



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

238 504

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 15 04 83
(21) PV 2726-83

(51) Int. Cl.

C 04 B 22/06,
C 04 B 22/08

(40) Zverejnené 16 04 85
(45) Vydané 01 11 87

(75)
Autor vynálezu

SLANIČKA ŠTEFAN ing.CSc.,
SABOLOVÁ JOZEFÍNA, BRATISLAVA

(54)

Prísada na urýchlenie nárastu pevností
cementových zmesí

Zvýšenie pevnosti u cementových zmesí, napríklad betónov vyrobených z portlandského alebo troskoportlandského cementu sa dosiahne prísadou, pozostávajúcou uvedené v dieloch hmotnostných, z 2 až 10 dielov najmenej jednej látky, podstatnou zložkou ktorej je oxid a/alebo hydroxid hlinitý a/alebo hlinitan vápenatý, ako je napríklad technický hydroxid hlinitý $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, bauxit, trikalciualuminát alebo hlinitanový cement, a/alebo sádry a 0,25 až 2 dielov najmenej jednej rozpustnej soli alkalického kovu, ako je napríklad siran, dusitan alebo dusičnan sodný. Zloženie prísady podľa vynálezu môže byť doplnené prídavkom 0,15 až 2 dielov plastifikátora, napríklad kondenzačného produktu kyseliny β -naftalénsulfonovej s formaldehydom.

Tento vynález sa zaoberá prísadou na urýchlenie nárastu pevností cementových zmesí na báze portlandského slinku.

Na urýchľovanie nárastu pevností zmesí z cementov na báze portlandského slinku, ako je portlandský cement, sa používajú prísady chloridov, najmä chloridu vápenatého. Chloridy sa však nehodia do železobetónu, pretože spôsobujú koróziu oceľovej výstuže. Okrem toho sa používa prísada hlinitanového cementu. Je však známe (R.Bárta: Chémia a technológia cementu, Nakladateľstvo ČSAV, Praha 1961, str.906-907), že zmesi portlandského a hlinitanového cementu veľmi rýchle tuhnú. Voľný hydroxid vápenatý, vznikajúci pri hydratácii portlandského cementu vytvára s monokalciomaluminátom CA nestále hexagonálne kalciomalumináthydráty - C_2AH_8 a C_3AH_6 , čo je príčinou nežiadúceho rýchleho tuhnutia. Rýchle tuhnutie je na závädu pri bežnej výrobe a spracovaní betónových zmesí. Pri zvyšovaní teploty nad $21^{\circ}C$ vzniká podľa R.Bártu pri hydratácii hlinitanového cementu C_3AH_6 , ktorý má pevnosti až o 50 % nižšie, ako stabilné kalciomalumináthydráty.

Z prihlášky patentu DCS 2 356 637 je známe spojivo s urýchlým tvrdnutím, pozostávajúce z 60 až 95 hmotnostných častíc portlandského cementu a s prísadou pozostávajúcou z 5 až 30 častí hlinitanového cementu, 2 až 20 častí sádry alebo anhydridu a 0,2 až 5 častí plastifikátora na báze sulfonovanej melamínformaldehydovej živice. Spojivo podľa DCS 2 356 637 má však veľmi krátke doby tuhnutia a preto sa tiež nehodí na výrobu betónov. Ak sa namisto síranu vápenatého v DCS 2 356 637 použije podľa AC 217 282 síran sodný alebo draselný, doba sprac-

covateľnosti betónových zmesí sa do určitej miery predĺži, avšak prídavok hlinitanového cementu pôsobí negatívne na vývoj odformovacích pevností betónu po dlhších dobách pretepľovania. Negatívny účinok prísady hlinitanového cementu na vývin pevností zmesí z portlandského cementu je tým výraznejší, čím je vyššia dávka hlinitanového cementu a čím je vyššia teplota a dlhšia doba pretepľovania. Preto sa samotný hlinitanový cement ani jeho kombinácie s alkalickými síranmi, prípadne s plastifikátormi nehodia ako prísada do cementových zmesí, tuhnutie ktorých je urýchľované pretepľovaním a ktoré sú určené na výrobu nosných prvkov a konštrukcií. Na tento účel pre rýchlu stratu spracovateľnosti betónovej zmesi sa nehodia ani na rôzne prísady pozostávajúce z kombinácie hlinitanového cementu s ďalšími alkalickými soľami, napr. s uhličitanom sodným podľa britského patentu 1 253 773.

Odstránenie uvedených nevýhod a zlepšenie pevností betónov, ktorých tvrdnutie je urýchľované pretepľovaním, sa dosiahne podľa autorského osvedčenia 221 789 prísadou pozostávajúcou zo zmesí 0,5 až 12 dielov oxidu a/ alebo hydroxidu hlinitého, 0,2 až 6 dielov síranu alkalického kovu a prípadne 0,1 až 2 dielov plastifikátora.

Ďalšie prekvapujúce zvýšenie pevností u cementových zmesí na báze portlandského slínku, napríklad betónov vyrobených z portlandského alebo troskoportlandského cementu sa dosiahne s prísadou podľa vynálezu. Jej podstatou je, že pozostáva, uvedené v dieloch hmotnostných, z 2 až 10 dielov najmenej jednej látky, podstatnou zložkou ktorej je oxid a/ alebo hydroxid hlinitý a/ alebo hlinitan vápenatý, ako je napríklad technický hydroxid hlinitý $AlO \cdot OH$, bauxit, trikalciualuminát alebo hlinitanový cement, 2 až 10 dielov síranu vápenatého, napríklad vo forme sádrovca a/ alebo sádry a 0,25 až 2 dielov najmenej jednej rozpustnej soli alkalického kovu ako je napríklad síran, dusitan, alebo dusičnan sodný. Hlinitaný vápenatý uvoľňuje pri hydratácii hydroxid hlinitý (Bárta, str.906).

Zloženie prísady podľa vynálezu môže byť doplnené prídavkom 0,15 až 2 dielov plastifikátora, napríklad kondenzačného produktu kyseliny β -naftalénsulfonovej s formaldehydom. Prísada podľa vynálezu sa môže vyrobiť jednoduchým miešaním jednotlivých zložiek, ak sú dopredu pripravené v suchej práškovej forme, alebo spoločným zomletím jednotlivých suchých zložiek.

Výhody prísady podľa vynálezu ukazujú nasledujúce príklady :

Príklad 1

Na výrobu maltových skúšobných vzoriek boli použité nasledujúce zložky :

- portlandský cement triedy PC 400
- hlinitanový cement triedy 400, dovezený zo ZSSR
- sádrovcové črepy, v podstate temer čistý sadrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- bezvodý kalcinovaný síran sodný
- dusičnan draselný
- dusitan sodný
- stredná frakcia normového piesku na skúšanie pevnosti mált podľa ČSN 72 2117
- jemná frakcia normového piesku na skúšanie pevnosti mált podľa ČSN 72 2117
- vodovodná voda

Čerstvé maltové zmesi vyrobené z 1 dielu cementu, 1 dielu stredného normového piesku, 0,5 dielu jemného normového piesku a 0,4 dielu vody.

Boli vyrobené malty

- 1/ porovnávacia bez prísad
- 2/ porovnávacia so známymi prísadami, pozostávajúcimi
 - z hlinitanového cementu - označeného ako prísada A

- zo zmesi hlinitanového cementu a sádrovca, označenej ako prísada B
- zo zmesi hlinitanového cementu a síranu sodného, označenej ako prísada C

3/ s prísadami podľa vynálezu, pozostávajúcimi z kombinácií hlinitanového cementu, sádrovca a rozpustnej alkalickéj soli, pričom ako rozpustná alkalická soľ bol použitý

- v prísade označenej D síran sodný
- v prísade označenej E dusitan sodný
- v prísade označenej F dusičnan draselný

Všetky prísady boli dávkované ako náhrada za cement. Dávky a zloženie všetkých prísad je uvedené v nasledujúcej tabuľke 1.

Z čerstvých maltových zmesí boli vyrobené skúšobné vzorky - kocky o hrane 2 cm, ktoré boli pretepľované pri 80°C. Po 165, 240 a 315 minútach pretepľovania boli skúšané pevnosti skúšobných vzoriek v tlaku. Namierané pevnosti sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1.

Z dosiahnutých výsledkov, uvedených v tabuľkách 1, vyplýva, že najvyššie pevnosti po všetkých skúmaných dobách pretepľovania boli dosiahnuté s maltami s prísadami podľa vynálezu, kdežto malty so známymi prísadami mali po 315 minútach pretepľovania nižšie pevnosti, ako malta bez prísad.

Príklad 2

Z portlandského cementu triedy 400 boli vyrobené nasledujúce kaše

- 1/ porovnávacía kaša bez prísad 238 504
2/ porovnávacie kaše so známymi prísadami, označenými
A, B a C podľa príkladu 1
3/ kaša s prísadou podľa vynálezu, označenou D podľa
príkladu 1.

Všetky prísady boli dávkované ako náhrada cementu. Pri výrobe kaší bol dodržiavaný pomer

$$\frac{\text{voda}}{\text{cement} + \text{prísada}} = 0,3$$

Z kaší boli vyrobené skúšobné vzorky - kocky o hrane 2 cm, ktoré boli pretepľované nasledovne:

- 20 minút tepelný nábeh na teplotu 80°C
- 130 minút tepelná výdrž pri 80°C

Po skončení pretepľovania bola odskúšaná pevnosť skúšobných vzoriek v tlaku. Zloženie prísad, ich dávky, ako aj namerané pevnosti sú uvedené v nasledujúcej tabuľke č.2.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že najvyššie pevnosti boli dosiahnuté s prísadou podľa vynálezu, kdežto malta so zvýšenou dávkou prísady A (10 % hlinitanového cementu) mala menej, ako 50 % pevnosti malty bez prísady. Zvýšené dávkovanie s prísadou D podľa vynálezu spôsobilo mierne zvýšenie pevnosti, kdežto zvýšené dávkovanie známej prísady B malo za následok pokles pevnosti malty.

Príklad 1

Z 1 dielu portlandského cementu triedy PC 400, z 1 dielu strednej frakcie normového piesku, 0,5 dielu najjemnejšej frakcie normového piesku a 0,4 dielu vody boli vyrobené dve malty:

- porovnávacia bez prísad
- s prísadou podľa vynálezu, označenou G, pozostávajúcej z 6 dielov hmotnostného hlinitanového cementu, 1,2 dielu bezvodého síranu sodného a 7,2 dielu sádry; prísada G bola dávkovaná v množstve 14,4 % hmotnostných ako náhrada za rovnaké množstvo cementu.

Z čerstvej malty boli vyrobené skúšobné vzorky - kocky o hrane 2 cm, ktoré boli pretepľované pri 80°C v prostredí nasýtenej pary. Po 90 minútach pretepľovania boli odskúšané na pevnosť v tlaku. Boli namerané nasledujúce pevnosti :

Porovnávacia malta.....nemerateľná pevnosť
Malta s prísadou G
podľa vynálezu..... 4 MPa

Príklad 4

Z 1 dielu hmotnostného troskoportlandského cementu triedy SPC 250, 1 dielu strednej frakcie normového piesku, 0,5 dielu najjemnejšej frakcie normového piesku a 0,4 dielu vody boli vyrobené nasledujúce malty:

- porovnávacia malta bez prísad
- malty s prísadami podľa vynálezu, v zložení a dávkach podľa tabuľky 3.

Z mált boli vyrobené skúšobné vzorky - kocky o hrane 2 cm, ktoré boli pretepľované pri teplote 80°C. Po skončení pretepľovania bola skúšaná pevnosť skúšobných vzoriek v tlaku. Namerané pevnosti v závislosti na dobe pretepľovania sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 3.

Príklad 5

Postupom podľa ČSN 72 2117 boli vyrobené nasledujúce malty, ktorých zloženie odpovedalo citovanej norme (portlandský cement triedy PC 400: normový piesok = 1:3, v/c = 0,5)

- porovnávacia bez prísad
- s prísadou podľa vynálezu označenou K, pozostávajúcou z 6 % hlinitanového cementu, 6 % sádrovca, 1 % síranu a 0,4 % plastifikačnej prísady - dinaftylmetándisulfonanu sodného, všetko ako náhrada cementu.

Formy so skúšobnými vzorkami o rozmeroch 40x40x160 mm podľa ČSN 72 2117 boli pretepľované po dobu 2 1/2 a 5 hodín pri teplote 80°C v prostredí nasýtenej pary. Po skončení pretepľovania boli skúšobné vzorky ihneď odformované, na časti vzoriek boli odskúšané odformovacie pevnosti, ostatok bol uložený do suchého vzduchu (50-70 % relatívnej vlhkosti, cca 20°C) na skúšky pevností po 28, 90, 260 a 456 dňoch (1 1/4 roku). Z dosiahnutých výsledkov, uvedených v tab.4 vyplýva, že prísada K podľa vynálezu pôsobí kladne na vývoj dlhodobých pevností pretepľovaných mált.

Uvedené príklady však nijako neobmedzujú možnosť rôznych kombinácií jednotlivých zložiek prísady podľa vynálezu.

Prísada podľa vynálezu môže byť vyrobená aj z rôznych kombinácií dostupných surovín, pričom dávky jednotlivých zložiek sa môžu vhodne upraviť podľa vlastností surovín, požadovaných podmienok tvrdnutia betónu, napríklad pri urýchlňovaní tvrdnutia betónu pretepľovaním podľa teploty a doby pretepľovania a použitého druhu cementu.

Použitie prísady podľa vynálezu je zvlášť výhodné tam, kde sa používa urýchlňovanie tvrdnutia betónu pretepľovaním, napríklad v prefabrikácii.

Tab.1

Druh malty	Označenie prísady	Zloženie a dávky prísad v % hmotnosti cementu, ako jeho náhrada	Pevnosť v tlaku v MPa po pretepľovaní pri 80°C po dobu v min.		
			165	240	315
Porovnávacie malty	-	bez prísady	1,1	15,4	27,1
	A	s 6 % hlinitanového cementu	13,9	20,3	21,0
	B	s 6 % hlinitanového cementu a 1,2 % síranu sodného	13,9	18,6	20,9
	C	s 6 % hlinitanového cementu s 7,2 % sádrovca	10,3	21,2	25,2
Malty s prísadou podľa výnálezu	D	s 5 % hlinitanového cementu, 7,2 % sádrovca a 1,2 % síran sodného	20,4	26,4	30,4
	E	s 6 % hlinitanového cementu, 7,2 % sádrovca a 1,2 % dusitanu sodného	18,5	25,2	29,2
	F	s 6 % hlinitanového cementu, 7,2 % sádrovca a 1,2 % dusičnanu draselného	18,6	25,8	29,7

Tab.2

Druh kaše	Označenie prísady	Zloženie a dávky prísady v % hmotnosti cementu, ako jeho náhrada	Pevnosti v tlaku v MPa pri 80°C pretepľovaní pri 80°C po dobu 2,5 hodiny
Porovnávacie kaše	-	bez prísady	8,7
	A	s 10 % hlinitanového cementu	4,2
	B	so 6 % hlinitanového cementu a 1,2 % síranu sodného	16,6
	B	s 10 % hlinitanového cementu a 2 % síranu sodného	14,6
	C	s 10 % hlinitanového cementu a 12 % sádrovca	13,6
Kaše s prí- sadou podľa vynálezu	D	s 6 % hlinitanového cementu, 7,2 % sádrovca a 1,2 % síranu sodného	19,4
		s 10 % hlinitanového cementu, 12 % sádrovca a 2 % síranu sodného	20,3

Tab.3

Druh malty	Označenie prísady	Zloženie a dávky prísad v % hmotnostných cementu ako jeho náhrada	Pevnosti v tlaku MPa po pretepľovaní pri 80 °C po dobu v minútach		
			90	165	240
Porovnávacia malta	—	bez prísady	nemerateľná	1,0	8,5
S prísadami podľa vynálezu	H	s 6 % trikalciumpuluminátu C ₃ A, 1,2 % síranu sodného a 7,2 % sádrovca	3,0	9,6	16,4
	I	s 3 % hydroxidu hlinitého 1,2 % síranu sodného, 7,2 % sádrovca a 3 % hlinitanového cementu	1,0	9,6	20,5

Tab.4

Druh malty podľa ČSN 72 2117	Doba pre- teplovania pri 80°C [hod]	Pevnosť v tlaku v [MPa]				
		Odformo- vacía	vek malty [dní]			456
			28	90	260	
Porovnávacia	2 $\frac{1}{2}$	4,2	16,0	20,9	24,0	24,2
	5	10,8	22,1	26,0	30,0	30,34
	2 $\frac{1}{2}$	8,0	28,1	29,5	31,0	31,25
S prísadou po- ta vynálezu označenou "K" podľa príkla- du 5.	5	15,8	32,6	33,0	33,0	33,25

PREDMET VYNÁLEZU

238 504

1. Prísada na urýchlenie nárastu pevností cementových zmesí na báze portlandského slinku, vyznačujúca sa tým, že pozostáva, uvedené v dieloch hmotnostných, z 2 až 10 dielov najmenej jednej látky, podstatnou zložkou ktorej je kysličník a/ alebo hydroxid hlinitý a/alebo hlinitan vápenatý, ako napríklad technický hydroxid hlinitý $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CH}$, bauxit, trikalciumpuluminát, alebo hlinitanový cement, 2 až 10 dielov síranu vápenatého, napríklad vo forme sádrovca a/alebo sádry a 0,25 až 2 dielov najmenej jednej rozpustnej soli alkalického kovu, ako je napríklad síran, dusitan alebo dusičnan sodný.

2. Prísada podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,15 až 2 diely plastifikátora, napríklad kondenzačného produktu kyseliny β - naftalénsulfónovej s formaldehydom, alebo sulfonovanej melamínformaldehydovej živice.