



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003818**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Gesulfateerd cement en daarmee bereide gebruiksklare mortel of gebruiksklaar beton.**
- ⑤① Int.Cl³.: C04B 7/18.
- ⑦① Aanvrager: Intron B.V. te Maastricht.
- ⑦④ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8003818.
- ②② Ingediend 1 juli 1980.
- ③② --
- ③③ --
- ③① --
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 1 februari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Gesulfateerd cement en daarmee bereide gebruiksklare mortel of gebruiksklaar beton.

Bij de traditionele cementfabrikage, o.a. van portlandcement, worden zeer grote hoeveelheden natuurlijke grondstoffen gebruikt, zoals mergel, kalksteen en klei. Er bestaat een groeiend bewustzijn dat een ongelimiteerde voortgang langs deze weg, regionaal bezien, uiteindelijk leidt tot uitputting van natuurlijke grondstoffen en tot een ongewenste verandering van de natuur.

In de geïndustrialiseerde landen bestaat er een toenemende behoefte om tot een zinvolle toepassing van industriële afvalprodukten te komen, in plaats van milieubelastende deponie op het land of in het water.

10 Soms kan toepassing van industriële afval- of bijprodukten een verlaging van de cementkostprijs betekenen, bijvoorbeeld omdat minder energie vereist is.

Daarom wordt bij de cementfabrikage in toenemende mate gebruik gemaakt van bijprodukten uit andere industrieën, zoals gegranuleerde

15 basische hoogovenslak. Deze laatste bezit op zichzelf geen cementerende eigenschappen, maar dient met een alkalische stof geactiveerd te worden ten einde een voor praktische toepassing geschikt cement te verkrijgen. Aldus is het bekend hoogovencement te bereiden door gegranuleerde basische hoogovenslak en portlandklinker samen of gescheiden fijn te malen en

20 innig te mengen. Daarvoor is in de praktijk evenwel tamelijk veel portlandklinker nodig, nl. ongeveer 20-75% (alle percentages als hierin vermeld zijn gewichtspercentages).

Voor een ander type cement, het zogenaamde gesulfateerde cement, is daarentegen slechts 1-6% portlandklinker nodig naast 78-85% basische

25 hoogovenslak en 10-18% calciumsulfaat. Dit calciumsulfaat komt als gipssteen voor, maar komt eveneens vrij als bij- of afvalprodukt in de chemische industrie, zoals bij de produktie van fluorwaterstof en fosforzuur of bij de rookgasontzwaveling van met kolen gestookte electriciteitscentrales.

Veruit de belangrijkste toepassingen van cement zijn in beton

30 en mortel. Gesulfateerd cement heeft evenwel een aantal belangrijke nadelen, waardoor zijn praktische toepassing tot dusver zeer beperkt is gebleven. Een eerste nadeel is het stoffig worden of "afzanden" van de buitenhuid van het verhardende beton of de verhardende mortel. Er ontstaat dus een zachte oppervlaktelaag. Dit is een gevolg van de inwerking van

koolstofdioxyde uit de lucht, waardoor het alkalische milieu, dat wordt gevormd door de portlandklinker, wordt afgebroken, zodat de fijngemalen slak niet langer wordt geactiveerd en dus ongehydrateerd blijft. Er vindt bijgevolg geen of slechts een onvoldoende binding plaats met afzanden van de buitenhuid als gevolg. Het afzanden tijdens het hydrateren van cement kan bij betonconstructies worden tegengegaan door het beton in die periode enige tijd van de buitenlucht af te sluiten, bijv. door het onder water te houden, terwijl ook bekistingen de toevoer van koolstofdioxyde zullen belemmeren. Het onder water brengen is evenwel niet altijd mogelijk en het lang in bekisting houden is vaak economisch niet aantrekkelijk. Dit laatste aspect heeft ook te maken met een tweede na-
deel van gesulfateerd cement, nl. dat de verharding traag verloopt, vooral bij lage temperatuur.

Thans is gevonden dat de hierboven beschreven nadelen van gesulfateerd cement in aanzienlijke mate kunnen worden vermeden, wanneer de hoogovenslak beantwoordt aan de chemische samenstelling 30-45% CaO, 10-20% Al_2O_3 , 3-20% MgO en 25-45% SiO_2 , waarbij de slaksamenstelling is omgerekend op $CaO + Al_2O_3 + MgO + SiO_2 = 100\%$, en een verhouding van zesvoudig tot viervoudig gecoördineerde kationen heeft van 0,30-0,50, en het specifieke oppervlak van de gemalen slak groter is dan $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ volgens Blaine en/of de zeefrest van de gemalen slak op een zeef met een maaswijdte van $15 \mu\text{m}$ kleiner is dan 60%.

Het komt er volgens de uitvinding dus op aan om de macroscopische chemische samenstelling alsmede de verhouding van de zesvoudige tot viervoudige gecoördineerde kationen van de hoogovenslak op de aangegeven wijze te kiezen, en verder om de slak betrekkelijk fijn te malen. Hoogovenslakken met een zelfde macroscopische chemische samenstelling kunnen een geheel verschillende hydrauliteit bezitten. Het is daarom onvoldoende om alleen de macroscopische chemische samenstelling te definiëren. Gevonden is dat alleen door een gecombineerde toepassing van bovengenoemde maatregelen het onderhavige effect wordt bereikt, nl. een versnelde hydratatie van de slak, ook bij betrekkelijk lage temperaturen, waardoor het koolstofdioxyde uit de lucht weinig kans krijgt het proces te verstoren. Aldus wordt na korte tijd reeds een tamelijk grote mechanische sterkte bereikt, waardoor het negatieve effect van de carbonatatie beperkt blijft.

De basische hoogovenslak dient de hierboven aangegeven chemische samenstelling te hebben en moet bovendien een geschikte glasstructuur

8003818

bezitten, zodat de verhouding van zesvoudig tot viervoudig gecoördineerde kationen 0,3-0,50 bedraagt. De gebruikte basische hoogovenslak mag bovendien kleine hoeveelheden van andere veelal in slak voorkomende bestanddelen bevatten, zoals ijzeroxyde, titaandioxyde en alkalimetaaloxiden, 5 zonder dat het beoogde effect daar wezenlijk door wordt aangetast.

Als calciumsulfaatbron wordt in de praktijk bij voorkeur anhydriet toegepast, dat natuurlijk voorkomt of vrijkomt bij de fabricage van fluorwaterstof uit vloeispaat. Ook toepassing van gips van natuurlijke of chemische bron is mogelijk. Het gebruikte calciumsulfaat mag slechts zeer 10 kleine hoeveelheden van goed oplosbare fosfaten en fluoriden bevatten, aangezien deze de reactie van water met gesulfateerd cement ernstig kunnen vertragen. Ook mag het calciumsulfaat na het malen niet zuur reageren.

Voor het bereiden van het onderhavige gesulfateerde cement wordt de slak alleen of tezamen met één of beide andere componenten in een ge- 15 schikte maalinrichting, bijvoorbeeld een kogelmolen, tot de vereiste fijnheid gemalen, liefst zelfs zo fijn dat het specifieke oppervlak van de slak $500-550 \text{ m}^2/\text{kg}$ bedraagt. Indien de slak gescheiden wordt gemalen, worden het gips en/of het anhydriet en de al of niet gemalen portlandklinker naderhand met de gemalen slak gemengd en wordt het verkregen 20 mengsel eventueel nogmaals gemalen. Het specifieke oppervlak van het gips en/of het anhydriet en van de portlandklinker is daarbij van minder belang. Dit zal in het algemeen kunnen variëren van 200 tot $800 \text{ m}^2/\text{kg}$. De klinker zal echter bij voorkeur een specifiek oppervlak hebben dat groter is dan $400 \text{ m}^2/\text{kg}$. De optimale hoeveelheid portlandklinker bedraagt 1-4%, omdat 25 dan de sterkteontwikkeling van de verhardende mortel of het verhardende beton het snelst is en de uiteindelijke druksterkte het grootst. Het optimum dient voor iedere slak proefondervindelijk te worden vastgesteld. Het cement kan naast hoogovenslak, calciumsulfaat en portlandklinker ook de gebruikelijke maalhulpstoffen, vlieg-as en pigmenten bevatten.

30 Het onderhavige gesulfateerde cement wordt met water en de gebruikelijke toeslagstoffen, zoals zand, grind enz., aangemaakt en gemengd tot een gebruiksklare mortel of een gebruiksklaar beton met de voor verwerking geschikte consistentie. Tijdens het aanmaken, tijdens transport of vlak voor gebruik kunnen nog allerlei hulpstoffen, toeslagstoffen, vezels zoals 35 glasvezels, e.d. worden ingebracht teneinde bepaalde effecten te bereiken.

Aldus kunnen bij het aanmaken waterreducerende stoffen, zoals superplastificeerders, worden toegevoegd. Voorbeelden daarvan zijn gesulfoneerde melamine-formaldehydesharsen, gesulfoneerde naftaleen-formaldehydesharsen en geraffineerd ligninesulfonaat. Deze stoffen worden

800 38 18

gewoonlijk toegevoegd uit waterige oplossing in een concentratie van 0,1-5% actieve stof, berekend op het gesulfateerde cement. Door toepassing van dergelijke stoffen kan eenzelfde verwerkbaarheid van de mortel of het beton worden bereikt met tot 40% minder water, waardoor de verharding 5 ding sneller plaatsvindt en een hogere mechanische sterkte kan worden bereikt. De kans op afzanden wordt hierdoor nog verder verminderd.

Ook kan de verwerkte mortel of het verwerkte beton worden nabehandeld met stoffen, zogenaamde "curing compounds", die verhinderen dat het water te snel uit het verhardende mengsel verdampst, waardoor de sterkte 10 te niet verder zou toenemen, en die tevens een geringe permeabiliteit bezitten voor koolstofdioxide. Dergelijke stoffen kunnen bijv. epoxyharsen zijn en worden bij voorkeur aangebracht in een hoeveelheid van 5-100 g/m². De toepassing van deze stoffen leidt tot het verkrijgen van een grote eindsterkte en van een nog hogere hardheid van de oppervlakte- 15 laag.

Nadat de mortel of het beton is verwerkt en uitgehard wordt een materiaal verkregen met een uitstekende oppervlaktehardheid en een grote mechanische sterkte, zowel in druk als in buiging.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de 20 volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

Het mechanische-sterkteonderzoek werd uitgevoerd in overeenstemming met de Nederlandse norm NEN 3072. Zandcementmortel (3:1) - prisma's van 4 x 4 x 16 cm-werden 1 dag bij 20°C en afgedekt met kunststoffolie 25 opgeslagen, ontkist en vervolgens onder water van 20°C bewaard. Om de invloed van de temperatuur bij de verharding na te gaan werden bovendien proeven bij 5°C uitgevoerd.

Om de dikte van de zachte oppervlaktelaag te bepalen werd een door T. Tanaka, T. Sakai en I. Yamane ontworpen methode toegepast, welke is 30 beschreven in het tijdschrift Zement-Kalk-Gips 2 (1958), blz. 50-55, onder de titel "Zusammensetzung Japanischer Hochofenschlacken für Sulfathüttenzemente." De proefstukken voor de oppervlakte-hardheidsbepaling werden vervaardigd als beschreven onder het mechanische-sterkteonderzoek. Om de praktijkomstandigheden zoveel mogelijk te benaderen werden ze na 35 2 dagen uit de mal gehaald en vervolgens opgeslagen aan de lucht bij 20 of 5°C.

Als referentiecementen werden de in Nederland zeer veel toegepaste

cementsoorten hoogovencement A en portlandcement A genomen. Deze cementen zijn beschreven in de Nederlandse norm NEN 3550.

De gevonden waarden voor deze cementen zijn weergegeven in tabel A.

TABEL A

5 Mechanische sterkte en indringdiepte van hoogoven-
cement A en portlandcement A.

cementsoort	temperatuur °C	R.V. %	indringdiepte		druksterkte MPa	
			mm			
			7 dagen	3 d	7 d	28 d
10 hoogoven A	20	100	0,60	17	27	43
portland A	20	100	0,25	21	31	45
hoogoven A	5	100	0,95	2	14	31
portland A	5	100	0,35	10	20	39

De onderzochte gesulfateerde cementen bestonden alle uit 83% basische
15 hoogovenslak, 15% calciumsulfaat en 2% portlandklinker. Als hoogovenslak
werden daarbij slakken met de in tabel B vermelde samenstelling gebruikt.

TABEL B

Samenstelling basische hoogovenslak: $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = 100\%$

slak	CaO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	$\frac{\sum \text{Me}^{6+}}{\sum \text{Me}^{4+}}$
20 hoogovenslak 1	38	15	12	35	0,38
hoogovenslak 2	45	14	4	37	0,25
hoogovenslak 3	42	8	9	41	0,52
hoogovenslak 4	38	14	13	35	0,60

25 $\frac{\sum \text{Me}^{6+}}{\sum \text{Me}^{4+}}$ verhouding van zesvoudig tot viervoudig gecoördineerde
kationen.

Slak 1 voldoet aan de gestelde voorwaarden ten aanzien van de chemische
samenstelling en de coördinatie

Slak 2 voldoet aan de gestelde voorwaarde ten aanzien van de chemische

samenstelling maar niet aan die ten aanzien van de coördinatie

Slak 3 voldoet aan geen van de beide gestelde voorwaarden

Slak 4 is chemisch beschouwd nagenoeg identiek aan slak 1, maar voldoet niet aan de gestelde voorwaarde ten aanzien van de coördinatie.

- 5 De gevonden waarden voor deze gesulfateerde cementen zijn weer-
gegeven in tabel C.

TABEL C

Mechanische sterkte en indringdiepte van gesulfateerd cement met
van de gemalen slak
een specifiek oppervlak/ van 530 m²/kg en een zeefrest van de gemalen

- 10 slak op een zeef van 15 μ m kleiner dan 60%.

Slak	T °C	R.V. %	indringdiepte mm 7 dagen	druksterkte MPa		
				3 d.	7 d.	28 d.
slak 1	20	100	0,20	31	46	52
15 slak 2	20	100	0,55	18	31	41
slak 3	20	100	1,05	11	15	20
slak 4	20	100	1,20	7	14	20
slak 1	5	100	0,80	3	16	59
slak 2	5	100	1,45	1	8	35
20 slak 3	5	100	2,10	0	4	35
slak 4	5	100	2,40	0	4	12

- 25 Uit de waarden in de tabellen A en C blijkt dat gesulfateerd cement
van hoogovenslak 1 een hogere druksterkte en oppervlaktehardheid heeft
dan gesulfateerd cement van hoogovenslakken 2-4 en dan hoogovencement A
en ook een hogere uiteindelijke druksterkte heeft dan portlandcement A.

Voorbeeld II

- 30 De in voorbeeld I beschreven proeven werden herhaald met gesulfa-
teerde cementen vervaardigd uit hoogovenslak 1, / ^{die was} gemalen tot verschillen-
de waarden van het specifieke oppervlak. De gevonden waarden zijn weer-
gegeven in tabel D.

TABEL D

	Blaine waarde m^2/kg	T $^{\circ}\text{C}$	R.V. %	Indringdiepte mm 7 dagen	druksterkte MPa		
					3 d.	7 d.	28 d.
5	250	20	100	1,00	15	16	33
	400	20	100	0,85	15	30	45
	530	20	100	0,20	31	46	52
	250	5	100	2,10	0	8	30
	400	5	100	1,50	0	12	40
	530	5	100	0,80	3	16	59

10 Uit de waarden in tabel D blijkt dat de druksterkte en de oppervlaktehardheid aanzienlijk lager zijn wanneer het specifieke oppervlak beneden de gestelde minimumgrens is gelegen.

Voorbeeld III

15 De in voorbeeld I beschreven proeven werden herhaald met gesulfateerd cement vervaardigd uit hoogovenslak 1,/^{die was} gemalen tot een specifiek oppervlak van $530 \text{ m}^2/\text{kg}$, en met de referentiecementen, maar de verharding werd uitgevoerd bij een lagere relatieve vochtigheid. De gevonden waarden zijn weergegeven in tabel E.

TABEL E

	cement	T $^{\circ}\text{C}$	R.V. %	Indringdiepte mm 7 dagen	druksterkte MPa		
					3 d.	7 d.	28 d.
20	gesulfateerd	20	60	0,25	33	48	55
	hoogoven A	20	60	0,75	12	20	36
	portland A	20	60	0,30	18	24	40

25 Uit de waarden in tabel E blijkt dat de gunstige eigenschappen van het onderhavige gesulfateerde cement ten opzichte van de referentiecementen zich nog sterker manifesteren wanneer de verharding wordt uitgevoerd bij een lagere relatieve vochtigheid.

Voorbeeld IV

De in voorbeeld I beschreven proeven werden herhaald met gesulfa-
teerd cement vervaardigd uit hoogovenslak 1,/^{die was} gemalen tot een specifiek
oppervlak van 530 m²/kg, waarbij het effect van de toevoeging van een
5 waterreducerende stof werd onderzocht. Als waterreducerende stof werd
Melment L 10 (20%'s oplossing van een gesulfoneerde melamine-formalde-
hydehars van de firma S.K.W. , Duitse Bondsrepubliek) toegevoegd in een
hoeveelheid van 0,6% actieve stof, berekend op het cement. Door deze
toevoeging hoefde minder water te worden gebruikt om dezelfde con-
10 sistentie te bereiken. De gevonden waarden zijn weergegeven in tabel F.

TABEL F

cement	T °C	R.V. %	indringdiepte mm 7 dagen	druksterkte MPa		
				3 d.	7d.	28 d.
slak 1 met Melment L 10	20	100	0,15	41	55	71
slak 1 zonder Melment L 10	20	100	0,20	31	46	52

Uit de waarden in tabel F blijkt zeer duidelijk dat de toevoeging van
15 een waterreducerende stof de druksterkte en de oppervlakte-hardheid
nog verder verbetert.

-9-
CONCLUSIES

1. Gesulfateerd cement dat een fijngemalen mengsel omvat van 78-85% basische hoogovenslak, 10-18% calciumsulfaat, berekend als anhydriet, en 1-6% portlandklinker, met het kenmerk, dat de hoogovenslak beantwoordt aan de chemische samenstelling 30-45% CaO, 10-20% Al₂O₃, 3-20% MgO en 5 25-45% SiO₂, waarbij de slaksamenstelling is omgerekend op CaO+Al₂O₃+MgO+SiO₂ = 100%, en een verhouding van zesvoudig tot viervoudig ge-coördineerde kationen heeft van 0,30-0,50, en het specifieke oppervlak van de gemalen slak groter is dan 450 m²/kg volgens Blaine en/of de zeefrest van de gemalen slak op een zeef met een maaswijdte van 15 µm kleiner 10 is dan 60%.
 2. Gesulfateerd cement volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het cement 1-4% portlandklinker bevat.
 3. Gesulfateerd cement volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het specifieke oppervlak van de gemalen slak 500-550 m²/kg bedraagt.
 - 15 4. Gebruiksklare mortel of gebruiksklaar beton, met het kenmerk, dat een gesulfateerd cement volgens conclusies 1-3 met water en de gebruikelijke toeslagstoffen is aangemaakt tot een brij met een geschikte consistentie.
 5. Gebruiksklare mortel of gebruiksklaar beton volgens conclusie 4, 20 met het kenmerk, dat daaraan tevens waterreducerende stoffen zijn toegevoegd.
 6. Gebruiksklare mortel of gebruiksklaar beton volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de waterreducerende stoffen zijn toegevoegd in een concentratie van 0,1-5% actieve stof, berekend op het gesulfateerde 25 cement.
 7. Werkwijze voor het verwerken van mortel of beton volgens conclusies 4-6, met het kenmerk, datna het in de gewenste vorm brengen van de morel of het beton een nabehandeling wordt uitgevoerd met een stof die een geringe permeabiliteit voor koolstofdioxyde bezit.
 - 30 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de stof die een geringe permeabiliteit voor koolstofdioxyde bezit wordt aangebracht in een hoeveelheid van 5-100 g/m².

8003818