

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6274465号
(P6274465)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int. Cl.	F 1	
C O 4 B 7/13 (2006.01)	C O 4 B 7/13	
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02	
C O 4 B 22/14 (2006.01)	C O 4 B 22/14	B
C O 4 B 14/06 (2006.01)	C O 4 B 14/06	Z
C O 4 B 24/20 (2006.01)	C O 4 B 24/20	

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-504278 (P2016-504278)	(73) 特許権者	515264908
(86) (22) 出願日	平成25年10月17日(2013.10.17)		ザクリトエ アクツヨネルノエ オブスチ エストゥヴォ “イメトストゥロイ” ロシア 1 2 7 5 2 1 モスクワ 9 1 7-ティエエイチ・プロエズド・オブ・マ リノイ・ロスチ
(65) 公表番号	特表2016-516662 (P2016-516662A)	(73) 特許権者	515264919
(43) 公表日	平成28年6月9日(2016.6.9)		ビックバウ, マルセル ヤノビッチ ロシア 1 2 1 0 6 9 モスクワ 1 5 - 5 メルスラコフスキー・ペル.
(86) 国際出願番号	PCT/RU2013/000917	(73) 特許権者	515264920
(87) 国際公開番号	W02014/148944		ビックバウ, ウリアナ マルセリエヴナ ロシア 1 2 1 0 6 9 モスクワ 1 5 - 5 メルスラコフスキー・ペル.
(87) 国際公開日	平成26年9月25日(2014.9.25)		
審査請求日	平成28年10月11日(2016.10.11)		
(31) 優先権主張番号	2013111651		
(32) 優先日	平成25年3月18日(2013.3.18)		
(33) 優先権主張国	ロシア (RU)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノセメント及びナノセメントの生産方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノセメントの生産方法であって、該方法は、カルシウムカチオンによって構造化されたナフトレンスルホン酸ナトリウムで作られたポルトランドセメント粒子上の厚さ 20 - 100 nm のカプセルである連続的なナノシェルを形成するために、少なくとも 60 重量 % の含有量のナフトレンスルホン酸ナトリウムを含むポリマー改質剤、少なくとも 30 重量 % の SiO₂ を含む鉱物の珪質添加剤及び石膏の存在下での分散したポルトランドセメント粒子の機械化学的な活性化を含み；この場合、ポルトランドセメントの機械化学的な活性化は 300 - 900 m² / kg の比表面積へ材料を粉砕することと組み合わせられ、次の比率の最初の構成要素（重量 %）：ポルトランドセメント又はポルトランドセメントク
リンカーを 30 . 0 - 90 . 0、石膏石を 0 . 3 - 6 . 0、特定のポリマー改質剤を 0 .
6 - 2 . 0、及び残りが特定の珪質添加剤、を備えたボールミル中で実行されることを特
徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法によって得られたナノセメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、提案する方法によるナノセメントのポルトランドセメント、組成物及び形態の改質による、ナノセメントの生産等のセメント技術に関する。

【背景技術】

【0002】

セメント及びコンクリートの発明は、地球での産業用住宅、工学設備及び輸送道路の建造を可能にした人類の優れた業績である。今日、ほとんど全てのものがポルトランドセメントの助けによって建造される：年産量は、セメントが30億トン及びコンクリートが100億トン以上を超え、それは急速に増大し続けている：コンクリートダム、車道、栈橋、飛行場、橋、競技場、テレビ塔及び超高層ビル、年間何十億メートルもの住宅等がある。

【0003】

中国、インド、ラテンアメリカ及び他の開発途上国の多数の新しい企業が、何千もの既存のセメント工場に毎年加わっている。

10

【0004】

用語「ナノセメント」は Testing Protocol No. MTS 115 / 1 / 44 (PEM) に係る著者により使用され、LLC MC Rusnano は、改質したポルトランドセメント粒子の表面上の 30 - 100 nm の大きさのナノシェルを確認し、the Decree of the Government of the Russian Federation No. 1192 - R dated July 7, 2011. によると、B カテゴリーのナノ製品にそのようなセメントが当てはまる。

【0005】

世界のセメント産業は次の方向で発展している：

20

- 燃料費及び空気中の CO₂ 排出量を削減すること、
- ポルトランドセメントの建造及び技術的性質を改善すること。

【0006】

世界のほとんどのセメント企業は予備的な脱炭による乾式法の使用に取り組んでいる。しかしながら、非常に大量のセメントを生産する場合、先端技術でさえ、クリンカー 1 トンあたり約 850 kg に達し、年間でほぼ 25 億トン又は気体として 500 億立方メートル以上に及び、相当量の CO₂ の排出を伴う、年間 3 億トン以上の燃料の燃焼を必要とする。

【0007】

ポルトランドセメントの建造及び技術的性質の改善は止まっており、最近の数十年間は、42.5 - 52.5 の水準のままであるそれらの強度の改善において進歩が不十分であることが目立つ。今日、セメント工場は世界中でほとんど同じ製品を生産しており、その質は建造及び技術的性質の一連の必要条件を含むクラス又はグレードに依存する；その主な特徴は、養生期間の変動を伴う 28 日間の硬化した試験済みのコンクリートサンプルの圧縮及び曲げ強度である。

30

【0008】

しかし、世界中の企業はより高いグレードのコンクリートに進む。世界の建造物において、新しいコンクリートは高性能コンクリート (HPC) と名付けられた。そのようなコンクリートの建造及び技術的性質は、建造者にとっての超高層ビル、橋、トンネル、ダム、鉱山及び水中構造物の建造の可能性を著しく広げ、一方では、高い及び極めて高い性能の特徴を備えたコンクリートの生産は、改質したコンクリート混合物の発展をもたらした：組成物の最適化、充填剤の質のより厳密な必要条件、高価な化学添加物及びマイクロシリカの使用がある。

40

【0009】

今日のセメント産業の取り組みは、例えば、ロシアにおいては、セメント 1 トン当たりの燃料及び電気の著しい消費による非常に高い生産費用である。2011年のロシアにおけるクリンカー 1 トン当たりの平均の具体的な燃料消費は、世界で最も高い 198.2 kg であり、平均して 8.3% の鉱物の補充物を加える場合、セメント 1 トン当たりの消費電力は 117 kW / 時であり、付加価値税及び輸送費を除いて、製品 1 トン当たりの平均費用は 2011年に 2,600 ルーブルに達した (先行技術文献 1)。ロシアにおけるセ

50

メント工場でのエネルギー効率の良い乾式法のシェアが2011年までに20.3%にまで上昇した。しかし、乾式法で長い間作業し、省エネルギー性の鉱物の補充物を30-35重量%まで使用している外国の供給業者とうまく競争するためには十分に高くない。

【0010】

生産設備の悪化及び原料の採石場の乏しい状態下にある工場の実態のために、多数のセメント企業が生産したセメントの貧弱な質に直面している第2の問題は、クリンカー及び電気の両方の不完全な燃焼及び、低い微粉度、ゆえに、出荷したセメントの貧弱な質（世界の $350 - 450 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の代わりにロシアでは $250 - 300 \text{ m}^2 / \text{kg}$ ）を引き起こす燃料のような資源の保存を目指す。ロシアでは、粉碎下でセメントに添加される省エネルギー性の鉱物の添加剤の量は増大せず、2007年の10.6%から2011年の8.3%にまで、さらに継続的に減少している。これは2つの要因による：第1の要因は、輸送並びに鉱物の添加剤（スラグ及び灰）の乾燥が必要であること、第2の要因は、年間何億トンものスラグ及び灰の廃棄物をもたらす者に対してロシア政府によって導入された罰則が小さすぎることである：製鉄所及びCHPPは廃棄物により何十万ヘクタールの周囲の土地をおおい続けている（ロシアのスラグ及び灰のごみの山の量は800億トンを超えている）。

10

【0011】

ロシアのセメント産業の第3の重要な問題はセメント生産量の増加が必要であるということである。

【0012】

昨年、ロシア政府によって採用された国家開発計画によると、承認されたSTRATEGY 2020は、2020年に年間のセメント生産量が5590万トンから9720万トンに増加することを予測する。従って、ロシアの住宅及び道路の建造のために承認された計画を満たすために、セメントの生産量を毎年500万トン増加させることが必要である。そして、これは、多くの既存のプラントの原料の採石場が使い尽くされ、設備が悪化する場合の状況下において必要とされ、新しいセメント工場の建造は新しく生産したセメント1トンあたり平均250から300USDの投資を必要とする。

20

【0013】

様々な無機及びポリマーの添加剤を備えたセメントの微粉碎は多くの研究にとって興味深い。本記述に類似するかなりの数の技術的な解決法があり、これらは反応媒体として機能する水との相互作用を強めるために、セメント粒子及び鉱物の充填剤の表面の増大を含む（先行技術文献5）。しかしながら、すべての既知の解決方法は、建造物の劣化をもたらす多くの有害事象を引き起こす微粉碎した材料の水の消費量の劇的な増大、鉱物及びポリマーの添加剤を含むそのようなセメント組成物の技術的及び操作上の性質に直面する。

30

【0014】

2つの工程を含む低水結合材料を製造する方法もある：第1の工程はポルトランドセメントクリンカー、石膏及び鉱物の添加剤の一部の最初の混合物を $250 - 350 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面積へ粉碎し、一方で、第2の工程は、流動化剤、凝結遅延剤及び残りの鉱物の添加剤を備えた結果として生じる材料を $450 - 600 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面積へさらに粉碎することである（例えば、Invention Certificate of the USSR No. 1 658 584, cl. C 04 B 7/52, 1988を参照）。この方法は、結合材料を粉碎する間のエネルギー消費量を削減すると同時にその強度を維持することを可能にする。しかし、2つの工程の粉碎の複雑さ及びセメントの複数構成の組成物は、アナログごとに、一貫した製品品質を提供しない。

40

【0015】

提案された方法の原型は、鉱物の添加剤を備えたセメントの生産に関連する技術であり、前記構成要素を5-28重量%の量で入れたポルトランドセメントクリンカー、石膏、超流動化剤S-3及び珪質鉱物の補充物を含む混合物を $400 - 600 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面積への粉碎、次に、セメント重量の30-70%の量のシリカ添加剤の追加、及び混合物を $300 - 390 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面積への最終的な粉碎を含む（ロシア特許No. 2 3

50

71 402, CL.C04 B 7/12, 2007を参照)。

【0016】

この場合、微粉珪砂、シリカ粘土、高炉スラグ及びCHPPの灰は、珪質の添加剤として使用される。この方法の欠点は、2つの工程のセメントの粉碎及び $300 - 390 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面積を備えたセメント石の比較的低い曲げ強度を満たす必要があることである。

【0017】

今日までに、低水結合材料を含む微粉セメントの可変的な組成物は、ロシア及び他の国々のセメント産業において普及した使用を何も見出してない。外国の及びロシアの研究者の双方は、高強度のコンクリートのためのより有効なセメントを得ることを試みている。

10

【0018】

例えば、Dyckerhoff (ドイツ) によって開発され、マイクロシリカを加えずに、ポルトランドセメントクリンカー及び生成された高炉スラグから得られた Nanodur CEM II/B-S 52.2 Rセメントの超微粉組成物がある (Concrete Plant journal, 2009, No. 9. pp. 4 - 11を参照)。これは、強度の生成及び侵食性環境への耐性の必要条件を満たす、特別な性質を備えた高品質のセメントである。しかし、このセメントは、コンクリートを得るために著しい消費 (コンクリート1立方メートル当たり600kg以上) 及び特別な添加剤を必要とする。

【0019】

20

さらにロシアで開発され、且つ、微粉碎ポルトランドセメントクリンカー、硫酸カルシウムの多様体、鉱物及びポリマーの添加剤を含むセメント及び低水結合材料の組成物がある (例えば、V. G. Batrakov "Modified Concrete". Moscow, Technoprojekt, 1998, pp. 593 - 622の書籍を参照)。

【0020】

請求されたセメント組成物の原型は、ポルトランドセメントクリンカー (9 - 97重量%)、硫酸カルシウムの多様体 (2 - 7重量%)、有機脱水剤 (0.085 - 4.0重量%)、活性のある鉱物の添加剤及び/又はセメント重量の5 - 65%の量の充填剤並びにセメント/促進剤の比率が1000:1から100:1の硬化促進剤を含む組成物であり、 $400 - 700 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面積へ粉碎する (Invention Certificate of the USSR No. 2254668, cl. C04 B 7/354, 1976を参照)。この場合、ポルトランドセメントクリンカーは、以下の大きさを備えた4つの画分の粒子を含む: 画分I 15.3 - 34.3重量%の量の0.05から10.0 μm まで; 画分II 37.2 - 77.4重量%の量の10.01から30.0 μm まで; 画分III 4.4 - 19.6重量%の量の30.01から80.00 μm まで; 及び画分IV 0.1 - 4.8重量%の量の80 μm 以上。石膏は、有機脱水剤中で枯渇した0.5から15 μm の大きさの範囲の1つの画分の粒子を含む一方で、有機脱水剤は以下の量のこれらのセメント画分中で生じる: 画分1では 0.045から1.7重量%まで、画分2では 0.02から2.10重量%まで、及び画分3では 0.01から0.2重量%まで。更に、脱水剤は、0.01 - 0.2重量%の量の0.3 - 20.0 μm の粒子の大きさを備えた別個の画分として存在する。

30

40

【0021】

セメントの粒度分布の分析は、公表された範囲の中でセメントクリンカーを粉碎する場合に、粒子の大きさを調節する能力の不足により、セメント生産の点から実行可能ではないという事実を示す; さらに、セメント粒子上での、及び多種の既存の産業用粉碎設備における自由な形態での脱水剤の保護された分布はほとんど不可能である。今日までに、そのようなセメントを生産しているセメント工場はない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 2 2 】

本発明の目的は、鉱物の添加物の70重量%の添加でのそれらの費用を削減することであり、セメントの建造及び技術的性質を向上させ、且つこれはセメント1トン当たりの燃料費並びに NO_x 、 SO_2 及び CO_2 の排出量の1.2 - 2の削減に対応する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 3 】

この目的は、連続的なナノシェル（つまり、カルシウムカチオンによって構造化されたナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むポルトランドセメント粒子上の厚さ20 - 100 nmのカプセル）を形成するための、少なくとも60重量%のナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むポリマー改質剤、少なくとも30重量%の SiO_2 を含む鉱物の珪質添加剤及び石膏石の存在下でポルトランドセメントの分散した粒子の機械化学的な活性化の助けによりナノセメントの生産を通して達成される；この場合、ポルトランドセメントの機械化学的な活性は、次の最初の構成要素の比率（重量%）を含むボールミル中での300 - 900 m^2 / kg の比表面積への材料の粉碎に付随する：

【 0 0 2 4 】

【表1】

ポルトランドセメント又は ポルトランドセメントクリンカー	30.0 - 90.0
石膏石	0.3 - 6.0
特定のポリマー改質剤	0.6 - 2.0
特定の珪質添加剤	残り (the rest)

【 0 0 2 5 】

さらに、課題の目的は、ナノセメントの調製を可能にする第1段落に述べられた方法によって達成される。

【 0 0 2 6 】

提案された方法は、既知の通常のポルトランドセメントのものより明らかに優れている建造及び技術的な特性を備えた新しい分散的な複合材料であるナノセメントの作成を可能にする。請求された技術的解決法に記載されるナノセメント生産のパラメータ、組成物及び形態は、課題の目的の達成を可能にする。工程のパラメータが観察されない場合、本目的は達成されない。

【 0 0 2 7 】

請求された技術的解決法の本質は、少なくとも60重量%のナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むポリマー改質剤及び少なくとも30重量%の SiO_2 を備えた鉱物のシリカ添加剤の存在下でのポルトランドセメントの分散した粒子の機械化学的な活性化は、粉碎の強化、材料の凝集の阻害、セメントの微粉度の改善、及び真新しい分散的な複合結合材料（傑出した建造及び技術的性質を備えた、いわゆるナノセメント）を得ることを可能にするポルトランドセメント上の連続的なナノシェル、すなわちカルシウムカチオンによって構造化されたナフタレンスルホン酸ナトリウムのカプセル、の形成を提供するという事実であり、これは、ポルトランドセメントと比較して、硬化速度、圧縮及び曲げ強度といった主な指標においてより優れている。

【 0 0 2 8 】

新しい分散的な複合材料であるナノセメントの形成は、J E O L J E M - 2 1 0 0 透過型電子顕微鏡を使用した材料サンプルの電子顕微鏡の研究によって確認される。ナノセメントの構造は、発明者の解釈を備えた図1 - 5の代表的な電子顕微鏡画像で実証される：

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

50

【図1】通常のポルトランドセメントの異なる粒子：より丸い微粒子（a）及びより大きな角のある粒子（b）である。

【図2】ナノシェルを備えたポルトランドセメント粒子のカプセルの電子顕微鏡画像である。ナノシェルの厚さは右の画像で与えられる。縮尺は画像中で与えられる。サンプルは「ナノセメント75*」である。

【図3】ポルトランドセメント粒子上の構造化された改質剤のナノシェルである。ナノシェルの厚さはnmで与えられる。電子顕微鏡画像。縮尺は画像中で与えられる。ナノシェルのない微粒子はナノセメント粒子の外部で生じる珪砂粒子である。サンプルは「ナノセメント75」である。

【図4】左の画像（a）- 図3で得られた直径103nmの石英粒子のXRDパターン、サンプルは「ナノセメント75」である。右の画像（b）- 厚さ10nmの連続的なナノシェルでカプセル化されたポルトランドセメントの微粒子（80nm）、サンプルは「ナノセメント90」である。

【図5】改質剤によって構造化されたナノシェルによってカプセル化されたポルトランドセメントの大きな粒子である。粒子の境界。縮尺は画像中で与えられ、サンプルは「ナノセメント90」である。

【図6】提案された発明によって製造されたナノセメントの第2のシリーズの工業用試験は、50t/hの性能を有する生産ラインの使用によって実行された。ラインは次のものを含む：1 - 石炭スラグホッパー；2 - 石膏及び火山岩のホッパー一式；3 - スレートホッパー；4 - クリンカーホッパー、5 - 計量ホッパー、6、8 - ベルトコンベア；7、11、18 - 鎖昇降機；9 - 供給ホッパー；10 - 回転粉碎機；12 - 混合物を均質化するミキサーを備えた供給ホッパー；13 - ポリマー改質剤の供給ホッパー；14 - ベルトドレーザー；15 - ボールミル；16 - ホース・フィルタ；17 - 供給スクリュウ。

【図7】鉱物の添加剤を備えたナノセメントの粒度の曲線を示す：実施例7-1では、ナノセメントは、63重量%のポルトランドセメントクリンカー及び1.0重量%のポリマー改質剤を含む；実施例8-2では、ナノセメントは、40重量%のポルトランドセメントクリンカー及び0.8重量%のポリマー改質剤を含む；また、実施例9-3では、ナノセメントは、33重量%のポルトランドセメントクリンカー及び0.6重量%のポリマー改質剤を含む。

【0030】

* ここでさらに、用語「ナノセメント」を備えた数字は、ナノセメント中のポルトランドセメントの含有量（重量%）に対応する。

【0031】

研究及び試験の過程で発明者によって得られ、且つ様々な作業によって得られたかなりの実験データは、改質剤の粒子の組成物及び構造のはぎ合わせと変化によって、粉碎の過程でのポルトランドセメントの機械的な活性化の間に粒子の表面上でのナノシェルの形成を証明することを可能にした；この工程は、クリンカー粒子表面上のカルシウム及び酸素の活性部位での高分子の物質の官能基の相互作用、カルシウムカチオンの濃縮及び次の予想される構成要素を備えた構造化された連続的なナノシェルの形成を含む：

【0032】

【化1】



【0033】

先端研究の方法は、実験過程でナノセメント中のナノシェルを識別することを可能にした（図2-5）。形成したナノセメントのナノカプセルの厚さがすべてのクリンカー粒子上で30-60nmに様に到達する時、ナノセメントの最適の性質が達成される。実験過程で決定されたナノシェルの厚さは、シェルの厚さ（d）、全体の系でのポリマー改質剤の割合（a）、及び分散系の比表面積（ S_{sp} ）間の比率によって計算された値に十分一致している。

10

20

30

40

50

【0034】

【数1】

$d = a / D \cdot S_{sp}$ 、ここでDはポリマー改質剤の密度である

【0035】

得られたナノセメントの電子顕微鏡画像(図2-5)は、構造化された高分子の物質のより軽いナノサイズのシェルを備えたセメント粒子の規則的な被覆を実証する。

【0036】

電子顕微鏡研究の過程でナノセメント粒子上に確認された、厚さ30 - 100 nmを備えたより多くの透明なリムのシェルは、約 3 g / cm^3 の密度を有するクリンカーの鉱物及びガラス相より著しく低い密度を備えた物質であることを示す。これは、約 1 g / cm^3 の密度を有する構造化されたポリマー改質剤である。電子顕微鏡で観察された約100 nmの大きさのいくつかの微粒子は、10重量%の量の研究される「ナノセメント90」に加えられた珪砂粒子である(図3)；構造化されたポリマー改質剤のナノシェルは、珪砂表面上の正電荷を備えた領域の不足によりそこに固着することができない。ナノセメントのかなり高い構造及び技術的な性質は、ナフタレンスルホン酸ナトリウムの存在下で機械化学的処理による改質の過程で、セメント粒子上でのナノシェルの形成によって説明される。従って、この発明は、ナノセメントへ改質した通常のポルトランドセメント粒子、すなわち粒子中に数十ナノメートルの厚さを備えた連続的なナノサイズの構造化された高分子シェルの存在によって特徴づけられるセメントの粒子の機械化学的な活性化及びナノカプセル化による新しい分散型の複合材料の作成を可能にする。

【0037】

<発明の生産方法>

ナノセメントは次の方法で生産される。ポルトランドセメントは、少なくとも60重量%の量のナフタレンスルホン酸ナトリウム、少なくとも30重量%の SiO_2 を備えた珪質の鉱物の補充物及び石膏石を含むポリマー改質剤が存在するボールミル中で、 $300 - 900 \text{ m}^2 / \text{kg}$ の比表面へと粉碎される(20 - 60分間)。

【0038】

この方法は、ポルトランドセメント粒子上のカルシウムカチオンによって構造化された厚さ20 - 100 nmの高分子のナノシェルを形成するために、混合物の構成要素のエネルギー効率の良い粉碎及び深い機械化学的な活性化の両方を提供することを可能にする。

【0039】

提案された技術的解決法を作成するために、天然の原料は、スラグ、灰、様々な鉱石などの廃石のような産業廃棄物(つまり少なくとも30重量%の SiO_2 を含む材料)と同様に、珪質の添加剤(例えば珪砂、岩)として使用され得る。提案されたナノセメントの組成物に使用されるポリマー改質剤に関しては、今日のロシア及び他の国々の産業は、異なる量のナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む広範囲の添加剤を生産している。例えば、市場に添加剤を供給する、Polyplast SP-1、Polyplast Lux、Polyplast Premium、Polyplast SP-4、Superplast PMなどのようなOJSC Polyplastの製品。そのような添加剤は、日本で製造されたMighty流動化剤及び中国で製造されたFDN流動化剤も含む。提案された発明の目的を達成するために、少なくとも60重量%のナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むポリマー添加剤を使用することが必要である。

【実施例】

【0040】

<請求された技術的解決法の典型的な生産>

請求されたナノセメントの典型的な生産は、異なる性能を備えた設備を使用するナノセメントの2つのシリーズの産業的生産及び試験を通して実証される：

【0041】

シリーズIの試験、実施例1 - 6：

10

20

30

40

50

スターレイ・オスコル工場で生産された 500 D0ポルトランドセメント、69重量%のナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むS-3ポリマー改質剤(OJSC Polyplast)、0.3から1.0重量%の天然の石膏石の可変量と共に1.0-2.0重量%の量の改質剤の添加、及び、30から90重量%の、94重量%のSiO₂を含むRamenskoe deposit (Moscow Region)からの珪砂のさらなる添加を使用する1.8×7.2mの大きさのボールミルを用いて、生産量は5トン/時である(表1)。

【0042】

シリーズIIの試験、実施例7-9:

ポルトランドセメントクリンカー、0.6から1.0重量%の、67重量%のナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むFDN-05ポリマー改質剤(中国)の添加、5-6重量%の石膏石の添加、並びにさらに異なる量のスラグ、溶岩石、スレート及び建造用の砂を使用する2.9×11mの大きさのボールミルを用いて、生産量は50トン/時である(表3-9)。

10

【0043】

シリーズI(実施例1-6):

実施例1.ポルトランドセメント、珪砂、ポリマー改質剤及び石膏を、「ナノセメント90」を生産するために、表1に与えられた割合でボールミルに充填した。材料の混合は30-40分間ミル中で保たれた。排出し、続いて、ナノシエルの比表面積及び厚さを推定した。「ナノセメント90」の建造及び技術的性質は、燃料費及びCO₂排出量のデータと共に表2に与えられる。

20

【0044】

実施例2-6、他のナノセメントの生産:

ナノセメント75、ナノセメント55、ナノセメント45、ナノセメント35及びナノセメント30を、表1に準ずる混合物の構成要素のそれぞれの場合の比率に変更することによる例1によって生産した。物理機械的な性質を推定するために、ナノセメントを次の方法で試験をした:

1.標準軟度、凝結時間、比表面及び安定度はGOST 30744-2001セメントに準ずると実証された。いかなる変化のない多重断片の砂(EM 196に調和した)を使用して試験をする。

30

2.強度の特徴(特に、セメント圧縮強度のクラス)はGOST 30744-2001セメントに準ずると実証された。

【0045】

次の変化を備えた多重断片の砂(EN 196に調和した)を使用する試験:混合水の量は、DIN EN 015-3による振動台(Hagerman's table)のコーンフローによって選択された。この場合、コーンフロー値は140-160mmでなければならない。コーンフローの上の値が指定されたものを超える場合、溶液の水の重量分率は減少し、それがより低い値未満である場合、その後、溶液の水の重量分率が増加される。水セメント比の選択に続いて、変化のないGOST 30744-2001による、いわゆる棒のサンプルの形成が行われる。

40

【0046】

既存のGOST基準によるナノセメントの証明試験は、TU-5733-067-66331738-2012 Civil Construction Nanocementの必要条件のそれらの完全な遵守を証明する。技術的規定。標準的な凝結時間を維持するナノセメントは、より大きな表面積、及びセメントペーストの標準軟度は著しくより低い値の通常ポルトランドセメントとは異なる一方で、安定度を保存している(標準ポルトランドセメントの26-27%に代わって平均17-20%)。そのような低水量が要求する場合、砂セメント混合物は非常に高い流動性によって特徴づけられる(すべてのナノセメント組成のコーンフローは、最初のポルトランドセメントの115mmに対して145-153mmである。表2)。基本的な指標に関して:硬化率、圧縮及び曲げ強度に

50

において、ナノセメントの構成物はすべて、K 7 2 . 5 - K 8 2 . 5 にセメントクラスの水
準を上げることができる建造及び技術的特性において最初の典型的なポルトランドセ
メントM 5 0 0 D 0 より優れている。

【 0 0 4 7 】

標準条件下での硬化の初期におけるナノセメントに基づくセメント石の強力な強度の生
成は特に重要である。例えば、改質したポルトランドセメントを55重量%のみ含むナノ
セメント55は、硬化の2日後に49.3MPaの圧縮強度及び6.3MPaの曲げ強度
を、同様に硬化の28日後に77.5MPaの圧縮強度及び8.2MPaの曲げ強度を実
証した。記載したナノセメントの組成物は、61.4MPaの圧縮強度及び6.7MPa
の曲げ強度を示す同様の組成物を備えた原型よりもその建造及び技術的特性で優れている
(表2)。

10

【 0 0 4 8 】

世界で初めて開発された低クリンカーのナノセメント技術は、普通のセメントの建造及
び技術的な特性を維持する一方で、そのような低クリンカーのセメント中のポルトランド
セメントクリンカーの量を30重量%へと減らすことで、セメント1トン当たりの燃料費
及びCO₂排出量を1.5 - 2倍に劇的に減少させることを可能にする。

【 0 0 4 9 】

【表2】

ナノセメントを生産するための混合物の組成

表1 (シリーズIの試験、実施例1-6)

20

実施例 番号	混合物の組成 (重量%)				比表面 (m ² /kg)	ナノシェル の厚 さ (nm)
	ポルトラン ドセメント	珪砂	超流動化剤 S-3	石膏石		
1	90	7	2.0	1.0	519	30-120
2	75	22.5	1.7	0.8	521	30-115
3	55	42.8	1.6	0.6	527	15-100
4	45	53.2	1.4	0.4	530	18-95
5	35	63.5	1.2	0.3	537	15-100
6	30	68.7	1.0	0.3	530	14-85

30

【 0 0 5 0 】

シリーズIIの試験 (実施例7 - 9)

提案された発明によって製造されたナノセメントの第2のシリーズの工業用試験は、5
0 t / hの性能を有する生産ラインの使用によって実行された (図6)。ラインは次のも
のを含む: 1 - 石炭スラグホッパー; 2 - 石膏及び火山岩のホッパー式; 3 - スレート
ホッパー; 4 - クリンカーホッパー、5 - 計量ホッパー、6、8 - ベルトコンベア; 7、
11、18 - 鎖昇降機; 9 - 供給ホッパー; 10 - 回転粉碎機; 12 - 混合物を均質化す
るミキサーを備えた供給ホッパー; 13 - ポリマー改質剤の供給ホッパー; 14 - ベルト
ドーザー; 15 - ボールミル; 16 - ホース・フィルタ; 17 - 供給スクリュウ。

40

【 0 0 5 1 】

【 表 3 】

番号	実施例の番号	セメントベ ーストの標 準軟度(%)	凝結時間 時一分		コーン フロー (mm)	標準的に養生したサンプルの強度(MPa)						セメント1トン当たりの 特定の指標 (kg)	
			開始	終了		2日後		7日後		28日後		セメント1 トン当たり の燃料消費 量**	セメント1ト ン当たりの CO ₂ 排出量
						曲げ下	圧縮下	曲げ下	圧縮下	曲げ下	圧縮下		
1	ナノセメント90*	19.0	0-40	2-45	145	7.1	53.8	8.0	72.6	8.7	82.7	180	960
2	ナノセメント75	18.0	0-45	2-40	145	6.9	54.7	8.0	68.5	8.5	77.8	150	802
3	ナノセメント55	18.5	0-55	5-30	147	6.3	49.3	7.5	65.4	8.2	77.5	110	538
4	ナノセメント45	17.0	1-45	3-50	148	4.8	39.9	6.7	57.4	7.9	68.1	90	481
5	ナノセメント35	17.0	2-35	5-40	153	3.9	30.7	5.8	46.6	7.2	61.4	70	374
6	ナノセメント30	19.0	2-15	5-40	153	3.0	20.4	-	46.4	7.6	52.1	60	321
-	最初のポルトランドセ メント(500 DO-N)	26.7	2-15	3-50	115	2.9	21.3	-	-	6.4	54.4	200	1,070
-	原型によるポルトラン ドセメント	23.0	1-30	3-10	139	3.2	28.7	5.4	43.1	6.7	61.4	110	588

* 以後、この数字はナノセメント中のポルトランドセメントの量である；残りは細かく粉砕した珪砂である
 **計算を簡単にするため、鉱物の添加剤の材料は、基本的なセメントに関して、乾式；湿式と考慮される

【 0 0 5 2 】

U5 - 2003型の回転粉砕機は補助設備として生産ラインに導入され、その生産能力は150 t/hまでに到達し、駆動電力は400 kWである；大きさが2.9 × 1.1 mの3室のチューブボールミルは、主な粉砕設備として導入され、その生産能力は50 t

10

20

30

40

50

／hであり、駆動電力は1,200kWであり、ドラム速度は19.0rpmである。部分としてポルトランドセメントクリンカー及び鉱物の添加剤を含むすべての混合物の構成要素（最大300nmの直径）は、予備乾燥なしで粉碎設備（プレスローラー）に供給される。ローラー間のすき間は約40mmである。中国で製造されたDryFDN-05ポリマー改質剤（ナフタレンスルホン酸ナトリウムの含有量が67重量%である）は、0÷25mmの大きさへとプレスローラーで構成要素を予備粉碎し、強制的な混合によりミキサー中の混合物を均質化した後、最初の混合物へ添加された。

【0053】

下記成分を含む混合物は、技術的なラインを試験する過程で受け入れられた：ポルトランドセメントクリンカー、火山石、石炭スラグ、建造用の砂、石膏及びFDN-05ポリマー改質剤。表3は、最初の原料の構成要素の化学組成を実証する一方で、表4は、混合物の構成要素が実施例7-9によってナノセメントの生産に使用されたことを示す。

10

【0054】

実施例7-9のポリマー改質剤は、1時間40分の間、一様に比例的に加えられた。11のサンプルが各実施例から得られた。最初のサンプルは材料供給の開始から20分後に得られた一方、以降のサンプルは15分間毎に得られた。ミルの生産能力は、セメント構成要素の供給によって設定され、50t/hの通常のルーチン水準に到達した。

【0055】

試験の結果によると、プレスローラーでの予備粉碎の後、材料の60-79重量%は既に粉状であり、15-20重量%は5-7mmの大きさのセメント粗粒として観察される一方で、材料のほんの一部（10-15重量%）は15-25mmの大きさの粒子としてミル中に生じる。

20

【0056】

【表4】

表3 ナノセメント調製用の最初の構成要素の化学組成

番号	酸化物	含有量（重量%）					
		クリンカー	建造用の砂	石炭スラグ	スレート	石膏石	火山岩
1	強熱減量	0.65	0.62	6.63	8.3	14.18	6.58
2	SiO ₂	21.77	75.14	55.12	55.35	10.67	70.42
3	Al ₂ O ₃	5.04	7.32	9.35	9.8	0.48	13.98
4	Fe ₂ O ₃	3.46	3.26	16.45	15.7	1.1	1.05
5	CaO	65.15	7.74	6.2	7.8	31.45	3.35
6	MgO	1.56	3.68	1.81	1.78	0.42	0.72
7	SO ₃	0.96	0.43	1.02	0.56	41.29	0.44
8	W(湿気)	0.10	0.20	3.44	0.71	0.41	3.04

30

40

【0057】

そのような材料は、既に最初のミルの室内で集中的に砕かれ、合計の特定のエネルギー消費量（プレスローラー及びボールミルの評価を備えた）は、セメントの50-60kWh/tに達する提案された発明の原型を生産するために必要とされるエネルギー消費量より著しく少ないセメントの30-35kWh/tに到達する。試験は、鉱物の添加剤を備えたセメントの粉碎におけるFDN-05ポリマー改質剤の重要な影響を発見することを可能にした：微粉セメント粒子のナノカプセル化及びそれらの凝集からの阻害に起因して、改質剤は粉碎を強め、セメントの粉末度を著しく改善し、それゆえにナノセメントの非常に高い比表面を提供する（表5）。

50

【 0 0 5 8 】

【表 5】

表 4 実施例 7 - 9 によるナノセメントの生産のための最初の混合物の構成要素

組成物の 番号	混合物の最初の構成要素	含有量 (重量%)		
		実施例 7	実施例 8	実施例 9
1	クリンカー	63.0	40.0	33.0
2	火山石	6.0	18.0	28.0
3	スラグ及び建造用の砂の混合物	10.0*	15.2*	21.4**
4	スレート	14.0	21.0	12.0
5	石膏石	6.0	5.0	5.0
6	FDN-0.5 ポリマー改質剤	1.0	0.8	0.6

* スラグ/砂の比率は 3 : 2 であり、** スラグ/砂の比率は 5 : 2 である。

【 0 0 5 9 】

したがって、50 m/h の固定した粉碎ラインの性能で、セメントの粉末度は、セメントの 0.5 - 1 重量% の量の添加剤の添加及び供給された火山石の量の増大と共に著しく改善する。

【 0 0 6 0 】

1 重量% のポリマー改質剤を備えた実施例 7 によるシリーズ I の試験の過程で生産されたナノセメントの個々のサンプルの分画によってえられたデータの分析によると、ミル中でのこの材料の出現は、より分散した値の領域へとセメント粒度分布の範囲の変化（つまり、ミル粉碎能力の改善）を引き起こす（表 6）。

【 0 0 6 1 】

【表 6】

表 5 異なる鉱物の添加剤を備えたナノセメントのサンプルの比表面積及び平均粒度

サンプル *	S, m ² /kg	D, μm
1-3	548	4.13
1-6	556	4.07
1-9	518	4.37
2-3	730	3.10
2-6	783	2.89
2-9	691	3.27
3-3	792	2.86
3-6	936	2.42
3-9	771	2.93
汎用セメント (改質剤なし)	462	6.60

* 以後、サンプルの命名は以下の通りである：第 1 の数字は組成物の番号であり、一方で、第 2 の数字はサンプルの番号である。

【 0 0 6 2 】

試験の結果によると、大部分の 30 - 80 μm の大きさの粒子の粉碎のために、ポリマ

10

20

30

40

50

ー改質剤の発生は、鉱物の添加剤を備えたセメントのより細かい粉碎に寄与する（表5、図7）。

【0063】

図7は、鉱物の添加剤を備えたナノセメントの粒度の曲線を示す：実施例7-1では、ナノセメントは、63重量%のポルトランドセメントクリンカー及び1.0重量%のポリマー改質剤を含む；実施例8-2では、ナノセメントは、40重量%のポルトランドセメントクリンカー及び0.8重量%のポリマー改質剤を含む；また、実施例9-3では、ナノセメントは、33重量%のポルトランドセメントクリンカー及び0.6重量%のポリマー改質剤を含む。

【0064】

試験の結果によると、大部分の30 - 80 μm の大きさの粒子の粉碎のために、ポリマー改質剤の発生は、鉱物の添加剤を備えたセメントのより細かい粉碎に寄与する（表5、図7）。

【0065】

セメント粒度分布（表6）及び、特に、図7の曲線のデータの分析は、火山岩の含有量が増大するにつれてセメントの粉末度が著しく改善するという事実を示す。バルクの密度は、多孔性の指標の減少及びセメント粒子の分散の改善によりミル中の改質剤の濃度の増加及び供給期間の増加につれて増大する。

【0066】

得られたナノセメントの選択されたサンプル中のセメントペーストの水の要求及び凝結時間は、クリンカーの含有量及び改質剤の濃度の両方に依存する（表8）。

【0067】

セメントと砂の混合物で作成されたサンプルの強度の特徴は、クリンカーの含有量、セメント中のポリマー改質剤の濃度及び水セメント比に依存する（表9）。

【0068】

得られたナノセメントの性能の特徴はセメント産業の歴史上最も優れている。

【0069】

10

20

【表 7】

ナノセメントのサンプルの生産ロットの分散及び粒度*

表 6

(シリーズ I I の試験)

実施例の 番号	粒度分布 (範囲) µm	分画の含有量 (重量 %)					
		サンプル 3		サンプル 6		サンプル 9	
		粒子の絶 対量	粒子の総量	粒子の絶対 量	粒子の総 量	粒子の絶対 量	粒子の総量
実施例 7	0-1.0	-	25.03	16.084	16.084	-	14.627
	1.0-5.0	10.61	35.632	17.44	33.523	18.22	32.846
	5.0-10.0	8.62	44.247	8.44	41.965	7.35	40.198
	10.0-20.0	21.21	65.458	19.88	61.842	18.58	58.782
	20.0-30.0	18.36	83.814	19.22	81.064	19.28	78.066
	30.0-40.0	7.91	91.723	9.36	90.328	9.91	87.98
	40.0-60.0	5.95	97.675	7.20	97.528	8.48	96.457
	60.0-70.0	1.57	99.243	2.47	100.0	1.94	98.4
実施例 8	70.0-80.0	0.39	99.633	-	-	0.41	98.806
	0-1.0	-	41.084	-	37.694	-	33.936
	1.0-5.0	11.0	52.084	12.05	49.744	11.34	45.275
	5.0-10.0	8.13	60.213	8.86	58.601	8.90	54.176
	10.0-20.0	16.84	77.056	18.234	76.835	19.02	73.194
	20.0-30.0	13.49	90.543	14.37	91.201	15.74	88.932
	30.0-40.0	5.26	95.801	5.35	96.555	6.39	95.323
	40.0-60.0	3.35	99.155	2.99	99.540	3.93	99.256
実施例 9	60.0-70.0	0.48	99.630	0.306	99.843	0.42	99.677
	70.0-80.0	0.70	99.852	0.16	100.0	0.22	99.897
	0-1.0	-	33.498	-	42.47	-	25.860
	1.0-5.0	11.55	45.043	10.98	53.454	13.04	38.901
	5.0-10.0	9.85	54.892	12.35	65.802	9.42	48.318
	10.0-20.0	20.675	75.567	18.93	84.733	19.85	68.171
	20.0-30.0	15.5	91.066	11.37	96.107	16.43	84.609
	30.0-40.0	5.49	96.556	2.83	98.94	7.24	91.842
	40.0-60.0	2.98	99.531	1.06	100.0	5.73	97.458
60.0-70.0	0.307	99.838	-	-	0.97	98.536	
70.0-80.0	0.16	100.0	-	-	0.65	99.182	

*測定は LA-950 laser granulometer (HORIBA, 日本)で行われる。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【表 8】

表7 ナノセメントのバルクの密度 (実施例7)

サンプル 番号	サンプリング 時間* (分)	バルクの密度 (kg/m ³)	サンプル番号	サンプリング 時間* (分)	バルクの密度 (kg/m ³)	備考
1-1	20	925	1-7	110	1,010	
1-2	35	965	1-8	125	1,010	
1-3	50	970	1-9	140	1,010	
1-4	65	985	1-10	155	1,035	ポリマー改質剤の供給が止まる
1-5	80	987	1-11	15	985	ポリマー改質剤の供給を止めた後
1-6	95	996	添加剤なしで生産されたセメント (汎用セメント)	60	957	ポリマー改質剤の供給を止めた後

* ポリマー改質剤の供給の開始から

【0071】

得られた結果は、低クリンカーのナノセメントの製造のために、セメントの十分に高い水中硬化活性を提供すると同時に、機械化学的な処理技術の著しい有効性を実証し、火山石及び石炭スラグの過剰湿度にもかかわらず、30 - 40重量%へとクリンカーの含有量を減らすことを可能にする。12 - 13 MPaに達するクリンカーを33重量%備えたセメントに基づく石の曲げ強度の高い値に着目することは非常に重要であり、これは低クリンカーのセメント中の細かく分散した火山石の含有量の増加に関係する(表9)。

【0072】

【表 9】

表8 ナノセメントの水の要求及び凝結時間

サンプル 番号	水の要求 (%)	凝結開始	凝結終了
実施例7			
1-2	19	1時間05分	2時間05分
1-6	20	1時間15分	2時間15分
1-11	24	1時間35分	3時間05分
実施例8			
2-2	20	2時間25分	4時間35分
2-6	20	3時間15分	4時間45分
2-11	26	3時間10分	4時間25分
実施例9			
3-2	23	2時間00分	4時間13分
3-6	24	2時間05分	4時間15分
3-11	24	2時間15分	4時間25分

【0073】

コンクリート中のナノセメントの研究は、ナノセメントへの付加のための多様な原因の珪質鉱物の添加剤の最適な型を決定することを可能にし、但しその量は、それらが高品質

10

20

30

40

50

のセメント石を形成するのに十分な、少なくとも30重量%のSiO₂を含むことを前提とする。

【0074】

【表10】

表9 標準的に養生したセメントの強度試験

各組成物中の サンプル数	水/セメント	異なる凝結時間における強度 (MPa)					
		圧縮強度			曲げ強度		
		1日	3日	28日	1日	3日	28日
実施例7：クリンカーの含有量が63重量%、ポリマー改質剤の含有量が1.0重量%である							
4	0.31	25.5	33.8	54.9	4.9	6.5	8.8
7	0.33	24.6	34.1	55.2	3.9	6.7	9.2
11	0.36	21.3	37.2	59.0	3.2	6.3	9.1
工場サイロの ナノセメント	0.27	33.1	49.4	66.7	7.1	8.4	10.9
	0.30	32.6	47.0	64.6	6.6	7.4	10.2
	0.33	26.8	43.6	58.6	7.4	7.5	9.8
	0.34	24.9	40.9	57.4	6.4	6.8	9.2
実施例8：クリンカーの含有量が40重量%、ポリマー改質剤の含有量が0.8重量%である							
4	0.31	18.7	26.8	41.7	3.4	5.1	7.1
7	0.33	17.6	24.5	40.2	3.2	4.7	7.0
11	0.35	15.2	25.2	40.2	3.2	4.6	7.0
実施例9：クリンカーの含有量が33重量%、ポリマー改質剤の含有量が0.5重量%である							
2	0.34	8.7	11.2	35.3	2.1	2.7	13.2
2	0.35	5.9	7.0	32.3	1.8	2.8	12.9
3	0.36	7.2	5.1	30.6	1.8	3.3	12.7
7	0.36	7.8	6.1	30.2	2.0	2.7	13.4
7	0.42	6.9	5.8	28.1	2.0	2.9	12.9

【産業上の利用可能性】

【0075】

ポルトランドセメントの低費用の成績（コンクリート1立方メートル当たり150kgまで）を備えたナノセメントは、高強度、耐水性及び耐凍性を備えたコンクリートを生産することを可能にする（表10）。この場合、活性の喪失のない長期間の貯蔵のナノセメントの証明された能力は非常に重要である。コンクリート中の未使用及び1年間貯蔵されたナノセメントの最近の試験の結果は、表10に与えられる。

【0076】

10

20

30

【表 1 1】

表 1 0 異なる期間でのセメントの貯蔵後のナノセメントから作られたコンクリートの特性

番号	ナノセメントのタイプ	標準的に養生したコンクリートの強度 (MPa): 分子はセメント製造後 2 か月; 分母は袋に貯蔵してから 1 年後				コンクリートの特徴		
		3日		28日		平均密度 (kg/m ³)	耐凍性 (サイクル)	耐水性
		曲げ下	圧縮下	曲げ下	圧縮下			
1	ナノセメント 40	4.2	40.2	5.4	66.2	2455	>300	W20
			40.9		59.6			
2	ナノセメント 90	4.5	49.9	7.3	80.0	2475	>300	W20
			45.5		67.9			

10

【 0 0 7 7 】

ナノセメントの費用が追加した珪質の鉱物の補充物の量に比例して減少する場合、ナノセメントの見積もられた主要な費用はナノセメントの生産の相当な経済的利点を示す (表 1 1)。

20

【 0 0 7 8 】

【表 1 2】

Lafarge Group社のヴォスクレセンスクのセメント工場での
ポルトランドセメントの費用に基づく異なるクラスの生産された
低クリンカーのナノセメントの経済効率

表 1 1 2,154 rub/t (2011年のデータ)

原料	単位費用 rub/t	ナノセメント 30 (クラス 32.5-42.5)		ナノセメント 45 (クラス 52.5)		ナノセメント 55 (クラス 62.5)	
		割当て	ルーブル	割当て	ルーブル	割当て	ルーブル
ポルトランドセメント	2,154	0.30	646	0.45	970	0.55	1,185
粒状スラグ	500	0.70	350	0.55	275	0.45	225
改質剤	38,000	0.01	380	0.011	418	0.012	456
主な費用の総額 (ルーブル)	-	-	1,376	-	1,663	-	1,866

30

備考: 主な費用のデータは建造に最も一般的に使用されるセメントクラスのために与えられる。

【 0 0 7 9 】

ナノセメント及びナノセメントに基づくコンクリートの適用の結果は、事実上すべての指標においてポルトランドセメントに対するそれらの大きな優位性を示す: 製造及び適用の高い経済効率での硬化速度、強度のグレード、耐水性、耐凍性及び耐久性 (先行技術文献 8 - 1 1)。

40

【 0 0 8 0 】

標準条件下での初期の硬化期間のナノセメントの集中的な強度の生成は特に重要である。例えば、ポルトランドセメントを 5 5 重量%のみ含むナノセメント 5 5 は、通常の硬化の 2 日後での 4 9 . 0 MP a の圧縮強度及び 6 . 3 MP a の曲げ強度で、硬化の 2 8 日後での 7 7 . 5 MP a の圧縮強度及び 8 . 2 MP a の曲げ強度によって特徴づけられる。

【 0 0 8 1 】

50

ナノセメントにおける細かく粉碎された珪質の鉱物の添加剤の役割は非常に重要である。知られているように、硬化するポルトランドセメント石は、主に2つのタイプの水和した鉱物：カルシウム含水ケイ酸塩及び水酸化カルシウムを含む。通常のセメント石の水和相の比率（重量%）は以下のとおりである：

- カルシウム含水ケイ酸塩 - 85、
- 水酸化カルシウム - 15。

【0082】

水酸化カルシウムの含有量は高くないように思われるが、ポルトランドセメントのような水酸化カルシウムの階層状の結晶形態（一般にセメント石の欠陥を引き起こす貧弱に接続された階層）により、その存在は、建造及び技術的性質並びに強度を著しく減少させる。

10

【0083】

通常のコンクリート混合物中でセメントと水と一緒にセメント石を形成し、且つ世界中で現在使用されている建造用の砂は、シリカ及び珪質鉱物の非常に大きな粒子の発生によって特徴づけられる：ほとんどの粒子の大きさは300から1000 μmまでの範囲にわたり、したがって、ロシアで300 m²/kg及び外国で400 m²/kgに達するポルトランドセメントの平均比表面積の5 - 20 μmの大きさのより微細なセメント粒子を備えた水の存在する中の砂の相互作用の下で、50 - 70 m²を超えない砂粒子の表面上での含水ケイ酸塩の形成は減速する。

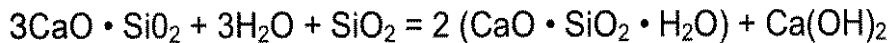
【0084】

反応物の初期及び最終組成物のデータを伴うセメント石の形成に必要な化学反応の単純化された変形：

20

【0085】

【化2】



【0086】

現代のポルトランドセメントに基づくコンクリートでは、セメント水砂の系の構成要素間の化学的相互作用は非常に長い時間（複数年）を要する。砂/セメント比が典型的に2：1に到達するという事実にもかかわらず、化学的に不活性な砂粒子の40 - 50 m²/kgの非常に小さい反応表面を備えた400 - 600 μmの大きさの大きな粒子によって、そのような相互作用は珪質粒子及び10 - 20 μmの分散を備えたセメント粒子間の接触が未発達領域で進行する。

30

【0087】

そのため、多くの国々では、科学者は、マイクロシリカを加えることにより微粉の充填剤の反応性を改善し、セメント石の形成を強めるためにシリカ（灰、スラグ及びポゾランの岩も同様に）を粉碎するという決断に至った。しかし、そのような混合物を用意するためには、コンクリート混合物の十分な流動性を維持する一方で、細かく粉碎した充填剤を備えたセメントの使用水量を減少させる非常に高価な化学添加物を使用することが必要である。

【0088】

これに反して、低水結合材料及び低水セメントなどのアナログと同様にナノセメントは、低水要求によって区別され、概して、材料粒子中のナノシェルに起因する任意の化学添加物の適用を必要としない。ナノセメントに基づくコンクリート及びモルタルの混合物は、高い流動性及び可塑性によって特徴づけられ、それらを効率的に用意することを可能にする。

40

【0089】

低クリンカーのナノセメントに基づくコンクリート（提案された発明によると、ナノセメント中のクリンカー含有量は、30重量%まで減らすことができる）では、セメント粒子及び砂の間の反応は、それらの寸法がほとんど同一であり、且つ含水ケイ酸塩の形成により活動的に消費された系での減少した水量を備えた約500 m²/kgの固形微粒子の

50

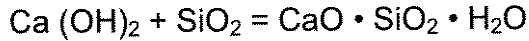
平均比表面積で2から数十マイクロンに到達する事実により、繰り返し加速される。

【0090】

開発した低クリンカーのナノセメントでは、セメントの水和は、以下の反応に準じて、硬化するセメントペーストにおいて、より強く、より持続性のカルシウム含水ケイ酸塩のような主要なコンクリート製品へと形成される様に、水酸化カルシウムの結合に付随する：

【0091】

【化3】



10

【0092】

低クリンカーのナノセメントに基づくセメント石の調査に続いて、早くも標準条件下での硬化の最初の期間で水酸化カルシウムは活動的にカルシウム含水ケイ酸塩に結合する。

【0093】

したがって、標準状態下での異なる硬化期間における通常のポルトランドセメント及び低クリンカーのナノセメント（それぞれ、75、55及び45重量%のクリンカーを備えた組成物であり、残りはセメントを備える微粉化した珪砂のような結合材料である）に基づいたセメント石中の水酸化カルシウム含有量（重量%）は以下の通りである：

【0094】

【表13】

20

結合材料	3日	7日	14日	28日	60日
ポルトランドセメント	3.2	5.5	6.4	7.1	8.2
ナノセメント -75	1.5	2.5	3.0	2.7	2.4
ナノセメント -55	0.8	1.1	1.6	1.5	1.3
ナノセメント -45	0.5	0.9	1.4	1.2	1.0

【0095】

ナノセメントに基づくコンクリートは、セメント石及びコンクリートの基本的な指標の同時改善を備えたコンクリート混合物中の記録的な低セメント量下においても、セメント石の強度の集中的な増大によって特徴づけられる：強度、耐水性及び耐凍性（先行技術文献2, 6, 8, 10）。強度及び他の特性は、粗い又は微粉の充填粒子の特定の特徴に依存しないが、低クリンカーのナノセメントの構成要素（ナノシェルを備えた適切なセメントの粒子及び同じ大きさの珪砂粒子）から直接形成されたセメント石によるものであるため、低クリンカーのナノセメントは、高品質のコンクリートを生産するために標準以下の原料の使用を可能にする。

30

【0096】

ナノセメントに基づく高密度のセメント石は、粗い及び微粉の充填剤の粒子及び鋼の補強構造を備えた石の境界で緊密な接触領域を確保し、その耐久性に寄与する環境との質量交換からほとんど独立しているこの石の最も高い耐水性について説明する。

40

【0097】

ナノセメントの完全な建造および技術的性質は、普遍的なセメントとしてそれらを適用することを可能にする：汎用セメント、容易に硬化するセメント、道路及び水理工学のためのセメント、耐硫酸塩性のセメント、歪み及び膨張セメント、化粧用のセメント、オイルウエルセメント、並びに低温用、石綿セメント製品用、乾式構造と修繕混合物用、高浸透性接着溶液用及び地面と土台の改善等のためのセメント。

【0098】

ナノセメントは、B40クラスの広く適用可能なコンクリートを生産するために使用され、同様に、高い及び非常に高強度なB100クラスのコンクリート、養生のない広範囲

50

の鉄筋コンクリート製品、さらに、すばやく硬化する、耐水性の、塩抵抗性の、耐久性の、並びに現代の一般及び特別な建造に必要とされるその他のコンクリートにわたる生産に使用される。

【0099】

低クリンカーのナノセメントの実施は以下の機会を提供する：

- 生産されたセメントの1トン当たりの燃料消費量を40 - 60 kg削減すること；
- セメント品質及びセメントコストの25 - 30%の向上；
- 粉砕領域の開発のみによって、クリンカー焼成範囲の建造なしで、任意のセメント工場の生産量を1.5 - 1.7倍に増加させること（必要な場合）；
- コンクリート工場で、低クリンカーのナノセメントへの改質のためのポルトランドセメントクリンカー又はセメントのコンパクトな生産ラインを作成すること；
- セメント工場によって生産された熱、NO_x、SO₂及びCO₂の排出を30 - 40%削減すること；可能なセメント保管の期間を2カ月から、国際的な及びロシアの基準による、1年あるいはより長く増加させること；
- 低クリンカーのナノセメントの生産費を下げること；
- 非金属材料の輸送に対する費用を下げ、コンクリート生産において現地の原料を有効に使用すること。

10

【0100】

コンクリート生産のために開発されたナノセメントは以下を可能にする：

- コンクリート及び鉄筋コンクリート製品の質並びに耐久性を上げること；
- 指定された質を備えたプレキャスト及び鉄筋コンクリート製品の生産におけるポルトランドセメントの最低の（平均の）特定の消費量の2倍に到達すること；
- セメント及びコンクリートの生産において標準以下の岩、砂、スラグ、灰および不用の岩を有効に使用すること；
- 製品の蒸気の熱水処理の適用を除外すること；
- 次の様に、低クリンカーのナノセメントの経済効率の実際的な評価から、製品分野に依存する、コンクリートの1立方メートル当たり500 - 1,500ルーブルを省くことは可能であること。

20

【0101】

提案された発明は、ロシア及び他の国々のセメント産業の発展における、上記で議論された3つの問題のすべてを解決するだろう。このプロジェクトの実施は、クリンカーの焼成ラインを備えた新たなセメント工場の建造なしで、そして、それゆえに、焼成の燃料費なしで、かなりの量（50 - 70重量%以内）の珪砂、可変的な自然の岩、及び、同様にロシアにおける環境の改善に寄与するスラグ及び灰の添加により、高品質の低クリンカーのナノセメントの生産へと向けなおされる既存の企業の粉砕領域の力の拡大及び増加による、NO_x、SO₂、CO₂の排出なしで、ロシア連邦政府によって承認されたSTRATEGY 2020に準じて、ロシアの年間のセメント製造量を2020年に1億トンまで増加させることを可能にするだろう。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

40

【0102】

1 .Guz V.A., Zharko V.I., Kabanov A.A., Vysotsky E.V. Russian Cement Industry in 2011 // J. Cement and its Applications, 2012, No. 12, pp. 28-32.

2 .Thomas Deuse. From Mikrodur to Nanodur Technology. Use of Standard Cement in Production of Concretes with Superhigh Operation Properties // J. Concrete Plant, 2009, No. 3, pp. 4-11.

3 .Kravchenko I.V., Kuznetsova T.V., Vlasov M.T., Yudovich B.E. Chemistry and Technology of Special Cements - M. Stroyizdat, 1979, 208 p.

4 .Bikbau M.Ya. Nanotechnologies in Cement Production. - M.: OJSC Moscow Institute of Materials Science and Efficient Technologies, 2008, 768 p.

50

5 .Bikbau M.Ya. Discovery of Nano-Encapsulation Phenomenon for Dispersed Materials // J. VESTNIK RAEN, Physics, 2012, V. 12, No. 3, pp. 27-35.

6 .Bikbau M.Ya., Vysotsky D.V., Tikhomirov I.V., Nanocement-Based Concrete: Properties and Prospects // J. Building Materials, Equipment and Technologies of the XXIst Century. Concrete Technology. 2011, Nos. 11-12, pp. 20-24.

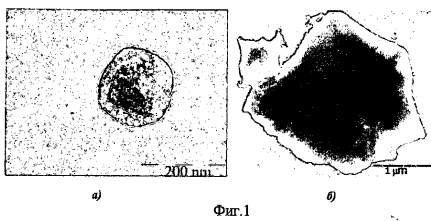
7 .Bikbau M.Ya. Nanocement as the Basis of Effective Modernization of Precast Concrete Plants // J. Concrete Products and Structures. 2012. No. 1. pp. 38-42.

8 .Afanasyeva V.F. Testing Results for Nanocement-Based Concretes. // J. Building Materials, Equipment and Technologies of the XXIst Century. Concrete Technology. 2012, Nos. 9-10, pp. 16-17.

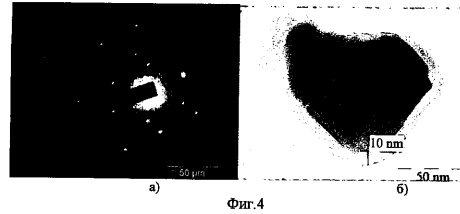
9 .Bikbau M.Ya. New Cements and Concretes. Discovery of Nano-Encapsulation Phenomenon for Dispersed Materials // J. Concrete Products and Structures. 2012. No. 4. pp. 64-72.

10 .Bikbau M.Ya. The development of Cement Industry in Russia. Where to Go? // J. Construction Orbit. 2012, No. 11 (109), pp. 30 - 34.

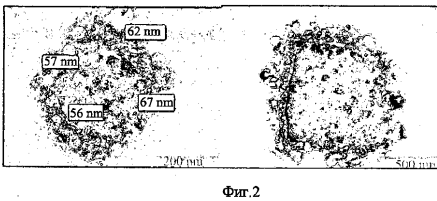
【 ☒ 1 】



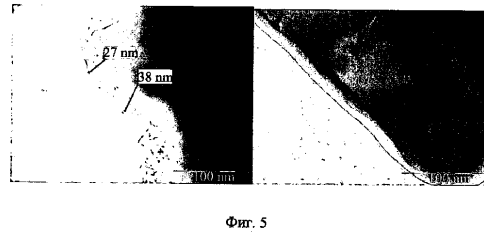
【 ☒ 4 】



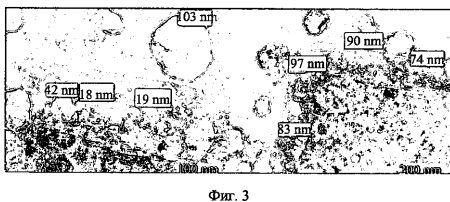
【 ☒ 2 】



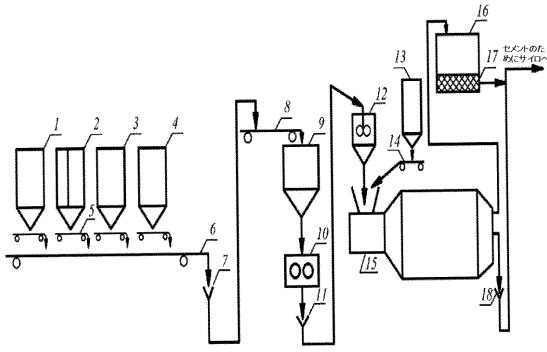
【 ☒ 5 】



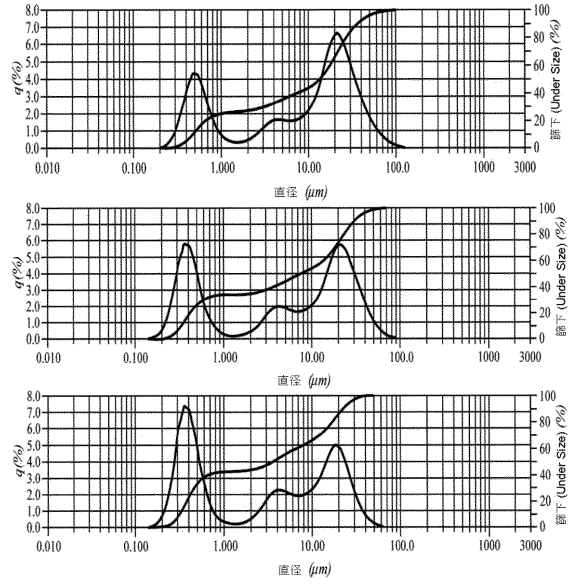
【 ☒ 3 】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(74)代理人 100082072

弁理士 清原 義博

(72)発明者 ビックバウ, マルセル ヤノビッチ

ロシア 121069 モスクワ 15-5 メルスラコフスキー・ペル.

審査官 田中 永一

(56)参考文献 国際公開第97/021637(WO, A1)

特開昭57-129850(JP, A)

特開2001-233645(JP, A)

特開昭63-210048(JP, A)

欧州特許出願公開第0877007(EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 2/00 - 32/02