

Sposób wytwarzania zaczynów cementowych o zmniejszonym skurczu i zaczyn cementowy o zmniejszonym skurczu

5 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zaczynu cementowego o zmniejszonym skurczu i zaczyn cementowy o zmniejszonym skurczu. Przy wytwarzaniu zaczynu cementowego stosuje się domieszkę w postaci materiału krzemionkowego MCM-41.

Według publikacji A.M. Neville, „Properties of concrete”, Vol. 4. London: Longman, 1995, zaczyn cementowy jest to podstawowy, powszechnie stosowany 10 materiał budowlany składający się z wody, cementu i ewentualnych domieszek oraz dodatków. Zaczyny cementowe są głównym składnikiem zapraw (mieszanina wody, cementu i kruszywa drobnego) i betonów (mieszanina wody, cementu, kruszywa drobnego i grubego), jednakże mają zastosowanie jako samodzielny materiał budowlany. Zaczyny cementowe stosuje się np.: do wypełniania kanałów kablowych 15 w konstrukcjach kablobetonowych, do wzmacniania podłoża gruntowego, do wzmacniania uszkodzonych budowli kamiennych, betonowych i murowanych, jako uszczelnienie głębokich wykopów wiertniczych i wiele innych.

Dotychczas znanych jest wiele sposobów wytwarzania zaczynów cementowych, które pozwalają na poprawę ich parametrów fizykomechanicznych. Do najbardziej 20 popularnych należą metody polegające na modyfikacji składu zaczynów cementowych różnymi dodatkami i domieszkami, najczęściej mającymi właściwości pucolanowe, np.: pyły krzemionkowe, popioły lotne, metakaolinit.

Materiał krzemionkowy MCM-41 (nazwa handlowa) po raz pierwszy został opisany w Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, 25 K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., 1992. „A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates”, J. Am. Chem. Soc. 114, str. 10834–10843, opublikowany na stronie internetowej: <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.

Według publikacji M. Oszust, M. Barczak, A. Dąbrowski, „Mezoporowate materiały 30 krzemionkowe - charakterystyka i zastosowanie”, Adsorbenty i katalizatory. Wybrane Technologie a Środowisko. Nauka dla Gospodarki 2/2012, Rzeszów 2012 materiał krzemionkowy MCM-41 posiada regularną i mezoporowatą strukturę podłużnych kanałów, których średnica zawiera się w przedziale 2-10 nm. Ściany tego materiału

zbudowane są z amorficznej krzemionki (SiO_2) ułożonej w strukturę heksagonalną przypominającą plaster miodu.

5 Z tymczasowego opisu patentowego nr PL115746 (B1) znany jest sposób wytwarzania zaczynu cementowego polegający na tym, że przed sporządzeniem zaczynu cementowego, wodę zarobową poddaje się działaniu pola magnetycznego o natężeniu od 0,8 do 8 kA/m w czasie nie krótszym od 1 sekundy. Zaletą omawianego sposobu jest znaczne zwiększenie wytrzymałości zaczynu cementowego.

10 W opisie patentowym nr US5167710 (A) opisano sposób wytwarzania zaczynu cementowego zawierającego włókna zbrojące. Proponuje się wykonanie zaczynu poprzez zmieszanie cementu ze sproszkowanym materiałem w ilości 5-20% masowo w odniesieniu do masy cementu, którego średnia średnica ziaren zawiera się w przedziale od 1/5 do 1/10 średniej średnicy ziaren cementu. Następnie dodaje się wodę w ilości 20-35% masowo w odniesieniu do masy cementu, miesza się, a dalej dodaje się włókna zbrojące, korzystnie o średniej średnicy włókna zawierającej się
15 w przedziale od 3 do 30 μm . Jako materiał sproszkowany korzystne stosowanie jest mikrokrzemionki lub metakaolinitu. W zależności od typu zastosowanych włókien uzyskuje się poprawę różnych właściwości fizykomechanicznych zaczynów cementowych.

20 Znany jest sposób wytwarzania zaczynów cementowych według opisu patentowego nr US5358676 (A), według którego do hydratacji ziaren cementu dochodzi bez mechanicznego mieszania cementu z wodą. Cement prasowany jest pod ciśnieniem w docelowej formie, skutkiem czego jest usunięcie powietrza spomiędzy ziaren. W ten sposób tworzy się samonośna struktura ze sprasowanego cementu, która kształtem odpowiada finalnemu kształtowi formowanego elementu. Następnie ta
25 samonośna struktura wyjmowana jest z formy i zanurzana w wodzie co powoduje hydratację sprasowanej, samonośnej struktury cementowej.

Z publikacji E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, S. Mijowska, P. Sikora, 2013. „The influence of nanosilica with different morphology on the mechanical properties of cement mortars”, Cem. Lime. Concr., 1, str. 24-32, znana jest metoda
30 modyfikacji zaprawy cementowej nanokrzemionką, która jest innym materiałem w porównaniu do materiału krzemionkowego MCM-41. Metoda polega na wprowadzeniu nanokrzemionki do wody zarobowej. Wpływa to na poprawę wytrzymałości zaprawy cementowej o około 26%.

Z publikacji E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, P. Sikora, 2014. „Wpływ nowej metody dodawania nanosfer krzemionkowych na właściwości mechaniczne zapraw cementowych”, Cem. Lime. Concr., 5, str. 308-315, znana jest metoda modyfikacji zaprawy cementowej z wykorzystaniem nanosfer krzemionkowych.

5 Nanosfery mają zbliżone rozmiary i kulisty kształt (średnica ok 220 nm) oraz powierzchnię właściwą BET wynoszącą 120 m²/g. Stanowią one inny materiał w porównaniu do materiału krzemionkowego MCM-41. Metoda ta polega na dodaniu do cementu zawiesiny nanosfer krzemionkowych w acetonie. Mieszanka ta jest podgrzewana do temperatury 50 °C w celu odparowania acetonu. W trakcie
10 odparowywania oraz po zakończeniu mieszankę miesza się za pomocą mieszadła w celu równomiernego rozprowadzenia nanosfer krzemionkowych w cemencie. Następnie mieszając dodaje się wodę i piasek w celu uzyskania zaprawy cementowej.

Ze zgłoszenia patentowego nr PL411983 (A1) znany jest sposób otrzymywania kompozytów cementowych z dodatkiem nanosfer krzemionkowych. Sposób polega na
15 dodaniu do kompozytów cementowych (zaprawa i beton) mezoporowatych nanosfer krzemionkowych, które funkcjonalizowane są dwutlenkiem tytanu. Nanosfery mają zbliżone rozmiary i kulisty kształt. Stanowi to inny materiał w porównaniu do materiału krzemionkowego MCM-41. Mezoporowate nanosfery krzemionkowe funkcjonalizowane dwutlenkiem tytanu dodaje się w ilości do 5% względem masy cementu w roztworze
20 wodnym lub jako suchy proszek. W przypadku dodawania ich w postaci wodnej zawiesiny miesza się go mechanicznie stosując ultradźwięki, aż do uzyskania jednorodnego roztworu. Następnie miesza się z pozostałymi składnikami otrzymując zaprawę lub beton.

Z opisu patentowego CN108002793 (A) znany jest sposób otrzymywania zaprawy
25 cementowej zawierającej kruszywo w ilości 20-60%, materiał cementowy w ilości od 30 do 70%, włókna różnego rodzaju w ilości od 0,3-3% oraz dodatek (1-8%) w postaci szeroko zdefiniowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (z grupy: HMS, MSU, SBA, FDU, ZSM, M41S, KIT, FSM, AMS, IBN, TUD) i niekrzemionkowych (z grupy: węgli aktywnych, tlenków metali, azotków, fosforanów
30 i siarczanów) stanowiących również rodzaj kruszywa drobnego (do 2 mm). Dodatki te modyfikowane są powierzchniowo (hydrofobizacja) lub domieszkowane następującymi pierwiastkami: C, B, Ti, V, Cr, Co, Mn, Fe, Ni, Zr, Cu, Ca, Cd, Sn, Ce, Sm, Pr, Nb, W, La, Al, In, Ga, Ge, Ru, Zn i Mo w celu modyfikacji czasu wiązania, wytrzymałości, urabialności, skurczu gotowej zaprawy. Według wynalazku wytworzono zaprawę

o podwyższonych właściwościach termoizolacyjnych ($\lambda \leq 0,05$ W/mK) i przeciwpożarowych.

Zgodnie z publikacją A.M. Neville, „Properties of concrete”, Vol. 4. London: Longman, 1995, zaczyn cementowy można zagęszczać ręcznie (poprzez sztychowanie i ubijanie specjalnymi ubiżakami lub prętami zbrojeniowymi) lub mechanicznie za pomocą wibrowania. W tym celu stosuje się wibratory wgłębne (buławowe), powierzchniowe lub stoły wibracyjne.

Z aktualnego stanu wiedzy nie jest znana metoda wytwarzania zaczynu cementowego o zmniejszonym skurczu i zaczyn cementowy o zmniejszonym skurczu z domieszką w postaci materiału krzemionkowego MCM-41.

Istotą sposobu wytwarzania zaczynów cementowych o zmniejszonym skurczu, według wynalazku jest to, że cement mieli się w młynie kulowym przez okres trzech minut, przy prędkości obrotowej młyna 450 obrotów na minutę, z materiałem krzemionkowym MCM-41, którego ilość wynosi od 1 do 2% w stosunku do całkowitej masy cementu (czyli na każdy kilogram cementu przypada 0,01 - 0,02 kg materiału krzemionkowego MCM-41). W następnym kroku do powstałej suchej mieszaniny cementu i materiału krzemionkowego MCM-41 dodaje się wodę zarobową (wodociągową) w takiej ilości, że stosunek masowy wody zarobowej do cementu (w/c) wynosi od 0,4 do 0,5 - korzystnie 0,5 (tym samym na każdy kilogram cementu przypada 0,4 - 0,5 kg wody - korzystnie 0,5 kg). Następnie miesza się i zagęszcza zaczyn cementowy.

Istotą zaczynu cementowego o zmniejszonym skurczu będącego wynalazkiem jest to, że zawiera cement zmielony z materiałem krzemionkowym MCM-41 w ilości od 1% do 2% w stosunku do masy cementu w zaczynie cementowym (czyli na każdy kilogram cementu przypada 0,01 - 0,02 kg materiału krzemionkowego MCM-41), oraz wodę zarobową (wodociągową) w takiej ilości, że stosunek masowy wody zarobowej do cementu (w/c) wynosi od 0,4 do 0,5 - korzystnie 0,5 (czyli na każdy kilogram cementu przypada 0,4 - 0,5 kg wody - korzystnie 0,5 kg).

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że dodatek materiału krzemionkowego MCM-41 zastosowany w wyżej opisany sposób zmniejsza skurcz zaczynów cementowych o co najmniej 12% w porównaniu z tradycyjną metodą wytwarzania zaczynów cementowych. Ponadto pozytywnym aspektem zastosowania wynalazku jest zatrzymanie wody w strukturze zaczynów cementowych. Kolejnym korzystnym skutkiem wynalazku jest, że wynalazek może być stosowany z każdym rodzajem cementu,

a uzyskany zaczyn cementowy może być wykorzystany nie tylko jako samodzielny wyrób, a także przy produkcji zapraw i betonów.

Przykład 1.

Do wykonania zaczynu cementowego wykorzystano materiał krzemionkowy MCM-41 firmy Sigma-Aldrich o numerze CAS 7631-86-9. Według katalogu producenta (dostępnego na stronie internetowej https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/643645?lang=pl®ion=PL&qclid=CjwKCAiAkrTjBRAoEiwAXpf9CQyS-Lts73r06bzuVpsdh3ZZ4KuWw7dmklrnS2NQJB6nONs-Dq0EshoCclQQAvD_BwE)

materiał krzemionkowy MCM-41 posiada regularną i mezoporowatą strukturę podłużnych kanałów, których średnica wynosi od 2,1 - 2,7 nm, powierzchnia właściwa BET (wyliczona z izotermy Brunauera, Emmetta i Tellera, opisana w artykule S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, „Adsorption of gases in multimolecular layers”, Journal of the American Chemical Society, 60 ,1937, str. 309- 319) wynosi $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość porów wynosi $0,98 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ściany tego materiału zbudowane są z amorficznej krzemionki (SiO_2) ułożonej w strukturę heksagonalną przypominającą plaster miodu.

W celu wytworzenia zaczynu cementowego w młynie kulowym firmy FRITSCH model pulverisette zmielono 20 kg cementu z materiałem krzemionkowym MCM-41 firmy Sigma-Aldrich o numerze CAS 7631-86-9 w ilości 200 g. Proces mielenia trwał 3 min., przy prędkości 450 obr./min. Następnie do powstałej suchej mieszaniny cementu i materiału krzemionkowego MCM-41 dodano wodę zarobową (wodociągową) w ilości 10 kg. W kolejnym kroku zaczyn mieszano mechanicznie przez 5 min. do uzyskania jednolitej konsystencji. Tak przygotowany zaczyn cementowy posiadał stosunek w/c równy 0,5, a zawartość materiału krzemionkowego MCM-41 stanowiła 1% w stosunku do masy cementu.

Z zaczynu cementowego wykonano próbki do badań o wymiarach 40x40x160 mm. Zaczyn cementowy układany był w formach w dwóch warstwach sukcesywnie po sobie zagęszczanych na stole wibracyjnym firmy Inwet. Następnie próbki dojrzewały przez 28 dni w warunkach powietrznych, w średniej temperaturze równej 25°C i średniej wilgotności względnej powietrza wynoszącej 50%. Po okresie dojrzewania wytworzony zaczyn cementowy poddano badaniom, których średnie wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości parametrów zaczynu cementowego wytworzonego w pierwszym przykładzie wykonania.

Właściwość	Jednostka	Wynik badania zaczynu cementowego o stosunku w/c = 0,5, z dodatkiem 1% (w stosunku do masy cementu) materiału krzemionkowego MCM-41
Wytrzymałość na ściskanie	[MPa]	31,04
Skurcz	[mm/m]	2,31
Gęstość pozorna	[g/cm ³]	1,582
Spadek masy po okresie dojrzewania	[%]	12,80

Wytrzymałość na ściskanie została oznaczona według procedury opisanej w normie PN-EN 12390-3:2011 „Badania betonu – część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań”. Gęstość pozorną oznaczono według procedury opisanej w normie PN-EN 12390-7:2011 „Badania betonu – część 7: gęstość betonu”. Obie te normy zgodnie z obowiązującą praktyką inżynierską powszechnie wykorzystywane są do oceny wytrzymałości na ściskanie i gęstości pozornej zaczynów cementowych. Skurcz został oznaczony w aparacie Graf-Kaufmana firmy Matest, model E077. Spadek masy po okresie dojrzewania obliczono jako procentową różnicę pomiędzy masą próbki po rozformowaniu, a masą próbki po 28 dniach dojrzewania w warunkach powietrznych, w średniej temperaturze 25°C i średniej wilgotności względnej powietrza wynoszącej 50%.

Uzyskane wyniki porównano z właściwościami zaczynu cementowego wykonanego w sposób tradycyjny nie zawierający dodatku materiału krzemionkowego MCM-41. W wyniku porównania stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie zaczynu cementowego wytworzonego w pierwszym przykładzie wykonania wzrosła o 3,0%, skurcz uległ redukcji o 12,6%, gęstość pozorna zmalała o 1,2%, a spadek masy po okresie dojrzewania był mniejszy o 3,4%. W związku z tym stwierdzono, że parametry fizykomechaniczne zaczynu cementowego zawierającego materiał krzemionkowy MCM-41 uległy znaczącej poprawie.

Przykład 2.

Do wykonania zaczynu cementowego wykorzystano materiał krzemionkowy MCM-41 firmy Sigma-Aldrich o numerze CAS 7631-86-9, taki jak w pierwszym przykładzie wykonania. W celu wytworzenia zaczynu cementowego w młynie kulowym firmy FRITSCH model pulverisette zmielono 20 kg cementu z materiałem krzemionkowym MCM-41 firmy Sigma-Aldrich o numerze CAS 7631-86-9 w ilości 400 g. Proces mielenia trwał 3 min., przy prędkości 450 obr./min. Następnie do powstałej suchej mieszanki cementu i materiału krzemionkowego MCM-41 dodano wodę zarobową (wodociągową) w ilości 10 kg. W kolejnym kroku zaczyn mieszano mechanicznie przez 5 min. do uzyskania jednolitej konsystencji. Tak przygotowany zaczyn cementowy posiadał stosunek w/c równy 0,5, a zawartość materiału krzemionkowego MCM-41 stanowiła 2% w stosunku do masy cementu.

Z zaczynu cementowego wykonano próbki do badań o wymiarach 40x40x160 mm. Zaczyn cementowy układany był w formach w dwóch warstwach sukcesywnie po sobie zagęszczanych na stole wibracyjnym firmy Inwet. Następnie próbki dojrzewały przez 28 dni w warunkach powietrznych, w średniej temperaturze równej 25°C i średniej wilgotności względnej powietrza wynoszącej 50%. Po okresie dojrzewania wytworzony zaczyn cementowy poddano badaniom, których średnie wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości parametrów zaczynu cementowego wytworzonego w drugim przykładzie wykonania.

Właściwość	Jednostka	Wynik badania zaczynu cementowego o stosunku w/c = 0,5, z dodatkiem 2% (w stosunku do masy cementu) materiału krzemionkowego MCM-41
Wytrzymałość na ściskanie	[MPa]	32,36
Skurcz	[mm/m]	2,23
Gęstość pozorna	[g/cm ³]	1,593
Spadek masy po okresie dojrzewania	[%]	11,52

Wytrzymałość na ściskanie została oznaczona według procedury opisanej w normie PN-EN 12390-3:2011 „Badania betonu – część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań”. Gęstość pozorną oznaczono według procedury opisanej w normie PN-EN 12390-7:2011 „Badania betonu – część 7: gęstość betonu”. Obie te normy zgodnie z obowiązującą praktyką inżynierską powszechnie wykorzystywane są do oceny wytrzymałości na ściskanie i gęstości pozornej zaczynów cementowych. Skurcz został oznaczony w aparacie Graf-Kaufmana firmy Matest, model E077. Spadek masy po okresie dojrzewania obliczono jako procentową różnicę pomiędzy masą próbki po rozformowaniu, a masą próbki po 28 dniach dojrzewania w warunkach powietrznych, w średniej temperaturze 25°C i średniej wilgotności względnej powietrza wynoszącej 50%.

Uzyskane wyniki porównano z właściwościami zaczynu cementowego wykonanego w sposób tradycyjny nie zawierający dodatku materiału krzemionkowego MCM-41. W wyniku porównania stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie zaczynu cementowego wytworzonego w drugim przykładzie wykonania wzrosła o 7,3%, skurcz uległ redukcji o 15,7%, gęstość pozorna zmalała o 0,5%, a spadek masy po okresie dojrzewania był mniejszy o 13,1%. W związku z tym stwierdzono, że parametry fizykomechaniczne zaczynu cementowego zawierającego materiał krzemionkowy MCM-41 uległy znaczącej poprawie.

RZECZNIK PATENTOWY

Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476