

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231767

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 08 02 82

(21) (PV 865-82)

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 12 86

(51) Int. Cl.³
C 04 B 13/20

(75)

Autor vynálezu

BRUTHANS ZDENĚK ing., BRATISLAVA, GUŠTAFÍK JURAJ, PEZINOK

(54) Prísada do betónu

1

2

Účelom vynálezu je zrýchliť tvrdnutie betónu najmä v prefabrikácii a tým zrýchliť obratovosť foriem a ušporiť energiu na urýchľovanie tvrdnutia ohrevom. To sa dosahuje prídavkom prísady pozostávajúcej z látky obsahujúcej alebo poskytujúcej hydratovaný kyslíčnik hlinitý a vo vode rozpustnej soli anorganických a organických kyselín v určenom pomere. Existujú aj ďalšie varianty vyznačujúce sa zvýšenou účinnosťou. Vynález je určený pre využitie v stavebníctve.

Vynález sa týka prísady, ktorá urýchľuje tvrdnutie mált a betónov z cementov na bázi portlandských slínkov.

Za súčasného stavu sa tvrdnutie betónu urýchľuje najčastejšie ohrevom, čo je náročné na energiu. Na dosiahnutie manipulačnej pevnosti je potrebné užívať pomerne dlhé doby ohrevu, čo zvyšuje náklady aj tým, že formy sú dlho viazané a je preto potrebný veľký počet foriem ako aj veľký výrobný priestor. Skrátenie doby ohrevu zrýchlením pevnosti má preto veľký ekonomický význam.

Iným známym spôsobom zrýchlenia tvrdnutia je použitie chemicky pôsobiacich prísad.

Z tých tvoria jednu skupinu látky zvyšujúce tekutosť betónových zmesí, ktoré umožňujú znížiť obsah zámesovej vody a v dôsledku toho zvyšovať pevnosť betónu. To sa však nedosahuje v prvých hodinách tvrdnutia, resp. ohrevu, kedy tieto látky, ako napríklad sulfonované kondenzáty naftalenformaldehydové, fenolformaldehydové, melamínformaldehydové, lignosulfonany a podobne pôsobia viac alebo menej retardačne.

Druhou skupinou sú niektoré vodorozpustné soli kovov až tretej skupiny — najmä sodíka, draslíka, vápnika, hliníka a železa. Z týchto sú najznámejšie chloridy. Použitie chloridov však obmedzuje ich negatívny vplyv na koróziu výstuže, ktorý majú pri použití vo väčších dávkach, ktoré sú však pre dosiahnutie podstatného zrýchlenia tvrdnutia nutné. Obdobne je tomu u solí niektorých iných silných kyselín ako na príklad dusičnej.

Iné známe rozpustné soli ako uhličitan, hlinitan a kremičitan sodný a draselné alebo kombinované prísady, ktoré ich obsahujú, urýchľujú značne tuhnutie cementu. To prakticky znemožňuje efektívne využitie takových prísad v bežnej výrobe prefabrikátov aj monolitických konštrukcií, pretože nie je možné spoľahlivo zabezpečiť okamžité spracovanie vyrobenej zmesi, čo zrýchlené tuhnutie vyžaduje. Urýchlenie tuhnutia má za následok zhoršenie spracovateľnosti, zhoršenie zhutnenia a následne zhoršenú konečnú pevnosť aj ostatné výsledné vlastnosti. Rovnaký negatívny vplyv má kompenzovanie vplyvu rýchleho tuhnutia na konzistenciu zvýšením dávky zámesovej vody. Preto je použitie takových látok obmedzené na špeciálne prípady a technológie ako je utesňovanie výronov vody, striekaný betón a podobne, kde sa rýchle tuhnutie vyžaduje.

Bez nežiadúceho zrýchlenia tuhnutia možno urýchliť rast pevnosti v počiatočnej fázi síranom sodným a draselným. Tie nemajú negatívny vplyv na koróziu výstuže. Ich využiteľnosť je však tiež obmedzená, a to jednak maximálne prípustným obsahom SO_3 v cementu a jednak tvorbou výkvetov. V nízkych prídavkoch je však ich účinnosť

pre praktické využitie nedostatočná.

Použitie známych vodorozpustných solí je teda obmedzené tým, že buď urýchľujú nežiaducim spôsobom začiatok tuhnutia alebo pre iné vedľajšie účinky nie je možné pridávať tieto látky v takovom množstve, ktoré je pre prakticky využiteľný urýchľovací efekt potrebné (vplyv na výstuž, konečnú pevnosť, výkvet).

Tieto nedostatky sa odstraňujú prísadou podľa vynálezu. Bolo zistené, že podstatne vyšší urýchľovací efekt ako prídavkom samotnej rozpustnej soli, resp. vysoký urýchľovací efekt aj pri relatívne nízkom prídavku rozpustnej soli sa dosahuje tak, že sa súčasne s prídavkom vodorozpustnej soli pridáva látka, ktorá obsahuje alebo v styku s hydratujúcim cementom na bázi portlandského slínku poskytuje hydratované kyslíčniky hlinité a/alebo oxyhydroxid hlinitý $\text{AlO}(\text{OH})$ a/alebo hydroxid hlinitý a/alebo hydroxylhlinitan. Takéto látky, vyskytujúce sa bežne v priemysle a prírode — ako je opísané ďalej — pridávané samotné nemajú v obdobnej dávke žiadny alebo zrovnateľný vplyv na tvrdnutie cementu. V kombinácii s prídavkom vodorozpustných solí poskytujú však prísadu, ktorá bez nežiaduceho zrýchlenia začiatku tuhnutia mimoriadne účinne urýchľuje tvrdnutie najmä v prvých hodinách ohrevu, čo umožňuje skrátiť ohrev až o polovicu alebo primerane znížiť teplotu ohrevu a tým výsledne znížiť spotrebu energie na ohrev alebo zvyšovať výrobnosť liniek na výrobu prefabrikátov, alebo urýchliť stavebné práce závislé na rýchlosti tvrdnutia betónu. Skrátiť možno tiež dobu odležania pred započatím ohrevu a nárast teploty môže byť rýchlejší.

Prísada podľa vynálezu pozostáva, ako bolo povedané, v podstate z dvoch komponent. Ako jednu komponentu možno použiť v zásade každú jemnú alebo jemnomletú látku, ktorá obsahuje alebo v zmesi s hydratujúcim cementom na báze portlandského slínku poskytuje hydratované kyslíčniky hlinité a/alebo oxyhydroxid hlinitý $\text{AlO}(\text{OH})$ a/alebo hydroxid hlinitý a/alebo hydroxylhlinitan (pozri Remy H. Anorganická chemia, Gažo J. Všeobecná a anorganická chemia). Takovými látkami masovo dostupnými v priemysle alebo prírode sú kyslíčnik hlinitý, hlinité soli ako na príklad síran hlinitý a podvojná soli, hlinitan a hliníkokremičitan alebo látky, ktoré ich obsahujú ako sú na príklad vysokoaluminátové metalurgické trosky, slínky s vysokým obsahom soli kovov prvej až tretej skupiny — obsahom hliníka alebo — po prípadnej tepelnej úprave — minerály a zeminy s vysokým obsahom hliníka ako je bauxit, kaolín, lupky, alunít a podobne. Druhou komponentou musí byť vo vode rozpustná, s výhodou sodná soľ anorganickej a/alebo organickej kyseliny ako na príklad dusitej, dusičnej, sírovej, soľnej, šťavelovej, mravčej a podobne alebo zmes týchto solí.

Vzhľadom na značný rozsah použiteľných látok, ktoré sa líšia obsahom účinnej zložky je pomer obidvoch komponent použiteľný v pomerne širokom rozsahu, a to 1 : 200 až 200 : 1 hmotnostne. Zmenou pomeru komponent možno zvýrazňovať alebo znižovať účinok podľa technologických potrieb a ekonomických dopadov, ako vyplýva z príkladov prevedenia uvedených ďalej.

Príklad prevedenia 1

Vyrobila sa malta z normového piesku a z portlandského cementu v hmotnostnom pomere 2 : 1 a s vodným súčiniteľom $v/c = 0,4$ bez prísad a s prísadami. Prídavky prísad sa uvádzajú v % hmotnosti cementu. Stanovovala sa pevnosť v tlaku po 2 hodinách, prípadne po troch hodinách ohrevu vzoriek uložených ihneď po vyrobení do prostredia s teplotou 80 °C (vzduch).

Zmes	Pevnosť v tlaku MPa po ohreve	
	2 hodiny	3 hodiny
Cement A bez prísad	1,4	3,5
+ 0,5 % Na_2SO_4	2,5	5,7
+ 0,5 % Na_2SO_4 + 5 % Al_2O_3	3,5	8,1
+ 0,5 % Na_2SO_4 + 5 % calc. lupek	4,2	—
+ 1 % Na_2SO_4	4,0	8,9
+ 1 % Na_2SO_4 + 5 % Al_2O_3	6,9	11,2
+ 1 % Na_2SO_4 + 3 % C_3A	7,1	11,8
+ 1 % Na_2SO_4 + 3 % CA	6,8	11,2
+ 1 % Na_2SO_4 + 5 % C_3A	9,0	14,2
+ 1 % Na_2SO_4 + 5 % CA	8,9	11,6
Cement B bez prísad	2,7	
+ 1 % Na_2SO_4 + 1 % Al_2O_3	8,3	
+ 1 % Na_2SO_4 + 1 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	9,1	
+ 1 % Na_2SO_4 + 1 % bauxit	10,9	
+ 1 % Na_2SO_4 + 3 % bauxit	11,5	
+ 1 % Na_2SO_4 + 1 % vratné prachy	7,6	
+ 1 % Na_2SO_4 + 2 % vratné prachy	8,2	
+ 1 % Na_2SO_4 + 3 % vratné prachy	9,5	
+ 1 % Na_2SO_4 + 4 % vratné prachy	8,3	
+ 1 % Na_2SO_4 + 2 % troska	8,2	
+ 1 % Na_2SO_4 + 3 % troska	9,1	
+ 1 % Na_2SO_4 + 4 % troska	9,6	

Poznámka: C_3A rozumie sa trikalciumaluminát, CA rozumie sa monokalciumaluminát, vratné prachy sú medziprodukt výroby Al_2O_3 , troska je mletá metalurgická troska s obsahom CA.

Príklad prevedenia 2

Rovnakým spôsobom boli urobené skúšky s rôznymi vodorozpustnými soľami. Prída-

vok prísad rozumie sa % hmotnosti cementu. Pevnosť v tlaku sa stanovovala po 2 hodinách ohrevu pri 80 °C.

Zmes — prísady	Pevnosť v tlaku	
	Cement C	Cement D
Bez prísad	1,2	4,3
+ 5 % hlinitan vápenatý	3,3	6,2
dtto + 0,5 % Na_2SO_4	5,4	10,5
dtto + 0,5 % K_2SO_4	4,5	—
dtto + 0,5 % NaNO_2		7,8
dtto + 1,0 % NaNO_3	4,3	
dtto + 0,5 % NaNO_3		7,3
dtto + 1,0 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,9	
dtto + 0,5 % NaCl	3,5	9,0
dtto + 0,5 % šfavelan sodný	3,9	
dtto + 1,0 % šfavelan sodný	7,4	
dtto + 0,5 % mravčan vápenatý	2,9	1,9
dtto + 1,0 % mravčan sodný	4,1	8,5

Ďalšie zvýšenie účinnosti z hľadiska rýchlosti tvrdnutia sa dosahuje prekvapujúco tým, že pridáme súčasne inak známe stekucovače cementových zmesí (mált a betónov), ktoré pridané samé o sebe rýchlosť tvrdnutia pri ohreve v prvých fázach nezrýchľujú ale spomaľujú, ako sú soli sulfonovaných kondenzátov formaldehydu s naftalenom, melamínom, fenolom, ligninsulfonami a podobne. Vyplýva to z príkladu č. 3.

Zmes	Rozliatie cm	Pevnosť ohyb	MPa tlak
Bez prísad	15,9	0,5	2,7
+ 0,15 % Na soli sulfonovaného naftalenformaldehydového kondenzátu	18,5	0,3	1,8
dtto + 3 % zmesi síranu sodného a hlinitanu vápenatého v pomere 5 : 1	18,0	1,6	9,4

Urýchľovací efekt sa získa aj pri použití vedľajších priemyslových produktov alebo priemyslových odpadov s vysokým obsahom Al_2O_3 , ako ukazujú výsledky zkúšok opísané v príklade prevedenia č. 4.

Príklad prevedenia č. 4

Skúšky boli robené obdobne ako v pre-

Zmes	Rozliatie cm	v/c	Pevnosť v MPa	
			ohyb	tlak
bez prísad	14,1	0,40	0,5	2,6
+ 0,15 % Na soli sulf. naftalen formaldehyd. kondenzátu +				
+ 1 % síranu sodného	14,3	0,38	1,0	4,3
dtto ako 2 + 1 % $\text{Al}(\text{OH})_3$	14,4	0,38	1,24	5,9
dtto ako 2 + 2,5 % vysokoaluminát. troska s obsahom CA	13,5	0,37	2,1	8,7
dtto ako 2 + 5 % vysokoaluminát. troska s obsahom CA	13,5	0,37	2,3	9,7

Z predchádzajúcich príkladov je zrejmé, že možno dosahovať vysoký urýchľovací efekt v širokom rozmedzí prídavkov rôznych alkalických solí z rôznych hlinitých komponent, čo doteraz nebolo známe. Z alkálií je pre rýchlejší rast pevností účinnejší sodík ako draslík. Soli samotných žiravých zemín nevykazujú pri stejnóm prídavku zrovnateľný priaznivý účinok, jestvuje však možnosť kombinácie s alkalickými soľami pre konkrétne technické podmienky. Zatiaľ čo alkalické soli boli účinné vždy — bez ohľadu na anion — samotný hydroxid sodný účinný nebol. Možnosť aplikovať bez retardačného vplyvu inakšie retardujúce stekucovače umožňuje ďalší vzrast účinnosti, ak

Príklad prevedenia 3

Vyrábali sa cementové malty z portlandského cementu a normového piesku v pomere 1 : 2 hmotnostne a s $v/c = 0,4$. Vzorky rozmerov $4 \times 4 \times 16$ cm sa vkladali ihneď po vyrobení s formami do sušiarne s teplotou 80°C . Po dvoch hodinách ohrevu sa stanovovala pevnosť. Prídavky rozumia sa % z hmotnosti cementu.

došlom prípade — s tým rozdielom, že sa udržiavala konštantná konzistencia redukcíou prídavku zámesovej vody primeranou stekucovaciemu pôsobeniu prísady. Pomer cementu a piesku, rozmery skúšobných vzoriek ako aj spôsob ohrevu boli rovnaké ako je uvedené u príkladu prevedenia č. 3.

sa stekutenie využije pre zníženie obsahu zámesovej vody.

Prísada vyrobená podľa vynálezu zrýchľuje tvrdnutie nielen za zvýšenej, ale aj normálnej teploty. Ukazuje to príklad prevedenia č. 5.

Príklad prevedenia 5

Malta z normového piesku a portlandského cementu v pomere 2 : 1 hmotnostne sa vyrobila o rovnakej konzistencii bez prísady a s 6 % z hmotnosti cementu prísady pozostávajúcej z 5 dielov hlinitanu vápenatého, 1 dielu síranu sodného a 0,15 dielu sodnej soli sulfonovaného kondenzátu naftalenformaldehydového.

Zmes	v/c	rozliatie cm	Pevnosť MPa po 24 h pri +20 °C	
			tah za ohybu	tlak
bez prísady	0,4	15,3	2,9	10,3
+ 6 % prísady	0,37	15,4	5,3	19,8
Pevnosť v tlaku MPa po ohreve s teplotou 45 °C po dobu				
		3h	6 h	
bez prísady	0,8		3,5	
+ 6 % prísady	2,1		11,1	
Pevnosť MPa po 2 h ohreву v prostredí 80 °C				
		tah za ohybu	tlak	
bez prísady	0,6		2,7	
+ 6 % prísady	2,4		10,6	
Velké zrýchlenie rastu pevnosti sa dosahuje aj za teplôt blízkych 0 °C, teda v oblasti spadajúcej pod pojem práce či betónáže za nízkych teplôt.				
Pevnosť v tlaku MPa pri uložení v prostredí 0 ° až 5 °C po dobu				
		24 h	3 dny	
bez prísady	0,8		17,5	
+ 5 % prísady	4,5		29,5	

Iné skúšky preukázali, že urýchlenie tvrdnutia sa dosahuje u všetkých skúšaných cementov, ktorých bolo overených spolu 10 druhov. Absolútne hodnoty dosahovaných pevností po určitom ohreve závisia od druhu cementu, zloženia zmesi a použitej prísady. Prísada určitého zloženia však vykazuje vždy obdobné relatívne zvýšenie pevnosti bez ohľadu na druh cementu. To platí nielen pre portlandské, ale aj troskoportlandské a pucolánové cementy.

Príklad prevedenia 6

S rovnakou prísadou ako v príklade č. 5 sa overilo použitie vo výrobe stropných panelov vo vertikálnej baterii. Betón mal zloženie: kamenivo 0—4 mm 925 kg, 8—16 mm 870 kg, troskoportlandský cement SPC 400 dávka 400 kgm⁻³, vody 200 l. Panely sa vyrábali bez prísady a s prísadou 6 % z hmotnosti cementu. V určenom čase sa stanovovala nedestruktívne pevnosť tvrdomernou metódou vždy 40× v rôznych častiach panelu. Uvádzajú sa priemerné hodnoty.

Panel	Pevnosť MPa po ohreву			Pevnosť MPa na skládke	
	3h	4h	6h	za 7 dní	za 28 dní
bez prísady	nestanoviteľná			17,65	28,25
s prísadou	18,90		18,02	24,70	29,94

U panelov s prísadou sa manipulačná pevnosť dosiahla po menej ako polovičnej dobe ohreву.

Pokiaľ ide o praktické prevedenie môže sa vynález realizovať tak, že sa jednotlivé komponenty osobitne alebo ich zmes pri-

dajú pri výrobe betónu či malty alebo tak, že sa jednotlivé komponenty prísady alebo ich zmes pridávajú vopred do cementu alebo už pri mletí slínku a prípadných ďalších prísad.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Prísada urýchľujúca tvrdnutie malt a betónov z cementov na bázi portlandských slínkov vyznačená tým, že pozostáva najmenej z jednej jemnej alebo jemnomletej látky, ktorá obsahuje alebo poskytuje v prítomnosti cementu na báze portlandského slínku hydratujúceho s vodou hydratovateľné kyslíčniky hlinité a/alebo oxidohydroxid hlinitý a/alebo hydroxid hlinitý a/alebo hydroxohlinitaný ako na príklad kyslíčnik hlinitý, hlinité soli ako síran hlinitý, hlinitaný a hlinítokremičitaný alebo látky, ktoré ich obsahujú, ako sú vysokoaluminátové metalurgické odpady — trosky, slínky s vysokým obsahom hliníka alebo po prípadnej tepelnej úprave minerály a zeminy s vysokým obsahom hliníka ako je bauxit, kaoli-

nit, lupky a podobne a najmenej z jednej vo vode rozpustnej s výhodou sodnej alebo draselnej soli anorganickej a/alebo organickej kyseliny ako na príklad dusičnej, dusitej, sírovej, soľnej, mravčej, šťavelovej a podobne alebo zo zmesi týchto solí, pričom pomer týchto dvoch komponent je 1 : 200 až 200 : 1 hmotnostne.

2. Prísada podľa bodu 1 vyznačená tým, že obsahuje súčasne látku znižujúcu viskozitu zmesi cementu a vody ako sú sulfonované kondenzáty naftalenformaldehydové, melaminformaldehydové, fenolformaldehydové, ligninsulfonany a podobne alebo ich zmesi, a to v množstve 0,1 až 90 % hmotnosti výslednej prísady.