

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5123661号
(P5123661)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 7/345 (2006.01)

C O 4 B 7/345

C O 4 B 22/14 (2006.01)

C O 4 B 22/14 B

C O 4 B 24/06 (2006.01)

C O 4 B 24/06 Z

C O 4 B 22/16 (2006.01)

C O 4 B 22/16 Z

C O 4 B 24/38 (2006.01)

C O 4 B 24/38 Z

請求項の数 18 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-521996 (P2007-521996)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月19日(2005.7.19)
 (65) 公表番号 特表2008-506628 (P2008-506628A)
 (43) 公表日 平成20年3月6日(2008.3.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2005/050595
 (87) 国際公開番号 W02006/018569
 (87) 国際公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)
 審査請求日 平成20年5月12日(2008.5.12)
 (31) 優先権主張番号 0451586
 (32) 優先日 平成16年7月20日(2004.7.20)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 599002870
 ラファエルジュ
 フランス共和国, 75116 パリ, リュ
 デ ベル フェューユ, 61
 (74) 代理人 100074734
 弁理士 中里 浩一
 (74) 代理人 100086265
 弁理士 川崎 仁
 (72) 発明者 ガルトネ エリ
 フランス国 エフ-69003 リヨン
 リュ ジャン-マール ベルナール 42
 (72) 発明者 リ ガンシュ
 フランス国 エフ-69003 リヨン
 リュ ヴィルロワ 81

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高ベリット含有スルホアルミナクリンカー、その製造方法および水硬性バインダーの製造におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホアルミナクリンカーであって、
 相形成として、クリンカーの総質量に対して、
 - 5～25%の一般式C2AXF(1-X) (Xは、0.2～0.8である)に相應する組成を有するカルシウムアルミノフェライト相；
 - 15～35%のスルホアルミン酸カルシウム相 “イーリミット” (C4A3\$)；
 - 40～75%のベリット(C2S)；
 - 0.01～10%の、硫酸カルシウム、アルカリ硫酸塩、灰チタン石、アルミン酸カルシウム、ゲーレナイト、遊離石灰およびペリクレーズから選ばれた1種または数種の微量相、および/またはガラス質相、
 を含み、
 さらに、前記クリンカーが、(i) イオウ、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リン、亜鉛、マンガン、チタン、フッ素およびクロムから選ばれた1種またはそれ以上の二次元素を、下記の含有量で含有し、
 - 4～8%の無水硫酸で表すイオウ；
 - 5% (範囲下限値の零を含まず) までの酸化マグネシウムで表すマグネシウム；
 - 0.1～2%の酸化ナトリウムで表すナトリウム；
 - 0.1～2%の酸化カリウムで表すカリウム；
 - 4%までの無水リン酸で表すリン；

10

20

- 3%までの亜鉛、マンガン、チタンまたはこれらの混合物の酸化物で表す亜鉛、マンガン、チタンまたはこれらの混合物；

- 1%までのフッ化カルシウム、塩化カルシウムまたはこれらの混合物で表すフッ素、塩素またはこれらの混合物、

更には、

前記クリンカーが、(ii) 酸化ホウ素で表すホウ素を二次元素として 0.2 ~ 2% の含有量で含有し、

そして該二次元素の総含有量がクリンカーの総質量に対比しての質量で15%以下であることを特徴とするスルホアルミナクリンカー。

【請求項 2】

相形成として、クリンカーの総質量に対して、

- 10 ~ 20% の一般式 $C_2AXF(1-X)$

(Xは、0.2~0.8からなる)に相応する組成を有するカルシウムアルミノフェライト相；

- 20 ~ 30% のスルホアルミン酸カルシウム相 “イーリミット” (C_4A_3S)；および

- 45 ~ 65% のベリット (C_2S)；

を含む請求項 1 記載のスルホアルミナクリンカー。

【請求項 3】

- 前記酸化ナトリウムで表すナトリウムの含有量が 0.2 ~ 1% であり；そして

- 前記酸化カリウムで表すカリウムの含有量が 0.2 ~ 1% である

請求項 1 または 2 記載のスルホアルミナクリンカー。

【請求項 4】

前記クリンカーが、前記クリンカーの総質量の%で表す下記の相対比率で存在する、少なくとも下記の主要酸化物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のスルホアルミナクリンカー：

CaO : 50 ~ 61%；

Al_2O_3 : 9 ~ 22%；

SiO_2 : 15 ~ 25%；

Fe_2O_3 : 3 ~ 11%。

【請求項 5】

前記クリンカーのベリット相が、 α' 形で部分的にまたは完全に結晶化されている、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のスルホアルミナクリンカー。

【請求項 6】

前記 α' 形のクリンカーのベリット相が、前記クリンカーの少なくとも50質量%を占める、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のスルホアルミナクリンカー。

【請求項 7】

前記クリンカーが、凝結および/または硬化の促進剤または遅延剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のスルホアルミナクリンカー。

【請求項 8】

下記の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のクリンカーの製造方法：

a) クリンカー化によって相 $C_2AXF(1-X)$ (Xは、0.2 ~ 0.8である)、 C_4A_3S および C_2S を所定の割合で調製し得る少なくとも 1 種の原材料または原材料混合物を含む生混合物を調製する工程；

b) 前記クリンカーが、請求項 1 の二次元素を、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のクリンカーを得るように計算した量で含有するように、前記生混合物に、前記二次元素を添加し、混合する工程；

c) 該混合物を 1150 ~ 1350 温度で、少なくとも15分間、前記硫酸カルシウムが二酸化イオウに還元するのを回避するに十分に酸化性の雰囲気中で焼成する工程。

【請求項 9】

前記工程 c) における焼成温度が 1220 ~ 1320 である請求項 8 のクリンカーの製造方

10

20

30

40

50

法。

【請求項 1 0】

前記製造において使用する原材料を、リン酸石灰石、マグネシウム石灰石、クレー類、フライアッシュ、暖炉アッシュ、流動床アッシュ、ラテライト、ボーキサイト、赤泥、スラグ、クリンカー、石膏、脱スルホ石膏、リン石膏、脱硫汚泥、工業スラグ、およびこれらの混合物の中から選択する、請求項 8 または 9 に記載のスルホアルミナクリンカーの製造方法。

【請求項 1 1】

得られたクリンカーを、その後、石膏または半水化物または無水石膏の形の硫酸カルシウムと一緒にまたは該硫酸カルシウム無しで、 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ よりも高いブレーン(Blaine)比表面積が得られるまで磨砕する、請求項 8 ~ 1 0 に記載のクリンカーの製造方法。

10

【請求項 1 2】

得られたクリンカーを、その後、石膏または半水化物または無水石膏の形の硫酸カルシウムと一緒にまたは該硫酸カルシウム無しで、 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ よりも高いブレーン(Blaine)比表面積が得られるまで磨砕する、請求項 8 ~ 1 0 に記載のクリンカーの製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のクリンカーを含む、水硬性バインダー。

【請求項 1 4】

石灰石、ボゾラン、フライアッシュおよび高炉スラグから選ばれた少なくとも 1 種の物質を含む、請求項 1 3 記載のバインダー。

20

【請求項 1 5】

石膏または半水化物または無水石膏の形の硫酸カルシウムから選ばれた物質を含む、請求項 1 3 または 1 4 記載のバインダー。

【請求項 1 6】

前記バインダーが、グルコン酸塩、糖類、リン酸またはカルボン酸タイプの遅延剤またはこれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の凝結遅延剤を含有する、請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか 1 項記載のバインダー。

【請求項 1 7】

前記バインダーが、ポリナフタレンスルホネート類、ポリメラミンスルホネート類、ヒドロキシカルボン酸類、(ポリ)アクリル酸類、これらの誘導体およびこれらの塩類、リン酸の誘導体、およびこれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の分散剤を含有する、請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1 項記載のバインダー。

30

【請求項 1 8】

前記バインダーを、水硬性バインダーのスラリー、モルタルまたはセメントを製造するのに使用する、請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれか 1 項記載のバインダー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベリットリッチのスルホアルミナクリンカー、そのようなクリンカーの製造方法、および水硬性バインダーの製造におけるその使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

最近のコンクリートは、一般にポルトランドセメントクリンカー類から得られる水硬性セメントによって製造されている。

ポルトランドセメントは、石灰石、クレー、シリカおよび鉄鉱石の微細な緊密混合物を回転炉内で 1400°C を越える温度に加熱することによって製造する。焼成混合物、即ち、クリンカーは、硬質の小塊形状を有し、冷却後、これを硫酸カルシウムおよび他の添加材料と一緒に粉砕してポルトランドセメントを調製する。

炉内に入れる原材料の混合物は、主要鉱物相がアリットであるクリンカーを得るためには、石灰石に極めて富んでいることが必要である。

50

アリットは、通常の表記法がC3Sであるトリケイ酸カルシウム、 Ca_3SiO_5 の不純形である。

一般に50%を越える高割合のアリットが、近代のセメントの鉱物学的組成において不可欠である；何故ならば、それによって、強度特性を凝結直後に迅速に発生させ且つ28日以降の強度特性も十分に発生させて、殆どのセメント標準物のこの分野における規格を満たすからである。

以下の本発明の説明においては、特に明白に断らない限り、下記の略記表示法を使用してセメントの鉱物成分を表示する。

- Cは、 CaO を表し；
- Aは、 Al_2O_3 を表し；
- Fは、 Fe_2O_3 を表し；
- Sは、 SiO_2 を表し；
- \$は、 SO_3 を表す。

10

【0003】

過去10年間に亘って、大気中の二酸化炭素、 CO_2 のレベルは、著しく増大してきており、益々急速に増大し続けている。このことは人間活動に関連しており、科学者らは、一致して、この増大が将来の気候条件に重要な影響を有するであろうことを認識している。

多くの政府は、現在、この傾向を逆転する措置を講じており、 CO_2 放出、とりわけ工業的放出を如何にして減少させるかを研究中である。セメント工業は、これらの放出に多大に寄与しており、工業的 CO_2 放出全体の5%の原因となっている。

20

ポルトランドセメントクリンカー生産における CO_2 放出は、アリットをほぼ完全に削減させた場合、約10%低減させることができる。このことは、炉中に導入する石灰石の量を10%低減させると達成し得る；焼成中の石灰石の脱炭酸化に関連する CO_2 の量は、即、石灰石を脱炭酸化するためのエネルギーを供給するのに必要な燃料の量である。

このことは、刊行物CEMCOM-02838の論文であるE. Gartner, Cement and Concrete Research, “ Industrially interesting approaches to low CO_2 cements ”, 2004において記載されているような利点を有する炉温度の低下を伴う。

低アリット含有量を有するポルトランドセメントクリンカーは、ベリット、即ち、通常の表示法がC2Sであるジケイ酸カルシウム、 Ca_2SiO_4 の不純形に常に富んでいる。しかしながら、得られたベリットリッチポルトランドセメントは、規格条件を満たす短時間での十分な機械強度特性を得ることも、近代のコンクリート用途により現在要求されている性能を得ることも不可能にしている。

30

これらの理由により、ベリットリッチポルトランドセメントクリンカーの生産は、工業的 CO_2 放出を10%(またはそれ以下)低減させるための満足し得る解決法ではない。

【0004】

商業的に使用し得るセメント、即ち、低工業的 CO_2 放出に沿う生産法を開発するためには、これらのうちの他のタイプの水硬性セメントクリンカー、即ち、アルミン酸カルシウムおよび/または硫酸カルシウムをベースとする系を検証する必要がある。

LAFAARGE社による“ Fondu Cement ”のようなアルミナリッチセメントは、短時間で高抵抗性を獲得するその性質について知られているが、これらのセメントは、場合によっては、機械強度特性の低下を伴う周知の“ 転化(conversion) ”問題をもたらし、さらにまた、高度に特化した装置、原材料中の低石灰石含有量にもかかわらずの高燃料消費、およびボーキサイトのような比較的費用高な原材料をその製造において必要とする。

40

さらにまた、石膏および無水石膏のような硫酸塩系セメントは、安価であり、その製造中にほぼ CO_2 を発生させないが、その低機械強度特性およびその貧弱な耐水性故に、殆どのコンクリート用途において使用できない。

しかしながら、CSAとして記されるスルホアルミン酸カルシウムをベースとするある種のタイプのセメント類は、これらのセメントが、低工業的 CO_2 放出に関してアルミン酸カルシウムおよび硫酸カルシウムの正の効果を、費用高の原材料を使用する必要がなく、高品質のボーキサイトの使用を最小限にするかまたは他の材料に置換え得る程度で同時に有

50

するので、極めて重要である。

過去30年に亘って、中国セメント業界は、技術開発を行い、Zang L., Su M.Z. and Wong Y.M.により、専門誌 “Advances in Cement Research”, Volume 11, No.1, 1999 において説明されている “TCSシリーズ” として知られるスルホアルミナセメントに関する1連の国家基準を確立してきている。

しかしながら、これらのセメントは、工業的CO₂放出を低減させる意図でもって開発されていない；これらのセメントは、主として、プレハブに関して高強度を短時間で得なければならない用途において開発されている。

【0005】

これらの “TCSシリーズ” スルホアルミネートセメントは、短時間で高抵抗性を得るのを可能にする “クライン(Klein)塩” または “イーリミット(ye 'elimate)” として知られるスルホアルミン酸カルシウムC4A3\$相に極めて富んでいるが、製造中に形成させるためには、これらのセメントは、炉内に、原材料として大量の高品質ボーキサイトを導入する必要がある。これらのセメントのコストは、これらのセメントを多くの用途において使用するには極めて高い。にもかかわらず、これらのセメントは、通常の回転炉によって製造し得る。

CSAアルミネートセメントの典型的な配合を、下記の表1に示す：

表1

相	C4A3\$ (%)	C2S (%)	C4AF (%)
CSA (低フェライト含有量)	55~75	15~30	3~6
CSA (高フェライト含有量)	35~55	15~35	15~30

CSA：スルホアルミナセメント

【0006】

同時に、米国のP.K. Mehtaは、組成がスルホアルミン酸カルシウム相C4A3\$ “イーリミット” をベースとする他のクリンカーを開発し、専門誌 “World Cement Technology” May 1980, pp 166-177、および専門誌 “World Cement Technology” July/August 1978, pp 144-160において説明している。

Mehtaによって開示されたクリンカーは、主としてその極めて高い無水石膏の形の遊離硫酸カルシウム含有量により、“TCSシリーズ” とは異なる。

Mehtaによって開示されたクリンカーは全く市場化されなかったものの、参照として引用しているクリンカー#5は、低工業的CO₂放出の条件に相応し、近代ポルトランドセメントのおおよその性能である性能を有するようである。

このクリンカーは、20%のC4A3\$ “イーリミット”、20%の無水石膏C\$, 45%のベリットC2Sおよび15%のテトラカルシウムアルミノフェライトC4AFを含有する。

しかしながら、研究室において得られた良好な性能にもかかわらず、Mehtaが上記刊行物において引用したこのクリンカーおよび他のクリンカーは、その高硫酸カルシウム含有量に関連した欠点を有する；事実、硫酸カルシウムが高温では不安定であり、高温においては、分解し、ガス、即ち、二酸化イオウSO₂を、とりわけ回転炉における場合のような還元性雰囲気においてまたは酸素圧が低い場合に発生させることは周知である。従って、Mehtaが提案したクリンカーは、二酸化イオウSO₂の放出に関連した重大な環境問題を生じることなく通常の回転炉において製造することは困難である。

専門誌 “World Cement Technology” May 1980, pp 166-177においてMehtaが挙げたクリンカー#5は、クリンカーの総質量と対比した質量で、下記の鉱物学的組成を有する：
C2S：45%、C4A3\$：20%、C4AF：15%、C\$：20%
C\$：硫酸カルシウム(無水石膏)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それにもかかわらず、その製造中に工業的CO₂放出の低減をもたらした低減されたエネルギー消費しか必要とせず、その配合中に入れる原材料として通常は使用しない産業副

10

20

30

40

50

産物に付加価値を与えることができ、同時に、通常のポルトランドセメントの特性と少なくとも同等の流動特性および機械強度特性(とりわけ、早期の機械的性能および中期および長期の抵抗性の発生に関して)を有する水硬性バインダーを得るのを可能にするクリンカーを取得することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的は、本発明によれば、クリンカーの総質量と対比して、下記の組成を有するベリットスルホアルミナクリンカーによって満たされる：

- 5～25%、好ましくは10～20%の、一般式C2AXF(1-X) (Xは、0.2～0.8である)に相応する組成を有するカルシウムアルミノフェライト相；

- 15～35%、好ましくは20～30%の、スルホアルミン酸カルシウム相“イーリミット”(C4A3\$)；

- 40～75%、好ましくは45～65%の、のベリット(C2S)；

- 0.01～10%の、硫酸カルシウム、アルカリ硫酸塩、灰チタン石、アルミン酸カルシウム、ゲーレンナイト、遊離石灰およびペリクレーズから選ばれた1種または数種の微量相、および/またはガラス質相、

を含み、

さらに、前記クリンカーが、(i)イオウ、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、リン、亜鉛、マンガン、チタン、フッ素およびクロムから選ばれた1種またはそれ以上の二次元素を、下記の含有量で含有し、

- 4～8%の無水硫酸で表すイオウ；

- 5% (範囲下限値の零を含まず) の酸化マグネシウムで表すマグネシウム；

- 0.1～2%の酸化ナトリウムで表すナトリウム；

- 0.1～2%の酸化カリウムで表すカリウム；

- 4%までの無水リン酸で表すリン；

- 3%までの亜鉛、マンガン、チタンまたはこれらの混合物の酸化物で表す亜鉛、マンガン、チタンまたはこれらの混合物；

- 1%までのフッ化カルシウム、塩化カルシウムまたはこれらの混合物で表すフッ素、塩素またはこれらの混合物、

更には、

前記クリンカーが、(ii)酸化ホウ素で表すホウ素ボロンを二次元素として0.2～2%の含有量で含有し、

そして該二次元素の総含有量がクリンカーの総質量に対比しての質量で15%以下である。

【0009】

好ましくは、本発明に従うクリンカーは、二次元素として、下記元素を下記の化学的組成において含む：

- 4～8%の無水硫酸で表わすイオウ；

- 1～4%までの酸化マグネシウムで表すマグネシウム；

- 0.1～2%までの酸化ナトリウムで表すナトリウム；

- 0.1～2%までの酸化カリウムで表すカリウム；

- 2%までの酸化ホウ素で表すホウ素；

- 4%までの無水リン酸で表すリン；

- 3%までの亜鉛、マンガン、チタンまたはこれらの混合物(これらの元素の酸化物で表す)；

- 1%までのフッ化カルシウムまたは塩化カルシウムで表すフッ素、塩素またはこれらの混合物。

さらに好ましくは、本発明に従うクリンカーは、二次元素として、下記の元素を下記の化学的組成において含む：

- 0.2～1%までの酸化ナトリウムで表すナトリウム；

- 0.2～1%までの酸化カリウムで表すカリウム；

- 0.2～2%までの酸化ホウ素で表すホウ素；
- 1%以下のフッ化および塩化カルシウムで表すフッ素 + 塩素含有量。

好ましくは、上記の好ましいクリンカーにおいては、ナトリウムおよびカリウムは、双方とも存在する。

本発明に従う好ましい元素はホウ素であり、ホウ素は、生混合物中にホウ砂の形で導入されて、クリンカー化中のベリット α' 相の形成を促進させる。

即ち、有利には、上記クリンカーのベリット相は、 α' 形に部分的にまたは完全に結晶化させる。

好ましくは、上記クリンカーのベリット相の少なくとも50質量%は、 α' 形にある。

【0010】

上記クリンカーは、上記クリンカーの総質量の%で表す下記の相対比率で存在する、少なくとも下記の主要酸化物を含む：

CaO： 50～61%；
 Al_2O_3 ： 9～22%；
 SiO_2 ： 15～25%；
 Fe_2O_3 ： 3～11%。

ポルトランドセメントの主成分であるアリット相(C3S)と比較すれば、上記クリンカー中の多量のベリット相(C2S)は、相対的に有益である。ベリット相は、工業的 CO_2 放出およびエネルギー消費の低減をもたらす。さらにまた、ベリットは、ベリットスルホアルミナセメントの長期強度の発生に寄与する。

上記セメントは、上記クリンカーを、試行または理論的計算によって決定した適切な量の石膏または他の形の硫酸カルシウムと一緒に同時粉砕することによって得ることができる。過剰の硫酸カルシウムを生混合物中に導入してクリンカー中で無水石膏を得る場合は、上記セメントは、さらなる石膏をクリンカーに添加することなくクリンカーを粉砕することによって直接製造し得る。

これらのベリットスルホアルミナセメントは、ポリナフタレンスルホネート類、ポリメラミンスルホネート類、ヒドロキシカルボン酸類、(ポリ)アクリル酸類、これらの誘導体およびこれらの相応する塩類、リン酸誘導体、およびこれらの混合物から選ばれた1種または数種の分散剤と一緒に使用し得る。

これらの混合物は、商業的に入手可能な製品である。例としては、CHRYSO（登録商標）社から販売されている製品OPTIMA 100（登録商標）およびOPTIMA 175（登録商標）を挙げることができる。

本発明に従うスルホアルミナクリンカーは、有利には、凝結および/または硬化の促進剤または遅延剤を含み得る。

【0011】

本発明のもう1つの目的は、下記の工程を含むことを特徴とする、スルホアルミナクリンカーの製造方法を提供することである：

a) クリンカー化によって相 $C2AXF(1-X)$ (X は、0.2～0.8からなる)、 $C4A3S$ および $C2S$ を所定の割合で調製し得る原材料または原材料混合物を含む生混合物を調製する工程；

b) 上記生混合物に、イオウ、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、ホウ素、リン、亜鉛、マンガン、チタン、フッ素、塩素またはこれらの混合物から選ばれた二次元素を供給する少なくとも1種の添加剤を、クリンカー化後に、上記のようにして表した二次元素に相応する量がクリンカーの総質量と対比して15質量%以下であるように計算した量で添加し、混合する工程；

c) 該混合物を1150～1350、好ましくは1220～1320の温度で、少なくとも15分間、上記硫酸カルシウムが二酸化イオウに還元するのを回避するのに十分に酸化性の雰囲気中で焼成する工程。

即ち、 CO_2 放出は、典型的なポルトランドセメントのクリンカー化から生じる CO_2 放出と対比して25%以上減少する。

本発明に従うクリンカーの製造において使用する原材料は、リン酸石灰石、マグネシウ

10

20

30

40

50

ム石灰石、クレー類、フライアッシュ、暖炉アッシュ、流動床アッシュ、ラテライト、ボーキサイト、赤泥、スラグ、クリンカー、石膏、脱スルホ石膏、リン石膏、脱硫汚泥、工業スラグ、およびこれらの混合物の中から選択する。

二次元素を供給する添加剤は、原材料が適切な割合の所定の二次元素またはこれら二次元素の特定の化合物、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、ホウ素（とりわけ、ホウ砂）、亜鉛、マンガン、チタンの酸化物のような酸化物；フッ化および塩化カルシウムのようなハロゲン化物；および硫化物、とりわけ硫酸カルシウムを含有する程度において原材料それ自体であり得る。

本発明において使用するときの用語“二次元素を供給する添加剤”とは、原材料の混合物のクリンカー化能力を改善し且つ相の所定の結晶形を安定化させてその反応性を改善する化合物を意味するものと理解されたい。

10

【0012】

本発明に従うバインダーの、とりわけクリンカーの製造は、クリンカーを石膏と一緒にその水硬特性を活性化させるのに十分に微細になるまで磨砕することからなる。クリンカーの比表面積が大きいほど、水硬性の点でのその反応性は良好である。

好ましくは、クリンカーを、 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ よりも高い、有利には $3500\text{cm}^2/\text{g}$ よりも高いブレーン(Blaine)比表面積が得られるまで磨砕する。

バインダーは、硫酸カルシウムおよび/または酸化カルシウムの原料物質を含み得る。

有利には、本発明に従うバインダーは、バインダーの総質量の15質量%ほどの、石膏、無水石膏または半水化合物から選ばれた物質を含む。

20

もう1つの有利な実施態様によれば、本発明に従うバインダーは、総質量基準でバインダーの30質量%ほどの、石灰石、ボゾラン、フライアッシュおよび高炉スラグから選ばれた少なくとも1種の物質も含有し得る。

また、本発明に従うバインダーは、少なくとも1種の凝結遅延剤も含み得る。

そのような凝結遅延剤は、グルコン酸塩、糖類、リン酸またはカルボン酸タイプの遅延剤、またはこれらの混合物から選択し得る。

好ましくは、本発明に従うバインダーは、ポリナフタレンスルホネート類、ポリメラミンスルホネート類、ヒドロキシカルボン酸類、(ポリ)アクリル酸類およびその相応する塩類、リン酸の誘導体類、およびこれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の分散剤を含む。

30

また、本発明は、本発明に従うバインダーを使用するスラリー、コンクリートまたはモルタルの製造も含む。

本発明を、以下の実施例により具体的に説明する。

これらの実施例においては、特に断らない限り、全ての量およびパーセントは、質量によって表す。

図1は、参照モルタルの機械強度特性と比較した本発明に従って製造した種々のモルタルの機械強度特性の経時的進展を示す。

【実施例1】

【0013】

スルホアルミナクリンカーの生混合物の調製

40

本発明に従うスルホアルミナクリンカーの製造においては、MEAC社から市販されているOrgon石灰石、AGS-BMP社から市販されているBS4（登録商標）ブランドのアルミナリッチクレーおよび/またはあまりアルミナリッチでないBS5（登録商標）ブランドのクレー、およびVilliers社からの破碎天然石膏の中から選択した原材料を使用する。また、少量の酸化鉄または鉄鉱石も、下記の表3に示しているように、クリンカーのフェライト相含有量を調整するのに使用する。

使用した原材料の化学的配合を下記の表2に示す。

表2

%	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	強熱減量
Orgon微細物	55.71	0.01	0.08	0.03	0.05	0.19	0.01	0.01	0.01	43.67
BS4クレー	0.14	41.88	40.26	0.66	0.34	0.08	0.87	0.16	0.12	16.03
BS5クレー	0.38	51.04	32.78	1.30	0.20	0.18	1.33	1.02	0.08	11.92
石膏	32.68	1.05	0.15	0.08	44.64	0.11	0.02	0.02	0.02	21.43

【0014】

上記原材料(石膏を除く)を100 で4時間乾燥させ、その後、原材料が80 μ mメッシュを有する篩を通過するように磨砕する。

破砕し磨砕した石膏およびBS4クレーは、原材料混合物中に混入する前に、100 μ m篩によって前以って篩分けしておく。

しかしながら、80 μ mを越える粒度を有する粒子全体は、原材料混合物の5%未満を占める。

即ち、基本生混合物は、石灰石、クレー、石膏および酸化鉄を、例えば、BS4クレーと、下記の表3に示す割合と一緒に混合することによって得られる。

表3

質量%	Orgon石灰石	“BS4”クレー	Villiers石膏	Fe ₂ O ₃
無水石膏を含まないクリンカー	60.1	28.34	6.58	5.07

【0015】

これらの基本生混合物から、種々の生混合物を、ホウ砂、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび石膏(SO₃)から選ばれた添加剤または添加剤混合物を添加することによって製造する。各添加剤の割合を、下記の表4に示す。

表4

得られた生混合物	添加剤		基本生混合物 (質量%)
	タイプ	質量%	
基本生混合物	-	-	100
生混合物+ホウ砂	ホウ砂	4.03	95.97
生混合物+ZnO	ZnO	2.17	97.83
生混合物+MgO	MgO	2.40	97.60
生混合物+SO ₄	石膏	6.98	93.02

得られた生混合物を混合し、連続希釈によって均質化する。

その後、得られた生混合物を、回転造粒機を使用して、5~10mmの直径を有する小塊が得られるまで小塊の形に状態調節する。

この方法で得られた小塊を100 のオープン内に12時間置く。

【実施例2】

【0016】

スルホアルミナクリンカーの製造

表4からの250gの生混合物を、7cmの直径と10cmの高さを有するルツボに入れる。

ルツボを、先ず、約15 /分の昇温速度で950~975 の予備焼成温度にする。生混合物を30分間予備焼成する。

その後、ルツボを、950~975 の温度に前以って加熱している高温オープンに迅速に移す。

この方法で移したルツボを950~975 である熱平衡にもたらし、次いで、温度を、30~60分間の時間中に1150~1350 の温度に達するまで5 /分で上昇させる。

上記の焼成時間後に、この方法で得られたクリンカーを、開放空気中で、周囲温度に達するまで冷却する。

クリンカー製造中のCO₂放出の削減は、下記の表5に示すように、通常のポルトランドセメントと比較して25%よりも多い。

表5

	石灰石必要量 (kg/tクリンカー)	生材料からのCO ₂ 放出 (kg/tクリンカー)	CO ₂ の%削減
本発明に従うスルホアルミナクリンカー	880	387	26%
典型的なポルトランドセメントからのクリンカー	1200	528	—

さらにまた、これらのスルホアルミナクリンカーにおける低クリンカー化温度および大割合の石膏の使用も、上記CO₂放出量の削減および20%を超えるクリンカー化に要するエネルギー量の削減に寄与している。

10

【実施例3】

【0017】

スルホアルミナセメントの製造

上記各種クリンカーに相応するセメントは、1kgの容量を有する実験室グラインダーを使用して、凝結調節剤としての8%の石膏と一緒に同時磨砕することによって得られる(但し、所要量の石膏を既に含有している表4の生混合物 + SO₄に相応するクリンカーは除く)。

【実施例4】

【0018】

モルタルでのコンシステンシー、凝結時間および機械強度特性の評価

20

実施例2における各クリンカーから各種セメントを使用して、下記の組成を有するモルタルを製造する：

500gのセメント

0/0.315mmの粒度分析粒度を有する500gのケイ灰

250gの水。

上記3種の成分をケンウッド(Kenwood)ミキサー中に連続導入した後、混合物を、30秒間低速で、次いで、30秒間高速で混合する。

これら2つの速度は、規格EN 196-1に従うモルタル試験において使用する標準型ミキサーの速度に相当する。

得られた各モルタルを、そのコンシステンシーおよび20 での凝結時間について評価する。

30

凝結試験は、規格EN 196-3に従うビカー(Vicat)装置によって実施する。

コンシステンシーは、刊行物 Aitcin P.C, Jolicoeur C, and MacGregor J.G., " Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't ", Concrete International vol.16, No.15, 1994, pp 32-45に記載されているミニスランプ(mini-s lump)法に従って評価する。

これらモルタルの機械強度特性は、金型を使用して20 で製造した角柱モルタルの2×2×10cm³の試験片においてまた成形しないで、場合に応じた6時間または24時間後に測定する。その場合、試験片は、測定終了まで20 の水中に保つ。

得られたサンプルの抵抗性は、規格EN 196-1に従って試験する。

40

【実施例5】

【0019】

本発明に従うモルタルのサンプルにおける比較試験

規格EN 197-1に従うポルトランドセメント " Saint Pierre la Cour " (SPLC)、CPA CEM I, 52,5を含むモルタルを、実施例4の方法に従って製造し、種々の試験用の比較サンプルとして使用する。

これらの試験結果を下記の表6に示す。

表6

セメント	コンシステンシー	凝結時間 (時)	6時間での 圧縮抵抗性 (MPa)	24時間での 圧縮抵抗性 (MPa)	28日間での 圧縮抵抗性 (MPa)
CPA SPLC	堅固	～5.0	0	20.2	62.7
基本CSA	可塑状	測定せず	14.5	15.0	27.0
CSAホウ砂	流動状	～4.0	3.2	20.0	53.5
CSA SO ₃	可塑状	～3.5	3.8	18.0	34.0
CSA ZnO	堅固	～2.0	9.6	18.2	28.0

CPA SPLC : Saint Pierre la Courポルトランドセメント

CSA : スルホアルミナセメント

基本CSA : 添加剤を含まないスルホアルミナセメント

10

得られた結果は、本発明に従う好ましい配合物CSAホウ砂がSPLCポルトランドセメントの性能に匹敵する性能を有することを示している。

また、結果は、凝結時間および機械強度特性の獲得に対する添加剤の影響を、とりわけCSAホウ砂配合物において示している。

【実施例6】

【0020】

比較試験

基本スルホアルミナクリンカーの新たな生混合物を、実施例1におけるのと同じ方法で同じ原材料を使用して製造する。この基本生混合物から出発して、5種類の変性生混合物を、実施例におけるのと同じ方法で、微粉碎添加剤または添加剤混合物を添加して製造する。これらの添加剤は、化学的に純粋な化合物である。

20

6種類のスルホアルミナクリンカーを、基本生混合物と上記5種類の変性生混合物から、実施例2に記載した操作パラメーターに従い、1300 の最高クリンカー化温度を30分間使用して製造した。

上記6種類CSAクリンカーの化学組成を、元素分析を算出方法と組合せて測定した。結果を下記の表7に示す。

表7：酸化物の質量%で表したクリンカーの推定組成

	使用セメント	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃
1	基本CSA	52.5	16.9	17.6	7.8	4.5	0.2	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0
2	2%ホウ砂	51.5	16.6	17.2	7.6	4.4	0.2	0.4	0.1	0.7	0.0	1.4
3	1%P ₂ O ₅ +2%ホウ砂	51.3	16.5	17.2	7.2	4.3	0.2	0.3	0.1	0.6	1.0	1.4
4	2%K ₂ SO ₄ + 2%ホウ砂	50.8	16.3	16.8	7.4	5.1	0.2	0.3	1.1	0.6	0.0	1.4
5	2%K ₂ SO ₄ + 2%ホウ砂 + 2%CaSO ₄	50.9	16.0	16.5	7.3	5.8	0.2	0.3	1.1	0.6	0.0	1.4
6	1%P ₂ O ₅ +2%ホウ砂 +2%K ₂ SO ₄ + 2%CaSO ₄	50.1	15.8	16.5	6.9	6.1	0.2	0.3	1.1	0.6	1.0	1.3

30

No.2～6 = 基本CSA + 添加剤

【0021】

その後、得られた各クリンカーを、実施例3に記載した方法に従って磨砕し、3800 ± 10 0cm²/gのブレン比表面積を有するセメントを得る；但し、石膏量は、各場合のクリンカーと比較して12%である。

6種類のモルタルをこれら6種類のセメントから製造し、これらモルタルの特性(コンシステンシー、凝結時間、機械強度特性)を実施例4におけるのと同じ方法で試験した。

比較例として、実施例5において使用した同じポルトランドセメント(Saint Pierre la Cour CEM I 52.5)の新たなバッチをNo.7モルタルにおいて使用した。

これらのモルタル試験の結果を下記の表8および図1に示す。

50

表 8：製造したモルタルの機械的特性

	使用セメント	15分時の流動性	機械強度特性 (MPa)				
			日数での時間				
			0.25	1	7	14	28
1	基本CSA	正常	6	19	20	24	32
2	2%ホウ砂	正常	2	24	26	50	64
3	1%P ₂ O ₅ + 2%ホウ砂	高い	3	23	29	28	53
4	2%K ₂ SO ₄ + 2%ホウ砂	かなり高い	10	23	31	29	47
5	2%K ₂ SO ₄ + 2%ホウ砂 + 2%CaSO ₄	かなり高い	10	24	34	36	36
6	1%P ₂ O ₅ + 2%ホウ砂 + 2%K ₂ SO ₄ + 2%CaSO ₄	正常	15	29	37	39	40
7	CPA SPLC (CEM I 52.5)	正常	0	15	48	56	67

No.2～6 = 基本CSA + 添加剤

10

表 8 および図 1 は、全てのCSAベースのセメントが対照ポルトランドセメント(No.7)よりも良好な短時間での機械強度特性をもたらしていることを明白に示している。しかしながら、28日間では、対照ポルトランドセメントは、最良の変性CSAセメントの機械強度(64 MPa)よりも僅かに良好な機械強度(67 MPa)をもたらしている。にもかかわらず、添加剤によって変性した全てのCSAセメントが、ヨーロッパセメント規格に従うポルトランドセメントの許容範囲の機械強度(>35 MPa)をもたらしている。

製造した混合物は、全て許容し得る初期流動性および凝結時間を有している。

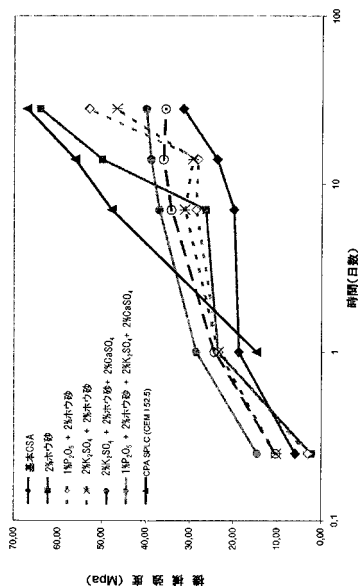
【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

20

【図 1】参照モルタルの機械強度特性と比較した本発明に従って製造した種々のモルタルの機械強度特性の経時的進展を示す。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 4 B	24/22	(2006.01)	C 0 4 B	24/22	Z
C 0 4 B	24/26	(2006.01)	C 0 4 B	24/26	E
C 0 4 B	24/30	(2006.01)	C 0 4 B	24/30	A

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 0 8 1 2 4 4 (J P , A)
 特開平 0 9 - 3 0 9 7 5 0 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 6 5 2 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 1 8 0 9 9 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 9 4 4 5 5 (J P , A)
 P.K.MEHTA , INVESTIGATIONS ON ENERGY-SAVING CEMENTS , WORLD CEMENT TECNOLOGY , 1 9 8 0
 年 5 月 , MAY 1980 , P.166-177
 セメント技術年報 X X I I , 社団法人セメント協会 , 1 9 6 9 年 2 月 1 0 日 , 2 2 - 2 6 頁
 荒井康夫 , セメントの材料化学 , 1 9 8 4 年 3 月 1 0 日 , P.204-207
 花田光雄ら , スラグ及び合成ゲーレナイトの水和物とその生成状態の観察 : スラグの水硬性に
 関する研究(その1) , 窯業協会誌 , 1 9 6 0 年 1 2 月 1 日 , 68(780) , P.307-318

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C04B 7/00-28/36