

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSSVERN

Utlegningskrift nr. 115569

Int. Cl. C 04 b 7/04

Kl. 80 b-3/01

Patentsøknad nr. 154 322 Inngitt 8. august 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21. okt. 1968

Prioritet begjært fra: 8/8-63 USA, nr. 300 874

Chemically Prestressed Concrete Corp. (a Corporation of California), 14656 Oxnard Street,
Van Nuys, Calif., USA.

Oppfinner: Alexander Klein, 351 La Questa Drive, Danville, Calif., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Krympningskompensert eller ekspanderende kalsiumsilikatsement.

Foreliggende oppfinnelse vedrører krympningskompensert eller ekspanderende kalsiumsilikatsement inneholdende kalsiumsulfoaluminat.

I U.S. patent nr. 3 155 526 er det beskrevet en sement som inneholder en vanlig portlandsementbestanddel (a) og en ekspanderende eller utvidbar bestanddel (b). Den utvidbare bestanddel (b) består for den største del av et stabilt kalsium-sulfoaluminat $(CaO)_4 (Al_2O_3)_3 SO_3$, i form av et ternært eller kompleks med ekstraherbart assosiert kalk (CaO) og ekstraherbart assosiert vannfritt kalsiumsulfat $(CaSO_4)$ hvor den ekstraherbare kalk måles ved hjelp av Forsen's metode, modifisert av Manabe og beskrevet i A.C.I. Journal, Vol. 31, No. 7, januar, 1960 under betegnelsen «Determination of Calcium Sulfoaluminate in Cement Paste by Tracer Technique». I de spesielle utførelsesformer av oppfinnelsen, som der er beskrevet, ble den

ekspanderende bestanddel (b) fremstillet i form av en særskilt klinker, derved at man tilbereder en blanding av passende materialer (f. eks. kalksten, gips og bauksitt) som leverer oksydene CaO , SO_3 og Al_2O_3 hvor mengdeforholdene er slike at det ved en passende brenning dannes et kompleks eller system som inneholder et stabilt kalsiumaluminiumsulfat, hvilken blanding brennes ved en passende temperatur f. eks. ved ca. $1370^{\circ}C$. Den resulterende klinker finmales og blandes med portlandsementklinkerbestanddelen (a), eller den utvidbare klinker og portlandsementklinkeren males sammen. I begge disse tilfeller fås det ved denne utførelsesform av oppfinnelsen en mekanisk blanding i hvilken det forefinnes små enkeltpartikler (a) av portlandsement, og små enkeltpartikler (b) av ekspanderende bestanddel (b) er blandingen av (a) og (b) enten: krympningskompensert (dvs. av krympepåkjenninger som opptrer under tør-

king og/eller herding av betongen blir helt eller delvis kompensert ved trykkpåkjenninger som fremkalles ved hemning av ekspansjon på grunn av (b), eller (2) at den får en netto ekspansjon under hemning som er tilstrekkelig til at det fremkalles en forholdsvis stor for-kompresjonsgrad hos betongen.

Slike foreteelser hindrer eller bremser sprekkdannelser i betongen ved krymping under tørking, eller kan fremkalle for-spennning av armeringsdelene, ved at betongen utvider seg. Det som foregår antas å være følgende: Det forutsettes at man har for seg en betongplate f. eks. en som skal anvendes som veibelegg. For enkelt-hets skyld antas det ennvidere at platen ikke inneholder noe armeringsstål. Men allikevel blir både ekspansjon og kontraksjon hos hemmet begrenset i noen grad av undergrunnen. (Armeringsstål, former, osv. bevirker også hemning hvis de er til stede). Hvis betongblokken utvider seg vil hemningen motvirke utvidelse og i betongen fremkalle en kompresjonspåkjenning, hvis størrelse er avhengig av den netto ekspandering som foregår og av hemningsgraden. Hvis det nå antas at tilstrekkelig meget av ekspanderende komponent (b) er blitt til-satt til (eller er blitt inkludert i) portlandsementen til-under en gitt hemningsgrad å skaffe en beyonnende ekspansjon av betongplaten før tørkekrympningen inntreffer. Det blir derfor i betongen fremkalt en trykkpåvirkning, hvis styrke for en gitt grad av hemningen varierer med størrelsen av ekspanderingen og denne på-kjenning virker motsatt mot undergrunnens hemning.

Ved etterfølgende krymping under tørking kan denne trykkpåkjenning bli mindre, men hvis trykkpåkjenningen ikke avlastes fullstendig forblir platen under trykk, og det dannes ikke sprekker på grunn av krymping fordi det ikke opptrer hverken krymping eller strekkpåkjenninger. Hvis tørke-krympingen svarer nøyaktig til den første netto ekspandering vil det under hemning ikke opptre noen strekkpåkjenning, og følgelig ingen sprekker ved tørking. Selv om den etterfølgende tørke-krymping er større enn den opprinnelige ekspansjon, men tørkekrympingen er liten blir den resulterende strekkespenning liten og overstiger ikke betongblokkens strekkfasthet så det dannes ingen (eller meget få) sprekker.

Det er klart, at ved å anvende en passende mengde ekspanderende bestanddel sammen med portlandsement kan det fås en krympekompen-sert betong (dvs. en som er fri for sprekker, eller som har få av slike sprekker), eller om det ønskes kan man fremstille et produkt som har en praktisk talt null-ekspansjon og derfor holder seg selv tilfredsstillende under de forhold det utsettes for.

Et formål med den foreliggende oppfinnelse er å kunne fremstille sementer for såvel krympningskompensert betong som for for-spent ekspanderingsbetong, uten at det behøves å fremstille ekspansiv komponent (b) og deretter blande eller sam-male en slik komponent med portlandsement (a).

Blant de fordelene ved en slik fremstillings-

metode og det ved dennes hjelp fremstilte sluttprodukt kan nevnes følgende:

Hvis en sement av den beskrevne art fremstilles som en blanding av portlandsement og av en ekspanderbar tilsetning som skal gi blandingen kompenserte utvidelses- eller krympeegenskaper må det benyttes ekstra fabrikkasjonsutstyr for tilberedningen av den ekspanderbare tilsetning, eller den normale drift av et anlegg som fabrikerer portlandsement må stanses eller modifiseres fra tid til annen, for å muliggjøre fremstillingen av den ekspanderbare tilsetning. Ved at det ønskede sluttprodukt fremstilles uten at det er nødvendig å fabrikere en spesiell tilsetning unngås denne ulempe praktisk talt fullstendig.

Ennvidere unngår man, — ved passende valg av råmaterialer og disses behandling så det fås ønsket sluttprodukt (en portlandtype råstoffblanding som er modifisert slik at den gir en sement som er i stand til å danne en krympekompensert eller for-spent betong) —. Problemene hva angår tilpassing av mengden og av finkelingsgraden hos tilsetningsmateriale som skal tilsettes til forskjellige slags portlandsementer. Eksempelvis kan den mengde ekspanderende tilsetning som behøves for å fremstille f. eks. en krympningskompensert betong, variere for portlandsementer som har forskjellige sammensetninger. Ennvidere kan tilsetningens optimale finhetsgrad variere alt etter portlandsementens finhetsgrad, og portlandsementens finhetsgrad kan selv variere fra den ene fabrikk til den annen, og med ASTM-sementtypen.

Man har funnet at det kan fremstilles en klinker som inneholder både (a) slike portlandsementstoffer som trikalsiumsilikat og/eller dikalsiumsilikat i tilstrekkelig mengde til at klinkeren (når den er blitt passende finmalt) danner en hydraulisk sement som kan sammenliknes med en sement av portlandstype, og (b) et kalsiumaluminium-sulfat-system eller kompleks, som er av slik art og forefinnes i slik mengdeforhold at betong som fremstilles av sementen er enten krympningskompensert eller er ekspanderende, avhengig av mengdeforholdene mellom (a) og (b). Når en slik klinker males på vanlig måte til en finhetsgrad som kan sammenliknes med den typiske portlandsementens finhetsgrad, vil hver enkelt partikkel inneholde begge komponentene (a) og (b) i det samme generelle forhold som alle andre partikler. Dette kan påvises, og sementen kan på i og for seg kjent måte skjernes fra mekaniske blandinger av (a) og (b), f.eks. ved undersøkelse ved hjelp av et petrografisk mikroskop (som viser homogenitet eller heterogenitet hos partiklene) eller ved måling av brytningskoeffisienten eller ved motstandsevnen mot flotasjonsseparering eller ved sentrifugering i en tung væske hvis sp.v. ligger mellom den som den kjente portlandsementtype (a) har (vanlig ca. 3,2) og den som den ekspanderende komponent (b) har (vanlig ca. 2,8).

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en krympningskompensert eller ekspanderende kalsiumsilikatsement innehold-

ende kalsiumsulfoaluminat med formelen $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, kjennetegnet ved at den foreligger i form av integrert klinker eller derav malt sementpulver og har en slik sammensetning at den inneholder kalsiumsulfoaluminat, kalsiumoksyd og kalsiumsulfat i en total mengde som tilsvarer minst 10 vektprosent av klinkerens vekt og i et slikt mengdeforhold at sementens krympning forhindres eller at sementen blir ekspanderende.

Et annet kjennetegn ved oppfinnelsen er at sementen foruten små mengder trikalsiumaluminat og normale forurensninger i portlandsement består av 50—90 pst. kalsiumsilikater og kalsiumaluminatferritter og 10—50 pst. kalsiumsulfoaluminat, kalsiumsulfat og kalsiumoksyd, beregnet på sementens totalvekt.

Sementen ifølge oppfinnelsen kan også være tilsatt kalsiumsulfat for økning av den i klinkeren inneholdte tilgjengelige mengde kalsiumsulfat.

Oppfinnelsen utelukker ikke tilsetning av en særskilt, for seg fremstillet, ekspanderende komponent (f. eks. det kalsium-alumino-sulfatkompleks som er beskrevet i U.S. patent nr. 3 155 526) til den ellers homogene sement, for å øke dennes ekspansjonsevne; heller ikke utelukkes tilsetning av vanlig portlandsement til det homogene sementprodukt i henhold til oppfinnelsen, for å minske eller eliminere tørkekrymping hos betong eller gi forspent betong.

Ved anvendelse av foreliggende oppfinnelse lages det en klinker som inneholder (a) en eller flere portlandsementtypeforbindelser, [hovedsakelig $(\text{CaO})_3$, SiO_2 eller C_3S i henhold til vanlig portlandsementnomenklatur] og/eller dikalsiumsilikat [$(\text{CaO})_2$, SiO_2 eller C_2S] hvilke er til stede i tilstrekkelig mengde til at klinkeren, etter passende finmaling, får egenskaper som er typiske for sement av portland-typen, samt (b) et stabilt kalsiumaluminosulfat $(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{SO}_3$ [eller $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ i henhold til portlandsementnomenklatur].

I den foretrukne utførelse av den foreliggende oppfinnelse har forbindelsene (a) lavt innhold av C_3A (trikalsiumaluminat) og den ekspanderbare bestanddel (b) inneholder en betydelig mengde kalk (ekstraherbar ved ASTM-metoden (C114—58) samt CaSO_4 . Det er dette kompleks $(\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{ekstraherbar kalk})$ (c) og vannfritt kalsiumsulfat (CS) som antas å gi sementen dennes ekspanderingssegenskaper. Det sies f. eks. av Halstead og Moore, i en artikkel som har tittelen «The Composition and Crystallography of an Anhydrous Calcium Aluminosulfate Occurring in Expanding Cement», som er offentliggjort i Journal of Applied Chemistry, September 1962, vol. 12, side 413—417, på side 417 at den stabile forbindelse $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $(\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}})$ «inneholder aluminiumoksyd i overskudd over det som kreves for hvem som helst av kalsiumsulfoaluminiumhydratene, og derfor vil kreve både ekstra kalk og ekstra SO_3 for fullstendig utnyttelse av det ekspansive potensial».

For å få maksimal potensiell ekspansjon skal det altså være tilstede betydelige mengder av kalk og av kalsiumsulfat. Men tilstedeværelse

av kalsiumaluminiumsulfat i klinkeren uten kalk og kalsiumsulfat, er nyttig fordi den vil gi en raskere utvikling av styrken hos betong som fremstilles av sementen; eller fordi de bestanddeler klinkeren består av muliggjør at klinkeren kan brennes ved lavere temperatur; eller fordi at tilsetningen og råblandingen av bestanddeler som reagerer slik at kalsiumaluminiumsulfat dannes muliggjør et mer omfangsrikt valg av råmaterialer, f. eks. råkaolin eller sterkt aluminiumoksydholdig leire.

Ennvidere kan det ved finmaling av en slik klinker (som inneholder kalsiumaluminiumsulfat, men intet assosiert kalk og intet assosiert kalsiumsulfat) med f. eks. 5—15 pst. gips, oppnås ekspanderingssegenskaper fordi kalk frigjøres ved hydratisering av kalsiumsilikatene, slik at det tilføres både kalsiumsulfat (tilsatt i form av gips) og kalk (tilført ved hydratiseringen av kalsiumsilikater).

Klinkeren (og den homogene sement som fremstilles ved maling av klinkeren) i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan variere, hva innholdet av kalsiumaluminiumsulfat angår, fra en klinker som inneholder en betydelig mengde (f. eks. 10 pst. eller mer) av $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ med lite eller intet kalk (CaO) og/eller lite eller intet vannfritt kalsiumsulfat, til en klinker som inneholder tilstrekkelig kalk og vannfritt kalsiumsulfat til at det fullstendige ekspansive potensial hos kalsiumaluminiumsulfatet oppnås.

En typisk fremstillingsmåte for en klinker i henhold til den foreliggende oppfinnelse består i at man tilbereder en blanding av en kilde (C) for kalsiumoksyd, en kilde (S) for silisiumdioksyd, en kilde (A) for aluminiumoksyd og en kilde ($\bar{\text{S}}$) for SO_3 , og brenner denne blanding i en ovn av den type som er vanlig ved fabrikasjon av portlandsement, omenn ved en noe lavere temperatur fortrinnsvis ikke over ca. 1600°C . En passende blanding er kalksten (som C-kilde), gips (som C- og $\bar{\text{S}}$ -kilde), kaolin (som kilde for aluminiumoksyd A og for silisiumoksyd S). Jernoksyd (Fe_2O_3) vil som regel være tilstede som forurensning i råmaterialene. Ekstra jernoksyd kan tilsettes, f. eks. for å minske C_3A -innholdet. Det kan også i passende kombinasjoner og mengdeforhold tilsettes silisiumdioksydholdig kalksten (som kilde for både C og S), aluminiumoksydholdig kalk (som kilde for både S og A), silisiumdioksydholdig bauksitt (som kilde for S og A) og aluminiumoksydholdig leire (som kilde for A og S). Denne blanding opphetes til en temperatur som omtrent medfører begynnende smeltning, dvs. er tilstrekkelig til at de ønskede forbindelser (kalsiumsilikatene og kalsiumaluminiumsulfatet) dannes.

Patenthaverne har utledet et sett av likninger (som kan sammenliknes med de velkjente Bogue-likninger, som nyttes for vanlig portlandsement), som gjør det mulig med god tilnærmedesgrad å beregne sammensetningen av klinker, basert på oksydinnholdet i utgangsmaterialene. I forbindelse med disse likninger ble det funnet at Fe_2O_3 (F har i vanlig nomenklaturforstand) tas opp som en ferritfase, sann-

synligvis som C_6A_2F på grunn av klinkerens store aluminiuminnhold. Større nøyaktighet oppnås hvis man eventuelt utelukker TiO_2 fra aluminiumoksydet (der som regel inneholder noe TiO_2). På denne basis er de nevnte likninger følgende:

- (1) $C_6A_2F = 4,39 F$
- (2) $C_4A_3S = 2,00 A - 2,56F$
- (3) $CS = 1,70S - 0,45A + 0,57F$
- (4) Ekstraherbart CaO (C_E) = Observert ekstraherbart CaO ved metoden ASTM C144—58

- (5) Totalt ekspanderbart kompleks eller system = $1,70 S + 1,55A - 200F + C_E$

Den netto mengde CaO (C_{net}) som er tilgjengelig for dannelse av C_3S og C_2S sammen med silisiumdioksyd beregnes fra den følgende likning (i hvilken C_{total} er den totale mengde CaO bestemt ved analyse eller formulering av utgangsblandingen):

$$(6) C_{net} = C_{total} - 0,70 S - 0,56A - 1,40F - C_E$$

Mengdeforholdene mellom C_3S og C_2S er da gitt ved de følgende likninger:

- (7) $C_3S = 4,07C_{net} - 7,60S$
- (8) $C_2S = 2,87S - 0,75 C_3S$

Som det vil forstås er disse likninger (på samme måte som Bogue-likningene) tilnærmete, og forbindelsesanalysen av sementen i henhold til oppfinnelsen vil influeres av forskjellige faktorer, deriblant av arten og mengdene av forurensninger og av brenningsforholdene. Men i et hvert tilfelle vil hver enkelt partikkel av den malte klinker inneholde (a) ett eller flere kalsiumsilikater av den type som er tilstede i portlandsement, i tilstrekkelig mengde til å gi en hydraulisk sement, og (b) en betydelig mengde kalsiumsulfoaluminat, som i den foretrukne utførelse av oppfinnelsen er assosiert med tilstrekkelig meget kalk og $CaSO_4$ til å være ekspanderbar nok til å kompensere kalsiumsilikatenes krymping eller medføre en netto ekspansjon.

Typisk har sementene ifølge oppfinnelsen følgende sammensetningsområde:

Tabell I.

Bestanddel	Mengde (i vekt-%)	
	Bredt område	Foretrukket område
$C_4A_3S + CS + C_E$	10-90	10-50
$C_3S + C_2S$	10-90	50-90
Ferritt-fase (mest sannsynlig C_6A_2F eller C_6AF_2)	0-20	0-20

Hvis C_3A ikke er null, må tabell I modifiseres som følger:

Tabell I-A.

Bestanddel	Mengde (i vekt-%)	
	Bredt område	Foretrukket område
$C_4A_3S + CS + C_E$	10-90	10-50
$C_3S + C_2S$	10-90	50-90
C_3A	opp til ca. 5	opp til ca. 5
C_4AF	0-15	0-15

De følgende spesifikke eksempler belyser oppfinnelsen nærmere:

Eksempel 1.

Råmaterialene var kalsiumkarbonat (kritt), gips av stor renhet, kaolin av stor renhet, silisiumdioksyd av stor renhet og rent jernoksyd, som oppviste de i tabell II ved analyser av glødet materialer funnede vektprosent.

Tabell II.

Oksyd	Kalksten av hvitingskvalitet	Silisiumdioksyd	Kaolin	Gips	Fe_2O_3
SiO_2	0,9	98,1	53,2		
Al_2O_3	0,3		46,3		
Fe_2O_3	0,3				100,0
CaO	97,6			41,0	
MgO	0,9				
SO_3				58,5	
Alkalier og ikke bestemt stoff		1,9	0,5	0,5	
Glødetap anvendt i beregningen til glødet basis	43,45	0,34	14,00	19,80	0,00

Disse råmaterialer ble blandet i de i tabell III angitte mengdeforhold.

Tabell III

Råblandingsforhold, rå basis	Vektpst.
Kalksten	59,89
Silisiumdioksyd	2,53
Kaolin	22,19
Gips	13,76
Jernoksyd	1,63

Jernoksydet ble tilsatt i en mengde som kan sammenliknes med den som ville bli innført som forurensning ved bruk av vanlige tekniske råmaterialer.

Blandingen ble malt til en finhetsgrad av 80 pst. finere en standard sikt No. 325, og ble deretter blandet med vann og formet til kaker av ca. 6,35 mm tykkelse og 50,8 x 50,8 mm sidelengde.

Kakene ble brent i en Globar-elektrisk ovn ved 1455°C. Beregnet og funnet (ved analyse) oksydinnhold i den brente blanding eller klinker var som følger:

Tabell IV.

Oksyd	Beregnet potensiell oksyd sammensetning	Virkelig oksydsammensetning etter brenning ved 1455°C i Globar-Elektrisk ovn
SiO ₂	19,0	18,6
Al ₂ O ₃	13,1	13,0
Fe ₂ O ₃	2,5	2,3
CaO	55,1	54,9
MgO	0,5	0,9
SO ₃	9,5	9,3
Glødetap ..	0,0	0,5
Alkalier og ikke bestemt	0,3	0,5
Total	100,0	100,0

Observert ekstraherbart CaO (ASTM C144-48) ... - 0,5
 CaSO₄ (Bestemt ved Forsen-metoden modifisert av Manabe; se A.C.I. Journal Vol. 31, Nr. 7, Januar, 1960) - 2,8

Eksempel 2.

Det ble anvendt de samme råmaterialer som i eks. 1, men i de mengdeforhold som er angitt i tabell V.

Tabell V

	Vektpst.
Kalksten	64,32
Silisiumdioksyd	1,81
Kaolin	18,71
Gips	13,56
Jernoksyd	1,60

Denne blanding ble behandlet som i eks. 1, bare med den forskjell at den ble delt i en forholdsvis liten porsjon som ble brent i en Globar-elektrisk ovn ved 1370°C og en hovedporsjon som ble brent i en roterovn ved 1370°C. Beregnet og funnet oksydinnhold hos klinkeren var som følger:

Tabell VI.

Oksyd	Beregnet Potensiell Oksyd sammensetning	Funnet oksydsammensetning etter brenning ved 1370°C Globar-Elektrisk-Roteroavn	
SiO ₂	15,9	15,6	15,7
Al ₂ O ₃	11,3	11,3	11,7
Fe ₂ O ₃	2,5	2,0	2,4
CaO	59,9	60,2	59,4
MgO	0,5	0,3	0,1
SO ₃	9,5	9,3	9,2
Glødetap	-	0,9	0,6
Alkalier og ikke bestemte stoffer	0,4	1,4	0,9
Total	100,0	100,0	100,0
Observert ekstraherbart CaO (ASTM C144-58)	-	8,9	10,8
CaSO ₄ (modifisert Forsen-metode)	-	4,4	3,8

I tabellen IV og VI ble fritt kalsiumsulfat bestemt ved den metode som nytter mettet kalkvann og er beskrevet i A.C.I., Journal, Vol 31, januar 1960. Ekstraherbar CaO og alle henhold tilstedeværende oksyder ble bestemt i henhold til ASTM C144-58 spesifikasjoner for analyse av portlandsement «Forsen»-verdien for CaSO_4 ; er imidlertid ikke noe mål for det totalt

tilgjengelige CaSO_4 ; det finnes i sementen mer CaSO_4 som er tilgjengelig slik at det kan forbinde seg med overskudd av alumina og danne $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, som medfører ytterligere ekspansjon.

Ved bruk av de ovenstående likninger (1) til (8) får sementene i eksempel 1 resp. 2 følgende analyser:

Tabell VII.

Forbindelse	Sementer i eksempel 1	Sementer i eksempel 2
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ (mest sannsynlig sammensetning av ferritt-fasen)	10,1	8,8
$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (kalsium-alumino-sulfat)	19,3	16,7
CS	11,5	12,1
C_E (ekstraherbar kalk, ASTM C144-48)	0,5	8,9
C_3S	11,9	27,9
C_2S	44,4	23,7
$\text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{alkalier} + \text{glødetap} + \text{ikke bestemt}$	2,3	2,0
Total	100,0	100,1
Totalt ekspanderbart kompleks ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{CS} + \text{C}_E$)	31,3	37,7

Disse eksempler viser, at det dannes en betydelig mengde ekspanderbart kalsiumaluminiumsulfatkompleks i sementklinkeren, men at sammensetningen av klinkeren (bortsett fra kalsiumaluminiumsulfat-komplekset) kan være som typisk for portlandsementsammensetninger over hele området for proporsjonene av C_3S og C_2S i vanlig portlandsement, slik som denne fremstilles verden over.

Eksempel 3.

Ved bruk av klinkere som var blitt fremstilt i Global-elektrisk ovn ble en porsjon av klinker fra eks. 1, og en porsjon av klinker fra eks. 2 malt hver for seg i kulemølle til en finhet av 3100 cm^2 pr. gram, målt ved luftpermeabilitetsmetoden ASTM C204-55. Fra hver av disse malte klinkere ble det fremstilt betongblandinger, som følger:

7 sekker malt klinker pr. $0,765 \text{ m}^3$ betong (intet gips tilsatt under malingen).

Forholdet vann/malt klinker = 0,385 etter vekt.

Som tilslagsmateriale ble det anvendt blanding av lokalt sand og grus, med maksimal partikkelstørrelse 19 mm.

Som det utgjorde 40 vektspst. av det samlede tilslagsmateriale.

Det ble av disse betongblandinger støpt stenger som hadde et tverrsnitt på $50,8 \times 50,8 \text{ mm}$ og en lengde på 305 mm. Hver stang ble forsynt med målepunkter på 70 motstående sideflater slik at man fikk en målelengde på 254 mm, for målinger med et Whittemore måleapparat hvis aksiale lengde kunne forandres.

Alle prøvestykkene ble oppbevart i tåke av $21,1^\circ\text{C}$ og 100 pst. relativ fuktighet i 7 dager.

Deretter ble halvparten av prøvestykkene fra hvert sett tørket ved $21,1^\circ\text{C}$ og 50 pst. relativ fuktighet. Den annen halvpart av hvert sett ble fortsatt utsatt for de samme betingelser (tåke, $21,1^\circ\text{C}$, 100 pst. relativ fuktighet) som i de første 7 dager.

Resultatene fremgår av den vedføyede tegning. På denne angir abscissene antall dager etter støpningen, og ordinatene representerer ekspansjon eller krymping. Som det sees er det inntegnet en grunnlinje, som angår stangens lengde ved begynnelsen av lagringen (curing). Punkter ovenfor denne linje betegner ekspansjon, mens punkter under linjer angir kontraksjon. Kurven A representerer oppførselen av stenger som er blitt fremstilt på samme måte, men av vanlig portlandsement. Kurven B representerer staver fremstilt av sement fra eksempel 1, (forholdsvis høyt innhold av C_3S). Den helt optrukne del av kurven B som ligger til høyre for 7 dagers abscissen svarer til lagring ved 50 pst. relativ fuktighet og $21,1^\circ\text{C}$. Den strekede del av kurven B svarer til kontinuerlig lagring i tåke ved $21,1^\circ\text{C}$ og 100 pst. relativ fuktighet. Kurven C representerer staver som er fremstilt av Global-brent sement i henhold til eks. 2 (forholdsvis høyt innhold av C_3S). På samme måte som for kurven B tilsvarer den helt optrukne del av kurven C til høyre for 7 dagersabscissen lagring ved $21,1^\circ\text{C}$ og 50 pst. relativ fuktighet og fravær av tåken, mens den strekede del av kurven svarer til kontinuerlig lagring ved $21,1^\circ\text{C}$ i tåke ved 100 pst. relativ fuktighet. Skalaene for kurvene A og B er angitt til venstre og for kurven C på den høyre side av tegningen.

Som nevnt ovenfor ble det ikke tilsatt noe gips til klinkeren fra eks. 3 under malingen. Betydningen herav er følgende: Ved fabrikasjon av portlandsement er det vanlig å tilsette ca.

5 pst. gips under malingen av klinkeren, for å virke som retarderer. Dette fortynner sementen med 5 pst. Patenthaverne har funnet at tilsetning av gips som retarderer er unødvendig når det dreier seg om sementer i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Dette utgjør en ytterligere fordel ved disse sementer. Det kan imidlertid under tiden være fordelaktig å tilsette gips av andre grunner enn for retardering, f. eks. for å oppnå optimal kontroll med hensyn til trykkfasthet, tørkekrymping eller ekspanderingssevne.

Eksempel 4.

Kalsiumsilikatfasen i eks. 1 utgjøres i overveiende grad av beta-dikalsiumsilikat, mens sementene i eks. 2 inneholder omtrent like deler trikalsiumsilikat og av beta-dikalsiumsilikat. Ansøkeren har funnet, at ved å øke proporsjonen av trikalsiumsilikat i sement av den her beskrevne type (dvs. en sement som inneholder kalsiumaluminiumsulfat som ekspanderende stoff) kan man øke ekspansjonens størrelse og også den hastighet med hvilken den foregår. Tabell VIII angir de beregnede vekt proporsjoner av bestanddeler som egner seg fremstillingen av en meget ekspansiv sement som har et høyt innhold av trikalsiumsilikat og som er egnet for bruk i krympningskompenserende eller forspenningssementer avhengig av rikheten av blandingen i betongene.

Tabell VIII

Kalksten	72,0
Kaolin	15,0
Gips	11,5
Jernoksyd	1,5

Beregninger har vist, at en sement som er blitt fremstilt ved, den foran beskrevne fremgangsmåte av en slik råmaterialblanding, ville ha et beregnet oksydinnhold som angitt i tabell IX og en beregnet forbindelsessammensetning som angitt i tabell X.

Tabell IX

Oksyd	Vektpst.
SiO ₂	11,2
Al ₂ O ₃	9,5
Fe ₂ O ₃	2,5
CaO	67,7
MgO	0,6
SO ₃	8,4
Alkalier og ikke bestemt	0,4
	100,0

Tabell X.

Forbindelse	Vekt-%
C ₆ A ₂ F (mest sannsynlig sammensetning av ferrittfasen)	11,0
C ₄ A ₃ S (kalsium-aluminium-sulfat) ...	12,0
CS	11,6
C _E (ekstraherbar kalk, ASTM C144-58)	21,7
C ₃ S	42,6
C ₂ S	lite eller intet
TiO ₂ + MgO + alkalier + glødetap + ikke bestemt	1,0
Totalt ekspanderbart kompleks (C ₄ A ₃ S + CS + C _E)	45,3

I de foran beskrevne eksempler hadde de anvendte råmaterialer en forholdsvis ren karakter. Således ble som kalsiumoksydkilde benyttet høyverdig kalksten, som aluminium- og silisiumdioksydkilde høyverdig kaolin; og meget ren gips som kilde for SO₃, samt som ekstra kilde for kalsiumoksyd. Jernoksyd av reagenskvalitet ble tilsatt for å nedsette C₃A-innholdet, for å kunne brenne til klinker ved lavere temperaturer, og for å tilsvare jernoksydforurensninger i tekniske råmaterialer.

Det er ikke nødvendig å benytte slike meget rene bestanddeler. Det kan f. eks. anvendes kiseltsyreholdig kalksten som leverer både kalsiumoksyd og silisiumdioksyd. Aluminiumoksydholdig, kritt, silisiumdioksydholdig, bauksitt og leire kan benyttes. Det er faktisk en av fordelene ved den foreliggende oppfinnelse at den gjør det mulig å anvende råmaterier som inneholder forurensninger som ville utelukke disse råmaterialers bruk for fabrikasjon av vanlig portlandsement.

Man har, som det fremgår av det foranstående, skaffet en sement som er karakterisert ved at i den sement som fremstilles ved maling av klinkeren inneholder hver sementpartikkel (a) ett eller flere kalsiumsilikater av den type som virker som hydraulisk sement og (b) et stabilt kalsium-aluminium-sulfat. Klinker eller sementpartiklene inneholder fortrinnsvis også en betydelig mengde kalk og CaSO₄ assosiert med og som en del av systemet eller komplekset (b), men disse bestanddeler kan også forefinnes i underskudd eller helt mangle, i hvilket tilfelle kalken kan leveres under hydratiseringen av kalsiumsilikatene og kalsium-sulfatet kan tilsettes i form av gips. I de tilfeller hvor det er til stede betydelig mengder av kalsiumsilikater (a), er sementen en komplett sement som er ferdig til bruk på samme måte som portlandsement. I de tilfeller hvor kalsium-aluminium-sulfat-fasen eller -komplekset er fremherskende kan sementen tilsettes til portlandsement for å kompensere dennes tørkekrymping, eller for å gjøre portlandsement ekspanderende.

Sementer i henhold til oppfinnelsen kan også anvendes som sådanne eller som tilsetninger til andre hydrauliske sementer enn portlandsement, f. eks. til kalsiumaluminatsementer, Rosendale-sementer, portland-puzzolan-semen-

ter, portland-høyovns-slagsementer, osv. Ennvidere kan, i sementer i henhold til den foreliggende oppfinnelse, den eller de nevnte kalsiumsilikatforbindelser (a) helt eller delvis erstattes med kalsiumaluminater, som f. eks. $C_{12}A_7$, CA , CA_2 og andre forbindelser i binære kalsiumaluminatsystemer: dette skjer ved passende valg av utgangsmaterialene.

Patentkrav:

1. Krympningskompensert eller ekspanderende kalsiumsilikatsement inneholdende kalsiumsulfoaluminat med formelen $3 CaO \cdot 3 Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, karakterisert ved at den foreligger i form av integrert klinker eller derav malt sementpulver og har en slik sammensetning at den inneholder kalsiumsulfoaluminat, kalsiumoksyd, og kalsiumsulfat i en total mengde

som tilsvarer minst 10 vektprosent av klinkerens vekt og i et slikt mengdeforhold at sementens krymping forhindres eller at sementen blir ekspanderende.

2. Sement ifølge krav 1, karakterisert ved at den foruten små mengder trikalsiumaluminat og normale forurensninger i portlandsement består av 50—90 pst. kalsiumsilikater og kalsiumaluminatferriter og 10—50 pst. kalsiumsulfoaluminat, kalsiumsulfat og kalsiumoksyd, beregnet på sementens totalvekt.

3. Sement ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den er tilsatt kalsiumsulfat for økning av den i klinkeren inneholdte tilgjengelige mengde kalsiumsulfat.

Anførte publikasjoner:

Chem. Abstracts Vol 52, 6753c.
Chem. Abstracts Vol 53, 17 469d.

115569

