物中に同様に含有される、石英の $\text{Si}-\text{O}$ 伸縮振動は、 1078 cm^{-1} に存在した。

【0081】

その後、この混合物の 2.2 g をディスク振動ミルで 180 秒間粉碎し、こうして本発明の水硬性結合材を含有する本発明混合物へ変換した。

【0082】

粉碎後に、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ の主バンドは、振動数のいかなる目に見える変化もなしに、広がる。 $\text{Si}-\text{O}$ 伸縮振動の更なる幅広い主バンドは、 1102 cm^{-1} に最大を有する。これは、粉碎の結果として石英の解重合を示す。 OH 伸縮振動の範囲内に、粉碎後に、シラノール基によって生じる追加のバンドが現れる。

【0083】

この結果は、 ^{29}Si NMR分光分析法によって確認された。これによれば、粉碎プロセス後の測定は、 Q^0 （ -70 ppm 以下の化学シフト） $\sim Q^2$ （ -90 ppm 以下の化学シフト）の範囲内にシグナルが非常に幅広く分布する $Q^{1,8}$ の平均シリケート重合度という結果になった。

【0084】

X線粉末ディフラクトグラムにおいて、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 反射は、粉碎後に弱く識別できにすぎなかった。実施例1と同様に、それぞれ、 0.305 nm 及び 0.28 nm の反射の、 0.302 nm 及び 0.284 nm への、僅かなシフトがあった。反射の強度は等しい。ポルトランダイト、方解石及び C_2SH のような二次相は、粉碎中に完全に破壊する。全体に、小角散乱は、粉碎後に、明らかに減少し、試料は均質化された。

【0085】

その後、本発明の水硬性結合材を含有する本発明の混合物を水と混合した。結合材を、水（水：結合材質量比 $=1.0$ ）を加えることによって水和させた。（調合）水の添加の後、最初の数秒で、湿潤放熱が観察された。非常に少ない正味放熱の期間（いわゆる誘導期間）後に、実際の水和プロセスが $2、3$ 分から $2、3$ 時間後までに早くも始まった。結合材に対する水の質量比を 0.3 として、 3 部の砂を 1 部の結合材に加えることによって、 28 日後に、圧縮強度が 20 N/mm^2 を超えた。

【0086】

$\text{C}-\text{S}-\text{H}$ の量は、X線粉末ディフラクトグラムにおいて、強く増加した。 0.305 nm 及び 0.28 nm （ $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ （I））の反射のほかに、 $1.9\text{ nm}\sim 1.2\text{ nm}$ 間に、 1 未満の $\text{Ca}:\text{Si}$ モル比を有する水和生成物 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 相に典型的な広い反射が存在した。

実施例3

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及びエアロジルを出発原料として使用した。まず、 17.7 g の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と 14.3 g のエアロジルとを、酸化ジルコニウムボールを用いて、ウォーブルミキサーで強烈に混合し、圧縮した（減容）。この混合物の BET 比表面積は $87\text{ m}^2/\text{g}$ であった。次に、この混合物の各 4 g を別々に粉碎し、本発明の結合材に転換した。これは、炭化タングステン粉碎容器中ディスク振動ミルで、それぞれ、 60 秒間（粉碎後の比表面積 $17.5\text{ m}^2/\text{g}$ ）及び 180 秒間（ $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ ）、並びに二酸化ジルコニウム粉碎容器中ボールミルで、それぞれ、 60 分間（ $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ ）及び 180 分間（ $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ ）行った。

【0087】

本発明の結合材の形成は、IR分光分析法で追跡した。エアロジルにおける 471 cm^{-1} の $_2\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ の初期振動数は、ラインが広がると同時に 478 cm^{-1} に変化した。これは、 Si 四面体の变化した環境、即ち、低下した架橋度由来する、 Si 四面体の内部変形を裏付ける。ポルトランダイト中の OH 基の秤動振動に相当する、 388 cm^{-1}

10

20

30

40

50

のバンドは、粉碎によって消失した。同時に、ポルトランダイトの 3660 cm^{-1} の OH 振動は幾分強度を失い、最終的には同様に消失した。この結果は、ポルトランダイトの破壊を証明する。

【0088】

更に、新たに形成された結合材は、 1000 cm^{-1} の新たな幅広い、非常に強いバンドで、明らかになった。エアロジルの (Si-O) 伸縮振動として知られる、それぞれ、 1105 cm^{-1} 及び 1205 cm^{-1} の主赤外バンドは、ショルダーとして識別できるにすぎなかったが、それは、粉碎の結果として、エアロジルの解重合及び (Ca-O-Si) 結合を有する新たな相の生成を、証明する。粉碎後に、OH 伸縮振動の範囲内に、シラノール基によって生じる追加のバンドが現れる。

10

【0089】

30 時間内に進行した、全ての 4 バッチの水和を、熱流熱量計を用いて、追跡した。粉碎期間の増加により、水和反応が促進した。結合材に対する水の質量比を 0.3 として、3 部の砂を 1 部の結合材に加えることによって、28 日後に、圧縮強度が 20 N/mm^2 を超えた。

実施例 4

粉碎のための出発原料として、C-S-H(I)、 $\text{-C}_2\text{SH}$ 、10 - トバモライト及び石英の水熱合成混合物を、使用した。

【0090】

Ca(OH)_2 と石英との水熱合成混合物の合成のために、1 M の NaOH 及び H_2O の溶液を、スチールオートクレーブ中、 160°C で 4 時間水熱処理した。

20

【0091】

定量的な X 線分析は、水熱合成混合物が、37 重量% の非晶質 C-S-H 相、50 重量% の $\text{-C}_2\text{SH}$ 、12 重量% の石英、並びに、少量の 10 - トバモライト、ポルトランダイト及び CaCO_3 からなることを示した。IR スペクトルにおいて、非晶質 C-S-H 相は、(Si-O) 伸縮振動に相当する、 945 cm^{-1} の強い、幅広いバンドによって特徴付けられる。 $\text{-C}_2\text{SH}$ の Si-O 伸縮振動は、 985 cm^{-1} にある。 754 cm^{-1} の更なるバンドは、また、 $\text{-C}_2\text{SH}$ に典型的であり、Si-O(H) 伸縮振動に相当する。

【0092】

30

この混合物 52 g を 52 g の砂と混合し、その後、ディスク振動ミルで、720 秒間、粉碎し、こうして本水硬性結合材を含有する本発明の混合物へ変換した。X 線ディフラクトグラムは、石英を除けば、結晶性成分が全く存在しないことを示す。リートフェルト法及び内部標準を用いる定量的な相分析は、本結合材が 55 重量% の非晶質相及び 45 重量% の石英からなることを示す。

【0093】

粉碎後に C-S-H の主バンドは、かなり、広がる。 $\text{-C}_2\text{SH}$ の Si-O 伸縮振動のバンドは、はっきりと目に見えるままであるが、 754 cm^{-1} (Si-O(H) 伸縮振動、 $\text{-C}_2\text{SH}$) のバンドは、もはや、存在しない。H 原子が寄与する、 $\text{-C}_2\text{SH}$ の全てのバンドは、もはや存在しないか、かなり弱まるかのどちらかである。新しいものは、シラノール基によって生じる新たに現れるバンドに相当する、 $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3750\text{ cm}^{-1}$ の吸収である。石英の最も強いバンド (1078 cm^{-1} 及び 1177 cm^{-1}) は、それぞれ、 1095 cm^{-1} 及び 1165 cm^{-1} にシフトしたが、それは、部分解重合を証明する。

40

【0094】

本結合材を、水 (水: 結合材の質量比 = 1.0) の添加によって水和させた。(調合) 水の添加の後、最初の数秒で、湿潤放熱が観察された。非常に少ない正味放熱の期間 (いわゆる誘導期間) 後に、実際の水和プロセスが 2、3 分から 2、3 時間後までに早くも始まった。5 ~ 10 時間後に、放熱は最大に達した。結合材に対する水の質量比を 0.3 として、3 部の砂を 1 部の結合材に加えることによって、28 日後に、圧縮強度が 20 N/mm^2

50

mm²を超えた。

【 0 0 9 5 】

約 1 . 0 の C a : S i モル比を有する C - S - H 相の新たな形成が、X 線回折によって検出された。

フロントページの続き

- (72)発明者 シュテーマン、ペーター
ドイツ連邦共和国 7 6 1 4 9 カールスルーエ、アム ガーテンベルク 3 5 5
- (72)発明者 シュヴァイケ、ウヴェ
ドイツ連邦共和国 7 6 1 8 5 カールスルーエ、アム レンブッケル 2 7
- (72)発明者 カルベフ、クラッシミール
ドイツ連邦共和国 7 6 3 4 4 エッゲンシュタイン レオポルツハーフェン、アルベルト アイ
ンシュタイン シュトラーセ 2

審査官 立木 林

- (56)参考文献 特開2001-122653(JP, A)
特開2003-012353(JP, A)
特開2002-187753(JP, A)
特開2004-082061(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 7 / 0 0 - 3 2 / 0 2
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6
C 0 4 B 1 0 3 / 0 0 - 1 1 1 / 9 4