

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **230886**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405784**

(51) Int.Cl.

**C04B 28/04 (2006.01)**

**C04B 14/36 (2006.01)**

**C04B 111/94 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **28.10.2013**

(54)

**Spoiwo cementowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**11.05.2015 BUP 10/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.12.2018 WUP 12/18**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WALDEMAR PICHÓR, Balice, PL  
MAKSYMILIAN FRĄC, Radłów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Patrycja Rosół**

**PL 230886 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest spoiwo cementowe, stosowane do wytwarzania zapraw i betonów, wykazujących wysokie przewodnictwo elektryczne.

Coraz większe zastosowanie w praktyce budowlanej mogą znaleźć zaprawy cementowe i betony, które poza podstawowymi właściwościami użytkowymi tj. wytrzymałością i trwałością, posiadają dodatkowe cechy takie jak np. zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. W zależności od zmian temperatury, naprężeń mechanicznych lub zawilgocenia, zmieniają się właściwości takich materiałów, co pozwala wykorzystać je do monitorowania temperatury i stanu naprężeń obiektów budowlanych i umożliwia z dużym wyprzedzeniem zapobieganie awariom lub katastrofom budowlanym, bez konieczności montażu dodatkowych czujników.

Zaprawy cementowe i betony wykazujące korzystne właściwości elektryczne występują zwykle w postaci mieszaniny spoiwa, kruszywa i wody, a ponadto zawierają dodatki przewodzące prąd elektryczny, nadające im unikalne właściwości. Jako dodatki przewodzące prąd w kompozytach cementowych zwykle stosuje się włókna węglowe, włókna stalowe, dodatki ziarniste np. nanometryczny  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sadzę, mikrosfery z popiołu lotnego pokryte metalem lub pył grafitowy. Istotne jest, aby ilość wprowadzonych dodatków przekraczała tzw. próg perkolacji, który pojawia się w momencie utworzenia ciągłej sieci przez stykające się ze sobą włókna lub cząstki dodatków przewodzących. Próg ten zależy od stosunku geometrycznego długości do średnicy przewodzących dodatków oraz ich ilości i sposobu rozmieszczenia w matrycy cementowej. Spośród najczęściej stosowanych dodatków przewodzących stosuje się włókna krótkie, gdyż osiągnięcie progu perkolacji jest możliwe już przy ich kilkuprocentowej zawartości. W przypadku zastosowania dodatku w postaci drobnego pyłu grafitowego, osiągnięcie progu perkolacji jest możliwe dopiero przy stosunkowo dużych ilościach wprowadzonych do matrycy cementowej, co najmniej 30% wagowych, a to z kolei może wywierać niekorzystny wpływ na inne właściwości kompozytów.

Znana jest ze zgłoszenia PL304210 A1 zaprawa cementowa przewodząca prąd elektryczny, służąca do wykonywania wypraw, w tym posadzek przewodzących prąd elektryczny, z zastosowaniem w salach montażu i pracy czułych urządzeń elektronicznych, w przemyśle tworzyw sztucznych, w energetyce oraz we wszystkich obiektach ze strefami zagrożenia wybuchem. Zaprawa składa z 10 do 40% wagowych cementu, 0,5 do 80% wagowych węgla krzemu, 0,5 do 20% wagowych grafitu, do 20% wagowych wypełniacza włóknistego nieprzewodzącego bądź przewodzącego, 0,1 do 10% wagowych wolnej krzemionki, 0,2 do 3% wagowych plastyfikatora, do 5% wagowych środka retencyjnego, do 15% wagowych barwnika, 0,5 do 80% wagowych wypełniacza mineralnego oraz wody w ilości niezbędnej do uzyskania zaczynu cementowego.

Zgłoszenie wynalazku EP745061 A1 ujawnia kompozycję przewodzącą zawierającą spoiwo cementowe, dodatek przewodzący w postaci jednego lub większej ilości składników wybranych z grupy zawierającej włókna przewodzące w ilości 0–15% objętościowych, cząstki przewodzące np. miał kokosowy, w ilości 0–80% objętościowych, wodę w proporcji wagowej w stosunku do cementu od 0,2 do 0,75, piasek w proporcji wagowej w stosunku do cementu od 0–2, gruboziarniste kruszywo w proporcji wagowej w stosunku do cementu od 0–2, dodatki i domieszki oraz ewentualnie środek dyspergujący.

Wynalazek US3962142 B1 opisuje beton przewodzący prąd elektryczny, w skład którego wchodzi spoiwo cementowe, korzystnie cement portlandzki, kruszywo oraz dodatek przewodzący w postaci cząstek materiałów węglowych zawierających co najmniej dwie frakcje o dużych (średnica około 1 cm) i małych (średnica od 20–50 Å) cząstkach, zawartych w betonie w ilości co najmniej 20% wagowych. Stosunek dużych cząstek do małych jest w zakresie od 1:1 do 50:1.

Materiał węglowy występuje w postaci kalcynowanego koksu naftowego i sadzy acetylenowej. Korzystnie beton zawiera środek spieniający i proszek aluminiowy.

Przedmiotem opisu patentowego US5908584 B1 jest przewodzący materiał budowlany przeznaczony do ekranowania fal elektromagnetycznych zawierający co najmniej jeden środek wiążący wybrany z grupy materiałów obejmujących cement, żywicę poliamidową i żywicę poliwęglanową, piasek w ilości 20–50% wagowych, mieszaninę grafitu o wielkości cząstek nie większej niż 10  $\mu\text{m}$  z węglem amorficznym w ilości 25–75% wagowych i wodę w ilości około 50% wagowych w stosunku do cementu. Węgiel amorficzny występuje w postaci kalcynowanego koksu i popiołów wytworzonych na skutek spalania składników organicznych.

W publikacji W. Pichór, J. Słomka pt.: „Właściwości kompozytów cementowych z dodatkiem grafitu ekspandowanego”, Cement Wapno Beton, R. 16/78, nr 4, 2011, ujawniono kompozyty cementowe

zawierające dodatek grafitu ekspandowanego, które wykazują właściwości elektryczne, pozwalające na ich skuteczne wykorzystanie do monitoringu temperatury i naprężeń mechanicznych. Grafit ekspandowany powstaje przez gwałtowne ogrzanie interkalowanego grafitu w atmosferze utleniającej w piecu lub przez użycie promieniowania mikrofalowego, plazmy, czy też lasera i jest interesującym dodatkiem przewodzącym prąd elektryczny, łączącym zalety włókien węglowych i pyłu grafitowego. Przeprowadzone badania wykazały, że tworzenie ciągłej sieci stykających się ze sobą ziaren grafitu ekspandowanego w matrycy cementowej i osiągnięcie progu perkolacji następowało przy niewielkim jego dodatku tj. około 7% wagowych. Jednocześnie jednak zaobserwowano pogorszenie właściwości mechanicznych kompozytu, spowodowanych nierównomiernym rozmieszczeniem grafitu ekspandowanego w matrycy cementowej oraz tworzeniem się aglomeratów, które działały jak wtrącenia i osłabiały materiał.

Zwykle znane zaprawy i betony, swoje unikalne właściwości elektryczne uzyskują kosztem pogorszenia ich podstawowych właściwości użytkowych. Nieoczekiwanie okazało się, że tego niekorzystnego zjawiska można uniknąć, jeżeli zamiast stosowania dodatków przewodzących prąd elektryczny do zapraw i betonów, odpowiednio zmodyfikuje się ich podstawowy składnik tj. spoiwo cementowe.

Spoiwo cementowe zawierające cement portlandzki, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że stanowi go mieszanina cementu portlandzkiego w ilości 90–97% wagowych i grafitu ekspandowanego w ilości 3–10% wagowych, przy czym grafit wygrzewano w temperaturze 500–1000°C, przez okres od 15 sekund do 5 minut, zaś składniki utarto ze sobą na sucho.

Porowate ziarna grafitu ekspandowanego przypominające harmonijki, mają niską wytrzymałość mechaniczną, dzięki czemu bardzo łatwo ulegają rozcieraniu na pakiety lub nawet pojedyncze nanometryczne płatki grafitowe, prowadząc do równomiernego ich rozproszenia w cemencie. Wysoka homogenizacja grafitu w cemencie na poziomie mikrostrukturalnym, nie zostaje zaburzona nawet po wprowadzeniu ziaren kruszywa, a ponadto nie tworzą się aglomeraty odpowiedzialne za osłabienie kompozytów, tak jak to ma miejsce w znanych ze stanu techniki rozwiązaniach. Dzięki temu zaprawy i betony sporządzone ze spoiwa cementowego według wynalazku, kruszywa oraz wody, uzyskują zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego, a jednocześnie ich podstawowe właściwości użytkowe tj. wytrzymałość mechaniczna i trwałość nie ulegają znacznemu pogorszeniu. Mogą one z powodzeniem być używane do monitorowania temperatury i stanu naprężeń obiektów budowlanych, a w przypadku obiektów budowlanych narażonych na działanie pola elektromagnetycznego, mogą być również przydatne do ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych. Ponadto mogą być stosowane jako elementy grzejne np. w systemach odładzania nawierzchni drogowych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej określony w poniższych przykładach, nie ograniczających jego zakresu.

#### Przykład 1

Spoiwo cementowe zawiera 96% wagowych cementu portlandzkiego CEM I 42,5R i 4% wagowe grafitu ekspandowanego otrzymanego poprzez wygrzewanie w 1000°C przez 30 sekund. Składniki spoiwa ucierano przez 5 minut, uzyskując jednorodną mieszaninę o nieco ciemniejszym zabarwieniu niż w przypadku typowego cementu.

Do spoiwa dodano piasek kwarcowy o uziarnieniu poniżej 0,5 mm, w ilości o stosunku piasek kwarcowy/spoiwo 0,75 i wodę w ilości o stosunku woda/spoiwo 0,4.

Po 28 dniach dojrzewania w wodzie zbadano właściwości uzyskanej zaprawy oraz dla porównania zaprawy referencyjnej zawierającej spoiwo bez dodatku grafitu ekspandowanego (parametry zbadano w stanie suchym zapraw). Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli:

Badany parametr	Zaprawa zawierająca spoiwo według wynalazku	Zaprawa referencyjna
rezystywność	170 $\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
wytrzymałość na ściskanie	24,5 MPa	33,6 MPa
wytrzymałość na zginanie	8,0 MPa	14,2 MPa

**Przykład 2**

Spoivo cementowe zawiera 92% wagowych cementu portlandzkiego CEM I 42,5R i 8% wagowych grafitu ekspandowanego otrzymanego poprzez wygrzewanie w 1000°C przez 30 sekund. Składniki spoiwa ucierano przez 5 minut, uzyskując jednorodną mieszaninę o nieco ciemniejszym zabarwieniu niż w przypadku typowego cementu.

Do spoiwa dodano piasek kwarcowy o uziarnieniu poniżej 0,5 mm, w ilości o stosunku piasek kwarcowy/spoiwo 0,75 i wodę w ilości o stosunku woda/spoiwo 0,4.

Po 28 dniach dojrzewania w wodzie zbadano właściwości uzyskanej zaprawy oraz dla porównania zaprawy referencyjnej zawierającej spoiwo bez dodatku grafitu ekspandowanego (parametry zbadano w stanie suchym zapraw). Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli:

Badany parametr	Zaprawa zawierająca spoiwo według wynalazku	Zaprawa referencyjna
rezystywność	3,6 $\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
wytrzymałość na ściskanie	17,4 MPa	33,6 MPa
wytrzymałość na zginanie	5,6 MPa	14,2 MPa

**Zastrzeżenie patentowe**

1. Spoivo cementowe zawierające cement portlandzki, **znamiennie tym**, że stanowi go mieszanina cementu portlandzkiego w ilości 90–97% wagowych i grafitu ekspandowanego w ilości 3–10% wagowych, przy czym grafit wygrzewano w temperaturze 500–1000°C, przez okres od 15 sekund do 5 minut, zaś składniki utarto ze sobą na sucho.