

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236426**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421782**

(51) Int.Cl.
C04B 14/04 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.06.2017**

(54) **Zastosowanie wollastonitu o włóknistej morfologii jako dodatku mineralnego
do betonów z proszków reaktywnych RPC**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.12.2018 BUP 25/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
TOMASZ ZDEB, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Łukasz WściuB1ak

PL 236426 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie wollastonitu o włóknistej morfologii jako dodatku mineralnego do betonów RPC, zastępującego mikrokruszywo kwarcowe w matrycy betonów z proszków reaktywnych RPC.

Stosowanie dodatków mineralnych w technologii kompozytów cementowych jest praktykowane od dawna i na bieżąco rozszerzane o nowe rodzaje materiałów. Zwłaszcza cenne właściwości wykazują popioły lotne, które stanowią uciążliwy odpad produkcyjny zakładów energetycznych i których zagospodarowanie jest korzystne dla środowiska. Badania ich przydatności do określonych zastosowań ma odzwierciedlenie w wielu publikacjach naukowych i zgłoszeniach patentowych związanych także z technologią RPC.

Znany jest ze stanu techniki beton z proszków reaktywnych (RPC), charakteryzujący się wytrzymałością na ściskanie wahającą się w granicach od 160 do 200 MPa. Tak wysoka wytrzymałość mechaniczna wynika zarówno z doboru jakościowego jak i ilościowego komponentów. Charakterystyczną cechą tych kompozytów cementowych jest bardzo mała ilość wody zarobowej – poniżej stechiometrycznej ilości, niezbędnej do pełnej hydratacji cementu. Z tego powodu dozowana woda praktycznie całkowicie zostaje wykorzystana podczas reakcji ze składnikami stanowiąc w stwardniałym materiale wodę chemicznie związaną w postaci głównie uwodnionych krzemianów wapniowych. W związku z tym stopień hydratacji cementu w tych kompozytach jest stosunkowo niewielki, głównie uzależniony od warunków dojrzewania, co powoduje, że relikty ziaren cementu odgrywają w znaczącym stopniu rolę mikrokruszywa o bardzo dobrej przyczepności do fazy ciągłej materiału tj. głównie uwodnionych krzemianów wapniowych, z których ona powstaje.

Z polskiego opisu patentowego PL209600 znany jest wysokowytrzymałościowy kompozyt cementowy, który składa się z: cementu CEM I w ilości 10–45% masy oraz mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego w ilości 5–50% masy lub zamiennie cementu CEM II B-S w ilości 30–50% masy, pyłu krzemionkowego w ilości do 10% masy, wypełniacza mineralnego o uziarnieniu od 0 do 2 mm, korzystnie w postaci piasku kwarcowego w ilości 35–50% masy, mielonego piasku kwarcowego (70% frakcji ziarnowej od 0 do 0,25 mm) w ilości 5–10%, klinkieru portlandzkiego o ziarnach wielkości 0,5–2,0 mm uzyskanego przez rozdrobnienie lub zamiennie granulowanego żużla wielkopiecowego o podobnym uziarnieniu w ilości 5–10%. Dodatkowo kompozyt cementowy może zawierać włókna węglowe i/lub bazaltowe i/lub organiczne i/lub stalowe w ilości do 5% objętości stwardniałego betonu. Materiał ten charakteryzuje się zawartością pyłu krzemionkowego, jako proszku reaktywnego oraz obecnością w składzie spoiwa granulowanego żużla wielkopiecowego. Kompozyt ten wykazuje wysoką odporność na działanie czynników korozyjnych oraz charakteryzuje się wytrzymałością na ściskanie powyżej 120 MPa po 28 dniach dojrzewania.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P-376977 znany jest sposób poprawy własności wytrzymałościowych cementu mający zastosowanie w technologii produkcji cementu, który polega na osiągnięciu poprawy własności wytrzymałościowych cementów poprzez zastosowanie dodatków popiołów fluidalnych w ilości 3÷15% i lub dodatków odpadów ze złoża fluidalnego w ilości 3÷15%.

Znane są m.in. ze zgłoszeń CN105481286, CN104402291 czy NZ622423 kompozyty cementowe, inne niż betony z proszków reaktywnych z zastosowaniem proszku wollastonitowego. Wollastonit pełni w nich rolę między innymi dodatku o charakterze pucolanowym, składnika dodatku mającego na celu ograniczyć ilość wody zarobowej lub składnika betonu charakteryzującego się wysokim przewodnictwem cieplnym. W podanych zastosowaniach ilość dodatku nie przekracza kilkudziesięciu kg/m³.

Kompozyt cementowy z grupy o ultra wysokich właściwościach mechanicznych (UHSC – Ultra High Strength Concrete), zawierający kruszywo grube wapienne lub bazaltowe o wielkości ziarna maksymalnego 20 mm, jednocześnie zawierający dodatek drobnoziarnistego wollastonitu, którego ziarno maksymalne nie przekracza wartości 0,074 mm, stosowanego w ilości nieprzekraczającej 5% masy kompozytu tj. około 30 kg/m³, posiada wytrzymałość na ściskanie 160 MPa oraz na rozciąganie przy rozłupywaniu do 10,2 MPa (CN 103159443).

Z polskiego opisu patentowego PL220265 B1 znane jest zastosowanie dodatku mineralnego do matrycy betonów z proszkiem reaktywnym RPC w postaci fluidalnego popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego w kotłach cyrkulacyjnych z równoczesnym odsiarczaniem, zawierającego wagowo 8–25% CaO, 30–45% SiO₂, 15–25% Al₂O₃, 5–10% tlenków żelaza, powyżej 60% sumy składników SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, 3–9% SO₃, 0–4% niespalonego węgla, który wprowadzany jest do betonu RPC w miejsce pyłu krzemionkowego, w ilości do 75% jego masy.

Ogólnie znany jest kruchy charakter materiałów mineralnych. W odniesieniu do kompozytów cementowych kruchość często opisywana jako stosunek wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie, która maleje wraz z rosnącą wartością wytrzymałości na ściskanie. W przypadku betonów zwykłych, gdzie wytrzymałość na ściskanie nie przekracza 60 MPa, generalnie stosunek ten wynosi około 1/10, w przypadku betonów wysokowartościowych o wytrzymałości do 150 MPa około 1/15, natomiast problem ten zaznacza się najsilniej w przypadku kompozytów o ultra wysokich właściwościach mechanicznych, jakimi są betony z proszków reaktywnych. Kompozyty cementowe o wytrzymałości powyżej 200 MPa, pozbawione włókien stalowych, charakteryzują się stosunkiem wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie wynoszącym nawet 1/20.

Celem wynalazku jest zastosowanie takiego dodatku mineralnego do betonów z proszkiem reaktywnym RPC, zastępującego mikrokuszywo kwarcowe w matrycy betonów z proszkiem reaktywnym RPC, który doprowadzi do zmniejszenia skurczu oraz kruchości mineralnej matrycy. Stosowane w praktyce w kompozytach betonów z proszkiem reaktywnym R/PC zbrojenie rozproszone z użyciem głównie włókien stalowych o średnicy około 0,2 mm i długości 6–14 mm w ilości 2–2,5 % objętości, jakkolwiek eliminuje jego kruchość, to jednak nie obniża kruchości samej mineralnej matrycy betonów z proszków reaktywnych.

Istotę wynalazku stanowi zastosowanie wollastonitu o włóknistej morfologii w postaci ziaren o geometrii: średnica – $\varphi = 0,2 \div 0,8$ mm, $\varphi_{50} = 0,4$ mm, długość – $l = 1,0 \div 3,4$ mm, $l_{50} = 2$ mm i składzie chemicznym, w którym suma tlenków głównych CaO oraz SiO₂ jest większa niż 95% masowych, a straty prażenia (loss on ignition – LOI) wynoszą mniej niż 4% masowych, jako dodatku mineralnego do matryc betonów z proszków reaktywnych RPC. Wollastonit jest wprowadzany w miejsce co najmniej 50% objętości mikrokuszywa kwarcowego. Udział objętościowy spoiwa tj. sumy objętości cementu, pyłu krzemionkowego, wody oraz superplastyfikatora stanowi 55–65% objętości kompozytu. Zaś wskaźnik wodno-spoiwowy nie przekracza wartości 0,20. Natomiast ilość dodatku pucolanowego w postaci pyłu krzemionkowego wynosi 20–25% masy cementu.

Zastosowanie dodatku mineralnego według wynalazku skutkuje ograniczeniem odkształceń skurczowych oraz kruchości matrycy betonów z proszków reaktywnych RPC opisaną przez ponad dwukrotny wzrost całkowitej energii pęknięcia oraz ponad dwukrotny wzrost wartości współczynnika odporności na kruche pęknięcie. Dodatkowo rolę zastosowanego mikrokuszywa wollastonitowego, ze względu na jego właściwości i zachowanie w warunkach podwyższonej temperatury, jest umożliwienie obróbki hydrotermalnej, zarówno niskoprężnego naparzenia jak i autoklawizacji do temperatury 250°C.

Znakomite właściwości mechaniczne betonów z proszków reaktywnych dojrzewających w zróżnicowanych warunkach hydrotermalnych, charakteryzujących się wytrzymałością na ściskanie przeciętnie 200–250 MPa, na rozciąganie przy zginaniu 10–20 MPa, oraz modułem sprężystości 50 GPa, pozwalają w znacznie większym stopniu wykorzystać właściwości mechaniczne wollastonitu, którego moduł sprężystości przekracza wartość 300 GPa, natomiast wytrzymałość na rozciąganie 2500 MPa. Tworząca się odmiana uwodnionych krzemianów wapniowych tj. fazy C-S-H w kompozytach typu RPC, ze względu na duży udział pyłu krzemionkowego, charakteryzuje się bardzo rozwiniętą powierzchnią właściwą i tym samym zwiększoną przyczepnością do inkluzji. Zatem mikrokuszywo wollastonitowe o włóknistej morfologii w betonach z proszków reaktywnych RPC powoduje zarówno dystrybucję naprężeń przed zarysowaniem materiału jak i uplastycznienie charakteru zniszczenia widoczne po zarysowaniu kompozytu.

Skuteczność zastąpienia mikrokuszywa kwarcowego mikrokuszywem wollastonitowym o włóknistej morfologii w 50% oraz w 100% objętościowo zobrazowano na poniższych przykładach.

Na załączonym rysunku przedstawiono na Fig. 1 wykres zależności siła – ugięcie zarejestrowana podczas zginania 3-punktowego materiału z mikrokuszywem kwarcowym i wollastonitowym, zgodnie z zaleceniami RILEM TC 187 – SOC:2007 dla przykładu 1, natomiast na Fig. 2 – wykres zależności siła – ugięcie zarejestrowana podczas zginania 3-punktowego materiału z mikrokuszywem kwarcowym i wollastonitowym, zgodnie z zaleceniami RILEM TC 187 – SOC:2007 dla przykładu 2.

P r z y k ł a d 1

Betony z proszków reaktywnych RPC zostały wykonane z cementu portlandzkiego CEM I 52,5R spełniającego wymagania normy PN EN 197-1:2012, pyłu krzemionkowego o zawartości amorficznego SiO₂ > 94%, mikrokuszywa kwarcowego o zawartości SiO₂ > 98%, mączki kwarcowej o zawartości SiO₂ > 99% oraz wody zarobowej wodociągowej tym samym spełniającej wymagania normy PN EN 1008:2004. Ze względu na bardzo ograniczoną ilość wody zarobowej, w celu uzyskania odpowiedniej konsystencji mieszanki RPC, zastosowano superplastyfikator polikarboksyłanowy. Materiałem refe-

rencyjnym jest beton z proszków reaktywnych wykonany z mikrokuszywem kwarcowym (skład 1), natomiast w składzie 2 zastąpiono mikrokuszywo kwarcowe w 50% objętościowo mikrokuszywem alternatywnym w postaci wollastonitu, charakteryzującym się włóknistą morfologią i geometrią: $\varphi = 0,2 \div 0,8$ mm, $\varphi_{50} = 0,4$ mm, $l = 1,0 \div 3,4$ mm, $l_{50} = 2$ mm. Szczegółowy skład kompozytów przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Skład kompozytu referencyjnego oraz zawierającego 50% mikrokuszywa wollastonitowego

Składnik	Ilość [kg/m ³]	
	Skład 1	Skład 2
Cement CEM I 52,5R	903	903
Pył krzemionkowy	181	181
Mączka kwarcowa 0/0,2mm	312	312
Mikrokuszywo kwarcowe 0/0,5mm	729	364
Mikrokuszywo wollastonitowe	0	400
Woda	217	217
Superplastyfikator	19	19

Po homogenizacji składników mieszanki, zbadano jej rozptył metodą stolika rozptywowego według normy PN EN 1015-3:2000. W obydwu przypadkach rozptył wynosił 25 cm. Ze względu na często stosowaną podczas prefabrykacji elementów wykonanych z betonów z proszków reaktywnych obróbkę hydrotermalną, zaformowane materiały po stwardnieniu zostały poddane dojrzewaniu w trzech różnych warunkach. W wodzie (W) w temperaturze 20°C w czasie 28 dni, w warunkach niskoprężnego naparzania (N) w temperaturze 90°C utrzymywanej przez 12 godzin oraz w autoklawie (A) w temperaturze 250°C przy ciśnieniu 40 bar utrzymywanych w czasie 6 godzin.

Aby w pełni zobrazować właściwości mechaniczne powstałej matrycy betonów z proszków reaktywnych wykonano szereg badań cech mechanicznych od podstawowych tj. wytrzymałości ściskanie f_c i rozciąganie przy zginaniu f_t zgodnie z normą PN EN 196-1:2006, po bardziej szczegółowe wykonywane zgodnie z RILEM TC 187 SOC:2007 pozwalające wyznaczyć energię pęknięcia G_f przy trzypunktowym zginaniu belki z karbem, wytrzymałość na osiowe rozciąganie f_t oraz maksymalne ugięcie, przy którym materiał nie przenosi już żadnego obciążenia δ_u . Badanie energii pęknięcia G_f odbywało się na próbkach o wymiarach 40x40x160 mm z karbem o głębokości 20 mm i szerokości 1 mm. Rozstaw między podporami wynosił 120 mm, natomiast prędkość zginania wynosiła 0,01 mm/min. Wartość G_f wyznaczona została z zależności:

$$G_f = \frac{W_f}{B(D - a)} \left[\frac{J}{m^2} \right]$$

gdzie:

W_f – praca zniszczenia [Nm]

B – szerokość próbki [m]

D – wysokość próbki [m]

a – wysokość karbu [m]

Ze względu na podobne właściwości betonów z proszków reaktywnych do kruchych, naturalnych skał, wartości współczynnika odporności na kruche pęknięcie K_{ie} betonów RPC wyznaczono metodą SCB (Semi-Circular Bend) rekomendowaną przez ISRM (International Society for Rock Mechanics) [Kuruppu

M. D., Obara Y., Ayatollahi M. R., Chong K. P., Funatsu T., ISRM-Suggested Method for Determining the Mode I Static Fracture Toughness Using Semi-Circular Bend Specimen, Rock Mech Rock Eng (2014) 47:267–274]. Badanie to polega na 3-punktowym zginaniu półokrągłej próbki z karbem. Wartość współczynnika K_{Ic} wyznacza się z zależności:

$$K_{Ic} = Y' \frac{P_{max} \sqrt{\pi a}}{2RB}$$

$$Y' = -1,297 + 9,516 \left(\frac{s}{2R} \right) - \left(0,47 + 16,457 \left(\frac{s}{2R} \right) \right) \beta + \left(1,071 + 34,401 \left(\frac{s}{2R} \right) \right) \beta^2$$

gdzie:

P_{max} – siła maksymalna [N]

R – promień próbki [m]

B – szerokość próbki [m]

a – wysokość karbu [m]

s – rozstaw między podporami [m]

$\beta = a/R$ [-]

Tabela 2

Zestawienie właściwości mechanicznych kompozytów o składzie 1 i 2

Cecha	Dojrzewanie w wodzie (W) 20°C		Naparzanie (N) 90°C		Autoklawizacja (A) 250°C	
	1	2	1	2	1	2
Wytrzymałość na ściskanie f_c [MPa]	182	188	190	201	248	242
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu f_f [MPa]	10,6	20,0	14,3	20,2	16,8	21,1
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu z karbem f_{fk} [MPa]	8,20	11,31	8,15	11,54	8,64	11,14
Wytrzymałość na osiowe rozciąganie f_t [MPa]	5,7	7,1	6,0	7,9	5,4	7,6
Energia pękania G_f [J/m ²]	63,3	109,9	69,2	104,7	66,1	101,0

Cecha	Dojrzewanie w wodzie (W) 20°C		Naparzanie (N) 90°C		Autoklawizacja (A) 250°C	
	1	2	1	2	1	2
Współczynnik odporności na kruche pękanie K_{lc} [MPa√m]	0,83	1,42	0,80	1,35	0,72	1,50
Ugięcie maksymalne δ_u [mm]	0,137	0,248	0,209	0,245	0,199	0,255

Przykład 2

Skład jakościowy w przykładzie 2 nie został zmieniony w stosunku do przykładu 1, jednak w tym przypadku zastąpiono mikrokruszywo kwarcowe objętościowo całkowicie. Materiałem referencyjnym jest beton z proszków reaktywnych zawierający mikrokruszywo kwarcowe. Szczegółowy skład prezentowanych kompozytów zebrano w tabeli 3. Całkowite zastąpienie mikrokruszywa kwarcowego wollastonitowym spowodowało zmianę konsystencji mieszanki – rozptyw mierzony stolikiem rozptywowym do zapraw został ograniczony z 25 do 20 cm. Warunki dojrzewania jak i metody badań cech mechanicznych przyjęto identycznie jak w przykładzie 1.

Tabela 3

Skład kompozytu referencyjnego oraz zawierającego 100% mikrokruszywa wollastonitowego

Składnik	Ilość [kg/m ³]	
	Skład 1	Skład 2
Cement CEM I 52,5R	903	903
Pył krzemionkowy	181	181
Mączka kwarcowa 0/0,2mm	312	312
Mikrokruszywo kwarcowe 0/0,5mm	729	0
Mikrokruszywo wollastonitowe	0	800
Woda	217	217
Superplastyfikator	19	19

T a b e l a 4
Zestawienie właściwości mechanicznych kompozytów o składzie 1 i 2

Cecha	Dojrzewanie w wodzie (W) 20°C		Naparzanie (N) 90°C		Autoklawizacja (A) 250°C	
	1	2	1	2	1	2
Wytrzymałość na ściskanie f_c [MPa]	182	200	190	194	248	252
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu f_t [MPa]	10,6	26,2	14,3	25,6	16,8	27,0
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu z karbem f_{tk} [MPa]	8,2	15,5	8,1	15,8	8,6	14,2
Wytrzymałość na osiowe rozciąganie f_t [MPa]	5,7	9,2	6,0	10,5	5,4	10,8
Całkowita energia pęknięcia G_c [J/m ²]	63,3	188,2	69,2	208,7	66,1	172,5
Współczynnik odporności na kruche pękanie K_{Ic} [MPa√m]	0,83	1,70	0,80	1,67	0,72	1,69
Ugięcie maksymalne δ_u [mm]	0,137	0,323	0,209	0,316	0,199	0,325

Zastrzeżenie patentowe

1. Zastosowanie wollastonitu o włóknistej morfologii w postaci ziaren o geometrii: średnica – $\varphi = 0,2 \div 0,8$ mm, $\varphi_{50} = 0,4$ mm, długość – $l = 1,0 \div 3,4$ mm, $l_{50} = 2$ mm i składzie chemicznym, w którym suma tlenków głównych CaO oraz SiO₂ jest większa niż 95% masowych, a straty prażenia wynoszą mniej niż 4% masowych, jako dodatku mineralnego, w miejsce co najmniej 50% objętości mikrokruszywa kwarcowego, do matryc betonów z proszków reaktywnych RPC, w których udział objętościowy spoiwa tj. sumy objętości cementu, pyłu krzemionkowego, wody oraz superplastyfikatora stanowi 55–65% objętości kompozytu, zaś wskaźnik wodno-spoiwowy nie przekracza wartości 0,20, natomiast ilość dodatku pucolanowego w postaci pyłu krzemionkowego wynosi 20–25% masy cementu.

Rysunki

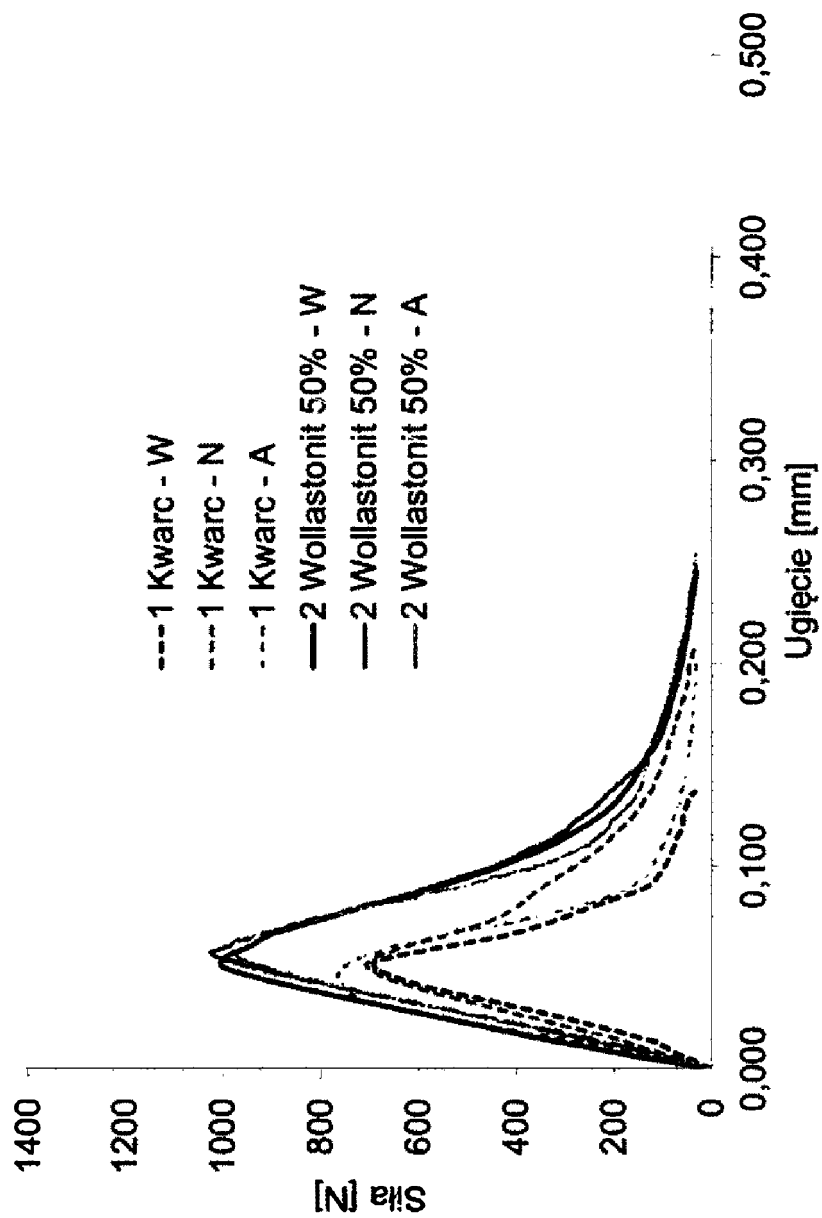


Fig. 1

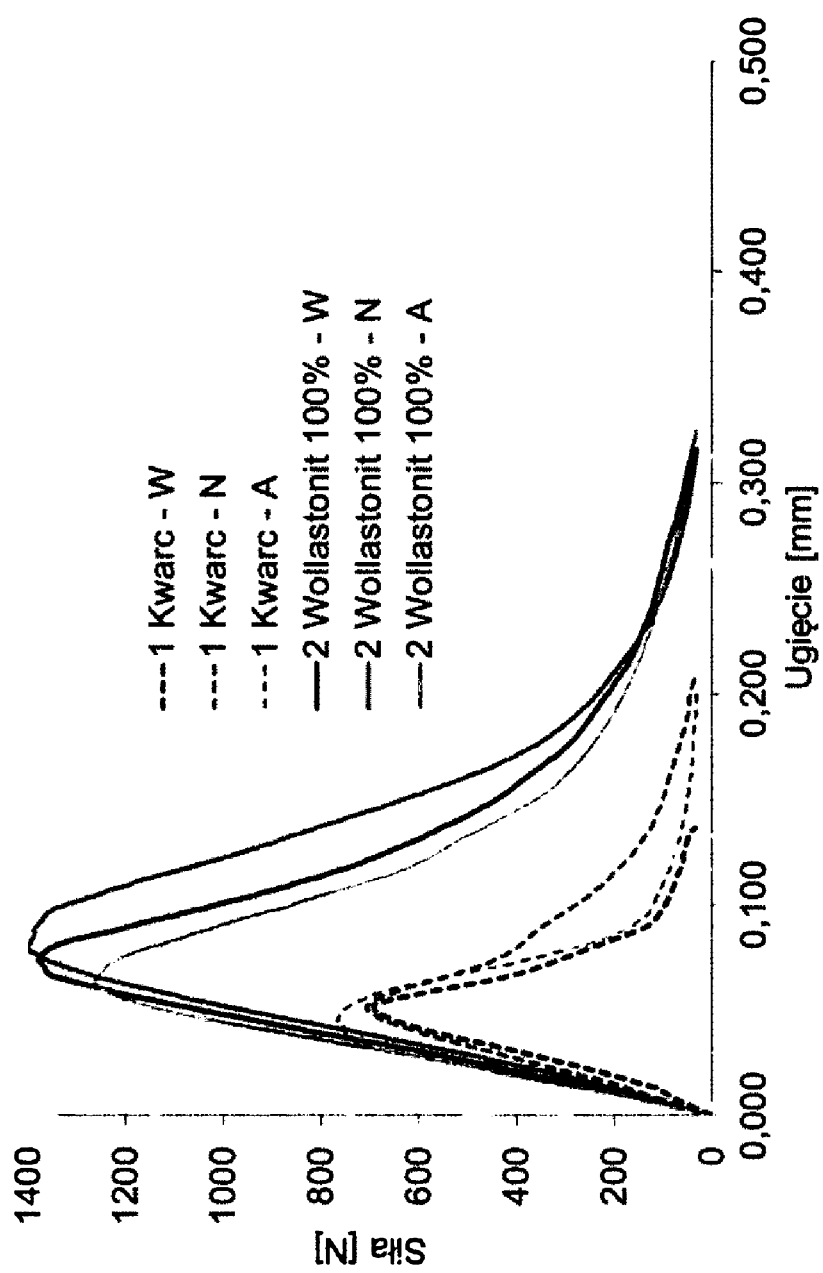


Fig. 2