

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2012-810

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C04B 14/06 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/22 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.11.2012**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **01.10.2014**
(Věstník č. 40/2014)

(71) Přihlašovatel:
České vysoké učení technické v Praze, Fakulta
stavební, Experimentální centrum, Praha 6, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Petr Konvalinka, CSc., Praha 10, CZ
Ing. Petr Máca, Praha 10, CZ
Ing. Radoslav Sovják, Ph.D., Praha 6, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Václav Kratochvíl, Husníkova 2086/22, 158 00
Praha 13

(54) Název přihlášky vynálezu:
Vysokohodnotný cementový kompozit

(57) Anotace:
Popisuje se vysokohodnotný cementový kompozit, který se skládá z cementové matrice, křemenného plniva a pucolánových příměsí a vznikne smísením s vodou. Pojivová složka se skládá ze 100 hmotnostních dílů cementu, z 10 až 40 dílů pucolánových příměsí, 10 až 30 dílů vody a 1 až 5 dílů superplastifikátoru, přičemž plnivo tvoří inertní křemenné písky o zrnitosti 0,01 až 1 mm v množství 100 až 200 hmotnostních dílů a mikromleté příměsi o velikosti částic menší než 10 µm v množství 25 hmotnostních dílů.

CZ 2012 - 810 A3

Vysokohodnotný cementový kompozit

Oblast techniky

Předkládané řešení se týká vysokohodnotného cementového kompozitu, který obsahuje inertní křemenné plnivo, jemně mletou křemičitou moučku a pojivo na cementové bázi s vysokým obsahem amorfního oxidu křemičitého.

Dosavadní stav techniky

Betony v moderním slova smyslu na bázi cementu jsou známy již více než 100 let. Většinou se jedná o směsi portlandského cementu, hrubého a jemného kameniva, vody a chemických a minerálních přísad. Zhruba od počátku osmdesátých let se do betonu začaly přidávat křemičité úlety, někdy také nazývané mikrosilika, které vznikají jako odpadní materiál při řadě metalurgických procesů. Z chemického hlediska se jedná o amorfni oxid křemičitý a jednotlivé částice mají průměr 5 až 10 nm. Tyto částice se potom shlukují do aglomerátů, které mají průměr 0,1 až 1 μm. Aglomeráty se opět shlukují do větších shluků, které mají celkový průměr mezi 20 a 30 μm. Díky svému velkému měrnému povrchu - $BET \approx 10$ až $30 \text{ m}^2/\text{g}$, jsou velmi reaktivní a vhodným způsobem doplňují granulometrickou křivku směsi.

Díky použití mikrosiliky a moderních superplastifikátorů bylo možné vytvořit skupinu betonů, která se nazývá vysokopevnostní a někdy také vysokohodnotná s pevnostmi v tlaku po 28 dnech zrání při normálních podmínkách vyššími než 100 MPa.

Vysokých pevností v betonu je možné dosáhnout několika způsoby. Jedním z nich je náhrada písku v cementové matici jiným vysocehodnotným materiálem, který je schopný účastnit se chemických reakcí při hydrataci cementu. Toto řešení je ovšem značně nákladné a v běžné stavební činnosti nepoužitelné, právě z hlediska několikanásobně vyšší ceny takto vytvořeného materiálu.

V literatuře bylo také popsáno použití kameniva o velmi vysoké pevnosti, případně náhrada kameniva za ocelové broky. Toto řešení opět zvyšuje neúměrně náklady na výrobu, díky vysoké ceně tohoto kameniva.

Podstatného zlepšení mechanických parametrů betonu je možné také dosáhnout aplikací vysokého množství vyztužujících vláken. Typicky se jedná o množství 10 až 15% v jednotce objemu, přičemž vlákna bývají jak organická, tak ocelová. Takovéto množství vláken ovšem neúměrně zvyšuje náklady na výrobu. Zejména dobrá homogenizace takovéto směsi je v podmínkách stavby nerealizovatelná.

Další možností jak zvýšit výslednou pevnost betonu je použití speciálních metod míchání, jako je míchání pomocí speciálních vysokootáčkových mixérů, míchání za vysokého tlaku, použití teplé záměsové vody případně kombinace předchozího. Tato opatření jsou opět velmi problematická pro použití na stavbě a jsou prakticky aplikovatelná pouze při výrobě prefabrikovaných dílců.

Vytvrzováním betonu za zvýšené teploty je také možné dosáhnout rychlejší hydraulické reakce a tím hutnější struktury betonu. Toto řešení je opět značně nákladné a v podmínkách běžné stavební výroby velmi nevýhodné a prakticky nepoužitelné.

WO 2005/077857 popisuje betony velmi vysokých pevností, které se skládají ze směsi bauxitových písků a křemičitých úletů. Do takto připravené směsi jsou přidávány ultrajemné uhličitany vápenaté s definovaným měrným povrchem jako více než $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a tvarovým indexem minimálně 0,3 kde tento index je poměr mezi tloušťkou a délkou částice. Průměr těchto částic je zhruba kolem 70 nm. Přidání ultrajemných uhličitany vápenatých do směsi zlepšuje vlastnosti pohledového betonu, zejména jeho bělost.

WO2006/134080 A1 popisuje použití částic uhličitany vápenatého jako příměsi do stavebních materiálů jako jsou štuk, omítka a malta. Výsledkem je přidání těchto částic je zvýšení odolnosti proti obrušování ale nikoli zvýšení pevnosti.

US 6,478,867 popisuje betony, do kterých jsou přidávána vlákna, ať již organická nebo metalická, která pomáhají zvyšovat schopnost absorbovat energii a zvyšují duktilitu zkušebních těles.

US 2010/0326326 A1 popisuje duktilní vysokohodnotný beton, který obsahuje drobné kamenivo, pucolánové příměsi skleněná vlákna v množství 0,5 až 5% z objemu ztvrdlého vzorku. Vlákna jsou složena z jemných nitek o průměru menším než 30 μm a jsou vyrobená z alkalirezistentního skla. Jednotlivá vlákna mohou být rovná nebo tvarovaná a jejich poměr stran je od 6ti do 120.

Podstata vynálezu

Předkládané výhodné provedení vysokopevnostního kompozitu obsahuje následující složky v hmotnostních podílech: 100 dílů portlandského cementu vysoké pevnostní třídy. Dále 100 až 200 hmotnostních dílů jemného písku o zrnitosti 0,01 až 1 mm. 25 dílů mikromletých křemenných částic o průměru menším než 10 μm a z 10 až 40 dílů pucolánových příměsí. Dále obsahuje superplastifikátor nebo jejich směs na bázi polykarboxylátu v množství 1 až 5 hmotnostních dílů a 10 až 30 hmotnostních dílů vody.

Ve výhodném provedení je použit ideálně čistý portlandský cement, nebo cement definovaný v evropské normě jako CEM I 52,5R.

Ve výhodném provedení je použita kombinace křemičitého úletu a křemenného písku a to v poměru 1 : 1. Toto výhodné provedení umožňuje snížit cenu kompozitu a přitom zůstávají zachovány jeho vysokohodnotné parametry, zejména pak pevnost v tlaku a odolnost proti agresivním látkám.

V předkládaném výhodném provedení obsahuje vysokohodnotný cementový kompozit dva typy superplastifikátorů, každý s jiným typem účinku. První typ superplastifikátoru působí jako velmi účinný ztekucovač. Druhý upravuje dobu zpracovatelnosti a viskozitu směsi, přičemž pozitivně ovlivňuje nárůst počátečních pevností při zachování dobré zpracovatelnosti. Poměr plastifikátorů je ve výhodném provedení 3 : 2, přičemž celková dávka plastifikátorů nepřesahuje 5 hmotnostních dílů směsi pro výrobu kompozitu.

Předkládané výhodné řešení umožňuje vytvořit konstrukční vysokohodnotné cementové kompozity s pevností v tlaku vyšší než 150 MPa po dvacetiosmi dnech při zrání betonu ve vodě při normální teplotě.

Při aplikaci tohoto výhodného řešení není nutné používat speciální metody ošetřování betonu jako je propařování nebo speciální metody míchání, jako je míchání za zvýšené teploty, zvýšeného tlaku nebo použití vysokootáčkových mixérů.

Výhodné provedení obsahuje směs dvou křemičitých písků, smíchané ideálně v poměru 1 : 0,4. První, jemnější typ písku má ve výhodném provedení velikost částic D50 až D90 v rozmezí mezi 0,4 až 0,6 mm. Druhý, hrubší typ písek má ve výhodném provedení velikost částic D50 až D90 mezi 0,2 až 0,8 mm.

Ve výhodném provedení je optimalizována granulometrická křivka pevných částic tak, že je zvýšena sypná hmotnost celé směsi tím, že menší částice zapadají mezi částice větší. Díky plynulé granulometrické křivce umožňuje toto výhodné řešení použít k výrobě vysokohodnotného cementového kompozitu standartní horizontální míchačky pro jemnozrnné směsi. Výhodné složení směsi rovněž umožňuje použití potravinářských mixérů pro přípravu kompozitu.

Kompozit v tomto výhodném provedení je při přípravě směsi velmi tekutý, ideálně je směs samozhutnitelná, což odstraňuje dodatečné náklady na ukládání směsi a zjednodušuje celý proces. S výhodou je doba zpracovatelnosti tohoto kompozitu 15 až 30 min v závislosti na vnějších podmínkách. Díky tomu toto výhodné provedení dosahuje velmi vysokých pevností již po 24 hodinách po uložení do bednění.

Samotný kompozit je možné vytvořit pomocí známých metod, jako je smíchání pevných částic a vody, přičemž ale musí být dodržen výhodný postup míchání uvedený v kapitole příklady uskutečnění technického řešení. Dále se kompozit může ukládat do běžně používaného a dostupného bednění určeného pro beton a k jeho ukládání je možné použít následující postupy: lití do bednění, injektáž, pumpování, extrudování a další.

Příklady uskutečnění vynálezu

Při výrobě vysokohodnotného cementového kompozitu je nutné bezpodmínečně dodržet postup míchání, jinak může dojít k nedostatečné

homogenizaci směsi a poklesu mechanických parametrů vytvrzeného kompozitu. V první fázi míchání je do vhodné horizontální míchačky nadávkován všechen písek, tedy obě frakce, spolu s křemičitými úlety. Tyto složky jsou míchány po dobu minimálně 5 min. Tím dojde k dobrému promíchání velmi jemných částic křemičitých úletů s hrubými zrny kameniva. V další fázi je do takto vzniklé směsi přidána křemenná moučka příslušné frakce jak je popsáno výše. Spolu s křemennou močkou je do směsi přidán také všechen cement a směs je míchána po dobu dalších 5 minut. V poslední fázi míchání je do směsi pomalu dávkována voda a plastifikátory po dobu 5 minut a to následujícím způsobem. V první minutě je do směsi dávkován superplastifikátor, resp. superplastifikátory spolu s 90% záměsové vody. Směs je zpočátku velmi hutná, ale po cca 3 minutách dojde k aktivaci plastifikátorů a směs začíná mít viskózní charakter. V této fázi se přistoupí k jemnému dávkování vody, jejíž přesné množství závisí na okolních podmínkách, zejména pak teplotě, reaktivnosti použitého cementu a typu použitých křemičitých úletů. Konečné množství vody pak závisí na požadované zpracovatelnosti a způsobu využití takto vzniklého kompozitu.

Výsledkem tohto procesu je viskózní hmota, která vytvrzuje pomocí hydraulické reakce cementu s vodou. Výsledný kompozit má poté tvar podle použitého bednění a objemovou hmotnost 2300 až 2400 kg/m³. Níže jsou uvedeny příklady složení tohoto kompozitu jednak v hmotnostních dílech a jednak v množství na 1 m³ čerstvé směsi.

Tab. 1: Příklad 1

Složka	Obsah v hmotnostních dílech	Obsah v kg na 1 m ³ směsi
CEM I 52,5 R	100	800
Křemičitý úlet	25	200
Křemenná moučka	25	200
Voda	22	176
Superplastifikátor 1 (gold)	3,1	24,8
Superplastifikátor 2 (HE)	1,9	15,2
Písek jemný	42	336
Písek hrubý	100	800

Tab. 2: Příklad 2-směs s použitím pouze jemného písku a jiných typů plastifikátorů

Složka	Obsah v hmotnostních dílech	Obsah v kg na 1 m ³ směsi
CEM I 52,5 R	100	800
Křemičitý úlet	25	200
Křemenná moučka	25	200
Voda	25	200
Superplastifikátor 3 (30HE)	2,5	20
Superplastifikátor 4 (1035)	2,5	20
Písek jemný	140	1120
Písek hrubý	0	0

Tab. 3: Příklad 3: směs se sníženým množstvím křemičitých úletů

Složka	Obsah v hmotnostních dílech	Obsah v kg na 1 m ³ směsi
CEM I 52,5 R	100	800
Křemičitý úlet	18	144
Křemenná moučka	32	256
Voda	20	160
Superplastifikátor 3 (30HE)	2,5	20
Superplastifikátor 4 (1035)	2,5	20
Písek jemný	84	672
Písek hrubý	56	448

Konkrétní výrobci složek uvedených v příkladech:

Složka	Označení	Výrobce
Cement	CEMI 52,5R	Českomoravský cement, a.s.
Křemičitý úlet	Stachesil S	Stachema Kolín, s.r.o.
Křemenná moučka	ST9	Sklopísek Střeleč, a.s.
Superplastifikátor 1	SVC 20 Gold	Sika CZ, s.r.o.
Superplastifikátor 2	SVC 20 HE	Sika CZ, s.r.o.
Superplastifikátor 3	SVC 30 HE	Sika CZ, s.r.o.

Superplastifikátor 24	SVC 1035	Sika CZ, s.r.o.
Písek jemný	ST 01/06	Sklopísek Střeleč, a.s.
Písek hrubý	ST 03/08	Sklopísek Střeleč, a.s.

Průmyslová využitelnost

Toto výhodné provedení je možné použít například na výrobu sanačních hmot s vysokou přidanou hodnotou na zpevnování stávajících betonových konstrukcí. Toto výhodné provedení je dále 100% kompatibilní podkladovým betonem, protože se jedná o kompozit na cementové bázi. Ve výhodném provedení tedy dochází k chemickým reakcím mezi starým, zesilovaným betonem a novým, sanačním vysokohodnotným kompozitem.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vysokohodnotný cementový kompozit, který se skládá z cementové matrice, křemenného plniva a pucolánových příměsí, který vznikne smísením s vodou, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pojivová složka se skládá ze 100 hmotnostních dílů cementu, z 10 až 40 dílů pucolánových příměsí, 10 až 30 dílů vody a 1 až 5 dílů superplastifikátoru, přičemž plnivo tvoří inertní křemenné písky o zrnitosti 0,01 až 1 mm v množství 100 až 200 hmotnostních dílů a mikromleté příměsí o velikosti částic menší než 10 μm v množství 25 hmotnostních dílů.
2. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pucolánovou příměsí jsou křemičité úlety s obsahem amorfního SiO_2 minimálně 90% a průměrnou velikostí částic menší než 1 μm .
3. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pucolánovou příměsí je vysokopecní struska s obsahem amorfního SiO_2 minimálně 50% a průměrnou velikostí částic menší než 10 μm .
4. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že superplastifikátor je sloučenina na bázi polykarboxylátu, zejména poly-ether karboxylát.
5. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má kombinaci superplastifikátorů v poměru 1 : 0,2 až 1 : 1, ideálně 1 : 0,6.

6. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že obsahuje dva typy křemenného písku v celkovém množství 100 až 200 hmotnostních dílů, v poměru 1 : 0,4, přičemž první typ písku má d_{50} 0,4 až 0,6 mm a druhý typ písku má d_{50} 0,2 až 0,4 mm.
7. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že mikromletou příměsí je křemenná moučka o střední velikosti zrna 5 až 7 μm .
8. Vysokohodnotný cementový kompozit, podle kteréhokoli z předchozích nároků **vyznačující se tím**, že pevnost v tlaku tohoto kompozitu po 28 dnech je vyšší než 130 Mpa.