

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041490**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.31

(21) Номер заявки
202192333

(22) Дата подачи заявки
2021.09.22

(51) Int. Cl. **C04B 28/04** (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
C04B 28/12 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 103/67 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИОННОЕ ВЯЖУЩЕЕ

(43) **2022.08.18**

(96) **2021000099 (RU) 2021.09.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П.
ОГАРЁВА" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Ерофеев Владимир Трофимович,
Пухаренко Юрий Владимирович,
Ерофеева Ирина Владимировна,
Балатханова Элита Махмудовна,**

**Родин Александр Иванович,
Емельянов Денис Владимирович,
Гладкин Сергей Сергеевич,
Ельчищева Татьяна Федоровна,
Максимова Ирина Николаевна (RU),
Аль-Дулайми Салман Давуд Салман
(IQ), Светлов Дмитрий Анатольевич,
Богатов Андрей Дмитриевич,
Казначеев Сергей Валерьевич,
Сальникова Анжелика Игоревна,
Чуваткин Алексей Александрович
(RU)**

(74) Представитель:
Сальникова А.И., Глушко Д.Е. (RU)

(56) GB-A-1411653
RU-C1-2738151
RU-C1-2732760
RU-C1-2520122
RU-C1-2394795
US-A1-20140097557

(57) Изобретение относится к области строительных материалов, а именно к строительной индустрии по производству вяжущих, и может быть использовано для изготовления бетонов и других цементных композитов различных видов (легких и тяжелых бетонов, штукатурных растворов и т.д.) в гражданском, промышленном и транспортном строительстве, а также при возведении сооружений различного назначения. Композиционное вяжущее включает портландцемент, наполнитель, суперпластификатор, причем в качестве наполнителя содержит смесь кварцевого и известнякового порошков дисперсностью соответственно 300 и 600 м /кг, взятых в соотношении 3:1, и дополнительно смесь хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида, в качестве суперпластификатора используют сухой суперпластификатор "Melflux 5581F", при следующем соотношении компонентов, мас. %: портландцемент - 47,5-50,5, кварцевый порошок с $S_{уд}$ 300 м/кг - 36-38, известняковый порошок с $S_{уд}$ 600 м/кг 12,1-12,69, сухой суперпластификатор "Melflux 5581F" 0,2-0,21, смесь хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида 1,2-1,6. Технический результат заключается в повышении физико-механических характеристик цементного камня, что ведет к повышению прочности, трещиностойкости и увеличению долговечности бетонов на его основе, а также в снижении расхода портландцемента путем замены его карбонатно-кварцевым наполнителем минерального происхождения и применении в рецептуре смеси хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида.

041490 B1

041490 B1

Область техники

Изобретение относится к области строительных материалов, а именно к строительной индустрии по производству вяжущих, и может быть использовано для изготовления бетонов и других цементных композиций различных видов (легких и тяжелых бетонов, штукатурных растворов и т.д.) в гражданском, промышленном и транспортном строительстве, а также при возведении сооружений различного назначения.

Предшествующий уровень техники

Известно композиционное вяжущее, включающее в своем составе портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н, соответствующий ГОСТ 10178-85. В качестве активной добавки применяется глиноземистый цемент марки ГЦ 40 по ГОСТ 969-91 и микрокремнезем, соответствующий требованиям ТУ 5743-048-02495332-96 (RU 2627811, МПК C04B 28/04, C04B 14/06, C04B 24/26, C04B 111/20, опубл. 10.08.2017).

Указанное композиционное вяжущее позволяет получать бетоны с достаточно высокой прочностью, однако строительные материалы на основе данного вяжущего обладают пониженной биостойкостью.

Известно композиционное вяжущее для изготовления бетона, содержащее портландцемент, микрокремнезем, дополнительно включает замоченный в воде до набухания и измельченный до образования гелеподобной массы полиакрилат натрия (RU 2652030, МПК C04B 28/04, C04B 24/26, C04B 18/14, C04B 111/20, опубл. 24.04.2018).

Известное вяжущее способствует получению морозостойкого бетона, но обладает пониженной стойкостью к обрастанию микроорганизмами.

Известно композиционное вяжущее для получения конструкционно-теплоизоляционного бетона, содержащее цемент, заполнитель - золу уноса, полые микросферы из золошлаковых отходов ГРЭС фракции 20-200 мкм и воду (RU 2154619, МПК C04B 38/08, опубл. 20.08.2000).

Указанное композиционное вяжущее обладает улучшенными теплотехническими свойствами, но имеет недостаточно высокие прочностные показатели и низкую биостойкость.

Известно композиционное вяжущее, содержащее портландцемент, растворимое натриевое стекло, силикат-глыбу с удельной поверхностью от 700 до 750 м²/кг, кремнефтористый натрий, суперпластификатор Melflux 1641 F и воду (RU 2385301, МПК C04B 7/02, опубл. 27.03.2010).

Недостатком известного вяжущего являются низкие характеристики призмочной прочности цементного камня.

Известен высокопрочный бетон, приготовленный из сырьевой смеси, содержащей комплексную добавку, представленную золей гидроокиси железа (III) с плотностью 1,021 г/см³, водородным показателем pH 4,5-5,5 и суперпластификатором Мурапласт ФК 63. Сырьевая смесь содержит портландцемент, песок, щебень, указанную добавку и воду (RU 2433099, МПК C04B 28/04, C04B 22/06, C04B 111/20, опубл. 10.05.2011).

Недостатком данного технического решения является недостаточно высокие показатели прочности на сжатие и растяжение при изгибе, пониженная морозостойкость.

Известен высокопрочный бетон, полученный из смеси, включающей портландцемент, песок, добавку и воду, в качестве песка содержит песок с модулем крупности 2,6, в качестве добавки - комплексную добавку Наноактив-НМ-21 с плотностью 1,041 г/см³, значением водородного показателя pH 5,5, состоящую из следующих компонентов: 20%-ный водный раствор поликарбоксилатного полимера, представленного сополимером акриловой кислоты и этилового эфира метакриловой кислоты, с плотностью 1,027 г/см³, значением водородного показателя pH 6,5, пеногаситель Ф-67 на основе силиконового масла с вязкостью 67 мм²/с, золь кремниевой кислоты с плотностью 1,014 г/см³, значением водородного показателя pH 3,5; нитрит калия, KNO₂, вода (RU 2705114, МПК C04B 28/04, C04B 28/00, C04B 24/26, C04B 22/08, C04B 111/20, опубл. 05.11.2019).

Указанная комплексная добавка Наноактив-НМ-21, представленная водным раствором с плотностью 1,041 г/см³, значением водородного показателя pH 5,5 способствует повышению гидратационной активности цемента, однако не приводит к повышению биостойкости материалов.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является композиционное вяжущее, включающее портландцемент, доменный гранулированный шлак, карбонатная мука, карбонат калия, сухой гиперпластификатор PANTARHIT PC160. Композиционное вяжущее получают путем совместного помола компонентов в вибрационной мельнице до удельной поверхности 510-560 м²/кг (RU 2658416, МПК C04B 7/19, C04B 14/26, C04B 22/08, C04B 111/20, опубл. 21.06.2018).

Данное композиционное вяжущее, выбранное в качестве прототипа, позволяет создавать бетоны со значительной заменой цемента отходами промышленного производства. Основными недостатками известной композиции являются низкие показатели прочности, трещиностойкости и модуля упругости цементного камня, а также низкая водо- и биостойкость, что ведет к снижению долговечности бетонов на его основе.

Для высокопрочных бетонов очень важным является повышение трещиностойкости, которая оценивается удельными энергозатратами на статическое разрушение образца, статическим джеей интегралом, характеризующий энергию вязкого (пластического) разрушения материала у вершины трещины), стати-

ческим коэффициентом интенсивности напряжений при нормальном разрыве, а также биостойкости, оцениваемой по показателю развития микроорганизмов на поверхности образцов.

Сущность изобретения

Технический результат, который достигается при использовании заявленного изобретения, заключается в повышении физико-механических характеристик цементного камня, что ведет к повышению прочности, трещиностойкости и увеличению долговечности бетонов на его основе, а также в снижении расхода портландцемента путем замены его карбонатно-кварцевым наполнителем минерального происхождения и применении в рецептуре смеси хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида.

Сущность изобретения заключается в том, что композиционное вяжущее включает портландцемент, наполнитель, суперпластификатор, причем в качестве наполнителя используют смесь кварцевого и известнякового порошков дисперсностью соответственно 300 и 600 м²/кг, взятых в соотношении 3:1, и дополнительно содержит смесь хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида, в качестве суперпластификатора используют сухой суперпластификатор "Melflux 5581F", при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Портландцемент	47,5-50,5
Кварцевый порошок с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$	36-38
Известняковый порошок с $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$	12,1-12,69
Сухой суперпластификатор «Melflux 5581F»	0,2-0,21
Смесь хлорметил-/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида	1,2-1,6

В табл. 1 представлены исследуемые составы композиционных вяжущих, в табл. 2 - физико-механические свойства и биостойкость композитов на основе композиционного вяжущего.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Композиционное вяжущее включает портландцемент, наполнитель, суперпластификатор, причем в качестве наполнителя используют смесь кварцевого и известнякового порошков дисперсностью соответственно 300 и 600 м²/кг, взятых в соотношении 3:1, и дополнительно содержит смесь хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида, в качестве суперпластификатора используют сухой суперпластификатор "Melflux 5581F", при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Портландцемент	47,5-50,5
Кварцевый порошок с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$	36-38
Известняковый порошок с $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$	12,1-12,69
Сухой суперпластификатор «Melflux 5581F»	0,2-0,21
Смесь хлорметил-/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида	1,2-1,6

Для изготовления композиционного вяжущего применялись следующие материалы:

портландцемент М500-Д0 Н производства Ульяновского цементного завода, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 10178;

вода техническая по ГОСТ 23732-2011;

кварцевый наполнитель: порошок на основе песка Смольнинского карьера Республики Мордовия, известняковый наполнитель: порошок следующего химического состава, %: SiO₂ - 0,29; Al₂O₃ - 0,09; Fe₂O₃ - 0,09; CaO - 51,50; MgO - 4,52; SO₃ - 0,18; K₂O - 0; Na₂O - 0,04; Cl - 0,007; W - 0,65; потери при прокаливании - 43,77;

пластифицирующая добавка: сухой суперпластификатор нового поколения "Melflux 5581F";

биоцидная добавка: препарат, представляющий собой смесь хлорметил/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида. Характеристики: плотность при температуре 20°C составляет 1,0255 г/мл, вязкость при температуре 20°C составляет <12 мПа/с, pH 5, показатель преломления равен 1,376, точка вспышки - более 100°C, температура кипения - 116°C, препарат по классу химической опасности относится к IV классу токсичности (малоопасное соединение), не вызывает аллергических реакций.

В качестве наполнителя в композиционном вяжущем используется смесь микрокварца и карбонатной породы. Признак, указывающий, что "в качестве наполнителя содержит смесь кварцевого и известнякового порошков", позволяет достичь снижения расхода портландцемента путем замены его реакционно-реологической добавкой. Биоцидная добавка способствует повышению биостойкости смесей. При-

знаки, указывающие на соотношение масс, направлены на оптимизацию состава и достижение заявленного технического результата.

Образцы для испытаний с применением композиционного вяжущего и прототипа (табл. 1) изготавливали следующим образом. Сначала в работающий смеситель вводились все сухие компоненты, затем подавалось отмеренное количество воды затворения, в которой предварительно растворялись пластифицирующая и биоцидная добавки. Количество жидкой фазы брали во всех случаях с учетом обеспечения равной подвижности.

Полученные образцы набирали прочность в течение 28 сут в нормальных условиях, после чего измерялись физико-механические характеристики цементного камня (призменная прочность, биологическая стойкость).

Физико-механические свойства и биостойкость цементного камня на композиционном вяжущем (в возрасте 28 сут, при нормальных условиях твердения) при различных соотношениях компонентов приведены в табл. 2.

Таким образом, предлагаемый состав имеет следующие преимущества по сравнению с прототипом: повышены физико-механические характеристики цементного камня: прочность на изгиб и прочность на сжатие;

экономический эффект достигается за счет снижения расхода портландцемента путем замены его реакционно-реологическим наполнителем минерального происхождения и применения в рецептуре биоцидной добавки.

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов в составах, мас. %					
	1	2	3	4	5	6 (Прототип)
Портландцемент	52	50,5	49	47,5	45	52
Доменный гранулированный шлак	–	–	–	–	–	35,8
Карбонатная мука	–	–	–	–	–	4
Карбонат калия	–	–	–	–	–	8
Сухой пластификатор	0,2	0,2	0,21	0,21	0,22	0,2
Кварцевый порошок с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$	35	36	37	38	39	–
Известняковый порошок с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$	11,8	12,1	12,39	12,69	13,98	–
Смесь хлорметил-/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида	1	1,2	1,4	1,6	1,8	–

Примечание: количество воды при приготовлении составов принималось с учетом обеспечения равной подвижности смеси

Таблица 2

№ состава	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Степень развития плесневых грибов		Радиус зоны ингибирования роста грибов, мм	Характеристика материалов по ГОСТ 9.049.91	Прочность при раскалывании, МПа	Удельные энергозатраты на статическое разрушение образцов, Дж/м ²	Статический джей интеграл, Дж	Статистический коэффициент интенсивности напряжений при нормальном разрыве, МПа·м ^{1/2}
			Метод 1	Метод 3						
1	9,2	105,0	0	0	2,0	Фунгициден	5,0	130,0	44,4	1,1
2	13,1	138,0	0	0	4,0	Фунгициден	6,0	139,0	45,0	1,2
3	14,0	142,3	0	0	6,0	Фунгициден	6,8	149,0	45,5	1,27
4	13,6	136,0	0	0	10,0	Фунгициден	6,6	145,0	44,9	1,22
5	9,8	112,0	0	0	14,0	Фунгициден	6,0	141,0	44,3	1,2
6 (прототип)	9,0	100,0	1	3	–	Грибостоек	2,5	60,1	7,83	0,48

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Композиционное вяжущее, включающее портландцемент, наполнитель, суперпластификатор, отличающееся тем, что в качестве наполнителя используют смесь кварцевого и известнякового порошков дисперсностью соответственно 300 и 600 м²/кг, взятых в соотношении 3:1, и дополнительно содержит смесь хлорметил-/метилизотиазолона, четвертичного аммониевого соединения, формальдегида и производных формальдегида, в качестве суперпластификатора используют сухой суперпластификатор "Melflux 5581F", при следующем соотношении компонентов, мас. %:

портландцемент - 47,5-50,5;
кварцевый порошок с $S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$ - 36,0-38,0;
известняковый порошок с $S_{уд}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$ - 12,1-12,69;
сухой суперпластификатор "Melflux 5581F" - 0,2-0,21;
смесь хлорметил/метилизотиазолона,
четвертичного аммониевого соединения,
формальдегида и производных формальдегида - 1,2-1,6.

