



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **125841** (13) **C2**
(51) МПК

C04B 28/14 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
C04B 14/10 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C04B 111/27 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2020 08431**
(22) Дата подання заявки: **29.12.2020**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **16.06.2022**
(41) Публікація відомостей про заявку: **07.04.2021, Бюл.№ 14**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **15.06.2022, Бюл.№ 24**

(72) Винахідник(и):
**Плугін Андрій Аркадійович (UA),
Єфіменко Артем Сергійович (UA),
Геворкян Едвін Спартакович (UA),
Борзяк Ольга Сергіївна (UA),
Панченко Сергій Володимирович (UA),
Ватуля Гліб Леонідович (UA),
Плугін Олексій Андрійович (UA),
Суханова Юлія Андріївна (UA),
Калюжна Олена Вячеславівна (UA),
Крикун Оксана Петрівна (UA),
Плугін Дмитро Артурович (UA)**

(73) Володілець (володільці):
**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО
ТРАНСПОРТУ,
УкрДУЗТ, НДЧ, майдан Фейєрбаха, 7, м.
Харків-50, 61050 (UA)**

(74) Представник:
**ПРОРЕКТОР З НАУКОВОЇ РОБОТИ -
ВАТУЛЯ ГЛІБ ЛЕОНІДОВИЧ**

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 107683 C2, 10.02.2015
UA 99560 C2, 27.08.2012
SU 1685888 A1, 23.10.1991
RU 2381191 C2, 10.02.2010
CN 109721320 A, 07.05.2019
CN 111848078 A, 30.10.2020
GB 1508866 A, 26.04.1978
WO 2016079098 A1, 26.05.2016

UA 125841 C2

(54) ГІПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ВИСОКОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ (ВАРІАНТИ)

(57) Реферат:

Винахід належить до технології виробництва будівельних матеріалів, а саме гіпсових в'язучих речовин. Гіпсове в'язуче містить, мас. %: гіпс-півгідрат - 57-75; шлак доменний гранульований мелений - 23-40; нанодисперсну мінеральну добавку - 2-4; пластифікуючу добавку - 0-3. Нанодисперсною мінеральною добавкою може бути нанодисперсний глинозем з розміром частинок 50-80 нм або мікрокремнезем з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 %. Винахід забезпечує підвищення водостійкості гіпсового в'язучого, а саме забезпечує отримання гіпсового в'язучого з коефіцієнтом розм'якшення від 0,8 до 1.

Винахід належить до технології виробництва будівельних матеріалів, а саме гіпсових в'язучих речовин.

Відомий гіпс будівельний [1], що є мономінеральною в'язучою речовиною, складається із гіпсу-півгідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та характеризується високою швидкістю твердіння, достатніми фізико-механічними властивостями. Його недоліком є низька водостійкість - коефіцієнт розм'якшення (водостійкості) складає $K_p=0,2-0,4$. Оскільки водостійкими є будівельні матеріали, K_p яких є не меншим, ніж 0,8, галузь застосування гіпсу будівельного і матеріалів на його основі обмежується сухими приміщеннями.

Відоме модифіковане високоміцне гіпсове в'язуче [1, стор.52], що містить гіпс-півгідрат та мінеральні добавки - 2-3 % вапна, 5-10 % пуцоланової добавки метакаоліну Геокон з цементом, пластифікуючу добавку Melflux. За рахунок застосування мінеральних добавок, якими є інші в'язучі та пуцолани, вдалось підвищити K_p до 0,5-0,6.

Найбільш близьким за технічною суттю є гіпсове в'язуче [2], що містить гіпс-півгідрат та 14 % нанодисперсного мінерального наповнювача - ультрадисперсного цеоліту. За рахунок того, що середній розмір частинок цеоліту складає 1,3 мкм, а 11 % частинок мають розміри менше 30 нм, вдалось підвищити коефіцієнт розм'якшення до 0,84.

До недоліків цього в'язучого слід віднести те, що 0,84 лише незначно перевищує величину 0,8 і не наближається до 1, отже, його можна вважати обмежено водостійким.

Задачею пропонованого винаходу є отримання гіпсового в'язучого з коефіцієнтом розм'якшення K_p , більшим ніж 0,8 і таким, що наближається до 1.

Поставлена задача вирішується зміною складу відомого гіпсового в'язучого, що містить гіпс-півгідрат, мінеральну добавку шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсну мінеральну добавку, пластифікуючу добавку лігносульфонату натрію або сульфонафталінформальдегіду шляхом заміни ультрадисперсного цеоліту мінеральною добавкою шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсним мінеральним наповнювачем і пластифікуючою добавкою, за наступного співвідношення компонентів, мас. %: гіпс-півгідрат - 57-75; шлак доменний гранульований мелений - 23-40; нанодисперсний мінеральний наповнювач нанодисперсний глинозем або мікрокремнезем - 2-4; пластифікуюча добавка - 0-3. Розмір частинок нанодисперсного глинозему повинен складати 50-80 нм, а у мікрокремнеземі вміст частинок розміром менше ніж 5 мкм повинен бути не менше ніж 20 %. Пластифікуючою добавкою може бути лігносульфонат натрію або сульфонафталінформальдегід.

Відхилення від складу не дозволяє вирішити поставлену задачу.

Продуктом гідратації гіпсу-півгідрату є гіпс-двогідрат, з довгуватих призматичних або голкоподібних кристалів якого утворюється гіпсовий камінь. Низьку водостійкість гіпсу пояснюють пористістю гіпсового каменю, високою розчинністю гіпсу-двогідрату, особливо з торцеві кристалів, розклинювальною дією молекул води, що проникає у міжкристалічні пори.

Розглянуті способи підвищення водостійкості гіпсу забезпечують захист його кристалів від впливу води та ущільнення гіпсового каменю. Це здійснюється за рахунок формування щільної структури композиційного матеріалу, у якому грані кристалів захищені від впливу води частинками мінеральних добавок, продуктів гідратації портландцементу, нанодисперсних мінеральних наповнювачів.

Гіпс є дисперсною системою, у якій дисперсною фазою є кристали гіпсу та частинки мінеральних наповнювачів, а дисперсійним середовищем - поровий електроліт. Поверхня кристалів і частинок у такій системі набуває електроповерхневих потенціалів і поверхневих зарядів. У кристалів гіпсу-двогідрату подовжні грані мають позитивний поверхневий заряд, торцеві грані - негативний. Частинки доменного граншлаку і мікрокремнезему характеризуються негативним поверхневим зарядом, а наноглинозему - позитивним. Між частинками і гранями з однойменними поверхневими зарядами утворюються електрогетерогенні контакти, які можуть мати достатню міцність у сухому стані, проте не є водостійкими. Між частинками і гранями з різнойменними поверхневими зарядами утворюються міцні водостійкі електрогетерогенні контакти. Отже, основною задачею підвищення водостійкості є створення за рахунок мінеральних добавок, у т.ч. нанодисперсних, щільної структури з максимальною кількістю електрогетерогенних контактів між всіма кристалами і частками.

На фіг. 1 показана умовна схема структури гіпсового каменю з наповнювачем (F) та нанодисперсним наповнювачем: а - з мікронаповнювачем з негативним поверхневим зарядом (SF^-); б - з мікронаповнювачем з позитивним поверхневим зарядом (SF^+). На фіг. 2 - електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу гіпсового каменю з добавками шлаку $S/(G+S)=0,4$ і нанодисперсного глинозему, $MF=0,02$: а - $\times 300$; б - $\times 2000$. На фіг. 3 - залежність коефіцієнту розм'якшення K_w гіпсового каменю з добавкою шлаку від вмісту нанодисперсного наповнювача

MF/(G+S) нанодисперсного глинозему (а) та мікрокремнезему (б) за різного вмісту шлаку S/(G+S) та водотвердого відношення W/(G+S) у віці 2 годин (2h - а), 5 діб (5d - а) і 7 діб (б).

Умовна схема структури гіпсового каменю з наповнювачем і нанодисперсним наповнювачем, у якій забезпечуються максимальні щільність і кількість електрогетерогенних контактів, наведена на фіг. 1, а електронно-мікроскопічні знімки відколів гіпсового каменю з добавками шлаку та нанодисперсного глинозему - на фіг. 2. Із електронно-мікроскопічного знімку фіг. 2, б видно, що кристали гіпсу прилягають до поверхні частинки шлаку своїми подовжніми гранями так, як вказано на схемах фіг. 1 а і б. На знімку фіг. 2, б спостерігаються сфероліти кристалів гіпсу, які утворились навколо нанодисперсних частинок глинозему, що також відповідає схемі, наведеній на фіг. 1, б. Це підтверджує утворення структури, яка відповідає схемам, наведеним на фіг. 1.

Вплив структури та електрогетерогенних контактів, створюваних шляхом уведення нанодисперсного мінерального наповнювача підтверджується залежностями коефіцієнту розм'якшення на від вмісту цього наповнювача, наведеною на фіг. 3. Із графіків видно, що зі збільшенням вмісту нанодисперсних наповнювачів коефіцієнт розм'якшення зростає і набуває значень, більших 0,8, що пояснюється ущільненням структури, утворенням додаткової кількості електрогетерогенних контактів, захистом граней кристалів від впливу води.

Склад гіпсового в'язучого та порівняльні показники водостійкості наведені у табл. 1.

Таблица 1

Показники	Величина для складу:		
	Аналога	Прототипу	Запропонованому у винаході
Назва в'язучого, джерело	Модифіковане високоміцне гіпсове в'язуче [1, стор.52]	Модифіковане ультрадисперсним цеолітом гіпсове в'язуче [2]	
Мінеральна добавка (інше в'язуче, наповнювач) та її вміст, %	Вапно - 2-3 % Пуцолланова добавка Геокон (метаколін) з цементом - 5-10 %	Ультрадисерсний цеоліт - 14 %	Шлак доменний гранульований мелений - 23-40 %
Нанодисперсний мінеральний наповнювач та його вміст, %	-		Нанодисперсний глинозем - 2-4 %
Пластифікатор та його вміст, %	Суперпластифікатор Melflux - 0,6 %	-	Пластифікатор (лігносульфонат або сульфонафталін-формальдегід) - 0-3 %
Коефіцієнт водостійкості (розм'якшення) Кр	0,5-0,6	0,84	0,8-1

20

Технічний результат винаходу полягає у забезпеченні коефіцієнту розм'якшення від 0,8 до 1 у запропонованому діапазоні складу гіпсового в'язучого.

Джерела інформації:

1. Дворкін, Л.И. Модифіковані гіпсові і сульфатно-шлакові в'язучі та матеріали на їх основі / Л.И.Дворкін, О.Л. Дворкін, А.В. Мироненко, Т.О. Поліщук-Герасимчук, М.Г. Кундос. - Рівне: НУВГП, 2011. - 188 с.

2. Egorova, A. D., & Filippova, K. E. (2019). Ultra-disperse modifying zeolite-based additive for gypsum concretes. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 687, 022030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022030>

30

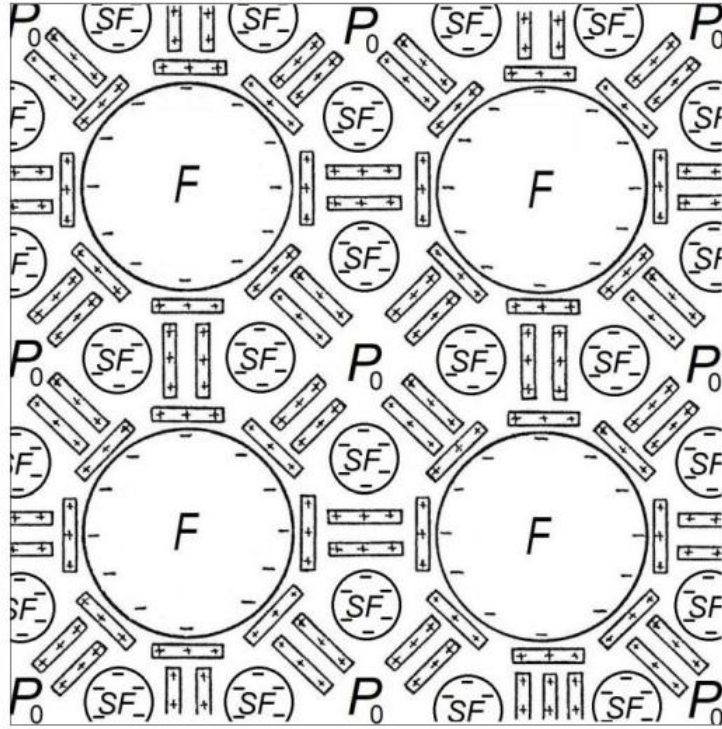
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5 1. Гіпсове в'язуче, що містить гіпс-півгідрат, мінеральну добавку шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсну мінеральну добавку, пластифікуючу добавку лігносульфонату натрію або сульфонафталінформальдегіду, яке **відрізняється** тим, що як нанодисперсну мінеральну добавку містить нанодисперсний глинозем з розміром частинок 50-80 нм, за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

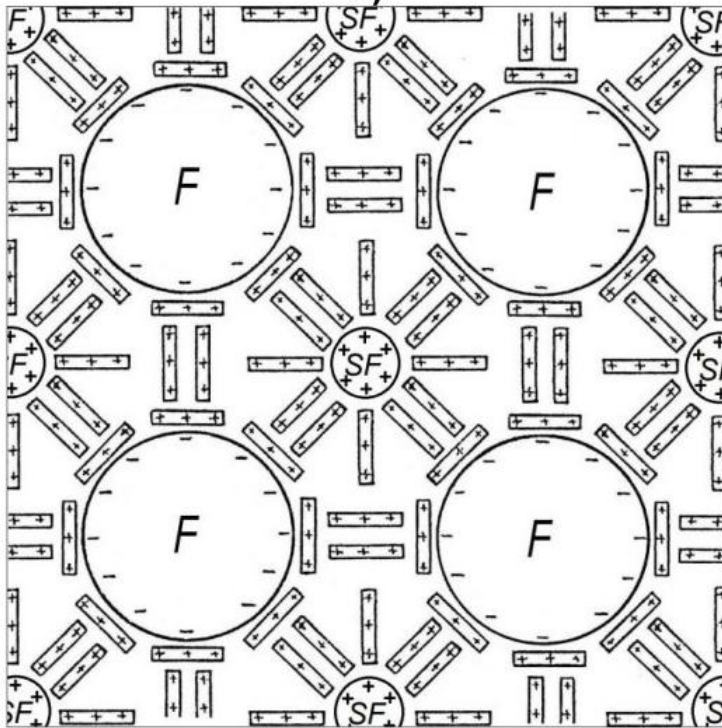
гіпс-півгідрат	57-75
шлак доменний гранульований мелений	23-40
наноглинозем	2-4
пластифікуюча добавка	0-3.

10 2. Гіпсове в'язуче, що містить гіпс-півгідрат, мінеральну добавку шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсну мінеральну добавку, пластифікуючу добавку лігносульфонату натрію або сульфонафталінформальдегіду, яке **відрізняється** тим, що як нанодисперсну мінеральну добавку містить мікрокремнезем з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 %, за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

гіпс-півгідрат	57-75
шлак доменний гранульований мелений	23-40
мікрокремнезем	2-4
пластифікуюча добавка	0-3.

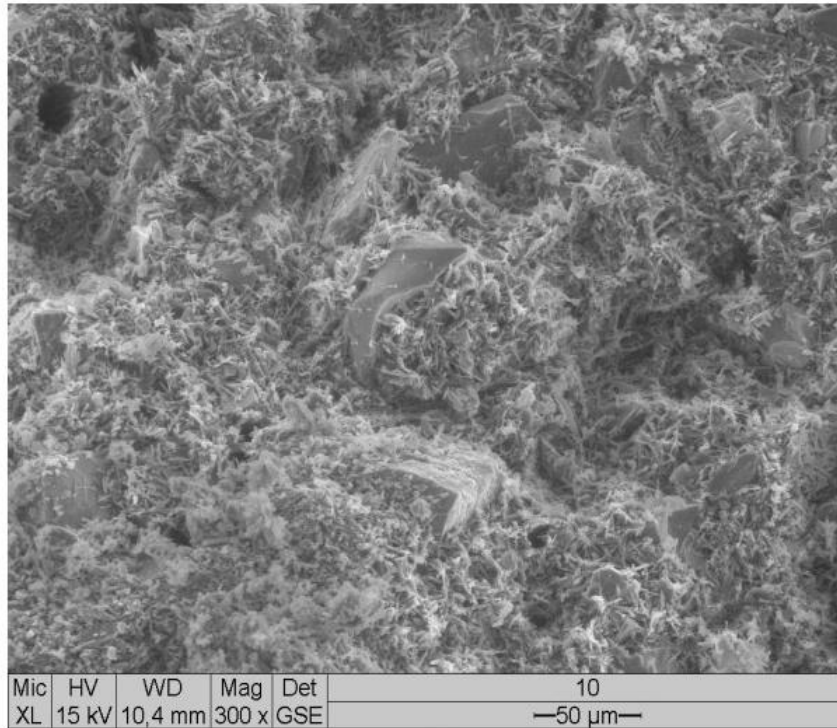


a)

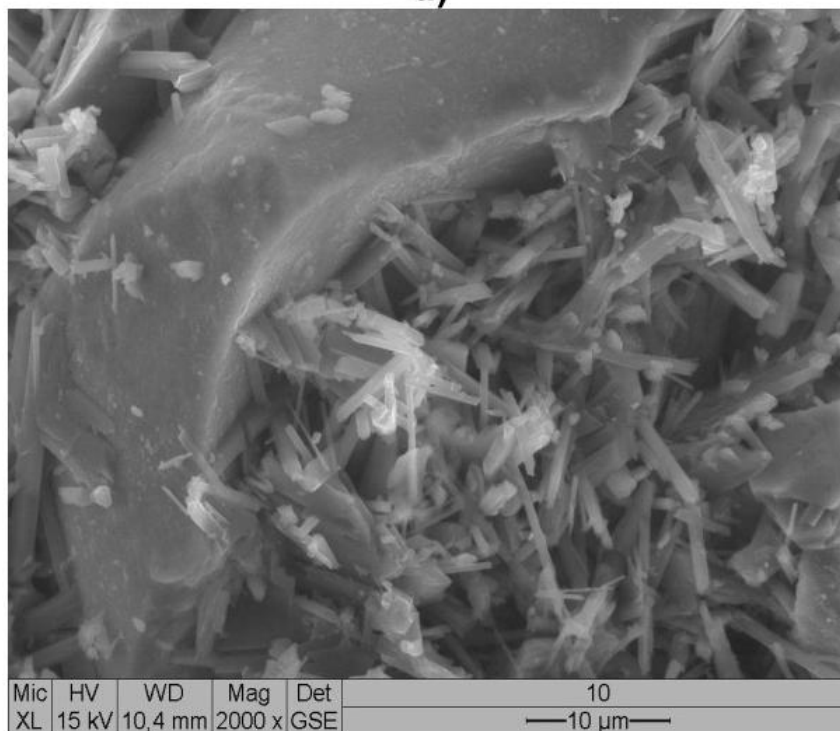


b)

Fig. 1

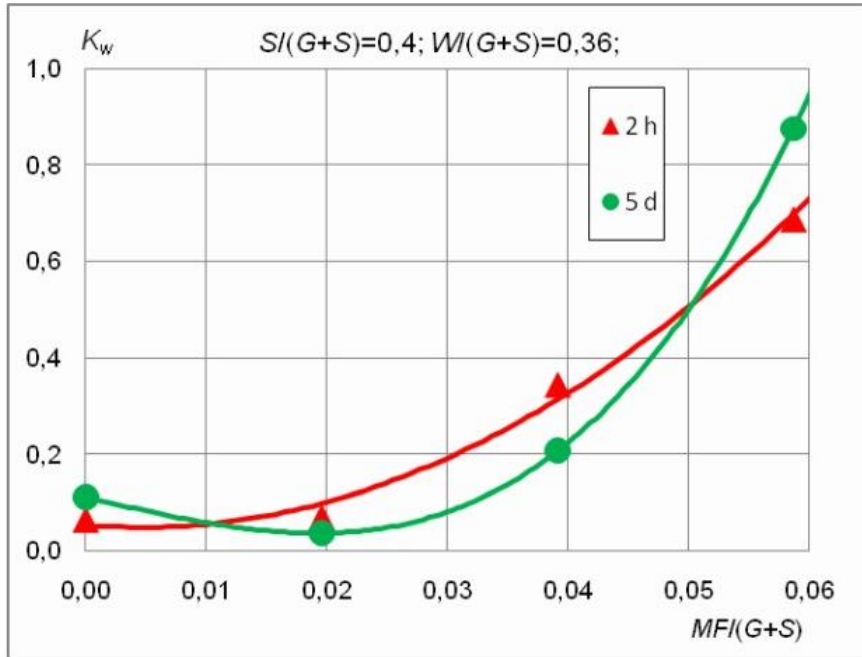


a)

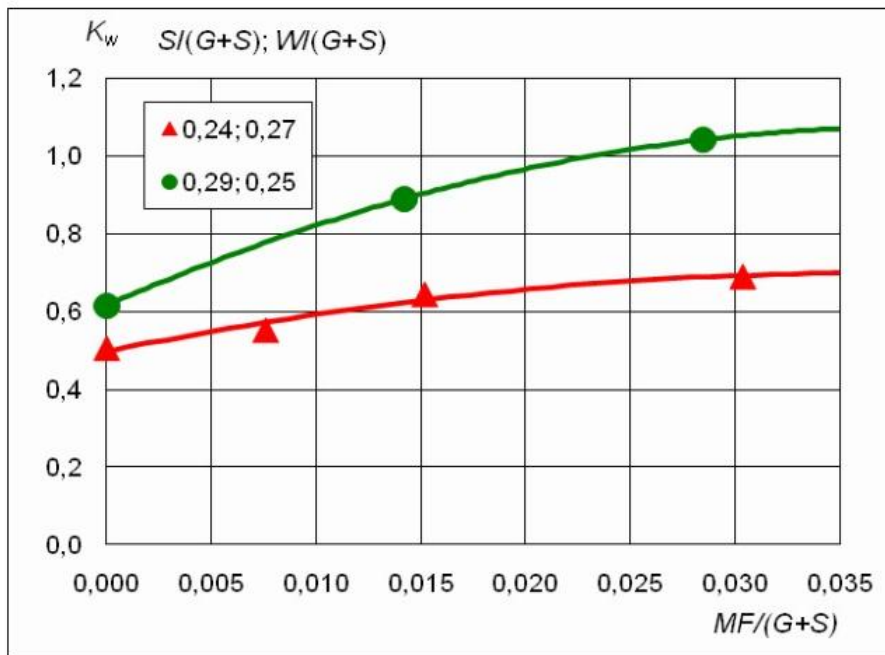


b)

Fig. 2



a)



б)

Фіг. 3