



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002128924/03, 26.03.2001

(24) Дата начала действия патента: 26.03.2001

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2004

(45) Опубликовано: 20.11.2005 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2017908 C1, 15.08.1994.
SU 377307 A, 17.04.1974.
SU 742403 A, 25.06.1980.
RU 2084416 C1, 20.07.1997.
GB 2099808 A, 15.12.1982.
БУТТ Ю.М. Технология цемента и других
вяжущих материалов. - М.: Стройиздат, 1976,
с. 23-24, 28, 380.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 29.10.2002

(86) Заявка РСТ:
GB 01/01301 (26.03.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/72658 (04.10.2001)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. С.А.Дорофееву

(72) Автор(ы):

КОНСТАНТИНОУ Анастасия Джордж (СУ),
ДАУ Колин (GB),
ФЕНТИМАН Чарльз Хьюберт Рене Генри (GB),
ХОЙ Мэри Рут (GB),
СКРИВЕНЕР Карен Луиз (FR)

(73) Патентообладатель(ли):

ЛАФАРЖ ЭЛЮМИНЭЙТС (FR)

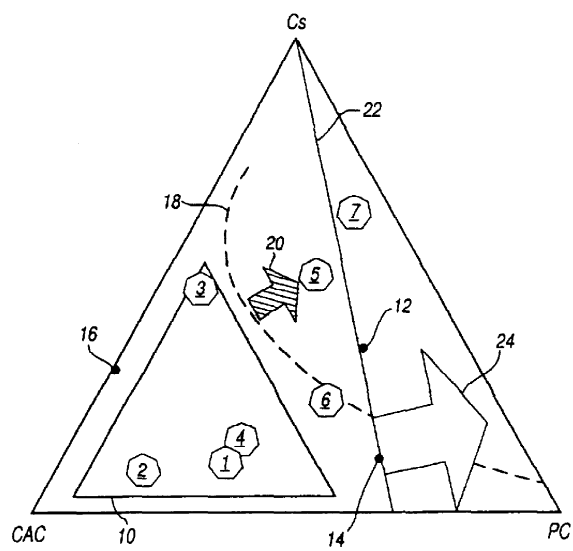
(54) НЕВЫЦВЕТАЮЩИЕ ЦЕМЕНТИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к невыцветающим
цементирующим материалам, в частности к
гидравлическому вяжущему веществу и пасте, из
которой можно изготовить такие материалы, и к
способу получения таких материалов.
Невыцветающий цементирующий материал
образуют из источников алюмината кальция,
силиката кальция, сульфата кальция и
реакционноспособного диоксида кремния, причем
ингредиенты присутствуют в таких относительных

пропорциях, чтобы при гидратации образовывался
как моносulfат ($C_3A \cdot CS \cdot 12H$), так и
гидратированный оксид алюминия (AlH_3). Описаны
также гидравлическое вяжущее вещество и паста,
из которой такие материалы можно образовывать,
и способ образования таких материалов.
Технический результат - слабая выцветаемость
материалов, сохранение удовлетворительных
физических свойств, особенно хорошей
устойчивости к природным погодным условиям. 4 с.
и 17 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 2 6 4 3 6 2 C 2



RU 2264362 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002128924/03, 26.03.2001

(24) Effective date for property rights: 26.03.2001

(43) Application published: 20.02.2004

(45) Date of publication: 20.11.2005 Bull. 32

(85) Commencement of national phase: 29.10.2002

(86) PCT application:
GB 01/01301 (26.03.2001)

(87) PCT publication:
WO 01/72658 (04.10.2001)

Mail address:

129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. S.A.Dorofeevu

(72) Inventor(s):

KONSTANTINOOU Anastasija Dzhordzh (CY),
DAU Kolin (GB),
FENTIMAN Charl'z Kh'jubert Rene Genri (GB),
KhoJ Mehri Rut (GB),
SKRIVENER Karen Luiz (FR)

(73) Proprietor(s):

LAFARZh EhL'JuMINEhJTS (FR)

(54) COLORFAST JOINTING MATERIALS

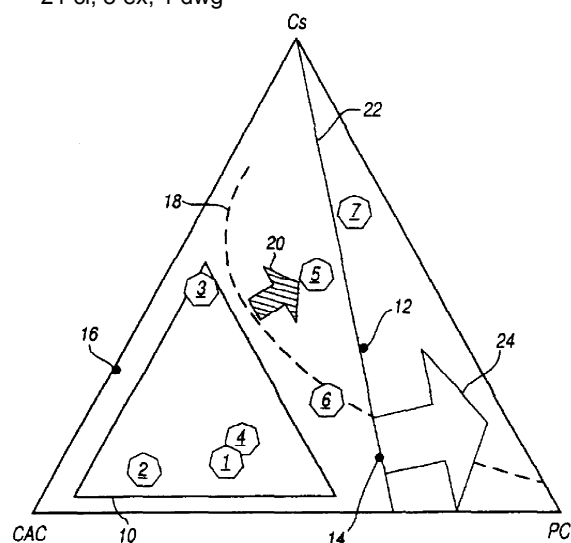
(57) Abstract:

FIELD: production of colorfast jointing materials.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the colorfast jointing materials, in particular, to a hydraulic binding substance and to a paste, from which it is possible to make such materials, and to the method of production of such materials. The colorfast jointing material is formed from the sources of calcium aluminate, calcium silicate, calcium sulfate and reactive silicon dioxide. At that the ingredients are present at such relative ratios, that at a hydration would be formed both a monosulfate ($C_3A \cdot CS \cdot 12H$) and a hydrated aluminum oxide (AH_3). The invention also presents the hydraulic binding substance and the paste, using which it is possible to form such materials. The technical result of the invention is the weak discoloration of the materials, preservation of the satisfactory physical properties, especially - a good positive stability to the natural weather environment.

EFFECT: the invention ensures the weak discoloration of the materials, preservation of the satisfactory physical properties, good positive stability to the natural weather environment.

21 cl, 8 ex, 1 dwg



Настоящее изобретение относится к невыцветающим цементирующим материалам, в частности к гидравлическому вяжущему веществу и пасте, из которой можно изготовить такие материалы, и к способу получения таких материалов.

Выцветание, причиной которой является присутствие карбоната кальция или других относительно нерастворимых солей в виде порошка на поверхности бетонной или каменной кладки, является известной проблемой в цементной промышленности. Соли образуются непреднамеренно и, хотя они обычно не приводят к любому значительному повреждению, они влияют на эстетическое качество продукта.

Очень часто обнаруживают, что причиной выцветания является кальцит (карбонат кальция), образованный взаимодействием между свободным гидроксидом кальция в продукте и атмосферным диоксидом углерода. Свободный гидроксид кальция образуется в результате обычных реакций гидратации портландцемента и он имеет тенденцию мигрировать к поверхности продукта, где имеет место взаимодействие его с атмосферным диоксидом углерода. Время появления выцветания варьируется, оно может иметь место сразу после образования продукта или после того как продукт был размещен. В качестве примера, одним продуктом, на котором выцветание имеет место, является бетонная черепица. Относительно небольшое осветление цементирующих продуктов под воздействием других процессов не включается в термин "выцветание", используемый в данном описании.

В зависимости от обстоятельств выцветание может быть ликвидировано с большими или меньшими трудностями. Некоторые обработки, такие как промывание кислотой, приводят только к временным эффектам, и проблема часто появляется снова после некоторого периода времени.

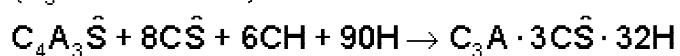
Выцветание можно уменьшить, но не исключить, включением в продукт мелких наполнителей, которые действуют с блокированием пор в продукте, причем примерами их являются коллоидный диоксид кремния, метакаолин, известняковый наполнитель или полимеры. Дорогим способом предотвращения выцветания является покрытие продукта непроницаемым полимером, но обеспечение непроницаемости тонкого полимерного покрытия может быть трудной задачей.

Другим способом уменьшения, но не полного исключения, выцветания в продукте, является включение в его состав вещества, богатого реакционноспособным диоксидом кремния. Гидроксид кальция взаимодействует, предпочтительно, с избыточным реакционноспособным диоксидом кремния, вследствие этого предотвращается его взаимодействие с атмосферным диоксидом углерода.

Обозначения, используемые здесь, являются обозначениями, которые обычно используют химики в области цементов, в которых $C=CaO$; $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $\hat{S}=SO_3$ и $H=H_2O$.

В патенте Великобритании GB 2099808B (Chichibu Cement K K) описан гидравлический цемент, который предположительно не подвергается выцветанию. Цемент включает определенные относительные количества соединения сульфоалюмината кальция или алюмината кальция, соединения силиката кальция, сульфата кальция, гранулированного доменного шлака и небольшое количество оксикарбоновой кислоты. В патенте указано, что для предотвращения какого-либо выцветания очень важно чтобы весь гидроксид кальция, присутствующей в системе, расходовался в результате взаимодействия с

сульфоалюминатом кальция $(C_4A_3\hat{S})$ и гипсом $(C\hat{S}H_2)$ с образованием этtringита $(C_3A \cdot 3C\hat{S} \cdot 32H)$ в соответствии с формулой



Сообщается, что оксикарбоновая кислота уменьшает генерацию гидроксида кальция в продукте, так что это взаимодействие может протекать до его завершения.

Было обнаружено, однако, что, хотя оксикарбоновая кислота и образование этtringита могут действовать с исключением осаждения CH и, следовательно, со снижением

выцветания, физические свойства продукта, полученного из этого цемента, не являются достаточными для многих применений. В частности было обнаружено, что композиции, полученные в соответствии с таким составом, претерпевали пространственную нестабильность, т.е. расширение во влажных условиях, и имели очень высокую пористость. Обнаружено, что эти свойства, по сравнению с обычными строительными материалами, оказывают отрицательное влияние на другие свойства, такие как прочность, проницаемость, кислотостойкость и относительно высокая скорость выщелачивания при воздействии воды. Кроме того, было обнаружено, что такая открытая структура приводит к риску карбонизации, которая может далее снижать срок службы.

Задача настоящего изобретения состоит в создании цементирующего материала, выцветание которого уменьшено или исключено при сохранении физических свойств продукта на удовлетворительных уровнях.

Другой задачей настоящего изобретения является создание гидравлического вяжущего вещества для образования такого невыцветающего цементирующего материала.

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание водной пасты для образования такого невыцветающего цементирующего материала.

Еще одной задачей данного изобретения является создание способа образования такого невыцветающего цементирующего материала.

Эти задачи и другие преимущества можно достичь, когда ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при гидратации происходило образование не только этtringита, но также минерального моносульфата и гидратированного оксида алюминия.

Таким образом, в соответствии с первым аспектом изобретения, предложено гидравлическое вяжущее вещество для образования невыцветающего цементирующего материала, включающее от 10 до 49 мас.% источника активного диоксида кремния, причем оставшая часть включает:

(i) от 40 до 90 мас.% источника алюмината кальция, выбранного из глиноземистого цемента или клинкера или кальцийсульфоалюминатного цемента или клинкера, при этом источник алюмината кальция имеет, по меньшей мере, 25% оксида алюминия и отношение C/A меньше 3;

(ii) от 5 до 35 мас.% портландцемента или портландцементного клинкера в качестве источника силиката кальция;

(iii) от 3 до 50 мас.% источника сульфата кальция, причем, по меньшей мере, 25% его является SO_3 ,

в котором указанные ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при их гидратации образовывался как моносульфат $C_3A \cdot \hat{C}\hat{S} \cdot 12H$, так и гидратированный оксид алюминия AlH_3 .

Предпочтительно указанные ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при образовании указанного моносульфата в качестве промежуточного продукта образовывался этtringит $C_3A \cdot 3\hat{C}\hat{S} \cdot 32H$.

Еще более предпочтительно указанные ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при гидратации дополнительно образовывались стратлингит C_2ASH_8 и гидросиликаты кальция.

Предпочтительно также указанные ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при гидратации по существу не образовывался портландит CH .

Дополнительно источником сульфата кальция может являться ангидрит, гипс или полугидрат (чистого полуводного гипса), синтетического сульфата кальция или же сульфата алюминия или сульфата аммония.

Источником реакционноспособного диоксида кремния, предпочтительно, является измельченный гранулированный доменный шлак или, что менее предпочтительно, пуццолановый ингредиент, такой как метакаолин, зола-унос, коллоидный диоксид кремния и перлитовая мелочь. Обнаружено, что в типичном гидравлическом вяжущем веществе

уровень доменного шлака приблизительно от 15% до приблизительно 35%, в пересчете на общую сухую смесь, является подходящим, причем более высокие уровни являются более подходящими для сыпучих продуктов, тогда как более низкие уровни являются предпочтительными для нанесения покрытий на черепицу.

5 Источником силиката кальция может быть портландцемент. Портландцемент включает в добавлении к силикату кальция ряд разновидностей, в том числе алюминат кальция и сульфат кальция. Однако для образования при гидратации как моносulfата, так и гидратированного оксида алюминия, нужно добавить дополнительные источники алюмината и сульфата кальция.

10 Источником алюмината кальция или дополнительного алюмината кальция может быть глиноземистый цемент, или клинкер, или кальцийсульфоалюминатный цемент, или клинкер. Примеры включают Secar 51, глиноземистый цемент или CSA-клинкер, в которых содержание оксида алюминия составляет, по меньшей мере, 25%.

Кроме того, источником активного диоксида кремния может являться измельченный гранулированный доменный шлак или пуццолановый ингредиент.

Предпочтительно пуццолановый ингредиент выбран из метакаолина, золы-уноса, коллоидного диоксида кремния и перлитовой мелочи.

Общее содержание оксида алюминия может составлять, по меньшей мере, 15 мас.% вяжущего вещества.

20 Было также установлено, что достигается не только желательный эффект уменьшенного выцветания, очень хорошей является пространственная стабильность с очень низкой скоростью выщелачивания и очень хорошей кислотостойкостью. Достигается также как очень хорошее нарастание прочности, так и хорошее сохранение прочности при старении.

Хотя гидраты силиката кальция можно генерировать на месте посредством использования отдельных источников оксида кальция и реакционноспособного диоксида кремния в качестве ингредиентов, предпочтительным является использование материала, который уже включает гидратируемый силикат кальция. Аналогично этому, хотя алюминат кальция можно генерировать на месте посредством использования отдельных источников оксида кальция и оксида алюминия в качестве ингредиентов, предпочтительным является

30 использование минерала, который уже включает алюминат кальция. При использовании гидравлическое вяжущее вещество по изобретению смешивают с водой или водной композицией, содержащей дополнительные ингредиенты, после чего начинается процесс гидратации. Когда используют достаточное количество воды, образуется паста, которая является подходящей физической формой для многих применений, включая применение невыцветающих покрытий для бетонных изделий, таких как черепица.

В соответствии со вторым аспектом изобретения предложена водная паста для образования цементирующего невыцветающего материала, образованная добавлением воды к предварительно смешанному сухому вяжущему веществу, описанному выше.

40 Предпочтительно отношение воды к вяжущему веществу составляет от 0,2 и 1,0 и, наиболее предпочтительно, от 0,28 до 0,68.

Кроме того, паста может дополнительно включать заполнитель при отношении заполнителя к вяжущему веществу до 6 и наиболее предпочтительно, отношение заполнителя к вяжущему веществу составляет до 2.

45 Паста может включать дополнительные ингредиенты, выбранные из пигментов, агентов улучшения действия кислот и процессов замораживания-таяния, агентов улучшения характеристик при замораживании, модификаторов реологии, пластификаторов, необязательно вместе с ускорителями, добавками против сегрегации, противопенными добавками, агентами улучшения поверхностных характеристик, гидрофобными агентами и агентами, кислотоустойчивости, и их смесями.

50 Ингредиенты гидравлического вяжущего вещества или пасты, предпочтительно, присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы после гидратации дополнительно образовывались стратлингит (C_2ASH_8) (иначе известный как гидрат геленита) и

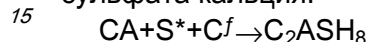
гидросиликаты кальция. Ингредиенты обычно присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы после гидратации по существу не образовывался портландит (CH).

Не претендуя на связь с теорией, считается, что во время первой стадии гидратации расходуется сульфат кальция вместе с алюминатом кальция с образованием этtringита.

5 Было обнаружено, что этtringит затем взаимодействует с доступными ионами кальция и алюминия в растворе, например, образованными в результате гидратации алюминатов кальция, с образованием моносulfата



10 Гидратация остального количества алюмината кальция протекает в итоге с образованием стратлингита с реакционноспособным диоксидом кремния и диоксидом кремния, выделенным в результате гидратации портландцемента. Указанному образованию стратлингита предшествует образование метастабильных гидратов алюмината кальция, таких как C_2AH_8 и CAH_{10} , в смеси с очень небольшими количествами сульфата кальция.



* из источника реакционноспособного диоксида кремния или портландцемента;

f из источника извести портландцемента.

В некоторых случаях алюминаты кальция могут взаимодействовать с образованием непосредственно стабильной фазы C_3AH_6 без последующего взаимодействия с образованием стратлингита. Это может быть, например, в случае если гидратация проходит при высокой температуре окружающей среды.

20 Для образования в пасте этtringита, моносulfата, гидратированного оксида алюминия и стратлингита, необходимо точно выбрать относительные уровни портландцемента (когда его используют в качестве источника силиката кальция), дополнительного алюмината кальция, дополнительного сульфата и реакционноспособного диоксида кремния. Было установлено, что успешные результаты можно получить, когда вяжущее вещество образовано из:

от 5%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 20% до 40%, наиболее предпочтительно, не больше чем 35%, портландцемента или клинкера в качестве источника силиката кальция;

от 40%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 50% до 90%, наиболее предпочтительно, не больше чем 75%, источника дополнительного алюмината кальция, выбранного из глиноземистого цемента или клинкера или кальцийсульфоалюминатного цемента или клинкера, причем источник алюмината кальция имеет, по меньшей мере, 25% оксида алюминия или отношение C/A меньше, чем 3, и

от 3%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 5% до 50% источника дополнительного сульфата, такого как сульфат кальция, по меньшей мере, 25% которого составляет SO_3 , причем эти проценты приведены в расчете на общую массу алюмината кальция, сульфата и портландцемента.

40 Предпочтительный уровень реакционноспособного диоксида кремния, в зависимости от его источника, составляет от 10%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 15%, до не более чем 49%, наиболее предпочтительно, не более чем 35%, в расчете на массу общей цементирующей сухой смеси.

45 Общее содержание оксида алюминия, предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 15 мас.% общего содержания вяжущего вещества.

После гидратации время схватывания гидравлического вяжущего вещества по изобретению способом EN196 VICAT составляет меньше двух часов. Обнаружено, что его можно изменить посредством использования добавок.

50 Фазы, присутствующие в продукте изобретения, а именно, этtringита, моносulfата, гидратированного оксида алюминия (в виде геля оксида алюминия или гиббсита) и стратлингита (если он присутствует) можно обнаружить дифракцией рентгеновских лучей, дифференциальным термическим анализом и получением вторичных электронных изображений сканирующим электронным микроскопом.

Обнаружено, что хотя эттрингит является рано образованной фазой в диапазоне, определенном настоящим изобретением, он подвергается взаимодействию благодаря раствору, с дополнительными оксидами кальция и алюминия (из оставшихся непрореагировавших алюминатов кальция), что приводит к образованию моносulfата.

Относительное отношение указанных двух соединений в конечном продукте зависит от того, где композиция находится в диапазоне, определенном данным патентом. В некоторых композициях эттрингит может быть в основном израсходован через 28 дней, но доказательства его присутствия остаются, например, кристаллы в порах. Однако в этой системе может быть показано присутствие моносulfата после более раннего образования эттрингита независимо от того, сколько эттрингита может остаться после периода гидратации, такого как 7 дней или 28 дней.

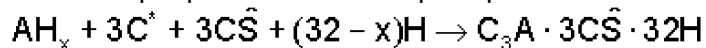
Присутствие обнаруживаемых количеств гидратированного оксида алюминия подтверждает, что по существу не имеется остаточного СН в затвердевшей пасте, поскольку эти фазы вместе не являются стабильными. Это подтверждает тот факт, что данное вяжущее вещество будет невыцветающим в контексте карбонизации гидратированной извести.

Обнаружено, что затвердевшие пасты, изготовленные по данному патенту, не подвергаются вредному расширению, которое было обнаружено во влажных условиях в случае композиций, описанных в патенте Великобритании GB 2099808B (Chichibu Cement K K).

В соответствии с полученными данными обычно не имеет место полная гидратация реакционноспособных компонентов. В конце начального периода отверждения первоначально доступная влага была использована для образования гидратов и некоторая часть действительно была потеряна из системы из-за пористости, позволяющей осуществить испарения с поверхности. В таких случаях некоторое количество исходных материалов остается непрореагировавшим. Это является нормальным в химии цементов, и последующая гидратация этих компонентов во влаге обычно не приводит к расширению. Это происходит вследствие того, что новые гидраты образуются только в доступных местах, таких как поры, и после того, как не имеется дополнительного места в микроструктуре, осаждение этих гидратов прекращается.

Хорошо известно, что за исключением этого образование эттрингита может быть в твердой матрице при поздних сроках выдерживания, которое в некоторых условиях может привести к значительному расширению, приводящему к эффективной деструкции ранее образованной микроструктуры.

Это было исследовано с пастами, в которых остаточный сульфат кальция и источник ионов кальция (например, портландцемент) остаются после полного взаимодействия алюминатов кальция и других случаях, в которых паста образовывала плотную матрицу эттрингита и гидратированного оксида алюминия. Было обнаружено, что в присутствии источника влаги компоненты взаимодействуют с образованием эттрингита на поздних сроках выдерживания. Можно изобразить ряд возможных реакций, из которых следующая является репрезентативным примером.



* в результате взаимодействия портландцемента посредством раствора.

Она является поздним образованием эттрингита, который вызывает расширение, наблюдаемое для композиций, описанных в патенте Великобритании GB 2099808B (Chichibu Cement K K). Композиции, рассматриваемые настоящим изобретением, не оставляют остаточный, непрореагировавший сульфат кальция, поскольку он полностью расходуется на ранних стадиях реакции, приводя при этом к образованию эттрингита и затем моносulfата.

Изобретение далее иллюстрируется на чертеже, который является иллюстративной трехкомпонентной диаграммой для системы сульфат кальция (CS)/глиноземистый цемент (CAC)/портландцемент (PC).

Кроме функций, идентифицированных для источника реакционноспособного диоксида кремния, например, размолотого гранулированного шлака, было обнаружено, что данный компонент снижает активность кальция в системе, а с этим и риск расширения вследствие позднего образования этtringита из-за взаимодействия с несвязанным сульфатом кальция.

5 Кроме того, что материалы по изобретению являются невосприимчивыми к выцветанию, неожиданно было обнаружено, что они проявляют в значительной степени повышенную стойкостью к выщелачиванию и эрозии слабыми кислотами ($\text{pH} > 4$). Было установлено, что данная улучшенная характеристика может быть отнесена к присутствию гидратированного оксида алюминия, который не растворяется кислотой при этом pH и
10 который блокирует поры микроструктуры, защищая тем самым материалы от агрессивного воздействия.

Паста может далее включать дополнительные ингредиенты, выбранные из следующих, причем эти ингредиенты включают в сухое вяжущее вещество или в водную композицию, добавляемую для получения пасты или обрабатываемой смеси.

15 Пигменты можно добавить в соответствии с требуемым применением материала. Например, когда материал является покрытием на черепице, подходящим является уровень пигмента до 5% в расчете на общее содержание твердых веществ.

Для повышения кислотоустойчивости и устойчивости к процессам замораживание-таяние материала можно добавить мелкий песок. Долговечность можно повысить
20 оптимизацией типа и количества песка. Слишком большое количество песка может привести к образованию шероховатой поверхности. Реологию пасты также модифицируют за счет присутствия песка. Можно использовать другие модификаторы реологии.

Для улучшения характеристик при морозе можно включить другие добавки и наполнители, как указано в литературе по производству таких материалов.

25 К пасте можно добавить пластификаторы для снижения уровня воды при сохранении удовлетворительной реологии.

Однако некоторые пластификаторы могут привести к плохим поверхностным характеристикам. Их использование, следовательно, не является неотъемлемым. Кроме того, пластификаторы действуют как замедлители, т.е. они приводят к увеличению
30 времени затвердевания.

Гидравлические вяжущие вещества по изобретению можно использовать для образования различных материалов, которые могут составлять часть продукта, особенно составляющие подверженную воздействию поверхность продукта или сыпучего продукта. Материалы обычно образуют добавлением воды или водной композиции к сухому
35 связующему веществу, либо в количестве, достаточном для образования обрабатываемой смеси, либо в большем количестве для образования пасты, необязательно, с добавлением следующих ингредиентов и затем выдерживанием композиции для схватывания.

В соответствии с третьим аспектом изобретения предложен невыцветающий цементирующий материал, образованный после твердения пасты, описанной выше.

40 Предпочтительно плотность материала после полной гидратации составляет, по меньшей мере, $1,8 \text{ кг/м}^3$.

Предпочтительно также после полной гидратации материала его объемное расширение при воздействии воды составляет меньше 5%, а его пористость будет меньше 30%.

Материалы по изобретению проявляют слабую выцветаемость. Выцветаемость
45 материала можно определить эффективно с использованием испытания типа "пена". В этом испытании образец помещают лицевой стороной, направленной книзу, на насыщенную пеной или губчатым материалом воду на 1 неделю. Эксперимент проводят при 10°C . Выцветание оценивают количественно визуально и измеряют полуколичественно с использованием колориметра для изменений в величине яркости цвета. Если цвет
50 становится более светлым, т.е. более белым, это указывает на поверхностное осаждение, т.е. выцветание.

Необязательные ингредиенты, которые можно добавить к вяжущему веществу, включают заполнитель, такой как крупнозернистый песок или гравий, когда нужно

получить бетонный продукт. Отношение заполнителя к цементу составляет, предпочтительно, величину до 6, наиболее предпочтительно, до 2.

Физические свойства материалов по изобретению после полной гидратации, предпочтительно, являются следующими: твердость поверхности больше, чем 2Н, предпочтительно, больше, чем 9Н (с использованием способа царапания карандашом); плотность, по меньшей мере, $1,8 \text{ кгм}^{-3}$; объемное расширение при воздействии воды меньше, чем 5%, предпочтительно, меньше, чем 1%, и пористость меньше, чем 30%, наиболее предпочтительно, меньше, чем 20%.

В соответствии еще с одним следующим аспектом изобретения предложен способ образования невыцветающего цементирующего материала, описанного выше, включающий покрытие наружной поверхности затвердевшего или свежего бетонного изделия пастой, описанной выше, и твердение при относительной влажности от 75%RH от 100%RH при температуре от 0 до 50°C в течение периода от 30 минут до 24 часов.

Предпочтительно бетонное изделие выбирают из черепицы, плит, облицовки и стен. Более подробно, когда материал образуют нанесением на бетонные изделия, такие как черепица, плитки, облицовка и стены, способ может включать покрытие внешней поверхности свежизготовленного бетонного изделия пастой и отверждение вместе изделия и покрытия при относительной влажности от 75%RH до 100%RH при температуре от 0°C до 50°C в течение периода от 30 минут до 24 часов. Пасту можно наносить на черепицу экструзией, посредством использования ножевого устройства для покрытия или способом с применением кисти, особенно если радиус потока пасты больше 80 мм.

Когда материал является сыпучим продуктом, водную смесь, включающую необязательные ингредиенты, такие как заполнители, если они нужны, добавляют к форме и оставляют для схватывания по существу в условиях окружающей среды, предпочтительно, избегая температур ниже 0°C и относительной влажности ниже 50%RH. Схватывание может занимать от 30 минут до 3 часов, тогда как конечные физические свойства не могут быть достигнуты до тех пор, пока не пройдет, по меньшей мере, 7 дней.

Изобретение описано ниже со ссылкой на следующие неограничивающие примеры. Композиции, описанные в следующих примерах, идентифицируются на фигуре 1.

ПРИМЕР 1

В качестве примера получения композиции по настоящему изобретению следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества и формовали с образованием мелких блоков:

Secar 51	45,6%
Ангидрит	9,0%
Портландцемент	20,4%
Размолотый гранулированный доменный шлак	25,0%

Пасты были изготовлены смешиванием вышеуказанного вяжущего вещества с водой в отношении 0,7 части воды на 1 часть вяжущего вещества. Пасты имели плотность 1,8 и пористость 49% (которая соответствует приблизительно 25% в строительной композиции с отношением заполнителя и цемента 1). Данный образец не проявлял выцветания в испытании с пеной и его объемное расширение, когда его помещали в воду, было по существу нулевым. Кроме того, смачивание и сушка, в противоположность приведенному ниже сравнительному примеру 5, как оказалось, не вызывают повреждения образца.

Дифракция рентгеновских лучей и сканирующая электронная микроскопия материала подтвердили присутствие этtringита, моносulfата, гидратированного оксида алюминия и стратлингита.

ПРИМЕР 2

В качестве другого примера получения композиции по настоящему изобретению следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества и формовали с образованием мелких блоков:

Secar 51	60,0%
Ангидрит	7,0%
Портландцемент	8,4%
Размолотый гранулированный доменный шлак	25,0%

5

Пасты были изготовлены смешиванием вышеуказанного вяжущего вещества с водой в отношении 0,32 части воды на 1 часть вяжущего вещества. Данный образец не проявлял выцветания в испытании с пеной и его объемное расширение, когда его помещали в воду, было по существу нулевым. Кроме того, смачивание и сушка, в противоположность приведенному ниже сравнительному примеру 5, как оказалось, не вызывают повреждения образца.

10

Дифракция рентгеновских лучей и сканирующая электронная микроскопия вещества подтвердили присутствие этtringита на ранних стадиях, моносульфата, гидратированного оксида алюминия и стратлингита. Было обнаружено, что гидроксид кальция не присутствует.

15

ПРИМЕР 3

В качестве примера получения композиции, как раз входящей в пределы ограничения настоящего изобретения, следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества и формовали с образованием мелких блоков:

20

Secar 51	34,0%
Ангидрит	37,0%
Портландцемент	4,0%
Размолотый гранулированный доменный шлак	25,0%

25

Пасты были изготовлены смешиванием вышеуказанного вяжущего вещества с водой в отношении 0,45 части воды на 1 часть вяжущего вещества. Данный образец не проявлял выцветания в испытании с пеной и не проявлял видимых признаков расширения, когда его помещали в воду. Кроме того, смачивание и сушка, в противоположность приведенному ниже сравнительному примеру 5, как оказалось, не вызывают повреждение образца.

30

Дифракция рентгеновских лучей и сканирующая электронная микроскопия вещества подтвердили присутствие этtringита, некоторого количества моносульфата и небольшого количества гидратированного оксида алюминия. Было обнаружено, что гидроксид кальция не присутствует.

35

ПРИМЕР 4

В качестве примера получения строительных материалов с нарастанием прочности, изготовленных с вяжущим веществом состава по настоящему изобретению, следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества:

40

Secar 51	45,6%
Ангидрит	13,0%
Портландцемент	20,4%
Размолотый гранулированный доменный шлак	21,0%

45

Строительные материалы получали смешиванием вышеуказанной композиции вяжущего вещества с песком и водой по процедурам EN196 (отношение песок : вяжущее вещество составляет 3 и отношение вода/вяжущее вещество составляет 0,5). Компоненты смешивали вместе с образованием строительной композиции и композицию испытывали на требования EN196: было обнаружено, что данный строительный материал не только является невыцветающим, но нарастание прочности его было очень быстрым на ранних стадиях с прочностью на сжатие после 6 часов 15,5 МПа и дальнейшее нарастание

50

прочности было также очень хорошим и достигало 49 МПа к 28 дням.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 5

В качестве примера получения композиции по GB 2099808 следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества:

5	Secar 51	18,0%
	Ангидрит	39,0%
	Портландцемент	18,0%
	Размолотый гранулированный доменный шлак	24,0%
10	Цитрат натрия	1,0%

Пасты были изготовлены смешиванием вышеуказанной композиции вяжущего вещества с водой в отношении 0,7 части воды на 1 часть вяжущего вещества. Обнаружено, что пасты имеют очень низкую плотность и являются довольно выцветающими по осязанию. При смачивании имеет место быстрое расширение, приводящее к дезинтеграции образца. Этот недостаток устраняли превращением композиции в строительный материал, но свойства оставались неудовлетворительными. Дифракция рентгеновских лучей и сканирующая электронная микроскопия вещества подтвердили присутствие этtringита, но гидратированный оксид алюминия и стратлингит не были обнаружены.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 6

В качестве следующего примера получения композиции по GB 2099808 следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества:

25	Secar 51	20,0%
	Ангидрит	14,2%
	Портландцемент	20,0%
	Размолотый гранулированный доменный шлак	44,8%
	Цитрат натрия	1,0%

Строительные материалы получали смешиванием вышеуказанной композиции вяжущего вещества с песком и водой по процедурам EN196 (отношение песок : вяжущее вещество составляет 3 и отношение вода/вяжущее вещество составляет 0,5). Хотя, как было обнаружено, данный строительный материал не расширяется, нарастание прочности было медленным по сравнению с портландцементом, достигая при этом только 26 МПа при 28 днях. Этот материал не мог быть удовлетворительным для многих применений с бетоном, поскольку он имеет также высокую пористость. Данный пример может быть полезным для сравнения с примером 4.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 7

В качестве примера получения композиции, которая, как обнаружено, имеет склонность к выцветанию и расширению, следующие ингредиенты были смешаны вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества:

45	Secar 51	6,7%
	Ангидрит	50,7%
	Портландцемент	42,6%
	Размолотый гранулированный доменный шлак	25,0%

Пасты были изготовлены смешиванием вышеуказанной композиции вяжущего вещества с водой в отношении 0,45 части воды на 1 часть вяжущего вещества. Обнаружено, что пасты имеют относительно низкую плотность и являются выцветающими по осязанию. При смачивании имеет место быстрое и предельное расширение, приводящее к увеличению объема на треть, сопровождаемое эффективной дезинтеграцией образца, когда он становится пульпой. Дифракция рентгеновских лучей и сканирующая электронная

микроскопия материала подтвердили присутствие этtringита, но они показали также, что образовывалось значительные количества гидроксида кальция вместе с гипсом. Обнаружено, что гидратированный оксид алюминия и стратлингит не присутствуют в материале.

- 5 На чертеже начерченный жирной линией треугольник 10 показывает граничные условия настоящего изобретения. Три черных пятна 12, 14, 16 указывают положения этtringита, моносulfата и этtringита + AH_3 соответственно. Пунктирная линия 18 показывает границу расширения этtringита вторичного образования, причем более высокое расширение получается, когда линия движется в направлении стрелки 20. Тонкая линия 22
- 10 показывает границу появления выцветания портландцемента, причем более сильное выцветание получается, когда линия движется в направлении стрелки 24. Цифры в свободных семиугольниках относятся здесь к приблизительным расположениям примеров. Содержание GGBS на чертеже не показано.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 8

- 15 В качестве примера получения композиции по GB 2099808 следующие ингредиенты смешивали вместе с образованием композиции гидравлического вяжущего вещества:

	Secar 51	15,6%
	Ангидрит	34,2%
	Портландцемент	25,2%
20	Размолотый гранулированный доменный шлак	25,0%

- Пасты были изготовлены смешиванием вышеуказанной композиции вяжущего вещества с водой в отношении 0,7 части воды на 1 часть вяжущего вещества. Обнаружено, что
- 25 пасты имеют очень низкую плотность и являются довольно выцветающими по осязанию. При смачивании имеет место быстрое расширение, приводящее к дезинтеграции образца. Этот недостаток устраняли превращением композиции в строительный материал, но свойства оставались неудовлетворительными. Дифракция рентгеновских лучей и сканирующая электронная микроскопия вещества подтвердили присутствие этtringита и
- 30 некоторого количества гипса, но гидратированный оксид алюминия, гидроксид кальция и стратлингит не были обнаружены.

Формула изобретения

1. Гидравлическое вяжущее вещество для образования невыцветающего
- 35 цементирующего материала, включающее 10 - 49 мас.% источника активного диоксида кремния, причем остальная часть включает:
- (i) 40 - 90 мас.% источника алюмината кальция, выбранного из глиноземистого цемента или клинкера или кальцийсульфоалюминатного цемента или клинкера, при этом источник алюмината кальция имеет, по меньшей мере, 25% оксида алюминия и отношение C/A
- 40 меньше 3;
- (ii) 5 - 35 мас.% портландцемента или портландцементного клинкера в качестве источника силиката кальция;
- (iii) 3 - 50 мас.% источника сульфата кальция, причем, по меньшей мере, 25% его является SO_3 ,
- 45 в котором указанные ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при их гидратации образовывался как моносulfат кальция $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot 12\text{H}$, так и гидратированный оксид алюминия AH_3 .

2. Гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что в нем указанные
- 50 ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при образовании указанного моносulfата в качестве промежуточного продукта образовывался этtringит $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$.

3. Гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что в нем указанные

ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при гидратации дополнительно образовывались стратлингит C_2ASH_8 и гидросиликаты кальция.

4. Гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что в нем указанные ингредиенты присутствуют в таких относительных пропорциях, чтобы при гидратации, по существу, не образовывался портландит CH .

5. Гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что источником сульфата кальция является ангидрит, гипс или полугидрат.

6. Гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что источником силиката кальция является портландцемент.

7. Гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что источником активного диоксида кремния является измельченный гранулированный доменный шлак или пуццолановый ингредиент.

8. Гидравлическое вяжущее вещество по п.7, отличающееся тем, что пуццолановый ингредиент выбран из метакаолина, золы-уноса, коллоидного диоксида кремния и перлитовой мелочи.

9. Гидравлическое вяжущее вещество по любому из пп. 1-8, отличающееся тем, что общее содержание оксида алюминия составляет, по меньшей мере, 15 мас.% вяжущего вещества.

10. Водная паста для образования цементирующего невыцветающего материала, образованная добавлением воды к предварительно смешанному сухому вяжущему веществу по любому из пп. 1-9.

11. Паста по п.10, отличающаяся тем, что отношение воды к вяжущему веществу составляет 0,2 - 1,0.

12. Паста по п.11, отличающаяся тем, что отношение воды к вяжущему веществу составляет 0,28 - 0,68.

13. Паста по любому из пп. 10-12, отличающаяся тем, что она дополнительно включает заполнитель при отношении заполнителя к вяжущему веществу до 6.

14. Паста по п.13, отличающаяся тем, что отношение заполнителя к вяжущему веществу составляет до 2.

15. Паста по п.10, отличающаяся тем, что она включает дополнительные ингредиенты, выбранные из пигментов, агентов улучшения действия кислот и процессов замораживания-таяния, агентов улучшения характеристик при замораживании, модификаторов реологии, пластификаторов, необязательно вместе с ускорителями, добавками против сегрегации, противопенными добавками, агентами улучшения поверхностных характеристик, гидрофобными агентами и агентами кислотоустойчивости и их смесями.

16. Невыцветающий цементирующий материал, образованный после твердения пасты по любому из пп.10-15.

17. Материал по п.16, отличающийся тем, что его плотность после полной гидратации, по меньшей мере, $1,8 \text{ кг/м}^3$.

18. Материал по п.16 или 17, отличающийся тем, что после полной гидратации его объемное расширение при воздействии воды составляет меньше 5%.

19. Материал по любому из пп.16-18, отличающийся тем, что его пористость после полной гидратации меньше 30%.

20. Способ образования невыцветающего цементирующего материала по любому из пп. 16-19, включающий покрытие наружной поверхности затвердевшего или свежего бетонного изделия пастой по любому из пп. 10-15 и твердение при относительной влажности от 75%RH до 100%RH при температуре 0 - 50°C в течение периода 30 - 24 ч.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что бетонное изделие выбирают из черепицы, плит, облицовки и стен.