

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1846/82

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 28/06**
C04B 22/08

(22) Anmeldetag: 11. 5.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1989

(45) Ausgabetag: 25. 6.1990

(30) Priorität:

11. 5.1981 US 262175 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS2547765 DE-OS3033376 GB-PS2033367 FR-PS2140954
US-PS3922172 US-PS4108930 US-PS4045237 US-PS4157263
US-PS4216022

(73) Patentinhaber:

INTERNATIONAL CONSTRUCTION PRODUCTS RESEARCH INC.
06430 FAIRFIELD (US).

(54) ZEMENTZUSAMMENSETZUNG UND DARAUS HERGESTELLTER ZEMENT

AT 390 786 B

Die Erfindung betrifft eine Zementzusammensetzung, welche nach Mischen mit Wasser fähig ist, zu einer harten Masse abzubinden, bei inhibierter Naßausdehnung in dem gehärteten Zustand. Die Zusammensetzung soll es erlauben, die Volumenänderung beim schnellen Abbinden von gegenüber fließfähigen Materialien undurchlässigen zementartigen Systemen zu steuern.

5 Der Ausdruck "Zementzusammensetzung", wie er hier angewendet wird, bedeutet Zusammensetzungen, welche im allgemeinen die Eigenschaft des Erhärtens unter Wasser aufweisen, einschließlich von zementartigen wasserdichten Materialien, Deckmaterialien und Schutzüberzügen u. dgl. sowie von Gemischen mit Zuschlagstoffen und Wasser, wie Beton, Mörtel, Vergußmörtel und daraus hergestellten Produkten.

10 Der Ausdruck "Naßausdehnung" soll die Ausdehnung einer Zementzusammensetzung im erhärteten Zustand, d. h. nach dem Endabbinden, unter Feuchtigkeitsbedingungen bedeuten, wie im allgemeinen entsprechend der Standardtestmethode ATSM C 157-75 für "Length Change of Hardened Cement, Mortar and Concrete" bestimmt wird.

15 Die Ausdrücke "Hemmen der Naßausdehnung" und "Wirkung gegen Naßausdehnung", wie sie hier verwendet werden, sind praktisch austauschbar und bedeuten zumindest eine Herabsetzung der Naßausdehnung des Zement-Systems im erhärteten Zustand und bzw. oder vorteilhafterweise die Beibehaltung eines Volumens, welches gleich wie oder größer als das Volumen bei Aufbringung des Systems ist, und umfassen auch ähnliche Ausdrücke wie z. B. "Ausschalten der Naßausdehnung".

20 Die US-PS 3 861 929 beschreibt nun die besonderen Schrumpfungseigenschaften von Betonen, welche mit herkömmlichen Zementen hergestellt wurden, mit dem Ergebnis von Brüchen beim Härten und Trocknen. Dabei wird auch ein Ausdehnungszement beschrieben, der während und nach dem Abbinden und Erhärten sein Volumen merklich vergrößerte. Der in der vorgenannten US-PS beschriebene Ausdehnungszement umfaßt ein Gemisch, das im wesentlichen aus Portlandzement und Calciumaluminatzementen sowie einer Menge von Calciumsulfat, welches in Form von Gips vorliegen kann, besteht.

25 Der Ausdruck "Portlandzement", wie hier und im folgenden verwendet, soll Zemente umfassen, die üblicherweise dem Fachmann als Portlandzement bekannt sind, wie dies auch in ASTM C 150 beschrieben ist, wobei die Typen I und III für die Zwecke der Erfindung besonders bevorzugt werden, wenngleich auch andere Portlandzementarten geeignet sind. Der Portlandzement hat die Wirkung, die Trocknungsschrumpfung zu hemmen und erhöht die Naßausdehnung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

30 Demnach sind auch andere Zemente, welche als Inhibitoren für die Trocknungsschrumpfung wirken, wenngleich sie nicht im besonderen als Portlandzemente bezeichnet werden, zur Verwendung bei der Erfindung geeignet und der hierin verwendete Ausdruck soll auch solche andere Zemente umfassen. Derartige andere Inhibitoren für die Trocknungsschrumpfung können beispielsweise Ausdehnungsbeschleuniger, wie Ausdehnungszemente umfassen, welche mit den anderen Bestandteilen des Systems verträglich sind.

35 Der Ausdruck "Gips", wie hier und im folgenden verwendet, soll Gips, wie dem Fachmann normalerweise bekannt, umfassen, einschließlich von Calciumsulfat (CaSO_4) und seinen verschiedenen Formen, Calciumsulfatanhydrat, Calciumsulfathalbhydrat, Calciumsulfatdihydrat, sowie auch calciniertem Gips, druckcalciniertem Gips und Pariser Gips (Modellgips). Beispiele für handelsübliche Gipsprodukte, die für die Zwecke der Erfindung geeignet sind, sind druckcalciniertes Gips mit dem Handelsnamen "K-5" der Georgia Pacific Corporation oder "Hydrostone" der United States Gypsum Company.

40 Die US-PS 3 775 143 beschreibt weiters einen sogenannten "stressing" Zement, welcher Portlandzement und eine Ausdehnungskomponente, bestehend aus Calciumsulfat, Calciumoxid und einem ein Aluminat enthaltenden Material, wie Tonerdezement oder hochalkalisches Calciumhydroaluminat, enthält. Dieser Zement soll wasserdicht sowie auch benzinfest und gasdicht sein.

45 In der US-PS 3 147 129 sind einige der Probleme bei Grundverfahren zur Herstellung von Sulfoaluminatzementen einschließlich der Schwierigkeiten bei der Steuerung von Eigenschaften solcher Zemente aufgezeigt. Weiters wird darin auch eine Sulfoaluminatzementzusammensetzung vorgeschlagen, von der erwähnt wird, daß sie einheitliche Eigenschaften aufweist und nach Einschluß von entsprechenden Zusatzstoffen wie Zinksulfat und Natriumbisulfat als Ausdehnungszement verwendet werden kann. Weiters ist erwähnt, daß gewisse Komponenten als Verzögerer zugesetzt werden können, die keine nennenswerte Ausdehnung verursachen und sogar dazu neigen, die Ausdehnungswirkung von Zusätzen wie Zinksulfat und Natriumbisulfat zu neutralisieren.

50 Solche Bestandteile können Saccharose, Kalkhydrat und Silicagemische umfassen. Zusammensetzungen, die Hochtonerdezement und Portlandzement enthalten, zur Verwendung als schnell abbindende Gemische, sind bekannt.

55 Der Ausdruck "Tonerdezement", wie hier und im folgenden verwendet, soll zementartige Materialien umfassen, wie diese vom Fachmann normalerweise verstanden werden, somit Materialien, welche als hauptsächliche zementartige Bestandteile Monocalciumaluminat ($\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) enthalten, wie Hochtonerdezement (high alumina cement) und Calciumaluminatzement. Beispiele für handelsübliche Tonerdezemente, die zur Verwendung im Rahmen der Erfindung geeignet sind, sind Lumnite der Lehigh Portland Cement Company und die Hochtonerdezemente Fondu oder Secar der Lone Star LaFarge Aluminous Cement Company Ltd.

60 Beispielsweise wird in der US-PS 4 012 264 als bekannt festgestellt, daß sehr schnell abbindender und

erhärtender Zement hergestellt werden kann durch Mischen von Portlandzement und Hochtonerdezement und bzw. oder durch Verwendung von verschiedenen Beschleunigern und es wird in der genannten US-PS eine Zusammensetzung aus Calciumaluminat und Portlandzement einschließlich von Verzögerern und bzw. oder Beschleunigern beschrieben. Hochtonerdezement wurde auch zu Pariser Gips oder zu Anhydrit zugesetzt, um widerstandsfähigere Formen oder Abgüsse zu erzielen.

T.D.Robson, High Alumina Cements and Concretes, John Wiley & Sons, N.Y., 1962, 126-7, berichtet, daß Lithiumsalze als Beschleuniger für Hochtonerdezement vorgeschlagen wurden. Es wurde jedoch gefunden, daß Zusammensetzungen, die allein Tonerdezement, Gips und Lithiumsalze als Beschleuniger enthielten, übermäßige Trocknungsschrumpfung nach dem Erhärten zeigten. Außerdem zeigten Zusammensetzungen, die allein Tonerdezement und Gips enthielten, übermäßige Naßausdehnung in erhärtetem Zustand.

Die US-PS 2 339 163 beschreibt eine Zusammensetzung für einen schützenden Zementüberzug, die Calciumaluminatzement und einen anorganischen Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe von Calciumchlorid, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Eisen(III)sulfat, Aluminiumsulfat und Carbonaten von Alkalimetallen zur Beschleunigung des Abbindens sowie Casein zum Begrenzen der Wasserverdunstung, um zu rasches Trocknen und Schrumpfung zu verhindern, enthält. Es wird dabei erwähnt, daß das Material einen Überzug ergibt, der nach dem Abbinden und Erhärten nicht bricht, was anscheinend auf die verminderte Trocknungsschrumpfung zurückzuführen ist.

In den US-PS 4 045 237 und 4 157 263 sind zementartige Zusammensetzungen beschrieben, die einen hohen Grad von Undurchlässigkeit gegenüber Flüssigkeiten und Dampf sowie verminderte Langzeitschrumpfung aufweisen und aus einem besonderen Gemisch aus Portlandzement, einem calcinierten Gips und Hochtonerdezement bestehen. Alternativ kann die Zusammensetzung aus einem besonderen Gemisch aus einem Hochtonerdezement und druckcalciniertem Gips bestehen.

Es wurden bisher bereits Versuche unternommen, Zementzusammensetzungen vorzusehen, die den Anforderungen der Bauindustrie gerecht werden, insbesondere betreffend das Schützen, Wasserdichtmachen und Ausbessern von Betonbauten. Für solche Zusammensetzungen ist Nichtentflammbarkeit, Ungiftigkeit und Abbinden innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne zu einer harten Masse oder einem Überzug von ausreichender Festigkeit, Scheuerfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit erwünscht. Aus der Zusammensetzung hergestellte Produkte sollen auch Undurchlässigkeit gegenüber fließfähigen Materialien, insbesondere Flüssigkeiten, aufweisen. Gleichzeitig sollen aus der Zusammensetzung hergestellte Produkte auch unter nassen oder trockenen Bedingungen keine übermäßigen Änderungen des erhärteten Volumens zeigen. Für Gebrauchszwecke müssen diese Arten von Zementzusammensetzungen auch gute Bindeeigenschaften gegenüber feuchten oder trockenen Oberflächen besitzen, Frühfestigkeit wie auch Langzeitfestigkeit und gute Verarbeitbarkeit. Sie sollen auch imstande sein, Frost und Tauwetter sowie der Einwirkung von Salzen, Lösungsmitteln und anderen korrosiven Substanzen zu widerstehen.

Obwohl es Zementzusammensetzungen gibt, welche eine oder mehrere der angeführten erwünschten Eigenschaften aufweisen, hatten frühere Versuche, alle angeführten Eigenschaften in einer einzigen Zusammensetzung zu vereinigen, nur begrenzten Erfolg. Viele Zusammensetzungen von Mischzementen zeigen Naßausdehnung. Andere Zusammensetzungen, welche Beschleuniger enthalten, um die Abbindezeit zu vermindern, zeigen übermäßige Trocknungsschrumpfung. Demnach waren frühere Versuche, zementartige Zusammensetzungen von praktischem Wert für die Bauindustrie vorzusehen, im allgemeinen spezifisch oder zeigten besondere Eigenschaften unter Mißachtung oder in manchen Fällen zum Nachteil von anderen erwünschten Eigenschaften.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zementzusammensetzung zu schaffen, die im Gemisch mit Wasser imstande ist, rasch zu einer harten Masse von hoher Druckfestigkeit, ohne wesentliche Schrumpfung während des Abbindens abzubinden und welche mit verminderten Volumenänderungen bei Nässe und Trockenheit im erhärteten Zustand vorgesehen werden kann, wobei sie nichtsdestoweniger einen hohen Grad von Undurchlässigkeit gegenüber fließfähigen Materialien und Beständigkeit gegen Scheuern, Erosion und Chemikalien aufweist, sowie ähnliche Eigenschaften, wie sie für eine Zusammensetzung für den praktischen und nützlichen Einsatz in der Bauindustrie erwünscht sind. Dies wird gemäß der Erfindung dadurch erreicht, wenn die Zementzusammensetzung 60 bis 90 Gewichtsteile Tonerdezement, 10 bis 40 Gewichtsteile Gips, 0,1 bis 25 Gewichtsteile Portlandzement bzw. eines Ausdehnungszements als Inhibitor und 0,01 bis 0,5 Gewichtsteile eines Lithiumsalzes enthält. Zusätzlich zu den vorerwähnten wesentlichen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung können weitere Bestandteile, wie zum Steuern der Viskosität, oberflächenaktive Mittel, Verzögerer, Beschleuniger, ein Gas erzeugendes oder ein Gas freisetzendes Mittel, Weichmacher, Blähmittel, Hilfsmittel für Wasserretention, Füllstoffe und Zuschlagstoffe angewendet werden. Das Lithiumsalz hemmt die Naßausdehnung.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung bindet im Gemisch mit Wasser innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne zu einer harten Masse ohne übermäßige Änderungen des erhärteten Volumens bei Nässe oder Trockenheit.

Das Lithiumsalz, welches die Naßausdehnung hemmt, kann in einer wirksamen Menge im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf Tonerdezement und Gips, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Gew.-%, zugesetzt werden. Der Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung nach dem Erhärten, der Portlandzement, wird in

einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Tonerdezement und Gips, und vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, zugesetzt.

Die vorstehend angeführten und anderen Gegenstände, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen weiters aus der folgenden Beschreibung von Einzelheiten derselben und aus den Patentansprüchen hervor.

Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, welche darlegen, daß überraschenderweise der Zusatz von Lithiumsalzen zu Zementzusammensetzungen, welche Tonerdezement, Gips und Portlandzement als Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung nach dem Erhärten enthalten, die Naßausdehnung der Zusammensetzungen im erhärteten Zustand hemmt.

In den Beispielen wurden die Bestandteile als trockene Pulver gemischt und hernach mit Leitungswasser zu einer Masse mit lockerer gebrauchsfähiger Beschaffenheit vermischt. Im allgemeinen betrug das Verhältnis der Bestandteile zu Sand oder Zuschlagstoffen 1 : 1 oder 1 : 2. Das homogene Gemisch wurde dann in 10" (25,4 mm) Stab-Stahlformen entsprechend der Standardbeschreibung für "Apparatus for Use in Measurement of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete" ASTM C 490 gebracht. Die Formen wurden mit einem Trennmittel auf Harzbasis und einer dünnen Polyäthylenfolie gut ausgekleidet, um das Entformen der empfindlichen erhärteten Probestücke zu erleichtern. Die Probestücke wurden sobald wie möglich nach dem Erhärten entformt, ohne eine Beschädigung derselben zu verursachen, üblicherweise 1/2 bis 2 h nach dem Endabbinden.

Zuerst wurden unmittelbar nach dem Entformen Messungen von Längenänderungen der Probestücke durchgeführt, um die tatsächliche Längenänderung im erhärteten Zustand am besten zu bestimmen. Von jedem Gemisch wurden zwei Probestücke geprüft; ein Probestück wurde für die Ermittlung der Längenänderung in der Nässe und das zweite Probestück wurde für die Ermittlung der Längenänderung im Trockenen verwendet. Die Probestücke für die Naß-Prüfung wurden für die Dauer der Prüfung vollständig in Wasser getaucht, wogegen die Probestücke für die Trocken-Prüfung für die Dauer der Prüfung an der Luft aushärten gelassen wurden. Die 10" Probestabstücke wurden bis auf zehntausendstel Zoll unter Verwendung eines Längenänderungskomparators, entsprechend den Forderungen der vorerwähnten ASTM C 490 Vorschrift gemessen. Das Messen der Längenänderungen wurde im wesentlichen in Übereinstimmung mit der Standardprüfmethode für "Length Change of Hardened Cement Mortar and Concrete" ASTM C-157, durchgeführt. Alle Ergebnisse der Längenänderungen wurden auf ein Gemisch von 1 Teil Zement und 1 Teil Sand bezogen oder auf diese Basis eingestellt. Die Scheuerfestigkeit wurde an einem auf einen Zementblock aufgeschachtelten Überzug des Gemisches bestimmt.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die bei Ausführung der Erfindung erzielbaren Ergebnisse:

Beispiel 1:

Ein Vergleichsprobestück wurde, wie vorher beschrieben, unter Verwendung von 80 Gew.-% Tonerdezement (Lumnite) und 20 Gew.-% Gips (Densite K-5) bereitet. Nach einer Alterung von 4 Tagen wurde die prozentuelle Längenänderung im erhärteten Zustand gemessen, wobei eine Naßausdehnung von 0,321 % und eine Trocknungsschrumpfung von 0,012 % festgestellt werden konnte. Die Scheuerfestigkeit betrug 4, gemessen an einer Skala von 1 bis 10, wobei 10 die größte Härte bedeutete.

Beispiel 2:

Die Zusammensetzung aus Beispiel 1 und das Verfahren gemäß Beispiel 1 wurden angewendet mit der Ausnahme, daß der Zusammensetzung 0,2 Gew.-%, bezogen auf Tonerdezement und Gips (die im folgenden die Basis bedeuten, wenn nicht anders angegeben ist), eines Inhibitors für die Naßausdehnung, umfassend Lithiumcarbonat, zugegeben wurden. Die prozentuelle Längenänderung im erhärteten Zustand nach 4 Tagen betrug 0,065 % Naßausdehnung und 0,179 % Trocknungsschrumpfung, bei einer Scheuerfestigkeit von 6.

Beispiel 3:

Die Zusammensetzung aus und das Verfahren von Beispiel 1 wurden angewendet mit der Ausnahme, daß Portlandzement, Typ III als Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung in einer Menge von 19 Gew.-%, bezogen auf die gemeinsame Menge von Tonerdezement und Gips, zugesetzt wurde. Die prozentuelle Längenänderung wurde nach 2 h gemessen, da die Naßausdehnung so war, daß das Probestück brach. Nach der Zeitspanne von 2 h betrug die Naßausdehnung 1,33 %. Es gab keine Trocknungsschrumpfung, hingegen eine Trocknungsausdehnung von 0,84 %. Die Scheuerfestigkeit betrug 7.

Beispiel 4:

Die Zusammensetzung aus und das Verfahren von Beispiel 2 wurden angewendet, mit Zusatz von Portlandzement, Typ III, als Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung, u. zw. in einer Menge von 10 Gew.-%. Nach 4 Tagen wurde die prozentuelle Längenänderung mit 0,188 % Naßausdehnung und 0,100 % Trocknungsschrumpfung gemessen. Die Scheuerfestigkeit betrug 10.

Aus den vorhergehenden Beispielen 1 bis 4 ergibt sich, daß Lithiumsalze wirkungsvolle Inhibitoren für die

Naßausdehnung bei Formulierungen aus Tonerdezement und Gips sind, während Zusammensetzungen, die Tonerdezement, Gips und Lithiumsalze sowie als weiteren Zusatz Portlandzement als Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung enthalten, Zusammensetzungen ergeben, welche günstige Eigenschaften bezüglich der Längenänderung aufweisen. Außer dem Lithiumcarbonat sind andere Lithiumsalze vorteilhaft als Inhibitoren für die Naßausdehnung. Beispiele für solche Lithiumsalze, welche sich als zufriedenstellend gezeigt haben, sind Lithiumcitrat, Lithiumhydroxid und Lithiumacetat.

Beispiel 5:

Die Zusammensetzung aus und die Vorgangsweise gemäß Beispiel 4 wurden angewendet, jedoch mit der Änderung, daß Portlandzement nunmehr in einer Menge von 11 % und ein Nachbehandlungs- bzw. Härtungsmittel nach dem Erhärten angewendet wurden. Nach 30 Tagen wurde die prozentuelle Längenänderung in trockenem Zustand gemessen und betrug Null. Die Scheuerfestigkeit betrug 10.

Beispiel 5 zeigt, daß es durch Auswahl der Formulierung der Zusammensetzung nützlich ist, die genaue Länge zu steuern, um eine Schrumpfung oder Ausdehnung von genau Null zu erreichen. Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung durch Auswahl der Inhibitoren oder der Zementkombinationen derart variiert werden kann, daß die genaue Längenänderung in einer besonderen Umgebung, beispielsweise in der Nässe, im Trockenen oder alternierend in der Nässe und im Trockenen gesteuert werden kann.

Beispiel 6:

Der Zusammensetzung von Beispiel 5 wurde 1 Gew.-% oberflächenaktives Mittel (Lomar D) und 0,1 Gew.-% wasserfreie Citronensäure in Pulverform zugesetzt und die Bestandteile wurden zu einem zunächst trockenen Gemisch vermischt. Dieses Zementgemisch wurde mit einem Zuschlagstoff für Scheuerfestigkeit im Verhältnis von 3 : 7 gemischt. Das erhaltene Gemisch wurde dann mit Wasser versetzt, um eine selbstregelnde Konsistenz zu ergeben, und dann auf einen Betonblock aufgebracht. Die Zusammensetzung band innerhalb von 20 min ab und entwickelte eine Druckfestigkeit von etwa 422 bar (6,000 psi) nach 24 h, geprüft gemäß ASTM C 109. Die Zusammensetzung zeigte nach 24 h sehr hohe Bindungseigenschaften und war sehr hart und scheuerfest. Außerdem zeigte die Zusammensetzung eine hohe Beständigkeit gegen Frost und Tauwetter sowie Beständigkeit gegen korrodierende Substanzen. Die Zusammensetzung band ab, ohne irgendeine merkbare Schrumpfung, ohne Oberflächenbrüche oder Stauben und ohne Bedarf an einer Feuchtigkeitsnachbehandlung oder einem Nachbehandlungsmittel. Zusätzlich wurde die Oberfläche des beschichteten Blocks einem feinen Wasserstrahl mit einem Druck von etwa 1,75 bar eine Woche lang ausgesetzt, ohne daß eine merkbare Erosion aufgetreten wäre.

Beispiel 7:

Unter Anwendung der vorher für die Beispiele 1 bis 4 beschriebenen Vorgangsweise wurde ein weiteres Vergleichsprobestück aus einer Zusammensetzung hergestellt, die 80 Gew.-%, bezogen auf Tonerdezement und Gips, an Portlandzement, Typ III, als Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung enthielt. Die prozentuelle Längenänderung wurde nach 2 Tagen gemessen und man fand 0,383 % Naßausdehnung ohne jede Trocknungsschrumpfung oder Trocknungsausdehnung.

Beispiel 8:

Der in Beispiel 7 beschriebenen Zusammensetzung wurden 0,2 Gew.-% Natriumcarbonat, ein bekannter Beschleuniger, zugesetzt, um dessen Wirksamkeit als Inhibitor für die Naßausdehnung zu bestimmen. Nach 2 Tagen betrug die prozentuelle Längenänderung 0,366 % Naßausdehnung und 0,026 % Trocknungsausdehnung. Demnach lag die Ausdehnung im trockenen Zustand höher als bei dem Vergleichsprobestück gemäß Beispiel 7 festgestellt worden war, wogegen die Ausdehnung im nassen Zustand annähernd so groß war wie jene des Vergleichsprobestückes und unannehmbar.

Beispiel 9:

Der Zusammensetzung von Beispiel 7 wurden 0,2 Gew.-% Aluminiumsulfat, ein bekannter Beschleuniger, zugesetzt, um dessen Wirksamkeit als Inhibitor für die Naßausdehnung zu bestimmen. Nach 2 Tagen betrug die prozentuelle Längenänderung 0,415 % Naßausdehnung und 0,017 % Trocknungsausdehnung, woraus hervorging, daß gleich wie das Natriumcarbonat auch das Aluminiumsulfat nicht wirksam war, die Naßausdehnung in Zusammensetzungen aus Tonerdezement, Gips und Portlandzement zufriedenstellend zu hemmen.

Beispiel 10:

Der Zusammensetzung von Beispiel 7 wurden 0,2 Gew.-% Lithiumcitrat zugesetzt, um dessen Wirksamkeit als Inhibitor für die Naßausdehnung zu bestimmen. Nach 2 Tagen betrug die prozentuelle Längenänderung nur 0,186 % Naßausdehnung, weniger als die Hälfte von jener des Vergleichsprobestückes und 0,006 % Trocknungsschrumpfung.

Dies zeigt, daß Lithiumsalze in solchen zementartigen Zusammensetzungen eindeutig als Inhibitoren für die Naßausdehnung wirksam sind. Die Lithiumsalze üben keine merkbare nachteilige Wirkung auf die

Undurchlässigkeit gegenüber fließfähigen Materialien der zementartigen Zusammensetzungen aus, so daß dieses System ein solches mit ausgezeichneten Wasserdichteigenschaften ist.

Bei den erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzungen, welche Tonerdezement, Gips und Inhibitoren für eine Volumenänderung in der Nässe und im Trockenen enthalten, wird bevorzugt, 60 bis 90 % Tonerdezement und 10 bis 40 % Gips zu verwenden. Im allgemeinen kann der Inhibitor für die Trocknungsschrumpfung beim Erhärten, der Portlandzement, dem Gesamtgewicht von Tonerdezement und Gips, in einer Menge von 0,1 bis 25 %, am vorteilhaftesten und vorzugsweise von 1 bis 20 %, zugesetzt werden. Im allgemeinen sollen die Lithiumsalze in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Tonerdezement und Gips, vorteilhafterweise und vorzugsweise von 0,1 bis 0,3 %, zugesetzt werden.

Zusätzlich zu den vorerwähnten wesentlichen Bestandteilen der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzungen können im allgemeinen andere Zusätze zur Abwandlung der Eigenschaften, ohne Verlust der erzielten Vorteile der Hemmung der Naßausdehnung, beigegeben werden, wenn sie andererseits mit den wesentlichen Bestandteilen verträglich sind. Solche anderen Zusätze umfassen Stoffe zum Steuern der Viskosität, Ausdehnungsmittel, oberflächenaktive Mittel, Verzögerer, Beschleuniger, ein Gas erzeugende oder ein Gas freisetzende Mittel, Flugasche, Füllstoffe, Blähmittel, Hilfsmittel für Wasserretention und Zuschlagstoffe, um gezielte Verbesserungen von besonderen Eigenschaften zu erreichen. Andere Zusatzstoffe, die normalerweise in der Industrie für Zementssysteme verwendet werden, können ebenfalls angewendet werden, vorausgesetzt, daß sie für die Erzielung der gewünschten, hier beschriebenen Ergebnisse nicht unverträglich sind.

Die Lithiumsalze können mit den anderen Bestandteilen im trockenen Zustand gemischt oder zur Zeit des Wasserzusatzes beigegeben oder aber in das Wasser gegeben oder nach dem Wasserzusatz beigegeben werden. Es macht nichts aus, wann die betreffenden Materialien dem Gemisch zugesetzt werden, solange nur alle einverleibt werden, um in dem Brei eine homogene Mischung zu erzielen. Für den Fachmann ist es klar, daß bekannte Methoden zur Herstellung von Zementzusammensetzungen auch für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen angewendet werden können, einschließlich von Mischmethoden vor Ausführung der eigentlichen Verfahrensstufen, wie dem Brennen, Mahlen oder Mischen der endgültigen Bestandteile, vorausgesetzt, daß die Stufen für irgendwelche der Komponenten nicht nachteilig sind.

PATENTANSPRÜCHE

35

1. Zementzusammensetzung, welche nach dem Mischen mit Wasser fähig ist, zu einer harten Masse abzubinden, bei inhibierter Naßausdehnung in dem gehärteten Zustand, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie enthält: 60 bis 90 Gewichtsteile Tonerdezement, 10 bis 40 Gewichtsteile Gips, 0,1 bis 25 Gewichtsteile Portlandzement bzw. eines Ausdehnungszements als Inhibitor und 0,01 bis 0,5 Gewichtsteile eines Lithiumsalzes.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lithiumsalz in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht von Tonerdezement und Gips, vorhanden ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Tonerdezement ausgewählt ist aus der Gruppe von Hochtonerdezement, Calciumaluminatzement und einem Zement, dessen hauptsächlichster zementartiger Bestandteil Monocalciumaluminat umfaßt, daß der Gips ausgewählt ist aus der Gruppe von Calciumsulfat, Calciumsulfatanhydrit, Calciumsulfathalhydrat, Calciumsulfatdihydrat, Pariser Gips (Modellgips), calciniertem Gips und druckcalciniertem Gips, und daß das Lithiumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe von Lithiumcarbonat, Lithiumcitrat, Lithiumhydroxid und Lithiumacetat.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Portlandzement ein solcher vom Typ III ist und in einer Menge von etwa 1 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht von Tonerdezement und Gips, vorhanden ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lithiumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe von Lithiumcarbonat, Lithiumcitrat, Lithiumhydroxid und Lithiumacetat.

6. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Tonerdezement ein Hochtonerdezement, der Gips ein druckcalciniertes Gips und der Portlandzement ein solcher vom Typ III ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hochtonerdezement in einer Menge von 80 Gewichtsteilen, der Gips in einer Menge von 20 Gewichtsteilen, der Portlandzement vom Typ III in einer Menge von 10 Gewichtsteilen und als Lithiumsalz das Lithiumcarbonat in einer Menge von 0,2 Gewichtsteilen vorhanden sind.