



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240258
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 7/00

(22) Přihlášeno 14 07 82
(21) [PV 5388-82]

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 06 87

(75)
Autor vynálezu

KOMRSKA JIŘÍ ing. CSc.; ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA;
MATUŠINA JAN prof. ing. DrSc.; ZADÁK ZDENĚK ing. CSc., BRNO;
VEJCHODA JAROMÍR doc. ing. CSc., KOLÍN;
NOVOTNÝ JAROSLAV prof. ing. DrSc.; KOLÁŘ KAREL ing., PRAHA;
PEKÁREK LADISLAV ing. CSc., FRÝDEK-MÍSTEK

(54) Pojivo na bázi silikátů se zvýšenou počáteční pevností

1

2

Podle vynálezu obsahuje pojivo na bázi silikátů umletý cementářský slínek o měrném povrchu 450 až 900 m²/kg, záměsovou vodu, 0,2 až 3 % hmot. plastifikátoru, např. ve vodě rozpustného derivátu ligninu, 0,1 až 3 % hmot. alkalického hydroxidu nebo křemičitanu a 1 až 6 % hmot. síranu vápenatého, vše vztaheno na hmotnost umletého cementářského slínku.

Vynález se týká pojiva na bázi silikátů se zvýšenou počáteční pevností.

Portlandský cement, který je nejužívanějším hydraulickým pojivem, dosahuje po ztuhnutí pevností, které dovolují řadu aplikací až po více než 24 hodinách. Výzkumné práce prováděné v řadě zemí proto sledují cíl zvýšení pevností po ztuhnutí a zkrácení počátku tuhnutí portlandského cementu.

Pro zvýšení pevností po ztuhnutí byla navržena řada postupů, jako je zvýšení jemnosti mletí, snižování vodního součinitele přísadkou povrchově aktivních látek.

Významnou skupinu hydraulických pojiv tvoří cementy se změněným fázovým a chemickým složením. Např. Uchikawa a Kasai v US 3 919 384 navrhli doplnit složení slínku portlandského cementu minerálem, který je fluoroaluminátem vápenatým. Tento minerál způsobuje rychlé ztuhnutí a rychlý vývoj pevností.

Speciální cement vyráběný s tímto přísadkou pod názvem „Onoda Jet“ dosahuje vysokých počátečních pevností. Malta z cementu „Onoda Jet“ tuhne po 10 až 15 minutách a dosahuje po 2 hodinách pevnosti v tlaku 7,5 MPa, po 3 hodinách 9,8 MPa, po 6 hodinách 14,6 MPa, po 24 hodinách 21,7 MPa a po 28 dnech 46 MPa.

Další úpravou chemického složení slínku může být zvýšení obsahu aluminátů, případně zvýšení obsahu minerálu $C_{12}A_7$ (Murray) a (Brown v US 4 012 264). Zvýšení počátečních pevností lze dosáhnout také u cementu, který obsahuje určitý podíl sulfoaluminátů např. $C_3A_3CS^-$, jak popisuje ve své práci N. Fokuda v Bull. Chem. Soc. Japan 34, 138 (1961).

Jinou možností, jak zvýšit pevnosti po ztuhnutí, je vyloučení sádrovce ze směsi s umletým cementářským slínkem (beze změny chemického a fázového složení) a jeho náhradou jiným regulačním systémem, jak bylo popsáno Škvárou a dalšími v článku „Portlandský cement bez sádrovce“ — Silikáty 25, 251 (1981), Kolářem a dalšími v čs. autorském osvědčení 198 053 a Škvárou a dalšími v čs. autorském osvědčení 198 054.

Tyto cementy lze obecně popsat jako systém: umletý cementářský slínek s měrným povrchem 200 až 3 000 m^2/kg — plastifikátor (např. derivát lignínu) — alkalický uhličitán nebo hydrogenuhličitán. Tyto systémy, které neobsahují sádrovec, dovolují přípravu cementových kaší s neobvykle nízkým vodním součinitelem a dosahují po ztuhnutí vysokých krátkodobých a dlouhodobých pevností.

Experimentální práce prováděné v rámci studia vlivu síranu vápenatého na systém umletý slínek — ligninsulfonan — alkalický uhličitán nebo hydrogenuhličitán ukazují některé závislosti:

a) Přítomnost síranu vápenatého (ve formě sádrovce $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, nebo α — nebo β — $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (dále jen PH) v systému

umletý slínek — ligninsulfonan — alkalický uhličitán není žádoucí, neboť způsobuje rychlou ztrátu zpracovatelnosti kaší.

V důsledku tohoto efektu není často možno připravit kaše s nízkým vodním součinitelem, tak jak je to možné v tomto systému za nepřítomnosti síranu vápenatého. Přítomnost síranu vápenatého vyvolává také často pomalý vzestup počátečních pevností. Tato fakta jsou v souladu s údaji publikovanými v literatuře. Na př. I. Jawed, W. A. Klemm a J. Skalný v J. Amer. Ceram. Soc. 62, 461 (1979), kteří studovali systém portlandský cement (měrný povrch 505 m^2/kg) — ligninsulfonan sodný — Na_2CO_3 našli při vodním součiniteli větším než 0,28 silný ztekucující vliv současné přítomnosti ligninsulfonanu a uhličitánu.

Tento vliv byl silnější při současné přítomnosti ligninsulfonanu a uhličitánu, než v přítomnosti samotného ligninsulfonanu. Nicméně nebylo možno v tomto systému kaše s nízkým vodním součinitelem. Podobně P. Thormann (Betonwerk u. Fertigteile No. 10, 621 (1980), který studoval systém portlandský cement třídy 550 (měrný povrch 530 m^2 na kilogram) — ligninsulfonan sodný — Na_2CO_3 , nenalezl v tomto systému možnost přípravy volně tekutých kaší při nízkém vodním součiniteli.

Vyloučením sádrovce z této směsi bylo možno dosáhnout této volné tekutosti. Podle jeho výsledků byly počáteční pevnosti (1-denní) v převážné většině experimentů se systémem portlandský cement třídy 550 — ligninsulfonan sodný — Na_2CO_3 velmi nízké. Tato nevýhoda systému umletý slínek — sádrovec — ligninsulfonan — alkalický uhličitán byla odstraněna zvýšením obsahu C_3A ve slínku, jak ukazují výzkumné práce prováděné v PLR.

Modifikované portlandské cementy vyrobené na základě těchto prací obsahují: umletý slínek portlandského cementu s vyšším obsahem C_3A (měrný povrch cementu 500 až 600 m^2/kg), sulfitové výluhy a alkalické uhličitany. Tyto cementy se vyznačují vysokým nárůstem počátečních pevností (pevnost v tlaku po 1 hodině 3 až 5 MPa, po 2 hodinách 8 až 12 MPa, po 4 hodinách 20 až 28 MPa a po 28 dnech 55 až 60 MPa).

b) Přítomnost síranu vápenatého (sádrovec, PH) v systému umletý slínek — ligninsulfonan — $NaHCO_3$ způsobuje špatnou zpracovatelnost při nízkých vodních součinitelích a poměrně pomalý nárůst počátečních pevností i v případě použití umletého slínku s vysokým měrným povrchem.

Vysokých pevností lze dosáhnout až po určité časové periodě. Optimalizací složení systému: umletý slínek portlandského cementu (měrný povrch 440 až 600 m^2/kg) — ligninsulfonan (0,75 až 1,25 % hmot.) — $NaHCO_3$ (1,5 až 2,5 % hmot.) dosáhl Wills (US 4 019 918) oddálení počátku tuh-

nutí betonů a dosažení vysokých pevností po 24 hodinách při současném přídávku 1,5 až 4 % hmot. síranu vápenatého. Nicméně ani v tomto optimalizovaném systému nebylo možno připravit hmoty s nízkým vodním součinitelem.

Silný ztekucující vliv další možné kombinace, a to ligninsulfonan — alkalický hydroxid popsala Lea (US 2 684 720), která našla způsob cementace při použití směsi portlandský cement (obvyklá jemnost mletí) — ligninsulfonan sodný — alkalický hydroxid.

Pevnosti dosažené v tomto systému po několika hodinách a po 1. dni od zatuhnutí jsou však velmi nízké. Novotný a další v čs. autorském osvědčení 208 038 popisují směs umletý slínek bez sádrovce — ligninsulfonan — alkalický hydroxid, který po zatuhnutí dosahuje ihned pevností 1 až MPa v tlaku.

Nevýhody dosavadního stavu řešení pro dosažení krátkodobých pevností a zachování dobré zpracovatelnosti při nízkých vodních součinitelích byly řešeny tímto vynálezem. Nevýhodou dosavadních řešení je především nutnost změny chemického a fázového složení slínek.

Předmětem vynálezu je pojivo se zvýšenou počáteční pevností, které nevyžaduje změnu chemického složení slínku. Pojivo podle vynálezu obsahuje umletý cementářský slínek o měrném povrchu 450 až 900 m²/kg, záměsovou vodu, 0,2 až 3 % hmot. plastifikátoru, např. ve vodě rozpustného derivátu ligninu, 0,1 až 3 % hmot. alkalického hydroxidu nebo křemičitanu a 1 až 6 % hmot. síranu vápenatého, s výhodou ve formě α -PH, vše vztaženo na hmotnost umletého cementářského slínku.

Lze použít také sádrovec, β -PH a bezvodý síran vápenatý (anhydrit III).

Poměr záměsové vody ku umletému cementářskému slínku je s výhodou nejméně 0,19.

Toto pojivo je zpracovatelné i při velmi nízkých vodních součinitelích (0,20 až 0,25) při zachování volné tekuté konzistence kaší. Ztekucující účinek je založen na synergickém efektu současné přítomnosti ligninsulfonanu a alkalického hydroxidu efektu současné přítomnosti ligninsulfonanu a alkalického hydroxidu, resp. křemičitanu.

Synergický efekt této kombinace není likvidován přítomností síranu vápenatého, jak je tomu v případě systému ligninsulfonan — alkalický uhličitan, resp. hydrogenuhličitan, kdy po přidání sádrovce do systému umletý slínek — ligninsulfonan — uhličitan dochází k rychlé změně reologických vlastností (volně tekutá kaše se změní v tuhou pastu). Odolnost systému ligninsulfonan — alkalický hydroxid vůči působení síranu vápenatého je dána pravděpodobně tím, že vznikající hydroxid vápenatý (ze síranu vápenatého a NaOH) má vyšší rozpustnost než

uhličitan vápenatý. Tím je dána vyšší stabilita komplexu ligninsulfonan — alkalický uhličitan vůči komplexu ligninsulfonan — alkalický uhličitan.

Přítomnost síranu vápenatého v systému ligninsulfonan — alkalický hydroxid způsobuje oddálení počátku tuhnutí kaší, kdy se výrazně projevuje zejména přírůstek α -PH. Účinnost retardujícího vlivu systému ligninsulfonan — alkalický hydroxid — α -PH je vyšší než v systému ligninsulfonan — alkalický hydroxid — sádrovec. Koncentrace síranu vápenatého (zejména α -PH) v této směsi je v optimálním případě nižší, než je u portlandského cementu.

Přířady, tj. síran vápenatý, resp. derivát ligninu je možné přidávat k umletému slínku při přípravě pojiva před jeho použitím nebo je možné slínek semílat se síranem vápenatým i s derivátem ligninu. Tyto oba případy jsou možné. Hydroxid je nutné přidávat do záměsové vody.

Výhodou popsaného systému je dosažení vysokých pevností ve velmi krátké době po zatuhnutí (minuty) a zachování volné tekutosti kaší i při nízkém vodním součiniteli.

Dosažení vysokých krátkodobých pevností je umožněno vyšším měrným povrchem umletého slínku. Kombinací čtyř parametrů, tj. jemnosti mletí, obsahu ligninsulfonanu (případně jiného plastifikátoru), alkalického hydroxidu (nebo křemičitanu) a síranu vápenatého (v různých modifikacích), lze měnit vlastnosti tohoto pojiva. Lze ovlivňovat nejen počátek tuhnutí a časový průběh pevností, ale i objemové změny pojiva. Kombinace umletého slínku s měrným povrchem vyšším než 450 m²/kg, ligninsulfonanu, alkalického hydroxidu a síranu vápenatého nebyla doposud v literatuře popsána.

Vynález lze využít při speciálních pracích, např. v aplikacích, kde je nutný rychlý nárůst pevností, případně při tuhnutí při nízkých teplotách.

V následujících příkladech je podáno řešení podle tohoto vynálezu, aniž by jej omezovalo.

V příkladech jsou použity následující zkratky:

NaLig... ligninsulfonan sodný

α -PH resp. β -PH... α - resp. β -CaSO₄ · 1/2 H₂O

Při posuzování reologických vlastností kaší byla použita empirická stupnice podle vizuálního posouzení:

zpracovatelnost

- 0 — kaše nezpracovatelná, suchá
- 1 — kaše teče jen při vibraci 50 Hz
- 2 — kaše teče jen při poklepu na mísici misku
- 3 — kaše vytéká z mísicí misky účinkem gravitace

- 4 — kaše je volně tekutá
- 5 — kaše je volně tekutá s nízkou viskozitou

Procentuální údaje v příkladech jsou vztaženy vždy na hmotnost umletého cementářského slínku.

Veškeré údaje o pevnostech v tlaku se týkají pevností po zatuhnutí (tak například údaj pevnosti uvedený ve sloupci 10 min znamená pevnost v tlaku změřenou 10 minut po zatuhnutí).

Příklad 2

Cementové kaše

cement

přísady

w

zpracovatelnost

počátek tuhnutí

10 min

1 hod

2 hod

4 hod

28 dní

Prachovice 560 m²/kg

1 % NaLig + 1 % Na₂CO₃
kon. p. podle AO 198 053
1 % NaLig + 0,4 % NaOH
+ 3 % α-PH
1 % NaLig + 0,4 % NaOH
+ 3 % sádrovec
1 % NaLig + 1 % Na₂CO₃
+ 3 % α-PH
1 % NaLig + 1 % Na₂CO₃
+ 3 % sádrovec
0,6 % sulfonovaný polyfenolát
+ 0,4 % NaOH
+ 3 % sádrovec
5 % sádrovec
1 % NaLig
1 % NaLig + 5 % sádrovec
bez přísady
1 % NaLig + 0,5 % NaOH
+ 4 % α-PH
1 % NaLig + 0,5 % NaOH
+ 4 % sádrovec
1 % NaLig + 1 % Na₂CO₃
+ 4 % sádrovec

Prachovice 650 m²/kg

Waterplug (speciální
rychlovlazný cement
firmy THORO—USA)

240258

5	15 min	3	4,8	5,2	6,2	140
5	35 min	7	10	10,5	15	116
3—4	5 min	9	10,5	12,5	29	90
1—2	5 min	5	6	10	20	124
2	7 min	6	12	15	20	100
3	35 min	8	8,5	10,1	12	90
0						
1						
0						
0						
4	15 min	10	13	15	20	120
2	7 min	10	11,5	15	34	70
1—2						
3	3 min	4	6,2	7,8	8	12

Příklad 3

Cementové kaše

Cement Hranice 740 m²/kg, kaše se stejnou vizuální zpracovatelností

přísady	objemové změny (% původní délky)					
	1 hod	3 hod	20 hod	5 dní	7 dní	28 dní
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	0	*	+0,06	+0,05	+0,05	+0,10
+ 2 % α -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	+0,11	*	+0,22	+0,27	+0,23	+0,28
+ 4 % α -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	+0,05	*	+0,12	+0,17	+0,14	+0,17
+ 4 % β -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	*	+0,04	+0,10	*	+0,08	+0,08
+ 4 % sádrovec						
0,5 % Na ₂ SiO ₃ + 1 % NaLig	-0,03	*	+0,07	*	+0,12	+0,13
+ 4 % α -PH						
1 % Na ₂ CO ₃ + 1 % NaLig	*	+0,05	+0,04	*	+0,09	+0,08
+ 2 % α -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	-0,19	*	-0,17	*	-0,07	-0,08
kontrolní pokus dle AO 198 053						
1 % NaHCO ₃ + 1 % NaLig	*	*	+0,04	*	+0,05	-0,01
+ 2 % α -PH						
kontrolní pokus dle USP 4 019 918						
Waterplug, kontrolní pokus spec. c. fy Thoro (USA)	-0,04	*	-0,07	-0,04	-0,03	-0,03

přísady	mikrotvrdost (metoda dle Vickerse)					
	1 hod	3 hod	20 hod	5 dní	7 dní	28 dní
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	2,8	3,9	*	34,4	57,4	56,2
+ 2 % α -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	2,7	*	32,4	49,1	56,2	63,8
+ 4 % α -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	neměřitelné		20,9	44,3	50,0	53,8
+ 4 % β -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	*	3,7	10,2	*	55,3	51,7
+ 4 % sádrovec						
0,5 % Na ₂ SiO ₃ + 1 % NaLig	2,5	*	8,7	*	42,6	56,3
+ 4 % α -PH						
1 % Na ₂ CO ₃ + 1 % NaLig	neměřitelné		29,5	*	54,7	56,8
+ 2 % α -PH						
0,5 % NaOH + 1 % NaLig	neměřitelné		27,6	*	46,9	50,1
kontrolní pokus dle AO 198 053						
1 % NaHCO ₃ + 1 % NaLig	neměřitelné		do 24 h	*	44,1	44,9
+ 2 % α -PH						
kontrolní pokus dle USP 4 019 918						
Waterplug, kontrolní pokus spec. c. fy Thoro (USA)	neměřitelné		5,8	11,2	15,1	13,8

Připravené kaše byly po zatuhnutí uloženy v prostředí nasycené vodní páry při +20 °C. Znaménko + u hodnot objemových změn značí expanzi, znaménko - smrštění, znaménko * neměřeno

Příklad 4

Cementové kaše

cement	přísady	w	počátek tuhnutí	zpraco- vatelnost	pevnost v tlaku [MPa]	
					1 hod.	24 hod.
Hranice 360m ² /kg	1 % NaLig 2 % NaHCO ₃	0,26	90 min	1	0,4	0,5
	3 % α-PH					
	1 % NaLig + 1,5 % NaHCO ₃	0,26	240 min	1	1,0	1,8
	3 % α-PH					
	1 % NaLig + 0,2 % NaOH	0,26	70 min	1	1,0	2,2
	3 % α-PH					
	1 % NaLig + 0,4 % NaOH	0,26	300 min	5	1,0	2,1
	2 % α-PH					
	1 % NaLig + 0,3 % NaOH	0,26	120 min	5	1,0	2,0
	2 % α-PH					
PC 400 Maloměřice	1 % NaLig + 0,2 % NaOH	0,26	60 min	4	1,0	2,0
	5 % sádrovce					
PC 400 Lochkov	kontrolní pokus podle US 2 684 720 (Lea)		20 min konec tuhnutí po 4 hod.	3		
	0,6 % NaLig + 0,4 % NaOH	0,25				
PC 400 Lochkov	kontrolní pokus podle US 2 684 720 (Lea)		60 min konec tuhnutí po 5,5 hod.	3		
	0,1 % NaOH + 0,5 % NaLig	0,25				

Příklad 5

Cementové kaše

cement	přísady	w	počátek tuhnutí	zpraco- vatelnost
Hranice 400 m ² /kg	1 % NaLig + 1 % Na ₂ CO ₃	0,27	10 až 15 minut	2
	5 % sádrovce			
	1 % NaLig + 1 % Na ₂ CO ₃	0,27	30 min	3
	2 % sádrovce			
	1 % NaLig + 1,5 % NaHCO ₃	0,25	90 min	2
	3 % α-PH			
	1 % NaLig + 1 % Na ₂ CO ₃	0,26	20 min	2
	2 % α-PH			
	1 % NaLig + 0,2 % NaOH	0,25	300 min	5
	3 % α-PH			
	1 % NaLig + 0,2 % NaOH	0,25	5 min	2
	2 % sádrovec			

Příklad 6

Cementové kaše

cement	přísady	w	počátek tuhnutí	zpraco- vatelnost
Mokrý 450 m ² /kg	1 % oxidovaný lignosulfonan vápenatý + 0,3 % NaOH + 2 % α-PH	0,25	150 min	4 až 5
	0,2 % NaLig + 0,7 % sulfo- novaný polyfenolát sodno- železitý + 0,3 % NaOH + + 2 % α-PH	0,25	30 min	4
	1,2 % NaLig + 0,3 % NaOH	0,25	120 min	4
	2 % β-PH			
	1,2 % NaLig + 0,75 % NaHCO ₃	0,25	45 min	2
	+ 2 % α-PH			
	0,5 % NaLig + 0,2 % NaOH	0,25	40 min	4
	+ 1 % α-PH			

Příklad 7

Ze slínku z cementárny Mokrá byl za přítomnosti 2 % hmot. ligninsulfonanu sodného umlet cement s měrným povrchem 680 metrů²/kg. Z tohoto cementu byla připravena slévárenská formovací směs (poměr cementu ku slévárenskému písku byl 1:10 váhově). K cementu bylo přidáno 4 % α — $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ a 0,5 % NaOH, obsah vody — poměr vody : cementu byl 0,4. Tato směs

dosáhla po 30 minutách od zatuhnutí 0,5 MPa v tlaku, po 60 minutách 0,58 MPa, po 2 hodinách 0,68 MPa a po 24 hodinách 2,28 MPa.

Po srovnání byl proveden s tímž cementem kontrolní pokus podle AO 195 022, kdy místo síranu vápenatého a NaOH bylo přidáno 1 % Na_2CO_3 . Pevnosti v tlaku byly po 60 minutách o 40 % nižší a po 24 hodinách o 50 % nižší než při postupu podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pojivo na bázi silikátů se zvýšenou počáteční pevností obsahující umletý cementářský slínek o měrném povrchu 450 až 900 metrů²/kg, záměsovou vodu, 0,2 až 3 % hmot. plastifikátoru, např. ve vodě rozpustného derivátu ligninu, 0,1 až 3 % hmot. alkalického hydroxidu nebo křemičitanu vyznačené tím, že obsahuje 1 až 6 % hmot. síranu

vápenatého, vše vztaženo na hmotnost umletého cementářského slínku.

2. Pojivo podle bodu 1, vyznačené tím, že síranem vápenatým je alfa modifikace $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, s výhodou v obsahu 2 až 4 % hmot., vztaženo na hmotnost umletého cementářského slínku.