



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 233 254** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) МПК⁷ **C 04 B 28/02//C 04 B 111:20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

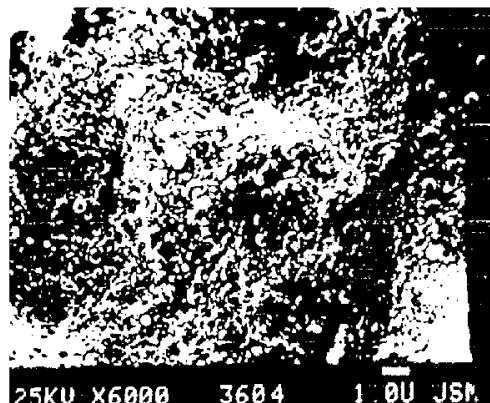
(21), (22) Заявка: 2000127644/03, 26.10.2000
 (24) Дата начала действия патента: 26.10.2000
 (43) Дата публикации заявки: 10.12.2002
 (46) Дата публикации: 27.07.2004
 (56) Ссылки: RU 2085394 C1, 27.07.1997. RU 2051135 C1, 27.12.1995. RU 95118148 A1, 20.12.1997. RU 2036298 C1, 27.05.1995. RU 2068489 C1, 27.10.1996. DE 3139904 A, 08.07.1982.
 (98) Адрес для переписки:
 198095, Санкт-Петербург, ул. Промышленная,
 7, ЗАО "Астрин-Холдинг"

(72) Изобретатель: Пономарев А.Н. (RU),
 Ваучский М.Н. (RU), Никитин В.А.
 (RU), Прокофьев В.К. (RU), Шнитковский А.Ф.
 (RU), Заренков В.А. (RU), Захаров И.Д.
 (RU), Добрица Ю.В. (RU)
 (73) Патентообладатель:
 Закрытое акционерное общество
 "Астрин-Холдинг" (RU),
 Научно-исследовательский центр 26
 Центрального научно-исследовательского
 института Министерства обороны РФ (RU)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57)
 Изобретение относится к составам на основе минеральных вяжущих, таких как цемент, известь, гипс или их смеси, и может найти применение в промышленности строительных материалов при изготовлении бетона, фибробетона, цементно-волокнистых строительных материалов, шифера, штукатурки, отделочных покрытий, в том числе лепнины. Технический результат - повышение физико-механических характеристик изделий. Композиция для получения строительных материалов на основе минерального вяжущего, включающая минеральное вяжущее, выбранное из группы, включающей цемент, известь, гипс или их смеси и воду, дополнительно содержит углеродные кластеры фуллероидного типа с числом атомов углерода 36 и более при следующем соотношении компонентов в композиции (мас.%): минеральное вяжущее 33-77; углеродные кластеры фуллероидного типа 0,0001-2,0; вода - остальное. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа композиция может содержать полидисперсные углеродные нанотрубки. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа она может содержать полиэдральные многослойные углеродные

наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа композиция может содержать смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀. Композиция может дополнительно содержать технологические добавки, взятые в количестве 100-250 мас.ч. на 100 мас.ч. минерального вяжущего. 4 з.п.ф-лы, 3 ил., 1 табл.



Фиг. 1

RU 2 2 3 3 2 5 4 C 2

RU 2 2 3 3 2 5 4 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 233 254** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 04 B 28/02//C 04 B 111:20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000127644/03, 26.10.2000
 (24) Effective date for property rights: 26.10.2000
 (43) Application published: 10.12.2002
 (46) Date of publication: 27.07.2004
 (98) Mail address:
 198095, Sankt-Peterburg, ul. Promyshlennaja,
 7, ZAO "Astrin-Kholding"

(72) Inventor: Ponomarev A.N. (RU),
 Vauchskij M.N. (RU), Nikitin V.A. (RU), Prokofev
 V.K. (RU), Shnitkovskij A.F. (RU), Zarenkov V.A.
 (RU), Zakharov I.D. (RU), Dobritsa Ju.V. (RU)
 (73) Proprietor:
 Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo
 "Astrin-Kholding" (RU),
 Nauchno-issledovatel'skij tsentr 26
 Tsentral'nogo nauchno-issledovatel'skogo
 instituta Ministerstva oborony RF (RU)

(54) **COMPOSITION FOR MANUFACTURE OF BUILDING MATERIALS**

(57) Abstract:

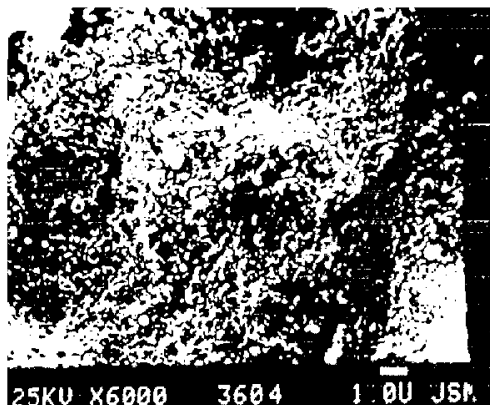
FIELD: compositions on base of mineral binders, such as cement, lime, gypsum, or their mixtures; manufacture of building materials, corrugated asbestos board, plaster, finish coats and stucco molding.

SUBSTANCE: proposed composition contains mineral binder selected from group including cement, lime, gypsum or their mixtures and water; it additionally contains carbon clusters of fulleroid type at number of carbon atoms of 36 and more at the following relationship of components, mass-%: mineral binder, 33-77; carbon clusters of fulleroid type, 0.0001-2.0; the remainder being water. Polydispersed carbon nano-tubes may be used as carbon clusters of fulleroid type. Polyhedral multi-layer carbon nano-structures at interlayer distance of 0.34-0.36 nm and sizes of particles of 60-200 nm may be used as carbon clusters of fulleroid type. Mixture of poly-dispersed carbon nano-tubes and fullerene C₆₀ may be used as carbon clusters

of fulleroid type. Composition may additionally contain technological additives in amount of 100-250 parts by mass per 1000 parts by mass of mineral binder.

EFFECT: enhanced physico-mechanical characteristics.

5 cl, 3 dwg, 1 tbl, 12 ex



Фиг. 1

RU 2 233 254 C2

RU 2 233 254 C2

Заявляемое изобретение относится к составам на основе минеральных вяжущих, таких как цемент, известь, гипс или их смеси. Оно может найти применение в промышленности строительных материалов при изготовлении бетона, фибробетона, цементно-волоконистых строительных материалов, шифера, штукатурки, отделочных покрытий, в том числе лепнины и т.п.

Бетоны и строительные растворы, полученные из цемента, извести, гипса или их смесей в различном сочетании, содержащие в качестве заполнителя песок, щебень, гравий и т. п., обычно имеют недостаточные для успешной эксплуатации показатели прочности при растяжении и трещиностойкость, а главное, отличаются неравномерностью (анизотропностью) механических свойств [Рабинович Ф.Н. Дисперсно-армированные бетоны. М.: Стройиздат, 1994, с.4].

С целью упрочнения в бетонные композиции вводят стальные стержни или арматуру. Железобетон, полученный таким образом, имеет достаточную для успешной эксплуатации прочность, однако такие недостатки, как низкая трещиностойкость и анизотропность до конца не устраняются при армировании; коэффициент использования стальной арматуры не превышает 4,5 [там же, с.4].

Для повышения равномерности физико-механических свойств по объему (тропности) строительных материалов в композиции для их получения вводят дисперсно-распределенные армирующие элементы, такие как стальные, искусственные, асбестовые или деревянные волокна (фибры).

Известна композиция для получения фибробетона, включающая цемент в качестве минерального вяжущего, воду, песок в качестве заполнителя и до 10% от массы композиции стальной фибры [там же, с.64]. У фибробетона, изготовленного из указанной композиции, увеличивается прочность при растяжении, повышается трещиностойкость и стойкость к истиранию, однако прочность на сжатие повышается только на 10-20%.

Недостатком известной композиции является то, что армирование бетона стальной фиброй происходит на макроуровне без изменения структуры цементного камня. Кроме того, для изготовления известной композиции требуется специальное оборудование - вибросито, "беличьи колеса", смесители принудительного действия с большим потреблением энергии.

Также известна композиция для получения строительных материалов, включающая минеральное вяжущее - цемент, воду и до 15 мас.% тонковолокнистого асбеста [Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. М.: Стройиздат, 1986, с.622]. Добавка тонковолокнистого асбеста приводит к тому, что возрастает и прочность на сжатие и прочность при растяжении изделия, макроизотропность свойств этой композиции выше макроизотропности сталесибробетона. Недостатком известной композиции является то, что структура цементного камня остается без изменений, что проявляется в невысоких показателях ударной вязкости. Кроме того, изготовление наполненных асбестом композиций, включающее распушку асбеста, является

вредным производством, вызывающим профзаболевание асбестоз.

Наиболее близкой по совокупности существенных признаков к заявляемой композиции, является композиция для получения строительных материалов, включающая связующее, выбранное из группы, включающей цемент, известь, гипс или их смеси и воду [патент РФ №2085394, МПК⁶ В 32 В 13/02, опубл. 27.07.97]. Указанная композиция может также содержать легкий наполнитель, такой как вспученный перлит или вермикулит, или шлак, или золу ТЭС и др. Композиция используется для изготовления внутреннего слоя слоистых материалов. Панели, изготовленные из указанных материалов, легкие (плотность 0,32-0,36 г/см³), но их прочность на изгиб не велика: 0,35-0,55 МПа. Эти значения достаточны для целей указанного изобретения, но слишком низки для строительных материалов.

Задачей настоящего изобретения является повышение физико-механических характеристик изделий из композиции на основе минеральных вяжущих путем микроструктурирования цементного (известкового, гипсового, цементно-известкового или цементно-гипсового) камня.

Сущность изобретения заключается в том, что композиция для получения строительных материалов, содержащая минеральное вяжущее, выбранное из группы, включающей цемент, известь, гипс или их смеси и воду, дополнительно содержит углеродные кластеры фуллероидного типа с числом атомов углерода 36 и более, причем компоненты взяты в следующих соотношениях, мас. %: минеральное вяжущее 33-77; углеродные кластеры фуллероидного типа 0,0001-2,0; вода - остальное.

Композиция может дополнительно содержать технологические добавки: заполнители, наполнители, армирующие элементы и химические добавки.

В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа композиция может включать полидисперсные углеродные нанотрубки или смесь нанотрубок с фуллеренами с числом атомов углерода 36 и более, или полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм.

Нанотрубки получены так, как это описано в [Yamamura M. et al. Japan Y Appl. Phys., 1994, V 33 (2), L 1016].

Фуллерены получены так, как это описано в [Белоусов В.П. и др. Оптический журнал. 1997, т. 69, №12, с. 3].

Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм выделены заявителем из корки катодного депозита, полученного в пламени дугового разряда в атмосфере гелия путем последовательных операций окисления в газовой и в жидкой фазе и идентифицированы им.

Углеродные кластеры вводятся в композицию в виде водной дисперсии.

В качестве заполнителей композиция может включать песок, щебень, гравий, гальку, шлаки, камни и т.п. В качестве

наполнителей композиция может содержать мелкодисперсные, с диаметром частиц менее 0,1 мм, твердые вещества, полученные путем помола, конденсации или другими способами. Например, это могут быть молотые песок, руда, шлаки, кремнеземсодержащие вещества и т.п.

В качестве армирующих элементов композиция может содержать стальную арматуру, фибру различных видов, стружку и т.д. Армирующие элементы еще более увеличивают прочностные показатели, трещиностойкость и ударную вязкость изделий.

В качестве химических добавок композиция может содержать вещества, влияющие на скорость схватывания или твердения, меняющие реологические свойства смеси или температуру протекания процесса, пенообразующие, гидрофобизирующие, бактерицидные и т.п. Композиция может и не содержать химических добавок, заполнителей, наполнителей или армирующих элементов или включать отдельные из них.

Заявителям из уровня техники неизвестно использование углеродных кластеров фуллероидного типа в композициях на основе минеральных вяжущих.

Далее заявляемое изобретение поясняется примерами, но не ограничено ими.

Пример 1

В смеситель роторного типа с рабочим объемом 0,3 м³ загрузили в качестве минерального вяжущего 40 кг портланд-цемента и 8 кг модификатора бетона - порошкообразного продукта, содержащего кремнезем, суперпластификатор и регулятор твердения бетона МБ-01 производства "Предприятия Мастер-Бетон" Всего загружено 77 мас.% минерального вяжущего. Далее в смеситель загрузили 40 кг (83,3 мас.ч. на 100 ч минерального вяжущего) кварцево-полевешпатного песка в качестве заполнителя(технологическая добавка).

Сухие смеси перемешали и при непрерывном перемешивании в смеситель влили 12 кг воды, содержащей 0,001 кг (0,002 мас.%) углеродных нанотрубок. Смесь перемешивали 2 минуты и разлили в кубические формы со стороной 100 мм и призматические формы размером 100×100×400 мм. Состав отвердевал в течение 28 суток в нормальных условиях.

На полученных образцах определили прочность на сжатие, МПа, и прочность на растяжение при изгибе, МПа, по ГОСТ 10180-90.

Состав композиции и прочностные показатели приведены в таблице.

Пример 2 (контрольный)

Композицию получали как в Примере 1, но в отсутствие углеродных кластеров.

Состав композиции и физико-механические свойства, которые уступают свойствам композиции по Примеру 1, приведены в таблице.

Пример 3

Композицию получали как в Примере 1, но в качестве углеродных кластеров ввели полиэдральные многослойные углеродные структуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и средним размером частиц 60-200 нм.

Состав композиции и

физико-механические свойства, которые выше свойств композиции по Примеру 2, но ниже свойств композиции по Примеру 1, приведены в таблице.

Пример 4

Композицию получали как в Примере 1, но в качестве углеродных кластеров ввели смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀, взятых в соотношении 3:1. Дополнительно, в композицию ввели армирующий элемент - стекловолокно длиной 7-19 мм.

Состав композиции и физико-механические свойства, которые выше свойств композиции по Примеру 2, но ниже свойств композиции по Примеру 1, приведены в таблице.

Пример 5

Композиция получена и исследована как в Примере 1, но в качестве минерального вяжущего взяли 25 кг (68 мас.%) минерального вяжущего низкой водопотребности марки ВНВ-100, включающе тонкодисперсный цемент и суперпластификатор С-3 (натриевая соль поликонденсата нафталинсульфоокислот и формальдегида, сульфата натрия и натриевой соли лигносульфоновой кислоты); в качестве наполнителя и заполнителя в композицию ввели 56 кг гематита; дополнительно в композицию ввели 5 кг стальной фибры в качестве армирующего материала. Всего взято 244 мас.ч. технологических добавок на 100 мас.ч. минерального вяжущего.

Состав композиции и физико-механические показатели приведены в таблице.

Пример 6 (контрольный)

Композицию получили как в Примере 5, но не добавляли углеродных нанотрубок.

Состав композиции и физико-механические показатели, которые ниже показателей композиции по Примеру 5, приведены в таблице.

Пример 7

В смеситель загрузили 40 кг (40 мас.%) полуводного гипса (CaSO₄·0,5 H₂O) и при перемешивании добавили 59,998 кг воды, содержащей 0,002 кг (0,002 мас.%) полидисперсных углеродных наноструктур. После перемешивания из раствора отлили образцы размером 40×40×160 мм.

Образцы отвердевали в течение 2 часов при температуре 60С°.

Испытания на изгиб и сжатие проводили по ГОСТ 3104 81.

Состав композиции и физико-механические показатели приведены в таблице.

Пример 8 (контрольный)

Композиция получена и испытана как в Примере 9, но она не включала углеродных кластеров. Состав композиции и физико-механические показатели, которые ниже показателей композиции по Примеру 7, приведены в таблице.

Пример 9

В смеситель загрузили 25 кг (52 мас.%) цемента, 10 кг (20,8 мас.%) гашеной извести и 50 кг кварцевого песка, то есть 143 мас.ч. технологической добавки на 100 мас.ч. минерального вяжущего. После смешения сухих компонентов при перемешивании в смеситель загрузили 13 кг воды, содержащей

0,02 кг (0,04 мас.%) полиэдральных многослойных углеродных наноструктур. После перемешивания из полученной массы отлили кубические образцы размерами 100×100×400 мм. Состав отвердевал на воздухе в течение 28 суток в нормальных условиях.

Испытания на сжатие и на изгиб проводили по ГОСТ 10180-90.

Состав композиции и физико-механические показатели приведены в таблице.

Пример 10 (контрольный)

Композиция получена и испытана как в Примере 9, но без введения углеродных кластеров. Состав композиции и физико-механические показатели, которые ниже таких же показателей в Примере 9, приведены в таблице.

Пример 11

В смеситель загрузили 10 кг (35,7 мас.%) гашеной извести и 18 кг воды, содержащей 0,02 кг (0,07 мас.%) полиэдральных многослойных углеродных наноструктур. После смешения в известковое тесто при перемешивании добавили 70 кг (100 мас.ч. технологической добавки на 100 мас.ч. минерального вяжущего) песка. Из смеси изготовили образцы размером 40×40×160 мм, которые отвердевали на воздухе при 15°С 28 суток. Испытания на сжатие и на изгиб проводились по ГОСТ 3104-81. Состав композиции и физико-механические показатели приведены в таблице.

Пример 12 (контрольный)

Композиция получена и испытана как в Примере 11, но без введения углеродных кластеров. Состав композиции и физико-механические показатели, которые ниже, чем показатели композиции в Примере 11, приведены в таблице.

Состав композиций и физико-механические показатели

Пример	1	2а	3	4	5	6а	7	8а	9	10а	11	12а
1. Состав композиций (% мас.)												
1. Минеральное вяжущее:												
оппорт	77	77	77	77	58	65	-	-	50	50	-	-
известк	-	-	-	-	-	-	40	40	20	20	33	33
вода	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Углеродные кластеры:												
нанотрубки	0,002	-	-	0,00008	0,002	-	0,002	-	-	-	-	-
фуллерены	-	-	-	0,00002	-	-	-	-	-	-	-	-
многоослойные наноструктуры	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02	-	0,02	-
3. Вода												
	22,508	23	21,98	21,9999	21,998	22	29,208	30	29,208	30	36,94	37
4. Технологические добавки (мас.ч. на 100,0 минерального вяжущего)												
а) Прочностные добавки (МПА)	69	53	67	62	70	51	19	50	22	12	1,5	1,2
б) Прочностные добавки (МПА) + прочность до разрушения при изгибе	7,5	5,3	7,1	6,9	10,2	10	7	4,5	2,5	1	0,15	0,1

Как видно из таблицы, во всех случаях, добавление углеродных кластеров, даже в количестве 0,0001 мас.% (Пример 4), приводит к возрастанию как прочности при сжатии, так и прочности при изгибе. На фиг. 1 и фиг. 2 приводятся электронно-микроскопические структуры цементного камня, не содержащего углеродных кластеров (фиг.1) и содержащего их (фиг. 2) На фиг.2 видны кристаллообразования, сформировавшиеся в процессе гидратации цементного камня в

присутствии углеродных кластеров. Микрофибрилы меняют внутреннюю структуру цементного камня, улучшая прочностную однородность материала за счет ненаправленного увеличения сцепления микрофибрил между собой.

На фиг.3 представлен график зависимости между напряжением (σ) и деформациями (ϵ), построенный на основе испытаний на растяжение при изгибе композиций, усиленных стальной фиброй (Примеры 5 и 6 контр.). Кривая а) относится к контрольной композиции (фибробетон), кривая б) - к композиции сталефибробетона с добавками полидисперсных углеродных нанотрубок (фибробетон с нанотрубками). Площадь под диаграммой, соответствующая работе разрушения, в 2,6 раза больше, чем для контрольной диаграммы. Изменился также характер разрушения: увеличились предельные и запредельные деформации, появилась площадка текучести Все сказанное свидетельствует о том, что при внутреннем структурировании цементного камня затраты энергии на разрушение увеличиваются в несколько раз.

Формула изобретения:

1. Композиция для получения строительных материалов на основе минерального вяжущего, включающая минеральное вяжущее, выбранное из группы, включающей цемент, известь, гипс или их смеси, и воду, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит углеродные кластеры фуллероидного типа с числом атомов углерода 36 и более при следующем соотношении компонентов в композиции, мас. %:

Минеральное вяжущее 33-77

Углеродные кластеры фуллероидного типа 0,0001-2,0

Вода Остальное

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что в качестве углеродных кластеров фуллероидного типа она содержит полидисперсные углеродные нанотрубки.

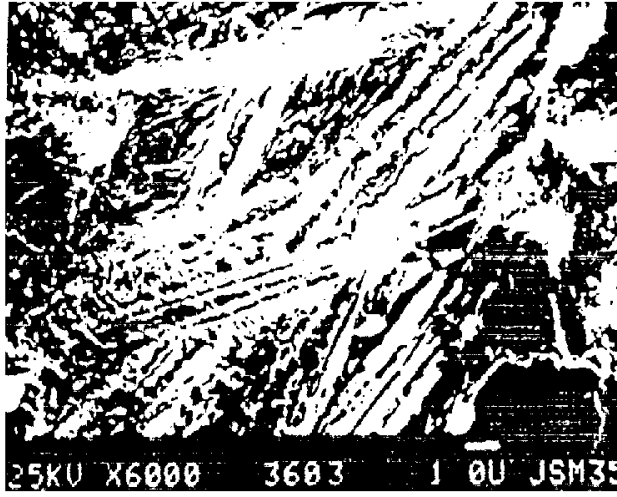
3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что в качестве углеродных кластеров фуллероидного типа она содержит полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм.

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что в качестве углеродных кластеров фуллероидного типа она содержит смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀.

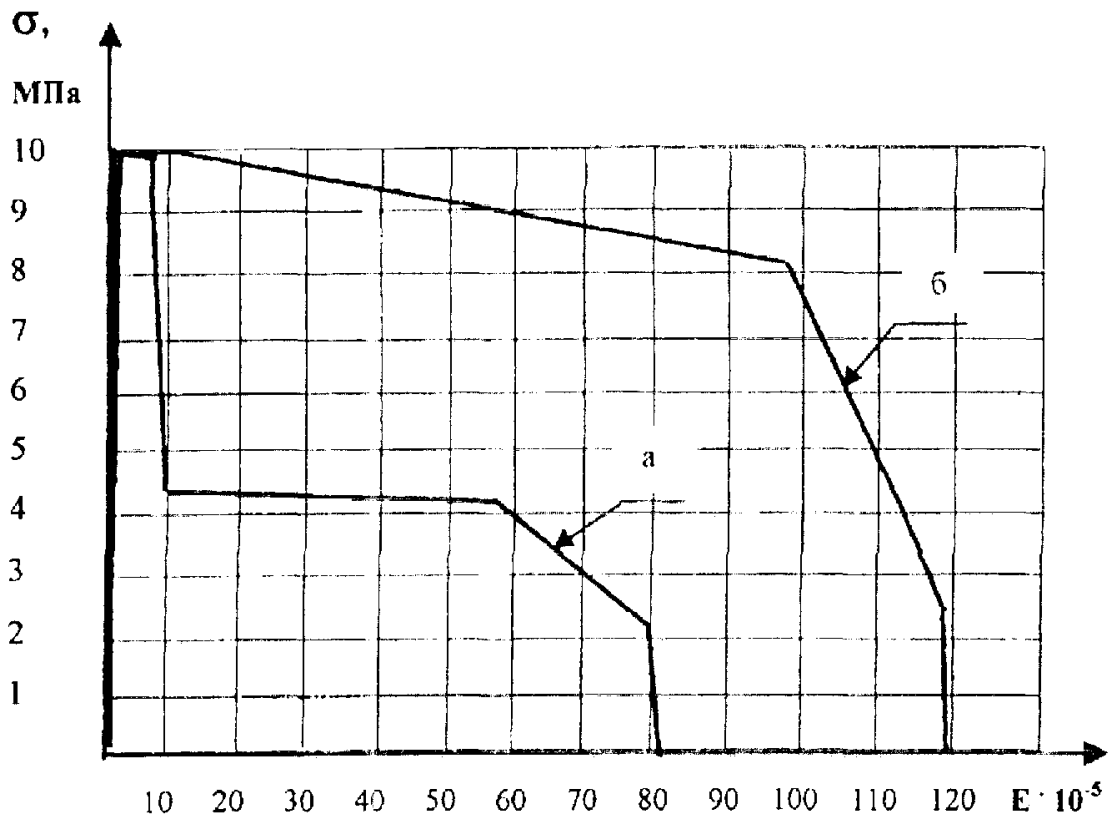
5. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит технологические добавки, взятые в количестве 100-250 мас.ч. на 100 мас.ч. минерального вяжущего.

RU 2 2 3 3 2 5 4 C 2

RU 2 2 3 3 2 5 4 C 2



Фиг.2



Фиг.3

RU 2 2 3 3 2 5 4 C 2

RU 2 2 3 3 2 5 4 C 2