

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00022

(22) Data de depozit: 20/01/2020

(41) Data publicării cererii:
30/07/2020 BOPi nr. 7/2020

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL DE CERCETĂRI ÎN
TRANSPORTURI-INCERTRANS S.A.,
CALEA GRIVITEI, NR.391-393, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE ÎN CONSTRUCȚII,
URBANISM ȘI DEZVOLTARE
TERITORIALĂ DURABILĂ
"URBAN-INCERC", ȘOS. PANTELIMON
NR. 266, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA
MEDIULUI - INCDFM,
BVD.SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.294,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• VOINITCHI CONSTANTIN-DORINEL,
STR.PÂNCOTA, NR.9, BL.11, SC.6, ET.2,
AP.161, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• CLADOVEANU FLAVIUS - VALERIU,
ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.147-169, BL.D5,
SC.D, ET.2, AP.125, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ZAPCIU MIRON,
STR.PICTOR ȘTEFAN DIMITRESCU NR.11,
BL.11, SC.1, AP.15, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NICOLĂE ADRIANA, CALEA MOSILOR,
NR.229, BL.39, SC.1, AP.4, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IONESCU NICOLEȚA - ADACIZA,
CALEA GRIVITEI, NR.240, BL.B, SC.C,
AP.24, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• DIMA CĂTĂLIN, STR.PATULUI, NR.6,
BL.5, SC.2, AP.62, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MEIȚĂ VASILE, CALEA CĂLĂRAȘILOR
NR. 174, BL. 58, ET. 7, AP. 19, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEI CLAUDIU LUCIAN,
STR.SOLD.FLOREA IONESCU, NR.7, BL.3,
SC.1, ET.3, AP.14, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SZILAGYI HENRIETTE, STR. ARINILOR
NR.11, BL.H1, SC.1, ET.7, AP.25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BAERĂ CORNELIA, STR.PARIS NR.2,
ET.5, AP.19, TIMIȘOARA, TM, RO;
• HEGYI ANDREEA - CRISTINA,
STR.BUCIUM, NR.5, SC.3, ET.3, AP.28,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SANDU MIHAELA,
STR. VALEA LUI MIHAI, NR.2, BL.A3, SC.E,
AP.61,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DEAK GYORGY, STR.FLORILOR, BL.43,
SC.2, AP.5, BĂLAN, HR, RO;
• MONCEA MIHAELA - ANDREEA,
STR.POIANA, NR.480, COMARNIC, PH,
RO;
• DUMITRU FLORINA DIANA, STR. RĂCARI
NR.20, BL.46, SC.1, ET.7, AP.33,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• PANAIT ANA MARIA, STR.
REZERVEI, NR.70, BL.1, ET.3, AP.24,
SAT ROȘU, CHIAJNA, IF, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor, depuse conform art. 35,
alin. (20), din HG nr. 547/2008.

(54) MATERIALE CU MATRICE PE BAZĂ DE CIMENT,
CU PROPRIETĂȚI DE AUTOREPARARE PE BAZĂ
DE GRANULE REACTIVE CU ÎNVELIȘ PROTECTOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale cu matrice pe bază de ciment cu proprietăți de autoreparare pe bază de granule reactive cu înveliș protector, înveliș care, în cazul apariției fisurilor în material, se rupe și reacționează cu apa, formând un produs de colmatare a fisurii. Materialele conform invenției conțin un adaos de granule (1) reactive încapsulate într-un film (2) polimeric, ce reprezintă minimum 80% din masa totală a adaosului, granulele (1) reactive putând fi clincher, ciment aluminos, zgură de furnal măcinată și trass sau varul nestins, cu diametre sub 160 μm, masa totală a adaosului reprezentând 5...10% din masa totală a materialului cu matrice pe bază de ciment, iar încapsularea cu filmul de polimer se obține prin imersarea granulelor (1) reactive în soluție de polistiren, soluție ce reprezintă maximum 20% din masa totală a adaosului cu proprietăți de autoreparare.

Revendicări inițiale: 4
Revendicări amendate: 3
Figuri: 5

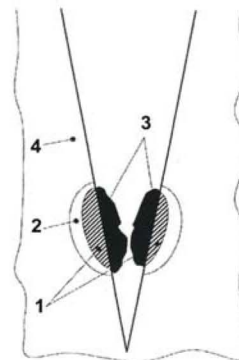


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



9

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 000 22
Data depozit 20 -01- 2020

MATERIALE CU MATRICE PE BAZĂ DE CIMENT CU PROPRIETĂȚI DE AUTOREPARARE PE BAZĂ DE GRANULE REACTIVE CU ÎNVELIȘ PROTECTOR

Autori – solicitant SC INCERTRANS SA:

**VOINIȚCHI Constantin-Dorinel, CLADOVEANU Flavius-Valeriu, ZAPCIU Miron,
NICOLAE Adriana, IONESCU Nicoleta-Adaciza, DIMA Cătălin**

Autori – solicitant INCD URBAN-INCERC:

**MEIȚĂ Vasile, MATEI Claudiu-Lucian, SZILAGYI Henriette, BAERĂ Cornelia,
HEGYI Andreea-Cristina, SANDU Mihaela**

Autori – solicitant INCD PM:

**DEÁK György, MONCEA Mihaela-Andreea,
DUMITRU Florina-Diana, PANAIT Ana-Maria**

a) Rezumat

Invenția se referă la materiale cu matrice pe bază de ciment cu proprietăți de autoreparare pe bază de granule reactive cu înveliș protector. Materialul presupune utilizarea în mortare sau betoane a unui adaos inteligent alcătuit dintr-un material reactiv acoperit cu un înveliș impermeabil care se rupe în momentul apariției unei fisuri în material și permite reacția cu apa sau cu componenții pietrei de ciment și, în consecință, formarea unui produs de colmatare a fisurii. Adaosul inteligent este obținut prin amestecarea materialului reactiv cu soluția unui polimer, sau cu topitura acestuia, urmată de uscare/răcire. Înglobarea adaosului în beton se face urmând tehnologia normală de fabricație a betonului, la fabricarea în stație sau prin malaxare la locul de turnare.

b) Precizarea domeniului tehnic la care se referă invenția

Invenția se referă la domeniul realizării unor materiale tip beton sau mortar cu proprietăți autoreparante, obținute prin utilizarea unor adaosuri reactive față de apă, învelite în materiale impermeabile.

Invenția se aplică construcțiilor din beton aferente infrastructurii rutiere, traverse de cale ferată, tuneluri, construcții hidrotehnice, etc.

c) Prezentarea stadiului tehnicii

În prezent există încercări de realizare a betoanelor autoreparante utilizând diferite principii. Se pot utiliza în interiorul betonului rețete vasculare, conținând rășini înglobate sau provenind dintr-o sursă externă, adaosuri de polimeri superabsorbanti, sau chiar utilizarea unor bacterii încapsulate împreună cu nutrienții necesari și care, în momentul apariției fisurii își reîncep

metabolismul, cu degajare de CO₂, care carbonatează portlanditul rezultat din hidratarea cimentului portland și având drept consecință colmatarea fisurii. Există și metode care presupun utilizarea unor adaosuri hidraulice active care, în prezența portlanditului, vor dezvolta hidrocompuși care pot asigura colmatarea fisurii, sau a fibrelor ce diminuează din lărgimea fisurii și permit autorepararea naturală a betonului. Dezavantajele sunt reprezentate de dificultatea de implementare a soluțiilor adoptate care au fost testate doar în condiții de laborator și care nu se pretează la o implementare în condiții reale de șantier.

Pe plan internațional există preocupări pentru utilizarea de bitum autoreparant modificat cu polimeri (PmB), pentru a crește elasticitatea straturilor de drum, pentru a crește rezistența la uzură și a oboselii la temperaturi ridicate. Materialele aditive pe bază de polimeri sunt utilizate în general pentru modificarea bitumului. Dintre acești aditivi, copolimerii pe bază de stiren-butadienă-stiren (SBS) sunt utilizați cel mai des (Brevet WIPO cu nr. de identificare WO 2017/116354 A1 „*Self-healing modified bitumen composition for use in asphalt production, and method of producing same*” – Aplicant Turkiye petrol rafinerileri anonim sirketi tupras /2017).

O altă invenție oferă o metodă de reparare rapidă a betonului asfaltic sub acțiunea microundelor. Betonul utilizat pentru diferite plăcări /pavaje este încălzit rapid și uniform la 45 -85 ° C, pentru o anumită perioadă de timp, iar recuperarea căldurii asfaltului este utilizată pentru o auto-vindecarea rapidă a betonului. În afară de componentele obișnuite ale betonului, în compoziție se utilizează o pulbere de ferită în procent de 2,1% - 8,5% și fibre de ferită de până la 0,3%. (Brevet cu nr. de identificare CN105036614 „*Asphalt concrete capable of rapid self-healing under microwave action, preparation method and repairing method thereof*” brevet China / 2015)

O altă modalitatea de auto-vindecare a betonului asfaltic este obținută în cadrul brevetului cu nr. de identificare CN103396652 „*Asphalt concrete crack self-healing microcapsule and preparation method thereof*” – brevet China / 2013. Microcapsula conform invenției crește auto-vindecarea și capacitatea asfaltului de a prelunge durata de viață a produselor utilizate ca pavaje. Lichidul de reparație este compus dintr-un agent de cuplare (10-20%), un agent de întărire (50-65%) și un accelerator al procesului de întărire (18-30%) pe bază de rășină epoxidică.

În cadrul brevetului cu nr. de identificare CN107032665 „*Bionic self-healing asphalt mixture and preparation method thereof*” – brevet China /2017, componenta de auto-vindecare constă în umplerea fisurii cu una sau mai multe rășini expandate, hidrogel, ciment sau grafit expandat. Invenția adoptă o componentă de auto-vindecare care este expansivă, spontană și proliferază la temperatura normală, combinându-se cu matricea de asfalt și agregat mineral (care sunt comune în domeniu) imitându-se mecanismul de vindecare umană.

O altă metodă de auto-vindecare este descrisă în cadrul brevetului JP2005239482A – Brevet Japonia / 2005 „*Self-healing concrete*”. Betonul este obținut prin amestecarea apei cu pudră de ciment, un material în expansiune și un material anorganic de proliferare a cristalelor de ciment, un agregat fin și unul grosier. Pulberea de ciment are un rol definitoriu. Într-un astfel de caz, raportul ponderal (apă-pulbere) dintre apă și pulbere care conține ciment, materialul în

expansiune și materialul de proliferare a cristalelor de ciment anorganic este controlat până la $\leq 60\%$, greutatea materialului în expansiune este controlată la 10-80 kg / m³ și greutatea materialului de proliferare a cristalelor de ciment anorganic este controlată la 0,1-10 kg / m³.

Un brevet foarte apropiat ca subiect este cel revendicat în Korea de Sud: KR 20150055589A / 2015 cu denumirea „*Self Healing Concrete, and Concrete Admixture therefor*”. În special, coroziunea poate apărea atunci când armarea cu oțel din structura de beton este expusă atmosferei sau umidității din cauza fisurii, iar umiditatea și aerul se deplasează în interiorul structurii de beton prin fisură pentru a accelera coroziunea armăturii din oțel. Expansiunea ulterioară prin înghețare accelerează distrugerea betonului. Sulfatul alcalin în apă este un „expandator solubil” care contribuie la împletirea și repararea fisurilor prin formarea de hidrați expansivi ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) atunci când este hidratat. Acesta are o pondere de 25 până la 69% din greutatea întregului amestec anorganic de auto-vindecare. Dacă sulfatul alcalin este mai mic de 25% în greutate, expandabilitatea este prea mică și vindecarea fisurii devine dificilă, deoarece sursa de expansiune, capabilă să restabilească fisura, este redusă. Pe de altă parte, când sulfatul alcalin depășește 69% din greutate, poate fi problematic prin faptul că materialul se poate distruge din cauza expansiunii excesive.

Un alt exemplu de vindecare autogenă, dar a unui compozit cimentos, este realizată în cadrul brevetului cu numărul 20080261027 din SUA, din anul 2008, „*Engineered Self Healing Cementitious Composites*”, autori fiind Victor C. Li și En-Hua Yang, iar revendicările fiind ale instituției „*The Regents of the University of Michigan*”. Brevetul se referă la un compozit cimentos auto-vindecător și, în special, la un compozit pe bază de ciment armat cu fibre, care are o lățime de fisură autocontrolată de preferință 50 μm și de maximum 150 μm . Auto-vindecarea poate avea loc într-o varietate de condiții de mediu chiar și atunci când materialul este deteriorat, de exemplu prin încărcare la tracțiune. Auto-vindecarea în acest caz a fost autogenă și observată prin testul de analizare a rezistenței betonului la pătrunderea ionilor de clorură, în conformitate cu standardul AASHTO T259-80. Compozitul cuprinde ciment hidraulic, apă, nisip, cenușă zburătoare, agent de reducere a apei și fibre scurte și discontinue. Fibrele sunt pe bază de alcool polivinilic și au diametre cuprinse între 30 și 60 micrometri și se regăsesc într-un procent de 1,5% - 3,0% în volumul compozitului.

d) Prezentarea problemei tehnice pe care solicitantul și-a propus să o rezolve invenția

Betoanele autoreparante sunt utilizate în scopul prelungirii duratei de viață sau duratei dintre intervenții de reparații la construcțiile din beton armat, care sunt supuse acțiunii ionilor agresivi din apă, sol sau aer. Pătrunderea ionilor agresivi în beton se poate face prin difuzie în masa acestuia, sau prin fisurile existente, conducând la atacarea armăturii din oțel. Difuzia prin masa lui poate fi în principiu prevăzută, existând mijloace teoretice și experimentale în acest sens.

Pătrunderea ionilor agresivi prin fisuri este periculoasă, conducând la coroziunea locală a armăturii și cedarea acesteia. Betonul autoreparant sigilează aceste fisuri prin diferite mijloace și diminuează foarte mult accesul ionilor agresivi, prin fisuri, la armatură.

e) Expunerea invenției, așa cum este revendicată

Betonul are proprietăți autoreparante intrinseci, apariția unor fisuri sub 0,15 mm conduce în timp la colmatarea acestora prin activarea hidratării miezului nehidratat al unor granule de ciment, prin care trece fisura, prin accesul CO₂ și carbonatarea portlanditului sau prin alte mecanisme de transport de substanță. Invenția constă în creșterea potențialului natural de autoreparare a betonului, prin introducerea în masa lui a unor granule de material reactiv față de apă, protejate fiind de un înveliș impermeabil.

Materialul reactiv propus în cadrul acestei invenții generează noi compuși prin reacție cu apa sau ioni dizolvați în aceasta, compuși care se depun în fisură și diminuează accesul soluțiilor agresive. Materialul reactiv nu trebuie să conțină sau să genereze sulfatați, cloruri, alcalii sau alți ioni agresivi pentru beton.

Invelișul impermeabil trebuie să protejeze materialul reactiv de apă până la formarea fisurii care îl traversează, să fie aderent la granulele reactive, să nu influențeze negativ procesele de hidroliză și hidratare a cimentului, să reziste la eforturile care apar în timpul procesului de preparare a betonului, să fie rezistent în mediul alcalin din beton, să nu sufere variații de volum pozitive în mediu alcalin și să fie casant, astfel încât să se spargă la apariția unei fisuri și să permită contactul cu apa care se va infiltra din mediul ambiant.

Adaosul este inteligent prin faptul că acționează doar în momentul în care se produce fisura și agentul agresiv pătrunde în material prin intermediul apei.

Gradul de vindecare a fisurii poate fi estimat prin analiză de microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X cu energie dispersivă și prin intermediul difuziei clorurilor sub acțiunea unui camp electric conform standardului ASTM C 1202 – 97 *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration*.

Autorepararea a putut fi vizualizată prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj cuplată cu EDAX și gradul de autoreparare poate fi definit ca raportul dintre sarcina electrică care trece într-un interval de timp prin fisura provocată într-un beton în care se găsește adaosul autoreparant și cea dintr-un beton martor.

În condiții de laborator, în cadrul invenției a fost realizat un grad de vindecare de peste 50% pentru o fisura cu deschiderea de 0,25 mm. Imaginile obținute prin analiza de microscopie electronică validează prezența compușilor de hidratare și deci modul de funcționare al adaosului.

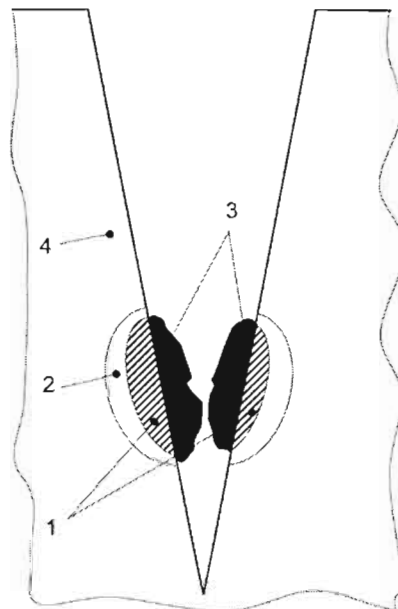
f)Prezentarea avantajelor invenției

Invenția are următoarele avantaje:

- Mărirea duratei de viață pentru betoanele utilizate în lucrări de beton armat în contact cu agenți agresivi;
- Mărirea duratei dintre două reparații pentru betoanele armate utilizate în lucrări din infrastructură;
- Utilizarea unor materiale reciclabile în realizarea adaosului inteligent;
- Este extrem de practică, fiind adaptată condițiilor de șantier

g) Prezentarea figurilor

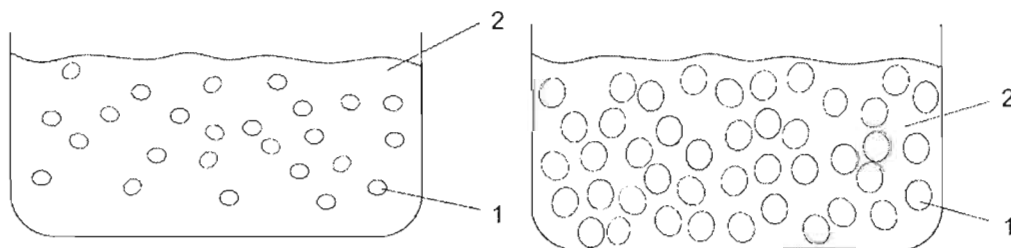
În figura 1 este reprezentat principiul de autoreparare a betonului (4), capacitatea naturală de autoreparare fiind îmbunătățită printr-un adaos de material reactiv față de apă (1), acesta fiind protejat de un înveliș impermeabil (2). Umplerea parțială a fisurii se realizează prin formarea de compuși cu volum superior (3).



1- material reactiv; 2 – înveliș impermeabil; 3- compuși cu volum superior; 4 – beton.

Fig.1. Modul de acțiune a adaosului inteligent

Figura 2 prezintă cele două modalități de obținere a adaosului inteligent: prin încapsularea materialului reactiv (1) cu un film de polimer (2), care se obține prin imersarea materialului reactiv în soluția de polimer (figura 2a) sau în topitura acestuia (figura 2b).



2 a.

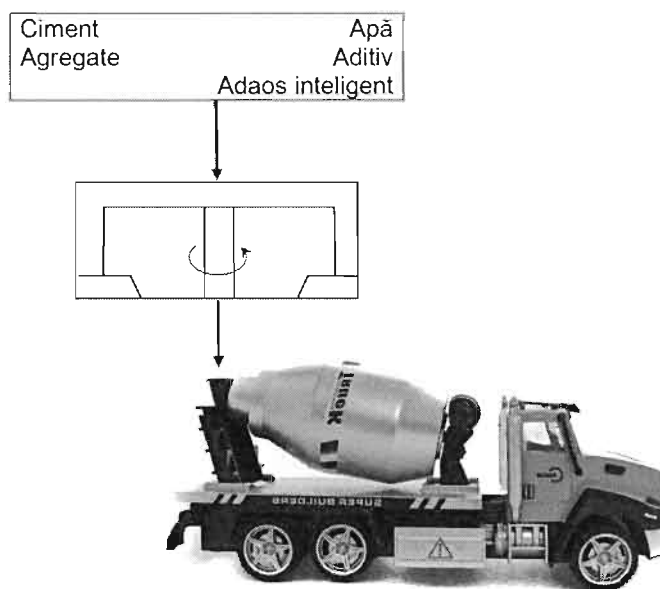
1 – material reactiv
2 - solvent sau polimer topit

2 b.

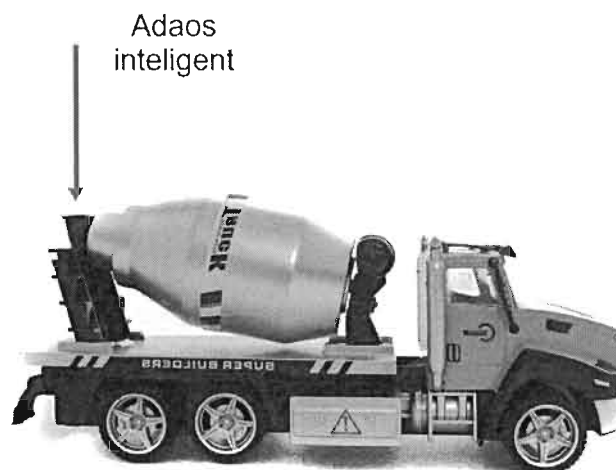
1 – material reactiv
2 - solvent sau polimer topit

Fig.2. Modalități de obținere a adaosului inteligent

Figura 3 exemplifică în mod succint cele două posibilități de obținere a betonului autoreparant: introducerea adaosului inteligent în timpul malaxării în stație (figura 3a), sau la locul descărcării (figura 3b), acolo unde se toarnă betonul.



3a.



3b.

Fig.3. Obținerea betonului autoreparant

În figura 4 se prezintă o imagine obținută prin microscopie electronică (SEM) a unei zone vindecate a materialului, în care se remarcă prezența hidrosilicaților de calciu suplimentari în interiorul granulei protejate de un strat polimeric, cu grosimea medie în intervalul 4,3 – 6,3 micrometri.

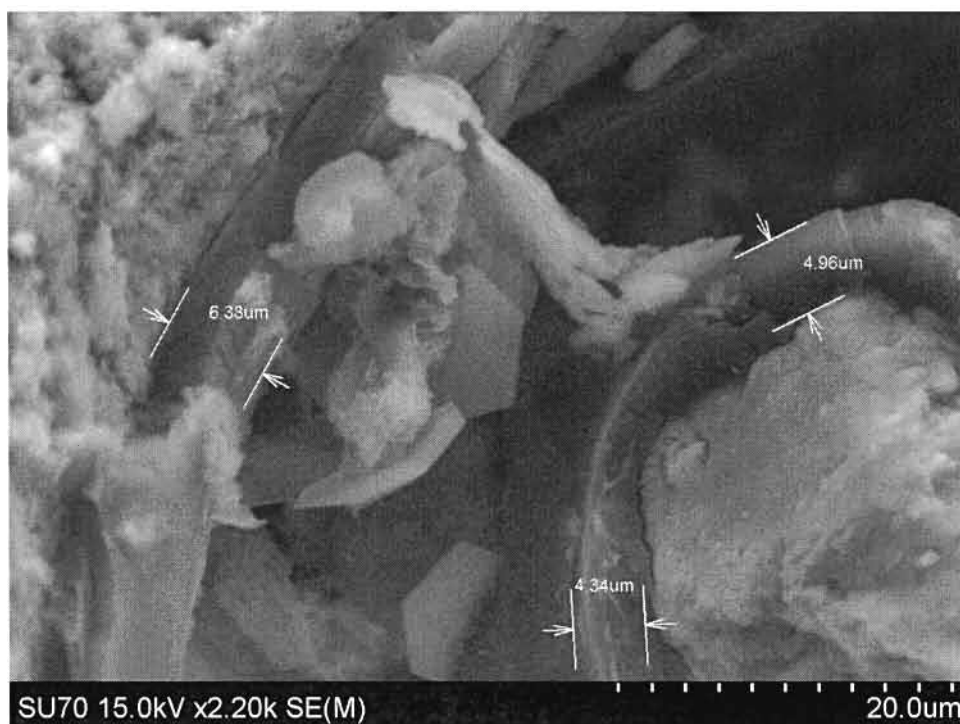


Fig.4. Imagine SEM a unei zone vindecate a materialului, cu formarea hidrosilicaților de calciu suplimentari

h)Prezentarea în detaliu a cel puțin unui mod de realizare a invenției

În continuare se detaliază un exemplu de realizare a invenției, cu referire la figurile 1, 2 și 3.

Adaosul inteligent (1) acționează după formarea fisurii care traversează învelișul impermeabil (figura 1) și contactul cu apa (2) prin formarea de noi compuși cu volum superior (3); aceștia se pot forma prin hidratarea materialului reactiv sau prin reacție cu alți componenți ai pietrei de ciment (4). Pot fi folosite diverse adaosuri reactive: clincher, ciment aluminos, materiale cimentoide măcinate cum ar fi zgura de furnal, materiale hidraulic active: cenușa de termocentrală, trass sau chiar var nestins care prin hidratare și carbonatare ulterioară formează compuși cu volum mare, ce pot sigila fisura.

Adaosul inteligent poate fi obținut (figura 2a) prin acoperirea cu un polimer; acesta poate fi dizolvat într-un solvent corespunzător (2) și amestecat cu materialul reactiv (1). Ulterior, prin uscarea solventului, se obține materialul cu un anumit grad de impermeabilizare. Adaosul inteligent poate fi obținut (figura 2b) și prin amestecarea materialului reactiv (1) cu un polimer topit (2) urmată de răcire.

Adaosul inteligent poate fi adăugat în beton folosind tehnologia clasică a acestuia (figura 3: în timpul malaxării în stație (figura 3a) sau la locul descărcării (figura 3b).

Demonstrarea vindecării fisurilor unei matrici de ciment cu conținut de adaos inteligent se poate realiza prin analize de microscopie electronică (figura 5) care evidențiază prezența unui strat polimeric, pe suprafața adaosului reactiv, care în prezența soluției intergranulare și a microfisurării este parțial deteriorat. Se permite astfel difuzia soluției intergranulare la interfața film polimeric / adaos reactiv și inițierea proceselor de hidratare – hidroliză, cu formare de hidrocompuși suplimentari ce cristalizează în microfisurile din matrice, vindecând astfel zona.

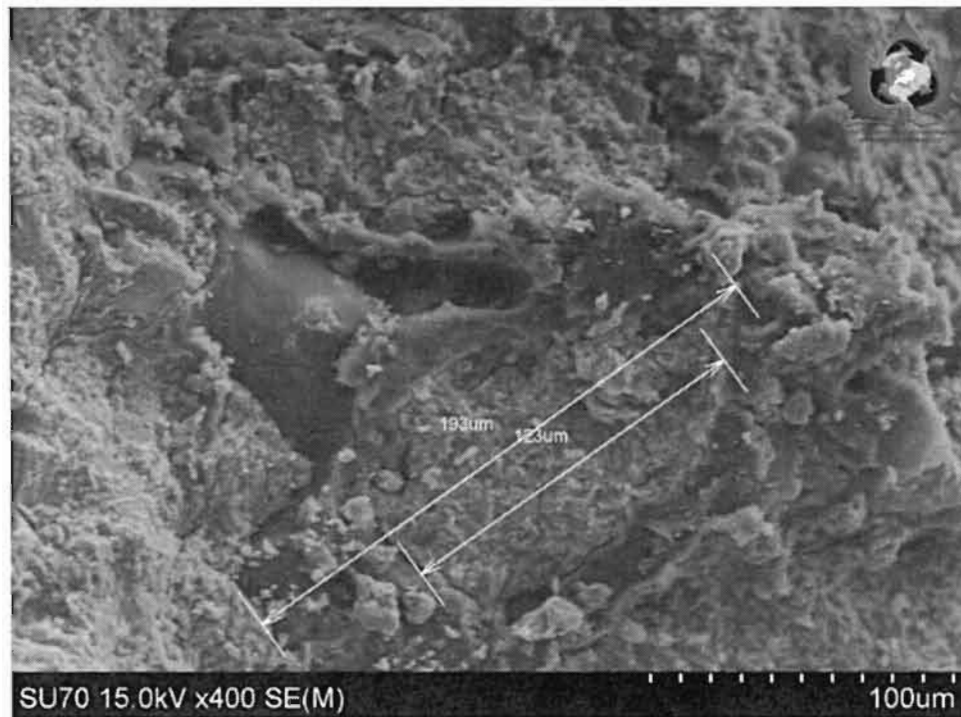


Figura 5. Aprecierea gradului de vindecare

Considerându-se cea mai mare dimensiune uniaxială a unei granule de adaos reactiv peliculizat cu polimer ca fiind aproximativ egală cu $193\mu\text{m}$ (figura 5), respectiv dimensiunea uniaxială a zonei de cristalizare a hidrocompușilor formați în urma distrugerii peliculei (zona vindecată $\approx 123\mu\text{m}$), s-a calculat un grad de vindecare de aproximativ 64%.

Revendicări

- 1) Materiale cu matrice pe bază de ciment cu proprietăți de autoreparare pe bază de granule reactive cu diametre sub 160 micrometri, utilizabile în lucrări de construcții.
- 2) Granulele reactive, conform revendicării nr.1, sunt reprezentate de:
 - Clincher,
 - Ciment aluminos,
 - Zgura de furnal ca material cimentoid măcinat
 - Materiale hidraulic active: cenușă de termocentrală, trass
 - Var nestins
- 3) Utilizarea în mortare sau betoane a unei încapsulări a materialului reactiv, descris în cadrul revendicării nr. 2. Încapsularea se face cu un film de polimer care se obține prin imersarea materialului reactiv în soluția de polimer sau în topitura acestuia.
- 4) Metodă de aproximare a gradului de vindecare a microfisurilor apărute într-o probă de mortar fisurat controlat, având la bază modelul unei granule de adaos reactiv peliculizat cu polimer, aflată în curs de hidratare, utilizând microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X cu energie dispersivă (EDS).

Această cerere de brevet de invenție a fost suportată prin proiectul sectorial al *Ministerului Cercetării și Inovării* cu titlul ***Soluții inovative de protecție a infrastructurii de transport utilizând materiale de construcții cu proprietăți speciale de auto-întreținere și auto-reparare***, contract nr. 6PS/13.09.2019

**MATERIALE CU MATRICE PE BAZĂ DE CIMENT CU PROPRIETĂȚI
DE AUTOREPARARE PE BAZĂ DE GRANULE REACTIVE CU
ÎNVELIȘ PROTECTOR**

Autori – solicitant SC INCERTRANS SA:

**VOINIȚCHI Constantin-Dorinel, CLADOVEANU Flavius-Valeriu, ZAPCIU Miron,
NICOLAE Adriana, IONESCU Nicoleta-Adaciza, DIMA Cătălin**

Autori – solicitant INCD URBAN-INCERC:

**MEIȚĂ Vasile, MATEI Claudiu-Lucian, SZILAGYI Henriette, BAERĂ Cornelia,
HEGYI Andreea-Cristina, SANDU Mihaela**

Autori – solicitant INCD PM:

**DEÁK György, MONCEA Mihaela-Andreea,
DUMITRU Florina-Diana, PANAIT Ana-Maria**

a) Rezumat

Invenția se referă la materiale cu matrice pe bază de ciment cu proprietăți de autoreparare pe bază de granule reactive cu inveliș protector. Materialul presupune utilizarea în mortare sau betoane a unui adaos inteligent alcătuit dintr-un material reactiv acoperit cu un inveliș impermeabil care se rupe în momentul apariției unei fisuri în material și permite reacția cu apa sau cu componentii pietrei de ciment și, în consecință, formarea unui produs de colmatare a fisurii. Adaosul inteligent este obținut prin amestecarea materialului reactiv cu soluția unui polimer, sau cu topitura acestuia, urmată de uscare/răcire. Înglobarea adaosului în beton se face urmând tehnologia normală de fabricație a betonului, la fabricarea în stație sau prin malaxare la locul de turnare.

b) Precizarea domeniului tehnic la care se referă invenția

Invenția se referă la domeniul realizării unor materiale tip beton sau mortar cu proprietăți autoreparante, obținute prin utilizarea unor adaosuri reactive față de apă, învelite în materiale impermeabile.

Invenția se aplică construcțiilor din beton aferente infrastructurii rutiere, traverse de cale ferată, tuneluri, construcții hidrotehnice, etc.

c) Prezentarea stadiului tehnicii

În prezent există încercări de realizare a betoanelor autoreparante utilizând diferite principii. Se pot utiliza în interiorul betonului rețete vasculare, conținând rășini înglobate sau provenind dintr-o sursă externă, adaosuri de polimeri superabsorbanți, sau chiar utilizarea unor bacterii încapsulate împreună cu nutrienții necesari și care, în momentul apariției fisurii își reîncep

metabolismul, cu degajare de CO₂, care carbonatează portlanditul rezultat din hidratarea cimentului portland și având drept consecință colmatarea fisurii. Există și metode care presupun utilizarea unor adaosuri hidraulice active care, în prezența portlanditului, vor dezvolta hidrocompusi care pot asigura colmatarea fisurii, sau a fibrelor ce diminuează din lărgimea fisurii și permit autorepararea naturală a betonului. Dezavantajele sunt reprezentate de dificultatea de implementare a soluțiilor adoptate care au fost testate doar în condiții de laborator și care nu se pretează la o implementare în condiții reale de șantier.

Pe plan internațional există preocupări pentru utilizarea de bitum autoreparant modificat cu polimeri (PmB), pentru a crește elasticitatea straturilor de drum, pentru a crește rezistența la uzură și a oboselii la temperaturi ridicate. Materialele aditive pe bază de polimeri sunt utilizate în general pentru modificarea bitumului. Dintre acești aditivi, copolimerii pe bază de stiren-butadienă-stiren (SBS) sunt utilizați cel mai des (Brevet WIPO cu nr. de identificare WO 2017/116354 A1 „*Self-healing modified bitumen composition for use in asphalt production, and method of producing same*” – Aplicant Turkiye petrol rafinerileri anonim sirketi tupras /2017).

O altă invenție oferă o metodă de reparare rapidă a betonului asfaltic sub acțiunea microundelor. Betonul utilizat pentru diferite placări /pavaje este încălzit rapid și uniform la 45 -85 ° C, pentru o anumită perioadă de timp, iar recuperarea căldurii asfaltului este utilizată pentru o auto-vindecarea rapidă a betonului. În afară de componentele obișnuite ale betonului, în compoziție se utilizează o pulbere de ferită în procent de 2,1% - 8,5% și fibre de ferită de până la 0,3%. (Brevet cu nr. de identificare CN105036614 „*Asphalt concrete capable of rapid self-healing under microwave action, preparation method and repairing method thereof*” brevet China / 2015)

O altă modalitatea de auto-vindecare a betonului asfaltic este obținută în cadrul brevetului cu nr. de identificare CN103396652 „*Asphalt concrete crack self-healing microcapsule and preparation method thereof*” – brevet China / 2013. Microcapsula conform invenției crește auto-vindecarea și capacitatea asfaltului de a prelungi durata de viață a produselor utilizate ca pavaje. Lichidul de reparație este compus dintr-un agent de cuplare (10-20%), un agent de întărire (50-65%) și un accelerador al procesului de întărire (18-30%) pe bază de rășină epoxidică.

În cadrul brevetului cu nr. de identificare CN107032665 „*Bionic self-healing asphalt mixture and preparation method thereof*” – brevet China /2017, componenta de auto-vindecare constă în umplerea fisurii cu una sau mai multe rășini expandate, hidrogel, ciment sau grafit expandat. Invenția adoptă o componentă de auto-vindecare care este expansivă, spontană și proliferază la temperatura normală, combinându-se cu matricea de asfalt și agregat mineral (care sunt comune în domeniu) imitându-se mecanismul de vindecare umană.

O altă metodă de auto-vindecare este descrisă în cadrul brevetului JP2005239482A – Brevet Japonia / 2005 „*Self-healing concrete*”. Betonul este obținut prin amestecarea apei cu pudră de ciment, un material în expansiune și un material anorganic de proliferare a cristalelor de ciment, un agregat fin și unul grosier. Pulberea de ciment are un rol definitoriu. Într-un astfel de caz, raportul ponderal (apă-pulbere) dintre apă și pulbere care conține ciment, materialul în

expansiune și materialul de proliferare a cristalelor de ciment anorganic este controlat până la $\leq 60\%$, greutatea materialului în expansiune este controlată la 10-80 kg / m³ și greutatea materialului de proliferare a cristalelor de ciment anorganic este controlată la 0,1-10 kg / m³.

Un brevet foarte apropiat ca subiect este cel revendicat în Korea de Sud: KR 20150055589A / 2015 cu denumirea „*Self Healing Concrete, and Concrete Admixture therefor*”. În special, coroziunea poate apărea atunci când armarea cu oțel din structura de beton este expusă atmosferei sau umidității din cauza fisurii, iar umiditatea și aerul se deplasează în interiorul structurii de beton prin fisură pentru a accelera coroziunea armăturii din oțel. Expansiunea ulterioară prin înghețare accelerează distrugerea betonului. Sulfatul alcalin în apă este un „expandator solubil” care contribuie la împlinirea și repararea fisurilor prin formarea de hidrați expansivi ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) atunci când este hidratat. Acesta are o pondere de 25 până la 69% din greutatea întregului amestec anorganic de auto-vindecare. Dacă sulfatul alcalin este mai mic de 25% în greutate, expandabilitatea este prea mică și vindecarea fisurii devine dificilă, deoarece sursa de expansiune, capabilă să restabilească fisura, este redusă. Pe de altă parte, când sulfatul alcalin depășește 69% din greutate, poate fi problematic prin faptul că materialul se poate distruge din cauza expansiunii excesive.

Un alt exemplu de vindecare autogenă, dar a unui compozit cementos, este realizată în cadrul brevetului cu numărul 20080261027 din SUA, din anul 2008, „Engineered Self Healing Cementitious Composites”, autori fiind Victor C. Li și En-Hua Yang, iar revendicările fiind ale instituției „The Regents of the University of Michigan”. Brevetul se referă la un compozit cementos auto-vindecător și, în special, la un compozit pe bază de ciment armat cu fibre, care are o lățime de fisură autocontrolată de preferință 50 μm și de maximum 150 μm . Auto-vindecarea poate avea loc într-o varietate de condiții de mediu chiar și atunci când materialul este deteriorat, de exemplu prin încărcare la tracțiune. Auto-vindecarea în acest caz a fost autogenă și observată prin testul de analizare a rezistenței betonului la pătrunderea ionilor de clorură, în conformitate cu standardul AASHTO T259-80. Compozitul cuprinde ciment hidraulic, apă, nisip, cenușă zburătoare, agent de reducere a apei și fibre scurte și discontinue. Fibrele sunt pe bază de alcool polivinilic și au diametre cuprinse între 30 și 60 micrometri și se regăsesc într-un procent de 1,5% - 3,0% în volumul compozitului.

d) Prezentarea problemei tehnice pe care solicitantul și-a propus să o rezolve invenția

Betoanele autoreparante sunt utilizate în scopul prelungirii duratei de viață sau duratei dintre intervenții de reparații la construcțiile din beton armat, care sunt supuse acțiunii ionilor agresivi din apă, sol sau aer. Pătrunderea ionilor agresivi în beton se poate face prin difuzie în masa acestuia, sau prin fisurile existente, conducând la atacarea armăturii din oțel. Difuzia prin masa lui poate fi în principiu prevăzută, existând mijloace teoretice și experimentale în acest sens.

Pătrunderea ionilor agresivi prin fisuri este periculoasă, conducând la coroziunea locală a armăturii și cedarea acesteia. Betonul autoreparant sigilează aceste fisuri prin diferite mijloace și diminuează foarte mult accesul ionilor agresivi, prin fisuri, la armatură.

e)Expunerea invenției, așa cum este revendicată

Betonul are proprietăți autoreparante intrinseci, apariția unor fisuri sub 0,15 mm conduce în timp la colmatarea acestora prin activarea hidratării miezului nehidratat al unor granule de ciment, prin care trece fisura, prin accesul CO₂ și carbonatarea portlanditului sau prin alte mecanisme de transport de substanță. Invenția constă în creșterea potențialului natural de autoreparare a betonului, prin introducerea în masa lui a unor granule de material reactiv față de apă, protejate fiind de un înveliș impermeabil.

Materialul reactiv propus în cadrul acestei invenții generează noi compuși prin reacție cu apa sau ionii dizolvați în aceasta, compuși care se depun în fisură și diminuează accesul soluțiilor agresive. Materialul reactiv nu trebuie să conțină sau să genereze sulfați, cloruri, alcalii sau alți ioni agresivi pentru beton.

Invelișul impermeabil trebuie să protejeze materialul reactiv de apă până la formarea fisurii care îl traversează, să fie aderent la granulele reactive, să nu influențeze negativ procesele de hidroliză și hidratare a cimentului, să reziste la eforturile care apar în timpul procesului de preparare a betonului, să fie rezistent în mediul alcalin din beton, să nu sufere variații de volum pozitive în mediu alcalin și să fie casant, astfel încât să se spargă la apariția unei fisuri și să permită contactul cu apa care se va infiltra din mediul ambiant.

Adaosul este inteligent prin faptul că acționează doar în momentul în care se produce fisura și agentul agresiv pătrunde în material prin intermediul apei.

Gradul de vindecare a fisurii poate fi estimat prin analiză de microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X cu energie dispersivă și prin intermediul difuziei clorurilor sub acțiunea unui camp electric conform standardului ASTM C 1202 – 97 *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration*.

Autorepararea a putut fi vizualizată prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj cuplată cu EDAX și gradul de autoreparare poate fi definit ca raportul dintre sarcina electrică care trece într-un interval de timp prin fisura provocată într-un beton în care se găsește adaosul autoreparant și cea dintr-un beton martor. În condiții de laborator, în cadrul invenției a fost realizat un grad de vindecare de peste 50% pentru o fisura cu deschiderea de 0,25 mm. Imaginile obținute prin analiza de microscopie electronică validează prezența compușilor de hidratare și deci modul de funcționare al adaosului.

f)Prezentarea avantajelor invenției

Invenția are următoarele avantaje:

- Mărirea duratei de viață pentru betoanele utilizate în lucrări de beton armat în contact cu agenți agresivi;
- Mărirea duratei dintre două reparații pentru betoanele armate utilizate în lucrări din infrastructură;
- Utilizarea unor materiale reciclabile în realizarea adaosului inteligent;
- Este extrem de practică, fiind adaptată condițiilor de șantier

g) Prezentarea figurilor

În Figura 1 este reprezentat principiul de autoreparare a betonului (4), capacitatea naturală de autoreparare fiind îmbunătățită printr-un adaos de material reactiv față de apă (1), acesta fiind protejat de un înveliș impermeabil (2). Umplerea parțială a fisurii se realizează prin formarea de compuși cu volum superior (3).

Figura 2 prezintă cele două modalități de obținere a adaosului inteligent: prin încapsularea materialului reactiv (1) cu un film de polimer (2), care se obține prin imersarea materialului reactiv în soluția de polimer (figura 2a) sau în topitura acestuia (figura 2b).

Figura 3 exemplifică în mod succint cele două posibilități de obținere a betonului autoreparant: introducerea adaosului inteligent în timpul malaxării în stație (figura 3a), sau la locul descărcării (figura 3b), acolo unde se toarnă betonul.

În Figura 4 se prezintă o imagine obținută prin microscopie electronică (SEM) a unei zone vindecate a materialului, în care se remarcă prezența hidrosilicaților de calciu suplimentari în interiorul granulei protejate de un strat polimeric, cu grosimea medie în intervalul 4,3 – 6,3 micrometri.

Demonstrarea vindecării fisurilor unei matrici de ciment cu conținut de adaos inteligent se poate realiza prin analize de microscopie electronică (Figura 5) care evidențiază prezența unui strat polimeric, pe suprafața adaosului reactiv, care în prezența soluției intergranulare și a microfisurării este parțial deteriorat. Se permite astfel difuzia soluției intergranulare la interfața film polimeric / adaos reactiv și inițierea proceselor de hidratare – hidroliză, cu formare de hidrocompuși suplimentari ce cristalizează în microfisurile din matrice, vindecând astfel zona. Considerându-se cea mai mare dimensiune uniaxială a unei granule de adaos reactiv peliculizat cu polimer ca fiind aproximativ egală cu $193\mu\text{m}$ (Figura 5), respectiv dimensiunea uniaxială a zonei de cristalizare a hidrocompușilor formați în urma distrugerii peliculei (zona vindecată $\approx 123\mu\text{m}$), s-a calculat un grad de vindecare de aproximativ 64%.

h) Prezentarea în detaliu a cel puțin unui mod de realizare a invenției

În continuare se detaliază un exemplu de realizare a invenției, cu referire la Figurile 1, 2 și 3.

Adaosul inteligent (1) acționează după formarea fisurii care traversează învelișul impermeabil (Figura 1) și contactul cu apa (2) prin formarea de noi compuși cu volum superior (3); aceștia se pot forma prin hidratarea materialului reactiv sau prin reacție cu alți componenți ai pietrei de ciment (4). Pot fi folosite diverse adaosuri reactive: clincher, ciment aluminos, materiale cimentoide măcinate cum ar fi zgura de furnal, materiale hidraulic active: cenușa de termocentrală, trass sau chiar var nestins care prin hidratare și carbonatare ulterioară formează compuși cu volum mare, ce pot sigila fisura.

Amplas

Adaosul inteligent poate fi obținut (Figura 2a) prin acoperirea cu un polimer; acesta poate fi dizolvat într-un solvent corespunzător (2) și amestecat cu materialul reactiv (1). Ulterior, prin uscarea solventului, se obține materialul cu un anumit grad de impermeabilizare. Adaosul inteligent poate fi obținut (Figura 2b) și prin amestecarea materialului reactiv (1) cu un polimer topit (2) urmată de răcire.

Adaosul inteligent poate fi adăugat în beton folosind tehnologia clasică a acestuia, conform Figurii 3 (în timpul malaxării în stație - Figura 3a, sau la locul descărcării - Figura 3b).

Revendicări

Revendicarea 1 (independentă):

Materiale cu matrice pe bază de ciment, de tip mortar sau beton, cu proprietăți de autoreparare (Fig. 1), caracterizate prin aceea că includ un adaos de granule reactive (1), încapsulate cu un film polimeric (2).

Revendicarea 2 (dependentă):

Materiale cu matrice pe bază de ciment, de tip mortar sau beton, cu proprietăți de autoreparare, conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că,

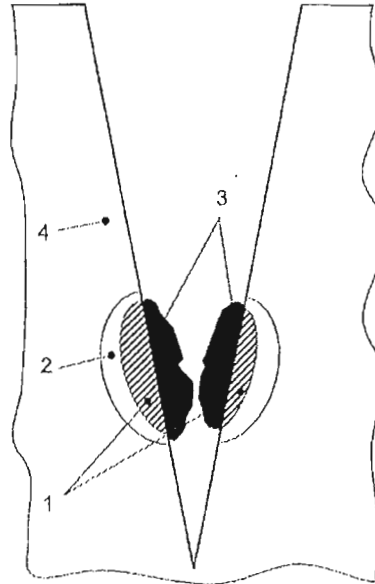
granulele reactive au diametre sub 160 micrometri, masa acestora reprezentând minimum 80% din masa totală a adaosului cu proprietăți de autoreparare, masa totală a adaosului reprezintă 5-10% din masa totală a materialului cu matrice pe bază de ciment,

și pot fi din următoarele materiale: clincher, ciment aluminos, zgura de furnal ca material cimentoid măcinat, materiale hidraulic active (cenușă de termocentrală, trass) sau var nestins.

Revendicarea 3 (dependentă):

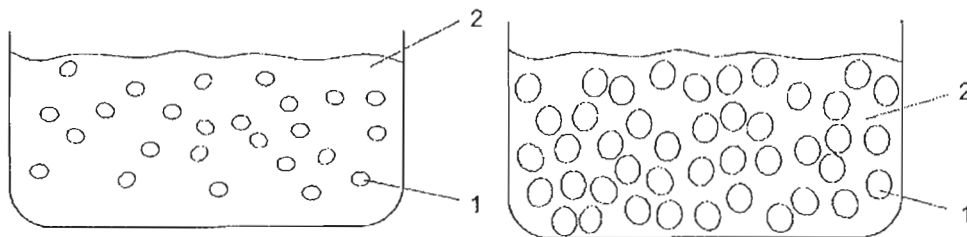
Materiale cu matrice pe bază de ciment, de tip mortar sau beton, cu proprietăți de autoreparare, conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că, *încapsularea cu filmul de polimer* (Fig. 2), se obține prin imersarea granulelor reactive (1) în soluție de polistiren, soluție care reprezintă maximum 20% din masa totală a adaosului cu proprietăți de autoreparare.

Figuri



1- material reactiv; 2 – înveliș impermeabil (solvent sau polimer topit);
3- compuși cu volum superior; 4 – beton.

Fig.1. Modul de acțiune a adaosului inteligent



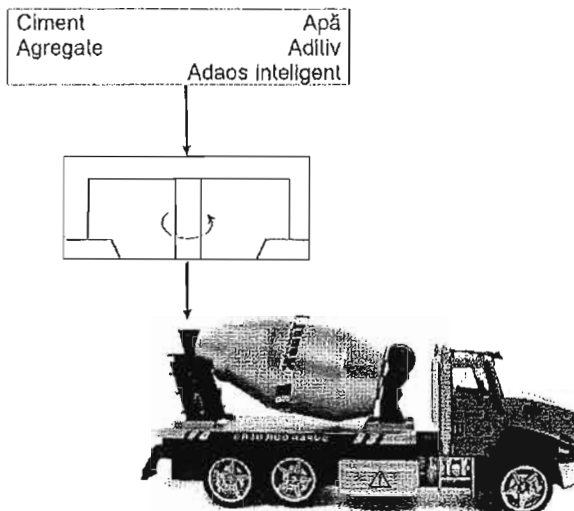
2 a.

1 – material reactiv
2 - solvent sau polimer topit

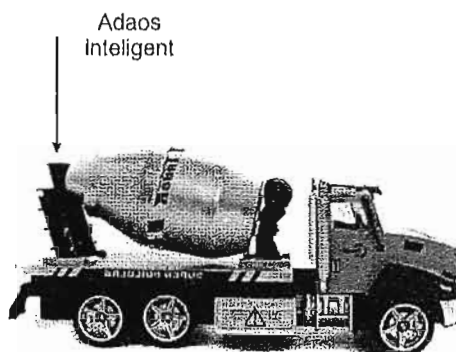
2 b.

1 – material reactiv
2 - solvent sau polimer topit

Fig.2. Modalități de obținere a adaosului inteligent



3a.



3b.

Fig.3. Obținerea betonului autoreparant



Fig.4. Imagine SEM a unei zone vindecate a materialului, cu formarea hidrosilicaților de calciu suplimentari

Handwritten signature

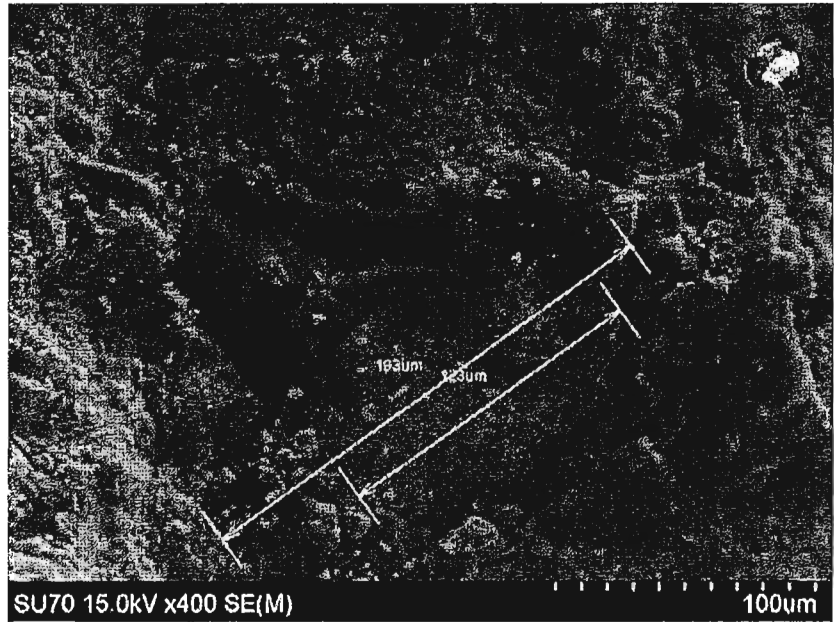


Fig. 5. Aprecierea gradului de vindecare

Handwritten signature