

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **231221**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407916**

(51) Int.Cl.

C04B 7/06 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 111/76 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.04.2014**

(54)

Cement do zastosowań w obniżonych temperaturach

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.10.2015 BUP 22/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2019 WUP 02/19

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN MAŁOLEPSZY, Kraków, PL
MAURYCY PYZALSKI, Kraków, PL
MICHAŁ PYZALSKI, Kraków, PL
GRZEGORZ ŁÓJ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Agnieszka Staniszewska

PL 231221 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest cement do zastosowań w obniżonych temperaturach, znajdujący zastosowanie w budownictwie zimowym.

W budownictwie stosuje się powszechnie wiele domieszek w mieszankach betonowych, umożliwiających betonowanie w niskich temperaturach. Należą do nich związki chemiczne (sole) bezchlorowe, domieszki napowietrzające, domieszki uplastyczniające i upłynniające.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL 44998 sposób wytwarzania szybkostrawnego cementu portlandzkiego o wysokich wytrzymałościach początkowych, charakteryzujący się tym, że do poddawanego zmieleniu wysoko litowego klinkieru cementu portlandzkiego, dodaje się siarczanu potasowego w ilości do 3% w przeliczeniu na SO_3 .

Znana jest z polskiego opisu patentowego nr PL 170947, domieszka przeciwmrozowa do betonu, dodawana do mieszanki betonowej podczas jej wykonywania, zwiększająca odporność świeżo wykonanego betonu na działanie mrozu. Domieszka składa się z mrówczanu sodowego albo wapniowego w ilości 40 do 60 części wagowych, soli sodowej polikondensatów formaldehydowych kwasu beta – naftalenosulfonowego o stopniu kondensacji 7 do 10 w ilości 25 do 40 części wagowych, mocznika w ilości 5 do 20 części wagowych, nonylofenolu oksyetylowanego o $n=8$ do 10 w ilości 0,1 do 1 części wagowych oraz ewentualnie glikolu etylenowego w ilości do 3 części wagowych.

Znany jest z chińskiego opisu patentowego CN101386482 B cement mrozoodporny, zawierający chlorek wapnia, chlorek sodu, azotynu sodu, siarczan sodu, gips, trietanolaminę, alun.

Znany jest z chińskiego zgłoszenia patentowego CN102485681 A, cement mrozoodporny zawierający glinian wapniowy, tiocyjanian sodowy, uwodniony krzemian wapnia, trietanolaminę, alun i gips.

Znana jest z międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO1983004018 A1, hydrauliczna mieszanka cementowa zawierająca cement hydrauliczny, kruszywo, ilość wody niezbędną do przeprowadzenia hydratacji cementu i domieszkę zawierającą jedną część wagową związku lub mieszaniny dwóch związków należących do grupy sulfonowanych plastyfikatorów melaminowo formaldehydowych i jedną dwudziestą części wagowych cementu związku lub mieszaniny dwóch lub więcej związków należących do grupy rozpuszczalnych w wodzie azotanów, azotynów oraz uretanów obecnych w ilości do 10% wagowych cementu celem poprawy dojrzewania mieszanki cementowej bez efektów ubocznych wywieranych na właściwości fizyczne i wytrzymałość mieszanki cementowej.

Celem wynalazku jest otrzymywanie cementu do zastosowań w obniżonych temperaturach, którego wysokie ciepło hydratacji (485 J/g) oraz wysokie wytrzymałości początkowe, zapewnią możliwość wiązania i twardnienia w ujemnych temperaturach. Cement do zastosowań w obniżonych temperaturach znajdzie zastosowanie przy produkcji spoiw, zapraw, betonów stosowanych przede wszystkim do prac wymagających w krótkim okresie czasu, wysokich wytrzymałości, na przykład w budownictwie „zimowym” przy naprawie płyt lotniskowych oraz wszelkich napraw wymagających szybkiego przyrostu wytrzymałości przy jednoczesnym występowaniu ujemnych temperatur.

Cement według wynalazku, otrzymuje się poprzez zmieszanie cementu portlandzkiego o zawartości glinianu trójwapniowego (C_3A) w ilości poniżej 1% wag. i klasie wytrzymałości N, w ilości 50%–80% wag. oraz glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) o stosunku molowym tlenku glinu (III) do tlenku żelaza (III) (Al_2O_3/Fe_2O_3), 0,36–2,23, w ilości 20%–50% wag., o średnicy ziaren 0,090–0,056 mm oraz zawartości akcesorycznych dodatków reaktywnych faz, jak glinian jednowapniowy (CA) w ilości 2%–6% wag. glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) oraz majenitu ($C_{12}A_7$) w ilości 4%–15% wag. glinoferrytu wapnia (C_6A_2F).

Korzystnie zawartość glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) o stosunku molowym tlenku glinu (III) do tlenku żelaza (III) (Al_2O_3/Fe_2O_3), równym 2,2, wynosi 39% wag.

Korzystnie zawartość w glinoferryście wapnia (C_6A_2F) glinianu jednowapniowego (CA) wynosi 5% wag., majenitu ($C_{12}A_7$) 10% wagowych.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość otrzymywania cementu do zastosowań w ujemnych temperaturach o wysokich wytrzymałościach początkowych. Produkt końcowy jest odporniejszy na korozję bez utraty parametrów wytrzymałościowych.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony poniżej w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d

Zmieszano 61% wag. cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5N o zawartości glinianu trójwapniowego (C_3A) poniżej 1% wag. z 39% wag. glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) o stosunku molowym tlenku glinu (III) do tlenku żelaza (III) (Al_2O_3/Fe_2O_3), równym 2,2 i średnicy uziarnienia 0,063 mm,

zawierającym akcesoryczne dodatki reaktywnych faz, jak glinian jednowapniowy (CA) w ilości 5% wag., glinoferryt wapnia (C_6A_2F) oraz majenit ($C_{12}A_7$) w ilości 10% wagowych glinoferrytu wapnia (C_6A_2F).

W procesie hydratacji cementu portlandzkiego, w pierwszych 3 godzinach procesu, powstał ettringit glinowyżelazianowy ($C_3(A,F)\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$) oraz uwodnione glinoferryty i gliniany wapnia oraz uwodnione krzemiany wapnia [$C_2(A,F)H_6$], [$C_3(A,F)H_6$].

Do przeprowadzenia badań sporządzono zaprawę, w której stosunek cementu do piasku normowego wynosił 1: 2,75, a stosunek wody do cementu (W/C) wyniósł 0,45. Próbkę przetrzymywano w temperaturze $-15^\circ C$.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonanych z cementu według wynalazku i cementu „Chełm” 42,5N, umieszczono w tabeli 1 poniżej. Cement „Chełm” o klasie wytrzymałości 42,5 N posiada bardzo niską zawartość glinianu trójwapniowego (C3A) i jest produkowany jedynie w Cementowni Chełm w Polsce.

Tabela 1

Wytrzymałość na ściskanie w MPa					
Ilość dni	1	3	7	28	90
Cement według wynalazku	5,6	7,1	11,2	20,5	26,8
Cement Chełm 42,5N	0	0,5	2,9	5,4	9,3

Wraz z rozwinięciem powierzchni glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) przy podanej powyżej średnicy uziarnienia, wzrosła jego aktywność w stosunku do wody, a co za tym idzie ciepło hydratacji oraz stopień przereagowania. Im większa powierzchnia glinoferrytu wapnia (C_6A_2F), który domieszany był do cementu portlandzkiego, tym wyższa jego aktywność w cemencie do zastosowań w ujemnych temperaturach i tym samym lepszy cement.

Dzięki obecności faz uwodnionych glinoferrytów i glinianów wapnia $C_2(AF)H_6$, $C_3(AF)H_6$, które są produktami hydratacji glinoferrytów wapnia, zwiększyła się wytrzymałość cementu, w skład którego wchodzi te hydraty, co zwiększa odporność produktu na wszelkie korozje wynikające z jego ekspozycji.

Z przeprowadzonych badań wynika, że cement według wynalazku osiąga wyższe wytrzymałości początkowe po 1 dniu, wynoszące 5,6 MPa, w stosunku do cementu bez dodatków, którego wytrzymałość po 1 dniu wynosi 0 MPa. Po 28 dniach cement według wynalazku osiąga wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 20,5 MPa, przy ujemnej temperaturze otoczenia $-15^\circ C$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Cement do zastosowań w obniżonych temperaturach, zawierający domieszkę umożliwiającą betonowanie w niskich temperaturach, **znamienny tym**, że zawiera 50%–80% wag. cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości N o zawartości glinianu trójwapniowego (C_3A) w ilości poniżej 1% wag. oraz 20%–50% wag. glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) o stosunku molowym tlenku glinu (III) do tlenku żelaza (III) (Al_2O_3/Fe_2O_3), 0,36–2,23, o średnicy ziaren 0,090–0,056 mm oraz zawartości akcesorycznych dodatków reaktywnych faz, jak glinian jednowapniowy (CA) w ilości 2%–6% wag. glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) oraz majenitu ($C_{12}A_7$) w ilości 4%–15% wag. glinoferrytu wapnia (C_6A_2F).
2. Cement według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawartość glinoferrytu wapnia (C_6A_2F) o stosunku molowym tlenku glinu (III) do tlenku żelaza (III) (Al_2O_3/Fe_2O_3), równym 2,2, wynosi 39% wag.
3. Cement według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawartość w glinoferrycie wapnia (C_6A_2F), glinianu jednowapniowego (CA) wynosi 5% wag., a majenitu ($C_{12}A_7$) wynosi 10% wagowych.

