

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143894 B

- (21) Ansøgning nr. 5702/76
(22) Indleveringsdag 17. dec. 1976
(24) Løbedag 17. dec. 1976
(41) Alm. tilgængelig 1. jul. 1977
(44) Fremlagt 26. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 30. dec. 1975, 31971, BG

(51) Int.Cl.³ C 04 B 13/22
C 04 B 7/35

- (71) Ansøger CENTRALNA LABORATORIA PO PHYSIKO-CHIMICHESKA MECHANIKA, Sofia,
BG.
(72) Opfinder Yordan Todorov Simeonov, BG: Nikola Borissov Djaba-
rov, BG.
(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling
af ekspansiv cement.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af ekspansiv cement ved blanding af portland-cement og 6-30% af totalvægten af et ekspansionsmiddel bestående af en aluminiumforbindelse, gips og eventuelt kalk.

Den fremstillede ekspansivcement er velegnet til fyldning i fuger, til gulve, tage og andre dækker med reducerede samlinger, til forskellige konstruktioner og dele i traditionelt byggeri, elementbyggeri, vandtekniske byggearbejder og andre typer bygningsarbejder, som kræver, at betonmaterialet har større modstandsevne mod revnedannelse og vand.

Der kendes forskellige fremgangsmåder til fremstilling af ekspansiv cement, ved hvilke den fremstillede cements ekspansion skyldes den forøgede mængde calciumtrisulfoaluminathydrat (ettringit),

UK 143894 B

der er indeholdt i cementstenen. Ved disse fremgangsmåder fås de nødvendige aluminationer fra aluminatcement, sulfoaluminatklinker, varmebehandlede aluniter, etc., og fra et sulfoaluminosilikatprodukt, som det kendes fra beskrivelsen til sovjetisk opfindercertifikat nr. 366.164.

For de fleste af disse metoder er kompliceret teknologi nødvendig ved fremstillingen af det ekspansive tilslagsstof - nøjagtig dosering af udvalgte råmaterialer, efterfulgt af knusning, formaling og varmebehandling ved høj temperatur, hvor kun ringe afvigelse fra det foreskrevne område er tilladelig. Tilslagsstoffet tilsættes derefter til aluminat eller portland-cementklinker af høj kvalitet, og blandingen formales efter gennemgribende homogenisering til en nærmere bestemt kornstørrelsessammensætning.

Svagheden ved de velkendte fremgangsmåder til fremstilling af ekspansiv cement er, at det ekspansive tilslagsstof fremstilles ved en kompliceret teknologi, som kræver udsøgte råmaterialer. Nøjagtig dosering af komponenterne, efterfulgt af bagning og formaling, er også nødvendig. Herudover er den fremstillede cement meget følsom overfor svingninger i udgangs-råmateriale sammensætningen og i de teknologiske parametre, hvorpå ekspansionen og styrkeegenskaberne beror, hvilket vanskeliggør kontrol og regulering.

Endvidere kræver de kendte fremgangsmåder til fremstilling af ekspansiv cement aluminater eller portland-cement-klinker af høj kvalitet, som sammen med det ekspansive tilslagsstof må formales til en bestemt finhed, da svingninger i kornstørrelsessammensætningen har en uheldig virkning på ekspansionsegenskaberne.

En anden mangel skyldes, at mængden af de komponenter, som anvendes til at fremstille aluminationer, som følge af deres lave opløselighed og effektivitet når op på 10-40% af den totale vægt af den ekspansive cement. I sammenligning med denne store mængde ekspansionsmiddel er den opnåede ekspansion lille.

En anden mangel ved de velkendte fremgangsmåder er, at de således fremstillede cementmaterialer ved hærkning stabiliserer deres rumfang efter 7-30 eller flere dage, specielt hvad angår cementer med større ekspansionsevne. Ihukommende såvel den store gipsmængde i de ekspansive cementer (10-30%) og den lave aktivitet af den komponent, som danner aluminationer, gør de tilbageværende betydelige mængder frit gips de hærnedede ekspansive cementer meget sårbare overfor ydre påvirkninger og volumen-ustabilitet, idet styrken formindskes, og revnedannelse forårsages.

Fra svensk patentskrift nr. 121.163 kendes således en fremgangsmåde til opnåelse af en vedvarende volumenforøgelse af hydratiseret portland-cement, betonmaterialer m.v. Denne volumenforøgelse opnås ved i den benyttede cement at iblande 1-30% af et ekspansionsmiddel. Ekspansionsmidlets bestanddele udgøres af en aluminiumforbindelse, gips og kalkhydrat og kan blandes tørt med hinanden inden tilsætningen til cementen. Som anvendelige aluminiumforbindelser er der i det svenske patentskrift angivet forbindelserne $K_2O \cdot Al_2O_3$, $Al(OH)_3$ og $Al_2(SO_4)_3$. Disse aluminiumforbindelser er imidlertid ikke videre letopløselige og derfor ikke særligt aktive, hvad der afspejler sig i det forhold, at når ekspansionsmidlet anvendes ifølge sit formål, indtræder ekspansionen som en langsomt forløbende proces, ved hvilken volumenforandringerne først er tilendebragt efter 60-90 dages forløb. Dertil kommer, at der ved anvendelse af ekspansionsmidlet ifølge dette svenske patentskrift kun kan opnås beskedne ekspansioner af størrelsesordenen nogle få procent ved tilblanding af op til 10% af ekspansionsmidlet.

I modsætning til ekspansivcementen ifølge det svenske patentskrift benyttes der til ekspansivcementen fremstillet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse en aluminiumforbindelse med stor opløselighed og derfor stor aktivitet, hvad der afspejler sig i det forhold, at ekspansionen af den hydratiserede cement er tilendebragt i løbet af 1-3 dage, hvorefter voluminet forbliver konstant. Dertil kommer at der med ekspansivcementen fremstillet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kan opnås ekspansioner af størrelsesordenen op til ca. 15%, og størrelsen af den ønskede ekspansion kan let reguleres ved valg af ekspansivcement med den rigtige sammensætning.

Fra schweizisk patentskrift nr. 313.731 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af vandtætte beton- eller cementmørtelgenstande ved hjælp af et indledningsvist vandopløseligt tætningsmiddel. Ved udøvelse af denne kendte fremgangsmåde fremstilles der først en vandig opløsning af tætningsmidlet, og af denne udfældes derpå en del af dens komponenter som flok ved tilsætning af fældningsmidler, hvorefter tætningsmidlet tilsættes til en fremstillet cementholdig blanding. Det er anført, at tætningsmidlet kan indeholde salte til fremskynding af cementblandings afbinding, og det er nævnt, at der hertil kan benyttes basisk aluminiumchlorid. Der er ikke i det schweiziske patentskrift anført noget om, hvor stor en ekspansion der eventuelt kan opnås ved den beskrevne frem-

gangsmåde, og der er heller ikke anført noget om, hvor hurtigt en eventuel ekspansion indtræder og tilendebringes. Det fremgår imidlertid, at den til fremstilling af tætningsmidlet benyttede teknik er omstændelig og den benyttede udgangsblending kompleks. Således fremgår det af et eksempel i dette patentskrift, at først frembringes der en opløsning af to dele af en blanding af koncentreret natriumsilikatopløsning og koncentreret natriumaluminatopløsning, 0,2 dele koncentreret sæbeopløsning, og derefter tilsættes 1 del koncentreret kalilud og til slut 1 del koncentreret calciumchloridopløsning. Den herved frembragte flokholdige masse kan så dernæst benyttes som tilberedningsvand til cement- eller betonblandingen, eller den kan tilsættes tilberedningsvandet til cement- eller betonblandingen. Det er nævnt, men ikke eksemplificeret, at den flokholdige opløsning eventuelt kan inddampes til en fast masse, som tørres og formales til et fastformigt pulver, som kan tilsættes blandingen af cement og tilslagsstof inden tilsætning af tilberedningsvandet. Der er ikke i det schweiziske patentskrift anført noget om, hvor stor en ekspansion, om nogen overhovedet, der kan opnås med dette vandtætningsmiddel, eller hvor hurtigt en eventuel ekspansion indtræder og tilendebringes. Det står imidlertid fast, at i forhold til fremgangsmåden ifølge dette schweiziske patentskrift til fremstilling af vandtætte beton- eller cementmørtelgenstande tilvejebringes der med den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde til fremstilling af en ekspansiv cement, ved hvilken fremgangsmåde der benyttes en langt enklere teknik og et langt simplere sammensat og fremstillet ekspansionsmiddel. Der skal således ikke først laves en opløsning af ekspansionsmidlets bestanddele, en udfældning af dele heraf og en afsluttende, energikrævende inddampning af en udfældet flokmasse, som derefter ville skulle tørres og formales inden tilsætning til cementen eller cementblandingen for at opnå en færdigblandet ekspansiv cement.

Dette opnås ved den i indledningen omtalte fremgangsmåde, hvilken fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at portland-cementen og ekspansionsmidlet tørblendes, og at ekspansionsmidlet består af 2-8 vægtdele dialuminiumpentahydroxychloridhydrat, 4-15 vægtdele gips og op til 7 vægtdele kalk.

Dialuminiumpentahydroxychloridhydratet, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$, er en kilde for aluminationer, som er nødvendig for dannelsen af en forøget mængde ettringit. Det opløses godt (over 50%) og har et højt indhold af aktivt dialuminiumtrioxid (ca. 46%), har lavt chlor-

indhold (ca. 16%) og er ikke hydroskopisk. Kalkkomponenten er ikke obligatorisk, men mængden afpasses efter, om der ønskes en større ekspansion og mindre styrke (intet kalk), eller en mindre ekspansion og større styrke (kalk tilsat). Når portland-cement med større aktivitet benyttes (af mærket 450), er ekspansionen mindre og styrken større, medens ekspansionen er større og styrken mindre, når der anvendes portland-cement af lavere aktivitet (af mærkerne 350 og 250).

Blandingen af komponenterne kan gennemføres enten under formaling af portland-cementen eller efter formaling af komponenterne i den ekspansive cement, men på en sådan måde, at der opnås fuldstændig homogenisering. Ved tørblending dannes ettringittet under den allerede påbegyndte cementhærdningsproces, hvilket medfører ekspansion af cementstenen. Hvis tilslagsstoffet i forvejen tilsættes vandet, som anvendes til cementblandingen, dannes ettringittet straks ved begyndelsen af cementafbindingen, hvorved ekspansionen bliver ca. 10 gange mindre eller overhovedet ikke indtræder.

En fordel ved opfindelsen er, at fremgangsmåden til fremstilling af ekspansivcementen benytter sig af en forenklet teknologi, hvorved formalingen og varmebehandlingen af råmaterialerne for det ekspansive tilslagsstof ikke længere er nødvendig. Da indholdet af aktivt (opløseligt) dialuminiumtrioxid i aluminiumsaltet er konstant, kan mængden af ettringit og den deraf følgende ekspansion reguleres og styres nøjagtigt, og dermed cementens styrke.

En anden fordel er, at på grund af den høje opløselighed og effektivitet af aluminiumsaltet som kilde for aluminationer, er dets indhold fra 2-8% af den totale vægt af ekspansivcementen.

Endvidere er fremstillingen af ekspansiv cement baseret på sædvanlig portland-cement uden særlige krav til dennes sammensætning og kornstørrelse.

Endnu en fordel er, at stabiliseringen af cementstenen eller af dens rumfang sker efter 1-2 dage og forbliver konstant i tidens løb under bevarelse af dens høje styrke. Gipset i cementstenen afbinder praktisk taget helt, d.v.s. at der ikke bliver noget frit gips tilbage, og at ingen af de heraf fremkaldte mangler iagttages. Opfindelsen vil blive belyst nærmere i nedenstående eksempel.

Eksempel

De ekspansive cementmaterialer er baseret på portland-cementmaterialer af typerne "450", "350" (rene klinker), "350" og

"250". Komponenterne i det ekspansive tilslagsstof - krystallinsk dialuminiumpentahydroxychloridhydrat, semihydreret gips og hydreret kalk - homogeniseres med portland-cementen i en kuglemølle med peridisk virkning i 15-20 minutter. De således fremstillede ekspansive cementmaterialer blandes med kvartssand i et forhold cement:sand = 1:3, og vand-cementforholdet er 0,5. Udtagning af formen finder sted efter 6-8 timer, hvorefter hærdeningen forløber videre i fri luft eller under vand. Cement-sandmørtelen og cementstenen ekspanderer i løbet af 1 eller 2 dage, og rumfanget bevares i tidens løb (90, 180 dage og derover).

Tabel I viser den fri ekspansion af cement-sandmørtlen (4/4/16 cm prismer) med en vand/cementfaktor på 0,5 og dens styrke efter forskellige hærdeningsmåder.

Tabel II indeholder data for cementsten med et vand-cementforhold på 0,33 og samme størrelse af prøvestykkerne. Tabel III viser begrænset ekspansion og styrke af cement-sandmørtel = 0,5.

Tabel I

Fri ekspansion og styrke af cement-sandmørtel med forholdet cement:sand = 1:3 og vand-cementfaktoren 0,5 for ekspansive cementer.

Sammensætning af ekspansive cementer i vægtprocent	Ekspansion (%)			Bøjnings-trækstyrke kg^*/cm^2		Trykstyrke kg^*/cm^2	
	1 dag (16-18 timer)	3 dage	28 dage	1 dag	28 dage	1 dag	28 dage
<u>Type "450"-hærdning under vand</u>							
88C+3A+6G+3W	0,07	0,07	0,07	31	74	166	502
91C+3A+6G	0,09	0,10	0,10	26	73	148	514
82C+4,5A+9G+4,5W	0,29	0,31	0,31	28	68	194	469
76C+6A+12G+6W	0,89	0,91	0,92	10	37	92	284
<u>Type "450"-hærdning i fri luft</u>							
82C+4,5A+9G+4,5W	0,05	0,03	0,01	-	83	-	464
76C+6A+12G+6W	0,13	0,12	0,09	-	87	-	491
<u>Type "350"(klinker)-hærdning under vand</u>							
88C+3A+6G+3W	0,50	0,73	0,73	12	66	53	410
82C+4,5A+9G+4,5W	1,59	1,98	1,98	6	37	30	209
76C+6A+12G+6W	4,11	4,14	4,14	-	18	10	86
<u>Type "350"(klinker)-hærdning i fri luft</u>							
82C+4,5A+9G+4,5W	0,32	0,30	0,27	21	55	92	332
76C+6A+12G+6W	0,50	0,46	0,44	25	54	122	313
<u>Type "350"-hærdning under vand</u>							
88C+3A+6G+3W	0,33	0,36	0,36	12	69	58	392
82C+4,5A+9G+4,5W	1,19	1,19	1,20	11	38	48	236
76C+6A+12G+6W	1,84	2,21	2,21	6	28	29	190
<u>Type "250"-hærdning under vand</u>							
88C+3A+6G+3W	1,28	1,56	1,56	5	58	16	291
91C+3A+6G	3,40	3,43	3,44	-	19	6	136
<u>Type "250"-hærdning i fri luft</u>							
88C+3A+6G+3W	0,14	0,18	0,14	-	55	-	267
91C+3A+6G	0,37	0,34	0,29	-	51	-	264

Bemærk! Forkortelser i tabellerne:

"C" = portland-cement

"A" = $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

"G" = $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

"W" = $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tabel II

Fri ekspansion og styrke af cementsten med vand-
faktor 0,33 for ekspansive cementer.

Sammensætning af ekspansive cementer i vægtprocent	Ekspansion (%)			Bøjnings- trækstyrke kg [*] /cm ²		Trykstyrke kg [*] /cm ²	
	1 dag (18 ti- mer)	3 dage	28 dage	1 dag	28 dage	1 dag	28 dage
<u>Type "450"-hærdning under vand</u>							
88C+3A+6G+3W	0,31	0,42	0,44	44	84	168	818
91C+3A+6G	0,44	0,49	0,52	42	93	170	808
82C+4,5A+9G+4,5W	0,43	1,20	1,26	45	30	182	795
<u>Type "350"-hærdning under vand</u>							
82C+4,5A+9G+4,5W	1,44	15,06	15,06	12	13	37	98
86,5C+4,5A+9G	15,90	15,94	15,94	-	6	-	65
<u>Type "250"-hærdning under vand</u>							
88C+3A+6G+3W	3,82	5,96	6,09	6	66	22	389
91C+3A+6G	7,49	9,89	9,90	-	41	7	218
<u>Type "250"-hærdning i fri luft</u>							
88C+3A+6G+3W	0,49	0,66	0,49	-	37	-	438
91C+3A+6G	1,11	1,58	1,35	-	50	-	393

Tabel III

Begrænset ekspansion og styrke af cement-sandmørtel
med cement:sand = 1:3 og vandfaktor 0,5 for ekspansive
cementer.

Sammensætning af ekspansive cements og % forstærkning	Ekspansion (%)			Bøjnings- trækstyrke kg [*] /cm ²		trykstyrke kg [*] /cm ²	
	1 dag (16-18 timer)	3 dage	28 dage	1 dag	28 dage	1 dag	28 dage
<u>Type "450"-hærdning under vand</u>							
76C+6A+12G+6W							
forstærkning 0,20%	0,22	0,23	0,23	15	62	115	375
"- 0,44%	0,10	0,12	0,12	19	74	129	406
"- 1,23%	0,14	0,04	0,04	23	66	136	384
<u>Type "350"-hærdning under vand</u>							
82C+4,5A+9G+4,5W							
forstærkning 0,44%	0,07	0,08	0,08	14	63	63	282

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til fremstilling af ekspansiv cement ved blanding af portland-cement og 6-30% af totalvægten af et ekspansionsmiddel bestående af en aluminiumforbindelse, gips og eventuelt kalk, k e n d e t e g n e t ved, at portland-cementen og ekspansionsmidlet tørblendes, og at ekspansionsmidlet består af 2-8 vægtdele dialuminiumpentahydroxychloridhydrat, 4-15 vægtdele gips og op til 7 vægtdele kalk.

Fremdragne publikationer:

DDR patent nr. 46660
Schweizisk patent nr. 313731
Svensk patent nr. 121163
Tyske patenter nr. 656137, 711145.