



(51) МПК
C04B 7/00 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008123263/03, 20.11.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.11.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.11.2005 FI 20051183

(43) Дата публикации заявки: **27.12.2009** Бюл. № 36

(45) Опубликовано: **20.04.2011** Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2233254 C2, 27.07.2004. US 4588443 A, 13.05.1986. US 6402831 B1, 30.10.1998. CN 1519209 A, 11.08.2004. WO 9829601 A2, 09.07.1998.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **18.06.2008**

(86) Заявка РСТ:
FI 2006/000381 (20.11.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/057510 (24.05.2007)

Адрес для переписки:

191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-ПАТЕНТ", пат. пов. В.В.Дощечкиной

(72) Автор(ы):

ВИРТАНЕН Пентти (FI)

(73) Патентообладатель(и):

НОРДКАЛК ОЙЙ ЭЙБИПИ (FI)

(54) ВОДНАЯ СУСПЕНЗИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения водной суспензии на основе гидравлического связующего и к способу получения затвердевшего камнеподобного материала. Композицию присадок в водной фазе добавляют в связующее, причем композиция включает частицы карбоната кальция, имеющие средний размер 2-200 нм, для того чтобы получить водную суспензию, и при необходимости в эту суспензию добавляют минеральные наполнители, чтобы получить

твердеющую штукатурную или бетонную смесь. Помимо карбоната кальция композиция присадок может также содержать гидрокарбонат кальция и метакаолиновый клинкер. Изобретение развито в зависимых пунктах формулы изобретения. Технический результат изобретения - улучшение свойств продуктов, связанных при помощи гидравлических связующих, и упрощение получения бетона и штукатурной смеси, повышение морозостойкости и ускорение набора прочности. 3 н. и 21 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C04B 7/00 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008123263/03, 20.11.2006**

(24) Effective date for property rights:
20.11.2006

Priority:

(30) Priority:
18.11.2005 FI 20051183

(43) Application published: **27.12.2009 Bull. 36**

(45) Date of publication: **20.04.2011 Bull. 11**

(85) Commencement of national phase: **18.06.2008**

(86) PCT application:
FI 2006/000381 (20.11.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/057510 (24.05.2007)

Mail address:

191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230, "ARS-PATENT", pat. pov. V.V.Doshchekinoj

(72) Inventor(s):

VIRTANEN Pentti (FI)

(73) Proprietor(s):

NORDKALK OJJ EhbIPI (FI)

(54) AQUEOUS SUSPENSION BASED ON HYDRAULIC BINDER AND METHOD OF PREPARING SAID SUSPENSION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: additive composition in aqueous phase is added to the binder, where the composition contains calcium carbonate particles having average size of 2-200 nm in order to obtain an aqueous suspension, and if needed, mineral filling materials are added to this suspension in order to obtain curing plaster or concrete mixture. Besides calcium

carbonate, the additive composition can also contain calcium hydrocarbonate and metakaolin clinker. The invention is developed in subclaims.

EFFECT: improved properties of products bound using hydraulic binder, and easier preparation of concrete and plaster, high frost resistance and faster strength gain.

24 cl

R U 2 4 1 6 5 7 9 C 2

R U 2 4 1 6 5 7 9 C 2

Настоящее изобретение относится к способу получения водной суспензии на основе гидравлического связующего в соответствии с ограничительной частью пункта 1 формулы изобретения.

5 Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения затвердевшего камнеподобного материала в соответствии с ограничительной частью пункта 17 формулы изобретения и к продукту в соответствии с ограничительной частью пункта 21 формулы изобретения.

10 Продукты, такие как бетоны и штукатурные смеси, в которых в качестве вяжущего материала используется цемент и соответствующие гидравлические связующие, являются широко известными и хорошо изучены. Связанные с ними проблемы также хорошо известны. К проблемам способов получения, в частности, относится избыточная вода, остающаяся после поглощения химически связывающейся воды, 15 необходимой для реакции гидравлического связующего, и гелевой воды (воды, поглощенной гелем в цементном растворе). Остаточная вода сказывается на технологических свойствах продукта. Разработаны пластификаторы, служащие для уменьшения количества этой остаточной воды, однако они присоединяются к химически активным участкам цементных частиц и конкурируют с ионами, 20 образующимися в ходе реакции гидратации. В большинстве случаев пластификаторы представляют собой органические полимеры, и их нежелательно использовать в бетоне в большом количестве.

Еще одним существенным недостатком является гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующийся в процессе гидратации в количестве 0,29 кг на килограмм цемента. 25 Некоторые из кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ представляют собой гексагональные пластины со слабой структурой. Чтобы решить эту проблему, для уменьшения количества гидроксида кальция используют пуццолановый материал, такой как оксид кремния SiO_2 . Однако, несмотря на то, что пуццолановые материалы расходуют гидроксид 30 кальция в ходе пуццолановой реакции, для того чтобы ослабить структуру, им требуется большее количество воды, чем расходуется в пуццолановой реакции.

В известных бетонных конструкциях в затвердевшем цементе, кроме того, появляются микротрещины, причем эти микротрещины вызываются, наряду с 35 прочими причинами, аутогенными усадками. Для того чтобы это предотвратить, необходимо более высокое отношение «в/ц», чем подразумевают химическая вода и гелевая вода. Отношение «в/ц» означает массовое соотношение между водой и связующим.

Еще одной проблемной зоной является зона соединения, то есть переходная зона 40 между цементным тестом и заполнителем, в которой возникает наибольшее количество внутренних трещин. При обследовании трещин в бетонной конструкции было установлено, что трещины всегда начинаются в этой зоне соединения и далее распространяются в штукатурную массу. Можно уменьшить размер переходной зоны за счет уменьшения отношения в/ц, но возникают сложности: либо ухудшаются 45 технологические характеристики, либо требуется большее количество пластификатора.

Еще одна проблема заключается в том, что при современной технологии следует ограничивать применение термической обработки, поскольку тепловое расширение 50 бетона протекает нелинейно, и различные компоненты бетона имеют разные коэффициенты теплового расширения. На них оказывает влияние воздух, растворенный в воде, воздух в газообразном состоянии и вода в бетоне. Следовательно, невозможно полностью использовать сокращенное время обработки, которое позволяет использовать термическая обработка - в соответствии с

эмпирическим методом время обработки сокращается наполовину при повышении температуры на каждые 10° . Промышленное производство строительных компонентов требует более короткого времени твердения бетона, что становится возможным при переходе от механизации к автоматизации, снижающей себестоимость продукции. В случае бетонирования на месте, например, термическая обработка также ускоряет работу.

Расчетный срок эксплуатации современных бетонов составляет всего лишь 50 лет, что наглядно показывает масштаб проблемы. В 2005 году в качестве стандарта был введен срок эксплуатации в 100-200 лет. В основном это проистекает из решения увеличить защитный период для стали. Однако обстоятельства, при которых, по существу, будет увеличиваться срок эксплуатации бетона, остаются невыясненными.

Задачей настоящего изобретения является разработка решения для улучшения свойств изделий, связанных при помощи гидравлических связующих, таких как портландцемент и шлакопортландцемент, и для упрощения получения бетона и штукатурной смеси. Еще одной задачей изобретения является уменьшение или полное устранение проблем, возникающих при производстве затвердевших изделий на основе гидравлических связующих.

Кроме того, задачей настоящего изобретения является разработка группы связующих агентов, которые могут быть использованы для создания продуктов наивысшего качества без увеличения затрат.

В соответствии с настоящим изобретением было установлено, что особенностью коллоидных частиц является то, что тепловое кинетическое движение, то есть броуновское движение, и силы отталкивания между частицами могут нейтрализовать влияние силы тяжести. Коллоидные частицы представляют собой частицы, размер которых составляет приблизительно 1 нм-1 мкм. В суспензии, такой как суспензия, включающая гидравлическое связующее, механические, капиллярные и флокуляционные силы малы. Следовательно, суспензия является стабильной, когда преобладают коллоидные силы.

Кроме того, характеристикой цементного теста является то, что размер частиц цемента лежит в предколлоидном диапазоне, что придает суспензии высокую когезию и низкую текучесть. Текучесть штукатурной смеси, полученной из цементного теста и наполнителя, уменьшится еще больше, если 90% частиц будут иметь диаметр меньше 60 мкм.

Исходя из вышесказанного, настоящее изобретение основано на предположении о том, что в гидравлических связующих используют комбинацию присадок, включающую наноразмерные частицы карбоната кальция, размер которых составляет 2-1000 нм, предпочтительно приблизительно 2-500 нм, более предпочтительно приблизительно 2-200 нм. Такие коллоидные частицы CaCO_3 размером 2-200 нм препятствуют отделению воды и пластифицируют тесто вяжущего вещества, даже если другие частицы связующей смеси имеют предколлоидный размер и если форм-фактор частиц цемента является неподходящим.

Таким образом, настоящее изобретение предлагает способ получения водной суспензии на основе гидравлического связующего, согласно которому комбинацию присадок добавляют в водной фазе в гидравлическое связующее с образованием водной суспензии. Далее в тексте данная комбинация называется также «композицией присадок», при этом она включает частицы карбоната кальция, в частности частицы осажденного карбоната кальция (ОКК), средний размер которых составляет 2-1000 нм.

Кроме того, настоящее изобретение предлагает водную суспензию гидравлического

связующего, которая включает гидравлическое связующее, смешанное с водой, при этом соотношение между массовыми частями воды и связующего (в/ц) составляет приблизительно от 0,3 до 0,6, и суспензия содержит на 100 массовых частей связующего от 1 до 10 массовых частей частиц карбоната кальция, в частности частиц ОКК, средний размер которых составляет, как правило, от 2 до 1000 нм, предпочтительно от 2 до 200 нм.

Помимо описанных выше компонентов, водная дисперсия присадок может содержать гидрокарбонат кальция и метакатолиновый клинкер, а также возможно очищенный известняк.

Более конкретно, способ согласно настоящему изобретению, главным образом, отличается тем, что сформулировано в отличительной части п.1 формулы изобретения.

Способ получения затвердевшего продукта согласно настоящему изобретению, в свою очередь, отличается тем, что сформулировано в отличительной части п.17 формулы изобретения, а водная суспензия согласно настоящему изобретению отличается тем, что сформулировано в отличительной части п.21 формулы изобретения.

Настоящее изобретение обеспечивает существенные преимущества. Так, используя описанную комбинацию компонентов, можно улучшить с экономической точки зрения свойства изделий, в которых связывание осуществляется при помощи гидравлического связующего. При помощи комбинации присадок можно, помимо прочего, воздействовать на раннюю прочность, морозостойкость, явление выпотевания, пластификацию, размер переходной зоны и срок эксплуатации, а также снижать количество гидравлического связующего.

Настоящее изобретение, наряду с прочим, может использоваться для бетонных конструкций, в которых вытянутые стальные стержни в армированном бетоне заменены пустотелой арматурой, а также для полунатянутых конструкций, в которых предварительно натянутые стали усилены пустотелой арматурой. Продукты, где использованы гидравлические связующие, и которые усовершенствованы при помощи соответствующих комбинаций присадок и используемые для построенных надлежащим образом конструкций, будут рентабельными изделиями длительного пользования, где бы они ни использовались.

Хотя коллоидные частицы карбоната кальция значительно улучшают технологические свойства смесей, комбинация присадок согласно настоящему изобретению может также содержать и пластификатор. Предпочтительно чтобы эффективный пластификатор можно было бы вводить в смесь уже присоединенным к частицам карбоната кальция. Можно добавлять эффективные пластификаторы, присоединенные к частицам CaCO_3 размером <200 нм, в воду для приготовления бетона перед замешиванием бетона. В этом случае пластификация способствует однородному смешению, и не требуется дополнительного времени перемешивания.

При помощи использования комбинации присадок согласно настоящему изобретению можно удовлетворить требования для всех конструкций, используя один базовый состав.

Тип конструкции, которую необходимо построить, будет определять, какие именно продукты (например, пластификатор и бетон) с гидравлическими связующими, как описано выше, будут использованы. На сегодняшний день стандартный ожидаемый срок эксплуатации конструкций лежит в пределах от 50 до 200 лет. Настоящее изобретение в сочетании с соответствующими материалами и производственными технологиями может помочь достичь столь длительных сроков эксплуатации.

Далее настоящее изобретение будет более детально пояснено при помощи подробного описания.

Как указано выше, согласно настоящему изобретению комбинацию/композицию присадок, включающую частицы карбоната кальция, добавляют в гидравлическое связующее для получения водной суспензии. Эти частицы, в частности, представляют собой осажденный карбонат кальция, то есть ОКК. Если ниже не указано иначе, в контексте настоящего изобретения «карбонат кальция» означает осажденный карбонат кальция.

Средний размер частиц карбоната кальция составляет 2-1000 нм, как правило, 200 нм или менее, предпочтительно приблизительно 2-100 нм. Данную композицию присадок удобнее всего вводить в водной фазе, в этом случае водную суспензию связующего смешивают с такой водосодержащей композицией присадок, которая включает частицы карбоната кальция и гидрокарбонат кальция, и величина рН водной фазы которой ниже 7, наиболее предпочтительно приблизительно 5,5-6,5. Гидрокарбонат кальция образуется в композиции присадок во время получения осажденного карбоната кальция, когда гидроксид кальция карбонизируют в условиях, более подробно описанных ниже.

Количество карбоната кальция, которое должно быть добавлено, зависит от площади поверхности связующего, как более подробно описано ниже. Однако обычно оно составляет приблизительно 0,1-20% от количества связующего, в частности, приблизительно 0,5-15 мас.%, более предпочтительно приблизительно 1-10 мас.%.

Следовательно, при получении бетона количество частиц карбоната кальция составляет приблизительно 0,1-100 кг, в частности, приблизительно 0,5-50 кг, в частности, приблизительно 1-20 кг на кубический метр получаемого бетона.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения получают водную суспензию гидравлического связующего, содержащую гидравлическое связующее, замешанное в воде, в этом случае соотношение между массовыми частями воды и связующего (в/ц) составляет приблизительно от 0,3 до 0,6. Такая суспензия содержит на 100 массовых частей связующего 1-10 массовых частей частиц карбоната кальция, средний размер которых составляет 2-1000 нм. Кроме того, она содержит от 0,01 до 1 массовых частей гидрокарбоната кальция.

Наиболее целесообразно, чтобы в водную суспензию также были добавлены частицы метакаолинового клинкера, при этом количество таких частиц после добавления составляет приблизительно 4-30 мас.% от количества связующего. Средний размер использованных частиц метакаолинового клинкера составляет, самое большее, приблизительно 100 мкм; предпочтительно, чтобы 90% частиц были меньше 60 мкм. Их плотность составляет приблизительно 0,6-1,4 г/см³, и они включают 5-70 мас.%, предпочтительно 20-40 мас.% метакаолина.

При необходимости перед добавлением к поверхности частиц карбоната кальция можно присоединить некоторое количество пластификатора. Кроме того, в водную суспензию может быть добавлен известковый порошок, размер частиц которого составляет 0,1-2 мм.

Композицию присадок, включающую частицы карбоната кальция и гидрокарбонат кальция, получают взаимодействием исходного сырья, содержащего оксид кальция, с диоксидом углерода в водной среде, в этом случае кристаллы или частицы карбоната кальция образуются в смеси, величина рН которой ниже 7. В частности, продукт получают

- гидратацией оксида кальция водой при температуре выше 100°C и избыточном давлении с образованием гидроксида кальция и

- карбонизацией образовавшегося гидроксида кальция при температуре приблизительно от 20 до 100°C, наиболее предпочтительно при избыточном давлении, до тех пор, пока величина рН смеси остается ниже 7, с получением водной суспензии, содержащей карбонат кальция и гидрокарбонат кальция.

Получение водной фазы, содержащей частицы карбоната кальция и гидрокарбонат кальция, более подробно описано в нашей параллельной заявке на патент под названием «Способ и устройство для получения суспензий твердых веществ».

Согласно настоящему изобретению можно получать продукт - затвердевший камнеподобный материал, позволяя затвердеть описанной выше водной суспензии с гидравлическим связующим. Заполнитель можно примешивать в водную суспензию способом, по сути известным (per se). Соответственно, если из описанных связующих смесей получают бетон, в качестве заполнителя в смеси добавляют каменный материал. Количество каменного материала составляет приблизительно 50-85% от объема бетона, в частности, приблизительно 65-75%, и он содержит частицы камня разного размера (0,02-16 мм). Крупнозернистая часть заполнителя образована дробленным камнем или природным гравием, а наиболее мелкозернистая часть - природным песком. В качестве заполнителя также может использоваться измельченный бетон.

Комбинация присадок согласно настоящему изобретению может быть использована в бетонах различного типа. Примеры таких бетонов включают:

1. Стандартный бетон, уплотненный вибрационным способом, класс прочности <60 МПа.

2. Самовыравнивающийся бетон, используемый при горизонтальной заливке.

3. Самоуплотняющийся бетон, очень текучий, заполняет форму без необходимости уплотнения механическим способом.

4. Высокопрочный бетон, класс прочности >60 МПа, уплотняющее оборудование по усмотрению.

5. Огнестойкий бетон, класс прочности <60 МПа (>60), уплотняющее оборудование по усмотрению.

6. Морозостойкий бетон, класс прочности <60 МПа<>60 МПа, испытание на морозостойкость, уплотняющее оборудование по усмотрению.

7. Арктический бетон, класс прочности <60 (>60), морозостойкость -50°C, уплотняющее оборудование по усмотрению.

8. Бетон, устойчивый к динамическим нагрузкам, класс прочности <60 МПа (>60 МПа).

9. Коррозионно-стойкий бетон, сульфатостойкий цемент, класс прочности <60 МПа (>60 МПа), уплотняющее оборудование по усмотрению.

Используя комбинацию присадок согласно настоящему изобретению, можно осуществить экономичное производство бетона для рассматриваемых конструкций. Помимо бетонов можно получать штукатурную смесь.

Далее будут более подробно рассмотрены ингредиенты комбинаций присадок, описанных выше, и их влияние на свойства связующих смесей. Следует отметить, что настоящее изобретение не регламентируется данными моделями, несмотря на то, что ниже представлены модели, касающиеся воздействия механизмов ингредиентов.

Основные ингредиенты:

1. гидравлическое связующее;

2. частицы карбоната кальция и гидрокарбонат кальция;
3. метакаолиновый клинкер;
4. известняк $\varnothing 0-8$ мм, в частности, приблизительно $\varnothing 0-2$ мм.

Наиболее приемлемо, чтобы частицы карбоната кальция использовались в такой композиции присадок, которая бы включала частицы карбоната кальция и гидрокарбонат кальция, и величина рН которой была бы ниже 7, предпочтительно приблизительно 5,5-6,5.

Дополнительные ингредиенты:

5. Пластификатор, такой как СаРСЕ (может быть добавлен в смесь в форме карбоната кальция и полимеризованного карбоксильного эфира - polymerized carboxyl ether - РСЕ).

Добавление и использование присадки зависит от способа, при помощи которого уплотняют бетон; при этом возможны как механически уплотняющиеся, так и самоуплотняющиеся растворы.

В настоящем изобретении используют общепринятое гидравлическое связующее, такое как портландцемент, быстротвердеющий цемент, шлакопортландцемент либо аналогичный цемент, способный схватываться или твердеть в присутствии воды. Можно использовать низкотермичный цемент (сокращенно НТ) и сульфатостойкий цемент (сокращенно СС). Последний, как известно, подходит для морских конструкций и конструкций, соприкасающихся с содержащими сульфаты почвами. Однако при помощи раствора согласно настоящему изобретению можно уменьшить чувствительность связующего к требуемым условиям, и в таком случае в описываемых объектах могут быть использованы более доступные типы связующих.

На увеличение прочности рассматриваемого цемента оказывают влияние качество и количество цемента, а также его крупность. Соответственно, грубо измельченный цемент в большинстве случаев медленно реагирует с водой, при этом и скорость, с которой выделяется тепло, будет низкой. Таким образом, связующее обычно измельчают до крупности, составляющей приблизительно $50-1500 \text{ м}^2/\text{кг}$, как правило, приблизительно $100-1000 \text{ м}^2/\text{кг}$, в зависимости от применения. Как правило, крупность составляет приблизительно $150-500 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В настоящем изобретении также могут быть использованы комбинации и смеси связующих. Хорошо известно, что выделение тепла происходит медленнее при использовании шлакопортландцемента, чем при использовании стандартного цемента, при этом можно регулировать схватывание цемента добавлением в портландцемент шлакопортландцемента. Как правило, количество первого компонента (такого как портландцемент) составляет приблизительно 20-98% от массы гидравлического связующего, и соответственно, количество второго компонента (такого как шлакопортландцемент) будет составлять приблизительно 80-2 мас. %.

Согласно настоящему изобретению комбинацию присадок добавляют в связующее или в смесь связующих, при этом наиболее важным ингредиентом этих компонентов является карбонат кальция, используемый в виде наноразмерных частиц карбоната кальция. С их помощью можно существенно воздействовать, прежде всего, на способ, при котором отделяется вода.

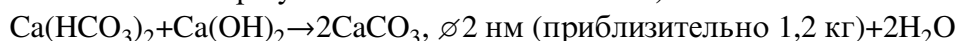
Хорошо известно, что вода отделяется в верхнюю часть, а более тяжелые частицы располагаются в нижней части цементного теста. Кроме того, имеет место микросмешение - такое смешение происходит на микроуровне, и это проявляется на нижней поверхности частиц заполнителя и сталей.

Согласно настоящему изобретению связующее смешивают с наночастицами

карбоната кальция в водной дисперсии; карбонат кальция может быть введен в связующее, например, с водой затворения (водой для приготовления бетона). Вода затворения содержит как наноразмерные частицы карбоната кальция, так и гидрокарбонат кальция, формула которого $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Наноразмерные частицы карбоната кальция, в данном описании также обозначаемые как « $\text{CaCO}_3 < 200 \text{ нм}$ », обладают значительной удельной поверхностью. Обычно используют наночастицы, количество которых составляет приблизительно 2-10 кг/м² бетона, и площадь поверхности которых равняется приблизительно от 50000 до 220000 м².

С гидроксидом кальция, выделяющимся при реакции гидратации связующего, гидрокарбонат кальция, присутствующий в смеси, включающей гидравлическое связующее и наночастицы ОКК (то есть осажденного карбоната кальция), образует дополнительное количество карбоната кальция по следующей реакции (количества рассчитаны на метр кубический бетонной массы):



При взаимодействии продукта гидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, присутствующим в растворе, во всей массе воды затворения образуются частицы, при этом общая площадь их поверхности составляет приблизительно 1500000 м². Площадь поверхности цемента составляет приблизительно 125000 м².

Частицы ведут себя как коллоидные частицы. В избыточных объемах воды они являются очень подвижными, но когда объем воды уменьшается, они загущаются. Результатом является тиксотропное поведение; частицы CaCO_3 размером 2-200 нм пластифицируют цементную штукатурную смесь при перемешивании в процессе работы и отверждают ее, когда перемешивание прекращается, при этом эти частицы предотвращают отделение воды на микроуровне и макроуровне. Часть частиц CaCO_3 размером 2-200 нм остается в капиллярной воде бетона, и в результате они снижают химический потенциал воды и, одновременно, температуру образования льда.

Частицы « $\text{CaCO}_3 < 200 \text{ нм}$ » также служат для выравнивания в/ц отношения частиц цемента разного размера. Когда расстояние между частицами цемента - к большим относятся частицы с $\varnothing > 11 \text{ мкм}$, а к мелким - частицы с $\varnothing < 11 \text{ мкм}$ - постоянное, результатом является существенное изменение в/ц отношения между разными частицами цемента. Небольшие частицы цемента имеют лучший форм-фактор, что частично уравнивает различия.

При введении в связующую смесь частиц « $\text{CaCO}_3 < 200 \text{ нм}$ » согласно настоящему изобретению число их составляет, как правило, 2000-20000 на каждую частицу цемента, и они очень однородно распределены, при этом они частично выравнивают форму неровных больших частиц цемента до сферических форм, что позволяет небольшим частицам цемента ближе придвигаться друг к другу. В результате в/ц отношение между разными частицами цемента выравнивается таким образом, что оно соответствует гидратации.

Как было описано выше, количество гидрокарбоната кальция в связующей смеси изменяется в соответствии с протеканием реакции гидратации. На начальной стадии вместе с водой затворения (или, вообще говоря, «водой гидратации») в смесь добавляют, как правило, приблизительно от 0,01 до 10 массовых частей, в частности, приблизительно от 0,05 до 5 массовых частей гидрокарбоната кальция на 100 массовых частей связующего. Поскольку гидрокарбонат кальция реагирует с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидратации, количество гидрокарбоната

кальция уменьшается, и он лишь в незначительных количествах присутствует в затвердевшем продукте.

В комбинацию присадок также может быть включен метакаолиновый клинкер.

Об использовании метакаолина в качестве добавки в цемент известно *per se*. В этой связи в патентном документе US 6027561 описана композиция, включающая цемент и высокоактивный пуццолан, содержащий метакаолин. Ее получают термической обработкой каолина, отделением его от воды (декантацией) и сушкой осадка при помощи распылительной сушилки, при этом образуются небольшие гранулы (агломерированные капли), диаметр которых составляет по меньшей мере 10 микрон. Они состоят из частиц, размер которых (d_{50}) составляет 5 микрон или менее. В метакаолин может быть добавлен известный диспергатор.

К другим патентным документам, в которых метакаолин используют в качестве добавки в цемент, относятся, например, US 5976241, 5958131, 5626665, 5122191 и 5788762. В последнем из них приведен подробный обзор применения метакаолина и его достоинств в качестве добавки в цемент. Общей отличительной чертой всех решений является использование метакаолина, как такового, при этом эксплуатируются его пуццоланические свойства.

В настоящем изобретении более предпочтительно использовать продукт, описанный в предыдущем патентном документе авторов FI 115046 и включающий сферические пористые агломераты, в свою очередь, по меньшей мере отчасти содержащие частицы метакаолина, при этом размер отдельных пористых агломератов составляет приблизительно 2-500 микрон, в частности, приблизительно 5-200 микрон, и плотность их поверхностного слоя при этом ниже, чем плотность внутренней части. Пористая структура является, по существу, одинаковой в поверхностном слое и во внутренней части.

Продукт может быть получен в соответствии со способом, описанным в патентном документе FI 115047, согласно этому способу каолиновые агломераты, средний размер частиц которых составляет приблизительно 2-100 микрометров, сначала выделяют из каолина, после чего эти агломераты кальцинируют в метакаолин, при этом образуются агломераты, имеющие открытопористую структуру и плотность поверхностного слоя, которая ниже плотности внутренней части, причем пористая структура в поверхностном слое и во внутренней части является одинаковой.

В качестве примера представлен обзор общих свойств частиц метакаолинового клинкера, наиболее предпочтительно использующихся согласно настоящему изобретению.

1. Расстояние между центрами «ц/ц» - 20-40 мкм.
2. Крутая кривая распределения.
3. Плотность $0,7 \text{ г/см}^3$.
4. Сферическая форма.
5. Расход в бетоне 20-60 кг/БЭТ м^2 (по методу БЭТ)
6. Масса абсорбированной воды равна их собственной массе.
7. Время абсорбции - приблизительно 1 минута.
8. Пуццолановая активность 5-40% (5-70%).
9. Они выделяют воду, которую они абсорбировали, в результате внутренней пуццолановой реакции и осаждения $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
10. При абсорбции воды они выделяют газ в виде микропузырьков. Пузырьки содержат воздух или CO_2 , либо их смесь.

В штукатурной смеси и бетоне метакаолиновый клинкер действует таким образом,

что позволяет на стадии смешения использовать достаточное количество воды для получения гомогенной смеси. Например, бетон с в/ц отношением 0,34 при смешивании имеет в/ц отношение 0,4-0,6. Метакаолиновый клинкер высвобождает воду по мере протекания реакции гидратации, то есть образуется внутренняя обводняющая система,
5 в которой метакаолиновый клинкер выступает в роли регулятора воды в тесте.

Благодаря сферической форме и типичной крутой кривой гранулометрического распределения добавленный метакаолиновый клинкер пластифицирует штукатурную смесь. Кроме того, он увеличивает прочность штукатурки за счет пуццолановой
10 реакции и создает регулируемую структуру защитных пор в морозостойких бетонах.

Метакаолиновый клинкер генерирует микропузырьки, пластифицирующие бетон и, в случае возгорания, образующие проход для выходящего газа.

Как описано выше, согласно настоящему изобретению частицы карбоната кальция, добавляемые в связующее в составе воды затворения и имеющие размер частиц
15 меньше 1000 нм, как правило 2-200 нм, осаждаются между частицами цемента, тем самым снижая трение между этими частицами, при этом они выступают в роли пластификатора. Однако можно дополнительно усилить пластификацию при помощи соединения пластификатора с частицами карбоната кальция, в этом случае
20 воздействие пластификатора сохранится постоянным при перемешивании в течение более трех часов. Следовательно, производителям цемента будет известна степень пластичности бетона на протяжении всего процесса вплоть до момента заливки, несмотря на то, что начальное время заливки может меняться. Коллоидные частицы CaCO_3 размером 2-200 нм препятствуют явлению выпотевания и придают
25 штукатурной смеси тиксотропный характер, тем самым предотвращая отделение воды на микро- и макроуровне, а также отделение заполнителя.

Предпочтительно, чтобы количество пластификатора составляло 1-40 мг/м², предпочтительно 4-9 мг/м² площади поверхности частиц карбоната кальция.

Если молекулы пластификатора заранее присоединить к поверхности частиц « $\text{CaCO}_3 < 200$ нм», можно получить следующие преимущества:

1. Может быть использован пластификатор, обладающий только стерическими свойствами.
2. Воздействие на пластичность бетона является долговременным.
3. В тесте образуются небольшие частицы наполнителя.
4. Можно замешивать пластификатор в бетонную воду, в этом случае пластификатор будет эффективно работать от начала перемешивания.
5. Для пластификатора не требуется дополнительного времени перемешивания.
6. Пластифицирующее действие увеличивается.
7. Микро- и макроотделение воды уменьшается.
8. Ранняя прочность не уменьшается.

Можно получить комбинацию карбоната кальция (« $\text{CaCO}_3 < 200$ нм») и пластификатора следующим способом.

Молекулы пластификатора связывают с поверхностью наночастиц CaCO_3 при помощи перемешивания, например, следующих компонентов друг с другом:

« $\text{CaCO}_3 < 200$ нм», процентное содержание твердой фазы 30-37;

GLEN/мкм 5/(поликарбоксилат), процентное содержание твердой фазы 34.

Смесь добавляют в воду, уже содержащую частицы « $\text{CaCO}_3 < 200$ нм» и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, величина рН которой составляет приблизительно 5,5-6,5.

Влияние пластификатора также изучали экспериментально:

Проводили испытание на текучесть путем сравнения штукатурной массы,

изготовленной из полученной смеси, со штукатурной массой, в которой пластификатор примешивали после предварительного смешения, после чего перемешивание продолжали в течение 3 минут.

Смесь «CaCO₃<200 нм»+GL5i имела степень текучести, которая была на 10-15% больше.

Измерения, выполненные с интервалами в 1 ч, 2 ч и 3 ч, показали, что пластичность сохранялась на том же уровне, что и при измерении, выполненном спустя 10 минут после перемешивания. Через 6 часов ранняя прочность составляла 32 МПа при 50°C (≈282°C ч); соответствующее значение для штукатурной смеси, использованной для сравнения, составило 30 МПа. Предварительное присоединение пластификатора не уменьшило влияние «CaCO₃<200 нм» на рост ранней прочности, но степень текучести была несколько улучшена, и время перемешивания ограничено 3 минутами, а начальное время перемешивания - приблизительно 2 минутами.

Добавление 10 кг «CaCO₃<200 нм»/БЭТ м² загущает массу перед добавлением пластификатора. Это загущение исчезает в случае предварительного добавления пластификатора. Помимо упоминавшихся выше компонентов в связующую смесь также может быть добавлен известняк, особенно тонко измельченный известняк.

Такой известняк действует как мелкий наполнитель.

Обычно в водную суспензию добавляют известняк с размером зерна 0,1-2 мм.

Предпочтительно добавлять известковый порошок, содержащий по меньшей мере 30 мас.%, в частности, по меньшей мере 50 мас.%, наиболее предпочтительно 60-100 мас.% карбоната кальция. Количество известкового порошка может быть приблизительно 0,2-4-кратным, предпочтительно приблизительно 0,5-3-кратным массе гидравлического связующего.

Прежде существовала проблема, связанная с кристаллическим известняком: связи в кристаллических кластерах являются слабыми. Однако можно преодолеть это измельчением кристаллического известкового материала при помощи роторной дробилки, в этом случае слабые кристаллические кластеры разрушаются. В качестве варианта эффективным средством для разрушения кристаллических кластеров является высокочастотная вибрационная конусная дробилка.

Остается еще проблема, связанная с тем, что кристаллические поверхности являются гладкими, и адгезия цементного гидрата к поверхности оказывается слабой. Сейчас авторы изобретения обнаружили, что комбинация присадок согласно настоящему изобретению значительно улучшает адгезию. Причиной, наряду с прочим, является то, что адгезия наночастиц к кристаллическим поверхностям является прочной, и основано это, в первую очередь, на силах Ван-дер-Ваальса. Средний размер наночастиц составляет приблизительно 2 нм, в этом случае адгезия частиц «CaCO₃<200 нм» является хорошей.

Кроме того, установлено, что комбинация «CaCO₃<200 нм»+Ca(HCO₃)₂ наряду со слабокислым значением pH (pH приблизительно 5,5-6,5) в воде затворения способствует реакции известняка, имеющего природную величину pH приблизительно 9. Вследствие этого поверхность кристаллов может быть более грубой.

Между разнородной породой и связующим возникает физическая связь и «явление пристенного взаимодействия», относящееся к ней. Однако это явление меньше в случае использования наночастиц («CaCO₃<200 нм»), и оно может быть еще уменьшено за счет снижения отношения вода/цемент (например, в/ц<0,40).

Здесь следует отметить, что силы, действующие между наполнителем и

затвердевшим цементным тестом, нагружающие конструкцию, переносятся через «переходную зону», расположенную между заполнителем и связующим. Можно увеличить прочность продукта (бетона) с гидравлическим связующим за счет увеличения прочности затвердевшего цементного теста. В большинстве случаев это составляет 2/3 улучшения прочности. Кроме того, можно улучшить взаимодействие между заполнителем и затвердевшим цементным тестом, что дает 1/3 улучшения прочности.

В соответствии с настоящим изобретением можно значительно упрочить связь между заполнителем и связующим, в частности, за счет использования мелкого заполнителя, то есть известняка:

1. Возникает физико-химическая связь, например, между известняком и цементным гидратом.

2. При возникновении связи уменьшается соотношение вода/цемент <0,4.

3. Использование наночастиц <200 нм сдерживает в/ц отношение от увеличения («явление пристенного взаимодействия») на поверхности заполнителя.

Далее показано влияние различных ингредиентов комбинации присадок на стрессы, действующие на конструкцию. Следует отметить, что модели, представленные ниже и проиллюстрированные практическим применением, также представляют собой теоретическое исследование, описывающее предполагаемые механизмы. Однако, не желая быть связанными данными интерпретациями, авторы не ограничивают настоящее изобретение этими механизмами.

Морозостойкость бетона

В бетоне (в цементном тесте) морозостойкость может быть изучена на двух уровнях:

1. понижение температуры, при которой происходит образование льда,

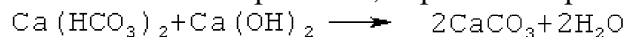
2. создание пространства, учитывающего образование кристаллов льда.

В варианте решения согласно настоящему изобретению температуру, при которой образуется лед, понижают путем добавления в воду затворения наноразмерных частиц CaCO_3 . При помощи этих частиц и поверхностной энергии частиц химический потенциал воды, то есть ее точка замерзания, понижается.

В случаях, когда масса воды затворения составляет 40% от массы цемента, 18,6% воды связывается химически, а 14,4% становится гелевой водой, начинающей замерзать при температуре -78°C и продолжающей замерзать до -192°C . Оставшиеся 7% представляют собой капиллярную воду, начинающую замерзать при температуре 0°C .

Можно понизить диапазон температур льдообразования капиллярной воды за счет использования частиц « $\text{CaCO}_3 < 200 \text{ нм}$ » согласно настоящему изобретению. На поверхности этих частиц температура замерзания молекул воды составляет -192°C , а расстояние между частицами составляет 1,300-600 нм.

Согласно изобретению, первичные кристаллы образуются по реакции



2CaCO_3 , 2 нм, первичные кристаллы,

расстояние между которыми составляет приблизительно 3,5-5 нм.

В присутствии таких частиц температура, при которой происходит образование льда, понижается.

Скопление ионов Ca^{2+} , окружающих частицы CaCO_3 , и радиус кривизны частиц также снижают температуру, при которой происходит образование льда.

В то время как метакаолиновый клинкер абсорбирует воду, пузырьки газа проникают в его пористую структуру, размер таких пузырьков составляет, самое большее, 30 мкм, но, как правило, приблизительно 20 мкм. Количество и размер микропузырьков регулируют при помощи количества метакаолинового клинкера и состава газа, то есть соотношения воздух/CO₂. Газообразный CO₂ реагирует с продуктом реакции гидратации цемента, Ca(OH)₂, так что пузырьки, содержащие только CO₂, полностью исчезают.

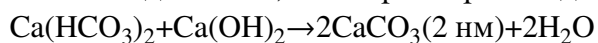
Частицы метакаолина равномерно распределяются в цементном тесте, поскольку они абсорбируют воду, и тесто вокруг частиц на некоторое время загустевает, тем самым не позволяя другим частицам метакаолина проникать в эту область. Пузырьки газа, выходящие с внутренней поверхности частиц метакаолина, остаются рядом с метакаолиновыми частицами, и таким образом, они будут однородно распределены в тесте.

Устойчивость пузырьков газа изучали при помощи вибрации со скоростью 1 импульс/с в течение 1 часа, при этом объем пузырьков сократился на 1,7%.

Далее приведен пример морозостойкой цементной смеси:

20 кг метакаолинового клинкера в цементном тесте, содержащем 250 кг цемента СЕМ I 2,5R и 100 кг воды (в/ц 0,4), расстояние между микропузырьками составляет приблизительно 60 мкм, что дает морозостойкость, соответствующую приблизительно 400 циклам заморозания/таяния. После 400 циклов морозостойкость существенно возросла.

Капиллярные поры на поверхности раскрываются, когда на поверхности осаждается вода. Коллоидные частицы «CaCO₃ 2-200 нм» не позволяют воде проникать в бетон и тем самым, кроме того, предотвращают образование капиллярных пор в поверхностном слое. Частицы «CaCO₃ 2-200 нм», присутствующие в воде, которая, в свою очередь, находится в капиллярных порах, снижают и уменьшают диапазон, в котором происходит образование льда.



Влияние частиц «CaCO₃<200 нм» на снижение вязкости компенсируется значительной площадью поверхности 2 нм частиц CaCO₃ и большой силой отталкивания, являющейся результатом этой значительной площади поверхности.

Как следствие, наночастицы могут использоваться в качестве средства для снижения температуры льдообразования. Пластифицирующий агент, присоединенный к частицам «CaCO₃<200 нм», позволяет сократить или исключить заполненные воздухом поры, размер которых составляет 1-5 мм, такие поры в конструкции имеют тенденцию к заполнению водой.

Ранняя прочность бетона

На сегодняшний день длительное время, требующееся для отверждения продуктам с гидравлическими связующими, препятствует тому, чтобы промышленное производство вышло за рамки стадии механизации. Однако при использовании комбинации присадок согласно настоящему изобретению можно сократить производственное время от момента заливки до разрушения опалубки до стандартного 8-часового рабочего ритма, а также проводить работу посменно. Ключом к сказанному выше является ранняя прочность продукта и соответствующее требуемое время.

Защитная пористость, необходимая для морозостойкости, уменьшает возможность ускорить процесс отверждения при помощи использования тепла из-за внутренних разрушений в бетоне. С другой стороны, добавление большего количества цемента

приводит к большему количеству капиллярной воды.

При помощи метаксаолинового клинкера и наночастиц CaCO_3 можно решить эту проблему и способствовать будущей автоматизации бетонной промышленности.

Метаксаолиновый клинкер создает такие условия, при которых разные стадии изготовления бетонных изделий имеют требуемое в/ц соотношение. Например:

1. Цементное тесто (в/ц 0,4) получают из следующих ингредиентов:

цемент	250 кг
вода, в/ц 0,4	100 кг
$\text{CaCO}_3 < 200 \text{ нм} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	≈11 кг
пластификатор	()

2. Добавление метаксаолинового клинкера, в/ц - 0,32, 20 кг

метаксаолиновый клинкер поглощает воду	-20 л
микропузырьки	+20 л
в/ц	$(100-20)/250=0,32$

3. В процессе гидратации метаксаолиновый клинкер плотно заполняется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и продуктами пуццолановой реакции

≈20 кг пуццолановой воды

$\text{в/ц} = (80 \text{ кг} + 18,5 \text{ кг}) / 250 = 0,39$

в/ц

при перемешивании 0,4

ранняя прочность 0,32

конечная прочность 0,39.

При таком способе получают расстояние между частицами цемента в 600 нм.

Ранняя прочность бетона складывается из многих факторов. Соотношение воды и цемента определяет расстояние между частицами цемента, то есть расстояние, которое должны заполнить гидратированные кристаллы. Согласно известной технологии при замешивании бетона в/ц отношение должно быть высоким, чтобы получился однородный продукт. Ранняя прочность, однако, требует низкого в/ц отношения, при котором частицы цемента удерживаются близко друг к другу. Для конечной прочности в/ц отношение должно составлять приблизительно 0,4, чтобы избежать напряжений, вызываемых аутогенными усадками и приводящих к появлению микротрещин. Если в/ц отношение не превышает 0,4, переходная зона между заполнителем и тестом вяжущего вещества уменьшается.

Частицы « CaCO_3 2-200 нм» оказывают существенное положительное воздействие на раннюю прочность. Наночастицы CaCO_3 равномерно распределяются в воде затворения, при этом они занимают пространство между частицами цемента, что сокращает путь гидратам до 600-200 нм=400 нм, что эквивалентно в/ц приблизительно 0,2.

Самоуплотняющийся бетон

Проблема самоуплотняющегося бетона заключается в его чувствительности к изменениям. Это требует очень тщательного контроля за бетоном в процессе заливки, причем заливка часто не подвластна контролю производителей бетона.

При помощи композиции присадок согласно настоящему изобретению можно получать самоуплотняющийся бетон, свойства которого не меняются при транспортировке, перемещении и заливке.

Чувствительность к изменениям

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, комбинация присадок включает наночастицы карбоната кальция, раствор гидрокарбоната кальция, а также метакаолиновый клинкер и известковый порошок. При помощи такой комбинации можно в значительной степени воздействовать на технологические свойства бетона и компенсировать изменения технологических свойств, вызываемые сырьевыми материалами.

Кроме того, за счет использования комбинации присадок можно уменьшать изменения в гидравлическом связующем, то есть цементе, пользуясь цементом сорта «СЕМ I», в котором использование присадок меньше, чем в традиционных сортах «СЕМ II». Более того, способ уменьшения изменений, вызванных заполнителем, заключается в использовании в качестве заполнителя фракции, содержащей мелкодисперсный заполнитель размером 0-5 (8) мм, который в промышленности получают таким образом, что часть 0-0,125 из него удаляют. В результате можно уменьшить площадь «клеящей» поверхности теста, полученного из гидравлического связующего, на 20-30%. В то же время часть, содержащая мелкий заполнитель, в которой изменение количества воды является наибольшим, удаляется.

При помощи метакаолинового клинкера, включенного в комбинацию присадок, можно исключить использование обычного наполнителя. За счет своих размеров, частицы метакаолинового клинкера очень хорошо распределяются внутри связующего, не увеличивая площадь связывающей поверхности: 30 кг метакаолинового клинкера - 43 л соответствуют 116 кг наполнителя.

Формула изобретения

1. Способ получения водной суспензии на основе гидравлического связующего, характеризующийся тем, что водную суспензию связующего смешивают с водосодержащей композицией присадок, которая включает частицы осажденного карбоната кальция, имеющие средний размер от 2 до 1000 нм, и гидрокарбонат кальция, и величина рН водной фазы которой ниже 7.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что композиция присадок включает частицы карбоната кальция, имеющие средний размер приблизительно от 10 до 200 нм.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что величина рН водной фазы композиции присадок составляет от 5,5 до 6,5.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в водную суспензию связующего добавляют частицы метакаолинового клинкера, количество которых после добавления составляет от 4 до 30 мас.% от количества связующего.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что средний размер частиц метакаолинового клинкера составляет не более приблизительно 100 мкм, предпочтительно 90% частиц имеют размер менее 60 мкм.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что плотность частиц метакаолинового клинкера составляет приблизительно от 0,6 до 1,4 г/см³, и они содержат от 5 до 70 мас.%, предпочтительно от 20 до 40 мас.% метакаолина.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в водную суспензию добавляют пластификатор, причем пластификатор связывается с поверхностью частиц карбоната кальция.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что количество пластификатора составляет от 1 до 40 мг/м², предпочтительно от 4 до 9 мг/м², площади поверхности частиц карбоната кальция.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в водную суспензию добавляют известковый порошок, имеющий размер частиц от 0,1 до 2 мм.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что известковый порошок содержит по меньшей мере 30 мас.% карбоната кальция.

11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что количество известкового порошка является 0,2-4-кратным, предпочтительно приблизительно 0,5-3-кратным, массе гидравлического связующего.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество карбоната кальция составляет приблизительно от 0,1 до 20 мас.% от количества связующего, предпочтительно приблизительно от 0,5 до 15 мас.%, более предпочтительно приблизительно от 1 до 10 мас.%.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что композицию присадок, включающую частицы карбоната кальция и гидрокарбонат кальция, получают посредством приведения исходного сырья, содержащего оксид кальция, в контакт с диоксидом углерода в водной фазе, при этом кристаллы или частицы карбоната кальция образуются в смеси, величина рН которой ниже 7.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что композицию присадок получают - гидратацией оксида кальция водой при температуре выше 100°C и избыточном давлении с образованием гидроксида кальция и - карбонизацией образовавшегося гидроксида кальция в водной фазе при температуре приблизительно от 20 до 100°C и избыточном давлении до тех пор, пока величина рН смеси остается ниже 7, с получением водной суспензии, содержащей карбонат кальция и гидрокарбонат кальция.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают водную суспензию, содержащую в качестве гидравлического связующего цемент, такой как портландцемент, быстротвердеющий цемент или шлакопортландцемент.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что соотношение между массовыми частями воды и связующего (в/ц) в водной суспензии устанавливают на значении приблизительно от 0,3 до 0,5.

17. Способ получения затвердевшего камнеподобного материала, характеризующийся тем, что получают водную суспензию на основе гидравлического связующего способом по любому из пп.1-16, и затем водной суспензии дают возможность затвердеть.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что водную суспензию смешивают с каменным материалом и полученной смеси дают возможность затвердеть.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что в водную суспензию добавляют каменный материал, 90% частиц которого имеют средний размер менее 60 мкм.

20. Способ по любому из пп.17-19, отличающийся тем, что получают затвердевший штукатурный слой.

21. Водная суспензия гидравлического связующего, включающая гидравлическое связующее, замешанное в воде, где соотношение между массовыми частями воды и связующего (в/ц) составляет приблизительно от 0,3 до 0,6, характеризующаяся тем, что суспензия включает от 1 до 10 мас.ч. частиц карбоната кальция, имеющих средний размер от 2 до 200 нм, на 100 мас.ч. связующего, и имеет величину рН ниже 7.

22. Водная суспензия по п.21, отличающаяся тем, что она также включает гидрокарбонат кальция.

23. Водная суспензия по п.21, отличающаяся тем, что частицы карбоната кальция замешивают в суспензию в виде композиции присадок, включающей частицы

карбоната кальция и гидрокарбоната кальция, величина рН которой составляет приблизительно от 5,5 до 6,5.

24. Водная суспензия по любому из пп.21-23, отличающаяся тем, что ее получают способом по любому из пп.1-16.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50