



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83570 (13) C2
(51) МПК
C04B 28/08 (2008.01)
C04B 7/153 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ГІДРАВЛІЧНЕ В'ЯЖУЧЕ

1

(21) а200611635
(22) 05.04.2005
(86) РСТ/ВВ2005/000878, 05.04.2005
(31) А 598/2004
(32) 05.04.2004
(33) АТ
(46) 25.07.2008, Бюл.№ 14, 2008 р.
(72) КО СУЗ-ЧУНГ, КРУСПАН ПЕТЕР, ГЕБАУЕР
ЮРАЙ
(73) ХОЛЦІМ ЛТД.
(56) UA 57866, C2, 15.07.2003
UA 67782, C2, 15.07.2004 (по з. 2000127210,
опубл. 17.09.2001)
UA 10284, А, 25.12.1996
WO 0000447, А, 06.01.2000
US 2003167972, А1, 11.09.2003
UA 2003032644, А, 15.07.2003
(57) 1. Активоване лугом гідралічне в'яжуче, що
містить шлаки та алюмосилікати, яке **відрізняється**
тим, що в ньому присутні шлаки і, зокрема, до-
менні шлаки, вміст яких складає більше, ніж 20
ваг. %, алюмосилікати, які відрізняються від до-
менних шлаків, краще летуча зола та природні
алюмосилікати, краще базальт, глини, вапняна
глина, андезит або цеоліт, вміст яких складає 5-75
ваг. %, і лужний активатор, що відповідає еквіва-
ленту Na_2O , визначеному як $(\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O})$

2

згідно зі стандартом С 150 Американського това-
риства з випробування матеріалів (ASTM), вміст
якого складає 0,7-4 ваг. %.
2. Активоване лугом гідралічне в'яжуче за п. 1,
яке **відрізняється** тим, що як лужний активатор
використовуються лужні гідроксид, силікат, карбо-
нат та/або сульфати Na та/або K.
3. Активоване лугом гідралічне в'яжуче за п. 1
або 2, яке **відрізняється** тим, що суміш додатково
містить вапняк та/або кварц за умови, що вміст
 Al_2O_3 у суміші складає не менше, ніж 5 ваг. %.
4. Активоване лугом гідралічне в'яжуче за одним
із пп. 1, 2 або 3, яке **відрізняється** тим, що для
зменшення відношення вода/цемент додатково
містить пластифікатор та/або суперрозріджувачі у
кількості 0,1-1 ваг. % відносно вмісту сухої речови-
ни.
5. Активоване лугом гідралічне в'яжуче за будь-
яким із пп. 1-4, яке **відрізняється** тим, що як при-
скорювач тужавлення містить клінкер портланд-
цементу в кількості 0,1-5 ваг. %.
6. Спосіб виготовлення активованого лугом гідра-
лічного в'яжучого за будь-яким із пунктів 1-5, який
відрізняється тим, що суміш піддають обробці
нагріванням при температурі, нижче 50°C , краще
між 40°C та 50°C , протягом трьох годин, краще 4-6
годин.

Винахід стосується активованого лугом гідра-
лічного в'яжучого, яке містить шлаки та алюмоси-
лікати.

Склад та виробництво сульфатостійкого пор-
тландцементу засновані на додаванні до цементу
сульфату кальцію. Міжнародна організація зі стан-
дартизації (ISO) визначає сульфатно-шлаковий
цемент як суміш принаймні 75 вагових відсотків
здрібненого гранульованого доменного шлаку,
великої кількості домішок сульфату кальцію (більш
5 вагових відсотків SO_3) та максимум 5 вагових
відсотків гашеного вапна, портландцементного
клінкера або портландцементу.

Для одержання сульфатно-шлакового цементу
гранульований шлак згідно зі стандартами Німеч-

чини повинен містити принаймні 13 вагових відсот-
ків Al_2O_3 та відповідати формулі $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2 > 1,6$. За Кейлем краще, коли кількість
глиноземистого шлаку складає 15% - 20% із міні-
мальним модулем формули $(\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \text{ MgO} + \text{Al}_{203})/(\text{SiO}_2 + \text{MnO}) > 1,8$. За Блондьо, співвідно-
шення CaO/SiO_2 повинно бути між 1,45 та 1,54, а
співвідношення $\text{Al}_{203}/\text{SiO}_2$ повинно бути між 1,8 та
1,9.

Для збільшення рН у цементному тісті і для
підвищення розчинення окису алюмінію в рідкій
фазі під час гідратації цементу добавляють вапно,
клінкер або цемент. Твердіння сульфатостійкого
портландцементу може мати місце без хімічних

(19) UA (11) 83570 (13) C2

домішок або спеціального оброблення при формуванні.

У [патенті США №5626665] розкривається змішана пуцолана для використання з портландцементом у виробництві цементоподібної системи.

Змішана пуцолана містить випалену глину та принаймні один компонент, обраний із групи, яка складається із приблизно від 2% до 30% піпсу, приблизно від 0% до 25% гідратованого пічного пилу, приблизно від 0% до 20% гашеного вапна, приблизно від 0% до 20% пічного пилу з печі для випалу вапна, приблизно від 0% до 50% летучої золи та приблизно від 0% до 5% органічного пластифікатора. Негашене вапно присутнє в достатній кількості, щоб довести змішану пуцолану до кінцевої загальної маси 100%. Змішана пуцолана змішується з портландцементом у масовому співвідношенні приблизно між 1:20 та 1:1, краще, приблизно між 1:2 та 1:3.

У звичайних портландцементів та сульфатно-шлакових цементах, в яких гідратація здійснюється в рідкій фазі, вільній від водорозчинного окису алюмінію, вміст сульфату кальцію обмежений низьким відсотком для того, щоб уникнути можливого внутрішнього розпаду внаслідок утворення сульфоалюмінату кальцію (Candlot bacilli) в результаті того, що окис алюмінію не розчинився. В цих цементах головною функцією сульфату кальцію є гальмуюча дія, яка впливає на час тужавлення. Основність гідратованих алюмінієвих сульфатів кальцію, а також нерозчинність окису алюмінію, що міститься в алюмінатах, залежить від концентрації вапна в рідкій фазі цементу, незалежно від того, в кристалічній чи в аморфній формі присутні гідратовані алюмінати кальцію в затверділому цементі. Концентрація вапна в рідкій фазі визначає вид впливу сульфату кальцію на час тужавлення цементу та максимальну кількість сульфату кальцію, яку може містити цемент без появи внутрішнього розпаду уповільненим утворенням етрингіту.

У сульфатостійких портландцементів концентрація вапна в рідкій фазі знаходиться нижче межі нерозчинності окису алюмінію. Більші кількості домішок сульфату кальцію, призначені для активації реакції доменного шлаку, обумовлюють утворення трикальцій-сульфоалюмінату з більшою гідралічною активністю, утвореного на основі розчинних вапна та окису алюмінію, внаслідок чого виникає можливість розпаду. Додавання сульфату кальцію до гранульованого доменного шлаку не створює розширювального цементу, але він буде діяти як прискорююча речовина при утворенні гідратованих сполук. В сульфатно-шлаковому цементі більший відсотковий вміст сульфату кальцію не слід розглядати як перешкоду. Трикальцій-сульфоалюмінати, утворення яких вони викликають, скоріше сприяють підвищенню гідралічної активності, ніж появі розпаду, як у випадку з портландцементом та звичайним шлакопортландцементом.

Первісне тужавлення та затвердіння сульфатно-шлакового цементу проходить разом із утворенням високосульфатної форми сульфоалюмінату кальцію з компонентів шлаку та доданого сульфату кальцію. Додавання портландцементу

до цементу є необхідним для регулювання відповідної лужності для того, щоб уможливити утворення етрингіту. Найважливішими продуктами гідратизації є моно- та трисульфо-алюмінат тоберморітподібна фаза і окис алюмінію.

Сульфатно-шлаковий цемент при гідратації зв'язується з більшою кількістю води, ніж портландцемент. Він відповідає всім вимогам стандарту для цементу відносно тонкості помелу. Він вважається цементом з малою теплотворною здатністю. Подібно будь-яким іншим портланд- або металургійним цементам він може застосовуватися у вигляді бетону, штукатурного розчину або розчину для заповнювання швів. Умови, які треба брати до уваги при використанні сульфатно-шлакового цементу, ідентичні тим, які є вирішальними для змішування та використання інших цементів.

Для поліпшення алюмосилікатних в'язучих вже пропонувалося активувати їх лугом і, зокрема, розчином соди або розчином гідроксиду калію.

Активовані лугами алюмосилікатні (АЛАС) в'язучі являють собою цементоподібні речовини, які утворені взаємодією дрібного твердого кремнезему або глинозему з розчинами луку або лужних солей для одержання гелів та кристалічних сполук. Технологія лужного активування вперше була розроблена в 1930-1940 рр. Пурдоном (Purdon), який відкрив, що додавання луку до шлаку дає в'язуче, яке швидко твердіє.

На відміну від сульфатно-шлакового цементу як джерело алюмосилікатних речовин можна використовувати широкий ряд речовин (природне або негашене вапно, шлак, летючу золу, білітові шлами, подрібнену породу тощо). Для одержання реакцій затвердіння можна використовувати різноманітні лужні розчини (лужний гідроксид, силікат, сульфат і карбонат, тощо). Це означає, що джерела АЛАС в'язучих майже не обмежені.

Під час лужної активації висока концентрація іонів ОН впливає на суміш алюмосилікатів. У той час, як у тісті портландцементу або сульфатно-шлакового цементу рівень рН більше 12 забезпечують завдяки розчинності гідроксиду кальцію, рівень рН в системі АЛАС перевищує 13,5. Кількість луку, яка в основному складає від 2 до 25 вагових відсотків луку (більш 3% Na_2O), залежить від лужності алюмосилікату.

Реактивність АЛАС в'язучого залежить від його хімічного та мінерального складу, ступеня вітрифікації та тонкості помелу. Взагалі, АЛАС в'язучі можуть починати тужавлення в межах 15 хвилин і мають здатність до швидкого затвердіння та значного збільшення міцності через тривалий термін. Реакція тужавлення і процес затвердіння досі цілком не зрозуміли. Вони протікають з початковим вилугуванням луку та утворенням слабо кристалічних гідроксидів кальцію тоберморітової групи. Алюмосилікати кальцію починають кристалізуватися, створюючи цеолітоподібні продукти і згодом лужний цеоліт.

Значення міцності в системі АЛАС сприяють міцному кристалізаційному контакту між цеолітами та гідроксидними кальцієм. Гідралічна активність посилюється при збільшенні доз луку. Зв'язок між

гідравлічною активністю та кількістю лугів, а також наявність цеоліту в гідратованих продуктах показують, що луги діють не лише як звичайні каталізатори, але також беруть участь в реакціях точно так само, як вапно та гіпс, і є відносно сильними внаслідок значного впливу катіонів.

Були повідомлення про багато досліджень щодо активності алюмосилікатних речовин з лугами та їхніми солями.

Із [публікації WO00/00448] стало відомим активоване алюмосилікатне в'язуче, у якому для зменшення високого вмісту розчину соди або розчину гідроксиду калію та для поліпшення значення міцності як активатор застосовувався цементний пил. Там був запропонований вміст цементного пилу в кількості від 1 до 20 вагових відсотків. Додавання цементного пилу збільшує водоспоживання та, отже, збільшує ризик появи усадочних тріщин.

Мета винаходу створити активоване лугом гідравлічне в'язуче згаданого на початку типу, особливостями якого є незначний вміст вапна та поліпшення значення міцності на ранній стадії, та зменшений коефіцієнт вода/цемент, за допомогою чого будуть гарантовані більш висока стійкість і зменшена схильність до розтріскування.

Для вирішення цієї задачі в'язуче згідно з винаходом взагалі характеризується тим, що містить шлак та зокрема доменний шлак в кількості, більшій ніж 20 вагових відсотків, різні алюмосилікати, відмінні від доменних шлаків, краще летучу золу та натуральні алюмосилікати, переважно базальт, глини, мергель, андезит або цеоліт у кількості 5-75 вагових відсотків і лужний активатор, що відповідає еквіваленту Na_2O , визначеному як $(\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O})$ (АОИМ С 150) у кількості від 0,7 до 4 вагових відсотків. Несподівано виявилось, що при використанні лужного активатора в певних кількостях вміст доменних шлаків може бути знижений до 20 вагових відсотків і при цьому все ще може досягатися достатнє значення міцності на ранній стадії. Таке зниження частки доменних шлаків зокрема досягається з кращими алюмосилікатами, такими як, наприклад, летуча зола та натуральні алюмосилікати, такі як базальт, за допомогою чого одночасно з в'язучим згідно з винаходом досягається така перевага, що частка CaO у суміші може бути значно знижена. Зниження вмісту CaO приводить до того, що в процесі виробництва такого

в'язучого значно зменшується виділення CO_2 і, отже, виробництво більше задовольняє екологічним вимогам. Заміна доменних шлаків алюмосилікатами одночасно приводить до істотного поліпшення характеристики усадки на початку процесу твердіння, причому знижуються водоспоживання та хімічна активність лужного заповнювача. Всі ці характеристики сприяють, зокрема, довговічності та стійкості виробу.

Згідно з цим винаходом краще, якщо як лужний активатор застосовуються лужні гідроокси, силікати, карбонати та/або сульфати на основі Na та/або K. Доцільно, якщо у суміші можуть додатково бути присутні вапняк та/або кварц за умови, що вміст Al_2O_3 суміші буде не менш ніж 5 вагових відсотків.

Характеристика усадки та, отже, збільшення низької стійкості можуть, зокрема, бути поліпшені таким чином, що для зниження співвідношення вода/цемент додаються пластифікатор та/або суперрозріджувач у кількості від 0,1 до 1 вагових відсотків стосовно сухої речовини, причому переважно, щоб як прискорювач тужавлення додатково використовувався клінкер портландцементу в кількості між 0,1-5 ваговими відсотками, щоб гарантувати достатньо високе значення міцності на ранній стадії.

Незважаючи на те, що звичайне додавання клінкеру портландцементу поліпшує значення міцності на ранній стадії, від такої присадки можна відмовитися, якщо активоване лугом гідравлічне в'язуче, згідно з винаходом, піддається термічну обробку/ Доцільно забезпечити в'язуче з високою міцністю на ранній стадії, яке виділяється тим, що суміш піддається термічній обробці при температурах нижче 50°C , краще - між 40°C і 50°C , більш ніж 3 години, краще - 4-6 годин. Дивно, що така термічна обробка приводить до того, що також при повній відмові від клінкеру портландцементу порівнянні значення міцності на ранній стадії можуть бути досягнуті вже після закінчення однієї доби. Доцільно, щоб як активатор застосовувати силікат натрію.

Далі винахід буде пояснюватися більш докладно на прикладах його здійснення.

У таблиці 1 наведені три приклади можливих складів в'язучого згідно з винаходом та одержані внаслідок цього значення міцності на ранній стадії.

Таблиця 1

Приклад		1	2	3
Доменний шлак	%	69	46	23
Летуча зола	%	23	46	69
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	%	6	6	6
KOH	%	2	2	2
Відношення вода/цемент		0.34	0.32	0.31
CS 1 доба	MPa	22.1	21.4	12.3
CS 2 доби	MPa	28.5	28.1	20.0
CS 28 діб	MPa	55.9	54.2	37.2

В таблиці 2 наведені три додаткових приклади, за якими можна побачити поліпшення міцності

на ранній стадії за допомогою додавання клінкеру портландцементу або термічної обробки.

Таблиця 2

Приклад		1	2	3
Доменний шлак	%	45.5	43.0	45.5
Базальт	%	45.5	43.0	45.5
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	%	9	9	9
Клінкер портландцементу	%	-	5	
Температурне обробляння		нормальне	нормальне	40°C (6 год.)
Відношення вода/цемент		0.33	0.32	0.35
CS 1 доба	МПа	1.3	21.6	20.3
CS 2 доби	МПа	23.9	30.6	23.8
CS 28 діб	МПа	51.9	53.4	44.1

На Фіг.1 показане поліпшення характеристики усадки за часом при, принаймні, частковій заміні доменних шлаків летучою золою.

Фіг.2 ілюструє збільшення придушення реактивності кварцу-лугу, яке викликано заміною до-

менних шлаків базальтом, де OPC означає клінкер портландцементу і BFS означає доменні шлаки. ASR означає реактивність кварцу-лугу.