



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 714

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 02 78
(21) PV 945-78

(51) Int. Cl.³ C 04 B 7/00

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

ŠATAVA VLADIMÍR dr. ing. DrSc., PRAHA

VEPŘEK OTAKAR ing., PRAHA

ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA

KOLÁŘ KAREL ing., PRAHA

ZADÁK ZDENĚK ing., KOLÍN

NOVOTNÝ JAROSLAV ing. CSc., PRAHA

(54)

Pojivo se zpomalenou dobou tuhnutí

1

Vynález se týká pojiva na bázi cementářského slínku. Přesněji řečeno, vynález se týká složení maltovin vyrobených ze slínku, jejichž hlavní složkou jsou vápenaté křemičitan-y.

Při výrobě portlandského cementu se cementářský slínek mele obvykle na měrný povrch v rozmezí 200 až 300 m²/kg, zpravidla s příměsí 3 až 5 hmotnostních % sádrovce, jehož přimísením se zpomalí hydratace hlinitanů vápenatých a zároveň se také prodlouží doba, po kterou cementová kaše může být zpracována dříve, nežli zatuhne. Při tom bylo zjištěno, že při zpracování mletých slínků s měrným povrchem větším nežli 300 m²/kg zpóźdovací působení sádrovce u kaší zcela selhává. Byly proto hledány prostředky, jak lze sádrovec nahradit jinými samostatně přidávanými materiály, a za tím účelem byly zkoušeny různé anorganické látky jako jsou fosforečnany a fluorokřemičitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, dále síran, kysličník a fosforečnan zinečnatý, kyselina boritá a borax, z organických látek pak lignosulfonové kyseliny, některé další deriváty ligninu, některé aminy, aminokyseliny, acetylaceton, glykoxal, deriváty taninu, fenoly, cukry a jejich oxidační zplodiny atd. Protože výsledky byly převážnou měrou neuspokojující, bylo provedeno systematické prověřování a hodnocení konstant rozpustnosti a stálosti vápenatých solí organických kyselin, a jejich schopnost zpomalovat hydrataci portlandského cementu. Z nich byly neúčinné nebo téměř neúčinné vápenaté soli kyseliny fumarové, malonové,

mléčné, mravenčí, octové, propionové a šťaveľové, pouze slabý účinek projevily glyceran, jantaran a maleinan vápenatý a jedině citran, jablčnan, glykolan a glukonan vápenatý prokázaly silný až velmi silný zpomalovací účinek na hydrataci (J.F. Young: Cement and concrete Research, Pergamon Press, vol. 2(1972) 415-433), přičemž výchozí suroviny pro jejich přípravu, to jest kyselina citronová, jablčná a vinná jsou látkami snadno dostupnými, a proto ekonomicky přijatelnými. Nepříjemným znakem jejich používání v některých případech je vedlejší účinek hydroxy-karboxylových kyselin, které mimo to, že zpomalují hydrataci vápenatých aluminátů, způsobují také hydrataci silikátů, takže vedle spoždování tuhnutí brzdí i rychlost zvyšování pevnosti maltovinové kaše.

Ukázalo se proto jako účelné a výhodné, aby bylo vyřešeno nové pojivo na bázi cementářského slínku, které nebude mít nevýhody dosud známých pojiv, zejména u kterého se nebudou projevovat nežádoucí vedlejší účinky. Předmět vynálezu je výhodný ve všech případech, kdy sice má být oddálen počátek tuhnutí, při tom ale směs má být udržena plastickou, například při betonování v letním období za zvýšené teploty zejména při betonování vozovek, dále pro výrobu injektážních cementů, pro přípravu směsí pro šarobeton, například při betonování mimo pece a v mnoha případech dalších.

Předmětem vynálezu je pojivo se zpomalenou dobou tuhnutí na bázi umělého cementářského slínku o měrném povrchu 150 až 3000 m²/kg, v němž 2 až 95 % hmotn. částic má velikost nejvýše 5 mikrometrů a které obsahuje 0,01 až 8 % hmotn. solí lignosulfonových kyselin a 0,01 až 8 hmotnostních % uhličitánů nebo kyselých uhličitánů alkalických kovů.

Podstatou vynálezu je složení pojiva, které obsahuje 0,01 až 5 % hmotn. hydroxy- nebo dihydroxy mono-, di- nebo trikarbonové kyseliny, v jejíž molekule jsou mimo karboxylové uhlíky navíc vázány 1 až 4 atomy uhlíku, nebo které obsahuje 0,01 až 5 % hmotn., přepočteno na příslušnou kyselinu, normální nebo kyselé sole nebo jiného derivátu hydroxy- nebo dihydroxy- mono-, di- nebo trikarbonové kyseliny, vše přepočteno celkové množství cementářského slínku. Při tom hydroxy- nebo dihydroxy- mono-, di- nebo trikarbonovou kyselinou může být kyselina citronová, jablčná, glycerová, glykolová nebo vinná a soli uvedených kyselin mohou být soli amonné, antimonité, draselné, lithné, sodné, vápenaté a jejich kombinace, které zvýší koncentraci vodíkových iontů kapalné fáze a urychlí růst pevnosti, přičemž neprojeví vliv na hydrataci aluminátů, a proto také neovlivní tuhnutí cementové kaše. Výhodný je například postup, při kterém se jako zpomalovače tuhnutí použije 0,01 až 5 hmotn. % amonné, draselné, lithné nebo sodné sole vhodné hydroxy- nebo dihydroxy- mono-, di- nebo trikarbonové kyseliny jako je kyselina citronová, jablčná, glycerová, glykolová nebo vinná, počítáno na výchozí kyselinu, vše přepočteno na celkovou hmotnost cementářského slínku. Při použití alkalických vinanů lze počátek tuhnutí například zpomalit o 40 minut, přičemž snížení rychlosti, s kterou narůstá pevnost v prvním pásmu tuhnutí, je zřetelně menší nežli při použití samotných kyselin. K zvýšení účinku se přidává 0,1 až 5 hmotn. % alkalického uhličitánu nebo kyselého uhličitánu, počítáno na celkovou hmotnost cementu, čímž lze zpomalit tuhnutí cementové kaše a posunout jeho

počátek až o 120 minut, aniž by tím byla ovlivněna rychlost nárůstu pevnosti. Vhodnou volbou poměru hydroxy- nebo dihydroxy- mono- až trikarbonové kyseliny nebo jejich solí, popřípadě derivátů a ostatních přísad uvedených v popisu, například upravením poměru vhodného vínanu a alkalického uhličitanu nebo kyselého uhličitanu lze dokonce dosáhnout urychlení nárůstu pevnosti při současném prodloužení doby zpracovatelnosti výchozí kaše. Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujícího příkladu provedení, který objasňuje podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezoval.

Příklad 1

Ke směsi jemně mletého cementářského slínku o měrném povrchu dle Blainea $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, obsahujícího 28 % částic menších nežli 5 mikrometrů, a 2 hmotn. % lignosulfonanu sodného se přimísí 1 hmotn. % kyselého uhličitanu sodného a 0,3 hmotn. % vínanu sodno-draselného, počítáno na celkovou hmotnost slínku. Kaše o vodním součiniteli 0,25 počne tuhnut po 60 minutách, po 24 hodinách tvrdnutí při uložení ve vodě výrobek dosáhne pevnosti v tlaku 35 MPa, po 3 dnech 82 MPa a po 28 dnech 90 MPa. Kontrolní pokus: kaše, která neobsahuje příměs vínanu sodno-draselného, počne tuhnut samovolně již po 10 minutách.

Příklad 2

Z jemně mletého cementářského slínku se připraví kaše o vodním součiniteli 0,25. Použitý slínek má měrný povrch $800 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahuje 38 hmotn. % částic menších nežli 5 mikrometrů. Kaše obsahuje 2 hmotn. % lignosulfonanu sodného, 1 hmotn. % uhličitanu sodného a 0,6 hmotn. % vínanu sodno-draselného, počítáno na celkovou hmotnost cementářského slínku. Takto připravená kaše začala tuhnut po 55 minutách, a po zatvrdnutí dosáhne pevnosti v tlaku po 24 hodinách 30 MPa, po 3 dnech 80 MPa, po 7 dnech 85 MPa a po 28 dnech 88 MPa.

Kontrolní pokus: kaše stejného složení, ale bez příměsí vínanu sodno-draselného počne tuhnut již po 12 minutách.

Příklad 3

Z jemně mletého slínku se připraví malta o poměru písku ku cementu 3:1. Použitý slínek má měrný povrch $650 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahuje 30 hmotn. % částic menších nežli 5 mikrometrů. Poměr vody k cementu je 0,33. Malta dále obsahuje 1,5 hmotn. % lignosulfonanu vápenatého, 1 hmotn. % kyselého uhličitanu sodného a 0,4 hmotn. % vínanu sodno-draselného počítáno na celkovou hmotnost slínku. Takto připravená malta počne tuhnut po 75 minutách; připraví se z ní tělesa o rozměrech $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$, která po odstranění formy se uloží po dobu 24 hodin v nasycené vodní páře a pak do doby zkoušek ve vodě z vodovodu při teplotě 20°C . Po 28 dnech se z tělesa volně uloží na vzduchu; dosáhne se tím pevnosti v tlaku: po 24 hodinách 20 MPa, po 7 dnech 50 MPa, po 28 dnech 70 MPa a po 180 dnech 90 MPa.

Kontrolní pokus: malta stejného složení, ale bez přísady vínanu sodno-draselného počne tuhnut již po 20 minutách.

202 714

Příklad 4

Z křemičitanového cementářského slínku umletého na měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ se připraví homogenní kaše o vodním součiniteli 0,25. V záměsivé vodě se rozpustí 0,2 hmotnostních % vlnanu sodno-draselného, 0,1 hmotn. % citranu sodného, 1 hmotn. % uhličitanu sodného a 1,8 hmotn. % lignosulfonanu vápenatého, počítáno na celkovou hmotnost slínku. Kaše počne tuhnut po 60 minutách, po 12 hodinovém tvrdnutí v prostředí nasycené vodní páry dosáhne pevnosti 10 MPa, po následujícím 24 hodinovém uložení ve vodě dosáhne pevnosti v tlaku 40 MPa, po 3 dnech 50 MPa, po 7 dnech 60 MPa a po 28 dnech oevnosti v tlaku 85 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Pojivo se zpomalenou dobou tuhnutí, na bázi umletého cementářského slínku o měrném povrchu v rozmezí 150 až $3\,000 \text{ m}^2/\text{kg}$, v němž dva až 95 % hmotn. částic má velikost nejvýše 5 mikrometrů a které obsahuje 0,01 až 8 % hmotn. solí lignosulfonových kyselin a 0,01 až 8 % hmotn. uhličitanů nebo kyselých uhličitanů alkalických kovů, vyznačené tím, že obsahuje 0,01 až 5 % hmotn. hydroxy- nebo dihydroxy- mono-, di- nebo trikarbonové kyseliny, v jejíž molekule jsou mimo karbonové uhlíky navíc vázány 1 až 4 atomy uhlíku, nebo že obsahuje 0,01 až 5 % hmotn., přepočteno na příslušnou kyselinu, normální nebo kyselé soli nebo jiného derivátu hydroxy- nebo dihydroxy- mono-, di- nebo trikarbonové kyseliny, vše přepočteno na celkovou hmotnost cementářského slínku,
2. Pojivo podle bodu 1, vyznačené tím, že hydroxy- nebo dihydroxy- mono-, di- nebo trikarbonovou kyselinou je kyselina citronová, jablečná, glycerová, glykolová nebo vinná.
3. Pojivo podle bodu 1, vyznačené tím, že hydroxy- nebo dihydroxy- soli mono-, di- nebo trikarbonové kyseliny je sůl amonná, antimonitá, draselná, lithná, sodná nebo vápenatá nebo jejich kombinace.