

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

235584
(11) (B1)

(22) Prihlásené 03-10-83
(21) {PV 7194-83}

(40) Zverejnené 17-09-84

(45) Vydané 15-02-87

(51) Int. Cl.³
G 04 B 7/00

(75)

Autor vynálezu

SLANIČKA ŠTEFAN ing. CSc., SABOLOVÁ JOZEFÍNA, BRATISLAVA,
HANZOVÁ PATRÍCIA ing., MALACKY

**(54) Cementová zmes so zvýšeným nárastom pevnosti, najmä pre teploty
tvrdnutia nižšie ako 0 °C**

1

2

Vynález sa zaoberá cementovou zmesou so zvýšeným nárastom pevností, najmä pre teploty tvrdnutia nižšie, ako 0 °C. Jej podstatou je, že popri cemente na báze portlandského slínku a prípadne vode a/alebo plnive obsahuje 0,3 až 15 % z hmotnosti cementu zmesi rozpustnej soli kyseliny mravčej, napríklad mravenčanu vápenatého, pričom pomer mravenčanu a dusičnanu je od 5 : 100 do 100 : 5 dielov hmotnostných.

Cementová zmes podľa vynálezu sa môže vyrobiť aj vo forme suchej prefabrikovanej zmesi, obsahujúcej všetky zložky okrem zámesovej vody. Môže sa však vyrobiť aj postupom obvyklým pri výrobe mált a betónov tak, že mravenčan a dusičnan sa pridávajú vo forme vodného roztoku, alebo v práškovej forme k ostatným zložkám zmesi.

Vynález sa týka cementovej zmesi so zväšeným nárastom pevností, najmä pre teploty tvrdnutia nižšie ako 0 °C.

V stavebnej praxi sa často vyžaduje urýchlenie nárastu pevností cementových zmesí, najmä pri tvrdnutí v chladnom počasí. Zpravidla najúčinnejšie urýchľovače sú chloridy, ako je napríklad chlorid vápenatý alebo sodný, ktoré však spôsobujú koróziu ocelevej výstuže betónu, a preto sa nemôžu použiť pri výrobe železobetónu. Preto boli navrhované zmesi chloridu vápenatého s inhibitorom korózie ocelevej výstuže, ako je dusitan sodný NaNO_2 , alebo dusitan — dusičnan vápenatý $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Ruководstvo po primeneniju chimičeskich dobovok v betone, Strojizdat Moskva 1980), pričom doporučované dávky protizmrazovacích prísad sú v závislosti na druhu prísady a teplote nasledujúce:

teplota tvrdnutia betónu °C	rozmedzie dávok prísad % hmotnosti
0 až — 5	3 až 6
— 6 až —10	5 až 9
—11 až —15	7 až 10

Protikorózný účinok dusitanu sodného alebo vápenatého je však len dočasný, postupne oxidáciou dusitanu na dusičnan a karbonatáciou betónu vzniká nebezpečie chloridovej korózie ocelevej výstuže betónu. Pri praktickom používaní dusitanov ako protizmrazovacích prísad však vznikajú v stavebnej výrobe veľmi ťažko riešiteľné problémy, pretože všetky dusitany sú jedy. Dávnejšie je známa aj prísada močoviny [karbamid, respektíve karboxyldiamid $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], ktorá sa používa alebo sama o sebe ako protizmrazovacia prísada, alebo v kombinácii s rôznymi anorganickými soľami, napríklad dusičnanom alebo dusitanom vápenatým (Ratinov, V. B., Rozenberg, T. I.: Dobavki v beton, Strojizdat Moskva 1973). Močovina má však malú účinnosť na zníženie bodu mrazu zámesovej vody a spomaľuje hydratáciu cementu. Močovina okrem toho spôsobuje karbonatáciu betónu a silnú koróziu betónu (Moskvín, V. M., Černov, A. V.: Mechanizm korozii betóna v rastvorach karbamida, Sb. naučnych trudov NIIŽB GOS-STROJA SSSR „Korrozija i stojkost železobetona v agressivnych sredach“, Strojizdat Moskva 1980, str. 15 až 21). Preto je v zložení protizmrazovacích prísad účelné obsah močoviny čo najviac znížiť, alebo močovinu do protizmrazovacích prísad vôbec nedávať.

Je známe aj použitie mravčanov, napríklad vápenatého, ako urýchľovača tvrdnutia betónových zmesí. Prídavok mravčanu vápenatého však nezabezpečuje dostatočný nárast pevností cementových zmesí pri záporných teplotách.

Nedostatky cementových zmesí s uvedenými prísadami sú odstránené u cementovej

zmesi podľa vynálezu. Jej podstatou je, že popri cemente na báze portlandského slínku a prípadne plnive a/alebo vode obsahuje 0,3 až 15 % z hmotnosti cementu zmesi rozpustnej soli kyseliny mravčej, napríklad mravčanu vápenatého, alebo sodného a soli kyseliny dusičnej, napríklad dusičnanu vápenatého, sodného alebo draselného, pričom pomer mravčanu a dusičnanu je od 5 : 100 do 100 : 5 dielov hmotnostných.

Ako cement na báze portlandského slínku sa môže použiť v cementovej zmesi podľa vynálezu napríklad troskoportlandský, alebo portlandský cement, pri teplotách pod 0 °C sa však najlepšie hodia čisté portlandské cementy.

Pri skúškach bolo prekvapujúco zistené, že cementová zmes podľa vynálezu nespôsobuje koróziu ocelevej výstuže betónu, má urýchlený nárast pevností i pri bežných teplotách tvrdnutia (napr. 20 °C) a má dobrý nárast pevností i pri teplotách tvrdnutia —10 °C až —15 °C. Výhody cementovej zmesi podľa vynálezu ukazujú nasledujúce príklady prevedenia:

Príklad 1

Zo šedého portlandského cementu triedy PC 400 z lokality Mokrá, boli vyrobené postupom podľa ČSN 72 2117 nasledujúce malty

- porovnávacía
- s prísadou 8 % chloridu vápenatého CaCl_2
- s prísadou 4 % mravčanu vápenatého $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ a 4 % dusičnanu draselného KNO_3 .

Na rozdiel od ČSN 72 2117 nebol však dodržaný konštantný vodný súčiniteľ 0,5, ale dodržiavaná konštantná spracovateľnosť (plasticita) podľa ČSN 73 2441.

Skúšobné vzorky z mált o rozmeroch 40 × 40 × 160 mm tvrdli pri nasledujúcich režimoch tvrdnutia:

a) skúšobné vzorky, ktoré boli uložené hneď po vyrobení do klimatizačnej skrine s teplotou —10 °C.

- 14 dní pri —10 °C
- 14 dní pri —10 °C a 14 dní pri 20 °C vo vlhkom vzduchu (vyše 90° relatívnej vlhkosti).

b) 28 dní vo vlhkom vzduchu

Vzhľadom na to, že zamrznutý betón má vyššie pevnosti, ako betón rozmrznutý (Mironov, S. A.: Teorija i metody zimnego betonirovanija, Strojizdat Moskva 1975), a že tento jav sa zákonite vyskytuje aj pri použití protizmrazovacích prísad (Rosenberg, T. I. a kol.: Issledovanije procesov tverdeni-

ja betonov s komplexnymi dobavkami pri temperature nižie 0 C, Zborník z II. medzinárodného sympózia RILEM o zimnej betonácii v r. 1975 v Moskve, diel I., str. 69 až 81, Strojizdat Moskva 1975), pevnosti skúšobných vzoriek uložených pri záporných

teplotách boli skúšané hneď po rozmrznutí, čo bolo do 1 hodiny po vybratí skúšobných vzoriek z priestoru so zápornou teplotou a uložení na vzduch s bežnou laboratórnou teplotou (cca 20 °C). Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Cementová zmes	$\frac{V}{c}$	14 dní -10 °C		Pevnosť v MPa 14 dní -10 °C 14 dní +20 °C		28 dní vlhko (+20 °C)	
		Ťah za ohybu	Tlak	Ťah za ohybu	Tlak	Ťah za ohybu	Tlak
Porovnávací bez prísad	0,50	0,1	1,6	4,7	16,5	7,9	40,5
s 8 % chloridu vápenatého CaCl ₂	0,53	0,5	2,9	3,3	12,5	3,7	20,2
s 4 % mravenčanu Ca, 4 % dusičnanu draselného	0,49	1,17	4,2	6,1	20,8	7,1	36,6

Dosiahnuté výsledky, ktoré sú uvedené v tabuľke 1 ukazujú, že cementová zmes podľa vynálezu nadobúdala pevnosti aj pri teplote -10 °C, a mala najlepšie pevnosti po preložení z mrazu do prostredia s kladnými teplotami.

Príklad 2

Na skúšky bol použitý biely cement z lokality Rohožník. Skúšobné vzorky z mált boli vyrobené obdobným postupom, ako v príklade 1; skúšobné vzorky boli hneď po vyrobení uložené do klimatizovaného priestoru s nasledujúcim tepelným režimom:

prvých 16 hodín — 5 °C
ďalších 8 hodín a 5 dní — 15 °C
ďalšie 4 dni — 18 °C

Potom boli vybrané z klimatizovaného priestoru. Časť skúšobných vzoriek bola hneď po rozmrazení skúšaná na pevnosť v tlaku a ťahu za ohybu, časť bola uložená na ďalších 7 dní do vlhkého vzduchu (cca 20 °C, vyše 90 % relatívnej vlhkosti). Dosiahnuté výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 2.

Tabuľka 2

Prísada	$\frac{v}{c}$	Pevnosti v MPa			
		hneď po rozmrznutí		po ďalších 7 dňoch pri 20 °C	
		Ťah za ohybu	Tlak	Ťah za ohybu	Tlak
Porovnávací s 4 % mravenčanu vápenatého Ca(HCOO) ₂	0,5	0,10	0,8	4,15	20,2
s 8 % mravenčanu vápenatého Ca(HCOO) ₂	0,47	0,20	1,1	4,7	19,9
s 8 % dusičnanu sodného NaNO ₃	0,48	0,54	2,4	4,14	19,9
s prísadou podľa vynálezu — 2 % mravenčanu vápenatého a 2 % dusičnanu sodného	0,46	1,50	6,9	4,66	17,7
	0,47	1,84	9,2	5,0	21,3

Z pevností mált, uvedených v tabuľke 2 vidieť, že kombinácia mravenčanu vápenatého a dusičnanu sodného podľa vynálezu v celkovom množstve 4 % prísad z hmotnosti cementu prevýšila svojimi účinkami účinok 4 % a 8 % mravenčanu vápenatého a 8 % dusičnanu sodného, ako aj aditívny účinok 4 % mravenčanu vápenatého a 8 % dusič-

nanu sodného pri tvrdnutí pri záporných teplotách, a nemala negatívny vplyv na ďalší nárast pevností po premiestnení skúšobných vzoriek do prostredia s kladnými teplotami.

Skúškami bolo preukázané, že cementová zmes podľa vynálezu nespôsobuje koróziu oceleovej výstuže betónu.

Cementovú zmes podľa vynálezu je možné s výhodou použiť najmä pri prácach v zime, ako je napríklad zmonolitňovanie montovaných železobetónových konštrukcií.

Cementová zmes podľa vynálezu sa môže ľahko vyrobiť jedným z nasledujúcich postupov

a) pripraví sa roztok dusičnanu a mravenčanu v zámesovej vode, ktorá sa potom obvyklým spôsobom pridá pri výrobe do cementovej zmesi

b) pripraví sa zmes mravenčanu a dusičnanu v ich kryštalickej, alebo práškovej forme, načo sa pridá ako prášková prísada pri výrobe do cementovej zmesi.

c) pripraví sa zmes cementu a kryštalického, respektíve práškového mravenčanu a dusičnanu, a táto zmes sa použije rovnakým spôsobom ako cement pri výrobe cementovej zmesi

d) pripraví sa zmes prísad, cementu a plniva, napríklad kremičitého piesku, alebo vápencovej drvy, ku ktorej sa pred použitím pridá len zámesová voda.

Uvedený príklad nijako neobmedzuje použitie cementovej zmesi podľa vynálezu, ktorá sa môže použiť aj pri všetkých teplotách tvrdnutia cementových mált a betónov, ktoré sú obvyklé pri bežných technológiach ich výroby.

PREDMET VYNÁLEZU

Cementová zmes so zvýšeným nárastom pevností, najmä pre teploty tvrdnutia nižšie ako 0 °C, pozostávajúca z cementu na báze portlandského slinku a prípadne plniva a/alebo vody, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,3 až 15 % z hmotnosti cementu zmesi rozpustnej soli kyseliny mravčej, na-

príklad mravenčanu vápenatého alebo sodného, a soli kyseliny dusičnej, napríklad dusičnanu vápenatého, sodného alebo draselného, pričom pomer mravenčanu a dusičnanu je od 5:100 do 100:5 dielov hmotnostných.