

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237167**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429525**

(22) Data zgłoszenia: **04.04.2019**

(51) Int. Cl.

C04B 103/61 (2006.01)

C04B 7/42 (2006.01)

(54)

Zastosowanie szkła wodnego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.10.2020 BUP 21/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

WIKTOR SZEWCZENKO, Płock, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mirosława Ważyńska

PL 237167 B1

Opis wynalazku

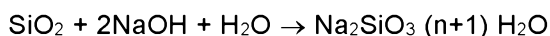
Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie szkła wodnego jako dodatku antykorozyjnego do cementu.

W cementach powszechnego użytku, według normy PN-EN 197-1, podstawowym składnikiem jest cement portlandzki (5–95%), który uzupełnia się do 100% różnego rodzaju dodatkami (składnikami), takimi jak żużel wielkopiecowy, pył krzemionkowy, pucolana, popiół lotny, wapień, niezwrotne odpady drobno mielonego szkła. Ilość dodatków waha się od 6 do 35% wag., w zależności od rodzaju cementu powszechnego użytku.

Wiadomo, że właściwości fizyko-chemiczne każdego materiału, w tym cementu, uzależnione są od jego składu chemicznego. Wahania składu chemicznego cementu są nieuniknione, ze względu na zmienny skład chemiczny surowców, a także na niedoskonałą technologię mieszania składników przy przygotowaniu mieszanki dla produkowania cementu „suchym” sposobem oraz przy przygotowaniu cementów powszechnego użytku wg PN-EN 197-1.

Wiadomo, że w składzie chemicznym cementów może być tylko ograniczona ilość alkaliów. W zwykłych cementach nie może ona przekraczać 0,6% wag., a w niektórych przypadkach 2% wag. w stosunku do masy cementu. Ograniczony udział alkaliów jest wymagany ze względu na zjawisko tzw. korozji alkalicznej wyrobów cementowych. Jest to proces destrukcji betonu związany z reakcją alkaliów z reaktywnym kruszywem. Główną rolę w procesach alkalicznej korozji odgrywają jony sodu i potasu pochodzące z cementu portlandzkiego, jednak alkalia mogą być dostarczone również przez inne składniki cementu i betonu. Zjawisko korozji alkalicznej jest bardzo niebezpieczne, prowadzi bowiem do destrukcji wyrobów cementowych, w tym betonie.

Szczególnym rodzajem korozji chemicznej jest korozja wewnętrzna, spowodowana obecnością agresywnych substancji wewnątrz kamienia cementowego, do których należą alkalia (NaOH lub KOH) zawarte w cemencie. Najbardziej charakterystycznym przykładem tego zjawiska jest degradacja, jakiej ulega wyrób cementowy w wyniku reakcji niektórych reaktywnych składników z alkaliami:



W reakcji tej powstaje żel krzemionkowy, łatwo chłonący wodę i pęczniejący, co prowadzi do uszkodzeń mechanicznych i zmniejszenia wytrzymałości.

Wprowadzając w skład cementu dodatki, które neutralizują wysoką aktywność alkaliów wchodzących w chemiczny skład cementu można obniżyć ich aktywność i w taki sposób wzmocnić ochronę antykorozyjną. O efektywności takiej ochrony można sądzić na podstawie zmniejszenia ilości ekstrahowanych kationów alkalicznych przy ekstrakcji.

Sposobem poprawy odporności chemicznej może być wiązanie niektórych składników zaczynu cementowego w bardziej odporne związki chemiczne. Działanie takie wykazują fluorokrzemiany, np. Na_2SiF_6 , ZnSiF_6 , MgSiF_6 , i in.

Jednak w przypadku korozji wewnętrznej powodujące ją czynniki znajdują się w wyrobie cementowym już od momentu jego wytworzenia, nie można więc poprawić odporności tworzywa na ten rodzaj korozji. Zahamowanie niekorzystnej reakcji związków alkalicznych z reaktywnymi składnikami wyrobu cementowego można natomiast osiągnąć przez wprowadzenie dodatków pucolanych (popiół lotny, pył krzemionkowy) zmniejszających zawartość alkaliów. Zmniejszenie destrukcyjnych skutków korozji wewnętrznej można osiągnąć także za pomocą dodatków węgla lub fluorku litu.

Wiadomo, że jako dodatek do cementu można stosować szkło wodne. Szkło wodne jest roztworem wodnym krzemianów sodu, potasu lub sodu i potasu. Składa się ono z mieszaniny cyklicznych i liniowych oligomerów krzemianowych, powstających na skutek pękania wiązań Si-O-Si w krzemionce i powstawania w to miejsce grup -SiONa lub SiOK. Szkło wodne charakteryzuje moduł molowy szkła wodnego (moduł krzemianowy lub moduł szkła wodnego), równy stosunkowi liczby moli dwutlenku krzemu do tlenku metalu, oraz jego gęstość wskazująca stężenie roztworu, lepkość oraz pH.

Szkło wodne jest stosowane w budownictwie w celu izolacji przed wilgocią i penetracją wody w konstrukcjach betonowych i jako dodatek zwiększający szybkość wiązania zaprawy cementowej. Jednak szkło wodne sodowe zawiera około 10% Na_2O i 30% SiO_2 , co prowadzi do zwiększenia

aktywności alkalicznej cementu, która jest ograniczona w cementach powszechnego użytku do 0.6% mas.

Twórcy wynalazku stwierdzili, że dodatek szkła wodnego do cementu może nie tylko nie wpływać negatywnie na korozję wewnętrzną, ale wręcz może obniżać podatność cementu na korozję. Stwierdzenie to wynika z zaobserwowanego efektu polialkalicznego.

Istotą wynalazku jest zastosowanie szkła wodnego o module 3.0–3.2, w ilości 0.5–5.0% mas. w stosunku do masy cementu, jako dodatku antykorozyjnego do cementu.

Korzystnie stosuje się szkło wodne z aktywnością alkaliczną sodową 140–170 mg R⁺/kg.

Zgodnie z wynalazkiem, jako dodatek antykorozyjny do cementu stosuje się szkło wodne sodowe o wysokiej sodowej aktywności alkalicznej. Wartość modułu wskazuje na określony udział Na₂O w składzie szkła wodnego i jego aktywność alkaliczną, od których z kolei zależy zdolność do korozji wewnętrznej kamienia cementowego. Zgodnie z oczekiwaniem im większa aktywność alkaliczna szkła wodnego, tym większa powinna być korozja alkaliczna wewnątrz kamienia cementowego. Jednak okazało się nieoczekiwanie, że wysoka aktywność sodowa szkła wodnego powoduje zmniejszenie potasowej aktywności alkalicznej cementu, co prowadzi do obniżenia korozji alkalicznej wewnętrznej kamienia cementowego. Najprawdopodobniej występuje tu zjawisko efektu polialkalicznego przy dodawaniu wysokoaktywnego szkła sodowego do cementu z wysoką aktywnością potasową. Zjawisko to nie było dotychczas opisane w literaturze.

Wynalazek pozwala na wykorzystanie szkła wodnego do zmniejszenia aktywności alkalicznej potasowej samego cementu, w celu ochrony antykorozyjnej wyrobów cementowych, z zachowaniem reguły doboru rodzaju szkła wodnego zgodnie z wynalazkiem. Dzięki odpowiedniemu doborowi rodzaju szkła wodnego nie tylko nie wpływa się negatywnie na korozję wyrobów cementowych, lecz uzyskuje się efekt obniżenia korozji.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładzie.

P r z y k ł a d

Skład chemiczny zastosowanych materiałów przedstawiony w Tabeli 1.

Tabela 1. Składy chemiczne badanych materiałów, mas. %

Tlenki	CEM I 32.5R	Szkło wodne sodowe		
		Moduł 3.0	Moduł 3.1	Moduł 3.2
SiO ₂	21.20	29.09	30.50	31.40
Al ₂ O ₃	5.80	-	-	-
CaO	64.40	-	-	-
MgO	1.90	-	-	-
Na ₂ O	0.20	9.67	9.71	9.81
K ₂ O	0.40	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3.60	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-
SO ₃	2.50	-	-	-

Dla oceny aktywności alkalicznej każdego z materiałów przeprowadzono ekstrakcje przy stosunku masy próbki materiału do masy ekstrahenta 1/100. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Aktywność alkaliczna materiałów

N	Materiał	Aktywność alkaliczna, mg R ⁺ /kg.*	
		Na ⁺	K ⁺
1	CEM I 32.5R	3.60	54.40
2	Szkło wodne sodowe z modułem 3.0	140.0	2.40
3	Szkło wodne sodowe z modułem 3.1	158.0	2.46
4	Szkło wodne sodowe z modułem 3.2	170.0	2.48
5	Woda zarobowa wodociągowa	75.00	10.00

*R⁺ kation metali alkalicznych, Na⁺ lub K⁺

Jak widać z Tabeli 2, aktywność alkaliczna potasowa cementu portlandzkiego 15-krotnie przekracza jego aktywność sodową. W szkło wodnym sodowym aktywność alkaliczna wielokrotnie przekracza aktywność sodową cementu.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano normową zaprawę cementową wg PN- EN 196-1, w postaci beleczek o rozmiarze 40x40x160 mm, ze stałą powierzchnią 288 cm² (S). Przy formowaniu zastosowano wodę destylowaną w związku z tym, że woda wodociągowa ma wysoką aktywność alkaliczną, co prowadzi do zwiększenia alkaliów w wyrobie cementowym. W charakterze ekstrahenta wykorzystano wodę destylowaną (W), przy stosunku S/W = 0.34 cm⁻¹. Optymalny czas ekspozycji wynosił 30 s, a temperatura ekstrahenta 298K.

Beleczki po odpowiednim czasie hydratacji (w naszym przykładzie po 1 dniu) były zanurzane w pojemniku z destylowaną wodą w taki sposób, żeby cała próbka była zanurzona w wodzie. Po 30 sekundach beleczka była wyjmowana z wody, a sama woda poddawana analizie na fotometrze płomieniowym FP902 firmy PGINstrument (Anglia). Wyniki analizy przedstawione w mg R⁺/kg.

Do cementu CEM I 32.5R dodawano szkło wodne sodowe z modułem 3.0–3.2, z aktywnością alkaliczną sodową, uprzednio wymieszane z wodą zarobową w stosunku w/c=0.3. Szkło wodne dodawano w ilości 0.1–10% mas. w stosunku do masy cementu. Mieszanka była poddawana uszczelnieniu na stole vibracyjnym (120 uderzeń). W ciągu jednej doby beleczki dojrzewały w formach metalowych, a po 1 dobie były rozformowane i przechowywane w warunkach wilgotnych.

Po wyżej wskazanym czasie hydratacji beleczkę zanurzano w pojemniku z wodą-ekstrahentem, w ilości 850 ml. Po 30 sekundach beleczkę wyjmowano z pojemnika, a z pozostałej wody odbierano 100 ml ekstrahenta, który poddawano analizie metodą fotometrii płomieniowej. Aktywność alkaliczną przedstawiono w mg R⁺/kg.

Wyniki badań aktywności alkalicznej wyrobów cementowych z dodatkami szkła wodnego sodowego pokazano w Tabeli 3.

Tabela 3. Aktywność alkaliczna cementu portlandzkiego z dodatkiem szkła wodnego sodowego.

Moduły Szkła wodnego	-		3.0 z aktywnością alkaliczną 140 mg Na ⁺ /kg		3.1 z aktywnością alkaliczną 158 mg Na ⁺ /kg		3.2 z aktywnością alkaliczną 170 mg Na ⁺ /kg	
Aktywność alkaliczna mieszanki cement+ szkło wodne, mg R ⁺ /kg	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺
CEM I 32.5R-100%	3.6	54.4	-	-	-	-	-	-
CEM I-100% + 0.1% szkło wodne*	-	-	3.68	16.12	3.71	16.13	3.87	16.05
CEM I-100% + 0.5% szkło wodne	-	-	4.11	12.40	4.24	11.90	4.33	12.00
CEM I-100% + 5% szkło wodne	-	-	6.28	10.60	6.70	9.30	7.22	11.82
CEM I-100% + 10% szkło wodne	-	-	8.57	17.01	10.25	16.25	10.48	16.04

* w stosunku do masy cementu

Jak widać z Tabeli 3, wprowadzenie szkła wodnego sodowego z modulem 3.0–3.2, w ilości 0.1–10% prowadzi prawie do dwukrotnego zmniejszenia sumarycznej ($\Sigma \text{Na}^+ + \text{K}^+$) aktywności alkalicznej mieszanki cementu z szkłem wodnym, dzięki czemu uzyskuje się znaczące obniżenie aktywności alkalicznej potasowej cementu. Optymalna ilość szkła wodnego to 0.5–5% mas. w stosunku do masy cementu. W tym przedziale zmniejszenie sumarycznej aktywności alkalicznej jest 3–4 krotnie wyższe w porównaniu do dodatku szkła w ilości 0.1 i 10%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie szkła wodnego o module 3.0–3.2 jako dodatku antykorozyjnego do cementu, przy czym szkło wodne stosuje się w ilości 0.5–5.0% mas. w stosunku do masy cementu.
2. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że stosuje się szkło wodne z aktywnością alkaliczną sodową 140–170 mg R⁺/kg.